

土壤闭蓄态磷的形成、转化与利用途径

崔宸阳¹, 李静¹, 杨子¹, 万彪¹, 王小明¹, 严玉鹏², 熊娟¹, 谭文峰¹, 冯雄汉^{1*}

(1 华中农业大学资源与环境学院 / 国家环境保护土壤健康诊断与绿色修复重点实验室 / 农业农村部长江中下游耕地保育重点实验室, 湖北武汉 430070; 2 江西农业大学国土资源与环境学院, 江西南昌 330000)

摘要: 闭蓄态磷是(氢)氧化铁形成的不溶性胶状薄膜包被的铁磷或铝磷等含磷物质的总称, 主要存在于热带及亚热带风化程度较高的酸性富铁土壤中, 其数量和形态受土壤类型和土地利用方式影响。闭蓄态磷作为一种植物难以直接利用的磷形态, 在土壤磷库中比例较高, 影响土壤磷有效性与当季利用率。闭蓄态磷的形成与转化主要受土壤 pH、氮磷、水分、有机质(有机酸、生物炭等)、铁、铝、钙、土壤质地、植物以及微生物等影响。人为施肥能够直接导致农田土壤表层的闭蓄态磷含量升高, 而随着铁铝氧化物向下迁移土壤深层闭蓄态磷增加更为明显, 闭蓄态磷含量与氧化铁含量显著相关。在 pH 较低条件下, 水分以及有机质的增加也可能促进闭蓄态磷的形成。在长期土壤自然发育过程中, 闭蓄态磷比例逐渐增加但增长较缓慢。在农田土壤中, 闭蓄态磷受高强度集约化种植影响而呈现波动变化且变化速度快, 这可能是由于耕地复种指数高、作物较强养分获取能力、土壤团聚体结构的变化或有机无机肥料添加的激发作用。小分子有机酸、植物根系和微生物是活化闭蓄态磷的重要因素, 在维持土壤内部磷循环平衡的同时, 通过调节土壤水分, 有机替代和增强微生物功能等不同农田管理措施, 能够实现对闭蓄态磷的活化利用和精准调控。目前闭蓄态磷表征方法主要局限于化学提取, 且存在提取不完全和不精确等问题。Chang & Jackson 磷分级方法定量闭蓄态磷更符合于目前广泛接受的闭蓄态磷定义。土壤闭蓄态磷的定量方法与形成转化模拟, 多元素耦合促进闭蓄态磷形成以及闭蓄态磷活化调控等是潜在的研究方向。

关键词: 闭蓄态磷; 分布特点; 形成转化; 活化与利用

Formation, transformation and utilization of soil occluded phosphorus

CUI Chen-yang¹, LI Jing¹, YANG Zi¹, WAN Biao¹, WANG Xiao-ming¹, YAN Yu-peng², XIONG Juan¹,
TAN Wen-feng¹, FENG Xiong-han^{1*}

(1 College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University / State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Health and Green Remediation / Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River) Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan, Hubei 430070, China; 2 College of Land Resources and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330000, China)

Abstract: The occluded phosphorus (O-P) is the general term of iron phosphorus or aluminum phosphorus coated with insoluble colloidal film formed by iron (hydrogen) oxide. Soil O-P, mainly existed in highly weathered acidic iron-rich soil of tropical and subtropical regions, accounts for a relatively high proportion in soil P reservoir, which affects P availability and seasonal utilization rate by crops. The formation and transformation of O-P are strongly affected by soil physio-chemical properties, fertilization and land use patterns. Fertilization results in the distribution of O-P in the surface soil, and the downward migration of Fe and Al oxides leads to the accumulation of O-P in the deep layer. At low soil pH, high moisture and organic matter promote the formation of O-P. The proportion of O-P in natural soil P reservoir tends to increase with the development of soil gradually, while that in cropland soil fluctuates heavily under intensive cropping, which is characterized by multiple cropping index, high nutrient acquisition ability of crops, the frequent upraising of soil aggregate structure, and the stimulation of

收稿日期: 2024-05-11 接受日期: 2024-07-02

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(42030709)。

联系方式: 崔宸阳 E-mail: ccy170409@163.com; * 通信作者 冯雄汉 E-mail: fxx73@mail.hzau.edu.cn

chemical fertilizer addition. Low molecular organic acids, plant roots and microorganisms may be important factors to regulate the activation of O-P. Thereout the activation and utilization of O-P can be achieved through improvement of soil moisture, fertility, and tailored fertilization. As the O-P is mainly extracted by chemical solution, resulting incomplete and inaccuracy extraction. The Chang & Jackson method is more reasonable for the quantitative O-P. In the future, quantitative analysis methods of O-P still need to built, and more research are necessary for the assimilation of formation and transformation of soil O-P, the promoting of multi-elements on the formation of O-P and the regulation and activation of O-P.

