

水体中铝(Ⅲ)的化学形态及其生态效应的研究进展

刘文新 栾兆坤[✓] 汤鸿霄

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

X21

A

摘要 本文着重论述了水体中各种铝络合物的形成结构、分布特征和转化规律, 分析了当前广泛使用的几类定量鉴别方法, 阐明某些形态的铝对生物体及人类的毒性作用和生理功能性障碍等生态效应方面的研究进展。同时提出未来研究的重点领域和方法。

关键词: 铝(Ⅲ)、化学形态、分析方法、生态效应、

水环境;

THE CHEMICAL SPECIES AND ECOLOGICAL EFFECTS OF ALUMINIUM IN NATURAL WATERS

Liu Wenxin Luan Zhaokun Tang Hongxiao

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, 100085)

Abstract Studies on the chemical species of aluminium and its toxic effects have critical importances because of the further serious acid depositions. In this paper, the current approaches of aluminium speciation analysis and related ecological effects on organisms are described. Meanwhile the perspectives of this subject are also discussed.

Key words: aluminium, species, ecological effects, natural waters.

水体中的铝具有强烈的水解-络合-聚合-沉淀趋势, 因而在天然水体中溶解态铝的含量通常很低。一般情况下铝是无毒无害的, 其生态效应并不显著, 而且在饮用水处理工艺及医学上用途广泛^[1-2]。70年代以来, 全球范围内酸沉降问题日益严重, 沉积物释放和土壤淋失的铝大量增加。近来的研究表明, 铝的某些形态对微生物、植物、鱼类等水生生物乃至人体都具有直接的生物毒性, 还可导致间接的生理功能性障碍。在生态环境系统中, 通过水解、络合、吸附和絮凝等作用, 铝能够改变其它元素的生物地球化学循环平衡和时-空迁移转化过程。同时, 溶出铝的水解作用又导致土壤及水体中的酸度增加, 造成恶性地球化学循环。

铝的络合、聚合能力很强, 可水解生成单体羟基和多核羟基络合物, 还可与多种阴离

• 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1994 03 26, 修改稿收到日期: 1995 02 23。

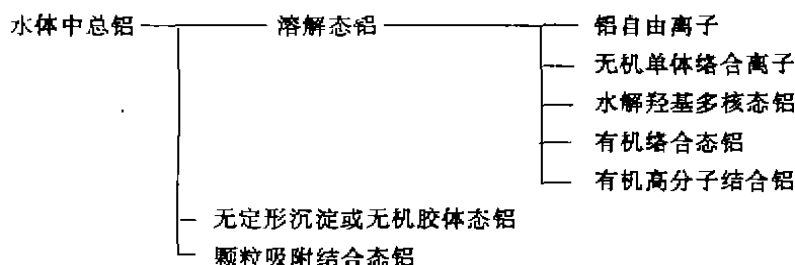
子和有机物结合生成不同种类、不同级别的络合物, 导致存在的化学形态极其复杂多变。鉴于铝的直接生物毒性和间接生态危害与其形态密切相关, 而且其形态分布易随环境参数的变化而发生改变, 因此必须结合一定环境条件下铝的形态结构和分布特征进行生态环境的危害评价。

目前世界范围内对铝的毒性及生态危害的研究已形成热点, 但有关问题的争论及疑点甚多, 尤其是不同形态铝与毒性、生理障碍性的关系, 铝聚合物的生成、结构鉴定及其环境地球化学行为等均被列入系列化前沿课题。此领域的研究将对酸沉降、酸性度矿水的生态环境评价和控制措施, 饮用水处理药剂的发展方向等产生重大影响, 并可拓展环境界面水化学和水生生态毒理学的内容。

1 铝化学形态的研究

1.1 铝的形态类型划分及结构鉴定

当前, 铝的化学形态分析已发展成为融合化学、生物、生态三合一分析(C-B-E)的综合阶段。流行的研究方法包括: 现场采样实测、模拟实验研究、理论模式的拟合运算, 以及多种方法的综合运用。铝形态类型主要的划分方法包括: 按样品的分离操作过程来定义; 依据生物可利用性区分; 理论模式拟合计算法。较为公认的形态结构总体性分类如下:

