

低分子量有机酸对土壤有效磷及重金属释放影响的研究进展

赵 宽¹, 万 昕¹, 邢德科², 胡睿鑫¹, 周葆华¹, 袁可升¹

(1. 安庆师范大学资源环境学院, 皖江流域水环境保护与污染控制安徽省教育厅重点实验室, 安徽 安庆 246133;
2. 江苏大学农业工程学院, 现代农业装备与技术教育部重点实验室, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 农药化肥的过量施用、重金属矿产开发冶炼、污水灌溉等导致土壤磷素养分降低和重金属污染, 对生态环境、粮食安全和人类健康带来一定的风险隐患。土壤低分子量有机酸是一类重要的土壤有机活性物质, 在土壤质地、养分循环和重金属毒害等方面起重要作用, 但低分子量有机酸对土壤磷素和重金属释放影响的研究尚没有系统归纳。本文结合国内外研究进展, 综述了土壤低分子量有机酸的来源、浓度、功能及其影响因素, 举例说明了低分子量有机酸种类、浓度等对土壤磷及重金属释放的影响。系统总结了低分子量有机酸对土壤磷活化及重金属释放的机制。低分子量有机酸与其他物质协同提升土壤磷素有效性和降低重金属污染, 这些结果为土壤磷素有效性的提升和重金属污染土壤修复提供科学依据和技术支撑。

关 键 词: 低分子量有机酸; 有效磷; 重金属

中图分类号: X53;S153 **文献标识码:** A **文章编号:** 0564-3945(2022)05-1228-09

DOI: [10.19336/j.cnki.trtb.2021113002](https://doi.org/10.19336/j.cnki.trtb.2021113002)

赵 宽, 万 昕, 邢德科, 胡睿鑫, 周葆华, 袁可升. 低分子量有机酸对土壤有效磷及重金属释放影响的研究进展 [J]. 土壤通报, 2022, 53(5): 1228 - 1236

ZHAO Kuan, WAN Xin, XING De-ke, HU Rui-xin, ZHOU Bao-hua, YUAN Ke-sheng. Research Progress on Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Release of Available Phosphorus and Heavy Metals in Soil[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2022, 53(5): 1228 - 1236

磷 (P) 作为植物生长发育所必需的大量元素之一, 其生物有效性是植物吸收利用的基础, 施用的磷肥在土壤中受多种因素综合影响, 真正能被植物吸收利用的有效磷在 10% ~ 25%, 大部分磷肥滞留在土壤中。在酸性土壤中, 容易形成铝结合态磷 (Al-P)、铁结合态磷 (Fe-P) 等, 在碱性或石灰性土壤中, 容易形成钙结合态磷 (Ca-P), 难以释放出有效磷; 另外由于地表径流和水土流失的影响, 磷的流失可能会造成河湖出现富营养化现象^[1-3]。因此, 如何使难溶磷转化为有效磷是减磷增效、减量提质的重要途径。

同时, 随着城市化、工业化进程的急速加剧, 重金属污染物通过矿产资源开发及金属冶炼、污水灌溉、化肥的过量施用等各种途径进入土壤, 使得土壤遭受重金属污染^[4]。国土资源部的调查表明, 全国土壤污染总超标率为 16.1%, 耕地土壤污染率接

近 20%, 受重金属污染的耕地面积近 2.0×10^7 hm², 以镉 (Cd)、砷 (As)、铅 (Pb) 和铬 (Cr) 等元素的污染较为常见。重金属含量超标的农作物种植面积约占污染物超标农作物种植面积的 80% 以上, 全国每年因污灌而引起的粮食减产达 2.5×10^9 kg, 被污染的粮食超过 5.0×10^9 kg, 合计经济损失超 2.00×10^{10} 元, 其中大部分重金属污染与矿区的开采密切相关^[5]。因此, 如何减轻土壤重金属污染是农田安全利用和土壤修复的理论基础。

低分子量有机酸是一种可同时活化土壤磷素和重金属含量的提取剂。植物根系有机酸的分泌是植物适应缺磷和耐受重金属的一种重要适应性机制, 植物根系分泌的有机酸含量较低, 且受土壤类型、理化性质等因素影响较大^[6-8]。本文就低分子量有机酸对土壤磷素和重金属影响效果及相关机制进行综述, 提出今后研究中存在的科学问题, 为土壤磷肥

收稿日期: 2021-12-02; 修订日期: 2022-02-16

基金项目: 安徽省自然科学基金项目 (1908085QD149)、安徽省科技重大专项项目 (17030701057) 和安徽省高校优秀人才支持计划项目 (gxyq2021193) 资助

作者简介: 赵 宽 (1986-), 男, 安徽池州人, 博士, 副教授, 主要从事土壤生态学方面的研究。E-mail: zhaokuan@aqnu.edu.cn

的合理施用和重金属污染土壤修复提供理论依据和技术支撑。

1 低分子量有机酸的相关概念

1.1 低分子量有机酸的概念

低分子量有机酸 (Low Molecular Weight Organic Acids) 是由碳氢氧元素组成、分子量不超过 200、至少含有一个羧基基团 (-COOH) 的一类有机化合物的统称,可分为脂肪族碳链有机酸和芳香族酚酸两大类,土壤低分子量有机酸主要来源于凋落物的腐殖化过程、有机质分解和植物根系分泌物^[9]。

低分子量有机酸在植物生长发育中具有重要的作用,可以作为植物生长过程的碳源和能源、促进抑制植物内生长素的合成、改变根际环境与微生物活性、调节养分以及影响植物对不利环境的适应性等^[10-12]。

