

低分子量有机酸对高岭石中铝释放的影响*

徐仁扣 季国亮 蒋 新

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘 要 选择了几种土壤中可能存在的低分子量脂肪羧酸, 研究了它们对高岭石中铝释放的影响。结果表明, 有机酸可以通过络合作用促进高岭石中铝的释放。几种有机酸对体系中可溶性铝影响的大小顺序为: 草酸 > 柠檬酸 > 丙二酸 > 苹果酸 > 乳酸。草酸、柠檬酸和乳酸对可溶性铝释放的促进作用随体系 pH 的升高而减小, 其中草酸体系中可溶性铝随 pH 的变化幅度最大。在苹果酸体系中, 可溶性铝随 pH 的升高而稍有增加。体系中的可溶性铝随有机酸浓度的增加而增加, 而交换性铝随柠檬酸浓度的增加而减少, 先随苹果酸浓度增加而增加, 然后又逐渐减少。与对照相比, 柠檬酸和草酸使交换性铝的量减小, 苹果酸和乳酸在低 pH 下使交换性铝明显增加, 而苹果酸在较高 pH 下使交换性铝减少。有机酸影响释放出的铝在固液相间的分配比, 苹果酸在低 pH 下使体系中释放出的大部分铝以交换性形态存在, 而在较高 pH 下, 大部分铝以可溶形态存在。在草酸体系中, 释放出铝的大部分都以可溶形态存在。不同有机酸的不同表现与体系中铝的溶解平衡、铝的吸附-解吸平衡、有机酸的吸附-解吸平衡、有机酸的离解平衡和铝与有机酸的络合-离解平衡有关。

关键词 低分子量有机酸, 高岭石, 铝的释放

中图分类号 S153

低分子量有机酸是土壤中广泛存在的, 植物在生长过程中其根系会不断分泌出各种有机酸并释放到土壤中, 植物残体在分解过程中也会产生有机酸^[1~3]。有机酸能与铝形成络合物, 从而影响铝在土壤及环境中的化学行为。

高岭石是热带、亚热带地区酸性土壤中的主要黏土矿物, 虽然它在酸性条件下是较为稳定的矿物, 但研究表明, 它仍可以释放出铝并有可能成为控制土壤中铝的溶解度的矿物^[4~7]。

有机酸可以从各种矿物包括高岭石中溶解出铝及其它阳离子, 从而促进矿物的风化, 这在文献中已有报道^[8,9]。动力学研究结果表明在铝氧化物和铝硅酸盐矿物表面形成单核双齿表面络合物的有机阴离子如草酸根、柠檬酸根和水杨酸根能促进铝的短程(50h内)溶解, 而在矿物表面形成多核表面络合物的有机阴离子对铝的短程溶解有抑制作用^[10]。有机配体对 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的短程溶解的促进作用与该有机配体对溶液中 Al^{3+} 的络合能力的大小呈正相关^[11]。从长程溶解的研究结果看, 有机配体对刚玉溶解的促进作用不明显, 也不影响高岭石的溶解^[12]。

* 国家自然科学基金(49831005)和国家重点基础规划项目(G1999011804-3)资助

收稿日期: 2001-07-23; 收到修改稿日期: 2001-12-29

从矿物中释放的铝有部分成为可溶性铝进入溶液, 还有部分将以交换性铝的形态存在于矿物的表面。有机酸的存在不仅会影响可溶性铝, 也有可能影响矿物表面的交换性铝以及铝在固液相间的分配比例。对后一问题, 目前文献上还很少有报道, 对此还了解甚少。本文选择了几种土壤中可能存在的常见的低分子量的脂肪酸, 研究了它们对高岭石中铝释放(包括可溶性铝和交换性铝)的影响。

1 材料和方法

1.1 材料

选用的有机酸有: 乳酸、苹果酸、丙二酸、柠檬酸和草酸。所用高岭石采自苏州阳山, 用 0.5 mol L^{-1} CaCl_2 制成 Ca 饱和高岭石。具体做法是, 用 0.5 mol L^{-1} CaCl_2 处理高岭石 5 次, 然后用蒸馏水反复洗至检测不出 Cl^- 。将其风干磨细备用。