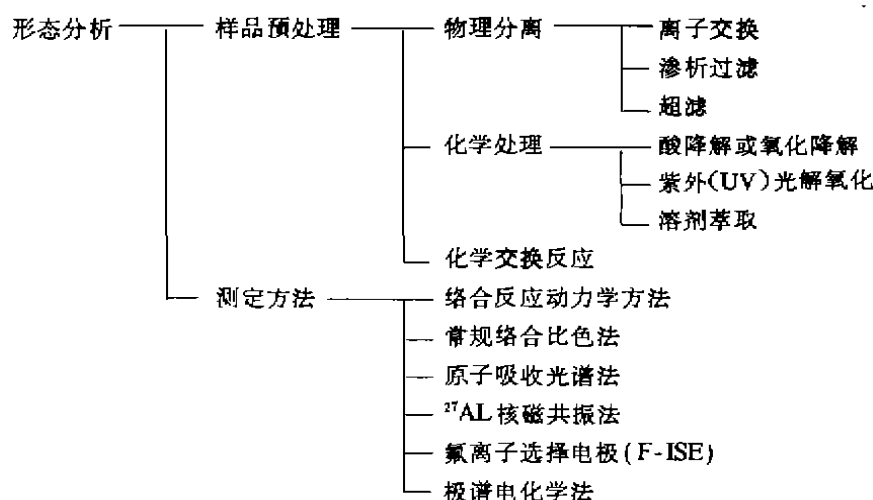


通过适当的理化分离方法及化学平衡模式计算还可进一步细分, 如无机络合态铝包括与氟、硫酸根、溶解性硅、磷酸盐等络合的铝以及水解单体羟基铝等^[4-6]。

铝的形态分析所涉及的因素纷繁复杂, 尚未形成统一的分析规范, 加上分离效果的局限性, 造成各种形态类型的界限不很明确, 在组成范畴上互有重叠。例如在确定溶解态和非溶解态铝时, 一般采用 $0.1\ \mu$ 或 $0.45\ \mu$ 滤膜过滤来加以区分, 然而天然水体中的粒度分布是连续的, 没有绝对的严格界限, 选定某一粒径作为标准阈值多少带有主观因素。有人曾试图用快速萃取法来加以解决, 但仍存在诸如选定反应时间等问题。Hodges 的研究报告比较了 5 种铝形态分析方法的特点及分离能力, 阐明了实测结果之间的关系, 强调指出分析方法应根据研究对象和目的加以选择^[7]。

1.2 当前普遍使用的几种定量形态分析方法

迄今为止, 尚无一种测定方法能够比较全面而准确地检测出水体中铝的各种形态分布, 各种方法都有其特点和局限性。一般地, 铝形态分析包括样品前处理技术和测定方法两部分, 下述方法是目前经常使用的几种:



1.2.1 光谱分析方法 此类分析方法包括原子吸收光谱法, ICP-AES 法; Morin 荧光光度法; 测定单体铝的常规络合比色方法; 流动注射自动化分析(FIA)等; 基于络合显色动力学过程的方法主要有: 8-羟基喹啉萃取比色法^[3], Ferron 逐时络合比色法^[7-9]。其中, Ferron 逐时络合比色法是目前最常见的用于研究铝水解羟基络合形态的动力学方法。该方法可定量地将铝的水解聚合形态划分 Ala(单体铝形态), Alb(聚合铝形态)和 Alc(溶胶或凝胶形态), 形态分类主要是依据反应进程时间, 因而分析结果带有一定的随意性。

1.2.2 ^{27}Al 核磁共振法 ^{27}Al 核磁共振法(NMR)是近年来广泛用于直接测定铝水解溶液中形态分布特征的重要手段^[10,11], 可定量地提供水解溶液中共存的铝化学形态信息, 如单体铝(Ala), 聚合铝(Alb)及其它不可测得的形态^[12,13]。方法的精度较高, 但分析对象主要是人工制备的水解铝溶液(浓度大于 10^{-3} mol)中的聚合形态, 目前只能定量测定其中的单体、二聚体和 Al_3 , 而对其他不可测得的形态还不能提供确切深入的分析信息。

