

土壤低分子量有机酸及其生态功能^①

丁永祯^{1,2} 李志安^{1*} 邹 碧¹

(1 中国科学院华南植物园 广州 510650; 2 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 本文综述了土壤低分子量有机酸的研究进展。它主要来源于动植物残体的分解、植物根系的分泌和微生物的合成,其组成复杂,主要包括脂肪族和芳香族两大类,含量一般为微摩尔至毫摩尔级。土壤低分子量有机酸具有重要的生态功能,如促进矿物溶解和成土作用;降低土壤根际环境 pH;影响土壤微生物和酶的活性;促进根际环境养分转化,增加植物对 P、Fe 等营养元素的吸收;缓解 Al 离子对植物的毒害;影响重金属在土体中的迁移行为和植物中的吸收量,以及具有重要的植物化感效应。文章最后提出了今后值得加强研究的方面。

关键词 低分子量有机酸;生态功能;根际营养;重金属污染;化感作用

中图分类号 S154.1

土壤中有各种各样的低分子量有机酸,这早已为人们所认识,它是具有一至数个羧基的小分子碳水化合物化合物。低分子量有机酸在土壤环境中具有特别重要的意义,它参与成土作用、促进矿物溶解;改变根际土壤理化性状,促进植物对养分的吸收;缓解缺氧症状,降低金属等有毒元素对植物的毒害等^[1]。与传统根际养分转化研究不同,目前,低分子量有机酸分子被放在更具应用性的背景下进行研究,如促进土壤中重金属的溶解^[2],从而有利于超富集植物对重金属的吸收和清除;在植物化感作用方面有着重要的生态效应^[3],为环保型除草开辟了新的途径。随着现代检测技术的发展,人们对低分子量有机酸的认识已扩展到方方面面,对其来源、种类、含量、影响因素及其生态功能有了更深入的了解。然而,尽管有关低分子量有机酸的研究文献已很多^[1,4,5],但对其组成、影响因素,特别是生态功能鲜见有系统性的综述文章,本文系统地综述本领域近年来的进展,以期促进我国学者更全面地了解该领域的最新成就。

1 土壤低分子量有机酸的来源、组成和含量

土壤低分子量有机酸来源主要有 3 个方面,即动植物残体的分解、植物根系的分泌和微生物的合成^[4,6]。施入肥料和有机物的转化也是其重要来源之

一^[7]。另外,城市降雨中通常含有 10~500 μmol 的乙酸盐和甲酸盐^[8],因此,大气沉降对土壤有机酸亦有一定的贡献。

土壤低分子量有机酸的组成非常复杂。通过有机残体分解产生的有机酸,有一部分是原来植物体内游离的低级(C₁~C₄)脂肪酸、草酸、柠檬酸、苹果酸、酚酸等,但大部分是植物残体多种成分(淀粉、纤维、糖类、果胶等)发酵或水解产生的低级饱和脂肪酸,木质素转化产生的酚酸,脂肪类分解产生的长链脂肪酸如蜡酸(C₂₅H₅₁COOH)、辛酸(C₇H₁₅COOH)等^[9]。含 N 有机物如蛋白质在水解氨化过程中也产生有机酸^[9]。

通过高等植物根系分泌的有机酸,有些是三羧酸循环的中间产物,如丙酮酸、柠檬酸、顺-乌头酸、异柠檬酸、草酰琥珀酸、α-酮戊二酸、琥珀酸、苹果酸和草酰乙酸。也有其他一些常见的脂肪酸,如甲酸、乙酸、丙酸、酪酸、草酸、乙醇酸、乳酸和酒石酸。高等植物根系还分泌一些芳香酸,包括苯丙烯酸、p-香豆酸、二羟(基)肉桂酸、阿魏酸、草木犀、原儿茶酸和五倍子酸^[9,10]。在根系分泌和植物残体中还发现一些含羧基的酸性植物生长调节物质,如吲哚乙酸等^[10]。另外一些糖酸如 D-葡萄糖酸和 2-D-醛糖酸在植物根系分泌物中也可以经常找到,对于小麦根系更是如此^[2]。

①国家自然科学基金项目(30170191)、广东省自然科学基金项目(2000 0976,003031)、中国科学院知识创新工程领域前沿项目和中国科学院华南植物研究所所长基金项目共同资助。

* 通讯作者

土壤微生物除分解各类有机物产生有机酸外,还在生命活动中合成一些有机酸。如细菌能生产一些简单的挥发性脂肪酸(甲酸、乙酸、丙酸和丁酸),而真菌能合成一些非挥发性脂肪酸(反丁烯二酸、琥珀酸、乳酸和苹果酸)^[10]。一些微生物如霉菌还会生产糖酸,包括葡糖酸、葡糖醛酸、半乳糖醛酸和 2-酮葡糖酸^[10]。另外,一些芳香酸也会由微生物产生,如阿魏酸、香草酸、丁香酸、*p*-羟基苯酸和 *p*-羟基苯丙烯酸等^[10]。

