

# 有机阴离子对磷酸根吸附的影响

何振立 袁可能 朱祖祥

(浙江农业大学土化系)

## 摘 要

在中性条件下,低浓度的柠檬酸、草酸、酒石酸和胡敏酸阴离子都能显著降低针铁矿、非晶氧化铝、高岭石和红壤对磷酸根的吸附,尤其在低磷吸附饱和度下效果更好。有机阴离子抑制磷酸根吸附的能力因有机酸的种类和性质、以及固相的表面特性而异。

有机阴离子存在下吸附的磷酸根具有较高的同位素  $^{32}\text{P}$  交换活性和解吸率。测定了吸附平衡溶液中铁和铝的浓度。结果表明,在实验条件下 (pH 7.0),即使较高浓度的有机酸根 ( $10^{-2}\text{mol}$ ) 也只能溶解极少量的铁和铝。有机阴离子络溶作用不足以说明固相吸附磷能力的显著下降。可见,有机阴离子降低磷酸根吸附的机制主要是竞争专性吸附。有机阴离子占据了一部分高亲和力的吸附位,从而降低了土壤固相吸附磷的量,增加了吸附态磷的活性。

有机肥能够减少土壤对无机磷的固定,提高土壤中磷的有效性<sup>[1,3,8,9]</sup>,这除了有机质分解释放出植物有效磷外,其中间产物和所形成的腐殖酸也深刻地影响土壤中磷素的平衡<sup>[2,7,10,13]</sup>。土壤有机质分解、微生物和植物根系呼吸代谢产生的有机酸包括甲酸、乙酸、酒石酸、草酸和柠檬酸等对土壤、尤其根际区磷酸根的释放起着重要作用<sup>[1,2,13,16,22]</sup>。模拟研究表明,人为加入少量有机酸阴离子例如草酸、酒石酸、柠檬酸和腐殖酸等都能明显抑制土壤和土壤矿物对磷酸根的吸附<sup>[6,18,21,23]</sup>。Earl 等人曾把有机阴离子减少磷酸根吸附的机制归结为有机酸对固相表面铁、铝离子的络合溶解作用,消除了大量吸附点位<sup>[23]</sup>。但是,红外光谱和吸附研究都证明,草酸、柠檬酸和腐殖酸都能被铁、铝氧化物、羽毛石、高岭石和可变电荷土壤强烈地专性吸附<sup>[17]</sup>,草酸根还能在针铁矿表面形成稳定的双配位体结构<sup>[17]</sup>。Miller 等人的工作表明<sup>[15]</sup>,柠檬酸、草酸和腐殖酸等虽然能够溶解一部分非晶氧化物,但对结晶良好的针铁矿、赤铁矿等溶解能力极弱,例如在 pH3.0 条件下反应 300 小时,  $10^{-1}\text{mol}$  柠檬酸溶解的针铁矿不到 1%。他们发现有机酸专性吸附会大大降低其络合溶解铁和铝的速率和数量。

本文研究几种常见有机阴离子对土壤和土壤矿物吸附磷酸根的影响,着重探讨其作用机制。

## 一、材料和方法

### (一) 材料

供试土壤为浙江省典型的酸性红壤, pH (mol KCl) 为 3.9,  $<2\mu$  的粘粒含量达 50%, 有机质含量 1.25%, 粘粒矿物组成主要是高岭石, 水化云母和铁铝氧化物。高岭石样品采自苏州阳山, X-光

衍射、红外光谱鉴定都表明样品纯度较高,只含微量的长石。针铁矿和非晶化铝系人工合成。针铁矿的合成按 Atkinson 的方法<sup>[4]</sup>。经X-光衍射和红外光谱鉴定为结晶良好、纯度极高的针铁矿;非晶氧化铝按 Hingston<sup>[11]</sup> 制备三水铝石的方法制备,但作了改进即由原来 60℃ 下透析改为室温 20℃ 下透析 23 天。X-光衍射鉴定为完全无定形物质。供试柠檬酸、草酸和酒石酸阴离子采用分析纯的钠盐。胡敏酸用 0.1 mol/L NaOH 从酸性红壤中提取,碱性提取液用浓盐酸酸化,沉淀,离心,反复进行多次,最后置于半透膜内去离子水中透析至中性,悬液保存备用(滴加数滴氯仿以防微生物作用)。

