

低分子量有机酸对可变电荷土壤铝活化动力学的影响^{*}

李九玉^{1,3} 徐仁扣^{1†} 龙伦明²

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

(2 南京林业大学森林资源与环境学院, 南京 210037)

(3 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要 从动力学角度研究了几种低分子量有机酸对 2 种酸性土壤中铝的活化和活化铝在土壤固/液相之间分配的影响。结果表明:对于络合能力弱的醋酸和乳酸,主要通过质子作用活化铝,且活化作用明显小于盐酸。而络合能力较强的苹果酸、草酸和柠檬酸,主要通过络合作用促进铝的释放,且这种作用随有机酸根阴离子络合能力的增强而增加。在氧化铁含量较高的砖红壤中,苹果酸、草酸和柠檬酸通过专性吸附增加土壤表面负电荷,从而增加土壤交换态铝;但在氧化铁含量较低的红壤中,草酸和柠檬酸主要通过形成可溶性铝络合物降低交换态铝。活化铝在土壤固/液相间的分配主要决定于溶液中有机阴离子与土壤固相面对铝离子的竞争。醋酸和乳酸活化的铝主要以交换态铝存在;而草酸和柠檬酸活化的铝主要以有机酸-铝络合物存在于溶液中,特别是在氧化铁低红壤中,这将促进铝在土壤-水体中的迁移。

关键词 低分子量有机酸;可溶性铝;交换态铝;固/液相分配

中图分类号 S153 **文献标识码** A

低分子量有机酸在土壤中广泛存在,它们主要来源于动植物残体的分解、微生物的代谢、植物根系的分泌和施入土壤中的有机物的转化^[1-3]。土壤中有机酸的产生直接与土壤微生物的数量和活性相联系,并与土壤类型、根圈环境等密切相关,因此它们一直处于动态变化中。低分子量有机酸分子量小(分子量小于 330),溶解度大,含有一个或多个官能团,活性较高,在许多根际过程中起着重要作用,如养分的获取、金属毒性的解除、矿物风化、根际氧化-还原状态的改变和金属的淋溶等^[4-8],因此有机酸在生态环境中的作用是近年来研究的热点。

我国南方分布着大面积的酸性可变电荷土壤,土壤酸化和铝毒是影响该类土壤生产力的主要限制因子。有机酸与铝络合被认为是植物重要的耐铝机制^[9-10],但有机酸的存在也会不同程度地促进铝的活化^[11-16]。作者用平衡实验详细研究了低分子量有机酸对可变电荷土壤中可溶性铝、交换态

铝、活化的铝及其在固液相分配的影响^[11-16],但这些研究均是在醋酸铵的缓冲溶液中进行。虽然醋酸的络合能力较多元羧酸弱,但较高浓度下对铝的络合作用仍不能忽略。此前的研究也没有涉及有机酸对可溶性铝和交换态铝动态变化的同时影响。本文在没有醋酸铵缓冲溶液的体系中比较了不同有机酸对两种可变电荷土壤可溶性铝和交换态铝动态变化的影响,并探讨了铝的活化机制,研究结果可为全面了解低分子量有机酸对可变电荷土壤中铝的化学行为的影响提供依据。

1 材料与方法

1.1 土壤

分别采自广东徐闻县的砖红壤(中国土壤系统分类:铁铝土)和江西进贤县的红壤(中国土壤系统分类:富铁土)的有机质含量低的底层土壤用于本研究,以减少土壤本身有机质的干扰,采样深

^{*} 国家自然科学基金项目(40901110,40971135)资助

[†] 通讯作者, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

作者简介:李九玉(1979—),女,助理研究员,主要从事土壤酸化和铝化学的研究。E-mail: jyli@issas.ac.cn

收稿日期:2011-03-26;收到修改稿日期:2011-06-15

度分别为:80 ~ 130 cm 和 80 ~ 150 cm。供试土壤的基本性质列于表 1。本文采用钾饱和样品,具体制备方法如下:将风干、磨细并过 60 目筛的原土,以水:土为 5:1 的质量比用 1.0 mol L⁻¹

的 KCl 浸提 5 d,平衡溶液每天换一次,然后用蒸馏水将土壤悬液洗至用 0.1 mol L⁻¹的 AgNO₃ 检测不到 Cl⁻为止,在红外灯下烘干、磨细后再次过 60 目筛^[12]。

