

几种低分子量有机酸淋溶对土壤 pH 和交换性铝的影响^①

李 平^{1,2} 王兴祥^{1*}

(1 中国科学院南京土壤研究所 南京 210008; 2 江西农业大学 南昌 330045)

摘 要 采用原状土柱进行模拟淋溶实验, 比较研究了模拟酸雨和几种低分子量有机酸对红壤 pH 和交换性 Al 的影响。结果表明, 与去离子水 CK 相比, pH 3.5 和 pH 4.5 模拟酸雨淋洗后 0~10 cm 土层 pH 分别降低了 0.27、0.44 和 0.08、0.18 个单位, 土壤交换性 Al 含量分别增加了 4.43 % 和 2.38 %; 而 10~50 cm 土层 pH 没有显著变化。柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后 0~10 cm 土层 pH 比模拟酸雨淋洗后高 0~0.3 个单位, 土壤交换性 Al 含量则要低 0.08~0.75 cmol/kg。与模拟酸雨相比, 100 $\mu\text{mol/L}$ 柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后 10~50 cm 土层 pH 降低幅度基本上<0.1 个单位, 交换性 Al 含量增加了 6.99 %~12.82 %; 而 10 mmol/L 柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后 10~50 cm 土层 pH 降低幅度达 0.02~0.83 个单位, 交换性 Al 含量增加了 22.45 %~34.66 %。这意味着低分子量有机酸或许比酸雨在加速土壤酸化方面有更大的威胁。

关键词 模拟酸雨; 低分子量有机酸; 淋溶; 土壤交换性铝; 土壤 pH

中图分类号 S153

低分子量有机酸是指分子量<500 的含羧基化合物, 它是土壤中广泛存在的一类非常活泼的物质, 它们主要来源于有机残体的分解、微生物的代谢、植物根系的分泌和施入土壤有机物的转化^[1]。

目前, 土壤酸化已成为热带、亚热带土壤的主要问题, 同时也越来越成为温带土壤的潜在问题^[2]。我国广泛分布着红黄壤等酸性土壤, 酸害和 Al 毒是该地区农业生产和生态环境建设的主要障碍因素之一^[3, 4]。已有的研究表明, 低分子量有机酸可以与土壤中的 Al 络合, 从而降低 Al 的毒性^[5~9], 但这并不意味着低分子量有机酸可以改善土壤酸度。相反, 有些研究结果表明低分子量有机酸可以增加土壤中 Al 的溶出和高岭石中 Al 的释放^[10, 11], 甚至可以加速石英的溶解^[12]。同时低分子量有机酸还可以活化土壤中的某些养分元素^[13~16], 由于养分元素的活化可以促进植物吸收、移出、减少土壤中的养分与盐基离子的含量, 特别是在高温多雨的红壤地区可能会加速盐基离子的淋失, 从而可能加剧酸性土壤的酸化。因此, 本文通过模拟土柱淋溶实验, 以去离子水淋溶为对照, 比较研究模拟酸雨及几种低分子量有机酸淋溶对土壤 pH 及交换性 Al 含量的影响, 以期对低分子量有机酸在土壤酸化过程中的作用有更深入的了解。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

采用原状土柱进行淋溶实验, 用内径为 10 cm、高 60 cm 的 PVC 管采集 50 cm 的原状土柱, PVC 管上部预留 10 cm 以备添加淋洗液用。采样地点位于江西省鹰潭市中国科学院红壤生态实验站水土保持实验区荒草地, 土壤剖面理化性质见表 1。

1.2 淋溶液配制

1.2.1 有机酸溶液的配制 先准确配制 1 mol/L 柠檬酸、草酸和苹果酸溶液, 再按稀释法用去离子水分别配制 100 $\mu\text{mol/L}$ 和 10 mmol/L 两种浓度的有机酸溶液, 每种浓度的有机酸溶液再用已配好的 1 mol/L LiOH 溶液调 pH 值至 pH 3.5 和 pH 4.5。

1.2.2 模拟酸雨溶液的配制 模拟酸雨溶液用分析纯硫酸和硝酸按 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的摩尔比为 8:1 配制, 先用 0.08 mol/L H_2SO_4 和 0.01 mol/L HNO_3 溶液混合配成混合酸溶液, 再按稀释法用去离子水分别配成 pH 3.5 和 pH 4.5 的模拟酸雨溶液。

