

# 低分子量有机酸对不同合成磷源的释磷效应

庞荣丽<sup>1</sup>, 介晓磊<sup>2</sup>, 谭金芳<sup>2</sup>

(1. 中国农业科学院郑州果树研究所, 河南 郑州 450009; 2. 河南农业大学, 河南 郑州 450002)

**摘要:** 采用化学浸提法, 研究 5 种低分子量有机酸(草酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸、乙酸)对不同合成磷源的释磷效应。结果表明: 供试有机酸均能促进不同合成磷源(DCP、OCP、FA、Fe—P、Al—P)中磷素的释放; 其释磷效果与有机酸的种类和浓度有关, 强弱顺序依次为柠檬酸、草酸> 酒石酸、苹果酸> 乙酸, 有机酸浓度越高其释磷效果越好; 有机酸与氟磷灰石(FA)反应后, 溶液 pH 值升高, 且低浓度条件下 pH 值变化较大, 而高浓度条件下 pH 值变化较小。

**关键词:** 低分子量有机酸; 合成磷源; 释磷效应

**中图分类号:** S143.2    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1004—3268(2006)01—0064—03

## The Influence of Low-molecular-weight Organic Acids on Phosphorus P Release from Synthesized Phosphates

PANG Rong-li<sup>1</sup>, JIE Xiao-lei<sup>2</sup>, TAN Jin-fang<sup>2</sup>

(1. Zhengzhou Fruit Institute, Chinese Academy of Agriculture Sciences, Zhengzhou 450009;

2. Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002 China)

**Abstract:** The influence of low-molecular-weight organic acids (oxalic acid, citric acid, malic acid, tartaric acid and acetic acid) on phosphorus release from synthesized phosphates was studied with chemical extraction. The main results were as follows: organic acids improved phosphorus release from different synthesized phosphate compounds (DCP, OCP, FA, Fe—P and Al—P); The mobilization of phosphorus by organic acids varied with the types and concentrations of organic acids and the solubility of phosphates, the effect of organic acids on mobilizing phosphorus was in the order of oxalic acid, citric acid> malic acid, tartaric acid> acetic acid, and the extent of mobilizing increased with increment of organic acid concentration for the same organic acid; the pH-value become higher after organic acids improved phosphorus release from FA, and variance of pH-value is little under low-concentration but lot high-concentration.

**Key words:** Low-molecular weight organic acid; Synthetic phosphate compounds; Release of Phosphorus

磷是植物生长发育所必需的重要营养元素之一, 土壤是植物营养的主要来源。与其他植物大量营养元素相比, 土壤中磷的含量相对较低, 其分布差异也较大<sup>[1]</sup>。据报道, 全世界 13.19 亿  $\text{hm}^2$  的耕地中约有 43% 缺磷<sup>[2]</sup>, 我国 1.7 亿  $\text{hm}^2$  农田中约有

2/3 严重缺磷<sup>[3]</sup>。由于土壤特定的理化性状及磷酸盐的化学行为, 石灰性土壤中, 作物对磷肥的当季利用率一般只有 10%~25%<sup>[4]</sup>, 近 75%~90% 的磷肥积累于土壤中。

环境胁迫条件下, 植物根系常常主动或被动释

收稿日期: 2005—08—04

基金项目: 河南省自然科学基金(96020311)

作者简介: 庞荣丽(1973—), 女, 河南叶县人, 助理研究员, 硕士, 主要从事土壤与植物营养方面的研究。

放大量的有机物质进入根际<sup>[5]</sup>，其中低分子量有机酸，如柠檬酸、苹果酸等在根系分泌物中占有相当比例<sup>[6]</sup>。尽管这些有机酸在土壤中寿命很短，但它们不断的形成和产生，使这些有机酸和它们相应的阴离子具有十分重要的化学意义<sup>[7]</sup>。现有研究表明，有机酸能明显提高土壤有效磷含量<sup>[8]</sup>。土壤中难溶性含磷化合物以及施入土壤中的磷矿石肥料主要有3类：铁、铝磷酸盐，钙、铁、铝磷酸盐，磷灰石。本研究以实验室合成的几种石灰性土壤中常见的磷酸盐为材料，来研究低分子量有机酸对磷素的活化作用，探讨土壤磷素活化和高效利用的有效途径，以期寻求生物活化土壤养分提供科学的理论依据和实践方法。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试磷源为实验室合成的石灰性土壤中几种常见磷酸盐<sup>[9]</sup>，包括磷酸二钙(DCP)、磷酸八钙(OCP)、氟磷灰石即十钙磷(FA)、铁磷(Fe—P)、铝磷(Al—P)，经化学分析测定，其磷素(P)含量分别为179.9、193.9、196.0、143.6和166.8g/kg。供试有机酸为草酸、柠檬酸、酒石酸、苹果酸、乙酸，均为分析纯试剂(AR)。