1.2 有机酸溶液的配制

因为醋酸对铝的络合作用很弱^[9], 所以我们选择 0.01 mol L^{-1} 醋酸/醋酸钠作为缓冲溶液以保持反应前后体系的 pH 基本不变。先配制 0.5 mol L^{-1} 的醋酸/醋酸钠溶液。取 14.5ml 冰醋酸于烧杯中, 用蒸馏水稀释至约 450ml, 再用 NaOH 将 pH 值调至 3.5, 然后将其转入 500ml 容量瓶中并定容。在 100ml 容量瓶中加入 2ml 0.5 mol L^{-1} 的醋酸/醋酸钠溶液, 分别加入上述有机酸并定容。然后用 1:1 HCl 和 5.0 mol L^{-1} NaOH 将溶液 pH 调至所需的值。

1.3 实验方法

称取 0.100g 高岭石于 60ml 塑料瓶中, 称重并记录瓶和高岭石的总重量。加入 25ml 有机酸溶液, 摇匀后在恒温水浴振荡机上振荡 2h, 放置过夜。在整个实验过程中温度控制在 $27(\pm 1)^\circ\text{C}$ 范围内。以 3000 r min^{-1} 的速度离心 10min 后, 将上层清液倒出过滤, 滤液供测定可溶性铝。然后将倒出清液的塑料瓶再次称重, 记录瓶加高岭石和残液的总重量。加入 25ml 1 mol L^{-1} KCl, 摇匀后振荡 1h, 按上述同样方法离心过滤, 滤液供测定交换性铝。设一个不加其他有机酸, 只含缓冲溶液的处理作对照。所有处理均重复一次。从溶解反应前后塑料瓶及内容物的总重量之差可计算出提取交换性铝前的残液量, 并用于计算交换性铝。

1.4 铝的测定

溶液中可溶性铝和交换性铝均用 8-羟基喹啉比色法 (pH 8.3) 测定, 用醋酸丁酯做萃取剂。该方法是根据 Barnes 方法的原理^[13], 结合本实验室的条件对具体操作步骤进行适当改进而成。具体测定步骤如下, 在 50ml 聚乙烯塑料离心管中加入铝标准溶液(铝标准母液用分析纯 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制, 浓度为 0.1 mol L^{-1} 。标准系列的浓度为: 0.25、0.5、1.0、2.0、3.0 ($\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)) 和待测溶液(定容后的浓度不超过 $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), 加入适量蒸馏水使最终体积为 15ml, 加入 1ml 2.5% 8-羟基喹啉溶液(2.5g 8-羟基喹啉溶解在 6.5ml 冰醋酸中, 然后用蒸馏水定溶至 100ml), 加入 3 滴酚红溶液作指示剂, 用滴管滴加 0.5 mol L^{-1} 的氨水, 边滴加边摇动离心管, 直至溶液刚好变红为止。此时溶液 pH 值为 8.3 左右, 加入 1ml pH 为 8.3 的醋酸铵缓冲溶液(浓度为 20%), 以保持反应过程中 pH 不变。加入 5ml 乙酸丁酯, 盖紧管盖, 用手连续剧烈振荡 15s 以使 8-羟基喹啉与铝形成的络合物萃取至酯相。放置至少 30s 让酯相和水相分层, 用微量加液器吸取上层酯相溶液, 用紫外可见分光光度计和石英比色皿在 395nm 下测定吸光度。计算交换性铝时需根据残液体积扣除残存的可溶性铝的量。文中所有结果均为两次重复的平均值, 并在插图中标出了两次结果的变异范围。

结果和讨论

1.1 不同有机酸对铝释放量的影响

图1示在pH 4.0时几种有机酸对高岭石释放铝的影响。因为反应前高岭石表面为钙饱和,所以反应后,无论是可溶性铝还是交换性铝均是从高岭石中释放出的。有机酸对

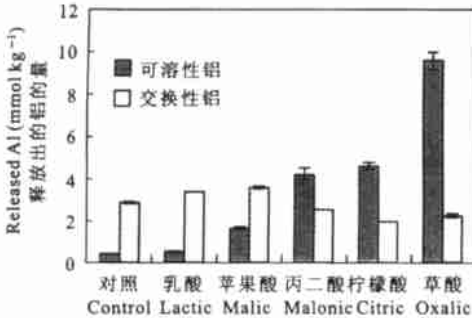


图1 几种有机酸对高岭石释放铝的影响 (pH 4.0, 有机酸浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

