

pH、离子强度和介电常数对低分子量有机酸 在红壤中吸附行为的影响^①

喻艳红^{1,3}, 张桃林¹, 李清曼², 王兴祥^{1*}

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008; 2 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072;

3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 通过一次平衡法考察了 pH、离子强度和溶剂介电常数对红壤吸附低分子量有机酸的影响。研究表明, 随着溶液 pH 值的升高有机酸的吸附量降低, 其中草酸和酒石酸的吸附量在 pH 3.5 ~ 5.0 范围内随着 pH 值的升高而急剧下降, 之后缓慢下降 (pH 5.0 ~ 7.0)。柠檬酸、酒石酸和苹果酸的吸附量在 1 ~ 2 mmol/L 初始浓度范围内随着离子强度的增加没有明显变化, 但在 2 ~ 20 mmol/L 初始浓度范围内却随着离子强度的增加而增加。红壤对草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸的吸附量均随着溶剂介电常数的减小而增加。当溶剂中含 6% 的乙醇时, 草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸的吸附量分别是对照 (不含乙醇) 的 1.05、1.05、1.11 和 1.31 倍。

关键词: 低分子量有机酸; 吸附; pH; 离子强度; 介电常数

中图分类号: S153

低分子量有机酸在土壤中广泛存在^[1], 尤其是在根际土壤中^[2]。低分子量有机酸主要来源于动植物残体的分解、微生物的代谢、植物根系的分泌和土壤中有机物的转化^[3-4]。由于羧基的强络合作用, 低分子量有机酸一旦进入土壤将很快被土壤吸附^[4-5]。低分子量有机酸在土壤中的吸附会影响土壤的表面化学性质和溶液化学性质^[6-8], 从而对土壤养分元素的形态和分布、迁移和转化、有效性和累积造成影响^[2,9]。

土壤对低分子量有机酸的吸附受各种外界因素的影响, 如 pH、离子强度和溶剂介电常数等^[4,10]。pH 既能改变溶液中有机酸的存在形态, 又能影响土壤表面的电荷性质, 所以一直是阴离子吸附的重要影响因素^[11]。Filius 等^[10]的研究表明针铁矿对草酸和柠檬酸的吸附量随溶液 pH 值 (pH 2.5 ~ 7.5) 的降低而增加, 而 Xu 等^[5]的研究结果表明砖红壤对柠檬酸和草酸的吸附量在 pH 3.0 ~ 6.0 范围内先随 pH 值的升高而增加随后降低。离子强度是土壤固-液界面的一个非常重要的物理化学参数。Filius 等^[10]的研究表明增加离子强度对草酸在针铁矿上的吸附起抑制作用, 而对柠檬酸的吸附基本没有影响。关于离子强度对土壤吸附有机酸影响

的研究目前尚不多见。介电常数与静电作用力的大小有关, 对阴离子的吸附也起着重要作用。Wang 等^[12]的研究结果表明随着介电常数的减小可变电荷土壤对 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 等无机阴离子的吸附量增加。关于介电常数对有机酸吸附的影响, 目前尚未见报道。因此, 本文通过对溶液不同初始 pH 值、不同离子强度及介电常数条件下低分子量有机酸在红壤中吸附行为的研究, 进一步明确 pH、离子强度及介电常数对红壤吸附有机酸的影响。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自中国科学院红壤生态实验站 (28°13' N, 116°55' E) 的马尾松林地土壤 (5 ~ 20 cm)。所采土样风干、磨细、过 0.25 mm 筛备用。此土壤为第四纪红黏土发育的典型红壤, pH 值为 4.49 (H₂O, v : w = 2.5 : 1), 有机质含量为 25.80 g/kg (重铬酸钾容量法), 游离氧化铁含量为 32.14 g/kg (DCB 法), 游离氧化铝含量为 5.77 g/kg (DCB 法), 主要黏土矿物为高岭石和水云母。

①基金项目: 中国科学院知识创新工程项目 (KZCX2-YW-438 和 KSCX1-YW-09) 资助。

* 通讯作者 (xxwang@issas.ac.cn)

