

皖南茶园土壤活性铝形态分布 与土壤 pH 和植茶年限的关系

苏有健¹, 廖万有^{1*}, 王烨军^{1,2}, 张永利¹, 吴新荣¹, 胡善国¹, 孙力¹

(1.安徽省农业科学院茶叶研究所, 安徽 祁门 245600; 2.国家茶树育种中心安徽分中心, 安徽 祁门 245600)

摘要:通过采集皖南3个典型茶园土壤和实验室分析,研究了在不同植茶年限下茶园土壤 pH 和活性铝形态分布特征。结果表明:茶园土壤中活性铝的形态主要有交换态铝 Al^{3+} 、单聚体羟基铝 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、胶体态铝 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ 和腐植酸铝 Al-HA , 总体上随着植茶年限的增加 Al-HA 含量呈明显下降趋势,而 Al^{3+} 呈稳步上升趋势,单聚体羟基铝 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 呈缓慢下降。0~20 cm 层土壤 pH 值与 Al^{3+} 、植茶年限呈极显著负相关 (-0.819 、 -0.952 , $P<0.01$), 与 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 呈显著正相关 (0.658 , $P<0.05$), 与 Al-HA 呈极显著正相关 (0.929 , $P<0.01$), 20~40 cm 层土壤 pH 与各形态活性铝及植茶年限间的相关性不显著。pAl-pH 的线性回归方程的斜率在 0.281~0.659 之间,都明显偏离了三水铝石模型,而方程的决定系数都在 0.90 以上,表明茶园土壤中 Al^{3+} 活度对土壤 pH 的影响还是很显著的。与自然土相比,植茶促进交换态铝在茶园土壤中的累积,土壤种茶后趋于酸化,种茶时间越长酸化越严重,而茶园土壤 pH 与土壤活性铝总量呈负相关的。

关键词:茶园土壤;活性铝;形态分布;pH;植茶年限

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)04-0721-08 doi:10.11654/jaes.2013.04.010

Influences of Soil pH and Cultivation Years on Active Aluminum Species Distribution from Tea Soils in South-eastern Anhui, China

SU You-jian¹, LIAO Wan-you^{1*}, WANG Ye-jun^{1,2}, ZHANG Yong-li¹, WU Xin-rong¹, HU Shan-guo¹, SUN Li¹

(1. Tea Research Institute of the Academy of Sciences & Agriculture of Anhui Province, Qimen 245600, China; 2. Anhui Sub-centre of National Tea Breeding, Qimen 245600, China)

Abstract: Effects of soil pH and active aluminum species distribution by different cultivating years in three typical tea gardens of Southern Anhui Province were studied. Experimental result showed that active aluminum had four species in tea soil, exchangeable aluminum Al^{3+} , unimer hydroxyl aluminum $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, colloidal aluminum $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ and humic-acid aluminum Al-HA . With the increasing of cultivating years, the content of humic-acid aluminum was in downtrend, the exchangeable aluminum was increased to a low level while the content of unimer hydroxyl aluminum decreased gently. According to the Pearson's correlation analysis indicated that 0~20 cm layer soil pH value were high significantly correlated with Al^{3+} ($r=-0.819$, $P<0.01$), cultivation years ($r=-0.952$, $P<0.01$), Al-HA ($r=0.929$, $P<0.01$) and not related with $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ ($r=-0.359$, $P>0.05$), and with $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ had a positive correlation, correlation coefficient was 0.658 ($P<0.05$). 20~40 cm layer soil, the correlation coefficient significant was lower than 0~20 cm layer soil. The pAl-pH linear regression analysis showed that the slope of linear regression equations were 0.281~0.659, deviated gibbsite model, and the coefficients of determination were above 0.90. So, the exchangeable aluminum has obvious effect on the pH in tea soils ($P<0.05$). Different aluminum species inclined to transform each other with pH change. Compared with natural soil, cultivating tea trees could promote exchangeable aluminum accumulated in tea soil. With the increasing of cultivating years, tea garden soil tends to acidification, and becomes more and more serious.

Keywords: tea garden soils; active aluminum; species distribution; pH; cultivation years

收稿日期:2012-06-03

基金项目:国家茶叶产业技术体系土壤肥料岗位资金资助

作者简介:苏有健(1984—),男,安徽寿县人,研究实习员,主要从事茶树营养与土壤肥料研究。E-mail:syjaiff1984@sina.com

* 通信作者:廖万有 E-mail:lwanyou163@com

酸性土壤中铝(Al)是影响作物产量和植物生长的主要限制因子之一,在世界范围内广泛分布的酸性土壤限制着 30%~40% 农作物的生产^[1]。不当的水肥管理和酸雨会使土壤中活性铝的溶出大量增加,酸性土壤 Al 的危害面积呈逐渐增加的趋势^[2-4]。铝的活化与溶出一直是茶园土壤化学环境所关注的重要课题^[5-7]。尤其在酸性土壤中,一个重要的问题是土壤酸性和铝的化学性质及其所起的作用,而与之密切相关的酸性土壤的铝形态及其分布,成为土壤学特别是土壤化学和环境科学所关注的问题。

