

庄正,王俊男,刘志刚,等. 外源低分子有机酸对南方红壤磷、铁、铝释放及相互关系的影响[J]. 江苏农业科学,2017,45(17):277-280.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.17.072

外源低分子有机酸对南方红壤磷、铁、铝释放及相互关系的影响

庄正,王俊男,刘志刚,于洋洋,李艳娟,刘爱琴

(福建农林大学林学院/国家林业局杉木工程技术研究中心,福建福州 350002)

摘要:为探究杉木凋落物源低分子有机酸对南方红壤磷的释放作用及作用机制,以南方红壤为研究对象,采用化学浸提法比较 4 种低分子有机酸(草酸、丙二酸、苹果酸、柠檬酸)及 4 种酸的混合对南方红壤磷、铁、铝释放量的影响。研究表明,与对照相比,5 类有机酸在不同浓度处理下皆能有效促进土壤磷、铁、铝的释放,释放量表现出随处理浓度上升而增加的趋势,且各有机酸处理对磷、铁、铝的释放作用总体依次表现为草酸 \approx 混合酸 $>$ 丙二酸 \approx 柠檬酸 $>$ 苹果酸;低分子有机酸 pH 值和离子活度影响土壤磷、铁、铝的释放,磷的释放量与铁、铝的释放量之间呈显著正相关。由研究结果可知,杉木凋落物源低分子有机酸能有效促进土壤磷释放,且释放作用和有有机酸 pH 值、离子活度以及铁、铝的释放密切相关,其生态功能对于杉木森林生态系统养分循环具有促进作用。

关键词:杉木凋落物;低分子有机酸;磷释放;离子活度

中图分类号: S181 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)17-0277-04

有机酸是普遍存在于森林系统中的含有羧基的一类功能性有机物,主要包括脂肪族和芳香族 2 大类,常见于森林土壤和凋落物中,主要来源于有机残体分解、植物根系分泌和微生物代谢,森林土壤有机酸主要来源于凋落物的分解和淋溶过程^[1-2]。低分子有机酸是含有 1~3 个羧基的弱酸,在土壤溶液可溶性有机碳中所占比例很低^[3],但由于其特殊的分子结构和荷电特性,对土壤的形成与演变、酸性土壤铝毒缓解及重金属活性等多种土壤过程产生重要影响^[4],因此,低分子有机酸在自然生态系统中具有不可取代的地位。20 世纪 50 年初,国外开始对有机酸的相关领域进行探索,多年来,国内外学者在有机酸的来源、组成、功能和现状等方面展开了大量研究,并取得了大量的研究成果^[5]。受多种作用机制的影响,磷酸根在土壤溶液中的比例很低,一般情况下磷肥的生物利用率只有 10%~20%,大部分的磷以磷酸盐的形式固定在土壤中^[6]。研究表明,低分子有机酸可以促进土壤中难溶性磷的活化,从而提高土壤磷的有效性,在低分子有机酸对土壤磷解吸的过程中,往往伴随着铁、铝等金属元素的释放,二者在释放规律和作用机制上有着密不可分的联系^[7-8]。

杉木是我国南方普遍种植的经济用材树种,具有生长快、材质好、经济价值高等众多优点,但是由于杉木人工林多代连栽以及磷素易被土壤吸附固定等原因,杉木人工林已经出现养分供应不足的问题,严重阻碍杉木人工林的可持续发展

展^[9]。笔者所在课题组前期研究发现,杉木凋落物中含有多 种低分子有机酸,其中优势低分子有机酸包括草酸、丙二酸、苹果酸和柠檬酸^[10],这些源自杉木凋落物的有机酸可能会对林下土壤磷的有效性、土壤酶活性、微生物种类和数量乃至整个杉木森林生态系统产生重要的影响。由于自然环境中有 机酸的多样性和复杂性,所以其生态功能往往是在多种有机 酸的共同作用下完成的,而不是单一一种有机酸的作用,目前,关于有机酸解磷方面的报道虽多,但大多数是以单酸的形式 进行研究,而对混合有机酸的研究比较缺乏,特别是关于杉木 凋落物源有机酸对土壤磷释放作用的研究尚未见报道。此外,关于有机酸对土壤磷释放的作用机制,前人大多是从配位 基交换反应、溶解作用以及螯合作用进行解释,有待补充和完 善。鉴于此,以南方红壤和外源有机酸为研究材料,并根据杉 木凋落物源低分子有机酸的含量比例配制混合酸,进行室内 模拟试验,探索低分子有机酸对土壤磷的释放作用以及与铁、 铝释放量之间的关系,并结合有机酸离子活度研究其作用机 制,为科学评价杉木凋落物源低分子有机酸在杉木森林生态 系统养分循环中的作用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 样地和土壤基本情况