Fig 1 Effect of organic acids on Al release from kaolinite at pH 4.0 (The concentration of organic acids is $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

铝的释放主要有两方面的作用:一是通过质子的作用,即有机酸电离释放的质子,通过酸溶解作用增加溶液中的可溶性铝;或者质子与高岭石表面的钙发生交换而被表面吸附,吸附的质子很容易与矿物中的铝发生反应形成交换性铝。另一个作用是通过有机酸根对铝的络合反应来增加铝的释放量。由于醋酸对铝的络合能力很弱,因此图中对照的结果可以看成主要是由于质子的作用。可以看出,与络合作用相比通过质子的作用释放的可溶性铝的量是比较低的。从图中可以看出有机酸促进可溶性铝释放的能力

的大小顺序为:草酸>柠檬酸>丙二酸>苹果酸>乳酸。这一结果与表1中所列的有机酸的 $\log K_{\text{稳}}$ 的总趋势相一致,说明随着有机酸对铝络合能力的增强,其对可溶性铝的影响明显增加。但表1中有几种有机酸释放可溶性铝的能力与 $\log K_{\text{稳}}$ 的排列顺序有所不同。

表1 有机酸的一级离解常数和对铝的络合稳定常数

Table 1 Dissociation constants of organic acids and stability constants of some Al-organic acid complexes

有机酸	分子式	$\log K_{\text{稳}}^{[14]}$	离解常数 ^[15]
Organic acid	Formula	$\log K_s$	K_a
醋酸	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	1.6	1.8×10^{-5}
乳酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	2.41	1.4×10^{-4}
苹果酸	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	5.4	6.91×10^{-4}
丙二酸	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	5.3	1.48×10^{-3}
柠檬酸	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	7.98	7.4×10^{-4}
草酸	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	6.16	5.9×10^{-2}

草酸的 $\log K_{\text{稳}}$ 低于柠檬酸,但它释放的可溶性铝比柠檬酸高得多。丙二酸的 $\log K_{\text{稳}}$ 与苹果酸的相近,但前者释放的可溶性铝明显高于后者。造成这一现象的原因可能主要与有机酸的离解常数 K_a 的大小有关, K_a 大的有机酸在相同 pH 下离解度高。草酸的 K_a 大于柠檬酸的,因此,在相同浓度和相同 pH 的溶液中,草酸根阴离子在总酸中所占比例要高于柠檬酸根在总酸中所占的比例,有机酸是通过其酸根阴离子与铝形成络合物。这样, K_a 大的有机酸,相同浓度下其有机配体的浓度高,对铝溶解的促进作用就大。

有机酸不仅影响可溶性铝,而且也对交换性铝及铝在固液相间的分配产生深刻的影响

响。从图1中对照的结果还可以看出通过质子作用释放的交换性铝大于可溶性铝。与对照相比, 络合能力较弱的有机酸如乳酸和苹果酸增加了交换性铝的量, 而另外三种络合能力较强的有机酸使高岭石表面交换性铝的量减小。所以在络合能力较弱的有机酸存在的体系中, 高岭石释放出的大部分铝以可交换形态存在于其表面的交换位上。而在络合能力较强的有机酸存在的体系中, 大部分铝以可溶形态存在于溶液中。

