

环境中铝 - 有机配合物的分析研究进展

杨小弟 毕树平*

(南京大学配位化学国家重点实验室, 南京大学化学系, 南京 210093)

本文综述了水和土壤环境中与 Al(III)配位的有机物的种类, 讨论了影响配位作用的几种主要因素: Al(III)的水解和聚合, 配位作用类型与强度, 环境介质中的 pH 值和离子强度以及配体交换反应动力学等。总结了目前分析研究铝 - 有机配合物的的新进展。

关键词: 铝 - 有机配合物 水和土壤环境 分析研究
分类号: O612.3

0 引言

铝是地球岩石和土壤矿物组成中丰量元素之一, 位于元素周期表的 IIIA 族, 具有特殊的化学性质, 能形成一系列性质不同形态复杂的铝化合物^[1]。土壤和天然水体中铝的存在形态主要有: 水溶性铝、交换性铝、有机配位铝、无机配位铝、铝的氧化物及其水化物、羟基铝聚合物、羟基铝硅酸聚合物等^[2]。以往, 人们主要研究毒性较大的无机铝形态。但是, 近年来发现铝 - 有机物形态对环境生态效应影响很大^[3]。主要表现在: (1) 迁移功能: 生物圈中存在许多天然有机配位体如腐殖质类、聚合酚类、还原糖类等化合物, 具有配位和迁移水体及土壤中铝的能力, 对土壤中离子交换和酸碱反应也存在着相当的影响。例如, 植物利用其根部把铝从深层土壤提取到表层, 与有机物配位溶解到土壤溶液中, 并传输到湖泊河流中^[6]。(2) 脱毒作用: 当铝与有机物配位后, 使其毒性大为降低^[4]。一些农作物如荞麦和茶树等, 其中产生大量有机酸和黄酮类及儿茶素类, 通过与铝进行配位反应, 从而具有抵抗和消除铝的溶出对农作物生长的毒害作用^[5]。(3) 促进风化: 进入土壤溶液的铝与腐殖酸和富里酸的配位作用加速了含铝岩矿和土壤的风化, 导致大量结合态铝的淋溶。许多人工合成的有机物如 EDTA、NTA、CDTA 等也都是铝的螯合剂; 在这些有机污染的水体和土壤中, 都可能含有较高浓度的溶解态铝^[6]。因此, 铝与有机物配位作用的研究对铝的毒理效应以及许多学科如农作物学、森林学、地质化学、湖泊学、土壤科学及环境科学都是一项十分重要的内容。

1 环境中与铝配位的有机化合物

土壤与水体中与 Al(III)发生配位作用的有机物主要有两大类: 一类是从生物体如微生物产生的小分子脂肪酸、糖酸、酚酸、异羟肟酸和聚合酚类等; 另一类则是由生物体进一步合成的大

收稿日期: 2000-09-01。收修改稿日期: 2000-12-04。

国家自然科学基金(No. 49831005, 20075011)和配位化学国家重点实验室开放基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: bisp@nju.edu.cn。

第一作者: 杨小弟, 男, 36岁, 博士生, 副教授; 研究方向: 环境分析化学。

分子如腐殖酸和富里酸。它们与铝生成配合物与典型金属有机化合物相比还是属于弱配位化合物的范畴。根据它们的结构特点, 主要可分为以下几大类。

1.1 脂肪酸

相对小分子的脂肪酸和糖酸类在自然界中无所不在。土壤中主要含有的脂肪酸是甲酸、乙酸、丙酸、丁酸, 2- 丁烯酸、乳酸、草酸、琥珀酸、富马酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、硬脂酸、软脂酸和油酸等。它们在土壤溶液中含量 $1 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6]。主要由森林土壤中的细菌和真菌等微生物在植物腐烂时所产生。不同的环境产生的有机酸的成份不同。在潮湿土壤如水稻田中含有富马酸、琥珀酸、乳酸等, 植物树叶中则含有较高浓度的柠檬酸和苹果酸等, 它们主要以羧基和醇羟基与土壤和水体及植物中 Al(III) 形成较稳定的五员和六员环的配合物。

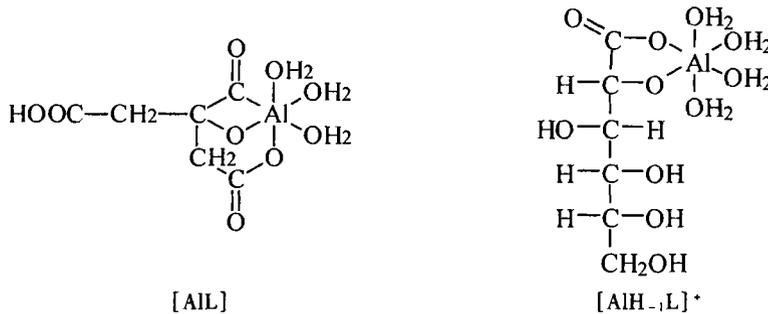


图 1 铝的柠檬酸^[6]和葡萄糖酸^[7]配合物

Fig. 1 Al-Citrate and Al-Gluconate complexes

糖酸在土壤中也是铝的重要天然配位体, 如葡萄糖酸、葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸和 2- 酮葡萄糖酸^[6], 植物的根部分泌的有机酸中 25% 是后一种有机物, 它通过对 Al^{3+} 等金属离子螯合性溶解作用, 促进矿物质的风化过程, 并能与难溶性磷酸盐反应, 使磷酸根离子游离出来, 有利于植物的生长代谢^[10]。

1.2 酚和酚酸

酚和酚酸是真菌和植物残留物(木质素)的腐烂而形成的^[6], 主要含有儿茶酚类、4- 羟基苯甲酸、3, 4- 二羟基苯甲酸、4- 羟基-3- 甲氧基苯甲酸、没食子酸、阿魏酸、香草酸、4- 羟基肉桂酸和水杨酸类等。它们丰富存在于森林的树冠落叶和草丛的滤出物中, 也广泛存在于农业土壤中, 土壤溶液中含量 $5 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6]。它们对酸性土壤中铝的传输有着重要的贡献, 是形成土壤腐殖质的前驱物。这些酚和酚酸中起配位作用的是两个邻位酚羟基(儿茶酚型 O^- , O^-)、芳香羧基和邻酚羟基(水杨酸型 COO^- , O^-)以及邻苯二甲酸型(COO^- , COO^-)。