采样地点为福建省三明市莘口镇的福建农林大学莘口教 学林场(地理位置 26°09' N, 117°28' E),属于亚热带季风气 候,年均气温 19.1 °C,年均降水量 1 749 mm,土壤类型为粉 砂岩上发育的山地红壤,土层厚度在 100 cm 以上,代表性植 被为 15 年生第 2 代杉木林。供试土壤为 0~20 cm 非根际土 壤,供试土壤基本理化性质有机质含量(24.91 \pm 3.52) g/kg, 全磷含量(0.32 \pm 0.12) g/kg,有效磷含量(8.10 \pm 1.53) mg/kg,游离结晶态铁含量(9.85 \pm 0.51) g/kg,游离结晶态铝 含量(4.78 \pm 0.42) g/kg,全氮含量(1.83 \pm 0.20) g/kg,全钾

收稿日期:2017-02-24

基金项目:国家自然科学基金(编号:30970451);国家重点研发计划 (编号:2016YFD0600300);福建农林大学科技发展基金(编号: KF2015035)。

作者简介:庄正(1992—),男,安徽滁州人,硕士研究生,从事森林 资源与环境的研究。E-mail: 345556134@qq.com。

通信作者:刘爱琴,研究员,硕士生导师,主要从事森林土壤的研究。 E-mail: fjlaq@126.com。

含量(26.83 ± 2.51) g/kg,pH 值 4.05 ± 0.42。于 2016 年 11 月将土样取回并进行室内试验。

1.2 试验方法

根据刘露奇的研究,发现杉木凋落物源优势低分子有机酸^[10],选取外源有机酸即草酸、丙二酸、苹果酸和柠檬酸为研究材料,并根据杉木凋落物枝、叶、果中优势低分子有机酸的含量比例(草酸:丙二酸:苹果酸:柠檬酸=2 511.90:1.71:6.46:1)配制混合酸。依据土壤中有有机酸

含量,设置 1、2、4、8 mmol/L 4 个浓度梯度,以纯水为对照,每个处理 3 次重复。不同浓度有机酸对应的 pH 值和离子活度见表 1。

土样自然风干后过 2 mm 筛,称取 2.0 g 风干土,以 10:1 的水土比(单位 mL:g),加入 20 mL 有机酸溶液,加入 2 滴百里酚以抑制微生物活动,通过恒温(25 ± 1)℃振荡浸提法^[11]制取浸提液,以钼蓝法^[12]测得浸提液中总磷含量,用原子吸收分光光度计测定浸提液中铁、铝含量。

表 1 不同浓度有机酸溶液对应的 pH 值和离子活度

有机酸含量 (mmol/L)	苹果酸				柠檬酸			
	pH 值	离子活度 (mmol/L)			pH 值	离子活度 (mmol/L)		
		H ⁺	HMA ⁻	MA ²⁻		H ⁺	H ₂ Cit ⁻	Cit ³⁻
0	6.73				6.73			
1	3.35	0.45	0.44	8.56 × 10 ⁻³	3.24	0.59	0.55	1.80 × 10 ⁻²
2	3.17	0.70	0.68	8.86 × 10 ⁻³	3.04	0.94	0.90	1.89 × 10 ⁻²
4	2.99	1.05	1.03	9.17 × 10 ⁻³	2.86	1.45	1.41	1.97 × 10 ⁻²
8	2.83	1.56	1.54	9.50 × 10 ⁻³	2.68	2.19	2.14	2.06 × 10 ⁻²

有机酸含量 (mmol/L)	草酸				丙二酸			
	pH 值	离子活度 (mmol/L)			pH 值	离子活度 (mmol/L)		
		H ⁺	H ₂ C ₂ O ₄ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻		H ⁺	COOHCH ₂ COO ⁻	CH ₂ (COO ⁻) ₂
0	6.73				6.73			
1	3.00	1.04	0.93	5.84 × 10 ⁻²	3.17	0.69	0.68	2.33 × 10 ⁻³
2	2.72	2.01	1.88	6.48 × 10 ⁻²	2.96	1.15	1.14	2.41 × 10 ⁻³
4	2.44	3.85	3.71	7.15 × 10 ⁻²	2.76	1.84	1.84	2.51 × 10 ⁻³
8	2.17	7.32	7.16	7.95 × 10 ⁻²	2.57	2.87	2.86	2.63 × 10 ⁻³

