

外源有机质存在下钙铝交互作用对茶园土壤铝的吸附能力与活性的影响

谢忠雷¹, 李航¹, 汪精华², 王晓颖¹

(1.吉林大学环境与资源学院, 长春 130012; 2.内蒙古大学环境与资源学院, 呼和浩特 010021)

摘要:通过实验室模拟,研究不同含量外源有机质存在下(5%、10%和15%),钙铝交互作用(钙/铝摩尔浓度比为1:2、1:1和2:1)对茶园土壤铝的吸附能力和活性的影响。结果表明,钙铝交互作用显著增加了茶园土壤对铝的吸附量,外源有机质对钙铝交互作用下茶园土壤铝的吸附作用影响不明显;钙铝交互作用使茶园土壤水溶态铝含量增加,交换态铝含量下降,且随钙/铝比的增大交换态铝含量下降越显著;但外源有机质使钙铝交互作用下茶园土壤的水溶态铝含量下降,同时交换态铝含量显著增加。总的看,外源有机质使钙铝交互作用下茶园土壤活性铝含量增加,且随外源有机质含量的增加,活性铝含量增加的越显著。

关键词:茶园土壤;钙铝交互作用;外源有机质;吸附能力;铝的活性

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)02-0293-06

Effects of Interaction of Calcium-Aluminum on the Adsorption Capacity and Active Aluminum in Tea Garden Soil Under Extraneous Source Organic Matter

XIE Zhong-lei¹, LI Hang¹, WANG Jing-hua², WANG Xiao-ying¹

(1. College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130012, China; 2. College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract: Effects of interaction of calcium-aluminum (the ratios of mole concentration of Ca to Al were 1:2, 1:1 and 2:1, respectively) on adsorption capacity and activity of aluminum in tea garden soil were studied in the paper by laboratory simulation under different contents of the extraneous source organic matter (5%, 10% and 15%). The interaction of calcium-aluminum made the adsorption capacity of aluminum in the tea garden soil increase obviously, the influence of the extraneous source organic matter on adsorption capacity of aluminum in tea garden soil was not obvious under the interaction of calcium-aluminum. The calcium-aluminum interaction made the water-soluble aluminum content increase and the exchangeable-aluminum content decrease in the tea garden soil, and furthermore the exchangeable-aluminum contents decreased more remarkably along with calcium/aluminum ratio increasing. Nevertheless, the extraneous source organic matter made water-soluble aluminum content decrease and exchangeable-aluminum increase obviously under the interaction of calcium-aluminum in the tea garden soil. Generally, the extraneous source organic matter made the active aluminum content increase under the interaction of calcium-aluminum, and especially the active aluminum content increased more remarkably in the tea garden soil along with extraneous source organic content increasing.

Keywords: tea garden soil; interaction of calcium-aluminum; extraneous source organic matter; adsorption capacity; activity of aluminum

茶树是典型的富铝植物^[1-2],茶园土壤中铝的活性是影响茶叶铝含量的重要因素^[2]。根据土壤中铝的形态分布,水溶态铝是茶园土壤中茶叶可直接吸收利用

的有效铝形态^[2],交换态铝可以通过转化为水溶态铝而成为茶叶可吸收利用土壤中活性铝的重要潜在来源^[3-4]。在一定土壤条件下,土壤固相表面的吸附作用是控制土壤水溶态铝和交换态铝含量的重要过程^[5]。呈显著酸性的茶园土壤中(pH<5.5),氟与铝可以形成配位数不同的氟铝配合物^[6],对土壤铝的吸附能力及形态分布有一定影响^[7-8]。而在微酸性土壤中钙增加时

收稿日期:2009-09-17

基金项目:国家自然科学基金项目(40573052)

作者简介:谢忠雷(1966—),男,博士,教授,主要研究方向为环境地球化学与生物地球化学。E-mail: xiezL@jlu.edu.cn

形成氟化钙,土壤中氟的移动又可能受氟化钙形成与解离的控制^[9],从而影响土壤铝的吸附特性及活性。另一方面,当土壤中钙素含量增加时可引起土壤酸度的下降,使铝的环境地球化学行为发生变化而影响茶叶中铝的吸收累积^[10]。此外,有机质含量亦对土壤中铝的活性有重要影响^[11]。本文通过实验室模拟,研究不同含量外源有机质条件下,钙铝交互作用对茶园土壤铝的吸附能力和活性的影响,对于深入了解茶园土壤中铝的迁移转化规律具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 样品的采集及制备

