

doi: 10.11707/j.1001-7488.20210803

野生杜鹃林土壤低分子量有机酸分布特征*

许塔艳¹ 全文选¹ 李朝婵^{1,2} 潘延楠¹ 谢利娟³ 郝江涛¹ 高永道¹

(1. 贵州师范大学贵州省山地环境重点实验室 贵阳 550001; 2. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550081; 3. 深圳职业技术学院建筑工程学院 深圳 518055)

摘 要: 【目的】探讨贵州百里杜鹃国家森林公园内不同林分土壤中有机酸的分布特征, 以为野生杜鹃林分土壤管理提供技术参考。【方法】采集常绿混交马缨杜鹃林、常绿混交露珠杜鹃林、常绿混交迷人杜鹃林、常绿阔叶混交林、落叶阔叶混交林的表层土壤, 通过高效液相色谱技术(HPLC)测定土壤中的草酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、乙酸、乳酸、丁二酸、甲酸的含量。【结果】不同林分类型土壤有机酸总量分布情况为: 落叶阔叶混交林>常绿混交露珠杜鹃林>常绿混交马缨杜鹃林>常绿阔叶混交林>常绿混交迷人杜鹃林; 土壤有机酸的分布差异显著, 有机酸含量高低顺序依次为: 草酸>酒石酸>柠檬酸>苹果酸>乳酸>乙酸>甲酸>丁二酸, 草酸为优势酸, 乙酸、甲酸和丁二酸含量较低; 土壤有机酸与 pH 呈负相关, 其中酒石酸与 pH 呈极显著负相关, 柠檬酸与 pH 呈显著负相关; 聚类结果显示, 落叶阔叶混交林明显区别于其他林分类型, 且草酸含量最高。【结论】不同林分类型土壤中有机酸分布受到优势种的影响, 百里杜鹃的落叶阔叶混交林中土壤有机酸含量远高于常绿阔叶混交林和常绿混交杜鹃林, 森林土壤有机酸分布特征应成为森林林分管理关注的对象。

关键词: 杜鹃; 天然林; 有机酸; 优势种; 林分类型

中图分类号: S714.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-7488(2021)08-0024-09

Distribution Characteristics of Low Molecular Weight Organic Acids in Soil of Wild *Rhododendron* Forest

Xu Tayan¹ Quan Wenxuan¹ Li Chaochan^{1,2} Pan Yannan¹ Xie Lijuan³ Hao Jiangtao¹ Gao Yongdao¹

(1. Guizhou Provincial Key Laboratory of Mountainous Environmental Protection, Guizhou Normal University, Guiyang 550001;

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081;

3. School of Architectural Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055)

Abstract: 【Objective】This paper aims to explore the distribution characteristics of organic acids in the soil from different stands in Guizhou Baili *Rhododendron* National Forest Park, in order to provide technical strategies for the soil management of wild *rhododendron* stand. 【Method】The topsoil of *R. delavayi* evergreen mixed forest, *R. irroratum* evergreen mixed forest, *R. agastum* evergreen mixed forest, evergreen broad-leaved mixed forest, and deciduous broad-leaved mixed forest were collected, and the contents of organic acids (oxalic acid, tartaric acid, formic acid, malic acid, lactic acid, acetic acid, citric acid, succinic acid) were determined by high performance liquid chromatography (HPLC). 【Result】The distribution of total content of organic acids in different stand types was as follows: deciduous broad-leaved mixed forest>*R. irroratum* evergreen mixed forest>*R. delavayi* evergreen mixed forest > evergreen broad-leaved mixed forest >*R. agastum* evergreen mixed forest; There were significant differences in soil organic acids among different stand types. The order of organic acid contents was oxalic acid > tartaric acid > citric acid > malic acid > lactic acid > acetic acid > formic acid > succinic acid. Oxalic acid is the dominant acid, and the contents of acetic acid, formic acid and succinic acid were relatively low; There was a negative correlation between soil organic acids and pH, among which tartaric acid was highly significantly negatively correlated with pH, and citric acid was significantly negatively correlated with pH; The clustering results showed that the deciduous broad-leaved mixed forest was obviously different from other stand types, and the oxalic acid content was the highest. 【Conclusion】The distribution of soil organic acids in different stand types is

收稿日期: 2019-09-26; 修回日期: 2021-04-03。

基金项目: 国家自然科学基金项目(31960312, 31460136); 贵州省科技厅联合基金项目(黔科合 LH 字[2017]7354 号); 贵州省高等学校特色重点实验室(黔教合 KY 字[2021]002)。

* 李朝婵为通讯作者。

affected by dominant species. The content of soil organic acid in deciduous broad-leaved mixed forest is much higher than that of evergreen broad-leaved mixed forest and rhododendron evergreen mixed forest in Baili Rhododendron National Forest Park. The distribution characteristics of organic acids in forest soils should be the focus of stand management.

Key words: *Rhododendron*; natural forest; organic acids; dominant species; stand type

低分子量有机酸作为可溶性有机碳存在于土壤环境中,是一类具有一至数个羧基的小分子有机物,包括脂肪族和芳香族(宋金凤等,2008; Kpombekou *et al.*, 2003)。森林土壤中大量凋落物的分解、淋溶、微生物代谢产物和根系分泌物是土壤有机酸的重要来源(Ling *et al.*, 2009; Gao *et al.*, 2010)。而土壤有机酸的类型和数量因土壤类型、植被类型、营养状况、土壤微生物数量而变化,处于合成和分解的动态过程,其浓度一般不高,为微摩尔至毫摩尔数量级(Jones, 1998; Taghipour *et al.*, 2012)。植物根际属于特殊的微环境,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可达 $1 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,明显高于本体土壤(丁永祯等,2005)。低分子量有机酸作为一种调节物质,通过电离 H^+ 、配位交换和络合作用溶解和转化土壤中的难溶性养分,促进土壤养分的生物有效性(丁永祯等,2005; Taghipour *et al.*, 2012; 金彩霞等,2013),通过官能团与金属元素发生络合或螯合作用,活化金属元素,促进植物生长发育。土壤 pH、温度、含水量、微生物活性及有机物种类和含量等都会影响土壤低分子量有机酸的组成和含量,从而影响其活化效果(van Hees *et al.*, 2005)。房莉等(2007)采用化学浸提法研究酸性森林马尾松(*Pinus massoniana*)林和杉木(*Cunninghamia lanceolata*)林土壤中磷的活化效果,结果表明低分子量有机酸能显著活化森林土壤中的惰性磷,其中柠檬酸活化效果最佳。同时有机酸在降解植物体内金属元素毒害、修复重金属污染土壤、迁移和转化有机污染物等方面发挥重要作用(Ding *et al.*, 2011)。