作者简介: 喻艳红 (1979—), 女, 河南信阳人, 博士研究生, 主要从事土壤化学的研究。E-mail: yhyu@issas.ac.cn

本实验选取草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸作为研究对象,因为这 4 种低分子量有机酸均是土壤中自然存在的优势有机酸^[1]。供试有机酸均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 pH 对有机酸吸附的影响 称取若干份 0.500 g 土样于 100 ml 塑料离心管中,向管中加入 25 ml pH 值分别为 3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0 和 7.0 (NaOH 调节)的草酸 (5 mmol/L)、柠檬酸 (1 mmol/L)、酒石酸 (1 mmol/L) 和苹果酸溶液 (1 mmol/L),随后加入 2 滴甲苯抑制微生物的分解。混合液摇匀后在 25°C ± 1°C 条件下恒温振荡 2 h,静置 22 h 后 3000 r/min 离心 10 min,倒出上清液,过 0.22 μm 滤膜。高效毛细管电泳间接紫外检测法测定上清液中的有机酸浓度。

1.2.2 离子强度对有机酸吸附的影响 首先配制 100 ml 的 0.2 mmol/L 的 KCl 溶液和 100 mmol/L 的柠檬酸、酒石酸和苹果酸母液,然后分别吸取 0、1、5 ml 的 KCl 和一定量的有机酸母液加入到 100 ml 容量瓶配制成离子强度分别为 0、0.002 和 0.01 mmol/L 的含各浓度有机酸 (1、2、3、5、10、20 mmol/L) 的混合溶液。将 25 ml 该混合溶液加入到含 0.500 g 土样的离心管中,再加入 2 滴甲苯,随后如上述进行摇匀、振荡、静置、离心和过滤,然后测定上清液中有机酸浓度和 pH (电位法,上海康仪仪器有限公司生产的 pHS-3C 型 pH 计)。

1.2.3 溶剂介电常数对有机酸吸附的影响 分别称取若干份 0.500 g 土样入 100 ml 离心管中,再分别加入 1 mmol/L 的酒石酸、苹果酸、柠檬酸或 5 mmol/L 的草酸溶液 25 ml,然后每个浓度分别设置不加酒精及加 0.5、1.0、1.5 ml 酒精的处理。每个离心管分别加入 2 滴甲苯,样品混匀后同上进行振荡、静置、离心、过滤和测定。

所有实验重复 3 次。有机酸在上清液中的浓度作为平衡溶液中的有机酸浓度 (mmol/L),有机酸吸附量 (S_e , mmol/kg) 的计算公式为: $S_e = (C_0 - C_e)V/W$ 。式中 C_0 为有机酸初始浓度 (mmol/L); C_e 为平衡溶液中有机酸浓度 (mmol/L); V 为溶液体积 (ml); W 为土壤质量 (g)。

1.3 低分子量有机酸的测定

低分子量有机酸采用高效毛细管电泳间接紫外检测法测定 (仪器为北京彩陆科学仪器有限公司生产的 CL1030 型高效毛细管电泳仪),测定条件参考 Wang 等^[13]的文献,进行了适当修改。具体测定条件如下:毛细管总长度 58 cm,有效分离长度 50 cm,

缓冲溶液为 pH 5.6 的 0.5 mmol/L 十四烷基三甲基溴化铵和 15 mmol/L 的磷苯二甲酸氢钾混合溶液,虹吸进样 10 s。草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸在 5 min 内均能得到很好地分离,而且 4 种低分子量有机酸在 0.1 ~ 1 mmol/L 浓度范围内呈很好的线性相关,相关系数 $r > 0.999$,迁移时间和峰值的相对标准偏差均 < 5%。

2 结果与分析

2.1 pH 对红壤吸附低分子量有机酸的影响

图 1 显示了溶液初始 pH 对红壤吸附有机酸的影响。由图 1 可以看出,在 pH 3.5 ~ 7.0 范围内,有机酸的吸附量呈现出随着 pH 的升高而降低的趋势。在 pH 3.5 ~ 5.0 范围内,草酸的吸附量随 pH 升高而急剧下降;在 pH 5.0 ~ 7.0 范围内,草酸吸附量随 pH 升高缓慢下降。酒石酸的吸附量随 pH 的变化趋势与草酸类似,在 pH 3.5 ~ 5.0 范围,吸附量随 pH 升高而显著下降;在 pH 5.0 ~ 7.0 范围内吸附量变化较小。在 pH 3.5 ~ 5.0 范围内 pH 对草酸和酒石酸吸附的影响作用较对柠檬酸和苹果酸的大。

