

# 低分子量有机酸对不同肥力土壤磷素的活化作用

杨绍琼<sup>1</sup>, 党廷辉<sup>1,2</sup>, 戚瑞生<sup>2</sup>, 马瑞萍<sup>2</sup>

(1. 中国科学院水利部水土保持研究所, 陕西 杨凌 712100;

2. 西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

**摘要:** 针对石灰性土壤磷素固定累积问题, 采用化学浸提方法, 探讨低分子量有机酸对不同肥力水平土壤磷素的活化作用, 提高磷素的有效性。结果表明, 对于低肥力和中肥力土壤, 相同浓度下有机酸活化土壤磷的能力表现为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸; 对于高肥力土壤, 相同浓度下有机酸活化土壤磷的能力为柠檬酸 > 草酸 > 苹果酸。低浓度时有机酸对土壤磷的活化有抑制作用, 在速效磷含量较低的低肥力、中肥力土壤上抑制作用较为明显, 而苹果酸的抑制作用最为显著。有机酸能显著降低土壤浸提液 pH 值, 柠檬酸的降低作用最强。对同一种有机酸而言, 土壤磷的活化量随 pH 值的升高而降低。

**关键词:** 低分子量有机酸; 土壤肥力; 磷素; 活化作用

**中图分类号:** S153.6+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7601(2012)04-0060-05

磷素是作物必需的大量元素之一, 磷不仅是植物体内许多重要化合物的组成成分, 而且还以多种途径参与植物体内的各种代谢过程, 在人类赖以生存的土壤-植物-动物生态系统中起着不可替代的作用<sup>[1]</sup>。在石灰性土壤中, 作物对土壤磷的当季利用率一般只有 10%~25%<sup>[2]</sup>, 大部分的磷肥积累于土壤中。因为石灰性土壤中碳酸盐含量丰富, 对水溶性磷酸盐的吸持和固定作用强烈, 大部分转化为溶解度低的 Ca-P 形态, 作物的吸收利用率很低, 而且磷肥施入土壤后, 很快转化为溶解度较低的 Ca<sub>2</sub>-P、Ca<sub>3</sub>-P, 并逐渐向 Ca<sub>4</sub>-P、Ca<sub>10</sub>-P 转化而成为土壤磷的固定态, 大大降低了土壤对作物的供磷能力。环境胁迫条件下, 植物根系会分泌大量的有机酸进入根际<sup>[3-4]</sup>, 这些有机酸具有较强的络合能力, 并与阴离子竞争吸附点位, 减少磷素的固定<sup>[5-7]</sup>, 提高磷素的有效性<sup>[8-9]</sup>。许多研究都证实有机酸能提高土壤中磷素的活性<sup>[7, 10-14]</sup>, 促进无效态磷向作物能吸收的有效态磷的转化<sup>[6, 15]</sup>。本试验着重研究草酸、柠檬酸和苹果酸不同浓度以及相同浓度不同酸度条件下对石灰性土壤磷素有效性的影响, 为石灰性土壤磷素管理提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试土壤采自黄土高原南部长武塬区中科院长武农业生态试验站(35°12'N, 107°40'E), 该区属暖

温带半湿润大陆性季风气候, 年平均气温为 9.1℃, 年均降雨量 584.1 mm, ≥10℃活动积温 3 029℃, 无霜期 171 d。土壤为粘盖黑垆土, 母质为中壤质马兰黄土。该试验站 1984 年布设了一个长期定位轮作与施肥试验, 有 36 个处理, 3 次重复, 小区面积 6.6 m × 10 m。试验选取冬小麦连作系统 3 个施肥处理, 2011 年小麦收获后采集耕层(0~20 cm)土壤, 处理包括低肥力土壤(每年都不施肥)、中肥力土壤(每年每公顷施纯氮(N)120 kg + 纯磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)60 kg)和高肥力土壤(每年每公顷施纯氮(N)120 kg + 纯磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)60 kg + 有机肥 75 000 kg)。试验中磷肥用过磷酸钙, 氮肥用尿素, 有机肥用纯牛粪(平均含有机质 18.1 g/kg, 全氮 1.164 g/kg, 全磷 2.4 g/kg)。采集的耕层土样混合后风干, 过 20 目筛后备用。经过 27 年连续施肥试验, 土壤肥力有明显差异, 选择的 3 种肥力水平土壤理化性质见表 1。各项目均根据《土壤农化分析》<sup>[16]</sup>中的方法测定。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 不同浓度有机酸对土壤磷的活化作用研究

