

# 低分子量有机酸对土壤磷组分影响的 Meta 分析

张乃于<sup>1</sup>, 闫双堆<sup>1\*</sup>, 李娟<sup>2\*</sup>, 王亚男<sup>1</sup>, 刘越<sup>1</sup>, 卜玉山<sup>1</sup>

(1 山西农业大学资源环境学院, 山西太谷 030801; 2 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/  
农业农村部植物营养与肥料重点实验室, 北京 100081)

**摘要:**【目的】过量施用磷肥导致土壤磷素累积, 全磷含量升高, 但是有效磷含量往往较低。低分子量有机酸能活化土壤难溶性磷、提高土壤磷素有效性, 已成为研究热点之一。为探索提高土壤磷素有效性的途径, 本文综合分析了低分子量有机酸对不同类型土壤磷组分的影响, 为低分子量有机酸的合理施用和土壤有效磷的提升提供理论依据。【方法】通过收集近 30 年 (1990—2018 年) 来国内外发表的低分子量有机酸活化土壤磷的文章, 建立了 831 组包含“有效磷 (available-P)”相关内容的数据库。基于 Meta 分析 (Meta-analysis), 定量研究了不同土壤 pH、全磷、有效磷含量、不同培养方式和培养时间及不同酸种类 (苹果酸、柠檬酸及草酸等) 和浓度等条件下, 低分子量有机酸对土壤有效磷含量的影响。【结果】检索论文中的低分子量有机酸添加浓度在 0~1 mol/L 范围内。与不施低分子量有机酸的对照相比, 低分子量有机酸可使土壤中钙磷、铝磷、铁磷、闭蓄态磷和有机磷含量分别降低 27.1%、21.3%、15.5%、8.22%、5.42%, 有效磷含量增加 213%。石灰性土壤中, 低分子量有机酸可将难溶性八钙磷 (Ca<sub>8</sub>-P)、十钙磷 (Ca<sub>10</sub>-P) 转化为可吸收态的二钙磷 (Ca<sub>2</sub>-P), Ca<sub>8</sub>-P、Ca<sub>10</sub>-P 含量分别降低 8.36%、11.8%, 而 Ca<sub>2</sub>-P 含量增加 7.90%。在全磷含量 < 1 g/kg 和有效磷含量 < 20 mg/kg 的低磷土壤中, 低分子量有机酸分别能使有效磷含量增加 331% 和 343%, 增磷效果分别比对应的全磷含量 ≥ 1 g/kg、有效磷 ≥ 20 mg/kg 的高磷土壤高 107% 和 189%。在酸性 (pH < 6) 和中性 (pH 6~8) 土壤中, 低分子量有机酸分别能提高土壤有效磷含量 329% 和 320%, 在碱性 (pH > 8) 土壤中其增磷效果仅为 56.9%。低分子量有机酸活化难溶性磷具有速效性和时效性, 培养第 1 天土壤有效磷含量可增加 257%, 之后持续增加, 在第 10~20 天达到最高值 372%, 20 天后增磷效果持续减弱。振荡培养试验条件下, 低分子量有机酸能使土壤有效磷含量增加 334%, 高于常规培养试验 294%。当低分子量有机酸的添加浓度低于 90 mmol/L 时, 酸浓度越高, 其提升土壤磷有效性的效果越好。在所用的低分子量有机酸中, 草酸和柠檬酸提升磷有效性的效果较好, 分别能增加有效磷含量 288% 和 185%。【结论】低分子量有机酸活化土壤难溶性磷的效果受到土壤 pH、全磷和有效磷含量的影响, 也与添加的有机酸类型和浓度及添加的时间有关。低分子量有机酸提升土壤磷有效性的效果, 在酸性和中性且全磷含量较低的土壤中较好。在低分子量有机酸添加量 < 90 mmol/L 范围内, 提升效果随添加量的增加而增加。作用的最佳效果出现在添加后的 10~20 天。添加草酸和柠檬酸对土壤有效磷的提升效果较好。

**关键词:** 低分子量有机酸; 土壤磷; 有效磷; 活化剂; Meta 分析

## Meta-analysis on the effects of low molecular weight organic acids on increasing availability of soil phosphorus

ZHANG Nai-yu<sup>1</sup>, YAN Shuang-dui<sup>1\*</sup>, LI Juan<sup>2\*</sup>, WANG Ya-nan<sup>1</sup>, LIU Yue<sup>1</sup>, BU Yu-shan<sup>1</sup>

(1 College of Resources and Environment, Shanxi Agricultural University, Taigu, Shanxi 030801, China; 2 Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China)

**Abstract:** 【Objectives】Long term phosphorus fertilization has resulted in accumulation of phosphorus in soil. However, most of the phosphorous is immobilized to become difficult for plant use. Low molecular weight

收稿日期: 2019-08-14 接受日期: 2019-10-14

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFD0200201); 山西省重点研发项目 (201803D221003-2)。

