农业环境科学学报 2004, 23(2): 304 – 307
Journal of Agro-Environment Science

低分子量有机酸对两种可变电荷土壤吸附铜的影响

徐仁扣，肖双成，李九玉

(中国科学院南京土壤研究所，江苏 南京 210008)

摘　要：采用室内实验方法，研究了 3 种低分子有机酸对两种可变电荷土壤吸附铜的影响。结果表明，有机酸对铜吸附的影响与有机酸的种类和土壤类型有关，柠檬酸和苹果酸能显著增加可变电荷土壤对铜的吸附，而草酸在低浓度下对铜吸附有一定的增加作用，随着草酸加入量的增加其主要表现为对铜吸附的抑制作用。有机酸主要通过与铜形成表面三元络合物来增加铜的吸附量，以这一机制吸附的铜不能为中性盐 $NaNO_3$ 交换而解吸，因此可以降低铜的活动性和生物有效性。

关键词：有机酸；可变电荷土壤；铜吸附；吸附机理
中图分类号：S153.1　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1672 – 2043(2004)02 – 0304 – 04

Effect of Low Molecular Weight Organic Carboxylic Acids on Adsorption of Copper by Variable Charge Soils

XU Ren-kou, XIAO Shuang-cheng, LI Jiu-yu
(Institute of Soil Science, the Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Effect of low molecular weight organic carboxylic acids on adsorption of copper by variable charge soils was investigated using indoor experiment method. The results showed that the effect was related to the kind of organic acids and the type of soils. The adsorption of copper increased significantly with increased citric acid and malic acid, while the adsorption of copper increased with oxalic acid in lower concentration and decreased with oxalic acid in higher concentration. The increased adsorption of copper by organic acids mainly attributed to the formation of soil – organic acid – cation ternary surface complexes. The copper adsorbed in this manner could not be desorbed by $NaNO_3$, which may reduce the mobility of copper in the soil and the availability of copper to plants.

Keywords: organic acid; variable charge soil; adsorption of copper; adsorption mechanism

在我国南方热带、亚热带地区分布有大面积的可变电荷土壤（酸性红黄壤）[1]，由于这类土壤的 CEC 一般较低，而土壤酸度较高，它们对重金属阳离子的吸附能力比恒电荷土壤弱得多[2,3]。因此，重金属离子在这类土壤中的活动性和生物有效性也高于恒电荷土壤。低分子量有机酸在土壤中存在广泛，它们主要来自植物根系的分泌、植物残体的分解和土壤微生物的代谢[4]。有机酸可以通过自身的吸附并改变土壤表面的电荷性质来影响重金属离子的吸附；另一方面，一些有机酸阴离子可与重金属阳离子形成稳定络合物，从而影响重金属离子在固液相间的分布[2]。虽然有机酸对重金属离子吸附的影响已有一些研究报道[3,5~7]，但有关的影响机理还不完全清楚。本文选用 3 种有机羧酸研究了它们对 2 种可变电荷土壤吸附铜的影响。

1　材料与方法

1.1　土壤和有机酸

2 种可变电荷土壤分别采自广东徐闻和江西进贤，为避免土壤有机质对实验的影响，采用 50 ~ 130 cm 的底层土壤，土样经风干磨细过 60 目筛备用。供试土壤的基本性质见表 1。所用柠檬酸、草酸和苹果酸虽均为纯化学试剂，但它们均在土壤中自然存在。

1.2　溶液配制

收稿日期：2003 – 08 – 30
基金项目：中国科学院知识创新工程领域前沿项目(ISSASIP0108，ISSASIP0202)；国家基础规划项目(2002CB410808)
作者简介：徐仁扣(1965—)，男，博士，副研究员，主要从事土壤化学与环境化学方面的研究工作。E – mail: rkxu@issas.ac.cn

表 1　供试土壤的基本性质

Table 1　Basic properties of the experimental soil

土壤	母质	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	玄武岩	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	第四纪红粘土	江西进贤	4.74	10.3	4.4	51.1	高岭石,水云母和少量蛭石