## (二) 方法

1. 磷酸根的吸附和解吸 称取一定量的风干土样(过 35 目筛)或矿物胶体样品(过 100 目筛)若干份,置于已知重量的 50 毫升塑料离心管中,分别加入一定体积含有 0、5、7.5、10、12.5、15、20、25、30、40 mg P/L 和一定浓度有机阴离子的 0.02 mol KCl 溶液 (pH 7.0),使固液比分别为土壤 1/40,高岭石 1/30,针铁矿 1/250,非晶氧化铝 1/1000。柠檬酸、草酸和酒石酸阴离子的初始浓度均为 2.4 mmol,胡敏酸的加入量以固相样品的重量百分数计:土壤为 4%,高岭石为 10%,针铁矿为 20%,非晶氧化铝为 80%。加入氯仿三滴,用稀 HCl 或 NaOH 重新调悬液的 pH 为 7.0,加盖后在 25℃ 恒温下间歇震荡,平衡 24 小时后离心,取清液用钼锑抗法测定磷的浓度。溶液中有机酸阴离子对磷的显色有干扰,加入一定体积 6% 钼酸铵消除。空白测定表明,胡敏酸在实验过程中释放的磷可以忽略不计。因此,可以根据平衡前后溶液中磷浓度之差计算出磷吸附量。

上述残渣样品与离心管一起称重(以便扣除残存溶液中的磷)后,加入一定体积 0.02 mol KCl 溶液 (pH 7.0),三滴氯仿、加盖。继续在 25℃ 恒温下间歇震荡。平衡 24 小时后取一组样品离心,测定解吸磷量,计算解吸率。另一组样品加入放射强度为 2  $\mu$ ci/ml 的无载体 <sup>32</sup>P 溶液 1 ml,继续再平衡 24 小时后离心,测定平衡清液中磷的浓度和放射强度,计算出吸附磷的同位素交换率。

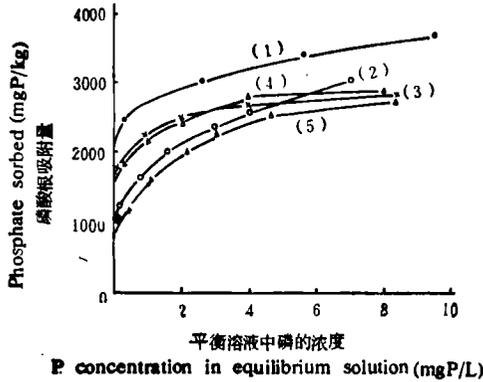
2. 有机酸阴离子浓度对磷酸根吸附的影响 选择柠檬酸和酒石酸两种阴离子。固定磷的初始浓度为 20 mg P/L,柠檬酸和酒石酸阴离子的初始浓度分别为 0、 $10^{-1}$ 、 $10^{-2}$ 、 $5 \times 10^{-4}$ 、 $10^{-3}$ 、 $5 \times 10^{-3}$ 、 $10^{-2}$ 、 $5 \times 10^{-2}$  和  $10^{-1}$  mol。其他实验步骤同上,但同时测定上清液中铁和铝的浓度,前者用邻菲罗啉比色法,后者用钼试剂比色法。待测液经浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 消化破坏有机酸根,以消除其对钼显色反应的干扰。

## 二、结果与讨论

### (一) 有机阴离子对磷酸根吸附的影响

供试四种有机阴离子都能够显著降低针铁矿、非晶氧化铝、高岭石和红筋泥对磷酸根的吸附(图 1—4),在低磷平衡浓度下,效果更为明显。有机阴离子抑制磷酸根吸附的能力因其种类、性质以及固相的表面特性而异。不同阴离子间,柠檬酸根抑制磷酸根吸附的能力较其它几种阴离子为强,红筋泥上更为突出,但在针铁矿表面,柠檬酸根的抑制效果略差于酒石酸根和胡敏酸。不同固相间,有机阴离子降低红筋泥和非晶氧化铝吸附磷的效果最好,高岭石其次,针铁矿较差。胡敏酸减少磷酸根吸附的程度在红筋泥、针铁矿和高岭石表面与供试几种有机酸根差不多,但在非晶氧化铝上明显低于三种有机酸根。

