

有机酸对土壤钾素活化过程的化学分析^①

何冰, 薛刚, 张小全, 许晓敬, 姚健, 杨铁钊*

(河南农业大学烟草学院, 郑州 450002)

摘要:为模拟植物根系分泌主要有机酸(OA、CA)对土壤钾素的活化机理,采用土壤连续培养法,研究氢离子与有机配体对褐土钾素的活化能力及有机酸活化土壤钾素的化学机理。结果表明,用不同试剂连续培养土壤25天,各处理速效钾含量表现为OA 157.65 mg/kg最高,CA-Na 98.49 mg/kg最低,处理间差异极显著。在溶液浓度相同时,氢离子的酸化作用与有机配体的络合作用之间没有作用顺序差异。研究认为,土壤钾素活化过程是先由有机酸络合溶解后酸性水解的循环过程,有机酸浓度高时,土壤钾活化主要取决于溶液酸度;有机酸浓度低时,土壤主要依赖有机物的络合作用释放钾。在实际生产中应增加根际土壤中具有络合作用物质的含量作为营养施肥、选育品种的理论依据。

关键词:褐土; 钾释放; 酸化作用; 络合作用; 化学模拟; 有机酸

中图分类号: S153.4; S154.4

钾素是植物吸收的大量元素之一,对植物的生长发育和生理代谢发挥着十分重要的作用。我国长江以北地区土壤的速效钾含量较高,且土壤中的全钾丰富,具有很大的供钾潜力^[1]。但由于土壤多为石灰性土壤,pH和含钙量高,土壤钾矿物酸化溶解受阻,加之土壤颗粒结构特点和干湿交替频繁,钾肥也容易被土壤固定,影响了植物对土壤钾素吸收利用^[2]。

植物在生长过程中,根系向根际土壤分泌大量物质,对土壤矿质元素转化具有重要作用。许多研究表明,不同植物类型或品种的根系分泌物对富钾矿石以及土壤缓效钾活化力存在显著的差异^[3-5],植物根系分泌物的主要物质是小分子有机酸类^[6-7],且根系分泌物活化土壤钾素效果明显^[5]。关于植物对土壤矿物钾的作用,大量研究者集中在对根系分泌有机酸的含量和种类上^[8-9],如研究不同植物的根系分泌有机酸的种类差别^[8],或者不同品种间有机酸含量的差别^[9];对有机酸促进钾素转化的研究主要集中在小分子有机酸对不同类型土壤和富钾矿石的钾素转化上^[10-12]。

虽然上述研究分别报道了根系分泌物对根际土壤转化起作用的主要物质是有机酸,而且已发现有机酸对土壤钾素的转化作用主要有酸化作用和络合作用,一般认为,土壤pH对根际钾营养有较大贡献,但对植物根系对土壤缓效钾的活化过程及这两种作

用之间关系的研究还少有报道。因此,本研究将有机酸官能部分拆为氢离子和有机配位体,建立不同化学模型,以北方典型土类的褐土为材料来探讨根系分泌物中的主要有机酸对土壤钾素活化的化学机理,以期能为植物钾营养代谢、选育钾高效品种提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试土壤 土壤类型为褐土,取自河南襄县王洛镇0~20 cm土层,土壤基本理化性质^[13]为:有机质15.08 g/kg;pH 7.65(土水比=1:1),速效钾79.91 mg/kg;缓效钾552.5 mg/kg。

1.1.2 供试试剂 试验所选用试剂为:草酸(oxalic acid,OA)、柠檬酸(citric acid,CA)、草酸钠(OA-Na)、柠檬酸钠(CA-Na)和盐酸(HCl),均为分析纯。其中OA和CA的化学性质见表1。

1.2 试验设计

试验共设6个类别,分别为:酸化作用类,处理物质:HCl;络合作用类,处理物质:OA-Na、CA-Na;酸化络合类,处理物质:OA、CA;先酸化后络合类,处理物质:HCl+OA-Na、HCl+CA-Na;先络合后酸化类,处理物质:OA-Na+HCl、CA-Na+HCl;络合后加强酸化类,处理物质:OA-Na+8倍浓度HCl、CA-Na+8倍浓度HCl。

基金项目:中国烟草总公司科技重点项目(110201002008)资助。

* 通讯作者(yangtiezhao@126.com)

