第3卷 第4期
1997年12月

植物营养与肥料学报
PLANT NUTRITION AND FERTILIZER SCIENCE

Vol.3 No.4
Dec. 1997

土壤中低分子量有机酸在物质循环中的作用

沈阿林

（河南省农业科学院土壤肥料研究所，郑州 450002）

李学垣

（华中农业大学土壤农化系，武汉 430070）

吴受容

（河南省农业科学院信息研究所，郑州 450002）

摘 要

本文为近三十年来有关土壤低分子量有机酸研究的扼要回顾。主要综述了森林和农业土壤中低分子量有机酸的组成特点、数量、来源及影响因素；侧重阐述了其在土壤矿物风化与形成、养分活化与迁移、土壤酸化与铝毒、以及与重金属相互作用等一系列物理和化学的影响机制；并提出了进一步研究需关注的问题。

关键词 低分子量有机酸 养分有效化 矿物风化与形成 重金属

土壤中低分子量有机酸包括脂肪族和芳香族酸二大类。它们在农业和森林土壤系统中的含量虽低，一般情况下约为10^{-2}～10^{2}μ mol·L^{-1}，但广泛存在。近年来有关研究表明，这些低分子量有机酸在土壤矿物风化与形成、根圈环境变化与营养转化、土壤生物活性等一系列物质循环中起着重要作用。现从三个方面就有关研究的进展作一综述。

一、土壤中低分子量有机酸的来源、组成与影响因素

（一）来源、组成及含量

土壤低分子量有机酸主要来自动植物残体的分解、微生物代谢、植物根系的分泌[1]和施入土壤有机物的转化。它的产生直接与土壤微生物数量和活性相联系，并与土壤类型、根圈环境等密切相关。因此土壤低分子量有机酸一直处于动态变化中。

土壤中的甲酸和乙酸浓度可分别达 5×10^{3}～9×10^{3} 和 7×10^{3}～7×10^{4} μ mol·L^{-1} [2]。根据Takijima[3]的研究，水田条件下有机酸的积累次序为：乙酸＞戊酸＞甲酸＞富马酸、丙酸、丁酸、琥珀酸和乳酸。Fox等[4,5]对一组老成土、新成土和灰化土的A、Bh和Bt层中有机酸分布的研究后认为，一般情形下草酸的含量最高，在25～1000 μ mol·L^{-1}之间，Bh和Bt层中的含量明显高于A层；甲酸的含量也较高，浓度约在5～174 μ mol·L^{-1}之间；柠檬酸、乙酸、苹果酸、乳酸、乌头酸和琥珀酸在某些土壤中较少。Tani等[6]对日本不同类型森林土壤（灰化土、棕色森林土、湿润暗色土和浅暗色土）研究发现，在A和B层中均有相当数量的低分子量有机酸，其中水溶性有机酸总

收稿日期：1996-09-24

量为115.9～590.3 μ mol·L^{-1}，磷酸缓冲液提取的量在207.7～704.3 μ mol·L^{-1}之间；甲酸、乙酸、草酸、琥珀酸和柠檬酸5种优势有机酸约占总酸量的90%左右。Shen Alin等[7,8]发现两种暗色土（低腐殖质暗色土和高腐殖质暗色土）中0.1mol·L^{-1}NaOH提取的低分子脂肪族有机酸总量为257～860 μ mol·L^{-1}，优势有机酸为甲酸、乙酸、丙酸、丁酸和乙醛酸；而低分子量芳香族有机酸总量为482～1062 μ mol·L^{-1}，有7种酸被检出，其中三羟基苯甲酸、对羟基苯甲酸、苯甲酸和香草酸较多。当添加5%有机物料（麦秸或菜籽饼）并培养3个月，土壤中低分子量有机酸含量明显提高，组分变得复杂，淹水条件下更有利于有机酸产生。

根圈有利于产酸细菌的繁殖生长，其低分子量有机酸含量可高达10^3～10^4 μ mol·L^{-1}，明显高于本体土壤[8～10]。

在土壤低分子量有机酸的组成中，根分泌的贡献十分重要。研究表明，小麦根分泌的16种脂肪族有机酸，主要是苹果酸、琥珀酸、乳酸和草酸；大麦根分泌9种，玉米分泌12种，水稻分泌8种[11,12]。根分泌物中的芳香族有机酸以羟基苯甲酸含量较多，阿魏酸、对羟基苯烯酸（p-coumaric）、三羟基苯甲酸（gallic）、芥酸（sinapic）和苯丙烯酸（trans-cinamic）含量较少。

