低分子量有机酸对可变电荷土壤中铝吸附的影响*

徐仁扣　季国亮
(中国科学院南京土壤研究所, 南京　210008)

EFFECT OF LOW-MOLECULAR-WEIGHT ORGANIC ACIDS ON ADSORPTION OF ALUMINUM BY VARIABLE CHARGE SOILS

Xu Renkou　Ji Guoliang
(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing　210008, China*)

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

铝毒是酸性土壤上植物生长不良的主要限制因素, 铝的生物毒性与铝离子的化学形态有密切的关系[1, 2], 而铝的化学形态又受包括低分子量有机酸在内的多种因素的影响[3, 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, 植物在生长过程中其根系会不断分泌出各种有机酸, 植物残体分解过程中和土壤微生物代谢过程中均会产生有机酸[5, 6]。一些有机酸阴离子可以被可变电荷土壤吸附, 并影响土壤的某些表面化学性质; 另一方面某些有机酸阴离子能够与铝形成稳定的络合物从而改变铝离子在溶液中的存在形态, 这两方面的原因都有可能对可变电荷土壤中铝的吸附产生影响。

关于铝在土壤和粘土矿物上的吸附问题, 人们已经进行了比较广泛的研究[7~10]。铝离子可以静电力吸附在土壤表面的交换位上, 也可被土壤强烈吸持或固定。土壤对各种形态铝离子吸附能力的大小顺序是: $Al(OH)_2^+ > AlOH^{2+} > Al^{3+}$ [10], 因此在各种形态铝离子共存的情况下, 土壤将优先吸附羟基铝离子。共存于体系中的阴阳离子会对铝的吸附产生影响。Gibson 等的结果表明, 硫酸根增加了铝的吸附量而氟离子减少了铝的吸附量[7]。铝还可以 Al-F 络合物的形式为土壤所吸附[8]。然而到目前为止, 文献上很少有关于低分子量有机酸对土壤, 特别是对可变电荷土壤中铝吸附影响的报道。本文研究了七种低分子量有机酸对可变电荷土壤中铝吸附的影响。

1　材料和方法

1.1　土壤和有机酸

分别采自广东徐闻、云南昆明和广州的三种可变电荷土壤的底层土壤用于本研究中。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。

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	云南昆明	5.40	0.69	7.2	211	高岭石, 三水铝石和赤铁矿
砖红壤	广东徐闻	5.44	0.60	7.0	156	高岭石, 三水铝石和赤铁矿
赤红壤	广州石牌	5.40	2.31	4.2	56.5	高岭石, 少量水云母和蛭石

* 国家自然科学基金项目(40271062, 49831005) 和中国科学院知识创新工程领域前沿项目(ISSASIP0108) 资助
作者简介: 徐仁扣(1965~), 男, 江苏东台人, 博士, 副研究员, 主要从事土壤电化学方面的研究工作
收稿日期: 2002-07-22; 收到修改稿日期: 2002-09-23

所选用的有机酸为柠檬酸、丙二酸、苹果酸、乳酸、酒石酸、水杨酸和草酸, 因为这些酸是土壤中自然存在的。所用酸均为纯化学试剂。

1 2　溶液配制

用 $AlCl_3$ $6H_2O$ 配制 0.01 mol L^{-1} 的 Al 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有机酸和 1.0 mmol L^{-1} Al 的混合溶液, 混合溶液中含 0.01 mol L^{-1} 醋酸/醋酸钠用以缓冲体系 pH。用 1 1 的 HCl 和 5 mol L^{-1} 的 NaOH 将混合溶液 pH 调至所需值。

1 3　实验方法

称取 0.5 g 土壤样品于 100 ml 塑料离心管中, 将离心管和土样一起称重并将总重量记为 W_1(g)。向离心管中加入 25 ml 有机酸和铝的混合溶液, 摇匀后在恒温水浴振荡机上振荡 2 h(25　1　), 放置过夜后离心 10 min(3 000 r min^{-1}), 然后将上清液过滤, 滤液留待测定铝并计算铝的吸附量。将倒出上清液的离心管连同土样和残留溶液一起再次称重并将总重量记为 W_2(g)。再向离心管中加入 25 ml 1.0 mol L^{-1} 的 KCl 溶液用以解吸吸附的 Al, 将溶液和土样混合均匀后在恒温水浴振荡机上振荡 1 h(25　1　), 离心 10 min(3 000 r min^{-1}) 后过滤, 滤液供测铝并计算铝的解吸量。溶液中的铝用 8-羟基喹啉比色法 (pH 8.3) 测定, 用醋酸丁酯做萃取剂[11]。测定前用1 1 HCl 将滤液酸化至 pH1.0 并放置 1 h。根据加入的总铝和吸附平衡液中铝的差值来计算铝的吸附量。铝的解吸量按以下公式计算:

$$Al_{des}(mmol\ kg^{-1}) = \{[Al]_{KCl}\ (25+W_2-W_1) - [Al]_{ad}\ (W_2-W_1)\}/0.5-Al_{ex}$$

