

文章编号 :1001-4810(2002)03-0160-05

有机酸对几种土壤吸附铜的影响*

罗洪亮¹,周 剑²,黄 钊¹

(1.广西师范学院资源与环境科学学院 广西 南宁 530001;2.广西壮族自治区土肥站测试中心 广西 南宁 530007)

摘 要 :在一定离子强度和 pH 值下 ,向几种不同的土壤中加入外源有机酸 ,研究有机酸对土壤吸附 Cu^{2+} 的影响 ,结果表明 :几种土壤对铜的吸附量随着铜浓度的增加而增加 ,但当铜浓度达到一定值时 ,吸附量不再发生变化。几种土壤对铜的最大吸附量的大小顺序为黄棕壤 > 砖红壤 > 红壤 > 赤红壤 ;有机酸对土壤吸附铜既有促进作用 ,又有抑制作用 ,即吸附曲线呈峰型 ;不同有机酸对土壤吸附铜的影响不同 ,其中柠檬酸对吸附的抑制和促进作用都很强烈 ,草酸对吸附的促进作用较弱 ,抑制作用较强 ,而乙酸对吸附所起的作用则与草酸正好相反 ;同种有机酸对不同土壤吸附铜的影响不同。其中三种有机酸对黄棕壤吸附铜的促进作用都很弱 ,而对砖红壤吸附的促进作用则强。

关键词 :有机酸 ;铜 ;吸附 ;土壤

中图分类号 :S153 文献标识码 :A

土壤中铜的含量一般为 2 ~ 100ppm ,平均为 20ppm。土壤中铜的形态分为两大类 ,一类为有机形态的铜 ,另一类为无机形态的铜 ,包括矿物态、代换态、专性吸附态等^[1-3]。低分子量有机酸是土壤中普遍存在的一种有机化合物 ,它来源于有机物质的分解、微生物的代谢、植物根系分泌物及叶片分泌物的脱落。其浓度一般不高 ,为微兆至毫兆数量级 ,且处于经常变化中 ,在根际微区的浓度可高达 10mM^[4]。多年的科学研究表明 ,有机酸在土壤发生、肥力演化、合理施肥及污染防治等方面有重要意义。从吸附机理上看 ,土壤对铜的吸附分为非专性吸附和专性吸附。前者是由土壤胶体通过静电引力的吸附 ,这种吸附占据着土壤的阳离子交换点 ,故也称交换吸附 ;后者是由胶体表面与被吸附离子间通过共价键而产生的^[5]。影响土壤吸附的主要因素有 :可变电荷量、有机配体、离子强度、pH 值等^[6]。土壤对重金属的吸附很大程度上制约着重金属的迁移转化。近年来 ,有关研究表明植物根际存在的活性强的低分子量有机酸可与土壤中重金属形成配合物 ,从而明显影响土壤对

重金属的吸附^[7,8]。有机酸对土壤吸附重金属既有促进作用 ,又有抑制作用^[6]。本试验采用加入外源有机酸法^[9] ,研究有机酸对土壤吸附铜的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

(1) 供试土壤

供试土壤主要有湖北孝感黄棕壤、湖南郴县红壤、广东赤红壤、海南砖红壤 ,其基本性质如表 1。

(2) 有机酸 :草酸、乙酸、柠檬酸

(3) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 KNO_3

1.2 研究方法

1.2.1 土壤基本性质的测定

重铬酸钾法测土壤有机质含量 ;吸管法测土壤粘粒含量 ;Mehlich 法^[10]测土壤 CEC 值(阳离子交换量^[11]) ;电位滴定法测土壤的 PZC(电荷零点^[11]) ;原子吸收测游离 Fe 含量 ;等离子体测游离 Al 含量 ;电位法测土壤 pH 值^[12]。

* 作者简介 :罗洪亮(1976-) ,男 ,汉族 ,1998 华中农业大学资源与农业化学系土壤化学专业毕业 ,1998 年至今在广西师范学院工作 ,担任土壤地理学、土壤环境学教学及相关科研工作。

表1 供试土壤基本性质

Tab.1 Physical and chemical properties of the soils for the experiment

土壤	采集地	pH	PZC	CEC (mmol/kg)	游离铁 (%)	游离铝 (%)	粘粒含量 (%)	有机质含量 (%)
黄棕壤	孝感	5.36	3.20	156.80	2.19	0.29	32.02	1.67
红壤	郴县	4.00	3.80	144.00	3.65	0.56	47.96	2.67
赤红壤	惠州	3.78	3.80	98.40	2.64	0.48	33.54	1.96
砖红壤	海南	4.96	4.05	137.60	13.02	1.23	77.96	4.35