1.3 实验设计

实验共设 15 个处理, 每个处理设 4 个重复。采用间歇淋溶法, 每隔 7 天用 1000 ml 去离子水 (CK)、模拟酸雨以及几种有机酸溶液进行淋洗, 收集每次

^①国家自然科学基金 (40371067) 和中国科学院创新方向项目 (KZCX3-SW-417 和 ISSASIP0208) 资助。

* 通讯作者

表 1 土壤理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of the soil

深度 (cm)	pH (H ₂ O)	体积质量 (g/cm ³)	有机质 (g/kg)	交换性 Al (cmol/kg)	交换性盐基(cmol/kg)				机械组成			土壤 质地
					K	Na	Ca	Mg	2~0.05 mm(g/kg)	0.05~0.002 mm(g/kg)	<0.002 mm(g/kg)	
0~5	4.48	1.58	6.11	4.69	0.103	0.077	0.306	0.071	222.0	352.7	425.3	黏土
5~10	4.49	1.56	4.72	4.84	0.079	0.062	0.302	0.068	209.5	355.2	435.4	黏土
10~15	4.75	1.47	2.72	4.84	0.087	0.073	0.308	0.119	206.3	349.9	443.8	黏土
15~20	4.81	1.26	4.87	4.48	0.099	0.106	0.375	0.155	201.0	361.6	437.4	黏土
20~30	4.91	1.25	4.52	4.43	0.079	0.092	0.820	0.191	211.1	343.8	445.1	黏土
30~40	4.97	1.29	4.16	4.69	0.075	0.077	0.519	0.139	212.3	351.9	435.8	黏土
40~50	5.02	1.07	4.55	5.00	0.087	0.088	0.268	0.071	220.4	356.8	422.8	黏土

的淋出液,实验共进行 12 次,累积淋洗量为 12000 ml (相当于 1529 mm 的降雨量,接近鹰潭地区年降雨量)。实验结束后,将 PVC 管内的土柱按 0~5、5~10、10~15、15~20、20~30、30~40、40~50 cm 分 7 层取出,取部分新鲜土样(土壤含水量在 30 % 左右)按土水比为 1:2.5 测定土壤 pH^[17],剩余土壤自然风干后,研磨过 60 目筛备用,并测定土壤交换性 Al 含量,测定方法为 1 mol/L 氯化钾交换-中和滴定法^[17],文中差异显著性采用 DPS 统计软件计算。

2 结果与讨论

2.1 有机酸淋溶对土壤 pH 的影响

图 1-A 显示了浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 和 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸、草酸和模拟酸雨、去离子水淋洗后土壤 pH 的变化。由图可知,有机酸和模拟酸雨淋洗后土壤 pH 比 CK 均有不同幅度的降低。与 CK 相比, pH 3.5 和 pH 4.5 模拟酸雨淋洗后 0~10 cm 土层 pH 分别降低了 0.27、0.44 和 0.08、0.18 个单位,而 10~50 cm 土层 pH 则没有显著差异,这与廖柏寒^[18]、郭朝晖^[19]等的研究结果相似。这是因为模拟酸雨主要通过质子的作用引起土壤 pH 的下降,但由于模拟酸雨的主要成分是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- , SO_4^{2-} 、 NO_3^- 进入土壤后与土壤黏粒表面的 OH^- 发生交换作用,释放出 OH^- 。此外, SO_4^{2-} 与黏土矿物和氧化物表面羟基的配位体交换,也促使羟基释放, OH^- 和羟基的释放在一定程度上中和了酸雨中的部分 H^+ ,从而对土壤酸化起到一个缓冲的作用。因此短时间内酸雨的淋洗还不会影响到 15 cm 以下土层,随着淋洗时间的延长、酸雨淋洗量的加大、土壤吸附 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 量的增加或许会加快下层土

