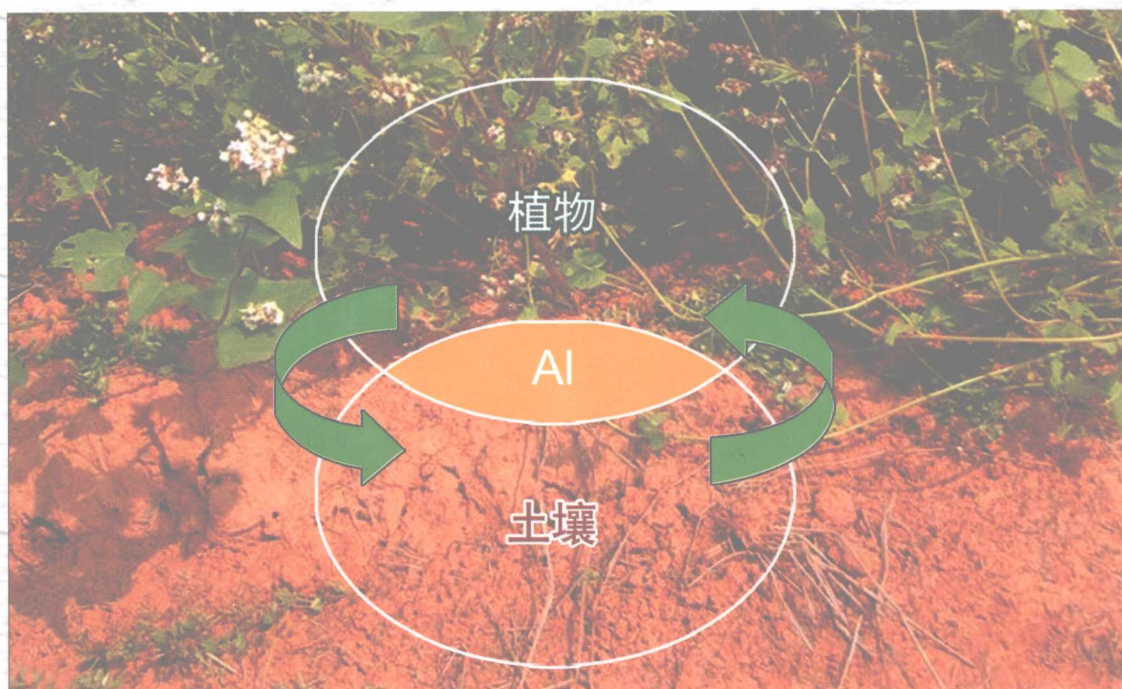


铝在土壤-植物中的行为 及植物的适应机制

沈仁芳 © 主编



铝在土壤-植物中的行为 及植物的适应机制

沈仁芳 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

铝毒害是酸性土壤上作物生长的主要限制因素和森林大面积退化的重要原因。本书重点介绍了植物铝毒害和耐铝性的生理机制,并详细介绍了土壤铝化学、常见农作物的耐铝机制、耐铝植物的遗传改良和土壤-植物铝研究的常用实验方法。本书汇集了有关植物铝毒害和耐性生理方面的国内外最新研究成果和研究方法,内容丰富、翔实。

本书可供从事土壤、植物生理、环境、资源等领域研究的专业人员及研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

铝在土壤-植物中的行为及植物的适应机制/沈仁芳主编. --北京:科学出版社, 2008

ISBN 978-7-03-022114-8

I. 铝… II. 沈… III. 铝-土壤成分-研究 IV. S153.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 074525 号

责任编辑:赵 峰/责任校对:赵桂芬

责任印制:钱玉芬/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京佳信达艺术印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 9 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2008 年 9 月第一次印刷 印张:16 3/4

印数:1—1 500 字数:382 000

定价:98.00 元

如有印装质量问题,我社负责调换

《铝在土壤-植物中的行为及植物的适应机制》

编写委员会

主 编 沈仁芳

副主编 杨振明 郑绍建

编 委 (按姓氏汉语拼音顺序)

陈荣府 董晓英 郭再华 何龙飞 黎晓峰

李九玉 沈 宏 沈仁芳 孙清斌 徐仁扣

杨建立 杨小弟 杨振明 尤江峰 喻 敏

曾其龙 赵竹青 郑绍建

前 言

长期以来,土壤酸性被认为是世界上许多地区农作物和牧草生产的重要限制因子,它影响着热带、亚热带和温带的农业发展,也是导致森林大面积退化的重要因素。全世界大约 40% 以上的耕地属酸性土壤,而我国酸性土遍及 14 个省(自治区、直辖市),面积达 218 万 km^2 ,占全国土地面积的 22.7%。由于不当耕作措施和酸雨等的影响而形成的环境酸化还在不断增加酸性土壤的面积和危害性。酸性土壤中铝的毒害是植物生长最主要的限制因素,在 pH 低于 5.0 时问题尤为严重。

铝是自然界含量最多的金属元素,占地壳总重量的 7.45%,铝也是组成土壤无机矿物的主要元素。通常条件下,土壤铝主要以铝硅酸盐矿物和氧化物等形态存在于土壤固相部分。当土壤发生酸化时,土壤铝会从固相释放进入土壤溶液或以交换性铝吸附于土壤表面的阳离子交换位上,使土壤铝的活性增加。土壤酸化和日益严重的酸雨污染加剧了土壤和沉积物中活性铝的释放,人类大量开发和滥用各种铝资源也导致铝资源的过度流失,其对水生生物、农作物和森林的毒性以及对人类健康(铝可能与老年痴呆症有关)的危害近年来深受关注。如巴西亚马孙热带雨林的大面积毁坏、重庆南山 754 hm^2 马尾松林整片衰亡、峨眉冷杉的大面积死亡(死亡率高达 78.9%)等都可能与铝毒有关,造成了极大的经济、生态和社会效益的损失。