1.2.3 极谱电化学分析法 随着新型技术的开发, 电化学方法业已成为分析水体中微量或痕量铝的有效工具, 尤其是针对具有重大环境和生态意义的饮用水及生物组织中的铝^[14,15]。当前主要使用阴极吸附溶出分析技术(CASV)^[1,5,17], 其检测的灵敏度甚高(如使用螯合剂 Cupferron 可达 0.03×10^{-9} mol/l)。用于形态分析的电极主要有悬汞、滴汞、汞膜电极及化学修饰电(CME)等^[14], 另外各种改进的示波分析也很有潜力^[18]。利用电化学方法的高灵敏度并配合各类前处理技术可大大扩展微量、痕量铝形态的分析能力。

此外, 在铝形态分析的基础上利用现代仪器来完成相关的分子结构测试, 如红外光谱(IR)和拉曼光谱仪、小角度 X 射线衍射仪(SAXS)、 ^{27}Al 核磁共振光谱仪以及电子显微镜观察技术。用于生物组织中铝的测试技术包括激光微探针质谱技术(LAMMA)^[19]和用于颗粒结合态铝测定的中子活化技术(INAA)^[20]。

1.2.4 铝形态分析的前处理技术 水样的前处理技术以膜分离和离子交换为主体。在铝形态分析中, 利用各种规格的材料和组件, 采取不同孔径的滤膜或超滤膜, 对水体中的铝形态进行过滤分级, 从而得到各形态的规范分子量分布规律^[21]。就铝的生物毒性而言, 结

合生物膜技术分离出的脂相可溶性铝能直接进入生物体细胞内部, 进而与细胞内物质发生一系列生化反应, 所以值得高度重视。Lydersen 等人还进一步将不同形态铝的粒径分析同载荷特性相结合^[1], 然而此种技术尚无法有效区分无机与有机形态铝。离子交换是天然水体中铝形态分析的最主要的前处理步骤, 一般选择强酸性阳离子交换树脂、各类螯合树脂联用等方式进行, 同时紫外(UV)光解氧化等手段也常用于处理水样中的有机络合态铝^[6,21-25]。

1.3 天然水体中铝化学形态的综合性研究

整体而言, 综合性研究的内容主要涉及 4 个方面: (1) 铝输入地表水体系统的控制过程和作用机制, 关键是无机强酸、有机酸和 CO_2 的环境作用; (2) 典型地表水体系统中各种形态铝的形成机制、浓度范围、分布特征及相应的化学平衡模式; (3) 地表水体中铝化学形态的时空变化规律及相应的控制变量(如季节、地形、植被和土壤等); (4) 水体中各形态铝的广义生态环境效应。研究对象则可大体分为 4 类: 未酸化或弱酸化的天然水体; 酸沉降严重地区的水体; 酸性废矿水等污染水体和以含铝絮凝剂作为水处理试剂的城镇饮用水。研究可以采用现场调查测定、实验室模拟及模式计算等方法综合进行。

天然水体中的铝不但存在浓度和形态结构的季节性差异, 而且在空间分布格局上也有变化, 如沿海海拔高度的纵向变化以及沿河流、湖泊深度的变化等, 不仅直接影响到铝的 pH 缓冲作用和某些元素的生物地球化学循环平衡, 而且也影响到实际样品分析的真实性, 造成平衡模式计算的不确定性^[24]。因此, 就某一特定的水体而言, 应使用 3 种方法的综合分析结果, 其关系如图 1 所示:

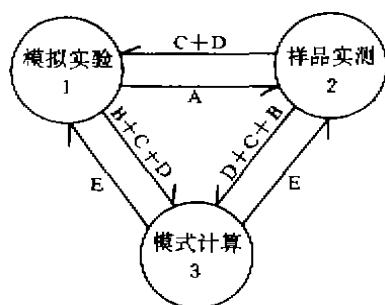


图1 形态分布研究方法关系图
Fig. 1 Relationship between different speciation methodology
1 Simulating experiment 2 Sample determination 3 Model calculation
A 提供方法和手段 Methods offering
B 提供参数和条件 Parameters offering
C 对结果进行检验 Result examination
D 补充修正和改进 Modification and improvement
E 总体全面的推算 Overall calculation

