

低分子量有机酸对不同磷酸盐的活化作用

陆文龙¹, 曹 一平², 张福锁²

(1 天津市土壤肥料研究所, 天津 300192; 2 中国农业大学 植物营养系, 北京 100094)

摘要: 用化学浸提法研究了有机酸对不同合成磷酸盐 (Ca₂- P、Ca₈- P、Ca₁₀- P、Fe- P 和 Al- P) 的活化作用。结果表明: 柠檬酸、草酸、酒石酸和苹果酸能明显促进不同磷酸盐中磷的释放; 有机酸对磷酸盐的活化与有机酸种类、浓度和磷酸盐种类关系密切, 磷酸盐的活化随着有机酸浓度的增加而增加, 不同有机酸活化磷酸盐能力从大到小的次序为柠檬酸、草酸、酒石酸、苹果酸, 不同磷酸盐活化的难易程度是 Ca₂- P> Ca₈- P> FePO₄> Ca₁₀- P> AlPO₄。

关键词: 低分子量有机酸; 磷酸盐; 磷活化

中图分类号: S158. 3 文献标识码: A 文章编号: 1000- 7091(2001) 01- 0099- 06

长期以来人们困惑于作物对磷肥的当季利用率太低(仅 10% ~ 20%)。近 10 多年来, 国内外对植物根系分泌有机酸提高土壤磷素生物有效性机制的研究日趋活跃, 并成为植物营养生态生理学、土壤化学和根际微生物生态学的一类热门课题。已有研究表明, 不同植物利用土壤磷能力之间的差异与根系分泌的低分子量有机酸种类和数量关系密切。如缺磷胁迫下, 石灰性土壤生长的白羽扇豆形成特殊排根(proteoid root), 并于其排根处分泌大量的柠檬酸, 其释放量可达植株总干物重的 15% ~ 23%^[1], 油菜能分泌大量的苹果酸和柠檬酸^[2]; 热带亚热带酸性土壤上生长的木豆分泌大量的番石榴酸和甲氧苄基石酸^[3]; 生长于我国南方酸性红壤上的肥田萝卜, 分泌酒石酸的量比正常供磷时增加近 10 倍^[4]。显然, 植物遭遇缺磷胁迫与其有机酸分泌之间存在着相应机制。然而, 至今尚未弄清缺磷胁迫下, 不同生态型植物根系分泌不同的有机酸是否为植物适应其所处土壤条件的一种专性适应机制?

国内外研究者对低分子量有机酸活化土壤磷的机理所进行的研究^[5]表明, 低分子量有机酸可通过降低土壤对磷的吸附^[6], 促进土壤中难溶性磷酸盐的溶解和释放^[7]等途径活化土壤中的无机磷。然而, 有关有机酸对土壤中不同形态磷酸盐的活化研究报道不多。本研究的目的: (1) 模拟缺磷胁迫下, 不同生态型植物根系分泌的有机酸种类和数量, 采用化学浸提法研究有机酸对人工合成磷酸盐磷释放的影响; (2) 比较不同有机酸对 Ca- P、Al- P 和 Fe- P 中磷活化能力之间的差异, 为探讨不同生态型植物缺磷条件下分泌有机酸之间的差异是否适应其所处特定土壤环境下的专性机制, 提供土壤化学实验的证据。

1 材料和方法

收稿日期: 2000- 04- 24
 基金项目: 国家自然科学基金项目资助(39790100)
 作者简介: 陆文龙(1964-), 男, 副研究员, 博士, 主要从事土壤改良与植物营养方面的研究工作。

1.1 供试磷酸盐

(1) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (2) $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; (3) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$; (4) $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (5) $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

磷酸盐由中国科学院南京土壤研究所合成, 有关性状请参阅文献[8]。

1.2 溶液配制

柠檬酸、草酸、苹果酸和酒石酸采用分析纯的化学试剂配制。有机酸的浓度为 $0, 1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。有机酸的有关性质见表 1^[9]。

表 1 供试有机酸的性质

有机酸种类	基团形式	解离常数 ¹⁾			$\log k_{\text{Al}}$
		pk_1	pk_2	pk_3	
柠檬酸($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)	H_3L	3.14	4.77	6.39	7.98
草酸($\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$)	H_2L	1.23	4.19	—	6.16
酒石酸($\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$)	H_2L	3.22	4.82	—	5.62
苹果酸($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$)	H_2L	3.40	5.11	—	5.40

