

# 外源低分子量有机酸对碳酸钙预处理的酸性 土壤中活性铝钙镁影响的研究<sup>①</sup>

袁晶晶<sup>1,2</sup>, 陈荣府<sup>2</sup>, 同延安<sup>1</sup>, 沈仁芳<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup> 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100;

<sup>2</sup> 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

**摘 要:** 通过在所研究的第四纪红黏土发育的红壤中混入  $\text{CaCO}_3$ , 研究在 pH 缓冲体系中外加低分子量有机酸对土壤中 Al、Ca 和 Mg 的影响。结果表明: 无论加  $\text{CaCO}_3$  与否, 在 pH 4.5 的条件下外源草酸、柠檬酸、苹果酸的加入均使土壤可溶性 Al 显著提高, 交换性 Al 显著下降和交换性 Ca 显著升高; 加入  $\text{CaCO}_3$  的情况下, 3 种有机酸处理的交换性 Mg 均显著提高。3 种有机酸促进 Al 溶解能力的大小顺序为: 柠檬酸>草酸>苹果酸, 这一结果与有机酸和 Al 形成络合物的稳定常数大小一致。另一方面, 3 种有机酸处理下,  $\text{CaCO}_3$  预处理均引起可溶性 Al 的显著升高和交换性 Al 的下降。双因素方差分析表明, 有机酸通过络合作用或沉淀作用对可溶性和交换性 Al、Ca 和 Mg 均具有绝对的影响优势,  $\text{CaCO}_3$  仅对可溶性和交换性 Al、交换性 Ca 有显著影响, 由于实验中 pH 缓冲体系的控制, 这种影响主要通过 Al 与 Ca、Mg 的竞争交换作用实现。总体来说, 外源低分子量有机酸的加入使土壤活性 Al 显著升高, 活性 Ca、Mg 略有升高, 有机酸在酸性土壤中的作用需从有机酸溶解阳离子的角度进一步评价。

**关键词:** 外源有机酸; 碳酸钙; 酸性土壤; 铝; 阳离子

**中图分类号:** S153

酸性土壤中铝 (Al) 毒是影响作物产量和植物生长的主要限制因子之一, 在世界范围内广泛分布的酸性土壤限制着 40% 农作物的生产<sup>[1-3]</sup>。而我国酸性土壤遍及南方 15 个省区, 总面积为 2030 万  $\text{hm}^2$ , 约占全国土地总面积的 22.7%<sup>[4-5]</sup>。由于不良的耕作方式和越来越严重的酸雨现象<sup>[6-8]</sup>, 酸性土壤 Al 的危害面积呈逐渐增加的趋势。近年来, 有关植物的抗 Al 毒机理研究日益受到重视, 并成为植物学、土壤学与环境科学等相关学科关注的热点, 而有关植物根系分泌有机酸与植物缓解 Al 毒的关系更是研究的重点所在, 也是迄今为止耐 Al 研究工作中最为成熟的一个部分, 然而有机酸在酸性土壤中的表现缺乏有效的评价。

施用石灰是我国南方农民普遍使用的一种提高作物产量的农作措施。石灰的施用不仅可以提高土壤 pH 和土壤 CEC, 而且提供了 Ca 素, Ca 与 Al 相拮抗, 缓解 Al 毒<sup>[3, 9]</sup>。本文选择常见的植物 Al 胁迫下根系分泌的草酸、柠檬酸、苹果酸作为外源有机酸, 在前人的

研究基础上, 研究  $\text{CaCO}_3$  预处理后有机酸对土壤中活性 Al、Ca、Mg (可溶性形态与可交换性形态之和) 的影响, 并探讨可能的机理, 为妥善解决我国南方广布的红壤存在的酸害及相应的 Al 毒害问题提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