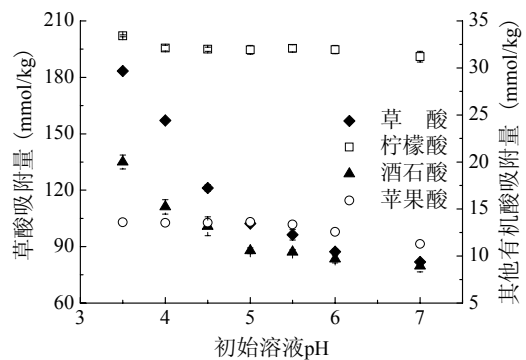


图 1 pH 对红壤吸附低分子量有机酸的影响

Fig. 1 Effect of solution pH on adsorption of organic acids in variable charge soil

Filius 等^[10]的研究表明,针铁矿对草酸根和柠檬酸根的吸附量随溶液 pH (pH 2.5 ~ 7.5) 的降低而增加。Xu 等^[5]的研究结果表明,砖红壤对柠檬酸的吸附量在 pH 3.0 ~ 5.0 范围内随溶液 pH 的增加而增加,但在 pH 5.0 ~ 6.0 范围内却随着 pH 的增加而减少;草酸的吸附量也呈现出先随 pH 升高而增加随后降低的趋势,只是其吸附量最大值出现在 pH 4.8 左右。Jones 和 Brassington^[4]的研究结果表明,溶液 pH 对草酸、柠檬酸和苹果酸在 4 种酸性土壤上的吸附均没有影响。以

上结果说明,不同实验由于其实验条件的不完全一致,导致了pH对有机酸吸附影响的作用大小也不一致。一方面,随着pH的升高,土壤表面的正电荷减少,负电荷增加,土壤表面对有机酸阴离子的排斥作用增强;此外随着pH的升高,土壤中氧化铁、铝表面基团的活性也变小,不利于进行配位交换。而另一方面,由于有机酸为弱酸,主要以阴离子的形态为土壤所吸附,随着pH的升高,有机酸解离出来的阴离子增多,这将促进有机酸的吸附。pH对有机酸吸附的影响是上述两个方面共同作用的结果,由于实验条件以及所采用土样的基本性质的不同,两者所起的作用大小也不一致,所以不同实验pH对有机酸的吸附呈现出了不同的影响。

2.2 离子强度对红壤吸附低分子量有机酸的影响

离子强度作为溶液的一个重要参数,影响着土壤的表面化学性质。本试验采用两种不同的离子强度0.002和0.01 mmol/L KCl及不加KCl的对照来比较离子强度对有机酸吸附的影响。在有机酸浓度较低时(≤ 2 mmol/L),离子强度的改变对溶液pH值有一定影响(≤ 0.21 个pH单位);但当有机酸浓度在3~10 mmol/L范围内时,由离子强度改变所引起的平衡溶液pH值的变化均 < 0.05 个pH单位;当有机酸浓度 ≥ 10 mmol/L时,离子强度的改变对溶液pH值已经没有影响(数据未列出)。由此可见,由离子强度改变所引起的pH值的微小变化并不是影