联系方式: 张乃于 E-mail: zhangny978@163.com

\* 通信作者 闫双堆 E-mail: ysdllj@126.com; 李娟 E-mail: lijuan02@caas.cn

organic acids (LMOA) have been found as effective “P activator”, which has become one of the research hotspot at present. In this paper, literature was searched and analyzed for the rational application of low molecular weight organic acids to improve the availability of phosphorus in soil. 【 **Methods** 】 831 published studies in the past 30 years (1990–2018) were found using the key words containing “available P”, and a database was established based on the papers related to activation of soil fixed P by LMOA. Using Meta-analysis method, the activation effect of LMOA was analyzed under different soil pH, total P content and available P content, incubation types and time, and organic acid kind and their concentrations. 【 **Results** 】 The LMOA concentration was 0–1 mol/L in the literatures. Comparing to controls without adding LMOA, LMOA decreased the content of calcium-P (Ca-P), aluminum-P (Al-P), iron-P (Fe-P), Occluded-P (O-P), and organic-P by 27.1%, 21.3%, 15.5%, 8.22% and 5.42%, respectively, and increased the content of available P by 213%. In calcareous soils, LMOA transformed the octacalcium P ( $\text{Ca}_8\text{-P}$ ) and decandian P ( $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ ) to labile dicalcium P ( $\text{Ca}_2\text{-P}$ ), with the content of  $\text{Ca}_8\text{-P}$  and  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  decreased by 8.36% and 11.8%, and the content of  $\text{Ca}_2\text{-P}$  increased by 7.90%. In the soil with total P content less than 1 g/kg or available P content less than 20 mg/kg, the LMOA increased the available P content by 331% and 343%, respectively, and the increasing effects on total P and available P were 107% and 189% higher than those obtained in soils with total P greater than 1 g/kg and available P higher than 20 mg/kg, respectively. In acid (pH < 6) and neutral (pH 6–8) soils, LMOA addition increased the available P by 329% and 320%, which were much higher than the value of 56.9% in calcareous soils (pH > 8). The P activation effect was influenced by incubation period greatly. The soil available P contents were increased by 257% in the 1st day of incubation, and by 372% during the incubation period of 10–20 days, but decreased after 20 days. The activation effect of P was also affected by incubation method. The soil available P contents were higher in shaking culture than those in normal culture. The P activation effect of oxalic and citric acids was better than others, and when their concentration was below 90 mmol/L, the available P contents were increased by 288% and 185%, respectively. 【 **Conclusions** 】 The activation effect of LMOA depends on soil pH, total P, and available P content, as well as the adding acid types and adding time. Generally speaking the activation effect of LMOA on soil insoluble P is better in acid and neutral soils than in calcareous soils, and more effective in soils with lower total P. Moreover, the activation effect on soil insoluble P normally lasts for 10 to 20 days, and decreases afterwards. It is concluded that oxalic acid and citric acid perform better in activating soil insoluble P than other LMOA.

**Key words:** low molecular weight organic acids; soil phosphorus; available phosphorus; activator; meta-analysis

磷是植物生长发育的必需大量营养元素之一, 但是施入土壤中的磷会与钙、镁、铁、铝等金属离子结合, 有效性往往较低, 对植物生长限制较大<sup>[1-3]</sup>。由于植物对磷肥的低利用率和土壤对磷的高固持能力, 施入的磷肥 75%~90% 滞留于土壤中<sup>[4]</sup>, 当季肥料回收率通常只有 10%~20%。土壤中滞留的磷素大部分会被吸附固定形成残渣态磷, 造成磷的盈余量不断上升<sup>[5-6]</sup>。我国土壤中总磷的累积量明显增加, 不同类型农田土壤中全磷含量范围为 0.31~1.72 g/kg, 平均 0.68 g/kg<sup>[7]</sup>, 全国磷盈余总量估计已达 1035.8 万 t<sup>[8]</sup>。因此, 充分挖掘土壤磷潜力, 使难溶性磷转化为有效磷是“减磷增效”的重要途径。

磷素活化剂是加速和加强土壤磷转化为作物可吸收利用的磷的一系列材料<sup>[9]</sup>。植物在适应低磷胁迫

中分泌低分子量有机酸是一种比较普遍和有效的土壤磷活化机制<sup>[10]</sup>。植物根际的低分子量有机酸种类主要有柠檬酸、草酸、苹果酸、酒石酸等, 含量一般可达 1~10 mmol/L, 最高可达 23 mmol/L<sup>[11-12]</sup>。大量研究揭示了低分子量有机酸活化土壤磷机制、磷动态释放特征和土壤各形态磷转化规律<sup>[13-15]</sup>。由于低分子量有机酸的作用效果受土壤类型、土壤磷素水平、有机酸种类和浓度等因素的影响<sup>[16]</sup>, 加之各研究的特定试验条件, 关于低分子量有机酸活化土壤磷的结论尚不统一。Meta 分析可对具有共同研究目的相互独立的多个研究结果进行系统合并, 剖析研究间差异特征, 定量综合评价研究结果的统计方法<sup>[17-18]</sup>。我们从国内外的 30 篇文献中获取数据, 并对数据进行 Meta 分析, 综合评价了低分子量有机酸对土壤磷

