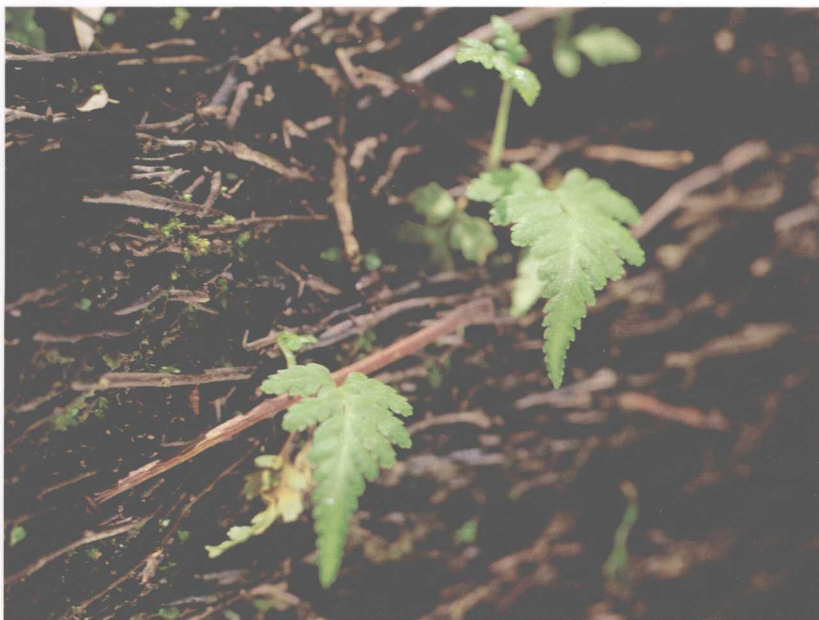


崔晓阳
宋金凤
著

FOREST LITTER LEACHED
ORGANIC ACIDS
AND THEIR
ECOLOGICAL EFFECT

凋落物源有机酸
及其地下生态效应



科学出版社

www.sciencep.com

凋落物源有机酸 及其地下生态效应

崔晓阳 宋金凤 著

国家自然科学基金资助项目 (30170768)

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以东北林区主要树种凋落物溶出的有机酸为切入点,系统研究了各树种凋落物溶出有机酸的种类和数量;优势低分子有机酸对暗棕壤中磷、铁、铝等元素及重金属复合污染型暗棕壤中铅、锌、镉、砷等元素有效性的影响;外源低分子有机酸和凋落物浸提液对苗木生理生态过程、吸收运输养分元素及林下暗棕壤中多种养分有效性的影响,并对凋落物溶出的低分子有机酸进行综合评价。从而为区域性的林业生态工程建设提供土壤学和生态学依据,为森林生态系统长期生产力的提高提供理论依据。

本书可作为高等农林院校土壤、森林培育、生态学等专业师生以及科研院所研究人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

凋落物源有机酸及其地下生态效应/崔晓阳,宋金凤著. —北京:科学出版社, 2008

ISBN 978-7-03-021079-1

I. 凋… II. ①崔…②宋… III. 森林土-有机酸-土壤生态学
IV. S714.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 019271 号

责任编辑:张会格 霍春雁/责任校对:陈玉凤

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 波

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 4 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2008 年 4 月第一次印刷 印张: 12

印数: 1—1 000 字数: 231 000

定价: 48.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈环伟〉)

前 言

有机酸是森林土壤和凋落物层普遍存在的一类功能性有机化合物,由于其具有特殊的分子结构和荷电特性,有机酸及其生态效应已成为国内外森林土壤学、植物营养学及生态学等多学科研究的热点。本书以东北林区主要树种凋落物溶出的有机酸为切入点,以该区优势森林土壤——暗棕壤为基础,系统研究了各树种凋落物溶出有机酸的种类和数量动态;优势低分子有机酸在暗棕壤中的吸附与生物降解特征;优势低分子有机酸对暗棕壤中磷、铁、铝等养分元素的活化释放效应;优势低分子有机酸对重金属复合污染型暗棕壤中铅、锌、镉、砷等元素活性及有效性的影响;外源低分子有机酸对落叶松、水曲柳苗木吸收运输磷、铁、钾、钙等元素及多种生理生态过程的影响;外源低分子有机酸林下暗棕壤中磷、铁、钾、钙等元素有效性的影响;凋落物浸提液对苗木吸收运输磷、铁、钾、钙元素,苗木生理生态过程及林下暗棕壤中磷、铁、钾、钙元素有效性的影响,并对凋落物溶出的低分子有机酸进行综合评价。从而为林区用材林生产、人工林培育寻找土壤养分活化释放的途径,为区域性的林业生态工程建设提供土壤学和生态学依据,为用材林的高产、稳产以及整个森林生态系统生产力的提高提供理论指导。

