

有机酸对土壤磷的活化利用研究进展

魏丹, 杨华薇, 陈延华, 吕春玲, 毕睿忻, 张馨元, 马茂亭

引用本文:

魏丹, 杨华薇, 陈延华, 吕春玲, 毕睿忻, 张馨元, 马茂亭. 有机酸对土壤磷的活化利用研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1391–1399.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1329>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低分子量有机酸对茶园土壤团聚体吸附Cu²⁺的影响

李欣雨, 夏建国, 李琳佳, 宋承远

农业环境科学学报. 2017, 36(2): 272–278 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1119>

有机酸对As(V)在土壤中老化的影响

高雪, 曾希柏, 白玲玉, 尼玛扎西, 苏世鸣, 王亚男, 吴翠霞

农业环境科学学报. 2017, 36(8): 1526–1536 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0189>

不同有机酸对土壤杆菌在菜心根际定殖的影响

吕耀, 王立立, 徐智敏, 李取生, 林欣, 周婷, 叶汉杰, 高琼

农业环境科学学报. 2018, 37(9): 1918–1924 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0198>

有机酸对猪粪中重金属的浸提

杜丽琼, 刘东方, 黄文力, 魏孝承, 杨丹

农业环境科学学报. 2017, 36(10): 2121–2128 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0545>

低分子有机酸去除猪粪中铜锌的效率研究

舒美惠, 张世熔, 王贵胤, 钟钦梅, 徐小逊, 李婷

农业环境科学学报. 2017, 36(11): 2349–2355 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0607>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

魏丹, 杨华薇, 陈延华, 等. 有机酸对土壤磷的活化利用研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1391–1399.

WEI D, YANG H W, CHEN Y H, et al. Research on the activation and regulation of soil phosphorus by organic acids[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(7): 1391–1399.



开放科学 OSID

有机酸对土壤磷的活化利用研究进展

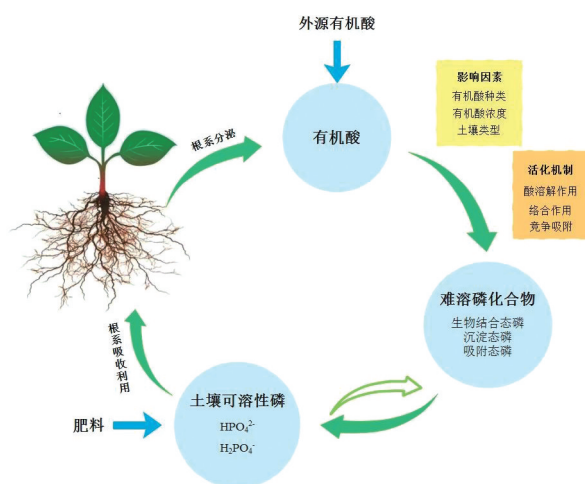
魏丹^{1,2}, 杨华薇¹, 陈延华^{2*}, 吕春玲³, 毕睿忻¹, 张馨元¹, 马茂亭²

(1. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030; 2. 北京市农林科学院植物营养与资源环境研究所, 北京 100097; 3. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要:近年来,随着磷肥的大量投入,我国农田土壤中的磷大量累积且呈增长趋势,进而加剧了水体污染和磷矿耗竭的风险,因此,合理利用土壤中的累积磷对农业生产可持续发展和生态环境保护至关重要。本文运用VOSviewer关键词共现分析、数据统计分析等方法,对土壤磷活化文献进行了分析,包括有机酸的种类、有机酸活化磷素的研究概况、有机酸活化磷素的效果、影响因素及活化机制。结果表明:有机酸活化磷的研究在国际上依然是热点;有机酸可以通过促进高稳性磷向活性磷转化,显著提高土壤有效磷含量,提高幅度达到10~1 000倍;有机酸的活化效果受其种类、浓度以及土壤类型的影响,其中柠檬酸和草酸在众多有机酸中的活化效果最为显著,且磷素活化量随有机酸浓度的升高而增加;在石灰性和中性土壤上草酸的活化效果最强,在酸性土壤上柠檬酸的活化效果最强;活化机制主要包括酸溶解作用、络合作用和竞争吸附,三者协同作用促进磷素活化。在此基础上,对有机酸活化土壤磷素进行了总结及展望,以期为我国土壤磷资源的高效利用及水环境保护提供理论依据和实践方法。

关键词:有机酸;土壤磷;磷素活化;磷形态;无机磷;活化机制

中图分类号:S153 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)07-1391-09 doi:10.11654/jaes.2021-1329



Research on the activation and regulation of soil phosphorus by organic acids

WEI Dan^{1,2}, YANG Huawei¹, CHEN Yanhua^{2*}, LÜ Chunling³, BI Ruixin¹, ZHANG Xinyuan¹, MA Maoting²

(1. College of Resources and Environment, Northeast Agriculture University, Harbin 150030, China; 2. Institute of Plant Nutrition and Resources and Environment, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China; 3. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: In recent years, soil available phosphorus content of farmland soil in China has increased, aggravating the risk of water pollution and phosphate rock depletion. Therefore, rational utilization of accumulated phosphorus in soil is very important for sustainable

收稿日期: 2021-11-17 录用日期: 2022-03-15

作者简介: 魏丹(1965—),女,黑龙江嫩江人,研究员,从事土壤肥力研究。E-mail: wd2087@163.com
杨华薇与魏丹同等贡献。

*通信作者: 陈延华 E-mail: yhchen55@126.com

基金项目: 北京市农林科学院改革与发展项目(YZS201905);北京市农林科学院创新能力建设专项(KJCX20210430);北京市农林科学院青年科研基金项目(QNJJ201809);北京市乡村振兴科技项目:北京地区田块尺度土壤健康指标体系建立与验证

Project supported: Reform and Development of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (YZS201905); The Special Project for Innovation Capacity Building of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (KJCX20210430); The Youth Research Fund of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences (QNJJ201809); Beijing Rural Revitalization Science and Technology Project: Establishment and Verification of Field Scale Soil Health Index System in Beijing

development of agricultural production and ecological environment protection. In this paper, VOSviewer keyword co-occurrence analysis and statistical analysis were used to analyze the literature on soil phosphorus activation, including the types of organic acids, research overview of organic acid-activated phosphorus, including results, influencing factors, and activation mechanisms of organic acid-activated phosphorus. The analysis found that research on organic acid-activated phosphorus was still a hot topic in the world. Organic acid can remarkably improve available phosphorus content of the soil by promoting the conversion of high-stability phosphorus to active phosphorus by 10~1 000 times. The activation effect of organic acid is affected by its type, concentration, and soil type. Citric acid and oxalic acid had the most significant activation effects among the organic acids analyzed, and activated phosphorus content increased with increasing organic acid concentration. Oxalic acid had the strongest activation effect in calcareous and neutral soils, while citric acid had the strongest activation effect in acidic soil. The activation mechanisms mainly included acid dissolution, complexation, and competitive adsorption, and the synergistic effect of these three mechanisms promoted the activation of phosphorus. Based on these results, the paper summarized the study of activation of soil phosphorus by organic acid, which will help provide important theoretical basis and practical methods for efficient utilization of soil phosphorus resources and water environment protection.