铝通常以难溶性的硅酸盐或氧化铝形式存在,但在酸性条件下(pH<5),难溶性铝将溶出。土壤铝的活化与释放以及活性铝形态的变化不仅与土壤酸度有关,而且还与土壤盐基离子的浓度有关^[8]。多数植物对铝毒敏感,而茶树是少见的铝积累型植物^[9]。据向勤铨研究,不同铝质量浓度的水培法培养的茶苗,其鲜重是无铝的 1~5 倍^[10],说明铝在一定的浓度范围内对茶树生长是有益的。由于铝对茶树的作用与其形态密切相关,研究茶园土壤中活性铝的形态分布很有必要。Zahurul 等研究了茶园土壤中无机铝的形态,认为在 pH<4.7 时,Al³⁺ 占优势,当 pH 在 4.7~6.0 时 Al(OH)²⁺ 较多^[11]。李庆康等和丁瑞兴等比较了黄棕壤茶园土壤和非茶园土壤中铝形态的差异,指出茶园中各种形态铝高于非茶园土,且主要以络合形态存在^[12-13],反映出茶树自身的生理过程可以影响到茶园土壤中铝的形态分布。酸性土壤中作物生长不良,铝对营养元素和污染物质的转化等均涉及到铝形态这个根本问题,因此研究铝的形态很有实际意义^[14]。但是关于土壤活性铝不同形态分布与 pH 及不同植茶年限间的相互关系的相关研究报道较少。本文旨在通过对不同植茶年限下的茶园土壤 pH 与活性铝之间关系的研究,探讨茶园土壤酸度实质,由于土壤中的致酸离子主要是 H⁺ 和 Al³⁺,而 Al³⁺ 是土壤潜性酸的最主要来源,同时茶

树又是多年生聚铝性作物,因此通过对茶园土壤铝形态与植茶年限及土壤 pH 关系的研究,可以进一步了解茶园土壤中铝的迁移转化规律。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤来源于皖南地区几个典型茶区有代表性的茶园,位于长江中下游地区,属于亚热带季风气候,茶园土壤类型主要为第四纪红色粘土发育的黄红壤,茶园代号分别为宣城(XC)、东至(DZ)、祁门(QM),土壤样品的采集均分为 0~20 cm、20~40 cm 两层。样品经风干,剔除植物残体,磨碎过 2 mm 筛后储存储备用。茶园土壤主要的理化性状见表 1。

1.2 测定的项目及方法

土壤 pH 值 Sartorius PB-10 pH 计测定(水土比为 2.5:1),有机质用碳氮分析仪(multi N/C 2001 TOC)测定,阳离子交换量(CEC)采用 NH₄OAc 交换法测定^[15],速效氮用碱解扩散法测定,有效磷和速效钾用 ICP-OES 测定。土壤各形态活性铝的浸提方法在邬春华等^[16]方法的基础上加以修改,采用 KCl(1 mol·L⁻¹)、HCl(1 mol·L⁻¹)、NH₄Ac(1 mol·L⁻¹ pH4.8)、NaOH(0.5 mol·L⁻¹) 4 种化学浸提剂提取土壤中不同形态的活性铝。

称取风干土样 4 份各 1 g 放入塑料瓶中,分别加入 50 mL 4 种浸提剂,浸提不同形态的铝,先在恒温振荡器上振荡 30 min(25 ℃),然后以 3000 r·min⁻¹ 离心 10 min 后用中速定量滤纸滤出清液,再用微孔滤膜(孔径 0.45 μm)过滤,备为待测液。分别吸取 NaOH(0.5 mol·L⁻¹)、HCl(1 mol·L⁻¹)、KCl(1 mol·L⁻¹)、NH₄Ac(1 mol·L⁻¹ pH4.8)浸提的待测液 0.25、0.5、2.0、1.0 mL 于 4 个 25 mL 容量瓶中,加入少量蒸馏水,调节 pH 至 5.6,加 0.05% 铝试剂(玫红三羧酸铵)5 mL,摇匀,定容,静置 30 min,用 755 型分光光度计在波长 520 nm 处比色,用差减法计算各形态铝含量^[16]。

表 1 供试土壤的主要理化性状

Table 1 Main physico-chemical properties of the soils in the experiment

土层 Soil layer/cm	采样地点 Sample site	茶树品种 Tea variety	土壤类型 Soil types	有机质 OM/ g·kg ⁻¹	碱解氮 Alk.N/ mg·kg ⁻¹	有效磷 Avai.P/ mg·kg ⁻¹	速效钾 Avai.K/ mg·kg ⁻¹	CEC/ cmol·kg ⁻¹	pH(H ₂ O)
0~20	宣城 XC	祁门槠叶	红黄壤	20.23	112.82	36.87	87.27	9.47	4.34
	东至 DZ	福鼎大白	黄红壤	16.37	103.55	77.09	65.74	6.85	4.17
	祁门 QM	祁门槠叶	黄红壤	18.64	99.48	46.52	79.24	7.52	4.21
20~40	宣城 XC	祁门槠叶	红黄壤	16.88	100.23	48.74	57.48	9.39	4.47
	东至 DZ	福鼎大白	黄红壤	15.69	87.25	80.93	49.33	5.44	4.45
	祁门 QM	祁门槠叶	黄红壤	13.21	79.43	52.75	52.46	5.25	4.05

1.3 数据处理方法

所有数据处理均采用 Excel2007 和统计分析软件 SPSS15.0 进行方差分析和相关性分析,以 LSD 多重比较法进行显著性检测。Person 相关系数的确定,所用数据以均值±标准差形式进行两变量间相关性的分析。

2 结果与讨论

2.1 不同植茶年限对茶园土壤活性铝的影响

图 1 是祁门茶园土壤 4 种不同形态的活性铝含量随植茶年限的变化。祁门茶园土壤随着植茶年限的增加,交换态铝 Al^{3+} 呈增加趋势,且上层比下层变化的趋势更为明显,差异达显著水平 ($P<0.05$),而下层的平均绝对含量高于上层;单聚体羟基铝 $Al(OH)^{2+}$ $Al(OH)^+$