作者简介:何冰(1990—),女,河南许昌人,硕士研究生,主要研究方向为烟草品质遗传改良。E-mail: miragehe@163.com

表 1 供试有机酸化学性质
Table 1 Chemical properties of organic acids

有机酸	结构简式	基团形式	酸了解常数			铝离子络合稳定系数
			pK1	pK2	pK3	
草酸	HOOC-COOH	H ₂ L	1.23	4.19	-	6.16
柠檬酸	HOOCCH ₂ C(OH)(COOH)CH ₂ COOH	H ₃ L	3.14	4.77	6.39	7.98

对照为去离子水,前3类有0.25 mol/L和0.025 mol/L两种浓度,后3类只有0.25 mol/L一种浓度,试验共17个处理,每个处理重复3次。各试剂水溶液pH如表2所示。

表 2 25℃下各试剂 pH
Table 2 pH value of each reagents under 25℃

试剂	浓度(mol/L)	
	0.25	0.025
HCl	0.69	1.52
OA	1.03	1.56
CA	1.79	2.25
OA-Na	8.21	7.45
CA-Na	8.55	8.49
CK	7.12	

1.3 试验方法

土壤磨碎过20目筛,121℃间歇高压灭菌3次,低温烘至全干。称取上述土样50.00 g于锥形瓶内,分别加入1.2所示的溶液至土壤含水率45%。所有土壤样品和试剂都经过高温高压灭菌处理以排除微生物干扰,滴加氯仿抑制微生物活动,放入26℃恒温箱培养,称重法保持土壤水分恒定,于第1、3、7、

18、25天测定土壤速效钾,于25天测定酸溶性钾。

取2.00 g新鲜土样进行速效钾、酸溶性钾测定。每次称取3.00 g新鲜土壤于45℃烘干至恒重,通过烘干前土样的含水率换算出新鲜土样相应干重,用于将测定结果换算为土壤干基,本试验的测定结果均采用干基计量。土壤的速效钾用1 mol/L的NH₄OAc浸提,酸溶性钾用1 mol/L的HNO₃油浴加热煮沸提取^[13],均采用原子吸收分光光度计(HITACHI Z-2000)测定。

数据统计与分析分别采用Excel 2003和SPSS 16.0,处理间的差异分析采用方差分析法,并用LSD法检验其显著性。

2 结果与分析

2.1 酸化和络合作用对土壤速效钾含量的影响

不同处理下土壤样品的速效钾含量如表3所示。HCl、OA-Na、CA-Na分别处理土壤,无论是氢离子酸化还是有机配体的络合作用,均在一定程度上提高土壤速效钾含量,其中HCl处理比原始值平均提高了24.85%,OA-Na、CA-Na处理分别提高了18.65%和12.8%,HCl的酸化作用对土壤钾素释放效果大于OA-Na、CA-Na的络合作用。

表 3 不同处理下土壤样品速效钾含量(mg/kg)
Table 3 Available potassium contents of different soil samples

处理	培养时间(d)				
	1	3	7	18	25
OA	123.43 A a	134.77 A a	141.46 A a	146.22 A a	157.65 A a
CA	97.21 B b	115.40 B b	114.24 B b	120.56 B b	122.03 B b
HCl	89.64 C c	95.57 C c	100.52 C c	103.48 C c	109.61 C c
OA-Na	90.68 BC c	91.94 CD c	94.09 D d	97.84 C c	99.53 D d
CA-Na	81.08 D d	91.00 CD cd	89.99 D e	92.35 C d	98.49 D d
CK	84.66 CD d	86.22 CD d	90.81 D e	94.52 C d	98.36 D d

注:表中同列数据大写字母不同表示处理间差异达到 $P<0.01$ 显著水平,小写字母不同表示处理间差异达到 $P<0.05$ 显著水平,各添加物质浓度为0.25 mol/L。

土壤中加入有机酸溶液时,酸化作用和络合作用同时作用于土壤。由表3可知,酸化作用和络合作用同时存在时可显著地提高土壤速效钾含量,且分别大于单一的酸化作用或单一络合作用对土壤速效钾含量的影响。

培养土壤3天后,OA、CA处理分别比HCl处理的土壤速效钾含量提高了41.0%和17.6%,培养土壤25天后,OA、CA处理分别比HCl处理的土壤速效钾含量提高了43.8%和11.3%。在处理过程中,OA、CA与HCl处理间差异均达到极显著水平。这

