

低分子量有机酸对土壤磷 释放动力学的影响*

陆文龙 王敬国 曹一平 张福锁

(中国农业大学植物营养系, 北京 100094)

摘要 模拟植物在缺磷条件下, 根系所分泌的有机酸种类和数量, 用流动法研究了柠檬酸、苹果酸、草酸和酒石酸对土壤磷释放(解吸)的影响。结果表明: 有机酸能明显促进土壤中磷的释放, 不同有机酸对石灰性土壤磷活化能力大小的次序为草酸 \geq 柠檬酸 $>$ 苹果酸 $>$ 酒石酸; 而对酸性土壤磷的释放量与 Fe + Al 释放量之间呈极显著正相关, 有机酸活化土壤磷能力大小的次序为柠檬酸 $>$ 草酸 $>$ 酒石酸 $>$ 苹果酸。

抛物线扩散方程能较好的拟合有机酸对土壤磷释放的动力学过程($r > 0.94$)。在两种土壤上, 柠檬酸和草酸均可明显地提高磷的相对扩散系数, 而酒石酸只对酸性土壤磷的相对扩散系数有明显的提高作用。

关键词 磷释放动力学, 低分子量有机酸, 石灰性土壤, 红壤

中图分类号 Q945.12

在许多土壤上, 磷是限制植物生长的主要因子之一。许多研究已证明在缺磷条件下, 磷高效植物可通过增加有机酸的分泌来促进植物根际难溶性磷的活化。例如, 生长在石灰性土壤上的白羽扇豆, 在缺磷时形成排根, 在排根处分泌大量的柠檬酸^[1]。生长在石灰性土壤上的油菜在缺磷条件下, 其根分泌物中含有大量的苹果酸和柠檬酸^[2]。生长于酸性缺磷土壤上的木豆和肥田萝卜, 它们的根系分别分泌大量的番石榴酸、甲氧苄基石酸^[3]和酒石酸^[4]。由此可见, 缺磷胁迫与根系有机酸分泌种类和数量之间存在着密切联系。然而, 根系分泌不同的有机酸是否一定就是不同生态型植物适应其所处的缺磷土壤条件的专一性机制仍是悬而未决的问题。建立不同土壤类型上, 有机酸活化土壤磷的模型, 对于认识上述问题, 并寻求酸性和石灰性土壤上活化磷的途径具有十分重要的意义。

对有机酸影响土壤磷吸附的研究已有不少文献报道^[5], 但对有机酸影响土壤磷释放的报道却不多。根分泌的有机酸对根际土壤磷的释放的影响是一个动态过程。而以往的研究除少数采用间歇法^[6]外, 大多数研究者采用化学热力学方法, 因此没能较好反映磷释放的动态过程。与热力学法和间歇法相比, 流动法具有较小的水土比^[7]、能模拟植物根系不断分泌有机酸及根系不断吸收养分的过程、实验周期较短等优点, 因此能较好地模拟根系

* 国家自然科学基金项目资助(项目编号 39790100)

收稿日期: 1997-07-12; 收到修改稿日期: 1998-05-12

分泌的有机酸对根际土壤磷释放的作用。1994年 Gerke^[8]模拟根分泌有机酸的数量,用流动法研究了柠檬酸对土壤磷释放过程的影响,但由于他采用的流动速度偏慢,使得柠檬酸的浓度远远超过根际土壤中的实际浓度;另外他的研究中所用土壤只是中性和酸性土壤,对石灰性土壤的研究尚未见报道;同时他在研究中只用了柠檬酸。而近年来许多研究已证明缺磷胁迫下不同基因型植物根系所分泌的有机酸种类与数量有很大差异。针对以上问题,本研究的目的:(1)采用化学动力学方法(流动法)研究不同生态型植物分泌的有机酸对土壤磷释放的影响,比较不同有机酸对两类土壤中磷活化能力之间的差异,为探讨不同生态型植物缺磷条件下分泌有机酸之间的差异是否在特定土壤环境下的专一性适应机制,提供土壤化学实验的证据。(2)研究定位试验中长期不施磷(磷耗竭)和连续施磷(磷累积)的土壤中,有机酸对磷释放的差异。(3)探讨不同有机酸对土壤溶液中磷迁移速率的影响。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