供试土壤采自中国科学院红壤生态实验站红壤荒地 0~20 cm 土层, 母质为第四纪红黏土, 供试土壤分为  $-\text{CaCO}_3$  和  $+\text{CaCO}_3$  (1.0 g/kg 土) 两个处理。 $-\text{CaCO}_3$  处理和  $+\text{CaCO}_3$  处理水土比 2.5:1 时 pH 分别是 4.4、4.9, 土壤可交换 Al 分别是 334、264  $\mu\text{g/g}$  土。

### 1.2 实验方法

实验方法主要参考徐仁扣等<sup>[10]</sup>及李九玉和徐仁扣<sup>[11]</sup>的方法。选取 0.01 mol/L 醋酸/醋酸钠作为缓冲溶液以保持反应前后体系的 pH 基本不变。先配制 0.5 mol/L

①基金项目: 国家自然科学基金项目 (40901139), “十一五”国家科技支撑计划重点项目 (2009BAD6B02) 和 NSFC-JST 重大国际合作研究项目 (30821140538) 资助。

\* 通讯作者 (rfshen@issas.ac.cn)

作者简介: 袁晶晶 (1984—), 女, 河南洛阳人, 硕士研究生, 主要从事植物营养方面的研究。E-mail: yuanjing0209@163.com

的醋酸/醋酸钠溶液: 取 14.5 ml 冰醋酸于烧杯中, 用蒸馏水稀释至约 450 ml, 再用 NaOH 将 pH 调至 3.5, 然后将其转入 500 ml 容量瓶中并定容。在 100 ml 容量瓶中加入 2 ml 0.5 mol/L 的醋酸/醋酸钠溶液, 分别加入适量有机酸(草酸、柠檬酸、苹果酸)定容。然后用 1:1 HCl 和 5 mol/L NaOH 将溶液 pH 调至所需的值 4.5。

红壤风干后混入  $\text{CaCO}_3$  1.0 g/kg 土, 磨细过 60 目筛后, 称取 0.5 g 土样于 100 ml 离心管中, 称重并记录管和土壤的总重量( $W_1$ )。分别加入 25 ml 有机酸(草酸、柠檬酸或苹果酸 1.0 mmol/L、0.01 mol/L 的醋酸-醋酸钠作为缓冲溶液), 摇匀后在恒温水浴振荡机上振荡 2 h, 放置过夜, 在整个实验过程中温度控制在  $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  范围内。以 5000 r/min 的速度离心 10 min 后, 将上层清液倒出过滤, 滤液供测定可溶性 Al。然后将倒出清液的离心管再次称重, 记录管加土壤和残液的总重量( $W_2$ )。加入 25 ml 1.0 mol/L KCl, 摇匀后振荡 1 h, 按上述同样方法离心过滤, 滤液稀释后供测定交换性 Al、Ca 和 Mg。

设一个不加其他有机酸, 只含缓冲溶液的处理作对照。所有处理均重复 3 次。从溶解反应前后离心管及内容物的总重量之差可计算出提取交换性 Al 前的残液量, 并用于计算交换性 Al、Ca 和 Mg。

土壤提取液(适当稀释)中的阳离子 Al、Ca 和 Mg 用 ICP-AES (IRIS-Advantage, Thermo Elemental, 美国)测定。

### 1.3 数据处理

实验数据用 Excel2003 处理并通过 SPSS11.5 对  $\text{CaCO}_3$  和有机酸作用下的可溶性和交换性 Al、Ca 和 Mg 进行双因素方差分析和相关的显著性检验, 显著水平为 0.05。

## 2 结果与分析

### 2.1 碳酸钙和三种有机酸对活性铝的影响

不同有机酸的加入对土壤中活性 Al 的影响结果见图 1。经 SPSS11.5 进行统计分析发现: pH 4.5 条件下, 无论加  $\text{CaCO}_3$  与否, 1 mmol/L 草酸加入后, 与对照相比, 土壤可溶性 Al 显著提高, 交换性 Al 却显著下降, 表现出草酸对酸性红壤中 Al 溶解的促进作用。且加入相同浓度柠檬酸、苹果酸后, 与对照相比, 其活性 Al 的变化趋势与草酸相同(图 1)。3 种不同的有机酸对可溶性 Al 影响的顺序是: 柠檬酸 > 草酸 > 苹果酸。在不加  $\text{CaCO}_3$  的情况下, 柠檬酸、草酸和苹果酸分别使交换性 Al 下降了 216、119 和 47  $\mu\text{g/g}$ , 即 3 种有机酸对交换性 Al 影响的程度也同样遵循柠檬酸 > 草酸 > 苹果酸的规律。