pH的影响

不同有机酸在不同pH下对铝的释放的影响有所不同。图2显示有机酸在不同pH下对可溶性铝释放的影响。除苹果酸外, 在其它有机酸存在下, 可溶性铝均随体系pH的升高而降低。其中草酸存在下可溶性铝随pH的变化最为显著。苹果酸存在下, 可溶性铝随体系pH的升高而稍有增加。如上所述, 有机酸可以通过释放质子和络合作用两种机理影响矿物中铝的释放。就后者而言, 有机酸对铝的溶解可以有两种机制。一是有机酸可以在矿物表面与铝形成表面络合物^[5], 然后铝的有机络合物离开表面进入溶液, 这一过程直接增加了铝的溶解度。二是有机酸与铝离子在溶液中形成络合物, 从而破坏铝在固液相间的溶解平衡, 促进矿物中铝的进一步溶解, 或矿物表面交换位上的铝向溶液中释放。pH对矿物中铝的溶解可以分为两个方面。一方面随着pH的降低, 使可溶性铝和交换性铝的量增加(图2和图3中对照的结果)。另一方面, 随着pH的降低有机酸的离解度降低, 这将不利于有机酸与铝之间的络合反应, 图2中不同有机酸的不同表现是上述两方面共同作用的结果。正如前面提到的那样, 草酸的离解常数大, 在pH 3.5时其一级离解已基本完成, 因此, pH升高主要影响铝从固相的释放, 而对草酸的一级离解几乎无影响。柠檬酸的离解常数比草酸的小, 根据表1中的 K_a 计算, pH 3.5时柠檬酸的一级离解度约为70%, pH 4.0时增加到88%。所以, 随着pH的升高, 柠檬酸对铝的络合作用增加, 但通过酸溶作用释放的可溶性铝和氢铝交换释放的交换性铝均减小。其总结果是随着pH的增加, 可溶性铝的量减小, 但减小的幅度比草酸体系小得多。从图2也可以看出, 在有机酸对高岭石中铝的溶解的影响中, 有机酸的络合作用的影响是主要的。

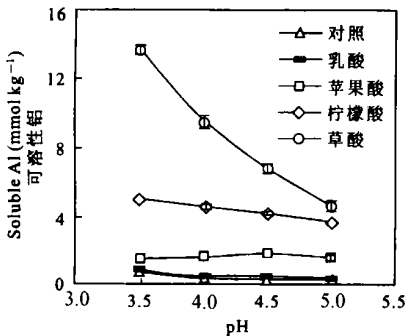


图2 pH对可溶性铝的影响
(有机酸浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

Fig 2 Effect of pH on soluble Al (The concentration of organic acids is $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

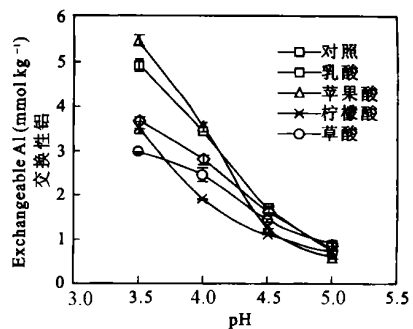


图3 pH对交换性铝的影响
(有机酸浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

Fig 3 Effect of pH on exchangeable Al (The concentration of organic acids is $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

不同 pH 下有机酸对交换性铝的影响如图 3 所示。所有体系中交换性铝的量均随 pH 的增加而减小, 其变幅比图 2 所示的可溶性铝大得多。在 pH 3.5 和 pH 4.0 时, 苹果酸和乳酸体系的交换性铝量高于对照体系, 而柠檬酸和草酸体系中的交换性铝量低于对照体系, 这说明当有机酸对铝的络合作用较弱时 ($\log K_{\text{稳}}$ 小或离解度低), 它们的存在有利于吸附-解吸平衡向吸附方向移动。铝吸附量增加的原因可能是由于有机酸在矿物表面的吸附使表面的负电荷增加, 而且这种作用在低 pH 下更明显, 因为高岭石是带可变电荷的矿物, 其可变正电荷的量随 pH 的降低而增加^[16]。草酸和柠檬酸对铝的络合作用比较强, 它们的存在使得吸附-解吸平衡向解吸方向移动。而且柠檬酸的这种作用是随着 pH 的增加而增加, 而草酸则相反, 这同样与这两种有机酸的 $K_{\text{稳}}$ 和 K_a 有关。随着 pH 的增加, 不同体系间交换性铝量的差别减小。苹果酸在 pH 4.5~ pH 5.0 之间使体系交换性铝的量低于对照者, 这是由于苹果酸的离解度随 pH 的升高而增加, 它对铝的络合作用增加。

比较同一体系中可溶性铝和交换性铝的量可以看出有机酸在不同 pH 下对释放出的铝在固液相间分配的影响, 如图 4 所示。在低 pH 的苹果酸体系中 (pH 3.5 和 pH 4.0), 大部分铝以交换性形态存在于高岭石表面的交换位上, 而在较高 pH (pH 4.5 和 pH 5.0) 下, 大部分铝以可溶形态存在于溶液中。在草酸体系中, 在所研究的 pH 范围内, 从高岭石中释放出的铝大部分都以可溶形态存在于溶液中, 交换性铝只占很小的比例。