Keywords: organic acid; soil phosphorus; phosphorus activation; phosphorus form; inorganic phosphorus; activation mechanism

磷是作物生长必需的营养物质之一, 在一些生理和生化过程中不可或缺^[1]。近年来随着农业生产中磷肥的大量投入, 我国土壤有效磷含量显著升高^[2], 而且以年均 11% 的增长速率在土壤中累积^[3], 这不仅增加了水体富营养化的风险^[4-5], 而且也加剧了磷矿危机^[6]。因此, 如何有效利用土壤累积磷成为磷研究的热点^[7-8], 其中, 土壤累积磷的活化与利用是一个重要方面^[9-11]。

本研究以“磷素活化”“磷有效性”为关键词在中国知识资源总库(CNKI)进行初步检索,选取数据库中学位论文及学术期刊,时间范围为2000—2021年,共检索出中文文献124篇。阅读检索出的文献,提取

文献标题、作者、来源期刊、发表年份及关键词等信息,将相同意义关键词进行合并,利用 VOSviewer 1.6.16 对检索出的文献进行关键词共现分析,筛选出现频次 ≥ 3 次的关键词,构建其可视化网络(图 1)。节点代表关键词,节点越大说明频次越高;节点连线代表共现频次,连线越粗说明关系越密切;颜色代表聚类,颜色相同的节点属同一聚类。由图 1 可知,有机酸与磷活化的研究密切相关,其研究呈以下特点:(1)在众多植物适应性机制中,低分子量有机酸的分泌被认为是一种有效的磷活化机制,且在关于有机酸活化磷的研究中,低分子量有机酸的研究占比较大,与磷活化系数、磷肥利用率等指标的相关性强^[12];(2)有机

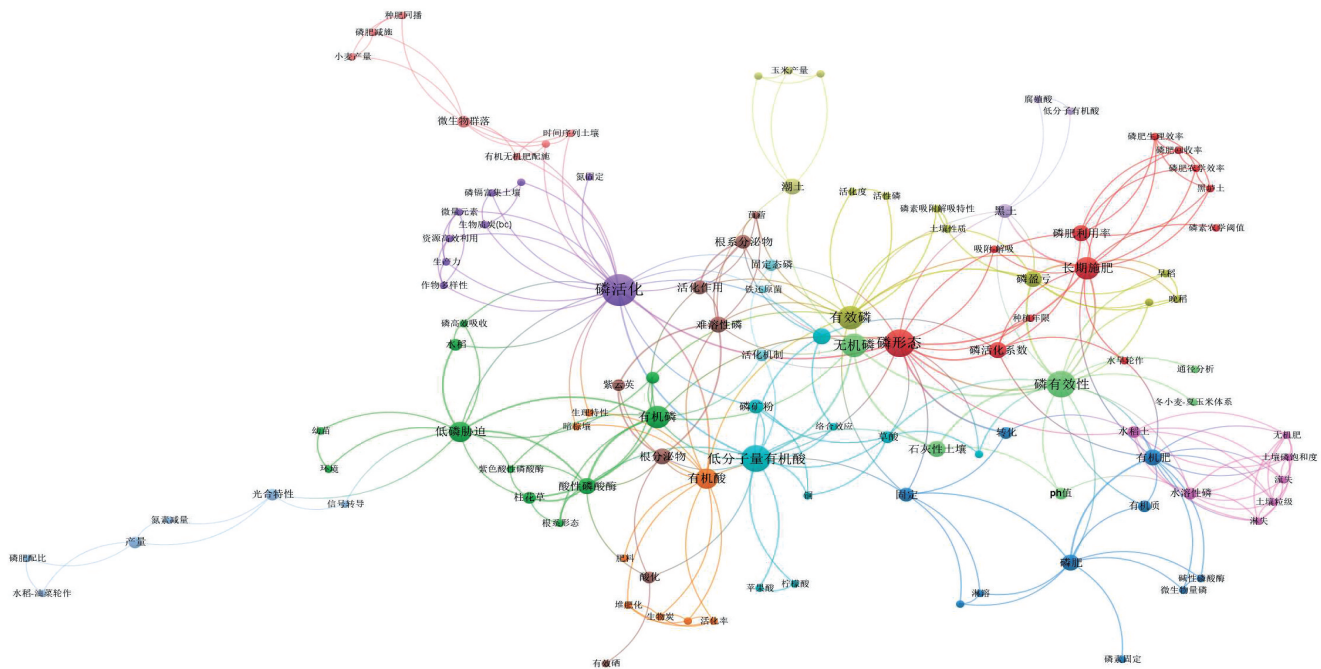


图1 磷活化研究的热点与核心方向

Figure 1 Hotspots and core directions of phosphorus activation research

酸活化磷素的影响因素涉及广泛,如施肥(有机肥、长期施肥)和土壤类型(黑土、潮土、红壤)等,有较多研究探究不同影响因素对其活化效果的响应,并取得了一定进展^[13-14]; (3)对有机酸活化效果的研究常结合磷素形态,如对比试验前后各形态磷素含量变化、分析其变化趋势等。但对于不同种类有机酸对各种磷素形态的影响机制还需要进一步探究,尤其是有机磷的活化机制。同时,对土壤磷素固定与释放的影响也少见报道。因此本文主要从有机酸的种类、磷活化影响因素及活化机制等方面对有机酸活化磷的研究进行归纳和分析,梳理并总结其研究现状及热点,以期为提高我国农田土壤累积磷的利用提供思路和参考。

1 有机酸的种类

有机酸是指具有酸性的有机化合物,最常见的有机酸是羧酸($R-COOH$),其酸性源于羧基($-COOH$)。有机酸在物质循环中有着不可替代的作用,尤其是对于土壤生物活性、土壤的营养转化以及土壤的矿物形成^[15-16]。自然界中,大多数植物在低磷胁迫条件下会分泌有机酸来满足自身对磷的需求,但作用效果有限,因此,为了充分活化利用土壤磷,常采用向土壤中施加有机酸的方式^[17]。外源施加有机酸的种类如表1所示。