1.2.2 铜的吸附量测定

称土样 0.1000g,置于 50ml 离心管中,加入的 Cu (NO₃)₂ 溶液浓度系列分别为:黄棕壤 0.00、0.20、0.40、0.80、1.2、1.6、1.8、2.0mM,红壤、赤红壤、砖红壤 0.00、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.60mM,以 $I = 0.001$ 的 KNO₃ 为支持电解质,并使混合液 pH = 5.0,土液比为 1:100,振荡 3h,静置后离心(8000 转,6 分钟),倒出上清液,用原子吸收法测定并计算出铜的吸附量。

1.2.3 有机酸浓度、类型对土壤吸附铜的影响

配制有机酸浓度系列为:乙酸 0.00、0.80、2.0、3.0、4.0、6.0、8.0、10mM;草酸:0.00、0.04、0.08、0.14、0.20、0.30、0.50、0.80mM;柠檬酸:0.00、0.04、0.08、0.10、0.20、0.50、0.80、2.0mM,同时加入一定量的 Cu²⁺(其浓度为各土样对铜的最大吸附量的 80%,本实验中为 0.4 mM),用 $I = 0.001$ 的 KNO₃ 定容,并使混合液 pH = 5.0,计算出铜的吸附量。

2 结果与分析

2.1 不同土壤对铜的吸附

用等温平衡吸附法测定供试土壤的最大吸附量 (M)。由图 1 可看出,黄棕壤的 M 值最大,砖红壤 M

值次之,赤红壤 M 值最小,其原因在于四种土中黄棕壤的 CEC 值最大(见表 1),吸附的铜也就最多,红壤与砖红壤 CEC 值相近(分别为 144,137.6mmol/kg),但后者 M 值远大于前者,这是由于后者粘粒含量、有机质含量较高,并含有大量游离氧化 Fe、Al 所致。

2.2 有机酸浓度对土壤吸附铜的影响

各有机配体对供试土壤吸附铜的影响有共同之处,即随着体系中加入的有机配体浓度的增加,铜的吸附量明显增加,在达到一峰值后,随着有机配体浓度的进一步增加,铜的吸附量开始下降,即吸附曲线呈峰型(图 2、3、4)。此峰型曲线揭示了不同有机配体如何从促进土壤对 Cu²⁺ 的吸附逐渐过渡到抑制吸附的过程。

对所测得的数据和所绘出的图形加以分析,可以得到以下结论,即有机配体的存在可以:(1)促进土壤对铜的吸附;(2)抑制土壤对铜的吸附;(3)不影响土壤对铜的吸附。有机配体对 Cu²⁺ 吸附的影响,取决于吸附在土壤表面的有机配体与保留在溶液中的有机配体竞争溶液中 Cu²⁺ 的结果。在有机配体浓度较低时,加入的有机酸基本上被土壤表面所吸附,随着浓度的增加甚至可以在土壤表面形成一“有机膜”,于是土壤表面化学性质发生了根本变化(1)“有机膜”的形成使