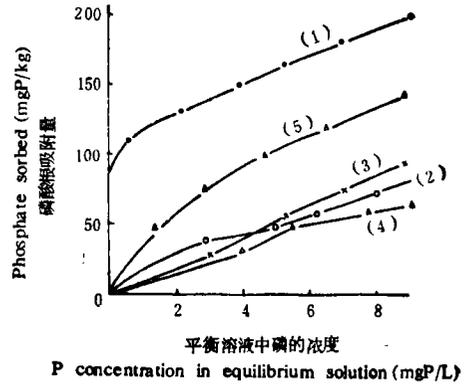
根据 Langmuir 方程计算表明,有机阴离子都显著地降低了磷酸根吸附的结合能常数 ( $K$ ),差异达几倍—十几倍(表 1)。但针铁矿上草酸根和非晶氧化铝上胡敏酸例外。有机阴离子对磷酸根吸附最大值的影响不明显,规律性也不好。土壤及矿物吸附磷酸根的最大缓冲容量 (MBC) 即  $K \times q_m$  的值<sup>[9]</sup>,除上述提到的两个例外,都因有机阴离子存在而明显降低。



(1) 0.02mol KCl; (2) 20% HA; (3) 2.4mmol 草酸根; (4) 2.4mmol 柠檬酸根; (5) 2.4mmol 酒石酸

图1 磷酸根与有机阴离子竞争吸附的等温曲线 (针铁矿)

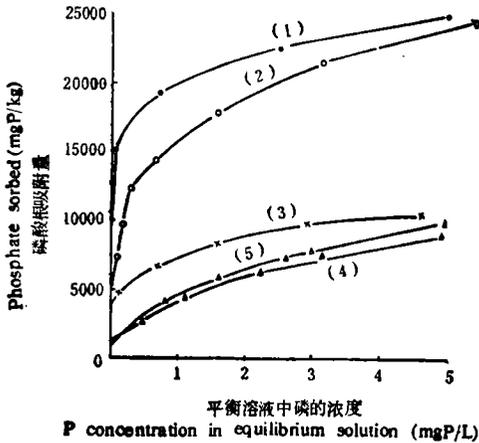
Fig. 1 Competitive sorption isotherms of phosphate with organic ligands on goethites



(1) 0.02mol KCl, (2) 10% HA, (3) 2.4mmol 草酸根, (4) 2.4mmol 柠檬酸根, (5) 2.4mmol 酒石酸根

图2 磷酸根与有机阴离子竞争吸附的等温曲线 (高岭石)

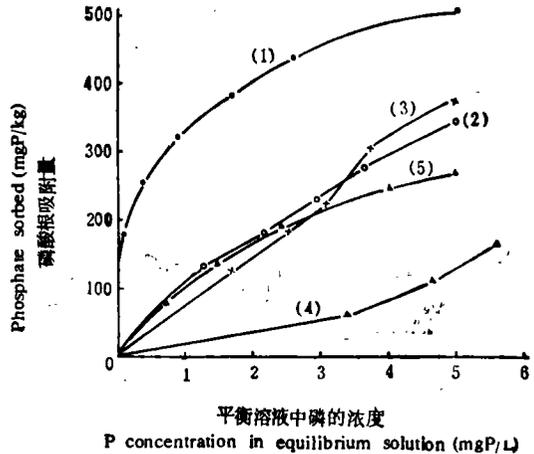
Fig. 2 Competitive sorption isotherms of phosphate with organic ligands on Kaolinite



(1) 0.02mol KCl, (2) 80% HA, (3) 2.4mmol 草酸根, (4) 2.4mmol 柠檬酸根, (5) 2.4mmol 酒石酸根

图3 磷酸根与有机阴离子竞争吸附等温曲线 (非晶氧化铝)

Fig. 3 Competitive sorption isotherms of phosphate with organic ligands on amorphous Al-oxide



(1) 0.02mol KCl, (2) 4% HA, (3) 2.4mmol 草酸根, (4) 2.4mmol 柠檬酸根, (5) 2.4mmol 酒石酸根

图4 磷酸根与有机阴离子竞争吸附等温曲线 (红筋泥)

Fig. 4 Competitive sorption isotherms of phosphate with organic ligands on red

(二) 有机阴离子对吸附磷的有效性的影响

能够被同位素  $^{32}\text{P}$  所交换的吸附磷一般认为是对植物有效性的<sup>[12,20,24]</sup>。同位素  $^{32}\text{P}$  可交换的磷占总吸附磷的百分数称为吸附磷的同位素交换率,可以用来衡量吸附磷的交换