土壤低分子量有机酸的类型和数量因土壤类型、营养状况、土壤微生物的数量和活性而有很大的变化,并且处于合成和分解的动态过程中。其浓度一般不高,为微摩尔至毫摩尔数量级^[1]。但根际由于根系分泌大量的有机酸以及分泌质子引起产酸细菌的繁殖生长,其低分子量有机酸含量一般可高达 1~10 mmol,明显高于本体土壤^[4,7]。

2 影响土壤低分子量有机酸产生的因素

影响土壤低分子量有机酸产生的因素很多,其组成和含量是诸多因素共同作用的结果。主要有土壤因素和植物因素两方面。

土壤的不同类型、pH 值、温度、含水量、微生物活性以及有机物种类和含量等都会影响到土壤低分子量有机酸的组成和含量^[9]。土壤环境胁迫下,植物分泌有机酸也会有明显的反应,如在养分胁迫下,植物根系会分泌更多的有机酸^[1,5]。缺氧时,根系无氧呼吸会产生较多的乳酸,一些植物为减轻其对细胞质的毒害而从根分泌出来^[5]。当植物根系生长受到机械阻力时,根系分泌的有机酸量也明显增加^[11]。

土壤低分子量有机酸类型与数量还因植物种类而不同,不同基因型植物分泌的有机酸也不同。如油菜主要分泌柠檬酸和苹果酸^[12]。强富 K 植物籽粒苋的根系分泌物中,低分子量有机酸主要是草酸,其质量分数可达 95% 以上^[13]。Tyler 和 Ström^[14,15]发现喜 Ca 植物主要分泌二元和三元羧酸,而嫌 Ca 植物主要分泌一元羧酸,并且喜 Ca 植物分泌有机酸的能力远远超过嫌 Ca 植物。

3 土壤低分子量有机酸的重要生态功能

3.1 土壤低分子量有机酸对根际理化性质的改善

3.1.1 低分子量有机酸与根际 pH 值 有机酸能酸化根际土壤,影响根际的生化过程。如茶园土壤

中的有机酸较种植其他作物的土壤高 48 倍多,导致土壤酸化,其原因主要是茶树根系分泌有机酸的结果^[16]。一般认为,根际 pH 值的改变是因为与植物根系养分吸收相偶联的质子和有机酸的分泌作用引起的^[17]。但也有不同的报道,吴龙华等^[18]发现有机酸对土壤溶液 pH 没有影响。在缺 Fe 胁迫时,根系一方面加强质子分泌,一方面在根尖合成和积累有机酸,但对根际并无酸化作用^[19]。Kochian^[20]也发现,根际在存在 Al 的情况下,苹果酸盐大量释放, H⁺ 的浓度却没什么变化。小麦根系也有这种情况^[21]。因此,有机酸能否酸化根际环境以及其酸化机理有待进一步研究。

3.1.2 低分子量有机酸与土壤微生物 土壤低分子量有机酸是微生物生长繁殖的重要能源,它直接影响到土壤微生物的种类和数量;而土壤微生物也一直进行着合成和分解有机酸的活动,其次生代谢产物,也能抑制或刺激植物根系分泌有机酸,从而影响有机酸的组成和含量^[22,23]。利用荧光染料标记发现根际微生物大量繁殖,远远高出非根际土壤^[24]。大豆根分泌物可以显著促进根际细菌的生长,而细菌的存在也可以促进根系的分泌作用^[25]。土壤有机层的分解速度大大超过含有机物少的底层土壤,而根际的分解速度则比非根际土壤快得多,显示出有机酸及其他有机物对微生物活性的促进作用^[24]。土壤微生物本身也分泌一些有机酸^[4,10],如一些菌丝真菌能释放大量的草酸和柠檬酸^[4]。因此,土壤微生物同时充当着低分子量有机酸的源和库,但其具体量度目前还不是很了解。

3.1.3 低分子量有机酸与土壤酶 土壤低分子量有机酸能影响土壤酶在土壤胶体和矿物上的吸附,继而影响其生物活性。土壤中一部分胞外酶游离于土壤溶液中,另一部分则通过物理或化学的方式键合到矿物、腐殖质或有机矿物复合体表面,其中,有机酸对酶的吸附具有重要影响^[26]。赵振华^[27]发现,乙酸根对酶吸附的影响表现为先刺激(0~10 mmol);后轻微抑制(>10 mmol);草酸则表现为先抑制(0~5 mmol)后刺激(5~50 mmol);酒石酸和磷酸对酶的吸附表现为一直抑制。

3.2 土壤低分子量有机酸促进矿物溶解和成土作用

土壤低分子量有机酸在原生矿物和次生矿物风化中具有重要作用^[1,28]。有机酸中的二元和三元羧酸对金属具有很强的配合能力,能导致土壤矿物溶解和改变腐殖质大小^[1,29]。土壤有机酸对矿物的溶