对检索出的近20年间与“磷素活化”“磷有效性”相关文献再次进行人工筛选,其中与“有机酸活化磷素”显著相关的文献有34篇,对检索出的文献标题、发表年份、有机酸种类、有机酸浓度、研究方法等关键信息进行提取并制图。常施加的外源有机酸种类如图2所示,低分子量有机酸中柠檬酸、草酸、苹果酸和酒石酸的占比较高,分别占30.4%、27.2%、17.4%和9.8%,原因是柠檬酸、草酸、苹果酸和酒石酸结构简单、性质明确、研究深入,其中草酸和柠檬酸的活化效果更为突出^[18];乙酸、甲酸和高分子量有机酸中的腐

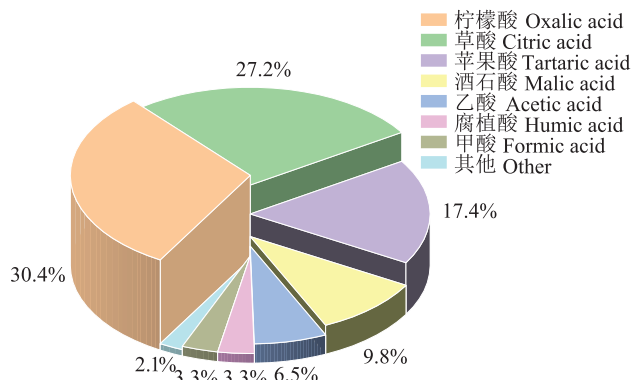


图2 外源有机酸的种类及占比

Figure 2 Types and proportions of exogenous organic acids

植酸分别占6.5%、3.3%和3.3%;除上述有机酸外,对其他有机酸的研究少有涉及,仅占2.1%。

2 有机酸活化磷素的研究概况

有机酸是一种重要的磷活化物质,在20世纪80年代国内外便开展了相关研究。检索CNKI 1980—2020年关于有机酸研究的学位论文及学术期刊,提取发表年份、来源期刊等信息,并进行制图,结果见图3。由图可知,中、英文文献量总体呈上升的趋势,其中中文文献量从2000年开始快速增长,最高增长率为41%,并在2014年达到顶峰,为587篇,2014年之后有小幅下降。英文文献量在2006年之前显著高于中文文献;在2006—2015年,二者基本持平;2015年之后与中文文献数量的变化趋势不同,呈现大幅增长的趋势,2020年达到了1704篇。由此可见,有机酸的研究在国际上依然是一个热点。

有机酸活化土壤磷素的研究方法主要包括室内模拟法、化学浸提法和盆栽试验法,占比分别为46.7%、40.0%和10.0%,其他研究方法仅占3.3%(图4)。

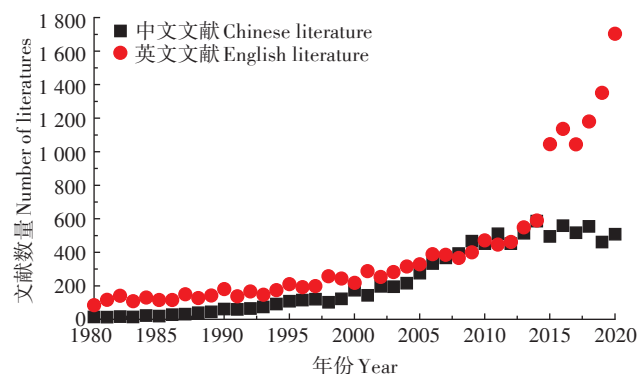


图3 有机酸相关文献数量

Figure 3 Number of literatures related to organic acid

表1 外源施加有机酸的种类

Table 1 Types of organic acids applied externally

分类 Classification		有机酸 Organic acid
低分子量有机酸	一元酸	邻苯二甲酸、水杨酸、肉桂酸、抗坏血酸、棕榈酸、酒石酸、月桂酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等
	二元酸	草酸、苹果酸、乳酸、琥珀酸等
	三元酸	草酰乙酸、柠檬酸等
	特殊有机酸	氨基酸、吡啶乙酸等
高分子量有机酸		氨基酸、吡啶乙酸、糖酸、腐植酸、富里酸

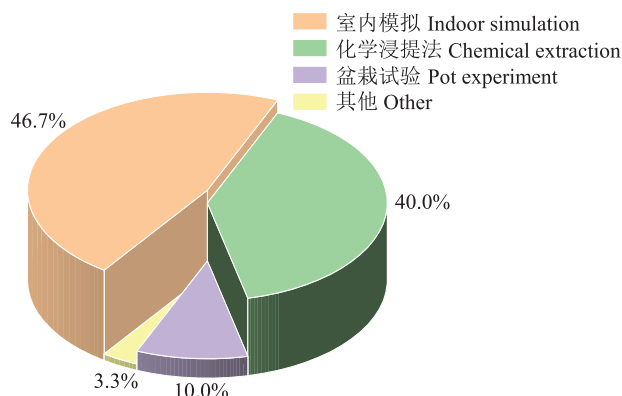


图4 有机酸活化土壤磷素的研究方法

Figure 4 Research methods of organic acid activation of soil phosphorus

尽管有机酸活化土壤磷素的研究较为深入,但研究方法依然有局限,主要集中在室内模拟,而田间应用的实例较少。

3 有机酸活化磷素的效果及影响因素

土壤累积磷的利用率低影响了作物的生长发育,有机酸作为一种活化物质,可以促进土壤中难溶性磷及某些金属元素溶解,显著提高土壤磷的有效性,从而提高作物品质及产量^[17]。大量研究表明,有机酸对土壤中磷素活化的效果显著,向土壤中添加外源低分子量有机酸的模拟研究表明,有机酸可以活化土壤中难以利用的磷,使有效磷含量提高10~1 000倍^[19~22]。活化效果受有机酸的种类、浓度、土壤类型等因素的影响^[19, 22~23]。

