

低分子量有机酸对土壤中铝的化学行为的影响

李九玉^{1, 2}, 徐仁扣^{1*}

(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 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 本文从 Al 在土壤中的水解—沉淀、吸附—解吸、活化、迁移、降低毒性以及对含 Al 矿物的表面性质的影响等方面综述了低分子量有机酸对 Al 的化学行为的影响, 并提出了今后需要进一步加强研究的一些方面。

关键词: 低分子量有机酸; 铝; 化学行为

中图分类号: S153

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^[1-2]。低分子量有机酸含有多个官能团, 活性较高, 在许多根际过程中起着重要的作用, 如养分的获取、解除金属的毒性、矿物风化、改善根际的氧化-还原状态和金属的淋溶等^[3-7], 因此有机酸在生态环境中的作用也是近年来研究的热点。

铝 (Al) 是地壳中含量最丰富的元素之一, 土壤中 Al 的平均含量为 71.3 g/kg。Al 存在于一系列难溶解的含 Al 矿物中, 通过化学和生物的风化作用从土壤固相释放进入水体; 由于配位体如 F⁻、有机酸根离子、PO₄³⁻等与 Al 的配位作用, 将影响 Al 的水解、聚合、沉淀和结晶等多重反应的发生, 进而影响 Al 在土壤中的一系列化学行为。这方面的研究以低分子量有机酸对 Al 的化学行为的影响最丰富, 其原因主要与低分子量有机酸在土壤, 特别在根际中的重要作用是分不开的。因此本文拟从低分子量有机酸对 Al 在土壤中的水解-沉淀、风化-溶解、吸附-解吸、迁移和解 Al 毒等方面做一综述, 以期对低分子量有机酸对土壤中 Al 的化学行为有一个较为全面的概括。

1 低分子量有机酸对溶液铝的水解作用及相关的次生沉淀产物形成的影响

1.1 有机酸对 Al 的水解反应的阻碍作用

Al 在土壤溶液和水体中会发生水解反应, 并产生 Al (OH)₃ 沉淀。存在于土壤和水体环境中的有机酸可以与 Al 形成络合物从而阻碍了 Al 的水解反应。用柠檬酸的研究结果表明, 柠檬酸根离子占据了 Al 的配合位, 从而阻碍了 Al 聚合过程中必不可少的羟基键桥机

制^[8-9]。这种作用随着反应体系中有有机酸浓度的增加而增强。例如, 没有有机酸存在时, 40 天的时间将会使 36.9% 的 Al 发生沉淀, 在同样的体系中添加 10⁻⁶ mol/L 的苹果酸时, 同样的时间内只有 30.6% 的 Al 发生沉淀, 而当苹果酸的浓度增加到 10⁻⁴ mol/L, 发生沉淀的比率降低到 20.5%。有机酸对 Al 沉淀的阻碍程度还决定于有机酸的种类。当有机酸以 10⁻⁶ ~ 10⁻⁴ mol/L 的浓度存在于同样的体系时, 它们阻碍 Al 形成沉淀的作用大小顺序为: 柠檬酸 > 苹果酸 > 天门冬氨酸 > 羟基苯甲酸^[10]。有机酸如果能够有效地阻碍 Al 的水解, 那么就有能够在溶液相中保持相当稳定性的有机酸-Al 络合物形成。从有机酸-Al 络合物的络合稳定常数来看, 有机酸对 Al 的亲合力的大小顺序为: 柠檬酸 > 苹果酸 > 天门冬氨酸 > 羟基苯甲酸。这种亲合力与有机酸阻碍 Al 形成羟基沉淀产物的效率大小顺序相一致。因此, 有机酸与 Al 的络合稳定常数可以用来预测有机酸阻碍 Al 水解的相对能力。

Al 的水解反应涉及脱质子化和在 Al 的配合圈内形成双羟基桥的脱水作用^[11-12]。当不存在有机酸时, 羟基铝聚合物的带正电荷表面位将发生水解, 这种水解将伴随着 pH 的降低^[10]。当有有机酸存在时, 如柠檬酸, 将形成柠檬酸-Al 络合物。Pattnaik 和 Pani^[13]报道 Al 和柠檬酸形成 1:1 的络合物, 而且柠檬酸根离子占据了 Al 的 3 个配合位, 而另外 3 个配合位被水分子占据。由于羟基铝配合位上的水分子被柠檬酸根离子取代, 从而抑制了 Al 的水解反应。因此体系中加入的有机酸越多, 水分子被取代的程度以及 Al 的配合位被有机酸占据的程度越高, 有机酸对羟基铝聚合物水解的阻碍作用也就越大。同样地, 有机酸对 Al 的络合亲合力越大, 有机酸对 Al 的配合位的占有程度也越

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40271062) 资助。

* 通讯作者 (rkxu@issas.ac.cn)

作者简介: 李九玉 (1979—), 女, 湖南郴州人, 硕士研究生, 主要从事土壤铝化学研究。E-mail: jyli@issas.ac.cn

大,对羟基铝聚合物水解的阻碍更有效。Toy 等^[14]发现当溶液中含有带羟基和羧基的有机酸-Al 螯合物时,核磁共振峰将变宽,这表明 Al 的螯合物同样可以发生聚合。在 Al 的螯合物中,某些 Al 的配合位仍然被羟基或水分子占据,这将会发生一定程度的水解。因此,有机酸只是在一定程度上对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的沉淀起阻碍作用,有机酸不能完全抑制 Al 的水解的发生。