国外从 20 世纪 60 年代开始就非常重视植物铝毒和耐铝机制的研究,我国到 80 年代逐渐出现有关铝毒的研究报道。在农作物方面,铝毒的研究起步较早,到目前为止,国内外报道了有关玉米、小麦、大麦、燕麦、黑麦、水稻、高粱、大豆、豇豆、花生、绿豆、咖啡、决明、紫花苜蓿、马铃薯、木薯、棉花、油菜、洋葱、烟草、莲藕、胡萝卜等作物的铝毒害及耐铝毒机制。80 年代初,德国林学家 Ulrich 等提出森林衰退的铝毒害学说,森林树种铝毒害的研究也开始引起重视,截至目前,已报道了挪威云杉、欧洲山毛榉、马尾松、杉木、冷杉、皂荚树、桉树、柚木、连香树、茶树等森林树种的铝毒害及耐铝毒机制。

大多数植物在很低浓度(几个 μM)的铝胁迫下就会出现毒害症状,但是生长在酸性土壤上的一些植物在长期的适应中发展了一些耐铝的机制,可以抵制一定浓度的铝,而不产生毒害现象。而且同一植物不同品种的耐铝性差异也很大,这为耐铝植物的筛选和育种提供了可能。利用和选育耐铝的植物基因型是提高酸性铝毒土壤生产力、保护森林和农业生态系统、促进农业可持续发展及生物修复受损环境的一条重要途径。

然而,至今有关植物铝毒害和耐铝机制的专著在国内外仍是空白,基于此,我们于 2005 年 8 月在北京召开“第 15 届国际植物营养学大会”会议期间商定组织国内相关专家召开一次专业会议,经过一年多筹备,我们于 2006 年 10 月在中国科学院南京土壤研究所召开了“全国土壤-植物系统中铝的行为”学术会议,与会多数同行认为需要这样一本书,以便通过总结近年来国内外的研究进展,进一步推动我国植物铝毒害和耐铝机制的研究。本书内容包括铝的土壤化学行为、植物铝毒害机理、植物耐铝机制、铝毒的

调控机制、植物耐铝特性的遗传改良、常见农作物耐铝机制以及土壤和植物铝研究中的常用实验方法等。可以作为土壤学和植物逆境生理等相关专业的研究生和研究人员的参考用书。

本书第一章由徐仁扣和李九玉（中国科学院南京土壤研究所）完成；第二章由董晓英和沈仁芳（中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室）完成；第三章由陈荣府和沈仁芳（中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室）完成；第四章的 4.1 到 4.6 节由杨建立和郑绍建（浙江大学）完成、4.7 节由喻敏（佛山科技学院）完成；第五章由杨振明和尤江峰（吉林大学）完成；第六章由沈宏（华南农业大学）完成，其中的 6.2.2.1 由何龙飞（广西大学）完成；第七章的 7.1 到 7.2 节由陈荣府和沈仁芳完成、7.3 节由尤江峰和杨振明完成、7.4 到 7.5 节由赵竹青和郭再华（华中农业大学）完成、7.6 到 7.7 节由黎晓峰（广西大学）完成、7.8 节由曾其龙和沈仁芳（中国科学院南京土壤所土壤与农业可持续发展国家重点实验室）完成；第八章的 8.1 节由李九玉和徐仁扣完成，8.2 节由孙清斌、沈仁芳、黎晓峰、喻敏完成，8.3 节由杨小弟（南京师范大学）完成，8.4 节由孙清斌和沈仁芳完成。

在本书的编写过程中，我们参阅了大量的文献资料，但本书只列出了主要参考文献，特此说明，并向所有文献的作者致以最衷心的感谢！最后，感谢国家自然科学基金委员会 [40371072、30571114、40621001（主持人：沈仁芳，以下无特别指出均为国家自然科学基金面上项目），30625026（主持人：郑绍建，杰出青年基金项目），30671241（主持人：杨振明），49401009、40271062（主持人：徐仁扣），30471040、30771294（主持人：沈宏），20675039（主持人：杨小弟），30363348、30771287（主持人：黎晓峰），30471035（主持人：喻敏）] 与中国科学院 [KSCX2-YW-N-002（主持人：沈仁芳，国际合作伙伴计划），CXTD-Z2005-4（主持人：沈仁芳，中国科学院知识创新工程重要方向项目），中国科学院百人计划项目（主持人：沈仁芳）] 对土壤铝研究的大力资助。

由于编者水平有限，书中难免有遗漏和错误之处，希望读者和同行批评指正，以便今后进一步修改提高。

沈仁芳

2007 年 12 月于南京

目 录

前言

第一章 铝的土壤化学行为	1
1.1 土壤固相铝的形态	1
1.2 土壤交换性铝	4
1.3 土壤铝的溶解	12
1.4 土壤铝的迁移	22
主要参考文献	26
第二章 植物铝毒害机制	29
2.1 植物的铝毒害	29
2.2 植物对铝的吸收、转运和分布	34
2.3 铝对细胞壁的影响	38
2.4 Al^{3+} 对细胞骨架的影响	39
2.5 铝对质膜的影响	40
2.6 铝对细胞分裂的影响	42
2.7 铝对植物养分的吸收和代谢的影响	43
2.8 铝对植物组织代谢和激素平衡的影响	46
2.9 研究展望	48
主要参考文献	49
第三章 植物耐铝的内部忍耐机制	58
3.1 植物耐铝的内部忍耐机制概述	58
3.2 铝与小分子有机酸和酚类化合物的络合	58
3.3 铝在植物器官和组织中的分室作用	65
3.4 铝结合蛋白/铝诱导蛋白与植物耐铝	66
3.5 耐铝酶的形成和活性	67
主要参考文献	68
第四章 植物耐铝的外部排斥机制	73
4.1 植物耐铝的外部排斥机制概述	73
4.2 有机酸的分泌	73
4.3 细胞壁的作用	82
4.4 根际 pH 的变化	83
4.5 细胞膜的选择性通透（铝的外排）	84
4.6 酚类物质	84
4.7 其他	85
主要参考文献	88