表 1 有机阴离子竞争吸附对磷酸根吸附参数的影响

Table 1 Influence of competitive adsorption of organic ligands on phosphate adsorption parameters from langmuir equation

供试样品 Sample	竞争离子 Competing anions	结合能常数 (K) Energy related constant (K)	吸附最大值 Sorption maximum $q_m(\mu\text{g/g})$	最大缓冲 容 MBC
高岭石	0.02mol KCl	1.230	209	257
	4% Humic Acid HA.	0.194	150	29
	2.4mmol Oxalate	0.088	227	20
	2.4mmol Citrate	0.087	216	20
	2.4mmol Tartrate	0.181	220	40
针铁矿	0.02mol KCl	6.070	3482	21136
	10% liumic Acid HA.	1.880	3167	5954
	2.4mmol Oxalate	10.36	2862	29650
	2.4mmol Citrate	4.810	2964	14257
	2.4mmol Tartrate	1.070	3308	3547
非晶氧化铝	0.02mol KCl	1.010	22414	22638
	40% Humic Acid HA.	2.010	22083	44387
	2.4mmol Oxalate	0.534	14784	7895
	2.4mmol Citrate	0.312	14905	4650
	2.4mmol Tartrate	0.250	1766	4423
红筋泥	0.02mol KCl	1.770	561	993
	4% Humic Acid HA.	0.405	508	206
	2.4mmol Oxalate	0.241	677	163
	2.4mmol Citrate	0.076	586	44.5
	2.4mmol Tartrate	0.184	428	78.8

表 2 有机阴离子竞争吸附对吸附磷同位素  $^{32}\text{P}$  交换率(%)的影响

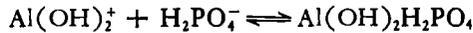
Table 2 Change of isotopic exchangeability (%) of phosphate at the presence of competitive organic ligands sorbed on Kaolinite and Goethite

供试样品 Samples	竞争离子 Competing anions	磷吸附饱和度(%) Phosphate sorption saturation (%)					
		15	30	45	60	75	90
高岭石	0.02mol KCl (CK)	48	59	71	82	94	98
	4% Humic Acid	94	95	96	97	96	91
	0.4mmol Oxalate	100	100	100	85	65	—
	2.4mmol Citrate	100	100	98	86	84	—
针铁矿	0.0mol KCl (CK)	0	0	0.5	1.6	9.0	21
	10% Humic Acid	0	4	19	27	29	31
	2.4mmol Oxalate	0	0	2	2	2	18
	2.4mmol Citrate	5	12	19	27	31	37

活性或植物有效性。表 2 表明, 吸附磷的交换活性一般随吸附饱和度(实际吸附是占由 Langmuir 方程计算得的吸附最大值的百分数)的增加而增加。针铁矿表面吸附磷的同位素交换率大大低于高岭石的吸附磷的交换率, 说明针铁矿吸附磷的植物有效性比高岭石

的低得多。有机阴离子存在下吸附的磷的同位素交换率无论是高岭石还是针铁矿都高于对照(0.02mol KCl)。这种增加在低吸附饱和度下尤其显著,但针铁矿上草酸根的作用则不明显,在高饱和度下甚至出现负效应,这与前面的结果一致,其机理有待进一步研究。从表 2 还可以看到,在草酸根和柠檬酸根存在下,高岭石吸附磷的交换率在高饱和度下反而

下降。这也说明这两个有机阴离子占据了大量吸附位,在高饱和度下迫使  $\text{Al} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{Si} \end{matrix}$  键断开<sup>[14]</sup>,发生表面裂解,部分磷酸根与断裂下来的羟基铝形成了难交换的磷形态:



Low 和 Black (1956)、Rajan 等人(1975)都曾提出类似机制<sup>[14,19]</sup>。

有机阴离子存在下,吸附磷解吸率(解吸磷占吸附磷的百分数)明显提高。增加幅度达几倍至几十倍,低饱和度下差异尤其显著。这说明有机阴离子的存在大大削弱了固相表面对磷酸根的束缚。这种效应以高岭石最大,红筋泥其次,针铁矿最小(表 3)。不同有机阴离子间,则红筋泥是以柠檬酸根提高磷的解吸率幅度最大;高岭石和针铁矿则是胡敏酸效果最好;针铁矿上草酸根的作用不明显。