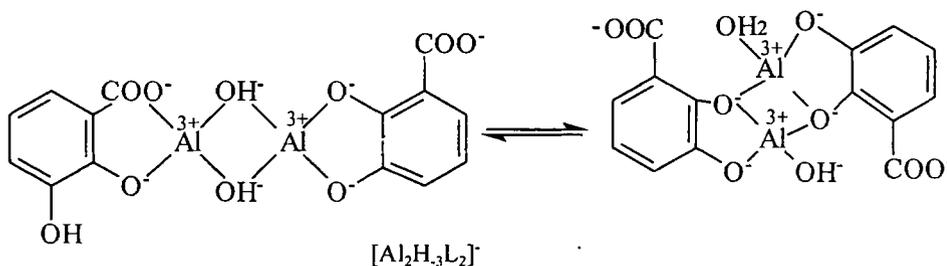


图 2 铝的 2, 3- 二羟基苯甲酸配合物^[8]

Fig. 2 Al-2, 3-dihydroxybenzoic acid complexes

1.3 聚合酚类

聚合酚指含有多个芳香环和酚基结构的有机物。主要是由植物产生的类黄酮类如栝精、儿茶素、表儿茶素、儿茶酸和单宁酸等；以及生长在岩石表面的青苔产生的酸如水杨嗉酸、苔色酸、扁枝衣二酸和红粉苔酸等。在土壤和水环境中的酶促和自动氧化的聚合反应使其生成分子量更大、更加复杂的聚合酚类，从而进一步生成大分子有机物腐殖酸和富里酸^[6]。儿茶素及其异构体表儿茶素在土壤形成过程中十分重要，因为它们能与铝和铁形成十分稳定的配合物。聚合酚与铝的配位作用方式与酚和酚酸相似，只不过结合点更多，配位容量更大，形成更加稳定的配合物。无论是缩合形式还是水解形式的单宁酸含有很多酚羟基，它们是土壤中 Al(III)和其它金属离子潜在有效的配体。

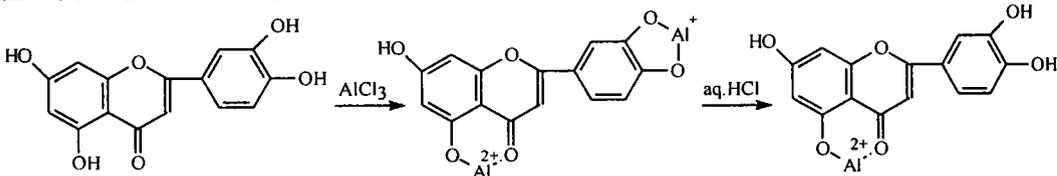


图 3 铝 - 类黄酮的配合物形成^[9]

Fig. 3 Complexes formation of Al-Flavonoid compound

1.4 腐殖质类

土壤腐殖质是一类高分子有机物，是土壤有机质的主体，由动植物残体通过微生物分解、合成的产物。根据其在酸碱溶液中溶解度分为腐殖酸、富里酸和胡敏素三部分，主要含有 C、H、N、O、S 五种元素^[10]。不同地区的腐殖质元素组成有显著差别。腐殖酸和富里酸含量随着土壤深度增加而减少^[11]，富里酸是天然水体和土壤溶液中腐殖质的主要存在形式。湖泊和河流中富里酸中脂肪酸含量比陆地和土壤中要多。随着腐殖化进程，腐殖质的芳香性逐渐增加，而脂肪性逐渐减弱^[12]。铝通过桥键把腐殖质与粘土和沉积物连结起来。组成腐殖酸的官能团主要有羧基、醇羟基、酚羟基、醌型羰基和酮型羰基。其基本结构是一个含有两个或三个羟基的苯环通过 -O-、-CH₂-、-NH-、-N=、-S- 等桥键与另一个含有 -OH 和 -COOH 的苯环相连^[6]。当它发

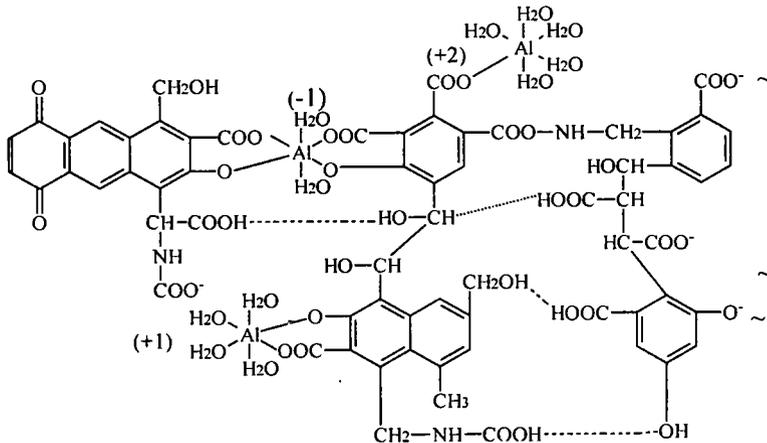


图 4 铝与腐殖质分子的配合物^[13]

Fig. 4 Al-Humate complexes

生化学降解时其分解产物主要有儿茶酚、丁香醛, 3, 5- 二羟基苯甲酸等^[10]。应用 NMR 技术研究表明 Al^{3+} 与腐殖质形成的是内界型配合物。

1.5 氨基酸类

土壤和水体中氨基酸类天然螯合剂主要是氨基酸类, 它是蛋白质水解的产物。甘氨酸 (Gly)、丝氨酸 (Ser) 和苏氨酸 (Thr) 等通过羧基和氨基与铝发生较弱的配位反应。对含有两个羧基和一个氨基的天冬氨酸 (Asp) 则能形成稳定的双配位或三配位 ($-COO^-$, $-NH_2$, $-COO^-$) 的配合物^[14]。由于氨基酸比腐殖质更易被微生物所降解, 所以, 与金属离子螯合作用不如腐殖质类螯合剂重要^[10]。氨基酸及其衍生物与铝的较弱配位能力可能是 $-NH_3^+$ 与 Al^{3+} 静电排斥作用所致^[23]。相反, 人工合成的多齿含氧螯合剂: 亚氨基二乙酸 (IDA)、氮三乙酸 (NTA)、羟乙基乙二胺三乙酸 (HEDTA)、乙二胺四乙酸 (EDTA)、环乙二胺四乙酸 (CDTA)、丙二胺四乙酸 (PDTA)、环己二胺四乙酸 (DCTA) 和二亚乙基三胺五乙酸 (DTPA) 等都能与 $Al(III)$ 形成稳定的五元或六元环的金属螯合物。在溶液中配位基团主要是 $-N(CH_2COO^-)_2$ 或 $>NCH_2COO^-$ 。