第五章 铝毒的调控机制	94
5.1 酸害下植物的耐铝性	94
5.2 Ca^{2+} 改善植物铝毒的作用机制	95
5.3 Mg^{2+} 改善植物铝毒的作用机制	96
5.4 磷对植物耐铝性的调控机制	97
5.5 硅对植物铝毒害的调控及机理	98
5.6 硼对植物铝毒害的调控及机理	100
5.7 Al-Mn 互作关系及作用机制	101
5.8 植物激素及生长物质在调控植物耐铝毒中的作用及其机制	102
5.9 一氧化氮 (NO) 对植物耐铝性的调控	104
5.10 农艺措施对酸性土壤铝毒的调控	105
主要参考文献	106
第六章 植物耐铝特性的遗传改良	113
6.1 植物耐铝特性的常规遗传改良	113
6.2 耐铝特性的生物技术改良	115
主要参考文献	134
第七章 常见农作物耐铝机制	139
7.1 荞麦	139
7.2 水稻	145
7.3 豆科植物	153
7.4 小麦	159
7.5 大麦	174
7.6 玉米	185
7.7 黑麦	189
7.8 茶树	191
主要参考文献	197
第八章 土壤和植物铝研究中的常用实验方法	209
8.1 土壤铝研究中的常用实验方法	209
8.2 植物铝研究中的常用实验方法	217
8.3 溶液中铝形态的分析方法	228
8.4 植株中铝含量的测定	253
主要参考文献	254

第一章 铝的土壤化学行为

铝(Al)是地壳中最丰富的元素之一,也是组成土壤无机矿物的主要元素(Huang *et al.*, 2002)。通常条件下,土壤铝主要以铝硅酸盐矿物和氧化物等形态存在于土壤固相部分。当土壤发生酸化时,土壤铝会从固相释放进入土壤溶液或以交换性铝吸附于土壤表面的阳离子交换位上,使土壤铝的活性增加。活性铝对植物生长和土壤微生物的活动均有不良影响,通过地表径流迁移进入地表水中的铝也会对水生生物造成严重危害(Sposito, 1996)。因此,近几十年来,酸性土壤中铝的化学行为及铝对植物的毒害受到了人们的广泛关注,并开展了大量的研究工作,本章总结介绍了酸性土壤中铝的化学行为。

1.1 土壤固相铝的形态

1.1.1 土壤固相铝的形态及其区分

铝主要存在于土壤固相部分,以铝硅酸盐、铝氧化物和铝的氢氧化物等形态存在。土壤的基本骨架是铝硅酸盐矿物,土壤中也存在一些铝的氧化物和氢氧化物,特别在热带和亚热带地区的土壤中。铝的氧化物有结晶态的,如三水铝石、一水软铝石,还有无定形的。

土壤固相铝以不同形态存在,按照传统分类,土壤固相铝可以区分为交换性铝(用1mol/L KCl提取的铝)、有机络合态铝(与土壤固相部分有机物结合的铝,一般用焦磷酸钠来提取)、无定形铝(一般用酸性草酸铵提取)和游离态氧化铝[主要是结晶态的氧化铝,一般用DCB(重碳酸钠、柠檬酸钠和连二亚硫酸钠的混合溶液)法提取]。尽管这一区分方法没有包括铝硅酸盐矿物中的铝,但是由于过程比较简单,已经得到了广泛的应用。用传统方法测定的结果,概念上不够明确,邵宗臣等(1998)对传统方法进行了改进,他们采用不同的提取剂,使对形态的区分更详细。另一个改进是采用连续提取方法,在改进的方法中,交换态铝和有机络合态铝的提取方法不变,然后用0.2mol/L HCl提取吸附态的羟基铝,接着用DCB法提取与氧化铁结合态铝,再以柠檬酸钠提取矿物层间的铝,最后用0.5mol/L NaOH提取非晶态的铝硅酸盐和三水铝石。具体提取剂和提取条件列于表1.1中,几种代表性表层土壤铝形态的区分结果列于表1.2中。

土壤中结晶态氧化铝的类型不像铁氧化物那样丰富,仅三水铝石比较常见,偶尔能见到一水软铝石。三水铝石在热带、亚热带地区的富铁土、铁铝土、新成土以及火山灰发育的土壤中普遍存在。无定形氧化铝是土壤中普遍存在的,但其含量在中性和碱性土壤中很低,在酸性土壤中相对较高。如对巴西酸性富铁土和铁铝土的测定结果表明,pH为3的酸性草酸铵提取的无定形氧化铝的含量约占土壤黏粒部分的0.5%~1.0%。

表 1.1 红壤中铝形态的连续分级提取 (邵宗臣等, 1998)

铝形态	提取剂	土液比	提取条件
交换性铝	1mol/L KCl	1 : 10	振荡 30min, 离心分离, 提取 2 次, 水洗 1 次
吸附态羟基铝	0.2mol/L HCl	1 : 10	振荡 30min, 离心分离, 提取 2 次, 水洗 1 次
有机络合态铝	0.1mol/L 焦磷酸钠	1 : 20	振荡 2h, 离心分离, 提取 2 次, Na_2SO_4 洗 1 次
氧化铁结合态铝	0.3mol/L 柠檬酸钠, 1mol/L 碳酸氢钠, 固体连二亚硫酸钠	1 : 40	80℃ 水浴中搅拌 15min, 离心分离, 提取 2 次
层间铝	0.33mol/L 柠檬酸钠	1 : 100	100℃ 恒温箱中密闭保温 24h, 冷却、过滤
非晶态铝	0.5mol/L NaOH	1 : 500	镍坩埚中煮沸 2.5min, 冷却、离心分离