的变化并不明显,上层是缓慢下降,而下层更趋于平稳,未达到差异显著水平;胶体态铝 $Al(OH)_3$ 的变化上下层变化几乎相同,均在植茶 40 年的时候有显著增加,其他 3 个时间点含量大致相同;腐植酸铝 $Al-HA$ 上层的变化最为显著,呈明显地下降趋势,且各时间点均达差异显著水平 ($P<0.05$),从总体上看下层活性铝总量高于上层。活性铝整体的平均分布为:交换态铝含量为 $241\sim669\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占活性铝总量的 12%~19%;单聚体羟基铝含量为 $89\sim193\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占活性铝总量的 3%~5%;胶体态铝含量为 $1190\sim1728\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占活性铝总量的 42%左右;腐植酸铝含量为 $374\sim1923\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,占活性铝总量的 36%~41%。

图 2 是宣城茶园土壤 4 种不同形态的活性铝含量随植茶年限的变化,茶园土壤随着植茶年限的增

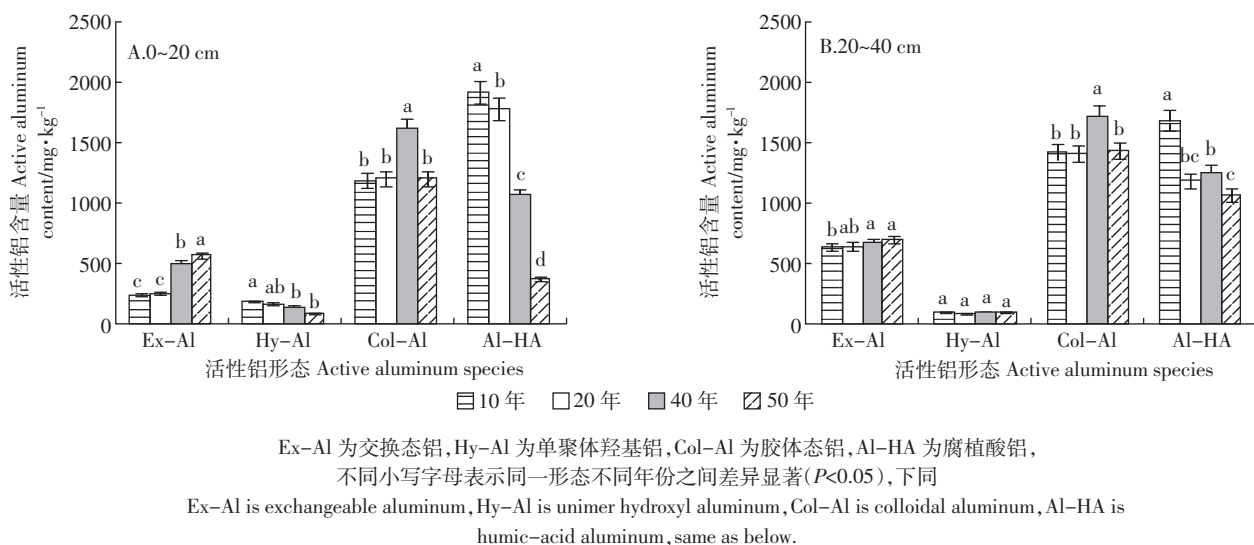


图 1 祁门茶园土壤活性铝含量随植茶年限的变化

Figure 1 Active aluminum content and species distribution by cultivation years in QM tea soil

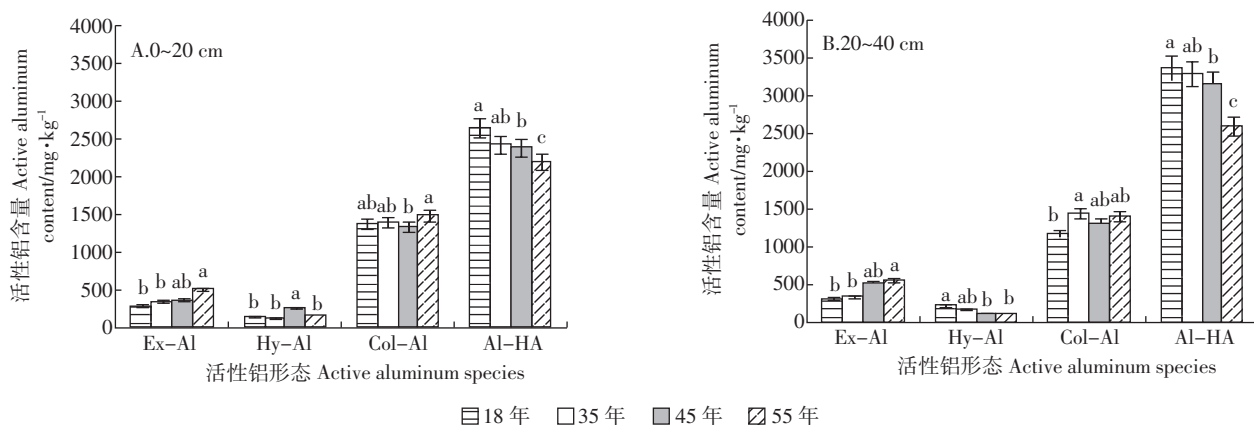


图 2 宣城茶园土壤活性铝含量随植茶年限的变化

Figure 2 Active aluminum content and species distribution by cultivation years in XC tea soil

加,交换态铝是逐渐增加的,上下层的变化趋势类似,平均增长幅度都不大,约为4%~15%,植茶55年相对于植茶18、35年均达差异显著;单聚体羟基铝的变化上下层明显不同,上层在植茶的18、35年和55年含量较低,未达差异显著水平,唯在植茶45年时有显著提高,与其他3个时间点的含量相比,差异均达显著,而下层基本呈逐渐降低的趋势,在植茶18年含量最高,植茶45年含量却是最低的;酸溶无机铝上下层的变化大致相同,随着植茶年限的增加,含量略有上升;腐植酸铝的含量明显高于其他3种形态的铝,且上下层都呈下降趋势。活性铝整体的平均分布为:交换态铝 Al^{3+} 含量为 258~564 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占活性铝总量的9%左右;单聚体羟基铝 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 含量为 130~260 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占活性铝总量的3%~4%;胶体态铝 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ 含量为 1330~1487 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占活性铝总量的26%~32%;腐植酸铝 Al-HA 含量为 2197~3373 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占活性铝总量的55%~62%。