1.2 土壤低分子量有机酸浓度及其功能

土壤低分子量有机酸的组成极其复杂,其类型和含量受到外界众多环境因素的影响,它在土壤中普遍存在,含量一般在 $1 \mu\text{mol L}^{-1} \sim 100 \text{mmol L}^{-1}$ 之间。低分子量有机酸主要类型有草酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、乳酸、丙酮酸、延胡索酸、甲酸、乙酸、丙酸、乙醇酸、顺乌头酸等^[13]。其中柠檬酸、草酸、酒石酸和苹果酸等在植物根际土壤环境中普遍存在,在土壤中的累积浓度最高。

植物根际土壤低分子量有机酸不仅有着显著的酸化效应,还可以通过羧基基团生成更为稳定的络合/螯合物,从而影响土壤理化特征、微生物活性、根际养分和重金属解毒等诸多根际生理生态过程,其功能主要表现为 5 个方面^[14-16]: ① 释放游离的 H^+ , 酸化植物根际环境,通过降低土壤 pH 值间接影响根际理化特征; ② 作为细菌、真菌等微生物生长过程中的碳源,通过影响酶在土壤与矿物中的吸附性来影响微生物生化反应的速率,从而影响根际土壤微生物的组成浓度特征; ③ 加快土壤原生和次生矿物风化效应,基于酸化、水解和络合/螯和等过程,使得原生和次生矿物加速风化作用,从而提供更多的养分载体; ④ 改善植物生长环境中营养情况,通过一系列反应作用增强土壤中的 P、Fe、Mn 和 Zn 等营养元素的活性,调节植物生长所需的营养环境; ⑤ 减弱铝毒危害,有机酸通过螯合作用能够减弱铝毒危害,同时也能和 Cd、Pb 进行螯合反应缓解土壤

重金属污染。

1.3 影响土壤低分子量有机酸的因素

1.3.1 养分胁迫 (1) 磷与正常供磷环境状态下的植物相比,在缺磷胁迫状态下生长的植物根系分泌物的成分与浓度有极大不同,从而影响土壤低分子量有机酸组成含量。众多研究表明,根系分泌低分子量有机酸是植物应对缺磷胁迫的一种重要适应性机制^[17-18]。缺磷条件下,十字花科植物、禾本科植物、草本植物、木本植物、廖科植物、桑科植物等通过根际环境大量分泌柠檬酸、乳酸、草酸等低分子量有机酸,通过螯和作用增加难溶性磷化合物内磷素的释放效率,从而有效改善根际土壤磷素的营养状况^[19-25]。

(2) 氮 氮是植物所必需的大量元素之一,不同的氮形态对根系分泌低分子量有机酸组成含量有显著影响,玉米^[26]、羽扇豆^[27]和番茄^[28]根系分泌苹果酸、柠檬酸含量特征受硝态氮或铵态氮供应形式的影响。一般来说,硝态氮含量的增加,根系羧酸盐分泌量增加;而铵态氮含量的增加,根系分泌羧酸盐降低,导致土壤有机酸含量降低^[29]。

(3) 钾 关于钾对低分子量有机酸的研究报道较少,仅有研究表明玉米根系低分子量有机酸分泌增加是对钾限制的一种反应,这可能是由于缺钾胁迫下以大分子物质为代价诱导低分子量碳的积累有关^[30]。Gerke^[31]研究表明在缺钾小麦、甜菜和油菜的低分子量有机酸含量减少,当柠檬酸浓度高达 6mmol g^{-1} 时才能有效解吸土壤钾。

(4) 铁 铁胁迫会对植物根系分泌物的组成及浓度产生显著影响,使土壤低分子量有机酸成分含量发生改变,从而影响植物的生长发育过程。在这种情况下,植物根分泌有机酸通过降低土壤 pH 来提升铁的活性,是适应铁胁迫的重要机制。双子叶植物根系分泌的柠檬酸可以显著提高植物对铁元素的吸收效率,增加铁载体蛋白的数量,从而提高有效铁的吸收^[32]。在缺铁胁迫下鹰嘴豆和苹果砧木根系分泌有机酸含量显著增加,主要是以酒石酸、丙二酸、柠檬酸、草酸和苹果酸为主^[33-34]。

1.3.2 重金属毒害 (1) 铝毒 众多研究表明根系分泌低分子量有机酸是植物应对铝毒胁迫的重要适应性机制。柠檬酸、草酸和酒石酸等低分子量有机酸和铝生成有稳定性质的环状铝-有机酸螯合物,对铝毒具有很强解毒效用^[35-36]。苹果酸、丙二酸、水杨

酸与铝反应生成的螯合物的稳定性一般, 因此其解毒作用一般; 乙酸、邻苯二甲酸、琥珀酸、乳酸、甲酸等与铝生成螯合物效应更低, 因此解毒效应较弱^[9]。

(2) 其它重金属 当重金属元素在进入植物内部之前, 降低其生物有效性和毒害性是植物抵御重金属污染的重要机理机制。在重金属污染土壤上, 植物根系分泌糖类、有机酸、氨基酸和其他物质进入根际土壤, 进而改变根际 pH 值以及其它理化特性来改善根际环境, 影响根系对重金属的吸收。同时根系分泌物可经过络合/螯合、沉淀等化学作用将重金属从根部排出, 改变根际环境的微生物活性与重金属有效性, 从而影响重金属的浓度和毒性^[37-38]。在重金属胁迫下, 植物根系分泌的有机酸的组成含量特征都会发生变化, 如在 Pb 胁迫下, 杨梅根系分泌苹果酸、酒石酸、柠檬酸和草酸的含量较高^[39]; 在 Cd 胁迫下, 苋菜根系分泌有机酸的含量随着 Cd 浓度的上升而升高, 其中天星米品种苋菜根系分泌物总量高于紫背苋品种苋菜^[40]。

