

淹水对石灰性土壤无机磷形态转化的影响

范浩隆¹, 王旭刚^{1,2*}, 陈志怀¹, 郭大勇¹, 孙丽蓉¹, 焦念元¹, 石兆勇^{1,3}

(1 河南科技大学农学院, 河南洛阳 471000; 2 洛阳市植物营养与环境生态重点实验室, 河南洛阳 471000;
3 洛阳市共生微生物与绿色发展重点实验室, 河南洛阳 471000)

摘要:【目的】磷肥施入土壤后大部分转化为与铁氧化物关系密切的 Fe-P 和 O-P, 而淹水后土壤中铁的氧化还原过程可能影响与铁氧化物结合的磷的形态及有效性的变化。研究不同施磷处理下淹水土壤 Fe (II)、无机磷组分等的变化, 以期明确淹水后土壤无机磷形态及磷有效性变化及其与铁氧化还原过程的关系。【方法】用不施磷土壤 (P0) 和连续 6 年施用 P 180 kg/hm² 的土壤 (P180) 进行室内模拟培养试验。将土壤装于西林瓶内, 加水模拟淹水条件, 西林瓶密封后, 分别在避光或者光照条件下, 于 (30 ± 1)℃ 恒温培养 40 天。测定供试土壤以及淹水培养土壤中的速效磷、无机磷以及不同形态无机磷组分含量, 测定培养过程 Fe (II) 的动态变化, 以探讨磷形态转化与铁氧化还原过程的关系。【结果】施用磷肥显著增加土壤中的速效磷含量和无机磷总量, P0 处理土壤速效磷含量为 (7.65 ± 1.65) mg/kg, P180 处理土壤速效磷含量高达 (33.5 ± 2.01) mg/kg。施入土壤中的磷只有很小部分以 Ca₂-P 存在, 主要以 Ca₁₀-P、Ca₈-P、Al-P 和 Fe-P 形态存在。避光淹水培养后, 土壤速效磷含量增加, P0 和 P180 处理土壤速效磷含量的增量分别为 8.44、2.95 mg/kg。淹水培养降低了土壤 Ca₈-P 含量, 提升了 Fe-P、O-P、Al-P 含量。光照和避光条件下 P180 处理土壤中 Ca₈-P 含量分别降低 106.8、156.2 mg/kg, Fe-P 含量分别增加 23.4、47.0 mg/kg, O-P 含量分别增加 64.1、92.9 mg/kg, Al-P 含量分别增加 38.8、34.7 mg/kg, 避光时 Ca₈-P 降幅以及 Fe-P 和 O-P 的增量均大于光照条件下。避光条件下, 铁还原量和还原最大速率与 Ca₈-P 变化量之间存在显著负相关关系, 与 Fe-P、O-P 增量之间存在显著正相关关系。【结论】淹水条件下, 石灰性土壤中的 Fe (III) 还原形成 Fe (II) 和 Fe (III) 混合物, 增加了铁氧化物的比表面积和磷吸附点, 可促进 Ca₈-P 向 O-P、Fe-P 和 Al-P 转化。光照降低了 Fe (III) 的还原量, 可能是 Ca₈-P 向 O-P、Fe-P 和 Al-P 转化率低的原因之一。

关键词: 石灰性土壤; 有效磷; 无机磷分级; 光照; 铁氧化还原; 磷组分转化

Effects of flooding on transformation of inorganic phosphorus fraction in calcareous soils

FAN Hao-long¹, WANG Xu-gang^{1,2*}, CHEN Zhi-huai¹, GUO Da-yong¹, SUN Li-rong¹, JIAO Nian-yuan¹, SHI Zhao-yong^{1,3}
(1 Agricultural College, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471000, China; 2 Luoyang Key Laboratory of Plant Nutrition and Environmental Ecology, Luoyang, Henan 471000, China; 3 Luoyang Key Laboratory of Symbiotic Microbes and Green Development, Luoyang, Henan 471000, China)

Abstract: 【Objectives】When applied to soil, phosphorus (P) is easily converted to Fe-P and O-P, which might be affected by the redox process of iron oxide. Here, we studied the valent state and form of iron under flooding condition, and its relationship with the transformation of inorganic P fractions. 【Methods】A slurry incubation experiment was employed to simulate flooding condition in the laboratory, using calcareous soil receiving 0 and 78.6 kg/hm² of P for 6 years (P0, P180). Soil samples were loaded into silling vials, sealed and incubated for 40 days at (30 ± 1)℃ under illumination and dark conditions. Available P and inorganic P fractions were measured before and after incubation. Soil Fe (II) content was monitored regularly during the incubation process. The relationship between inorganic P fractions and the iron redox process was discussed. 【Results】Soil available P increased dramatically as a result of P fertilization. Soil available P in P0 and P180 treatments were (7.65 ± 1.65)

收稿日期: 2021-01-25 接受日期: 2021-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1904121, U1504402)。

联系方式: 范浩隆 E-mail: fh19696@163.com; * 通信作者 王旭刚 E-mail: nywxg@126.com

mg/kg and (33.5 ± 2.01) mg/kg. The applied P existed mainly as $\text{Ca}_{10}\text{-P}$, $\text{Ca}_8\text{-P}$, Al-P , and Fe-P fraction, and less than 1% existed as $\text{Ca}_2\text{-P}$. Flooding incubation in the dark increased soil available P by 8.44 mg/kg and 2.95 mg/kg in P0 and P180 treatments. After flooding incubation, the $\text{Ca}_8\text{-P}$ content decreased while Fe-P , O-P and Al-P increased in P180 treatment. Under illumination and dark condition, $\text{Ca}_8\text{-P}$ decreased by 106.8 and 156.2 mg/kg, Fe-P increased by 23.4 and 47.0 mg/kg, O-P increased by 64.1 and 92.9 mg/kg, and Al-P increased by 33.8 and 34.7 mg/kg, respectively. The observed decrease in $\text{Ca}_8\text{-P}$ under dark conditions was higher than under illumination, while Fe-P and O-P recorded a higher increase in the dark condition than under illumination. We found a significant negative correlation ($P < 0.05$) between the amount and maximum velocity of Fe (II) reduction and the variation of $\text{Ca}_8\text{-P}$ content, and a significant negative correlation with the increased amount of Fe-P and O-P contents. 【Conclusions】 Under flooding conditions, Fe (III) is reduced to Fe (II) , leading to the formation of Fe (II) and Fe (III) mixtures. Consequently, the mixtures have a larger specific surface area and more P adsorption sites, leading to the formation of O-P , Fe-P , and Al-P fractions. Illumination decreases Fe (III) reduction, which may be responsible for the lower transformation rate of $\text{Ca}_8\text{-P}$ fraction to O-P , Fe-P , and Al-P fractions.

