

草酸/草酸盐对森林暗棕壤的磷释放效应*

崔晓阳 宋金凤

(东北林业大学林学院, 哈尔滨 150040)

摘要 模拟森林凋落物淋洗液中的草酸/草酸盐浓度范围, 设计了不同浓度草酸/草酸盐溶液一次性浸提和多次连续浸提系列实验, 其中的草酸(阴离子) 载荷量为 $0\sim 200\text{ mmol kg}^{-1}$ 。结果表明, 草酸能显著促进暗棕壤 A_1 层(腐殖质层) 磷的释放, 土壤磷溶出量随草酸溶液浓度升高而线性增加; 但对 B 层土壤磷的释放效应相对较弱, 草酸浓度低于 5 mmol L^{-1} 时 B 层磷的释放不明显。pH 5.16 草酸钠溶液比相同浓度的草酸溶液具有更高的解磷效率, 在设置二者浓度为 $0.5\sim 20.0\text{ mmol L}^{-1}$ 时, 前者的解磷量是后者的 1.51~2.98 倍, 推断草酸盐溶液或凋落物淋洗液中草酸(盐) 类物质促进暗棕壤磷释放的主要机理在于草酸阴离子($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 配位反应。草酸盐对暗棕壤磷的释放效应具有一定累加性, 土壤磷释放量主要由草酸阴离子累积载荷量决定, 而与其加入方式(多次或一次性) 关系不大; 当以 pH 5.16 草酸钠溶液加入时, 土壤磷释放量 $Y(\text{mg kg}^{-1})$ 与草酸阴离子累积载荷量 $X(\text{mmol kg}^{-1})$ 间的回归方程为 $Y = -0.0004X^2 + 0.1766X + 0.4253$, $R^2 = 0.9902$ 。仅以凋落物层溶出的草酸(阴离子) 量进行估计, 由此增加的 A_1 层土壤磷释放量达 $2.40\text{ kg hm}^{-2}\text{ a}^{-1}$, 大约相当于中龄林年吸收磷量的 $1/3\sim 1/5$, 因此其实际作用是不可忽视的。

关键词 草酸; 草酸盐; 暗棕壤; 磷释放

中图分类号 S153.6 文献标识码 A

低分子有机酸是普遍存在于凋落物层和森林土壤中的一类功能性有机物, 它随着残体有机质的分解、根分泌作用及微生物的生命活动而不断生成和转化^[1~3]。国内外研究者已从不同的森林凋落物和林地土壤中检测出了浓度不等的多种低分子有机酸, 包括草酸、甲酸、乙酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸、琥珀酸等^[2~5]。

作为强酸性物质或高活性有机阴离子, 低分子有机酸的重要功能之一, 就是促进土壤中难溶性磷及某些金属元素溶解, 增加难溶性养分的植物有效性^[2,4,6,7]。由于在许多土壤上磷是限制植物生长的主要因子, 所以低分子有机酸对土壤磷有效性的影响一直受到特别关注。低分子有机酸可通过多种化学机制显著增加土壤磷的可溶性: (1) 通过配位基交换反应代换出铁铝水氧化物表面吸附的磷, 或与磷酸根离子竞争吸附位而减少磷的吸附固定; (2) 溶解吸附磷的金属氧化物的活性表面, 消除其磷吸附位点, 从而释放出被强烈吸附的磷; (3) 与 Fe、Al、Ca 等发生螯合反应, 促进土壤中难溶性磷酸盐的溶解或抑制其生成^[3,8~15]。一般而言, 与金属离子能形

成稳定复合物的有机酸类(如草酸、柠檬酸) 比不能与金属离子形成稳定复合物的有机酸(如甲酸、乳酸) 具有更强的释磷作用。

对于森林土壤来说, 地表凋落物的分解和淋溶过程往往是低分子有机酸的最重要来源^[2]。在前期研究中, 我们发现草酸是东北林区几种代表性森林凋落物中的主要低分子有机酸(阴离子), 并且总能在林地凋落物层淋洗液中大量出现^[5]。数量可观的草酸或草酸阴离子随凋落物淋洗液渗入矿质土层, 必将对森林土壤的一系列动态化学过程产生深刻影响。本研究目的就是要通过模拟实验, 初步弄清草酸/草酸盐溶液对该地区代表性森林土壤(暗棕壤) 的磷释放效应及其机制, 为科学评价凋落物溶出的低分子有机酸在温带森林生态系统中的作用提供依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品

采样地点设在东北林业大学帽儿山实验林场老

* 国家自然科学基金项目(30170768) 资助

作者简介: 崔晓阳(1964~), 男, 汉族, 山东宁津县人, 博士, 教授。主要从事森林土壤与林木营养学研究。Tel: 0451-82191553, E-mail: c_xyang@yahoo.com.cn