图3是东至茶园土壤4种不同形态的活性铝含量随植茶年限的变化规律,茶园土壤随着植茶年限的增加,交换态铝的含量变化与祁门和宣城类似,但变化幅度略有增大;单聚体羟基铝的上层变化很小,基本保持稳定,不同植茶年限间均未达到差异显著水平,而下层呈逐年下降趋势,下降的平均幅度在7%~12%;酸溶无机铝的变化规律并不明显,上下层均是在植茶24年时含量达到最大,上层最低含量是在植茶16年时,下层最低含量是在植茶36年时;腐植酸铝含量上下层均呈显著下降趋势,不同植茶年限间的含量均达差异显著水平。活性铝整体的平均分布为:交换态铝 Al^{3+} 含量为 358~654 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占活性铝总量的12%~13%;单聚体羟基铝 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 含量

为 155~307 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占活性铝总量的4%~6%;胶体态铝 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ 含量为 1037~1409 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占活性铝总量的31%~35%;腐植酸铝 Al-HA 含量为 1197~2555 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占活性铝总量的49%~50%。

综合上述结果,随植茶年限的增加交换态铝含量是呈明显增加趋势的;而单聚体羟基铝是呈缓慢下降趋势,且下降幅度不大;酸溶无机铝的变化规律不是很明显,与茶园所处位置和土壤深度有一定关系;腐植酸铝变化最为显著,均呈明显的下降趋势,下降的幅度大且均匀,可能主要是因为随植茶年限的增长,茶树自身根系会分泌大量酚酸类和酸雨淋溶作用的加强,盐基离子流失加剧,pH逐渐降低,使土壤中腐殖质类物质含量减少,由于土壤腐殖质含有多种多样的功能团,有的功能团对铝的配合或螯合作用有高度的选择性。 Al -有机配合物的形成需要酸性基 RH_n 的解离, R^n 配位体与 Al^{3+} 形成一个或多个配位键,使得 Al 有可能逐步脱离腐殖质的络合或螯合作用,转化为可溶状态的无机铝形式。这4种形态的铝在土壤溶液中随着pH的变化,而发生不同方向的平衡移动转化,在强酸性的茶园土壤中,胶体态铝 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ 会向单聚体羟基铝 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 方向溶出,进而向交换态铝 Al^{3+} 转化,交换态铝是氢离子的直接产生者。土壤中铝离子的水解与土壤中氢离子的含量有关,因为铝离子的水解反应是一个可逆反应,而土壤胶体对铝离子和氢离子的吸附影响其水解反应的方向。土壤对各种形态的铝离子和氢离子的吸附能力不同,吸附次序为 $\text{Al}(\text{OH})_3^0 > \text{Al}(\text{OH})^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{H}^+$, 羟基铝离子吸附能的顺序与它们所带正电荷数目的顺序相反,显然,羟基铝离子与土壤之间发生了特殊的作用^[22]。土壤有机质的某些弱酸基与氢离子之间有很强的结合能,

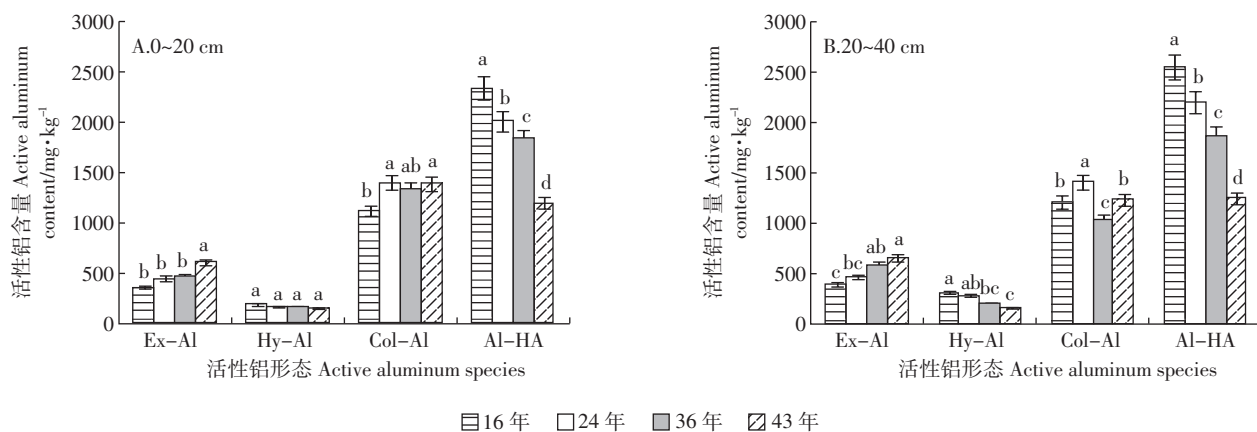


图3 东至茶园土壤活性铝含量随植茶年限的变化

Figure 3 Active aluminum content and species distribution by cultivation years in DZ tea soil

可起到阻碍氢-铝转化反应进行的作用。

2.2 不同植茶年限茶园土壤 pH 对茶园土壤活性铝的影响

茶园强酸性土壤的总酸度中, 交换性 H^+ 一般只

占 1%~3%, 其余均为交换性 Al^{3+} 。由于 Al^{3+} 水解产生 H^+ , 这是导致土壤表现酸性的主要原因^[19]。而图 4、图 5、图 6 分别反映的是祁门、宣城、东至茶园土壤随植茶年限的增加, 土壤 pH 和土壤交换性铝的变化规

