

低分子量有机酸对可变电荷土壤吸附 NO_3^- 的影响的初步研究*

徐仁扣¹ 杨玛丽² 赵安珍¹ 王强胜²

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

(2 南京农业大学农学院, 南京 210095)

PRELIMINARY STUDY ON EFFECT OF LOW-MOLECULAR WEIGHT ORGANIC ACIDS ON ADSORPTION OF NO_3^- BY VARIABLE CHARGE SOILS

Xu Renkou¹ Yang Mali² Zhao Anzhen¹ Wang Qiangsheng²

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 College of Agronomy, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

关键词 有机酸; 可变电荷土壤; NO_3^- 吸附
中图分类号 S153 文献标识码 A

在我国南方热带、亚热带地区分布有大面积的酸性红黄壤^[1], 这类土壤的一个重要特征是它们的表面既带正电荷又带负电荷, 而且电荷数量随环境条件而变化^[2]。可变电荷土壤既可吸附阳离子又可吸附阴离子, 而且对某些离子具有一定程度的专性吸附^[2]。研究结果表明, NO_3^- 是一个以电性吸附为主的阴离子^[2], 共存于体系中的阴离子如 Cl^- 和 SO_4^{2-} 都会抑制土壤对 NO_3^- 的吸附^[3], 从而降低土壤对氮的保肥能力, 同时增加了 NO_3^- 在土壤中的移动性。Qafoku 和 Sumner 的研究结果表明, 可变电荷土壤对 NO_3^- 的吸附主要受土壤的矿物组成、表面电荷、pH 和溶液离子强度的影响^[4]。低分子量有机酸是土壤中广泛存在的一类非常活泼的物质, 它主要来源于植物生长过程中根系的分泌、植物残体的分

解和土壤微生物的代谢^[5]。有机酸阴离子也可被可变电荷土壤吸附, 可以预期这些有机阴离子也将对 NO_3^- 的吸附产生影响。但目前文献中还很少有这方面的资料, 本文报道这方面的一些初步的研究结果。

1 材料与方法

1.1 土壤和有机酸

分别采自广东徐闻和江西进贤的两种可变电荷土壤的底层土壤用于本研究中。土样经电析纯化、红外灯 60℃下烘干、磨细、过 60 目筛备用。供试土壤的基本性质见表 1。所选用的柠檬酸、苹果酸和草酸虽均为纯化学试剂, 它们在土壤中自然存在。

表 1 供试土壤的基本性质

土壤	地点	pH	交换性铝 (mmol kg^{-1})	有机质 (g kg^{-1})	游离铁 (g kg^{-1})	主要粘土矿物
砖红壤	广东徐闻	5.44	0.60	7.0	156.4	高岭石, 三水铝石和赤铁矿
红壤	江西进贤	4.74	10.3	4.4	51.1	高岭石, 水云母和少量蛭石

* 中国科学院知识创新工程领域前沿项目 (ISSASIP0108) 和国家自然科学基金项目 (40271062)

作者简介: 徐仁扣 (1965~), 博士, 研究员, 主要从事土壤化学方面的研究工作

收稿日期: 2004-01-08; 收到修改稿日期: 2004-03-29

1.2 实验方法

称取 2.5g 土壤样品于 100ml 塑料离心管中, 向管中加入 25ml 有机酸和 KNO_3 的混合溶液, 摇匀后在恒温水浴振荡机上振荡 2h ($28 \pm 1^\circ\text{C}$), 放置过夜后离心 5min ($3\ 000\ \text{r}\ \text{min}^{-1}$), 倒出上清液并分别测定溶液的 pH 和 NO_3^- 的浓度, 根据 NO_3^- 的初始浓度和平衡浓度的差值计算出 NO_3^- 的吸附量。pH 用 pH 电极直接测定。溶液中的 NO_3^- 用硝酸根电极法测定, 取 15ml 溶液于 50ml 烧杯中, 加入 3ml $0.5\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ 的 K_2SO_4 溶液作为离子强度调节剂, 混匀后用硝酸根电极作指示电极、饱和甘汞电极作参比电极进行测定, 用同样的方法制作 NO_3^- 标准曲线。所有实验均重复 2 次, 并设一不加有机酸的处理作对照。

2 结果与讨论

2.1 有机酸种类的影响

有机酸对 NO_3^- 吸附等温线的影响如图 1 和图 2 所示, 与对照相比, 有机酸的存在明显减小了土壤对 NO_3^- 的吸附量。三种有机酸对 NO_3^- 吸附影响的大小顺序为: 柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸, 这一顺序既与这三种酸对土壤表面电荷影响的大小顺序一致^[6], 也与可变电荷土壤对有机酸吸附量的大小顺序一致。有机酸可以通过两种途径来影响 NO_3^- 的吸附: 一是有机酸阴离子与 NO_3^- 竞争土壤表面的吸附位, 从而减小土壤对 NO_3^- 的吸附; 二是有机酸的存在增加了土壤表面的负电荷, 减小了土壤表面的正电荷,

