

腐植酸共聚物对赤红壤中活性铝的影响

张宏伟¹, 唐爱民¹, 陈 港¹, 谢国辉¹, 高振忠²

(1 华南理工大学 制浆造纸国家重点实验室, 广东 广州 510641; 2 华南农业大学 林学院, 广东 广州 510642)

摘要: 研究了以合成腐植酸、丙烯酰胺、丙烯酸共聚物作为土壤结构改良剂改良赤红壤后, 其土壤中活性铝的形态及含量变化. 结果表明, 该共聚物可抑制土壤中铝的活性, 改良后的土壤活性铝的存在形态有所改变, 活性铝的含量减少, 土壤的 pH 提高.

关键词: 腐植酸共聚物; 土壤; 活性铝; 铝毒
中图分类号: S153 文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2003)02-0093-02

铝毒是酸性土壤限制作物生长的主要因素. 由于环境恶化, 酸雨增多, 加速了土壤的酸化, 导致了土壤铝大量活化, 寻找缓解或抑制铝毒的措施是合理开发利用酸性土壤、提高作物产量的重要途径. 腐植酸、丙烯酰胺、丙烯酸共聚物(简称腐植酸共聚物)作为土壤结构改良剂可明显改善赤红壤物理性能, 改良后的土壤水稳性团粒结构明显增加, 容重减小, 土壤的渗透性、保水性明显提高^[1]; 同时该土壤的其他性能得到了不同程度的改善. 本文研究了腐植酸共聚物改良土壤后土壤中活性铝的形态、含量以及土壤 pH 值的变化.

1 材料与方法

实验土样为赤红壤, 取自广州天河区五山荒地非耕作土壤, pH 4.56. 实验用腐植酸共聚物的制备、表征及土样处理见文献[1]. 腐植酸共聚物 NM1~NM6 的共聚物组分及投料比见表 1. 土壤 pH、土壤中活性铝的含量及形态分布测定按文献[2, 3]进行.

表 1 共聚物各组分的投料配比

Tab. 1 The Comonomer ratio of the Copolymers

单体 monomer ¹⁾	NM1	NM2	NM3	NM4	NM5	NM6
腐植酸 NHA	34	34	34	34	34	34
丙烯酸 AA	0	16	25	33	41	50
丙烯酰胺 AM	66	50	41	33	25	16

1) NHA 太原化肥厂生产, w(NHA) 为 75%~78%; AA 和 AM 市购

2 结果与讨论

2.1 共聚物对土壤 pH 的影响

供试土样赤红壤 pH4.56, 属强酸性土壤, 不利

于植物生长. 在土壤中施加共聚物后, 土壤的酸性减弱, pH 提高(图 1a). 共聚物 NM1~NM4 在土壤中的施加量越大, 土壤 pH 越高, 而 NM5、NM6 随着施加量的增加先逐渐增加, 后又降低. 其中 NM1 对土壤 pH 的影响最大, 当施加量(w)仅为 0.05% 时, 土壤的 pH 为 5.38, 当施加量为 0.30% 时, 土壤 pH 为 6.34. 共聚物对土壤 pH 的影响与其组分有直接关系, 尤其是丙烯酸组分, 施加量相同时, 共聚物组分中丙烯酸含量增加, 土壤 pH 减小. 共聚物通过与土壤各组分发生物理、化学作用, 改善土壤的物理性能, 影响并改变土壤的酸性. 如土壤含水量(图 1b)影响土壤 pH, 因为土壤含水量影响土壤离子在固、液相中的分配, CaCO₃ 等盐类的溶解和解离以及胶体粒子上吸附性离子的解离度; 土壤 pH 一般随土壤含水量的增加有升高的趋势, 酸性土壤这种趋势尤为明显^[4].