目前, 已开发出多种通用及专用性化学热力学平衡模式应用于天然水体中铝形态分布的模拟计算, 例如 ALCHEMI^[26], MINEQL, MINTEQA, MICROQL, GEOCHEM 和 Tipping 的模型系列^[26]等, 以及连续、离散点位分布络合模型等。尽管如此, 这些模式仍需不断地完善并在应用时根据实际情况而加以补充和修正。

天然水体是多种无机和有机络合离子共存的混合体系。对铝而言, 尤其是酸性环境条件下, 无机络合离子中以氟离子作用最为显著, 此外还有 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 。近来, 溶解性硅的作用也逐渐引起重视。相比之下, 天然水体中的有机络合离子不仅存在不同种类结合位的作用差异, 而且即使同一分子上的结合位之间也彼此影响, 特别是因地而异的天然腐植酸类物质, 无确定的分子量和结构, 导致与铝形成多类型、多级别的复杂络合物, 同时又缺乏有机络合态铝的热力学平衡数据, 因而在模拟及模式计算中常以

TOC, COD 等参数表征水中的有机物总量。另外, 在一些类型的天然水体中, 颗粒结合态铝代表了绝大部分重要的活性相, 在固-液界面上所发生的铝水解聚合作用、吸附作用、表面沉淀作用及其对沉积物中重金属二次污染释放的稳定性效应同样值得注意。

1.4 铝聚合物的形态结构、分布和定量模拟研究

铝聚合物的化学形态属于多核羟基络合物,是水处理工程中大量应用的凝聚絮凝剂,也是开发新型高效水处理试剂的关键。除此之外,铝聚合物具有重要的动、植物生理效应和生态作用,同时亦能显著影响微量元素和有机物等的迁移转化过程,因此其形态结构和分布一直是研究的重点^[27-29]。由于铝水解聚合反应的过程及其形态分布极其复杂,涉及制备方式、熟化时间、环境条件和溶液理化参数等多种因素。研究表明,可能存在的单体形态有4种,即 Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$;而各类复杂的聚合形态中讨论较多的是 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ [Al_2], $\text{Al}_{11}(\text{OH})_{14}(\text{OH})_{24+n}^{(7-n)+}$ ($n=0,2$) [Al_{11}];此外还有一种溶胶或凝胶形态,即 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 。目前,除根据 ^{27}Al -NMR法的特征峰直接推测出的 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{5+}$ 聚合物外,大多数的聚合形态及生成机理都是研究人员根据实验数据间接推测出来的,缺乏直接有力的证据,只是较为笼统地将水体中铝的形态划分成单体、低聚体、高聚体、高聚含氧体和沉淀物或新生胶体等。

聚合铝的形态及其结构特征主要取决于水解反应中的转化过程,其中水解和聚合反应交替进行,聚合度逐渐增加,生成高电荷的聚合羟基络离子,然而转向生成低电荷至无电荷的沉淀物。其形成结构随碱化度 $B^*[\text{Al}]$ 值的增加而逐步按线型→环型→体型的模式顺序转变。但对于基本结构单元的成环机制和空间构型特征却有不同的解释,最流行的描述是“六员环(Core-links)”^[27]和“核环(Keggin)”结构模型^[28],各自结构示意图可参见图2。