Key words: occluded phosphorus; distribution; formation and transformation; activation and utilization

磷(P)作为植物的关键营养元素之一,对粮食生产尤为重要,但过量也会对公众健康、环境和经济造成负面影响。目前,磷矿的地质储量有限且分布不均匀,这些特征决定了其不可持续利用的特点^[1-2]。世界上90%的磷矿用于农业生产,磷矿资源的匮乏是制约农业生产的重要因子之一。最近的研究表明,全球磷酸盐储量可能在未来50~100年内消耗殆尽^[3]。根据2022年中国年度统计公报,中国探明磷矿石储量为36.90亿t,仅占世界5%,且以中低品位磷矿为主,仍需大量进口以满足国内需求^[4]。

农田磷的输入形式主要包括化肥施用、粪肥等有机物料还田及种子带入等,输出主要为作物收获量。随着全球对磷肥使用量的增加,人为来源的磷素在土壤中不断积累,导致部分陆生环境由磷汇向磷源转换^[5]。欧盟国家农业土壤的平均磷盈余为0.11 kg/(hm²·a)^[6]。在不进行外源添加磷肥的情况下,欧洲农业土壤中的残余磷可持续为作物提供充足磷素5~55年不等^[7]。2019年,全球土壤中的遗留磷已积累到212 kg/hm²^[8]。我国作物生产从20世纪70年代后期开始大规模使用磷肥,过量施用现象普遍。磷肥当季利用率低,大量磷被土壤组分固定,逐渐无效化,还存在流失进入环境污染水体的风险。经过40余年磷肥施用,我国农田土壤平均有效磷已经超过20 mg/kg^[9]。2021年,全球农田磷盈余约为827万t,是1961年磷盈余的2倍^[10]。由此可见,磷矿资源的匮乏与磷肥的大量消耗且土壤磷固定严重的矛盾日益加深。

目前,我们需要对土壤固定的磷(残余磷或遗留磷)引起足够的重视^[11],闭蓄态磷(occluded-P, O-P)是其中重要的磷组分之一。自然环境中溶解性磷酸盐与金属(Fe、Al、Ca等)氧化物或黏土矿物的结合物按照稳定性被分为活性、中稳性和稳定性等不同赋存形态,稳定性磷酸盐被视为植物难以直接利用的磷,在以往研究中被归类为闭蓄态磷^[12-15]。尽管在农业管理中施用化学肥料或有机物料可以增加土壤

磷输入,但是仍然需要关注闭蓄态磷这类利用率较低的潜在磷源。闭蓄态磷主要分布于热带和亚热带地区酸性富铁土壤,由于植物对磷的利用率与磷投入量相差较大,所以闭蓄态磷的含量将会持续增长。本研究收集了1991—2023年期间在Web of Science核心合集、CNKI中国知网上可检索到的以“闭蓄态磷”(occluded P)为关键词的376篇文献,并对主要文献结果与结论进行了归纳,可见论文发表数量呈逐年增加趋势(图1),研究热度逐年增加。由于土壤组成复杂,闭蓄态磷形成转化的矿物学过程至今仍不清楚。所以,为改善磷缺乏的资源利用现状,了解闭蓄态磷量、分布以及基于矿物学角度研究闭蓄态磷的形成与转化变得尤为重要。

1 闭蓄态磷的涵义

闭蓄态磷作为一种普遍存在的土壤化学遗留物,其特性因环境背景(如土壤类型、微气候、植物群落组成和多样性)的不同而有所变化^[16]。根据土壤学定义,闭蓄态磷是指由(氢)氧化铁形成的不溶性胶状薄膜包被的铁磷(Fe-P)和铝磷(Al-P)等一类物质的统称^[17-19],其难以被植物直接利用。由此可知,

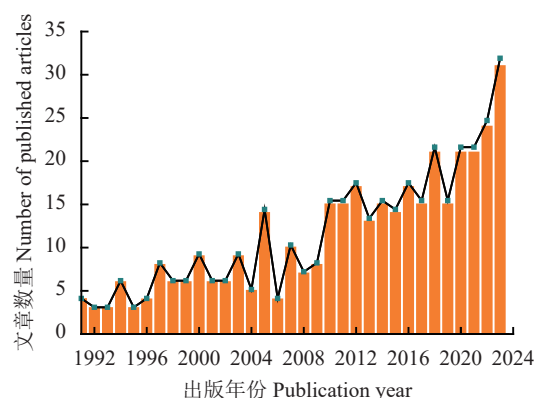


图1 1991—2023年以“闭蓄态磷”为关键词发表文章数量
Fig. 1 The number of published literatures with the keyword “occluded phosphorus” from 1991 to 2023