壤的酸化。

从图 1-A 还可以看出,不同有机酸淋洗后引起土壤 pH 下降的幅度有所不同。pH 为 3.5 时, 100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后 0~10 cm 土层 pH 要高于模拟酸雨淋洗后同一土层 pH, 10~50 cm 土层 pH 则要低于模拟酸雨淋洗后,但差异基本上在 0.1 个单位以内;而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后各土层 pH 除 0~10 cm 土层稍高外,其余土层 pH 分别比模拟酸雨淋洗后低 0.13~0.83、0.06~0.71、0.09~0.76 个单位。pH 为 4.5 时, 100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后 0~10 cm 土层 pH 要高于模拟酸雨淋洗后同一土层 pH, 10~50 cm 土层 pH 与模拟酸雨淋洗后几乎没有差异;而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后各土层 pH 除 0~10 cm 土层稍高外,其余土层 pH 分别比模拟酸雨淋洗后低 0.04~0.74、0.02~0.66、0.03~0.70 个单位,不同有机酸淋洗后土壤 pH 的大小顺序为:柠檬酸<草酸<苹果酸。由此可见,与相同 pH 的模拟酸雨相比, 100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸对土壤酸化的能力与模拟酸雨相差不大,而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸等低分子量有机酸比模拟酸雨更容易加速土壤酸化。这种情况在根际附近比较容易发生,通过植物根系分泌及土壤有机物质分解产生的低分子量有机酸随着根土界面或土壤空隙下渗。因此,根际土壤 pH 一般显著低于本体土壤 pH,可能与根际土壤中的低分子量有机酸引起的土壤酸化有关。

2.2 有机酸淋溶对土壤交换性 Al 的影响

图 1-B 显示了浓度为 100 $\mu\text{mol/L}$ 和 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸、草酸和模拟酸雨、去离子水淋洗后土壤交换性 Al 含量的变化,不同有机酸和模拟