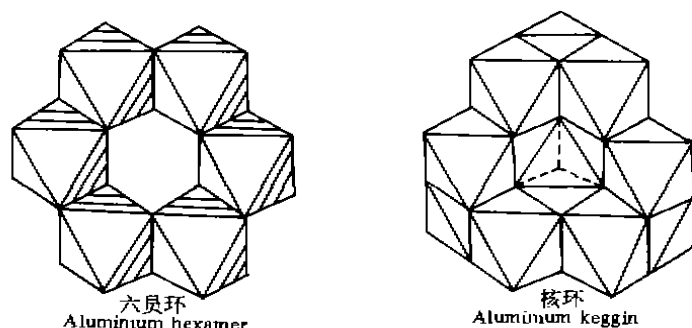


图2 “六员环”模型与“核环”模型结构示意图

Fig. 2 Schematic illustration of “Core-links” and “Keggin” Models

类似苯环的“六员环”结构主要是依据铝水解稀溶液(接近天然水体浓度, 10^{-4} — 10^{-6} mol/l)的试验结果间接推测的,伴随聚合度的增加,从该单元结构的空问延展而提出的水解聚合形态还包括: $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{4+}$, $\text{Al}_{16}(\text{OH})_{28}^{10+}$ 等。而“核环”结构模型则以 ^{27}Al 核磁共振等测试结果为基础,模型认为在水解聚合铝溶液中(针对较高浓度水解铝溶液, 10^{-1} mol/l),除 $[\text{Al}_2]$ 形态外,最稳定的水解聚合形态只有一种,即 Al_{13} ,而且聚合度的增加将导致 Al_{13} 形态进一步聚合成“线性球束”式的聚集物(属一种介稳过渡态溶胶)。

2 铝的生态效应研究

环境中铝的广义生态效应是指:(1)水及土壤环境中酸碱缓冲作用;(2)影响有机物、痕量重金属等的生物地球化学循环及迁移转化;(3)直接的生物毒害性;(4)间接的生理功能障碍。随着水环境生物毒理学和医学研究的发展,铝的环境危害性逐渐被揭示出来。

由于铝的生态效应与其形态类型之间存在着密切关系,不同的形态具有不同的毒性水平,据此可将铝的形态划分为:生物直接可利用态;生物间接可利用态和生物难利用态。

综合环境、毒理和医学的研究成果表明,虽然铝是非营养性元素,但铝的某些化学形态对于藻类、鱼类直至人类都具有不同类型、不同程度的影响。目前,铝对微生物及藻类的毒性研究较少^[31],所报道的伤害形式多表现为因水溶性无机单体铝的浓度升高而造成微生物幼体致死率增加以及对藻类生长的抑制作用。而以鱼类和植物为对象的探讨则比较普遍^[32-35]。研究报告通常认为类似于微生物和藻类的情形,生物毒性较大的化学形态是铝自由离子和无机单体,它们属于脂相可溶性形态,具有较强的被有机体摄入和吸收的能力,使得生物体内部渗透压平衡失控,从而表现出直接的伤害特征,因而称之为生物直接可利用态。相形之下,占据天然水体中铝化学形态大部分的有机络合态铝的毒性却明显降低。另外,作为间接的生理功能障碍的表现,水解聚合态铝和其他高分子结合态铝因分子量大、空间构型复杂而容易吸附、粘贴在鱼类的鳃部,阻塞其呼吸功能并可导致窒息。

铝对鱼类的生态效应不仅涉及其化学形态的分布和浓度,而且同鱼的种类和所处的生命周期有关,其环境毒性水平对 pH 值和 DOC 指数有很强的敏感性,在一定条件下还会出现相悖的生物效应,而且对铝毒性反应受某些无机离子如 Ca^{2+} 浓度的影响。另一方面,植物对铝的生态反应比较复杂,Foy 研究表明,铝是多种类型植物的生长限制因素,并且随浓度升高逐渐变为毒性^[35],尤其是水生 $\text{Al}(\text{III})$ 离子的活性与诸如咖啡、小麦等农作的毒性反应存在密切联系^[44]。土壤溶液中的聚合态铝则可以阻塞植物根系生长,显著影响毛细根的生理功能。与此相反,有些耐酸性多年生植物体内铝的含量较高,而且具有阻止铝大量摄取的内分泌机制^[36]。目前,各种形态的铝对植物生态效应的作用机理尚不清楚,只是推测部分地同 Ca^{2+} 代谢有关^[37]。

自从发现铝具有生物毒性和致生理功能障碍以来,以人类健康为目标的研究始终是热点^[36,39]。尤其是铝在环境中的高丰度值和区域酸沉降状况的恶化,使得大量生物活性态铝通过各种途径进入人体。这些途径包括:(1)食物本身包含的铝及食品加工过程中铝制品的使用^[40];(2)作为絮凝剂在饮用水处理中残留的铝^[41,42];(3)药物,如抗酸剂;(4)随各种颗粒尘埃吸入肺部的铝。