1,2号土采自北京昌平实验站中国农业大学植物营养系长期定位试验地的不施磷处理和施磷处理($135 \text{ kg P}_2\text{O}_5 / \text{hm}^2 \cdot \text{a}$)的潮土;3,4号土为天津长期定位试验地的不施磷处理和施磷处理($135 \text{ kg P}_2\text{O}_5 / \text{hm}^2 \cdot \text{a}$)的潮土;5,6号土采自江西红壤研究所旱地长期定位试验的不施磷和施磷处理($60 \text{ kg P}_2\text{O}_5 / \text{hm}^2 \cdot \text{a}$)的红壤,供试土壤的基本理化性状见表1。

表1 供试土壤的基本理化性状

Table 1 Some physical and chemical properties of soils tested

上样 编号	土壤 类型	采样 地点	pH ¹⁾	有机质 O.M.	CaCO ₃ ²⁾ (g/kg)	粘粒含量 ($<0.005 \text{ mm}$) Clay (mg/kg)	全氮 Total N (N, g/kg)	速效磷 ³⁾ Available P (P ₂ O ₅ , mg/kg)	速效钾 Available K (K ₂ O, mg/kg)
Soil No.	Soil type	Site		(g/kg)	(g/kg)	(mg/kg)	(N, g/kg)	(P ₂ O ₅ , mg/kg)	(K ₂ O, mg/kg)
1	潮土	北京	8.00	12.3	52.8	30	0.77	1.7	97.3
2	潮土	北京	7.80	13.0	44.6	32	0.85	11.2	98.3
3	潮土	天津	8.80	21.2	114.9	40	1.00	2.0	139.0
4	潮土	天津	8.78	26.3	105.3	42	1.30	15.0	115.0
5	红壤	江西	4.59	12.1	—	48	0.83	7.0	78.0
6	红壤	江西	4.62	13.4	—	48	0.84	39.2	64.0

1)水土比5:1pH电极测定; 2)快速滴定法; 3)石灰性土壤采用Olsen-P法,酸性土壤采用Mehlich-1法(双酸法),其余用常规方法进行测定。

1.2 解吸剂的选择

采用 1 mmol 的 CaCl_2 作解吸剂^[8](对照),以 CaCl_2 + 有机酸作处理,研究不同有机酸对土壤磷的释放作用。有机酸的种类包括柠檬酸、草酸、苹果酸和酒石酸,它们的有关性质见表2。各有机酸的量均为 $50 \mu\text{mol} / \text{g 土}^{[9]}$ 。解吸剂的pH用稀KOH或HCl调至接近于土壤pH值,即在石灰性土壤上,解吸剂pH值为8.0,酸性土壤上,解吸剂pH值为4.5。

1.3 实验方法

动力学(流动法)装置采用林玉锁和薛家骅(1989)^[11]所设计的方法。实验在恒温条件下进行,温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。将准确称取的1克土样装入流动柱,热平衡后,开启蠕动泵,使 1 mmol 的 CaCl_2 溶液或 1 mmol

表 2 供试有机酸的性质^[6]

Table 2 Some properties of organic acids with low-molecular-weight used

有机酸种类 Organic acids	基团形式 Ligand form	解离常数 ¹⁾			log k_{Al}	
		Dissociation constants				
		p k_1	p k_2	p k_3		
柠檬酸	HO ₂ CCH ₂ C(OH)(CO ₂ H)CH ₂ CO ₂ H	H ₃ L	3.14	4.77	6.39	7.98
草酸	HO ₂ CCO ₂ H	H ₂ L	1.23	4.19	—	6.16
酒石酸	HO ₂ CCH(OH)CH(OH)CO ₂ H	H ₂ L	3.22	4.82	—	5.62
苹果酸	HO ₂ CCH ₂ CH(OH)CO ₂ H	H ₂ L	3.40	5.11	—	5.40

1) 引自参考文献[10].