Key words: calcareous soil; available phosphorus; inorganic phosphorus fraction; illumination; Fe (II) redox; phosphorus fraction transform

自发现施磷可以增产以来,投入农田的磷肥逐年递增^[1-2]。诚然,连续的磷肥施用为提高产量的同时也增加了土壤的全磷和速效磷含量^[3]。然而,磷肥施入土壤后大部分由于吸附等化学反应而固定于土壤中^[4]无法被作物利用,不仅磷肥利用率可低至15%^[5],造成大量资源浪费,而且施入土壤的磷可因淋溶或径流^[6-7]进入水体引起水体富营养化等严重的环境问题。

据顾益初和蒋柏藩对石灰性土壤无机磷形态的分级方法,将土壤中无机磷分为 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 Al-P 、 Fe-P 、 O-P 和 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 等形态^[8]。我国北方石灰性土壤的无机磷主要以 Ca-P 为主^[9],其中 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 易被作物吸收,是作物的最有效磷源^[10]。连续施磷肥后 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 显著增加^[3],但增加磷肥用量也显著增加了土壤中与 Fe 氧化物关系密切的 Fe-P 和 O-P 含量^[11],并且在长期施磷条件下积累的无机磷转化为 Fe-P 和 O-P 的比例大于 $\text{Ca}_2\text{-P}$ ^[12]。部分低磷土壤 Fe-P 仅占无机磷总量的 3.2%~3.6%^[13],但亦有研究显示 Fe-P 可占无机磷总量的 19.4%~31.0%^[14]。 O-P 也与 Fe 氧化物有关,可占土壤的 14.3%~16.0%^[13]。因此,提高与土壤中 Fe 氧化物相关的无机磷组分的转化过程就成为提高土壤潜在磷库周转效率的关键之一。

Fe 不仅是土壤中常见且丰度最高的易发生氧化还原的过渡金属元素,而且 Fe 的还原可引起 Fe 氧化物的还原溶解^[15-16]。因此,土壤中 Fe 的氧化还原可能影响 Fe-P 乃至 O-P 的形成与转化。一方面,研究认为淹水环境中 Fe 氧化物尤其是无定形和弱晶形

Fe 氧化物的异化还原可促进 Fe-P 的释放而增加磷有效性^[17-19];另一方面,亦有研究认为淹水后土壤中的结晶态 Fe 氧化物含量明显下降,无定形 Fe 氧化物增加,磷吸附位点增多,导致吸附量大幅上升而降低磷的有效性^[20]。有趣的是,土壤在淹水条件下并不只是单纯存在 Fe 的还原过程,可能存在由光合型 Fe (II) 氧化微生物介导的 Fe 氧化物先还原后再被氧化为 Fe 氧化物的过程^[21-23]。因而,关于淹水条件下土壤磷生物有效性的变化是否与光照淹水条件下的 Fe (II) 氧化有关亦不明晰。鉴于此,本研究对长期施磷土壤分别在光照、避光条件下进行模拟淹水培养试验,通过分析淹水后土壤有效磷含量、无机磷形态转化,探究淹水对长期施磷土壤磷形态转化的影响;通过测试淹水土壤中 Fe 的氧化还原状况探索 Fe 氧化还原过程与无机磷形态转化的关系,以期明确土壤 Fe 氧化还原过程对磷形态转化的影响,为进一步利用 Fe 氧化还原过程的调控技术手段提高土壤惰性磷库的周转提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤于 2018 年 9 月采自河南科技大学农场 ($33^{\circ}35'\sim 35^{\circ}05'\text{N}$, $111^{\circ}8'\sim 112^{\circ}59'\text{E}$),该试验田设不施磷 (P0) 和施 P_2O_5 180 kg/hm² (合纯 P 78.6 kg/hm²,简称 P180) 2 个处理,自 2012 年至取样连续 6 年采用相同施肥处理。土壤基本性质、大田耕作管理、田间小区设置等同参考文献 [24],供试土壤类型为

黄潮土, 质地为中壤, pH 7.56, 有机质 10.7 g/kg, P₀ 处理全磷 0.78 g/kg, P₁₈₀ 处理全磷 1.07 g/kg, 碳酸盐含量 21.2%。土壤样品采集时不考虑种植模式对土壤无机磷的影响, 随机多点混合, 采样深度 0—20 cm。样品采集后, 自然风干, 人工剔除可见植物残体后, 研磨过 0.85 mm 筛备用。

1.2 试验方法

试验采用泥浆恒温厌氧培养方法, 各称取过 0.85 mm 筛的 P₀ 和 P₁₈₀ 处理风干土 3.000 g 若干份于 10 mL 西林瓶中, 每份加入 3 mL 去离子水, 盖上橡胶塞, 充 N₂ 5 min 排出空气后加铝盖密封。每个处理一半的西林瓶置于光照培养箱 (宁波莱福, FPG3) (30 ± 1)℃ 作光照处理, 一半的西林瓶置于隔水式恒温培养箱 (上海博讯, GSP-9270MBE) (30 ± 1)℃ 作避光处理, 连续培养 40 天。培养过程中间隔取样测定各处理 Fe (II) 的动态变化, 测定培养前后全磷、速效磷等指标含量, 并对无机磷形态进行分级测定。

1.3 测试指标与方法

Fe (II) 的测定: 每次各处理取样 1 瓶摇匀, 吸取 0.4 mL 泥浆加入装有 4.6 mL 0.5 mol/L HCl 的带盖聚乙烯管中 (加入泥浆前后称重), (30 ± 1)℃ 下避光浸提 24 h, 每个处理 3 次重复, 浸提液过 0.22 μm 滤膜后, 采用邻菲罗啉比色法测定 Fe (II) 含量^[16]。全磷采用 HClO₄-H₂SO₄ 法测定, 速效磷采用 0.5 mol/L NaHCO₃ 溶液浸提—钼蓝比色法测定^[25], 碳酸盐含量采用中和滴定法测试^[25]。无机磷形态分级测定采用顾益初等^[8]提出的分级方法提取, 提取后采用钼蓝比色法测定。

1.4 数据处理

避光培养 Fe (II) 的增长曲线符合 Logistic 函数模型, 函数公式如下:

$$C_t = \frac{a}{1 + be^{-kx}}$$

铁氧化还原过程的关键参数 [a 为土壤中 Fe (II) 的最大累积量 (铁还原量), b 为无量纲模型参数, x 为培养时间 (天), k 为反应速率常数] 参考相关文献^[22]中的方法进行计算。数据采用 Microsoft Excel 2016、Origin 9.0 和 IBM SPSS Statistics 23 进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 长期施磷土壤中速效磷及无机磷形态的变化

长期施磷显著提升了土壤中速效磷的含量。淹

水培养前河南科技大学农场 6 年不施磷土壤速效磷含量为 (7.65 ± 1.65) mg/kg (所有不施肥土壤磷含量的均值和标准差), 经过 6 年连续施磷后土壤速效磷含量高达 (33.5 ± 2.01) mg/kg, 增加了 337.8% (图 1)。

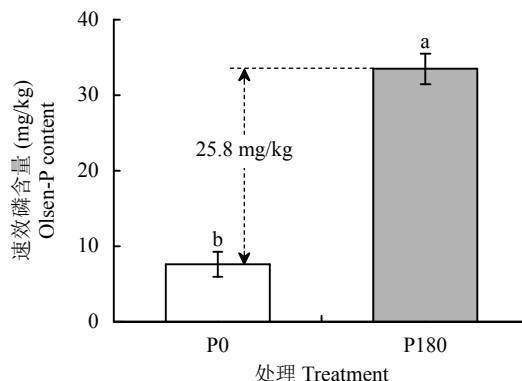


图 1 长期施磷土壤速效磷含量的变化

Fig. 1 Changes in Olsen-P contents of soil with long-term P application

[注 (Note): 柱上不同字母表示处理间差异达到显著水平 ($P < 0.05$) Different letters above the bars indicate significant difference between treatments ($P < 0.05$).]