表 1.2 几种红壤的铝形态分布 (邵宗臣等, 1998)

土壤	母质	地点	交换性铝 /(mg/kg)	吸附态羟基 铝/(g/kg)	有机络合态 铝/(g/kg)	氧化铁结合 铝/(g/kg)	层间铝 /(g/kg)	非晶铝硅酸 盐/(g/kg)
砖红壤	玄武岩	广东徐闻	265.0	1.81	2.07	22.06	27.93	129.8
红壤	玄武岩	浙江嵊州	90.7	1.97	2.62	8.60	10.74	46.68
赤红壤	花岗岩	广东广州	818.0	1.17	1.57	7.03	10.57	44.38
红壤	花岗岩	江西铅山	798.0	1.13	1.63	4.73	8.90	32.87
红壤	第四纪红黏土	江西进贤	514.0	1.40	1.90	9.02	13.74	26.23

1.1.2 土壤性质对固相铝形态的影响

土壤性质对土壤铝的形态有重要影响。土壤交换性铝与土壤 pH 呈负相关, 土壤有机络合态铝的含量与土壤有机质含量有密切联系。强烈的淋溶和脱硅条件有利于三水铝石的形成。土壤无定形氧化铝的形成和稳定性与土壤可溶性有机物的存在有关。在实验室模拟条件下合成的无定形氧化铝放置过程中会自动向结晶态氧化铝转变, 但当有柠檬酸和单宁酸等可溶性、能与铝形成稳定络合物的有机物存在时, 合成的氧化铝容易形成无定形态, 而且用这种方法合成的无定形铝不易向结晶态氧化铝转变, 能够长期稳定存在 (Ng Kee Kwong and Huang, 1978)。当没有有机物存在时, 合成的氧化铝经过 40 天老化后, X 射线衍射图上出现三水铝石等结晶态氧化物的吸收峰, 当单宁酸与铝的初始摩尔比为 0.001 时, 合成氧化铝经过同样老化处理后 X 射线衍射图上的吸收峰强度减小, 当单宁酸与铝的摩尔比增加至 0.01 时, X 射线衍射图上的吸收峰变得很弱, 而当单宁酸与铝的摩尔比为 0.1 时吸收峰完全消失, 说明此时的氧化铝主要为非结晶形态 (图 1.1)。

无机阴离子也同样影响固相铝的形态。与铝的络合能力很弱的阴离子如 Cl^- 、 ClO_4^- 和 NO_3^- , 在低浓度时对铝的水解及其产物的影响很小, 但在高浓度时会促进微晶态一水软铝石的形成 (Huang *et al.*, 2002)。与铝络合能力较强的阴离子如 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SiO_4^{4-} 、 CO_3^{2-} 和 F^- 对铝的水解和聚合有抑制作用, 这些离子的存在有利于无定形氧化铝的形成, 这与有机阴离子的作用相似 (Huang *et al.*, 2002)。

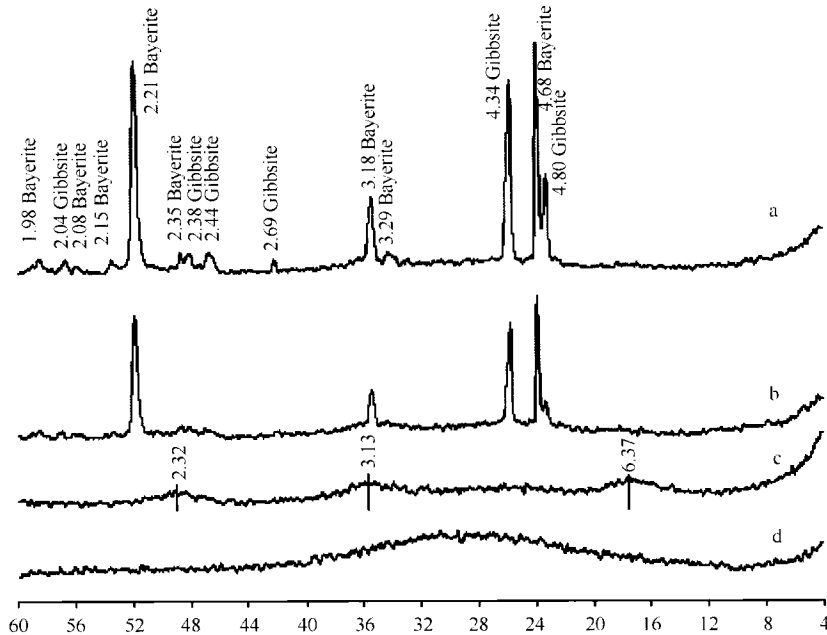


图 1.1 不同浓度单宁酸存在下合成的氧化铝的 X 射线衍射图 (Yu *et al.*, 2006)

a. 对照; b. 单宁酸与铝的初始摩尔比为 0.001; c. 单宁酸与铝的初始摩尔比为 0.01; d. 单宁酸与铝的初始摩尔比为 0.1

1.1.3 土壤铝氧化物及其功能

土壤氧化铝包括结晶态氧化铝如三水铝石、一水软铝石和无定形氧化铝,虽然与硅酸盐矿物相比,它们在土壤固相中所占比例较小,但由于这些氧化物具有很高的反应活性,它们对土壤的性质、对土壤中养分元素和污染物的活动性和生物有效性有重要影响。由于氧化铝的零电荷点(ZPC)很高,在通常的酸性土壤条件下它们表面带正电荷,因此对土壤的表面电荷性质有重要影响。当对土壤进行包铝处理时,土壤的表面正电荷增加,表面负电荷减小,零电荷点(ZPC)增加(赵安珍和张效年,1992)。包铝处理还使土壤的动电电位向正值方向位移(Zhang and Zhang, 1991)。对巴西氧化土的研究发现,随着土壤三水铝石含量增加,土壤 pH 和零电荷点增加,土壤 CEC 减小(Huang *et al.*, 2002)。土壤氧化铝还影响土壤物理性质,特别是无定形氧化铝在土壤团聚体的形成和稳定方面起重要作用,土壤中铝与有机物的相互作用促进微团聚体的形成。土壤氧化铝对有机碳的吸附抑制了有机碳的矿化,减少了土壤向大气释放 CO₂ 的数量,有利于减缓全球变暖。