$[Al]_{KCl}$ 和 $[Al]_{ad}$ 分别为解吸平衡液和吸附平衡液中铝的浓度 (mmol L^{-1}), Al_{ex} 是土壤交换性铝的量(mmol kg^{-1})。

文中所有结果均为两次重复的平均值, 并在图中标出了测定结果的标准差。由于两次重复的结果很接近, 所以图中的多数误差线为图标所隐盖。

2　结果和讨论

2 1　有机酸浓度对铝吸附和解吸的影响

选择苹果酸和柠檬酸来研究有机酸浓度对铝吸附和解吸的影响(pH 4.3), 结果如图 1 所示。Al 的吸附量先随有机酸浓度的增加而增加, 然后逐渐减小。这说明有机酸在低浓度下可以增加土壤对铝的吸附量, 而在高浓度下则减小铝的吸附量。在此条件下, 有机酸主要通过两种相反的机制来影响铝的吸附, 一是低有机酸浓度下土壤对有机酸阴离子的吸附并使土壤表面的负电荷增加和正电荷减少, 从而增加铝的吸附量; 另一机制是高有机酸浓度下, 溶液中的有机酸通过与铝形成有机铝络合物来减小铝的吸附量。虽然在高有机酸浓度下, 有机酸同样通过自身的吸附来改变土壤的表面电荷, 但本文结果说明在此条件下第二种机制在影响铝吸附中起主导作用。比较图 1 中两种酸的结果, 由于柠檬酸与铝形成的络合物稳定常数(7.98) 大于苹果酸的(5.4), 所以前者对铝吸附的阻碍作用明显大于后者。图 1 中铝的解吸结果表明, 在苹果酸体系中铝的解吸量随有机酸浓度的增加而增加, 而在柠檬酸体系中, 铝的解吸量先随有机酸浓度增加而增加, 然后逐渐减小。由于解吸液不含有机酸, 所以铝解吸的结果反映了有机酸对吸附性铝形态的影响。结果说明有机酸的存在使 Al^{3+} 在吸附性铝中所占比例增加, 而羟基铝所占比例减小。因为 Al^{3+} 比羟基铝易于为 KCl 所取代。尽管在高有机酸浓度下, 由于柠檬酸体系中铝的吸附量明显减小导致解吸量减小, 但铝的解吸率仍高于对照者。

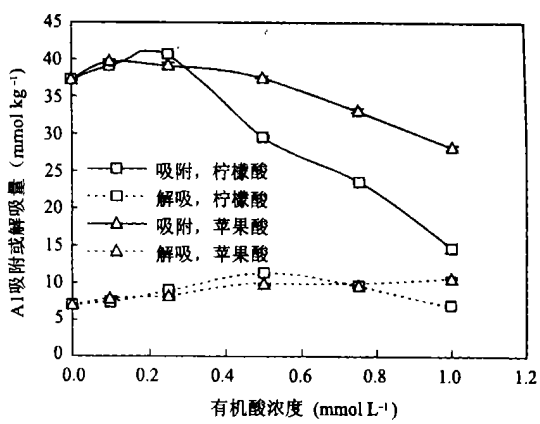

图 1　有机酸浓度对铝吸附和解吸的影响(pH 4.3)

2 2　不同有机酸对铝吸附影响的比较

图 2 是四种有机酸在低浓度(0.25 mmol L^{-1}) 和不同 pH 下对铝吸附的影响的结果, 在所有体系中铝的吸附量均随 pH 的增加而显著增加。这是因为随 pH 的增加, 铝的水解作用增强, 羟基铝量增加, 土壤对羟基铝比对 Al^{3+} 具有更强的亲和力, 导致土壤对铝吸附量增加。另一方面, 随 pH 增加可变电荷土壤表面负电荷增加, 对阳离子的吸附作用也增加。四种有机酸对铝吸附的影响有不同的表现, 乳酸与铝形成的络合物的稳定常数很小(2.41), 它在整个研究的 pH