土壤低分子量有机酸影响植物化感作用,特定的环境条件下有机酸的累积可能对植物生长产生毒害(Kpombekou *et al.*, 2003)。研究表明,长链脂肪酸和有机酸为杜鹃混交林腐殖质层和土壤表层的主要化感物质种类,可能是群落天然更新的主要障碍因素之一(李朝婵等,2018; Li *et al.*, 2019)。本研究通过对贵州百里杜鹃国家森林公园内 5 种林分类型常绿混交马缨杜鹃(*Rhododendron delavayi*)林、常绿混交露珠杜鹃(*R. irroratum*)林、常绿混交迷人杜鹃(*R. agastum*)林、常绿阔叶混交林、落叶阔叶混交

林的表层土壤有机酸物质分布特征进行分析,探讨不同林分土壤中有机酸的分布差异性,为研究野生杜鹃林林分土壤管理提供基础数据。

1 研究区概况

百里杜鹃国家森林公园位于贵州西北部黔西县和大方县交界处($105^{\circ} 50' 16'' \sim 106^{\circ} 04' 57'' \text{ E}$, $27^{\circ} 10' 07'' \sim 27^{\circ} 17' 55'' \text{ N}$),海拔 1 060~2 121 m,年均相对湿度为 84%。小气候温凉湿润,年平均积温 $4 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$,最冷月(1月)均温为 $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$,最热月(7月)均温 $21 \text{ }^{\circ}\text{C}$,极端最高温度 $32 \text{ }^{\circ}\text{C}$,极端最低温度为 $-9.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。年降水量 1 000~1 100 mm,春夏降水量占 70%,水热同季。全年多阴少晴,云雾多,日照时数仅 1 335.5 h。百里杜鹃国家森林公园内形成了以马缨杜鹃、迷人杜鹃、露珠杜鹃等为优势树种的林分类型以及常绿阔叶混交林、落叶阔叶混交林等林分类型,是迄今为止中国已查明的面积最大的原生杜鹃混交林,也是全国唯一以保护杜鹃花科(Ericaceae)杜鹃属(*Rhododendron*)植物为对象的自然保护区。

2 研究方法

2.1 样品采集与处理

在百里杜鹃国家森林公园内的常绿混交马缨杜鹃林、常绿混交迷人杜鹃林、常绿混交露珠杜鹃林、常绿阔叶混交林及落叶阔叶混交林林分,每个林分设置样地 2 个,共 10 个样地(海拔 1 647~1 684 m)采集土壤样品。常绿混交马缨杜鹃林、常绿混交迷人杜鹃林、常绿混交露珠杜鹃林内常绿杜鹃占林分树种数量的 65%以上,常绿阔叶混交林的主要树种有马缨杜鹃、迷人杜鹃、露珠杜鹃和其他伴生树种,落叶阔叶混交林以白栎(*Quercus fabri*)、山矾(*Symplocos sumuntia*)、青冈(*Cyclobalanopsis glauca*)等树种为主(表 1)。各个林分中主要的树种为:常绿混交马缨杜鹃林伴生种乔木层有迷人杜鹃、青冈、臭椿(*Ailanthus altissima*),灌木层有火棘(*Pyracantha fortuneana*)、槲木(*Aralia chinensis*)等;常绿混交迷人杜鹃林伴生种乔木层有马缨杜鹃、青冈、山矾,灌木层有算盘子(*Glochidion puberum*)、杜鹃(*Rhododendron simsii*)等;常绿混交露珠杜鹃林伴

生种乔木层有山矾、杉木、青冈、马缨杜鹃、迷人杜鹃、灌木层有算盘子、杨梅 (*Myrica rubra*) 等; 常绿阔叶混交林乔木层有山矾、杉木、青冈、亮叶桦 (*Betula luminifera*)、马缨杜鹃、迷人杜鹃、露珠杜鹃, 灌木层有算盘子、杜鹃等; 落叶阔叶混交林乔木层有白栎、山矾、青冈、杨梅、栗 (*Castanea mollissima*)、响叶杨 (*Populus adenopoda*)、臭椿, 灌木层有椴木、算盘子、铁海棠 (*Euphorbia milii*)、南烛 (*Vaccinium bracteatum*)、平枝栒子 (*Cotoneaster horizontalis*)、金丝桃 (*Hypericum monogynum*) 等。

每个样地设置 3 个 5 m×5 m 样方, 土壤取样深

度为 0~10 cm 采用 5 点法取样。将 3 个样方的土壤进行混合后带回实验室, 自然晾干后, 挑去石块、残体, 采用四分法进行分量后对每个样地土壤研磨, 过 100 目筛后备用。取 1 g 土壤样品, 各 3 份, 于 20 mL 棕色瓶中, 加 5 mL 0.1% 磷酸溶液置于 25 °C、恒温培养振荡器中振荡 24 h, 于 2 mL 离心管中在 6 000 r·min⁻¹ 转速下, 离心 10 min。取上清液过 0.22 μm 水相微孔滤膜, 保存于 4 °C 冰箱, 每组试验 3 次重复。土壤相对含水量测定采用烘干法, 土壤 pH 测定采用电位法 (水土体积质量比为 2.5 : 1) (鲁如坤, 2000)。

表 1 不同林分样地基本情况

Tab.1 The general situation of different forest structure plots

林分样地 基本情况 General situation of stand plot	常绿混交 马缨杜鹃林 Evergreen mixed forest of <i>R. delavayi</i>	常绿混交 迷人杜鹃林 Evergreen mixed forest of <i>R. agastum</i>	常绿混交 露珠杜鹃林 Evergreen mixed forest of <i>R. irroratum</i>	常绿阔叶混交林 Evergreen broad-leaved mixed forest	落叶阔叶混交林 Deciduous broad- leaved mixed forest
杜鹃幼苗数量 Number of seedlings	1	0	1	3	23
枯落物厚度 Litter thickness/cm	8	10	9	6	2
腐殖质厚度 Humus thickness/cm	4	4	3	2	0.8
土壤 pH Soil pH	4.11	4.83	4.72	5.32	5.63
土壤温度 Soil temperature/°C	17	16	15	15	19
坡位 Slope position	中 Middle	上 Up	上 Up	上 Up	中 Middle
坡向 Aspect	西南 Southwest	西南 Southwest	北 North	北 North	南 South
坡度 Slope	11°	23°	15°	15°	15°
光照度 Illumination/lx	20	30	66	260	171
湿度 Humidity(%)	68.4	62.5	62.2	65.3	51.2
树种株数比 (杜鹃: 乔木: 灌木) Number of tree species composition (rhododendron: tree: shrub)	52:5:4	59:5:10	55:7:8	50:13:12	0:43:42
杜鹃相对盖度 Rhododendron relative coverage(%)	85	87	80	52	0