氧化铝是重要的吸附剂,对土壤养分元素(如磷)和污染物(如重金属离子)均有很强的吸附能力。磷酸根对铝有很强的亲和力,因此,磷酸根可以通过形成内圈型表面络合物被土壤氧化铝牢固吸附,使土壤磷的有效性降低。而且无定形氧化铝由于其巨大的比表面和大量的活性表面反应位,它比结晶态氧化铝对磷有更高的吸附容量

(Ng Kee Kwong and Huang, 1978)。有研究表明, 酸性土壤对磷酸根的吸附量与土壤可提取态铝的相关性比其与可提取态铁的相关性更好 (Parfitt, 1978), 说明土壤氧化铝在磷吸附中起重要作用。氧化铝对 As 也有很强的吸附能力, 而且无论砷酸根还是亚砷酸根都可以通过形成内圈型表面络合物在氧化铝表面发生专性吸附 (Arai *et al.*, 2001)。与磷的结果相似, 无定形氧化铝对砷的吸附能力比结晶态氧化铝高得多 (Pigna *et al.*, 2006)。氧化铝也是重金属的有效吸附剂。土壤氧化铝对污染物的吸附和固定, 降低了这些有害物质的毒性和生物有效性, 降低了其环境风险。

1.2 土壤交换性铝

交换性铝是指土壤黏粒表面以静电引力吸附又能被中性盐 (如 KCl 或 BaCl₂) 提取的铝。交换性铝是酸性土壤中常见的交换性阳离子, 是土壤交换性酸度和土壤 pH 的决定性因素, 也是土壤各种形态铝转化的重要环节。交换性铝是对作物有害的一种土壤酸形态, 因此是改良酸性土壤时确定石灰施用量的重要参考指标。交换性铝与土壤溶液或天然水体中的可溶性铝密切相关, 在当前酸沉降日益严重和酸性土壤持续退化的情况下, 交换性铝的数量和形态组成引起了人们的广泛关注。

1.2.1 氢-铝转化与土壤交换性铝的产生

自然条件下, 土壤中交换性氢在总酸度中所占的比例很小, 原因在于氢质土壤是很不稳定的, 氢离子可以自发地与土壤固相中的铝化合物包括黏土矿物中结晶态铝反应, 而释放出等当量的铝离子。当土壤铝硅酸盐黏粒矿物和有机矿质复合体表面吸附的氢离子达到一定程度后, 这些粒子的晶格结构会遭到破坏, 铝氧八面体解体, 使铝离子脱离八面体晶格的束缚, 转变成交换性铝离子。这种转换速度是相当快的。例如, 将一种红壤制备成氢质土半个小时后每千克土已有 0.85cmol 的铝离子从晶格中释放出来, 仅剩 0.11cmol 氢离子 (于天仁等, 1996)。

通常观察到的氢-铝转化速度实际上是由矿物晶体边角上的铝离子与晶面上的氢离子之间的相互扩散速度所控制的, 转化速度不受体系中黏土浓度的影响 (于天仁, 1987)。扩散系数在室温时约为 10^{-20} cm²/s。转化速度受温度的影响, 一般情况下, 温度每增加 10℃ 转化速度增加约一倍 (Coleman and Craig, 1961)。

不同黏土矿物的氢-铝转化速度不同。Coleman 和 Craig (1961) 测定的结果表明, 在 60℃ 下高岭石表面一半的交换性氢转化为交换性铝所需的时间为 850min, 一种膨润土的结果为 340min, 而另一种膨润土为 120min。土壤中的游离氧化铝的转化速度比黏土矿物快得多。氢-铝的转化速度不决定于土壤中铝的总量, 而决定于氧化铝的形态。另外, 土壤脱水愈完全, 转化速度愈慢, 说明土壤中氧化铝的“老化”使氢-铝转化速度降低, 即氧化铝结晶程度愈好, 则铝愈难被氢离子取代。

大多数可变电荷土壤中氢-铝的转化速度较高岭石中的快, 也较恒电荷土壤中的快。这大概与铝的形态有关。实验表明, 当用化学方法将土壤中一部分活性较大的无定形铝去除后, 虽然去除的铝仅占铝全量的 0.2%~1%, 但氢-铝转化速度急剧下降。经过处

理的两种土壤样品制备成氢质土后，交换性氢离子与交换性铝离子的比例都较原土样大，虽然随着时间的延续，氢-铝转化反应仍可不断进行，且红壤的转化速度较砖红壤快，也应是由于其游离铝的活性较大所致（图 1.2）。但是，即使将可变电荷土壤用相当浓的盐酸煮沸以除去土壤中的游离氧化铝甚至破坏一部分矿物晶体，仍可有氢-铝转化反应的发生。由此看来，氢质土转化为铝质土是一个普遍的现象，这也是自然条件下土壤中交换性铝离子总是构成交换性酸主体的基本原因。