的影响, 比较了土壤 pH、有机酸种类和添加量等试验条件增加土壤有效磷的效果, 以探究其作为磷素活化剂的可行性和实用性。

## 1 材料和方法

### 1.1 数据来源和收集

本研究收集了 1990—2018 年间在中国知网和 Web of Science 上发表的低分子量有机酸活化土壤磷的文献并建立数据库, 搜索关键词为“低分子量有机酸 (low molecular weight organic acids)”、“磷 (phosphorus)”和“有效磷 (available-P, Olsen-P)”。分析的低分子量有机酸主要包括柠檬酸、草酸、苹果酸等, 土壤磷包括有机磷、无机磷和有效磷。有效磷只是一个普遍的定义, 一般认为是直接用化学浸提法提取的能被植物吸收利用的磷, 本文以各文献报道的有效磷及水溶性磷作为数据分析的有效磷。数据筛选至少包括上述有机酸和土壤磷的一种或多种, 根据研究内容的特点, 研究数据主要来自室内培养试验, 试验设置了重复, 同一试验的研究结果只引用一次。最终建立的数据库收录了 30 篇文献 (中文 25 篇、英文 5 篇) 的研究数据。其中有效磷 (available-P) 23 篇文献, 831 组数据; 铝磷 (Al-P) 和铁磷 (Fe-P) 各 9 篇, 各 131 组数据; 钙磷 (Ca-P) 3 篇文献, 40 组数据; 二钙磷 (Ca<sub>2</sub>-P)、八钙磷 (Ca<sub>8</sub>-P) 和十钙磷 (Ca<sub>10</sub>-P) 各 5 篇文献, 各 71 组数据; 闭蓄态磷 (O-P) 10 篇文献, 131 组数据; 有机磷 (organic-P) 1 篇文献, 96 组数据。本研究主要以有效磷的文献为主, 分析不同条件对低分子量有机酸活化土壤有效磷的影响。

在每一个研究中, 我们均记录了试验土壤的采集地点、土壤性质、试验方法、有机酸种类及用量。在建立数据库过程中会存在某些指标和信息原文献没有直接提供数据的情况, 我们采取一些再处理措施, 主要包括: 1) 如果文中只报道磷的活化量 (处理组磷含量 - 对照组磷含量), 没有处理组和对照组的具体数值, 我们统一以基础土壤的磷含量作为对照组的磷含量, 然后计算处理组的磷含量; 2) 对于以图片格式展示的数据, 我们采用 Engauge 软件对其进行定量化。图 1 显示所收集的试验组和对照组数据之比的对数 (ln, 单个效应值) 呈正态分布 ( $P < 0.05$ ), 满足 Meta 分析的条件。

### 1.2 数据分析

采用 Meta 分析的方法研究低分子量有机酸活化土壤磷的综合潜力, 利用响应比率的对数值作为效

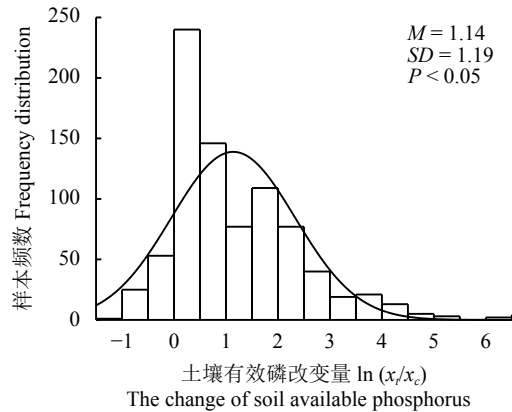


图 1 土壤有效磷单个效应值的分布

Fig. 1 The distribution of single effect size of soil available phosphorus

[注 (Note):  $\ln(x_i/x_c)$  为原始数据转化的数值;  $x_i$  为试验组数据,  $x_c$  为对照组数据; 曲线为高斯分布;  $P$  为显著性检验。  $\ln(x_i/x_c)$  is the value converted from the original data.  $x_i$  is the test group data,  $x_c$  is the control data. The curve is the Gaussian distribution and  $P < 0.05$  suit for the distribution.]

应值 (E) 来分析低分子量有机酸在不同条件下活化土壤磷的效果及活化机制, 具体方法参照 Hedges 等<sup>[19]</sup>的报道。对于每一组观测值, 其效应值 (E) 的计算公式为:

$$E = \log_e \left( \frac{\bar{x}_t}{\bar{x}_c} \right) = \log_e (\bar{x}_t) - \log_e (\bar{x}_c) \quad (1)$$

式中,  $\bar{x}_t$  和  $\bar{x}_c$  分别为添加和未添加低分子量有机酸处理土壤不同形态磷含量平均值。效应值是无单位的, 对于某一种变量的累积效应值的计算采用生态整合分析多重采样方法<sup>[20]</sup>。因为入选的研究中大多没有报道试验数据的标准差或标准误, 所以不能采用传统的参数式权重 Meta 分析方法。对于某一种变量的累积效应值 ( $\bar{E}$ ) 及 95% 的置信区间 (95% CI) 采用 Bootstrapping 的方法计算, 抽样频率为 9999 次<sup>[21-22]</sup>。如果一个变量累积效应值 95% 的置信区间没有与 0 重叠, 则说明添加与未添加低分子量有机酸的两种处理之间存在显著差异。为了更好地解释, 将累积效应值大小转换回低分子量有机酸使土壤磷的百分比变化 (P):

$$P = \left( e^{\bar{E}} - 1 \right) \times 100\% \quad (2)$$

采用 Origin 9.0 软件进行绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 低分子量有机酸对土壤磷的综合影响

低分子量有机酸能活化土壤难溶性磷, 使其转化为有效性较高形态的磷 (图 2), 其中, 对有效磷有

显著的正效应, 效应值为 1.139, 95% 的置信区间 (95% CI) 为 1.058 至 1.220, 表明低分子量有机酸能显著提升土壤有效磷的含量。低分子量有机酸对土壤铝磷、铁磷、钙磷、闭蓄态磷和有机磷均有显著的负效应, 表明低分子量有机酸对这些形态的磷具有活化效果, 又以对钙磷的活化效果最好, 效应值为 -0.315 (95% CI, -0.448 至 -0.202), 但数据组较少 ( $n = 40$ ), 其次是铝磷 -0.240 (95% CI, -0.315 至 -0.171) 和铁磷 -0.168 (95% CI, -0.235 至 -0.108), 对闭蓄态磷和有机磷的效应值分别为 -0.085 (95% CI, -0.127 至 -0.046) 和 -0.055 (95% CI, -0.066 至 -0.045)。磷分级中, 二钙磷、八钙磷和十钙磷是专指石灰性土壤中的无机磷形态, 而低分子量有机酸对十钙磷有显著的活化效果, 效应值为 -0.125 (95% CI, -0.183 至 -0.078), 对八钙磷的效应值为 -0.087 (95% CI, -0.260 至 0.057), 但对二钙磷有正效应, 效应值为 0.076 (95% CI, 1.058 至 1.220), 效果也不显著。

