

腐殖酸-锌络合物稳定性的研究*

朱燕婉 陆长青

(中国科学院南京土壤研究所)

腐殖酸-金属络合物在土壤形成和植物营养等方面具有重要的作用。六十年代以来,这方面的研究日益增多。锌是植物所需的微量元素之一,在土壤中常以络合态存在。因此,以络合态存在的锌的数量及其稳定性对土壤的供锌能力将有较大的影响。不少研究者虽曾研究了腐殖酸-锌的稳定性^[4,6,7,10],但所测得的稳定常数差异甚大,有的可差几个甚至高达十个数量级。导致这种差异的原因很多,其中之一是各研究者所用的腐殖酸各人不同。一些研究者认为络合物的 $\log K$ 值因供试腐殖酸的腐殖化程度而异,另一些研究者认为 $\log K$ 值因腐殖酸分子大小不同而不同。本工作测定了不同来源的腐殖酸的某些性质及其与锌形成的络合物的稳定性,试图对它们之间的关系作一初步探讨。

一、样品和方法

供试腐殖酸样品共有13个,其中8个为土壤腐殖酸(包括黑土和砖红壤的胡敏酸和富里酸),1个堆肥胡敏酸,2个泥炭胡敏酸和2个风化煤腐殖酸。除河南巩县风化煤富里酸用硫酸-丙酮提取外,其他各腐殖酸样品均用科诺诺娃法^[2]提取,并经电析纯化^[3]。

腐殖酸的总酸度、羧基、酚羟基用 M. Schnitzer 等人的方法^[8]测定。中和当量和代换量用电位滴定法。数均分子量(\overline{Mn})和解离度(α)用冰点渗透压——pNa校正法^[1]。光密度用 Chen 等^[5]的方法。絮凝极限根据科诺诺娃方法^[2]测定。络合物的稳定常数用离子交换平衡法^[7,9]。

二、结 果

(一) 供试腐殖酸的性质

从表1可见,供试腐殖酸的数均分子量因来源不同变动在675—3600之间。同一土壤中分离出的胡敏酸,其分子量大于富里酸。

酸性功能团的含量也因来源不同而各异。总的来看富里酸的总酸度较胡敏酸为高,在8.6—9.9毫克当量/克之间,其中尤以羧基含量显著地高于胡敏酸,在6.4—8.2毫克当量/克间,占总酸度的73—83%,羧基与酚羟基的比值在2.7—5.0之间。胡敏酸的羧基含量仅在1.7—4.8毫克当量/克之间,羧基与酚羟基的比值在0.7—1.8之间。各样品羧基的

* 本工作得到本所土壤生化室文启孝主任的指导,特此致谢。

1) 陆长青等:腐殖酸的数均分子量测定(未刊稿)。

表 1 不同来源腐殖酸的化学性质
Table 1 Chemical properties of humic acid and fulvic acid
separated from soil, compost and weathered coal

样 品 Sample	数 均 分子量 \overline{Mn}	总 酸 度 (meq/g) Total acidity	羧 基 (meq/g) Carboxyl group	酚 羟 基 (meq/g) Phenolic hydroxyl group	解 离 度 (α) Degree of dissociation	代 换 量 (meq/g) CEC	
						pH8.02	pH5.50
胡 敏 酸 Humic acid							
黑 土 1 Black soil 1	1960	6.44	3.25	3.19	0.50	6.82	3.44
黑 土 2 Black soil 2	2550	7.21	4.70	2.51	0.49	6.42	3.58
白浆化棕色森林土白浆层 Albic brown forest soil, albic horizon	944	6.02	2.75	3.27	0.83	4.59	2.58
暗 棕 壤 Dark brown forest soil	890	6.20	2.78	3.41	0.53	5.49	2.79
砖红壤(花岗岩) Laterite (granite)	2200	6.56	3.92	2.63	0.56	5.60	3.10
堆 肥 1 Compost 1	985	4.18	1.69	2.49	0.63	3.49	1.46
泥炭(北京) Peat (Beijing)	2770	8.09	4.36	3.73	0.71	5.90	3.16
泥炭(湛江) Peat (Zhanjiang)	3600	—	—	—	0.48	7.87	5.34
风化煤(新疆) Weathered coal (Xinjiang)	2200	7.46	4.79	2.67	0.70	5.02	2.78
富 里 酸 Fulvic acid							
黑 土 2 Black soil 2	1450	8.73	6.39	2.33	0.63	7.36	5.14
砖红壤(花岗岩) Laterite (granite)	710	8.64	7.21	1.43	0.745	8.00	5.83
砖红壤(玄武岩) Laterite (basalt)	675	9.02	7.07	1.95	0.747	7.80	5.56
风化煤(巩县) Weathered coal (Gong xian)	1290	9.92	8.16	1.76	0.48	10.02	6.99