1.2 试验设计 及方法

用无菌蒸馏水将供试5种有机酸分别配制成浓度为1.0 mmol/L、2.5 mmol/L、5.0 mmol/L的有机酸溶液，按1:125的固液比，加入到盛有0.200 g的不同合成磷酸盐(包括DCP、OCP、FA、Fe—P、Al—P)的三角瓶中，3次重复，以等体积的去离子水为对照，加入氯仿3滴以抑制微生物活动，在25℃下恒温振荡1 h，离心，测定上清液含磷量和溶液pH值。

1.3 测定项目 及方法

溶液pH值采用电位计法测定；溶液含磷量采用钼锑抗比色法测定。

2 结果与分析

2.1 不同有机酸对合成钙磷的释磷效应

2.1.1 有机酸对磷酸二钙(DCP)磷素释放的影响

从表1可以看出，供试5种有机酸都不同程度的促进了DCP中磷素的释放。与对照相比，用1.0、2.5和5.0 mmol/L不同有机酸作浸提剂(乙酸1.0 mmol/L除外)，DCP的释磷量由6.51 g/kg分别增加到8.23~11.36 g/kg、9.86~25.24 g/kg和17.95~47.44 g/kg，释磷率(释放出来的磷占DCP

中全磷含量的百分数)也由对照的3.62%分别增加到4.57%~6.31%、5.48%~14.03%和9.98%~26.37%。相同浓度的有机酸比较，以柠檬酸对DCP的活化能力最强，使DCP释磷率比对照增加了2.69~22.75个百分点；草酸的活化能力次之，释磷率比对照增加1.73~15.62个百分点；酒石酸和苹果酸较弱，分别比对照增加1.05~13.92个百分点和0.95~13.93个百分点；乙酸活化能力最弱，5 mmol/L时的释磷率仅比对照增加6.36个百分点。用同一种有机酸作浸提剂时，有机酸对DCP中磷素活化能力随有机酸浓度的增加而增强。由此可知，不同有机酸对DCP中磷素活化能力与有机酸种类和浓度有关，基本顺序为：柠檬酸、草酸>苹果酸、酒石酸>乙酸。

2.1.2 有机酸对磷酸八钙(OCP)磷素释放的影响

从表1可以看出，与对照相比，用1.0、2.5、5.0 mmol/L不同有机酸作浸提剂，OCP释磷量分别由对照的4.72 g/kg增加到5.59~12.43 g/kg、10.32~27.37 g/kg和17.84~50.22 g/kg；释磷率分别由对照的2.43%分别增加到2.68%~6.41%、5.32%~14.11%和9.20%~25.90%。相同浓度的有机酸比较，柠檬酸对OCP的活化能力最强，释磷率分别比对照增加3.98、11.68、23.47个百分点；草酸、苹果酸、酒石酸的活化能力稍差；乙酸的活化能力最弱。不同种类有机酸对OCP中磷素活化能力依次为：柠檬酸、草酸>苹果酸、酒石酸>乙酸。用同一种有机酸作浸提剂时，有机酸浓度越高，OCP释磷量就越大，5.0 mmol/L时的释磷量是1.0 mmol/L时的3~4倍。

2.1.3 有机酸对氟磷灰石(FA)磷素释放的影响

相对于DCP和OCP来说，FA的溶解度低得多<sup>[10]</sup>，但在供试有机酸的作用下，FA中还是有一部分磷素释放出来(表1)。有机酸对FA磷素释放促进作用同样与有机酸的种类和浓度密切相关。无论是在低浓度还是在高浓度下，都以草酸的活化能力最强，使FA释磷率由对照的0.16%增加到0.71%~4.83%；柠檬酸的活化能力次之，其释磷率为0.65%~2.57%；苹果酸和酒石酸的活化能力较弱；乙酸的活化能力最弱，5.0 mmol/L的释磷率仅为0.73%。不同有机酸活化氟磷灰石(FA)磷素的能力大小顺序为：草酸、柠檬酸>苹果酸、酒石酸>乙酸。有机酸对FA的活化能力也是随有机酸浓度的增加而增加，5.0 mmol/L时的释磷量是1.0 mmol/L时的4~6倍。