不施磷土壤无机磷主要以 Ca₁₀-P、Ca₈-P 的形态存在, Ca₁₀-P 和 Ca₈-P 分别占无机磷总量的 46.5% 和 26.1%, Al-P、Fe-P 和 O-P 分别占无机磷总量的 8.6%、7.3% 和 10.5%, Ca₂-P 仅占无机磷总量的 1.00%。

连续 6 年施磷后土壤无机磷总量增加了 290.5 mg/kg, 其中, Ca₁₀-P、Ca₈-P、Al-P、Fe-P、O-P 和 Ca₂-P 分别显著增加了 164.2、42.5、36.6、16.3、16.3 和 14.6 mg/kg, 分别占无机磷增量的 56.5%、14.7%、12.6%、5.63%、5.60% 和 5.00% (图 2)。说明施入土壤的磷转化为不同的无机磷组分, Ca₂-P 的比例只增加了 4 个百分点, Ca₁₀-P 增加的量最多, 其次为 Ca₈-P、Al-P、Fe-P。

2.2 淹水培养土壤速效磷及无机磷形态的变化

淹水后土壤的速效磷含量显著增加 (图 3)。经过 40 天淹水以后, P₀、P₁₈₀ 处理避光条件下速效磷含量分别增加了 8.44 和 2.95 mg/kg, 光照条件下 P₀ 处理速效磷含量增加了 4.88 mg/kg, P₁₈₀ 处理无显著变化 (图 3)。

避光淹水培养 40 天后, P₀ 和 P₁₈₀ 处理无机磷总量分别增加了 9.90% 和 8.46%, 光照淹水培养 40 天后分别增加了 13.1% 和 9.60%。避光及光照条件下, P₁₈₀ 处理淹水培养 40 天后, Ca₂-P 分别增

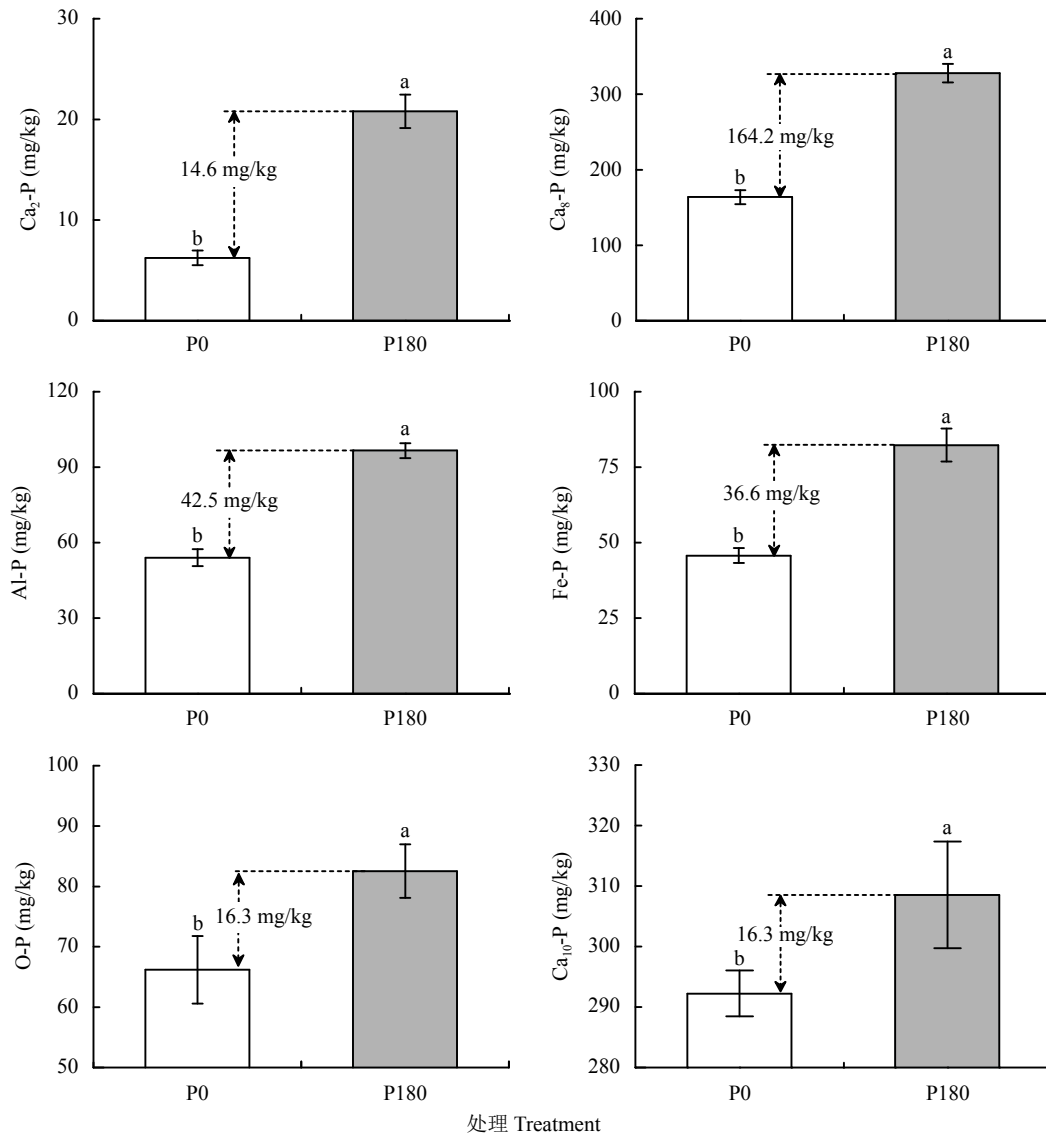


图 2 长期施磷土壤无机磷形态含量的变化

Fig. 2 Changes in inorganic P fraction contents of soil with long-term P application

[注 (Note): O-P—闭蓄态无机磷 Occluded phosphorus; 柱上方字母不同表示处理间差异达到显著水平 ($P < 0.05$)]

Different letters above the bars indicate significant difference between treatments ($P < 0.05$).]