全书共由 10 部分组成:第 1 部分介绍森林土壤中有机酸的种类、来源、转化、分析测定及其在物质循环、土壤肥力和对植物体影响方面的意义;第 2 部分介绍研究地自然概况及研究方法;第 3 部分介绍凋落物和凋落物淋洗液中有机酸的种类与含量;第 4 部分介绍暗棕壤中低分子有机酸的吸附与生物降解情况;第 5 部分介绍优势低分子有机酸对森林暗棕壤的磷释放效应;第 6 部分介绍低分子有机酸对森林暗棕壤 Fe、Al 的释放效应;第 7 部分介绍低分子有机酸对复合污染土壤中 Pb、Zn、Cd、As 释放的影响;第 8 部分介绍外源低分子有机酸对苗木生理生态及土壤的影响;第 9 部分介绍凋落物浸提液对苗木生理生态和土壤的影响;第 10 部分为结论与研究展望。

崔晓阳撰写第 1、5、6、7、9、10 部分,宋金凤撰写第 2、3、4、8 部分及附录部分,全书由崔晓阳终审定稿。

本书根据国家自然科学基金项目(30170768)的研究成果撰写而成。

目 录

前言

1 引言	1
1.1 森林土壤中有机酸的种类和来源	1
1.2 森林生态系统中低分子有机酸的转化	7
1.2.1 低分子有机酸的微生物降解特征	7
1.2.2 低分子有机酸被土壤固相的吸附特征	7
1.2.3 低分子有机酸的络合吸附特征	8
1.3 森林土壤中低分子有机酸的含量	8
1.4 有机酸的测定分析	11
1.4.1 样品前处理	11
1.4.2 有机酸测定	12
1.5 低分子有机酸在物质循环及土壤肥力方面的意义	13
1.5.1 参与土壤矿物风化和森林土壤形成	14
1.5.2 影响土壤中多种矿质养分的有效性	15
1.6 低分子有机酸对植物体的影响	23
1.6.1 影响植物生长发育及产量	23
1.6.2 影响植物多种生理生化特性及过程	24
1.6.3 影响植物对养分的吸收	25
1.6.4 提高植物抗逆性	26
1.6.5 降低重金属对植物的毒害	28
1.7 某些有机酸过量积累对植物的毒害	28
1.7.1 对植物个体生长发育的影响	29
1.7.2 影响植物群落种类组成和演替	30
1.7.3 可能增加土壤的金属毒害, 影响土壤生物活性	30
1.8 研究的创新点	31
1.9 研究的目的意义	32
参考文献	34
2 研究地自然概况及研究方法	43
2.1 研究地自然概况	43
2.2 主要研究内容	44
2.3 试验方案	46

2.4 研究方法及总体技术路线	48
参考文献	49
3 凋落物和凋落物淋洗液中有机酸的种类与含量	52
3.1 材料与方法	52
3.1.1 凋落物样品采集	52
3.1.2 凋落物中有机酸的提取与甲酯化	53
3.1.3 凋落物淋洗液的采集	53
3.1.4 凋落物淋洗液样品的前处理	54
3.1.5 有机酸分析的定性定量	55
3.1.6 方法的可行性检验	55
3.2 结果与讨论	55
3.2.1 凋落物中有机酸测定方法的探讨及气相色谱法的建立	55
3.2.2 有机酸气相色谱法测定时色谱条件的优化	56
3.2.3 凋落物中有机酸前处理及测定方法的建立	57
3.2.4 凋落物中有机酸的种类	59
3.2.5 凋落物中有机酸的含量	62
3.2.6 凋落物淋洗液中有机酸分析测定方法的建立	65
3.2.7 凋落物淋洗液中低分子有机酸的定性	67
3.2.8 凋落物淋洗液中低分子有机酸的数量估算	69
3.2.9 凋落物和凋落物淋洗液中低分子有机酸的比较	70
3.3 结论	70
参考文献	71
4 暗棕壤中低分子有机酸的吸附与生物降解	73
4.1 材料与方法	73
4.1.1 土壤样品采集	73
4.1.2 低分子有机酸在暗棕壤中的吸附	74
4.1.3 暗棕壤中低分子有机酸的生物降解	74
4.1.4 低分子有机酸的测定	74
4.2 结果与讨论	75
4.2.1 暗棕壤中低分子有机酸的吸附反应	75
4.2.2 暗棕壤中低分子有机酸的生物降解	76
4.3 结论	79
参考文献	79
5 优势低分子有机酸对森林暗棕壤的磷释放效应	81
5.1 材料与方法	82
5.1.1 土壤样品	82