（二）影响有机酸产生的因素

1. 土壤类型　低分子量有机酸组成与数量因土壤类型及土壤pH、有机质含量、土壤水分状况、微生物活性等不同而异。

2. 轮作管理　轮作类型可以影响土壤溶液中低分子量有机酸的浓度，Slattery和Morrison[13]研究报道，不同茬口管理下不同层次土壤内有机酸的数量和组成差异明显：留茬处理区0～20cm土层中有较多的芳香族和脂肪族有机酸；而残茬燃烧处理仅在0～5cm土层中含较多有机酸。Blum等[14]研究了在三种耕作措施（小麦免耕；小麦一常规耕作；休闲一常规耕作）下小麦与大豆轮作后土壤芳香族有机酸的差异，结果表明：0～2.5cm土层中的芳香有机酸含量小麦一免耕明显高于其它处理；单种有机酸与总有机酸含量高度相关。同时，证实了从土壤中提取的芳香酸与土壤pH、土壤水分含量、土壤碳氮含量有关。

3. 施肥管理　施肥，特别是施有机肥能明显提高土壤有机酸数量[8]。这一方面归因于有机肥料的直接生物降解，另一方面则通过有机肥提供养分以促进根系生长和微生物繁殖，进而增加了根分泌数量和微生物代谢能力。

4. 环境胁迫　许多植物具有明显抗逆代谢功能，尤其是双子叶植物，在缺磷、铁等营养胁迫下生长，其根系能分泌大量有机酸[16,17]。Hoffland等[15]定量比较了磷胁迫和非胁迫下油菜根系分泌酸的差异，发现前者根系分泌的酸量约是后者的7倍。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[18,19]。

二、低分子量有机酸在物质循环中的作用

（一）有机酸参与土壤矿风化和形成，并改变矿物的表面化学性质

有机酸在原生矿物和次生矿物风化中的作用自70年代后逐渐为人们所认识[20,21]。有机酸促进矿物风化的机制主要有：有机酸提供酸解矿物的质子；与矿物中的金属离子形成金属有机复合物；与某些变价金属（如Fe、Mn等）发生还原反应。许多有机酸通过光分解反应引起矿物中金属还原而破坏其结构[22]。

Inoue和Huang[23]研究指出，某些低分子量有机酸能通过干扰羟基铝离子与正硅酸盐的相互作用，阻止伊毛缟石(imogolite)的形成。天门冬氨酸和邻羟基苯甲酸对水铝英石和伊毛缟石形成的影响非常微弱，而单宁酸、酒石酸、柠檬酸和苹果酸与Al的亲和性较强，在硅铝率0.5、羟基铝率(OH/Al)2.0时，能严重影响羟基铝离子和正硅酸盐的作用，阻碍伊毛稿石的形成而产生假勃姆石(pseudoboehmite)、有机水化铝复合物或结晶很差的铝硅酸盐；在硅铝率(Si/Al)1.0、羟基铝(OH/Al)率3.0和有机配位体/Al比值为0.1～0.2时，上述有机酸可阻止水铝英石形成。有机酸的浓度、功能基的化学组成、大小、数量和特性，在干扰羟基铝与正硅酸盐的反应中起重要作用[24]。有机配位有效性的次序为：单宁酸＞酒石酸＞柠檬酸＞苹果酸＞水杨酸(Sailcylic)＞天门冬氨酸≥对羟基苯甲酸。Violante等人[25]通过研究也认为，天门冬氨酸和水杨酸是$Al(OH)_3$单聚体晶体化的强阻制剂。

低分子量有机酸与溶液和固相中Al、Fe、Ca配位的能力[26]，可以使规则的矿物晶体结构遭到破坏而向非晶形状发展[27,28]，增加矿物比表面和表面电荷，使矿物表面化学性质发生改变[29]。