表 1 供试土壤的基本性质
Table 1 Basic properties of soils studied

土壤 Soil	采样点 Location	pH (H ₂ O)	CEC (cmol kg ⁻¹)	游离铁 Free Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	有机质 OM (g kg ⁻¹)	主要黏土矿物 Major clay minerals
砖红壤 Latosol	广东徐闻 Xuwen, Guangdong	5.61	7.15	156.4	7.0	高岭石 ^① 、三水铝石 ^② 和赤铁矿 ^③
红壤 Red soil	江西进贤 Jinxian, Jiangxi	4.80	8.91	51.1	4.4	高岭石 ^① 、水云母 ^④ 和少量蛭石 ^⑤

①Kaolinite; ②Gibbsite; ③Hematite; ④Hydrous mica; ⑤Vermiculite

1.2 低分子量有机酸

选用土壤中普遍存在的低分子量有机酸,如醋酸、乳酸、苹果酸、草酸和柠檬酸,均为分析纯;有机酸的一些性质列于表 2。同时选择分析纯盐酸作对比研究。

1.3 实验方法

称取 0.500 g 钾质土壤于一系列的 100 ml 塑料瓶中,称重并记录瓶和土壤的总质量(W₁)。加入 25 ml 1 mmol L⁻¹的有机酸溶液或盐酸溶液。加入 1 滴甲苯以抑制微生物对有机酸的分解,摇匀后在恒温水浴往返式振荡机上振荡,在整个实验过程中温度控制在 25(±1)℃ 范围内。不定期破坏性取样,以 4 000 r min⁻¹的速度离心 3 min 后,将上层清液倒出过滤,滤液供测定可溶性铝的浓度。然后将倒出清液的塑料瓶再次称重,记录瓶加土壤和残液的总质量(W₂)。迅速

加入 25 ml 1.0 mol L⁻¹的 KCl 溶液,摇匀后按上述速度振荡 1 h 以提取土壤交换态铝。按上述同样的方法离心过滤,滤液供测定交换态铝。所有处理均重复 2 次。从反应前后塑料瓶及内容物的总质量之差可计算出提取交换态铝前的残液量,并用于计算交换态铝(Al_{ex})。交换态铝的计算公式如下:

$$Al_{ex}(\text{mmol kg}^{-1}) = \{ [Al]_{KCl} \times (25 + W_2 - W_1) - [Al]_{eq} \times (W_2 - W_1) \} \times 2$$

其中,[Al]_{eq}为加入有机酸后平衡溶液中铝浓度,[Al]_{KCl}为 KCl 提取液中铝浓度。

溶液中可溶性铝和交换态铝均用 8-羟基喹啉比色法(pH 8.3)测定,测定波长为 395 nm^[18]。pH 用 231 C 型复合 pH 电极测定(江苏电分析仪器厂),pH 计为 Orion720A 型(Orion Research Inc, Boston, MA)。

表 2 低分子量有机酸的一级酸解离常数以及与铝形成络合物的络合稳定常数^[17]

Table 2 First dissociation constants of low-molecular-weight organic acids and stability constants of their Al-organic complexes

有机酸 Organic acid	分子式 Formula	解离常数 Dissociation constant pKa ₁	络合稳定常数 Complexation stability constant logKs
醋酸 Acetic acid	CH ₃ COOH	4.76	1.51
乳酸 Lactic acid	CH ₃ CH(OH)COOH	3.86	2.41
苹果酸 Malic acid	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	3.46	5.40
草酸 Oxalic acid	HOOC ² COOH	1.25	6.16
柠檬酸 Citric acid	HOOCCH ₂ C(OH)(COOH)CH ₂ COOH	3.13	7.98

2 结果与讨论

2.1 有机酸对可溶性铝释放动力学的影响

低分子量有机酸对钾质红壤和钾质砖红壤中可溶性铝释放动力学的影响如图 1 所示。随着时间的延长,铝的释放量增加,但铝的释放速度则显著降低,大部分铝在最初的 1 h 内释放出来,特别在草酸体系中。草酸、柠檬酸和苹果酸对钾质红壤和钾质砖红壤中铝释放的促进作用明显大于盐酸,而乳酸和醋酸对铝释放的促进作用则低于盐酸,特别在砖红壤中。