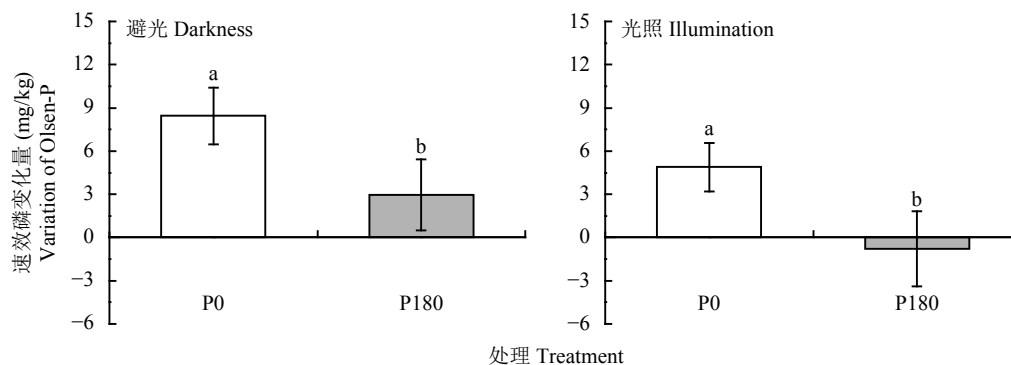


图 3 淹水培养结束土壤速效磷含量的变化

Fig. 3 Changes in Olsen-P content of soil after flooding incubation

[注 (Note): 柱上不同字母表示处理间差异达到显著水平 ($P < 0.05$)]

Different letters above the bars indicate significant difference between treatments ($P < 0.05$).]

加了 11.7、5.37 mg/kg, Al-P 分别增加了 34.7、38.8 mg/kg, Fe-P 分别增加了 47.0、23.4 mg/kg, O-P 分别增加了 92.9、64.1 mg/kg, Ca₁₀-P 分别增加了 47.6、63.6 mg/kg, 而 Ca₈-P 分别减少了 156.2、106.8 mg/kg (图 4)。光照条件下 Ca₂-P、Fe-P、O-P 的增量小于避光条件下, P0 和 P180 处理 Ca₂-P 增量较避光条件下分别降低了 31.6% 和 54.3%, Fe-P 增量分别降低了 37.4% 和 50.3%, O-P 增量分别降低了 22.4% 和 30.9%, 且 Ca₈-P 的降幅也较避光条件下分别降低了 37.0% 和 31.6%。表明避光淹水条件更有利于无机磷组分的变化。淹水培养后 Al-P 增加了 13.7~38.8 mg/kg, 避光条件下 P0 和 P180 处理 Al-

P 增量较光照条件下分别降低了 26.8% 和 10.5%。
避光淹水后 Ca₈-P 变化量与 Al-P、Fe-P 和 O-P 变化量间均存在极显著负相关关系 (表 1), 光照淹水后 Ca₈-P 变化量与 Al-P 和 O-P 变化量间均存在极显著负相关关系 (表 2)。
各无机磷形态变化量的相关分析表明, 避光淹水后速效磷变化量与 Ca₈-P 变化量间存在极显著正相关关系, 与 Al-P、Fe-P、O-P 和 Ca₁₀-P 变化量间存在极显著负相关关系 (表 1)。光照淹水后速效磷变化量与 Ca₂-P、Ca₈-P 变化量间存在显著正相关关系, 与 Al-P、O-P 变化量间存在极显著负相关关系 (表 2)。
避光淹水后 Al-P、Fe-P 和 O-P 变化量之间均存

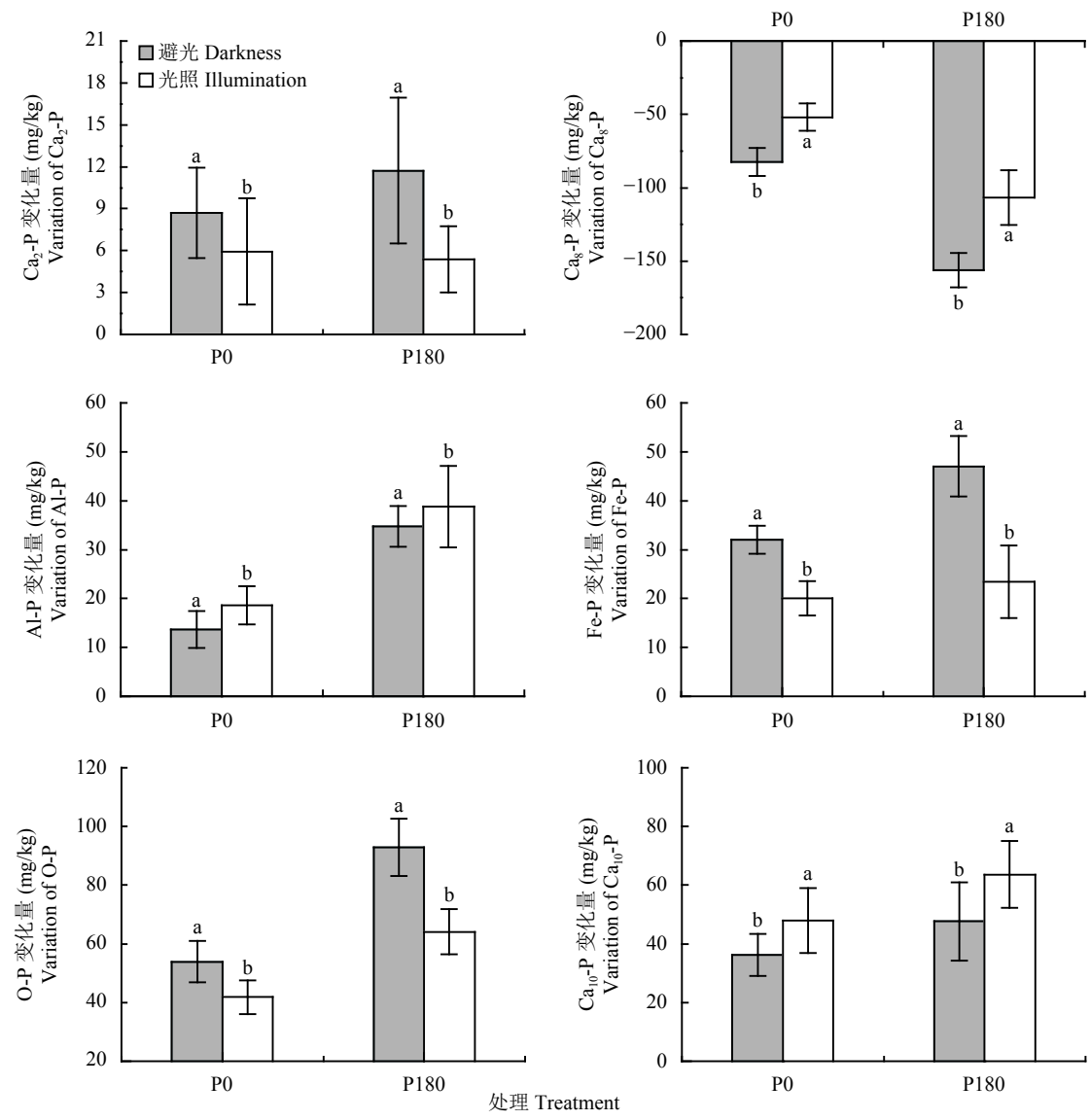


图 4 淹水培养结束土壤无机磷形态含量的变化

Fig. 4 Changes in inorganic P fraction content of soil after flooding incubation

[注 (Note) : 柱上不同字母表示同一处理在避光与光照条件下差异达到显著水平 ($P < 0.05$)
Different letters above the bars indicate significant difference between dark and illuminated conditions for the same treatment ($P < 0.05$).]