土壤样品采自华中地区某茶园,样品经风干,剔除植物残体,磨碎过 2 mm 筛后储存备用。土壤 pH 采用电极法测定,有机质(OM)含量采用重铬酸钾容量法测定,阳离子交换量(CEC)采用 NH_4OAc 交换法测定^[12]。土壤基本性质见表 1。

表 1 茶园土壤基本性质

Table 1 Properties of the tea garden soil

母质	pH(H ₂ O)	OM/%	CEC/cmole·kg ⁻¹	总氮/mg·kg ⁻¹
中更新世沉积物	4.16	4.97	2.72	406

1.2 吸附实验

(1)对照处理(无外源钙亦无外源有机质):平行称取若干份土样 1.00 g 于 50 mL 塑料离心管中,以水土比为 20:1 依次加入初始浓度分别为 0.018 5、0.037、0.074、0.185、0.37、0.74、1.11、1.85、3.70、7.40 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 铝的吸附液,振荡达吸附平衡,3 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 5 min,取上清液 0.45 μm 滤膜过滤于塑料样品瓶中,ICP-AES 法测定,差减法计算土壤铝的吸附量。

(2)无外源有机质的钙铝交互作用处理:平行称取若干份土样 1.00 g 于 50 mL 塑料离心管中,以水土比为 20:1 依次加入与对照处理铝浓度相同的、钙与铝摩尔浓度比为 1:2(Ca/2Al)、1:1(Ca/Al)和 2:1(2Ca/Al)的钙铝混合吸附溶液,振荡达吸附平衡,3 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心 5 min,取上清液 0.45 μm 滤膜过滤于塑料样品瓶中,ICP-AES 法测定,差减法计算土壤铝的吸附量。此即为外源有机质含量为 0%的处理。

(3)存在外源有机质的钙铝交互作用处理:分别以 5%、10%和 15%的比例加入外源有机质于土样中(外源有机质以腐植酸的形式加入,腐植酸与土壤混合均匀,研磨过筛),然后按照钙铝交互作用下吸附实验的同样处理方式,分别进行外源有机质 5%、10%和

15%的钙与铝摩尔浓度比为 1:2(Ca/2Al)、1:1(Ca/Al)和 2:1(2Ca/Al)的吸附实验。

1.3 茶园土壤水溶态铝和交换态铝的浸提

茶园土壤中的铝以不同形态存在^[13],但水溶态铝和交换态铝的植物有效性较大^[2]。以铝的初始浓度分别为 0.018 5、0.185 和 1.85 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的吸附液与茶园土壤达吸附平衡后被土壤吸附的铝作为茶园土壤外源铝,通过测定茶园土壤外源铝的活性态含量(水溶态铝和交换态铝),探讨茶园土壤外源铝的活性。

(1)水溶态铝:将吸附平衡后的土样用 95%乙醇洗 3~5 次,加入 10.0 mL 去离子水振荡 1 h,离心取一定体积上清液经 0.45 μm 滤膜过滤于塑料样品瓶中,ICP-AES 法测定。

(2)交换态铝:浸提水溶态铝后的残渣用 95%乙醇洗 3~5 次,加入浓度为 1.0 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液 10.0 mL 振荡 1 h,离心取一定体积上清液 0.45 μm 滤膜过滤于塑料样品瓶中,ICP-AES 法测定。

2 结果与分析

2.1 钙铝交互作用对茶园土壤铝吸附能力的影响

图 1a 是不同钙/铝比(Ca/2Al、Ca/Al、2Ca/Al)条件下,茶园土壤对铝的平衡吸附量随吸附液中铝的初始浓度的变化曲线。由图 1a 可见,对照处理下,随吸附液铝初始浓度的增加,茶园土壤对铝的吸附量也呈增加趋势。当吸附液铝浓度大于 2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,茶园土壤对铝的吸附量随铝初始浓度的增加而上升的趋势平缓。同对照比,在钙铝交互作用下,随吸附液铝初始浓度的增加,茶园土壤对铝的吸附量显著增加。在吸附液铝的浓度大于 2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后,钙铝交互作用处理下铝的吸附量远远大于对照处理铝的吸附量。当吸附液铝的浓度小于 4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,不同钙铝比对铝的吸附量影响不明显;当吸附液铝的浓度大于 4 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随吸附液铝浓度的增加,钙铝比为 1:1(Ca/Al)和 2:1(2Ca/Al)的处理铝的吸附量略高于 1:2(Ca/2Al)处理的铝的吸附量。由此表明,钙铝交互作用有利于茶园土壤对铝有吸附,且随钙铝比的增加,这种促进作用略有增大。