注: 1) 引自 CRC1993-1994^[10]。

1.3 试验步骤

准确称取 0.1000 g 不同磷酸盐, 按 $1:100$ 的固液比, 加入 10 mL 浓度为 1 或 $5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的有机酸溶液, 以等体积的去离子水为对照。加数滴甲苯, 在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的条件下恒温振荡 1 h , $30\,000\text{ r/min}$ 下离心 10 min , 过滤, 用钼蓝比色法测定磷。3 次重复。

2 结果与分析

2.1 有机酸对 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 的活化

供试有机酸对 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中磷活化状况的影响见图 1。从图 1 可以看出, 有机酸能明显促进 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中磷的释放, 磷的活化程度与有机酸浓度和有机酸种类关系密切。 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 中磷的释放随着有机酸浓度的升高而增加。如, 浓度 $5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时柠檬酸活化的磷量是其浓度 $1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时活化量的 3 倍多, 草酸、酒石酸和苹果酸的趋势与柠檬酸相同。

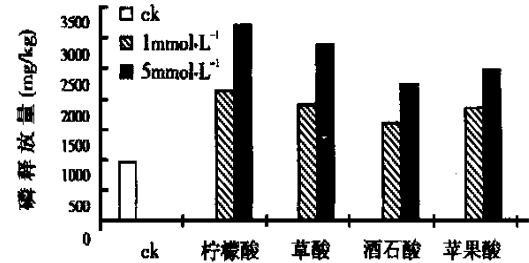


图 1 不同有机酸对 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 的活化

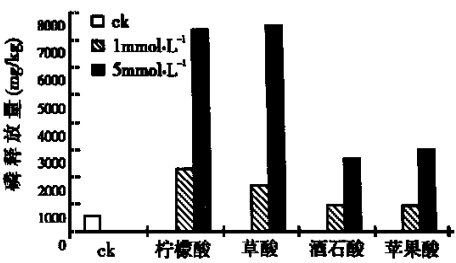


图 2 不同有机酸对 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 的活化

比较不同有机酸对 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的活化, 可以看出, 无论是 $1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 还是 $5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 柠檬酸的活化能力最强, 草酸和酒石酸作用稍差, 苹果酸的活化能力较差。

2.2 有机酸对 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 的活化

相对于 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 而言, $\text{Ca}_8\text{-P}$ 的溶解度要低, 但供试 4 种有机酸仍对 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中磷的释放均具有十分明显的作用。从图 2 可知, 有机酸对 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 的活化与有机酸浓度关系密切, 随着有机酸浓度从 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高到 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Ca}_8\text{-P}$ 中磷的释放量迅速增加, 两者之间呈极显著差异。

不同有机酸对 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 的活化存在差异, 无论是低浓度 ($1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 还是高浓度 ($5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 柠檬酸的活化能力最强, 草酸和酒石酸作用相差不大, 而苹果酸在高浓度时的活化能力较弱。

2.3 有机酸对 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 的活化

尽管 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 的溶解度比 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 低得多, 但柠檬酸、草酸、酒石酸和苹果酸等还是能从中释放相当一部分磷。从图 3 可以看出, 与有机酸对 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 和 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 的影响相同, 不同有机酸对 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 中磷的释放与有机酸的浓度关系密切。供试的 4 种有机酸, 浓度从 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 磷的释放量大约增加 2~3 倍。

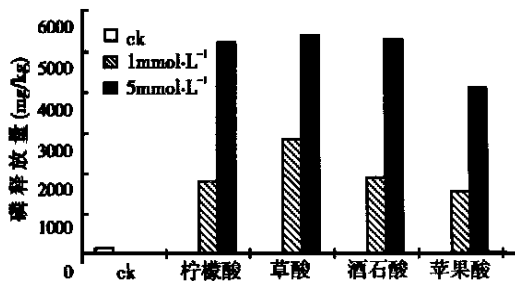


图 3 不同有机酸对 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 的活化

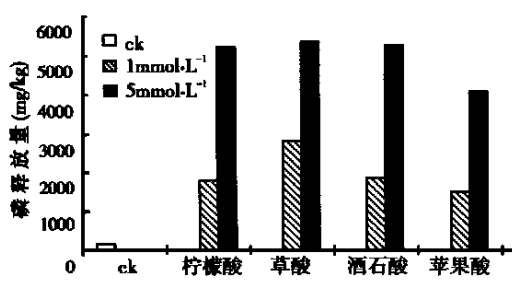


图 4 不同有机酸对 Fe-P 的活化

比较不同有机酸对 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 的活化, 除苹果酸的活化能力稍差外, 其余 3 种有机酸的活化能力基本相同, 其中低浓度草酸活化效果明显优于柠檬酸和酒石酸, 这与不同有机酸对 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 和 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 的活化存在着明显的差异。