有机酸可以通过酸溶作用和络合作用共同促进铝的释放,其中酸溶作用主要是 H^+ 与土壤表面交换位上的铝离子交换,促进交换态铝释放进入溶液,这是反应初铝释放的重要来源^[14]; H^+ 也可以在土壤矿物表面发生质子化,促进矿物态铝直接释放进入溶液;此外 H^+ 浓度增加可提高溶液中 Al^{3+} 的溶解度,促进铝的溶解^[19-20]。络合溶解作用主要是有机阴离子与溶液中铝形成可溶性络合物,降低溶液中 Al^{3+} 的活度,促进铝的溶解^[14]。酸溶作用和络合作用分别受有机酸的酸解离常数 (pK_a) 和有机酸-铝络合物的络合稳定常数 ($\log K_s$) 的影响,因此各种有机酸对铝释放的促进作用不同。不同有机酸对钾质砖红壤和钾质红壤中铝释放过程促进作用的大小顺序基本一致:柠檬酸 > 草酸 > 苹果酸 > 乳酸 > 醋酸,这与有机酸-铝络合物的络合稳定常数的大小顺序一致,表明有机酸对铝的络合能力越强,对铝溶解的促进作用越大。虽然柠檬酸-铝的络合稳定常数大于草酸-铝的络合稳定常数,但在整个实验过程中草酸对钾质红壤中铝释放的促进作用均大于柠檬酸,在反应最初的 3 h 内它们对砖红壤中铝释放的促进作用也有相似的趋势(图 1),这主要与两种有机酸的解离常数有关。在相同 pH 下, pK_a 愈大,酸的离解度愈小。1 mmol L⁻¹ 的草酸和柠檬酸的 pH 分别为 3.08 和 3.28,草酸的 pK_{a1} 为 1.25,实验最初阶段其一级离解基本完成;柠檬酸的 pK_{a1} 为 3.13,大部分柠檬酸分子未解离,而络合能力强的有机酸主要是通过有机阴离子与铝络合促进铝的释放,所以出现了柠檬酸对铝释放的促进作用低于草酸的现象。随着实验过程中质子的不断消耗,pH 的增加使柠檬酸不断离解,因此柠檬酸体系中铝释放速度在中后期仍然较快,而草酸在 5 h 后基本没有铝的释放。

同样地,由于乳酸和醋酸与铝的 $\log K_s$ 分别为 1.51 和 2.41,对铝的络合能力较弱,它们主要通过酸溶作用促进铝的释放,但乳酸和醋酸的解离常数分别为 3.86 和 4.76,为较弱的有机酸,因此对钾质红壤和钾质砖红壤中铝释放的促进作用明显低于盐酸。

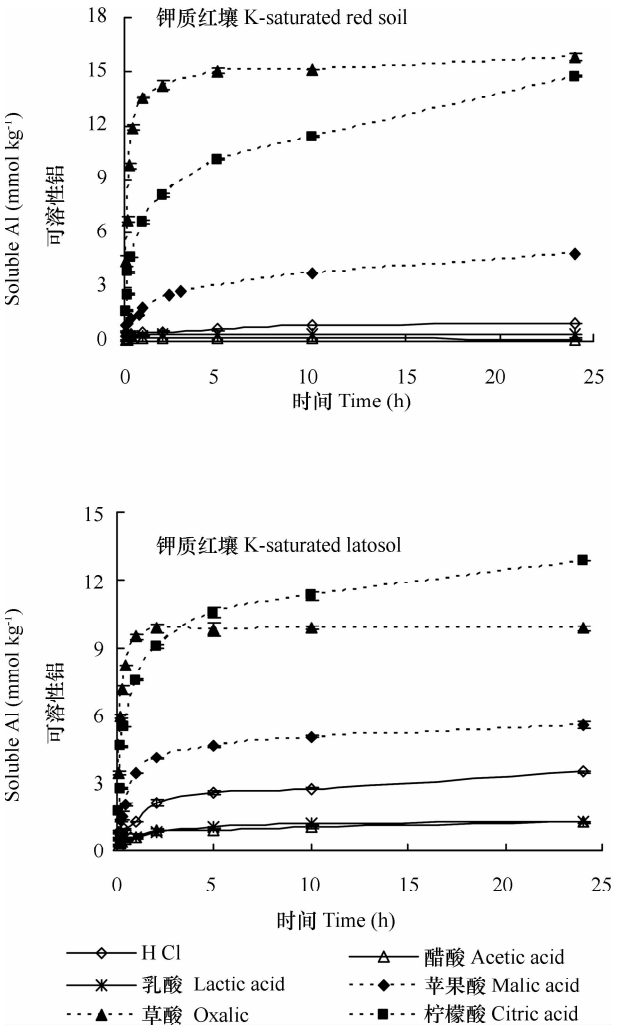


图 1 低分子量有机酸对钾质红壤和钾质砖红壤中可溶性铝释放动力学的影响

Fig. 1 Effect of low-molecular-weight organic acids on dynamics of the release of soluble Al in potassium-saturated red soil and latosol

2.2 有机酸对交换态铝产生动力学的影响

图 2 和图 3 显示了低分子量有机酸对钾质红壤和钾质砖红壤中交换态铝产生动力学的影响。与可溶性铝相比,交换态铝的产生更为迅速,在 3 min 之内钾质红壤和钾质砖红壤均产生了大量的交换态铝(图 2a 和图 3a)。而且在 3 min 到 1 h 间,随着时间的延长,除草酸外,其余处理交换态铝的量均