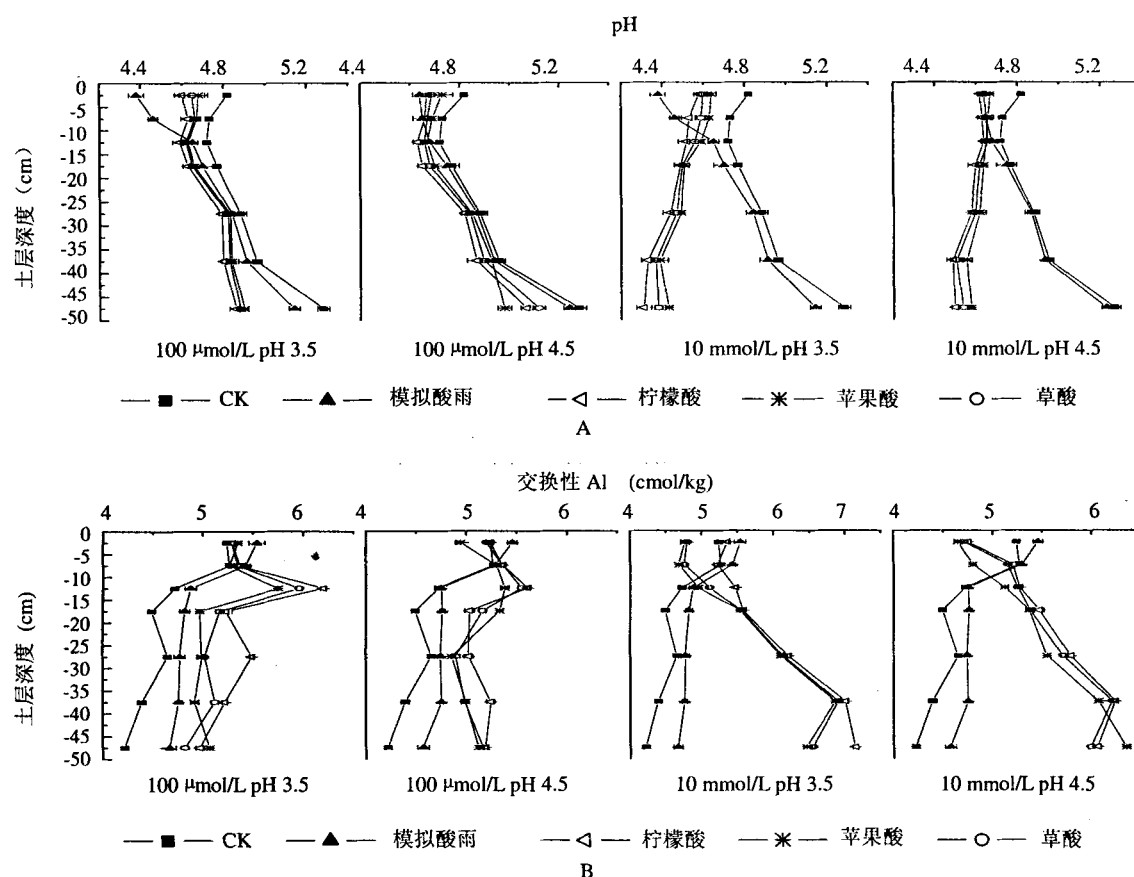


图1 几种有机酸和模拟酸雨对土壤 pH 和交换性 Al 的影响

Fig. 1 Effects of organic acids and simulated acid rain on soil pH and soil exchangeable Al

酸雨淋洗后 0~10、10~50 cm 土层土壤交换性 Al 含量及不同处理间的差异显著性见表 2。由图 1-B 和表 2 可知,模拟酸雨淋洗后土壤交换性 Al 含量要比 CK 高, pH 3.5 和 pH 4.5 模拟酸雨淋洗后 0~10、10~50 cm 土层土壤交换性 Al 含量分别比 CK 增加了 4.43 %、2.38 % 和 6.44 %、5.15 %。在同一 pH 条件下, 100 $\mu\text{mol/L}$ 和 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后 0~10 cm 土层土壤交换性 Al 含量比模拟酸雨淋洗后土壤低, 而 10~50 cm 土层土壤交换性 Al 含量则比模拟酸雨淋洗后有极显著的增加。从图 1-B 还可以看出, 有机酸淋洗后下层土壤交换性 Al 含量增加的幅度要比上层土壤大, 这可能是上层土壤矿物释放的 Al 随淋洗液向下层土壤迁移的缘故。

由表 2 可知, 不同有机酸淋洗后引起的 10~50 cm 土层土壤交换 Al 含量的增加幅度不同。pH 为 3.5 时, 100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后

10~50 cm 土层土壤交换性 Al 含量分别比模拟酸雨淋洗后增加了 12.82 %、6.99 %、8.22 %; 而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后土壤交换性 Al 含量分别比模拟酸雨淋洗后增加了 34.66 %、28.59 %、29.93 %。pH 为 4.5 时, 100 $\mu\text{mol/L}$ 的柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后 10~50 cm 土层土壤交换性 Al 含量分别比模拟酸雨淋洗后增加了 10.47 %、7.87 %、8.35 %; 而 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后土壤交换性 Al 含量分别比模拟酸雨淋洗后增加了 24.14 %、22.45 %、22.92 %。有机酸和模拟酸雨淋洗后土壤交换性 Al 含量的差异达极显著水平, 而不同有机酸淋洗后土壤交换性 Al 含量的大小顺序为: 柠檬酸>草酸>苹果酸, 这一顺序与有机酸淋洗后土壤 pH 的大小顺序正好相反, 当淋洗液的 pH 为 3.5 时各有机酸处理之间的差异达极显著水平, 而当淋洗液的 pH 为 4.5 时各有机酸处理之间的差异未达显著水平。

表 2 不同有机酸和模拟酸雨淋洗后 0~10、10~50 cm 土层土壤交换性 Al 含量 (cmol/kg)

Table 2 The average contents of exchangeable Al in 0~10 cm and 10~50 cm soil depth after leached with different organic acids and simulated acid rain

土壤层次 (cm)	有机酸	100 $\mu\text{mol/L}$		10 mmol/L	
		pH 3.5	pH 4.5	pH 3.5	pH 4.5
0~10	柠檬酸	5.33 B	5.30 B	5.29 B	4.98 C
	草酸	5.32 B	5.28 BC	4.78 C	4.93 D
	苹果酸	5.31 B	5.12 D	4.73 C	4.72 E
	模拟酸雨	5.48 A	5.38 A	5.48 A	5.38 A
	对照	5.25 C	5.25 C	5.25 B	5.25 B
10~50	柠檬酸	5.38 A	5.20 A	6.42 A	5.85 A
	草酸	5.16 B	5.10 B	6.20 B	5.79 B
	苹果酸	5.10 C	5.08 B	6.13 C	5.77 B
	模拟酸雨	4.77 D	4.71 C	4.77 D	4.71 C
	对照	4.48 E	4.48 D	4.48 E	4.48 D