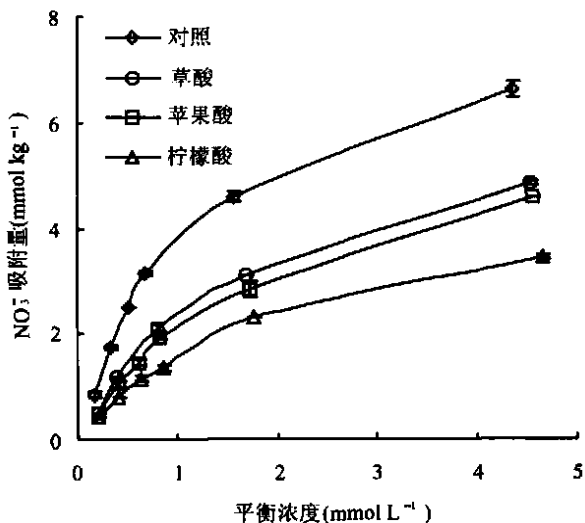


图 1 不同有机酸对砖红壤吸附 NO_3^- 的影响
(有机酸初始浓度为 $1.0\ \text{mmol}\ \text{L}^{-1}$)

由于 NO_3^- 是一个以静电吸附为主的阴离子, 这两方面的作用使土壤对 NO_3^- 的吸附量减小。有机酸阴离子可以静电吸引和配位体交换两种方式在可变电荷土壤表面发生静电吸附和专性吸附。有机酸阴离子通过静电吸附直接与 NO_3^- 竞争表面吸附位。有机酸阴离子的专性吸附导致可变电荷土壤表面负电荷增加, 表面正电荷减少^[6], 从而影响 NO_3^- 的吸附。图 1 和图 2 还表明有机酸和 SO_4^{2-} 对可变电荷土壤吸附 NO_3^- 的影响具有相似的趋势^[3]。

比较图 1 和图 2 中两种土壤的结果可以看出, 砖红壤对 NO_3^- 的吸附量大于红壤, 同种有机酸对 NO_3^- 吸附的影响程度也是前者大于后者。例如平衡浓度为 $4.0\ \text{mmol}\ \text{L}^{-1}$ 时, 柠檬酸分别使砖红壤和红壤对 NO_3^- 的吸附量减小了 3.2 和 $1.95\ \text{mmol}\ \text{kg}^{-1}$, 分别比对照减小了 50% 和 45.8%。同种有机酸对不同土壤吸附 NO_3^- 的影响程度主要与土壤氧化铁含量有关, 研究结果已经表明土壤氧化铁是阴离子吸附的主要载体^[2], 氧化铁含量高, 土壤对阴离子的吸附量大。从表 1 中可知, 砖红壤氧化铁的含量高于红壤, 它对 NO_3^- 的吸附量也高于红壤, 有机酸对这种土壤中 NO_3^- 的吸附的影响程度也大于红壤中者。

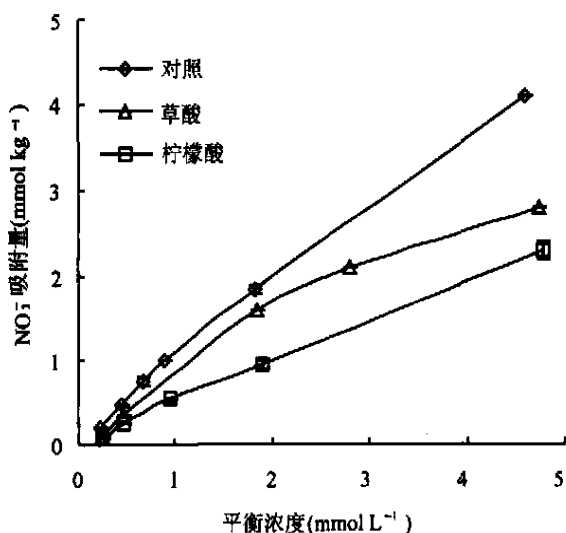


图 2 不同有机酸对红壤吸附 NO_3^- 的影响
(有机酸初始浓度为 $1.0\ \text{mmol}\ \text{L}^{-1}$)

2.2 有机酸浓度的影响

图 3 显示柠檬酸和苹果酸浓度对砖红壤吸附 NO_3^- 的影响。结果表明, 随着有机酸浓度的增加, 土壤对 NO_3^- 的吸附量显著减小。正如上文提到的那样, 有机酸主要通过其阴离子与 NO_3^- 的竞争作用