准确称取过 20 目的土壤 1.000 g 于 100 ml 离心管中, 按 1:30 的土液比, 加入 30 ml 浓度为 0.5、1、2、5、10 mmol/L 的有机酸溶液(草酸、柠檬酸和苹果酸), 以等体积的去离子水为对照, 在 25℃ 恒温振荡 1 h, 以 4 000 r/min 离心 5 min, 过滤, 测定上清液有效磷含量以及 pH 值。

收稿日期: 2011-12-12

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2005CB21102)

作者简介: 杨绍琼(1986—), 女, 云南洱源人, 硕士生, 研究方向为土壤学。E-mail: shou123qiu@163.com。

通讯作者: 党廷辉(1964—), 男, 陕西户县人, 博士, 研究员, 研究方向为土壤学。E-mail: dangth@ms.isw.ac.cn。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soils

土样 Soil	pH (1:2.5)	全氮(g/kg) Total N	有机质(g/kg) Organic matter	全磷(g/kg) Total P	速效磷(mg/kg) Available P	速效钾(mg/kg) Available K
低肥力土壤 Low fertility soil	8.33	0.93	12.05	0.645	4.66	129.61
中肥力土壤 Moderate fertility soil	7.98	1.15	14.11	0.819	30.96	163.23
高肥力土壤 High fertility soil	8.02	1.57	19.64	0.999	68.52	587.8

1.2.2 不同酸度有机酸对土壤磷的活化作用研究  
准确称取过 20 目的土壤 1.000 g,按 1:30 的固液比,加入 30 ml pH 值为 2、3、4、5、6 的 10 mmol/L 的有机酸溶液(草酸、柠檬酸、苹果酸),有机酸 pH 值由稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和稀 NaOH 调节,25℃ 恒温振荡 1 h,以 4 000 r/min 离心 5 min,过滤,测定上清液有效磷含量。

浸提液中的有效磷用钼蓝法测定,在测定时调节浸提液 pH 值,以减少有机酸对测定时溶液酸度的影响。pH 值用 pH 计测定。浸提液活化有效磷含量 = 加酸后土壤有效磷含量 - 对照土壤有效磷含量。所有试验设置处理均 3 次重复。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同有机酸对土壤磷素有效性的作用

供试的 3 种有机酸能明显促进土壤有效磷的释放。有机酸对土壤磷的活化与有机酸种类、浓度、土壤类型以及土壤速效磷含量密切相关。

由图 1 可知,对于同种有机酸,随着有机酸浓度的增大,土壤活化有效磷数量增大。但是在低浓度下,有机酸对土壤磷的活化具有抑制作用或作用甚微,浓度 ≤ 1 mmol/L 时,土壤磷的活化量多数为负值。苹果酸浓度 ≤ 2 mmol/L 土壤活化磷量显著低于对照,活化量为负值。有机酸浓度 ≥ 5 mmol/L,活化磷量显著增大。在浓度为 10 mmol/L 时,草酸从低肥力、中肥力、高肥力土壤中活化的磷量分别为 9.90、24.31、54.68 mg/kg,是浓度为 5 mmol/L 时的 2.90、1.46、1.78 倍;柠檬酸从 3 种土壤中活化的磷量分别为 5.06、18.73、71.67 mg/kg,是浓度为 5 mmol/L 时的 2.39、1.44、1.67 倍;苹果酸从 3 种土壤中活化的磷量分别为 3.14、16.64、48.39 mg/kg,是浓度为 5 mmol/L 的 5.46、1.64、2.32 倍。在低肥力和中肥力土壤上,低浓度条件下(≤ 2 mmol/L),草酸的活化能力弱于柠檬酸,但随着浓度的升高,草酸的活化能力强于柠檬酸。