收稿日期: 2004-11-08; 收到修改稿日期: 2005-07-15

爷岭生态站(45°20′~45°25′N, 127°30′~127°34′E)。该站地处张广才岭西部低山丘陵区,代表性植被为以杨、桦为主的天然次生林,主要森林土壤为花岗岩母质上发育的暗棕壤(暗沃冷凉淋溶土、冷凉湿润锥形土)。土壤样品于2003年9月下旬(生长季末)采自该站的代表性阔叶次生林地,其林分组成为7白桦(*Betula platyphylla*) + 3杂木,

11°~14°阳坡,土壤类型为花岗岩母质上发育的典型暗棕壤(冷凉湿润锥形土)。共设3个主剖面,按发生层分别采集腐殖质层(A₁)和淀积层(B)。土样风干,压碎,过2.0mm筛。然后,按等分原则将3个主剖面的A₁层和B层土样分别制成A₁层混合样和B层混合样各1份。供试土壤的基本性质如表1。

表1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of the soils examined

测定项目 Item	土层 Soil horizon	
	A ₁ 层 A ₁ horizon	B层 B horizon
pH(H ₂ O)	5.36	5.10
阳离子代换量 CEC(mol kg ⁻¹)	40.5	21.0
有机质 O.M.(g kg ⁻¹)	108	12.2
全氮 Total N(g kg ⁻¹)	6.41	1.10
全磷 Total P(g kg ⁻¹)	2.10	1.32
无机磷形态 Inorganic P fraction ¹⁾		
Ca-P(mg kg ⁻¹)	137	132
Al-P(mg kg ⁻¹)	95.4	78.2
Fe-P(mg kg ⁻¹)	190	269
O-P(mg kg ⁻¹)	309	492
速效磷 Available P(mg kg ⁻¹) ²⁾	46.1	10.3
粘粒(<2μm) Clay(g kg ⁻¹)	134	191
无定性氧化物 Amorphous oxide ³⁾		
无定性氧化铁 Amorphous iron oxide(mg kg ⁻¹)	4761	5669
无定性氧化铝 Amorphous aluminum oxide(mg kg ⁻¹)	3352	1860

1) 按张守敬和 Jackson 提出的分级方法测定 With the method outlined by Zhang & Jackson(1957); 2) 稀盐酸-氟化铵溶液浸提 Extracted with 25mmol L⁻¹HCl+ 30mmol L⁻¹NH₄F; 3) 草酸-草酸铵法 Acid oxalate method

1.2 解磷实验

1.2.1 提取过程 采用化学动力学研究中的批量实验方法(batch experiments),共设置不同浓度草酸/草酸盐溶液一次性浸提和多次连续浸提2种提取方式,详见表2。系列浓度草酸/草酸盐溶液对应的pH值和离子活度见表3。

1.2.2 浸出液中磷的比色测定 钼锑抗比色法虽已成为森林土壤磷测定的标准方法^[6],然而就本研究内容而言,现有标准中规定的钼锑抗比色法并不完全适用。我们发现,较高浓度的草酸阴离子严重抑制磷钼蓝的生成,在大于0.6mmol L⁻¹草酸浓度时即显著抑制磷标准溶液显色。为此,本研究中选用了另一种较抗有机阴离子干扰的测磷方法——水和废水中磷的钼蓝比色法^[17]。该法在小于2.5mmol L⁻¹草酸浓度时不影响P标准溶液显色。稀释

实验表明,20.0mmol L⁻¹草酸溶液的土壤浸提液和10.0mmol L⁻¹草酸盐溶液(pH5.16)的土壤浸提液按操作程序定容,显色仍不受显著影响;但20.0mmol L⁻¹草酸盐浸提液的正常显色受抑制(另文报道),须经适当稀释(本研究中稀释2倍)后才能准确测出其中的磷。

1.2.3 草酸载荷量和磷释放量的计算 由于液/土比为10:1,所以在一次性提取实验中0.0、0.5、2.0、5.0、10.0、20.0mmol L⁻¹溶液各处理的草酸(阴离子)载荷量>Loading rate)分别为0、5、20、50、100、200mmol kg⁻¹。在多次连续浸提实验中,0.5mmol L⁻¹和2.5mmol L⁻¹溶液处理每次草酸(阴离子)载荷量分别为5和25mmol kg⁻¹,1~5次的累积载荷量分别为5、10、15、20、25和25、50、75、100、125mmol kg⁻¹。

表 2 草酸/ 草酸盐溶液释放土壤磷的系列浸提实验

Table 2 Batch experiments designed to extract soil P with oxalic acid/ oxalate solutions

