

土壤环境中的小分子有机酸及其环境效应

刘永红¹ 马舒威¹ 岳霞丽¹ 胡红青²

1. 华中农业大学理学院, 武汉 430070; 2. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070

摘要 小分子有机酸是土壤环境中一类重要的活性物质。土壤中的小分子有机酸主要来源于植物根系的分泌、动植物残体的分解、微生物的分泌与合成、土壤中有有机物的转化等,其组成比较复杂,主要为脂肪族和芳香族羧酸,且在土壤中的含量较低(小于 10 mmol/kg)。土壤中的小分子有机酸具有重要的环境效应,除对土壤中重金属的迁移、毒性和生物有效性有影响外,同时还对有机污染物的迁移、转化和降解也有一定的影响,其作用机制不同。本文对土壤环境中的小分子有机酸的来源、种类及其环境效应等进行综合阐述,并对小分子有机酸的进一步研究进行展望。

关键词 小分子有机酸; 土壤; 污染物; 环境效应

中图分类号 S 154.1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2014)02-0133-06

土壤环境中存在种类繁多的可溶性有机物,其中小分子有机酸(low molecular weight organic acids, LMWOAs)是可溶性有机物的最重要组成部分之一,它是一类具有一个或多个羧基的小分子有机物^[1-4]。土壤环境中发生物理和化学变化时,小分子有机酸具有特别重要的作用,如参与土壤的形成^[2,4];促进矿物(Fe、Mg等)的溶解和迁移^[5-7];改变植物根际土壤的物理化学性质,促进植物对各种养分(Ca、P、K等)的吸收^[8-10];降低有毒元素(Pb、Cu、Al、As等)对植物的毒害等^[10-11]。随着各领域研究的不断深入,人们对小分子有机酸的认识已扩展到很多方面,对其来源、种类、含量、影响因素及其生态功能有了更深的了解。笔者在总结小分子有机酸的来源、组成的基础之上,对小分子有机酸对土壤中重金属和有机污染物的环境效应进行综述,以了解小分子有机酸对土壤污染物的环境影响及其实际应用价值。

1 土壤中小分子有机酸的来源及含量

土壤环境中的小分子有机酸的来源十分广泛,文献报道主要集中于动植物残体的分解、植物根系的分泌、微生物的合成和土壤中有有机物的分解^[12-14],极少量来自大气沉降物(城区雨水中有机酸含量 10~500 $\mu\text{mol/L}$ 乙酸盐和甲酸盐)^[15],除此之外,

农业生产施肥和有机物的转化也是其重要来源之一^[16]。有机残体分解产生的有机酸,一部分是原植物体内游离的低级脂肪酸在有机体细胞破裂后释放到环境中;另一类主要是植物残体多种成分(包括淀粉、纤维、糖类和果胶等)发酵或水解产生的低级脂肪酸,木质素则转化为酚酸,脂肪类分解产生的长链脂肪酸^[13];含N有机物(如蛋白质)在水解氨化过程中也会产生部分有机酸^[17]。灰壤中主要的有机酸在土壤溶液中含量约为 0.1~100 $\mu\text{mol/L}$,占可溶性有机碳总量的 2%。小分子有机酸含量主要与植物类别(C_3 、 C_4)、植物营养状况和植物生长年限等相关^[18]。

根际微生态系统是连接植物根际、微生物和土壤的纽带,是土壤中最活跃的部分之一。小分子有机酸作为一类活性较高的物质,也扮演了重要角色。植物在生长发育过程中可以向土壤中释放一些有机物质,这些有机物组分复杂,主要包括小分子物质、高分子粘液和细胞脱落物,后两者会在土壤微生物作用下分解转化为小分子有机物,而小分子有机酸为其中重要组分^[10]。这些有机酸有些具有特殊功能,如影响土壤中矿物溶解,调节植物营养;与土壤中污染物作用,减小污染物的胁迫作用;为微生物生长提供能源和碳源,进而维持根际微生物的活性,为根的生长创造良好的外部环境等。同时,土壤中微