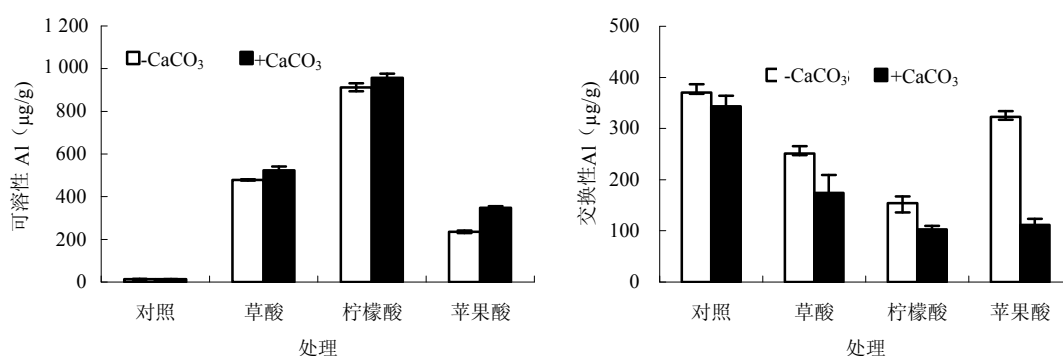


图 1 不同低分子量有机酸对  $\text{CaCO}_3$  预处理的酸性土壤活性 Al 的影响

Fig. 1 Effects of different low-molecular-weight organic acids on active aluminum in acidic soil pretreated by  $\text{CaCO}_3$

$\text{CaCO}_3$  处理对活性 Al 的影响结果如下:  $\text{CaCO}_3$  预处理对不加有机酸的对照处理土壤可溶性 Al 和交换性 Al 均没有显著影响, 而 3 种有机酸处理下,  $\text{CaCO}_3$  预处理均引起可溶性 Al 的显著升高和交换性 Al 的下降。且草酸、柠檬酸和苹果酸作用下,  $\text{CaCO}_3$  预处理分别使可溶性 Al 增加了 51、40 和 113  $\mu\text{g/g}$ , 同样地, 对交换

性 Al 的影响也是苹果酸受  $\text{CaCO}_3$  处理的影响最大。

### 2.2 碳酸钙和三种有机酸对活性钙镁的影响

经 SPSS11.5 统计分析发现: 在 pH 4.5 的缓冲体系下, 与不加有机酸的对照相比, 不加  $\text{CaCO}_3$  的情况下, 1 mmol/L 的 3 种有机酸处理的可溶性 Ca 和交换性 Ca 表现为: 草酸和柠檬酸处理的可溶性 Ca 无显著性变

化, 苹果酸处理显著性降低, 而交换性 Ca 均显著升高; 加入  $\text{CaCO}_3$  的情况下, 1 mmol/L 的 3 种有机酸处理下的可溶性 Ca 均显著降低, 而交换性 Ca 均显著性升高 (图 2)。另一方面, 不加有机酸的情况下,  $\text{CaCO}_3$  的

加入使可溶性 Ca 升高了约 50  $\mu\text{g/g}$ , 而 3 种有机酸的加入均缩小了  $\text{CaCO}_3$  引起的可溶性 Ca 的变化。但对于可交换 Ca 来说, 除草酸处理外加入  $\text{CaCO}_3$  均引起可交换 Ca 显著升高 (图 2)。