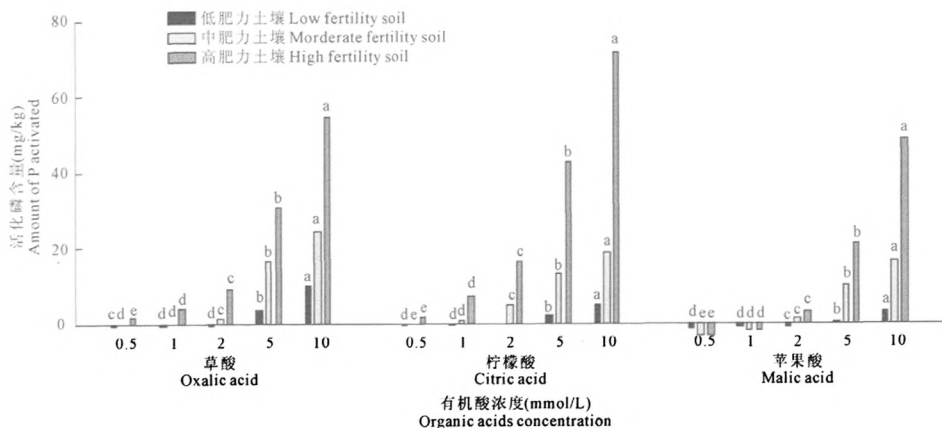


图 1 不同有机酸对土壤磷的活化作用

Fig.1 Influence of different organic acids on the activation quantity of different calcareous soils' phosphorus

注:方柱上不同字母表示相同有机酸在同一土壤不同浓度处理之间差异达 5% 显著水平。

Note: Different letters above the bars mean significant difference at 0.05 level among concentration treatments for the same organic acid in the same soil.

同一种有机酸对不同肥力土壤磷的活化量是不同的。对于低肥力、中肥力土壤而言,草酸活化磷的能力显著高于柠檬酸 ( $P < 0.05$ ),但是在高肥力土

壤上柠檬酸的活化能力强于草酸 ( $P < 0.05$ ),苹果酸在 3 种土壤上的活化能力是最弱的。低浓度的有机酸活化土壤磷的能力较弱,甚至有机酸处理下的

有效磷含量显著低于对照处理下的有效磷含量,特别是在土壤含磷量较低的低肥力土壤,3种有机酸在低浓度下的有效磷的活化量均为负值。苹果酸在浓度 $\leq 1$  mmol/L时,在3种土壤上,活化量均为负值,说明苹果酸在低浓度下对土壤磷没有显著的活化作用,甚至具有抑制作用。

对于低肥力、中肥力土壤而言,同一浓度有机酸活化土壤磷的能力草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸,对于高肥力土壤来说,柠檬酸 > 草酸 > 苹果酸。但在低浓度下,草酸和柠檬酸处理之间无显著性差异。

### 2.2 不同有机酸对土壤浸提液 pH 值的影响

由于不同有机酸在水中的解离能力不同,导致在相同浓度下,溶液 pH 值不同。由图 2 可知相同有机酸处理下,随着浓度升高,溶液 pH 值下降。对

于相同土壤,同一浓度的有机酸,草酸处理下的土壤浸提液 pH 值显著高于柠檬酸和苹果酸处理( $P < 0.05$ )。在低肥力土壤上,浓度为 10 mmol/L 时,草酸、柠檬酸、苹果酸处理下土壤浸提液 pH 值分别为:7.30、6.33、6.65;在中肥力土壤上,浓度为 10 mmol/L 时,草酸、柠檬酸、苹果酸处理下土壤浸提液 pH 值分别为:7.11、6.26、6.71;在高肥力土壤上,浓度为 10 mmol/L 时,草酸、柠檬酸、苹果酸处理下土壤浸提液 pH 值分别为:7.36、6.41、6.63。在低浓度下,3种有机酸对土壤浸提液 pH 值的影响较小,但总体看来柠檬酸能显著降低土壤浸提液 pH 值,苹果酸次之,草酸的能力最弱。由此看来,不同有机酸活化磷的效果,不是仅改变 pH 作用的结果。