说明酸化作用与络合作用二者对提高土壤速效钾含量是协同增效的。相同浓度的溶液, OA 的酸度强于 CA, 有机配体数量及络合能力小于 CA, OA 对土壤钾素的活化效果显著高于 CA, 有机酸对土壤钾素的活化有可能取决于土壤溶液的酸度。

试验结果还表明, 在试验初期, 不论是有机酸溶液、无机酸或是有机酸盐溶液, 对土壤速效钾的影响均取决于土壤 pH。CA-Na 溶液碱性强, 因此在试验初期土壤速效钾含量甚至低于对照。随着培养时间的增加, 各处理速效钾含量均高于对照。在培养中后期, 络合作用与对照处理之间差异不显著。整个培养期中土壤钾素的活化效果表现为酸化+络合作用>酸化作用>络合作用~对照。

2.2 酸化作用和络合作用提高土壤速效钾含量的协同关系

为了进一步分析酸化和络合作用的协同关系, 可将无机酸与有机酸盐溶液以不同顺序添加进土壤中, 第一种物质加入 6 天后加入第二种物质, 土壤含水率均保持在 45%。OA-Na 与 HCl 处理组合土壤速效钾含量相比 CA-Na 与 HCl 组合更高, 同一种有机配体, OA-Na+HCl、CA-Na+HCl 处理分别比 HCl+OA-Na、HCl+CA-Na 处理速效钾含量高(图 1)。随着时间推移, 同一有机配体两种添加顺序的处理土壤速效钾含量差异减小, 最终几乎等同。在处理过程中, 先用有机酸盐处理土壤比先用无机酸处理释放速效钾潜力更大, 但后续添加的无机酸浓度不高, 无机酸的酸化作用与有机酸盐的络合作用之间没有先后顺序的差别, 释放土壤速效钾的能力取决于土壤溶液的酸度, 且作用效果弱于直接添加有机酸。

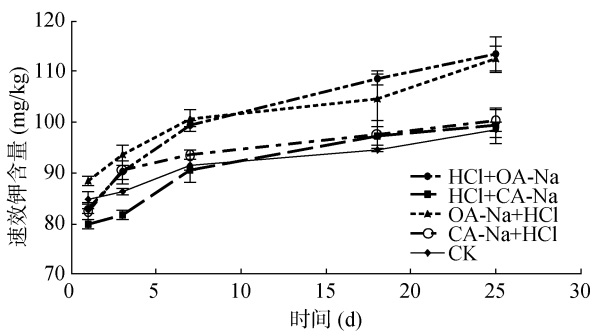


图 1 酸化和络合作用物质互作处理后土壤速效钾含量
Fig. 1 Available K contents of soil samples ex-influenced by acidification and complexation

2.3 增加无机酸浓度对土壤速效钾含量的影响

先络合后酸化对土壤释放钾素有更大潜力, 但酸化作用太弱, 速效钾含量不能有效增加, 为分析先络合后酸化的作用机理, 在添加有机酸盐溶液第 6 天添

加基础浓度 8 倍的 HCl(即 2.0 mol/L), 结果如图 2。处理 OA-Na+8HCl、CA-Na+8HCl 与 CK 相比, 土壤速效钾含量成倍增加。2.0 mol/L HCl 加入时, 处理 CA-Na+8HCl 的土壤速效钾含量高于处理 OA-Na+8HCl, 但随着时间增加, 两者间差异缩小。先络合后强酸化处理速效钾释放方程模型与其余处理曲线形式差别明显, 速效钾释放模式可能改变, 有机酸对土壤速效钾的释放能力与土壤中有有机配体的数量以及配体的络合能力均呈正相关。

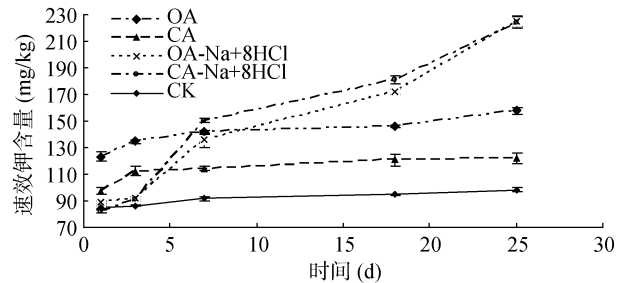


图 2 强酸化处理后与有机酸处理后土壤速效钾含量
Fig. 2 Available K contents of soil samples influenced by strengthening acidification and organic acids