图 1b、c 和 d 是不同含量的外源有机质条件下,钙铝交互作用对茶园土壤铝的平衡吸附量随吸附液铝初始浓度变化的关系曲线的影响。由图可见,同无外源有机质的钙铝交互作用处理相比,加入外源有机质后,钙铝交互作用下茶园土壤对铝的吸附量随吸附液铝初始浓度的变化规律无明显改变,只是在吸附液

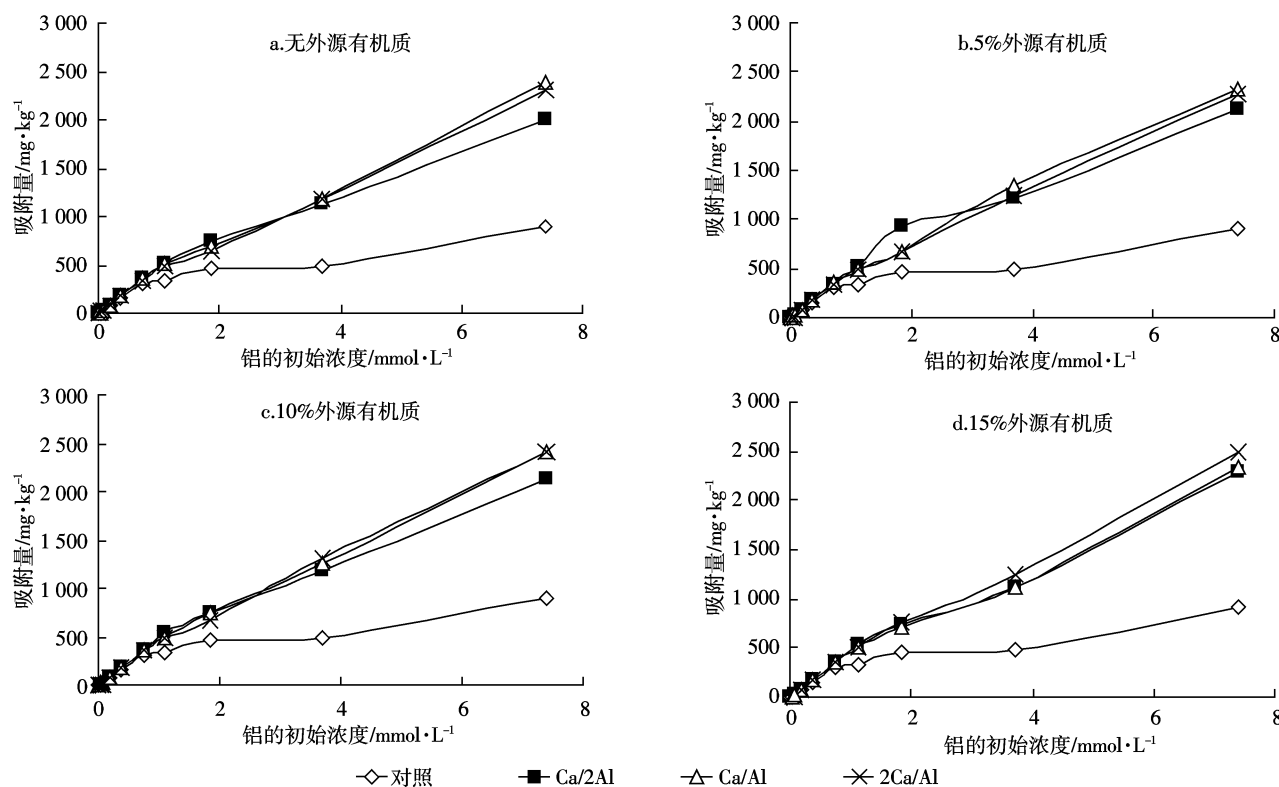


图1 不同钙铝比条件下茶园土壤铝的平衡吸附量随铝初始浓度的变化曲线

Figure 1 Curves of the sorbed Al varied with increasing the initial Al concentrations under the different ratios of Ca to Al in the tea garden soil