表 3 有机阴离子竞争吸附对吸附磷解吸率(%)的影响

Table 3 Influence of competitive adsorption of organic ligands on the desorbability (%) of phosphate

供试样品 Samples	竞争离子 Competing anion	磷吸附饱和度(%) Phosphate sorption saturation (%)					
		15	30	45	60	75	90
高岭石	0.02mol KCl	0.92	5.65	10.37	15.10	19.80	24.50
	4% HA.	54.00	66.00	62.00	59.00	53.00	44.00
	2.4mmol Ox.	23.00	35.00	47.00	33.00	30.00	22.00
	2.4mmol Cit.	46.00	52.00	42.00	37.00	34.00	31.00
	2.4mmol Tar.	12.00	16.82	22.08	27.34	32.60	37.85
针铁矿	0.02mol KCl	0	0.21	0.9	1.6	2.29	2.99
	10% HA.	0	0.88	2.07	3.26	4.45	5.64
	2.4mmol Ox.	0	0.01	0.74	1.47	2.20	2.93
	2.4mmol Cit.	0	0.52	1.76	3.00	4.25	5.50
	2.4mmol Tar.	4.74	8.05	11.40	14.66	17.97	21.28
红筋泥	0.02mol KCl	0.23	2.79	5.35	7.91	10.50	13.00
	4% HA.	5.24	9.50	13.77	18.00	22.30	26.60
	2.4mmol Ox.	9.60	12.30	15.10	17.90	20.60	23.40
	2.4mmol Cit.	14.00	18.30	22.50	26.70	31.00	35.20
	2.4mmol Tar.	11.56	16.34	21.11	25.89	30.67	35.44

### (三) 有机阴离子浓度对磷酸根吸附的影响及其与铁、铝溶出的关系

随着酒石酸根和柠檬酸根浓度从  $10^{-5}$ mol 逐渐增加到  $10^{-1}$ mol, 供试四种样品磷酸根吸附量减少的百分数也依次增加(表 4,5)。在  $10^{-1}$ mol 浓度时,柠檬酸阴离子减少磷酸根吸附:红壤达 80.4%;针铁矿、非晶氧化铝和高岭石分别为 37.9、43.3 和 47.7%(表 5);酒石酸根减少上述四种样品中磷酸根吸附分别达 50.6、27.6、42.4 和 42.7%。测定了吸附

平衡溶液中铁和铝的浓度,结果表明在实验 pH(7.0) 条件下,即使在较高浓度 ( $10^{-2}$ — $10^{-1}$ mol), 酒石酸根也只能溶解极微量的高岭石和非晶氧化铝,不能溶解针铁矿,从红壤样品中溶出铁、铝的量也极少。柠檬酸根络合溶解铁、铝的能力比酒石酸根强,但溶出的铁、铝的量四种样品都仍然很少,非晶氧化铝溶出铝的量最高,仍不到 0.2%。由于表面铁、铝溶解下来,新产生的表面仍然提供吸附点<sup>[14,19]</sup>。因此,少量铁铝溶解不可能显著降低固相对磷酸根的吸附。

表 4 不同酒石酸根浓度下磷酸根吸附量减少与溶出铁和铝的量

Table 4 Relationship between reduction in P sorption and Fe or/and Al dissolved in tartrate solution

样 品 Samples	项 目 Item	酒石酸根浓度 Tartrate concentration (mol)							
		$10^{-3}$	$10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$	$10^{-1}$
高岭石	磷吸附减少 (%)	0	0.5	1.4	2.3	15.9	23.6	36.8	42.7
	溶出铝量 (mg Al/g)	—	—	—	—	—	—	0.007	0.03
非 晶 氧化铝	磷吸附减少 (%)	0	-0.9	12.5	18	27.9	35.1	37.3	42.4
	溶出铝量 (mg Al/g)	—	—	—	—	—	0.68	0.86	1.13
针铁矿	磷吸附减少 (%)	0.6	4.6	6.0	9.2	13.5	17.3	22.2	27.6
	溶出铁量 (mg Fe/g)	—	—	—	—	—	—	—	—
红筋泥	磷吸附减少 (%)	-0.5	-0.5	4.1	5.5	14.8	24.3	39.6	50.6
	溶出铁和铝量 (mg Fe + Al/g)	0.002	0.002	0.016	0.029	0.043	0.094	0.17	0.22