注:有机酸 pH 值和离子活度由 Visual MINTEQ 软件计算所得,温度为 20℃。

1.3 数据计算和分析

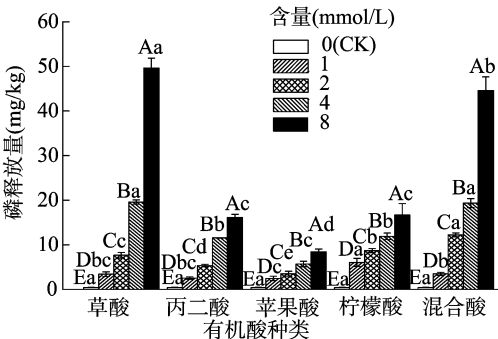
土壤磷/铁/铝释放量计算公式如下:
 $A = C \times V / m$ 。
式中:A 为磷/铁/铝释放量(mg/kg);C 为浸提液中磷/铁/铝浓度(mg/L);V 为加入的溶液体积(mL);m 为土样质量(g)。
土壤磷释放率计算公式如下:
 $R = P / T \times 100\%$ 。
式中:R 为土壤磷释放率(%);P 为有机酸溶液浸提出土壤中的磷量(mg/kg);T 为土壤全磷含量(mg/kg)。

采用 SPSS 19.0 软件对数据进行统计分析,采用单因素方差分析和最小显著差法进行差异显著性检验;使用 Origin 8.5 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 低分子有机酸对土壤磷释放的影响

从图 1 可以看出,不同有机酸在不同浓度处理下对土壤磷释放均有促进作用,且土壤磷的释放量均随处理浓度上升而提高,浓度效应显著。有机酸浓度从 1 mmol/L 到 8 mmol/L,草酸和混合酸对土壤磷释放量的上升幅度均超过 1 100%,远高于丙二酸、苹果酸和柠檬酸,可见随着浓度的增加,丙二酸、苹果酸和柠檬酸对土壤磷的释放效率远不及草酸和混合酸。在相同浓度处理下,不同种类有机酸对土壤磷的释放作用有所差异,在 1 mmol/L 浓度处理下,柠檬酸的解磷效果显著高于其他 4 类有机酸;2 mmol/L 浓度下释放效果最佳的是混合酸;4、8 mmol/L 浓度下解磷效果较好的是草酸/混合酸;苹果酸对土壤磷的释放量在 4 种系列浓度下均低于



不同大写字母表示相同有机酸不同浓度处理间达显著差异(P<0.05);不同小写字母表示相同浓度不同有机酸处理达显著差异(P<0.05)。图2、图3同图1 低分子有机酸对土壤磷释放量的影响

其他 4 类有机酸。

从表 2 可以看出,低分子有机酸对土壤难溶性磷具有一定的释放作用。随着处理浓度的上升,低分子有机酸对土壤磷的释放率不断提高,在 8 mmol/L 浓度时各有机酸对土壤磷的释放量皆超过有效磷含量(“1.1”节)。在 1~8 mmol/L 系列浓度处理下,对土壤磷释放率最高的分别为柠檬酸、混合酸、草酸、混合酸,苹果酸在不同浓度处理下对土壤磷的释放率最低,上升幅度最小。

2.2 低分子有机酸对土壤铁释放的影响

从图 2 可以看出,不同浓度的低分子有机酸皆能促进土壤铁释放,与对照相比均差异显著,且土壤铁释放量随处理浓度上升而提高。草酸、混合酸对土壤铁的释放量在 8 mmol/L 浓度时比分别 1 mmol/L 浓度时提高 187.43%、148.8%,丙二

表 2 杉木凋落物源低分子有机酸对土壤磷释放率的影响 %

有机酸种类	不同有机酸浓度下土壤磷释放率(%)			
	1 mmol/L	2 mmol/L	4 mmol/L	8 mmol/L
草酸	1.06	2.39	6.12	15.52
丙二酸	0.79	1.66	3.60	5.04
苹果酸	0.77	1.09	1.78	2.63
柠檬酸	1.88	2.72	3.72	5.21
混合酸	1.09	3.82	6.05	19.52