1.2 有机酸对短程有序的 Al 水解产物形成的促进作用

低分子量有机酸与 Al 形成螯合物的性质,同样对结晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀形成时必不可少的羟基键桥机制有着不同程度的阻碍作用^[10]。研究表明柠檬酸阻碍了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的结晶,柠檬酸-Al 络合物在 Al 的固态产物形成过程中并没有和 Al 的羟基聚合物分开,否则,在低浓度柠檬酸存在的条件下,绝大多数反应产物将会是结晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。反应产物的非结晶性显然是由于 Al^{3+} 配合位被柠檬酸根离子占有,从而导致了正常结晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的六角环状单位发生了空间结构上的变形。随着有机酸浓度的增加,反应产物的结构扭曲也越大^[9]。从 X-射线衍射的分析来看^[8-9],固态反应产物在柠檬酸存在条件下为非结晶态的原因,并不能简单地认为是有机酸对非结晶态产物晶核的覆盖作用。从热力学分析和 X-射线衍射也可以证明:柠檬酸阻碍 Al 水解反应中的羟基键桥机制的推断是正确的^[10]。通过对 Al 的水解产物加热的研究表明,有机酸对 Al 的水解沉淀产物空间结构分布的扰乱作用,还表现在增加了吸附水的含量而降低了结构水的含量^[10,15]。

低分子量有机酸的化学组成,结构,官能团的性质、数量以及酸碱度均有所不同,因此它们阻碍 Al 水解反应的能力也是不同的。有研究^[16]表明,有机酸促进 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 聚合物形成假软水铝石的相对有效性的顺序为:邻苯二甲酸<琥珀酸<谷氨酸<天门冬氨酸<水杨酸<苹果酸<柠檬酸<酒石酸,促进假软水铝石形成的最合适的有机配体与 Al 的摩尔比范围,酒石酸是 0.005~0.015,而邻苯二甲酸为 7~14。当有机配体与 Al 的比率超过了形成假软水铝石的比率,有机配体会与 Al 形成共沉淀,阻碍 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的结晶,促进非结晶态 Al 的形成。其机制主要有两个方面:①有机配体取代 Al 配合位上的水分子,羟基铝聚合物正电荷位的水解将受到限制^[10];②由于位阻效应,有机配体占据了 Al 的配合位,使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中单位晶层的排列受到了严重的干扰^[15]。如果对水解反应的限制和结构排列的干扰很大,那么 Al 的水解沉淀产物则为非结晶态。有机酸对非结晶态 Al 沉淀形成促进作用的大小顺序是:邻苯二甲酸<琥珀酸<谷氨酸<天门冬氨酸<草

酸<水杨酸<酒石酸^[16]。

自然界的有机配体有着不同阻碍 Al 的水解反应的能力,因此在陆地和水环境下,Al 的水解反应产物的性质也会受到环境中有机配体及其与 Al 的摩尔比的影响。由于有机酸的种类和数量决定于种植的植物和加入的有机物的种类,因此促进非结晶态 Al 形成的程度决定于土地的利用方式和程度。

1.3 有机酸对结晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形成的影响

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 主要有 3 种结晶形态,即三水铝石(gibbsite),三羟铝石(bayerite)和三斜水铝石(norstrandite)。有机酸可以不同程度地阻碍或抑制 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 聚合物的结晶,这与有机酸的性质、浓度和相应的 pH 有关^[17]。在一个给定的 pH 和有机酸与 Al 的摩尔比条件下,随着有机酸的络合能力的增强,最终 Al 的结晶产物的顺序为:三羟铝石、三斜水铝石和/或三水铝石,然后为假软水铝石和非结晶态物质。琥珀酸和邻苯二甲酸与 Al 形成不稳定的七元环结构,因此它们对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 聚合物结晶速度的影响很小。而对于阻碍能力较强的有机酸,如谷氨酸、天门冬氨酸,均为三齿配体,前者体系中 Al 的水解产物的结晶速度要比后者小。在天门冬氨酸体系中,三水铝石、三斜水铝石和假软水铝石要比三羟铝石容易形成。天门冬氨酸体系作为较强的阻碍机体可能是因为在分子链末端的羧基以及氨基可以与 Al 形成五元和六元两个环状结构的稳定螯合物。相反地,谷氨酸则与 Al 形成稳定的五元环和不稳定的七元环,因此络合能力较弱。在 pH 9.0 和谷氨酸与 Al 的摩尔比为 0.1 的条件下,几乎是形成纯的三斜水铝石,而在天门冬氨酸体系中则形成三水铝石和三斜水铝石。草酸在与 Al 的浓度比为 0.014 时,并不阻碍三羟铝石的结晶,随着草酸浓度的增加,更多的三斜水铝石会形成,而当摩尔比达到 0.17 时,形成的产物为三水铝石和假软水铝石。