2.4 有机酸对 Fe-P 的活化

有机酸能明显促进 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中磷的释放, 从图 4 可以发现, 其活化效果同样与有机酸浓度和有机酸种类关系密切, Fe-P 中磷的释放随着有机酸浓度的升高而增加, 浓度 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时柠檬酸活化 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的磷量是其浓度 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的活化量的 3 倍左右, 其余 3 种有机酸浓度间的活化趋势与柠檬酸相同。比较不同有机酸对 Fe-P 的活化, 可以看出, 无论是低浓度, 还是高浓度, 柠檬酸和草酸的活化能力均明显强于酒石酸和苹果酸。

2.5 有机酸对 Al-P 的活化

有机酸对 $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中磷的释放作用也十分明显, 但是与 Fe-P 相比, 在高浓度时, 有机酸对 Al-P 的溶解活化作用相对较弱; 而在低浓度时, 有机酸活化 Fe-P 和 Al-P 的作用相差不大。图 5 中数据同样表明, 有机酸对 Al-P 的活化与有机酸浓度关系密切, 随着有机酸浓度的升高, Al-P 中磷的释放量相应增加, 两者之间亦呈极显著差异。

比较不同有机酸对 Al-P 的活化, 可以看出, 不同有机酸对磷的活化存在差异。无论是

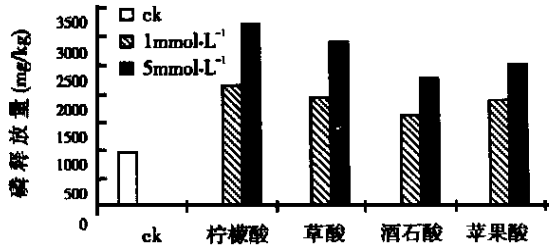
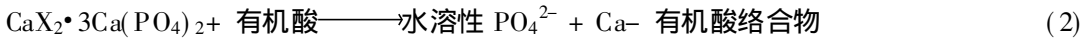
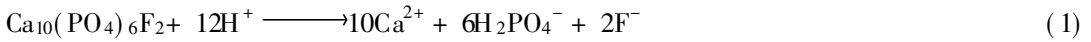


图 5 不同有机酸对 Al-P 的活化

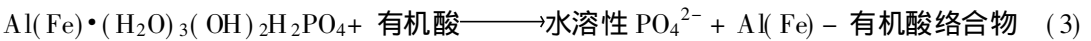
低浓度, 还是高浓度, 柠檬酸的活化能力最强, 草酸和苹果酸的作用稍差, 但二者间相差不大, 而酒石酸的活化能力最弱。

3 讨论

有机酸能明显促进 Ca-P、Fe-P 和 Al-P 中磷的释放。有机酸是通过溶解(方程 1)、螯合(方程 2, 3)等作用促进不同磷酸盐中磷的释放。有机酸对磷酸盐的活化与有机酸种类、浓度和类型关系密切。不同有机酸对 Ca-P、Fe-P 和 Al-P 活化次序为柠檬酸> 草酸> 酒石酸> 苹果酸, 与这些有机酸的 $\log K_{Al}$ 值的大小次序基本一致。同一有机酸对不同磷酸盐活化能力之间的差异与这些磷酸盐的溶解难易程度有关, 如 $Ca_{10}-P$ 的溶解度要比 Ca_8-P 低, 在石灰性土壤中, 它也比 Ca_8-P 稳定得多, 因而, 有机酸对 $Ca_{10}-P$ 中磷的活化明显低于对 Ca_8-P 的活化。



X= OH 或 F



尽管本研究采用的是人工合成的磷酸盐化合物, 但这些含磷化合物是土壤中存在, 或是在磷肥进入土壤后的转化产物, 尽管它们的性质与土壤中含磷化合物有很大差异, 但总体而言, 本研究结果仍能反映磷胁迫下, 植物根系分泌的有机酸对磷的活化作用趋势。如本研究结果表明, 缺磷胁迫条件下分泌的有机酸能明显促进不同形态 Ca-P 中磷的释放, 由此可以推测, 在缺磷的石灰性土壤上, 植物可利用有效性较差的 Ca_8-P 和 $Ca_{10}-P$, 而生物试验的结果正好证明了这一点^[11]。