提取方式 Manner of extraction	浸提液类型 Solution type	溶液系列浓度 ¹⁾ Concentration series	提取过程 ²⁾ Extracting procedure
一次性浸提 One time extraction	草酸溶液 Oxalic acid solution	0(蒸馏水对照)、0.5、2.0、5.0、10.0、20.0 mmol L ⁻¹ ; 每种浓度重复 3 次。为便于检验草酸释放土壤磷的整体效应, 蒸馏水对照采用 pH 6.73 的二次蒸馏水	10 g 风干土+ 100 ml 草酸浸提液+ 2 滴甲苯(防腐), 振荡 10 h, 加适量无磷活性炭(脱色), 继续振荡 2 h, 8 000 r min ⁻¹ 离心 15 min, 获得清液。
一次性浸提 One time extraction	草酸盐溶液(草酸溶液用稀 NaOH 调节到 pH 5.16, 仿凋落物淋洗液的平均 pH) Oxalate solution (pH 5.16)	0(蒸馏水对照)、0.5、2.0、5.0、10.0、20.0 mmol L ⁻¹ ; 每种浓度重复 3 次。为便于检验草酸阴离子的磷释放效应, 蒸馏水对照采用 pH 5.16 的弱酸化蒸馏水(pH 6.73 的蒸馏水用稀盐酸调至 pH 5.16)	提取过程同上
多次连续浸提 Repeated sequential extraction	草酸盐溶液(同上) Oxalate solution (pH 5.16)	0.5、2.5 mmol L ⁻¹ ; 每种浓度重复 3 次	基本浸提过程同上。每次离心完毕后, 即用相应浓度的 100ml 溶液将土样全部洗入原振荡瓶中, 进行下一轮提取。对每次离心所得清液进行精确计量, 以计算残留在土样中的溶液体积。共连续提取 5 次

1) 系列液浓度是参照凋落物淋洗液中草酸浓度范围制定的, 参见文献[5] The concentration series were established according to the range of oxalate concentrations determined in forest litter leachates as reported in reference[5]; 2) 据文献[10]改进 Adopted from reference [10]

表 3 系列浓度草酸/ 草酸盐溶液对应的 pH 值和离子活度(20℃)

Table 3 pH values and ion activities corresponding to the concentration series of the oxalic acid/oxalate solutions (20℃)

项目 Items	系列浓度 Concentration series (mmol L ⁻¹)					
	0	0.5	2.0	5.0	10.0	20.0
草酸溶液 Oxalic acid solution						
pH	6.73	3.30	2.71	2.33	2.06	1.80
[H ⁺] (mmol L ⁻¹)	—	0.49	1.94	4.64	8.71	15.80
[HC ₂ O ₄ ⁻] (mmol L ⁻¹)	—	0.44	1.88	4.58	8.65	15.73
[C ₂ O ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	—	0.057	0.062	0.063	0.064	0.064
草酸盐溶液 Oxalate solution						
pH	5.16	5.16	5.16	5.16	5.16	5.16
[H ⁺] (mmol L ⁻¹)	0.0069	0.0069	0.0069	0.0069	0.0069	0.0069
[HC ₂ O ₄ ⁻] (mmol L ⁻¹)	—	0.05	0.19	0.49	0.97	1.95
[C ₂ O ₄ ²⁻] (mmol L ⁻¹)	—	0.45	1.80	4.51	9.03	18.05

一次性提取实验中, 土壤磷的释放量按下式计算:

$$P = C \times V / m \quad (1)$$

式中, P 为磷释放量, C 为浸出液中的磷浓度, V 为加入的溶液体积, m 为土样质量。

多次连续浸提实验中, 第 1 次磷释放量仍按(1)式计算。第 2 次以后的磷释放量计算公式为:

$$P_i = \frac{C_i \times (V_i + V'_{i-1}) - C_{i-1} \times V'_{i-1}}{m} \quad (2)$$

式中, P_i 为第 i 次的磷释放量, C_i 、 C_{i-1} 分别为第 i

次和上一次浸出液中的磷浓度, V_i 、 V'_{i-1} 分别为每次加入的和上次残留的溶液体积, m 为土样质量。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度草酸/ 草酸盐溶液对土壤磷的释放效应

草酸溶液能明显促进暗棕壤 A₁ 层磷的释放, 且磷释放量随草酸浓度增加而大致呈线性增加(图 1)。当浓度较低时 (< 5 mmol L⁻¹), 草酸溶液对 B 层土壤磷的释放无明显效果; 草酸浓度增加至

10~20 mmol L⁻¹时, B层土壤才释放出较可观的磷, 不过释放量仍远低于A₁层。这表明, 暗棕壤B层与A₁层相比仅含有少量的可被草酸活化释放的磷。

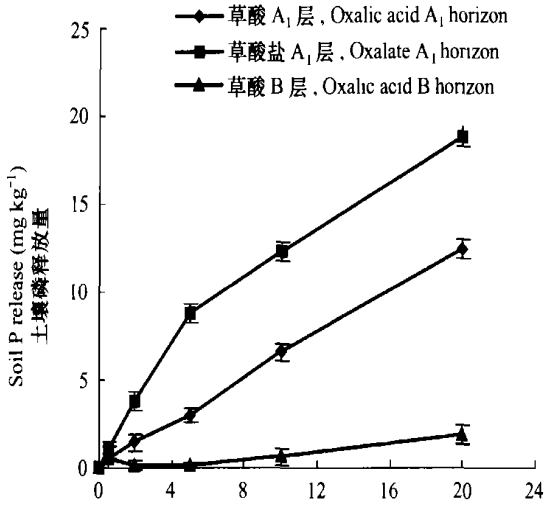


图1 草酸/草酸盐溶液浓度与暗棕壤A₁层和B层磷释放的关系(一次性浸提)