(二)有机酸和土壤单体铝的相互作用与铝毒的缓解

铝是土壤致酸的本质因素，也是热带亚热带酸性土壤植物根系生长的重要限制因子[30,31]。土壤铝毒与溶液相单体铝(Al^{3+})活性高度相关[32,33]。有机酸能与矿物表面和溶液中的Al^{3+}发生配位反应，一方面使土壤溶液中总铝浓度提高；另一方面因单体铝(Al^{3+})形成了铝-有机酸复合物而减轻Al毒，在某种意义上说，有机酸是土壤铝的解毒剂。不同有机酸与铝螯合能力的差异较大，因而其解毒能力也不一样。这种解毒能力与有机酸分子结构上OH/COOH功能基在主链上的相对位置有密切关系。据此，可将有机酸分为三组：①强解毒能力，如柠檬酸、草酸、酒石酸等，它们能与Al形成稳定的5-或6-环状结构；②中等解毒能力，如苹果酸、丙二酸、水杨酸等，它们与Al形成的复合物的稳定常数稍低；③弱解毒能力，如琥珀酸、乳酸、甲酸和乙酸等[34,5]。

应该注意的是，有机酸的存在，可以增加铝从酸性蒙脱、高岭石和含铝氧化物的土壤固相向溶液的释放[5,35]。尽管它们多以Al的有机复合形态存在，并具有一定的稳定性，但不能排除因微生物活动使这种结构破坏，而提高单体铝(Al^{3+})或水化铝的数量，反而有加剧铝毒发生的可能性。

(三)有机酸与土壤难溶磷的溶解和竞争吸附，使其生物有效化

植物吸收磷酸的化学形态主要是$H_2PO_4^-$和HPO_4^{2-}，土壤中的磷却主要以非溶态存在。因而土壤溶液中游离的无机磷酸根，在植物磷素营养循环中起着中心作用，其含量高低取决于它在固相上的吸附和解吸平衡。有机酸可通过与磷酸根吸附位点的竞争，并掩盖某些表面磷吸附位点，减少磷吸附或促进磷解吸而参与磷营养循环[36,37]。

有机酸与磷酸根的竞争吸附受环境pH和加入阴离子序列的影响[38]。在不存在草酸时，铝氧化物对磷的吸附随pH增加而增加；在草酸存在并优先加入溶液时，磷吸附减少量最大；而当磷酸根在草酸前优先加入时，磷吸附量几乎不减小。此外，草酸减少磷吸附的作用在酸性介质中较高，在pH＞7时变得很小，其原因尚不十分清楚。磷酸根从草酸水化铝复合物(Al(OH)x-OX)表面上置换草酸根(OX)的能力，在碱性环境中随pH增加而增加可能是主要原因之一。Kafkafi等[36]在研究有机酸阴离子存在时高岭和蒙脱上磷的吸附行为后提出，柠檬酸根、碳酸氢根和草酸根能减少磷在蒙脱和高岭上的吸附，而醋酸根和氨基酸却增加磷吸附；土液比增加(0.01→0.1kg/L)导致吸附增加。并认为碳酸氢根和柠檬酸根在pH＞8时与磷酸根竞争粘粒上的活性Al位点；但氨基酸和醋酸根则通过氢键减少层间的空间并产生“类晶体”，这些类晶体减

少从粘粒表面到边角的负电荷溢出，使得磷酸根离子更接近于Al位点。Fox等[15]研究了灰化土中两种优势酸(草酸和甲酸)对北佛罗里达州典型森林灰化土A、Bh和Bt层土壤磷释放的影响显示，草酸对A层磷释放没有影响，原因是A层中缺少铝氧化物；相反，草酸明显增加Bt和Bh层土壤溶液中的磷，而且磷的释放伴随着溶液中草酸根的消失和pH的提高。然而甲酸却没有这种能力。

在pH4～7并缺少有机酸时，土壤中残余磷酸盐的溶解性，随pH升高而减少；加入低浓度(< 100 μ mol·L^{-1})柠檬酸、酒石酸或甲酸后，在pH5.5和pH7.0时减少磷溶解。当柠檬酸浓度增加至600 μ mol·L^{-1}时，正磷酸溶解量逐渐回复到缺乏有机酸位体时的水平，而相同情形下，酒石酸和甲酸则没有。这主要是：①与有机配位体可形成有机水化铝复合的聚羟基铝，它能与正磷酸盐结合而减少它的溶解；②与有机配位体形成有机水化铝复合物后不再与磷酸盐结合。