解能力一般比雨水强 2~4 倍,具体情况主要依赖于矿物类型及其 Al 含量、土壤 pH 值和有机酸类型等^[28]。当有机酸存在时,Fe、Al 的氢氧化物能够得到显著的溶解^[30]。草酸比其他有机酸甚至盐酸更能风化黑云母, α -酮葡酸、柠檬酸、草酸溶解硅酸盐矿物最有效^[9]。糖酸特别是 2-D-醛糖酸通过螯合碱性阳离子能显著促使磷酸盐矿石溶解^[31]。但 Drever 等^[32]认为土壤中天然有机酸的含量太低,对成土作用没有多大的贡献。

3.3 土壤低分子量有机酸调节植物营养的作用

土壤低分子量有机酸通过电离 H^+ 、配位交换作用及还原作用可溶解和转化一些难溶性矿物,达到释放及增加生物有效性的效果。同时,土壤营养元素的缺失胁迫也会对土壤有机酸的种类和数量产生深刻的影响。

3.3.1 土壤低分子量有机酸与 P 素营养 土壤 P 主要以非溶态存在,P 胁迫是植物生长特别是酸性土壤上植物生长的主要限制因子之一。有机酸对土壤 P 的活化具有重要作用。苹果酸、柠檬酸、草酸等能大大加速磷酸盐的溶解,使土壤溶液中的 P 增加 10~1000 倍不等^[33]。几种常见有机酸释放 P 的能力大小为:柠檬酸>草酸>苹果酸>乙酸^[34]。陆文龙^[35]报道,不同有机酸对石灰性土壤 P 活化能力大小的次序为草酸>柠檬素>苹果酸>酒石酸,而对酸性土壤 P 的释放量与 Fe+Al 释放量之间呈极显著正相关,活化土壤 P 能力大小为柠檬酸>草酸、酒石酸>苹果酸。此外,有机酸也可活化被腐殖质-金属复合物束缚的 $P^{[34]}$ 。有机酸活化 P 的主要机制有:①有机酸与磷酸根之间竞争络合位点,降低土壤对磷酸根的吸附;②有机酸和土壤中的铁铝氧化物、水化物之间发生络合反应,改变这些吸附剂表面的电荷,从而降低土壤对磷酸根的吸附固定;③酸溶解作用。由于植物分泌有机酸,根际 pH 明显降低,从而促进了难溶性含 P 化合物的溶解,提高 P 的生物有效性;④消除土壤 P 吸附位点;⑤有机酸/有机阴离子与 Fe、Al 和 Ca 等金属离子间的络合反应,造成含 P 化合物的溶解,从而活化土壤中的 $P^{[36]}$ 。

同时,土壤 P 状况也对土壤有机酸产生深刻的影响。Tohnson 等^[37]研究发现,缺 P 诱导白羽扇豆生成排根,并分泌大量的柠檬酸和苹果酸,其分泌量可高达植株干重的 11%~23%。苜蓿在缺 P 胁迫条件下根系分泌柠檬酸、苹果酸和丁二酸,其中柠檬酸的分泌量是正常供 P 时的 2 倍^[38]。生长于印度

酸性土壤上的木豆,缺 P 条件下,根系分泌大量的番石榴酸和甲氧苄基石酸^[39]。其他植物如油菜、荞麦、南方的绿肥作物肥田萝卜,在缺 P 条件下均有大量分泌有机酸的现象^[40]。缺 P 诱导有机酸的分泌,其机理主要是 P 胁迫改变了植物体内无机 P、ATP 和 ADP 的浓度,进而影响了参与 C、N 代谢的蛋白酶活性,降低了 RNA 的合成,增加了氨基酸和 NADH 的浓度,以及增强了乙醇脱氢酶的活性,这些变化直接影响到有机酸的合成和分泌^[41]。

3.3.2 土壤低分子量有机酸与 Fe 素营养 作物缺 Fe 是石灰性土壤的突出问题,而土壤有机酸在活化土壤 Fe 方面具有重要作用。有研究表明,柠檬酸在双子叶植物 Fe 吸收中扮演重要角色^[37]。白羽扇豆可向根外分泌大量的有机酸,从而促进根际土壤中 Fe、Mn、Zn 的活化^[42]。有机酸能够迅速释放束缚于针铁矿和水铁矿中的 Fe,但对 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 中 Fe 的活化速度很慢^[43]。有机酸对 Fe 的活化率主要依赖于土壤 pH,随 pH 升高活化率迅速降低,Fe 的溶解还因铁氧化物表面 P 的数量以及溶液中其他离子的类型而异^[44]。

同样,Fe 胁迫导致植物分泌有机酸,进而影响到土体中有机酸的构成和含量。Ohwaki 和 Sugahara^[45]报道缺 Fe 能引起植物根系分泌 5~10 倍的有机酸,而根内积累达 5 倍左右。双子叶植物缺 Fe 时常分泌一些酚醛类物质,如番茄根系分泌咖啡酸,向日葵根系分泌绿原酸等;而禾本科植物缺 Fe 时主要分泌麦根酸类物质^[46]。关于有机酸在缺 Fe 条件下的溶出机制,目前认为与根系体内 H^+ -ATP 酶的调节有关^[1],但具体尚有待于进一步研究。