用 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 配制 0.1 mol·L^{-1} 的铜标准溶液,配制 0.01 mmol·L^{-1} 的有机酸溶液,再以这些溶液配制成含不同浓度铜和有机酸的混合溶液,混合溶液中含 0.01 mol·L^{-1} $NaNO_3$ 作支持电解质。用 1∶1 的 HNO_3 和 5 mol·L^{-1} 的 NaOH 将混合溶液调至所需的 pH 值。

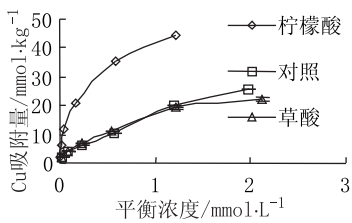
1.3 试验方法

称取 1.000 g 土壤样品于 100 mL 塑料离心管中,加入 25 mL 含有机酸和铜的混合溶液,摇匀振荡 2 h,放置过夜后离心 10 min(3 000 r·min^{-1}),取上层清液分别测定 pH 和溶液中的铜,根据加入的铜和平衡液中的铜计算土壤对铜的吸附量。向吸附试验的残留土壤中加入 0.1 mol·L^{-1} 的 $NaNO_3$,摇匀后振荡 1 h,并按上述同样的步骤测定铜的解吸量,根据吸附试验前后干土和湿土的重量计算残留液的体积以校正解吸量。所有试验处理均重复 2 次,设 1 个不含有机酸的处理作对照。文中结果均为 2 次重复的平均值,图中标出了试验结果的标准差。

2　结果和讨论

2.1 有机酸对铜吸附等温线的影响

图 1 表示柠檬酸和草酸存在下砖红壤对铜的吸附等温线,柠檬酸的存在显著地增加了土壤对铜的吸附量,而且其增加的程度随铜平衡浓度的增加而增大。草酸的存在对铜的吸附几乎不产生影响,说明不同有机酸对可变电荷土壤中铜的吸附行为的影响有很大不同。



砖红壤,pH4.69,有机酸浓度为 1.0 mmol·L^{-1}

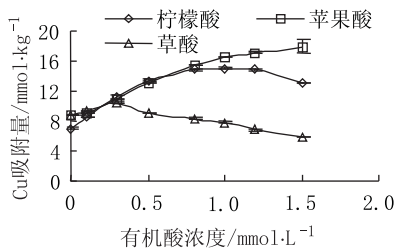
图 1　有机酸对铜吸附等温线的影响

Figure 1　Effects of organic acid on the isothermal curves of copper adsorption

(lateritic soil, pH 4.69, organic acid concentration 1.0 mmol·L^{-1})

2.2 有机酸加入量对铜吸附的影响

图 2 和图 3 表示两种可变电荷土壤对铜吸附量随 3 种有机酸加入量的变化情况。在草酸体系中,两种土壤对铜的吸附量均先随有机酸浓度的增加而增加,然后逐渐减小。红壤对铜的吸附量约在草酸浓度为 0.3 mmol·L^{-1} 时达到最大,当草酸浓度大于 0.5 mmol·L^{-1} 时,它的存在对铜吸附有抑制作用,而且这种作用随草酸浓度的增加而增加。砖红壤中,草酸对铜吸附产生抑制作用的起始浓度约为 1.0 mmol·L^{-1},比红壤中的高,这与土壤的本性有关。柠檬酸和苹果酸在本文所研究的浓度范围内 (0 ~ 1.5 mmol·L^{-1}) 均增加了土壤对铜的吸附量。在柠檬酸体系中,

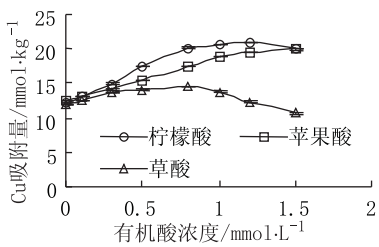


铜的初始浓度为 1.0 mmol·L^{-1},柠檬酸体系的平衡 pH 为 4.53,苹果酸和草酸体系的平衡 pH 为 4.60

图 2　有机酸加入量对红壤吸附铜的影响

Figure 2　Effects of organic acid application rate on the adsorption of red earth

(initial concentration of copper 1.0 mmol·L^{-1}, balanced pH of citric acid system 4.53, balanced pH of malic acid and oxalic acid system 4.60)