5.1.2 解磷试验	83
5.2 结果与讨论	86
5.2.1 正常显色时间下提取液浓度对磷标准溶液显色的影响	86
5.2.2 不同显色时间下草酸浓度对磷标准溶液显色的影响	88
5.2.3 不同显色时间下柠檬酸浓度对磷标准溶液显色的影响	91
5.2.4 浸提时间对磷释放的影响	93
5.2.5 草酸/草酸盐一次性浸提暗棕壤时磷显色测定的时间序列	94
5.2.6 柠檬酸/柠檬酸盐一次性浸提暗棕壤时磷显色测定的时间序列	98
5.2.7 一次性浸提时有机酸/有机酸盐溶液对 A ₁ 层暗棕壤磷的释放效应	102
5.2.8 一次性浸提时有机酸/有机酸盐溶液对 B 层暗棕壤磷的释放效应	104
5.2.9 有机酸/有机酸盐多次连续浸提的解磷效果	106
5.2.10 有机酸(阴离子)累积荷载量与土壤磷浸提释放量的关系	107
5.2.11 凋落物溶出草酸/草酸盐和柠檬酸/柠檬酸盐释放土壤磷素养分的数量估算	109
5.2.12 淋洗实验磷的释放量	110
5.3 结论	111
参考文献	112
6 低分子有机酸对森林暗棕壤 Fe、Al 的释放效应	114
6.1 材料与方法	115
6.1.1 土壤样品	115
6.1.2 浸提试剂	115
6.1.3 浸提方法	116
6.1.4 浸提液中元素的测定	117
6.2 结果与讨论	117
6.2.1 低分子有机酸/有机酸盐对 A ₁ 层暗棕壤 Fe 的释放效应	117
6.2.2 低分子有机酸/有机酸盐对 B 层暗棕壤 Fe 的释放效应	120
6.2.3 多次连续浸提对 Fe 的释放效果	121
6.2.4 低分子有机酸/有机酸盐对 A ₁ 层暗棕壤 Al 的活化作用	122
6.2.5 低分子有机酸/有机酸盐对 B 层暗棕壤 Al 的活化作用	124
6.2.6 多次连续浸提对 Al 的释放效果	125
6.3 结论	126
参考文献	126
7 低分子有机酸对复合污染土壤中 Pb、Zn、Cd、As 释放的影响	128
7.1 材料与方法	129
7.1.1 试验区概况及土壤样品采集	129
7.1.2 浸提试剂	129

7.1.3	浸提过程	129
7.1.4	元素测定	130
7.2	结果与讨论	130
7.2.1	低分子有机酸的释放能力	130
7.2.2	低分子有机盐的释放能力	136
7.2.3	土壤层次的影响	138
7.3	结论	140
	参考文献	140
8	外源低分子有机酸对苗木生理生态及土壤的影响	142
8.1	材料与方法	142
8.1.1	试验方法	142
8.1.2	分析步骤	143
8.2	结果与讨论	144
8.2.1	低分子有机酸与林木幼苗光合作用水平	144
8.2.2	低分子有机酸与林木叶片叶绿素含量	147
8.2.3	低分子有机酸与林下土壤及苗木组织中磷素养分水平	149
8.2.4	低分子有机酸与林下土壤及苗木组织中金属元素养分水平	153
8.3	结论	160
	参考文献	160
9	凋落物浸提液对苗木生理生态和土壤的影响	163
9.1	材料与方法	163
9.1.1	试验方法	163
9.1.2	样品分析	164
9.2	结果与讨论	165
9.2.1	浸提液与林木光合作用水平	165
9.2.2	不同浸提液浓度与林木的叶绿素含量	166
9.2.3	浸提液与林下土壤及苗木组织中养分元素水平	167
9.3	结论	172
	参考文献	173
10	结论与研究展望	174
10.1	主要结论	174
10.2	森林生态系统中低分子有机酸的研究展望	176
	附录	178

1 引言

有机酸是森林土壤和凋落物层普遍存在的一类功能性有机化合物,具有特殊的分子结构和荷电特性,已成为国内外森林土壤学、植物营养学及生态学等多学科研究的热点,一般特指低分子有机酸。低分子有机酸是土壤中碳的最活跃形式,通过螯合和配位体交换等复杂机制影响森林土壤的化学和生物学过程,对森林土壤的形成演变、植物根际矿质养分的有效性、酸性土壤铝毒缓解以及重金属活性等多种土壤过程产生深刻影响 (Craswell et al. 2001, El-Tayeb et al. 2006, Srivastava et al. 2007),还强烈影响植物的多种生理生态过程、调节植物对环境的适应及对不良环境的抗性 (Pramod et al. 2000)。