3.1 有机酸种类对土壤磷素活化效果的影响

目前关于有机酸的研究主要集中在柠檬酸、草酸、酒石酸、苹果酸、乙酸等类型(图2),不同种类的有机酸活化土壤磷素的能力不同,多数研究认为作用效果呈现为柠檬酸>草酸>酒石酸>苹果酸^[22~25];关于柠檬酸和草酸的效果也有相反的结论,有研究发现在石灰性和中性土壤上的作用效果呈现为草酸>柠檬酸^[26~28]。关于有机酸对土壤磷素活化程度的研究中,王阳^[15]在低分子量有机酸对石灰性土壤中磷的活化效果的研究中发现,在25 mmol·L⁻¹施加量下,草酸、柠檬酸和乳酸活化土壤有效磷的增幅分别为328%、303%和137%,由此可见,草酸、柠檬酸的活化效果显著高于乳酸。章爱群等^[29]指出在柠檬酸的作用下,施入磷酸钙、磷酸铁、磷酸铝和植酸钙的土壤有效磷含量分别增加33.95、19.35、20.81 mg·kg⁻¹和39.06 mg·kg⁻¹,草酸的作用仅次于柠檬酸,有效磷含量分别增加

16.79、34.92、11.56 mg·kg⁻¹和22.51 mg·kg⁻¹,苹果酸的作用能力最弱。

上述研究表明,有机酸可以显著提高土壤中有效磷的含量,其中以草酸和柠檬酸的作用效果最为显著。有机酸种类对土壤磷素活化的影响主要由自身可脱去的H⁺的数量所决定,因此常表现为柠檬酸等三羧酸的活化能力较强,草酸等二羧酸次之,单羧酸的活化能力最弱。

3.2 有机酸浓度对土壤磷素活化效果的影响

大量研究表明,随着有机酸浓度的升高,土壤磷素活化量增加(表2)^[24, 30~32]。有机酸浓度大于5 mmol·L⁻¹时,其对土壤磷素的活化效果提升显著,当浓度升高至10 mmol·L⁻¹时,活化效果提高2~4倍^[15]。龚松贵等^[33]研究发现,在红壤上,高浓度的草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸释放的无机磷分别为136.9、90.5、71.6 mg·kg⁻¹和55.3 mg·kg⁻¹,分别为中浓度时的1.68、1.14、1.29倍和1.43倍,低浓度时的6.46、2.78、3.83倍和5.17倍。孔涛等^[34]的研究表明,低浓度处理下,有机酸对磷的活化量平均比CK提高了1.5倍,中、高浓度下,比CK提高了12.9、23.7倍。以往有关有机酸浓度的研究中,0.5~5 mmol·L⁻¹的中浓度占比最高,为44.7%,小于0.5 mmol·L⁻¹的低浓度次之,占39.5%,大于5 mmol·L⁻¹的高浓度仅占15.8%(图5)。综上所述,现阶段研究发现随有机酸浓度升高磷素活化效果呈递增效应,但机理研究多集中在低浓度有机酸,而高浓度有机酸的作用机理尚不明确,从而影响对有机酸活化磷素效果的客观全面评价。因此,在今后应补充对高浓度有机酸磷素活化效果的研究,同时结合植物根系及土壤环境等实际生产状况,探究有机酸活化土壤磷素的最适浓度。

不同浓度的有机酸主要通过影响土壤磷的形态来影响活化效果,土壤各形态无机磷的活化量均随有

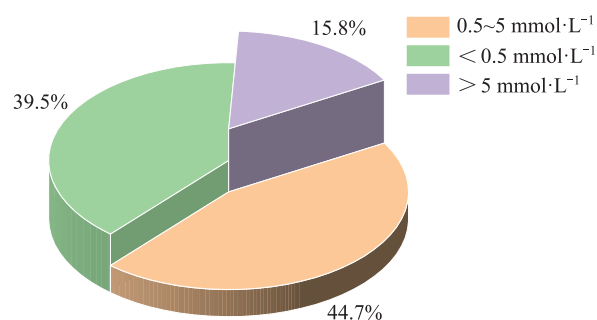


图5 外源有机酸的浓度及占比

Figure 5 Concentration and proportion of exogenous organic acids

表2 有机酸浓度对土壤无机磷活化量的影响

Table 2 The influence of organic acid concentration on the activation of soil inorganic phosphorus

浓度 Concentration	土壤类型 Soil type	土壤磷形态 Soil phosphorus form	活化效果 Activation effect	参考文献 Reference
低浓度	盐碱土	Ca-P、O-P	无显著差异	[34]
		Fe-P	柠檬酸最强,其他无差异	
		Al-P	草酸最强,其他无差异	
中浓度		Ca-P	柠檬酸>草酸≈甲酸>苯甲酸	
		Fe-P、Al-P、O-P	草酸>柠檬酸>甲酸>苯甲酸	
高浓度		Ca-P、O-P	草酸>柠檬酸>甲酸>苯甲酸	
		Fe-P、Al-P	柠檬酸>草酸>甲酸>苯甲酸	
低浓度	红壤		无显著差异	[24,35]
高浓度		Ca-P、Al-P	草酸>柠檬酸>酒石酸>苹果酸	
		Fe-P	草酸>柠檬酸>苹果酸>酒石酸	
		O-P	草酸>酒石酸>柠檬酸>苹果酸	
低浓度	潮土	Al-P、Ca-P	柠檬酸>草酸>苹果酸>酒石酸>乙酸	[16,27]
		Fe-P	草酸>柠檬酸>酒石酸>苹果酸>乙酸	
高浓度		Al-P	柠檬酸=草酸>苹果酸>酒石酸>乙酸	
		Fe-P	草酸>柠檬酸>酒石酸>苹果酸>乙酸	
低浓度	黑土	Ca-P、Al-P	草酸>柠檬酸	[16,36]
		Fe-P、O-P	柠檬酸>草酸	
中浓度		Ca-P、Fe-P	草酸>柠檬酸	
		Al-P、O-P	柠檬酸>草酸	
高浓度		Ca-P、O-P	柠檬酸>草酸	
		Al-P、Fe-P	草酸>柠檬酸	

机酸浓度的增加而升高^[33]。由表2可见,低浓度有机酸对磷活化作用甚微,主要为草酸、柠檬酸对Fe-P、Al-P的活化。中、高浓度的活化效果明显,同一形态磷被活化的程度受有机酸浓度的影响,草酸、柠檬酸的活化效果最强^[16,27,34]。如盐碱土中,低浓度时,柠檬酸对Fe-P、草酸对Al-P的活化能力最强;中浓度时,草酸对各形态无机磷的活化能力均最强;高浓度时,草酸对Ca-P和O-P的活化能力最强,柠檬酸对Fe-P和Al-P的活化能力最强^[34]。有机酸浓度影响土壤磷素形态的转化,主要是促进难以利用的无机磷形态向有效性高的形态转化,即促进铁/铝酸盐和闭蓄态磷、十钙磷向二钙磷、八钙磷转化,在有机酸的存在下,土壤各无机磷的活化量为O-P<Ca-P<Fe-P<Al-P^[24,33-34]。有机酸对磷的活化是一个动态的过程,刘丽等^[26]运用修正的Hedley方法探究有机酸对土壤各磷组分的活化效应发现,柠檬酸浓度为0.5 mmol·L⁻¹时,H₂O-P和NaHCO₃-P_i的活化量分别达到原土的50.5%和62.6%;浓度为1 mmol·L⁻¹时,H₂O-P、NaOH-P_i和HCl-P的活化量分别达到原土的69.2%、59.2%和28.0%;柠檬酸浓度为0.5 mmol·L⁻¹和1 mmol·L⁻¹时,