3.3.3 土壤低分子量有机酸与其他营养元素的关系 土壤有机酸除与 P、Fe 有密切关系外,还与其他一些营养元素有关。缺 N、缺 K 及其他一些常量元素都会引起土壤根际有机酸的增加^[47]。缺 Ca 和 Zn 也能通过增加膜透性而使有机酸从根系分泌到土壤中^[48]。而土壤有机酸亦能增加 Mn、Zn 等营养元素的活性^[42,44]。

3.4 土壤低分子量有机酸对缓解有毒元素的作用

3.4.1 土壤低分子量有机酸与 Al 毒 土壤中的 Al 毒是作物生长的一个重要限制因子,其机理主要是阻止植物的细胞伸长,影响细胞分裂^[49]。Al 胁迫可诱导植物根系分泌有机酸,并形成抵抗 Al 毒的机制^[50],这些有机酸主要是苹果酸和柠檬酸,其浓度与 Al 的浓度 (0~200 μmol) 和处理时间呈正相关,

当 Al 浓度超过 200 μmol 时, 根系分泌的苹果酸浓度达到饱和^[21, 50, 51]。根系分泌的有机酸能迅速与土壤中的 Al 络合, 成为低活性的有机络合态 Al, 从而降低 Al 的毒性, 使根系的抵抗力增加 5 ~ 20 倍^[50]。秦瑞君等^[52]研究了几种低分子有机酸离子降低土壤 Al 毒的能力, 其大小顺序为: 草酸>乙酸>柠檬酸。徐仁扣^[53]也做了相关研究, 但其结果与前者不尽相同, 其原因可能是同一种土壤对不同有机酸及不同土壤对同一种有机酸的吸附能力不同。另外, 有机酸离子在与羟基 Al 络合过程中还能释放出 OH⁻使 pH 值升高, 从而使 Al 毒降低^[52, 53]。禾本科植物黑麦、小麦、荞麦等对 Al 毒有很强的抵抗能力, 有机酸的作用可能是其高抵抗力的重要原因^[21, 54]。

但另一方面, 有机酸又能促进土壤中固相 Al 的释放。其机理一是形成 Al-有机酸复合物而使 Al³⁺浓度降低, 从而促进固相 Al 的进一步溶解, 二是对固相 Al 的络合溶解作用; 两种机制往往同时存在, 而且随着有机酸浓度的增加, 促进 Al 溶解的作用增强^[53]。Al-有机酸复合物在微生物作用等条件下易受到破坏, 从而增加土壤中 Al³⁺或水化铝的浓度, 因此, 在某些条件下, 土壤有机酸亦有加剧 Al 毒的风险。

3.4.2 土壤低分子量有机酸与重金属污染 土壤重金属污染已成为全球面临的重大环境问题之一。由于土壤有机酸具有的羧基能与重金属形成较稳定的螯合物, 明显地影响土壤对重金属的吸附, 因而, 其对重金属的环境行为影响深刻^[1]。有机酸对土壤吸附重金属既有促进作用, 又有抑制作用。一般情况下, 有机酸能够通过螯合作用而使土壤固态重金属释放出来, 增加其移动性^[1, 2, 55]。柠檬酸、苹果酸、草酸、天冬氨酸和谷氨酸等作为重金属螯合剂均有报道^[56]。利用有机酸的这一特性, 可以对重金属污染土壤进行原位修复^[2, 57, 58]。Buckward 等^[57]研究表明, 柠檬酸较甲酸、琥珀酸和草酸更能显著地促进金属尾矿中的固态 Zn 的释放; Wasag 等^[58]发现柠檬酸盐和酒石酸盐能分别淋洗掉黏壤土中 90 % 以上的 Hg 和 75 % 左右的 Pb; 对于壤土, 柠檬酸盐淋洗 Cd 和 Pb 的效率分别达到 98 % 和 89 %, 而酒石酸盐也能分别达到 91 % 和 87 %, 在砂壤土上亦有非常显著的效果。糖酸 (D-葡萄糖酸、D-葡萄糖二酸等) 在土壤 pH 为 12 ~ 13 时, 对重金属的淋洗作用显著, 如 D-葡萄糖酸的淋洗效果分别为: Ni : 43 %, Cr : 60 %, Cd : 63 %, Zn : 70 %, Pb : 80 %, Cu : 84 %^[2]。