2.4 不同处理土壤钾素活化效果差异比较

处理土壤 25 天后各处理的酸溶性钾含量如表 4 所示。酸性添加液较初始量有增加, 增加量较多是 OA-Na+8HCl、CA-Na+8HCl、OA 以及 CA 处理, 碱性介质一般表现为减少, 介质 pH 接近, 增加量也接近。与 CK 相比, 只有酸化作用较强的土壤酸溶性钾含量高于对照, 其中经 OA、CA 和络合处理后强酸化处理后组别的土壤酸溶性钾含量明显高于对照。

土壤钾素释放的一般过程为: 速效钾 \leftarrow 缓效钾 \leftarrow 矿物钾。络合作用和酸化作用尤其是后者作用较强

表 4 不同处理酸溶性钾含量
Table 4 Contents of acid-soluble potassium in different treatments

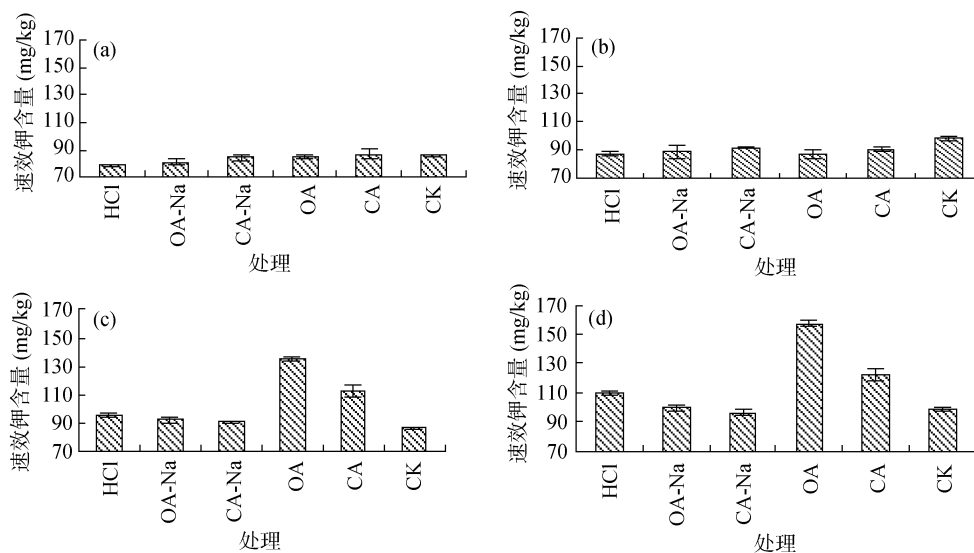
处理	酸溶性钾 (mg/kg)	较初始增加 百分比(%)	较对照增加 百分比(%)
HCl	604.80	3.84	2.21
OA-Na	578.54	-0.66	-2.23
CA-Na	512.19	-12.06	-13.44
OA	634.22	8.90	10.56
CA	625.48	7.40	7.40
HCl+OA-Na	553.38	-4.98	-6.48
HCl+CA-Na	546.93	-6.09	-7.57
OA-Na+HCl	555.23	-4.67	-6.17
CA-Na+HCl	592.68	1.76	0.16
OA-Na+8HCl	656.56	12.73	10.95
CA-Na+8HCl	648.48	11.34	9.59
CK	591.72	1.60	-

时,对土壤成土母质中的含钾矿石有较强的分解作用,能够在一定程度上促进矿物钾的释放,提高酸溶钾的含量,从而提高了土壤钾素的有效性。

2.5 不同浓度有机酸处理土壤钾释放方式

为探究土壤钾在不同浓度有机酸处理下的释放方式,将 1 倍(0.25 mol/L)与 1/10 倍 (0.025 mol/L)无机酸、有机酸盐和有机酸溶液分别添加至各个土样,

速效钾含量差异如图 3 所示。低浓度溶液处理,各处理速效钾含量在培养初期表现为(图 3a): $CA>OA>CA-Na>OA-Na>HCl$;培养末期(图 3b) $CA-Na$ 与 CA 处理速效钾含量较高, HCl 、 $OA-Na$ 与 OA 间处理差异不明显,均低于 CK 。高浓度溶液处理,在培养初期和培养末期(图 3c、3d),各处理间的活化效果趋势均为: $OA>CA>HCl>OA-Na>CA-Na>CK$ 。



(a: 0.025 mol/L 溶液培养 3 天; b: 0.025 mol/L 溶液培养 25 天; c: 0.25 mol/L 溶液培养 3 天; d: 0.25 mol/L 溶液培养 25 天)