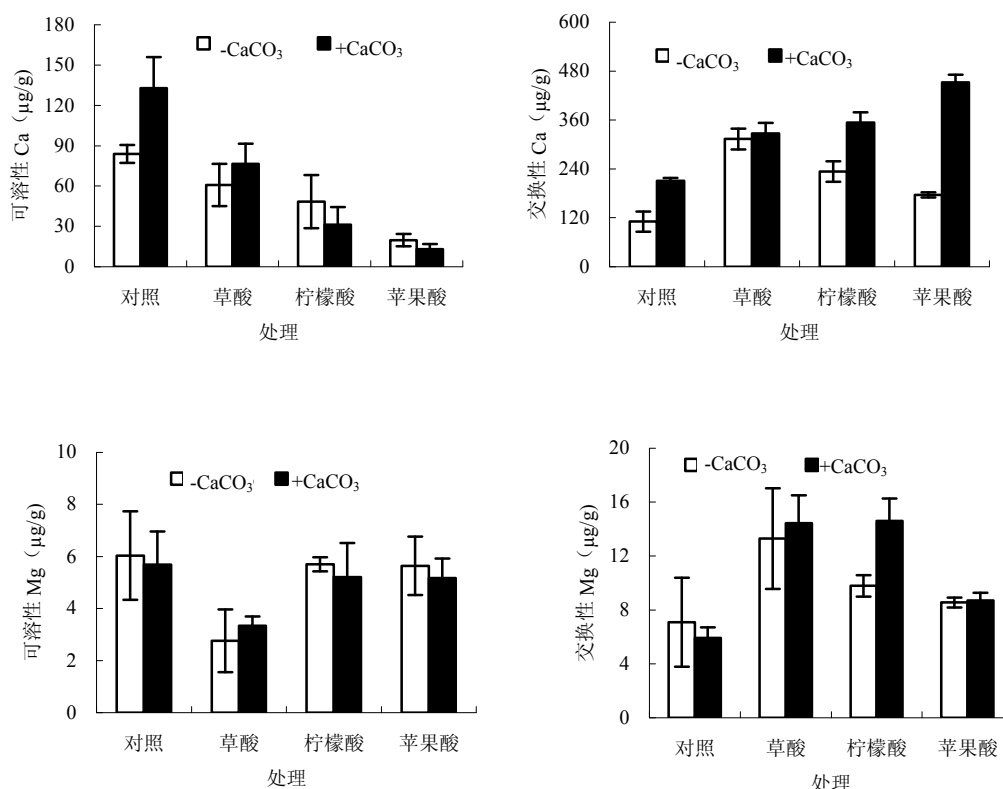


图 2 不同低分子量有机酸对  $\text{CaCO}_3$  预处理的酸性土壤活性 Ca 和活性 Mg 的影响

Fig. 2 Effects of different low-molecular-weight organic acids on active calcium and active magnesium in acidic soil pretreated by  $\text{CaCO}_3$

对 Mg 的分析发现, 无论加  $\text{CaCO}_3$  与否, 1 mmol/L 的草酸处理的可溶性 Mg 均显著性降低, 而柠檬酸和苹果酸处理对可溶性 Mg 无显著性影响 (图 2); 对于交换性 Mg, 不加  $\text{CaCO}_3$  的情况下 1 mmol/L 的 3 种有机酸对交换性 Mg 都无显著影响, 而加入  $\text{CaCO}_3$  的情况下, 3 种有机酸处理的交换性 Mg 均显著提高 (图 2)。另一方面, 加  $\text{CaCO}_3$  对可溶性 Mg 都没有显著影响, 除柠檬酸处理外,  $\text{CaCO}_3$  对可交换 Mg 也无显著影响 (图 2)。

### 2.3 碳酸钙和有机酸对土壤活性铝钙镁影响的可能原因分析

2.3.1  $\text{CaCO}_3$  和有机酸的双因素方差分析 上述图 1 和图 2 的结果表明,  $\text{CaCO}_3$  和有机酸对土壤活性 Al、Ca 和 Mg 均有不同程度的影响。进一步用 SPSS11.5 对  $\text{CaCO}_3$  和有机酸对可溶性和交换性 Al、Ca 和 Mg