2.2 仪器与试剂

日本岛津 LC-10A 高效液相色谱仪 (HPLC), 日本资生堂 CAPCELL PAK C18 分析柱 (4.6 mm×250 mm 5μm), TLE204 万分之一电子天平 (瑞士 Mettler Toledo 公司), KDC-140HR 高速冷冻离心机 (安徽中科中佳科学仪器有限公司), ZWY-211B 恒温培养振荡器 (上海智城分析仪器制造有限公司)。

草酸、苹果酸、柠檬酸、乙酸、乳酸、丁二酸、酒石酸和甲酸 8 种标准品 (色谱纯, 购于 Sigma 公司), 甲醇 (色谱纯, 天津科密欧化学试剂有限公司), 磷酸 (分析纯, 成都金山化学试剂有限公司), 试验用水均为超纯水, 0.22 μm 水相针式过滤器。

2.3 液相色谱条件

检测色谱柱为 CAPCELL PAK C₁₈ 分析柱, 流动相为甲醇 (A) 和 0.1% 磷酸溶液 (B) (体积比为 4:96), 均经 0.45 μm 微孔滤膜过滤。检测条件参考 Lu 等 (2007) 的方法并加以改进, 检测波长 210 nm, 柱温箱温度为 40 °C, 流速为 1 mL·min⁻¹, 进样量为 20 μL, 检测时间 15 min。分别采用标准品色谱保留时间定性, 以峰面积进行定量。

2.4 数据处理与分析

采用 SPSS 19.0 统计软件对数据进行方差分析及 Pearson 相关性分析; 利用 Origin 8.0 绘制柱状图, R3.5.2 统计软件绘聚类热图。

3 结果与分析

3.1 不同林分类型土壤有机酸差异特征

8 种有机酸在 5 种林分土壤样品中均能检出, 其中草酸的含量明显高于其他有机酸(图 1)。从 5 种林分土壤有机酸的总量上看, 落叶阔叶混交林土壤中的有机酸总量最高, 为 $276.67 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 而常绿混交迷人杜鹃林土壤中有有机酸总量最低, 为 $159.95 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 土壤有机酸总量大小顺序为: 落叶阔叶混

交林>常绿混交露珠杜鹃林>常绿混交马缨杜鹃林>常绿阔叶混交林>常绿混交迷人杜鹃林, 有机酸含量高低顺序依次为: 草酸>酒石酸>柠檬酸>苹果酸>乳酸>乙酸>甲酸>丁二酸。由图 1 可知, 草酸为不同土壤中的主要有机酸, 其中常绿混交马缨杜鹃林土壤中草酸含量占 49%, 常绿混交迷人杜鹃林为 52%, 常绿混交露珠杜鹃林为 56%, 常绿阔叶混交林为 58%, 而落叶阔叶混交林为 74%, 甲酸、乙酸和丁二酸在各林分中含量都较低, 不超过总量的 10%。

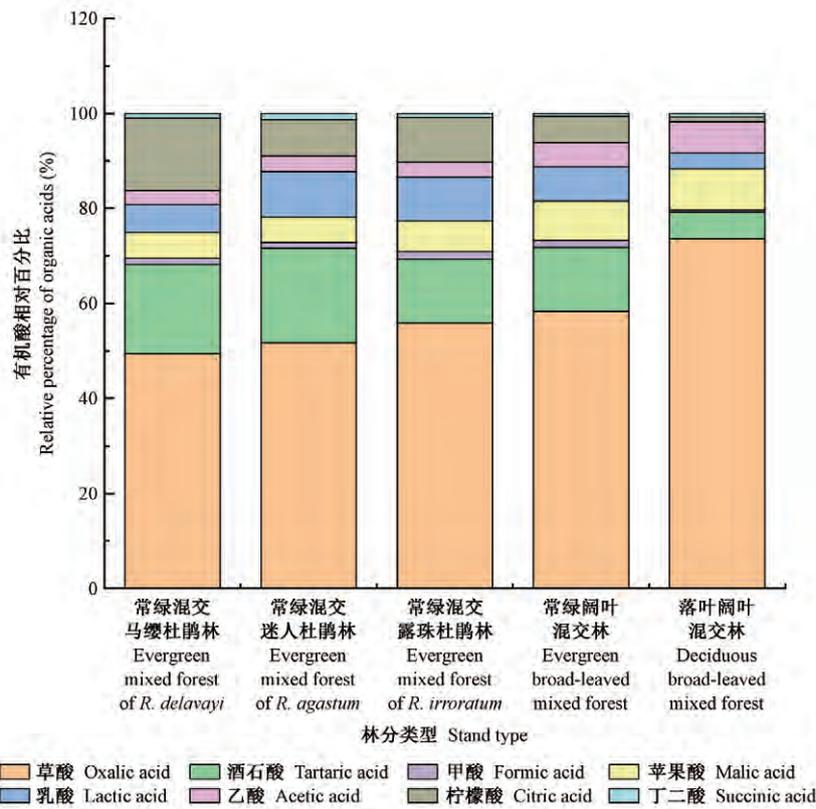


图 1 不同林分类型土壤低分子量有机酸组成比例

Fig. 1 Percentage of low molecular weight organic acids composition in soils under different stand types

3.2 不同林分类型土壤有机酸与土壤 pH 相关性分析

落叶阔叶混交林土壤中的草酸含量与其他 4 种林分土壤差异显著, 常绿混交马缨杜鹃林土壤中草酸与常绿混交露珠杜鹃林、常绿混交迷人杜鹃林差异显著, 常绿混交迷人杜鹃林与常绿混交露珠杜鹃林差异显著(图 2a) ($P < 0.05$); 常绿混交马缨杜鹃林土壤中的酒石酸与常绿阔叶混交林和落叶阔叶混交林差异显著(图 2b) ($P < 0.05$); 常绿混交露珠杜鹃林土壤中的甲酸和乳酸含量与常绿混交马缨杜鹃林、常绿混交迷人杜鹃林和常绿阔叶混交林差异显著(图 2c、e) ($P < 0.05$); 常绿混交迷人杜鹃林土壤