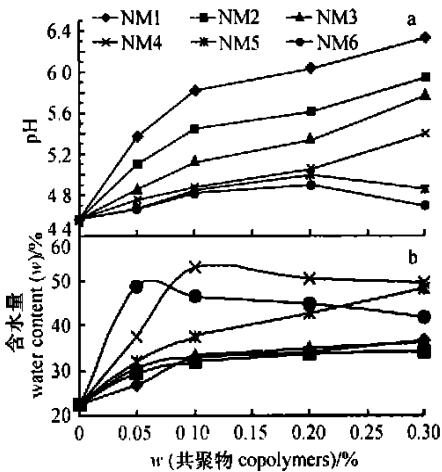


图 1 共聚物对土壤 pH 值和含水量的影响

Fig. 1 Effect of the copolymers on pH and water content of the soil

2.2 腐植酸共聚物对土壤活性铝含量及形态的影响

土壤酸性通常是以氢离子的形式表现出来.但实际上,这些氢离子主要是由于铝离子水解而形成的产物.酸性土壤中除铝硅酸盐以外还含有大量的游离铝.游离铝被分为4种形态^[5],即交换态、有机络合态、无定形态和结晶态.这4种形态的铝都与土壤的酸度有一定的关系.交换态铝是氢离子的直接生产者.有机络合态铝也有一定的解离.无定形态和结晶态铝的活性较小,但它们在一定条件下也已转化为铝离子.在土壤中施加共聚物后,土壤的pH有不同程度的提高(图1a),可能是腐植酸共聚物抑制土壤中铝的活性.表2是空白土样和施加NM1~NM6共聚物[施加量(w)为0.10%]土样所含不同形态活性铝的含量.从表中可以清楚地发现,施加腐植酸共聚物后土壤中 Al^{3+} 和 $AlOH^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 含量显著降低, $Al(OH)_3$ 、腐植酸铝含量有所增加,活性铝的总含量降低.其中共聚物NM1对各形态活性铝的影响最大,土壤中几乎不含 Al^{3+} ,活性铝总含量也最低.土壤中各种形态活性铝的含量与腐植酸共聚物的共聚组成无明显对应关系,这可能是该共聚物与土壤之间发生了多种物理和化学作用的综合结果.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,而土壤对铝离子和氢离子的吸附影响其水解反应的方向.据资料^[6]介绍,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: $Al(OH)_2^+ > AlOH^{2+} > Al^{3+} > H^+$,羟基铝离子的吸附能的顺序与它们所带的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.土壤中有机的某些弱酸基与氢离子之间有很强的结合能,可起到阻碍氢-铝转化反应进行的作用.可以推断,施加共聚物后,共聚物通过改善土壤的结构以及土壤粒子间

表2 施加共聚物对土壤不同形态活性铝的影响

Tab. 2 Effect of the copolymers on amount of different forms of active aluminum in the soil (mg·kg⁻¹)

活性铝 active aluminum	CK	NM1	NM2	NM3	NM4	NM5	NM6
Al ³⁺	602	0	199	232	266	313	277
AlOH ²⁺ 、Al(OH) ₂ ⁺	1 044	313	288	441	390	314	387
Al(OH) ₃	1 827	1 905	2 131	1 913	1 897	2 016	2 054
Al—HA	327	442	614	764	907	927	902
合计 total	3 800	2 660	3 230	3 350	3 460	3 570	3 620

的作用,减少土壤中氢离子的含量或限制了土壤中氢离子的活性,从而降低了铝的活性,减小了土壤中活性铝的含量.即在土壤中施加共聚物改变了土壤的酸度,而土壤本身的酸度对铝的溶出及其形态有明显的影响.另外值得说明的是,共聚物NM1~NM6使得土壤中的Al—HA含量随着共聚物中丙烯酸组分含量的增加而增大,其原因可能是丙烯酸组分所贡献的羧基与铝离子作用的结果.

参考文献:

[1] 张宏伟. 腐植酸共聚物对土壤改良的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2001.

[2] 于天仁. 土壤的电化性质及其研究方法(修订本)[M]. 北京: 科学出版社, 1976. 356—375.

[3] 庞叔薇, 康德梦, 王玉保. 化学浸提法研究土壤中活性铝的溶出及形态分布[J]. 环境化学, 1986, 5(3): 68—76.

[4] 黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000, 179.

[5] HELYAR K R, CONYERS M K, MUNNS D N. Soil solution aluminum activity related to theoretical Al mineral solubilities in four Australian soils[J]. J Soil Sci, 1993, 44: 331—333.

[6] 秦瑞君, 陈福兴. 低分子有机酸离子对降低土壤铝毒的作用[J]. 土壤肥料, 1996, 5: 12—14.

Effect of Humic Acid Copolymers on Aluminum Activity in Lateritic Red Soil

ZHANG Hong-wei¹, TANG Ai-min¹, CHEN Gang¹, XIE Guo-hui¹, GAO Zhen-zhong²

(1 State Key Lab. of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;
2 College of Forestry, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

Abstract: This paper reports study on the forms and amount of active aluminum occurring in lateritic red soil improved by the copolymers as soil structural amendment, and which were synthesized from humic acid, acrylamide and acrylic acid. The experimental results showed that the copolymers suppressed aluminum activity with change in the forms and decrease in the amount of active aluminum in the soil and the pH of the soil was raised.

Key words: humic acid copolymer; soil; active aluminum; aluminum phytotoxicity

【责任编辑 周志红】