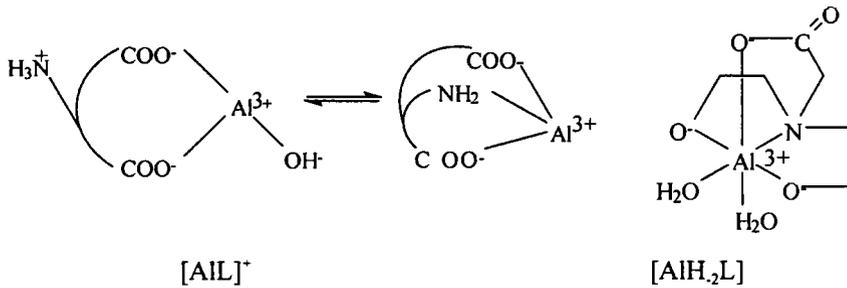


图5 铝与天冬氨酸^[14]和 N- 二(羟乙基)甘氨酸^[17]的配合物
Fig. 5 Al-Asp and Al-Bicine Complexes

1.6 其它配体

由土壤中微生物如真菌生产出的异羟肟酸铁载体是肽类化合物, 在土壤中含量为 $10^{-8} \sim 10^{-7} mol \cdot L^{-1}$, 其有效官能团是氧肟酸根 ($R-CO-NO^-$), 图 6 可见与 $Al(III)$ 形成螯合物。与铝结合的含磷配合物主要存在于植物体和根区土壤中, 但是, 由于 $AlPO_4$ 的沉淀作用使 $Al(III)$ - 磷酸盐配合物研究存在一定困难^[16]。二或三磷酸盐与 $Al(III)$ 配位作用与单磷酸盐有所不同, 但是,

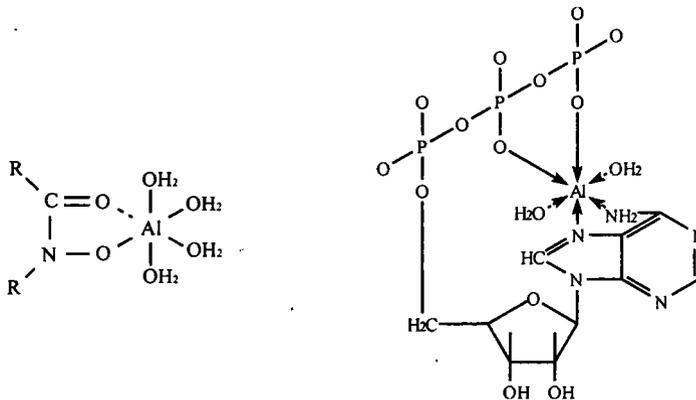


图6 铝与异羟肟酸^[16]和三磷酸腺苷^[19]配合物
Fig. 6 Al-Hydroxamate and Al-ATP complexes

它们还是通过磷酸中氧原子作电子供给体与 Al(Ⅲ)发生配位的^[17]。在植物体细胞中 Al³⁺与三磷酸腺苷(ATP)的配位能力是 Mg²⁺的 4000 倍,甚至强于多数金属离子如 Cu²⁺、Zn²⁺^[18]。并且,同样也能与 ADP、AMP、GTP 发生配位作用,从而干扰了植物代谢过程,抑制了 ATP 酶活性,降低光合作用能力,影响其生长发育。蛋白质和多聚糖类大分子能与 Al(Ⅲ)形成配合物,但是它们在土壤中重要性目前尚不清楚。

2 影响与铝配位作用的主要因素

Al(Ⅲ)与环境有机物一般生成配位数为六的八面体构型配合物。影响水环境中 Al(Ⅲ)与有机物的配位作用因素有许多,如环境中的金属阳离子 Fe³⁺、Cu²⁺、Zn²⁺和阴离子 F⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻等存在着配位竞争的干扰。Al(Ⅲ)本身易于水解和聚合及沉淀受 pH 值影响较大。在此我们将讨论一些因素对铝与有机配体作用的影响。

2.1 Al(Ⅲ)的水解与聚合

Al(Ⅲ)离子属于惰性气体电子构型的金属离子,其离子半径约为 0.53Å。在生物和环境体系中是一个高电荷、半径小、“硬度大”的阳离子。当岩矿、土壤和水体底泥中释放出来的铝离子溶解在溶液中时,首先生成水合配位离子 Al(H₂O)₆³⁺。随后,水合铝离子在土壤溶液和水体中会发生一系列的水解反应,生成各种水解单核形态。酸性环境(pH4.0~5.5)Al(OH)₂⁺、Al(OH)₂⁺;中性环境(pH5.5~8.0)Al(OH)₃沉淀,碱性环境(pH > 9)Al(OH)₄⁻。并可能生成多核聚合形态 Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺^[24]。表 1 中所列出与铝配位的有机物都存在于天然水体或土壤溶液中,所以在研究它们与铝配位时必须考虑到铝的水解过程的影响^[17]。一些多齿或多配位点的有机配体如 EDTA、柠檬酸、聚合酚类与铝形成稳定的螯合物,能抵抗 Al(Ⅲ)的水解作用的影响。而一般的羧酸和水杨酸配体,只有在较大浓度时才能做到这一点。在一定 pH 条件下,铝的水解形态和配位形态一般是共存的。

2.2 配位作用的类型与强度

配体的特征对配位作用的影响也很大。除了配位体的体积、结构外,配位原子的本性起着很大作用。环境中主要有含 O、S、N、F、P 等电子给予原子的配位体。根据软硬酸碱原则,作为硬酸 Al³⁺与含硬碱的 F⁻和 O⁻(酚羟基 O⁻、羧酸根 O⁻、氨基酸根 O⁻、磷酸根 O⁻)的配位体形成稳定的配合物;而含 S 配体是软碱,形成配合物不稳定,含 N、P 配体则居于其中^[25]。对含有两个以上电子给予体配位原子的硬度是 O.O > O.N > N.N ≈ O.S > N.S > S.S。所以含氧的有机配体酒石酸、柠檬酸、草酸、儿茶酚类都是硬酸金属离子 Al³⁺很好的螯合剂,生成螯合物可溶于天然水体中,并对铝的传输起着促进作用^[24]。

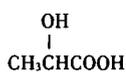
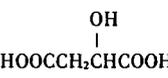
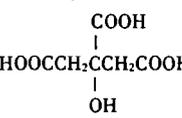
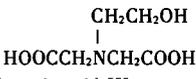
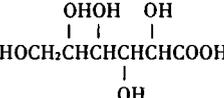
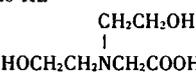
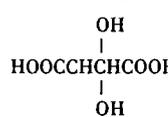
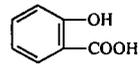
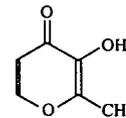
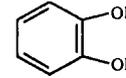
土壤和天然水体中的有机配体,特别是腐殖酸和富里酸的结合点,已有较多报道^[6, 10, 26-29]。主要存在图 7 所示的结构形式和点位。与 Al(Ⅲ)发生配位反应的配体结构特点,除羧酸和氨基酸外,还有醌羰基型、儿茶酚型、水杨酸型、邻苯二甲酸和氧肟酸型等。