范围内对铝吸附的影响均很小。丙二酸在 pH 4.0~5.0之间使铝的吸附量有所减小。柠檬酸和苹果酸在约pH 4.5以下使铝的吸附量增加,而且这种增加作用随pH 的减小而增强。而在较高 pH 下两种酸有减小铝吸附的趋势,但影响不明显。

表2比较了7种有机酸对铝吸附的影响,在 pH 3.9和有机酸浓度为0.25 mmol L^{-1}情况下,除柠檬酸和苹果酸外,酒石酸也明显增加了土壤对铝的吸附量。草酸与丙二酸相似,对铝吸附的影响很小,水杨酸基本无影响。在 pH 5.0和有机酸浓度为0.5 mmol L^{-1}的情况下,几种有机酸均不同程度的减小了土壤对铝的吸附,其影响的大小顺序为:柠檬酸 > 丙二酸> 水杨酸> 草酸> 苹果酸> 酒石酸> 乳酸。

上述结果表明有机酸仅在低 pH 和低浓度下增加可变电荷土壤对铝的吸附量,而且只有那些既带有羧基又带羟基并能与铝形成稳定络合物的脂肪族有机酸才对铝吸附有明显的增加作用。仅带羧基的有机酸对铝吸附的增加作用不大,芳香族有机酸对铝吸附无增加作用。有机酸主要通过增加土壤表面负电荷或减小表面正电荷来增加铝的吸附量,实验结果表明,有机酸的存在增加了表面负电荷的量并减小了表面正电荷的量,而且柠檬酸和苹果酸对电荷的影响明显大于草酸(数据未列出),与它们对铝吸附影响的结果一致。高 pH 下有机酸主要通过与溶液中铝形成络合物来抑制土壤对铝的吸附,因为在此条件下有机酸对铝吸附影响的大小顺序与这些有机酸与铝形成络合物稳定常数的大小顺序基本一致。络合物稳定常数的大小顺序为:水杨酸> 柠檬酸> 草酸> 酒石酸> 苹果酸 丙二酸> 乳酸,仅水杨酸和丙二酸的 $K_{稳}$ 与它们对铝吸附的影响顺序不一致。

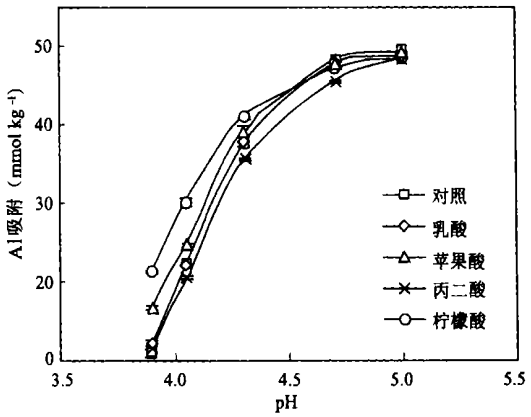

图 2 不同 pH 下有机酸对铝吸附的影响

表 2 不同有机酸对铝吸附的影响(mmol kg^{-1})

	对照	乳酸	苹果酸	酒石酸	草酸	水杨酸	丙二酸	柠檬酸
pH 3.9[1)]	11.07	12.07	16.96	18.13	11.95	10.97	11.81	21.26
pH 5.0[2)]	49.25	48.85	47.33	47.92	45.69	44.56	43.93	38.57

1) 有机酸浓度 0.25 mmol L^{-1}; 2) 有机酸浓度0.5 mmol L^{-1}

2.3 有机酸对不同土壤中铝吸附影响结果的比较

上述结果均是用采自广东徐闻的砖红壤获得的,为了验证低 pH 下有机酸对铝吸附的影响是否具有普遍性,我们又用另外两种可变电荷土壤进行了研究,并把三种土壤的结果进行了比较(表3所示)。结果表明四种有机酸对三种土壤铝吸附的影响趋势完全一致,即柠檬酸和苹果酸明显增加了土壤对铝的吸附量,并且柠檬酸对铝吸附的增加作用大于苹果酸。丙二酸和乳酸对三种土壤铝吸附的增加作用很小。

表 3 有机酸对三种土壤中铝吸附的影响(mmol kg^{-1})

有机酸	徐闻砖红壤	昆明砖红壤	广州赤红壤
对照	11.07	10.82	5.96
乳酸	12.07	10.30	6.40
丙二酸	11.81	11.51	7.10
苹果酸	16.96	15.52	9.34
柠檬酸	21.26	20.04	12.83