铝的浓度大于 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以后, 茶园土壤对铝的吸附量略有增加。由此可见, 外源有机质对钙铝交互作用下茶园土壤铝的吸附量影响不明显。

2.2 钙铝交互作用对茶园土壤水溶态铝的影响

图2是不同含量外源有机质及不同钙/铝比条件下茶园土壤水溶态铝含量。由图2可见, 对照处理、无外源有机质的钙铝交互作用以及加入源有机质的钙铝交互作用下, 随吸附液铝初始浓度的增加, 水溶态铝含量均略有不同程度的增加。同对照比, 无外源有

机质的钙铝交互作用使水溶态铝含量增加; 在5%外源有机质时随钙铝比的增加, 水溶态铝含量呈下降趋势, 在10%和15%外源有机质时随钙铝比的增加水溶态铝含量呈增加趋势。总的看, 与无外源有机质时比, 加入外源有机质使钙铝交互作用下的水溶态铝含量略有下降。

2.3 钙铝交互作用对茶园土壤交换态铝的影响

图3是不同含量外源有机质及不同钙/铝比条件下茶园土壤交换态铝含量。由图3可见, 对照处理和

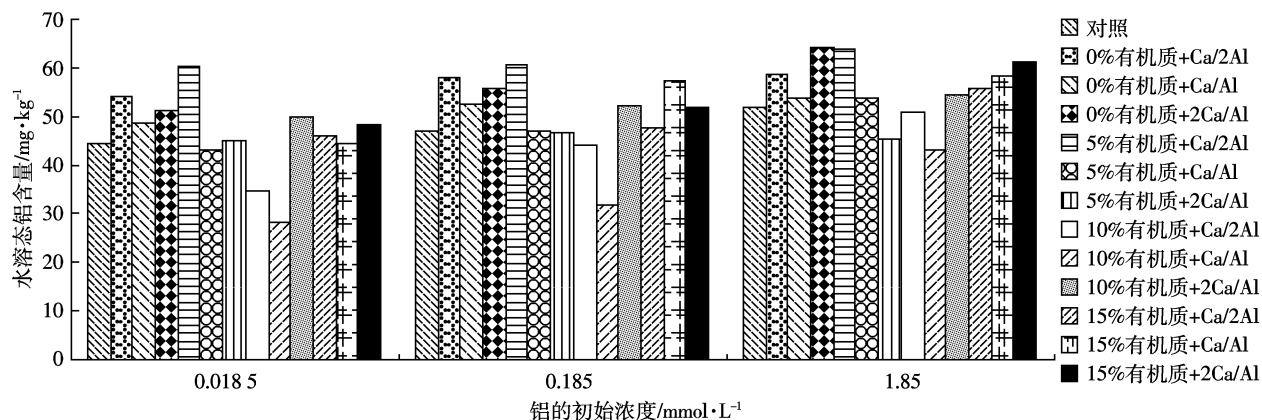


图2 不同含量外源有机质及不同钙/铝比条件下茶园土壤水溶态铝含量

Figure 2 Contents of water soluble Al in the tea garden soil under the different ratios of Ca/Al without and with added organic matter