继续增加,特别在钾质红壤中。但在草酸体系中,钾质红壤在 1 h 内和钾质砖红壤中在 0.25 h 到 1 h 之间交换态铝的量均出现了降低的趋势。在 1 h 至 24 h 间,钾质红壤中交换态铝的量仍有明显的增加,而钾质砖红壤中除柠檬酸外,其余处理增加很少。

不同处理对交换态铝的影响各异。在钾质红壤中,乳酸和醋酸体系土壤交换态铝一直低于盐酸处理;草酸和柠檬酸体系中只在最初的几分钟内交换态铝的量高于盐酸处理,其他时间段均低于盐酸体系;苹果酸体系土壤交换态铝在最初的 1 h 内高于盐酸处理,随后二者交换态铝的数量基本相当。24 h 反应结束时,不同处理交换态铝量的大小顺序为:盐酸 $\cong$ 苹果酸>柠檬酸>乳酸>草酸>醋酸。而在钾质砖红壤中,乳酸和醋酸体系土壤交换态铝的量一直低于盐酸处理,与钾质红壤体系中相同;但苹果酸、草酸和柠檬酸体系中交换态铝高于盐酸处理;24 h 时反应结束时,不同处理交换态铝量的大小顺序为:柠檬酸>草酸 $\cong$ 苹果酸>盐酸>乳酸>醋酸。

低分子量有机酸同样可以通过质子和有机酸根离子两个因子影响土壤交换态铝的形成。质子通过以下两个机制来增加土壤的交换态铝:(1)质子与土壤交换位上的阳离子发生离子交换反应,形成交换性氢,但交换性氢不稳定,它很快通过氢-铝转换转化为交换态铝^[21]; (2)各种铝化合物被 H⁺ 活化,形态发生变化,其中包括以胶膜态存在或以非交换态存在的羟基铝或聚合态铝,这些铝在 H⁺ 作用下转变为可溶态铝,再通过离子交换转化为交换态铝。由于离子交换反应以及氢铝转化反应会很快发生^[22],因此两种土壤在最初的几分钟内就出现大量的交换态铝。乳酸和醋酸对铝的络合能力很弱,它们对土壤交换态铝产生的促进作用与盐酸相似,主要通过质子起作用。乳酸和醋酸为弱酸,且 pKa 较大,它们离解产生的 H⁺ 小于盐酸体系,这是它们对交换态铝产生的促进作用小于盐酸的主要原因。

络合能力较强的苹果酸、草酸、柠檬酸不但可以通过质子的作用增加土壤的交换态铝,还可以通过它们的阴离子在可变电荷土壤表面发生专性吸附而增加可变电荷土壤的表面负电荷、降低土壤表面正电荷,从而增加可变电荷土壤的交换态铝^[13,16,23]。另一方面,低分子量有机酸与铝形成可溶性铝络合物,降低溶液中 Al³⁺ 的活度,又可增加

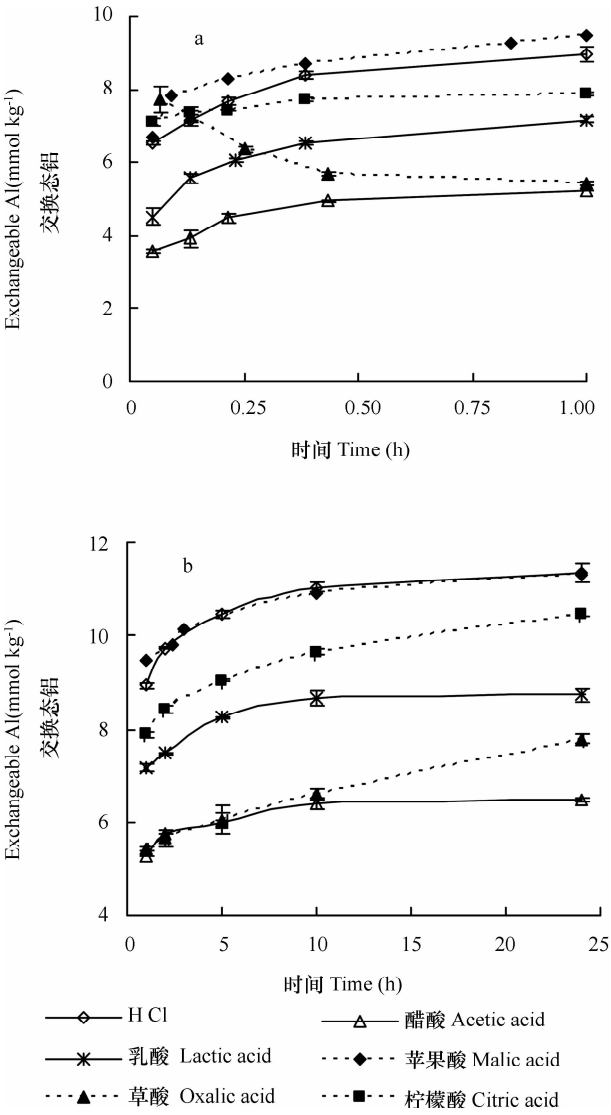


图2 低分子量有机酸对钾质红壤交换态铝产生动力学的影响(a. 0~1 h; b. 1~24 h)