解离度变动在 0.48—0.83 之间。虽然,同一土壤中分离出的腐殖酸,其胡敏酸的解离度常小于富里酸;但总的来看,不同来源的胡敏酸、富里酸的解离度有一定差异。例如,巩县风化煤富里酸的解离度低达 0.48,与黑土胡敏酸相近,而白浆化棕色森林土白浆层胡敏酸的解离度则高达 0.83,为各样品之冠。

电位滴定结果表明,各种腐殖酸中和等当点为 $\text{pH}8.02 \pm 0.2$ 左右。在中和等当点时,富里酸的代换量在 7.36—10.02 毫克当量/克,胡敏酸为 3.49—7.87 毫克当量/克; $\text{pH}5.50$ 时富里酸代换量为 5.14—6.99 毫克当量/克,胡敏酸代换量为 1.46—5.34 毫克当量/克。13 种供试腐殖酸样品的中和当量,以巩县风化煤富里酸的为最小,堆肥新形成胡敏酸最大。

一般认为腐殖酸的光密度表征腐殖酸的芳构化度^[1,2]。由表 2 可见,土壤胡敏酸的

E_4 、 E_6 值都大于土壤富里酸;其 E_4/E_6 比值均小于富里酸。这和土壤胡敏酸的芳构化度较富里酸大的概念相符合。但是,从表 2 中还可以看到巩县风化煤富里酸的 E_4/E_6 比值(5.46),虽较新疆风化煤胡敏酸略高,但却较某些土壤和堆肥胡敏酸为低。这说明来自不同类别物质的腐殖酸,其性质有较大的不同。絮凝极限的结果也表明了这一点。风化煤腐殖酸极易絮凝,特别是巩县风化煤富里酸,其絮凝极限值最低,仅为 1.2。不同来源泥炭胡敏酸的絮凝极限也极不相同。堆肥和土壤的腐殖酸较不易絮凝,絮凝极限值在 12—80。

表 2 不同腐殖酸的光密度

Table 2 Optical density of humic acid and fulvic acid

样 品 Sample	光 密 度 Optical density		
	E_4	E_6	E_4/E_6
胡 敏 酸 Humic acid			
黑 土 1 Black soil 1	0.57	0.11	5.28
黑 土 2 Black soil 2	0.88	0.23	3.82
白浆化棕色森林土白浆层 Albic brown forest soil, albic horizon	0.41	0.057	7.20
暗 棕 壤 Dark brown forest soil	0.52	0.10	5.05
砖红壤(花岗岩) Laterite (granite)	0.52	0.10	5.18
堆 肥 1 Compost 1	0.22	0.039	5.74
泥 炭 (北京) Peat (Beijing)	0.56	0.11	4.99
泥 炭 (湛江) Peat (Zhanjiang)	1.11	0.22	5.00
风 化 煤 (新疆) Weathered coal (Xinjiang)	1.10	0.24	4.49
富 里 酸 Fulvic acid			
黑 土 2 Black soil 2	0.19	0.023	8.51
砖红壤(花岗岩) Laterite (granite)	0.10	0.009	11.70
砖红壤(玄武岩) Laterite (basalt)	0.071	0.007	10.70
风 化 煤 (巩县) Weathered coal (Gong xian)	1.21	0.22	5.46

(二) 不同腐殖酸-锌络合物的稳定常数

文献中报导的腐殖酸-锌络合物的稳定常数往往差异较大。造成这种差异的原因,固然是由于各研究者应用的样品和方法等不同所致,但也和腐殖酸浓度的计量单位不同有关。表 3 表明,同一种腐殖酸样品以克分子浓度、当量浓度或未解离羧基功能团浓度计算