有机酸引起土体重金属移动性的改变, 对植物吸收重金属产生了极大的影响。对黑麦草而言, 随着施入有机酸浓度的增加, 迁移到根、茎、叶中的 Cd 量也相应地增加^[59]。柠檬酸和酒石酸可以明显地减轻 Cd 和 Pb 对萝卜的毒害^[50]。有机酸对超富集植物^[61]和非超富集植物吸收重金属也有很大的影响。龙新宪等^[62]发现外加柠檬酸和草酸能明显地增强非超富集生态型东南景天的耐 Zn 毒能力, 而对 Zn 超富集生态型东南景天的生长没有显著影响。总之, 有机酸对植物吸收重金属的影响与有机酸类型和浓度、重金属类型、土壤类型以及土壤环境条件等密切相关。

同时, 土壤中的重金属胁迫又能影响根系分泌有机酸, 进而影响到土壤中有机酸的类型和含量。如 Chen 等^[63]发现, 根系在 Pb、Cd 或二者共同作用下, 根系的分泌能力发生了显著变化。目前这方面的工作还不多, 有待进一步研究。

3.4.3 土壤低分子量有机酸与其他元素毒害 氟 (F) 是自然界中广泛分布的人体和动物所必需的微量元素之一, 对人体健康及生态环境具有双阈值性。据报道, 低分子量有机酸可通过竞争吸附作用抑制土壤对 F 的吸附, 化学结构相对简单的草酸和丙二酸对 F 吸附的抑制作用大于柠檬酸和苹果酸, 而且抑制作用随土壤氧化铁含量的增加和土壤酸度的降低而增强^[64, 65]。陈景奎等^[66]研究也发现, 低分子量有机酸对土壤 F 吸附有较大的影响: 当有机酸浓度较低时, 土壤 F 吸附量随有机酸浓度升高而增加; 当有机酸浓度较高时, 土壤 F 吸附量随有机酸浓度升高而降低。在有机酸存在条件下, 土壤 F 的吸附量与平衡 F 浓度间呈极显著的直线正相关或负相关。

3.5 土壤低分子量有机酸的化感效应

土壤低分子量有机酸除具有上述诸多生态效应外, 它还在植物化感作用 (Allelopathy) 中扮演重要角色。化感作用是指植物或微生物的代谢活动对环境或其他植物或微生物所产生的有利或不利的的作用, 主要包括自毒和他感两方面^[67]。自毒是植物种内的化感作用, 如水稻在连作条件下, 其残株分解产生的酚酸类植物毒素, 可严重地抑制后茬水稻幼苗的生长^[68]; 低分子量脂肪酸在土壤中的积累会对水稻根系生长产生明显的抑制作用^[9]。水稻的他感作用表现为根系分泌一些化学物质而抑制杂草的生长发育, 一般认为酚酸类化合物在这些化学物质中起主

要作用^[3]。土壤低分子量有机酸的化感效应在其他很多植物如杉木^[69]、大豆^[70]中也有表现, 在外来种入侵机制中更显示着重要作用^[71]。

目前, 利用化感作用已有一些应用性的探讨, 水稻方面, 结合现代生物技术, 探寻对杂草具天然抵抗能力的种质资源, 可望为除草提供新的途径^[72]。低分子量有机酸作为化感物质, 其作用主要是通过影响植物的生长调节、光合作用、呼吸代谢、营养吸收、蛋白质和核酸代谢等方面来实现。如水稻化感物质阿魏酸和其他酚酸类物质能降低杂草对水分的吸收而影响其生长, 造成叶面水势和膨压下降; 酚酸类化合物抑制杂草 ATP 酶活性, 且降低 P 向 DNA 和 RNA 的整合^[73]。尽管化感作用已有较多的研究, 但有关低分子量有机酸在各物种中的作用机制尚不清楚, 因此, 仍然有待于作进一步的研究。

4 结语和展望

土壤中普遍存在着低分子量有机酸, 它们主要是动植物残体分解、植物根系分泌和微生物合成共同作用的结果, 其组成和含量因不同的土壤, 不同的环境条件而各有差异。土壤有机酸由于含有的羧基具有较强的络合作用, 对土壤理化性质、矿物溶解和成土作用、根际营养、重金属毒害等方面产生着深刻的影响, 同时也在植物化感作用方面起着重要的作用。虽然已对土壤有机酸研究得比较多, 但还有很多方面的研究工作需要更广泛、更深入的开展, 如有机酸酸化土体的环境机理、促进成土作用的机制、根际有机酸的产机理、有机酸与不同重金属的络合物对植物的影响、重金属胁迫对有机酸的影响以及不同植物对土壤有机酸的影响等。此外, 土壤小分子有机酸在土壤中不断产生, 又不断分解, 其分解速度与酸分子类型、环境条件以及微生物活性有关, 而这些制约关系还不清楚; 某一种植物产生有机酸分子受多种生态因素的影响, 但对主导因素不了解, 这些方面均有待进一步的研究。