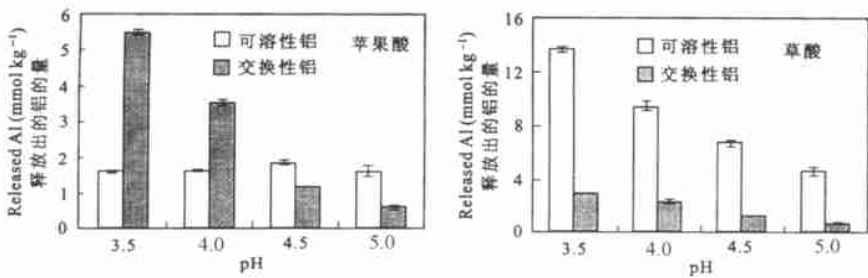


图 4 pH 对铝在固液相间分配的影响(有机酸浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

Fig. 4 Effect of pH on the distribution of Al between solid and solution (The concentration of organic acids is $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

3. 有机酸浓度的影响

有机酸浓度对高岭石中铝释放的影响示于图 5。无论是在柠檬酸体系还是苹果酸体系中, 可溶性铝的量均随着有机酸浓度的增加而增加。这是因为随着有机酸的浓度的增加, 配位体浓度增加, 铝与有机酸之间的络合-离解反应向生成铝有机络合物的方向移动, 进而促进固相铝或交换位上的铝进一步向溶液中释放。

两种有机酸对交换性铝的影响情况有所不同, 在柠檬酸体系中交换性铝随着有机酸浓度的增加而减小。但在苹果酸体系中, 交换性铝先随有机酸浓度增加而增加, 然后又随有机酸浓度增加而逐渐减小, 而且在整个研究的浓度范围内, 苹果酸体系中交换性铝的量均高于对照者。

不同有机酸对铝释放的不同影响与体系中的各种化学平衡有关。这些平衡包括铝的溶解平衡、铝的吸附-解吸平衡、有机酸的吸附-解吸平衡、有机酸的离解平衡和铝与有机酸的络合-离解平衡。以柠檬酸和苹果酸为例,虽然两种酸均可以通过自身的吸附来影响铝的吸附,但柠檬酸对铝的络合作用强,它通过溶液中的络合作用使吸附-解吸平衡向解吸方向移动,最后的总结果是使可溶性铝增加,交换性铝减小,而且这种作用是随着柠檬酸浓度的增加而增加。苹果酸与铝的络合物的稳定常数比柠檬酸的小,因此,在苹果酸体系中,虽然它也通过络合作用使铝的溶解平衡向溶解方向移动,但这种作用比柠檬酸弱得多。另外,它也可通过自身的吸附作用使得铝的吸附-解吸平衡向吸附方向移动。最后总的结果是,在低pH的苹果酸体系中,可溶性铝和交换性铝均高于对照体系中,而且对交换性铝的增加作用是随着pH的降低而增加。

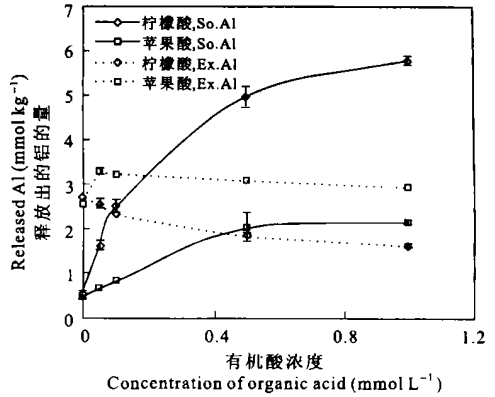


图5 有机酸浓度对铝释放的影响(pH 4.0)
(图中 So. Al 和 Ex. Al 分别代表
可溶性铝和交换性铝)

Fig. 5 Effect of the concentration of organic acids on aluminum release from kaolinite at pH 4.0 (So. Al is soluble Al and Ex. Al is exchangeable Al)