得的 $\log K$ 值, 除少数样品[如暗棕壤胡敏酸和砖红壤(玄武岩)富里酸]差异不大, 在同一个数量级内, 一般相差可达 1—2 个数量级。以重量浓度(克/升)计算得的 $\log K$ 值, 与上述三种浓度单位计算的差异更大, 少者差 2 个数量级, 多者可达 6 个数量级(黑土 2 胡敏酸)。

表 3 腐殖酸-锌络合物的稳定常数 ($\log K$)

Table 3 Stability constant ($\log K$) of zinc-humic and fulvic acid complexes
(pH = 5.50, $\mu \approx 0.2$, T = 30°C)

样 品 Sample	配 位 数 (个) Co-ordination number (x)	不同浓度单位计算的 $\log K$ log K in terms of concentration of humic substances					
		克/升 g/L.	克分子/升 Grammol/L.	克当量/升 Gram equivalent/L.		未解离羧基功能团 克当量/升 Undissociated carboxyl group Gram equivalent/L.	
				pH 8.02	pH 5.50	pH 8.02	pH 5.50
胡 敏 酸 Humic acid							
黑 土 1 Black soil 1	1.13	1.30	5.01	3.72	4.08	4.06	4.42
黑 土 2 Black soil 2	1.65	1.93	7.57	5.56	5.98	6.04	6.46
白浆化棕色森林土白浆层 Albic brown forest soil, albic horizon	0.84	1.03	3.52	2.99	3.20	3.64	3.85
暗 棕 壤 Dark brown forest soil	1.18	1.49	4.95	4.14	4.49	4.51	4.85
砖红壤(花岗岩) Laterite (granite)	1.11	1.43	5.13	3.92	4.21	4.32	4.61
堆 肥 1 Compost 1	1.27	1.12	4.92	4.23	4.72	4.77	5.27
泥 炭 (北京) Peat (Beijing)	1.29	1.61	6.05	4.49	4.84	5.18	5.53
泥 炭 (湛江) Peat (Zhanjiang)	1.36	1.96	6.81	4.83	5.06	5.22	5.45
风化煤(新疆) Weathered coal (Xinjiang)	1.30	1.29	5.63	4.28	4.61	4.95	5.29
富 里 酸 Fulvic acid							
黑 土 2 Black soil 2	1.29	1.29	5.37	4.04	4.22	4.56	4.73
砖红壤(花岗岩) Laterite (granite)	1.05	1.02	4.00	3.21	3.35	3.83	3.98
砖红壤(玄武岩) Laterite (basalt)	0.99	1.00	3.80	3.09	3.24	3.68	3.83
风化煤(巩县) Weathered coal (Gong xian)	1.68	2.63	7.85	5.99	6.25	6.48	6.74

但是, 即使测定条件和浓度计量单位相同, 不同腐殖酸-锌的 $\log K$ 值也会有显著差异(表 3)。显然, 这完全是由于腐殖酸本身的性质不同所致。从表 3 看出, 腐殖酸浓度以克分子/升表示时, 13 个样品的腐殖酸-锌络合物的稳定常数 $\log K$ 值为 3.52—7.85。除

巩县风化煤富里酸和白浆化棕色森林土白浆层胡敏酸外, 各富里酸-锌的 $\log K$ 值在 3.80—5.37 之间, 胡敏酸-锌的 $\log K$ 值在 4.92—7.57 之间。一般同一土壤中胡敏酸的稳定常数大于富里酸, 不同土类间黑土腐殖酸的 $\log K$ 值似高于砖红壤和暗棕壤。堆肥中新形成的胡敏酸-锌络合物的稳定常数较小, 与暗棕壤的相近; 供试泥炭和风化煤的胡敏酸-锌络合物的稳定常数则介于黑土胡敏酸和富里酸之间。

用离子交换平衡法测得各腐殖酸-锌络合物的配位数 (x) 在 0.84—1.68 间, 与文献报导的 0.81—1.70 值相一致。腐殖酸-锌似为 1:1 和 1:2 型络合物的混合物。