响有机酸吸附量变化的主要因素。由图2离子强度对有机酸吸附的影响可知,当有机酸初始浓度为1和2 mmol/L时,柠檬酸、酒石酸和苹果酸的吸附量随着离子强度的增加没有明显变化。但当有机酸初始浓度在2~20 mmol/L范围内时,有机酸吸附量随着离子强度的增加而增加。如,当有机酸初始浓度分别为3、5、10和20 mmol/L,离子强度为0.002 mmol/L时,柠檬酸的吸附量分别比对照增加了0、1.44、5.75和4.52 mmol/kg;酒石酸的吸附量分别增加了4.56、8.57、4.16和8.36 mmol/kg;苹果酸的吸附量分别增加了1.17、3.31、7.88和26.57 mmol/kg。当离子强度为0.01 mmol/L时,相应柠檬酸的吸附量分别比对照增加了6.27、7.85、9.32和7.28 mmol/kg;酒石酸的吸附量分别增加了10.69、9.41、10.97和17.74 mmol/kg;苹果酸的吸附量分别增加了4.30、8.17、30.63和50.33 mmol/kg。当有机酸初始浓度 > 3 mmol/L时,有机酸吸附量随离子强度的增加而增加,这可能是因为离子强度的增加导致有机酸空间结构被压缩,进而使单位土壤表面能够吸附更多的有机酸。Fillius等^[10]在针铁矿对有机酸的吸附实验中发现,在pH 4.0~7.5范围内离子强度(NaNO_3)的增加抑制了草酸根(2 mmol/L)的吸附,而在pH 3.0~7.0范围内离子强度的增加对柠檬根(2 mmol/L)吸附的影响较小。本研究结果与Fillius等^[10]的研究结果不一致可能与有机酸在矿物和土壤中的

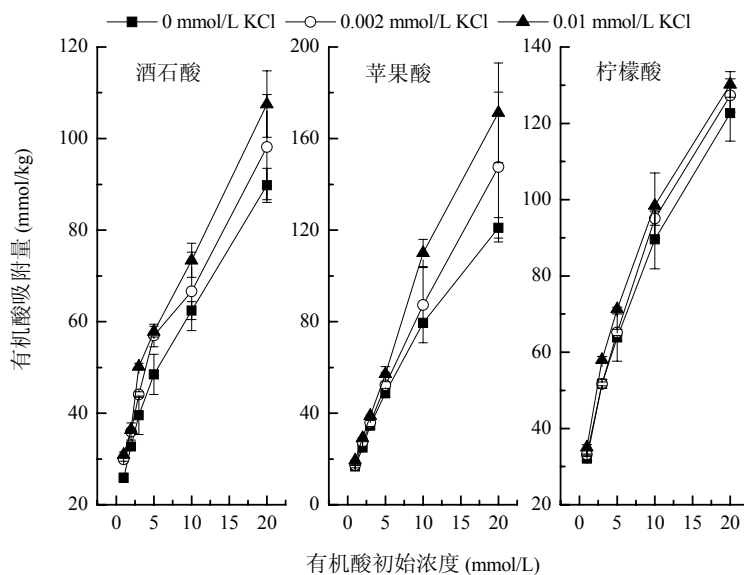


图2 溶液离子强度对红壤吸附有机酸的影响

Fig. 2 Effect of ionic strength of solution on adsorption of organic acids in variable charge soil

吸附并不完全相同有关^[4]。离子强度对有机酸吸附的影响通常被用来分析阴离子与土壤表面形成的络合物类型^[14-15]。形成外圈络合物的阴离子往往会与背景电解质中的离子竞争吸附点位，因此在形成外圈络合物的情况下，阴离子的吸附量将随着离子强度的增加而减少^[16]。相反，形成内圈络合物的阴离子很少或基本不会与背景电解质中的离子形成竞争吸附，所以在形成内圈络合物的情况下，阴离子吸附量会随着离子强度的增加而增加或无明显变化^[16]。由此可以推测柠檬酸、酒石酸和苹果酸在红壤中的吸附主要是通过专性吸附在土壤表面形成了内圈络合物。此推论从另外一个侧面佐证了前人报道的草酸以专性吸附为主的吸附机理^[17]。

2.3 溶剂介电常数对红壤吸附低分子量有机酸的影响

Wang 等^[12]研究溶剂介电常数对 Cl^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 等阴离子吸附的影响是通过加入乙醇改变溶剂介电常数来进行的。此外，考虑到本实验所选用的低分子量有机酸均是水溶性的有机酸，且加入乙醇的量最大为 6%，所以我们认为可以忽略乙醇可能会对有机酸的溶解度和结构造成的影响，而选择通过加入不同量的乙醇改变溶剂介电常数，进而了解溶剂介电常数对低分