反应时间也左右有机酸对磷酸盐溶解性影响的程度。Traina[39]研究了不同浓度(10、100、400 μ mol·L^{-1})柠檬酸在不同反应时间内对酸性蒙脱土壤中磷的溶解性影响，结果表明，反 应时间在1小时内，上述浓度柠檬酸导致可溶性磷和Al增加；1～8小时，磷酸溶解度不受初始柠檬酸浓度影响；8～27小时，磷酸盐溶解性降低到常量水平。在初始浓度10～100 μ mol·L^{-1}时，可溶性Al在1～27小时内逐渐减少，然后保持定值；而初始浓度为400 μ mol·L^{-1}时，可溶性Al在相同反应时间内一直稳定增加。

酸性和碱性土壤中有机阴离子对磷的影响不同[40]。两种土壤只在低pH(3～6)下，有机酸增加磷的解吸，这归因于①阴离子与磷酸盐的直接交换[41]；②与铁、铝活性部分螯合溶解[35,42]；③有机复合物在低pH下部分水解。中性条件下，酸性土壤的磷解吸最低；pH7～12时，磷酸根从酸性土壤中的移动主要是由于与水化离子的交换和螯合作用；碱性土壤的磷溶解完全取决于pH，H^+浓度愈高，从难溶性钙磷中溶解的磷愈多。

(四)土壤难溶性铁与有机酸螯合而活化

作物缺铁是石灰性土壤突出的生产问题，其原因并非完全是土壤中铁素含量低，多数情况下是由于铁的有效性不高。有机酸对铁素生物有效性的影响已有一些报道。研究表明，有机酸与铁的反应类似于它与铝的作用。有机酸的配位螯合作用能明显提高土壤溶液中可溶性铁的浓度并增加其质量转移和活性。有机酸对铁的酸解反应过程主要是通过配位交换，使铁氧化物表面露裸的铁与有机酸迅速螯合和通过亲核置换脱离铁氧化物的吸附场[43]。有机酸溶解铁的数量与有机酸的特性和数量、环境pH、介质阴离子、铁氧化物的类型、数量及结晶度有关。Inoue等[44]对麦根酸在pH3～11的平衡液中与不同类型铁氧化物相互作用的研究结果表明，吸附在氧化物表面的麦根酸数量与氧化物比表面积有关，其吸附量序列为水铁矿＞针铁矿＞纤铁矿＞赤铁矿，且随着平衡pH提高而减少，随着麦根酸浓度增加而增加。铁从矿物表面酸解的次序为：水铁矿≥纤铁矿≥赤铁矿＞针铁矿，在pH7～8范围内的溶解量最大。

土壤溶液的共存阴离子(包括无机阴离子和其它有机阴离子)也能在铁矿物表面发生专性吸附[45]，而干扰有机酸的溶铁作用。如过量施用磷肥有引诱作物缺铁的趋势[46]，主要是由于容易形成不溶性磷酸铁盐[47]。此外，单硅酸盐在pH超过8和最终浓度超过200 μ mol·L^{-1}时，会严重抑制有机酸对铁的溶解[48]。

(五)土壤有机酸对重金属溶解、转化和生物有效性的影响

与有机配体复合而成的金属-有机复合物在控制金属溶解性、生物毒性和食物链污染等等方面起着重要作用。Baker[49]对低分子量有机酸和胡敏酸(HA)溶解金属矿能力进行的比较研究

表明，胡敏酸溶解方铅矿和赤铁矿中铅和铁的能力较强，溶解闪锌矿(sphalerit)中Zn、副斜方砷镍矿(pararammelsbergite)中Ni和方解石中Ca的能力与水杨酸(salicylic)接近；而溶解辉铜矿(chalcocite)和斑铜矿(bornite)及普通铜矿(copper)中Cu、辉锑矿中Sb、铋矿中Bi，以及软锰矿中的Mn的能力，都以低分子量有机酸(水杨酸、草酸等)为强。