酸、苹果酸、柠檬酸相对增幅较小,增幅分别为 36.74%、49.24%、60.46%,可见随着处理浓度上升,草酸和混合酸对土壤铁的释放效率高于丙二酸、苹果酸和柠檬酸。在不同浓度处理下,草酸和混合酸对土壤铁的释放量较高。苹果酸在不同浓度处理下对土壤铁的释放量均低于其他种类有机酸。

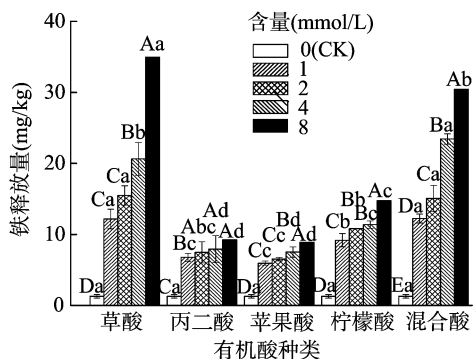
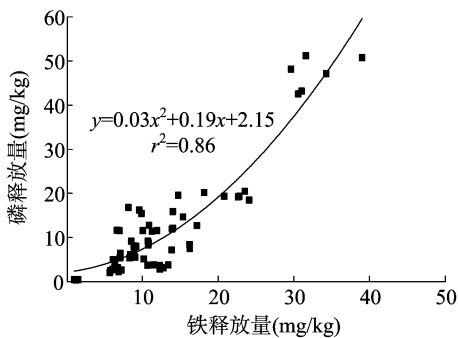


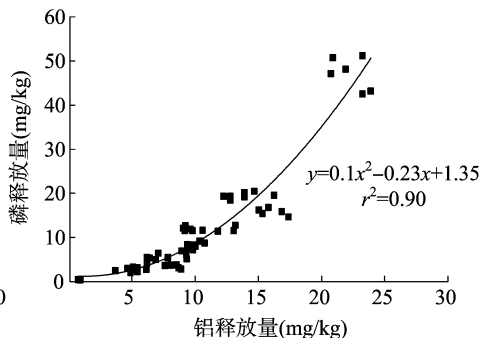
图 2 低分子有机酸对土壤铁释放量的影响

2.3 低分子有机酸对土壤铝释放的影响

从图 3 可以看出,与对比较,不同浓度有机酸均能有效提高土壤铝的释放量,且释放量随浓度上升而提高。丙二酸、



A. 磷释放量与铁释放量



B. 磷释放量与铝释放量

图 4 磷释放量与铁、铝释放量之间的关系

3 结论与讨论

在电解质溶液中,离子间的相互作用使得离子不能完全发挥其作用,离子活度是指离子实际发挥作用的有效浓度^[13]。在本试验中,随着低分子有机酸浓度的上升,其离子活度也随之上升,这与低分子有机酸对土壤磷释放规律相吻合,即低分子有机酸对土壤磷释放量随着浓度上升而提高。由于离子活度与浓度之间存在定量的关系^[13],所以当低分子有机酸浓度上升时,有机酸电离的有机阴离子在电解质溶液中参与电化学反应的有效浓度也会增加。由此可以推断,当有机阴离子和铁铝氧化物表面吸附的磷进行配位置换作用时,或者与磷酸根竞争吸附点位时,以及在与金属离子螯合过

苹果酸、柠檬酸的浓度效应较草酸、混合酸更为明显,不同浓度处理间对土壤铝的释放量与对照差异显著。在相同浓度处理下,5 类有机酸的解铝效率有所不同:在 1、2 mmol/L 浓度处理下,柠檬酸对土壤铝的释放作用较强,当处理浓度上升至 4、8 mmol/L 时,草酸、混合酸对土壤铝的释放作用显著增强。苹果酸对土壤铝的释放量在不同浓度处理中均为最低值,且与其他 4 类有机酸相比差异显著。