的 CaCl₂ + 有机酸溶液以流速为 0.5ml / min 通过土柱, 每隔 10 分钟用自动部分收集器收集淋洗液。其体积由称重法求得, 收集液中磷的浓度用钼蓝法测定, 铁和铝的浓度用 ICP 测定。根据收集液中磷、铁和铝的浓度和收集液体积, 求出土壤磷、铁和铝释放量随时间变化的动力学曲线。每次实验重复 3 次。

1.4 计算方法和动力学模型的选择

1.4.1 释放量计算公式

$$S_t = C_t \times V / m \quad (1)$$

式中: S_t 为 t 时间段内土壤磷、铁或铝的释放量, C_t 为 t 时的收集液中磷、铁或铝的浓度, V 为收集液体积, m 为土重。

1.4.2 动力学模型的选择 为研究不同有机酸对土壤溶液中磷扩散系数的影响, 采用抛物线扩散方程^[12]拟合实验结果。

$$S_t / S_m = Rt^{1/2} + C \quad (2)$$

式中, S_t 、 S_m 分别为 t 时间段内磷的释放量和磷最大释放量, t 为时间, $C = -\frac{D}{r^2}$, $R = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D}{r^2}\right)^{1/2}$, 式

中 r 为土壤团聚体的平均半径^[8], D 为扩散系数, 它的意义是单位时间单位养分离子梯度下, 通过单位面积的养分离子量。以 S_t / S_m 为纵轴, 以 $t^{1/2}$ 为横轴作图, 得一直线, 该直线斜率为 R , 截距为 C , 从直线斜率或截距即可求出 D , 由于无法确定土壤颗粒的平均半径, 故只能求出相对扩散系数 R , 由上式可知, R 值的大小代表了土壤溶液中某一离子的扩散系数 D 值的大小。

2 结果与讨论

2.1 有机酸对两类土壤磷释放量的影响

有机酸能明显促进两类土壤磷的释放。磷的释放量与有机酸种类、土壤类型及土壤中有效磷的含量密切相关(图 1)。与对照相比, 草酸和柠檬酸能明显促进石灰性土壤磷的释放($P < 0.01$), 而苹果酸和酒石酸的作用则不明显。不同有机酸活化石灰性土壤磷能力的次序为草酸 \geq 柠檬酸 $>$ 苹果酸 $>$ 酒石酸。在酸性土壤上, 柠檬酸、草酸和酒石酸显著增加磷的释放($P < 0.01$), 而苹果酸对酸性土壤磷的活化作用不大。不同有机酸活化酸性土壤磷的次序是柠檬酸 $>$ 草酸 $>$ 酒石酸 $>$ 苹果酸, 这一次序与它们 $\log k_{Al}$ 的大小次序基本一致。比较有机酸活化两类不同土壤磷的结果发现, 有机酸对酸性土壤磷活化的作用要大于石灰性土壤, 这主要是由于两类土壤上解吸剂的 pH 值不同造成的。从有机酸的 pk