三、讨 论

有机-金属络合物的稳定性与络合剂的特性、金属的性质以及介质条件等有关。在本试验中, 金属离子、介质的 pH 和离子强度等都保持恒定, 因此, 可以认为, 各腐殖酸-锌络合物的稳定性的差异完全是由于各腐殖酸本身的性质不同所致。腐殖酸具有不同类型的电子给予体, 例如羧基、酚羟基、羰基、胺基、硫基等。已有的材料表明, 这些功能团都有可能参与络合作用。不同腐殖酸中参与络合反应的功能团种类、数量和性质上的差异, 应当是导致各腐殖酸-锌络合物的稳定性不同的根本原因。可惜目前我们没有各腐殖酸含氮和含硫功能团的材料。从含氧功能团来看, 相关分析表明(表 4), 稳定常数 $\log K$ 与酚羟基含量无关, 而与未解离的羧基数呈极显著正相关 ($P < 0.001$)。但与未解离羧基加酚羟基数也呈显著相关 ($P \approx 0.01$) 至于总酸性基和羧基数, 虽然从表 4 来看, 似乎它与 $\log K$ 值呈显著相关; 但偏相关分析(表 5)表明, 它们与 $\log K$ 值无关。络合物的稳定常数为何与未解离羧基数相关, 原因还不清楚。一般认为, 络合剂的络合价数越高, 形成

表 4 络合常数 $\log K$ 与腐殖酸性质的相关

Table 4 Relationship between $\log K$ and some properties of humic substances

	样 品 数 No. of samples (n)	相关系数 Correlation coefficient (r)	概 率 Probability (p)
总酸度(个数/分子) Total acidity (group/Mol.)	12	0.6709	<0.02
羧基(个数/分子) Carboxyl group (group/Mol.)	12	0.7586	<0.01
未解离羧基(个数/分子) Undissociated carboxyl group (group/Mol.)	12	0.9005	<0.001
酚羟基(个数/分子) Phenolic hydroxyl group (group/Mol.)	12	0.3999	NS*
pH8.02 代换量 $\times (1-\alpha)$ CEC at pH8.02 $\times (1-\alpha)$ (meq/g)	13	0.7446	<0.01
pH5.50 代换量 $\times (1-\alpha)$ CEC at pH5.50 $\times (1-\alpha)$ (meq/g)	13	0.6876	<0.01
数均分子量 M_n	13	0.6258	<0.05
光 密 度 E_s	13	0.8028	<0.001

* NS——相关不显著 Correlation insignificant.

的环越多,则该络合物越稳定。骤看起来,似乎有理由把未解离的羧基看作是有效络合位,但是,如上所述,已经证明除未解离的羧基外,某些酚羟基等也参与络合反应,而在本工作中,稳定常数 $\log K$ 值与单独的酚羟基数相关不显著。各腐殖酸的未解离羧基数变动在 0.5—10 间,38.5% 的样品未解离羧基数在 2 以下。如果认为这是由于未解离(或解离度小)的羧基对质子的亲和力较强,它与金属离子结合较牢,因而络合物的稳定性主要决定于腐殖酸中这类基团的数量,这同样与 $\log K$ 值和酚羟基含量无关的事实相矛盾。高松等^[9]曾研究了各种腐殖酸铜、铅、镉络合物的稳定性,对他们的结果所作的计算同样表明,络合物的稳定常数同腐殖酸的总酸度和羧基(酸性弱的)有关,而与酚羟基(酸性极微的)无关。

表 5 腐殖酸性质与络合常数 ($\log K$) 间的偏相关分析

Table 5 Partial correlation of stability constant ($\log K$) with some properties of humic substances

相 关 因 子 Variable		样品数 No. of samples (n)	偏相关系数 Partial correlation coefficient (r'')	概 率 Probability (p)
y	x_1			
$\log K$	总酸度个数 No. of active H	羧基数 No. of COOH	yx_1, x_2 -0.1753	NS
			yx_2, x_1 0.5017	NS
$\log K$	羧基数 No. of COOH	未解离羧基数 No. of undis- sociated COOH	yx_1, x_2 -0.2183	NS
			yx_2, x_1 0.7588	<0.01
$\log K$	未解离羧基数 No. of undis- sociated COOH	数均分子量 M _n	yx_1, x_2 0.8501	<0.01
			yx_2, x_1 -0.1799	NS
$\log K$	未解离羧基数 No. of undis- sociated COOH	光 密 度	yx_1, x_2 0.7889	<0.01
		E_4	yx_2, x_1 0.4661	NS