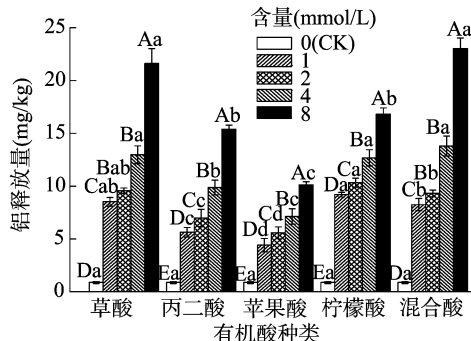


图 3 低分子有机酸对土铝释放量的影响

2.4 低分子有机酸对土壤磷释放量与铁、铝释放量之间的关系

不同种类低分子有机酸在不同浓度处理下对土壤磷、铁、铝的释放量分析结果见图 4,由散点整体分布可知,随着低分子有机酸对土壤磷释放量的增加,铁、铝释放量也随之增加,土壤铁铝的释放规律与磷释放规律整体相似。土壤磷释放量与铁、铝释放量之间 r^2 分别达 0.86、0.90,表明低分子有机酸对土壤磷释放量和铁、铝释放量之间呈显著正相关。

程中,离子活度的增加会提高有机阴离子的有效性,从而进一步促进土壤磷的释放。崔晓阳等在草酸/草酸盐对森林暗棕壤磷释放的研究中发现,随着草酸/草酸盐浓度的增加,其离子活度和对土壤磷释放量也随之增加,并通过相关分析得出,土壤磷释放量主要由草酸阴离子累积荷载量决定^[14]。本研究结果显示,相同浓度不同有机酸处理对土壤磷释放量有所不同,这也很可能与不同有机酸离子活度差异密切相关,例如高浓度草酸对土壤磷的释放量高于其他 3 类有机酸,这与草酸较高的离子活度相一致。但是,由于土壤环境的复杂性和解磷机制的多样性,造成有机酸解磷效果差异的因素有很多,包括有机酸基团形式、土壤类型等多种因素,胡红青等认为,有机酸影响土壤吸附磷的作用首先取决于有机酸的类型^[5];

不同有机阴离子对土壤吸附磷的抑制能力有所不同,例如柠檬酸与阳离子的反应是极快的,它能在 Ca-P 含量很高的土壤中移动磷素^[15];Earl 等研究发现,柠檬酸的作用机制主要是减少磷素的吸附点位,酒石酸则通过溶解与竞争的方式抢占吸附点位^[16]。

有机酸电离的 H^+ 也影响着土壤磷、铁、铝的释放。Jones 等认为,在有机酸释放土壤磷的过程中, H^+ 的贡献占 25% ~ 40%,有机酸通过降低土壤 pH 值,从而促进难溶性磷化合物的溶解^[15]。研究发现,不同有机酸 pH 值随浓度上升而下降,与土壤磷释放量呈负相关,可见低 pH 值环境更有利于土壤磷释放,这与陆文龙等的研究结果^[17]相似,但他认为,在石灰性土壤上对土壤磷释放起作用的仅是有机酸阴离子,而在红壤上则是有机酸阴离子和 H^+ 的共同作用,可见 H^+ 在不同土壤类型上对土壤磷释放的作用有所差异。在本研究中,有机酸 pH 值的降低也会促进土壤铁、铝释放量的增加,可见 H^+ 与金属元素的释放密切相关。Traina 等证明,有机酸活化土壤磷的主要机制是通过溶解土壤中的铁、铝等金属氧化物,从而减少磷的吸附点位,使磷释放出来^[18]。刘丽等在低分子有机酸对土壤磷活化的研究中也发现,有机酸对土壤磷的释放量和铁、铝释放量之间呈显著正相关^[8]。研究发现,相同浓度不同种类有机酸处理对土壤铁、铝的释放作用不同,从离子活度的角度分析这可能是由于不同有机酸的离子活度差异造成的。陆文龙等认为,不同有机酸与铁、铝等金属配合的稳定常数的不同也会造成对土壤金属元素释放的差异,即配合物稳定常数高的有机酸更有利于促进土壤金属元素的释放^[17]。也有学者从动力学角度进行研究,认为在氧化铁含量较高的砖红壤中,草酸、柠檬酸等低分子有机酸主要以专性吸附的方式增加土壤表面负电荷,从而增加土壤交换态铝含量^[19]。