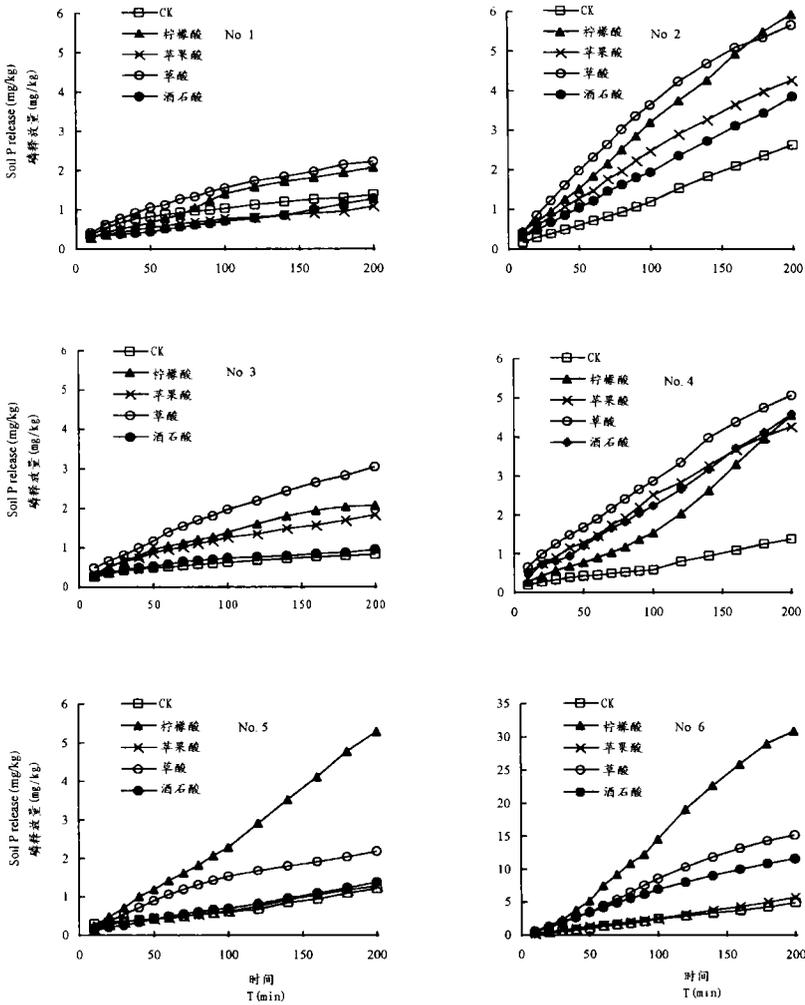


图1 有机酸对土壤磷释放的影响

Fig.1 Effect of organic acids on the release of soil phosphorus

值(表 2)可以看出,在石灰性土壤上,对土壤磷起活化作用的仅是有机酸阴离子;而在红壤上,有机酸阴离子和 H⁺ 共同起活化作用。根据 Jones 等^[13]的研究结果,在有机酸活化土壤磷的作用中,H⁺ 的贡献占 25%—40%,因此使得有机酸对红壤磷的释放作用要大于石灰性土壤。另一可能的原因是在酸性土壤上,腐殖质-Fe(Al)-P 络合物所占比例高于石灰性土壤(石灰性土壤上磷主要以 Ca-P 形式存在),而这一部分磷很容易被活化^[14]。

有机酸活化土壤磷的作用和土壤中有效磷的含量呈显著正相关。在长期施磷的 2、4 和 6 号土壤上,有机酸活化土壤磷的数量明显大于长期不施磷的 1、3 和 5 号土壤。以柠檬酸为例,它对 2、4 和 6 号土磷的活化量分别为 3、2.7 和 25mg / kg 左右;而长期不施磷的土壤上,由于土壤中有效磷处于极度耗竭状态,使得有机酸活化磷的数量远低于长期施磷的土壤。如柠檬酸对 1、3 和 5 号土磷的活化量分别仅为 0.6、1.3 和 4mg / kg 左右。两类土壤磷释放量与土壤有效磷之间关系,可用式 (3) 表示:

$$y = 3.7681 \times 10^{-1} + 3.4241 \times 10^{-1}x \quad (r = 0.7298^{**}) \quad (3)$$

