

214-217

S153.61

# 有机酸对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响

徐仁扣

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

**摘 要** 五种低分子量的有机酸对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响的研究结果表明,有机酸主要通过和铝形成络合物而促进铝的溶解,使土壤溶液中有有机络合态铝浓度增加,有机酸对无机铝形态的影响较小。不同有机酸由于本身的性质和结构的不同,它们对铝溶解的影响不同。有机酸对铝溶解的促进作用随其浓度的增加而增强,且随着有机酸浓度的增加,土壤溶液中 Al-F 络合物的浓度增加。

**关键词** 有机酸;酸性土壤;铝的溶出;铝离子的形态

酸性土壤中铝毒是这类土壤上作物生长的主要限制因素,铝的植物毒性与其在土壤溶液中的化学形态有着密切的关系。土壤中铝的溶出及铝离子的化学形态受 pH、电解质和温度等多种因素的影响<sup>[1,2]</sup>。土壤中植物残体分解过程中会产生多种低分子量的有机酸,植物根系分泌物中也存在一定量的有机酸,这些有机酸也将对土壤中铝的溶出和铝离子的形态分布产生一定的影响。本文对此问题进行一些初步的研究。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

土样分别采自江西进贤,广州石牌和广西南宁。土样经风干、磨细,过 60 目筛备用。土样的基本性质列于表 1。所有土样均为底层土壤,所以没有考虑土壤中天然有机物与铝形成的络合物对铝离子形态分布的影响。

选择的五种有机酸是草酸、柠檬酸、酒石酸氢钾、水杨酸和邻苯二甲酸氢钾。

表 1 供试土壤的基本性质

土壤	采样点	采样深度 (cm)	母 质	pH	有机质 (g/kg)	交换性铝 (mmol/kg)
红 壤	江西进贤	50-110	第四纪红色粘土	4.74	4.8	10.3
赤红壤	广州石牌	70-100	花岗岩	5.4	4.5	1.18
红 壤	广西南宁	40-60	第四纪洪积物	4.45	7.4	19.1

### 1.2 实验方法

称取 12g 风干土于 100ml 塑料离心管中,加入 60ml 不同种类(浓度为 0.1mmol/L)和不同浓度的有机酸溶液,摇匀后振荡 2 小时,放置 24 小时后离心过滤,滤液供测定用。

分别测定土壤溶液的 pH、电导率、游离 F<sup>-</sup> 的活度和总氟的浓度,并根据氟离子电极方法求算溶液中总单核无机铝及无机铝离子的形态<sup>[3]</sup>。溶液中的总单核铝用 8-羟基喹啉(pH 8.3)比色法测定<sup>[4]</sup>,从总单核铝中扣除溶液中的总单核无机铝即为溶液中的有机络合态铝

• 国家自然科学基金资助项目,批准号:49401009,49471041.

(Al-OM)。因此,溶液中的单核铝可区分为单核无机铝和有机络合态铝,单核无机铝可进一步区分为  $Al^{3+}$ , Al-F 络合物和 Al-OH 络合物。

研究有机酸对合成溶液中铝离子形态的影响时,配制含 0.01mmol/L 氟、0.4mmol/L 有机酸和 0.01mmol/L 铝的酸性溶液,然后用稀 NaOH 将溶液 pH 调至所需的值,放置 1 小时,使反应达到平衡后,再用氟电极法区分溶液中铝离子的形态。

## 2 结果和讨论

### 2.1 不同有机酸的影响

表 2 有机酸对土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响

土壤	有机酸种类	pH	$Al^{3+}$	Al-F	Al-OH	Al-OM
江西 进贤 红壤	柠檬酸	4.75	0.016	0.16	0.010	1.11
	草酸	4.78	0.014	0.13	0.009	1.15
	水杨酸	4.74	0.019	0.17	0.012	0.64
	酒石酸氢钾	4.75	0.020	0.17	0.014	0.58
	邻苯二甲酸氢钾	4.76	0.019	0.16	0.014	0.61
广西 南宁 红壤	柠檬酸	4.50	0.089	0.36	0.030	2.59
	草酸	4.51	0.076	0.37	0.026	1.54
	水杨酸	4.51	0.101	0.37	0.034	2.17
	酒石酸氢钾	4.52	0.063	0.34	0.022	0.84
	邻苯二甲酸氢钾	4.55	0.042	0.30	0.016	0.79