影响的双因素方差分析结果如表 1。

表 1 的分析结果表明, 在 pH 4.5 的缓冲体系下,  $\text{CaCO}_3$ 、有机酸及其交互作用对可溶性和交换性 Al 均有显著影响, 而且, 根据  $\text{Eta}^2$  的值, 对可溶性和交换性 Al 影响的贡献大小都是: 有机酸 >  $\text{CaCO}_3$  >  $\text{CaCO}_3 \times$  有机酸; 仅有有机酸对可溶性 Ca 有显著影响, 而有机酸、 $\text{CaCO}_3$  及其交互作用都对交换 Ca 有显著影响且三者的贡献几乎均等; 对可溶性 Mg 和交换性 Mg 都仅有有机酸的显著影响而  $\text{CaCO}_3$  及  $\text{CaCO}_3$  与有机酸的交互作用都对 Mg 没有显著影响。表 1 的分析进一步验证了图 1 和图 2 的部分结果, 特别是有机酸对这 6 个指标的显著影响。另一方面, 3 种有机酸都减小了加入  $\text{CaCO}_3$  引起的可溶性 Ca 的升高程度 (图 2), 也说明在 pH 4.5 的缓冲体系下, 对可溶性 Ca 的影响中有机酸的作用显著大于  $\text{CaCO}_3$  的作用。

表 1  $\text{CaCO}_3$  和有机酸对红壤可溶性和交换性 Al、Ca 和 Mg 影响的方差分析Table 1 Variance analyses of  $\text{CaCO}_3$  and organic acids on active aluminum, calcium and magnesium in acidic soil

| 土壤性质指标 | $\text{CaCO}_3$ |      |                | 有机酸      |      |                | $\text{CaCO}_3 \times \text{有机酸}$ |      |                |
|--------|-----------------|------|----------------|----------|------|----------------|-----------------------------------|------|----------------|
|        | F               | p    | $\text{Eta}^2$ | F        | p    | $\text{Eta}^2$ | F                                 | p    | $\text{Eta}^2$ |
| 可溶性 Al | 91.34           | 0.00 | 0.85           | 5 170.54 | 0.00 | 1.00           | 18.31                             | 0.00 | 0.77           |
| 交换性 Al | 162.57          | 0.00 | 0.91           | 194.69   | 0.00 | 0.97           | 37.03                             | 0.00 | 0.88           |
| 可溶性 Ca | 2.80            | 0.11 | 0.15           | 30.33    | 0.00 | 0.85           | 5.36                              | 0.10 | 0.50           |
| 交换性 Ca | 326.94          | 0.00 | 0.95           | 113.67   | 0.00 | 0.96           | 59.67                             | 0.00 | 0.92           |
| 可溶性 Mg | 0.17            | 0.69 | 0.01           | 8.75     | 0.00 | 0.62           | 0.35                              | 0.79 | 0.06           |
| 交换性 Mg | 1.48            | 0.24 | 0.09           | 10.30    | 0.00 | 0.66           | 1.54                              | 0.24 | 0.22           |

