

文章编号: 1000-5692(2007)01-0028-05

低分子量有机酸对森林土壤磷的活化作用

房莉¹, 俞元春², 余健¹, 张平究¹, 朱强根²

(1. 安徽师范大学 国土资源与旅游学院 安徽 芜湖 241000;

2. 南京林业大学 森林资源与环境学院 江苏 南京 210037)

摘要: 采用化学浸提法, 在添加了低分子量有机酸后对马尾松 *Pinus massoniana* 林和杉木 *Cunninghamia lanceolata* 林下酸性森林土壤惰性磷的活化影响进行研究。结果表明: 低分子量有机酸能显著地活化酸性森林土壤中的惰性磷。在供试的 3 种土壤中, 低分子量有机酸对磷的活化作用在暗红壤中尤为显著。供试的 4 种有机酸活化能力顺序依次为柠檬酸>草酸或混合酸>酒石酸, 这一顺序基本与各有机酸 $\log K_{Al}$ (络合平衡系数) 一致。在一定浓度范围内, 低分子量有机酸对森林土壤磷的活化作用随有机酸浓度的增大而增强。但低分子量有机酸对森林土壤磷的活化量明显小于农业土壤, 这可能与土壤本底磷的质量分数有关, 农业土壤中磷的质量分数明显高于森林土壤。图 2 表 2 参 11

关键词: 土壤学; 低分子量有机酸; 森林土壤; 磷; 活化

中图分类号: S714.2 **文献标识码:** A

磷是植物营养三要素之一。地壳中磷(P_2O_5)的平均质量分数大约为 $2.80\text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而表层土壤中磷质量分数变异很大, 一般为 $0.40\sim2.50\text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[1]。我国许多森林土壤磷素供应不足, 加上林业土壤施肥较少, 许多地区磷素缺乏已成为制约林木生长的主要因素之一。已有研究表明, 磷缺乏时, 林木根系会大量分泌有机酸^[2,3]。目前, 对低分子有机酸对土壤磷活化的研究, 国内外有些报道^[4~11], 但大多数是针对农业土壤进行的, 而森林土壤与农业土壤之间的物理化学性质和肥力特征都具有一定差异。低分子有机酸能否活化森林土壤中的磷以及活化作用如何, 国内外鲜有报道。文章以马尾松 *Pinus massoniana* 林和杉木 *Cunninghamia lanceolata* 林下黄棕壤及杉木林下暗红壤为对象, 研究柠檬酸、草酸、酒石酸等低分子量有机酸对难溶性磷的活化作用, 对揭示磷素在不同森林枯落物分解中的释放行为具有重要意义, 也可为有机酸在林业上的应用提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 有机酸溶液的配制

所配溶液为柠檬酸($\log K_{Al}=7.98$), 草酸($\log K_{Al}=6.16$), 酒石酸($\log K_{Al}=5.62$)^[7] 和混合酸(即同时包含柠檬酸、草酸和酒石酸 3 种物质)。其中柠檬酸浓度为 0, 1, 2, 4 和 $8\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 草酸和酒石酸浓度均为 $8\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 混合酸中所用 3 种酸的浓度均为 $2.67\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试剂均为分析纯。

收稿日期: 2006-01-09; 修回日期: 2006-05-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30271069); 国家教育部留学回国人员科研启动基金资助项目; 安徽师范大学地理特优强专业资助项目

作者简介: 房莉, 讲师, 硕士研究生, 从事土壤学与环境研究。E-mail: fangli19783320@163.com

?1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

1.2 土壤样品的基本情况

黄棕壤采自江苏省句容市下蜀林场($31^{\circ}56'N$, $119^{\circ}14'E$), 均由第四纪下蜀层沉积物发育而成, 植被为30年生马尾松林(黄棕壤1)和杉木林(黄棕壤2); 暗红壤采自福建省南平市王台镇溪后村($26^{\circ}28'N$, $117^{\circ}57'E$), 母岩为花岗岩, 植被为31年生第3代杉木林(暗红壤), 土层厚度均大于100 cm。为了避免根系及其分泌物对实验结果的影响, 文章采集土层深度为40~60 cm的非根际土壤。土壤的基本性质见表1。

表1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soils

土壤	全氮/ (g·kg ⁻¹)	pH	速效磷/ (mg·kg ⁻¹)	有机质/ (g·kg ⁻¹)	速效钾/ (mg·kg ⁻¹)	水解氮/ (mg·kg ⁻¹)	全铝(Al ₂ O ₃)/ (g·kg ⁻¹)	全铁(Fe ₂ O ₃)/ (g·kg ⁻¹)
黄棕壤1	0.59	5.96	2.34	5.86	35.90	76.90	206.5	20.99
黄棕壤2	0.61	6.00	3.83	5.23	37.08	78.80	212.6	23.45
暗红壤	0.33	5.12	0.28	10.00	75.46	37.96	202.5	37.88