人体内铝的过量存在及形态转化会影响人体对某些无机元素和有机化合物的吸收,引发多种疾病和生理功能障碍。近年来病理学研究表明,某些肾功能失调、慢性肾病及并发症与铝有密切联系。许多中枢神经系统疾病如早老性痴呆症(AD)、肌萎缩侧索硬化(ALS)、帕金森症(PD)等^[36]均与过量铝伤害人体神经元有关。除此之外,铝在人体内的异常富集,通过取代钙化组织中的钙以及与维生素 D 相互作用等方式造成骨骼系统的损伤和变形,比如肾病性骨营养不良、软骨病、骨质疏松症等。据报道人体内具有强生化作用的形态主要是 Al^{3+} 、Al-柠檬酸盐、Al-磷酸盐形式^[36,39]。其他文献还曾报道铝可能取代 ATP 中的 Mg 来抑制 ATP 的生理机能^[43],与 DNA 及生物活性酶^[44]的生化反应之间也存在相关作用。研究表明,通过肠胃吸收的过量低分子中性铝络合物会导致毒性效应^[39]。1994 年,英国剑桥脑库实验室的查尔斯·哈林顿等人针对做透析的肾病患者进行了研究,他们的发现主要集中在一种被称作为 τ 的蛋白质上,这种蛋白质是神经组织细胞结构的组成部分,在患有早老性痴呆症的病人体内,正常状态的 τ 蛋白质减少,而异常的 τ 蛋白质则增加了^[45]。尽管当前还缺乏充分的直接证据说明铝就是致病因子,但大量事实至少证明铝是最

重要的协同因子之一。目前铝对人体的毒性剂量及其代谢过程尚不清楚,绝大多数研究认为是长期缓慢积累所致。

针对我国具体情况,铝的生态环境效应研究具有特殊意义:在我国食品加工、保藏过程中普遍使用铝制器皿,而烹调及存储方法中因使用醋、盐、酱油等调味品及其它电解质而引发的化学/电化学腐蚀作用会促使容器、器皿中的铝溶出增加^[40],从而对人体健康构成潜在的威胁。另外,在城市饮用水处理工艺过程中,国内外通常投放含铝的絮凝凝聚剂及相关的辅助试剂,美国科研人员对 186 个城市饮用水中铝含量的调查表明,经过滤进入输送管网的饮用水中残余铝含量明显增加^[42],而许多饮料加工流程中铝的含量也呈升高趋势。当前,我国对此重要问题的研究尚属空白,因此亟待开展饮用水残余铝含量的背景调查,以及具有直接生物毒性和间接生理障碍的铝形态分析。

3 未来研究的方向

本文论述了当前水体中有关铝的化学形态分析及其广义生态效应研究的最新情况。虽然此领域的研究在国内外已有不少报道,但大多缺乏系统性和综合性。

由于天然水体中的铝具有化学形态的复杂多变性和生态效应的多重性,因此,未来的研究发展趋势应在各类典型水环境范围内探讨铝的化学行为特征及形态转化规律,并结合生态毒理的研究,广泛了解铝的形态与毒性作用关系。铝的分析测定方法及前处理技术应不断向高效性和实用性方向拓展,要求在测定过程中尽可能不破坏体系原有的平衡;在模拟研究方面,应选择代表性水环境中铝的形态分布规律进行模拟,并着重研究混合络合体系中无机、有机络合态铝(如 $\text{SO}_4\text{-F-Al}$, $\text{PO}_4\text{-SiO-Al}$, 柠檬酸-F-Al, 柠檬酸- $\text{PO}_4\text{-Al}$ 及腐植酸-Al)的行为,以及聚合态铝的结构、形态分布和络合作用等;而在模式计算上,需要建立较完整的化学热力学平衡数据库,不断补充和修正各种参数,进一步完善现有模式以完成从定性到定量的全面测试,同时应积极建立融合形态分布、生态效应于一体的新型综合模型和模式。以实际样品分析和模拟实验作为综合研究的“点”,为模式计算提供必要的参数和条件,同时对模式推算的结果进行验证,从而以模式计算作为“面”,对体系中铝的化学形态作出全面、宏观的推测。“点”与“面”相结合,可全面而系统地阐述水体中铝的化学行为特征、形态转化规律及生态毒理作用。