3 结 论

有机酸对可变电荷土壤中铝吸附的影响主要决定于pH、有机酸种类及其浓度。在低 pH 和低有机酸浓度下,柠檬酸、苹果酸和酒石酸明显增加了铝的吸附,而乳酸、丙二酸、草酸和水杨酸对铝吸附的影响很小。在较高 pH 或较高有机酸浓度下,有机酸均抑制土壤对铝的吸附。有机酸对铝吸附的增加作用主要通过有机酸在土壤表面的吸附使表面负电荷增加和正电荷减少来实现的,而对铝吸附的抑制作用则是通过形成有机铝络合物使更多的铝保留在土壤溶液中。

参 考 文 献

[1] Alva A K, Edwards D G, Asher C J, *et al*. Relationship between

root length of soybean and calculated activities of aluminum monomers in solution. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986, 50: 959~ 962

[2] Cameron R S, Ritchie G S P, Robson A D. Relative toxicities of inorganic aluminum complexes to barley. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986, 50: 1 231~ 1 236

[3] Hue N V, Craddock G R, Adams F. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986, 50: 28~ 34

[4] Jones D L, Prabowo A M, Kochian L V. Aluminium-organic acid interactions in acid soils. 2. Influence of solid phase sorption on organic acid-Al complexation and Al rhizotoxicity. Plant and Soil, 1996, 182: 229~ 237

[5] Strobel B W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution-a review. Geoderma, 2001, 99: 169~ 198

[6] Jones D L. Organic acids in the rhizosphere-a critical review. Plant and Soil, 1998, 205: 25~ 44

[7] Gibson J A E, Willett I R, Bond W J. The effects of sulphate and fluoride on the sorption of aluminum by an oxisol. J. Soil Sci., 1992, 43: 429~ 439

[8] Anderson M A, Zelazny L W, Bertsch P M. Fluoro-aluminum complexes on model and soil exchangers. Soil Sci. Soc. Am. J., 1991, 55: 71~ 75

[9] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞等编著. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996. 226~ 251. Yu T R, Ji G L, Ding C P. eds. Electrochemistry of Variable Charge Soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1996. 226~ 251

[10] Bloom P R, McBride M B, Chadbourne B. Adsorption of aluminum by a smectite: I. Surface hydrolysis during $Ca^{2+}-Al^{3+}$ exchange. Soil Sci. Soc. Am. J., 1977, 41: 1 068~ 1 072

[11] 徐仁扣, 季国亮, 蒋新. 低分子量有机酸对高岭石中铝释放的影响. 土壤学报, 2002, 39(3): 334~ 340. Xu R K, Ji G L, Jiang X. Effect of low-molecular-weight organic acids on aluminum release from kaolinite (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2002, 39(3): 334~ 340

污染环境风险评价与修复　现状、成就与问题 战略研讨会即将召开

为进一步推动我国环境科技工作者在污染环境风险评价与修复技术领域的学术交流、合作研究与发展, 国家自然科学基金委员会地球科学部和中国科学院资源与环境科学局拟于 2004 年 3 月 24~ 26 日在海南省海口市联合主办 污染环境风险评价与修复　现状、成就与问题 战略研讨会, 由中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心和国家科技部 973- 2002CB410800 项目办公室联合承办。

会议主题包括: 污染物的环境监测, 污染物生物有效性及其毒理, 污染环境风险评价方法、指标与标准, 污染/ 退化环境修复理论与技术等。会议将以 20 余位特邀专家的学术报告为主、其它研究报告和墙报为辅的方式进行交流。

有关会议的其它详情访问中国科学院南京土壤研究所网站 http: //www. issas. ac. cn 或与会议筹备组直接联系。联系地址 : 210008　中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心; 联系人: 宋静、骆永明; 联系电话: 025-86881130(宋静), 86881101(骆永明); 传真: 025-86881128; E-mail: jingsong@ issas. ac. cn 或 ymluo@ issas. ac. cn。联系地址 : 100085　国家自然科学基金委员会地球科学部; 联系人: 宋长青(E-mail: songcq@ nsfc. gov. cn), 郭进义(E-mail: guojy@ nsfc. gov. cn)。联系地址 : 100864　中国科学院资源与环境科学局; 联系人: 芮海凤(电话: 010- 68597540)。

973-2002CB410800 项目 办公室