式中, y 为磷释放量, x 为土壤有效磷含量, r 为相关系数, $**$ 代表 0.01 水平上差异显著。

此外,红壤土壤的释放量和 Fe 和 Al 的释放量之间呈显著正相关。供试的四个有机酸均明显促进了红壤 Fe 和 Al 的释放(图 2),与对照相比,它们之间差异显著($p < 0.01$)。不同有机酸释放 Fe 和 Al 能力的大小与它们的 $\log k_d$ (表 2)值大小次序一致,而施磷和不施磷的土壤 Fe 和 Al 的释放量基本相同。比较两种土壤 Fe、Al 和 P 的释放量发现,释放的 Fe + Al / P 比值均大于 1,具体表现为在低磷土壤上,释放的 Fe + Al / P 比值大约为 24,而在磷相对高的土壤上,Fe + Al / P 释放量的比仅为 4.5 左右。

有机酸主要通过消除土壤中磷吸附位点,使原来为这些吸附位所吸附的磷释放进入土壤溶液。与对照相比,供试的四种有机酸均能消除红壤上大量非晶态的 Fe、Al 氧化物及水氧化物、溶解石灰性土壤中大量的 CaCO_3 ,从而促进 CaCO_3 (石灰性土壤上)或 Fe、Al 氧化物和水化物(酸性土壤上)所吸附的磷的解吸^[6,8]。有机酸还可通过以下机制促进土壤中磷的释放:(1)与磷酸根之间的竞争作用,降低土壤对磷的吸附固定作用。(2)与 Ca、Fe、Al 等发生螯合反应,促进土壤中难溶性磷化合物的溶解。

本研究所得出的有机酸增加土壤磷的释放量与 Gerke^[8]的研究结果相符,但要高于 Fox 等^[6]所报道的结果。其中的原因是 Fox 等^[6]采用的草酸的浓度低于本研究所用的浓度;其次是他们采用间歇法不能及时移去解吸下来的磷,造成土壤对它们的重新吸附,并可能形成 Fe / Al-P / 羧基沉淀,从而降低了磷的释放量。

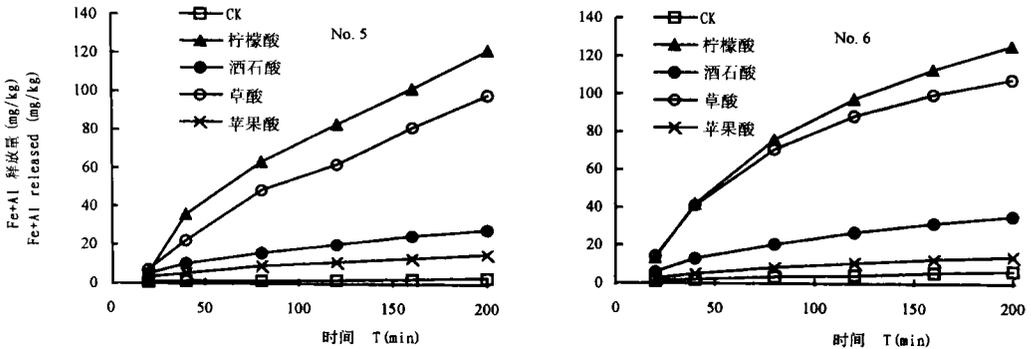


图2 有机酸对红壤Fe、Al释放的影响

Fig.2 Effect of organic acids on the release of Fe and Al in red earth

2.2 有机酸对土壤溶液中磷相对扩散系数的影响

抛物线扩散方程对磷释放动力学过程进行拟合,相关系数均在 0.94 以上,达极显著相关,表明抛物线扩散方程能较好地拟合本试验结果。根据抛物线扩散方程计算的土壤溶液中磷相对扩散系数见表 3。从表可知,柠檬酸和草酸能明显提高石灰性土壤磷相对扩散系数;在酸性土壤上,除柠檬酸和草酸外,酒石酸也能明显提高土壤溶液中磷的迁移速率,