1.3 实验方法

准确称取2.0 g风干土, 按10:1的水土比, 加入20 mL的有机酸溶液, 重复3次。加2滴百里酚, 以抑制微生物的活动。在(25 ± 1)℃的条件下恒温振荡1 h, 以 5000 r min^{-1} 离心10 min, 过滤, 滤液用钼蓝比色法^[11]测磷。

2 结果与分析

2.1 不同种类有机酸对森林土壤磷的活化

从表2可看出, 同一有机酸对不同酸性森林土壤磷的活化量差异均极显著。草酸在3种土壤上活化量大小次序为: 黄棕壤2>黄棕壤1>暗红壤; 多重比较表明三者之间差异极显著。而混合酸是: 黄棕壤1>黄棕壤2>暗红壤, 三者之间均存在极显著差异。酒石酸对黄棕壤1磷的活化量大于另外2种土壤磷的活化量, 且差异显著。柠檬酸对2种黄棕壤磷的活化量差异不显著, 但显著高于暗红壤, 这与暗红壤和黄棕壤本身性质不一样有关, 其中的无机磷的形态和数量均有差异, 黄棕壤中含磷的有效性比暗红壤中磷的有效性高(在研究无机磷形态转化时得到了验证^[8, 10]), 有机酸较容易解吸, 且黄棕壤无机磷含量比暗红壤高, 因此有机酸对其磷的解吸量大。

表2 有机酸对不同森林土壤难溶性磷的活化量与百分数比较

Table 2 Influence of different forest soils on the phosphorus net activation quantity and percentages under different organic acids

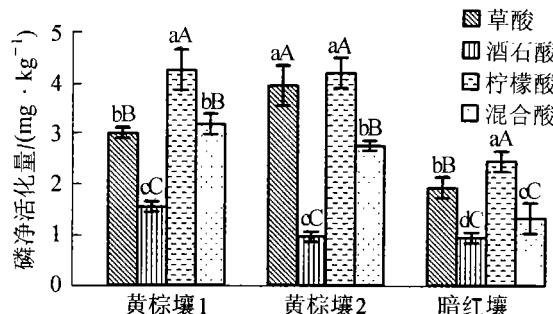
土壤	草酸		酒石酸		柠檬酸		混合酸	
	活化量/(mg·kg ⁻¹)	百分数/%						
黄棕壤1	3.53±0.15 b B	690	2.07±0.10 a A	303	4.80±0.35 a A	829	3.71±0.17 a A	624
黄棕壤2	4.50±0.32 a A	852	1.49±0.13 b B	181	4.75±0.26 a A	799	3.80±0.18 b B	524
暗红壤	2.02±0.18 c C	2619	1.02±0.15 b B	1216	2.54±0.24 b B	3195	1.41±0.01 c C	1731

说明: 草酸、酒石酸和柠檬酸浓度均为 8 mmol L^{-1} , 大写字母表示0.01水平的差异, 小写字母表示0.05水平的差异。

从活化量与相对对照的百分倍数来看, 有机酸对杉木林下暗红壤磷活化量倍数最大。这主要是因为, 暗红壤中磷的有效性低, 被土壤固定作用强, 如Fe-P。从表1得知, 暗红壤中铁的含量明显大于黄棕壤, 同时对照的解吸量又低, 有机酸加入后虽然解吸量没有在黄棕壤上的解吸量大, 由于对照基数小, 所以活化倍数大, 这也充分体现了有机酸对暗红壤磷的活化作用。

不同有机酸对同一土壤磷的活化作用也有极显著差异(图1)。总体而言, 低分子有机酸明显活化了3种土壤中的磷。在黄棕壤2中磷的净活化量大小为柠檬酸>草酸>混合酸>酒石酸, 差异显著。黄棕壤1与黄棕壤2趋势相似, 只是草酸与混合酸对土壤磷的活化没有显著差异。暗红壤中的总体活

化量均小于其他2种土壤，但趋势仍与黄棕壤2相似，为柠檬酸>草酸>混合酸和酒石酸，但混合酸与酒石酸之间没有显著差异。



草酸、酒石酸和柠檬酸浓度均为 $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，不同大写字母表示0.001水平显著，不同小写字母表示0.05水平显著

图1 有机酸对森林土壤难溶性磷净活化量比较

Figure 1 Influence of different organic acids on the net activation quantity of different forest soils' phosphorus