Tan 等^[10]在研究用凝胶过滤法分离出的不同级分的富里酸与锌络合的稳定性时,曾观察到小分子级分的 $\log K$ 值大于大分子级分的 $\log K$ 值。但我们的结果表明,除巩县风化煤富里酸(其数均分子量较小,而 $\log K$ 却较大)外,一般是分子量愈大的腐殖酸,其与锌形成的络合物的稳定性也愈高,二者的相关达到了显著水准(表 4)。但进一步分析表明,腐殖酸的分子量越大,每个分子中的未解离羧基也越多,这里仍然是未解离的羧基数决定着络合物稳定性的高低。巩县风化煤富里酸的分子量虽小,但其未解离羧基数较多,故其 $\log K$ 值较大。

Matsuda 等人^[6]曾指出腐殖酸-锌络合物的 $\log K$ 值与腐殖酸的腐殖化程度有关。高松等^[9]则认为在一定范围内,腐殖化程度越高的腐殖酸, $\log K$ 值越大。我们的结果也表明,腐殖酸的 E_4 值与 $\log K$ 值呈极显著正相关(表 4)。但是,和分子量与 $\log K$ 值的关系一样,偏相关分析表明(表 5),在这里起主要作用的仍然是未解离的羧基数。看来,腐殖化程度、分子大小与金属络合物的稳定性之间的关系,主要决定于这两种性质与分子中未解离羧基数及其它配位基之间的关系。

四、小 结

用离子交换平衡法测定了 13 种腐殖酸-锌络合物的稳定常数 $\log K$:

1. 不同来源腐殖酸-锌的稳定常数各不相同。在测定条件下 (pH5.5、离子强度 \approx 0.2), 腐殖酸浓度以克分子/升计算时, 各腐殖酸-锌的 $\log K$ 值变动在 3.5—7.8 之间。
2. 腐殖酸-锌的 $\log K$ 值与腐殖酸分子中未解离的羧基数呈极显著的正相关。
3. 由于腐殖酸的数均分子量以及芳构化度与分子中未解离羧基数呈显著相关, 因此分子量和芳构化度常与 $\log K$ 呈平行关系。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所主编, 1978: 中国土壤。科学出版社。
- [2] 科诺诺娃, M. M., 1963 (周礼恺译): 土壤有机质。科学出版社。
- [3] 陆长青, 1965: 腐殖物质的某些物理化学性质。土壤学报, 4期, 442—448页。
- [4] 武长 宏, 麻生 末雄., 1975: ニトロフシソ酸金属キレート安定度数について。日本土肥誌: 46(8): 349—354。
- [5] Chen, Y., Senesi, N. and Schnitzer, M., 1977: Information provided on humic substances by E_4/E_6 ratios. Soil Sci. Soc. Amer. J., 41:352—358.
- [6] Matsuda, K. and Ito, S., 1970: Adsorption strength of zinc for soil humus: III. Relationship between stability constants of zinc-humic and -fulvic acid complexes and degree of humification. Soil Sci. and Pl. Nutr., 16:1—10.
- [7] Randhawa, N. S. and Broadbent, F. E., 1965: Soil organic matter-metal complexes: 6. Stability constants of zinc-humic acid complexes at different pH values. Soil Sci., 99:362—366.
- [8] Schnitzer, M. and Khan, S. U., 1972: Humic substance in the environment. Marcel Dekker. Inc., New York.
- [9] Takamatsu, T. and Yoshida, T., 1978: Determination of stability constants of metal-humic acid complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes. Soil Sci., 125: 377—386.
- [10] Tan, K. H., King, L. D. and Morris, H. D., 1971: Complex reactions of zinc with organic matter extracted from Sewage Sludge. Soil Sci. Soc. Amer. J., 35:748—751.

STUDY ON THE STABILITY CONSTANTS OF ZINC-HUMIC ACID COMPLEXES

Zhu Yan-wan and Lu Chang-qing

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

Stability constants of zinc-humic acid complexes separated from soils, compost, peat and weathered coals were determined by ion exchange equilibrium method. Humic substances studied varied markedly in average molecular weight, content of carboxyl and phenolic hydroxyl group, degree of dissociation of carboxyl group and aromaticity. The results showed that the stability constants of Zn-humic acid complexes varied with the different origins of the humic substances, with the highest $\log K$ of 7.85 for a weathered coal and the lowest value of 3.52 for the albic horizon of a albic brown forest soil. The $\log K$ was correlated significantly with the content of undissociated (or weakly dissociated) carboxyl group, but not with the content of total carboxyl group or phenolic hydroxyl group, average molecular weight, or aromaticity of humic substances.