Al(Ⅲ)与腐殖质的配位作用可以通过如下四种方式形成:(1)形成水桥氢键。(2)正负电荷相互吸引。(3)与单个配位形成一个配位键。(4)形成螯合键(见图 8)。其中(3)、(4)两种属于强配位形式,是腐殖质浓度较大时形式,配位后不易解离,也不易被其它离子取代。而(1)(2)两种属于弱配位形式,代表的是 Al(Ⅲ)过量时的配位情况,生成后不易被水解离,但易被质子所破坏^[6]。

Al(Ⅲ)与环境有机物配体形成的配合物稳定性可以从表 1 的配位平衡常数中反应出。一

表 1 环境中重要铝 - 有机配合物的平衡常数

Table 1 Critical Equilibrium Constants of Various Environmental Aluminum-Organic Matter Complexes at 25.0°C and 0.10 mol · L⁻¹ Strength

ligand	protonation constants, log K	quotient, Q	log Q	reference
lactic acid HL	3.61	[AlL]/[Al][L]	2.36	[20]
		[AlL ₂]/[Al][L] ²	4.42	
		[AlL ₃]/[Al][L] ³	5.80	
malic acid H ₂ L	4.45	[AlL]/[Al][L]	3.32	[17]
	3.15			
citric acid H ₃ L	5.70	[AlL]/[Al][L]	7.98	[21]
	4.35	[AlHL]/[Al][H]	2.94	
	2.90	[AlL]/[AlH ₋₁ L][H]	3.31	
		[AlH ₋₁ L]/[Al(H ₋₁ L)OH][H]	6.23	
		[Al ₃ (OH)(H ₋₁ L) ₃]/[Al] ³ [L] ³	14.43	
HIDA H ₂ L	8.68	[AlL]/[Al][L]	7.74	[17]
	2.20			
D-gluconic acid HL	3.44	[AlL]/[Al][L]	1.98	[7]
		[AlL]/[AlH ₋₁ L][H]	2.87	
		[AlH ₋₁ L]/[AlH ₋₃ L][H] ²	9.29	
bicine HL	8.11	[AlHL]/[Al][HL]	3.38	[7]
	1.70	[AlHL]/[AlH ₋₂ L][H] ²	13.72	
DL-tartaric acid H ₂ L	3.97	[AlL ₂]/[Al][L] ²	7.65	[7]
	2.82	[AlH ₋₁ L][H]/[Al][L]	1.18	
		[AlH ₋₁ L]/[AlH ₋₂ L][H]	5.15	
		[AlL ₂]/[AlH ₋₁ L ₂][H]	3.72	
		[AlH ₋₁ L ₂]/[AlH ₋₃ L ₂][H] ²	12.67	
		[AlH ₋₄ L ₃][H] ⁴ /[Al][L] ³	15.92	
		[AlH ₋₄ L ₃]/[AlH ₋₃ L ₃][H]	10.89	
		[AlH ₋₃ L ₃]/[AlH ₋₆ L ₃][H]	12.70	
salicylic acid H ₂ L	13.40	[AlL][H]/[Al][HL]	-0.20	[17]
	2.81	[AlL ₂][H]/[AlL][HL]	-2.80	
		[AlL ₃][H]/[AlL ₂][HL]	-6.50	
maltol HL	8.42	[AlL]/[Al][L]	8.25	[22]
		[AlL ₂]/[Al][L] ²	14.26	
		[AlL ₃]/[Al][L] ³	20.16	
		[Al ₂ (OH) ₂ L ₂][H] ² /[Al] ² [L] ²	8.02	
catechol H ₂ L	13.30	[AlL][H] ² /[Al][H ₂ L]	-6.00	[23]
	8.30	[AlL ₂][H] ² /[AlL][H ₂ L]	-9.10	
		[AlL ₃][H] ² /[AlL ₂][H ₂ L]	-13.61	
		[AlHL ₂]/[AlL ₂][H]	6.05	
		[AlHL ₃]/[AlL ₃][H]	8.05	

续表 1

ligand	protonation constants, log K	quotient, Q	log Q	reference
acetohydroxamic acid HL	9.36	$[AlL]/[Al][L]$	7.95	[17]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CNHOH} \end{array}$		$[AlL_2]/[Al][L]^2$	-15.29	
		$[AlL_3]/[Al][L]^3$	21.47	
succinic acid H ₂ L	5.24	$[AlHL]/[Al][HL]$	7.03	[14]
HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	3.96	$[AlL]/[Al][L]$	3.63	
		$[AlH_{-1}L][H]/[Al][L]$	-0.53	
		$[AlH_{-2}L][H]^2/[Al][L]$	-5.55	
aspartic acid H ₂ L	9.62	$[AlHL]/[Al][HL]$	11.76	[14]
HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	3.66	$[AlL]/[Al][L]$	7.87	
$\begin{array}{c} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	1.94	$[AlH_{-1}L][H]/[Al][L]$	3.30	
		$[AlH_{-2}L][H]^2/[Al][L]$	-2.32	
adenosine 5'-phosphate	7.92	$[AlHL]/[Al][HL]$	11.30	[18]
ATP H ₂ L	4.55	$[AlL]/[Al][L]$	7.92	
(Fig. 6 structure)		$[AlH_{-1}L][H]/[Al][L]$	2.46	
		$[AlL_2]/[Al][L]^2$	12.47	
		$[AlH_{-1}L_2]/[AlH_{-3}L_2][H]^2$	4.84	

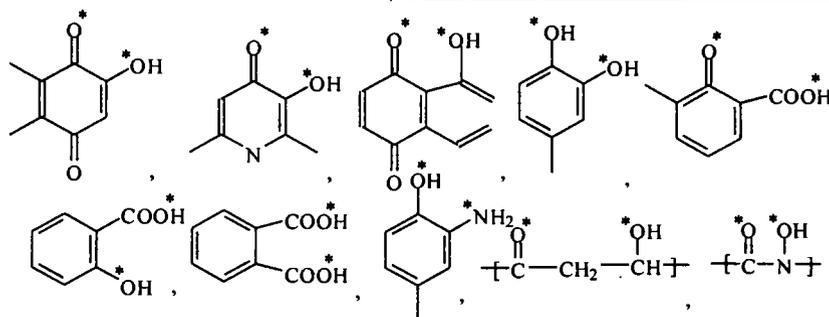
图 7 环境中与铝配位有机物的几种结构形式和配位点^[6]