注:表中铝离子浓度单位为 mg/kg 土。

表 2 示有机酸加入土壤后对铝的溶出和铝离子形态分布的影响(有机酸的初始浓度为 0.1mmol/L)。由于所选用的五种有机酸均为弱酸,加之土壤对酸具有一定的缓冲能力,加入不同的有机酸后,溶液 pH 并没有大的差别。因此,加入不同的有机酸后,溶液中无机铝的溶出量及无机铝的形态分布的差别不大。两种土壤中单核无机铝均主要为 Al-F 络合物。加入有机酸后,由于有机铝络合物(Al-OM)的形成,铝的溶出总量增加,即有机酸通过形成 Al-OM 络合物促进了铝的溶解。从溶液中 Al-OM 的浓度来看,对江西红壤,柠檬酸和草酸溶出的 Al-OM 量相近,其它三种有机酸溶出的 Al-OM 量相近,且加柠檬酸和草酸的土壤溶液中 Al-OM 的量高于加其它三种有机酸者。这与溶液中五种有机酸对铝的络合能力强弱的顺序基本一致,如表 3 所示,在合成溶液中,五种有机酸对铝络合能力强弱的顺序是:草酸 > 柠檬酸 > 酒石酸 > 水杨酸 > 邻苯二甲酸。对广西红壤,五种酸溶出的 Al-OM 量的大小顺序是:柠檬酸 > 水杨酸 > 草酸 > 酒石酸和邻苯二甲酸,前三种酸

表 3 铝-氟-有机酸体系中的 Al-F 和 Al-OM 络合物 ( $\mu\text{mol/L}$ )

有机酸种类	pH	Al-F 络合物	Al-OM 络合物
草酸	4.21	0.7	9.3
	4.47	0.77	9.23
	4.58	0.71	9.29
柠檬酸	4.23	2.26	7.73
	4.43	1.65	8.34
	4.61	1.71	8.28
酒石酸氢钾	4.2	4.15	5.79
	4.39	3.38	6.58
	4.62	2.82	7.16
水杨酸	4.31	4.79	5.11
	4.42	4.41	5.52
	4.73	3.72	6.25
邻苯二甲酸氢钾	4.2	7.3	1.86
	4.38	7.0	2.3
	5.46	6.75	2.64

与表 3 中的结果不一致。造成这种差别的原因可能与同一种土壤对不同有机酸及不同土壤对同一种有机酸的吸附能力都有所不同有关,从而导致土壤溶液中有有机酸的浓度不同。

有机酸促进土壤中铝的溶解存在两种可能的机制,一是溶液中 Al-OM 的形成使  $Al^{3+}$  浓度降低,从而促进固相铝的进一步溶解;另一种机制是有机酸对固相铝的络合溶解作用<sup>[4]</sup>。在实际溶解过程中,两种机制往往同时存在。但从表 2 和 3 中可以看出,前一种机制更为重要。从表 3 中的结果看,随着溶液 pH 的升高,有机酸对铝的络合能力增强。这是因为在高 pH 下,弱酸的离解度增加(草酸的离解常数较大,随 pH 改变其对铝的络合能力变化不大)。但从表 2 的结果看,广西红壤溶液 pH 较江西红壤为低,前者 Al-OM 浓度明显高于后者,其中柠檬酸和水杨酸的影响尤为显著。这是因为,低 pH 下铝的溶解度增加,  $Al^{3+}$  浓度增加,有利于 Al-OM 的形成, Al-OM 的形成使  $Al^{3+}$  浓度降低,又促进了铝的进一步溶解。有机酸的化学结构影响其对铝的络合能力。水杨酸(邻羟基苯甲酸)能与铝形成稳定的六元环螯合物,而邻苯二甲酸与铝形成不稳定的七元螯合物,水杨酸对铝的络合能力比邻苯二甲酸大。柠檬酸与铝也能形成稳定的五元环和六元环螯合物,因此柠檬酸对铝有很强的络合能力。

### 2.2 有机酸浓度的影响

有机酸与铝的络合促进了铝的溶解,随着有机酸浓度的增加,这种促进作用增强。图 1A 是江西红壤溶液中无机铝和 Al-OM 随草酸加入量的增加而变化的趋势(1mmol/L KCl 介质中)。随草酸加入量的增加,总单核无机铝和 Al-OM 的浓度增加。Al-OM 浓度的增加是由有机络合剂浓度的增加所致。由于随草酸浓度增加,溶液 pH 基本保持不变,所以无机铝浓度的增加主要与溶液中 Al-F 络合物浓度的增加有关,如图 1A 所示。溶液中 Al-F 络合物浓