收稿日期: 2013-05-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41071165)和中央高校基本科研业务费专项(2011JC005)

刘永红, 博士, 副教授, 研究方向: 环境污染治理与修复及农药环境残留. E-mail: liuyh913@mail.hzau.edu.cn

生物的生长代谢过程中也会分泌小分子有机酸,这些小分子有机酸在不同程度上也会影响植物根际生长^[19]。不同土壤有机质含量和有机质类型对小分子有机物的生成、降解及转化有很大的影响。根际土壤由于根际和微生物相互作用,根际的小分子有机酸会明显高于本体土壤。例如,在磷胁迫的环境中,柠檬酸和草酸的浓度可达 50 mmol/L^[20],而在非根际环境中柠檬酸和草酸的浓度可能会小得多。而且,土壤中作物的种类也会影响根际有机酸的种类和浓度^[8,12,18-20];而根际土壤中小分子有机酸的量取决于植物根际的阴阳离子平衡,如植物根大量摄入 K⁺ 时,植物根际会同时大量分泌苹果酸,使根际正负电荷平衡^[21]。

2 土壤中小分子有机酸的组成

土壤中小分子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^[4],且处于合成和分解的动态过程中。这些小分子有机酸分为低级脂肪酸及其取代酸,包括甲酸、乙酸、丙酮酸、草酸、乳酸、琥珀酸、酒石酸、苹果酸、柠檬酸、富马酸等^[2],以及其他一些常见的脂肪酸,如顺-乌头酸、草酰琥珀酸、 α -酮戊二酸、草酰乙酸、乙醇酸、酚酸等^[1,9-10,19]。常见小分子芳香族有机酸及其取代酸有苯甲酸、苯乙酸、苯基丙酸、三羟基苯甲酸、对羟基苯甲酸、香草酸、芥酸、肉桂酸、阿魏酸、丹宁酸、1-萘甲酸、苯乙烯酸、 β -香豆酸、二羟(基)肉桂酸、原儿茶酸和五倍子酸等^[10]。另外还有一些特殊的有机酸,如氨基酸(天冬氨酸、甘氨酸、谷氨酸等)^[10]和含羧基的酸性植物生长调节物质(如吡啶乙酸等)^[4]以及糖酸(包括葡萄糖酸、葡糖醛酸、半乳糖醛酸和 2-酮葡萄糖酸等)^[10]。

3 土壤中小分子有机酸的环境效应

可溶性有机物广泛存在于植物根系、有机废弃物、土壤、水环境中,它们对土壤和水环境中养分和污染物的活化和迁移有较大的影响^[22]。小分子有机酸是可溶性有机物中的一大类有机物,由于其活性官能团羧基、氨基等的作用,它们对重金属、农药等污染物在环境中迁移扩散、生物积累及其生物毒性的影响非常重要,小分子有机酸对这些污染物在土壤生态系统中迁移与扩散机制(包括土壤-植物界面和土壤固-液界面的传输过程)的影响,已成为当前国内外生态与环境学、农学、地学等学科领域高度

重视和热门的研究课题之一^[2,4-5,10]。

3.1 土壤中小分子有机酸对重金属的生物有效性的影响

小分子有机酸对土壤中重金属的影响方式主要有:与土壤液相中金属离子竞争吸附点位,减少重金属离子在土壤表面的吸附,从而降低土-水系统中金属离子的吸附作用;和土壤中铁铝氧化物或有机质表面反应,改变土壤表面电荷性质,进而影响重金属的吸附;与重金属离子形成金属-有机物络合物,抑制土壤对重金属离子的吸附作用,增强重金属离子的迁移能力^[23-25]。另一方面,有机酸可作为土壤固相表面与金属离子之间的络合桥梁,增强小分子有机酸与固体表面的亲和力,从而增加金属离子在土壤表面的吸附。