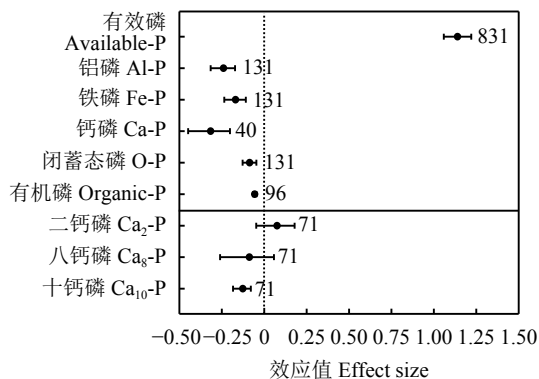


图 2 低分子量有机酸对土壤不同形态磷组分的效应值

Fig. 2 Effect sizes of low molecular weight organic acids on soil different phosphorus fractions

[注 (Note): 误差线表示 95% 置信区间, 误差线右边的数字表示样本量 The error line represents the 95% confidence interval, the number to the right of the error line represents the sample size.]

## 2.2 不同条件对低分子量有机酸提高土壤有效磷含量的影响

### 2.2.1 土壤 pH 和土壤磷含量

低分子量有机酸对土壤有效磷含量提升的效果受到土壤 pH、全磷和有效磷含量的影响 (图 3)。在中性 (pH 6~8) 和酸性 (pH < 6) 土壤条件下, 低分子量有机酸对有效磷的效应值分别为 1.434 (95% CI, 1.317 至 1.554) 和 1.456 (95% CI, 1.283 至 1.639), 碱性 (pH > 8) 土壤条件下, 其效应值为 0.450 (95% CI, 0.356 至 0.543), 表

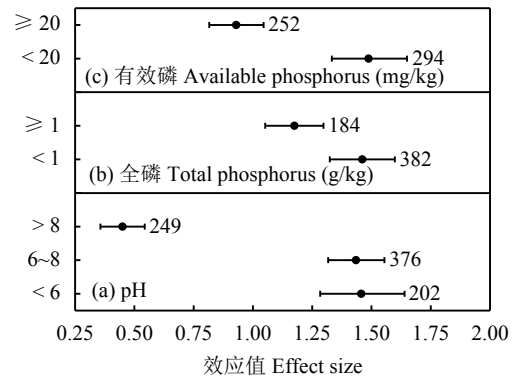


图 3 不同土壤 pH、全磷含量和有效磷含量条件下低分子量有机酸对土壤有效磷的效应值

Fig. 3 Effect sizes of low molecular weight organic acids on soil available phosphorus under different soil pH, total phosphorus content and available phosphorus content

[注 (Note): 误差线表示 95% 置信区间, 误差线右边的数字表示样本量 The error line represents the 95% confidence interval, the number to the right of the error line represents the sample size.]

明在 pH 较低的土壤中, 低分子量有机酸对有效磷含量提升的效果较好。在全磷含量低于 1 g/kg 和有效磷含量低于 20 mg/kg 条件下, 低分子量有机酸对有效磷的效应值分别为 1.461 (95% CI, 1.324 至 1.598) 和 1.488 (95% CI, 1.332 至 1.649); 在全磷含量  $\geq 1$  g/kg 和有效磷含量  $\geq 20$  mg/kg 时, 其效应值分别为 1.175 (95% CI, 1.051 至 1.297) 和 0.929 (95% CI, 0.815 至 1.045), 表明在土壤全磷和有效磷含量相对较低时, 低分子量有机酸对有效磷含量提升的效果更好。

### 2.2.2 试验方法和培养时间

不同试验方法和培养时间条件下, 低分子量有机酸对土壤有效磷含量提升的效果不同 (图 4)。常规培养试验条件下, 低分子量有机酸对土壤有效磷的效应值为 0.336 (95% CI, 0.269 至 0.407), 振荡培养试验的效应值为 1.467 (95% CI, 1.366 至 1.568), 而其他试验方法的效应值仅为 0.702 (95% CI, 0.527 至 0.880), 表明在更加接近实际应用的条件下, 低分子量有机酸对有效磷的影响相对较小。培养试验中, 培养时间在 1 天内, 低分子量有机酸对土壤有效磷效应值为 1.273 (95% CI, 1.160 至 1.384), 1~10 天内的效应值为 1.380 (95% CI, 1.133 至 1.633), 10~20 天的效应值为 1.522 (95% CI, 1.145 至 1.983), 效应值逐渐升高; 而 20~30 天的效应值为 1.117 (95% CI, 0.842 至 1.415), 30 天后的效应值为 0.718 (95% CI, 0.587 至 0.854), 效应值逐渐降低, 表明低分子量有机酸对有