各磷组分的活化量均为H₂O-P<NaHCO₃-P_i<HCl-P<NaOH-P_i。

综上所述,有机酸的浓度显著影响其对土壤磷的活化效果。有机酸的活化效果随着浓度的升高而增强,且对不同形态无机磷的影响也不同,但这种差异在低浓度时并不显著。可能是因为在低浓度时,少量有机酸对土壤吸附磷素有促进作用,其促进作用大于有机酸对土壤磷素的活化作用;在中、高浓度下,随着有机酸浓度的升高,土壤对磷素的吸附作用减弱,可能是土壤中有机酸占据的位点增多,土壤吸附磷素的位点减少,吸附量大幅度降低,从而提高了土壤磷素的有效性。

3.3 土壤类型对有机酸活化磷的影响

由表3可见,土壤类型也会影响有机酸对磷的活化效果,不同土壤类型之间有机酸活化能力不同。在褐土、黑土、潮土、黄棕壤、塿土、水稻土等石灰性和中性土壤中,草酸具有最强的活化效果,在红壤等酸性土壤中,柠檬酸的活化效果最强。王晓红^[16]对北方典型土壤施加外源有机酸发现,不同类型土壤总活化量不同,在整个培育过程中总活化量表现为白浆土

(93.1 mg·kg⁻¹)>黑土(91.9 mg·kg⁻¹)>栗钙土(79.7 mg·kg⁻¹)>灰漠土(42.4 mg·kg⁻¹)>棕壤(25.4 mg·kg⁻¹)>棕钙土(22.3 mg·kg⁻¹)。同一有机酸对不同地点相同土壤类型的土壤活化效果也不相同。胡红青等^[24]以鄂南、赣北两种红壤样品为材料,比较了柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、乙酸对红壤磷形态转化的影响,发现在两种红壤中施加有机酸能提高磷素的有效性,但无机磷变化趋势及所占比例并不完全相同,说明有机酸活化效果与土壤自身的性质有关。在石灰性土壤中草酸的活化效果最好,是因为土壤中无机磷主要以磷酸钙盐形式存在,草酸与磷酸钙盐有较强的络合能力;而酸性土壤中无机磷主要以磷酸铁盐、磷酸铝盐的形式存在,柠檬酸与铁离子、铝离子的络合能力较为突出。不同类型的土壤理化性质不同、生物性质不同,有机

酸活化磷素的效果也会受到影响。

4 有机酸对土壤磷素的活化机制

国内外关于有机酸对土壤磷素活化的机制研究结论较为一致,主要包括酸溶解作用、络合作用和吸附作用等^[24,27],活化土壤中难以利用的磷,将其转化为HPO₄²⁻和H₂PO₄⁻。有机酸活化机制如图6所示。

4.1 酸溶解作用

酸溶解作用是指直接促进土壤中一些含磷矿物的溶解,有机酸溶解作用的化学方程^[40]:



王斌^[41]发现,棉田土壤固定态磷的活化与腐植酸施用量呈正相关,施用量越多酸溶解作用越强,促进了难溶化合物的溶解。在各种磷活化作用中,酸溶解作用更为强烈。MANLEY等^[39]提出了在有机酸活化矿物元素时,酸溶解作用强于络合作用的假设。这一假设在杨绍琼等^[11]和龚松贵等^[33]的研究中得到进一步的证明,有机酸活化土壤各种形态无机磷的作用随酸度的增强而增大,证明酸溶解作用大于络合作用。

4.2 络合作用

络合作用是指有机酸和土壤中的铁铝氧化物、水化物之间发生络合反应,改变吸附剂表面的电荷,从而降低土壤对磷酸根的吸附固定,有机酸络合作用化学方程^[40]:

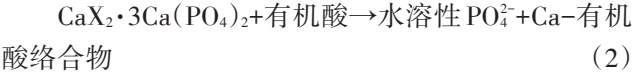


表3 有机酸对不同类型土壤磷活化的效果
Table 3 Phosphorus activation effects of organic acids on different types of soils

土壤类型 Soil type	土壤酸碱性 Soil acidity and alkalinity	活化效果 Activation effect	参考文献 Reference
红壤	酸性	柠檬酸>草酸>酒石酸>苹果酸>琥珀酸>乙酸	[24-25,32-33,35,37]
黑土	石灰性	草酸>柠檬酸>苹果酸	[36,38]
褐土	石灰性	草酸>柠檬酸	[39]
潮土	石灰性	草酸>柠檬酸>酒石酸	[27,37]
黄棕壤	石灰性	草酸>柠檬酸>苹果酸>酒石酸	[31]
塿土	石灰性	草酸>柠檬酸>乳酸	[15]
水稻土	中性	草酸>柠檬酸>苹果酸	[29]