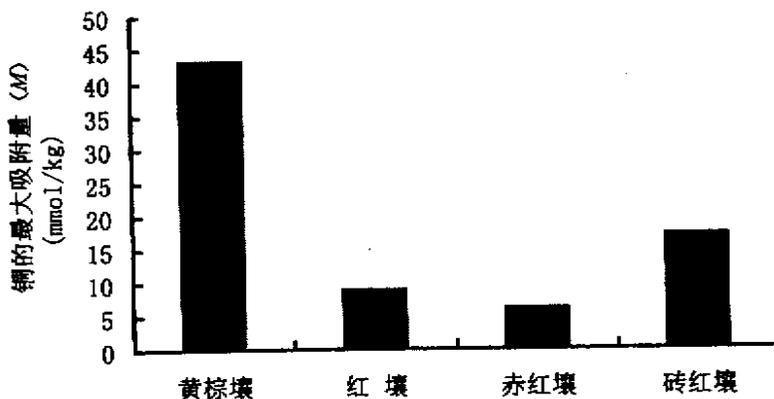


图1 不同土壤对铜的吸附

Fig.1 The absorptive amount of Cu in different soils

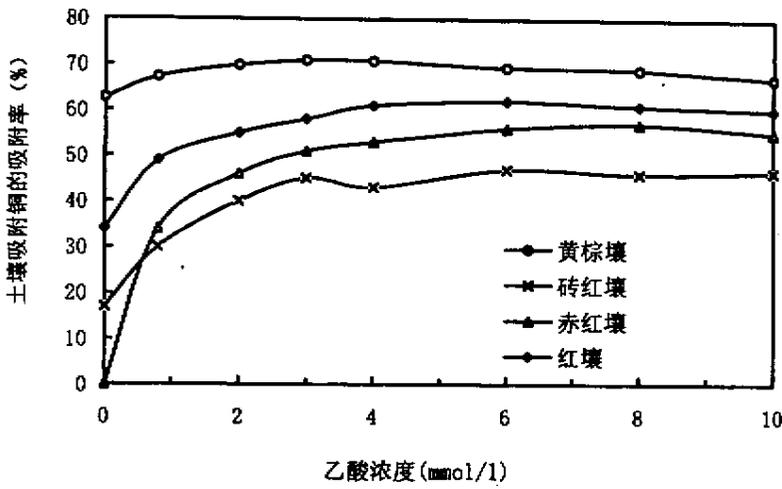


图2 乙酸对土壤吸附铜的影响

Fig.2 Affection of acetic acid on absorptive Cu in soils

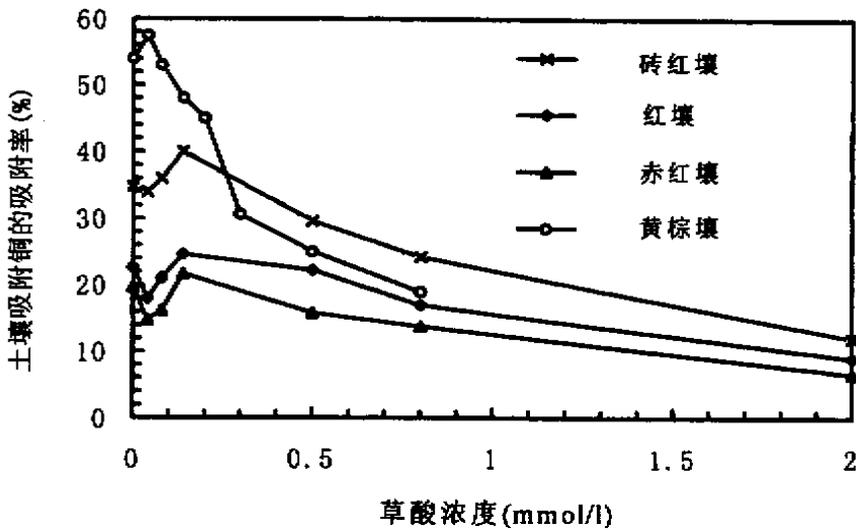


图3 草酸对土壤吸附铜的影响

Fig.3 Affection of oxalic acid on absorptive Cu in soils

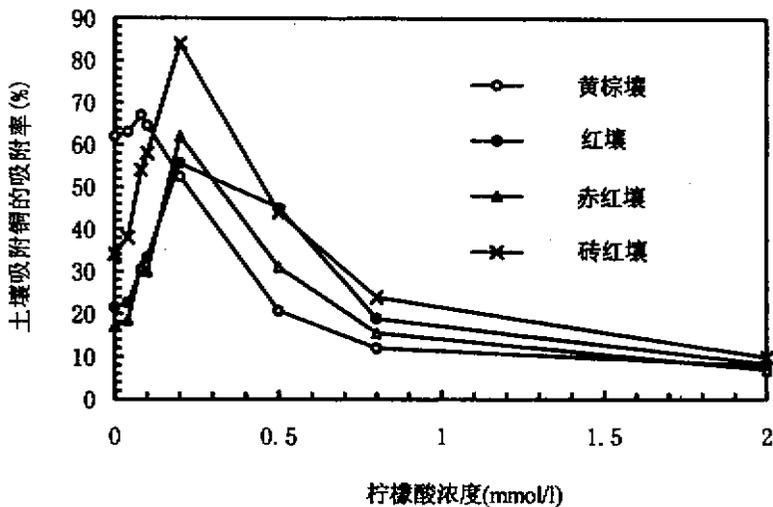


图4 柠檬酸对土壤吸附铜的影响

Fig.4 Affection of citric acid on absorptive Cu in soils

土壤表面产生了对 Cu^{2+} 吸附更强的点位 (2) 土壤氧化物表面发生了电荷性质逆转, 即从带正电荷转变为带负电荷, 从而增强了对铜的吸附。但随着有机配体浓度的进一步增加, 有机配体络合 Cu^{2+} 的能力将大于土壤吸附 Cu^{2+} 的能力, 这是因为后者在土壤表面相互作用的过程中, 消耗了部分活动性功能团, 如氨、羧、羟基等, 这样, 溶液中逐渐增多的有机配体对 Cu^{2+} 产生较强的竞争作用, 使 Cu^{2+} 保留在溶液中, 并将土壤表面吸附的部分 Cu^{2+} 夺回, 从而表现为 Cu^{2+} 的吸附量开始下降。

可以这样说, 当体系中加入的有机配体主要成为固相的一部分时, 将促进铜的吸附, 而当添加的有机配体主要成为液相的一部分时, 将抑制铜的吸附^[6]。

2.3 有机酸类型对土壤吸附铜的影响

对红壤、赤红壤、砖红壤来说, 柠檬酸对它们的吸附的促进作用和抑制作用都很强; 乙酸对吸附的促进作用很强, 而抑制作用很弱; 草酸对它们的吸附的促进作用很弱, 抑制作用却很强。而对黄棕壤来说, 它与上述三种土壤受有机配体影响的不同之处在于乙酸和柠檬酸对它的吸附的促进作用很弱(见表2)。

表2 有机酸对土壤吸附铜的影响

Tab.2 Affection of organic acid on absorptive Cu in soils

土壤	乙酸					草酸					柠檬酸				
	<i>ck</i>	<i>Am</i>	Δm	<i>An</i>	Δn	<i>ck</i>	<i>Am</i>	Δm	<i>An</i>	Δn	<i>ck</i>	<i>Am</i>	Δm	<i>An</i>	Δn