Fig. 2 Effect of low-molecular-weight organic acids on dynamics of the production of exchangeable Al in potassium-saturated red soil(a. 0~1 h; b. 1~24 h)

交换态铝的释放,降低土壤交换态铝。由于氧化铁是可变电荷土壤吸附有机酸的主要载体^[22],氧化铁含量的高低影响有机酸在土壤固液相之间的分配,并最终决定有机酸影响土壤交换态铝的方向和程度。钾质砖红壤由于含有较高的氧化铁,苹果酸、草酸、柠檬酸通过专性吸附增加土壤中交换态铝是主要机制,导致这三种有机酸体系中土壤交换态铝的量明显高于盐酸体系,且交换态铝的增量与这三种有机酸增加土壤净负电荷和降低动电电位的顺序基本一致^[24]。相反,钾质红壤氧化铁含量较低,绝大部分加入的有机酸保留在土壤溶液中,它们与

铝形成可溶性铝络合物,促进交换态铝的释放,因此与盐酸相比,草酸和柠檬酸降低了钾质红壤中交换态铝的量。而且由于有机酸主要通过有机酸根离子与铝络合,草酸较高的解离度,使得其在 1 h 内显著降低了钾质红壤的交换态铝,甚至在 0.25 h 到 1 h 之间还降低了钾质砖红壤交换态铝的量。苹果酸的质子促进作用和络合抑制作用在钾质红壤中基本相当,两个相反的过程相互抵消,其交换态铝的数量基本与盐酸体系的相同。

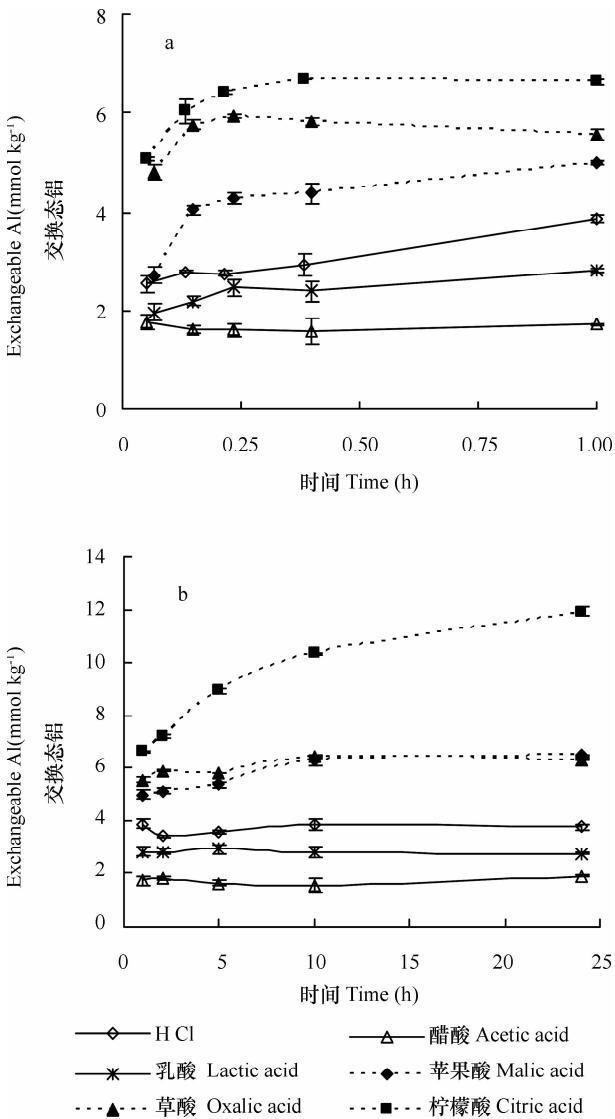


图 3 低分子量有机酸对钾质砖红壤交换态铝产生动力学的影响 (a. 0 ~ 1 h; b. 1 ~ 24 h)

Fig. 3 Effect of low-molecular-weight organic acids on dynamics of the production of exchangeable Al in potassium-saturated latosol(a. 0 ~ 1 h; b. 1 ~ 24 h)