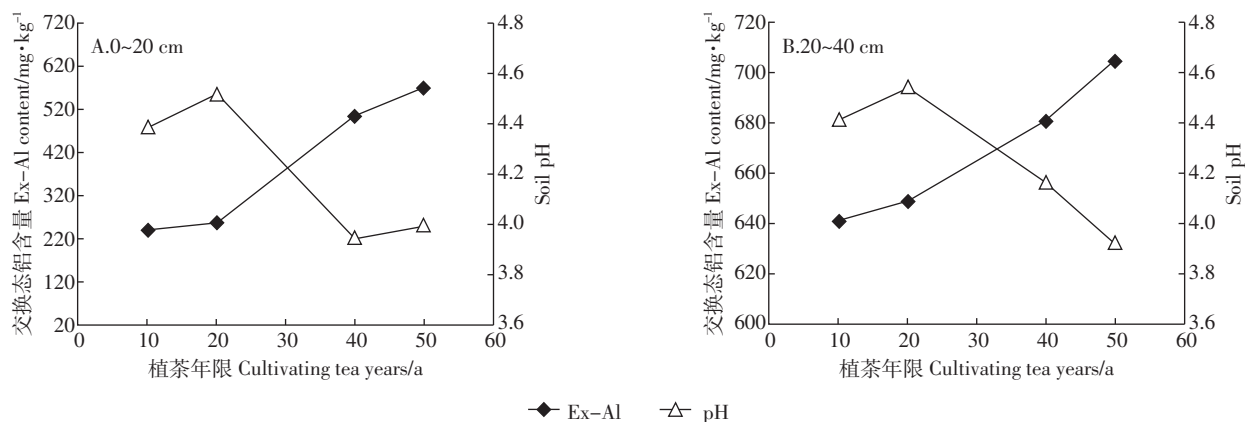


图 4 祁门茶园土壤不同植茶年限交换态铝与土壤 pH 值之间的关系

Figure 4 Correlation between exchangeable aluminum and pH by different cultivation years in QM tea soil

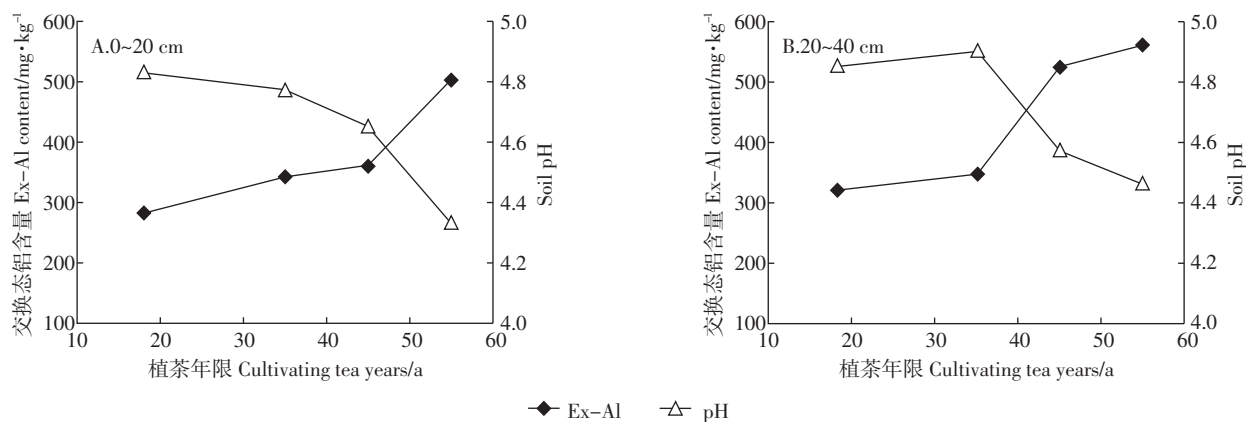


图 5 宣城茶园土壤不同植茶年限交换态铝与土壤 pH 值之间的关系

Figure 5 Correlation between exchangeable aluminum and pH by different cultivation years in XC tea soil

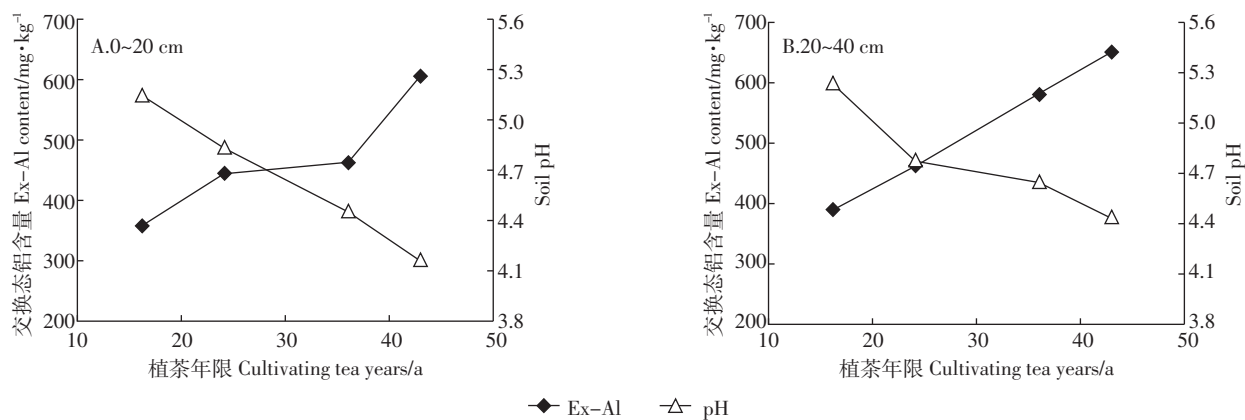


图 6 东至茶园土壤不同植茶年限交换态铝与土壤 pH 值之间的关系

Figure 6 Correlation between exchangeable aluminum and pH by different cultivation years in DZ tea soil