参考文献

- 1 Jones DL. Organic acids in the rhizosphere—A critical review. *Plant Soil*, 1998, 205: 25 ~ 44
- 2 Fischer F, Bipp HP. Removal of heavy metals from soil components and soils by natural chelating agents. II. Soil extraction by sugar acids. *Water, Air and Soil Pollution*, 2002, 138: 271 ~ 288
- 3 Interjit K. Plant phenolics in allelopathy. *The Bot. Rev.*, 1996, 62: 186 ~ 202
- 4 Jones DL, Dennis PG, Owen AG, van Hees PAW. Organic acids behavior in soils—misconceptions and knowledge gaps. *Plant Soil*, 2003, 248: 31 ~ 41
- 5 Ryan PR, Delhaize E, Jones DL. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots. *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 2001, 52: 527 ~ 560
- 6 Strobel BW. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution—A review. *Geoderma*, 2001, 99: 169 ~ 198
- 7 Shen AL, Li XY, Kanamori T, Ono S, Arao T. Low-molecular-weight organic acids in two soils incubated with plant residues under different moisture conditions: I. Aliphatic acids. *Pedosphere*, 1997, 7 (1): 79 ~ 86
- 8 Millet M, Wortham H, Sanusi A, Mirabel P. Low molecular weight organic acids in fogwater in an urban area: Strasbourg (France). *Sci. Tot. Environ.*, 1997, 206: 57 ~ 65
- 9 莫淑勋. 土壤中有有机酸的产生、转化及对土壤肥力的某些影响. *土壤学进展*, 1986, 4: 1 ~ 10
- 10 Stevenson FJ. Organic acids in soil. In: McLaren AD, Peterson GH. eds. *Soil Biochemistry*. New York: Marcel Dekker, 1967, 119 ~ 146
- 11 Baker DA, Gunn KB. The effect of mechanical forces on the exudation of organic substances by the roots of cereal plants grown under sterile conditions. *New Phytol.*, 1974, 73: 30 ~ 45
- 12 Marschner H, Römhild V, Host WJ. Root-induced changes in the rhizosphere: importance for the mineral nutrition of plant. *Zpflanzenernaehr Bodenkd*, 1986, 149: 441 ~ 456
- 13 涂书新, 孙锦荷, 郭智芬. 富钾植物籽粒苋根系分泌物及其对矿物释钾作用的研究. *核农学报*, 1999, 13 (5): 305 ~ 311
- 14 Tyler G, Ström L. Differing organic-acid exudation pattern explains calcifuge and acidifuge behavior of plants. *Annals of Botany*, 1995, 75: 75 ~ 78
- 15 Ström L. Root exudation of organic acids: importance to nutrient availability and the calcifuge and calcicole behaviour of plants. *Oikos*, 1997, 80: 459 ~ 466
- 16 陆建良, 梁月荣. 茶树根系特性与茶园管理. *茶叶科学简报*, 1994, (1): 1 ~ 5
- 17 张福锁, 曹一平. 根际动态过程与植物营养. *土壤学报*, 1992, 29 (3): 239 ~ 250