**2.3.2 有机酸的络合作用分析** 一般认为低分子量有机酸对 Al 有一定的络合能力,可不同程度地促进酸性土壤中 Al 的溶解<sup>[11-15]</sup>。对于一个具体可变电荷土壤,有机酸对该土壤交换性 Al 影响的方向和程度决定于土壤对有机酸的吸附能力和有机酸与 Al 形成可溶性络合物的能力的大小。另有资料表明有机酸解 Al 毒的能力还与其结构特征相关联。最有效的解除 Al 毒害的有机酸是成对的 OH/COOH 依附在两个相邻的碳原子上(如柠檬酸和酒石酸)或两个 COOH 直接相连(如草酸)能与 Al 形成 5 元或 6 元环的环状结构<sup>[16]</sup>。同时,有机酸对 Al 溶解的促进作用还与这些酸的离解常数 pKa (离解常数的负对数)有一定的关系。在相同 pH 下, pKa 越大,酸的离解度越小。在本文所研究的 pH 4.5 范围内 3 种有机酸的一级离解基本完成, pH 对一级离解度影响不大,对 Al 的作用主要决定于络合稳定常数 lgKs。本研究从不同有机酸对红壤 Al 溶解影响(图 1)的比较可以看出,这 3 种有机酸通过络合作用促进 Al 溶解能力的大小顺序为:柠檬酸>草酸>苹果酸(都是 1:1 的络合物)。这一顺序与这些有机酸与 Al 形成络合物的稳定常数 lgKs 的大小顺序基本一致:lgKs(柠檬酸, 7.98)>lgKs(草酸, 6.16)>lgKs(苹果酸, 5.4)<sup>[12,14]</sup>,表明有机酸对 Al 的络合能力越强,对土壤 Al 溶解的促进作用越大。因此,有机酸通过与 Al 形成可溶性络合物,促进交换性 Al 从土壤固相释放到溶液中,这一过程降低了土壤交换性 Al 的量。这也很好地解释了图 1 中有机酸作用下可溶性 Al 的提高和交换性 Al 的下降。

整体来说,加入有机酸后,土壤中可溶性 Ca、Mg 呈下降趋势(图 2),这可能与草酸、柠檬酸和苹果酸与 Ca、Mg 形成的化合物均难溶于水或微溶于水有关。

**2.3.3 pH 的作用分析** 不加有机酸的对照中,可溶性 Al、Ca 和 Mg(图 1、2)主要来自 pH 4.5 的体系

中质子对 Al 的酸溶解作用。质子可以通过以下两个可能的机制来增加土壤的交换态 Al: ①质子与土壤交换位的阳离子发生离子交换反应,进而交换性氢转化为交换态 Al。②各种铝化合物被  $\text{H}^+$  活化,形态发生变化,其中包括以胶膜态存在或以非交换性的羟基铝或多聚合态存在的 Al,导致了交换态 Al 的增加<sup>[17]</sup>。一般地,加入  $\text{CaCO}_3$  具有提高酸性土壤 pH 的作用,然而,在没有外源有机酸(草酸、苹果酸和柠檬酸)的情况下, $\text{CaCO}_3$  的加入对土壤可溶性和交换性 Al、Mg 均没有影响(图 1、2)。这主要是本实验中 pH 缓冲体系的控制,使  $\text{CaCO}_3$  加入后 pH 的作用没有显示出来。

**2.3.4  $\text{CaCO}_3$  中 Ca 的作用分析** 经 SPSS11.5 统计分析发现:在有外源有机酸(草酸、苹果酸和柠檬酸)添加情况下,加入  $\text{CaCO}_3$  具有提高土壤可溶性 Al 含量的趋势,但却降低了土壤交换性 Al 的含量(图 1),这同时也体现了 Ca 与 Al 的竞争交换作用。另外,有机酸降低了交换性 Al 的含量,也使得土壤表面阳离子交换性位点增多,更多的 Ca 和 Mg 结合到这些位点,这可能是导致土壤交换性 Ca 和 Mg 增多的主要原因之一(图 2)。也就是说酸性红壤中 Al、Ca、Mg 等阳离子的变化除了有机酸的作用,Al 与 Ca、Mg 离子间的竞争交换也起到了一定的作用。

总的来说,酸性红壤中加入外源有机酸促进了土壤 Al 的溶解和活化,而且使土壤中交换态 Al 为主的状态转化为以可溶性 Al 为主的状态,即土壤溶液总 Al 显著增加。另一方面,加入有机酸后,可溶性 Ca、Mg 降低,交换性 Ca、Mg 升高,但活性 Ca、Mg 呈增加趋势。本研究结果也说明,土壤溶液中 Ca、Mg 等的变化并不能仅用植物根系分泌有机酸来解释,土壤中存在的阳离子竞争交换对其也有一定的作用。