Fig. 1 Relationship between oxalic acid / oxalate concentration and phosphorus release from Dark Brown Forest Soil A₁ and B horizons following one time extraction

pH 5.16 草酸钠溶液比草酸溶液能够从A₁层土壤中释放出更多的磷(图1): 在0.5~5.0 mmol L⁻¹浓度范围内, 前者磷释放量是后者的2.65~2.98倍; 更高浓度(10.0~20.0 mmol L⁻¹)情况下, 前者仍达后者的1.51~1.87倍。就浸提系列液的初始状态而言, 草酸溶液的H⁺离子活度比相同浓度的草酸钠溶液约高1~3个数量级, 其HC₂O₄⁻离子活度也比草酸钠溶液高1个数量级; 而草酸钠溶液的C₂O₄²⁻离子活度则比相同浓度的草酸溶液约高1~2个数量级(表3)。因此, 草酸钠溶液解磷效率较高的主要原因应该在于其高C₂O₄²⁻离子活度。根据配位化学原理, C₂O₄²⁻易与Fe³⁺、Al³⁺等形成稳定配合物, 而HC₂O₄⁻只与Fe³⁺形成相对较不稳定的配合物^[18]。因此, 推断C₂O₄²⁻离子的配位反应(可能包括与铁铝水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溶解以及对铁、铝、钙磷酸盐的络合溶解作用等)是草酸钠溶液乃至森林凋落物淋洗液中草酸(盐)类物质释放土壤磷的主要机制。

国外有研究表明, 在有机酸活化土壤磷的作用中, H⁺的贡献占25%~40%, 有机阴离子的作用占60%~75%^[19]。对暗棕壤来说, H⁺、HC₂O₄⁻、C₂O₄²⁻等离子在草酸解磷作用中的贡献率尚不清楚。不

过, 考虑到在一定浓度下草酸溶液的初始H⁺、HC₂O₄⁻离子活度都与草酸钠溶液的初始C₂O₄²⁻离子活度大致相当(表3), 而草酸钠溶液的释磷效率明显高于草酸溶液(图1), 所以不难推知C₂O₄²⁻的表现(不考虑离子吸附因素)解磷效率明显高于H⁺、HC₂O₄⁻以及后二者之和。另外, 暗棕壤A₁层具有很高的阳离子交换量(表1), 由此导致的高缓冲能力可能使酸度较低时H⁺的解磷贡献受到削弱, 这似乎可以从0.5~5.0 mmol L⁻¹草酸溶液的磷释放量与同浓度草酸钠溶液磷释放量相对差距较大(图1), 而在10.0~20.0 mmol L⁻¹情况下这种差距相对缩小部分地反映出来。

在酸性和弱酸性土壤中, 用有机酸(盐)溶液提取的磷很大一部分来自无定形铁铝氧化物结合的磷。Fox等^[10]曾发现灰壤B层(Bh)由于积累有大量的专性吸附磷的铝氧化物, 所以含有较大量的可被草酸阴离子交换(配位交换)释放的无机磷; 而A层缺乏铝氧化物, 草酸阴离子对灰壤A层无机磷的释放无显著作用。草酸(阴离子)对暗棕壤A₁层的解磷效率远高于B层(与灰壤相反), 亦可部分地由无定形氧化物的剖面分布来解释。暗棕壤无灰化作用, 铁、铝的剖面迁移远不及灰壤明显, 其A₁、B层有着数量大致相当的无定形氧化铁, 而A₁层无定形氧化铝的含量显著高于B层(表1), 因而A₁层相对富含专性吸附磷的铁铝氧化物; 至于B层磷释放效应不明显, 原因也并非缺乏无定形氧化物, 而是相对缺乏可被草酸(阴离子)活化释放的磷形态, 包括实验期(12h)内可被活化释放的铁铝氧化物吸附的磷和以活性较大的磷酸盐形态存在的磷(尽管表1中无机磷分级测定结果尚反映不出A₁层和B层的这种差异)。从稀HCFNH₄F溶液提取的速效磷(包括弱酸溶性磷和络合溶解性磷)测定结果来看, 也是A₁层远高于B层(表1), 支持草酸解磷实验结果。

2.2 多次连续浸提的解磷效果

连续5次反复提取实验表明, 各次后续浸提仍有明显的解磷效果(图2)。2.5 mmol L⁻¹草酸钠溶液第二次浸提和0.5 mmol L⁻¹草酸钠溶液第二、三次浸提的释磷量皆大于第一次浸提, 可能是因为前面的浸提过程改变了部分尚未溶出的磷的形态^[20,21], 或影响了土壤的某些表面化学性质^[22], 从而增加了后续浸提量。2.5 mmol L⁻¹草酸钠溶液第三次浸提及以后的释磷量大幅降低, 预示着即时可被浸出的磷渐趋耗竭; 而0.5 mmol L⁻¹草酸钠溶液