1.3.3 水分胁迫 根尖部位在根中具有主要吸水功能, 其中根毛区的吸水性能最强, 其他区域能力较弱。而根际分泌有机酸大部分富集在根尖部分。植物生长在缺水环境下, 根系细胞的细胞膜会遭到破坏, 从而导致根际土壤有机酸组成含量特征与正常状态下相比有显著差别^[41]。干旱胁迫下玉米^[42], 冰草^[43], 构树^[44]等植物根系分泌有机酸的含量会产生适应性的改变。淹水胁迫下植物根系分泌有机酸组成含量特征与水位波动以及植物种类相关, 尹德良^[45]研究表明周期性淹水区域土壤和植物叶片中的低分子量有机酸总量高于永久未淹水区域。Zhao 等^[46]研究表明根际土壤有机酸的组成含量受水位波动和季节因素影响较大, 当巢湖水位高程为 9.52 m 时, 低分子量有机酸总量最大, 其中柠檬酸、苹果酸、丁二酸含量较高。

1.3.4 植物种类 不同的植物品种、同一植物的不同品系和植物的不同生长发育期对土壤低分子量有机酸组成含量特征有显著影响。在养分胁迫下, 甘蓝、羽扇豆、苜蓿、水稻、玉米等植物低分子量有机酸分泌量差异较大^[47]; 不同基因型的大麦根系苹果酸、马来酸、富马酸和顺乌头酸分泌量不同^[48], 喜钙植物根系柠檬酸、草酸的分泌量高于厌钙植物^[49]。植物的不同生长发育期低分子量有机酸分泌也不同,

一般来说, 成年期的植物低分子量有机酸分泌量较大, 幼苗期和衰老期较小^[50]。

1.3.5 微生物活动 微生物代谢活动可同时产生和分解利用低分子量有机酸, 使得土壤低分子量有机酸维持在一定的浓度范围之内。一方面, 微生物可以通过分解土壤有机物产生低分子量有机酸, 同时土壤中的细菌、真菌如丙酸菌、霉菌和黑曲霉等也能产生苹果酸、乙酸和柠檬酸等, 这和菌株种类有关^[51-52]。另一方面, 土壤低分子量有机酸被微生物群落通过脱羧作用和氧化作用后迅速利用, 以维持它们代谢活动所需的碳源和能源, 平均滞留时间较短; 另外, 由于低分子量有机酸易溶于水, 随着水土流失和大气降水的影响, 也加剧低分子量有机酸的溶解流失^[53-55]。

1.3.6 有机残体的分解 土壤表层存在的动植物、微生物等有机残体等是土壤低分子量有机酸的重要来源之一。Shen 等^[56]研究表明在土壤中添加 5% 的植物残留物, 经过 90 天培养后, 土壤低分子量有机酸增加 2.3 倍。Miao 等^[57]表明重复施用牛粪 7 年后, 玉米地和大豆地根际土壤低分子量有机酸总量增加了 9~70 倍, 其中草酸和苹果酸的含量最高。曹莹菲^[58]研究表明在土壤中添加作物秸秆腐殖化后会增加草酸含量, 土壤中草酸的含量在还田过程中先升高后下降, 最大值为 0.04 g kg⁻¹。

1.3.7 其他因素 除了上述的因素外, 还有其它众多因素如土壤类型、土壤温湿度、微生物活性、土壤氧气及二氧化碳浓度、土壤酸碱度和紫外线照射等条件的影响^[12], 如缺氧状况下玉米根系分泌的乳酸含量要远远超过其它种类的有机酸^[59]。土壤有机质组成含量不同、腐殖化程度不同也会影响土壤低分子量有机酸含量, 研究表明酒石酸和乙酸是秸秆腐解过程中产生的主要有机酸, 在不同的腐殖化阶段有机酸组成含量也不同, 腐解 30 d 时大豆秸秆草酸含量达到最大值, 腐解 60 d 时玉米秸秆草酸含量达到最大值^[60]。

2 低分子量有机酸对土壤磷和重金属活化作用及机制

2.1 低分子量有机酸对土壤磷活化作用及机制

低分子量有机酸的浓度、种类、络合配位能力等因素对难溶磷酸矿物盐中的磷素释放有显著影响。总体而言, 低分子量有机酸的浓度越高、羧基基团

数目越多、络合常数越大,其溶解释放无机磷的能力越强^[61-63]。研究表明,当低分子量有机酸的浓度低于 20 mmol L^{-1} 时,能促进土壤磷的释放,而有机酸浓度越高可能会对土壤磷的释放起抑制作用^[64-65]。低分子量有机酸活化磷酸二钙、磷酸八钙、磷酸铁和磷酸铝的能力依次为柠檬酸 > 草酸 > 苹果酸 > 酒石酸 > 乙酸;活化氟磷灰石的能力依次为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸 > 酒石酸 > 乙酸^[66]。在非石灰性土壤上,草酸相较于柠檬酸和甲酸可以更高效的活化土壤磷。在石灰性潮土中,有效磷的含量较低,大部分以 Ca-P 的难溶性磷化合物存在。通过施加低分子量有机酸可有效降低土壤中 Fe-P、Al-P 和 Ca-P 等难溶性磷,增加磷的生物有效性。总体而言,有机酸可促进土壤中植物难以利用的无机磷形态向有效性较高的形态转化,一般而言表现为三元羧酸 > 二元羧酸 > 一元羧酸。这不仅与低分子量有机酸的水解作用和螯合作用机制相关,而且低分子量有机酸能参与土壤中磷酸根竞争吸附位点,降低土壤磷的吸附,增大吸附态磷的解吸过程,从而提高磷的生物有效性^[67]。