子量有机酸在红壤中吸附的影响。乙醇的添加，即溶剂介电常数的改变所引起的平衡溶液 pH 的变化均 < 0.03 个 pH 单位（数据未列出），所以基本可以忽略由溶剂介电常数改变引起的 pH 值变化所带来的影响。由图 3 可以看出，随着乙醇加入量的增加，即溶剂介电常数的减小，有机酸的吸附量增加，且乙醇加入量与草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸的吸附量均呈很好的正相关关系 ($p < 0.05$)。介电常数的变化对苹果酸吸附量的影响最大，其次是酒石酸，对草酸和柠檬酸吸附的影响最小。当加入乙醇量为 1.5 ml 时（溶剂中含 6% 乙醇），草酸的吸附量是对照（不加乙醇）的 1.05 倍，而柠檬酸、酒石酸和苹果酸的吸附量分别为对照的 1.05、1.11 和 1.31 倍。Wang 等^[12]的研究结果表明，当溶剂中含 20% 乙醇时，可变电荷土壤对 Cl^- 和 NO_3^- 的吸附量均比在纯水溶液中大。加入乙醇后，溶剂的介电常数减小，土壤胶体表面与离子之间的静电吸引力增大，从而使阴离子的吸附量增加，这说明低分子量有机酸的吸附也受静电作用的影响，即土壤对有机酸的吸附机理也包含电性吸附。肖双成和徐仁扣^[18]的研究结果表明，有机酸在可变电荷土壤中的吸附涉及专性吸附和电性吸附两种机理。

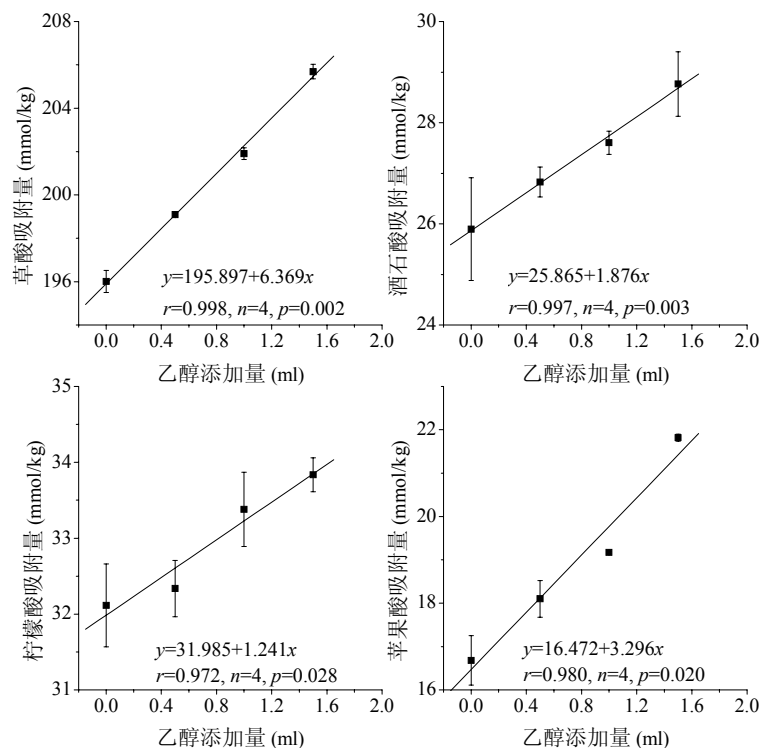


图 3 溶剂介电常数对红壤中有机酸吸附量的影响

Fig. 3 Effect of dielectric constant of solvent on adsorption amount of organic acids in variable charge soil

3 结论

pH 对低分子量有机酸的吸附有重要影响, 尤其是对草酸和酒石酸吸附的影响。草酸和酒石酸的吸附量在 pH 3.5 ~ 5.0 范围内, 随 pH 升高而显著下降; 在 pH 5.0 ~ 7.0 范围内, 随 pH 升高而缓慢下降。

在 1 ~ 20 mmol/L 有机酸初始浓度范围内, 柠檬酸、酒石酸和苹果酸的吸附量均随着离子强度的增加而增加。

红壤对低分子量有机酸的吸附量随介电常数的减小而增加, 其中介电常数对苹果酸吸附量的影响最大, 酒石酸其次, 对草酸和柠檬酸吸附量的影响最小。

参考文献:

- [1] Strobel BW. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution - A review. *Geoderma*, 2001, 99(3/4): 169-198
- [2] Jones DL. Organic acids in the rhizosphere - A critical review. *Plant and Soil*, 1998, 205(1): 25-44
- [3] Shen Y, Ström L, Jönsson JÅ, Tyler G. Low-molecular organic acids in the rhizosphere soil solution of beech forest (*Fagus sylvatica* L.) cambisols determined by ion chromatography using supported liquid membrane enrichment technique. *Soil Biology & Biochemistry*, 1996, 28(9): 1 163-1 169
- [4] Jones DL, Brassington DS. Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. *European Journal of Soil Science*, 1998, 49(3): 447-455
- [5] 徐仁扣, 钱薇, 李九玉. 砖红壤吸附低分子量有机酸的初步研究. *土壤*, 2004, 36(4): 446-448
- [6] 徐仁扣, 赵安珍, 季国亮. 低分子量有机酸对砖红壤表面电荷的影响. *土壤通报*, 2003, 34(6): 510-512
- [7] 徐仁扣. 低分子量有机酸对可变电荷土壤和矿物表面化学性质的影响. *土壤*, 2006, 38(3): 233-241
- [8] 张效年, 赵安珍. 土壤电化学性质的研究 X. 红壤胶体的表面性状和离子专性吸附对表面电荷性质的影响. *土壤学报*, 1988, 25(2): 164-174
- [9] 丁永祯, 李志安, 邹碧. 土壤低分子量有机酸及其生态功能. *土壤*, 2005, 37(3): 243-250
- [10] Filius JD, Hiemstra T, Van Riemsdijk WH. Adsorption of small weak organic acids on goethite: Modeling of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 195(2): 368-380
- [11] Barrow NJ. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. *Advances in Agronomy*, 1985, 38: 183-230
- [12] Wang PG, Ji GL, Yu TR. Adsorption of chloride and nitrate by variable charge soils in relation to the electric charge of the soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 1987, 150: 17-23
- [13] Wang M, Qu F, Shan XQ, Lin JM. Development and optimization of a method for the analysis of low-molecular-mass organic acids in plants by capillary electrophoresis with indirect UV detection. *Journal of Chromatography A*, 2003, 989(2): 285-292
- [14] Hayes KF, Leckie JO. Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988, 125: 717-726
- [15] Goldberg S, Forster HS, Heick EL. Boron adsorption mechanisms on oxide, clay minerals, and soils inferred from ionic strength effects. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57: 704-708
- [16] Antelo J, Avena M, Fiol S, López R, Arce F. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 285(2): 476-486
- [17] Persson P, Axe K. Adsorption of oxalate and malonate at the water-goethite interface: Molecular surface speciation from IR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(3): 541-552
- [18] 肖双成, 徐仁扣. 邻苯二甲酸和水杨酸在可变电荷土壤中的吸附行为. *土壤学报*, 2005, 42(6): 1 006-1 011

Effects of pH, Ionic Strength and Dielectric Constant on Adsorption of Low Molecular Weight Organic Acids in Variable Charge Soil

YU Yan-hong^{1,3}, ZHANG Tao-lin¹, LI Qing-man², WANG Xing-xiang¹

(1 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;* 2 *Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China;* 3 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: The effects of pH, ionic strength and dielectric constant on adsorption of low molecular weight organic acids in a variable charge soil were investigated by a batch equilibrium method. The results indicated that the adsorption amount of organic acids declined with the increase of solution pH. And the adsorption amount of oxalic and tartaric acids declined sharply with pH increasing from 3.5 to 5.0 and then decreased slowly (pH 5.0 ~ 7.0). When the initial concentrations of organic acids ranged from 1 to 2 mmol/L, the ionic strength had little influence on the adsorption of organic acids, but increased significantly with an increase of ionic strength when the initial concentrations ranged from 2 to 20 mmol/L. In addition, the adsorption amount of organic acids increased with a decrease of dielectric constant of the solvent. When 6% ethyl alcohol was contained in the solvent, the adsorption amount of oxalic, citric, tartaric and malic acids were 1.05, 1.05, 1.11 and 1.31 times respectively of those in the absence of ethyl alcohol.

Key words: Low molecular weight organic acids, Adsorption, pH, Ionic strength, Dielectric constant