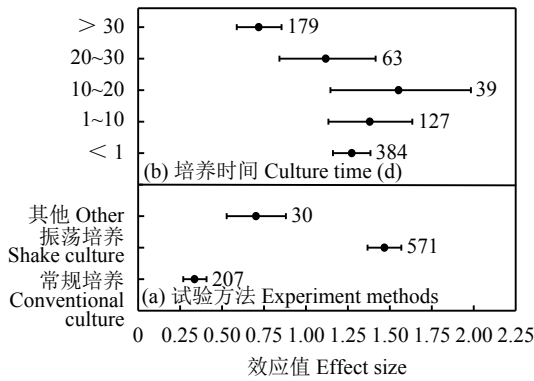


图 4 不同试验方法和培养时间条件下低分子量有机酸对土壤有效磷的效应值

Fig. 4 Effect sizes of low molecular weight organic acids on soil available phosphorus under different experiment methods and culture time

[注 (Note): 误差线表示 95% 置信区间, 误差线右边的数字表示样本量 The error line represent the 95% confidence interval, the number to the right of the error line represents the sample size. 其他指土柱淋溶和流动法 Other refers to soil column leaching and flow methods.]

效磷含量提升的效果具有时效性, 并且效果持续增强的时间在 20 天内, 20 天后效果减弱。

2.2.3 低分子量有机酸种类和浓度 低分子量有机酸对土壤有效磷含量提升的效果受到酸种类和浓度的影响 (图 5)。草酸对土壤有效磷含量提升的效果较好, 效应值为 1.355 (95% CI, 1.196 至 1.517), 柠檬酸和苹果酸的效应值分别为 1.047 (95% CI, 0.923 至

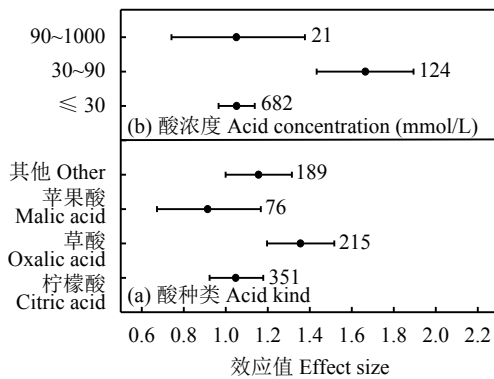


图 5 不同低分子量有机酸和浓度条件下土壤有效磷的效应值

Fig. 5 Effect sizes of soil available phosphorus under different low molecular weight organic acids and concentrations

[注 (Note): 误差线表示 95% 置信区间, 误差线右边的数字表示样本量 The error line represents the 95% confidence interval, the number to the right of the error line represents the sample size; 其他指文献中报道的除草酸、柠檬酸和苹果酸以外的其他低分子量有机酸 Other refers to low molecular weight organic acids other than oxalic acid, citric acid and malic acid reported in the literature.]

1.178) 和 0.914 (95% CI, 0.672 至 1.167), 而其他酸的综合效应值为 1.156 (95% CI, 0.999 至 1.314); 当低分子量有机酸浓度低于 30 mmol/L 时, 其对土壤有效磷的效应值为 1.051 (95% CI, 0.965 至 1.138), 30~90 mmol/L 时的效应值为 1.664 (95% CI, 1.433 至 1.894), 90~1000 mmol/L 时的效应值为 1.050 (95% CI, 0.741 至 1.377), 这说明在一定的浓度范围内, 低分子量有机酸浓度越高, 对土壤有效磷含量提升的效果越好。

### 3 讨论

#### 3.1 低分子量有机酸对不同土壤磷组分的活化

低分子量有机酸不仅来源于根系分泌, 也是动、植物残体分解的产物, 被认为可以活化土壤中的磷<sup>[23]</sup>。本研究的 Meta 分析结果显示, 低分子量有机酸可以活化土壤无机磷, 使铝磷、铁磷、八钙磷、十钙磷、钙磷和闭蓄态磷量分别减少 21.3%、15.5%、8.36%、11.8%、27.1%、8.22%, 而有效磷和二钙磷分别增加 213%、7.9%。低分子量有机酸可以降低磷的固定, 提高土壤磷的有效性, 这与孙桂芳等<sup>[24]</sup>研究结果一致。土壤无机磷一般占总磷的 60%~80%<sup>[25]</sup>, 而在石灰性土壤中又以钙磷为主, 酸性土壤中以铝磷和铁磷为主, 这反映出低分子量有机酸既能在碱性土壤中, 也能在酸性土壤中发挥活化无机磷的作用, 并且潜力巨大。许多人的研究也证明了这一点, 例如, 孔涛等<sup>[26]</sup>采用室内培养试验, 研究 4 种低分子量有机酸对滨海盐碱地无机磷的活化规律, 研究发现低分子量有机酸可以活化钙磷、铝磷、铁磷和闭蓄态磷, 且 20 mmol/kg 的用量, 可以使有效磷提高 12.9 倍; 龚松贵等<sup>[27]</sup>通过室温振荡培养试验, 研究不同类型的低分子量有机酸对红壤无机磷的活化作用, 结果表明, 在较高浓度的用量下 ( $\geq 5$  mmol/L), 低分子量有机酸可以活化红壤中的铝磷、铁磷、闭蓄态磷和钙磷, 最高能释放出 140 mg/kg 的无机磷。普遍认为, 低分子量有机酸活化土壤无机磷的机制有: 1) 改变土壤 pH, 促进难溶性磷矿物的溶解<sup>[28]</sup>, 比如磷酸八钙或磷灰石<sup>[29]</sup>; 2) 与土壤铁、铝、钙等金属离子发生络合作用, 降低磷酸氢根离子 ( $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) 的结合位点<sup>[30-31]</sup>; 3) 与磷酸根离子竞争土壤胶体的吸附位点<sup>[32]</sup>。