则由于磷的总浸出量较低, 所以第五次浸提仍未出现明显的耗竭迹象。

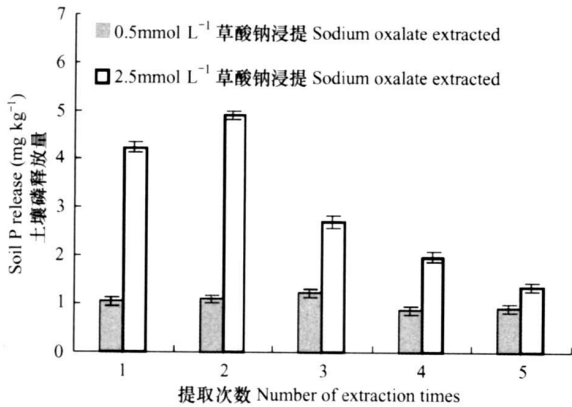


图2 暗棕壤 A₁ 层连续 5 次用草酸钠溶液 (pH 5.16) 浸提的磷释放量

Fig. 2 Soil P release from A₁ horizon following five times of sequential extraction with sodium oxalate solution (pH 5.16)

2.3 草酸(阴离子)累积荷载量与土壤磷释放量的关系

在土壤可被活化释放的磷量范围内, 草酸阴离子和磷酸根离子作为络合反应或基团代换反应的反应物和生成物, 二者在数量上应该有密切的正相关。图 3 表达了 0~20 mmol L⁻¹ 草酸钠溶液 (pH 5.16) 一次性浸提和 0.5 mmol L⁻¹、2.5 mmol L⁻¹ 草酸钠溶液 (pH 5.16) 连续 5 次浸提等不同情况下草酸阴离子累积荷载量与 A₁ 层土壤磷释放的关系。

尽管多次连续浸提情况下的磷释放量有高于一次性浸提的趋势 (图 3A), 但两种不同的浸提方式大致可用一条磷释放曲线来表达 (图 3B)。可以认为土壤磷释放量主要是由草酸阴离子累积荷载量所决定的, 而与其加入方式 (多次或一次性) 关系不大。这与 Fox 等^[10] 对灰壤 B_h 层的研究结果大体一致, 即有机酸 (阴离子) 对土壤磷的释放基本表现为单一形式的累加效应。

- 0~20mmolL⁻¹ 草酸钠溶液一次性浸提 One-time extraction with 0~20mmolL⁻¹ sodium oxalate(A)
- 2.5mmolL⁻¹ 草酸钠溶液 5 次连续浸提 5 times of sequential extraction with 2.5mmolL⁻¹ sodium oxalate(A)
- △ 0.5mmolL⁻¹ 草酸钠溶液 5 次连续浸提 5 times of sequential extraction with 0.5mmolL⁻¹ sodium oxalate(A)
- ◆ 不分浸提方式 Irrespective of extracting patterns(B)

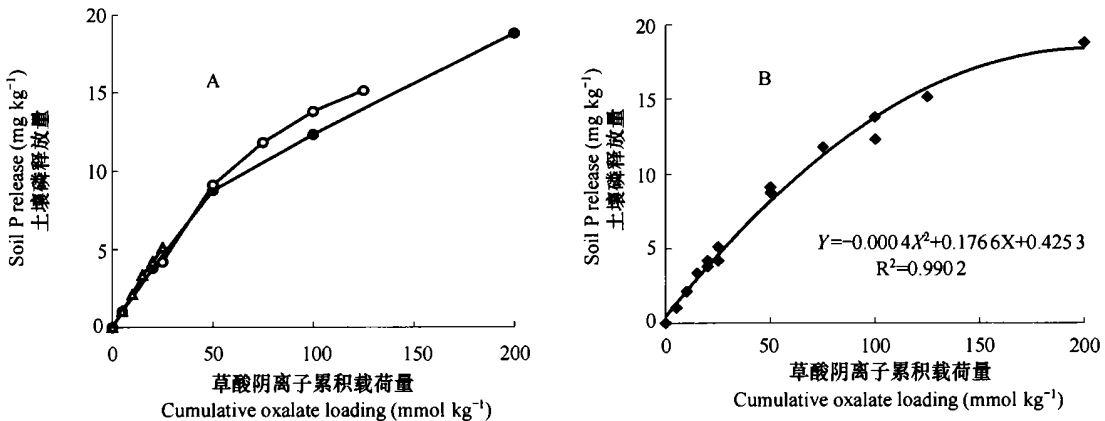


图3 不同浸提方式下草酸阴离子 (pH 5.16 草酸钠溶液) 累积荷载量与暗棕壤 A₁ 层磷累积释放量的关系

Fig. 3 Relationship between cumulative oxalate loading rate (pH 5.16 sodium oxalate solution) and cumulative P release from A₁ horizon of Dark Brown Forest Soil under different extracting patterns