根据配位化学原理,有机阴离子易与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等形成稳定配合物^[20],由此可以推断,有机阴离子与铁铝氧化物表面吸附态磷的配位基交换反应、对铁铝氧化物表面的络合作用以及直接对铁、铝、钙、磷酸盐的络合作用都会促进土壤铁、铝等金属元素的释放,而这一过程也会伴随着土壤磷的释放^[14],二者有着密切的关联,这与本试验结果一致。Gardner 等曾提出磷-金属(Fe、Al)-有机酸三元复合体这一概念,他认为植物根系分泌的有机酸可与土壤中的铁(铝)磷形成三元复合体并以此形式分布在根表^[21],这既释放了被金属固定的磷,又增加了磷在土壤中的移动性,磷-金属(Fe、Al)-有机酸三元复合体解磷机制虽然仍是假说,但这也从侧面反映磷-金属-有机酸在土壤中密不可分的关系。

综上所述,低分子有机酸对土壤磷、铁、铝的释放有明显的促进作用,且释放量随处理浓度上升而增加;综合低分子有机酸对土壤磷、铁、铝的释放量来看,草酸和混合酸对其释放量影响最大,丙二酸和柠檬酸次之,苹果酸最低;有机酸 pH 值和离子活度影响土壤磷、铁、铝的释放,磷释放量与铁、铝释放量之间呈显著正相关。

参考文献:

[1] Devèvre O, Garbaye J, Botton B. Release of complexing organic acids

by rhizosphere fungi as a factor in Norway spruce yellowing in acidic soils[J]. Mycological Research, 1996, 100(11): 1367-1374.

[2] Fox T R, Comerford N B. Low-molecular-weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA[J]. Soil Science Society of America Journal, 1990, 54(4): 1139-1144.

[3] van Hees P A, Jones D L, Godbold D L. Biodegradation of low molecular weight organic acids in coniferous forest podzolic soils[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2002, 34(9): 1261-1272.

[4] El-Tayeb M A, El-Enany A E, Ahmed N L. Salicylic acid-induced adaptive response to copper stress in sunflower (*Helianthus annuus* L.)[J]. Plant Growth Regulation, 2006, 50(2/3): 191-199.

[5] 胡红青, 李妍, 贺纪正. 土壤有机酸与磷素相互作用的研究[J]. 土壤通报, 2004, 35(2): 222-229.

[6] 冯晨. 持续淋溶条件下有机酸对土壤磷素释放的影响及机理研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2012.

[7] 龚松贵, 王兴祥, 张桃林, 等. 低分子量有机酸对红壤无机磷活化的作用[J]. 土壤学报, 2010, 47(4): 692-697.

[8] 刘丽, 梁成华, 王琦, 等. 低分子量有机酸对土壤磷活化影响的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2009, 15(3): 593-600.

[9] 陈楚莹, 张家武, 周崇莲, 等. 改善杉木人工林的林地质量和提高生产力的研究[J]. 应用生态学报, 1990, 1(2): 97-106.

[10] 刘露奇. 不同发育阶段杉木人工林生态系统有机酸研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2013.

[11] 房莉, 俞元春, 余健, 等. 低分子量有机酸对森林土壤磷的活化作用[J]. 浙江农林大学学报, 2007, 24(1): 28-32.

[12] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 3版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

[13] 周向葛, 周歌, 高道江. 基础化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.

[14] 崔晓阳, 宋金凤. 草酸/草酸盐对森林暗棕壤的磷释放效应[J]. 土壤学报, 2005, 42(6): 977-984.

[15] Jones D L, Darrah P R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere[J]. Plant and Soil, 1994, 166(2): 247-257.

[16] Earl K D, Syers J K, McLaughlin J R. Origin of the effects of citrate, tartrate, and acetate on phosphate sorption by soils and synthetic gels[J]. Soil Science Society of America Journal, 1979, 43(4): 674-678.

[17] 陆文龙, 王敬国, 曹一平, 等. 低分子量有机酸对土壤磷释放动力学的影响[J]. 土壤学报, 1998, 35(4): 493-500.

[18] Traina S J, Sposito G, Hesterberg D, et al. Effects of pH and organic acids on orthophosphate solubility in an acidic, montmorillonitic soil[J]. Soil Science Society of America Journal, 1986, 50(1): 374-383.

[19] 李九玉, 徐仁扣, 龙伦明. 低分子量有机酸对可变电荷土壤铝活化动力学的影响[J]. 土壤学报, 2012, 49(4): 708-715.

[20] 实用化学手册编写组. 实用化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

[21] Gardner W K, Parbery D G, Barber D A. The acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L. I. Some characteristics of the soil/root interface[J]. Plant and Soil, 1982, 68(1): 19-32.