本研究表明低分子量有机酸能使土壤有机磷含量降低 5.42%, 这是由于低分子量有机酸能产生矿化激发效应, 也能促进土壤有机磷由有效性低的形态

逐步向有效性高的形态转化<sup>[33]</sup>, 这与陈立新等<sup>[34]</sup>的研究结果相似。低分子量有机酸加入土壤, 可以作为碳源, 对微生物有激活作用<sup>[35]</sup>, 进而可能促进微生物对有机磷的周转利用。有机磷在大多数土壤中可占 30%~50%, 但也可能从低至 5% 到高至 95%<sup>[36]</sup>, 这就意味着在高有机磷含量的土壤中, 低分子量有机酸也可以作为潜在的磷素活化剂。

### 3.2 不同条件对低分子量有机酸活化土壤磷的影响

众多因素如土壤 pH、有机酸种类和用量等会影响到低分子量有机酸对土壤磷活化的效果<sup>[16]</sup>。首先, 在酸性和中性的土壤中, 低分子量有机酸能增加有效磷幅度分别为 329% 和 320%, 远高于碱性土壤的 56.9%。碱性土壤中含有大量的  $\text{CaCO}_3$ , 外源  $\text{H}^+$  的加入不会使土壤 pH 发生太大改变, 而当土壤不含有  $\text{CaCO}_3$  时, 外源  $\text{H}^+$  加入会显著降低土壤 pH<sup>[37-38]</sup>。换言之, 在碱性土壤里, 低分子量有机酸解离的  $\text{H}^+$  主要与  $\text{CaCO}_3$  发生反应, 对磷酸盐或磷矿石的影响较小, 而低分子量有机酸对磷酸根的络合和竞争吸附作用, 可能是有效磷增多的主要原因。本研究的结果也表明, 低分子量有机酸在全磷含量低于 1 g/kg 的土壤中, 能增加有效磷 331%, 低分子量有机酸在有效磷低于 20 mg/kg 的土壤中, 能增加有效磷 343%, 比在相对应的高磷土壤中效果更好, 这可能是随着土壤全磷的增加, 有效磷含量也会升高<sup>[39]</sup>, 而活化的磷所占比例相对降低。

本研究主要收集的是培养试验的数据, 因此试验条件也会对试验结果产生影响。在振荡培养试验条件下, 低分子量有机酸能增加有效磷 334%, 而常规培养试验为 40%, 这一方面反映出低分子量有机酸具有活化土壤磷的巨大潜力, 另一方面说明在更加接近实际应用的条件下, 效果会受到制约。Taghipour 等<sup>[40]</sup>通过振荡培养试验, 表明在 10 mmol/L 的草酸溶液中, 石灰性土壤最高可以释放 1555 mg/kg 的磷, 而杨绍琼等<sup>[33]</sup>的常规培养试验研究结果表明, 60 mmol/L 的草酸最高能使有效磷增加 22 mg/kg 左右, 可能原因是化学反应在水溶液中更容易进行。低分子量有机酸对土壤磷的活化受到培养时间的影响, 在培养 1 天内有效磷就增加 257%, 随后活化效果不断增强, 在培养 10~20 天内达到最高 372%, 20 天后效果不断减弱, 表现出速效性和时效性, 这与杨绍琼等<sup>[33]</sup>的研究结果一致。酸质子反应是一个快速的过程, 所以在低分子量有机酸加入土壤后, 可以先快速地活化一部分磷转化为有效磷, 随后持续进行络合和竞争吸附作用, 有效磷持续增

多。低分子量有机酸作为碳源, 可被微生物吸收利用, 并且也能被土壤自身吸附<sup>[41]</sup>, 因此, 随着低分子量有机酸的耗竭, 培养后期提升土壤有效磷的效果逐渐减弱。

众多低分子量有机酸中, 草酸对土壤磷的活化效果最好, 能使有效磷增加 288%, 而柠檬酸和苹果酸则分别为 185% 和 149%, 这与 Ström 等<sup>[42]</sup>的研究结果一致, 刘慧等<sup>[43]</sup>的研究结果也表明较高浓度的草酸对磷的活化效果要高于柠檬酸。柠檬酸也有较高的活化能力, 龚松贵等<sup>[27]</sup>通过室内模拟试验表明, 在相同浓度下, 柠檬酸对酸性土壤磷的活化效果最高。草酸和柠檬酸能与  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  结合形成稳定的环状化合物, 降低铁铝对磷的吸附<sup>[44]</sup>。本研究得出的结论是草酸活化能力大于柠檬酸, 可能原因是草酸的酸性强于柠檬酸, 在土壤溶液中可以释放出大量的  $\text{H}^+$ <sup>[45]</sup>, 由于酸质子反应而释放出大量的有效磷。低分子量有机酸对土壤磷的活化作用亦受到酸浓度的影响, 大量的研究均表明酸浓度越高, 对土壤磷的活化效果越好<sup>[26,46]</sup>。这与本研究低分子量有机酸浓度超过 90 mmol/L 时, 对土壤磷的活化效果降低的结果不一致, 可能原因是低分子量有机酸超过 90 mmol/L 的处理独立研究量较少 ( $n = 21$ ), 所以 95% 的置信区间也表现出较宽的范围, 结果不太可信。对于植物而言, 低分子量有机酸的分泌量可以高至 50 mmol/kg<sup>[47]</sup>, 太多的量会造成土壤酸化和重金属溶解等问题<sup>[48]</sup>, 因此, 高浓度低分子量有机酸不具有实际应用价值。