表 1 避光培养结束各形态无机磷变化量相关关系矩阵

Table 1 Correlation matrix of changes in inorganic P fraction contents after dark incubation

项目 Item	Olsen-P	Ca ₂ -P	Ca ₈ -P	Al-P	Fe-P	O-P
Ca ₂ -P	-0.144					
Ca ₈ -P	0.761**	-0.360				
Al-P	-0.828**	0.435	-0.875**			
Fe-P	-0.631**	0.483*	-0.788**	0.822**		
O-P	-0.725**	0.517*	-0.943**	0.821**	0.784**	
Ca ₁₀ -P	-0.557*	-0.211	-0.420	0.454	0.271	0.327

注 (Note) : 表中相关系数为 Person 相关系数 The correlation coefficient in the table is Person correlation coefficient. *— $P < 0.05$, **— $P < 0.01$.

表 2 光照培养结束各形态土壤无机磷变化量相关关系矩阵

Table 2 Correlation matrix of changes in inorganic phosphorus fraction contents of soil after illuminated incubation

项目 Item	Olsen-P	Ca ₂ -P	Ca ₈ -P	Al-P	Fe-P	O-P
Ca ₂ -P	0.501*					
Ca ₈ -P	0.698*	0.213				
Al-P	-0.615**	-0.041	-0.873**			
Fe-P	-0.136	0.088	-0.422	0.392		
O-P	-0.593**	-0.004	-0.837**	0.841**	0.567*	
Ca ₁₀ -P	-0.265	-0.181	-0.405	0.467	-0.208	0.312

注 (Note) : 表中相关系数为 Person 相关系数 The correlation coefficient in the table is Person correlation coefficient. *— $P < 0.05$; **— $P < 0.01$.

在显著正相关关系, 光照淹水后 Fe-P 变化量仅与 O-P 变化量间存在显著正相关关系。此外避光淹水后 Ca₂-P 变化量与 Fe-P 和 O-P 变化量间存在显著正相关关系。

2.3 淹水培养过程中土壤铁氧化物的氧化还原

避光淹水后, 土壤中发生了 Fe (Ⅲ) 的还原, Fe (Ⅱ) 含量持续增加, P0 和 P180 处理铁还原量分别达 5.74 和 6.18 mg/g (图 5)。而在光照淹水条件下, 培养前 5 天土壤 Fe (Ⅱ) 含量持续增加, 分别达到最高含量 2.32 和 2.56 mg/g 后逐渐减少, 显示体系内铁氧化物先被还原, 然后部分 Fe (Ⅱ) 被再次氧化 (图 5)。避光时 P180 处理 Fe (Ⅲ) 还原量、最大速率、速率常数均显著高于 P0 处理 (表 3), 相较于 P0 处理, P180 处理还原量高 0.44 mg/g, 还原最大速率高 0.05 mg/(g·d)。光照时 P0 处理的铁还原量与 P180 处理无显著差异, 但 P180 处理的 Fe (Ⅱ) 氧化量较 P0 处理高 0.38 mg/g (表 4)。

淹水前后无机磷组分变化量与铁氧化还原参数的相关分析结果 (表 5) 显示, 避光淹水过程铁还原

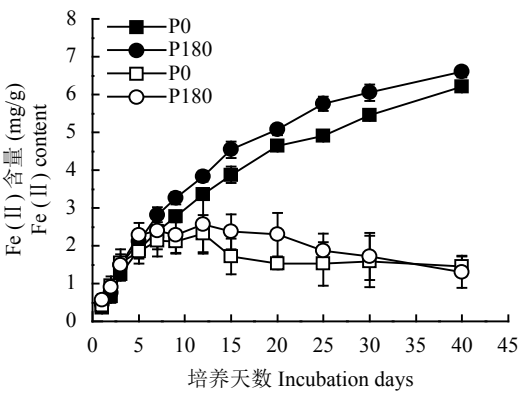


图 5 Fe (Ⅱ) 含量随培养时间的动态变化

Fig. 5 The dynamic change in Fe (Ⅱ) content across the incubation days

[注 (Note) : 图中实心符号表示避光处理, 空心符号表示光照处理 In the figure, the solid symbols represent dark incubation, and the hollow symbols represent illuminated condition.]

量和还原最大速率均与速效磷和 Ca₈-P 的变化量呈显著负相关关系, 与 Al-P、Fe-P 和 O-P 的变化量呈显著正相关关系。光照条件下铁氧化还原参数与无机磷组分变化之间并无显著相关关系。

表 3 避光 Fe (III) 还原过程关键参数
Table 3 Key parameters of Fe (III) reduction process under dark condition

处理 Treatment	Fe (Ⅲ) 还原量 (mg/g) Reduction amount of Fe (Ⅲ)	速率常数 Rate constant	最大速率 [mg/(g·d)] Max velocity	决定系数 R^2	P 值 P -value
P0	5.74 ± 0.29 b	0.17 ± 0.03 b	0.25 ± 0.03 b	0.96	<0.01
P180	6.18 ± 0.25 a	0.19 ± 0.03 a	0.30 ± 0.03 a	0.97	<0.01

注 (Note): 同列数据后不同字母表示处理间差异达到显著水平 ($P < 0.05$) Values followed by different small letters in a column indicate significant difference between treatments ($P < 0.05$).

表 4 光照条件下 Fe (III) 还原及 Fe (II) 氧化过程关键参数
Table 4 Key parameters of Fe (III) reduction and Fe (II) oxidation process under illumination

处理 Treatment	Fe (Ⅲ) 还原量 Reduction amount of Fe (Ⅲ) (mg/g)	Fe (Ⅱ) 氧化开始时间 Initial days for Fe (Ⅱ) oxidation	Fe (Ⅱ) 氧化量 Fe (Ⅱ) oxidation amount (mg/g)	Fe (Ⅱ) 氧化速率 Velocity of Fe (Ⅱ) oxidation [mg/(g·d)]
P0	2.32 ± 0.50 a	12	0.88 ± 0.27 b	0.03 ± 0.01 b
P180	2.56 ± 0.76 a	12	1.26 ± 0.38 a	0.04 ± 0.01 a

注 (Note): 同列数据后不同字母表示处理间差异达到显著水平 ($P < 0.05$) Values followed by different small letters in a column indicate significant difference between treatments ($P < 0.05$).