鉴于低分子有机酸重要的生态功能,低分子有机酸的来源、种类、含量动态、转化、分析测定及在森林生态系统中重要功能等研究已引起广泛关注 (Comerford et al. 1989, Fox et al. 1992, Jurinak et al. 1996, Dubus et al. 2001)。研究森林土壤中的低分子有机酸及其生态意义,有助于揭示植物与土壤环境间相互作用的实质,从而更好地指导农业生产、为科学评价凋落物溶出的低分子有机酸在温带森林生态系统中的作用提供依据。

1.1 森林土壤中有机酸的种类和来源

有机酸在森林生态系统普遍存在,包括脂肪族 (aliphatic) 和芳香族 (aromatic) 两类 (Shen et al. 1996, 沈阿林等 1997)。目前国内外研究者已从不同的林地土壤和森林凋落物中检测出近 40 种有机酸 (McColl et al. 1999, Lundström et al. 2000),如草酸、甲酸、乙酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、酒石酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、乌头酸、水杨酸等,其中草酸、柠檬酸等低分子有机酸较多 (Fox et al. 1990a, Song et al. 2003)。低分子有机酸为弱酸,含 1~3 个羧基 (表 1.1),在森林土壤溶液总可溶性有机碳中所占比例通常低于 3%,最大相对分子质量约 300 (Hees et al. 2002),但由于具有特殊的化学结构和荷电特性,在森林生态系统中发挥着至关重要的作用 (Fox 1995, Strobel 2001)。

在我国森林土壤 (尤其北方) 上,森林每年都将大量残体以凋落物的形式凋落于地表,使森林土壤上明显地存在一个由枯枝落叶等凋落物组成的疏松层次,这就是森林土壤凋落物层,即残落物层,也叫枯枝落叶层。研究表明,土壤中有有机酸主要来源于残体有机质分解、根分泌作用及微生物分泌 (Christ et al.

1996, Evans 1998, Devèvre et al. 1996, Ma et al. 1998, Sandnes et al. 2005, Ebenå et al. 2007), 对森林土壤而言, 大量凋落物的分解和淋溶过程是森林生态系统中有机的来源, 不同树种凋落物在其初期化学分解和随后的微生物分解转化过程中不断释放出各种有机酸 (表 1.2)。除低分子有机酸外, 森林凋落物还产生高级脂肪酸, 这些有机酸随淋溶作用进入土壤, 从而对土壤产生深刻影响 (王晓水等 1997, 吴俊民等 2000)。森林土壤中有机的产生直接与森林土壤微生物的数量和活性相联系, 并与植被、凋落物数量和组成、土壤类型等因素密切相关 (Jones et al. 1998c, Strobel 2001, Pizzeghello et al. 2006)。

严格说, 森林凋落物是指森林生态系统内, 由生物组分产生并归还到林表地面, 作为分解者的物质和能量的来源, 借以维持生态系统功能的所有有机物质的总称 (王凤友 1989)。森林土壤凋落物层是由覆盖在矿质土壤表面的未分解、半分解和已分解的有机层组成 (任海等 1998), 根据其枯枝落叶 (即凋落物) 的分解程度分为以下三个层次:

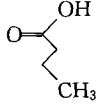
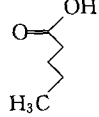
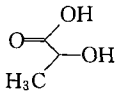
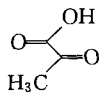
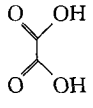
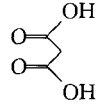
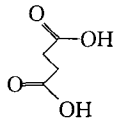
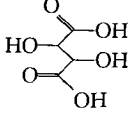
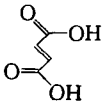
未分解凋落物亚层 (L 层或 A_{01} 层), 此层枯枝落叶分解较少。

半分解凋落物亚层 (F 层或 A_{02} 层), 此层枯枝落叶分解较多, 为半分解。

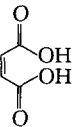
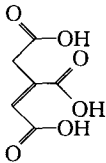
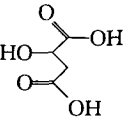
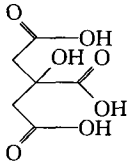
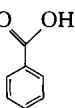
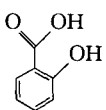
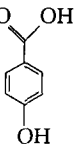
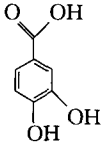
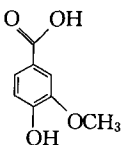
全分解凋落物亚层 (H 层或 A_{03} 层), 此层枯枝落叶分解强烈, 已失去其原有的植物组织形态 (北京林业大学 1993, 崔晓阳等 2000)。