Fig. 7 Binding sites and the structure of various environmental Al-organic ligands

般来讲,多齿配体比单齿配体生成配合物稳定;大分子配体比小分子配体形成的配合物稳定;生成五元环和六元环螯合物比四元环和七元环稳定。对于单齿配体(括号内数字为硬度^[17])配位强度:RO⁻(醇根 Alkoxide ≥ 14) > ArO⁻(酚根 phenoxide ~ 10) > R-COO⁻(羧酸根 carboxylate ~ 4);对于双齿配体与 Al(III)配位强度:Ar(O⁻, O⁻)(儿茶酚根 catecholate ~ 22) > R-CHO⁻-COO⁻(羟基酸根 hydroxy acid anion ~ 18) > Ar⁻(COO⁻, O⁻)(水杨酸根 aromatic hydroxy acid anion ~ 16) > R-CO-NO⁻-R,(异羟肟酸根 hydroxamate ~ 9);对于多齿配体与 Al(III)的配位强度为 DTPA > DCTA > EDTA > HEDTA > NTA > IDA^[15]。

2.3 环境介质的影响

环境体系的 pH 值影响着铝的配位作用,主要表现在两个方面:首先, pH 影响的水解反应形成单核聚合和多核聚合铝。其次, pH 能改变有机物配体如腐殖质的电荷特性(-COOH 电离成 -COO⁻),从而影响其与铝的配位作用^[6]。Al³⁺在弱酸性和中性环境中能紧紧结合带相反电荷的有机官能团。只有少数有机配体在较高的 pH 环境中(pH > 10.5)能与 OH⁻竞争,因为在此条件下 Al³⁺与高浓度 OH⁻形成 Al(OH)₄⁻配合物形态,在热力学上很稳定^[24]。而环境中多数有机配位体都是弱酸,如羟基酸、富里酸等都是酸性电解质,在较低 pH 的介质中(pH < 4)存

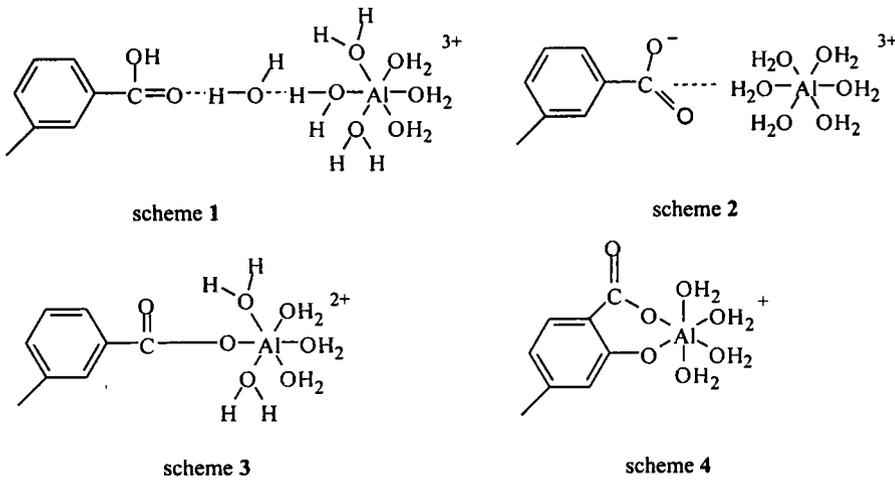


图 8 Al(Ⅲ)与腐殖质分子的几种配位方式^[61]

Fig. 8 Binding forms of Al-Humate complexes

在着 H⁺ 和 Al³⁺ 的竞争配位作用^[30]。在中性环境下对较弱有机配体存在着 Al(OH)₃ 沉淀, 只有在弱酸性 (pH = 3.5 ~ 5.5) 或有机碳 (TOC) 含量较高的环境介质中, Al(Ⅲ)与有机物配位作用最强。在碱度较大的土壤溶液和水中, 聚合羟基结合铝是主要存在形态^[31]。

离子强度效应对铝与有机物的配位作用也存在着两个方面的影响。一是带电荷的无机形态的活度系数取决于溶液中离子的组成。在相同离子强度条件下, 三价离子活性 (Al³⁺、Fe³⁺) 大于二价离子 (Mg²⁺、Ca²⁺) 和一价离子 (Na⁺、K⁺)。二是对于同一配位体的各个结合点存在着 Al³⁺ 与其它金属阳离子的竞争配位, 特别是过渡金属和重金属离子等。大分子腐殖质类的分子构型可能根据反应离子的特性发生改变^[32]。此外, 还要说明一点, 温度也直接影响着配位反应的平衡常数和速率。所以我们在报道有机物与铝的配位稳定常数时应注明温度和离子强度。压力的影响只有在研究海洋深处的配位反应时才考虑到, 通常环境下, 压力对配位离子稳定常数的影响可以忽略不计。

2.4 配位反应的动力学

配体间以及与溶剂间的交换速率是研究配位反应的动力学重要内容。通常配体交换速率 M⁺ > M²⁺ > M³⁺。铝一般被认为是移动缓慢金属离子, 在水中分子反应如配体交换以及与水交换速率较低, 而分子内交换速率 (如异构体转变) 则变化较大^[16]。目前, 研究在不同有机溶剂中 Al(Ⅲ)的八面体配合物构型变化动力学比水溶液中 Al(Ⅲ)配合物要多, 主要是由于 Al(Ⅲ)的水解和聚合反应的复杂性和缺乏有效检测手段。Al(H₂O)₆³⁺与 H₂O 在 25℃ 时自身交换反应速率常数为 $k_{ex}^{298}Al(H_2O)_6^{3+} = (1.29 \pm 0.04)s^{-1}$ ^[16, 35]。Jan P. Nordin 等^[33]用 ¹⁷O NMR 研究 AlOH(H₂O)₅²⁺与水的交换速率常数为 $k_{ex}^{298}AlOH(H_2O)_5^{2+} = 3 \times 10^4 s^{-1}$ 。利用同样技术 David J. Sullivan^[34]等研究 Al(Ⅲ) - 水杨酸和 Al(Ⅲ) - 磺基水杨酸配合物与水交换速率分别为 $k_{ex}^{298}Al(Sal)^+ = (4.9 \pm 0.3) \times 10^3 s^{-1}$ 和 $k_{ex}^{298}Al(Ssal)^+ = (3.0 \pm 0.2) \times 10^3 s^{-1}$ 。表 2 列出一些有机物配体与 Al(Ⅲ)配位反应交换速率常数 k_1 , 主要基于如下的反应:

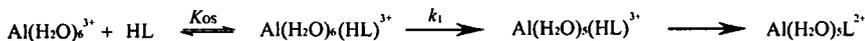


表 2 Al(Ⅲ)离子与一些二元有机配体的配位反应速率常数 K_1 Table 2 Rate Constants K_1 for the Forward Reaction of $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ with Various Bidentate Ligands (mostly $\mu = 0.1$ or $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C)

ligand	$k_1 / (\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	reference
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{OH})\text{H}$ (acetohydroxamic acid)	0.17	[36]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{OH})\text{H}$ (benzohydroxamic acid)	0.17	[36]
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{OH})_2$ - $\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4$	0.23	[36]
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$	0.15	[36]
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{OH})_2$ - $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$	0.22	[36]
desferriferrioxamine B	0.13	[37]
kojic acid	0.83	[38]
7-Iodo-quinolin-8-ol-5-sulfonic acid (ferron)	0.86	[24]
salicylic acid	0.91	[24]
5-nitrosalicylic acid	~0.7	[39]
fulvic acid	2.3	[24]
5-sulfosalicylic acid	1.5	[24]
formic acid	9	[40]
citric acid	80	[41]
acetic acid	2	[41]

3 研究铝 - 有机配合物的方法

天然有机物许多是含有混合结合点的配位体如腐殖质类^[42, 43], 确定其形态和结构以及与 Al(Ⅲ)配位作用较为困难^[44]。近年来, 对铝与土壤和水体中有机物配位作用的分析研究正在开展, 主要采用电分析和光学及谱学这三项技术, 并利用化学计量学^[8, 45]和计算机程序辅助平衡计算来解决这一问题。

3.1 电位滴定

铝与有机酸类配体如柠檬酸、草酸、苹果酸、水杨酸及儿茶酚类进行配位反应时, 主要是羧基或酚羟基释放 H^+ 后 R-COO^- 或 Ar-O^- 与 Al^{3+} 进行配位作用。若是含有更多配位点的大分子腐殖酸、富里酸和单宁酸等, 每形成铝氧配位键就增加 H^+ 浓度。当 $\text{pH} > 4.5$ 时, 铝的水解形态开始形成, 这种副反应在电位滴定时需要考虑进去。主要有两种配位滴定形式^[6]: 一种是在已知铝的含量的体系中用碱滴定有机酸, 主要用于水体和土壤溶液中有机的研究。这时往往铝的有机配合物和铝的水解氢氧化物同时存在。另一种滴定方法是用铝溶液滴定, 然后测定 pH 值的大小, 发现 $\text{pH} = 4.5$ 时滴定曲线有明显拐点, 这时形成了铝的氢氧化物, 并且只有铝过量存在时曲线的拐点才明显。电位滴定是用来测定铝和环境中有有机物配位作用的稳定常数最基本的方法之一。表 1 所列出配位常数主要都是用电位滴定方法测定的, 由此能判断出生成的配合物的类型和强度。通过计算程序 FORTRAN-BEST^[46]、PSEQUAD^[47]、SOLGASWATER^[48] 等辅助可以计算绘制出在不同 pH 值条件下铝的各种配位形态和水解形态分布图, 并能进一步得到同一配体不同金属离子或同一金属离子与不同配体在一定 pH 范围内的多组分体系的形态分布图^[46]。影响电位滴定的因素主要是铝和配体浓度比率、pH 范围和离子强度等。其中, 铝和配体的不同配比决定生成配合物类型, 即单核配位还是多核配位。而电位滴定 pH 测定范围在 2~12 之间, 当 pH 大于 12 或小于 2 ($0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子强度时) 溶液中含有较多 OH^- 或 H^+ , 会影响测定的结果准确性^[17]。

3.2 核磁共振

多核磁共振技术是研究铝-有机物配合物的组成、结构以及反应动力学最有效和最直接的手段。运用 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{17}O 、 ^{31}P 、 ^{27}Al NMR 技术对环境和生物系中铝与有机物的配位作用和空间结构进行表征,具有干扰小、非破坏性、基底效应小、预处理简单、用量少的特点^[49]。 ^1H 、 ^{13}C NMR 对有机配体结合点和碳骨架提供非常有用的信息。应用 ^{17}O NMR 对含氧有机物配体的配位情况以及配体与水的交换动力学进行研究^[24]。 ^{31}P NMR 用来研究水环境中含磷有机物与铝配位形成 O-Al-P 配合物的情况^[50]。 ^{27}Al NMR 是研究铝的水解与配位的一个有力工具。不同配位体的形状和不同配位原子产生不同的化学位移 (δ , ppm) 和半峰宽 ($W_{1/2}$, Hz), 它们是用 NMR 研究铝的配合物的物理和化学环境的重要指标。有机物配体与铝的配合物化学位移 δ 一般在 $-10 \sim 50\text{ppm}$ 之间,若配位体与铝的配合物对称性不好,可使谱线变宽甚至消失^[19]。对苹果酸^[51]和柠檬酸^[6]铝的配合物用相 ^{27}Al NMR 研究证明处于中心 Al^{3+} 是近八面体构型被羧基 O、羟基 O 和水中 O 六个配位原子所包围。由于铝的水解作用、溶液的 pH 值对其组成影响很大。在不同 pH 条件下,有机配体和水中氢氧根发生相互变换,造成谱线的改变^[52]。应用固相 ^{27}Al NMR 对乳酸铝^[53]和柠檬酸铝^[54]的配合物结晶分析,证明也是八面体构型。 Al^{3+} 被六个去质子羧基 O 和羟基 O 所配位。若结合使用 X-射线结构分析手段,则能获得更加准确和丰富的结构信息^[55]。

3.3 荧光分析

荧光光谱是研究铝的有机配合物的配位点和配位容量的相当有效的方法。它具有灵敏度高、选择性强特点,能提供低浓度有机物含量的天然水体和土壤溶液的配位情况。近年来应用分子荧光技术研究有机物与铝配位作用的报道很多^[26, 27, 30, 56-58],因为 $\text{Al}(\text{III})$ 与有机酸不同结合点形成配合物能产生荧光或荧光熄灭^[6, 30],荧光强度与铝的浓度关系可以直接测定,而且条件平衡常数也可以计算^[56-58]。利用荧光技术可以研究大分子腐殖质的结构和官能团化学,这是因为腐殖质分子存在外来的或原有的荧光结构,比如稠环芳烃和未饱和含共轭 π 电子的脂肪烃等结构。富里酸分子的短波峰(315~370nm)是由于单个苯环的羧基和羟基类的发色团所产生,与铝的结合较弱;而长波峰(470nm左右),则是富里酸的结构中 3~4 个稠苯环及其取代物的发色基团所产生,含有大量配位点。分子量大富里酸比分子量小降解物与 $\text{Al}(\text{III})$ 发生配位作用要强烈得多^[27]。对于腐殖质的模型化合物如水杨酸、原儿茶酸、咖啡酸、类黄酮类也都能产生荧光。它们与 $\text{Al}(\text{III})$ 配位后发射和激发光谱以及强度都有可能发生改变。当然,配位体的类型和浓度以及介质的 pH、离子强度、温度和氧化还原电势对荧光光谱也会产生影响。可以采用同步扫描荧光技术区别荧光强度和散射的干扰^[27, 29, 30]。三维荧光技术则非常适用对特殊结合位点的形态研究,因为它能用来解释天然有机物富里酸中不同发光基团^[26]。荧光偏振技术也可用于铝与富里酸配位的构象的改变和稳定常数的计算^[58]。