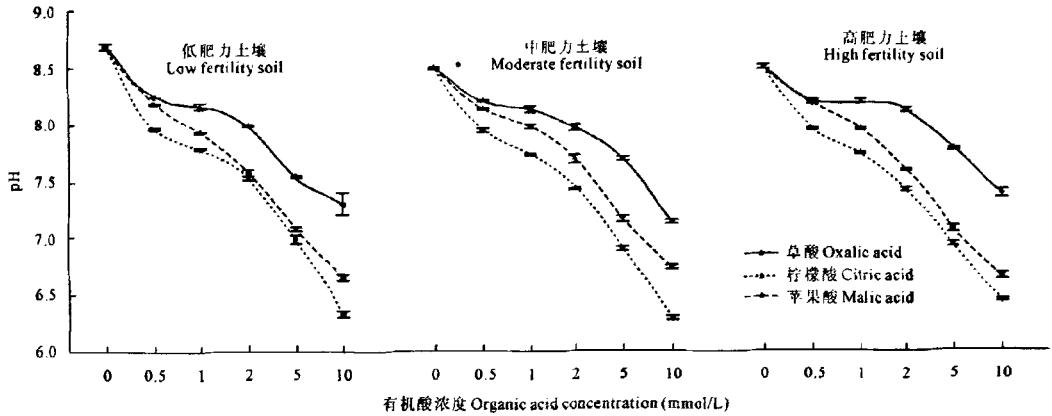


图 2 不同有机酸对土壤浸提液 pH 值的影响

Fig.2 Influence of different organic acids on pH of soil extract

### 2.3 不同酸度有机酸对土壤磷有效性的影响

对同一种有机酸而言,土壤有效磷活化量一般随 pH 值的升高而降低。在浓度为 10 mmol/L 时,3种有机酸活化能力较强(图 1),除了草酸以外,随着有机酸 pH 值的升高,提取磷含量降低,不同有机酸随着 pH 值的升高,降低的速率不同(图 3)。3种土壤上,草酸在 pH 值为 3 时的浸提磷量分别是 pH 值为 2 时的 1.9、1.8、1.3 倍,pH 值在 3~6 之间,随着 pH 值的升高,浸提的磷量迅速降低,说明 pH 值在 3~4 之间,草酸活化土壤磷的能力最强。柠檬酸和苹果酸在 pH > 5 时,有机酸浸提磷含量变化差异不显著。3种土壤上,有机酸酸度在 pH 值为 3~4 时,有机酸活化土壤磷的能力顺序为:草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸;当 pH > 5 时,草酸较其他有机酸,活化土壤磷的能力较弱。草酸 pH 值为 4 时,土壤磷的提取量分别为 17.05、44.96、89.44 mg/kg;pH 值为 5 时,

提取量分别为 2.00、6.23、11.14 mg/kg;pH 值为 6 时,活化量分别为 1.50、2.46、4.79 mg/kg。草酸 pH 值由 4~5 时,土壤磷的提取量分别降低了 8.55、7.22、8.03 倍;pH 值由 4~6 时,土壤磷的提取量分别降低了 11.37、18.28、18.79 倍,由此可知,土壤含磷量越高,提取磷降低的速率越快。

## 3 讨论

在不同类型的土壤上,有机酸活化土壤磷素的作用不同。酸性土壤活化磷的作用大于石灰性土壤,这是因为在酸性土壤中,腐殖质-Fe(Al)-P 络合物所占比例要明显高于石灰性土壤(磷主要以 Ca-P 形式存在),而这部分磷很容易被活化<sup>[17]</sup>;另一方面,根据 Jones 等<sup>[18]</sup>的研究结果,在有机酸活化土壤磷的作用中,H<sup>+</sup>的贡献占 25%~40%。对于不同含磷量的土壤,有机酸活化磷的能力也有所不同。

本试验中,在低肥力和中肥力土壤上,草酸活化磷的能力强于柠檬酸,这与陆文龙等<sup>[10]</sup>的研究结果一致,但在高肥力土壤上,柠檬酸的活化作用强于草酸,这可能与土壤中的有机质等养分的含量以及磷素的组成有关,而苹果酸在三种土壤上活化磷的能力都是最弱的。总的来说,有机酸活化土壤磷素的顺序为:草酸 $\geq$ 柠檬酸 $>$ 苹果酸,这与有机酸的种类密切相关。不同种类的有机酸所含的功能基数目及

整合力不同,对土壤磷素的影响不同,有机酸对土壤磷素的活化作用,一般是三羧酸 $>$ 二羧酸 $>$ 单羧酸<sup>[19]</sup>。在石灰性土壤中含有大量的 $\text{CaCO}_3$ ,这些 $\text{CaCO}_3$ 是土壤中极为重要的吸磷基质<sup>[20]</sup>,有机酸会溶解一定量的 $\text{CaCO}_3$ 消除磷的吸附位点,因而有机酸与 $\text{CaCO}_3$ 的作用能力也影响着有机酸活化磷的能力,而有机酸释放钙的能力的顺序为草酸、柠檬酸 $>$ 苹果酸<sup>[20]</sup>。