当有外源酸加入时,土壤发生酸化,土壤溶液中的 H^+ 与土壤表面阳离子交换位上的交换性盐基

阳离子发生交换,形成交换性 H^+ ,交换性 H^+ 不稳定,它很快与黏土矿物中的铝发生 H^+/Al^{3+} 转化反应,形成交换态铝。土壤中 H^+/Al^{3+} 转化反应速度是相当快的^[22],这是图 2 和图 3 中交换态铝能很快产生的主要原因。土壤交换态铝随外源酸加入量的增加而增加,但当土壤表面的阳离子交换位被 Al^{3+} 和 H^+ 所饱和时,土壤达到极端酸化状态,土壤交换态铝将不再随外源酸的进一步增加而增加。氧化铁含量较高的砖红壤对有机酸阴离子有很强的专性吸附能力,该吸附反应导致土壤表面负电荷明显增加^[23],土壤表面的阳离子交换位数量增加,这是柠檬酸、草酸和苹果酸体系中砖红壤交换态铝显著高于盐酸体系的主要原因^[13]。

2.3 有机酸对活化的铝在固液相分配的影响

从上述分析可以发现,低分子量有机酸对铝的活化及活化铝在土壤溶液和土壤表面交换位之间分配的影响主要通过有机阴离子与铝在溶液中的络合作用和有机阴离子在土壤表面吸附作用。对于络合能力较弱的有机酸,如醋酸和乳酸,它们对铝溶解的影响很小,主要通过其吸附增加土壤表面负电荷,从而增加交换态铝,因此醋酸和乳酸体系中活化的铝在固液相之间的分配与盐酸体系中的相似,两种土壤中可溶性铝与交换态铝的比值均小于 1,特别在钾质红壤中几乎接近于零(图 4)。由于苹果酸、草酸和柠檬酸的络合能力强,保留在溶液相的有机阴离子与铝形成可溶性铝络合物,促进更多活化铝分配在溶液相中,因此苹果酸、草酸和柠檬酸体系中可溶性铝和交换态铝的比值明显高于盐酸、醋酸和乳酸体系中的。由于草酸具有较高的酸离解常数和与铝的络合稳定常数,该体系中土壤可溶性铝与交换态铝的比值最高,其次为柠檬酸体系。

土壤表面负电荷对活化铝在土壤固液相之间的分配起重要作用,红壤的 CEC 较砖红壤高,活化的铝更多地以交换态铝存在,因此除草酸体系外,钾质红壤与有机酸反应后可溶性铝与交换态铝的比值低于钾质砖红壤(图 4)。钾质红壤与草酸反应后可溶态铝与交换态铝比值较高的原因是红壤氧化铁含量低于砖红壤,前者对草酸的吸附能力小于后者,使更多的草酸保留在溶液中,促进交换态铝的释放;而砖红壤由于氧化铁含量高,对草酸的吸附作用较红壤强,草酸对交换态铝释放的促进作用小于红壤中的。

有机阴离子与铝离子形成络合物后,铝离子的抗水解能力增强,而且由于铝-有机酸络合物所带的

正电荷减少,在土壤中的移动性也大大增加^[25]。因此,土壤溶液中铝主要以有机铝络合物的形式在土层中移动。铝和铁的有机络合物在土壤剖面中迁移和淀积被认为是灰化土淋溶层形成的主要机制^[26-27]。本研究表明络合能力强的有机酸,如草酸和柠檬酸等,不但促进铝的活化,而且还促进活化的铝向溶液释放,特别在氧化铁含量低的红壤中,这将促进铝在土壤-水体中的迁移,增加铝在生态环境中的风险。