低分子量有机酸具有活化土壤磷的巨大潜力, 但作为磷素活化剂, 在实际应用中应当注意速效性和时效性, 并应该考虑不同因素对土壤磷活化效果的影响, 以免与植物需磷水平和时期不匹配, 或者因过量活化而造成磷素的淋溶损失。

## 4 结论

低分子量有机酸的添加浓度范围为 0~1 mol/L, 在该添加浓度范围内, 其活化土壤磷的效果与土壤 pH、磷含量有关, 也与低分子量有机酸的种类和添加时间有关。在中性和酸性土壤上, 磷的活化效果好于在石灰性土壤。在全磷低于 1 g/kg 或有效磷含量 < 20 mg/kg 的土壤中的活化效果好于在高磷土壤。草酸和柠檬酸的活化效果较其他低分子量有机酸好, 特别是在添加后的 10~20 天内, 超过 20 天, 土壤磷的活化效果降低。

### 参考文献:

- [1] 李廷轩, 叶代桦, 张锡洲, 等. 植物对不同形态磷响应特征研究进展

- [J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(6): 1536–1546.
- Li T X, Ye D H, Zhang X Z, *et al.* Research advances on response characteristics of plants to different forms of phosphorus[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2017, 23(6): 1536–1546.
- [ 2 ] Delgado A, Madrid A, Kassem S, *et al.* Phosphorus fertilizer recovery from calcareous soils amended with humic and fulvic acids[J]. *Plant and Soil*, 2002, 245(2): 277–286.
- [ 3 ] Uygun V. Phosphate sorption in calcareous soils: the role of iron oxide and carbonates[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2009, 21(4): 3001–3009.
- [ 4 ] Chakraborty D, Nair V D, Chrysostome M, *et al.* Soil phosphorus storage capacity in manure-impacted Alaquods: implications for water table management[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2011, 142(3): 167–175.
- [ 5 ] Syers J K. Efficiency of soil and fertilizer phosphorus: reconciling changing concepts of soil phosphorus chemistry with agronomic information[Z]. Rome, Italy: FAO, 2008.
- [ 6 ] 樊红柱, 陈庆瑞, 郭松, 等. 长期不同施肥紫色水稻土磷的盈亏及有效性[J]. *植物营养与肥料学报*, 2018, 24(1): 154–162.
- Fan H Z, Chen Q R, Guo S, *et al.* Phosphorus balance and availability in a purple paddy soil under long-term different fertilization[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2018, 24(1): 154–162.
- [ 7 ] 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.
- Wang Y Z, Chen X, Shi Y. Phosphorus availability in cropland soils of China and related affecting factors[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(1): 260–268.
- [ 8 ] 李书田, 金继运. 中国不同区域农田养分输入、输出与平衡[J]. *中国农业科学*, 2011, 44(20): 4207–4229.
- Li S T, Jin J Y. Characteristics of nutrient input/output and nutrient balance in different regions of China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2011, 44(20): 4207–4229.
- [ 9 ] 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.
- [10] Palomo L, Claassen N, Jones D L. Differential mobilization of P in the maize rhizosphere by citric acid and potassium citrate[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2006, 38(4): 683–692.
- [11] 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, (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, (1): 99–104.
- [12] Wang X, Li Q, Ding J, *et al.* An improved method for the extraction of low molecular weight organic acids in variable charge soils[J]. *Analytical Sciences*, 2007, 23(5): 539–543.
- [13] 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.
- [14] Wang Y, Chen X, Whalen J K, *et al.* Kinetics of inorganic and organic phosphorus release influenced by low molecular weight organic acids in calcareous, neutral and acidic soils[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2015, 178(4): 555–566.
- [15] Wang Y, Chen X, Lu C, *et al.* Different mechanisms of organic and inorganic phosphorus release from mollisols induced by low molecular weight organic acids[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 2017, 98(1): 15–23.
- [16] 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.
- 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.
- [17] 杨娟, 郑青山. Meta分析的统计学方法[J]. *中国临床药理学与治疗学*, 2005, 10(11): 1309–1314.
- Yang J, Zheng Q S. Statistical methods of Meta-analysis[J]. *Chinese Clinical Pharmacology and Therapeutics*, 2005, 10(11): 1309–1314.
- [18] Hungate B A, Van Groenigen K J, Six J, *et al.* Assessing the effect of elevated carbon dioxide on soil carbon: a comparison of four meta-analyses[J]. *Global Change Biology*, 2009, 15(8): 2020–2034.
- [19] Hedges L V, Curtis G P S. The Meta-analysis of response ratios in experimental ecology[J]. *Ecology*, 1999, 80(4): 1150–1156.
- [20] Adams D C, Gurevitch J, Rosenberg M S. Resampling tests for meta-analysis of ecological data[J]. *Ecology*, 1997, 78(4): 1277–1283.
- [21] 李婷玉. 增效氮肥综合效应及影响因素研究[D]. 北京: 中国农业大学博士学位论文, 2018.
- Li T Y. Evaluation of integrated effectiveness of enhance efficiency fertilizers and influencing factors[D]. Beijing: PhD Dissertation of China Agricultural University, 2018.
- [22] Bai E, Li S, Xu W, *et al.* A Meta-analysis of experimental warming effects on terrestrial nitrogen pools and dynamics[J]. *New Phytologist*, 2013, 199(2): 441–451.
- [23] Yuan H M, Blackwell M, Mcgrath S, *et al.* Morphological responses of wheat (*Triticum aestivum* L.) roots to phosphorus supply in two contrasting soils[J]. *The Journal of Agricultural Science*, 2015, 154(1): 98–108.
- [24] 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 the Olsen-P in red and black soil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2010, 16(6): 1426–1432.
- [25] 沈善敏. 中国土壤肥力[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998.
- Shen S M. Soil fertility in China[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1998.
- [26] 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, Lyu 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.
- [27] 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.
- [28] Fox T R, Comerford N B, Mcfee W W. Kinetics of phosphorus