3.4 其它技术

紫外光谱(UV)对铝与腐殖酸和富里酸配位作用的研究,发现在 270nm 左右有一吸收峰^[6],对单宁酸和原儿茶酸及咖啡酸与铝的配位分析也有报道^[59, 60]。红外光谱(IR)对铝与腐殖酸的作用也能提供有用的信息。在同样实验条件下铝-腐殖酸配合物在 $1600 \sim 1400\text{cm}^{-1}$ 的吸收有所增加,证实了 COOH 参与反应。另外,铝-腐殖酸随着铝的浓度增加,在 3400cm^{-1} 有尖锐 OH 吸收峰,并在 1000cm^{-1} 附近峰宽增加,证明是铝-氢氧化物键的形成^[6]。热重分析也可用于铝和腐殖酸及富里酸的配位研究。主要有两种手段:差重分析(DTG)用于 1:1 铝和富里酸

配合物研究,发现主要分解反应的温度 420℃;当配位比为 3:1 和 6:1 时分解温度 350~450℃。差热分析(DTA)发现腐殖酸和富里酸配位后其热稳定性增加。也有相反报道,三价阳离子铝与腐殖酸和富里酸配位后增加了分子内张力,使其热稳定性降低^[61]。电化学手段如示差脉冲极谱法(DPP)研究土壤腐殖质与 Al(III)的配位作用;循环伏安法分析 4-硝基儿茶酚与铝的相互作用^[61]。Ppeter C. H. Hollman 等^[62]用高效液相色谱(HPLC)荧光检测器研究了类黄酮(栝精、桑色素、苜蓿醇等)与铝发生配位作用。S. C. Tam^[63]也用 HPLC 研究土壤和树叶中有机酸小分子与 Al(III)结合作用,发现没食子酸、儿茶酚、水杨酸等芳香酸结合较强,而草酸、琥珀酸、富马酸、苹果酸等脂肪酸与铝结合较弱而难以分开。

4 结束语

环境生物样品中铝与有机物配位作用研究一直是近二十年来环境生物无机化学中的热点课题,也是环境分析化学中形态分析研究的重点和难点之一^[64]。目前,对环境中有有机小分子与铝配位作用研究集中在热力学方面;对水溶液体系中配位反应动力学研究还远远不够^[24]。环境中天然大分子如腐殖酸是一个成份复杂多组份体系,这就给结构分析带来困难,要尽量找出更合理的单一模拟结构,运用先进表征手段如表面增强拉曼光谱和 X-射线荧光以及多项联用技术是解决这一难题的关键^[65]。对这些天然大分子的配合物热力学稳定常数,随着 pH 和离子强度而变化的配位容量,分解速率和倾向以及形成配合物的动力学方面的研究还需要系统和深入。另外,环境中存在各种新的有机成分,特别人工污染产生的洗涤剂、氮、磷肥、农药的有机污染物与铝的可能配位机制和生物有效性,在水和土壤中转移、传输和降解途径,都是这方面研究工作今后所要努力的方向。

致谢:感谢季国亮研究员、陈洪渊教授和于天仁院士对本工作的支持和帮助。

参 考 文 献

- [1] National Natural Science Fund Committee (国家自然科学基金委员会) *The National Science Developing Stratagem-Environmental Chemistry* (国家自然科学基金发展战略—环境化学), Beijing: Science Press, 1996.
- [2] PENG An (彭安), WANG Wen-Hua (王文华) *Environmental Bioinorganic Chemistry* (环境生物无机化学), Beijing: Peking University Press, 1992, p100.
- [3] CHEN Chang-Jie (陈昌杰), Liu Yuan (刘源), WANG Xian-Ren (王献仁) *Chinese Science Fund* (中国科学基金), 1994, 3, 163.
- [4] JIN Long-Zhu (金龙珠), ZHU Guang-Mei (朱光美) *Huanjing Huaxue (Environ. Chem.)*, 1995, 14, 90.
- [5] Ma J. F., Zheng S. J., Matsumoto H., Hiradate S. *Nature*, 1997, 390, 569.
- [6] Sposito G. *The Environmental chemistry of Aluminum*, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton, FL., 1995.
- [7] Motekaitis R. J., Martell A. E. *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 18.
- [8] Kiss Tamas, Atkari Karoly *J. Coord. Chem.*, 1993, 29, 81.
- [9] Harborne J. B. *The Flavonoids First Edition*, Chapman and Hall, 1994.
- [10] YU Yu-Fu (俞誉福), YE MingLu (叶明吕), ZHENG Zhi-Jian (郑志坚) *Introduction of Environmental Chemistry* (环境化学导论), Shanghai: Fudan University Press, 1997, p83.
- [11] IUPAC *Pure and Applied Chemistry*, 1997, 69, 1571.
- [12] Inber Y., Chen Y., Hadar Y. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54, 1316.