低分子量有机酸活化土壤磷的机制较为复杂,总体来说主要有以下几种观点较为普遍^[68-72]: ①低分子量有机酸与磷酸根争夺配合位点,减弱磷酸根的吸附能力。有机酸的类型和特性不同导致有机阴离子抑制磷酸根吸附的能力强弱差异,如柠檬酸、草酸、酒石酸等通过争夺吸附位点明显减弱针铁矿和红壤等对磷酸根的吸附能力。②改变吸附剂表面电荷,低分子量有机酸与 Fe、Al 氧化物及水化物进行螯合反应生成稳定螯合物,达到改变表面电荷量的目的。针铁矿在吸附柠檬酸后,针铁矿表面电荷密度显著减小,当 pH 为 6、柠檬酸浓度为 0.37 mmol L^{-1} 时,针铁矿表面的电荷密度由 600 nmol cm^{-2} 减少至 100 nmol cm^{-2} 。③酸化作用。植物根系大量分泌低分子量有机酸,使得土壤 pH 值显著降低,加快难溶性含磷化合物溶解,增加磷素的有效性。在缺磷的石灰性土壤上,白羽扇豆会分泌过量的柠檬酸,造成根际土壤酸化,增加根际土壤中磷的有效性。④削弱土壤磷吸附位点。低分子量有机酸促进石灰性土壤中 CaCO_3 的溶解;可加速红壤中 Fe、Al 的释放,消除很多非晶态的 Fe、Al 氧化物及水化氧化物,进一步显著增加土壤有效磷的释放。⑤有机酸或有机酸盐与 Fe、Al 和 Ca 等能够进行螯合反应,使得磷化合物进一步溶解,达到活化土壤中磷的目的。

柠檬酸和草酸由于其体积小和羧基构型,是最有效活化难溶性磷的低分子量有机酸。

因此,我们可以看出有机酸对土壤磷释放受有机酸本身特性、土壤磷形态以及环境因素等综合影响。我国农田土壤磷缺乏状况相对较为严重,每年需要添加大量的磷肥以保障农产品生产的需要,由于作物吸收率较低,容易造成磷素流失进而产生局部面源性污染。结合我国农田土壤磷现状,从保障农业生产的绿色、可持续发展和生态环境保护的角度看,利用低分子量有机酸活化土壤磷的研究显得尤为重要,其关键之处通过低分子量有机酸种类和浓度的选择,为大范围、大面积推广应用有机酸调控土壤磷提供技术支撑,这亟待进一步的研究确定。同时植物生长发育期内根系分泌有机酸组成含量特征对磷素释放的影响,大部分实验是通过外界模拟实验进行的,而通过原位提取根系分泌有机酸对磷素释放的研究却少有报道。若能提升植物生长发育期内根系分泌有机酸组成含量,通过植物自身作用提高磷素的利用,是一种最佳选择。通过这些方面的系统研究,可以为未来低分子量有机酸来改善土壤中磷素养分提供技术支撑,同时为磷素流失的环境风险控制 and 磷的面源性污染治理提供理论依据。

2.2 低分子量有机酸对重金属活化的影响及机制

低分子量有机酸对土壤中重金属释放与累积的影响与低分子量有机酸的物质特性、化学结构、形成的金属-有机酸的稳定常数以及重金属自身的性质等因素相关,低分子量有机酸能够促进土壤重金属的迁移转化、促进超积累植物吸收重金属、有效络合/螯合土壤重金属和帮助植物抵抗重金属胁迫^[73-75]。

研究表明,草酸/盐与柠檬酸/盐都能够加快腐殖层和淀积层土壤中 Pb、Cd 的活化效率,当浓度为 5.0 mmol L^{-1} 时,对 Pb、Cd 的活化效果最为显著,草酸/盐和柠檬酸/盐都对 Pb 的释放效应强于 Cd;低分子有机酸盐对 Cd、Pb 的活化作用高于同浓度的对应有机酸,即草酸盐强于草酸、柠檬酸盐强于柠檬酸^[76]。低浓度低分子量有机酸 ($\leq 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) 限制酸性紫色土 Cd 解吸,高浓度低分子量有机酸增加 Cd 释放,其中柠檬酸和乙酸在较高浓度 ($> 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) 时能显著促进 Cd 的解吸,其次是苹果酸,最小的是酒石酸^[77]。低分子量有机酸盐类的浓度和含量特征显著影响铁细菌培养过程中铁矿物形成,低浓度低分子量有机酸盐对细菌氧化 Fe^{2+} 的影响不明显,高浓度低

分子量有机酸盐对细菌氧化 Fe^{2+} 有抑制作用, 其中苹果酸钠的抑制作用最大, 柠檬酸钠次之, 草酸钠最小^[78]。

低分子量有机酸能显著降低土壤 pH, 从而对重金属的释放产生影响。不同的低分子量有机酸对 Ni 的释放能力差异较大, 在低浓度时草酸和酒石酸对 Ni 的活化能力较弱, 柠檬酸对 Ni 的活化能力较强^[79]。在低浓度 Cd 胁迫下 ($< 100 \text{ mg kg}^{-1}$), 蓖麻地下根部的苹果酸以及地上叶片的草酸、苹果酸、柠檬酸与蓖麻根、茎和叶的 Cd 含量呈正相关, 其体内有机酸含量促进了蓖麻对 Cd 的吸收、运输和积累; 在高浓度 Cd 胁迫下 ($\geq 100 \text{ mg kg}^{-1}$), 蓖麻根部及叶片的 3 种有机酸与蓖麻根、茎和叶的 Cd 含量呈负相关, Cd 抑制了有机酸的合成^[80]。低分子量有机酸对 As 的影响与其它重金属元素不同, 它会抑制 As 的吸附和释放, 并且这种抑制作用随着低分子量有机酸的羧基数量增加、碳链长度的减少会更加显著, 其中以柠檬酸对 As 吸附的抑制作用最显著^[81]。