律。可以看出皖南 3 个地区的茶园土壤,随着植茶年限的增加,交换态铝 Al^{3+} 都是呈上升趋势,这一点从图 1、图 2、图 3 也可以得以印证,而 pH 整体上都是呈下降趋势的,但在祁门茶园土壤(图 4)中,在 10~20 年过程中 pH 值是先有一个上升趋势,而后 20~50 年呈下降趋势。

表 2 是分别对 3 处茶园土壤中 pAl-pH 进行回归分析的结果。可以看出,所有茶园土壤中 Al^{3+} 活度相对于结晶三水铝石($K_{sp}=10^{8.11}$)都是不饱和的,皖南 3 个地方的茶园土壤 pAl-pH 的线性回归方程的斜率在 0.208~0.659 之间,都明显偏离了三水铝石模型,而方程的决定系数都在 0.90 以上,所以表明茶园土壤中 Al^{3+} 活度对土壤 pH 的影响还是很显著的。由于茶园所处地理环境和茶园耕作方式、施肥水平、立地条件的差异等因素,在回归方程的斜率上便表现出不同。通过表 2 还可以明显看出 3 个地区的茶园土壤下层(20~40 cm)的回归方程斜率都要略大于上层(0~20 cm),而从地理位置上看,回归方程的斜率为祁门>宣

城>东至,说明 Al^{3+} 活度在对不同土壤 pH 影响程度上存在差异。郭景恒等研究认为,土壤浸出液 pAl 与 pH 的关系可以划分为两个不同阶段:当浸出液 pH>3.7 时,其中 Al^{3+} 活度对 pH 变化的影响幅度较小;当浸出液 pH<3.7 时, Al^{3+} 活度随 pH 降低而明显减小^[20]。

土壤溶液中所含的羟基数不同的铝离子随 pH 的不同而发生变化^[17],这种相互间的变化为:



一些研究认为土壤中 Al^{3+} 的活度受控于三水铝石(Gibbsite)的溶解沉淀平衡^[18],若土壤溶液中有晶态 $Al(OH)_3$,如三水铝石存在,它就会在一定的 pH 下进行如下溶解反应:



式中: $K_{sp}=10^{8.11}$ 为三水铝石的溶解度常数;pAl 为 Al^{3+} 活度的负对数。

不同土层,各形态铝、pH 及植茶年限相关分析表明(表 3),上层(0~20 cm)土壤中交换态铝 Al^{3+} 与 pH

表 2 茶园土壤中 pAl-pH 的回归分析结果

Table 2 Regression results of pAl-pH relationship in tea soil

土层 Soil layer/cm	样品地点 Sample site	斜率 Slope	截距 Intercept	决定系数 R^2	标准偏差 SD
0~20	祁门 QM	0.651	0.689	0.905	0.082
	宣城 XC	0.452	1.330	0.951	0.061
	东至 DZ	0.208	2.370	0.908	0.055
20~40	祁门 QM	0.659	2.893	0.906	0.112
	宣城 XC	0.557	0.747	0.944	0.069
	东至 DZ	0.281	1.945	0.917	0.064

表 3 不同植茶年限土壤各层活性铝形态分布与 pH 值之间的 Pearson 相关系数

Table 3 Pearson correlation coefficient between active aluminum species distribution in different soil layers and pH as affected by cultivation years

土层 Soil layer		Ex-Al	Hy-Al	Col-Al	Al-HA	pH	Cultivation years
0~20 cm	Ex-Al	1					
	Hy-Al	-0.467	1				
	Col-Al	0.009	-0.091	1			
	Al-HA	-0.899**	0.730*	-0.218	1		
	pH	-0.819**	0.658*	-0.359	0.929**	1	
	Cultivation years	0.924**	-0.638*	0.123	-0.948**	-0.952**	1
20~40 cm	Ex-Al	1					
	Hy-Al	-0.303	1				
	Col-Al	-0.063	-0.318	1			
	Al-HA	-0.642*	0.136	0.070	1		
	pH	-0.703*	0.537*	-0.364	0.507*	1	
	Cultivation years	0.625*	-0.475	0.403	-0.231	-0.814*	1

注:** 表示 $P=0.01$ 显著水平 **Correlation is significant at the 0.01 level;* 表示 $P=0.05$ 显著水平 *Correlation is significant at the 0.05 level.

和 Al-HA 之间呈极显著负相关 ($P<0.01$), 而与植茶年限间呈极显著正相关 ($P<0.01$); 单聚体羟基铝 $\text{Al}(\text{OH})_2^+\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 与 pH 和 Al-HA 之间呈显著正相关 ($P<0.05$), 而与植茶年限间呈显著负相关 ($P<0.05$); 胶体态铝 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ 与 pH 和 Al-HA 之间呈弱负相关, 而与植茶年限间呈微弱正相关; pH 与植茶年限间呈极显著负相关, 相关系数为 -0.952 ($P<0.01$)。下层 (20~40 cm) 土壤中, 各因素间的相关性比上层要弱得多, pH 与 $\text{Al}(\text{OH})_2^+\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 和 Al-HA 之间显著正相关, 而与植茶年限和 Al^{3+} 呈显著负相关。这说明茶园土壤中各形态活性铝随植茶年限和 pH 的变化主要集中在土壤的上层。