络合能力强的有机酸可以明显降低 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 聚合物的结晶速度并在高 pH 时有利于三水铝石的形成^[17]。中强络合能力的有机酸并不太影响结晶的速度,因此有利于三斜水铝石的生成而不利于三水铝石的生成。在没有有机酸存在或存在络合能力较弱的有机酸体系中,快速的结晶速度将有利于三羟铝石的形成。以上结果表明有机酸影响 Al 的水解产物结晶的动力学,从而影响 Al 的羟基聚合物的形态。在碱性土壤中,带有羧基和氨基官能团的有机酸将阻碍三羟铝石的结晶,而有利于三水铝石或三斜水铝石的形成,这就是在碱性土壤中普遍存在三水铝石和三斜水铝石,而很少见三羟铝石的原因^[18]。

1.4 有机酸对层间 Al 形成的影响

很早以前就发现膨胀性硅酸盐矿物层间存在羟基铝聚合物, 2:1 型膨胀性矿物这种固定聚合 Al 的能力被认为是中性土壤中没有三水铝石的原因, 并被称为“抗三水铝石”效应^[19-20]。在容易形成绿泥石的酸性条件下, 羟基铝蒙脱石复合物的形成受到低分子量有机酸如柠檬酸的严重影响^[21]。一旦羟基铝离子与有机酸形成羟基铝-有机酸络合物, 这种络合物只有在络合物的正电荷与黏土矿物负电荷之间的静电引力大于有机阴离子与黏土矿物负电荷之间的静电排斥力和存在的位阻效应的阻力时, 才能被蒙脱石层间吸附。当柠檬酸与 Al 的摩尔比为 0.1 或更小时, 负电荷位的相互排斥力并不足以阻止蒙脱石层间形成排列很好的羟基铝聚合物; 柠檬酸与 Al 的摩尔比为 0.3~0.5 时, 虽然相对较少, 但还是有大量的 Al 被土壤吸附; 而如果柠檬酸与 Al 的摩尔比为 0.7 或更大时, 只有很少的 Al 被蒙脱石吸附。在所研究的柠檬酸与 Al 的摩尔比实验中, 摩尔比为 0.5 似乎为影响层间吸附羟基铝柠檬酸络合物以及阻碍形成羟基铝蒙脱石复合物的的重要参数。因此有机酸对膨胀性矿物层间 Al 影响的结果说明了羟基铝层间主要存在排水较好的环境^[20-22], 原因是排水不好的环境容易造成有机酸的积累。

2 低分子量有机酸对铝的沉淀产物表面性质的影响

2.1 对比表面积的影响

低分子量有机酸与溶液中 Al 络合, 从而阻碍了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结晶产物的形成^[23], 因此最终形成的 Al 水解产物的比表面积相对比没有有机酸存在时的要大。有机酸与 Al 的络合能力越强, Al 的沉淀产物结构扭曲的程度越高^[14], 比表面积也越大^[24]。低分子量有机酸在 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 浓度时使 Al 的沉淀产物比表面积增加的大小顺序为: 柠檬酸>苹果酸>天门冬氨酸>p-羟基苯甲酸, 和有机酸与 Al 形成络合物的稳定常数的大小顺序相一致。随着有机酸浓度的增加, Al 沉淀产物的比表面积也增加。在 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 有机酸对提高 Al 沉淀产物的比表面积的有效顺序为: 苹果酸>天门冬氨酸>柠檬酸>p-羟基苯甲酸, 显然与 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 浓度时的顺序不同, 这是由于 Al 的沉淀产物在 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的柠檬酸体系中发生了团聚现象的结果。

没有干扰离子存在时, 非结晶态 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是很不稳定的, 会迅速转化为结晶态^[25], $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的比表面积随着时间的延长、老化程度增加而不断减少。而有低分子量有机酸存在时, 有机配体占据了 Al 的配位, 阻碍了沉淀产物转化为结晶态, 因为结晶过程需要把

有机配体从分子结构中分离出来。低分子量有机配体对具有高比表面的非结晶态 Al 有维持作用, 有利于稳定非结晶态 Al 的高表面活性^[24]。

2.2 对表面电荷的影响

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 的表面电荷是羟基化表面的质子化或脱质子化的结果^[26]。没有有机酸存在时, Al 的水解沉淀产物的电荷零点 (PZC) 是 pH 9.7, 而当有有机酸存在时, 电荷零点向酸性方向偏移^[24, 27]。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 比表面积的增大增加了 $\text{AlOH}^{0.5-}$ 和 $\text{AlOH}_2^{0.5+}$ 基团的暴露。低分子量有机酸可以通过与正电荷位的水分子和负电荷位的羟基发生配位交换而专性吸附在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面^[28]。在 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 浓度时, 低分子量有机酸造成 Al 沉淀产物结构的扭曲明显增加了带正电荷的 $\text{AlOH}_2^{0.5+}$ 基团的暴露, 其中部分是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面^[9, 15, 27]。在如此低的有机酸浓度下, 有机酸根离子暴露在 Al 的沉淀产物表面而产生的负电荷还不足以与其增加的正电荷相当。因此低分子量有机酸在 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 浓度时可以在 pH<9.0 时增加 Al 的沉淀产物的净正电荷, 而且增加表面正电荷的大小顺序与对比表面积的影响是一致的。而当低分子量有机酸在 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 浓度时, Al 的沉淀产物通过专性吸附有机酸增加的负电荷量足以降低表面的净正电荷, 这一作用的大小顺序与前面也是一致的。由于低分子量有机酸对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面的电荷性质产生影响, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在土壤中吸附阳离子和阴离子的性质也会随之发生改变。