森林凋落物各组分的比值因森林类型的不同而不同, 一般枯叶占有绝对优势, 占凋落物总量的 49.6%~100.0%, 枯枝占 0~37%, 果实占 0~32%, 其他组分占 10%左右 (吴承祯等 2000)。森林凋落物作为森林第一性生产力的重要组成部分, 一直是森林土壤学、森林生态学、生物地球化学、森林水文学及环境化学等学科的研究热点, 在森林生态系统中也发挥着重要作用。首先, 森林凋落物是森林矿质养分的“仓库”, 是森林“自肥作用”发挥的主要途径。在林木生长过程中, 凋落物在土壤原生动物及土壤微生物的作用和活动中缓慢分解, 其所含的各种矿质元素养料经腐解作用释放出来, 源源不断地为其下层土壤提供养分, 供植物吸收利用, 这是森林生态系统养分循环的主要形式, 在维持和增加森林生态系统的土壤肥力、改善树木营养和提高森林生产力、维持森林生态平衡及森林资源永续利用方面发挥重要作用其分解状况及营养含量直接影响林地土壤肥力的高低 (林益明等 1999, 张远迎等 1997, 张庆费等 1999)。其次, 森林凋落物还改善土壤的理化性质和生物学性质, 如凋落物可改变土壤 pH, 纯针叶性凋落物分解使林地凋落物层和林地土壤向酸性化的方向发展, 针叶凋落物加入阔叶成分后, 在分解过程中则可降低凋落物层和土壤的酸性 (王福升等 1999); 凋落物还具有调解森林水分、涵养水源的功能 (吴钦孝等 2001)。更值得关注的是, 凋落物分解过程中能释放出一定种类和数量的有机酸, 这些有机酸进入土壤后, 能通过多种机制显著影响土壤的各种物理、化学和生物学性质, 并对植物生长发育产生一定影响。

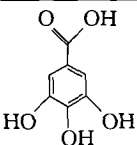
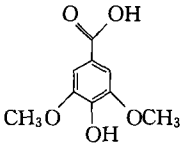
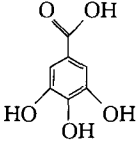
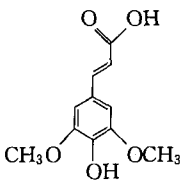
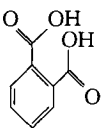
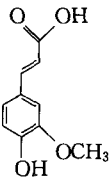
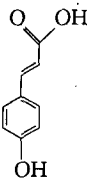
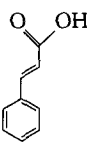
表 1.1 森林土壤及凋落物中常见有机酸

有机酸	结构式	相对分子 质量	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_3}	溶解度 / (g/100g 水)
甲酸		46.03	3.75			互溶
乙酸		60.05	4.76			互溶
丙酸		74.08	4.87			互溶
丁酸		88.11	4.83			互溶
戊酸		102.14	4.86			3.7
乳酸		90.08	3.86			互溶
丙酮酸		88.06	2.48			
草酸		90.04	1.25	4.27		8.6
丙二酸		104.06	2.85	5.70		73.5
琥珀酸		118.09	4.21	5.64		5.8
酒石酸		150.09	3.04	4.37		139
反丁烯二酸		116.08	3.05	4.49		0.7

续表

有机酸	结构式	相对分子 质量	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_3}	溶解度 / (g/100g 水)
顺丁烯二酸		116.08	1.91	6.33		79
乌头酸		174.11	2.62	3.97	5.71	
苹果酸		134.09	3.46	5.10		互溶
柠檬酸		192.43	3.13	4.76	6.40	133
苯甲酸		122.12	4.20			0.34
水杨酸		138.12	2.97	13.74		0.22
对羟基 苯甲酸		138.12	4.58	9.23		
原儿茶酸		154.12	4.49	8.75	13.00	
香草酸		168.15				

续表

有机酸	结构式	相对分子 质量	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_3}	溶解度 / (g/100g 水)
没食子酸		170.10	4.44	9.11	11.38	
丁香酸		198.18				
莽草酸		174.16				
芥子酸		224.22				
邻苯二甲酸		166.14	2.95	5.40		0.70
阿魏酸		194.19				
对香豆酸		164.16				
肉桂酸		148.16	3.88			

续表

有机酸	结构式	相对分子 质量	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_3}	溶解度 /(g/100g 水)
油酸	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	282.47				不溶
亚麻酸	$CH_3(CH_2CH=CH)_3CH_2(CH_2)_6COOH$	278.44				不溶
亚油酸	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	280.44				不溶
硬脂酸	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	284.49	6.37			0.000 29
棕榈酸	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	256.42				0.000 72
花生酸	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	312.54				不溶