低分子量有机酸与金属的相互作用在根圈中特别重要，根分泌物通过酸化、螯合、沉淀和氧化还原反应键合Fe、Mn、Zn、Cu、Cd、Pb等重金属元素，增强其移动性和生物有效性[50]。Mench和Martin[61]报道了Cd和其它金属元素的移动性，因不同植物种类根分泌物的不同而不同。与水提取的相比，根分泌物(含大量有机酸)提取的Cu、Cd或Mn的增加量随土壤中总金属量的增加而减少；在土壤含金属离子较高时，用烟草(*Nicotiana tabacum* L.)根分泌物提取的Cd和Mn与用玉米(*Zea mays* L.)根分泌物提取的Cu，远远超过用水提取的量，并与这些重金属的生物有效性一致。Krishnamurti等[62]研究16种加拿大土壤中Cd的存在形态、毒性和生物有效性的结果表明，含量以有机复合态的最多，与Cd生物有效性的相关性很高。说明有机酸对植物吸收重金属和食物链污染有重要影响。近年来有关有机酸对重金属在淡水生态体系中的转化、动力学和生物有效影响，也开始受到关注。

(六)有机酸对硫酸根在土壤中的迁移和积累的影响

硫酸根是作物硫营养重要的供给形态。它在土壤中的持留主要通过三种机制：① 库仑力吸引；② 与Fe或Al形成内圈复合物；③ 碱性氢氧化铝硫酸盐固相的沉淀[63,64]。此外，硫酸盐的积累、迁移还与土壤中有机阴离子种类和浓度有密切关系[65]。有机酸与硫酸根离子可发生置换反应，并能优先于SO_4^{2-}被选择性吸附[56]。Evans等用土柱模拟$^{35}SO_4^{2-}$示踪研究森林土壤(cecil土)低分子量有机酸，是否诱发SO_4^{2-}移动的结果表明，$^{35}SO_4^{2-}$表施后土壤中的移动因有机酸浓度而异，$^{35}SO_4^{2-}$向下层迁移随有机酸浓度增加而增加。在高浓度时($\geq 10^3$ μ mol·L^{-1})，有机酸可通过金属氧化物的溶解而激活土壤中SO_4^{2-}的吸附位点，在30cm土柱中都监测出$^{35}SO_4^{2-}$；而在低浓度时(<100 μ mol·L^{-1})，尽管有机酸对土壤成分的选择性吸附能促进SO_4^{2-}的移动，但移动深度较浅，限于15～20cm以内。不同有机酸的影响不同，以丙二酸影响最大，依次为琥珀酸、草酸，这与有机酸结构上羧基的位置有关。

(七)土壤有机酸的潜在毒性与根系生长

Takijima[3]通过流动法(mobileflux)进行淹水土壤有机物分解与稻苗生长试验，观察到低分子量脂肪族有机酸在土壤中的积累及对水稻根系生长的明显抑制作用。在10～10^3 μ mol·L^{-1}范围内，有机酸随浓度增加，对水稻根生长和养分吸收的抑制作用逐渐增加。单羧基脂肪族有机酸的碳链愈长，对根伸长的抑制效应愈大；2-或3-羧基脂肪族有机酸的抑制作用较低。土壤中主要有机酸抑制效应序列为：丁酸＞丙酸＞乙酸、甲酸＞草酸。水培试验证明，乙酸能明显抑制水稻生长和对P、K、S的吸收。当然淹水条件下对水稻根生长的抑制作用，有机酸仅仅是其中一个原因。从某种程度上说，其它一些因素如亚铁(Fe^{2+})、H_2S、低氧化还原状态、严重缺氧等的影响可能更大。

除低分子量脂肪族有机酸外，许多学者们把低分子量的酚酸类物质作为幼苗生长的潜在毒素[32,57]。酚酸毒性视作物类型和酚酸种类而不同。Tanaka等[58]也报道，从淹水土壤与小麦秸秆混合培养后提取的溶液，对水稻根系伸长有明显抑制作用，并证实2-苯基丙酸或3-苯基丙酸(2-or3-phenylpropionic)的抑制能力最强。当浓度达40 μ mol·L^{-1}时，在它们的影响下根伸长分别减少73%和31%。

三、土壤低分子量有机酸研究的展望

土壤低分子量有机酸的产生及其在土壤物质循环中的动力学行为，已成为当今土壤化学和环境化学研究的热点问题。尽管有关研究成果不少，但要充分认识低分子量有机酸在土壤中各种化学过程中的作用，应加强研究的内容主要有：

1. 土壤中低分子量有机酸的提取、分离和鉴定，迄今尚缺乏统一快速的方法和技术。由于实验条件不一致，使得研究结果缺少比较的基础。因此，发展和完善一套低分子量有机酸的分离测定技术颇为重要。