3 低分子量有机酸对含铝矿物和土壤中铝的活化作用的影响

3.1 有机酸在含 Al 矿物风化中的作用

低分子量有机酸对矿物溶解的促进作用仍然是近期的一个研究热点, 特别是溶解动力学的表面络合模型研究不断升温^[29]。低分子量有机酸和 pH 对矿物溶解速率的影响通常用表面反应控制模型来解释, 在这个模型中, 溶解速率与固相表面的质子化位、脱质子化位、有机络合物等物质的浓度呈正相关。这个普遍应用的表面反应控制模型的结构框架是由 Furrer 和 Stumm^[30]对简单的 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 BeO 溶解的研究而建立起来的。他们认为在水合氧化物和溶液界面区域的化学主要以 H^+ 、 OH^- 、阳离子、阴离子和弱酸在氧化物表面的专性吸附为特征。

普遍认为有机酸通过与矿物表面的多价阳离子形成表面络合物而在矿物风化中起着重要的作用。低分子量有机酸与固相 Al 形成表面络合物, 从而降低了速率限制步骤的活化能。Amrhein 和 Suarez^[31] 认为钙长石中 Al 的络合溶解速度与其表面吸附络合离子的活

化位的浓度呈正相关,而且有机络合离子的活化位主要以 Al 为中心。Word 和 Brady^[32]的研究也表明高岭石对低分子量有机酸的吸附主要发生在暴露在外的 Al 位上;用二氧化硅和刚玉做同样的吸附实验,结果刚玉表面吸附大量有机阴离子,而二氧化硅表面的吸附量却微乎其微。

与单独的无机酸相比,有机酸可以促进简单 Fe ()、Al 氧化物的溶解^[30, 33-34],速率的提高是由于存在有机阴离子,而且提高的速率可以用表面吸附的有机配位离子的浓度来模拟。Furrer 和 Stumm^[30]发现带有两个羧基的有机酸速率常数的顺序为 $k_{\text{草酸}} > k_{\text{丙二酸}} > k_{\text{琥珀酸}}$,芳香酸配位离子速率常数的顺序为 $k_{\text{水杨酸}} > k_{\text{邻苯二甲酸}} > k_{\text{安息香酸}}$,表明能形成五元或六元环螯和物的有机酸比能形成七元环的更能促进矿物的溶解。他们发现尽管单齿配位离子如安息香酸,易吸附在氧化铝表面,但并不加快反应速率。同样的,配位离子促进高岭石、长石类矿物的溶解也与 Al 为中心的有机表面络合物的浓度有关。有机酸对高岭石溶解的研究表明,草酸根离子对高岭石溶解的促进作用最大,其次是水杨酸根离子,丙二酸根离子和邻苯二甲酸根离子对高岭石的溶解基本没有影响^[35-39]。尽管有机配位离子对高岭石溶解的研究相对较少,而对长石溶解的动力学研究却很多。有机配位离子对各种组成的长石溶解影响的研究^[38, 40-41]均认为柠檬酸根离子和草酸根离子最能促进长石的溶解,其次为水杨酸根离子和酒石酸根离子,再次为天门冬氨酸根离子和醋酸根离子。具有强络合能力的含有两个羧基的配位离子对长石溶解的促进作用最大,而只有一个官能团的络合能力较弱的配位离子的促进作用较弱甚至没有影响。根据对矿物溶解的促进程度,不同配位离子影响的大小顺序与 Furrer 和 Stumm^[30]对 Al 氧化物溶解研究中所观察到的顺序相一致。

3.2 有机酸对土壤中 Al 的活化的影响

低分子量有机酸可不同程度地促进可变电荷土壤中 Al 的溶解^[42-43]。其机制主要有:①通过与溶液中的 Al 形成络合物,降低 Al^{3+} 的活度;②有机酸阴离子在含 Al 矿物表面的吸附并形成有机 Al 表面络合物,从而促进 Al-O 的极化削弱。不同有机酸影响的大小顺序为:柠檬酸>草酸>丙二酸>苹果酸>酒石酸>乳酸>马来酸。这一顺序与有机阴离子与 Al 形成络和物的稳定常数的大小顺序基本一致,表明有机酸对 Al 的络合能力越强,越有利于促进土壤 Al 的溶解。由于有机酸的解离度随 pH 的增加而增加,草酸和柠檬酸通过络合作用对 Al 溶解的促进作用随 pH 的降低而减小。有机酸对 Al 溶解的促进作用随有机酸浓度的增加而

增强;而当有机酸浓度 $<0.2 \text{ mmol/L}$ 时,由于此时绝大部分有机酸被土壤吸附,有机酸对 Al 的溶解几乎没有影响。

低分子量有机酸可以增加或降低可变电荷土壤的交换态 Al^[44],有机酸对交换态 Al 影响的方向和程度与有机酸的性质、土壤的表面电化学性质、体系 pH 等有关。有机酸通过专性吸附增加土壤表面的净负电荷来增加可变电荷土壤中交换态 Al 的量,不同有机酸在低浓度时增加砖红壤中交换态 Al 量的大小顺序为:柠檬酸>草酸、丙二酸>苹果酸>酒石酸>水杨酸>马来酸>乳酸。有机酸也可通过与 Al 形成可溶性络合物减小土壤中交换态 Al 的量。与 Al 形成络合物的稳定常数很小的有机酸(如乳酸)主要通过改变土壤的表面电荷来增加土壤交换性 Al 的量,与 Al 形成的络合物稳定常数较大的有机酸(如柠檬酸和草酸),在低 pH 和低浓度下使土壤中交换态 Al 含量增加,在较高 pH 和高浓度下有可能使土壤交换态 Al 含量减小。