以往的生物试验表明, 缺磷胁迫下油菜和肥田萝卜能较好的利用难溶性磷酸盐 $Ca_3(PO_4)_2$ 和 $AlPO_4$, 原因是这 2 种植物在缺磷条件下, 有机酸的分泌量大大增加^[12]。从本研究结果可以看出, 正是由于有机酸的分泌, 促进了难溶性磷酸盐中磷的释放, 从而大大改善了植物的磷素营养。

生长在中国南方酸性土壤上的绿肥植物肥田萝卜和北方石灰性土壤上的油菜, 在缺磷胁迫下根系分泌有机酸的种类和数量之间存在差异, 从而使它们对 Al-P 和 Ca-P 的利用存在差异^[12, 13]。然而, 要确定不同生态型植物分泌不同的有机酸是否是其适应不同土壤条件的专一性机制, 还需要通过广泛研究不同植物在缺磷胁迫下分泌的有机酸种类和对难溶性磷酸

盐的利用, 才能加以肯定。

参考文献:

- [1] Dinkelaker B, Romheld V, Marschner H. Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin(*Lupinus albus* L) [J] . Plant Cell and Environment, 1989, 12: 285– 292.
- [2] Hoffland E, Findenegg G R, Nelmans J A. Solubilization of rock phosphate by rape. II . Local root exudation of organic acids as a response to P– starvation[J] . Plant and Soil, 1989, 113: 161– 165.
- [3] Ae N, Arihara J, Okada K, *et al.* Phosphorus uptake by pigeon pea and its role in cropping system of the India subcontinent[J] . Science, 1990, 248: 477– 480.
- [4] 马 敬, 曹一平, 李春俭, 等. 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[A] . 现代农业中的植物营养与施肥[M] . 北京: 中国农业科技出版社, 1995. 149– 152.
- [5] Jones D L, Darrah P R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere [J] . Plant and Soil, 1994, 166: 247– 257.
- [6] 何振立, 袁可能, 朱祖祥. 有机阴离子对磷酸根吸附的影响[J] . 土壤学报, 1990, 27(4) : 377– 383.
- [7] 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– 499.
- [8] 蒋柏藩, 顾益初. 石灰性土壤无机磷分级体系的研究[J] . 中国农业科学, 1989, 22(3) : 58– 66.
- [9] Fox T, Comerford N, McFee W. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids[J] . Soil Sci Soc Am J, 1990, 54: 1763– 1767.
- [10] CRC. Handbook of Chemistry and Physics[M] . 74th Edition, Boca Raton, Florida 33431 USA, CRC Press, 1993– 1994.
- [11] 曹一平, 崔建宇. 石灰性土壤上油菜根际磷的化学动态及生物有效性[J] . 植物营养与肥料学报, 1994, 1(1) : 49– 54.
- [12] Zhang F S, Ma J, Cao Y P. Phosphorus deficiency enhances root exudation of low – molecular weight organic acids and utilization of sparingly soluble inorganic phosphates by radish (*Raghanus sativus* L.) and rape (*Rrassica napus* L.) plants[J] . Plant and Soil, 1997, 196: 261– 264.
- [13] 李健梅, 曹一平. 磷胁迫条件下油菜、肥田萝卜对难溶性磷的活化与利用[J] . 植物营养与肥料学报, 1995, 1(3~ 4) : 36– 42.

The Effect of Low-molecular-weight Organic Acids on Phosphorus Release from Different Phosphates

LU Wen-long¹, CAO Yaping², ZHANG Fusu²

(1 Tianjin Institute of Soil and Fertilizer Sciences, Tianjin 300192, China;

2 Department of Plant Nutrition, Beijing Agricultural University, Beijing 100094, China)

Abstract: The chemical extraction was used to study the effect of organic acids on phosphorus release from different synthetic phosphate compounds. It was indicated that phosphorus release was significantly stimulated for all of 5 synthetic phosphate compounds tested, and positively correlated with the concentration of organic acid. The ability of organic acids in mobilizing phosphorus from synthetic phosphate followed the order: citric > oxalic > tartaric > malic acid. The extent of phosphorus mobilized from synthetic phosphate compounds followed the order: $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ > $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ > $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ > $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ > $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Key words: Low-molecular-weight organic acids; Synthetic phosphate compounds; Mobilization