2. 根圈是植物营养吸收转化的重要场所，也是产生有机酸的有利环境。根圈中低分子量有机酸产生的动力学与微生物及有机物降解转化间的关系，需引起关注。

3. 现有低分子量有机酸与溶液和矿物量表面金属相互作用的研究，主要在纯体系中进行。因此，为便于认识低分子有机酸在多种反应过程中的真正作用，有必要研究在复杂多相成分体系内有机酸的化学行为，特别是伴随的无机和有机阴离子的相互影响。

4. 不同胁迫条件下，作物分泌有机酸的数量、组成的差异及与难溶性养分生物有效化之间的关系，特别是在石灰性、酸性土壤条件下的作用机制，尤其值得关注。

5. 重金属污染危害生态和人类健康。已有研究表明，土壤低分子量有机酸对Cd、Hg等重金属在土壤中的转化、植物吸收、作物品质乃至食物链污染等方面有重大影响。深化这方面的研究无疑将对生态环境保护、作物品质改进和金属污染治理起积极作用。

参 考 文 献

1 Rovira AD. Plant root exudate, The Botany Rev., 1969, 35:55～57.

2 Flaig W. Organic compounds in soil. Soil Science., 1971, 111(1):10～33.

3 Takijima Y. Studies on organic acids in paddy field soils with reference to their effects on the growth of rice plants. Soil Sci. Plant Nutr., 1964, 10(5):14～29.

4 Fox TR, Comerford NB and McFec WW. Kinetics of phosphorus release from spodosols: Effects of oxalate and formate. Soil Sci. Soc. Am. J., 1990, 54:1441～1447.

5 Fox TR, Comerford NB and McFee WW. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids. Soil Sci. Soc. Am, J., 1990, 54:1763～1767.

6 Tani M, Higashi T and Nageztsuka S. Low-Molecular-weight aliphatic acids in some andisols of Japan. In Huang PM, Berthelin J, Bollag JM, McGill WB and Page AL (eds.). Environmental impact of soil component interaction. Lewis, Chelsea, MI., 1995, 235～243.

7 Shen ALin, Li Xueyuan, Kanamori T and Arao T. Effect of long-term application of compost on some chemical properties of wheat root rhizosphere and non-rhizosphere soils. Pedosphere, 1996,6(4):355～363

8 Shen ALin, Li Xueyuan, Kanamori T, Ono S and Arao T. Low-molecular-weight organic acids in two Japanese soils incubated with plant residues under different moisture conditions: I. Aliphatic acids. Pedosphere, 1997, 7(1):79～86.

9 Rouatt JW and Katznelson H. A study of bacteria on the root surface and in the rhizosphere soil of croped plants. J. Appl. Bacterial, 1961, 24:164～171.

10 Stevenson FJ. Organic acids in soils. In Mclaren AD and Petenson GH(eds.). Soil biochem. Marcel Dekker, New York., 1967, 119～146.

11 Debrivnaya JE and Kareva MA. Composition of root exudates of rice, cultivated in south Ukrainia. In Mikrobiologiceskie processy Vpocvach i urozajnost' Sel's kochozjajstvennych kul'tur, Vilnius, 1978, 90～91.

12 Vancura V. Root exudates of plants I. Analysis of root exudates barley and wheat in initial phases of growth. Plant and

Soil, 1964, 21:231～248.

13 Slattery WJ and Morrison GR. Relationship between soil solution aluminum and low molecular weight organic acids in a conservation cropping system. Plant and Soil, 1995, 171:193～197.

14 Blum U, Wentworth TR, Klein K, Worsham AD, King LD, Gerig TM and Lyu SW. Phenolic acid content of soils from wheat-notill, wheat-conventional till, and fallow-conventional till soybean cropping systems. J. of Chem. Ecol., 1991, 17 (6):1045～1067.

15 Hoffland E, Gunter RF and Jacob AN. Solubilization of rock phosphate by rape Ⅱ. Local root exudation of organic acids as a response to P-starvation. Plant and Soil, 1989, 113:161～165.

16 Landsberg E- Ch. Organic acid synthesis and release of hydrogen ions in response to Fe dificiency stress of mono- and dicotyledonous plant species. J. Plant Nutr., 1984, 3:579～591.

17 Lipton GS, Blanchar RW and Blevins DG. Citrate, malate and succinate concentration in exudates from P-sufficient and P-stressed *Medicago sativa* L. seedlings. Plant Physoil., 1987, 85:315～317.