表 5 不同柠檬酸根浓度下磷酸根吸附量减少与溶出铁和铝的量

Table 5 Relationship between reduction in P sorption and Fe or/and Al dissolved in citrate solution

样 品 Samples	项 目 Item	柠檬酸根浓度 Citrate concentration (mol)							
		$10^{-3}$	$10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$	$10^{-1}$
高岭石	磷吸附减少 (%)	-11.4	1.4	7.3	24.1	31.4	35.9	39.5	47.7
	溶出铝量 (mg Al/g)	—	—	—	—	0.032	0.043	0.131	0.165
非 晶 氧化铝	磷吸附减少 (%)	-2.2	12.5	19.0	22.2	25.8	33.1	38.4	43.3
	溶出铝量 (mg Al/g)	0.05	0.21	0.45	0.68	1.63	3.14	3.37	3.15
针铁矿	磷吸附减少 (%)	5.7	8.1	13.5	19.5	24.7	29.8	34.1	37.9
	溶出铁量 (mg Fe/g)	—	—	—	—	—	0.2	0.58	1.03
红筋泥	磷吸附减少 (%)	-1.2	3.62	7.9	14.8	58.2	68.3	76.8	80.4
	溶出铁和铝量 (mg Fe/g)	0.015	0.049	0.19	0.28	0.36	0.39	0.41	0.47

#### (四) 有机阴离子降低磷酸根吸附的机理

柠檬酸根、草酸根、酒石酸根和胡敏酸都是具有两个以上羧基的阴离子, 它们也都能与可变电荷表面的羟基或水基配位交换而被专性吸附在表面金属离子上<sup>[6,17,21]</sup>。从上述结果可以看出, 它们都能够与磷酸根强烈竞争吸附位, 尤其是那些高亲和力的点位。由于有机阴离子的初始浓度比磷酸根高得多, 因此相当大比例的高能结合位将被有机阴离子占据, 迫使部分磷酸根吸附在束缚较弱的位置上, 从而提高了吸附磷的同位素交换活性和解吸率。由于有机阴离子的竞争能力仍然不及磷酸根, 故有机阴离子只有在较高的浓度 ( $>10^{-4}\text{mol}$ ) 下才能有效地抑制磷酸根吸附, 提高吸附磷的有效性。测定溶液中铁、铝的溶出量表明, 有机阴离子络合溶解机制对磷酸根吸附的降低作用是次要的。综上所述, 有机阴离子降低磷酸根吸附的主要机理是竞争吸附, 而非络合溶解过程。

#### 参 考 文 献

- [1] 冈九康等译, 1984: 土壤生物化学。119—142页, 农业出版社。
- [2] 莫淑勋, 1986: 土壤中有机酸的产生、转化及对土壤肥力的某些影响。土壤学进展, 第4期, 1—10页。
- [3] 何振立、朱祖祥, 1988: 土壤对磷的吸持特性及其与土壤供磷指标之间的关系。土壤学报, 第25卷4期, 397—404页。
- [4] Atkinson, R. J. et al., 1967: Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.*, 71: 550—558.
- [5] Appelt, H. et al., 1975: Effects of organic compounds on the adsorption of phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39(4): 628—630.
- [6] Bowden, J. W. et al., 1980: Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface. *Aust. J. Soil. Sci.*, 18: 49—60.
- [7] Cooke, I. J., 1957: Organic acids produced in farmyard manure and their influence on the solubility of soil phosphate. *Soils and Fert.*, 21(1): 13.
- [8] Deb, D. L. and Datta, N. P., 1967: Effect of associating anions on P retention in soil 1. Under variable P concentration. *Plant and Soil*, 26: 303—336. 2. Under Variable anion concentration *Ibid*, 26: 432—444.
- [9] Bhat, K. K. S. & Bouyer, S., 1968: Effect of organic matter on the isotopically exchangeable P of some types of tropical soils *Soils & Fert.*, 33(5): 455.
- [10] Hasimoto, Y., & Takayama, H., 1967: The suppressing effect of humate and nitrohumate on P fixation in the soil. *Soil Sci. Plant Nutri.*, 12(6): 40—45.
- [11] Hingston, F. J. et al., 1972: Anion adsorption by goethite and gibbsite. 1. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil Sci.*, 23: 177—192.
- [12] Kim, B. k. et al., 1968: Significance of isotopically-exchangeable P of the solid phase of soil. *J. Sci. Soil Manure Tokyo*, 39: 161—165
- [13] Lopez-Henandez, D. et al., 1979: The effect of some organic aniones on phosphate removal from acid and calcareous soils. *Soil Sci.*, 128: 321—326.
- [14] Low, P. F. & C. A. Black., 1950: Reactions of phosphate with kaolinite. *Soil Sci.*, 70: 273—290.
- [15] Miller, W. P. et al., 1980: Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids. *Geoderma*, 37: 1—13.
- [16] Nagarajah, S. et al., 1968: Desorption of phosphate from kaoli nite by citrate and bicarbonate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 32: 507—512.
- [17] Parfitt, R. L. et al., 1977: Adsorption on hydrous oxides:
  1. Oxalate and benzoate on goethite. *J. Soil Sci.*, 28: 29—39.
  2. Oxalate, benzoate and phosphate on gibbsite. *Ibid*, 28: 40—47.
  3. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite *Ibid* 28: 289—296.
- [18] Peinemann, N. et al., 1978: Influence of some chelates of aluminium on the sorption of phosphate by hydrous Al-oxides. *Z. Pflanzener. Bodenkunde*, 141(4): 479—486.
- [19] Rajan, S. S. S., 1975: Phosphate adsorption and the displacement of structural silicon in an allophane clay. *J. Soil Sci.*, 26(3): 250—251.