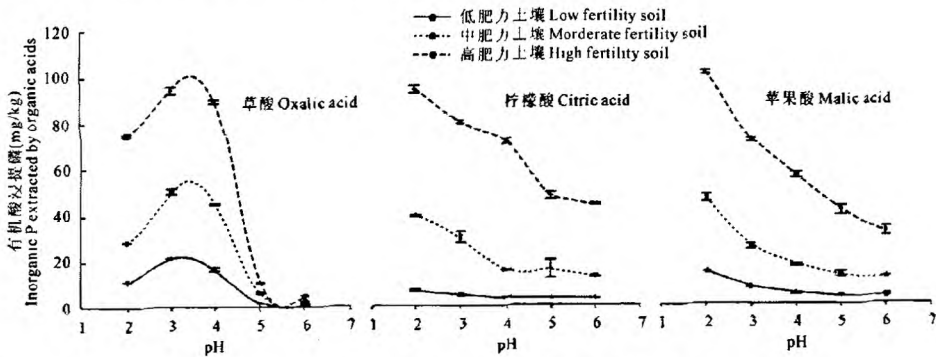


图3 10 mmol/L不同pH值有机酸下的土壤磷的活化

Fig.3 Release of P in soil induced by 10 mmol/L organic acids different in pH

土壤对磷的吸附与对有机酸的吸附机理相同,都主要是通过配位体交换来进行的<sup>[20]</sup>,在低浓度下,低分子量有机酸对土壤磷的活化具有抑制作用,可能是由于少量的有机酸促进了土壤对磷的吸附作用,还有待进一步的研究。但随着有机酸浓度的增大其抑制作用减弱,进而促进了土壤中磷素的活化,这是因为,在一定磷质量浓度下,有机酸浓度增大时,有机酸占据的表面位点增多,土壤吸附磷的有效位点减少,土壤吸附的磷量降低幅度就大。在低肥力土壤上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弱。土壤的有效磷含量越低,有机酸对磷的活化量也越低,这可能与土壤中的磷形态和含量有关,需要进一步研究。

有机酸促进土壤中磷素活化的一个原因是:有机态的含磷化合物在pH值降低时部分水解<sup>[7]</sup>。本试验中,低分子量有机酸对土壤浸提液pH值的降低作用因有机酸的不同而不同,这与有机酸本身的性质以及土壤中的各类含磷化合物的组成和含量有关。有机酸降低土壤浸提液pH值的能力与有机酸的分子结构有关,柠檬酸具有3个羧基,草酸和苹果酸具有2个羧基,所以柠檬酸能显著降低土壤浸提液pH值,而草酸降低pH值的能力是最弱的(图2);但在中肥力和低肥力土壤上,草酸活化磷的能力是最强的(图1),这就说明有机酸活化土壤磷素不仅

表现为酸化作用。

在一定pH值范围内,土壤磷的活化量随着有机酸pH值的升高而降低。这是因为在一定的pH值内,有机酸活化土壤无机磷时,质子的酸效应强于有机酸阴离子的络合效应,这与龚松贵等<sup>[14]</sup>在红壤上的结果一致。不同酸度的草酸在三种土壤上磷素的活化作用是相同的,pH值 $<$ 3时,活化磷含量降低,pH值 $>$ 3时,活化磷含量升高,土壤磷素活化量在pH值为3~4之间有一个峰值,这可能与草酸的性质以及土壤性质有关,pH值 $<$ 3.5时,草酸与 $\text{Ca}^{2+}$ 形成的沉淀薄膜,覆盖在土壤颗粒的表面阻碍有机酸离子与其反应,降低了浸提液中磷的含量。pH值 $>$ 4时,草酸活化磷的含量迅速降低,而柠檬酸和苹果酸降低的速率小于草酸。但总体来说,随着有机酸pH值的升高,土壤浸提磷含量减小。

## 4 结论

有机酸对石灰性土壤磷素具有明显的活化作用,在不同肥力土壤上,同一有机酸活化磷的能力不同。在有机质和磷含量相对较低的低肥力、中肥力土壤上,草酸活化土壤磷的能力强于柠檬酸、苹果酸;而在高肥力土壤上,活化能力顺序为:柠檬酸 $>$ 草酸 $>$ 苹果酸。在一定的浓度范围内,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。

有机酸能显著降低土壤浸提液 pH 值,不同浓度有机酸降低土壤浸提液 pH 值的能力亦有所不同。有机酸降低土壤浸提液 pH 值的能力顺序为柠檬酸 > 苹果酸 > 草酸,这可能与有机酸本身的酸性以及与土壤中的化合物反应引起土壤中离子浓度的改变有关。