这种累加效应具有重要的现实意义, 它意味着在生长季雨水将凋落物层的有机酸多次洗入土壤, 其释放的磷是累加性的; 尽管每次释放量可能不多, 但多次有机酸荷载的累加效应仍可释放出数量可观的磷, 从而对林木生长产生显著影响。在自然条件下, 由于凋落物淋洗液量小而土壤量大 (很少能达到实验条件的 10:1 比例), 每次土壤的草酸荷载量可能远小于实验数值, 再加上生长季土壤磷形态的缓慢转化, 所以草酸 (盐) 释放磷的长期累加效应可能

会更加明显, 且更接近线性。

2.4 凋落物溶出草酸/草酸盐释放土壤磷营养分的数量估算

据前期研究, 东北林区几种代表性森林凋落物层的草酸 (包括草酸和可溶性草酸盐形态) 平均溶出量为 330 mmol kg⁻¹ a⁻¹, 淋洗液平均 pH 5.16^[5]。若以森林凋落物平均贮量 30 × 10⁴ kg hm⁻² 计^[23], 再设 0~20cm 表土 (林木根系主要分布层) 容重为 0.8 × 10³ kg m⁻³, 则 0~20 cm 表土平均年累积草酸 (阴离

子) 载荷量为:

$$X = \frac{30 \times 10^4 \text{ kg hm}^{-2} \times 1 \text{ hm}^2 \times 330 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ a}^{-1}}{0.20 \text{ m} \times 1 \text{ hm}^2 \times 0.8 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}}$$

$$= 6.19 \text{ mmol kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$$

将之代入图 3B 中给出的回归方程 $Y = -0.0004X^2 + 0.1766X + 0.4253$, 得磷释放量:

$$Y = -0.0004 \times 6.19^2 + 0.1766 \times 6.19 + 0.4253$$

$$\approx 1.50 \text{ (mg kg}^{-1} \text{ a}^{-1})$$

换算为每公顷表土(0~20 cm)的磷释放量:

$$Y' = (0.20 \text{ m} \times 1 \text{ hm}^2 \times 0.8 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3} \times 1.50 \text{ mg kg}^{-1} \text{ a}^{-1}) / 1 \text{ hm}^2$$

$$= 2.40 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$$

据估计, 本研究地点(帽儿山实验林场老爷岭生态站)白桦中龄林的年吸收磷量为 $7.59 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ [24]; 落叶松人工中龄林的年吸收磷量为 $11.63 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ [25]。本研究估算的凋落物层溶出草酸年释放土壤磷量为 $2.40 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$, 大约是上述森林年吸收磷量的 $1/3 \sim 1/5$, 因此其数量是较为可观的。当然, 这些释放的磷并不能全部被林木所吸收。但应该认识到, 凋落物中溶出的还有其他有机酸^[5], 林木根系和根际微生物也将数量可观的有机酸分泌到根际土壤中^[3, 7, 19, 26, 27]。综合考虑这些因素, 就不难理解有机酸(有机阴离子)在森林土壤磷素养分释放过程中所起的重要作用。

3 结 论

1) 草酸能显著促进暗棕壤 A₁ 层(腐殖质层)磷的释放, 且磷释放量随草酸溶液浓度增加而大致呈线性增加; 但草酸对 B 层土壤磷的释放效应远低于 A₁ 层。

2) 酸度较低而阴离子活度较高的草酸盐溶液比相同浓度草酸溶液有更高的解磷效率, 草酸盐溶液或凋落物淋洗液中草酸(盐)类物质促进暗棕壤磷素养分释放的主要机理在于 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 阴离子反应(配位交换反应、络合反应等)。

3) 草酸阴离子对暗棕壤磷的释放具有累加效应。土壤磷释放量主要由草酸(阴离子)累积载荷量决定, 二者之间存在密切的非线性正相关关系。

4) 初步估算森林凋落物层溶出的草酸(盐)对供试土壤 A₁ 层(0~20 cm)的磷释放量为 $2.40 \text{ kg hm}^{-2} \text{ a}^{-1}$, 大约相当于中龄林年吸收磷量的 $1/3 \sim 1/5$ 。若考虑到有机酸的多样性和其他产出途径, 则有机酸释放土壤磷素养分的潜力是相当引人