- 18 Wu LH, Luo YM, Christie P, Wong MH. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil. *Chemosphere*, 2003, 50: 819 ~ 822
- 19 曹享云. 营养胁迫与根系分泌物. *土壤学进展*, 1994, 22 (3): 27 ~ 33
- 20 Kochian LV. Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plants. *Ann. Rev. Plant. Physiol. Plant. Mol. Biol.*, 1995, 46: 237 ~ 260
- 21 Ryan PR, Delhaize E, Randall PJ. Malate efflux from root apices and tolerance to aluminum are highly correlated in wheat. *Aust. J. Plant Physiol.*, 1995, 122: 531 ~ 536
- 22 RÓzycki H. Production of organic acids by bacteria isolated from soil, rhizosphere and mycorrhizosphere of pine (*Pinus sylvestris* L.). *Acta Microbiol. Polon.*, 1985, 34: 301 ~ 308
- 23 RÓzycki H, Strzelczyk E. Organic acids production by *Streptomyces* spp isolated from soil, rhizosphere and mycorrhizosphere of pine (*Pinus sylvestris* L.). *Plant Soil*, 1986, 96: 337 ~ 345
- 24 Bowers JH, Nameth ST, Riedel RM, Rowe RC. Infection and colonization of potato roots by *Verticillium dahliae* as affected by *Pratylenchus penetrans* and *P.crenatus*. *Phytopathol.*, 1996, 86: 614 ~ 621
- 25 Saeki Y, Yamakawa T, Ikeda M, Ishizuka J. Effects of root exudates of Rj2Rj3-and Rj4-genotype soybeans on growth and chemotaxis of bradyrhizobium japonicum. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1996, 42 (2): 413 ~ 417
- 26 Naidjia A, Huang PM, Bollag JM. Enzyme-clay interactions and their impact on transformations of natural and anthropogenic organic compounds in soil. *J. Environ. Qual.*, 2000, 29 (3): 677 ~ 691
- 27 赵振华, 黄巧云, 陈雯, 李学垣. 几种低分子量有机酸、磷酸对土壤胶体和矿物吸附酸性磷酸酶的影响. *中国农业科学*, 2002, 35 (11): 1375 ~ 1380
- 28 Lundström US, öhman LO. Dissolution of feldspars in the presence of natural organic solutes. *J. Soil Sci.*, 1990, 41: 359 ~ 369
- 29 Albuzia A, Ferrari G. Modulation of the molecular-size of humic substances by organic acids of the root exudates. *Plant Soil*, 1989, 113: 237 ~ 241
- 30 Jones DL, Kochian LV. Aluminum-organic acid interactions in acid soils. 1. Effect of root-derived organic-acids on the kinetics of Al dissolution. *Plant Soil*, 1996, 182: 221 ~ 228
- 31 Moghimi A, Lewis DG, Oades JM. Release of phosphate from Calcium Phosphates by Rhizosphere Product. *Soil Biol. Biochem.*, 1978, 10: 289 ~ 292
- 32 Drever JI, Stillings LL. The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aaspects*, 1997, 120: 167 ~ 181
- 33 Fox TR, Comerford NB, McFee WW. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1763 ~ 1767
- 34 Lan M, Comerford NB, Fox TR. Organic anions effect on phosphorus release from spodic horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1995, 59: 1745 ~ 1749
- 35 陆文龙, 王敬国, 曹一平, 张福锁. 低分子量有机酸对土壤磷释放动力学的影响. *土壤学报*, 1998, 35 (4): 493 ~ 500
- 36 陆文龙, 曹一平, 张福锁. 根分泌的有机酸对土壤磷和微量元素的活化作用. *应用生态学报*, 1999, 10 (3): 379 ~ 382
- 37 Johnson JF, Allan DL, Vance CP, Weiblen G. Root carbon dioxide fixation by phosphorus-deficient *Lupinus albus*: Contribution to organic-acid exudation by proteoid roots. *Plant Physiol.*, 1996, 112: 19 ~ 30
- 38 Lipton DS, Blanchar RW, Blevins DG. Citrate, malate and succinate concentration in exudation from P-sufficient and P-stressed *Medicago sativa* L. seedlings. *Plant Physiol.*, 1987, 85: 315 ~ 317
- 39 陈凯, 马敬, 曹一平, 张福锁. 磷亏缺下不同植物根系有机酸的分泌. *中国农业大学学报*, 1999, 4 (3): 58 ~ 62
- 40 Ae N, Arihara J, Okada K, Yoshihara T, Johansen C. Phosphorus uptake by pigeonpea and its role in cropping system of the India subcontinent. *Science*, 1990, 248: 477 ~ 480
- 41 Neumann G, Massonneau A, Langlade N, Dinkelaker B, Hengeler C, Römhelt V, Martinoia E. Physiological aspects of cluster root function and development in phosphorus-deficient white lupin (*Lupinus albus* L.). *Ann. Bot.*, 2000, 85: 909 ~ 919
- 42 Dinkelaker B, Römhelt V, Marschner H. Citric acids excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.). *Plant Cell Environ.*, 1989, 12: 285 ~ 292
- 43 Jones DL, Darrah PR, Kochian LV. Critical-evaluation of organic-acid mediated iron dissolution in the rhizosphere