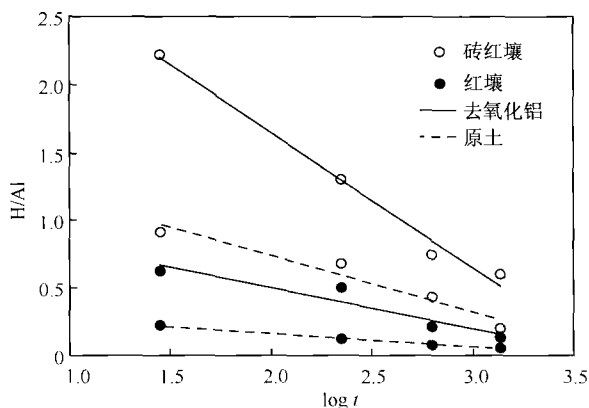


图 1.2 无定形氧化铝对土壤中氢-铝转化速度的影响（凌云霄和于天仁，1957）

时间 t 的单位为分钟

除了铝的形态以外，有机质也对氢-铝转化反应有影响。有机质的某些弱酸基与氢离子之间有很强的结合能，可阻碍氢-铝转化反应的进行。一个红壤剖面土层的氢-铝转化速度以表土为最慢，底土为最快（图 1.3）。这应该主要是由于有机质的含量不同所致。在自然条件下，土壤中总是不断地有氢离子产生，所以不存在氢-铝转化反应达到平衡的条件。加上某些与有机质牢固结合的氢离子难以参与这种转化反应，所以土壤中总是含有一定数量的交换性氢离子。这样，就造成一个颇为普遍的现象，即土壤的有机质含量愈高，氢离子在总酸度中所占的比例愈大。由于氢-铝转化反应过程实际上是氢

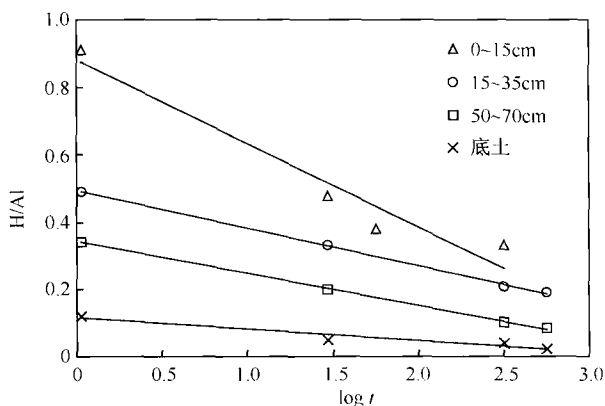


图 1.3 红壤剖面各土层用酸淋洗后氢铝比例的变化（凌云霄和于天仁，1957）

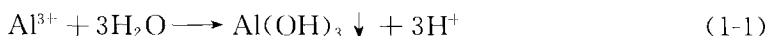
时间 t 的单位为分钟

离子在交换位和固相之间重新分配的过程，所以可以预期，交换位与氢离子的亲和力愈强，则转化速度愈慢。

1.2.2 土壤交换性铝的水解与土壤酸度

对土壤酸度本质的认识，早期的研究者都认为“土壤的酸度是由交换性氢所引起的，而与铝离子无关”。直到 20 世纪 50 年代，才由前苏联学者契尔诺夫系统阐述，提出了土壤酸度是由交换性铝和交换性氢共同引起的，其中，交换性铝的水解是土壤酸度的主要来源，交换性氢仅占交换性酸的很小部分（契尔诺夫，1957）。Coleman 和 Harward (1953) 的研究也表明，土壤表面吸附的铝才是土壤酸度的真正来源。更进一步的，人们又发现所谓的氢饱和黏土矿物实际上是不存在的，它很快转变为 Al^{3+} 或 Al^{3+} - Mg^{2+} 饱和的黏土矿物。

一般认为土壤酸度主要由交换性酸所控制，酸性土壤的交换性酸度主要是由交换性氢和交换性铝两部分组成，而且认为交换性铝占矿质土壤的绝大部分的交换性酸。当溶液中铝离子浓度降低时，土壤胶体吸附的铝离子与溶液中的离子为保持新的平衡而解离到溶液中；或者当溶液中其他阳离子的浓度增加时，交换性铝离子与其他离子发生离子交换反应而解离到溶液中。在强酸性矿质土壤中，交换性铝主要以 Al^{3+} 的形态存在，解离到溶液中的铝离子按下式发生水解反应：



在强酸性矿质土壤中，土壤活性酸的主要来源是铝离子，而不是 H^+ 离子，这是因为强酸性土壤中，一方面以共价键结合在有机和矿质胶体上的 H^+ 离子极难解离，另一方面，腐殖酸基团和带负电荷黏粒表面吸附的 H^+ 离子虽易解离，但其数量很少，对土壤溶液中 H^+ 离子的贡献小，但铝的饱和度大，土壤溶液中的每一个铝离子水解可产生三个 H^+ 离子。据报道， $\text{pH} < 4.8$ 的酸性红壤中，交换性氢只占总酸度的 3%~5%，而交换性铝占总酸度的 95% 以上。

在酸性和弱酸性土壤中，交换性铝主要以羟基铝离子如 $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_{2.5}^{0.5+}$ 等离子形态存在。同样，当这些羟基铝离子被代换进入土壤溶液后，通过水解，产生 H^+ 离子而显酸性。

交换性铝对土壤酸度的贡献是与其形态密切相关的。许多研究者采用平均碱度 n ($n=3$ —滴定酸度/溶液中 Al 离子) 来研究交换性铝的羟基化程度， n 值代表交换性铝离子所带羟基数量的平均值。当交换性铝以羟基化的 $\text{Al}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ 形态被吸附，它被交换进入溶液后，进行水解反应， n 值越低，水解能力越强，产生的 H^+ 对提取液酸度的贡献也越大（图 1.4）。因此交换性铝羟基化程度低（ n 值小）的土壤 pH 也低，两者的相关系数 $R^2=0.7796$ ($n=10$)，这表明土壤提取液 pH 与交换性铝的性质有关。由于土壤酸度研究常用的指标为 pH，因此交换性铝羟基化程度的大小也影响土壤酸度的大小。