表 1 有机酸对合成钙磷的释磷效应

有机酸	浓度 (mmol/ L)	DCP		OCP		FA	
		释磷量 (g/ kg)	释磷率 (%)	释磷量 (g/ kg)	释磷率 (%)	释磷量 (g/ kg)	释磷率 (%)
对照		6. 51	3. 62	4. 72	2. 43	0. 31	0. 16
草酸	1. 0	9. 62	5. 35	9. 35	4. 82	1. 39	0. 71
	2. 5	17. 55	9. 76	19. 76	10. 19	4. 23	2. 16
	5. 0	34. 62	19. 24	38. 30	19. 75	9. 46	4. 83
柠檬酸	1. 0	11. 36	6. 31	12. 43	6. 41	1. 27	0. 65
	2. 5	25. 24	14. 03	27. 37	14. 11	2. 07	1. 06
	5. 0	47. 44	26. 37	50. 22	25. 90	5. 04	2. 57
苹果酸	1. 0	8. 23	4. 57	8. 87	4. 57	0. 94	0. 48
	2. 5	17. 31	9. 62	18. 22	9. 40	2. 04	1. 04
	5. 0	31. 57	17. 55	34. 21	17. 64	3. 65	1. 86
酒石酸	1. 0	8. 41	4. 67	8. 48	4. 37	0. 89	0. 45
	2. 5	16. 95	9. 42	17. 83	9. 20	1. 86	0. 95
	5. 0	26. 12	14. 52	34. 69	17. 89	3. 12	1. 59
乙酸	1. 0	6. 01	3. 34	5. 59	2. 68	0. 34	0. 17
	2. 5	9. 86	5. 48	10. 32	5. 32	0. 78	0. 40
	5. 0	17. 95	9. 98	17. 84	9. 20	1. 44	0. 73

2.2 不同有机酸对 Al—P 和 Fe—P 的释磷效应

2.2.1 有机酸对 Al—P 磷素释放的影响 从表 2 可以看出, 柠檬酸和草酸对 Al—P 的活化能力较强。柠檬酸为浸提剂时, 释磷率由对照的 1. 62% 增加到 3. 29%~6. 12%; 草酸为浸提剂时, 释磷率为 2. 92%~9. 48%; 其次为苹果酸和酒石酸; 乙酸对 Al—P 中磷素释放影响最弱。不同有机酸对 Al—P 磷素活化能力依次为: 柠檬酸、草酸> 苹果酸、酒石酸> 乙酸。供试有机酸对 Al—P 磷素活化能力也是随有机酸浓

度增加而增加。

2.2.2 有机酸对 Fe—P 磷素释放的影响 由表 2 可看出, 柠檬酸为浸提剂时, Fe—P 释磷率由对照的 2. 49% 增加到 9. 19%~28. 67%; 草酸为浸提剂时, Fe—P 释磷率为 6. 29%~28. 40%; 苹果酸和酒石酸的作用较弱; 乙酸的作用最弱, 5. 0 mmol/L 时释磷率仅比对照增加 0. 23 个百分点。不同有机酸对 Fe—P 中磷素活化能力依次为: 柠檬酸、草酸> 苹果酸、酒石酸> 乙酸。有机酸对 Fe—P 的活化能力也

表 2 低分子量有机酸对合成铁磷和铝磷的释磷效应

有机酸	浓度 (mmol/ L)	Fe—P		Al—P	
		释磷量 (g/ kg)	释磷率 (%)	释磷量 (g/ kg)	释磷率 (%)
对照		3. 57	2. 49	2. 70	1. 62
草酸	1. 0	9. 03	6. 29	4. 87	2. 92
	2. 5	20. 77	14. 46	8. 42	5. 05
	5. 0	40. 78	28. 40	15. 82	9. 48
柠檬酸	1. 0	13. 18	9. 19	5. 48	3. 29
	2. 5	26. 91	18. 74	7. 70	4. 62
	5. 0	41. 17	28. 67	10. 10	6. 12
苹果酸	1. 0	7. 82	5. 46	3. 29	1. 97
	2. 5	13. 96	9. 72	3. 51	2. 10
	5. 0	20. 87	14. 53	4. 21	2. 52
酒石酸	1. 0	5. 40	3. 76	3. 41	2. 04
	2. 5	10. 14	7. 06	4. 19	2. 52
	5. 0	17. 0	11. 84	4. 51	2. 70
乙酸	1. 0	3. 13	2. 18	3. 12	1. 87
	2. 5	3. 15	2. 19	3. 17	1. 90
	5. 0	3. 90	2. 72	3. 36	2. 01

是随有机酸浓度的增加而增加。

2.3 有机酸释磷反应中 pH 值的变化

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; 而不同浓度有机酸与氟磷灰石(FA)中钙离子螯合能力上的差异也反映在有机酸释放磷素后溶液 pH 值的变化上。由表 3 可以看出, 有机酸与氟磷灰石(FA)反应后, 溶液 pH 值升高, 且低浓度条件下有机酸反应后 pH 值变

化较大, 而高浓度条件下 pH 值变化较小。如有机酸浓度为 1.0 mmol/L, 草酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸溶液的  $\Delta\text{pH}$  值分别为 4.15、3.52、4.05 和 3.89; 浓度为 2.5 mmol/L,  $\Delta\text{pH}$  值分别为 3.52、2.05、2.84 和 3.66; 浓度为 5.0 mmol/L,  $\Delta\text{pH}$  值分别为 3.05、1.14、1.58 和 3.12。就同一种有机酸而言, 反应后释磷量与溶液终止 pH 值之间存在负相关关系。