以上结果分析表明，柠檬酸对3种土壤磷的活化能力均最强，其次是草酸或混合酸，酒石酸的活化能力最弱，这与陆文龙等^[1]的研究结果相似。这些低分子有机酸对相同土壤磷的活化存在差异，主要与有机酸本身化学性质($\log K_{\text{AI}}$ ，即络合平衡系数)有关， $\log K_{\text{AI}}$ 越大，则活化能力越强。而在不同土壤中表现出来对磷活化能力大致相同，但各有特点，这可能与土壤类型、土壤各种形态磷的分配以及土壤上植被有关，虽然采样尽量避免根的影响，但不能绝对做到。混合酸与草酸在黄棕壤1中活化能力差异不显著和在暗红壤中与酒石酸活化能力差异不显著，可能原因除了上面所提及土壤类型和土壤不同磷形态分配外，还可能是混合酸为3种有机酸的混合物，性质不均一，在各土壤上的活化能力受土壤影响比较大，其活化磷的作用不稳定。

2.2 不同浓度有机酸对森林土壤中难溶性磷的活化

在一定浓度范围内，随低分子有机酸浓度的增大，对土壤中难溶性磷活化效果总趋势是增大的。以柠檬酸为例，模拟实验结果如图2，当有机酸浓度小于 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，活化磷的能力很弱，在黄棕壤1中，活化量甚至比对照还低，差异不显著，当酸浓度达 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，活化磷的能力开始增强，这有可能是由于少量的有机酸有促进磷吸附的作用，还有待进一步研究。随低分子有机酸浓度的增大，对黄棕壤磷的活化量增大的趋势较为强烈，而在暗红壤上，活化量增大的趋势从有机酸浓度为 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 开始有所减缓。主要原因是暗红壤上磷形态主要是 Fe-P 和 Al-P 。 Fe-P 大多是与赤铁矿结合在一起，比较难于在短时间内被解吸出来，它的解吸可能存在滞后现象。

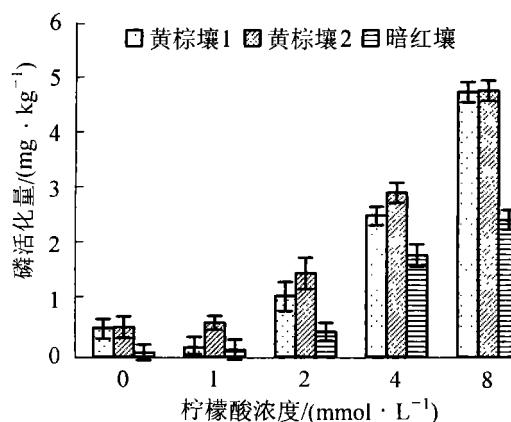


图2 不同柠檬酸浓度对土壤难溶性磷活化的影响

Figure 2 Influence of citric acid concentration on soil phosphorus mobilization

3 结论与讨论

有机酸对森林土壤难溶性磷有明显的活化作用，在暗红壤上的活化作用最强。不同有机酸对磷的活化作用不同，柠檬酸的活化作用最强，酒石酸的活化作用最弱，有机酸对磷的活化作用强弱顺序与其 $\text{Log}K_{\text{AI}}$ 大小一致。虽然低分子量有机酸对暗红壤磷的活化强度最大，但在黄棕壤上的活化量远高于暗红壤，且在一定浓度范围内，低分子量有机酸对土壤磷的活化作用随有机酸的浓度增大而增强。

低分子量有机酸对森林土壤和农业土壤难溶性磷的活化作用存在差别。陆文龙等^[10]对低分子量有机酸对江西省红壤磷活化的研究发现，长期不施磷的农业土壤，其有效磷质量分数为 $7.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，柠檬酸对其磷的活化量为 $4.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，而经常耕作和施用磷肥的农业土壤，其有效磷质量分数为 $39.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，柠檬酸对其磷的活化量可达 $25.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[8]，是前者的6.25倍。作者对江西杉木林下暗红壤(有效磷为 $0.276 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的研究表明，在所使用柠檬酸量远大于陆文龙所使用有机酸量的情况下，在笔者实验的质量分数范围内，最大柠檬酸质量分数活化森林土壤磷的量也只有 $2.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。可见有机酸对农业土壤磷的活化作用远远大于森林土壤。主要原因是森林土壤中有效磷处于极度耗竭状态，土壤磷与土壤矿物结合紧密，有机酸对其释放作用较农业土壤弱，同时与农业土壤本身磷的含量高有关。农业土壤和林业土壤之间也存在共同点，即土壤有效磷含量越低，有机酸对其磷的活化量也越低。这可能同土壤中的磷形态有关，需要进一步研究。