有机酸尤其是低分子有机酸可影响根尖的土壤环境,对植物根际营养具有重要作用<sup>[18]</sup>,因此也需要进一步研究不同作物体内 Al 以及 Ca、Mg 等养分的吸收

和累积状况, 充分考虑各种作用的影响。

### 3 结论

(1)  $\text{CaCO}_3$  预处理土壤在 pH 4.5 的缓冲体系中外加低分子量有机酸, 可溶性和交换性 Al、Ca 和 Mg 发生了不同程度的变化。双因素方差分析表明, 有机酸对可溶性和交换性 Al、Ca 和 Mg 均具有明显的影响优势,  $\text{CaCO}_3$  对可溶性和交换性 Al、交换性 Ca 有显著影响; 而且, 对可溶性和交换性 Al 影响的贡献大小都是: 有机酸  $>$   $\text{CaCO}_3$   $>$   $\text{CaCO}_3$   $\times$  有机酸; 而三者对交换 Ca 的贡献几乎均等。

(2) 无论加  $\text{CaCO}_3$  与否, 在 pH 4.5 的条件下外源草酸、柠檬酸、苹果酸的加入均使土壤可溶性 Al 显著提高, 交换性 Al 显著下降, 且 3 种有机酸促进 Al 溶解能力的大小顺序为: 柠檬酸  $>$  草酸  $>$  苹果酸, 这一结果与有机酸和 Al 形成络合物的稳定常数大小一致, 这主要体现了有机酸的络合作用。另一方面, 3 种有机酸处理下,  $\text{CaCO}_3$  预处理均引起可溶性 Al 的显著升高和交换性 Al 的下降, 体现了 Ca 与 Al 的竞争作用。

(3) 由于有机酸与 Ca、Mg 形成难溶或微溶化合物, 实验体系中, 3 种有机酸处理下的可溶性 Ca 有降低趋势, 而交换性 Ca 均显著性升高, 无论加  $\text{CaCO}_3$  与否, 草酸处理的可溶性 Mg 均显著降低, 而柠檬酸和苹果酸处理对可溶性 Mg 无显著性影响; 对于交换性 Mg, 不加  $\text{CaCO}_3$  的情况下 3 种有机酸对交换性 Mg 都无显著影响, 而加入  $\text{CaCO}_3$  的情况下, 3 种有机酸处理的交换性 Mg 均显著提高。

(4) 在 pH 缓冲体系作用下, 没有外源有机酸加入时,  $\text{CaCO}_3$  的加入对土壤可溶性和交换性 Al 含量均没有影响。

(5) 总体的来说, 加入 3 种有机酸后, 土壤活性 Al 显著升高, 土壤活性 Ca、Mg 略有升高, 从有机酸溶解 Al 的角度来说, 有机酸的分泌不完全是对作物有利的。