有关铝的生态效应研究应强调铝致病机理的深入探讨,从生物化学、病理学及环境水化学相结合的角度出发,研究铝的形态在各类有关疾病中的地位和作用,尤其是具有生物毒性的铝形态进入生物体后的循环变化历程,与生物体组织之间的生化反应,以及其它具有间接生物作用的铝形态摄入后可能发生的形态转化。同时要控制、减少铝的污染来源及造成危害的途径,例如酸雨的综合工程治理,酸性废矿水的排放前预处理以及饮用水处理工艺改进和药剂效率的提高。

参 考 文 献

- 1 汤鸿霄. 无机高分子絮凝剂的基础研究. 环境化学, 1990, **9**(3): 1—7
- 2 Parthasarathy N and Buffle J. Study of polymetric aluminum(Ⅲ) hydroxide solutions for application in wastewater treatment, properties of the polymer and optical conditions of preparation. *Water Res.*, 1985, **19**: 7—25
- 3 Lydersen E and Salbu B. Studies of ALuminium species in fresh water. *The surface water acidification programme*. Mason B T. ed., 1992: 245—249
- 4 James B R and Christopher J C. An 8-hydroxyquinoline method for labile and total aluminium in soil extracts. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1983, **47**: 893—897
- 5 Driscoll C T. A procedure for fractionation of aqueous aluminium in dilute acidic waters. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1984, **162**: 267—283
- 6 Campbell R G and marc Bisson, et al. Speciation of aluminium in acid fresh waters. *Anal. Chem.*, 1983, **55**(14): 2246—2252
- 7 Hodges S C. Aluminium speciation; a comparison of five methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, **51**: 57—64
- 8 Jardine P M and Zelazny L W. Mononuclear and polynuclear aluminium speciation through differential kinetic reactions with ferron. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, **50**: 895—901
- 9 Duffy S J and vanLoon G W. Characterization of Al Hydroxide by the ferron method. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**: 450—456
- 10 Bertch P M and Barnhisel R L. Quantitive determination of Al-27 by high resolution nuclear magnetic resonance spectrometry. *Anal. Chem.*, 1986, **58**: 2583—2590
- 12 冯利, 栾兆坤, 汤鸿霄. 铝的水解聚合形态分析方法研究. 环境化学, 1993, **12**(5): 373—379
- 13 栾兆坤, 冯利, 汤鸿霄. 聚合铝溶液中水解聚合形态分布规律定量模拟研究. 环境科学学报, 1995, **15**(1): 11—17
- 14 Florence T M. Electrochemical approach to trace elements in water; review. *Analyst*, 1987, **111**: 489—505
- 15 Gunter Hunze. Application of polarographic and voltammetric techniques in environmental analysis. *Metal speciation in environment*, J. A. C. Broekaert eds., 1990: 391—408
- 16 Vukomanovic D V and page J A. Voltammetric determination of Al(Ⅲ) with adsorptive preconcentration of the pyrocatechol violet complex. *Can. J. Chem.*, 1991, **69**: 1418—1426
- 17 Wang J and Lu J M. Adsorptive stripping measurements of trace aluminium in the presence of cupferron. *Talanta*, 1993, **40**(3): 351—354
- 18 高鸿, 毕树平. 示波分析. 分析化学, 1992, **20**(9): 1093—1099
- 19 Verhaeken A H and Van de Vyver F L. Ultrastructural localization of aluminium in patient with dialysis-associated osteomalacia. *Chim. Chem.*, 1984, **30**: 763—768
- 20 Courtijn E. Speciation of Al in surface water. *The Sci. of Total Environ.*, 1990, **90**: 191—202
- 21 Campbell P G C and Bougie R. Aluminium speciation in surface waters on the Canadian pre-Cambrian Shield. *Verh. Int. Ver. Limnol.*, 1984, **22**: 317—322
- 22 Rogeberg E J S and Hendrickson A. An automatic method for fractionation of aluminium species in fresh waters. *Vatten*, 1985, **41**: 48—52
- 23 Bloom Paul R and Susan Erich M. The quantitation of aqueous aluminium. *The Environmental Chemistry of ALuminium*, Ganison Sposito ed., CRC Press, 1989
- 24 Schecher W D and Driscoll C T. A evaluation of uncertainty associated with aluminium equilibrium calculations. *Water Resource Res.*, 1987, **23**(4): 525—534
- 25 Schecher W D and Driscoll C T. Principles and applications of surface water acidification models. *Hazard assessment of chemicals; Current Development*, Saxena J. eds., Hemisphere Publishing 1988: 187—224
- 26 Tipping E. Aluminium chemistry in acid environments. *The Surface Water Acidification Programme*, Mason B J. eds., 1992: 255—260