铜的初始浓度为 1.0 mmol·L^{-1},pH 为 4.85

图 3　有机酸加入量对砖红壤吸附铜的影响

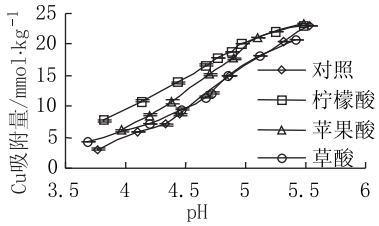
Figure 3　Effects of organic acid application rate on the adsorption of copper in lateritic soil

(initial concentration of copper 1.0 mmol·L^{-1}, pH 4.85)

两种土壤对铜的吸附量均先随柠檬酸浓度的增加而增加,在 1.0 mmol · L^{-1} 时达最大,然后逐渐减小。在苹果酸体系中土壤对铜的吸附量随苹果酸浓度的增加而增加。不同有机酸对铜吸附影响的不同表现主要与有机酸的本性和土壤对有机酸的吸附差别有关。

2.3 不同 pH 时有机酸对铜吸附的影响

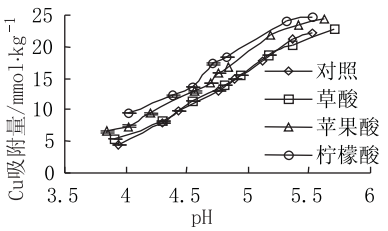
图 4 和图 5 表示 0.5 mmol · L^{-1} 的有机酸在不同 pH 下对 2 种可变电荷土壤吸附铜的影响。在所研究的 pH 范围内, 柠檬酸和苹果酸均增加了铜的吸附量。在红壤中,2 种酸对铜吸附的增加作用随 pH 的增加而减小; 而在砖红壤中, 两种酸对铜吸附的影响随 pH 的变化无明显规律性。草酸仅在低 pH 时使铜的吸附量有一定的增加, 而在较高 pH 时有减小铜吸附的趋势。



初始浓度铜为 1.0 mmol · L^{-1},有机酸为 0.5 mmol · L^{-1}

图 4 有机酸在不同 pH 下对红壤吸附铜的影响

Figure 4 Effects of organic acid on the adsorption of copper in red earth under different pH conditions (initial concentration of copper 1.0 mmol · L^{-1}, initial concentration of organic acid 0.5 mmol · L^{-1})



初始浓度铜为 1.0 mmol · L^{-1},有机酸为 0.5 mmol · L^{-1}

图 5 有机酸在不同 pH 下对砖红壤吸附铜的影响

Figure 5 Effects of organic acid on the adsorption of copper in lateritic soil under different pH conditions (initial concentration of copper 1.0 mmol · L^{-1}, initial concentration of organic acid 0.5 mmol · L^{-1})

2.4 有机酸对铜吸附的影响机制

有机酸主要通过自身的吸附来增加可变电荷土壤对铜的吸附,一方面有机酸的吸附会增加可变电荷土壤表面的负电荷,并减小表面的正电荷量[8]。土壤表面负电荷的增加将增加土壤对铜的静电吸附量;另一方面,吸附在土壤表面的有机酸阴离子可以与铜离子形成表面三元络合物 (即: 土 – 有机酸 – 铜)[9],从而增加土壤对铜的吸附量。在本试验条件下,后者是主要的影响机制, 铜的解吸试验结果证明了这一点 (图 6 所示)。在有机酸存在条件下测定铜的吸附量,然后用 0.1 mol · L^{-1} 的 $NaNO_3$ 解吸吸附的铜, 结果表明,虽然铜的吸附量随柠檬酸浓度的增加而显著增加,但其解吸量几乎保持不变。根据土壤化学原理,静电吸附的离子可以被中性盐交换, 而在柠檬酸体系中, 铜的解吸量不随吸附量的增加而增加, 说明第 1 种机制对铜吸附的影响很小。草酸体系中的结果与柠檬酸体系中的相似。Ali 和 Dzombak 研究了两种芳香羧酸对针铁矿吸附铜的影响,其结果与本文中柠檬酸和苹果酸的结果相似[9]。他们用三元络合物表面模型对试验结果进行拟合, 结果在多数情况下, 试验结果与模型预期结果相吻合,说明表面络合机制在影响铜吸附过程中起重要作用。