18 Baber DA and 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.

19 Boeuf-Tremblay V, Plantureux S and Guckert A. Influence of mechanical impedance on root exudation of maize seedlings at two development stages. Plant and Soil, 1995, 172:279～287.

20 Bruckert S. Influence des composes organiques solubles surla pedogenese en milieu acide Ⅱ. Experiences de laboratoire. Ann. Agron., 1970, 21:725～757.

21 Kodama H, Sconitzer M and Jaakkimainen M. Chlorite and biotite weathering by fulvic acid solutions in closed and open system. Can. J. Soil Sci., 1983, 63:619～629.

22 Lefebvre-Drouet E and Betremieux R. Amelioration dune method de dosage colorimetrique de Fe(Ⅱ) en presence de Fe(Ⅳ). Jmportance des phenoments de photoredution. Sci. du sol., 1984, 3:213～224.

23 Inoue K and Huang PM. Influence of citric acid on the formation of short-range ordered alumino silicates. Clays Clay Miner.,1984, 33:312～322.

24 Inoue K and Huang PM. Influence of selected organic ligands on the formation of allophane and imogolite. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986, 50:1623～1633.

25 Violante A and Violante P. Influence of pH, concentration, and chelating power of organic anions on the synthesis of aluminum hydroxides and oxyhydroxides. Clays Clay Miner., 1980, 28:425～434.

26 Toy AD, Smith TD and Pilbrow JR. Al-27 nuclear magnetic resonance in aqueous solutions of its chelates with hydroxycarboxylic acids. Aust. J. Chem., 1973, 26:1889～1892.

27 Kwong Ng Kee KF and Huang PM. Influence of citric acid on the hydrolytic reactions of aluminum. Soil Sci. Soc. Am. J., 1977, 41:692～697.

28 Kwong Ng Kee KF and Huang PM. Nature of hydrolytic precipitation products of aluminum as influenced by low-molecular weight complexing organic acids. Proc. 6th Int. Clay Conf. Oxford, England, 1978, 527～536.

29 Kwong Ng Kee KF and Huang PM. Nature of hydrolytic precipitation products of aluminum as influenced by low-molecular weight organic acids. In Mortland MM and Farmer VC(ed.) Proc. Int. Clay Conf. 1978, Elsevier Amsterden. 1979, 527 ～536.

30 Foy CD. Effects of aluminum on plant growth. in The plant root and its environment, Carson, EW (ed.), University Press of Virginia, Charlottesville, 1974, 601.

31 Hargrove WL and Thomas GW. Effects of organic matter on exchangeable aluminium and plant growth in acid soils. In Chemistry of the soil enovironment. Dowdy RH et al. (eds.), Spec. Publ., No. 40, Am. Soc. of Agronomy, Madison, WI, 1981, 151.

32 Brenes E and Pearson RW. Root responses of three gramineae species to soil acidity in an Oxisol and an Ultisol. Soil Sci., 1973, 116:295～302.

33 Pavan MA, Bingham FT and Pratt PF. Toxicity of aluminum to coffee in Ultisols and Oxisols amended with $CaCO_3$, $MgCO_3$ and $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Soil Sci. Soc. Am. J., 1982, 46:1201～1207.

34 Hue NV, Craddock GR and Adams F. Effects of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986, 50:28～34.

35 Traina SJ, Sposito G, Hesterberrg D and Kafkafi U. Effects of pH and organic acids on organophosphate solubility in an acid, montmorillonitic soil. Soil Sci Soc. Am. J., 1986, 50:45～52.

36 Kafkafi U, Bar-yosef B, Rivka Roseaberg and Spostto G. Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite Ⅱ. Organic anion competition. Soil Sci. Soc. Am. J., 1988, 52:1585～1589.

37 Lopez-Hernandez D, Siegert G and Rodriquez JV. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soils. Soil Sci Soc, Am. J., 1986, 50:1460~1462.

38 Violante A, Colombo C and Buondonno A. Competitive adsorption of phosphate and oxalate by aluminum oxides. Soil Sci. Soc. Am. J., 1991, 55:65~70.

39 Traina SJ, Sposito G, Bradford GR and Kafkafi U. Kinetic study of citrate effects on orthophosphate solubility in an acid and montnorillonitic soil. Soil Sci. Soc Am. J., 1987, 51:1483~1487.