注:表中数据均为不同层次土壤的加权平均值,大写字母表示各处理间的差异显著性 ($P<0.01$)。

以上结果说明,低分子量有机酸比相同 pH 的模拟酸雨更容易增加土壤交换性 Al 含量,从而加速土壤酸化。这主要是因为低分子量有机酸一方面通过电离作用释放出质子,通过酸溶解作用增加溶液中的可溶性 Al,或者质子被吸附在土壤矿物(如高岭石)的表面,吸附的质子很容易与矿物中的 Al 发生反应形成交换性 Al,或者通过有机酸根对 Al 的络合反应来增加 Al 的释放量^[11];另一方面,低分子量有机酸还可以通过有机酸根对土壤铝硅酸盐矿物的溶解增加 Al 的释放量,释放的 Al 重新被土壤吸附,而释放的 Si 以及活化的盐基离子则可能被淋失,盐基的淋失又有可能加剧土壤的酸化。不同有机酸淋洗后土壤交换性 Al 含量增幅的不同与有机酸和 Al 的络合稳定常数 $\log K_{\text{稳}}$ 及有机酸的离解常数 K_a 有关,3 种有机酸的 $\log K_{\text{稳}}$ 大小顺序为:柠檬酸>草酸>苹果酸^[20];而离解常数 K_a 的大小顺序为:草酸>柠檬酸>苹果酸^[21]。有机酸对土壤交换性 Al 的影响是络合作用和离解作用共同作用的结果,从淋洗后土壤交换性 Al 含量和土壤 pH 的大小顺序来看,在有机酸对土壤交换性 Al 的影响中,当有机酸的 pH 为 3.5 和 4.5 时,有机酸络合作用的影响是主要的。

3 结论

(1) 与去离子水 CK 相比, pH 3.5 和 pH 4.5 模拟酸雨淋洗后各土层 pH 均有一定程度的降低,且 0~10 cm 土层降低幅度较大,而土壤交换性 Al 含量比 CK 有不同幅度的增加。与模拟酸雨相比, 100

$\mu\text{mol/L}$ 和 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后 0~10 cm 土层 pH 要稍高于模拟酸雨淋洗后,而 10~50 cm 土层 pH 则比模拟酸雨淋洗后有不同幅度的降低。pH 3.5 时, 100 $\mu\text{mol/L}$ 和 10 mmol/L 的柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后 10~50 cm 土层土壤交换性 Al 含量分别比模拟酸雨淋洗后增加了 12.82 %、6.99 %、8.22 % 和 34.66 %、28.59 %、29.93 %; pH 4.5 时则分别增加了 10.47 %、7.87 %、8.35 % 和 24.14 %、22.45 %、22.92 %。

(2) 有机酸种类、浓度和 pH 对土壤 pH 和交换性 Al 含量有显著影响。相同浓度和 pH 条件下,不同有机酸的影响程度大小顺序为:柠檬酸>草酸>苹果酸。有机酸的浓度越高,土壤交换性 Al 的含量越高,土壤 pH 越低;有机酸的 pH 越低,土壤交换性 Al 的含量越高,土壤 pH 越低。

参考文献

- 1 莫淑勋. 土壤中有机酸的产生、转化及对土壤肥力的影响. 土壤学进展, 1986, 4 (1): 1~10
- 2 Hocking PJ. Organic acids exuded from roots in phosphorus uptake and aluminum tolerance of plants in acid soils. Advanced in Agronomy, 2001, 74: 63~97
- 3 李庆逵. 中国红壤. 北京: 科学出版社, 1983
- 4 于天仁. 中国土壤的酸度特点和酸化问题. 土壤通报, 1988, 18 (2): 49~51
- 5 Suhayda CG, Haug A. Organic acids reduce aluminum toxicity in maize root membranes. Physiol Plantarum, 1986, 68: 168~195