不同酸度有机酸对土壤磷的活化作用是不同的。在一定的 pH 值范围内,不同酸度的有机酸对土壤磷的活化作用随有机酸 pH 值的升高而减弱;而相同酸度变化过程中,草酸的降低作用更为显著,这可能与草酸的性质以及草酸与石灰性土壤中钙反应有关。

#### 参考文献:

- [1] 王庆仁,李继云,李振声.植物高效利用土壤难溶性磷研究动态及展望[J].植物营养与肥料学报,1998,(2):107-116.
- [2] 沈善敏.论我国磷肥生产与应用对策(一)[J].土壤通报,1985,(3):97-103.
- [3] 马敬.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[M].北京:中国农业大学出版社,1994.
- [4] 马敬,曹一平,李春俭.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[M].北京:中国农业出版社,1995:149-152.
- [5] 陈宇晖,李方敏.有机酸对土壤磷吸附的影响[J].湖北农学院学报,1998,8(2):26-29.
- [6] Johnson S E, Loeppert R H. Role of organic acids in phosphate mobilization from iron oxide[J]. Soil Science Society of America Journal, 2006,70(1):222-234.
- [7] Wei Li Li, Chen Cheng Rong, Xu Zhi Hong. Citric acid enhances the

mobilization of organic phosphorus in subtropical and tropical forest soils[J]. Biology and Fertility of Soils, 2010,46(7):765-769.

- [8] Kpomblekou K, Tabatabai M A. Effect of organic-acids on release of phosphorus from phosphate rocks[J]. Soil Science, 1994,158(6):442-453.
- [9] 胡红青,贺纪正,李学垣,等.有机酸对酸性土壤吸附磷的影响[J].华中农业大学学报,1997,16(1):41-46.
- [10] 陆文龙,张福锁,曹一平.低分子量有机酸对土壤磷的活化作用[J].中国农业大学学报,1998,3(增刊):49-53.
- [11] 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.
- [12] 党廷辉,郝明德,郭胜利.石灰性土壤磷素的化学活化途径探讨[J].水土保持学报,2005,19(2):100-101,146.
- [13] 庞荣丽,介晓磊,谭金芳.有机酸对不同磷源施入土壤后速效磷变化的影响[J].中国农学通报,2005,22(12):250-253.
- [14] 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.
- [15] Onthogn J, Osaki M, Nilmond C, et al. Phosphorus status of some highly weathered soils in peninsular Thailand and availability in relation to citrate and oxalate application[J]. Soil Science and Plant Nutrition, 1999,45(3):627-637.
- [16] 鲍士旦.土壤化学分析[M].北京:中国农业出版社,2000.
- [17] 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 [J]. Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 1993,156(3):253-257.
- [18] Jones DL, Darrah PR. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere[J]. Plant and Soil,1994,166(2):247-257.
- [19] 夏汉平,高子勤.磷酸盐在土壤中的吸附[J].土壤通报,1992,23(6):283-287.
- [20] 李有田,庞荣丽,介晓磊,等.低分子量有机酸对石灰性潮土磷吸附与解吸的影响[J].河南农业大学学报,2002,36(2):133-137.

## Activation of organic acids on phosphorus of soil with different fertility

YANG Shao-qiong<sup>1</sup>, DANG Ting-hui<sup>1,2</sup>, QI Rui-sheng<sup>2</sup>, MA Rui-ping<sup>2</sup>

(1. Institute of Soil and Water Conservation, CAS & MWR, Yangling, Shaanxi 712100;

2. College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** To solve the problem of soil phosphorus accumulation and fixation in calcareous soil, extraction experiments were conducted to investigate the effect of organic acids with low molecular weight (LMW) on phosphorus activity in different fertile calcareous soils. The results showed that the organic acids could significantly stimulate the mobilization of soil phosphorus in all three soils tested. When in the same concentration, the three organic acids followed an order of oxalic acid > citric acid > malic acid in the capability of activating soil phosphorus in the low fertility and moderate fertility soil; In the high fertility soil, the three followed the order of citric acid > oxalic acid > malic acid. Low concentration of organic acids ( $\leq 2$  mmol/L) could significantly restrained soil phosphorus activity in low and moderate fertility soil, especially for the malic acid. LMW organic acids could decline the pH of soil extract significantly, and the citric acid showed the strongest declining capacity. Meanwhile, for the same kind of organic acid, the extent of phosphorus activating decreased with the increasing of soil pH.

**Keywords:** organic acids with low molecular weight; soil fertility; activation of phosphorus