小分子有机酸具有羧基、羟基或氨基等活性官能团,这些官能团具有良好的配位(络合)功能,这种配位(络合)作用能影响土壤中重金属离子的释放,提高重金属离子在土壤中的活性^[26-27]。刘坤等^[28]利用草酸等几种小分子有机酸处理 Cd 污染的土壤,土壤中 Cd 的活化效率最大可达 45%。用柠檬酸、酒石酸和草酸等有机酸处理放射性物质¹³⁷Cs 污染物的土壤中时,大量¹³⁷Cs 从土壤颗粒中释放出来;进一步研究表明,有机酸通过释放 H⁺ 和酸根(配位基团)与土壤矿物表面发生化学反应,导致颗粒表面结合的¹³⁷Cs 溶解而释放出来^[29]。柠檬酸、酒石酸和草酸等有机酸还可通过上述方式改变土壤中重金属(Cu 和 Pb)的生物地球化学性质,从而提高重金属的生物有效性^[30-32]。柠檬酸可以促进土壤 Cd 的解吸且促进作用随着柠檬酸浓度的增加而增强;当酸溶液 pH 变化时,溶液中柠檬酸的形态发生变化,导致其络合土壤 Cd 的能力发生变化,可提取的 Cd 也会随之变化^[33]。土壤有效态重金属的提取方法的研究进一步表明,含羧基类络合剂可以提高土壤中重金属的可溶性^[34-35],且不同酸对不同重金属的络合作用不同,其原因可能与酸的稳定性及其含活性基团数量不同有关^[36-37]。

小分子有机酸可以活化土壤中的重金属,从而导致植物重金属的毒害,同时也可以利用这种作用净化环境中的重金属污染。不同种类植物根际释放小分子有机酸的种类和数量不同,从而使其吸收重金属的能力存在差异。应用有机酸辅助植物修复重金属污染,提高植物修复效率逐渐成为治理重金属污染的有效途径之一。Shoko 等^[36]研究表明,小分

子有机酸可以促进 Cu 进入发芽期生菜的叶子和根部,使生菜生长受到抑制,但 Cu 毒性并不与 Cu 吸收量成正比。包姣等^[38]研究表明,小分子有机酸对烟草地上部的生长有一定的促进作用,其中柠檬酸和草酸使酸性土壤中生长的烟草的地上部 Cd 累积量提高;而酒石酸处理后,Cd 在烟草地上部的累积量降低。Bala 等^[39]应用紫萍(*Spirodela polyrrhiza* L.)联合乳酸、柠檬酸、抗坏血酸等有效地提高 Cr(VI)的生物修复效果,通过有机酸的螯合作用减小 Cr 的胁迫作用,其机制源于所用小分子有机酸能降低油脂的过氧化作用,而这种过氧化作用与 Cr(VI)有关。除了修复单一金属离子,有机酸还能修复土壤中多种离子的复合污染。Taalab 等^[40]应用小分子有机酸联合螯合剂有效地控制芥菜对 Ni 和 Pb 的吸收。黄苏珍等^[41]研究表明,通过外施 EDTA 和柠檬酸增加了黄菖蒲对 Cd、Cu 的吸收能力,且提高了植物向地上部运输 Cd、Cu 的能力。上述研究结果表明,植物联合有机物修复重金属污染的土壤,其机制主要源于添加有机物所具有的配位作用,增强了金属离子的水溶性,从而导致其易于被植物吸收^[38,40-41]。