闭蓄态磷是一种独立稳定的磷组分, 其形成主要与铁铝氧化物和黏土矿物的活性和含量有关^[20]。

2 闭蓄态磷的定量表征方法

采用准确的方法分析土壤闭蓄态磷含量与分布是深入了解闭蓄态磷的重要基础, 然而, 在土壤磷形态分级研究中, 采取传统化学提取得到的磷组分界限模糊, 难以准确定量。目前普遍采用的闭蓄态磷定量方法是 1957 年和 1982 年分别由 Chang & Jackson^[21]和 Hedley 等^[12]提出的连续提取法 (SEP) 其中的一个步骤, 后人在此基础上进行了适当修改, 更适用于实际环境条件^[22-23]。Chang & Jackson^[21]方法是将无机磷分为易溶磷、非闭蓄态 Al-P/Fe-P、O-P 和 Ca-P 等 5 个组分^[24, 21], 通过强还原剂提取后高温酸消化获得 O-P 总量, 但此方法不能区分不同形态的 Ca-P。在 Chang & Jackson^[21]方法体系中, 还原性连二亚硫酸钠作浸提剂, 将大量非闭蓄态磷酸铁盐混入闭蓄态磷库中, 降低了该方法提取闭蓄态磷的精确度, 其次对不同特性氧化铁胶膜包被形成的闭蓄态磷该方法能否完全提取仍缺少实验依据。雷宏军等^[25]将酸性土壤闭蓄态磷细分为闭蓄态铝磷和闭蓄态铁磷, 进一步完善了闭蓄态磷测定方法。Hedley 等^[12]的方法是将磷组分分为树脂磷、非闭蓄态磷 (NaHCO₃-P_i、NaOH-P_i)、有机磷 (NaHCO₃-P_o 和 NaOH-P_o)、D.HCl-P_i、浓盐酸提取磷 (C.HCl-P_i) 和残渣态磷 (residual-P), 有研究根据有效性将其酸碱难以提取的, 经过消化得到的残渣态磷简单归属为闭蓄态磷^[12, 26-27], 这很显然不符合闭蓄态磷的定义, 该方法得到的磷组分可能包含部分闭蓄态磷, 此方法高估了闭蓄态磷的含量。残渣态磷为连续提取后土壤中残留的磷, 指的是土壤中化学性质稳定的酸碱不可提取形式的磷, 为避免混淆, 应该用遗留磷或盈余磷等术语来表达其它学科中的残余磷^[28]。闭蓄态磷含量也可通过总磷含量与其他磷组分 (organic-P、Al/Fe-P、Ca-P) 的差值计算获得^[29]。总之, 连续提取法得到的磷库组成存在提取边界重叠、磷库形态模糊等无法克服的问题, 但在一定程度上可以定量表征闭蓄态磷。综上所述, Chang & Jackson 方法^[21]更符合目前广泛接受的闭蓄态磷定义且适用于不同类型土壤。

土壤环境的复杂性致使闭蓄态磷的形成转化过程缺乏直接观察证据。近年来, 高分辨电子显微镜 (STEM)、同步辐射 X 射线吸收近边结构光谱 (XANES) 技术、磷氧同位素技术在土壤磷素的研究中得到广

泛应用, 为研究真实环境中土壤磷的赋存形态提供了可靠的技术手段, 极大地推进了土壤磷循环的研究, 通过化学连续提取与现代光谱技术等多种原位形态分析手段的结合, 未来有望实现闭蓄态磷形成转化的可视化和定量化研究。

3 土壤以及沉积物中闭蓄态磷分布特点

3.1 不同土地利用方式土壤中闭蓄态磷的分布

土地利用方式影响着土壤闭蓄态磷的分布特点。Tian 等^[30]研究表明, 农田、撂荒地、灌木地与林地土壤中闭蓄态磷在总磷中所占比例超过 40%, 闭蓄态磷含量在 236.6~304.8 mg/kg 变化。Sattari 等^[31-32]采用大陆尺度土壤磷动态模型评估了到 2050 年全球农田和草地残余磷的潜在利用性, 提出利用残余磷能够减少北美大陆 17% 的矿物磷消耗。热带区域高风化土壤中磷主要由闭蓄态和中度活性的有机态与铁铝结合态组成^[15, 33-34]。亚热带森林土壤中闭蓄态磷占总磷的 32.5%~49.8%^[35], 在樟子松人工林土壤中残渣态磷占总磷含量的 29%~31%^[36], 热带稀树草原土壤中, 27%~62% 的磷以残渣态磷形式存在^[37]。闭蓄态磷在热带及亚热带高风化农田土壤以及森林土壤中分布较高, 可能与农田施肥和森林土壤铁铝氧化物含量高、活性强有关。不同土地利用方式因为地上部植物的不同对闭蓄态磷的影响可能不同, 未来可加强不同土地利用方式的种植作物与闭蓄态磷利用之间关系的研究。