4 低分子量有机酸对土壤中铝的吸附和解吸的影响

Al 离子在土壤中的吸附和解吸是影响 Al 的溶液化学的重要因素。Al 的吸附和解吸的研究工作主要集中在酸性可变电荷土壤上,因为这类土壤 pH 较低,同时带有可变的正电荷和负电荷。一般认为 Al^{3+} 发生水解产生的 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 对土壤表面的亲和力比 Al^{3+} 更大,因而更容易被土壤表面吸附。徐仁扣和季国亮^[45]研究了砖红壤中 Al 的吸附行为,结果表明:低分子量有机酸在低浓度时可以增加土壤对 Al 的吸附量,而在高浓度时则减小对 Al 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 Al 的吸附:①土壤对有机酸阴离子的吸附并使土壤表面的负电荷增加或正电荷减少,从而增加静电吸附的 Al 量。这一影响在有机酸低浓度时为主要机制;②溶液中的有机酸通过与 Al 形成可溶性有机 Al 络合物来减小 Al 的吸附量,这种作用的大小顺序与这些有机酸与 Al 形成络合物的稳定常数的大小顺序基本一致。虽然在高浓度下,有机酸同样通过自身的吸附来改变土壤的表面电荷,但第2种机制在影响 Al 吸附中起主导作用。通过对吸附性 Al 的解吸的研究表明,除了通过增加土壤的表面负电荷显著增加土壤对 Al 离子的吸附外,柠檬酸、苹果酸和酒石酸等带有3个及3个以上活性官能团的有机酸在低 pH 条件下还可以通过形成土壤-有机酸-Al 三元表面络合物增加 Al 的吸附量^[46]。在 pH 5.0 时有机酸主要通过形成可溶性有机 Al 络合物减小土壤对 Al 的吸附,但有机酸的存在增加了 Al^{3+} 在吸附

性 Al 中所占的比例, 导致 Al 的解吸率增加。

Al 的吸附量均随 pH 的增加而显著增加, 这是因为随 pH 的增加, Al 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 Al 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强。当体系中存在低分子量有机酸时, 随着 pH 的增加, 有机酸的解离度增加, 增加的配位离子与 Al 形成可溶性络合物反而阻碍了 Al 在土壤表面的吸附。因此不同低分子量有机酸对土壤 Al 吸附的影响有不同的表现^[45]: 乳酸对 Al 吸附的影响均很小; 丙二酸在 pH 4.0~5.0 之间使 Al 的吸附量有所减小; 柠檬酸和苹果酸在 pH 4.5 以下使 Al 的吸附量增加, 而且这种促进作用随 pH 的减小而增强, 而在较高 pH 下有减小 Al 吸附的趋势。在高岭石中, 随 pH 的增加, 与 Al 络合能力较强的有机酸如草酸、丙二酸降低了 Al 的吸附, 而与 Al 络合能力较弱的有机酸如乳酸、醋酸增加了 Al 的吸附^[47]。

低分子量有机酸对 Al 吸附的影响还与有机酸本身的分子结构有关^[45]。有机酸在低 pH 和低浓度下增加了可变电荷土壤对 Al 的吸附, 而且只有那些既带有羧基又带羟基并能与 Al 形成稳定络合物的脂肪族有机酸才对 Al 吸附有明显的促进作用, 仅带羧基的有机酸对 Al 吸附的增加作用不大。

低分子量有机酸可以增加或降低可变电荷土壤对 Al 的吸附^[45], 而强酸在高岭石中仅表现出对 Al 吸附的抑制作用^[47], 这种差别主要与土壤中含有较高的游离氧化铁有关。氧化铁是土壤吸附有机酸的主要载体, 当用化学方法将土壤中的氧化铁除去后, 有机酸对 Al 吸附的影响明显变小^[46]。

5 低分子量有机酸在解铝毒中的作用

土壤 Al 毒与溶液相单体铝 (Al^{3+}) 和羟基铝的活度高度相关^[48-49]。有机酸与矿物表面和溶液中的 Al^{3+} 发生配位反应, 一方面使土壤溶液中总 Al 浓度提高; 另一方面因单体铝 (Al^{3+}) 形成 Al-有机酸复合物而减轻 Al 毒, 从某种意义上说, 有机酸是土壤 Al 的解毒剂。低分子量有机阴离子在土壤中可以与高活性的 Al (Al^{3+}) 和羟基铝络合成为低活性的有机络合态 Al, 从而降低了 Al 的毒性; 同时, 有机酸在与羟基铝络合的过程中还可以释放出 OH, 使得土壤 pH 值升高, 这也可以降低 Al 的活性, 削弱 Al 毒^[48]。不同有机酸与 Al 络合能力的差异较大, 因而其解毒能力也不一样。这种解毒能力与有机酸分子结构上 OH/COOH 功能团在主链上的相对位置密切相关。据此, 可将有机酸分为