- [13]HUANG Pan-Ming(黄盘铭) *Soil Chemistry*(土壤化学), Beijing: Science Press, **1991**, p33.
- [14]Kiss Tamas, Sovago Imre, Toth Imre *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 1967.
- [15]Lyer R. K., Karweer S. B. *Magn. Reson. Chem.*, **1998**, **27**, 328.
- [16]Duffield J. R., Edwards K., Evans D. A., Morrish D. M., Vobe R. A., Williams D. R. *J. Coord. Chem.*, **1991**, **23**, 277.
- [17]Sovago I., Kiss T., Martin R. B. *Polyhedron.*, **1990**, **9**, 189.
- [18]Kiss Tamas, Sovago Imre, Martin R. Bruce *Inorg Chem.*, **1991**, **30**, 2130.
- [19]DANG Shu-Qin(党淑琴) *Tongweisu (J. Isotopes)*, **1993**, **6**, 137.
- [20]Marklund E., Sjoberg S., Ohman L. O. *Acta Chem. Scand.*, **1986**, **A40**, 367.
- [21]Ohman L. O. *Inorg. Chem.*, **1988**, **27**, 2565.
- [22]Hedlund T., Ohman L. O. *Acta Chem. Scand.*, **1988**, **A42**, 702.
- [23]Kennedy J. A., Powell. H. K. *J. Aust. J. Chem.*, **1985**, **38**, 659.
- [24]Robinson Gregory H. *Coordination Chemistry of Aluminum*, VCH Publishers Inc. : New York, **1993**, p85.
- [25]Taylor, M. J. *In Comprehensive Coordination Chemistry*, Wilkinson G., Gillard, R. D., Mccleverty, J. A. Eds., Pergamon, Oxford, **1987**, **3**, 106.
- [26]Smith D. Scotf, Kramer James R. *Anal. Chim. Acta*, **1998**, **363**, 21.
- [27]Laksman, Mills S. R., Patterson H., Cronan C. *Anal. Chim. Acta.*, **1993**, **282**, 101.
- [28]Plankey Brain J., Patterson Howard H., Cronan Christopher S. *Anal. Chim. Acta*, **1995**, **300**, 227.
- [29]Joaquim C. G., Esteves da Silva, Miguel A. Ferrira, Adelio A. S. C., Machado Francisco Rey. *Anal. Chim. Acta*, **1996**, **333**, 71.
- [30]Joaquim C. G., Esteves da Silva, Adelio A. S. C., Machado, M. Angeles Ramos *Environ. Toxicol. Chem.*, **1997**, **16**, 1845.
- [31]Browe B. A., Driscoll C. T. *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, **27**, 915.
- [32]Ghosh Kand, Schnitzer M. *Soil Sci.*, **1980**, **129**, 266.
- [33]Nordin Jan P., Sullivan David J., Philips Brian L., Casey William H. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**, 4760.
- [34]Sullivan David J., Nordin Jan P., Philips Brian L., William H. Casey *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**, **63**, 1471.
- [35]Philips Brian L., Tossell John A., Casey William H. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, **32**, 1865.
- [36]Garrison J. M., Crumbliss A. L. *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, **138**, 61.
- [37]Crumbliss A. L., Garrison J. M. *Comments Inorg. Chem.*, **1988**, **8**, 1.
- [38]Nitsche R., Mitzner R., Robisch G. Z. *Phys. Chem(Leipzig)*, **1988**, **269**, 97.
- [39]Plankey B. J., Patterson H. H. *Environ. Sci. Technol.*, **1987**, **21**, 595.
- [40]Plankey B. J., Patterson H. H. *Inorg. Chem.*, **1987**, **21**, 595.
- [41]Marques H. M. *J. Inorg. Biochem.*, **1991**, **41**, 187.
- [42]Hayes M. H. B., MacCarthy P., Malcolm R. L., Swift R. S. *Humic Substances II: In search of Structure*, Wiley, Toronto, **1989**.
- [43]Senesi N., Miao T. M. *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health.*, Elsevier Amsterdam, **1994**.
- [44]Clarke N., Danielsson L. G., Sparen A. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **1992**, **16**, 77.
- [45]David J. Hawke, Kipton H., Powell J., Stua L. Simpsons *Anal. Chim. Acta*, **1996**, **319**, 305.
- [46]Martell A. E., Motekatis R. J. *Determination and Use of Stability Constants 2nd Ed.*, VCH: New York, **1992**.
- [47]Zékány L., Nagypai I. *In Computational Methods for the Determination of Stability Constants.*, D. Leggett Ed., Plenum: New York, **1985**.

- [48] Eriksson G. *Anal. Chim. Acta.*, **1979**, **112**, 375.
- [49] Akitt J. W. *Prog. NMR Spectro.*, **1989**, **21**, 1.
- [50] Yokoyama T., Murata T., Kinoshita S., Wakita H. *Anal. Sci.*, **1998**, **14**, 629.
- [51] Karweer, Mhatre S. N., Pillai B. P. *Indian Journal of Chemistry*, **1993**, **32A**, 502.
- [52] WANG Xian-Long(王先龙), ZOU Gong-Wei(邹公伟), BI Shu-Ping(毕树平) *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**, 548.
- [53] Bombi G. G., Corain B., Sheikh-Osman A. A., Vale G. G. *Inorg. Chim. Acta*, **1990**, **171**, 79.
- [54] Matzapetakis M., Raptopoulou C. P., Terzis A., Lakatos A., Kiss T., Salifoglou A. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 618.
- [55] Health Sarah L., Jordan Peter A. Johnson, Lan D., Moore Geofferg R., Powell K. Annie, Helliwell Madeleine J. *Inorg. Biochem.*, **1995**, **59**, 785.
- [56] Luster J., Uoyd T., Sposito G., Fry I. V. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, **30**, 1565.
- [57] Esteves da Silva, J. C. G. Machado, A. A. S. C. *Appl. Spectrosc.*, **1996**, **50**, 436.
- [58] Lakshman S., Mills R., Fang F., Patterson H., Cronan C. *Anal. Chim. Acta*, **1996**, **321**, 113.
- [59] Sikora F. J., McBride M. B. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1990**, **54**, 78.
- [60] Alberts J. J., Dickson T. J. *Org. Geochem.*, **1985**, **8**, 55.
- [61] Downard A. J., Lenihan R. J., Simpon S. L., Sullivan B. O., Powell V. J. *Anal. Chim. Acta*, **1997**, **345**, 5.
- [62] Peter C. H. Hollman, John M. P. Van Trijp, Michel N. C. P. Buysman *Anal. Chem.*, **1996**, **68**, 3511.
- [63] Tam Shuk-Ching, McColl John G. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1991**, **55**, 1421.
- [64] Clarke Nicholas, Daniellsson Lars-Goran, Sparen Anders *Pure and Appl. Chem.*, **1996**, **68**, 1597
- [65] WU Jing-Gui(吴景贵), XI Shi-Quan(席时权), JIANG Yan(姜岩) *Fenxi Huaxue(Chinese Journal of Analytical Chemistry)*, **1998**, **25**, 1221.

Research Progress of Aluminum-Organic Matter Complexes in Environmental Systems

YANG Xiao-Di BI Shu-Ping*

(State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Department of Chemistry,
Nanjing University, Nanjing 210093)

A review with 65 references was presented on the research progress of aluminum-organic matter complexes in terrestrial and aquatic systems. Several factors influencing the complexation of aluminum-organic matter were discussed: the hydrolysis and polymerization of aluminum; the chelation forms and effects of ligands' complexation; the pH value and ionic strength of the natural systems; ligands' substitution and H₂O exchange rate of the reaction kinetics. In this paper, the analytical progress of this research were also reviewed.

Keywords: aluminum-organic matter complexes terrestrial and aquatic systems
analytical progress