40 Danilo Lopez-Hernandez, Flores D, Siegert G and Rodriquez JV. The effect of some organic anions on phosphate removal from acid and calcareous soils. Soil Sci., 1979, 128(6):321~326.

41 Stumm W. Coordination interactions between soil solids and water—An aquatic chemist's point of view. Geoderma, 1986, 38: 19~30.

42 Martell AE, Motekaitis RJ and Smith RM. Structure stability relationships of metal complexes and metal speciation in environmental aqueous solutions. Environ. Toxicol. Chem., 1988, 7:417~434.

43 Schwertwann U. Solubility and dissolution of iron oxides. Plant Soil, 1991, 130:1~25.

44 Inoue K, Hiradate S and Takagi S. Interaction of mugineic acid with synthetically produced iron oxides. Soil Sci. Soc. Am. J., 1993, 57:1254~1260.

45 Hingston FJ, Ponser Am and Quick JP. Anion adsorption by goethite and gibbsite I. The role of the proton in determining adsorption J. Soil Sci., 1972, 23:177~192.

46 Loeppert RH, Hossner LR and Chmielewski MA. Indigenous soil properties influencing the avaliability of Fe in calcareous hot spots. J. Plant Nutr., 1984, 7:135~147.

47 Wallace A, Wood R and Soufi SM. Cation-anion balance in lime-induced chlorosis. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1976, 1:15~26.

48 Satoshi W and Satoshi M. Effect of monosilicate, phosphate and carbonate on iron dissolution by mugineic acid. Soil Sci. Plant Nutri., 1994, 40(1):9~17.

49 Baker WE. The role of humic acids from Tasmanian podzol soils in mineral degradation and metal mobilization. Geochim. Cosmochim. Acta., 1970, 37:269.

50 Uren NC and Reisenauer AM. The role of root exudates in nutrient acquisition. Adv. Plant Nutr., 1988, 3:79~114.

51 Mench M and Martin E. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L. *Nicotyiana tobacum* L. and *Nicotiana rustica* L. Plant Soil, 1991, 132:187~196.

52 Krishnamurti GSR, Huang PM, Van Rees KGJ, Kozak LM and Rostad APW. Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability. Analyst, 1995, 120:659~665.

53 Parfitt RL and Smart SC. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. Soil Sci. Soc. Am. J., 1978 42:48~50.

54 Von Freiesleben NS. Sulfate mobility in an acid Danish forest soil. J. Environ. Qual., 1988, 17:278~284.

55 Nilsson SI and Bergkvist B. Aluminum chemistry and acidification processes in a shallow podzol on the Swedish westcoast. Water Air Soil Pollut., 1983, 20:311~329.

56 Evans Jr A, Zelazny LW and Zipper CE. Solution parameters influencing dissolved organic carbon levels in three forest soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 1988, 52:1789~1792.

57 Rice EL. Allelopathy. 2nd ed. Academic Press, orlando, Florida. 1984.

58 Tanaka F, Ono S and Hayasaka T. Identification and evaluation of toxicity of rice root elongation inhibitors in flooded soils with added wheat straw. Soil Sci. Plant Nutr., 1989, 36(1):97~103.

THE COMPOSITION CHARACTERISTICS OF LOW-MOLECULAR-WEIGHT ORGANIC ACIDS IN SOIL AND THEIR ROLES ON SOIL MATERIAL CYCLING

Shen Alin
(Soil and Fertilizer Inst. Henan AAS, Zhengzhou 450002)
Li Xueyuan
(Dep. of Soil and Agr. Chem. Huazhong Agr. Uni. Wuchang 430070)
Wu Shourong
(Sci. and Tech. Infor. Inst. Henan AAS, Zhengzhou 450002)

Summary

The recent three decades' developments in the research of low-molecular-weight organic acids (LMWOAs) in soil were generally reviewed. Firstly, the composition characteristics and sources of LMWOAs in soil and their influenc factors were summerized. Secondly, the roles of LMWOAs on soil material cycling, expecially on the weathering and formation of minerals, transformation of nutrients (Fe, P, S), soil aluminum toxicity, interactions with heavy metal in soil and themseleves toxicity to plant growth, were discussed. Finally, some concerning research issues that they should be paid more attention in the future were posed.

Key words Low-molecular-weight organic acid Bioavailability of nutrients
Mineral weathering and formation Heavy metal.