1) 陆文龙,张福锁,曹一平,王敬国。低分子量有机酸对石灰性土壤磷吸附动力学的影响(待发表资料)

有机酸提高土壤磷相对扩散系数是由于有机酸提高了土壤溶液中磷的浓度。有机酸对磷相对扩散系数的影响与土壤中有效磷的含量呈负相关。在长期不施磷的 1、5 号土壤上,柠檬酸对土壤溶液中磷相对扩散系数分别提高 25.0% 和 31.1%,而在施磷的 2、6 号土壤上,柠檬酸对磷相对扩散系数的提高作用仅为 6.2% 和 10.8%。有机酸对施磷和不施磷土壤磷相对扩散系数影响的差异是因为在有效磷含量低的土壤上,溶液中磷的浓度很低,有机酸作用后,溶液中磷的浓度梯度明显提高,从而使有机酸对不施磷土壤磷相对扩散系数的影响大于施磷土壤。本研究结果与 Gerke^[8]的研究一致,但有机酸对土壤溶液中磷相对扩散系数的影响程度要低于 Gerke^[8]的结果。这一方面是由于研究所采用的有机酸浓度不同,另一方面可能是土壤中磷的状况不同。由于植物生长所需的磷几乎完全是通过扩散方式进行迁移的^[15],因此,从本研究结果可以推断,在缺磷胁迫下植物通过增加有机酸的分泌大大提高土壤中磷的生物有效性。

表 3 有机酸对土壤溶液中磷相对扩散系数的影响 ($\times 10^{-2}$)

Table 3 Effect of organic acids on the relative diffusion coefficient of P in soil solution ($\times 10^{-2}$)

土壤编号 Soil no.	CK	柠檬酸 Citric	苹果酸 Malic	草酸 Oxalic	酒石酸 Tartaric
1	6.29	7.86	6.52	7.62	6.75
2	8.36	8.88	8.89	9.00	8.75
3	6.16	8.24	7.29	8.01	6.24
4	7.86	8.77	8.64	8.70	8.32
5	6.68	8.76	7.73	8.63	7.88
6	8.87	9.83	8.90	9.72	9.49

以往研究表明柠檬酸和苹果酸是在石灰性土壤上生长的植物缺磷胁迫时所分泌的主要低分子量有机酸,而酒石酸是酸性土壤上植物缺磷胁迫时所分泌的主要低分子量有机酸。从有机酸对石灰性土壤和酸性土壤中磷的释放、土壤溶液中磷相对扩散系数的影响,可初步认为不同生态型植物在缺磷时分泌的有机酸与其所处的土壤环境关系密切。然而,要确定不同生态型植物分泌不同有机酸是适应其所处土壤环境的机制,还需更深入地研究不同生态型植物在缺磷胁迫时分泌的有机酸种类和数量、有机酸对不同土壤磷活化的机理才能加以肯定。

3 结 论

1. 有机酸对土壤磷的释放有明显的促进作用。不同有机酸活化石灰性土壤磷能力大小的次序为草酸 \geq 柠檬酸 $>$ 苹果酸 $>$ 酒石酸,而在红壤上这一次序为柠檬酸 $>$ 草酸 $>$ 酒石酸 $>$ 苹果酸。

2. 有机酸对土壤磷的活化与土壤有效磷含量之间呈显著正相关。

3. 柠檬酸和草酸对两类土壤溶液中磷的相对扩散系数均有明显的提高作用;而酒石酸仅对酸性土壤溶液中磷的相对扩散系数有明显的提高作用。

4. 有机酸可消除土壤中部分磷的吸附位点,即在红壤上消除 Fe、Al 氧化物及水化氧化物;在石灰性土壤上消除 CaCO_3 ,使原来为这些吸附位所吸附的磷释放进入土壤溶液。