- 6 Maiyasaka SC, Buta JG, Howell RK, Foy CD. Mechanism of aluminum tolerance in snapbeans. *Plant Physiol.*, 1991, 96: 737 ~ 743
- 7 Ma JF, Zheng SJ, Matsumoto H. specific secretion of citric acid induced by Al stress in *Cassia tora*. *Plant Cell Physiol.*, 1997, 38: 1019 ~ 1025
- 8 Ma JF, Zheng SJ, Matsumoto H, Hiradate S. Detoxify aluminum with buckwheat. *Nature*, 1997, 390: 569 ~ 570
- 9 Ma JF, Ryan PR, et al. Aluminium Tolerance in plants and the complexing role of organic acids. *Trends in Plant Science*, 2001, 6 (6): 273 ~ 278
- 10 徐仁扣. 有机酸对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. *土壤*, 1998, 30 (4): 214 ~ 217
- 11 徐仁扣, 季国亮, 蒋新. 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
- 12 Blake RE, Walter LM. Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70 ~ 80°C and near-neutral pH: Effects of organic acids and NaCl. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1999, 63: 2043 ~ 2059
- 13 曾清如, 周细红, 廖柏寒, 杨仁斌, 铁柏青. 低分子量有机酸对茶园土壤 Al、F、P、Cu、Zn、Fe、Mn 的活化效应. *茶叶科学*, 2001, 21 (1): 48 ~ 52
- 14 陆文龙, 曹一平, 张福锁. 根分泌的有机酸对土壤磷和微量元素的活化作用. *应用生态学报*, 1999, 10 (3): 379 ~ 382
- 15 Chen YL. Effect of root derived organic acids on the activation of nutrients in the rhizosphere soil. *Journal of Forestry Research*, 2002, 13 (2): 115 ~ 118
- 16 胡红青, 廖丽霞, 王兴林. 低分子量有机酸对红壤无机磷转化及酸度的影响. *应用生态学报*, 2002, 13 (7): 867 ~ 870
- 17 鲁如坤主编. *土壤农业化学分析方法*. 北京: 中国农业科技出版社, 2000, 16
- 18 廖柏寒, 蒋青. 模拟酸沉降条件下南方森林土壤铝的释放与活化研究. *湖南农业大学学报 (自然科学版)*, 2000, 26 (5): 347 ~ 351
- 19 郭朝晖. 模拟酸雨下 Cd、Cu、Zn 在湖南两种红壤中的污染化学过程及其作用机理研究 (博士学位论文). 杭州: 浙江大学, 2002
- 20 Fox TR, Comerford NB, McFee WW. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediate by organic acids. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1763 ~ 1767
- 21 华中师范学院, 东北师范大学, 陕西师范大学编. *分析化学*. 北京: 高等教育出版社, 1981, 616 ~ 618

EFFECTS OF LEACHING WITH LOW MOLECULAR WEIGHT ORGANIC ACIDS ON SOIL pH AND EXCHANGEABLE ALUMINUM

LI Ping^{1,2} WANG Xing-xiang¹

(1 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing* 210008; 2 *Jiangxi Agricultural University, Nanchang* 330045)

Abstract The effects of acid rain and several low molecular weight organic acids on red soil pH and exchangeable Al was investigated by simulated leaching experiment with undistributed soil column. The results showed that pH in the 0 ~ 10 cm soil depth was decreased by 0.27, 0.44 and 0.08, 0.18, and soil exchangeable Al was increased by 4.43% and 2.38%, respectively, after leached with pH 3.5 and pH 4.5 simulated acid rain, compared with deionised water check, while pH in the 10 ~ 50 cm soil depth was not changed significantly. pH in the 0 ~ 10 cm soil depth was higher within 0.3 unit, and soil exchangeable Al was lower 0.08 ~ 0.75 cmol/kg in the citric, malic and oxalic acid treatments than that of in the simulated acid rain treatment, respectively. pH in the 10 ~ 50 cm soil depth was decreased by about 0.1 unit, and soil exchangeable Al was increased by 6.99% ~ 12.82 % in 100 μ mol/L citric, malic and oxalic acid treatments, respectively, compared with simulated acid rain treatment. pH in the 10 ~ 50 cm soil depth was decreased by 0.02 ~ 0.83 unit, and soil exchangeable Al was increased by 22.45 % ~ 34.66 % in 10 mmol/L citric, malic and oxalic acid treatments, respectively, compared with simulated acid rain treatment. It imply that low molecular weight organic acids may have a greater threaten in accelerating soil acidification than that by acid rain.

Key words Simulated acid rain, Low molecular weight organic acid, Leaching, Soil exchangeable Al, Soil pH