低分子量有机酸可作为重金属活化和释放的淋洗液, 促进土壤中难溶态重金属向可溶态重金属的释放, 提高土壤重金属的生物有效性, 促进植物地上部分对重金属的吸收, 从而降低土壤重金属的含量, 通过这种植物提取的过程可有效的降低土壤重金属含量, 从而达到重金属污染土壤的植物修复过程^[82-83]。外源有机酸的添加能显著释放秋华柳根系土壤有效性 Cd 含量, 从而促进秋华柳根茎叶的吸收, 增强植物提取土壤 Cd 的能力, 添加草酸对土壤有效性 Cd 含量没有显著影响, 添加低浓度酒石酸更有利于增加土壤中可交换态 Cd 含量和有效性 Cd 含量, 促进秋华柳对土壤中 Cd 的吸收和积累, 增强了秋华柳对 Cd 污染土壤的修复能力^[84]。添加柠檬酸、苹果酸和酒石酸均能提高龙葵各部位对 Cd 的吸收及土壤有效 Cd 从地下向地上部转移的能力, 表现为苹果酸 $>$ 酒石酸 $>$ 柠檬酸, 其中低浓度苹果酸龙葵对 Cd 的吸收富集能力最强, 当苹果酸浓度为 5.0 mmol kg^{-1} 时, 龙葵对 Cd 的富集效应最显著, 对土壤中 Cd 的植物修复效果最好, 而复合有机酸处理对促进土壤可交换态 Cd 释放不显著, 对 Cd 的解吸率介于相应单独有机酸之间, 因此对龙葵富集 Cd 的能力无明显优势^[85-86]。

综上所述, 重金属胁迫程度与土壤有机酸总量在一定范围内呈线性关系, 这说明一定浓度的重金

属能促进根系有机酸的分泌; 同时低分子量有机酸对重金属的释放与有机酸的浓度、种类、土壤条件以及重金属本身的特性有关, 有机酸可作为重金属元素的配体, 参与重金属元素的吸收、运输、积累等过程, 从而促进植物对重金属的超积累。因此, 重金属—土壤低分子量有机酸之间存在双相效应, 探讨其双相效应及其机制需要我们进一步研究确定, 这可为重金属污染土壤调理剂研发提供科学依据, 以为重金属污染土壤修复与治理提供技术支撑。

3 展望

有机酸对土壤磷释放在一定范围内起到促进作用, 可以有效地改善土壤中磷缺乏的状况, 同时有机酸对重金属释放在低浓度情况下作用较为明显。总体而言, 特定浓度的低分子量有机酸能够有效改善土壤中磷缺乏和重金属污染的状况。目前关于利用外源有机酸改善土壤中磷素有效性和减缓重金属污染的研究较多, 从生态环境保护的角度考虑, 这种方法代价较高, 无法进行普遍应用。结合我国土壤磷素和重金属污染现状及未来发展趋势, 应加强以下三个方面的研究。

(1) 应关注植物根系分泌有机酸对土壤磷和重金属释放的机制研究。植物自身分泌有机酸对土壤磷和重金属的释放有显著促进作用, 但是仍缺乏其中磷和重金属形态转化方面的研究。因此, 有必要结合更先进的技术手段, 如稳定同位素示踪技术和核磁共振技术等, 进一步探索土壤磷和重金属释放的内在机制; 并结合植物—根系—土壤界面有机酸的流动特征, 筛选根系分泌有机酸组成含量特征高的植物, 为增加土壤磷的生物有效性和减缓重金属污染提供多样化的物种配置。

(2) 因地制宜选择适宜的低分子量有机酸并确定其施用量。我国土壤磷和重金属浓度背景值在不同区域、不同土壤类型中差异较大, 同时低分子量有机酸在土壤中被微生物分解利用作为碳源消耗, 因此, 必须在充分全面了解区域土壤磷和重金属含量基础上, 选择低分子量有机酸适宜种类, 并明确其施用量。

(3) 探索低分子量有机酸和其它物质混合施用提升土壤磷素有效性和降低土壤重金属污染。探索低分子量有机酸混合, 低分子量有机酸同其它物质如生物炭、秸秆、土壤调理剂等协同利用是否能提

升土壤磷素有效性和降低重金属污染, 是否影响其它元素的供给和生物有效性, 为节约磷素、实现农业增产提供理论依据。

参考文献:

- [1] 王永壮, 陈欣, 史奕. 农田土壤中磷素有效性及影响因素[J]. *应用生态学报*, 2013, 24(1): 260 – 268.
- [2] 张乃于, 闫双堆, 李娟, 等. 低分子量有机酸对土壤磷组分影响的Meta分析[J]. *植物营养与肥科学报*, 2019, 25(12): 2076 – 2083.
- [3] 田江, 梁翠月, 陆星, 等. 根系分泌物调控植物适应低磷胁迫的机制[J]. *华南农业大学学报*, 2019, 40(5): 175 – 185.
- [4] 秦樊鑫, 魏朝富, 李红梅. 重金属污染土壤修复技术综述与展望[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(12Q): 199 – 208.
- [5] 韦朝阳, 陈同斌. 重金属超富集植物及植物修复技术研究进展[J]. *生态学报*, 2001, 21(7): 1196 – 1204.
- [6] Zhu J, Li M, Whelan M. Phosphorus activators contribute to legacy phosphorus availability in agricultural soils: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 522 – 537.
- [7] 王永壮, 陈欣, 史奕, 等. 低分子量有机酸对土壤磷活化及其机制研究进展[J]. *生态学杂志*, 2018, 37(7): 2189 – 2198.
- [8] 王兰兰, 宋晓卉, 杨笛, 等. 环境条件对植物有机酸影响研究进展[J]. *沈阳师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 37(3): 236 – 239.
- [9] 赵宽, 周葆华, 马万征, 等. 不同环境胁迫对根系分泌有机酸的影响研究进展[J]. *土壤*, 2016, 48(2): 235 – 240.
- [10] 张锡洲, 李廷轩, 王永东. 植物生长环境与根系分泌物的关系[J]. *土壤通报*, 2007, 38(4): 785 – 789.
- [11] Jones D L. Organic acids in the rhizosphere—a critical review[J]. *Plant and Soil*, 1998, 205(1): 25 – 44.
- [12] 丁永祯, 李志安, 邹碧. 土壤低分子量有机酸及其生态功能[J]. *土壤*, 2005, 37(3): 243 – 250.
- [13] Ryan P R, Delhaize E, Jones D L. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots[J]. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 2001, 52: 527 – 560.
- [14] 赵宽, 吴沿友. 根系分泌的有机酸及其对喀斯特植物、土壤碳汇的影响[J]. *中国岩溶*, 2012, 30(4): 104 – 109.
- [15] Chen Y T, Wang Y, Yeh K C. Role of root exudates in metal acquisition and tolerance[J]. *Current Opinion in Plant Biology*, 2017, 39: 66 – 72.
- [16] 罗永清, 赵学勇, 李美霞. 植物根系分泌物生态效应及其影响因素研究综述[J]. *应用生态学报*, 2012, 23(12): 3496 – 3504.
- [17] Baetz U, Martinoia E. Root exudates: the hidden part of plant defense[J]. *Trends in Plant Science*, 2014, 19(2): 90 – 98.
- [18] Yang X, Chen X, Guo E, et al. Path analysis of phosphorus activation capacity as induced by low-molecular-weight organic acids in a black soil of northeast China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19: 840 – 847.
- [19] Hoffland E, van den Boogaard R, Nelemans J, et al. Biosynthesis and root exudation of citric and malic acid in phosphate-starved rape plants[J]. *New Phytologist*, 1992, 122(4): 675 – 680.
- [20] Almeida D S, Delai L B, Frankland Sawaya A C H F, et al. Exudation of organic acid anions by tropical grasses in response to low phosphorus availability[J]. *Scientific reports*, 2020, 10(1): 16955 – 16955.
- [21] 李德华, 向春雷, 姜益泉, 等. 低磷胁迫下水稻不同品种根系有机酸分泌的差异[J]. *中国农学通报*, 2005, 21(11): 186 – 189.
- [22] 蔡银美, 赵庆霞, 张成富. 低磷下植物根系分泌物对土壤磷转化的影响研究进展[J]. *东北农业大学学报*, 2021, 52(2): 79 – 86.
- [23] 陈凯, 马敬, 曹一平, 等. 磷亏缺下不同植物根系有机酸分泌[J]. *中国农业大学学报*, 1999, 4(3): 58 – 62.
- [24] Bi J G, Hou D P, Zhang X X, et al. A novel water-saving and drought-resistance rice variety promotes phosphorus absorption through root secreting organic acid compounds to stabilize yield under water-saving conditions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 315: 127992.
- [25] Zhao K, Wu Y Y. Rhizosphere calcareous soil P-extraction at the expense of organic carbon from root-exuded organic acids induced by phosphorus deficiency in several plant species[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2014, 60(5): 640 – 650.
- [26] Carvalhais L C, Dennis P G, Fedoseyenko D, et al. Root exudation of sugars, amino acids, and organic acids by maize as affected by nitrogen, phosphorus, potassium, and iron deficiency[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2011, 174(1): 3 – 11.
- [27] Loss S P, Robson A D, Ritchie G S P. Nutrient uptake and organic acid anion metabolism in lupins and peas supplied with nitrate[J]. *Annals of Botany*, 1994, 74: 69 – 74.
- [28] Imas P, Bar-Yosef B, Kafkafi U, et al. Release of carboxylic anions and protons by tomato roots in response to ammonium nitrate ratio and pH in nutrient solution[J]. *Plant and Soil*, 1997, 191(1): 27 – 34.
- [29] Neumann G, Römheld V. The release of root exudates as affected by the plant physiological status[M]. In: Pinton R, Varanini Z, Nannipieri Z (eds.) *The rhizosphere: biochemistry and organic substances at the soil-plant interface*. Marcel Dekker Inc., 2000.
- [30] Krafczyk I, Trolldenier G, Beringer H. Soluble root exudates of maize: influence of potassium supply and rhizosphere microorganisms[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1984, 16(4): 315 – 322.
- [31] Gerke J. Chemische prozesse der Nährstoffmobilisierung in der Rhizosphäre und ihre Bedeutung für den Übergang vom Boden in die Pflanze[M]. Cuvillier Verlag, Göttingen, Germany, 1995.
- [32] Walker T S, Bais H P, Grotewold E, et al. Root exudation and rhizosphere biology[J]. *Plant Physiology*, 2003, 132(1): 44 – 51.
- [33] Ohwaki Y, Sugahara K. Active extrusion of protons and exudation of carboxylic acids in response to iron deficiency by roots of chickpea (*Cicer arietinum* L.)[J]. *Plant and Soil*, 1997, 189(1): 49 – 55.