中的苹果酸含量与落叶阔叶混交林差异显著(图 2d) ($P < 0.05$); 落叶阔叶混交林土壤中的乙酸含量与其他 4 种林分土壤差异显著, 常绿混交迷人杜鹃林与常绿阔叶混交林差异显著(图 2f) ($P < 0.05$); 常绿混交马缨杜鹃林土壤中柠檬酸含量与其他 4 种林分土壤差异显著, 常绿混交露珠杜鹃林与常绿混交迷人杜鹃林、常绿阔叶混交林和落叶阔叶混交林差异显著, 常绿混交迷人杜鹃林与落叶阔叶混交林差异显著(图 2g) ($P < 0.05$); 丁二酸在 5 种林分土壤中无显著差异(图 2h)。土壤 pH 在不同林分土壤中差异显著(图 2i) ($P < 0.05$)。由此可知, 不同林分土壤有机酸含量分布特征和土壤 pH 具有显著

差异。

不同林分土壤理化指标之间存在着密切的相关关系(表 2)。其中,草酸与苹果酸极显著正相关 ($P<0.01$) 与乙酸显著正相关 ($P<0.05$)。酒石酸与柠檬酸显著正相关 ($P<0.05$)。苹果酸与乙酸显著正

相关 ($P<0.05$)。酒石酸与 pH 极显著负相关 ($P<0.01$) 柠檬酸与 pH 显著负相关 ($P<0.05$)。土壤相对含水量与各个土壤理化指标均存在一定的相关性,与草酸显著负相关,与其他有机酸之间未达到显著水平。

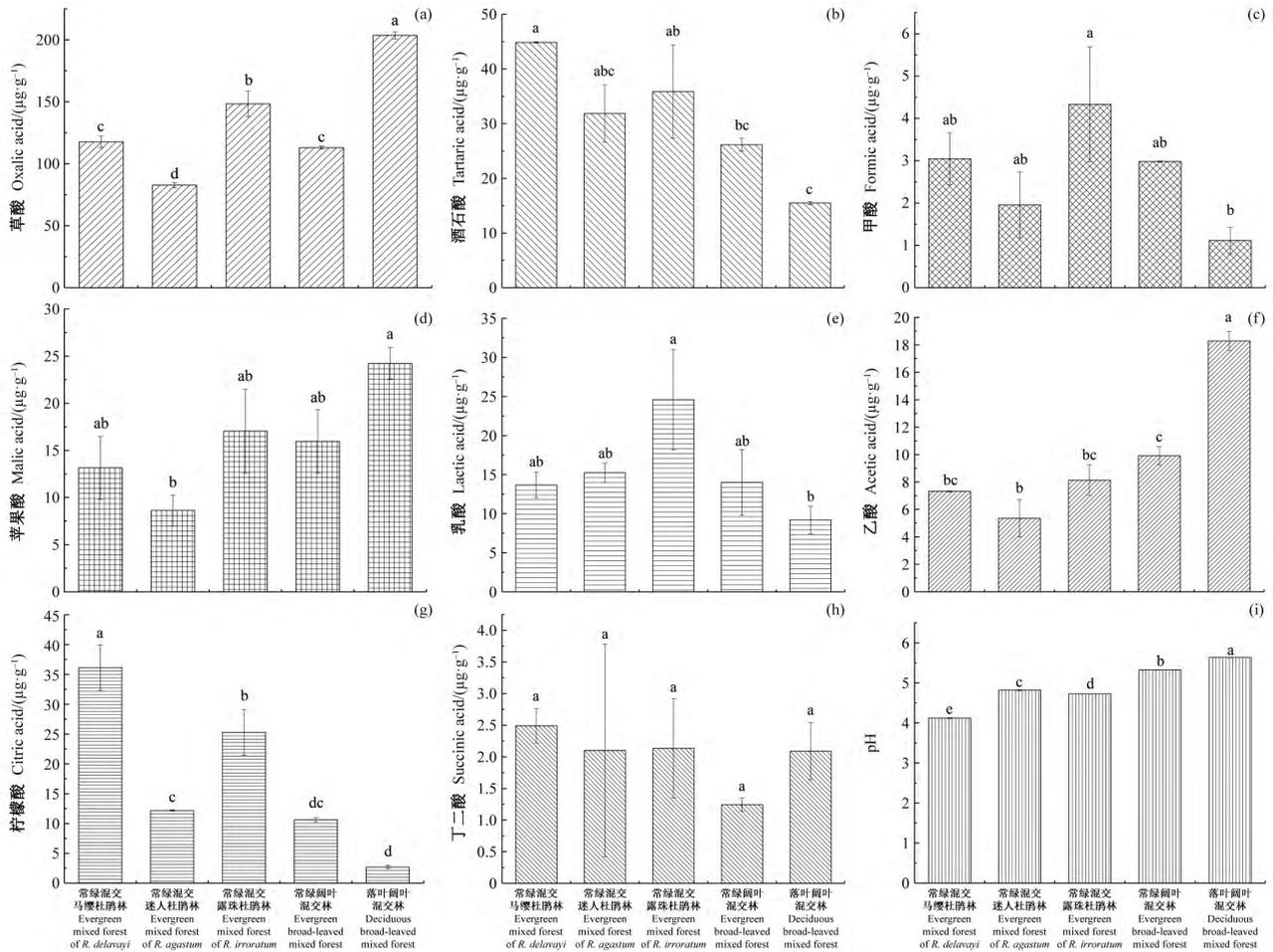


图 2 不同林分类型土壤有机酸特征及变化

Fig. 2 Characteristics and changes of soil organic acids under different stand types

不同小写字母表示在 0.05 水平上差异显著。Different small letters represent significant difference at 0.05 level.

表 2 不同林分类型土壤理化指标的相关关系^①

Tab.2 Correlation coefficients among soil physicochemical indicators under different stand types

	酒石酸 Tartaric acid	甲酸 Formic acid	苹果酸 Malic acid	乳酸 Lactic acid	乙酸 Acetic acid	柠檬酸 Citric acid	丁二酸 Succinic acid	pH	相对含水量 Relative water content
草酸 Oxalic acid	-0.587	-0.271	0.965**	-0.226	0.907*	-0.332	0.131	0.530	-0.894*
酒石酸 Tartaric acid		0.662	-0.670	0.498	-0.811	0.955*	0.486	-0.984**	0.555
甲酸 Formic acid			-0.245	0.870	-0.559	0.691	-0.017	-0.542	0.378
苹果酸 Malic acid				-0.272	0.939*	-0.419	-0.115	0.649	-0.770
乳酸 Lactic acid					-0.555	0.471	0.084	-0.408	0.128
乙酸 Acetic acid						-0.609	-0.131	0.757	-0.759
柠檬酸 Citric acid							0.555	-0.946*	0.376
丁二酸 Succinic acid								-0.624	-0.355
pH									-0.456

①* $P<0.05$; ** $P<0.01$.