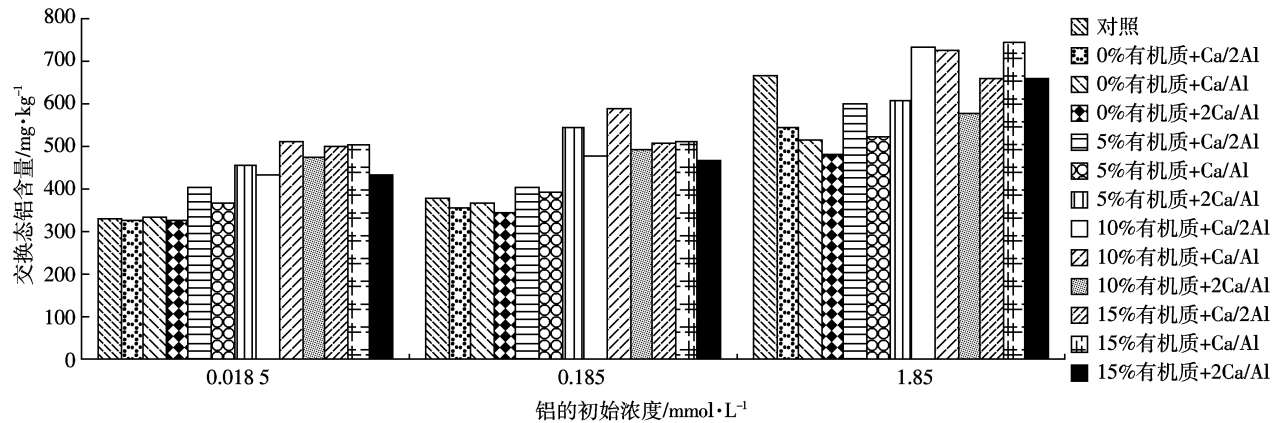


图3 不同含量外源有机质及不同钙/铝比条件下茶园土壤交换态铝含量

Figure 3 Content of exchangeable Al in the tea garden soil under the different ratios of Ca/Al without and with added organic matter

钙铝交互作用下,随吸附液铝初始浓度的增加,交换态铝含量均有不同程度的增加。同对照比,无外源有机质的钙铝交互作用下,交换态铝含量显著下降,且随钙/铝比的增大下降的越显著;加入外源有机质的钙铝交互作用下,交换态铝含量显著增加。在相同吸附液铝初始浓度下,随外源有机质含量的增加,交换态铝含量也呈增加趋势。对于所有处理,交换态铝含量均远远高于水溶态铝含量。

如果将水溶态铝和交换态铝总量作为茶园土壤活性铝含量,则不同含量外源有机质与不同钙/铝比条件下,茶园土壤活性铝含量与吸附液铝初始浓度的关系见图4。由图4可见,无外源有机质存在的钙铝交互作用下,当吸附液铝初始浓度较低时(0.0185、0.185 mol·L⁻¹),同对照比,钙铝交互作用对茶园土壤活性铝影响较小;当吸附液铝初始浓度较高时(1.85 mol·L⁻¹),钙铝交互作用对茶园土壤铝的活性影响较大。总的看,加入外源有机质使钙铝交互作用下的茶园土壤活性铝含量增加,且随外源有机质含量的增

加,活性铝含量增加的更明显。

3 讨论

土壤固相通过离子交换作用、沉淀作用、表面配合作用对铝离子吸附^[14]。在本实验所设定的吸附液铝初始浓度范围内,由于没有达到茶园土壤对铝的最大吸附量,随吸附液铝初始浓度的增加,茶园土壤对铝的吸附量呈显著上升状态(图1)。茶园土壤存在一定量的水溶性氟,并易与铝离子形成氟铝配合物^[6,17],而使茶园土壤对铝的吸附减弱^[8]。当加入外源钙时,可能由于难溶氟化钙的形成^[17],促使氟铝配合平衡向释放铝离子的方向移动而增加了茶园土壤对铝的吸附能力,从而使钙铝交互作用下茶园土壤对铝的吸附量显著增加(图1a)。外源有机质存在下,一方面,有机质(腐植酸)能与铝离子配合达到吸附固定铝的作用^[14],而使茶园土壤对铝的吸附能力增强;但另一方面,外源有机质亦能溶解土壤中固相铝而减弱茶园土壤对铝的吸附作用,同时,外源钙的存在也可能与外源有