- [34] 李振侠, 徐继忠, 高 仪, 等. 苹果砧木SH₄₀和八棱海棠缺铁胁迫下根系有机酸分泌的差异[J]. *园艺学报*, 2007, 34(2): 279 – 282.
- [35] 王水良, 王 平, 王趁义. 铝胁迫下马尾松幼苗有机酸分泌和根际pH值的变化[J]. *生态与农村环境学报*, 2010, 26(1): 87 – 91.
- [36] 王小东, 狄 岚, 华小菊. 高铝低磷对油茶生长及其根系分泌有机酸的影响[J]. *福建林业科技*, 2021, 48(1): 12 – 17.
- [37] 刘 娣, 刘爱红, 王金花, 等. 缺锌苹果树有机酸与锌吸收分配的关系[J]. *中国农业科学*, 2010, 43(16): 3381 – 3391.
- [38] 旷远文, 温达志, 钟传文, 等. 根系分泌物及其在植物修复中的作用[J]. *植物生态学报*, 2003, 27(5): 709 – 717.
- [39] 张 利, 何新华, 陈 虎, 等. 铅胁迫下杨梅根系分泌有机酸的研究[J]. *浙江林学院学报*, 2009, 26(5): 663 – 666.
- [40] 范洪黎, 王 旭, 周 卫. 不同镉积累型苋菜(*Amaranthus mangostanus* L.)根际低分子量有机酸与镉吸收的关系[J]. *中国农业科学*, 2007, 40(12): 2727 – 2733.
- [41] 樊利华, 周星梅, 吴淑兰, 等. 干旱胁迫对植物根际环境影响的研究进展[J]. *应用与环境生物学报*, 2019, 25(5): 1244 – 1251.
- [42] Song F, Han X, Zhu X. Response to water stress of soil enzymes and root exudates from drought and non-drought tolerant corn hybrids at different growth stages[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 2012, 92(3): 501 – 507.
- [43] Henry A, Doucette W, Norton J, et al. Changes in crested wheatgrass root exudation caused by flood, drought, and nutrient stress[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, 36(3): 904 – 912.
- [44] 董艺博. 干旱胁迫对构树幼苗根际环境及根系有机酸组成影响研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2020.
- [45] 尹德良. 三峡库区消落带低分子量有机酸的分布特征及其对汞甲基化的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2018.
- [46] Zhao K, Wan X, Zhou B H, et al. Temporal and spatial distribution characteristics of rhizosphere organic acids underwater level fluctuations in three types of lakes in China[J]. *Applied Ecology and Environmental Research*, 2020, 18(5): 7201 – 7214.
- [47] Hoffland E, Wei C, Wissuwa M. Organic anion exudation by lowland rice (*Oryza sativa* L.) at zinc and phosphorus deficiency[J]. *Plant and Soil*, 2006, 283(1-2): 155 – 162.
- [48] Rasouli-Sadaghiani MH, Sadeghzadeh B, Sepehr E, et al. Root exudation and zinc uptake by barley genotypes differing in Zn efficiency[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2011, 34(8): 1120 – 1132.
- [49] Tyler G, Ström L. Differing organic acid exudation pattern explains calcifuge and acidifuge behavior of plants[J]. *Annals of Botany*, 1995, 75: 75 – 78.
- [50] Narula N, Kothe E, Behl R K. Role of root exudates in plant-microbe interactions[J]. *Journal of Applied Botany and Food Quality*, 2012, 82(2): 122 – 130.
- [51] 宋金凤. 凋落物中的有机酸及其对森林土壤的磷释放效应[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2003.
- [52] 陈小燕. 土壤中有有机残体腐解过程的有机酸动态变化研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2008.
- [53] van Hees P A W, Jones D L, Finlay R, et al. The carbon we do not see-the impact of low molecular weight compounds on carbon dynamics and respiration in forest soils: a review[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, 37(1): 1 – 13.
- [54] Cunningham J E, Kuyack C. Production of citric and oxalic acids and solubilization of calcium phosphate by *Penicillium bilaii*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, 58(5): 1451 – 1458.
- [55] 宋金凤, 崔晓阳. 森林土壤中低分子有机酸研究进展[J]. *林业科学*, 2008, 44(6): 118 – 124.
- [56] Shen A L, Li X Y, Kanamori T, et al. Low-molecular-weight aliphatic acids in soils incubated with plant residues under different moisture conditions[J]. *Pedosphere*, 1997, 7: 79 – 86.
- [57] Miao S J, Shi H, Wang G H, et al. Seven years of repeated cattle manure addition to eroded Chinese Mollisols increase low-molecular-weight organic acids in soil solution[J]. *Plant and Soil*, 2013, 369: 577 – 584.
- [58] 曹莹菲. 腐解过程中还田秸秆和土壤有机酸、质能及结构变化特征[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016.
- [59] Ricard B, Couee I, Raymond P, et al. Plant-metabolism under hypoxia and anoxia[J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 1994, 32(1): 1 – 10.
- [60] Cao Y F, Zhang H, Liu K, et al. Organic acids variation in plant residues and soils among agricultural treatments[J]. *Agronomy Journal*, 2015, 107(6): 2171 – 2180.
- [61] Hou E, Tang S, Chen C, et al. Solubility of phosphorus in subtropical forest soils as influenced by low-molecular organic acids and key soil properties[J]. *Geoderma*, 2018, 313: 172 – 180.
- [62] 陈立新, 梁薇薇, 段文标, 等. 3种低分子量有机酸对温带典型林型土壤无机磷组分的影响[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2018, 42(4): 75 – 82.
- [63] Huang Y, Zhao L, Keller A A. Interactions, transformations, and bioavailability of nano-copper exposed to root exudates[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(17): 9774 – 9783.
- [64] Jones D L, Dennis P G, Owen A G, et al. Organic acid behaviour in soils-misconceptions and knowledge gaps[J]. *Plant and Soil*, 2003, 248: 31 – 41.
- [65] Dakora F D, Phillips D A. Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments[J]. *Plant and Soil*, 2002, 245: 35 – 47.
- [66] 介晓磊, 李有田, 庞荣丽, 等. 低分子量有机酸对石灰性土壤磷素形态转化及有效性的影响[J]. *土壤通报*, 2015, 36(6): 856 – 860.
- [67] 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.
- [68] Keiluweit M, Bougoure J J, Nico P S, et al. Mineral protection of soil carbon counteracted by root exudates[J]. *Nature Climate Change*, 2015, 5(6): 588 – 595.
- [69] Clarholm M, Skjyllberg U, Rosling A. Organic acid induced release of nutrients from metal-stabilized soil organic matter-the unbutton