过去认为在红壤中交换性铝约占土壤交换性总酸度的 97% 以上。然而新的研究显示，部分交换性铝以羟基化离子存在，所以交换性氢占总交换性酸度的比例应该比过去认为的要高一些。

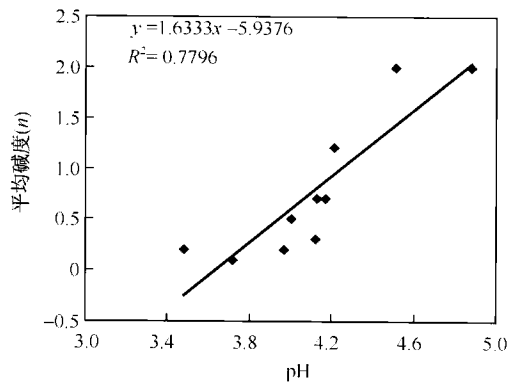


图 1.4 酸性土壤的 pH 与其交换性铝的平均碱度的关系 (王维君, 1995)

1.2.3 土壤交换性铝与 pH 的关系

土壤酸度研究常用的指标为 pH 和石灰位。土壤的酸量为土壤酸度的容量因素，而 pH 和石灰位为强度因素。由于土壤 pH 主要由交换性酸度所控制，而交换性酸的绝大部分为交换性铝，因此土壤交换性铝与土壤 pH 的关系密切。

对我国 30 个南方各地的酸性土壤样品的分析结果表明 (图 1.5)，我国南方酸性土壤中交换性铝的变化范围较大 (0.08 ~ 7.73 cmol/kg)，土壤 pH 的变幅为 3.84 ~ 5.51。pH 为 5 左右时，交换性铝开始明显下降；土壤 pH 在 5.5 左右时，几乎没有交换性铝；pH 在 4.5 以下时，交换性铝可达阳离子交换量的 70%。统计结果表明，土壤 pH 与交换性铝的数量呈极显著的负相关， $R^2=0.5801$ ， $n=30$ 。可见，土壤酸度主要决定土壤交换性铝的含量，土壤交换性铝在很大程度上制约着土壤的 pH。

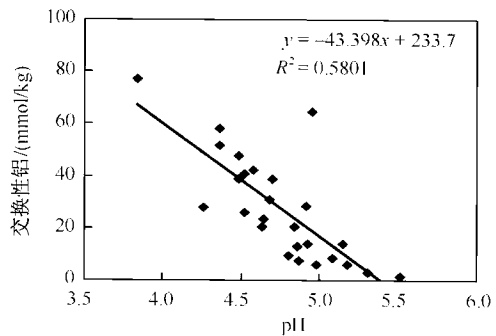


图 1.5 南方酸性土壤中交换性铝与 pH 的关系

1.2.4 土壤交换性铝的形态

早期认为 Al^{3+} 是土壤交换性铝的唯一形态 (Lin and Coleman, 1960)。Thomas (1960) 分别用比色法和电导滴定法测定了石灰处理的土壤、黏土矿物以及 Dowex50 阳离子交换树脂等表面上交换性铝的量及其所带电荷量后，得出了提取液中没有从固相释放下来的羟基态铝的结论。但是这个观点不断被后来的研究所否定。Bloom 等 (1977) 证实酸性土壤表面被非缓冲性盐 (中性盐) 交换下来的阳离子所带正电荷数量的总和要比土壤阳离子交换量大，这意味着有部分羟基铝被从土壤表面的阳离子交换位上交换

下来。而且,越来越多的实验结果表明,无论是单核铝还是多核铝都可以被从土壤或黏土矿物表面交换下来 (Veith, 1978; Hodges and Zelazny, 1983a, b)。Hodges 和 Zelazny (1983a, b) 对高岭石、蒙脱石、泥炭以及硫磺酸交换树脂等表面上交换性铝的形态进行了比较深入的研究,得出的主要结论有:如果溶液中铝的浓度小于或等于吸附剂的 CEC,则羟基态铝可被交换下来;被交换下来的羟基态铝的数量随着时间的延长逐渐减少;多核羟基铝在交换态铝中所占比例随加入铝溶液的 OH/Al 摩尔比的增加而增加;当平衡溶液中 OH/Al 摩尔比为 2.4 时,70% 的交换态铝以多核羟基铝形态存在。

以静电方式吸附在土壤表面的交换性铝主要以 Al^{3+} 和羟基化铝离子形态存在,其形态和数量随土壤酸度而变化,即土壤酸性的强弱决定了土壤吸附态铝的形态和数量,自然也决定了 KCl 溶液所能提取的交换性铝数量的多少。王维君 (1991) 研究发现,我国大部分酸性土壤中的交换性铝都有不同程度的羟基化,即使提取液 $pH < 4.0$,仍有一定比例的羟基铝离子存在,所以在常见的酸性土壤中,交换性铝大部分以羟基铝离子形态存在。

土壤交换性铝的羟基化程度与黏土矿物的性质有关。研究表明,氢质高岭石的平均碱度几乎为 0,而氢质蒙脱石的平均碱度为 0.3,原因可能是高岭石 1:1 型结构导致电荷主要分布在矿物结构层次的表面和边缘,对铝离子具有很强的选择性,有使被吸附的铝离子去羟基化的作用;而蒙脱石有丰富的层间电荷,有比较多的吸附态 H^+ 转化成铝

离子,其中有部分疏松结合的羟基铝离子可被中性盐交换而提取到溶液中 (王维君等, 1991)。

从成土母质来看,玄武岩发育的红壤交换性铝的平均碱度值明显高于花岗岩及其他母质发育土壤的平均碱度,原因可能与土壤游离氧化铁含量有关 (王维君等, 1991)。由图 1.6 可知,平均碱度与游离氧化铁的含量成显著正相关。因此土壤交换性铝的羟基化程度与黏粒矿物组成和某些土壤性质,如氧化铁和有机质含量等均有关系。