表 5 铁氧化还原参数与土壤各无机磷形态变化量相关关系矩阵
Table 5 Correlation matrix between iron redox parameters and changes in inorganic P fractions of soil

项目 Item	Olsen-P	Ca ₂ -P	Ca ₈ -P	Al-P	Fe-P	O-P	Ca ₁₀ -P
避光铁还原量 Fe reduction in darkness	-0.826*	0.689	-0.954**	0.957**	0.912*	0.963**	0.537
避光铁还原最大速率 Max velocity of Fe reduction in darkness	-0.936**	0.085	-0.897*	0.835*	0.833*	0.826*	0.896*
光照铁还原量 Fe reduction under illumination	-0.023	0.537	0.046	0.060	-0.515	-0.057	0.167
光照铁氧化量 Fe oxidation under illumination	-0.243	0.433	-0.349	0.438	-0.276	0.304	0.550
光照铁氧化速率 Velocity of Fe oxidation under illumination	-0.032	0.506	-0.089	0.184	-0.501	0.061	0.467

注 (Note): *— $P < 0.05$; **— $P < 0.01$.

3 讨论

本试验长期施磷土壤速效磷平均含量相较于不施磷土壤提升了 337.8%, 李新乐等^[26]进行的连续施磷 6 年的试验中, 土壤速效磷含量也提升了 164.7%~335.9%。不施磷肥土壤中以 Ca₈-P 和 Ca₁₀-P 为主, 占无机磷总量的 72.6%, 而长期施磷后这两个磷组分占无机磷总量的 71.2%, 说明不论是否施磷肥, 这两个无机磷组分均占绝对优势。

在模拟田间条件的淹水培养试验中, 土壤 Ca₈-P 含量显著降低, 而其他形态无机磷含量增加 (图 4), 表现为淹水促使 Ca₈-P 向其他形态磷转化, 与田间土壤 Ca₈-P 的变化一致。已有研究表明, Ca₈-P 可不成比例的转化为 Ca₂-P 和 Ca₁₀-P^[27]。本试验淹水培养结束后 Ca₂-P 和 Ca₁₀-P 的变化量与 Ca₈-P 变化量之间无显著的相关关系 (表 1, 表 2), 说明 Ca₈-P 并不是全

部向 Ca₂-P 和 Ca₁₀-P 转化, 而是更多地向 Al-P、Fe-P 转化, 这可能是因为淹水后 Ca₈-P 向 Ca₂-P 转化, Ca₂-P 溶解产生 PO₄³⁻, 而 PO₄³⁻ 可被晶型氧化铁、铝转化的非晶型氧化铁、铝吸附, 从而增加了 Al-P、Fe-P^[28-29]。以往研究表明, Fe (Ⅱ) 可与土壤中的 PO₄³⁻ 结合形成蓝铁矿 [Fe₃(PO₄)₂·nH₂O]^[30-32], 而且高浓度的磷有利于蓝铁矿的形成^[33]。淹水避光培养后, 土壤 pH 降低至 7.39, 部分 Fe (Ⅲ) 还原为 Fe (Ⅱ)。Fe (Ⅱ) 与 Fe (Ⅲ) 形成的 Fe (Ⅱ)-Fe (Ⅲ) 混合氢氧化物具有很大的比表面积和更多的 P 吸附位点, 增加了吸附 PO₄³⁻ 的能力^[34], 表现为 Fe-P 含量增加。另外, 淹水后 PO₄³⁻ 可取代铝氧化物表面 Al—OH (H) 基团的—OH 从而吸附在铝氧化物表面^[35]使 Al-P 增加, 也有可能 Al³⁺ 与土壤中的有机质结合吸附 P 形成“Al-有机质-P”络合物从而增加 Al-P^[17]。本试验避光培养结束 Ca₈-P 变化量与 Al-P、Fe-P 变化量间存

在极显著的负相关关系(表1、表2),也从侧面说明了淹水后土壤可能存在 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 向 Al-P 、 Fe-P 的转化。

光照淹水前期 Fe(III) 还原为 Fe(II) , 后期部分 Fe(II) 被再次氧化为 Fe(III) , 前期铁还原量小于避光淹水处理且土壤 pH 升高至 7.94。这可能是光照培养结束 Fe-P 含量虽然增加但其增量较避光淹水时 P0 和 P180 处理分别低 37.4% 和 50.3% 的主要原因。虽然 Fe(II) 与磷酸盐的结合强度不如 Fe(III) ^[36-37], 但 Fe(II) 水合氧化物往往具有更高的比表面积和更多潜在的磷酸盐吸附位点^[38], 可能结合更多的磷; 另外, 光照条件 Fe-P 增量小于避光也可能与其 Fe(II) 含量始终低于避光条件, 具备较少可以沉淀磷的 Fe(II) 有关。

淹水后增量最大的无机磷形态是 O-P , 增量可达 92.9 mg/kg。O-P 被认为是部分无定形的磷酸铁铝被 Fe_2O_3 膜包裹而形成的^[4, 39]。虽然避光淹水是一个铁还原环境, 但是与 Fe(II) 共沉淀或者因专性吸附于 Fe(II) 水合氧化物表面而增加的 Fe-P , 可能覆盖包裹于专性吸附了磷的铁氧化物表面而引起 O-P 的增加, 淹水后 O-P 增量与 Al-P 和 Fe-P 增量间存在极显著的正相关关系虽然从侧面说明了这一点, 但仍需要进一步研究 O-P 的微观结构及铁的价态构成来进一步证实。

虽然淹水过程主要通过影响铁的氧化还原而影响 Fe-P 与 Ca-P 之间的相互转化, 且 Al-P 的增量小于 Fe-P , 但 Al-P 不仅显著增加了 13.7~38.8 mg/kg(图4), 而且在亚铁产生量少的光照条件下, P0 处理和 P180 处理的 Al-P 增量较避光分别高了 26.8% 和 10.5%。由此可见土壤中的铝氧化物可能也参与了淹水后铁与钙对磷的竞争固定。然而铝、铁、钙对磷的竞争关系仍然需要通过竞争吸附试验等进一步明确。