3 组: ①强解毒能力, 如柠檬酸、草酸、酒石酸等, 它们能与 Al 形成稳定的五元或六元环状结构的络合物; ②中等解毒能力, 如苹果酸、丙二酸、水杨酸等, 它们与 Al 形成络合物的稳定常数稍低; ③弱解毒能力, 如琥珀酸、乳酸、甲酸和乙酸等^[6, 50]。

外加有机酸对 Al 毒害的缓解作用机理可能与其螯合 Al^{3+} 、降低进入共质体的 Al^{3+} 、阻止 Al 与根细胞外和细胞内物质相结合、并促进对其他离子的吸收有关^[51]。外源有机酸的解 Al 毒作用还与有机酸与溶液中 Al 的浓度比有关。陈梅等^[52]发现草酸与 Al 的浓度比值越高越有利于解 Al 毒。当草酸与 Al 浓度比为 2:1 或 3:1 时, Al 对小麦根系伸长的抑制基本被缓解。外源草酸浓度越高, 被络合的 Al 也越多, 草酸-Al 络合物的稳定性也越高。草酸能与 Al 形成 3 种复合物, 其草酸与 Al 的分子比分别为 1:1、2:1 和 3:1, 这 3 种复合物的稳定常数分别为 5.0、9.5 和 12.4。如此高的稳定常数可以阻止 Al 与根系以及细胞内物质的结合, 从而减轻 Al 对植物根系生长的抑制作用。通过铬花青 R 染色法和碘化丙锭染色法证实, 外源有机酸有通过根系进入植物体内参与内部解 Al 毒机制和阻止 Al 与植物根系结合的外部解 Al 毒机制。

6 低分子量有机酸对土壤中铝迁移的影响

土壤固相 Al 主要通过有机酸的配位作用而溶出进入土壤溶液中, 并随土壤含水量的变化形成径流或壤中流向内外环境迁移。其中土壤溶液中 Al 主要以有机 Al 的形式在土层中移动^[53]。有机阴离子与 Al 离子形成络合物后, Al 离子的抗水解能力增强, 而且由于有机 Al 络合物所带的正电荷减少, 在土壤中的移动性也大大增加。Al、Fe 在土壤剖面中以有机络合态的形式迁移已被公认为是灰化土中淋溶层形成的主要机制^[54-55]。Satoh 等^[56]研究表明在富含 2:1 型黏土矿物如伊利石、蒙皂石等土壤中, Al 和 Fe 在土壤剖面的移动受土壤中黏土矿物吸附的影响, 其中与带电荷较高的高分子有机酸-Fe、Al 螯合物以及无机 Al 和 Fe 聚合物相比, 低价的有机酸-Fe、Al 络合物不易被土壤矿物吸附, 易于在土壤剖面中移动, 因此认为具有螯合能力的低分子量有机酸对 Al 和 Fe 在土壤剖面的移动过程中起着举足轻重的作用。研究发现深层土壤是 Al 的一个重要的“汇”, 表层土壤中各种形态的溶解 Al 通过各种途径最终到达深层土壤, 或者沉淀下来, 甚至渗入地表水中^[57]。表层土壤溶液中大量的 Al 都与溶解有机质 (DOC) 相联系, Al 与 DOC 的络合能够促进 Al 沿土壤剖面迁移。表层土壤中含有大量有机酸如草酸、柠檬酸、乙酸等, 这些低分子量的有机

酸与 Al 络合并能够沿土壤剖面自由迁移而不易被土壤母体所吸附^[55, 58-59]。研究发现随着土壤深度的增加, 土壤溶液中 DOC/Al 比值减少, 这说明在上层土壤中有有机酸与 Al 结合并沿土壤剖面迁移, 由于 pH 上升和微生物消耗, 到达土壤深部后与 DOC 络合的 Al 被重新释放出来, 并以无机络合物或者自由 Al^{3+} 的形式渗入地表水^[60-61]。上述结果多数是在温带地区的灰化土上获得的, 对热带、亚热带地区酸性可变电荷土壤中的研究很少, 对 Al 在这类土壤中的迁移情况了解也不多。

7 结语

低分子量有机酸被认为在许多土壤过程(如矿物风化、养分活化、降低金属毒性等)中起着重要的作用, 然而由于对这些有机酸在土壤中的反应缺乏深入的了解, 因此这些作用还不能得到充分的证实。人们对土壤中有有机酸认识的不足主要有: ①现代定量分析方法可能远远地低估了土壤溶液中有有机酸的浓度, 而且不能反映出有机酸浓度在土壤中存在巨大的空间变异; ②对有机酸与土壤固相的反应, 如络合、沉淀、吸附和解吸等重要行为的相对重要性还是缺乏认识; ③土壤微生物对有机酸作用的影响还有待进一步的研究。

有机酸一方面可以促进矿物的溶解和土壤 Al 的释放, 尽管它们多以有机 Al 的复合形态存在, 并具有一定的稳定性, 但不排除因微生物活动使这种结构破坏, 而提高单体铝(Al^{3+})或羟基铝的数量, 反而有加剧 Al 毒发生的可能性; 另一方面有机酸可以降低 Al 的生物毒性, 由于土壤中各种形态 Al 的定量区分测定技术还不够成熟, 因此对有机酸在上述两个相反过程中的作用还缺乏较全面的认识。

到目前为止, 低分子量有机酸与矿物表面相互作用的研究, 主要在纯矿物体系中进行。因此, 为了认识低分子量有机酸在多种反应过程中的真正作用, 有必要研究在复杂多相体系中有有机酸的化学行为。我国南方可变电荷土壤是一种风化度高、氧化性强的酸性土壤, Al 毒问题比较严重, 基于欧美地区建立起来的关于 Al 的化学行为的理论体系不完全适用于可变电荷土壤。虽然国内就酸沉降对 Al 的化学行为的影响有了一定的认识, 但对低分子量有机酸在可变电荷土壤中 Al 的化学行为中的作用还了解不多, 相关的研究工作有待加强。

参考文献:

[1] Jones DL. Organic acids in the rhizosphere—A critical review.