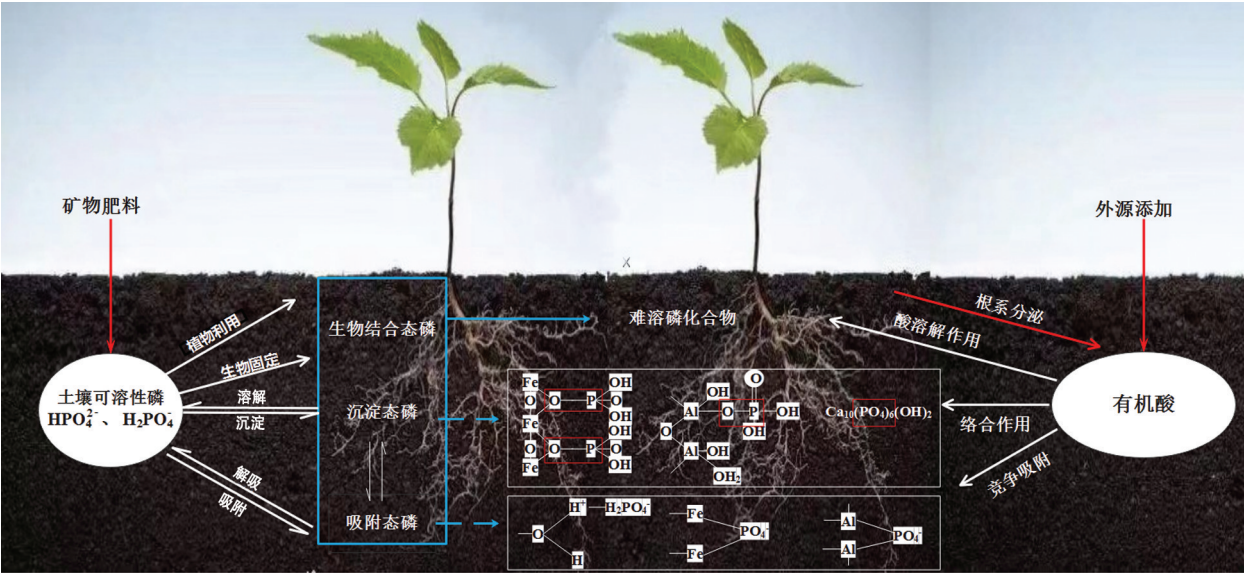


图6 有机酸活化土壤磷机制示意图

Figure 6 Schematic diagram of soil phosphorus activation by organic acids

水溶性 $\text{PO}_4^{3-} + \text{Al}(\text{Fe})$ -有机酸络合物 (3)

胡红青等^[24]研究认为,络合溶解也是土壤磷素转化的途径,并发现不同种类有机酸对土壤无机磷的活化与其对金属离子的络合能力相一致。沈宏等^[42]发现一些低分子量有机酸能与铁、铝、钙等金属离子络合,从而使难溶含磷化合物中的磷释放出来。LIU等^[43]发现有机酸阴离子可以减少铁铝氧化物、氢氧化物与磷的结合,进而提高磷酸根在土壤中的含量。

4.3 竞争吸附

有机酸对土壤磷素的竞争吸附主要是与磷酸根竞争土壤表面吸附位点,降低磷的吸附,其吸附能力随着pH的降低、氧化铁/氢氧化物和无定形铝硅酸盐黏土浓度的增加而增加^[44]。在所有低分子量有机酸中,三元酸阴离子的结合能力最强,其次为二元酸,一元酸最弱^[45]。李有田等^[46]采用磷的吸附与解吸方法,比较了草酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、乙酸对石灰性潮土吸附磷的影响,结果表明随着有机酸浓度增加,土壤对磷吸附效应逐渐降低。有机酸除了可以抑制土壤对磷素的吸附外,对土壤所吸附磷素的解吸也有一定程度的促进作用,进而达到活化土壤磷的效果,该结论在已有研究中也得到了验证^[27, 47-50]。

综上所述,有机酸进入土壤后由于酸溶解作用或阴离子络合作用可以溶解一部分难溶性磷化合物,影响土壤磷素的吸附与解吸,进而影响土壤磷素的有效性^[51-52],因此有机酸活化土壤磷素的机制之间相互关联,很难精确量化其对磷素活化的相对贡献^[25]。

5 结论及展望

目前我国土壤磷累积现象突出,磷素的活化利用是提高磷资源高效利用和防范水体富营养化的重要途径。本文较传统综述更为直观地展现了有机酸活化磷的研究现状及研究热点,通过大量的文献分析发现,有机酸可以提高土壤磷素有效性,促进植物的生长发育。虽然有机酸活化土壤磷素的研究已经取得了很大进展,但仍有一些方面需要加强研究:

(1)对有机酸活化土壤磷素的效果进行综合评价。现阶段有机酸活化磷素的研究方法和研究范围有局限,缺少不同实际生产条件下有机酸活化土壤磷素的应用指导,尤其需要完善对高浓度有机酸磷素活化效果及机理的研究。在提高土壤磷素有效性的同时,对有机酸投入的成本进行分析,并且对土壤中重金属活性的变化进行比较,从而对有机酸实际应用进行全面评估。

(2)开展农林废弃物为有机酸来源的相关研究。有机酸的来源不再局限于单纯的外源添加,而是充分利用可以产生有机酸的农林废弃物,如草炭、风化煤、稻草秆等,研究其活化土壤磷的效果并与单纯施加有机酸进行比较,有助于拓宽不同来源有机酸的研究,形成实用技术。

(3)多学科交叉,从多角度揭示有机酸对土壤磷素的活化效果。如与微生物生理生态结合,进行根际微生物的代谢通路、蛋白及酶分泌、基因表达等方面的研究,从微观层面上进一步探究有机酸对磷素的活化机理。

(4)借助先进的检测方法,深入揭示有机酸活化土壤磷的机制。土壤磷素活化机制与土壤磷素形态的转化密切相关,蒋柏藩-顾益初无机磷分级、Hedley磷分级等传统方法采用不同的化学试剂进行分级浸提,步骤繁琐、费时费力。因此,在后续的研究中应采用液态核磁共振法、XANES技术等先进的手段,有效表征土壤磷形态,从分子层面深入揭示土壤磷素活化的内在机理。

参考文献:

- [1] SIMPSON R J, OBERSON A, CULVENOR R A, et al. Strategies and agronomic interventions to improve the phosphorus-use efficiency of farming systems[J]. *Plant and Soil*, 2011, 349: 89-120.
- [2] MA J, HE P, XU X, et al. Temporal and spatial changes in soil available phosphorus in China (1990-2012) [J]. *Field Crops Research*, 2016, 192: 13-20.
- [3] 鲁如坤. 土壤磷素水平和水体环境保护[J]. 磷肥与复肥, 2003, 18(1): 4-8. LU R K. The phosphorus level of soil and environmental protection of water body[J]. *Phosphorus & Compound Fertilizer*, 2003, 18(1): 4-8.
- [4] CONLEY D J, PAERL H W, HOWARTH R W, et al. Controlling eutrophication: Nitrogen and phosphorus[J]. *Science*, 2009, 323(5917): 1014-1015.
- [5] MCDOWELL R, DODD R, PLETNYAKOV P, et al. The ability to reduce soil legacy phosphorus at a country scale[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2020, 8: 6.
- [6] GILBERT N. The disappearing nutrient[J]. *Nature*, 2009, 7(7265): 716-718.
- [7] ROWE H, WITHERS P A, BAAS P, et al. Integrating legacy soil phosphorus into sustainable nutrient management strategies for future food, bioenergy and water security[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2015, 104(3): 1-20.
- [8] YANG X, KONG Y, GUO E, et al. Organic acid regulation of inorganic phosphorus release from Mollisols with different organic matter contents [J]. *Soil Use and Management*, 2021, 16(1): 59-66.
- [9] ABDALA D B, DA SILVA I R, VERGÜTZ L, et al. Long-term manure application effects on phosphorus speciation, kinetics and distribution