- 27 Hem J d and Roberson C E. Aluminium hydrolysis reaction and products in mildly acidic aqueous systems. *Chemical Modelling of aqueous system* II, 1990; 430—445
- 28 Bottero J Y and Axelos M. Mechanism of formation of aluminium trihydroxide from Keggin Al_{13} polymers. *J. of Colloid and Interface Sciences*, 1987, **117**(1); 47—57
- 29 Bertsch P M. Conditions for Al_{13} polymer formation in partially neutralized aluminium solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, **51**; 825—828
- 30 Tang H. X. and Stumm W. The coagulating behavior of Fe (III) polymeric species- I, II. *Water Res.*, 1987, **21**(1); 115—128
- 31 Hellwell S and Bartley G E. Speciation and toxicity of aluminium in a model fresh water. *Environ Technol. Lett.*, 1983, **4**; 141—144
- 32 Driscoll C T and Baker J P. Effects of aluminum speciation of fish in dilute acidified water. *Nature*, 1980, **28**; 161—164
- 33 Baker J P and Schofield C L. Aluminium toxicity to fish in acidic waters. *Water Air Soil Pollutions*, 1982, **18**; 289—309
- 34 Parker D R and Zelazny L W. Chemical speciation and plant toxicity to aqueous aluminium. *Proc. Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem.*, 1987, **27**; 369—372
- 35 Foy C D. Effects of Aluminium on plant growth. *The Plant Root and Its Environment*, Carson E W. eds., University Press of Virginia, 1974; 601—642
- 36 Gitelman H J. *Aluminium and Health: A Review*, 1989
- 37 Haug A. Molecular aspects of aluminium toxicity. CRC critical Review. *Plant Science*, 1982, **1**; 345—373
- 38 Alfrey A C. Aluminium metabolism and toxicity. *Proc. Am. Chem. Soc., Division of Environment Chemistry*, 1987, **27**; 458—459
- 39 Martin R B. Citrate binding of Al^{3+} and Fe^{3+} . *J. Inorg. Biochem.*, 1987, **28**; 181—187
- 40 Mei L and Yao T. Aluminium contamination of food from using aluminiumware. *J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, **50**; 1—8
- 41 Miller R G and Kopfler F C. The occurrence of aluminium in drinking water. *J. Am. Water Works Assoc.*, 1984, **76**; 84—91
- 42 Letterman R D and Driscoll C T. Survey of residual Aluminium in filtered water. *J. AWWA*, 1988, April; 154—158
- 43 Laussan J P and Commenges G. 1H , ^{13}C , and ^{27}Al NMR study of aluminium-ATP complexes: A possible relation with its biological application. *Nouv. J. Chim.*, 1983, **7**; 579—583
- 44 Dryssen D and Haraldsson C. Complexation of aluminium with DNA. *J. Inorg. Biochem.*, 1987, **29**; 67—75
- 45 Harrington C R., Wischik C W, McArthur F K *et al.* Alzheimer's-disease-like changes in tau protein processing: association with aluminium accumulation in brains of renal dialysis patients. *The Lancet*, 1994, **343**; 993—997