有机酸和重金属离子在土壤中均能发生吸附作用,这与有机酸和重金属的性质、环境条件以及土壤性质有关^[25,42-44]。胡红青等^[42]研究表明,低浓度乙酸、草酸、酒石酸和柠檬酸能促进 Cu 的吸附,而酸的浓度提高时则会存在 Cu 和有机酸间的竞争吸附。Schwab 等^[45]研究表明,重金属离子在土壤中的吸附受到土壤性质、酸的影响,它们之间存在着竞争和促进作用,与土壤性质、重金属离子、有机酸结构、环境 pH 条件等的影响。土壤中的不同组分会对小分子有机酸有一定的吸附作用^[44],土壤吸附有机酸后改变了土壤矿物表面的吸附点位和电荷等性质,这可能是小分子有机酸促进重金属吸附的重要机制之一^[25];另外,有些重金属-有机复合物与土壤矿物的亲和力大于游离态离子,这种可溶性重金属-有机复合体被土壤吸附后可以促进重金属的吸附并形成土壤-络合剂-金属复合体^[46]。

3.2 土壤中小分子有机酸对有机污染物在土壤中迁移和转化的影响

在土壤环境中,小分子有机酸是一种十分活跃的重要化学组分,其存在形式和种类与土壤环境有关。而进入土壤环境中的有机污染物的吸附、解吸、吸收、迁移和生物有效性也与土壤有关,它们共存于

统一体系中,相互作用是非常复杂的,影响差异不同。小分子有机酸具有羧基、羟基或者氨基等基团,而有机污染物(持久性有机物、农药、抗生素等)也有一些活性基团,它们均可与土壤中的黏土矿物和有机组分等发生作用,它们之间存在竞争抑制作用,同时小分子有机酸会促进土壤中有机质分解,而溶出的土壤有机质与有机污染物形成配合物,进而抑制有机污染物的吸附,影响有机污染物的转化。Gao 等^[47]研究了小分子有机酸在不同土壤中对菲吸附-解吸的影响,发现柠檬酸抑制了土壤对菲的吸附,且随柠檬酸浓度增加抑制作用增强;土壤中有机质含量越低,其对土壤吸附菲的抑制作用越明显。不同小分子有机酸对菲脱附量的影响不同(柠檬酸>草酸>苹果酸),可能是由于小分子有机酸的结构差异,柠檬酸是三元酸,可以竞争土壤中更多的吸附位点,也可能因为小分子有机酸与土壤矿物表面的结合,同时打破土壤矿物质和有机质的“键桥”,抑制了有机污染物在土壤中的吸附^[48]。赵振华等^[49-50]利用小分子有机酸(草酸、酒石酸和柠檬酸)处理红壤中持久性有机物(POPs)滴滴涕(DDTs)和六氯环己烷(HCHs),结果表明小分子有机酸可提高土壤中 POPs 的释放。这可能与有机酸对矿物的溶解、对矿物表面固有有机质结构的干扰有关。Zhang 等^[51]研究了抗生素诺氟沙星在 3 种土壤上的吸附,结果表明柠檬酸、苹果酸、水杨酸均抑制诺氟沙星在土壤上的吸附,随着酸浓度增大抑制作用增强。可能是有机酸改变了土壤表面电荷性质、减少结合位点同时产生位阻不利于诺氟沙星吸附,也可能是因为有机酸与诺氟沙星络合不利于诺氟沙星吸附。

小分子有机酸还会影响有机农药等污染物的迁移和生物有效性。马爱军等^[52]研究表明,水溶性有机物能明显降低除草剂草萘胺在黄棕壤和石灰性潮土中的吸附,促进草萘胺的迁移。小分子有机酸与草萘胺的结合作用增强,LMWOA-草萘胺配合物在土壤中穿透能力较强,是导致被吸附的草萘胺淋溶性增强的原因。小分子有机酸能与土壤组分作用,活化土壤中的有机污染物。Ding 等^[53]研究异丙隆在黄棕壤的吸附性和迁移性比红壤大,在黄棕壤中添加小分子有机酸后抑制了其解吸能力,使其淋溶性增强,迁移性增强,而在红壤中正好相反。这个现象可能是因为 2 种土壤中有机物质不同和 2 种土壤与异丙隆吸附强度不同。White 等^[54]研究指出,琥珀酸、酒石酸、苹果酸、丙二酸可以增强土壤中

p,p'-DDE 的活化和除去效果,提高了其生物有效性,利于土壤中 POPs 的植物修复,其原因是小分子有机酸能够通过螯合无机离子来部分瓦解土壤结构,从而提高有机污染物的生物有效性。