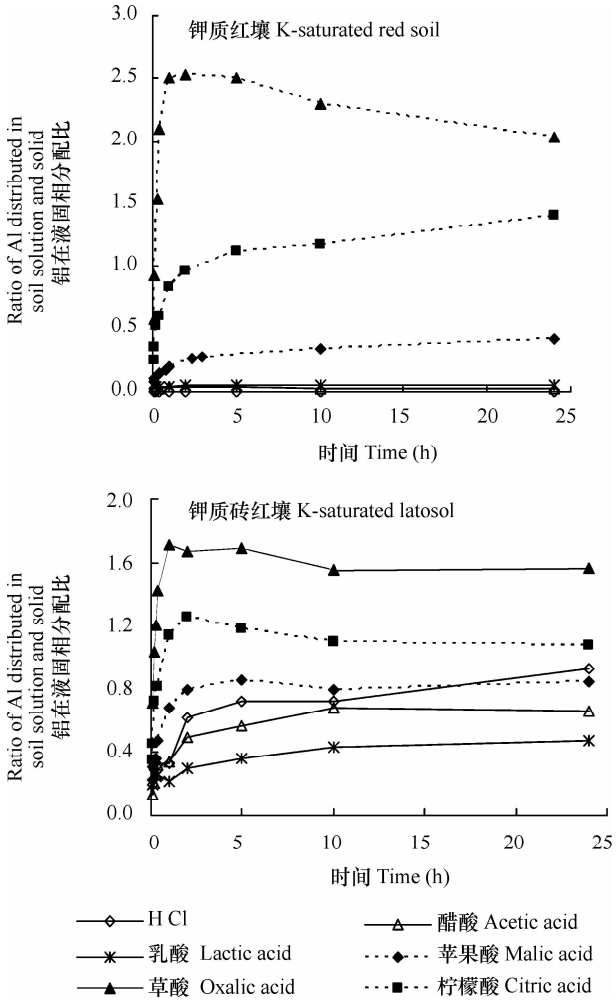


图4 低分子量有机酸对活化的铝在钾质红壤和钾质砖红壤中固液相分配比的影响

Fig. 4 Effect of low-molecular-weight organic acids on the distribution of mobilized Al in soil solution and on soil surface exchangeable sites in potassium-saturated red soil and latosol

3 结 论

低分子量有机酸对可变电荷土壤中铝的活化和活化铝在固液相分配的影响主要决定于有机酸

和土壤的性质。酸解离常数和与铝形成络合物的稳定常数是有机酸影响铝活化及活化铝在固液间分配的主要性质参数;土壤 CEC 和游离氧化铁含量是制约有机酸影响铝活化和活化铝分布的土壤参数。低分子量有机酸通过酸溶作用和络合作用促进可溶性铝的释放和交换态铝的产生。络合能力弱的有机酸,如醋酸和乳酸,主要通过质子作用促进交换态铝产生,由于它们的解离度较小,因此对铝的活化作用明显小于盐酸。络合能力较强的有机酸,如苹果酸、草酸和柠檬酸,则主要通过络合作用促进铝的释放,且这种作用随有机酸根阴离子对铝络合能力的增强而增加。有机酸根阴离子对土壤交换态铝的影响还决定于土壤氧化铁的含量。苹果酸、草酸和柠檬酸在氧化铁含量较高的砖红壤表面发生专性吸附,增加土壤表面的阳离子交换位,从而增加交换态铝;但在氧化铁含量较低的红壤中,草酸和柠檬酸与铝形成可溶性络合物降低了交换态铝。有机酸活化的铝在土壤固/液相之间的分配主要由于溶液中有有机阴离子与土壤表面负电荷位竞争铝离子的结果。醋酸和乳酸活化的铝主要分布在土壤阳离子交换位上;而草酸和柠檬酸活化的铝主要以有机酸-铝络合物分配在溶液中,特别在氧化铁含量低的红壤中。这将促进铝在土壤-水体中的迁移,增加铝在生态环境中的风险,值得关注。

参 考 文 献

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

[2] Shen A L, Li X, Kanamori T, et al. Low-molecular-weight organic acids in two Japanese soils incubated with plant residues under different moisture conditions; I. Aliphatic acids. Pedosphere, 1997, 7(1):79—86

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

[4] Boyle J R, Voigt G K, Sawhney B L. Chemical weathering of biotite by organic acids. Soil Science, 1974, 117(1):42—45

[5] Han X G, Jordan C F. Mobilization of phosphorus by naturally occurring organic acids in Oxisols and Ultisols. Pedosphere, 1995, 5(4):289—303

[6] Feng K, Lu H M, Sheng H J, et al. Effect of organic ligands on biological availability of inorganic phosphorus in soils. Pedosphere, 2004, 14(1):85—92