注目的。

参 考 文 献

- [1] 莫淑勋. 土壤中有机的产生、转化及对土壤肥力的某些影响. 土壤学进展, 1986, (4): 1~10. Mo S X. Sources, transformations of organic acids in soil and some effects on soil fertility (In Chinese). Progress in Soil Science, 1986, (4): 1~10
- [2] Pohlman A A, McColl J G. Soluble organics from forest litter and their role in metal dissolution. Soil Sci. Soc. Am. J., 1988, 52: 265~271
- [3] Fox T R, Comerford N B. Low-molecular weight organic acids in selected forest soils of the southeastern USA. Soil Sci. Soc. Am. J., 1990, 54: 139~144
- [4] McColl J G, Pohlman A A. Soluble organic acids and their chelating influence on Al and other metal dissolution from forest soils. Water, Air, Soil Pollut., 1987, 31: 917~927
- [5] Song J F, Cui X Y. Analysis of organic acids in selected forest litters of Northeast China. Journal of Forestry Research, 2003, 14(4): 285~289
- [6] 沈阿林, 李学垣, 吴受容. 土壤中低分子量有机酸在物质循环中的作用. 植物营养与肥料学报, 1997, 3(4): 363~370. Shen A L, Li X Y, Wu S R. The composition characteristics of low-molecular weight organic acids in soil and their roles on soil material cycling (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 1997, 3(4): 363~370
- [7] 陆文龙, 曹一平, 张福锁. 根分泌的有机酸对土壤磷和微量元素活化作用. 应用生态学报, 1999, 10(3): 379~382. Lu W L, Cao Y P, Zhang F S. Role of root exuded organic acids in mobilization of soil phosphorus and micronutrients (In Chinese). Chinese Journal of Applied Ecology, 1999, 10(3): 379~382
- [8] Stumm W. Coordination interactions between solids and water—An aquatic chemist's point of view. Geoderma, 1986, 38: 19~30
- [9] Comerford N B, Skinner M F. Residual phosphorus solubility for an acid, clayey, forested soil in the presence of oxalate and citrate. Can. J. Soil Sci., 1989, 69: 111~117
- [10] Fox T R, Comerford N B. Influence of oxalate loading on phosphorus and aluminum solubility in Spodosols. Soil Sci. Soc. Am. J., 1992, 56: 290~294
- [11] Jurinak J J, Dudley L M, Allen M F, et al. The role of calcium oxalate in the availability of phosphorus in soils of semiarid regions: A thermodynamic study. Soil Sci., 1996, 142: 255~261
- [12] 胡红青, 贺纪正, 李学垣, 等. 有机酸对酸性土壤吸附磷的影响. 华中农业大学学报, 1997, 16(1): 37~42. Hu H Q, He J Z, Li X Y, et al. Effect of organic acids on phosphate adsorption by acid soil (In Chinese). Journal of Huazhong Agricultural University, 1997, 16(1): 37~42
- [13] 章永松, 林咸永, 罗安程. 有机肥(物)对土壤中磷的活化作用及机理研究 II. 有机肥(物)分解产生的有机酸及其对不同形态磷的活化作用. 植物营养与肥料学报, 1998, 4(2): 151~155. Zhang Y S, Lin X Y, Luo A C. Studies on activation of phosphorus by organic manure in soils and its mechanism II. Organic acids from decomposition of organic manure (matter) and their effect