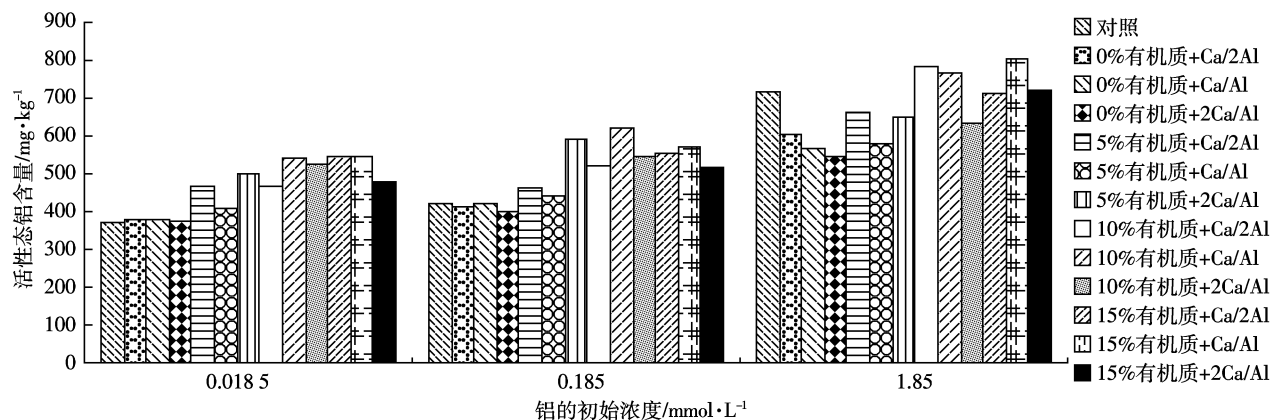


图4 不同含量外源有机质及不同钙/铝比条件下茶园土壤活性态铝含量

Figure 4 Contents of active Al in the tea garden soil under the different ratios of Ca/Al without and with added organic matter

机质结合占据铝的吸附点位影响铝的吸附。因此,外源有机质使钙铝交互作用下的茶园土壤吸附铝的量有所增加,但增加幅度不大(图 1b、c 和 d)。

在土壤中水溶态铝主要以可溶性的 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 AlSO_4^+ 、 AlF_2^+ 和有机铝等形式存在^[15-16],交换态铝主要是通过静电作用吸附在土壤负电荷点位的、可被中性盐阳离子交换的 Al^{3+} 及水化的单核或多核铝离子^[18]。随吸附液铝初始浓度的增加,茶园土壤对铝吸附量增加,被土壤吸附的铝可以向各形态转化,所以,随茶园土壤铝的吸附量的增加,各形态铝含量也相应增加。在钙铝交互作用下,钙与铝在茶园土壤胶体表面上存在竞争吸附^[14],可能减弱了茶园土壤外源铝的吸附作用力而使铝的活性增大,使钙铝交互作用下的茶园土壤外源铝水溶态含量增加;同时,钙也可能因为占据了茶园土壤胶体电荷点位而使交换态铝减少,而这种作用随钙的增加而增大。因此,钙铝交互作用下使茶园土壤水溶态铝含量增加,交换态铝含量下降,且随钙/铝比的增大交换态铝含量下降越显著。

如上所述,外源有机质存在下,一方面对土壤固相铝有溶解作用,另一方面增加了土壤胶体负电荷点位^[18],使茶园土壤外源铝向交换态铝转化,导致被吸附铝的水溶态含量下降,交换态铝含量增加,而总的结果是水溶态铝和交换态铝总量增加,茶园土壤活性铝增加。

4 结论

(1)钙铝交互作用有利于茶园土壤对铝的吸附作用,使茶园土壤铝的吸附量显著增加。外源有机质对钙铝交互作用下茶园土壤铝的吸附作用影响不明显。

(2)钙铝交互作用下使茶园土壤水溶态铝含量增加,交换态铝含量下降,且随钙/铝比的增大交换态铝含量下降越显著。

(3)外源有机质使钙铝交互作用下茶园土壤的水溶态铝含量下降,交换态铝含量显著增加。但总的看,外源有机质使钙铝交互作用下茶园土壤活性铝含量增加,且随外源有机质含量的增加,活性铝含量增加的越显著。

参考文献:

- [1] Chenery E M. A preliminary study of aluminum and the tea bush[J]. *Plant and Soil*, 1995, 6: 174-200.
- [2] XIE Zhong-lei, DONG De-ming, BAO Guo-zhang, et al. Aluminum content of tea leaves and factors affecting the uptake of aluminum from soil into tea leaves[J]. *Chinese Geographical Science*, 2001, 11(1): 87-91.
- [3] 应小芳, 刘 鹏, 徐根娣. 土壤中的铝及其植物效应的研究进展[J]. *生态环境*, 2003, 12(2): 237-239.
YING Xiao-fang, LIU Peng, XU Gen-di. The advance in the research of aluminum in soil and its influence on plant[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12(2): 237-239.
- [4] LI Jiu-yu, XU Ren-kou, XIAO Shuang-cheng, et al. Effect of low-molecular-weight organic anions on exchangeable aluminum capacity of variable charge soils[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284: 393-399.
- [5] Swift R S, McLaren R G. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids[C]//Bolt G H, Boodt M F, Hayes M H B, McBride M B (Eds.), *Interaction at the soil colloid-soil solution interface*. Kluwer Academic Publ., Dordrecht, The Netherlands, 1991: 257-292.
- [6] 谢正苗, 吴卫红, 徐建民. 环境中氟化物的迁移和转化及其生态效应[J]. *环境科学进展*, 1999, 7(2): 40-53.
XIE Zheng-miao, WU Wei-hong, XU Jian-min. Translocation and transformation of fluorides in the environment and their biological effects[J]. *Advances in Environmental Science*, 1999, 7(2): 40-53.
- [7] 杨杰文, 蒋 新, 徐仁扣, 等. Al 与 F 的络合作用对土壤吸附 Al 和 F 的影响[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(2): 161-165.
YANG Jie-wen, JIANG Xin, XU Ren-kou, et al. Sorption of aluminum and fluoride on soil as affected by complexation of aluminum and fluoride[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(2): 161-165.
- [8] 谢忠雷, 孙文田, 陈 卓, 等. 氟铝交互作用对茶园土壤铝吸附特征及形态分布的影响[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2008, 46(3): 565-570.
XIE Zhong-lei, SUN Wen-tian, CHEN Zhuo, et al. Effects of interaction of fluoride-aluminum on the adsorption characteristics and distribution of aluminum in tea garden soil[J]. *Journal of Jilin University(Science Edition)*, 2008, 46(3): 565-570.
- [9] 焦 有, 宝德俊, 尹川芳. 氟的地球化学[J]. *土壤通报*, 2000, 31(6): 251-254.
JIAO You, BAO De-jun, YIN Chuan-fang. Geochemistry of fluorine[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2000, 31(6): 251-254.
- [10] 林世如. 广西红壤的铝毒与施钙调理[J]. *广西农业科学*, 2002(6): 314-315.
LIN Shi-ru. Aluminum toxicity and amelioration with limestone powder for Guangxi red and yellow soils[J]. *Guangxi Agricultural Sciences*, 2002(6): 314-315.
- [11] 秦瑞君, 陈福兴. 有机质对土壤高活性铝的影响[J]. *土壤通报*, 1998, 29(3): 111-112.
QIN Rui-jun, CHEN Fu-xing. Effect of organic matter on high active aluminum in soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1998, 29(3): 111-112.
- [12] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
Agricultural Chemistry Commission of Chinese Soil Institute. Routine analysis methods for soil agricultural chemistry[M]. Beijing: Science

- Press, 1984.
- [13] 谢忠雷,王胜天,董德明,等. 茶园土壤铝的化学形态及其影响因素[J]. 吉林大学自然科学学报, 1999(3):93-98.
XIE Zhong-lei, WANG Sheng-tian, DONG De-ming, et al. Distribution and affecting factors of forms of Al in tea garden soils[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis*, 1999(3):93-98
- [14] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京:中国农业出版社, 2001:162-168.
HUANG Chang-yong. Soil science[M]. Beijing:Chinese Agricultural Press, 2001:162-168.
- [15] 翁建华,黄连芬,刘晓茹,等. 土壤酸化及天然土壤溶液中铝的形态[J]. 中国环境科学, 2000, 20(6):501-505.
WENG Jian-hua, HUANG Lian-fen, LIU Xiao-ru, et al. Acidification of soils and aluminum species in natural soil solution[J]. *China Environmental Science*, 2000, 20(6):501-505.
- [16] Drabek O, Boruvka L, Mladkova L, et al. Possible method of aluminium speciation in forest soils[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2003, 97(1):8-15.
- [17] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京:科学出版社, 2005:192-203.
CHEN Huai-man. Environmental pedology[M]. Beijing:Science Press, 2005:192-203.
- [18] 沈仁芳. 铝在土壤-植物中的行为及植物的适应机制 [M]. 北京:科学出版社, 2008:1-22.
SHEN Ren-fang. Behavior of aluminum in the system of soil-plant and the adaptation mechanism of plant for aluminum[M]. Beijing: Science Press, 2008:1-22.