图 3 高浓度与低浓度溶液处理土壤速效钾含量

Fig. 3 Available K contents of soil samples under high and low concentrations of solutions

3 讨论

根系分泌物中的有机酸通过酸化、配位交换及还原作用可溶解和转化一些难溶性矿物,达到养分释放、提高生物有效性的效果^[14]。植物根系通过离子通道,将氢离子与有机配体分别排出,吸附于根表皮上^[15-16]。根系分泌物进入根际土壤时,速效钾释放主要依赖于土壤 pH,有机酸的酸化与络合作用均对速效钾含量的提高有一定作用,且二者为协同关系。

相同浓度的有机酸盐溶液与无机酸以不同先后顺序处理土壤时,同一种有机配体和无机酸就最终释钾效果来说没有作用顺序差异,可能是因为两种溶液分别呈碱性和酸性,发生了酸碱中和反应,有效官能团数量下降,从而弱化了酸化和络合作用自身释放速效钾的能力。只有酸化作用能力较络合作用强数倍时,土壤速效钾才能明显释放,且释放模式发生改变,该现象说明强酸能够使土壤速效钾含量有效提升,但在实际生产中很难发生。

不同浓度的有机酸对土壤速效钾释放形式略有不同,有机酸含量很低时,土壤溶液中氢离子较少,不足以酸化溶解活化缓效钾,土壤钾素活化主要依赖

于有机配体的络合作用,但是作用效果较小,随着时间增加和物质消耗,弱的络合作用与弱的酸化作用对土壤钾素的释放差异逐渐减小,最终趋于相等。有机酸含量较高时,不同的有机酸溶液氢离子和有机配体的数量差异较大,当两者数量均较多且酸度强时,活化效果最强。

根际区土壤中的氢离子将土壤中原有的已经被风化裂解打破的晶格溶解掉,替换出其中的钾,这一过程持续时间很短,但是能释放大量的钾。随着根系分泌物的不断扩散和氢离子的消耗,有机配体的络合作用会逐渐加强,继续打破土壤矿物结构,形成金属-有机复合物,然后再经酸化溶解,将晶格中的钾替换出来,如果没有氢离子继续酸化,则很快进入动态平衡。这一阶段的释钾速率较小,但持续时间长,是土壤释钾的主要过程。溶液中氢离子与有机配体数量变化伴随着 pH 的不断变化,实际上土壤 pH 稳定在一个很小的范围内,实际生产中有机酸活化土壤钾素以酸化作用或是络合作用为主的浓度范围,仍需深入研究。

植物根系分泌物含量不能盲目提高,郭亚利等^[17]

研究发现,烤烟根系分泌物含量较高时,自毒作用强,能在一定程度上抑制钾的吸收。因此,进一步探究如何利用植物根系自主活化土壤钾的这种能力进行合理施钾,自身消耗根系分泌物减少化感物质残留量,调节植物活化钾速率与最大吸钾速率时间点显得十分必要。

与植物吸钾相似,根系分泌物活化土壤缓效钾可能存在着两种模式。在根表皮周围土壤中,根系分泌有机酸浓度含量较高,土壤缓效钾的活化主要依赖于根际区土壤中的氢离子浓度;随着根系分泌物的消耗及扩散,在外根际区及非根际区土壤,土壤缓效钾的活化依赖于根系分泌物及土壤中物质的络合作用,这部分钾或许是植物自身活化土壤钾的主要来源。

4 结论

根系分泌有机酸作用下土壤钾的释放是酸性水解和络合溶解双重作用的表面化学反应过程。有机酸以离子形态进入土壤溶液中时,以络合溶解作用缓慢释放钾,然后再由氢离子酸化溶解。但是如果溶液中没有氢离子对其继续溶解,则土壤溶液中的速效钾就会达到动态平衡。该释放过程是一个持续不断的循环过程,直至土壤溶液中的各形态的钾达到平衡。不同浓度有机酸对土壤的钾素释放主要作用不同,高浓度以酸化作用为主,低浓度以络合作用为主。

不同植物或品种由于根系分泌物的成分与含量不同,对土壤的活化能力也不同。虽然根系分泌物中有机酸的酸化作用能较大程度地提高土壤速效钾,但是作用时间短、作用面积小且酸度不能明显提高,就生产实际来说,有机酸的络合作用有更大的利用价值。因此在实际生产中,应把增加根际土壤中具有络合作用物质的有效性作为营养施肥、选育品种的理论依据。