- model[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2015, 84: 168 – 176.
- [70] Jones D L, Nguyen C, Finlay R D. Carbon flow in the rhizosphere: carbon trading at the soil-root interface[J]. *Plant and Soil*, 2009, 321: 5 – 33.
- [71] Zahar Haichar F, Santaella C, Heulin T, et al. Root exudates mediated interactions belowground[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, 77: 69 – 80.
- [72] Parker D R, Chaney R L, Norvell W A. In Loeppert R H, Schwab A P, Goldberg S (eds.) *Chemical equilibria models: applications to plant research*[M]. In *chemical equilibria and reaction models*, special publication 42. Soil Science Society of America, Wisconsin, 1995.
- [73] Sokolova T A. Low-molecular-weight organic acids in soils: sources, composition, concentrations, and functions: a review[J]. *Eurasian Soil Science*, 2020, 53(5): 580 – 594.
- [74] 刘 翠, 牟凤利, 王吉秀, 等. 低分子量有机酸对植物吸收和累积重金属的影响综述[J]. *江苏农业科学*, 2021, 49(8): 38 – 43.
- [75] Montiel-Rozas M M, Madejón E, Madejón P. Effect of heavy metals and organic matter on root exudates (low molecular weight organic acids) of herbaceous species: an assessment in sand and soil conditions under different levels of contamination[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 273 – 281.
- [76] 宋金凤, 杨金艳, 崔晓阳. 低分子量有机酸/盐对复合污染土壤中Pb、Zn、As有效性的影响[J]. *水土保持学报*, 2010, 24(4): 108 – 112 + 118.
- [77] 周鑫斌, 黄建国, 赖 凡. pH和有机酸对酸性紫色土吸附-解吸镉的影响[J]. *水土保持学报*, 2007, 21(6): 139 – 142.
- [78] 花 敏, 张 笛, 姜艾伶, 等. 铁细菌培养过程中低分子量有机酸钠盐对含硫酸根铁矿物形成的影响[J]. *岩石矿物学杂志*, 2021, 40(4): 786 – 794.
- [79] 唐 佳, 王 艳, 伏 毅, 等. 低分子量有机酸对土壤中镍的活化作用研究[J]. *安徽农业科学*, 2021, 49(5): 87 – 89.
- [80] 王沛琦, 胡尊红, 胡学礼, 等. 镉胁迫对蓖麻有机酸含量及镉吸收的影响[J]. *山西农业科学*, 2021, 49(7): 822 – 827.
- [81] 王 喆, 赵志西, 刘杨秋凡, 等. 砷在新疆奎屯河沉积物上的吸附及有机酸对吸附的影响[J]. *生态学杂志*, 2021, 40(6): 1766 – 1774.
- [82] 朱艳霞, 魏幼璋, 叶正钱, 等. 有机酸在超积累植物重金属解毒机制中的作用[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2006, 34(7): 121 – 126.
- [83] 傅晓萍, 豆长明, 胡少平, 等. 有机酸在植物对重金属耐性和解毒机制中的作用[J]. *植物生态学报*, 2010, 34(11): 1354 – 1358.
- [84] 綦远才, 周 翠, 何欣芮, 等. 两种外源有机酸对土壤Cd形态及秋华柳Cd积累的影响[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(9): 2220 – 2227.
- [85] 刘桂华, 秦 松, 柴冠群, 等. 低分子量有机酸对贵州黄壤龙葵吸收镉的影响[J]. *南方农业学报*, 2020, 51(11): 2682 – 2689.
- [86] 刘桂华, 敖 明, 柴冠群, 等. 低分子量有机酸对贵州黄壤中镉释放及形态的影响[J]. *土壤通报*, 2018, 49(6): 1473 – 1479.

Research Progress on Effects of Low Molecular Weight Organic Acids on Release of Available Phosphorus and Heavy Metals in Soil

ZHAO Kuan¹, WAN Xin¹, XING De-ke², HU Rui-xin¹, ZHOU Bao-hua¹, YUAN Ke-sheng¹

(1. School of Resource and Environment, Key Laboratory of Aqueous Environment Protection and Pollution Control of Yangtze River in Anhui of Anhui Provincial Education Department, Anqing Normal University, Anqing 246133, China; 2. Key Laboratory of Modern Agricultural Equipment and Technology, Ministry of Education/Institute of Agricultural Engineering, Jiangsu University, Jiangsu 212013, China)

Abstract: Soil phosphorus reduction and heavy metal pollution are caused by excessive application of pesticides and fertilizers, the development and smelting of heavy metal minerals, sewage irrigation could bring a certain risk to the ecological environment, food security and human health. Low molecular weight organic acids in soils are active components of soil organic substances, which play an important role in soil texture, nutrient cycling and heavy metal poisoning. In order to understand the effects of low molecular weight organic acids on soil phosphorus and heavy metals release, the paper summarized the related concepts of low molecular weight organic acids and their sources, concentrations, functions and influencing factors in soil. The effects of types and concentrations of low molecular weight organic acids on the release of soil phosphorus and heavy metals have little known. The mechanism of low molecular weight organic acids on the release of soil phosphorus and heavy metals was discussed systematically. Some suggestions were put forward from three aspects to improve: The selection of low molecular weight organic acids and application amount, the mechanism of root-exuded organic acids on phosphorus and heavy metals release, low molecular weight organic acids cooperating with other substance will increase soil phosphorus availability and reduce heavy metal pollution, which provides a scientific basis and technical support for the improvement of soil phosphorus availability and remediation of heavy metal contaminated soil.

Key words: Low molecular weight organic acids; Available phosphorus; Heavy metal

[责任编辑: 刘轶飞]