土壤环境复杂,在有机物污染的胁迫下,植物和微生物都释放小分子有机酸来减小毒害作用。草酸为黑麦草根分泌物中小分子有机酸主要成分,在 PAHs 胁迫下,黑麦草会通过释放根分泌物来缓解外界环境的迫害,PAHs 胁迫促进了黑麦草根分泌物作用,但不同 PAHs 影响的趋势不尽相同^[55]。随着苾污染程度增大,草酸分泌幅度先增大后减小。在较低污染处理浓度下,几种 PAHs 对根分泌物的促进效应由强到弱依次为苾>菲>芘>萘;小分子有机酸与有机污染物共存于土壤根际环境中相互作用,植物根际受胁迫分泌小分子有机酸进一步促进有机污染物有效性,减小污染。土壤中的小分子有机酸和大量微生物共同影响有机污染物在土壤中的化学行为。Zhu 等^[56]研究发现,菲在土壤中比较稳定,在添加 NaN_3 时,柠檬酸和草酸对 8 种土壤中菲的降解均不产生影响,而在没有 NaN_3 存在条件下,不同浓度的柠檬酸和草酸均促进菲的降解。

土壤中的有机污染物主要结合在土壤有机质上,这些有机污染物的转移和生物有效性很大程度上受土壤有机质含量和形态的影响^[57-58]。当外界加入小分子有机酸时,土壤颗粒结构会受到破坏,使得有机污染物释放出来;同时低分子有机酸会与有机污染物作用形成结合态而被淋溶,从而发生解吸,利于其解吸和迁移^[49,54]。植物根系分泌物(小分子有机酸)可以改变土壤特性、提高有机污染物的生物有效性,植物根系分泌的有机酸通过活化土壤中的有机质促进其解吸,从而加快有机污染物的清除^[47,59-60]。因此,可以应用植物和有机酸联合修复有机物污染的土壤。

4 展 望

土壤中普遍存在小分子有机酸,它们在土壤中含量虽少,但种类众多,具有较高的生物活性。小分子有机酸是当前土壤化学、环境科学、化学领域研究的热点问题。已有的关于土壤有机酸的研究较多,但还有很多研究工作需要更广泛、更深入细致的开展。宏观上,小分子有机酸种类多,含量少,需要加强有机酸的快速提取和检测分析技术开发、土壤中小分子有机酸的转化规律、复杂环境中有机酸的化