3.3 不同林分类型土壤有机酸的聚类分析

分别对 5 个不同林分类型土壤的 8 种有机酸物质进行多元统计, 采用 Z-score 标准化方法通过 R 软件生成聚类热图(图 3)。热图纵向有机酸各组分的聚类树显示, 有机酸可以分为 2 大类: 第 1 类为丁二酸、甲酸、乳酸、乙酸、苹果酸、柠檬酸和酒石酸, 其主要特征是土壤中这 7 种有机酸含量明显较低, 只有常绿混交迷人杜鹃林土壤中的酒石酸、常绿混交

马缨杜鹃林土壤中的柠檬酸、酒石酸含量高于平均值; 第 2 类为草酸, 其含量明显高于平均值, 主要特征是在各森林土壤中草酸均是优势酸。横向的聚类树显示, 不同林分类型可以分为 2 大类: 第 1 类落叶阔叶混交林, 主要特征是草酸含量最高, 其他有机酸含量均低于中心值; 第 2 类为其他 4 类混交林, 主要特征是草酸含量最高, 其他有机酸含量均低于中心值。

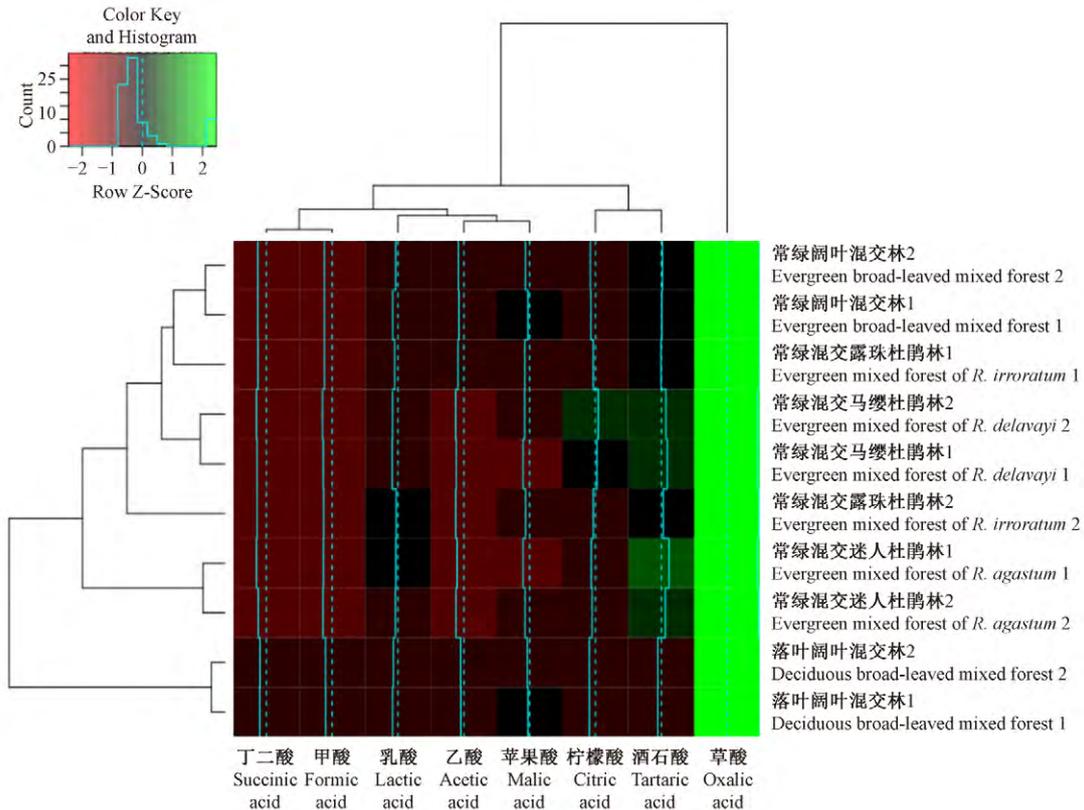


图 3 不同林分类型土壤有机酸的聚类热图

Fig. 3 Clustered heat map of soil organic acids in different stand type

4 讨论

4.1 森林土壤中有机酸的组成和来源

森林土壤中低分子量有机酸的来源十分复杂, 包括有机质分解、植物根系分泌、微生物合成、大量凋落物及大气沉降等过程(丁永祯等, 2005), 不同植物土壤低分子量有机酸组成与含量的差异是物种的遗传背景、生长环境和培育措施等因素共同调控的结果(汪建飞等, 2006)。不同的森林植物分泌不同种类的有机酸, 如阔叶落叶树、阔叶常绿树和灌木主要分泌柠檬酸, 而针叶树主要分泌草酸(陈荣府等, 2015); 北美森林土壤中主要含有草酸、柠檬酸、乳酸、甲酸、丙二酸(Dijkstra et al., 2001)。其他植物, 如欧洲油菜(*Brassica napus*) 主要分泌柠檬酸

和苹果酸(Xu et al., 2016), 而千穗谷(*Amaranthus hypochondriacus*) 主要分泌草酸(Fan et al., 2016), 蚕豆(*Vicia faba*) 主要分泌草酸、酒石酸和柠檬酸(Zhan et al., 2016)。本试验中 5 种不同林分土壤低分子量有机酸的组成含量具有较大的差异性, 这与 Zhao 等(2014) 关于 4 种不同植物向土壤中分泌有机酸的结果相似。因此, 不同植物森林土壤低分子量有机酸的组分和含量影响不同, 这可能与不同森林植物向土壤分泌有机酸的种类及其代谢活动的差异相关。本研究选择的百里杜鹃 5 种林分类型为研究样地, 土壤地质背景、环境条件较为一致, 土壤有机酸组成与含量差异可能来自林分中优势物种的差异。有机酸释放后易被微生物降解、被土壤固相吸附(Hashimoto, 2007; Fujii et al., 2010), 暗棕壤

中有机酸的吸附强度为草酸>柠檬酸>苹果酸,生物降解率草酸<苹果酸<柠檬酸,吸附作用影响生物降解率,当土壤中微生物可利用的有机酸耗尽后,有机酸的降解速率渐趋稳定(宋金凤等,2007; van Hees *et al.*, 2003)。本研究不同林分类型土壤中草酸含量最高,微生物降解作用可能影响了其他有机酸的含量。