土壤固相通过离子交换作用、沉淀作用、表面配合等物理化学作用对铝离子吸附^[21]。我国南方茶园强酸性土壤的总酸度中, 交换性 H^+ 一般只占 1%~3%, 其余均为交换性 Al^{3+} 。由于 Al^{3+} 水解产生 H^+ 是导致土壤表现酸性的主要原因, Al^{3+} 被认为是酸性土壤中作物生长的主要限制因素之一, 其原因是因为 Al^{3+} 能使细胞膜系统的功能受到损害而不利根对离子的吸收、转移等生理活动。土壤中活性铝的形态受到 pH 值的控制; 当 $\text{pH}<4.5$ 时, 为 Al^{3+} ; $\text{pH}4.5\sim5.9$ 时, 为 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; $\text{pH}6.0\sim6.5$ 时, 为 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; $\text{pH}>6.5$ 时, 为 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ 。其中以 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 的毒性最强, 故土壤 $\text{pH}4.5\sim5.5$ 时, 产生的铝毒对作物危害最大^[19], 在酸性土壤环境中很多植物因此受到生长抑制。然而, 茶树在强酸性和酸性土壤中生长良好, 并且 Al^{3+} 在叶片中有大量积累, 据小西茂毅研究, 中国茶树品种的一芽二叶含铝量为 $466\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 成叶含铝量为 $4000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 落叶含铝量为 $10\,000\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[22]。

由于皖南地处山区丘陵地带, 加上开垦和不当的耕种和水肥田间管理, 破坏了土壤原有结构, 有机质分解加速, 导致土壤有机物的大量流失^[23]。事实上, 土壤 pH 与盐基饱和度之间相互关系的统计显著性较差, 这是因为 $\text{H}^+ - \text{Ca}^{2+}$ 交换模式过于简化了土壤固体对输入土壤的酸的缓冲性。因为输入大量的 H^+ , 它在土壤吸附 H^+ 之前, 就在对矿物进行溶解, 消耗溶液中的 H^+ , 将粘土结构中的铝释放出来, 进入土壤溶液而成为溶解性铝, 这种溶解性 Al^{3+} 被吸附在交换点位上, 使层状硅酸盐呈强酸性的交换性 H^+ , 而 Al^{3+} 本身很快地就“老化”成弱酸性的 Al^{3+} 。在 pH5 左右, 上述反应的进行所处的土壤 pH 变化范围为 4.5~5.0。如果 pH 大于这个范围, Al^{3+} 则与 OH^- 形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀; 反之, 铝则成为游离态的 Al^{3+} 。 Al^{3+} 和羟基铝离子是矿

质土壤中占有绝对优势的酸性交换性阳离子, 当土壤溶液 $\text{pH}>5.0$ 时, 铝离子易发生水解形成羟基铝或氢氧化铝沉淀, 铝离子可以通过与胶体表面的阳离子交换进行离子交换吸附, 铝离子还可以通过与有机物的官能团的配合或螯合作用被土壤吸附^[24]。此外, 土壤中粘土矿物表面具有的表面能可以吸附铝离子。因此, 茶园土壤 pH 的升高以及有机质含量、阳离子交换量和粘粒含量的增加均有利于土壤铝的吸附作用。吸附速率较快的茶园土壤的有机质含量很高或土壤 pH 很高, 表明有机质含量和土壤 pH 可能是影响茶园土壤铝吸附速率的重要因素。永久电荷交换点位对 Al^{3+} 的选择大于对于 H^+ 的选择。对含有大量可变电荷矿物的高度风化土壤, 交换性酸的定义更难下得很确切, 同时这种土壤的阳离子交换量也相当低, 对其交换态铝含量的测定取决于用于置换铝的阳离子性质。这类土壤中铝的释放与吸附可能是受沉淀溶解过程的制约, 而不是受阳离子交换作用所制约。

3 结论

随着植茶年限的增加, 茶园土壤交换态铝呈上升趋势, 单聚体羟基铝呈下降趋势, 胶体态铝含量为先升后降趋势, 而腐植酸铝呈明显下降趋势。与自然土相比, 植茶促进交换态铝在茶园土壤中的累积, 土壤种茶后土壤趋于酸化, 种茶时间越长酸化越严重, 茶园土壤 pH 值逐渐降低, 而土壤 pH 与土壤活性铝总量是呈负相关的。pAl-pH 回归分析表明, 线性回归方程的斜率在 0.281~0.659 之间, 都明显偏离了三水铝石模型, 而方程的决定系数都在 0.90 以上, 说明茶园土壤中 Al^{3+} 活度对土壤 pH 的影响是很显著的。所以对茶园土壤 pH 值影响最为主要的活性铝形态应该是交换态铝的分布情况。

参考文献:

- [1] 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: 75-79.
SHEN Ren-fang. Behavioral and floristic adaptive mechanisms of aluminum in plant-soil system[M]. Beijing: Science Press, 2008: 75-79.
- [2] 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.
- [3] 陈荣府, 沈仁芳. 水稻 (*Oryza sativa* L.) 铝毒害与耐性机制及铝毒害的缓解作用[J]. 土壤, 2004, 36(5): 481-491.
CHEN Rong-fu, SHEN Ren-fang. Mechanisms of aluminum toxicity to