学行为以及有机酸对污染物(尤其是重金属)在土壤中迁移和转化的影响等。微观上,根际有机酸的产生机理及其影响因素、有机酸与土壤组分间的相互作用、土壤低分子有机酸在土壤中不断产生和降解以及其转化速度与酸的分子类型-环境-微生物活性关系等有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] CHEN Z L, JIN X Y, WANG Q P, et al. Confirmation and determination of carboxylic acids in root exudates using LC - ESI-MS[J]. Journal of Separation Science, 2007, 30(15): 2440-2446.
- [2] STROBEL B W. Influence of vegetation on low-molecular weight carboxylic acids in soil solution; a review[J]. Geoderma, 2001, 99(3/4): 169-198.
- [3] DOELSCH E, MASION A, CAZEVIEILLE P, et al. Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation[J]. Waste Management, 2009, 29(6): 1929-1935.
- [4] 丁永祯,李志安,邹碧.土壤低分子量有机酸及其生态功能[J].土壤,2005,37(3):243-250.
- [5] 吴宏海,胡勇有,黎淑平.有机酸与矿物间界面作用研究评述[J].岩石矿物学杂志,2001,20(4):399-404.
- [6] 黄黎英,曹建华,何寻阳,等.几种低分子量有机酸对石灰岩溶蚀作用的室内模拟试验[J].地球与环境,2006,34(3):44-50.
- [7] 安堃达,熊双莲,涂书新,等.豇豆和番茄对根胁迫的响应[J].华中农业大学学报,2013,32(1):73-77.
- [8] OBURGER E, KIRK G J D, WENZEL W W, et al. Interactive effects of organic acids in the rhizosphere[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2009, 41(3): 449-457.
- [9] MAGDZIAK Z, KOZLOWSKA M, KACZMAREK Z, et al. Influence of Ca/Mg ratio on phytoextraction properties of *Salix viminalis*. II. Secretion of low molecular weight organic acids to the rhizosphere[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74(1): 33-40.
- [10] VRANOVA V, REJSEK K, SKENE K R, et al. Methods of collection of plant root exudates in relation to plant metabolism and purpose; a review[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2013, 176(2): 175-199.
- [11] 王瑾,李小坤,鲁剑巍,等.小分子有机酸和阳离子对含钾矿物钾素释放的影响[J].华中农业大学学报,2013,32(3):67-71.
- [12] 徐卫红,刘吉振,黄河,等.高锌胁迫下不同大白菜品种生长、Zn 吸收及根系分泌物的研究[J].中国农学通报,2006,22(8): 458-463.
- [13] JONES D L, DENNIS P G, OWEN A G, et al. Organic acid behavior in soils-misconceptions and knowledge gaps[J]. Plant and Soil, 2003, 248(1/2): 31-41.
- [14] DE ZARRUK K K, SCHOLER G, DUDAL Y. Fluorescence fingerprints and Cu^{2+} -complexing ability of individual molecular size fractions in soil- and waste-borne DOM[J]. Chemo-