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

- [8] Jones D L, Dennis P G, Owen A G, et al. Organic acid behavior in soils- misconceptions and knowledge gaps. *Plant and Soil*, 2003, 248:31—41
- [9] Ma J F, Hiradate S, Matsumoto H. High aluminum resistance in buckwheat. II. Oxalic acid detoxifier aluminum internally. *Plant Physiol*, 1998, 117:753—759
- [10] Suhayda C G, Hau G A. Organic acids reduce aluminum toxicity in maize root membranes. *Physiol Plantarum*, 1986, 68: 189—195
- [11] 李九玉, 徐仁扣. 不同 pH 下低分子量有机酸对黄壤中铝的活化的影响. *环境化学*, 2005, 24(3):275—278. Li J Y, Xu R K. Effect of low- molecular-weight organic acids on the mobilization of Al in yellow soil (In Chinese). *Environmental Chemistry*. 2005, 24(3):275—278
- [12] Li J Y, Xu R K, Ji G L. Dissolution of aluminum in variably charged soils as affected by low-molecular-weight organic acids. *Pedosphere*, 2005, 15(4):484—490
- [13] Li J Y, Xu R K, Xiao S C, et al. Effect of low-molecular-weight organic anions on exchangeable aluminum capacity of variable charge soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284(2):393—399
- [14] Li J Y, Xu R K, Tiwari D, et al. Mechanism of aluminum release from variable charge soils induced by low-molecular-weight organic acids: kinetics study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70:2 755—2 764
- [15] Li J Y, Xu R K, Tiwari D, et al. Effect of low-molecular-weight organic acids on the distribution of mobilized Al between soil solution and solid phase. *Applied Geochemistry*, 2006, 21: 1 750—1 759
- [16] Li J Y, Xu R K. Adsorption of phthalic acid and salicylic acid and their effect on exchangeable Al capacity of variable charge soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 306: 3—10
- [17] 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—350. Xu R K, Ji G L, Jiang X. Effect of low- molecular-weight organic acids on the aluminum release from kaolinite (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(3):334—350
- [18] 李九玉, 徐仁扣, 季国亮. 用 8-羟基喹啉(pH8.3)分光光度法测定酸性土壤中的可溶性铝. *土壤*, 2004, 36(3):307—309. Li J Y, Xu R K, Ji G L. Determination of soluble Al in acid soil solution using spectrophotometry with 8-hydroxyquinoline at pH8.3 (In Chinese). *Soils*, 2004, 36(3):307—309
- [19] 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, 52:2 609—2 623
- [20] Drever J I, Stillings L L. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, 120:167—181
- [21] Coleman N T, Craig D. The spontaneous alteration of hydrogen clay. *Soil Sci*, 1961, 91:14—18
- [22] Yu T R. Chemistry of variable charge soils. New York: Oxford University Press, 1997
- [23] Xu R K, Zhao A N, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 264:322—326
- [24] Xu R K, Li C B, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on electrokinetic properties of variable charge soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277: 243—247
- [25] Satoh F, Shuma T, Olajima H. A toposequence of fine-textured soils in the hilly area of the northernmost part of Hokkaido. III. Importance of chelating low molecular organic acids in the migration process of aluminum and iron. *Soil Sci Plant Nutr*, 1990, 36(2):251—260
- [26] 郭景恒, 张晓山, 汤鸿霄. 酸沉降对地表生态系统的影响. I. 土壤中铝的活化与迁移. *土壤*, 2003, 35(2):89—94. Guo J H, Zhang X S, Tang H X. Effect acid deposition on the terrestrial ecosystem. I. The mobilization and traslocation of aluminum in soils (In Chinese). *Soils*, 2003, 35:89—94
- [27] Lundstrom U S, Breemen N V, Bain D. The podzolization process: A review. *Geoderma*, 2000, 94:91—107

EFFECT OF LOW-MOLECULAR-WEIGHT ORGANIC ACIDS ON DYNAMICS OF MOBILIZATION OF Al IN VARIABLE CHARGE SOILS

Li Jiuyu^{1,3} Xu Renkou^{1†} Long Lunming²

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 College of Forest Resources and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

(3 Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract

Effects of low-molecular-weight (LMW) organic acids on mobilization of Al and distribution of mobilized Al between soil solid and solution phase were studied in two acid soils from the angle of dynamics. Results show that LMW organic acids weak in chelating ability, such as lactic acid and acetic acid, promoted Al mobilization mainly with the aid of protons. They were less effective than HCl in promoting Al mobilization. While LMW organic acids strong in chelating ability, such as malic acid, oxalic acid and citric acid, promoted Al release mainly through chelation with organ-

ic anions. This effect was more effective for organic acids stronger in chelating ability with Al. In latosol high in content of iron oxides, malic acid, oxalic acid and citric acid increased the content of exchangeable Al mainly through specific adsorption of organic anions. While they decreased the content of exchangeable Al in red soil low in content of iron oxides mainly through formation of soluble Al-organic complexes. Distribution ratio of mobilized Al between soil solution and soil solid depended on competition between organic anions in soil solution and negative charge sites on soil surface for Al ions. Thus, most Al mobilized by lactic acid and acetic acid existed as exchangeable Al, while Al mobilized by oxalic acid and citric acid was mainly distributed as soluble Al-organic complexes in soil solution, which was especially significant in red soil low in content of free iron oxides, and would promote Al mitigation from soil to water body.

Key words Low-molecular-weight organic acid; Soluble Al; Exchangeable Al; Distribution of Al between soil solid and solution