- [20] Russell, R. S. et al., 1954: Isotopic equilibria of phosphate in soil and their significance in the assessment of fertility by tracer methods. *J. Soil. Sci.*, 5: 85—92.
- [21] Sibanda, H. M. & Young, S. D., 1986: Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. *J. Soil. Sci.*, 37: 197—204.
- [22] Singh, B. B. & Jones, J. P., 1976: P sorption and desorption characteristics of soil as affected by organic residues. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40(3): 389—394.
- [23] Barl, K. D. et al., 1979: Origin of the effect of citrate, tartrate and acetate on phosphate sorption by soils and synthetic gels. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, (43): 674—678.
- [24] Talibudeen, O., 1958: Isotopically exchangeable P in soils. *J. Soil Sci.*, 9: 120—131.

## EFFECT OF ORGANIC LIGANDS ON PHOSPHAT ADSORPTION BY HYDROUS IRON AND ALUMINUM OXIDES, KAOLINITE AND RED EARTH

He Zhengli, Yuan Keneng and Zhu Zuxiang  
(*Zhejiang Agricultural University*)

### Summary

The effect of some common organic ligands on phosphate adsorption by hydrous Fe and Al oxides, Kaolinite and acid earth (red earth or ultisol) was studied. In neutral solution with low concentrations of citrate, tartrate, oxalate and humate, the organic ligands appeared to be very effective in reducing phosphate adsorption on goethite, amorphous Al-oxide, kaolinite and acid soil, especially at low saturation of phosphate adsorption. Evaluation by K value from the langmuir adsorption equation demonstrated that phosphate sorbed at the presence of organic ligands was much loosely bonded, and therefore was more available to plants as shown by the higher values of isotopic exchangeability and desorbability of the sorbed phosphate.

Increasing concentrations of citrate from  $10^{-5}$  mol to  $10^{-1}$  mol decreased phosphate adsorption on goethite, amorphous Al-oxide, kaolinite and acid soil by 37.9, 43.4, 47.7 and 80.4%, and increasing that of tartrate from  $10^{-5}$  mol to  $10^{-1}$  mol decreased their phosphate adsorption 27.6, 42.4, 42.7 and 50.6%, respectively. No significant amounts of Fe or/and Al were dissolved in the equilibrium solution in the experiments. The maximum dissolution of amorphous Al-oxide in  $10^{-1}$  mol citrate solution was less than 0.2%. Since the newly exposed surface are very low in their affinity for phosphate and the dissolution amount of the solids dissolved is so small that can not indicate the reduce of the total surface areas of the sorbents, the contribution of complex reaction of the organic ligands with Fe and Al ions is very limited in the reduction of phosphate adsorption.

It seems reasonable to conclude that the competition of organic ligands with phosphate for those sorption sites with high binding-energy is responsible for the reducing adsorption and increasing lability of the sorbed phosphate.