- in highly weathered agricultural soils[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 504–514.
- [10] 展晓莹. 长期不同施肥模式黑土有效磷与磷盈亏响应关系差异的机理[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016: 12–15. ZHAN X Y. Relationship between available phosphorus and phosphorus balance and its mechanism under different long term fertilizations in black soil[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2016: 12–15.
- [11] 杨绍琼, 党廷辉, 戚瑞生, 等. 低分子量有机酸对不同肥力土壤磷素的活化作用[J]. 干旱地区农业研究, 2012, 30(4): 60–64. YANG S Q, DANG T H, QI R S, et al. Activation of organic acids on phosphorus of soil with different fertility[J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2012, 30(4): 60–64.
- [12] CHEN C R, CONDRON L M, XU Z H. Impacts of grassland afforestation with coniferous trees on soil phosphorus dynamics and associated microbial processes: A review[J]. *Forest Ecology and Management*, 2008, 255: 396–409.
- [13] 王伯仁, 徐明岗, 文石林, 等. 长期施肥对红壤旱地磷组分及磷有效性的影响[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2002, 28(4): 293–297. WANG B R, XU M G, WEN S L, et al. The effects of long term fertilization on chemical fractions and availability of inorganic phosphate in red soil upland[J]. *Journal of Hunan Agricultural University(Natural Sciences)*, 2002, 28(4): 293–297.
- [14] 黄绍敏, 宝德俊, 皇甫湘荣, 等. 长期施肥对潮土土壤磷素利用与积累的影响[J]. 中国农业科学, 2006, 39(1): 102–108. HUANG S M, BAO D J, HUANGFU X R, et al. Effect of long-term fertilization on utilization and accumulation of phosphate nutrient in fluvo-aquic soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, 39(1): 102–108.
- [15] 王阳. 低分子量有机酸对石灰性土壤中磷、铁、锌活化效果的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014. WANG Y. The study on the effect of low molecular weight acid activating the phosphorus iron and zinc in the alkaline soil[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2014.
- [16] 王晓红. 北方典型土壤固定态磷活化及磷肥无效化阻控的研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2020. WANG X H. Activating fixed P and controlling P fertilizer invalidation in typical soils of northern China[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2020.
- [17] 朱静, 李敏, 滕泽栋. 外源有机酸对土壤磷有效性影响的研究进展[C]//中国环境科学学会学术年会论文集(第三卷). 北京: 中国环境科学学会, 2016: 8. ZHU J, LI M, TENG Z D. Research progress on the effects of exogenous organic acids on the availability of soil phosphorus[C]//Proceedings of the Annual Conference of the Chinese Society for Environmental Sciences(Volume 3). Beijing: Chinese Society for Environmental Sciences, 2016: 8.
- [18] 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]. 植物营养与肥料学报, 2019, 25(12): 2076–2083. ZHANG N Y, YAN S D, LI J, et al. Meta-analysis on the effects of low molecular weight organic acids on increasing availability of soil phosphorus[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2019, 25(12): 2076–2083.
- [19] 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]. 生态学报, 2018, 37(7): 2189–2198. WANG Y Z, CHEN X, SHI Y, et al. Review on the effects of low-molecular-weight organic acids on soil phosphorus activation and mechanisms[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(7): 2189–2198.
- [20] 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. DING Y Z, LI Z A, ZOU B. Low-molecular-weight organic acids and their ecological roles in soil[J]. *Soil*, 2005, 37(3): 243–250.
- [21] 聂艳丽, 郑毅, 林克惠. 根分泌物对土壤中磷活化的影响[J]. 云南农业大学学报, 2002, 17(3): 281–286. NIE Y L, ZHENG Y, LIN K H. Effect of root exudates on activation of phosphates in soils[J]. *Journal of Yunnan Agricultural University*, 2002, 17(3): 281–286.
- [22] 胡红青, 李妍, 贺纪正. 土壤有机酸与磷素相互作用的研究[J]. 土壤通报, 2004, 35(2): 222–229. HU H Q, LI Y, HE J Z. Interaction of organic acids and phosphorus in soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(2): 222–229.
- [23] 胡红青, 廖丽霞, 叶祥盛, 等. 红壤磷素水平与油菜生长及根际土壤磷素组成变化[J]. 华中农业大学学报, 2001, 21(4): 354–357. HU H Q, LIAO L X, YE X S, et al. Effects of residual phosphorus on the growth of rapeseed and inorganic phosphate fractionation of rhizosphere soil in two red soils[J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2001, 21(4): 354–357.
- [24] 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. 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[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13(7): 867–870.
- [25] 杨杰文, 钟来元, 郭荣发, 等. 有机酸对砖红壤的溶解及固定态磷素的活化[J]. 环境化学, 2010, 29(6): 1063–1067. YANG J W, ZHONG L Y, GUO R F, et al. Dissolution of latosol and the release of immobilized phosphorus promoted by organic acids[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6): 1063–1067.
- [26] 刘丽, 梁成华, 王琦, 等. 低分子量有机酸对土壤磷活化影响的研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2009, 15(3): 593–600. LIU L, LIANG C H, WANG Q, et al. Effect of low-molecular-weight organic acids on soil phosphorus release[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2009, 15(3): 593–600.
- [27] 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, 2005, 36(6): 42–46. JIE X L, LI Y T, PANG R L, et al. Effects of low molecular weight organic acids on the transformation and availability of phosphorus in calcareous soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2005, 36(6): 42–46.
- [28] 崔福星, 宋金凤, 杨迪. 养分缺乏下外源有机酸对暗棕壤磷有效性及落叶松幼苗吸收积累磷的影响[J]. 水土保持学报, 2012, 26(6): 116–121. CUI F X, SONG J F, YANG D. Effects of exogenous organic acids on P availability in dark brown forest soils and P absorption and accumulation in *Larix olgensis* seedlings with nutrient deficiency[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(6): 116–121.
- [29] 章爱群, 贺立源, 赵会娥, 等. 有机酸对土壤无机态磷转化和速效磷的影响[J]. 生态学报, 2009, 29(8): 4061–4069. ZHANG A Q, HE L Y, ZHAO H E, et al. Effect of organic acids on inorganic phosphorus transformation in soils and its readily available phosphate[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2009, 29(8): 4061–4069.
- [30] 梁玉英, 黄益宗, 孟凡乔, 等. 有机酸对菜地土壤磷素活化的影响[J]. 生态学报, 2005, 25(5): 1171–1177. LIANG Y Y, HUANG Y