4.2 森林土壤有机酸与土壤酸化

土壤酸化是指土壤中 H^+ 增加及盐基离子减少的过程(杨向德等,2015),它加速了土壤中大量营养元素的流失导致土壤退化。土壤呼吸形成的碳酸和动植物残体的分解产生的有机酸等都会致使土壤酸化(戴中民,2017)。低分子量有机酸可以活化土壤中的养分元素(Chen *et al.*, 2002),养分元素的活化能够促进植物吸收、移出、减少土壤中的养分与盐基离子的含量,从而加剧酸性土壤的酸化(李平等,2005)。有机酸与土壤混合会降低土壤 pH,有机酸淋洗后土壤交换性盐基离子含量的增加是土壤缓冲有机酸酸化作用的一种表现(Fujii *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2016),盐基离子在调节土壤 pH 中起着核心作用(Li *et al.*, 2008)。研究表明柠檬酸、苹果酸和草酸淋洗后各土层 pH 均比模拟酸雨淋洗后低,盐基离子的淋出总量是模拟酸雨处理的 1.58~9.27 倍,土壤低分子量有机酸比酸雨更容易加速土壤酸化(李平等,2005)。柠檬酸、草酸、乙酸、酒石酸等降低杉木林土壤 pH,致使土壤酸化(余健等,2005)。杜鹃属植物喜凉爽湿润气候且疏松多腐殖质的酸性土壤,是典型的酸性土壤指示植物(廖菊阳等,2010)。本研究中 5 种不同林分土壤中都有不同程度的有机酸积累,5 种有机酸与土壤 pH 呈负相关关系,其中酒石酸与 pH 极显著负相关,柠檬酸与 pH 显著负相关,3 种常绿混交杜鹃林的土壤 pH 显著低于常绿阔叶混交林和落叶阔叶混交林,常绿混交杜鹃林土壤中出现土壤酸化。马缨杜鹃植株适宜生长在 pH 在 3.7~5.2 的强酸性至极强酸性的土壤中,而迷人杜鹃和露珠杜鹃适宜在 pH 为 6.0~6.4 的弱酸性土壤中生长(吴士章等,2009)。本研究结果表明,常绿混交马缨杜鹃林土壤 pH 值最低,且土壤中有有机酸积累量较多,可能是有机酸的累积进一步加重了林区的土壤酸化。

4.3 森林土壤有机酸的化感作用

土壤低分子量有机酸累积到一定浓度水平可能会产生化感毒害作用(Kpombrekou *et al.*, 2003)。土壤中有有机酸的存在是损害种子发芽和生存能力的环境因素之一,其毒害作用与细胞壁降解、呼吸功能受

抑制以及根系细胞分裂减少有关,有机酸直接与根系接触会损害根系发育(Armstrong *et al.*, 2001; Tunes *et al.*, 2013)。紫穗槐(*Amorpha fruticosa*)浸提液中甲酸、酒石酸等有机酸协同作用抑制豆科植物种子萌发和幼苗生长(郭忠录等,2010);邢素芝等(2007)发现柠檬酸和苹果酸溶液浸种对小白菜(*Brassica campestris* ssp. *chinensis*)种子萌发和幼芽生长均有抑制作用;在淹水稻田土壤中的乙酸也会毒害稻苗生长发育(Angeles *et al.*, 2006; Tunes *et al.*, 2013);柠檬酸以浓度依赖的方式降低紫花苜蓿(*Medicago sativa*)种子发芽率(Agnello *et al.*, 2015)。欧洲品种(UC157)和美国品种(Gijinlim)芦笋(*Asparagus officinalis*)其分泌的潜在化感物质草酸、琥珀酸和酒石酸抑制轮作植物根和茎的生长,抑制根系对氮、磷等养分的吸收,表现出极强的品种化感作用和自毒作用(Yeasmin *et al.*, 2014),其分泌物显著抑制芦笋的根长和芽长(Yeasmin *et al.*, 2013)。森林土壤中的低分子量有机酸含量和动态变化是开展有机酸化感作用及酸化森林土壤等机制研究的前提条件(金彩霞等,2013),根际土壤有机酸化感作用影响了受体植物根系生长发育,造成林下植物组成单一及分布稀疏(段剑等,2016)。大树杜鹃(*Rhododendron protistum* var. *giganteum*)新鲜叶片具有明显的自毒效应,林下立地条件中的凋落物通过物理和化感作用影响其种子萌发和种群天然更新(刘芳黎等,2017)。有机酸释放后易被微生物降解利用,表层土壤中的柠檬酸和草酸的降解速率高于乙酸(宋金凤等,2008),本研究中不同林分土壤中的草酸积累量最多,为各个林分类型的主要低分子量有机酸。前人研究表明,迷人杜鹃具有化感自毒作用,过厚的凋落物及其浸提液抑制迷人杜鹃种子的萌发和幼苗的天然更新(周艳等,2015)。实地探查极少发现林下杜鹃幼苗生长,常绿混交杜鹃林和常绿阔叶混交林的枯落物厚度为 5~15 cm,落叶阔叶混交林厚度仅为 1~2 cm,3 种常绿混交杜鹃林和常绿阔叶混交林林下幼苗数量明显少于落叶阔叶混交林。落叶阔叶混交林土壤有机酸的积累量明显多于常绿阔叶混交林。因此,采取林业措施降低土壤中有有机酸的累积对于百里杜鹃杜鹃林分管理有着重要意义。

5 结论

不同林分类型土壤低分子量有机酸的组成和含量受到林分优势种的影响,其中草酸为主要土壤有机酸。不同林分土壤中有有机酸的积累影响了土壤

pH 酒石酸与 pH 呈极显著负相关 柠檬酸与 pH 呈显著负相关。土壤有机酸总量落叶阔叶混交林高于常绿混交露珠杜鹃林、常绿混交马缨杜鹃林、常绿阔叶混交林、常绿混交迷人杜鹃林 同时落叶阔叶混交林区区别于其他林分类型的主要特征是草酸含量最高。