Plant and Soil, 1998, 205: 25–44

- [2] Strobel BW. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—A review. Geoderma, 2001, 99: 269–198
- [3] Boyle JR, Voigt GK, Sawhney BL. Chemical weathering of biotite by organic acids. Soil Sci., 1974, 117 (1): 42–45
- [4] Han XG, Jordan CF. Mobilization of phosphorus by naturally occurring organic acids in Oxisols and Ultisols. Pedosphere, 1995, 5 (4): 289–303
- [5] Feng K, Lu HM, Sheng HJ, Wang XL, Mao J. Effect of organic ligands on biological availability of inorganic phosphorus in soils. Pedosphere, 2004, 14 (1): 85–92
- [6] Hue NV, Craddock GR, Adams F. Effects of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986, 50: 28–34
- [7] 丁永祯, 李志安, 邹碧. 土壤中低分子量有机酸及其生态功能. 土壤, 2005, 37 (3): 243–250
- [8] Ng Kee Kwong KF, Huang PM. Influence of citric acid on the crystallization of aluminum hydroxides. Clays Clay Miner., 1975, 23: 164–165
- [9] Ng Kee Kwong KF, Huang PM. Influence of citric acid on the hydrolytic reactions of aluminum. Soil Sci. Soc. Am. J., 1977, 41: 692–697
- [10] Ng Kee Kwong KF, Huang PM. The relative influence of low-molecular-weight complexing organic acids on the hydrolysis and precipitation of aluminum. Soil Sci., 1979, 128: 337–342
- [11] Hsu PH, Bates TF. Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides. Mineral Mag., 1964, 33: 749–768
- [12] Stol RJ, Helden van AD, Bruyn de PL. Hydrolysis-precipitation studies of aluminum solutions. II. A kinetics study and a model. J. Colloid Interface Sci., 1976, 57: 115–131
- [13] Pattnaik RK, Pani S. Studies of the citrate complexes with aluminum. J. Indian Chem. Soc., 1961, 38: 380–383
- [14] Toy AD, Smith TD, Pilbow JR. Aluminum-27 nuclear magnetic of clay fractions of two Andosols, Kyushu. Geoderma, 1973, 14: 47–62
- [15] Ng Kee Kwong KF, Huang PM. Nature of hydrolytic precipitation products aluminum as influenced by low molecular weight complexing organic acids. 6th Int. Clay Conf. Proc., 1979, 527–536
- [16] Violante A, Huang PM. Influence of inorganic and organic ligands on the formation of aluminum hydroxides and oxyhydroxides. Clays Clay Minerals, 1985, 33: 181–192
- [17] Violante A, Violante P. Influence of pH, concentration and chelating power of organic anions on the synthesis of aluminum