黄棕壤	62.7	70.9	8.2	67.1	2.8	54.1	57.4	3.3	18.3	39.1	62.2	66.8	4.6	0.0	66.8
红壤	5.97	57.8	52.0	55.5	2.2	22.6	24.6	2.0	3.6	21.0	21.2	55.3	34.1	7.5	47.8
赤红壤	17.2	47.2	30.0	46.5	0.7	19.4	21.5	2.1	2.4	19.1	17.1	62.1	45.0	6.0	56.1
砖红壤	33.8	62.5	29.0	60.5	2.0	35.2	39.3	4.1	5.1	34.2	33.5	83.0	49.6	11.0	71.9

说明: *ck* 为不加有机酸时的吸附率; *Am* 为最大吸附率; $\Delta m = Am - ck$ 表示吸附率增大的幅度;

An 为峰值过后的最小吸附率; $\Delta n = Am - An$, 体现抑制吸附的能力。

上述现象产生的原因主要是由于:

对红壤、赤红壤、砖红壤:

(1) 三种酸对土壤吸附 Cu^{2+} 的抑制作用大小顺序为: 柠檬酸 > 草酸 > 乙酸, 其原因在于三种酸对 Cu^{2+} 的络合能力强弱不同, 即络合常数为: 柠檬酸 (13.2) > 草酸 (6.2) > 乙酸 (1.82);

(2) 柠檬酸对吸附的促进作用很强, 其原因在于柠檬酸在土壤表面形成“有机膜”, 从而对铜产生更强的吸附能力, 更多数目的点位;

(3) 乙酸和草酸相比, 似乎乙酸的促进作用更强些, 但若换另一角度考虑, 我们可注意到当乙酸的浓度达到 3mM 时, 吸附率才达到峰值, 而当草酸浓度仅为 0.2mM 时吸附率已达到峰值, 因而, 草酸对吸附的促进作用并不一定比乙酸弱, 应将所有的实验条件综合加以考虑。

对黄棕壤来说, 三种有机酸对它吸附铜的促进作用都很弱, 主要原因在于黄棕壤属于过渡性土壤, 它的粘粒矿物以水云母、蛭石为主, 铁铝氧化物含量较少, 即粘粒组成中 2:1 或 2:1:1 型矿物占优势, 因而所带电荷大多为永久电荷, 不易发生电荷性质的逆

转, 因而也就不能增大对铜的吸附。

2.4 同种有机酸对不同土壤吸附铜的影响

从表2中同种有机酸对不同土壤吸附铜的影响的 Δm 、 Δn 的值可以看出, 对红壤、赤红壤、砖红壤来说, 砖红壤的吸附率受有机配体的影响比红壤、赤红壤更为强烈, 这与砖红壤中含有大量游离氧化铁铝, 易于发生电荷性质的逆转有关。而黄棕壤受有机酸影响与红壤、赤红壤、砖红壤有差别, 其原因如同前述(2.3小节)。