参 考 文 献

1. Stevenson F J. Organic acids in soil. *Soil Biochem.*, 1967, 1: 119~ 146
2. Fox T R, Camerford N B. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the south eastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1139~ 1144
3. Bolan N S, Naidu R, Mahimairaja S, Baskaran S. Influence of low-molecular-weight organic acids on the solubilization of phosphates. *Bio. Fertil. Soils*, 1994, 18: 311~ 319
4. May H M, Kinniburgh D G, Helmke P A, Jackson M L. Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: kaolinite and smectites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, 50: 1667~ 1677
5. Wieland E, Stumm W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 3339~ 3355
6. Ritchie G S P. Role of dissolution and precipitation of minerals in controlling soluble aluminum in acidic soils. *Advances in Agronomy*, 1994, 53: 47~ 84
7. Lindsay W L, Walthall P M. The solubility of aluminum in soils. In: Sposito G. ed. *The Environmental Chemistry of Aluminum* (Second edition). CRC Press, Inc., 1996. 333~ 463
8. Tan K H. Degradation of soil minerals by organic acids. In: Huang P M, Schnitzer M. eds. *Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes*. Soil Science Society of American, Madison, WI. 1986. 1~ 28
9. Vance G F, Stevenson F J, Skora F J. Environmental chemistry of aluminum-organic complexes. In: Sposito G. ed. *The Environmental Chemistry of Aluminum* (Second edition). CRC Press, Inc., 1996. 170~ 176
10. Stumm W, Wieland E. Dissolution of oxide and silicate minerals: rates depend on surface speciation. In: Stumm W. Ed. *Aquatic Chemical Kinetics*. Wiley, New York, 1990. 367~ 400
11. Furrer G, Stumm W. The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of δ - Al_2O_3 and BeO. *Geochim. Cosmochim.*

Acta, 1986, 50: 1847~ 1860

12. Carroll-Webb S A, Walther J V. A surface complex reaction model for the pH dependence of corundum and kaolinite dissolution rates. *Geochim Cosmochim. Acta*, 1988, 52: 2609~ 2623
13. Bamers R B The determination of specific forms of aluminum in natural water. *Chemical Geology*, 1975, 15: 177~ 191
14. Fox T R, Cornford N B, McFee W W. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1763~ 1767
15. 华中师范学院, 东北师范大学, 陕西师范大学编. 分析化学. 北京: 高等教育出版社, 1981. 616~ 618
16. Schroth B K, Sposito G. Surface charge properties of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45: 85~ 91

EFFECT OF LOW-MOLECULAR-WEIGHT ORGANIC ACIDS ON ALUMINUM RELEASE FROM KAOLINITE

Xu Ren-kou Ji Guo-liang Jiang Xin

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

Summary

Five kinds of low-molecular-weight organic acids were chosen for investigating the effect of organic acids on Al release from kaolinite. The results showed that organic acids could accelerate the release of Al from kaolinite due to formation of Al-organic acid complexes. Organic acids increased the soluble Al in the order oxalic acid > citric acid > malonic acid > malic acid > lactic acid. The ability of releasing soluble Al of oxalic acid, citric acid and lactic acid decreased with the increase of pH, and the effect of pH on the release of soluble Al in oxalic acid system was the most remarkable, whereas the soluble Al increased with pH in malic acid system. The enhanced release of soluble Al by organic acids increased with the increase in concentration of the organic acids. The amount of exchangeable Al in the systems of malic acid and lactic acid at lower pH (pH 3.5 and pH 4.0) was larger while that at higher pH (pH 4.5 and pH 5.0) was smaller than that in the control system. Citric acid decreased the exchangeable Al in the pH range of 3.5 to 5.0, and oxalic acid did in the range of 3.5 to 4.5. In the citric acid system at pH 4.0, exchangeable Al decreased with the increase in the concentration of citric acid. Whereas the exchangeable Al increased with the increase in the concentration of the organic acid at first and then decreased gradually in malic acid system at the same pH. Organic acids can also influence the distribution of Al released from kaolinite between kaolinite surface and solution. In the malic acid system, most of Al existed as exchangeable Al on kaolinite surface at lower pH, while most of Al existed as soluble Al in solution at higher pH. In oxalic acid system, most of Al existed as soluble Al in solution and the proportion of exchangeable Al to total Al released was small in the range of studied pH. The different effects of organic acids on Al release were caused by chemical equilibria in these systems, including dissolution equilibrium of kaolinite, adsorption and desorption of Al, adsorption and desorption of organic acids, dissociation equilibria of organic acids and complexation equilibrium between Al and organic acids.

Key words low-molecular-weight organic acid, kaolinite, Al release