- hydroxides and oxyhydroxides. *Clays Clay Minerals*, 1980, 28: 425-434
- [18] Schoen R, Roberson EC. Structures of aluminum hydroxide and geochemical implications. *Am. Mineral.*, 1970, 55: 43-77
- [19] Jackson ML. Aluminum bonding in soils: A unifying principle in soil science. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1963, 27: 1-10
- [20] Jackson ML. Interlaying of expansible layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays Clay Minerals*, 1963, 11: 29-46
- [21] Goh TB, Huang PM. Influence of citric and tannic acids on hydroxy-Al interlayer of montmorillonite. *Clays Clay Minerals*, 1986, 34: 3744
- [22] Rich CI. Hydroxy interlayers in expansible layersilicates. *Clays Clay Minerals*, 1968, 16: 15-30
- [23] Ng Kee Kwong KF, Huang PM. Surface reactivity of aluminum hydroxides precipitated in the presence of low molecular weight organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1979, 43: 1107-1113
- [24] Violante A, Jackson ML. Clay influence on the crystallization of aluminum hydroxide polymorphs in the presence of citrate, sulfate, or chloride. *Geoderma*, 1981, 25: 199-214
- [25] Greenland DJ. Interaction between humic and fulvic acids and clays. *Soil Sci.*, 1971, 111: 34-41
- [26] Yu TR. *Chemistry of Variable Charge Soils*. New York: Oxford University Press, 1997: 9-3 7
- [27] Ng Kee Kwong KF, Huang PM. Comparison of the influence of tannic and selected low-molecular-weight organic acids on the precipitation products of aluminum. *Geoderma*, 1981, 26: 179-193
- [28] Parfitt RL, Frazer AR, Farmer VC, Russell JD. Adsorption on hydrous oxides. II. Oxalate, Benzoate and phosphate on gibbsite. *J. Soil Sci.*, 1977, 28: 40-47
- [29] Drever JI, Stillings LL. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, 120: 167-181
- [30] Furrer G, Stumm W. The coordination chemistry of weathering: Dissolution kinetics of δ - Al_2O_3 and BeO. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1986, 50: 1847-1860
- [31] Amrhein C, Suarez DL. The use of a surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1988, 52: 2785-2793
- [32] Word DB, Brady PV. Effect of Al and organic acids on the surface chemistry of kaolinite. *Clays Clay Minerals*, 1998, 46(4): 453-465
- [33] Zutic V, Stumm W. Effect of organic acids and fluoride on the dissolution kinetics of hydrous alumina. A model study using the rotating disc electrode. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1984, 48: 1493-1503
- [34] Zinder B, Furrer G, Stumm W. The coordination chemistry of weathering: . Dissolution of Fe () oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1986, 50: 1861-1869
- [35] Brady PA, Walther JV. Kinetics of quartz dissolution at low temperatures. *Chem. Geol.*, 1990, 82: 253-264
- [36] Ganor J, Mogallan JL, Lasaga AC. The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1995, 59: 1037-1052
- [37] Ganor J, Lasaga AC. The effects of oxalic acid on kaolinite dissolution rate. *Mineral. Mag.*, 1994, 58A: 315-316
- [38] Welch SA, Ullman WJ. The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1993, 57: 2725-2736
- [39] 徐仁扣, 季国亮. 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
- [40] Huang WH, Keller WD. Dissolution of rock-forming minerals in organic acids: Simulated first stage weathering of fresh mineral surface. *Am. Mineral.*, 1970, 55: 2076-2094
- [41] Manley EP, Evans LJ. Dissolution of feldspars by low-molecular-weight aliphatic and aromatic acids. *Soil. Sci.*, 1986, 141 (2): 106-112
- [42] Li JY, Xu RK, Ji GL. Dissolution of aluminum in variably charged soils as affected by low-molecular-weight organic acids. *Pedosphere*, 2005, 15 (4): 484-490
- [43] 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
- [44] Li JY, Xu RK, Xiao SC, Ji GL. Effect of low-molecular-weight organic anions on exchangeable aluminum capacity of variable charge soils. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2005, 284 (2): 393-399
- [45] 徐仁扣, 季国亮. 低分子量有机酸对可变电荷土壤中铝的吸附的影响. *土壤学报*, 2004, 41 (1): 164-167
- [46] 徐仁扣, 姜军. 低分子有机酸影响可变电荷土壤吸附铝的机制. *生态环境*, 2005, 14 (2): 253-256
- [47] Xu RK, Ji GL. Effect of anions of low molecular weight organic acids on adsorption and desorption of Al by and from a kaolinite at different pH. *Soil Sci.*, 2003, 168: 39- 44
- [48] 沈阿林, 李学垣, 吴受容. 土壤中低分子量有机酸在物质循环中的作用. *植物营养与肥料学报*, 1997, 3 (4): 362-370
- [49] 秦瑞君, 陈福兴. 低分子有机酸离子对降低土壤铝毒的作用. *土壤肥料*, 1996, 5: 12-14
- [50] Fox RT, Comerford NB, McFee WW. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1763-1767
- [51] 何龙飞, 王爱勤. 外源有机酸对小麦铝毒害的缓解效应. *华北农学报*, 2002, 17: 75-79
- [52] 陈梅, 陈亚华, 沈振国, 沈其荣. 外源有机酸对小麦幼苗铝毒的缓解作用. *植物生理与分子生物学学报*, 2003, 29 (4):

- 281-288
- [53] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量. 北京: 科学出版社, 2002: 208-210
- [54] 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
- [55] Sullivan TJ. Progress in quantifying the role of aluminum in acidification of surface and soil water. Journal Ecological Chemistry, 1994, 3 (3): 157-168
- [56] Satoh F, Sahuma 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
- [57] Zhu X, Pawlowski L, Kotowski M. Mechanism of aluminum mobilization in soils. Journal of Ecology Chemistry, 1994, 3 (3): 169-94
- [58] Discoll CT, Bereman N, Mulder J. Aluminum in chemistry in a forested spodosol. Soil Sci. Soc. Am. J., 1985, 49: 437-444
- [59] James BR, Riha SJ. Aluminum leading by mineral acids in forest soils: II. Role of the forest floor. Soil Sci. Soc. Am. J., 1989, 53: 264-296
- [60] Cozzarelli IM, Herman JS, Parnell RA. The mobilization of aluminum in a natural soil system: Effects of hydrological pathway. Water Resource Research, 1987, 23: 859-874
- [61] Farmer VC, Russell JD, Berrow ML. Imogolite and proto-imogolite allopane in spodic horizon: evidence for a mobile aluminum silicate complex in podzol formation. J. Soil Sci., 1980, 31: 673-684

Effect of Low-Molecular-Weight Organic Acids on Chemical Behavior of Aluminum in Soils

LI Jiu-yu^{1,2}, XU Ren-kou¹

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

2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Effects of low-molecular-weight organic acids on aluminum hydrolysis-precipitation, sorption-desorption, mobilization, mobility, detoxicity in soil and on some surface properties of aluminum-bearing minerals are summarized in this paper. Furthermore, some recommendations are advanced for future studies on low-molecular-weight organic acids and their influence on chemical behavior of aluminum in soil.

Key words: Low-molecular-weight organic acids, Aluminum, Chemical behavior