参 考 文 献

1. Gardner W K, Barber D A, Parbery D G. The acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L. III. The probable mechanism by which phosphorus movement in the soil / root interface is enhanced. *Plant and Soil*, 1983, 70, 107—124
2. Hoffland E, Findenegg G R, Nelms J A. Solubilization of rock phosphate by rape. I. Evaluation of the role of the nutrient uptake pattern. *Plant and Soil*, 1989, 113, 155—160
3. Ae N, Arihara J, Okada K, Yoshihara T, Johansen C. Phosphorus uptake by pigeon pea and its role in cropping system of the India subcontinent. *Science*, 1990, 248, 477—480
4. 马敬, 曹一平, 李春俭, 张福锁. 磷胁迫下植物根系有机酸的分泌及其对土壤难溶性磷的活化. 见: 现代农业中的植物营养与施肥. 北京: 中国农业科技出版社, 1995, 149—152
5. Hue N V. Effect of organic acids / anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies. *Soil Science*, 1991, 152:463—471
6. Fox T, Comerford N, McFee W. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54:1763—1767
7. Sparks D. Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils. *Adv. Agron.*, 1985, 38:231—266.
8. Gerke J. Kinetics of soil phosphate desorption as affected by citric acid. *Z. Pflanzenernahr, Bodenk.*, 1994a. 157, 17—22
9. Gerke J, Wilhelm Romer, Albrecht Jungk. The excretion of citric and malic acid by proteoid roots of *Lupinus albus* L.; effect on soil solution concentrations of phosphate, iron, and aluminum in the proteoid rhizosphere in samples of an oxisol and a luvisol. *Z. Pflanzenernahr, Bodenk.*, 1994b. 157, 289—294
10. CRC. Handbook of Chemistry and Physics. 74th Edition. CRC Press, 1993—1994
11. 林玉锁, 薛家骅. 几种动力学方程用于描述土壤中锌吸附动力学特性的比较. *南京农业大学学报*, 1989, 12: 111—117
12. Sparks D. Kinetics of soil chemical processes. San Diego: Academic Press, 1989
13. Jones D L, Peter R Darrah. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. *Plant and Soil*, 1994, 166:247—257
14. Gerke J. Solubilization of Fe(III) from humic-Fe complexes, humic / Fe-oxide mixtures and from poorly ordered Fe-oxide by organic acids—consequences for P adsorption. *Z. Pflanzenernahr, Bodenk.*, 1993, 156, 253—257
15. Lewis D G, J P Quirk. Phosphate diffusion in soils and uptake by plants. II. The phosphate uptake by wheat plants. *Plant and Soil*, 1967, 26:119—128

KINETICS OF PHOSPHORUS RELEASE FROM SOILS, AS AFFECTED BY ORGANIC ACIDS WITH LOW-MOLECULAR-WEIGHT

Lu Wen-long Wang Jing-guo Cao Yi-ping Zhang Fu-suo

(Dept. of Plant Nutrition, Beijing Agricultural University, Beijing 100094)

Summary

A flow technique was applied to investigate the effect of organic acids with low-molecular-weight on phosphorus release from 3 soils: 2 calcareous soils and 1 acidic soil (red earth). It was indicated that the release of soil phosphorus was significantly stimulated by organic acids for all of 3 soils tested. For calcareous soils, the ability of mobilizing soil phosphorus of organic acids followed the order: oxalic \geq citric > malic > tartaric acid. As for red earth, the release of soil phosphorus was highly correlated with soil aluminum and iron extracted, and the mobilizing ability of organic acids for phosphorus followed the order: citric > oxalic > malic > tartaric acid.

Regression analysis revealed that parabolic diffusion equation was applicable to describe the release kinetics of soil phosphorus, as affected by organic acids ($r > 0.94$). Both citric and oxalic acids increased the P diffusion coefficients significantly in all of 3 soils. However, remarkable increase of P diffusion coefficients by tartaric acid only occurred in acidic soil.

Key words Phosphorus release kinetics, Organic acids, Acidic soil, Calcareous soil