### 参考文献:

- [1] Kochian LV. Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 1995, 46: 237-260
- [2] Bradley DB, Sieling DH. Effect of organic anions and sugars on phosphate precipitation by iron and aluminum as influenced by pH. *Soil Science*, 1953, 76: 175-179
- [3] 沈仁芳. 铝在土壤-植物中的行为及植物的适应机制. 北京: 科学出版社, 2008
- [4] 全国土壤普查办公室编. 中国土壤. 北京: 中国农业出版社, 1998, 123-147
- [5] 赵其国, 吴志东, 张桃林. 我国东南土壤丘陵地区农业持续发展和生态环境建设 I. 优势、潜力和问题. *土壤*, 1998, 113 (3): 113-120
- [6] 翁建华, 黄连芬, 刘晓茹, 佐藤一男. 土壤酸化及天然土壤溶液中铝的形态. *中国环境科学*, 2000, 20 (6): 501-505
- [7] 陈荣府, 沈仁芳. 水稻 (*Oryza sativa* L.) 铝毒害与耐性机制及铝毒害的缓解作用. *土壤*, 2004, 36(5): 481-491
- [8] 朱茂旭, 蒋新, 季国亮, 余贵芬, 和文祥. 酸性条件下红壤中铝的活化及环境意义. *地球化学*, 2002, 31(6): 361-365
- [9] Brown TT, Koenig RT, Huggins DR, Harsh JB, Rossi RE. Lime effects on soil acidity, crop yield, and aluminum chemistry in direct-seeded cropping systems. *Soil Science Society of America Journal*, 2008, 72: 634-640
- [10] 徐仁扣, 季国亮, 蒋新. 低分子量有机酸对高岭石铝释放的影响. *土壤学报*, 2002, 39(3): 334-340
- [11] 李九玉, 徐仁扣. 不同 pH 下低分子量有机酸对黄壤中铝活化的影响. *环境化学*, 2005, 24(3): 275-278
- [12] Martell AE, Motekaitis RJ. Coordination chemistry and speciation of Al(III) in aqueous solution // Lewis TE. *Environmental Chemistry and Toxicology of Aluminum*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1989: 4-17
- [13] 徐仁扣, 季国亮. pH 对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. *土壤学报*, 1998, 35(2): 162-71
- [14] Fox TR, Comerford NB, McFee WW. Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids. *Soil Science Society of American Journal*, 1990, 54: 1 763-1 767
- [15] Li JY, Xu RK, Ji GL. Dissolution of aluminum in variably charged soils as affected by low-molecular-weight organic acids. *Pedosphere*, 2005, 15(4): 484-190
- [16] Takita E, Koyama H, Hara T. Organic acid metabolism in aluminum-phosphate utilizing cells of carrot (*Daucus carota* L.). *Plant Cell Physiology*, 1999, 40: 489-495
- [17] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社, 1996: 88-134, 209-225
- [18] 李德华, 贺立源, 刘武定. 耐铝和对铝敏感的玉米自交系根系的有机酸分泌. *植物生理与分子生物学学报*, 2003, 29(2): 114-120

## Studies on Effects of Exogenous Low-molecular-weight Organic Acids on Activity of Aluminum, Calcium and Magnesium in Acid Soils Pretreated by $\text{CaCO}_3$

YUAN Jing-jing<sup>1,2</sup>, CHEN Rong-fu<sup>2</sup>, TONG Yan-an<sup>1</sup>, SHEN Ren-fang<sup>2</sup>

(1 College of Resources and Environmental Science, Northwest Agriculture and Forestry University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China)

**Abstract:** Effects of organic acids on the activity of aluminum, calcium and magnesium in acid soils were investigated under pH buffer solution by adding exogenous low-molecular-weight organic acids into acid soils pretreated by  $\text{CaCO}_3$ . The results showed that in the solution of pH 4.5, the soluble Al and the exchangeable Ca was increased significantly while the exchangeable Al was decreased significantly after the addition of oxalate, citrate and malate whether  $\text{CaCO}_3$  was amended or not; When  $\text{CaCO}_3$  was added, the exchangeable Mg was all increased under oxalate, citrate and malate treatment. The ability of organic acids to promote the aluminum dissolution by complexation follows the order as citrate > oxalate > malate, which is consistent with their stability constants of aluminum - organic complexes. On the other hand, the pretreatment of  $\text{CaCO}_3$  caused the augment of soluble Al and the descent of exchangeable Al. The results of two-factor analysis of variance indicated that the effects of organic acids were overwhelming predominance on the soluble and exchangeable Al, Ca and Mg by complexing or precipitating, while  $\text{CaCO}_3$  only had significant effects on soluble Al, exchangeable Al and Ca dominantly by competing and exchanging between Al and Ca, Mg because of the control of pH buffer solution. On the whole, the addition of low-molecular-weight organic acids made the significant increase of active Al and the slightly higher of active Ca and Mg. The roles of organic acids in the actual acid soils need further evaluation from the effects of dissolution of cations.

**Key words:** Exogenous organic acids,  $\text{CaCO}_3$ , Acid soil, Aluminum, Cations