- and its potential role in root iron uptake. *Plant Soil*, 1996, 180: 57 ~ 66
- 44 Jauregui MA, Reisenauer HM. Dissolution of oxides of manganese and iron exudates components. *Sci. Soc. Am. J.*, 1982, 46: 314 ~ 317
- 45 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.). *Plant Soil*, 1997, 189: 49 ~ 55
- 46 张福锁. 土壤与植物营养研究新动态(第1卷). 北京: 北京农业大学出版社, 1992
- 47 Jones DL, Darrah PR. Influx and efflux of organic-acids across the soil-root interface of *Zea mays* L. and its implications in rhizosphere C flow. *Plant Soil*, 1995, 173: 103 ~ 109
- 48 Cakmak I, Marschner H. Increase in membrane permeability and exudation in roots of zinc deficient plants. *J. Plant Physiol.*, 1988, 132: 356 ~ 361
- 49 Kochian LV. Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plants. *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 1995, 46: 237 ~ 260
- 50 Delhaize E, Ryan P, Randall PJ. Aluminum tolerance in wheat (*Triticum aestivum* L.) II. Aluminum stimulated excretion of malic acid from root apices. *Plant Physiol.*, 1993, 103: 695 ~ 702
- 51 Ma JF, Zheng DJ, Matsumoto H. Specific secretion of citric acid induced by Al stress in *Cassia tora* L. *Plant Cell Physiol.*, 1997, 28: 1019 ~ 1025
- 52 秦瑞君, 陈福兴. 低分子量有机酸离子对降低土壤铝毒的作用. *土壤肥料*, 1996, 5: 12 ~ 14
- 53 徐仁扣. 有机酸对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. *土壤*, 1998, 30 (4): 214 ~ 217
- 54 黎晓峰. 几种禾本科作物对铝的敏感性或耐性. *广西农业生物科学*, 2002, 21 (1): 16 ~ 20
- 55 Krishnamurti GSR, Huang PM, VanRees KCJ. Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic: Implications in cadmium availability. *J. Environ. Qual.*, 1997, 26 (1): 271 ~ 277
- 56 Naidu R, Harter RD. Effect of different organic acids on Cadmium sorption and extractability from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, 62: 644 ~ 650
- 57 Burckward SR, Chwab AP, Banks MK. The effect of organic acids on the leaching of heavy metals from mine tailings. *J. Hazardous Materials*, 1995, 41: 135 ~ 145
- 58 Wasay SA, Barrington S, Tokunaga S. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: Soil flushing in columns. *Water, Air and Soil Pollution*, 2001, 127: 301 ~ 314
- 59 廖敏, 黄昌勇. 黑麦草生长过程中有机酸对镉毒害的影响. *应用生态学报*, 2002, 13 (1): 109 ~ 112
- 60 陈英旭, 林琦, 陆芳, 何云峰. 有机酸对铅、铜植株危害的解毒作用研究. *环境科学学报*, 2000, 20: 467 ~ 472
- 61 Baker AJM, Brooks RR. Terrestrial higher plants which hypertoremediation metallicelements. *Biorecovery*, 1989, (1): 81 ~ 97
- 62 龙新宪, 倪吾钟, 叶正钱, 杨肖娥. 外源有机酸对两种生态型东南景天吸收和积累锌的影响. *植物营养与肥料学报*, 2002, 8 (4): 467 ~ 472
- 63 Chen HM, Lin Q, Zhang CR. Interaction of Pb and Cd in soil-water-plant system and its mechanism: II. Pb-Cd interaction in rhizosphere. *Pedosphere*, 1998, 8: 237 ~ 244
- 64 徐仁扣, 王亚云. 低分子量有机酸对几种可变电荷土壤吸附氟的影响. *环境科学学报*, 2003, 23 (3): 405 ~ 407
- 65 徐仁扣, 王亚云, 赵安珍. 低分子量有机酸对可变电荷土壤吸附性氟解吸的影响. *土壤*, 2003, 35 (5): 392 ~ 396
- 66 陈景奎, 于群英, 鲁红侠. 低分子量有机酸对土壤氟吸附的影响. *农村生态环境*, 2001, 17 (2): 53 ~ 55
- 67 Rice EL. *Allelopathy*. 2nd ed. New York: Academic Press, 1984, 1 ~ 50
- 68 Chou CH, Lin HJ. Autointoxication mechanism of *Oryza sativa*: I. Phytotoxic effects of decomposing rice residues in soil. *J. Chem. Ecol.*, 1976, 2 (3): 353 ~ 367
- 69 Huang ZQ, Liao LP, Wang SL, Cao GQ. Allelopathy of Phenolics from decomposing stump-roots in replant Chinese fir woodland. *J. Chem. Ecol.*, 2000, 26 (9): 2211 ~ 2219
- 70 阮维斌, 刘默涵, 黄斌, 阎飞, 王敬国, 高玉葆. 两种羟基苯乙酸对大豆萌发的化感效应研究. *应用生态学报*, 2003, 14 (5): 785 ~ 788
- 71 Hierro JL, Callaway RM. Allelopathy and exotic plant invasion. *Plant Soil*, 2003, 256 (1): 29 ~ 39
- 72 Olofsdotter M, Jensen LB, Courtois B. Improving crop competitive ability using allelopathy-an example from rice. *Plant Breed*, 2002, 121: 1 ~ 9
- 73 李寿田, 周健民, 王火焰, 陈小琴. 植物化感作用机理的研究进展. *农村生态环境*, 2001, 17 (4): 52 ~ 55

LOW-MOLECULAR-WEIGHT ORGANIC ACIDS AND THEIR ECOLOGICAL ROLES IN SOIL

DING Yong-zhen ^{1,2} LI Zhi-an ¹ ZOU Bi ¹

(1 *South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650;*

2 Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Researches on low-molecular-weight or minor organic acids in soil are reviewed in this paper. Minor organic acids in soil are results of decomposition of animal and plant residues, root exudation and microbial synthesis. Their compositions are very complicated, but can be sorted mainly into fatty group and aroma group. Their concentrations ranged from μmol to mmol . Minor organic acids play an important role in soil processes, accelerating mineral dissolution, promoting pedogenic processes, acidifying rhizospheric soil, influencing activities of soil microbes and enzymes, stimulating nutrient transformation in the rhizosphere, enhancing plant absorption and utilization of nutrition such as P, Fe, alleviating aluminium poisoning on plants and affecting movement and plant absorption of heavy metals in soil. Besides, minor organic acids have dominant functions in allelopathy. At the end of the paper, the author has brought forward some suggestions for further research in this field.

Key words Minor organic acids, Ecological role, Rhizosphere nutrition, Heavy metal contaminant, Allelopathy