- sphere, 2007, 69(4): 540-548.
- [15] MILLET M, WORTHAM H, SANUSI A, et al. Low molecular weight organic acids in fogwater in an urban area; Strasbourg (France) [J]. Science of the Total Environment, 1997, 206(1): 57-65.
- [16] 李自刚, 黄为一. 微生物腐熟菌剂对牛粪堆肥产品中低分子量有机物的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2006, 12(3): 437-444.
- [17] BAO L, MATSUMOTO M, KUBOTA T, et al. Gas/particle partitioning of low-molecular-weight dicarboxylic acids at a suburban site in Saitama, Japan [J]. Atmospheric Environment, 2012, 47: 546-553.
- [18] DENIS R F. Biochemistry[M]. 北京: 北京大学医学出版社, 2013.
- [19] 李学恒. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [20] VAN HEES P A W, JONES D L, FINLAY R, et al. The carbon we do not see—the impact of low molecular weight compounds on carbon dynamics and respiration in forest soils: a review[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2005, 37(1): 1-13.
- [21] CHANG K J, ROBERTS J K M. Cytoplasmic malate levels in maize root-tips during K^+ ion uptake determined by ^{13}C -NMR spectroscopy[J]. Biochim Biophys Acta, 1991, 1092(1): 29-34.
- [22] 黄泽春, 陈同斌, 雷梅. 陆地生态系统中可溶性有机物的环境效应[J]. 生态学报, 2002, 22(2): 259-269.
- [23] 徐仁扣, 肖双成, 季国亮. 低分子量有机酸影响可变电荷土壤吸附铜的机制[J]. 中国环境科学, 2005, 25(3): 334-338.
- [24] WU L H, LUO Y M, CHRISTIE P, et al. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil[J]. Chemosphere, 2003, 50(6): 819-822.
- [25] QIN F, SHAN X, WEI B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils[J]. Chemosphere, 2004, 57(4): 253-263.
- [26] INABA S, TAKENAKA C. Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper for lettuce sprouts[J]. Environment International, 2005, 31: 603-608.
- [27] 房娟, 楼崇, 陈光才, 等. 苏柳 172 和垂柳对 Pb 的吸收动力学特征及有机酸的影响[J]. 环境化学, 2011, 9(30): 1569-1575.
- [28] 刘坤, 李光德, 张中文, 等. EDTA 及低分子量有机酸对土壤 Cd 活性的影响研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 894-897.
- [29] CHIANG P N, WANG M K, HUANG P M, et al. Effect of low molecular weight organic acids on ^{137}Cs release from contaminated soils[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2011, 69: 844-851.
- [30] 朱鸣鹤, 方贻雄, 庞艳华, 等. 海三棱藨草 (*Scirpus mariqueter*) 根系低分子量有机酸对根际沉积物重金属生物有效性的影响[J]. 海洋与湖泊, 2010, 41(4): 583-589.
- [31] SULLIVAN T S, GOTTEL N R, BASTA N, et al. Firing range soils yield a diverse array of fungal isolates capable of organic acid production and Pb mineral solubilization[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2012, 78(17): 6078-6086.
- [32] ARWIDSSON Z, ALLARD B. Remediation of metal-contaminated soil by organic metabolites from fungi. II. Metal redistribution[J]. Water Air and Soil Pollut, 2010, 207: 5-18.
- [33] 胡群群, 李志安, 黄宏星, 等. 柠檬酸促进土壤镉解吸的机理研究[J]. 生态环境学报, 2011, 20(8/9): 1338-1342.
- [34] DO-NASCIMENTO C W A, AMARASIRIWARDENA D, XING B S. Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil [J]. Environmental Pollution, 2006, 140: 114-123.
- [35] LIU D, ISLAM E, LI T Q, et al. Comparison of synthetic chelators and low molecular weight organic acids in enhancing phytoextraction of heavy metals by two ecotypes of *Sedum alfredii* Hance [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153: 114-122.
- [36] SHOKO I, CHISATO T. Effects of dissolved organic matter on toxicity and bioavailability of copper for lettuce sprouts[J]. Environment International, 2005, 31(4): 603-608.
- [37] MICHAEL W H E, MATHIAS E, ANDREAS S. Evaluation of the effect of small organic acids on phytoextraction of Cu and Pb from soil with tobacco *Nicotiana tabacum* [J]. Chemosphere, 2006, 63: 996-1004.
- [38] 包姣, 韦惠琴, 赵秀兰. 低分子量有机酸强化烟草修复镉污染土壤的适用性研究[J]. 水土保持学报, 2012, 26(2): 265-270.
- [39] BALA R, THUKRAL A K. Phytoremediation of Cr(VI) by *Spirodela polyrrhiza* L. schleiden employing reducing and chelating agents [J]. International Journal of Phytoremediation, 2011, 13(5): 465-491.
- [40] TAALAB A S, ZAGHLOUL B M, GERARD F. Effect of synthetic chelators and low molecular weight organic acid in enhancing uptake of lead and nickel by mustard (*Sinapis alba* L.) [J]. Egyptian Journal of Soil Science, 2009, 49(2): 203-214.
- [41] 黄苏珍, 原海燕, 孙延东, 等. 有机酸对黄菖蒲铜、铜积累及生理特性的影响[J]. 生态学杂志, 2008, 27(7): 1181-1186.
- [42] 胡红青, 刘华良, 贺纪正. 几种有机酸对恒电荷和可变电荷土壤吸附 Cu^{2+} 的影响[J]. 土壤学报, 2005, 42(2): 232-237.
- [43] 谢丹, 徐仁扣, 蒋新, 等. 有机酸对 Cu、Pb、Cd 在土壤表面竞争吸附的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(3): 704-710.
- [44] 喻艳红, 张桃林, 李清曼, 等. 红壤主要土壤组分对低分子量有机酸吸附的研究[J]. 土壤学报, 2010, 47(6): 1144-1149.
- [45] SCHWAB A P, ZHU D S, BANKS M K. Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil [J]. Chemosphere, 2008, 72(6): 986-994.
- [46] 王果. 土壤学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009.
- [47] GAO Y Z, REN L L, LING W T, et al. Desorption of phenanthrene and pyrene in soils by root exudates [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(4): 1159-1165.
- [48] 孙冰清, 高彦征, 孙瑞. 几种低分子量有机酸和氨基酸对黄棕壤吸附菲的影响[J]. 环境科学学报, 2011, 31(1): 158-163.
- [49] 赵振华, 汪立刚, 蒋新, 等. 三种低分子量有机酸对红壤中 HCHs 释放行为的影响[J]. 中国环境科学, 2006, 26(3): 324-