和它们对土壤表面电荷的影响来影响土壤对 NO_3^- 的吸附。一方面有机酸阴离子对 NO_3^- 吸附的竞争作用随有机酸浓度的增加而增强,另一方面可变电荷土壤的表面正电荷也随着有机酸浓度的增加而显著降低^[6]。这两方面的因素均导致土壤对 NO_3^- 的吸附减少。

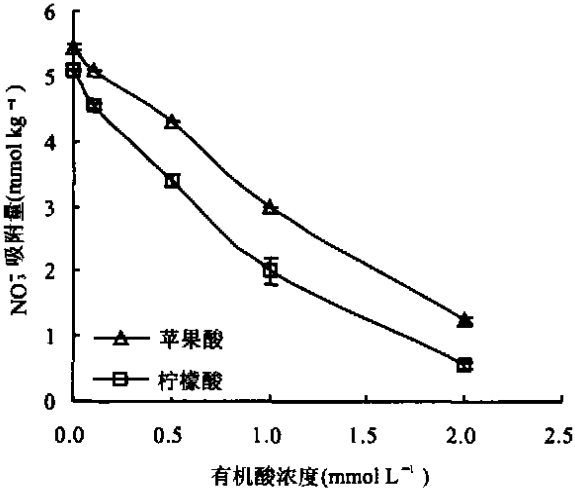


图3 有机酸加入量对砖红壤吸附 NO_3^- 的影响 (NO_3^- 的初始浓度为 5.0 mmol L^{-1})

2.3 不同 pH 时有机酸对 NO_3^- 吸附的影响

图4显示不同 pH 时柠檬酸对红壤吸附 NO_3^- 的影响。结果表明随着 pH 的增加,土壤对 NO_3^- 的吸附量减小,柠檬酸对 NO_3^- 吸附的影响也减小。当体系 pH 约大于 5.8 时,土壤对 NO_3^- 产生负吸附,而且柠檬酸的存在也使土壤对 NO_3^- 的负吸附量减小。 NO_3^- 主要以静电力吸附在土壤的正电荷点上,随着 pH 升高土壤正电荷减小,负电荷增加,对带负电荷的 NO_3^- 的吸附量减小。在 pH 较高时由于表面负电荷对阴离子的排斥作用导致扩散双电层中 NO_3^- 浓度减小、自由溶液中 NO_3^- 浓度增加从而产生负吸附。柠檬酸的存在使土壤对 NO_3^- 的负吸附作用减

弱可能与柠檬酸阴离子的专性吸附改变了土壤胶体表面的动电电位和动电荷密度有关^[7],有关这个方面的问题需做进一步的研究。

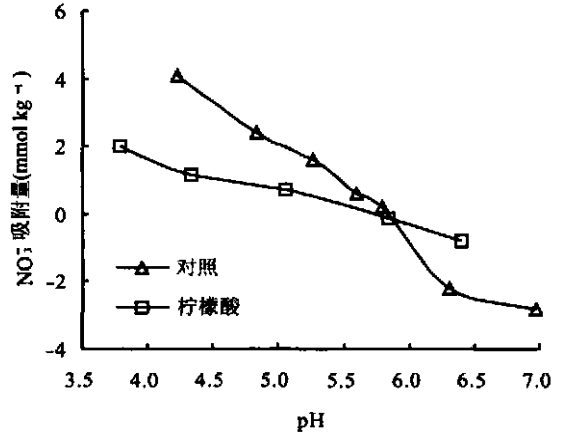


图4 柠檬酸在不同 pH 下对红壤吸附 NO_3^- 的影响 (NO_3^- 的初始浓度为 5.0 mmol L^{-1} , 柠檬酸的初始浓度为 1.0 mmol L^{-1})

参考文献

- [1] 熊毅, 李庆远. 中国土壤(第二版). 北京: 科学出版社, 1987. 39~66
- [2] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996. 9~38, 88~134
- [3] 徐明岗, 季国亮. 恒电荷土壤及可变电荷土壤与离子间相互作用的研究 I. 共存离子对 NO_3^- 吸附的影响. 土壤学报, 2001, 38: 204~211
- [4] Qafoku N P, Sumner M E. Retention and transport of calcium nitrate in variable charge subsoils. Soil Sci., 2001, 166: 297~307
- [5] Strobel B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—A review. Geoderma, 2001, 99: 169~198
- [6] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low molecular weight organic anions on surface charge of variable charge soils. J. Colloid Interface Sci., 2003, 264: 322~326
- [7] 于天仁等. 土壤的电化学性质及其研究法. 北京: 科学出版社, 1976. 49~98