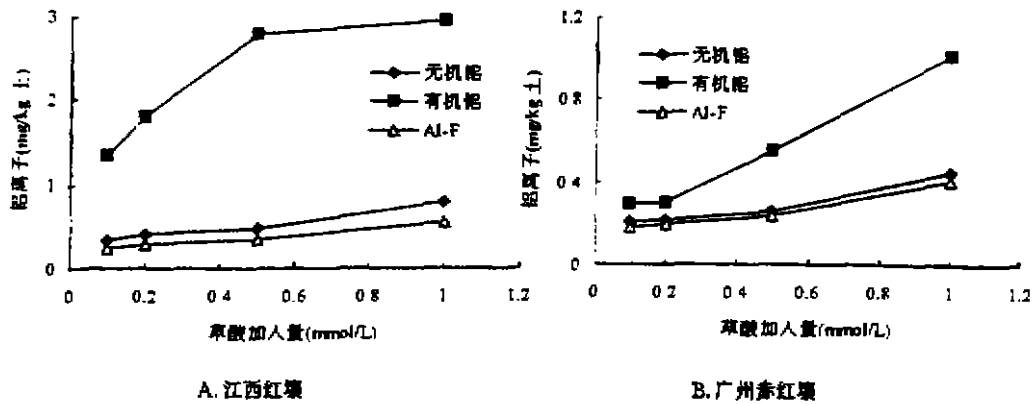


图 1 土壤溶液中铝离子随草酸加入量的变化

度的增加是由于溶液中总氟浓度的增加,因为有机酸与氟竞争土壤的吸附位,随着有机酸浓度的增加,氟的释放量增加,导致溶液中总氟浓度增加,如图 2 所示。由于铝、氟之间有很强的络合作用<sup>[2]</sup>,随着溶液中总氟的增加,土壤溶液中 Al-F 络合物浓度增加。对广州赤红壤的研究结果表明,随草酸加入量的增加,溶液中各种形态铝离子的浓度的变化趋势均与江西红壤相似,如图 1B 示。但由于赤红壤的 pH 较高,在相同的草酸加入

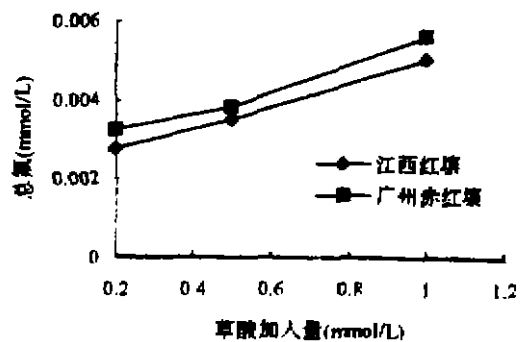


图 2 土壤溶液中总氟随草酸加入量的变化

量下,溶出的无机铝和有机铝的浓度均低于江西红壤中者。

## 参 考 文 献

- 1 徐仁扣,季国亮. pH对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. 土壤学报, 1998, 35(1): 162-171
- 2 Xu Renkou and Ji Guoliang. Pedosphere, 1997, 7(4): 331-338
- 3 徐仁扣,季国亮. 用氟离子电极测定土壤溶液中无机单核铝的实验验证. 环境化学, 1998, 17(1): 72-78
- 4 徐仁扣. pH、温度和水土比对酸性土壤溶液中铝离子形态分布的影响. 热带亚热带土壤科学, 1998, 7(1): 26-30
- 5 Furrer, G. and Stumm, W. Geochim. Cosmochim. Acta, 1986, 50: 1847-1860

\*\*\*\*\*

(上接第208页)

由极化电阻公式<sup>(5)</sup>  $R_p = B/i_{\text{corr}}$  (1)  
可知腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$  与极化电阻  $R_p$  成反比。对于缓慢的土壤腐蚀过程来说, 式(1)可写成<sup>(3)</sup>:

$$\bar{R}_p = \frac{B}{\bar{i}_{\text{corr}}} \quad (2)$$

式中  $\bar{R}_p$  和  $\bar{i}_{\text{corr}}$  分别为  $R_p$  和  $i_{\text{corr}}$  的积分平均值。

研究结果表明, 钢电极在全国7种土壤中的极化电阻  $R_p$  在埋土初期是随时间变化的, 约经10-15天趋达稳定值  $R_{ps}$ 。  $R_{ps}$  与  $\bar{R}_p$  间的相关系数  $r=0.992$ , 具有很好的相关性。因此, 对于常数  $B$  比较接近的土壤介质而言, 可用  $R_{ps}$  值来表征和比较土壤对钢铁的腐蚀性<sup>(3,6)</sup>,  $R_{ps}$  愈大, 土壤腐蚀性就愈小, 反之亦然。

如果  $B$  值测知, 根据式(2)可由  $\bar{R}_p$  (或  $R_{ps}$ ) 值求得平均腐蚀速率  $\bar{i}_{\text{corr}}$ 。这样, 将可提高土壤腐蚀性评价的量化水平。

## 参 考 文 献

- 1 李成保. 土壤. 1979, (3): 110-114
- 2 于天仁, 季国亮等编著. 土壤和水研究中的电化学方法. 科学出版社, 1991, 348-382
- 3 李成保. 材料保护. 1984, (1): 21-28
- 4 Baeckmann W V, W Schwenk. Handbuch des Kathodischen Korrosionsschutzes, Verlag chemie Gmbh, 1971, 52-59
- 5 Fontana M G, R W Staehle, Advances in Corrosion Science and Technology V. 6, Plenum Press, 1976, 163-262
- 6 李成保. 油气储运. 1988, (2): 60-62