- and tolerance of rice (*Oryza sativa* L.) and catabolism of Al stress in acid soils[J]. *Soils*, 2004, 36(5):481-491.
- [4] 朱茂旭, 蒋新, 季国亮, 等. 酸性条件下红壤中铝的活化及环境意义[J]. *地球化学*, 2002, 31(6):361-365.
- ZHU Mao-xu, JIANG Xin, JI Guo-liang, et al. Mobilization of aluminum from red soils under acidic conditions and its environmental implications[J]. *Geochimica*, 2002, 31(6):361-365.
- [5] 陈怀满, 等. 土壤中化学物质的行为与环境质量[M]. 北京: 科学出版社, 2002:194-214.
- CHEN Huai-man, et al. Behavior of chemicals in soils and its relation to environmental quality[M]. Beijing: Science Press, 2002: 194-214.
- [6] Mulder J, Stein A. Solubility of aluminum in acidic forest soils: Long term changes due to acid deposition[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2004, 58(1):85-94.
- [7] 郭景恒, 张晓山, 汤鸿霄. 酸沉降对地表生态系统的影响 I. 土壤中铝的活化与迁移[J]. *土壤*, 2003, 35(2):89-93.
- GUO Jing-heng, ZHANG Xiao-shan, TANG Hong-xiao. Effects of acid precipitation on terrestrial ecosystem: I. Mobilization and translocation of aluminum in soil[J]. *Soils*, 2003, 35(2):89-93.
- [8] 王水良, 王平, 王趁义, 等. 马尾松酸性根际环境中铝的化学行为: 以重庆酸雨区马尾松林地土壤为例[J]. *应用与环境生物学报*, 2010, 16(4):523-528.
- WANG Shui-liang, WANG Ping, WANG Chen-yi, et al. Chemical behavior of aluminum in the acidic rhizosphere of *Pinus massoniana* Lamb: A case study on its cultivation in acid forest soil in Chongqing[J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2010, 16(4):523-528.
- [9] SHU Wei-sen, ZHANG Lin-yun, WONG Min-hai. Fluoride and aluminum concentration of tea plants and tea product from Sichuan Province, China[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(9):1475-1482.
- [10] 向勤程, 刘德华. 茶树富铝的研究进展及展望[J]. *茶叶通讯*, 2003(2):33-36.
- XIANG Qin-zeng, LIU De-hua. The research development of the rich aluminum of tea plant and the prospect[J]. *Communication of the Tea*, 2003(2):33-36.
- [11] Zahurul K, et al. Predicting liming needs of soybean using soil, pH, aluminum and manganese soil tests[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2007, 50(4):175-182.
- [12] 李庆康, 丁瑞兴, 黄瑞采, 等. 种植茶树对黄棕壤有机铝富集的影响[J]. *南京农业大学学报*, 1992, 15(2):61-66.
- LI Qing-kang, DING Rui-xing, HUANG Rui-cai, et al. Effect of tea planting on accumulation of organic aluminum in yellow-brown soils in Southern Jiangsu Province[J]. *Journal of Nanjing Agriculture University*, 1992, 15(2):61-66.
- [13] 丁瑞兴, 黄晓. 茶园-土壤系统铝和氟的生物地球化学循环及其对土壤酸化的影响[J]. *土壤学报*, 2004, 28:229-236.
- DING Rui-xing, HUANG Xiao. Biogeochemical cycle of aluminum and fluorine in tea garden soil system and its relationship to soil acidification[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 28:229-236.
- [14] 肖厚军, 王正银, 何桂芳, 等. 贵州黄壤铝形态及其影响因素研究[J]. *土壤通报*, 2009, 40(5):1044-1048.
- XIAO Hou-jun, WANG Zheng-yin, HE Gui-fang, et al. Aluminum forms and their effect factors in yellow soils in Guizhou[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(5):1044-1048.
- [15] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 第3版. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- LU Ru-kun, *Agricultural soil analysis*[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Publishing House, 2000.
- [16] 郭春华, 喻伟, 尹家元, 等. 污泥中活性铝的溶出及形态分布[J]. *环境化学*, 2001, 20(3):262-264.
- WU Chun-hua, YU Wei, YIN Jia-yuan, et al. Study on the leaching of active aluminum from sludge and the distribution of aluminum species[J]. *Environmental Chemistry*, 2001, 20(3):262-264.
- [17] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001:217-218.
- LI Xue-yuan. *Soil chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001: 217-218.
- [18] 徐仁扣, 季国亮. pH对酸性土壤中铝溶出和铝离子形态分布的影响[J]. *土壤学报*, 1998, 35(2):163-170.
- XU Ren-kou, JI Guo-liang. Influence of pH on dissolution of aluminum in acid soils and the distribution of aluminum ion species[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(2):163-170.
- [19] 陆景陵, 胡霭堂. 植物营养学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2003:137-138, 139-145.
- LU Jing-ling, HU Ai-tang. *Arinciple of plant nutrition* [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2003:137-138, 139-145.
- [20] 郭景恒, 张晓山, Rolf David Vogt, 等. 酸性森林土壤中Ca-H-Al交换过程与铝的溶解机制研究[J]. *土壤学报*, 2006, 43(1):92-97.
- GUO Jing-heng, ZHANG Xiao-shan, Rolf David Vogt, et al. Ca-H-Al exchanges and aluminum mobility in acidic forest soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(1):92-97.
- [21] 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.
- [22] 小西茂毅. 铝对茶树生长的促进作用[J]. *茶叶*, 1995, 37(3):67-69.
- Shigeki Konish. The effect of aluminum on growth stimulation of tea[J]. *Journal of Tea*, 1995, 37(3):67-69.
- [23] 吕焕哲, 王凯荣, 谢小立. 土地利用方式与坡位土壤活性铝形态特征分析[J]. *水土保持学报*, 2007, 21(1):173-175.
- LÜ Huan-zhe, WANG Kai-rong, XIE Xiao-li. Character of soil aluminum forms and different land use and slope position[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2007, 21(1):173-175.
- [24] 谢忠雷, 孙文田, 陈卓, 等. 不同茶园土壤氟铝的吸附特征[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(增刊):559-564.
- XIE Zhong-lei, SUN Wen-tian, CHEN Zhuo, et al. Adsorption characteristics of fluoride and aluminum in different tea garden soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(Suppl):559-564.