表 1.2 不同树种凋落物中的有机酸

树种	有机酸	资料来源
山毛榉(<i>F. sylvatica</i>)	苯甲酸	Whitehead et al. 1983
松等针叶树	廿四(烷)酸	莫淑勋 1986
杨等阔叶林	棕榈酸	
混合林	月桂酸(十二烷酸)	
北美翠柏(<i>Calocedrus decurrens</i>), 北美黄松(<i>Pinus ponderosa</i>), 花旗松(<i>Pseudotsuga menziesii</i>), 密花石栎(<i>Lithocarpus densiflora</i>)	草酸、顺丁烯二酸、乌头酸、苹果酸、反丁烯二酸、三羟基苯甲酸、原儿茶酸、对羟基苯甲酸、香草酸、苯甲酸、羟基苯烯酸	Pohlman et al. 1988
长叶松(longleaf pine), 土耳其橡树(<i>Quercus laevis</i>)	草酸、甲酸、柠檬酸、乙酸	Fox et al. 1990a
锯桐莓(saw palmetto), 蜡香桃木(wax myrtle)	草酸、甲酸、柠檬酸、乙酸、乳酸、乌头酸	
光滑冬青(Gallberry), 蜡香桃木(wax myrtle), 锯桐莓(saw palmetto), 大萼珍珠花(<i>Lyonia</i> spp.)	草酸、甲酸、柠檬酸, 乙酸、苹果酸、乳酸、乌头酸	
红云杉(red spruce)	草酸、甲酸、乙酸	
欧洲赤松(Scots pine), 挪威云杉(Norway spruce)	苹果酸、柠檬酸	Lundström et al. 2000
俄罗斯针叶林(Russian taiga)	草酸、柠檬酸	
落叶松(<i>Larix olgensis</i>)	戊二酸、苯乙酸、苯丙酸、柠檬酸、十二酸、壬二酸、十四酸、7-十六烯酸、十六酸、亚油酸、油酸、硬脂酸	吴俊民等 2000
水曲柳(<i>Fraxinus mandshurica</i>)	十二酸、十六酸、3,4-二甲氧基苯丙酮酸、亚油酸、油酸、硬脂酸	

续表

树种		有机酸	资料来源
银冷杉(Silver fir)	L 层	草酸、柠檬酸、酒石酸、丁二酸(琥珀酸)、反丁烯二酸、庚二酸、壬二酸、棕榈酸	Nardi et al. 2003
	F 层	草酸、酒石酸、丁二酸(琥珀酸)、反丁烯二酸、庚二酸、壬二酸、棕榈酸、辛二酸、十五酸、硬脂酸	
落叶松, 红松 (<i>Pinus koraiensis</i>), 水曲柳, 白桦(<i>Betula platyphylla</i>)		草酸、丙二酸、反丁烯二酸、丁二酸、顺丁烯二酸、苹果酸、柠檬酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生酸	Song et al. 2003, 宋金凤等 2004

1.2 森林生态系统中低分子有机酸的转化

低分子有机酸显著影响森林土壤化学、生物学过程, 其作用程度不仅取决于低分子有机酸的种类和数量, 还与低分子有机酸在土壤中的转化过程息息相关。低分子有机酸是一种高活性物质, 在森林土壤中的存在状况和行为极其复杂, 释放到森林土壤后即处于动态转化过程中, 包括被微生物降解 (microbial degradation)、被土壤固相的吸附/解吸 (sorption/ desorption)、与金属络合吸附 (complexation)、扩散 (diffusion)、淋溶 (leaching) 等主要特征 (Jones et al. 2001, Fransson et al. 2004, Boddy et al. 2007)。

1.2.1 低分子有机酸的微生物降解特征

低分子有机酸释放到森林土壤后迅速被微生物分解利用 (Boddy et al. 2007), 途径有脱羧 (decarboxylation) 和氧化 (oxidation) 两种 (McCollom et al. 2003), 低分子有机酸易被降解, 长链脂肪酸溶解度小, 所以较稳定。低分子有机酸在森林土壤中的降解速率与土壤性质和低分子有机酸种类有关, 一般表层土壤降解速率较高, 且大多数土层柠檬酸和草酸的降解速率高于醋酸 (Jones et al. 2001, Hees et al. 2002)。释放一定时间后, 由于土壤液相中可被微生物利用的低分子有机酸耗尽, 低分子有机酸降解速率渐趋稳定。铝等金属还影响土壤中低分子有机酸的生物有效性 (Brynhildsen et al. 1997), 如挪威云杉 (*Picea abies*) 林下酸性森林土壤中柠檬酸利用率高于 Al-柠檬酸复合物, 即铝络合作用抑制了微生物对柠檬酸的吸收利用, 因此柠檬酸与铝等金属的络合作用影响其在生物地球化学循环中的作用 (Fransson et al. 2004)。

1.2.2 低分子有机酸被土壤固相的吸附特征

低分子有机酸对一些土壤矿物表面有较强的亲和性 (Christofaro et al.