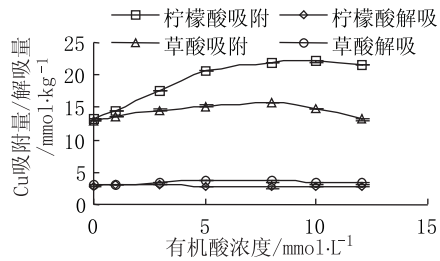


图 6 有机酸加入量对砖红壤中铜吸附和解吸的影响

Figure 6 Effects of organic acid application rate on the adsorption and desorption of copper in lateritic soil

不同有机酸的不同影响与它们本身在土壤中的吸附量及它们所带的活性基团的数量有关。试验结果表明, 砖红壤对 3 种有机酸吸附量的大小顺序为: 柠檬酸> 苹果酸> 草酸,这与 3 种有机酸增加铜吸附量的顺序相一致。在较高浓度下草酸抑制了土壤对铜的吸附, 这是因为随着有机酸加入量的增加, 平衡溶液中有机酸浓度也增加,这部分有机酸与铜形成稳定的络合物,使部分铜离子保留在溶液中。由于土壤对草酸的吸附最弱,因此它对铜吸附的抑制作用最强。同样由于土壤中氧化铁是阴离子吸附的主要载体[10],而红壤的氧化铁的含量比砖红壤低得多(表 1 所示),所以红壤中草酸对铜吸附的抑制作用比砖红壤中的大。

柠檬酸等低分子有机酸通过形成三元络合物来增加可变电荷土壤对铜等重金属离子的吸附量具有一定的实际意义,因为我国南方的可变电荷土壤的酸

度较高,这类土壤中重金属离子的活动性和生物有效性比恒电荷土壤中的高得多。有机酸对重金属吸附的增加作用将在一定程度上降低其在土壤中活动性和生物有效性,减小其对植物的危害。

参考文献:

[1] 熊　毅,李庆逵. 中国土壤[M]. 北京:科学出版社, 1990.

[2] Naidu R, Kookana RS, Sumner ME, Harter RD and Tiller KG. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review[J]. *J Environ Qual*, 1997, 26: 602 – 617.

[3] 李洪军,李　瑛,张桂银,薛宝民,高如泰. 有机酸对潮褐土和红壤吸附 Cu(Ⅱ)的影响及其机制[J]. 土壤与环境,2002, 11: 343 – 347.

[4] Strobel BW. Influence of vegetation on low – molecular – weight carboxylic acids in soil solution – a review[J]. *Geoderma*, 2001, 99: 169 – 198.

[5] Nuidu R and Harter RD. Effect of different organic ligands on cadmium sorption by and extractability from soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1997, 62: 644 – 650.

[6] Harter RD and Naidu R. Role of metal – organic complexation in metal sorption by soils[J]. *Adv Agron*, 1995, 55: 219 – 264.

[7] 杨亚提,张一平. 陪伴离子对土壤胶体吸附 Cu^{2+}和 Pb^{2+}的影响[J]. 土壤学报,2003,40: 218 – 223.

[8] Xu RK, Zhao AZ and Ji GL. Effect of low – molecular – weight organic anions on surface charge of variable charge soils[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 264: 322 – 326.

[9] Ali MA and Dzombak DA. Effect of simple organic acids on sorption of Cu^{2+} and Ca^{2+} on geothite[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 291 – 304.

[10] 于天仁,季国亮,丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京:科学出版社,1996.