本试验培养结束后无论是避光还是光照条件, $\text{Ca}_8\text{-P}$ 的减少量均小于其他磷形态的增量之和, 表现为无机磷含量在淹水 40 天后增加了 8.46%~13.1%。Bai 等^[40]研究有机磷矿化特征时发现黄河入海三角洲沉积物培养 6 天后无机磷含量由 603.4 mg/kg 显著增加至 641.7 mg/kg, 其原因是微生物氧化有机物而造成无机磷的释放。Bünemann^[41]评价土壤有机磷矿化时发现, 土壤有机磷矿化速率一般介于 0.1~2.5 mg/(kg·d), 草地和森林土壤有机磷的矿化速率可以高达 12.6 mg/(kg·d), 且矿化对土壤无机磷供应的贡献与土壤有机碳含量呈正相关。也有研究表明在厌氧环境下存在有机磷的矿化过程^[42], 然而本试验条

件下有机磷矿化对淹水后无机磷增量的贡献如何仍需要进一步明确。 P180 处理有效磷增量低于 P0 处理, 可能与 P180 处理显著促进了铁的还原(图5、表3和表4), 而且铁还原促进了 Fe-P 和 O-P 等不易被 0.5 mol/L NaHCO_3 浸提的磷的形成有关, 速效磷变化量与 Fe 还原量、 Fe-P 变化量间存在显著的负相关关系也说明了这一点。但也有研究依据沉积物中有效磷与铁浓度的显著相关性, 说明了磷的有效性是因为 Fe(III) 的还原而增加^[43]。故而淹水后土壤磷有效性变化的原因, 仍需要进一步从淹水后有机磷矿化、土壤中铁、铝、钙相对含量及其对磷的竞争固定方面进一步明确。

4 结论

施用磷肥可显著增加土壤中有效磷含量和无机磷总量。施入土壤中的磷只有很小部分以 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 形态存在, 主要以 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 Al-P 和 Fe-P 形态存在。淹水条件下, 石灰性土壤中的 Fe(III) 还原, 形成了 Fe(II) 和 Fe(III) 混合物, 增加了铁氧化物的比表面积和磷吸附点, 促进 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 向 O-P 、 Fe-P 和 Al-P 转化。光照降低了 Fe(III) 的还原量, 可能是 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 向 O-P 、 Fe-P 和 Al-P 转化率的原因之一。

参考文献:

- [1] Dhillon J, Torres G, Driver E, *et al.* World phosphorus use efficiency in cereal crops[J]. *Agronomy Journal*, 2017, 109(4): 1670-1677.
- [2] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2018.
National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China statistical yearbook[M]. Beijing: China Statistics Press, 2018.
- [3] Song K, Xue Y, Zheng X, *et al.* Effects of the continuous use of organic manure and chemical fertilizer on soil inorganic phosphorus fractions in calcareous soil[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1164-1169.
- [4] 安迪, 杨令, 王冠达, 等. 磷在土壤中的固定机制和磷肥的高效利用[J]. 化工进展, 2013, 32(8): 1967-1973.
An D, Yang L, Wang G D, *et al.* Mechanisms of phosphorus fixation in soils and efficient utilization of phosphate fertilizer[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(8): 1967-1973.
- [5] Wu Q, Zhang S, Feng G, *et al.* Determining the optimum range of soil Olsen P for high P use efficiency, crop yield, and soil fertility in three typical cropland soils[J]. *Pedosphere*, 2020, 30(6): 832-843.
- [6] Chen M, Ding S, Chen X, *et al.* Mechanisms driving phosphorus release during algal blooms based on hourly changes in iron and phosphorus concentrations in sediments[J]. *Water Research*, 2018, 133: 153-164.
- [7] Boitt G, Tian J, Black A, *et al.* Effects of long-term irrigation on soil phosphorus under temperate grazed pasture[J]. *European Journal of*

- Soil Science*, 2018, 69(1): 95–102.
- [8] 顾益初, 蒋柏藩. 石灰性土壤无机磷分级的测定方法[J]. 土壤, 1990, 22(2): 101–102.
- Gu Y C, Jiang B F. Determination method of inorganic phosphorus classification in calcareous soil[J]. *Soils*, 1990, 22(2): 101–102.
- [9] 焦亚鹏, 齐鹏, 王晓娇, 等. 氮磷配施对黄土高原旱作农业区典型农田土壤无机磷形态的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2020, 26(8): 1459–1472.
- Jiao Y P, Qi P, Wang X J, *et al.* Effects of nitrogen and phosphorus fertilization on inorganic phosphorus forms of typical farmland soil in the dry farming area of the Loess Plateau[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2020, 26(8): 1459–1472.
- [10] 李若楠, 王政培, Batbayar J, 等. 等有机质壤土有效磷和无机磷形态的关系[J]. *中国农业科学*, 2019, 52(21): 3852–3865.
- Li R N, Wang Z P, Batbayar J, *et al.* Relationship between soil available phosphorus and inorganic phosphorus forms under equivalent organic matter condition in a Tier soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2019, 52(21): 3852–3865.
- [11] 黄欣欣, 廖文华, 刘建玲, 等. 长期秸秆还田对潮土土壤各形态磷的影响[J]. *土壤学报*, 2016, 53(3): 779–789.
- Huang X X, Liao W H, Liu J L, *et al.* Effects of long-term straw return on various fractions of phosphorus in fluvo-aquic soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53(3): 779–789.
- [12] 王海龙, 张民, 刘之广, 等. 多年定位试验条件下不同施磷水平对土壤无机磷分级的影响[J]. *水土保持学报*, 2018, 32(5): 318–324.
- Wang H L, Zhang M, Liu Z G, *et al.* Effect of different phosphorus application levels on the inorganic phosphorus fraction under multi-year location experiment[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2018, 32(5): 318–324.
- [13] Yang J C, Wang Z G, Zhou J, *et al.* Inorganic phosphorus fractionation and its translocation dynamics in a low-P soil[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2012, 112: 64–69.
- [14] Schoenau J J, Stewart J W B, Bettany J R. Forms and cycling of phosphorus in prairie and boreal forest soils[J]. *Biogeochemistry*, 1989, 8(3): 223–237.
- [15] Lovley D R, Holmes D E, Nevin K P. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction[J]. *Advances in Microbial Physiology*, 2004, 49(2): 219–286.
- [16] 王旭刚, 孙丽蓉, 马林娟, 等. 黄河中下游湿地土壤铁还原氧化过程的温度敏感性[J]. *土壤学报*, 2018, 55(2): 380–389.
- Wang X G, Sun L R, Ma L J, *et al.* Temperature sensitivity of iron redox processes in wetland soil in the middle and lower reaches of the Yellow River[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55(2): 380–389.
- [17] 薄录吉, 王建国, 王岩, 等. 淹水时间对水稻土磷素形态转化及其有效性的影响[J]. *土壤*, 2011, 43(6): 930–934.
- Bo L J, Wang J G, Wang Y, *et al.* Effect of flooding time on phosphorus transformation and availability in paddy soil[J]. *Soils*, 2011, 43(6): 930–934.
- [18] Ma W W, Zhu M X, Yang G P, *et al.* In situ, high-resolution DGT measurements of dissolved sulfide, iron and phosphorus in sediments of the East China Sea: Insights into phosphorus mobilization and microbial iron reduction[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 124(1): 400–410.
- [19] Smolders E, Baetens E, Verbeeck M, *et al.* Internal loading and redox cycling of sediment iron explain reactive phosphorus concentrations in lowland rivers[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(5): 2584–2592.
- [20] Li Q, Wang X, Bartlett R, *et al.* Ferrous iron phosphorus in sediments: Development of a quantification method through 2, 2'-bipyridine extraction[J]. *Water Environment Research*, 2012, 84(11): 2037–2044.
- [21] Bryce C, Blackwell N, Schmidt C, *et al.* Microbial anaerobic Fe(II) oxidation-ecology, mechanisms and environmental implications[J]. *Environmental Microbiology*, 2018, 20(10): 3462–3483.
- [22] 王旭刚, 孙丽蓉, 张颖蕾, 等. 豫西旱作褐土剖面土壤的氧化铁还原与亚铁氧化特征[J]. *土壤学报*, 2018, 55(5): 1199–1211.
- Wang X G, Sun L R, Zhang Y L, *et al.* Characterization of reduction of iron oxide and oxidation of ferrous iron in upland cinnamon soil profiles in west Henan[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55(5): 1199–1211.
- [23] Widdel F, Schnell S, Heising S, *et al.* Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria[J]. *Nature*, 1993, 362(6423): 834–836.
- [24] 焦念元, 汪江涛, 尹飞, 等. 施用乙烯利和磷肥对玉米//花生间作氮吸收分配及间作优势的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2016, 22(6): 1477–1484.
- Jiao N Y, Wang J T, Yin F, *et al.* Effects of ethephon and phosphate fertilizer on N absorption and intercropped advantages of maize and peanut intercropping system[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2016, 22(6): 1477–1484.
- [25] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 1999.
- Lu R K. Methods of soil and agricultural chemical analysis[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999.
- [26] 李新乐, 侯向阳, 穆怀彬, 等. 连续6年施磷肥对土壤磷素积累、形态转化及有效性的影响[J]. *草业学报*, 2015, 24(8): 218–224.
- Li X L, Hou X Y, Mu H B, *et al.* P fertilization effects on the accumulation, transformation and availability of soil phosphorus[J]. *Acta Prataculturae Sinica*, 2015, 24(8): 218–224.
- [27] Von Wandruszka R. Phosphorus retention in calcareous soils and the effect of organic matter on its mobility[J]. *Geochemical Transactions*, 2006, 7(1): 1–8.
- [28] Wang Y, Shen Z, Niu J, *et al.* Adsorption of phosphorus on sediments from the Three-Gorges Reservoir (China) and the relation with sediment compositions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(1): 92–98.
- [29] 朱强, 安然, 胡红青, 等. 三峡库区消落带土壤对磷的吸附和淹水下磷的形态变化[J]. *土壤学报*, 2012, 49(6): 1128–1135.
- Zhu Q, An R, Hu H Q, *et al.* Adsorption and transformation of phosphorus in soils of the tidal zone of the Three Gorges Reservoir region[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(6): 1128–1135.
- [30] 郝晓地, 周健, 王崇臣. 蓝铁矿形成于污泥厌氧消化系统的验证与分析[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(13): 7–13.
- Hao X D, Zhou J, Wang C C. Vivianite formed in anaerobic digestion of excess sludge: Verification and analysis[J]. *China Water and Wastewater*, 2018, 34(13): 7–13.