表 3 有机酸与氟磷灰石(FA)反应前后 pH 值变化

有机酸	1.0 mmol/L				2.5 mmol/L				5.0 mmol/L			
	初始 pH	终止 pH	$\Delta\text{pH}$	释磷量 (g/kg)	初始 pH	终止 pH	$\Delta\text{pH}$	释磷量 (g/kg)	初始 pH	终止 pH	$\Delta\text{pH}$	释磷量 (g/kg)
草酸	2.94	7.09	4.15	1.39	2.76	6.28	3.52	4.23	2.53	5.58	3.05	9.46
柠檬酸	3.10	6.62	3.52	1.27	3.09	5.57	2.05	2.07	2.92	4.06	1.14	5.04
苹果酸	3.16	7.21	4.05	0.94	3.18	6.02	2.84	2.04	3.04	4.62	1.58	3.65
酒石酸	3.16	7.05	3.89	0.89	3.09	6.75	3.66	1.86	2.85	5.67	2.82	3.12

3 讨论

以上分析表明, 供试低分子量有机酸(草酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、乙酸)通过溶解、螯合等作用均能明显地促进实验室合成的不同形态磷酸盐(DCP、OCP、FA、Fe-P、Al-P)中磷素的释放, 并且这种促进作用与有机酸化学结构、螯合官能团的空间构型以及磷酸盐的溶解难易程度有关。不同有机酸活化磷酸盐的能力依次为柠檬酸、草酸>酒石酸、苹果酸>乙酸; 同一有机酸, 浓度越大, 对磷酸盐中磷素的活化能力越强, 这与其他有机酸活化土壤磷素的研究结果相符合<sup>[5-11]</sup>。由此可以看出, 在以 Ca-P 为主的石灰性土壤中, 植物在缺磷胁迫条件下诱导产生的低分子量有机酸不仅可以活化土壤中的  $\text{Ca}_2\text{-P}$  和  $\text{Ca}_8\text{-P}$ , 而且也可以活化有效性很低的 Fe-P、Al-P 和  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 。

土壤中共生存着大量的微生物, 其中称为溶磷菌(Phosphate-solubilizing microorganisms, PSMs)的微生物可以将难溶性磷酸盐转化为植物可以吸收利用的形态。向土壤中接种溶磷菌, 可以显著的改善作物的磷素营养。溶磷菌的溶磷作用与其代谢所产生的低分子量有机酸种类密切相关。由于不同的菌株产生的有机酸种类和浓度相差很大, 导致菌株之间在磷的活化能力方面差异很大。由于土壤与植物根际中有机酸浓度很低, 有机酸对难溶性磷的活化作用决定于有机酸种类。本研究结果表明, 草酸和柠檬酸对各种合成磷源的释磷效果最好, 因此, 在研

究溶磷菌过程中, 应筛选产生草酸和柠檬酸量多的菌株, 从而利用这些菌株研制成的生物菌剂能够很好的提高土壤磷的生物有效性。

参考文献:

[1] 王敬国. 植物营养的土壤化学(第 1 版)[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1995. 92—103.

[2] 李阿荣, 顾益初, 蒋柏藩. 石灰性土壤适用磷肥品种的研究[J]. 土壤, 1985(6): 319—322.

[3] 刘建中. 利用植物自身潜力提高土壤中磷的生物有效性[J]. 生态农业研究, 1994(2): 16—23.

[4] 沈善敏. 论我国磷肥的生产与应用[J]. 土壤通报, 1985(3): 97—103.

[5] 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[D]. 北京: 中国农业大学, 1994.

[6] Fox T, N Comerford W Mcfee. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids[J]. Soil Sci, 1990, 54: 1763—1767.

[7] Fox T R, Comerford N B. Influence of oxalate loading on phosphorus and aluminum solubility in spodosols[J]. Soil Sci Soc, 1992, 56: 290—294.

[8] 曲东, 尉庆丰, 张英莉. 酸化水对土壤无机磷形态的影响[A]. 中国土壤学会第五届青年土壤科学工作者学术讨论会论文编委会. 现代土壤科学研究[C]. 北京: 中国农业科技出版社, 1994. 279—281.

[9] 顾益初, 李阿荣, 蒋柏藩. 不同磷源在石灰性土壤中的供磷能力[J]. 土壤, 1991, 23(6): 296—299.

[10] 蒋柏藩. 石灰性土壤无机磷有效性的研究[J]. 土壤, 1992, 24(2): 61—64.

[11] 陆文龙. 低分子量有机酸活化土壤磷的机理[D]. 北京: 中国农业大学, 1998.