2000), 可通过静电作用被黏土矿物和腐殖质等土壤矿质颗粒吸附。在低分子有机酸浓度较低或倍半氧化物含量较高的土壤中, 吸附在维持低分子有机酸浓度方面起重要的缓冲作用 (Jones et al. 1998b)。低分子有机酸释放后吸附便迅速产生, 其程度与低分子有机酸种类和土壤性质有关: 与单羧酸相比, 二羧酸、三羧酸更易被土壤固相吸附, 尤其在 Fe、Al 氢氧化物丰富的底层土中, 如瑞典 Nyänget、Heden、Delamere 等地区 B 层灰壤对低分子有机酸的吸附强于 O 层和 E 层, 含铁水化氧化物和原生伊毛缟石是主要的吸附基质 (Hees et al. 2003); 砖红壤对低分子有机酸的吸附为柠檬酸 > 草酸 > 醋酸, 氧化铁是主要吸附载体 (徐仁扣等 2004b), 但 A_h 层石灰性土对草酸的吸附强度高于柠檬酸和苹果酸 (Jones et al. 1998b)。另外, 土壤对低分子有机酸的吸附明显降低其生物降解速率, 吸附越强生物降解越弱, 这也是灰化土 (podzolic soil) (Jones et al. 2001) 和灰化针叶林土 (podzolic coniferous forest soil) (Hees et al. 2002) 中表层低分子有机酸降解速率高于下层的主要原因。

1.2.3 低分子有机酸的络合吸附特征

低分子有机酸还能与土壤中 Fe、Al、Ca 多种金属离子形成络合物而被吸附。与土壤固相吸附相比, 络合吸附生态意义更大, 影响土壤中 P、Fe、Pb、As 等元素的有效性, 如草酸通过与暗棕壤中铁铝水化氧化物表面吸附态磷的配位基交换反应, 对铁铝氧化物表面的络合溶解, 以及铁、铝、钙磷酸盐的络合溶解等多种机制促进暗棕壤磷的释放, 东北林业大学老爷岭生态站森林凋落物溶出的草酸对 A₁ 层暗棕壤磷释放量达 2.40 kg / (hm² · a), 相当于中龄林年吸收磷量的 1/3~1/5 (崔晓阳等 2005)。且与金属离子形成稳定复合物的低分子有机酸 (如草酸、柠檬酸) 比不形成稳定复合物的低分子有机酸 (如甲酸、乳酸) 具有更强的释磷作用。低分子有机酸也络溶土壤中难溶性铁氧化物, 与 Fe³⁺ 形成相对稳定的 Fe (Ⅲ) 低分子有机酸复合物从而提高铁的有效性 (Jörg 1992), 如少量草酸就把铁溶解度提高几个数量级 (Schwertmann 1991), 同时还与重金属离子形成可溶性络合物而土壤中影响 Cd、Pb、As 等元素的有效性 (张敬锁等 1999), 这在控制重金属生物毒性、食物链污染及重金属污染土壤净化或植物修复中发挥重要作用。

1.3 森林土壤中低分子有机酸的含量

森林土壤中的低分子有机酸处于合成 (synthesis) 和降解 (degradation) 的动态循环中, 森林土壤溶液中低分子有机酸的稳定浓度取决于这些过程的平衡, 任何时刻的低分子有机酸含量都是其合成及降解过程的平衡浓度 (Hees et al. 2003, Burckhard et al. 1995, 刘建玲等 2000)。