- Z, MENG F Q, et al. Effect of organic acids on the activation of phosphorus in vegetable garden soils[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(5):1171-1177.
- [31] 陆海明, 盛海君, 毛健, 等. 有机酸根阴离子对土壤无机磷生物有效性的影响[J]. 扬州大学学报, 2003, 24(2):49-53. LU H M, SHENG H J, MAO J, et al. Effects of organic anions on the bioavailability of inorganic phosphorus from different fractions in soils[J]. *Journal of Yangzhou University*, 2003, 24(2):49-53.
- [32] 余文煜. 低分子有机酸、盐对南方红壤森林土壤磷的释放规律研究[D]. 福州:福建农林大学, 2010:7-10. YU W Y. Study on the effect of low-molecular-weight organic acids/salt on phosphorus release of southern forest red soil[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2010:7-10.
- [33] 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. GONG S G, WANG X X, ZHANG T L, et al. Release of inorganic phosphorus from red soils induced by low molecular weight organic acids[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(4):692-697.
- [34] 孔涛, 伏虹旭, 吕刚, 等. 低分子量有机酸对滨海盐碱土壤磷的活化作用[J]. 环境化学, 2016, 35(7):1526-1531. KONG T, FU H X, LÜ G, et al. Enhanced release of phosphorus from coastal saline alkaline soil induced by low molecular weight organic acids[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(7):1526-1531.
- [35] 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, 2005:14-16. YU J. Organic acids secreted by forest trees and activation of soil phosphorus under phosphorus stress [D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2005:14-16.
- [36] 杨小燕. 外源有机酸对黑土土壤磷形态及有效性的影响[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2016:20-23. YANG X Y. Effect of organic acids on black soil phosphorus fractionations and phosphorus availability[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2016:20-23.
- [37] 廖新荣, 梁嘉伟, 梁善, 等. 不同种类小分子有机酸对砖红壤磷素形态转化的影响[J]. 华南农业大学学报, 2017, 38(5):30-35. LIAO X R, LIANG J W, LIANG S, et al. Effects of various low-molecular-weight organic acids on phosphorus transformation in lateritic soil[J]. *Journal of South China Agricultural University*, 2017, 38(5):30-35.
- [38] 王树起, 韩晓增, 李晓慧, 等. 低分子量有机酸对黑土无机磷动态变化的影响[J]. 江苏农业学报, 2009, 25(4):763-768. WANG S Q, HAN X Z, LI X H, et al. Effects of organic acids with low-molecular-weight on dynamic variation of inorganic phosphorus in black soil [J]. *Journal of Jiangsu Agricultural Sciences*, 2009, 25(4):763-768.
- [39] MANLEY E P, EVANS L J. Dissolution of feldspars by low-molecular-weight aliphatic and aromatic acids[J]. *Soil Science*, 1986, 141:106-112.
- [40] 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[J]. 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[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2001, 16(1):99-104.
- [41] 王斌. 腐植酸对棉田土壤磷素有效性影响研究[D]. 乌鲁木齐:新疆农业大学, 2007. WANG B. Study on effect of using humic acid to phosphorus availability of cotton soil[D]. Urumqi: Xinjiang Agricultural University, 2007.
- [42] 沈宏, 杨存义, 范小威, 等. 大豆根系分泌物和根细胞壁对难溶性磷的活化[J]. 生态环境, 2004, 13(4):633-635. SHEN H, YANG C Y, FAN X W, et al. Mobilization of sparingly soluble phosphates by root exudates and root cell wall of soybean seedlings[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2004, 13(4):633-635.
- [43] LIU C, HUANG P M. Kinetics of lead adsorption by iron oxides formed under the influence of citrate[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(5):1045-1054.
- [44] SOKOLOVA T A. Low-molecular-weight organic acids in soils: Sources, composition, concentrations, and functions: A review[J]. *Eurasian Soil Science*, 2020, 53(5):559-575.
- [45] JONES D L, DENNIS P G, OWEN A G, et al. Organic acid behavior in soils misconceptions and knowledge gaps[J]. *Plant and Soil*, 2003, 248:31-41.
- [46] 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. LI Y T, PANG R L, JIE X L, et al. Influence of low-molecular weight organic acids on phosphorus adsorption-desorption by calcareous chao soil[J]. *Journal of Henan Agricultural University*, 2002, 36(2):133-137.
- [47] 刘慧, 栗杰, 贺云龙, 等. 外源低分子量有机酸对土壤钙、磷释放动力学特性的影响[J]. 北方园艺, 2016(23):163-167. LIU H, LI J, HE Y L, et al. Effect of exogenous low molecular weight organic acids on soil calcium, phosphorus release kinetics characteristics[J]. *Northern Horticulture*, 2016(23):163-167.
- [48] 庞荣丽, 介晓磊, 方金豹, 等. 有机酸对石灰性潮土有机磷组分的影响[J]. 土壤, 2008, 40(4):566-570. PANG R L, JIE X L, FANG J B, et al. Effects of organic acids on organic phosphorus fractions in calcareous soil[J]. *Soil*, 2008, 40(4):566-570.
- [49] 孙桂芳, 金继运, 王玲莉, 等. 低分子量有机酸类物质对红壤和黑土磷有效性的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2010, 16(6):1426-1432. SUN G F, JIN J Y, WANG L L, et al. Effect of low-molecular-weight organic acids on olsen-P red soil and black soil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2010, 16(6):1426-1432.
- [50] 杨茜, 石艳, 江韬, 等. 有机酸对三峡库区消落带土壤无机磷形态转化和有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2015, 29(4):272-277. YANG X, SHI Y, JIANG T, et al. Effects of organic acids on form transformation and availability of soil inorganic phosphorus in the water-fluctuation zone of Three Gorges Reservoir area[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(4):272-277.
- [51] 房福力, 李玉中, 李巧珍, 等. 柠檬酸与土壤磷相互作用的研究进展[J]. 中国农学通报, 2012, 28(18):26-30. FANG F L, LI Y Z, LI Q Z, et al. Research advance in the interaction of citric acid and phosphorous in soils[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2012, 28(18):26-30.
- [52] LIU J, HAN C Q, ZHAO Y H, et al. The chemical nature of soil phosphorus in response to long-term fertilization practices: Implications for sustainable phosphorus management[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 272:123093.

(责任编辑:宋潇)