3 小结

(1) 几种土壤对铜的吸附量随着铜浓度的增加而增加, 但当铜浓度达到一定值时, 吸附量不再发生变化。几种土壤的最大吸附量的大小顺序为: 黄棕壤 > 砖红壤 > 红壤 > 赤红壤。

(2) 有机酸对土壤吸附铜既有促进作用, 又有抑制作用。加入有机酸后, 土壤对铜的吸附发生变化。当有机酸浓度较低时, 随着其酸度的增加, 吸附量增大, 但达到一定峰值后, 再增加浓度, 吸附量下降, 即

吸附曲线呈峰型。

(3) 不同有机酸对土壤吸附铜的影响不同,其中柠檬酸对吸附的抑制和促进作用都很强烈,草酸对吸附的促进作用较弱,抑制作用较强,而乙酸对吸附所起的作用则与草酸正好相反。

(4) 同种有机酸对不同土壤吸附铜的影响不同。其中三种有机酸对黄棕壤吸附铜的促进作用都很弱,而对砖红壤吸附的促进作用则很强。

参考文献

[1] 于天仁. 土壤化学原理[M]. 科学出版社, 1987: 450-453.
 [2] 南京农业大学. 土壤农化分析[M]. 农业出版社, 1986: 180-187.
 [3] 黄巧云, 等. 根瘤菌与土壤胶体、氧化铁对重金属的吸附[J]. 华中农业大学学报, 1998, 17(1): 29-34.

[4] 胡红青, 贺纪正, 李学坦. 多种有机酸共存对可变电荷土壤的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 1999, 2(2): 122-128.
 [5] 武玫玲, 陈家坊. 土壤对 Cu^{2+} 专性吸附特性初步研究[J]. 环境化学, 1983, 2(1): 62-67.
 [6] 胡红青, 李学坦, 等. 有机酸根与铝氧化物表面吸附磷的解吸[J]. 植物营养与肥料学报, 1998, 2(3): 249-256.
 [7] 袁可能. 植物营养元素的土壤化学[M]. 科学出版社, 1983: 142-158.
 [8] L. M. shuman, 1995, Effects of Nitritolracetic acid on Metal Absorption Isother for Two Soil[J]. Soil science, 160: 92-99.
 [9] 张敬琐, 李花粉. 有机酸对活化土壤中铜和小麦吸收铜的影响[J]. 土壤学报, 1999, 36(1): 61-66.
 [10] Mehlich, A. Charge properties in relation to Sorption and Desorption of Selected Cations and Anions[A]. in Baker, D. E. and R. H. Dowdy: Chemistry in the Soil Environment[C]. 1981: 48-72, SSSA.
 [11] 袁可能. 土壤化学[M]. 农业出版社, 1987: 55-62.
 [12] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析[M]. 上海科技出版社, 1978.

EFFECT OF ORGANIC ACIDS ON ABSORPTIVE Cu IN SOIL

LUO Hong-liang¹, ZHOU Jian², HUANG Zhao¹

(1. Institute of Resources and Environmental Science, Guangxi Teachers College, Nanning, Guangxi 530001, China;

2. Test Center of Soil Fertilizer Station of Guangxi, Nanning, Guangxi 530007, China)

Abstract: Effects of organic acid on absorptive Cu in soils is studied on condition that several organic acids being added into the soils under definite ion intensity and pH control. The result shows the amount of Cu absorption in several kinds of soils increases with the increasing of Cu concentration. But it will not change when Cu concentration get to a definite amount. The absorbing amount of Cu among four types of soils is that, Yellow-brown soil > Latosol > Red soil > Latosolic red soil. Organic acid not only stimulates, but also restrains the absorption of Cu in soil. The effect of different organic acids on absorption of Cu is different. The function on both of stimulating and restraining the absorption of Cu by citric acid are stronger than that by oxalic acid. The function on restraint by oxalic acid is strong, but the function on stimulation is weak. The function of acetic acid is contrary to oxalic acid. Same organic acid has different effect on absorption of Cu in different soils. Three kinds of organic acids used in this test has less affection on stimulating the absorption of Cu in Yellow-brown soil than that in Latosol.

Key words: Organic acids; Cu; Absorption; Soil