参考文献:

- [1] 浙江农业大学. 植物营养与肥料[M]. 北京: 农业出版社, 1991: 73—81.
- [2] 姜培坤, 蒋秋怡, 徐秋芳, 等. 杉木檫树根际土壤有机化合物研究[J]. 浙江林学院学报, 1994, 11(3): 235—240.
- [3] 谢钰容, 周志春, 廖国华, 等. 低磷胁迫下马尾松种源酸性磷酸酶活性差异[J]. 林业科学, 2005, 41(3): 58—62.
- [4] 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 Sci Soc Am J*, 1979, 48: 674—678.
- [5] HUE N V. Effects of organic acids/anions on P sorption and phytoavailability in soils with different mineralogies [J]. *Soil Sci*, 1991, 152(6): 463—471.
- [6] 陆文龙, 张福锁, 曹一平, 等. 低分子量有机酸对石灰性土壤磷吸附动力学影响[J]. 土壤学报, 1999, 36(2): 189—197.
- [7] 余健. 磷胁迫下林木分泌的有机酸及对土壤磷的活化[D]. 南京: 南京林业大学, 2005.
- [8] 胡红青, 贺纪正, 李学垣. 多种有机酸共存对可变电荷土壤吸附磷的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 1999, 5(2): 122—128.
- [9] 胡红青, 廖丽霞, 王兴林. 低分子量有机酸对红壤无机态磷转化及酸度的影响[J]. 应用生态学报, 2002, 13(7): 867—870.
- [10] 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, 1999, 35(4): 493—499.
- [11] 中华人民共和国林业部科学技术司. 林业标准汇编(三)[S]. 北京: 中国林业出版社, 1991.

Role of low molecular weight organic acids in mobilization of forest soil phosphorus

FANG Li¹, YU Yuan-chun², YU Jian¹, ZHANG Ping-jiu¹, ZHU Qiang-gen²

(1. College of Territorial Resources and Tourism, Anhui Normal University, Wuhu 241000, Anhui, China; 2. College of Forest Resources and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China)

of four LMW organic acids to mobilize inert phosphorus in acidic soils of mason pine (*Pinus massoniana*) plantation and Chinese fir (*Cunninghamia lanceoata*) plantation were studied by chemical extraction methods. The main results indicate that the effects of LMW organic acids on the release of inert phosphorus is significant in all tested forest soils, especially in dark red soils. The ability of the four LMW organic acids in this mobilization is ranked in the following order: citric acid > oxalic acid or mixed acid (including the three acids) > tartaric acid. This agrees with the order of the $\log K_{\text{AI}}$ values of the acids. Moreover, with an increase in the acid concentration within a certain range, the activation of organic acid becomes more potent. Compared with previous studies, LMW organic acids have a stronger mobilization effect on soil phosphorus in agrosystem soils than in forest soils. [Ch, 2 fig, 2 tab, 11 ref.]

Key words: pedology; low molecular organic acid; forest soil; phosphorus; mobilization

吕祖善省长为浙江林学院2个省级创新平台授牌

2006年11月22日，浙江省重大科技创新平台建设全面启动，包括浙江林学院“竹产业科技创新服务平台”“木材加工产业科技创新服务平台”在内的首批13个创新平台的相关建设单位在浙江大学科技园签署了共建协议。浙江省委副书记、浙江省省长吕祖善出席大会并讲话，副省长茅临生主持大会。浙江林学院副院长方伟、鲍滨福率森林培育学科和木材科学与技术学科的相关专家参加大会。

浙江省首批启动建设的13个创新平台是从200多个建设方案中经反复调研论证后筛选出来的。它们紧紧围绕浙江省经济社会发展的迫切需要，十分强调“整合、共享、服务、创新”的基本思路。这些创新平台的建立，将有助于形成一批从研究开发到产业化的一条龙产学研战略联盟，有力提高这些领域和相关区域的自主创新能力和平水平。

启动大会上，吕祖善分别为13个创新平台授牌，方伟、鲍滨福分别代表2个学科从吕祖善手中接下了“竹产业科技创新服务平台”“木材加工产业科技创新服务平台”的牌匾。

吕祖善说，当前，我们推进自主创新有2个重要抓手，一是重大项目，二是重大科技创新平台。科技创新平台是集聚创新要素的重要载体，是激活创新资源的重要措施，是转化创新成果的有效途径。加快创新平台建设是增强浙江省自主创新能力的一项基础性工程。

(陈胜伟)