- on activation to different artificial phosphate (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1998, 4(2): 151~ 155
- [14] 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. *土壤学报*, 1998, 35(4): 493~ 499. Lu W L, Wang J G, Cao Y P, *et al.* Kinetics of phosphorus release from soils, as affected by organic acids with low-molecular weight (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(4): 493~ 499
- [15] 陆文龙, 曹一平, 张福锁. 低分子量有机酸对不同磷酸盐的活化作用. *华北农学报*, 2001, 16(1): 99~ 104. Lu W L, Cao Y P, Zhang F S. The effect of low-molecular weight organic acids on phosphorus release from different phosphates (In Chinese). *Acta Agriculturae Borealis Sinica*, 2001, 16(1): 99~ 104
- [16] 国家林业局发布. 中华人民共和国林业行业标准: 森林土壤分析方法. 北京: 中国标准出版社, 1999. 91~ 94. National Forest Bureau of China (issued). *Standard Methods of Forest Soil Analysis* (In Chinese). Beijing: Standards Press of China, 1999. 91~ 94
- [17] 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京: 中国环境出版社, 1997. 280~ 286. State Environmental Protection Administration. *Monitoring and Analysis Methods for Water and Waste Water* (In Chinese), 3rd Ed. Beijing: China Environmental Science Press, 1997. 280~ 286
- [18] 实用化学手册编写组. 实用化学手册. 北京: 科学出版社, 2000. 480~ 540. Handbook Editorial Group of Applied Chemistry. *Handbook of Applied Chemistry* (In Chinese). Beijing: Science Press, 2000. 480~ 540
- [19] Jones D L, Peter R D. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. *Plant and Soil*, 1994, 166: 247~ 257
- [20] 陆文龙, 曹一平, 张福锁. 低分子量有机酸对土壤无机磷形态转化的影响. *华北农学报*, 1999, 14(2): 1~ 5. Lu W L, Cao Y P, Zhang F S. Effect of low-molecular weight organic acids on soil inorganic phosphorus fraction transformation (In Chinese). *Acta Agriculturae Borealis Sinica*, 1999, 14(2): 1~ 5
- [21] 胡红青, 廖丽霞, 王兴林. 低分子量有机酸对红壤无机磷转化及酸度的影响. *应用生态学报*, 2002, 13(7): 867~ 870. Hu H Q, Liao L X, Wang X L. Effect of low-molecular weight organic acids on inorganic phosphorus transformation in red soil and its acidity (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(7): 867~ 870
- [22] 徐仁扣, 季国亮. 低分子量有机酸对可变电荷土壤中铝吸附的影响. *土壤学报*, 2004, 41(1): 144~ 147. Xu R K, Ji G L. Effect of low-molecular weight organic acids on adsorption of aluminum by variable charge soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(1): 144~ 147
- [23] 王凤友. 原始阔叶红松林和天然次生林的养分循环. 见: 周晓峰主编. *森林生态系统定位研究(第一集)*. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1991. 107~ 117. Wang F Y. Nutrient cyclings in virgin broadleaved/Korean pine forests and natural secondary forests. In: Zhou X F, ed. *Long term Located Research on Forest Ecosystems, Volume 1* (In Chinese). Harbin: Northeast Forestry University Press, 1991. 107~ 117
- [24] 鲍淳松. 白桦林养分循环的研究. 见: 周晓峰主编. *森林生态系统定位研究(第一集)*. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1991. 217~ 227. Bao C S. Nutrient cyclings in birch forest. In: Zhou X F, ed. *Long term Located Research on Forest Ecosystems, Volume 1* (In Chinese). Harbin: Northeast Forestry University Press, 1991. 217~ 227
- [25] 刘世荣. 落叶松人工林生态系统营养元素生物循环规律的研究. 见: 周晓峰主编. *森林生态系统定位研究(第一集)*. 哈尔滨: 东北林业大学出版社, 1991. 179~ 191. Liu S R. Nutrient cycling in a dahurian larch plantation ecosystem. In: Zhou X F, ed. *Long term Located Research on Forest Ecosystems, Volume 1* (In Chinese). Harbin: Northeast Forestry University Press, 1991. 179~ 191
- [26] 姜培坤, 蒋秋怡, 徐秋芳, 等. 杉木樟树根际土壤有机化合物研究. *浙江林学院学报*, 1994, 11(3): 235~ 240. Jiang P K, Jiang Q Y, Xu Q F, *et al.* Studies on organic compounds in rhizosphere soil of Chinese fir and Chinese sassafras (In Chinese). *Journal of Zhejiang Forestry College*, 1994, 11(3): 235~ 240
- [27] 范俊岗. 刺槐、国槐根际土壤生化成分及其对伴生杨树营养的影响. *应用生态学报*, 1994, 5(4): 349~ 354. Fan J G. Biochemical compositions in rhizospheric soil of *Robinia pseudoacacia* and *Sphera japonica* and their influence on nutrition of associated poplar (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1994, 5(4): 349~ 354

EFFECTS OF OXALIC ACID/ OXALATE ON PHOSPHORUS RELEASE OF DARK BROWN FOREST SOIL

Cui Xiaoyang Song Jinfeng

(College of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract By simulating oxalic acid/ oxalate concentrations in forest litter leachate, a series of experiments were conducted including one-time extraction and repeated sequential extraction, with the oxalate loading rate varying from 0 to 200 mmol kg⁻¹ soil. Oxalic acid loading substantially stimulated soil P release from A₁ horizon, showing a linear relationship; but its effect on B horizon soil was relatively negligible, especially at low oxalic acid concentrations (< 5 mmol L⁻¹). Oxalate solutions (0.5~20.0 mmol L⁻¹ oxalic acid adjusted to pH 5.16 with 10.0 mmol L⁻¹ NaOH) had a much higher (1.51~2.98 times) soil P-release effect than oxalic acid solution the same in oxalate concentration. Therefore, the mechanism of oxalic acid/ oxalate triggering release of soil phosphorus is assumed to be dominated by ligand-exchange or complexing reactions of oxalate anion(C₂O₄²⁻), but not simply acid-dissolving effect. The effect of oxalate anion on soil phosphorus release was found to be somewhat cumulative, i. e. the amount of P released was primarily controlled by the cumulative oxalate loading rate, relatively independent of the manner of oxalate addition (one-time or sequential). When oxalate anion was loaded as pH 5.16 sodium oxalate solution, the regression equation between A₁ horizon soil P release (mg kg⁻¹) and cumulative oxalic loading rate (mmol kg⁻¹) was: $Y = -0.0004X^2 + 0.1766X + 0.4253, R^2 = 0.9902$. Merely on a quantitative basis of oxalate anion leached from forest litter, the increased soil P release from A₁ horizon (0~20 cm) was estimated to be 2.40 kg hm⁻²a⁻¹, accounting for 1/3~1/5 of the annual P absorption in middle-aged forests. If other types of organic anion or other reactions producing organic anion were taken into account, the cumulative effect of organic anions on soil P release would be very conspicuous.

Key words Oxalic acid; Oxalate; Dark brown forest soil; Phosphorus release