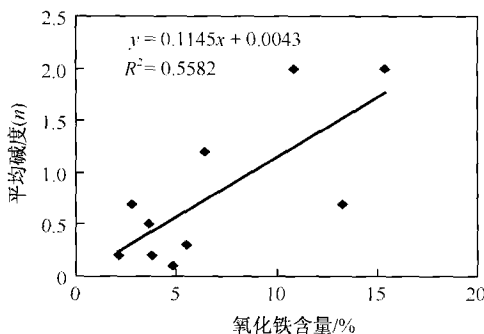


图 1.6 酸性土壤中氧化铁与交换性铝的平均碱度的关系 (王维君, 1991)

1.2.5 低分子量有机酸对土壤交换性铝的影响

由于土壤交换性铝是指以静电引力吸附在土壤表面负电荷位上的铝离子,土壤交换性铝的含量与土壤表面的电荷性质有关。我国南方酸性可变电荷土壤表面带有可变的正电荷和负电荷,因此可变电荷土壤可以吸附阴离子和阳离子。有机酸吸附的实验结果表明,砖红壤可以吸附大量的有机酸,当每千克土中加入 35mmol 有机酸时,柠檬酸的最大吸附量可达其加入量的 88%,草酸可达 80%,而醋酸的最大吸附量仅为其加入量 25% (徐仁扣等, 2004)。Shanmuganathan 和 Oades (1983) 用包铁土壤所进行的研究结果表明,土壤对低分子量有机酸阴离子吸附量的大小顺序为:柠檬酸 > 草酸 > 酒石酸

>水杨酸>乳酸>醋酸。有机酸可以专性和非专性两种方式被可变电荷载土壤吸附。当有机酸发生专性吸附时,吸附过程将形成新的化学键,这一过程的重要结果是改变土壤表面电荷的数量。几种低分子量有机酸与土壤反应后均增加了砖红壤的表面负电荷的数量,减小了其表面正电荷的数量,影响的大小顺序为:柠檬酸>苹果酸>草酸>醋酸(Xu *et al.*, 2003; 2004),这一顺序与有机酸在土壤表面的吸附量大小基本一致。

低分子量有机酸在土壤表面的吸附以及吸附过程所导致的土壤表面净负电荷的增加必然会增加土壤表面交换性铝的数量。几种低分子量有机酸与土壤反应后砖红壤的交换性铝均有不同程度的增加(图 1.7)。不同有机酸增加交换性铝的大小顺序为:柠檬酸>草酸>丙二酸>苹果酸>酒石酸>水杨酸>马来酸>乳酸(Li *et al.*, 2005),这一顺序与有机酸在土壤表面的吸附量以及有机酸与铁、铝形成络合物的络合稳定常数的大小顺序基本一致,这是因为有机酸主要吸附在土壤表面的铝醇基和铁醇基上,而在硅烷醇基表面的吸附微乎其微(Word and Brady, 1998)。Kummert 和 Stumm (1980)认为有机酸在 Al_2O_3 表面形成络合物的趋势与溶液中有有机配位离子形成有机酸-铝络合物的趋势是相似的,并认为可以根据溶液中有有机酸-铝络合物的络合稳定常数的大小来推测有机配位离子在铝氧化物表面的专性吸附的程度。因此不同有机酸通过在土壤表面的吸附而增加土壤交换性铝的大小顺序基本与有机酸-铝络合物的络合稳定常数的大小顺序基本一致。有机酸与铁、铝形成络合物的稳定常数越大,其在土壤表面的吸附能力越强,对土壤表面电荷和土壤交换性铝的影响程度也越大。

另一方面,有机酸可以与铝形成可溶性络合物,并促进交换性铝从土壤固相释放到溶液中,这一过程降低了土壤交换性铝的量。与对照相比,柠檬酸和草酸均使红壤的交换性铝的数量降低(图 1.7)。因此,对于一个具体可变电荷载土壤,有机酸对该土壤交换性铝影响的方向和程度决定于土壤对有机酸的吸附能力和有机酸与铝形成可溶性络合物的能力的大小。如果土壤含有大量铁、铝氧化物,对有机酸有很高的吸附容量,这时体系中的有机酸大部分被吸附到土壤固相表面,有机酸主要增加土壤交换性铝的量,如图 1.7 中砖红壤的结果。如果土壤对有机酸的吸附量较小,这时加入的有机酸的一部分留在土壤溶液中,如果有机酸对铝有很强的络合能力,这时有机酸将通过形成可溶性有机铝络合物使部分交换性铝释放进入土壤溶液,导致土壤交换性铝的量减小,如图 1.7

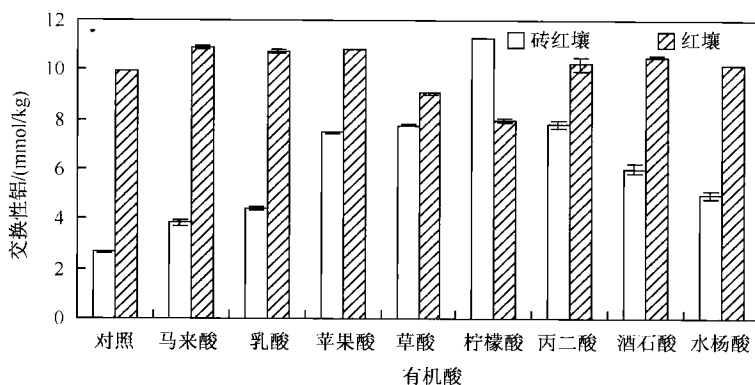


图 1.7 不同低分子量有机酸对土壤交换性铝的影响 (Li *et al.*, 2005)

各种有机酸的初始浓度为 1.0mmol/L, pH 4.5