- [31] 王芙仙, 郑世玲, 邱浩, 等. 铁还原细菌 *Shewanella oneidensis* MR-4 诱导水合氧化铁形成蓝铁矿的过程[J]. 微生物学报, 2018, 58(4): 573–583.
- Wang F X, Zheng S L, Qiu H, *et al.* Ferrihydrite reduction and vivianite biomineralization mediated by iron reducing bacterium *Shewanella oneidensis* MR-4[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2018, 58(4): 573–583.
- [32] Borch T, Masue Y, Kukkadapu R K, *et al.* Phosphate imposed limitations on biological reduction and alteration of ferrihydrite[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(1): 166–172.
- [33] 邵兴华. 水稻土淹水过程铁氧化物转化对磷饱和度和磷、氮释放的影响[D]. 杭州: 浙江大学博士学位论文, 2005.
- Shao X H. Effect of transformation of iron oxides on phosphorus saturation and release of phosphorus and nitrogen in flooded paddy soils[D]. Hangzhou: PhD Dissertation of Zhejiang University, 2005.
- [34] 高超, 吴蔚东, 张桃林. 不同利用方式下农田土壤对磷的吸持与解吸特征[J]. 环境科学, 2001, 22(4): 67–72.
- Gao C, Wu W D, Zhang T L. Phosphorus sorption and desorption of agricultural soils under different land uses[J]. *Environmental Science*, 2001, 22(4): 67–72.
- [35] Frank M, James H A M, Max W L, *et al.* Phosphorus sorption and external phosphorus requirements of ultisols and oxisols in Malawi[J]. *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, 2015, 6(3): 35–41.
- [36] Lin Y, Bhattacharyya A, Campbell A N, *et al.* Phosphorus fractionation responds to dynamic redox conditions in a humid tropical forest soil[J]. *Journal of Geophysical Research–Biogeosciences*, 2018, 123(9): 3016–3027.
- [37] Khan I, Fahad S, Wu L, *et al.* Labile organic matter intensifies phosphorous mobilization in paddy soils by microbial iron (III) reduction[J]. *Geoderma*, 2019, 352: 185–196.
- [38] Patrick W H, Khalid R A. Phosphate release and sorption by soils and sediments: Effect of aerobic and anaerobic conditions[J]. *Science*, 1974, 186(4158): 53–55.
- [39] 蒋柏藩, 沈仁芳. 土壤无机磷分级的研究[J]. 土壤学进展, 1990, 18(1): 1–8.
- Jiang B F, Shen R F. Fractionation of soil inorganic phosphorus[J]. *Progress in Soil Science*, 1990, 18(1): 1–8.
- [40] Bai J H, Yu L, Ye X F, *et al.* Organic phosphorus mineralization characteristics in sediments from the coastal salt marshes of a Chinese delta under simulated tidal cycles[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20(1): 513–523.
- [41] Bünemann E K. Assessment of gross and net mineralization rates of soil organic phosphorus-A review[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2015, 89: 82–98.
- [42] Yuan H Z, Chen L, Liu E F, *et al.* Fractions and transformation of organic phosphorus in sediments from a eutrophic lake in China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(35): 27314–27325.
- [43] 龚梦丹, 金增锋, 王燕, 等. 长江中下游典型浅水湖泊沉积物-水界面磷与铁的耦合关系[J]. 湖泊科学, 2017, 29(5): 1103–1111.
- Gong M D, Jin Z F, Wang Y, *et al.* Coupling between iron and phosphorus in sediments of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River using diffusive gradients in thin films (DGT)[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2017, 29(5): 1103–1111.