参 考 文 献

- 陈荣府,董晓英,赵学强,等. 2015. 木本植物适应酸性土壤机理的研究进展—以胡枝子 (*Lespedeza bicolor*) 和油茶 (*Camellia oleifera*) 为例. 土壤, 47(2): 252-258.
- (Chen R F, Dong X Y, Zhao X Q, et al. 2015. Advances in adaptive mechanisms to acid soils in woody plants—with an emphasis on *Lespedeza* (*Lespedeza bicolor*) and Oil tea (*Camellia oleifera*). Soils, 47(2): 252-258. [in Chinese]).
- 戴中民. 2017. 生物炭对酸化土壤的改良效应与生物化学机理研究. 杭州: 浙江大学博士学位论文.
- (Dai Z M. 2017. The effects of biochar on acid soil improvement and the related biochemical mechanisms. Hangzhou: ph thesis of Zhejiang University. [in Chinese])
- 丁永祯,李志安,邹 碧. 2005. 土壤低分子量有机酸及其生态功能. 土壤, 37(3): 243-250.
- (Ding Y Z, Li Z A, Zou B. 2005. Low molecular weight organic acids and their ecological roles in soil. Soils, 37(3): 243-250. [in Chinese])
- 段 剑,汤崇军,王凌云,等. 2016. 马尾松根际土壤有机酸类物质的化感作用. 江西农业大学学报, 38(6): 1092-1099.
- (Duan J, Tang C J, Wang L Y, et al. 2016. Allelopathic effect of organic acids from *Pinus massoniana* rhizosphere soil. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 38(6): 1092-1099. [in Chinese])
- 房 莉,俞元春,余 健,等. 2007. 低分子量有机酸对森林土壤磷的活化作用. 浙江农林大学学报, 24(1): 28-32.
- (Fang L, Yu Y C, Yu J, et al. 2007. Role of low molecular weight organic acids in mobilization of forest soil phosphorus. Journal of Zhejiang Forestry College, 24(1): 28-32. [in Chinese])
- 郭忠录,蔡崇法,郑珉娇. 2010. 紫穗槐茎叶水浸液对大豆和蚕豆的化感作用. 华中农业大学学报, 29(4): 452-456.
- (Guo Z L, Cai C F, Zheng M J. 2010. Allelopathic effect of leaf water extracts from *Amorpha fruticosa* on germination and seedling growth of Soybean and Fababean. Journal of Huazhong Agricultural University, 29(4): 452-456. [in Chinese])
- 金彩霞,朱雯斐,李明亮,等. 2013. 作物根际土壤有机酸含量动态变化研究. 干旱区资源与环境, 27(11): 86-91.
- (Jin C X, Zhu W F, Li M L, et al. 2013. The dynamic changes of organic acid content in the rhizospheric soils. Journal of Arid Land Resources and Environment, 27(11): 86-91. [in Chinese])
- 李朝婵,田红红,全文选. 2018. 基于 HPLC 对野生杜鹃林区土壤酚酸类物质的鉴定与评价. 贵州师范大学学报: 自然科学版, 36(2): 22-25.
- (Li C C, Tian H H, Quan W X. 2018. Identification and evaluation of soil phenolic acids in wild rhododendron based on HPLC. Journal of Guizhou Normal University: Natural Sciences Edition, 36(2): 22-25. [in Chinese])
- 李 平,王兴祥. 2005. 几种低分子量有机酸淋溶对土壤 pH 和交换性铝的影响. 土壤, 37(6): 669-673.
- (Li P, Wang X X. 2005. Effects of leaching with low molecular weight organic acids on soil pH and exchangeable aluminum. Soils, 37(6): 669-673. [in Chinese])
- 廖菊阳,闫文德,朱颖芳,等. 2010. 湖南杜鹃属植物研究现状及新记录. 中南林业科技大学学报, 30(7): 146-149.
- (Liao J Y, Yan W D, Zhu Y F, et al. 2010. Current study on *Rhododendron* and new recorded species from Hunan. Journal of Central South University of Forestry and Technology, 30(7): 146-149. [in Chinese])
- 刘芳黎,张 越,吴富勤,等. 2017. 自毒和森林凋落物化感作用对极小种群野生植物大树杜鹃种子萌发的影响. 西北植物学报, 37(6): 1189-1195.
- (Liu F L, Zhang Y, Wu F Q, et al. 2017. Effect of autotoxicity and litter allelopathy on seed germination of *Rhododendron protistum* var. *giganteum*, a plant species with extremely small populations in China. Acta Botanica Boreali-Occidentalia Sinica, 37(6): 1189-1195. [in Chinese])
- 鲁如坤. 2000. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社.
- (Lu R K. 2000. Soil agricultural chemical analysis method. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press. [in Chinese])
- 宋金凤,崔晓阳. 2007. 暗棕壤中低分子量有机酸的吸附与生物降解研究. 土壤通报, 38(6): 1118-1122.
- (Song J F, Cui X Y. 2007. Sorption and biodegradation behavior of organic acids with low molecular weight in dark brown forest soils. Chinese Journal of Soil Science, 38(6): 1118-1122. [in Chinese])
- 宋金凤,崔晓阳. 2008. 森林土壤中低分子量有机酸研究进展. 林业科学, 44(6): 118-124.
- (Song J F, Cui X Y. 2008. Advance in study of low molecular mass organic acids in forest soils. Scientia Silvae Sinicae, 44(6): 118-124. [in Chinese])
- 汪建飞,沈其荣. 2006. 有机酸代谢在植物适应养分和铝毒胁迫中的作用. 应用生态学报, 17(11): 2210-2216.
- (Wang J F, Shen Q R. 2006. Roles of organic acid metabolism in plant adaptation to nutrient deficiency and a luminum toxicity stress. Chinese Journal of Applied Ecology, 17(11): 2210-2216. [in Chinese])
- 吴士章,赵卫权,兰序书,等. 2009. 贵州西部百里杜鹃生长发育与生态气候的相关研究. 贵州师范大学学报: 自然科学版, 27(1): 9-13.
- (Wu S Z, Zhao W Q, Lan X S, et al. 2009. Study on azalea's relation between growth, development and eco-climate in Baili Dujuan Nature Reserve of west Guizhou. Journal of Guizhou Normal University: Natural Sciences Edition, 27(1): 9-13. [in Chinese])
- 邢素芝,汪建飞,蔡 丹,等. 2007. 柠檬酸和苹果酸对小白菜种子萌发和细胞膜透性的影响. 中国农学通报, 23(9): 312-316
- (Xing S Z, Wang J F, Cai D, et al. 2007. Effects of citrate and malate on the seed germination and memberane permeability of pakchoi. Chinese Agricultural Science Bulletin, 23(9): 312-316. [in Chinese])
- 杨向德,石元值,伊晓云,等. 2015. 茶园土壤酸化研究现状和展望.