参考文献:

- [1] 崔国贤,李宗道. 植物钾营养基因型的差异及其机理研究进展[J]. 作物研究, 1997(1): 43-48
- [2] 杨铁钊, 彭玉富. 富钾基因型烤烟钾积累特征研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2006, 12(5): 750-753
- [3] 崔建宇, 任理, 王敬国, 张福锁. 有机酸影响矿物钾释放的室内试验与数学模拟[J]. 土壤学报, 2002, 39(3): 341-350
- [4] 涂书新, 郭智芬, 孙锦荷. 富钾植物籽粒苋根系分泌物及其矿物释钾作用的研究[J]. 核农学报, 1999, 13(5): 305-311
- [5] 杨铁钊, 杨志晓, 林娟, 翟争光, 王霞, 朱云集. 不同烤烟基因型根际钾营养和根系特性研究[J]. 土壤学报, 2009, 46(4): 646-651
- [6] 张汝民, 张丹, 陈宏伟, 白静, 高岩. 梭梭幼苗根系分泌物提取方法的研究[J]. 干旱区资源与环境, 2007, 21(3): 153-157
- [7] 高欣欣, 于会泳, 张继光, 刘帅帅, 时鹏, 王树键, 申国明. 烤烟根系分泌物的分离鉴定及对种子萌发的影响[J]. 中国烟草科学, 2012, 33(3): 87-91
- [8] 周丽莉. 蚕豆、大豆、玉米根系质子和有机酸分泌差异及其在间作磷营养中的意义[D]. 北京: 中国农业大学, 2005: 11-26
- [9] 李德华, 向春雷, 姜益泉. 低磷胁迫下不同水稻品种根系生理特性的研究[J]. 华中农业大学学报, 2006, 25(6): 626-629
- [10] Song SK, Huang PM. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids[J]. Soil Sci.Soc.Am. J., 1988, 52: 383-389
- [11] 丛日环, 李小坤, 鲁剑巍, 马彦平, 廖志文, 姜存仓. 低分子量有机酸对红壤和黄褐土钾素转化的影响[J]. 土壤学报, 2009, 46(3): 532-536
- [12] 王东升, 梁成华, 杜立宇. 有机酸对含钾矿物钾素释放的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2007, 38(1): 65-69
- [13] 鲍士旦. 土壤农化分析. 3版[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 106-109
- [14] Guo TR, Zhang GP, Zhou MX, Wu FB, Chen JX. Influence of aluminum and cadmium stresses on mineral nutrition and root exudates in two barley cultivars[J]. Pedosphere, 2007, 17(4): 505-512
- [15] 戴松香, 陈少良. 植物根细胞离子通道研究进展[J]. 北京林业大学学报, 2005, 27(3): 98-103
- [16] 尤江峰, 郑绍建. 植物体中的阴离子通道[J]. 植物营养与肥料学报, 2006, 12(2): 266-272
- [17] 郭亚利, 李明海, 吴洪田, 袁玲, 黄建国. 烤烟根系分泌物对烤烟幼苗生长和养分吸收的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(3): 458-463

Analysis on Chemical Mechanism of Potassium Release Process from Soil as Influenced by Organic Acids

HE Bing, XUE Gang, ZHANG Xiao-quan, XU Xiao-jin, YAO Jian, YANG Tie-zhao *

(College of Tobacco Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In order to simulate the mechanism of the main organic acids in root exudates (oxalic acid and citric acid) releasing potassium from soil, the difference in ability to enhance the available potassium in cinnamon soil of H^+ and organic ligands was studied and the chemical mechanism was analyzed through an experiment in which soil samples were continuous cultured. The results showed that, soil samples were cultured for 25 days in different reagents, the available potassium content in each treatment was higher after adding oxalic acid (157.65 mg/kg) and lower after adding sodium citrate (98.49 mg/kg), the differences among the varieties were significant. There was no difference in acidification and complexation under the same add concentration. The research suggested that available potassium releasing mainly depend on acidity of solution when the solution with high concentration but complexation of organic ligands turned dominant as the solution concentration was low. The process of available potassium releasing from soil is a cyclic process in which soil was acidified after complexed by organic acids. It should be considered as a theoretical basis how to increase the content of matter with complexation in rhizosphere soil for fertilization and breeding.

Key words: Cinnamon soil; Potassium release; Acidification; Complexation; Chemical simulation; Organic acids