表 1.3 一些森林土壤溶液中低分子有机酸的浓度

土层	植被	pH	可溶性 有机碳 /mmol/L	草酸 /μmol/L	丙二酸 /μmol/L	苹果酸 /μmol/L	琥珀酸 /μmol/L	反丁烯 二酸 /μmol/L	酒石酸 /μmol/L	乌头酸 /μmol/L	柠檬酸 /μmol/L	甲酸 /μmol/L	乙酸 /μmol/L	丙酸 /μmol/L	酪酸 /μmol/L	戊酸 /μmol/L	乳酸 /μmol/L	丙酮酸 /μmol/L	莽草酸 /μmol/L	邻苯二 甲酸 /μmol/L	对羟基 苯甲酸 /μmol/L	香草酸 /μmol/L	阿魏酸 /μmol/L	原儿 茶酸 /μmol/L	资料来源
O	英国栎 <i>Quercus robur</i>	4.9	143	—	6	3	—	—	—	—	1	126	869	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Strobel et al. 2000
O	挪威云杉 <i>Picea abies</i>	5.0	163	54	18	33	26	—	—	—	19	415	1267	403	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Strobel et al. 1999
O	欧洲山毛榉 <i>Fagus sylvatica</i>	5.4	123	1	5	7	4	—	—	—	2	127	1664	326	98	15	—	—	—	—	—	—	—	—	Shen et al. 1996
O	巨冷杉 <i>Abies grandis</i>	4.8	55	41	—	2	3	—	—	—	4	98	262	81	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	van Hees et al. 1996
A	巨冷杉 <i>A. grandis</i>	4.0	8	1	1	1	—	—	—	—	1	9	3	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	van Hees et al. 1999
A	英国栎 <i>Quercus robur</i>	4.6	8	2	—	1	tr	—	—	—	2	7	6	18	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	van Hees
A	挪威云杉 <i>Picea abies</i>	5.4	6	2	10	—	1	—	—	—	1	15	56	21	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	van Hees et al. 1999
A	欧洲山毛榉 <i>Fagus sylvatica</i>	4.6	4	5	—	—	—	—	—	—	—	16	5	9	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	van Hees et al. 2000
A	欧洲山毛榉 <i>F. sylvatica</i>	4.8	2	2	2	—	—	—	tr	1	5	13	2	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	He et al. 1986
A	欧洲山毛榉 <i>F. sylvatica</i>	4.0	2	—	—	93	—	—	tr	1	4	14	1	—	—	—	219	—	—	—	—	—	—	—	Gallet et al. 1999
O	挪威云杉 <i>Picea abies</i>	3.7	41	—	—	—	—	8	—	6	163	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01 0.01 0.01 tr
B	挪威云杉 <i>P. abies</i>	4.2	6	—	—	—	29	—	—	—	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01 0.07 0.04 0.02 1999
E	挪威云杉 <i>P. abies</i>	3.6	10	—	—	—	169	tr	—	—	39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18 0.24 0.13 0.05
O	挪威云杉 <i>P. abies</i>	3.8	32	7	2	—	—	2	—	—	80	—	174	—	—	—	27	—	—	—	—	—	—	—	0.15 0.24 0.08 0.06
E	挪威云杉 <i>P. abies</i>	3.8	5	4	—	—	—	1	—	—	19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3 0.5 0.2 Gallet et al.
B	挪威云杉 <i>P. abies</i>	4.9	3	9	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3 1.5 0.2 1997
O1	欧洲赤松 <i>Pinus sylvestris</i>	3.7	51	5	15	20	—	5	1	129	95	64	—	—	—	16	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2 0.9 0.1
O2	欧洲赤松 <i>P. sylvestris</i>	3.4	45	6	11	6	—	2	1	86	40	54	—	—	—	11	—	—	—	—	—	—	—	—	He et al. 1986
E1	欧洲赤松 <i>P. sylvestris</i>	3.7	7	1	—	—	—	2	2	26	37	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01 0.01 0.01 0.01
E2	欧洲赤松 <i>P. sylvestris</i>	3.8	5	1	—	—	—	1	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01 0.07 0.04 0.02 1999
B1	欧洲赤松 <i>P. sylvestris</i>	5.0	4	1	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18 0.24 0.13 0.05
B2	欧洲赤松 <i>P. sylvestris</i>	5.8	6	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15 0.24 0.08 0.06
E	森林 Forest	5.0	22	—	—	137	—	—	—	—	—	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3 0.5 0.2 Gallet et al.
E3	森林 Forest	5.1	3	74	101	125	—	—	12	—	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3 1.5 0.2 1987
BE	森林 Forest	5.1	4	20	117	282	—	—	5	—	—	—	—	—	—	52	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2 0.9 0.1
Bbe	挪威云杉 <i>Picea abies</i>	3.8	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01 0.01 0.01 0.01
Bb	挪威云杉 <i>P. abies</i>	4.7	12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.01 0.07 0.04 0.02 1999
E	挪威云杉 <i>P. abies</i>	3.6	22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.18 0.24 0.13 0.05
OA	挪威云杉 <i>P. abies</i>	3.4	32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.15 0.24 0.08 0.06
OA	挪威云杉 <i>P. abies</i>	3.6	460	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3 0.5 0.2 Gallet et al.
E	挪威云杉 <i>P. abies</i>	3.6	376	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3 1.5 0.2 1997
B	挪威云杉 <i>P. abies</i>	4.1	320	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2 0.9 0.1

注:—未检测到;tr 痕量水平。