- release from spodosols: Effects of oxalate and formate[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1990, 54(5): 1441.
- [29] Andersson K O, Tighe M K, Guppy C N, *et al.* Incremental acidification reveals phosphorus release dynamics in alkaline vertic soils[J]. *Geoderma*, 2015, 259-260: 35-44.
- [30] Wang Y, Whalen J K, Chen X, *et al.* Mechanisms for altering phosphorus sorption characteristics induced by low-molecular-weight organic acids[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 2016, 96(3): 289-298.
- [31] 唐海燕, 魏世强. 低分子量有机酸对淹水土壤磷释放动力学的影响[J]. 西南农业大学学报(自然科学版), 2005, 27(4): 439-443.  
Tang H Y, Wei S Q. Kinetics of phosphorus release from flooded soils as affected by low molecular organic acids[J]. *Journal of Southwest Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2005, 27(4): 439-443.
- [32] Lan M, Comerford N B, Fox T R. Organic anions' effect on phosphorus release from Spodic Horizons[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1995, 59(6): 1745.
- [33] 杨绍琼, 党廷辉, 戚瑞生, 等. 低分子量有机酸对石灰性土壤有机磷组成及有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2012, 26(4): 167-171.  
Yang S Q, Dang T H, Qi R S, *et al.* Effect of low molecular weight organic acids on the organic phosphorus fraction and availability in calcareous soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(4): 167-171.
- [34] 陈立新, 姜一, 步凡, 等. 有机酸对温带典型森林土壤有机磷含量与矿化的影响[J]. 北京林业大学学报, 2014, 36(3): 75-82.  
Chen L X, Jiang Y, Bu F, *et al.* Effects of organic acid on organic phosphorus and mineralization of typical temperate forest soils[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2014, 36(3): 75-82.
- [35] 孔涛, 刘民, 淑敏, 等. 低分子量有机酸对土壤微生物数量和酶活性的影响[J]. 环境化学, 2016, 35(2): 348-354.  
Kong T, Liu M, Shu M, *et al.* Effect of low molecular weight organic acids on soil microbe number and soil enzyme activities[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(2): 348-354.
- [36] Sharpley A N. Phosphorus cycling in unfertilized and fertilized agricultural soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1985, 49(4): 905-911.
- [37] 刘伟, 尚庆昌. 长春地区不同类型土壤的缓冲性及其影响因素[J]. 吉林农业大学学报, 2001, 23(3): 78-82.  
Liu W, Shang Q C. Buffer action and its influencing factors of different types of soil in Changchun region[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2001, 23(3): 78-82.
- [38] Magdoff F R, Bartlett R J. Soil pH buffering revisited[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1985, 49(1): 145-148.
- [39] 信秀丽, 钦绳武, 张佳宝, 等. 长期不同施肥下潮土磷素的演变特征[J]. 植物营养与肥料学报, 2015, 21(6): 1514-1520.  
Xin X L, Qin S W, Zhang J B, *et al.* Dynamics of phosphorus in Fluvo-aquic soil under long-term fertilization[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2015, 21(6): 1514-1520.
- [40] Taghipour M, Jalali M. Effect of low-molecular-weight organic acids on kinetics release and fractionation of phosphorus in some calcareous soils of western Iran[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(7): 5471-5482.
- [41] 喻艳红, 李清曼, 张桃林, 等. 红壤中低分子量有机酸的吸附动力学[J]. 土壤学报, 2011, 48(1): 202-206.  
Yu Y H, Li Q M, Zhang T L, *et al.* Adsorption kinetics of low molecular weight organic acids in red soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(1): 202-206.
- [42] Ström L, Owen A G, Godb D L, *et al.* Organic acid mediated P mobilization in the rhizosphere and uptake by maize roots[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, 34(5): 703-710.
- [43] 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): 171-175.  
Liu H, Li J, He Y L, *et al.* Effects of exogenous low molecular weight organic acids on soil calcium, phosphorus release kinetics characteristics[J]. *Northern Horticulture*, 2016, (23): 171-175.
- [44] Lin Z H, Chen L S, Chen R B, *et al.* Root release and metabolism of organic acids in tea plants in response to phosphorus supply[J]. *Journal of Plant Physiology*, 2011, 168(7): 644-652.
- [45] 谢黎, 陈本寿, 张进忠, 等. 3种低分子量有机酸对紫色土吸附菲的影响[J]. 环境科学, 2016, 37(3): 1032-1038.  
Xie L, Chen B S, Zhang J Z, *et al.* Influence of three low-molecular-weight organic acids on the adsorption of phenanthrene in purple soil[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(3): 1032-1038.
- [46] 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.
- [47] 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的影响[J]. 土壤学报, 1999, 36(2): 189-197.  
Lu W L, Zhang F S, Cao Y P, *et al.* Effect of low-molecular-weight organic acids on kinetics of phosphorus adsorption by soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(2): 189-197.
- [48] 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]. *Soils*, 2005, 37(3): 243-250.