- 茶叶学报, 56(4): 189-197.
- (Yang X D, Shi Y Z, Yi X Y, *et al.* 2015. Research progress and prospects on soil acidification at tea plantations. *Acta Tea Sinica*, 56(4): 189-197. [in Chinese]
- 余 健, 俞元春, 房 莉, 等. 2005. 有机酸对森林土壤 pH 及铝形态变化的影响. *森林与环境学报*, 25(3): 243-246.
- (Yu J, Yu Y C, Fang L, *et al.* 2005. Effects of low molecular weight organic acids on the pH and the form of aluminum of forest soils. *Journal of Forest and Environment*, 25(3): 243-246. [in Chinese]
- 周 艳, 陈 训, 韦小丽, 等. 2015. 凋落物对迷人杜鹃幼苗更新和种子萌发的影响. *林业科学*, 51(3): 65-74.
- (Zhou Y, Chen X, Wei X L, *et al.* 2015. Effects of litter on the seedling regeneration and seed germination of *Rhododendron agastum*. *Scientia Silvae Sinicae*, 51(3): 65-74. [in Chinese]
- Agnello A C, Huguenot D, Van Hullebusch E D, *et al.* 2015. Phytotoxicity of citric acid and Tween®80 for potential use as soil amendments in enhanced phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation*, 17(7): 669-677.
- Angeles O R, Johnson S E, Buresh R J. 2006. Soil solution sampling for organic acids in rice paddy soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(1): 48-56.
- Armstrong J, Armstrong W. 2001. Rice and phragmites: effects of organic acids on growth, root permeability, and radial oxygen loss to the rhizosphere. *American Journal of Botany*, 88: 1359-1370.
- Chen Y L, Guo Y Q, Han S J, *et al.* 2002. Effect of root derived organic acids on the activation of nutrients in the rhizosphere soil. *Journal of Forestry Research*, 13(2): 115-118.
- Dijkstra F A, Geibe C, Holmström S, *et al.* 2001. The effect of organic acids on base cation leaching from the forest floor under six North American tree species. *European Journal of Soil Science*, 52(2): 205-214.
- Ding Q, Wu H L, Xu Y, *et al.* 2011. Impact of low molecular weight organic acids and dissolved organic matter on sorption and mobility of isotoproturon in two soils. *Journal of Hazardous Materials*, 190: 823-832.
- Fan W, Xu J M, Lou H Q, *et al.* 2016. Physiological and molecular analysis of aluminium-induced organic acid anion secretion from grain Amaranth (*Amaranthus hypochondriacus* L.) roots. *International Journal of Molecular Sciences*, 17(5): 608.
- Fujii K, Funakawa S, Hayakawa C, *et al.* 2008. Contribution of different proton sources to pedogenetic soil acidification in forested ecosystems in Japan. *Geoderma*, 144: 478-490.
- Fujii K, Hayakawa C, vanHees P A W, *et al.* 2010. Biodegradation of low molecular weight organic compounds and their contribution to heterotrophic soil respiration in three Japanese forest soils. *Plant and Soil*, 334: 475-489.
- Gao Y Z, Ren L L, Ling W T, *et al.* 2010. Desorption of phenanthrene and pyrene in soils by root exudates. *Bioresource Technology*, 101(4): 1159-1165.
- Hashimoto Y. 2007. Citrate sorption and biodegradation in acid soils with implications for aluminum rhizotoxicity. *Applied Geochemistry*, 22(12): 2861-2871.
- Jones D L. 1998. Organic acids in the rhizosphere—a critical review. *Plant and Soil*, 205: 25-44.
- Kpombekou A K, Tabatabai M A. 2003. Effect of low-molecular weight organic acids on phosphorus release and phytoavailability of phosphorus in phosphate rocks added to soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 100: 275-284.
- Li C C, Quan W X, Qian C Y, *et al.* 2019. Distribution of chemical compounds in different soil layers of rhododendron forest. *Allelopathy Journal*, 48(2): 191-202.
- Li Z A, Zou B, Xia H P, *et al.* 2008. Role of low-molecule-weight organic acids and their salts in regulating soil pH. *Pedosphere*, 18(2): 137-148.
- Ling W T, Ren L L, Gao Y Z, *et al.* 2009. Impact of low-molecular-weight organic acids on the availability of phenanthrene and pyrene in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(10): 2187-2195.
- Lu H L, Yan C L, Liu J C. 2007. Low-molecular-weight organic acids exuded by Mangrove(*Kandelia candel*(L.) Druce) roots and their effect on cadmium species change in the rhizosphere. *Environmental and Experimental Botany*, 61(2): 159-166.
- Taghipour M, Jalali M. 2012. Effect of low-molecular-weight organic acids on kinetics release and fractionation of phosphorus in some calcareous soils of western Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(7): 5471-5482.
- Tunes L M D, Tavares L C, Meneghello G E, *et al.* 2013. Effect of organic acids in physiological quality of rice. *Ciência Rural*, 43(7): 1182-1188.
- van Hees P A W, Jones D L, Nyberg L, *et al.* 2005. Modelling low molecular weight organic acid dynamics in forest soils. *Soil Biology Biochemistry*, 37(3): 517-531.
- van Hees P A W, Vinogradoff S I, Edwards A C, *et al.* 2003. Low molecular weight organic acid adsorption in forest soils: effects on soil solution concentrations and biodegradation rates. *Soil Biology Biochemistry*, 35(8): 1015-1026.
- Xu G D, Wu Y H, Liu D, *et al.* 2016. Effects of organic acids on uptake of nutritional elements and Al forms in *Brassica napus* L. under Al stress as analyzed by 27 Al-NMR. *Brazilian Journal of Botany*, 39(1): 1-8.
- Yeasmin R, Motoki S, Yamamoto S, *et al.* 2013. Allelochemicals inhibit the growth of subsequently replanted asparagus(*Asparagus officinalis* L.). *Biological Agriculture and Horticulture*, 29(3): 165-172.
- Yeasmin R, Nakamatsu K, Matsumoto H, *et al.* 2014. Inference of allelopathy and autotoxicity to varietal resistance of asparagus (*Asparagus officinalis* L.). *Australian Journal of Crop Science*, 8(2): 251-256.
- Zhan F D, Qin L, Guo X H, *et al.* 2016. Cadmium and lead accumulation and low molecular weight organic acids secreted by roots in an intercropping of a cadmium accumulator *Sonchus asper* L. with *Vicia faba* L. *RSC Advances*, 6(40): 33240-33248.
- Zhang Y T, He X H, Liang H, *et al.* 2016. Long-term tobacco plantation induces soil acidification and soil base cation loss. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(6): 5442-5450.
- Zhao K, Wu Y Y. 2014. Rhizosphere calcareous soil P-extraction at the expense of organic carbon from root-exuded organic acids induced by phosphorus deficiency in several plant species. *Soil Science and Plant Nutrition*, 60(5): 640-650.