- 327.
- [50] 赵振华, 蒋新, 郎印海, 等. 几种低分子量有机酸对红壤中 DDTs 类物质释放动力学的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1665-1670.
- [51] ZHANG J Q, DONG Y H. Effect of low-molecular-weight organic acids on the adsorption of norfloxacin in typical variable charge soils of China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 151(2/3): 833-839.
- [52] 马爱军, 周立祥, 何任红. 水溶性有机物对草萘胺在土壤中吸附与迁移的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 356-360.
- [53] DING Q, WU H L, XU Y, et al. Impact of low molecular weight organic acids and dissolved organic matter on sorption and mobility of isoproturon in two soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/3): 823-832.
- [54] WHITE J C, MATTINAM I, LEE W Y, et al. Role of organic acids in enhancing the desorption and uptake of weathered p, p'-DDE by *Cucurbita pepo* [J]. Environmental Pollution, 2003, 124: 71-80.
- [55] GAO Y Z, YANG Y, LING W T, et al. Gradient distribution of root exudates and polycyclic aromatic hydrocarbons in rhizosphere soil[J]. Soil Science Society of America Journal, 2003, 75(5): 1694-1703.
- [56] ZHU Y H, ZHANG S Z, HUANG H L, et al. Effects of maize root exudates and organic acids on the desorption of phenanthrene from soils[J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(7): 920-926.
- [57] DING Q, WU H L, XU Y, et al. Impact of low molecular weight organic acids and dissolved organic matter on sorption and mobility of isoproturon in two soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190(1/3): 823-832.
- [58] LING W T, REN L L, GAO Y Z, et al. Impact of low-molecular-weight organic acids on the availability of phenanthrene and pyrene in soil[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2009, 41: 2187-2195.
- [59] NARDI S, SESSI E, PIZZEGHELLO D, et al. Biological activity of soil organic matter mobilized by root exudates[J]. Chemosphere, 2002, 46: 1075-1081.
- [60] LUO L, ZHANG S Z, SHAN X Q, et al. Oxalate and root exudates enhance the desorption of p, p'-DDT from soils[J]. Chemosphere, 2006, 63: 1273-1279.

Low molecular weight organic acids in soils and its environmental effects

LIU Yong-hong¹ MA Shu-wei¹ YUE Xia-li¹ HU Hong-qing²

1. College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. College of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract Low molecular weight organic acids(LMWOAs) are a kind of important active matters in soils. The sources and types of LMWOAs, and its environmental effects in soils are reviewed in this paper. The LMWOAs mainly originate from root exudates, decomposition of animal and plant, microbial synthesis and secretion, and the transformation of organic matters. The compositions of organic acids are extremely complicated but can be mainly classified into fatty and aroma families' organic acids with less than 10 mmol/kg concentrations in soils. The LMWOAs play an important role in soil environmental processes. They could affect the movement, toxicity and bioavailability of heavy metals in soils, and influence the mobilization, transformation and degradation of organic pollutants. The mechanisms of LMWOAs on heavy metals and organic pollutants in soils are different. Some suggestions for further research in this field are proposed.

Key words low molecular weight organic acids; soils; pollutants; environmental effect

(责任编辑: 陆文昌)