3.2 不同类型土壤中闭蓄态磷分布

闭蓄态磷在各类土壤中均有分布, 土壤类型不同, 闭蓄态磷在土壤中的分布存在显著差异。热带及亚热带地区强酸性红壤与砖红壤中闭蓄态磷占比均超过 50%, 最高达到 80%^[18, 38], 我国南方不同水稻土中的闭蓄态磷含量在 105.0~764.0 mg/kg 变化^[24], 石灰性土壤风化程度较低, 闭蓄态磷酸盐含量也较低, 例如黄土性土壤的闭蓄态磷酸盐只占无机磷总量的 10%~25%^[18]。Yerokun^[39]通过研究不同土壤磷组分, 测得闭蓄态磷含量变化范围为 29~627 mg/kg, 其中, 淋溶土 (Alfisols) 为 29~384 mg/kg, 氧化土 (Oxisols) 为 48~526 mg/kg, 老成土 (Ultisols) 为 41~317 mg/kg, 占土壤总磷的比例变化幅度在 18%~88%。在这些土壤中, 较高的 Fe_{ox} 含量导致闭蓄态磷含量高于其他土壤。根际和非根际土壤中闭蓄态磷平均含量分别为 61 和 67 mg/kg^[40], 根际土壤较低可

能是由于根系以及根系分泌物对闭蓄态磷的活化作用。沉积物属于特殊土壤类型,以河口湿地沉积物为例,其闭蓄态磷含量高于不稳定磷酸盐(labile-P)和 Fe/Al-P,约占总磷含量的 20%^[41]。在污染河口沉积物中,闭蓄态磷为主要磷组分,其含量中值最高达到 0.59 g/kg,与沉积物中碳酸钙(CaCO₃)的含量呈高度相关($r=0.82$)^[42]。富铁土和钙质土分别是酸性和碱性土壤的典型代表,两种土壤中形成的闭蓄态磷可能不是同一种类。Bowman 等^[22]也提出闭蓄态磷的形成不只与高风化、低 pH 的土壤有关, Gaspar 等^[42]发现闭蓄态磷与 CaCO₃ 存在高度的相关性。在碱性土壤中,碳酸钙吸附磷逐渐生成磷酸钙盐,除 Al/Fe-P 之外的磷酸盐或有机磷是否有可能被氧化铁包被而形成一类闭蓄态磷也有待验证。但根据传统的闭蓄态磷涵义以及闭蓄态磷表征方法,此分类可能存在一定局限性。

4 土壤闭蓄态磷形成与转化

4.1 闭蓄态磷的非生物形成与转化

土壤闭蓄态磷形成转化受生物与非生物因素影响,土壤类型以及土地利用方式不同,两种途径对闭蓄态磷形成和转化的贡献存在差异。非生物影响因素(图 2)主要是指活性铁氧化物和氢氧化物专性、非专性吸附磷酸根,进一步形成吸附态 Fe-P 与共沉淀 Fe-P,当土壤处于还原条件时,Fe-P 还原溶解释

放出磷酸盐和二价铁,当氧化还原电位升高,二价铁聚集在磷矿物表面氧化形成 Fe(OH)₃ 不溶性胶状薄膜包被磷酸盐矿物降低其有效性^[43];其次,二价铁也能够催化弱晶质氧化铁转化,随着氧化铁的结晶度增强磷酸盐被封存在矿物结构内而形成闭蓄态磷^[44]。

在长期自然土壤形成过程中,非闭蓄态磷逐渐转化为闭蓄态磷和有机磷,导致土壤磷有效性降低和磷限制增强^[17,33]。研究发现,当土壤年龄超过 7 ka,闭蓄态磷成为土壤中最主要的磷形态,此时生物有效磷的含量极低^[45]。Sato 等^[46]也通过模型预测,至 2150 年,钙磷酸盐释放的磷逐渐被吸附在铁铝氧化物及氢氧化物上,进而向闭蓄态磷转化,随土壤年龄的增长闭蓄态磷占总磷的比例逐渐增加^[17]。土壤的形成发育会受到寒冷干燥的气候抑制^[47],高海拔地区的土壤通常比其他地区更年轻,这导致青藏高原土壤闭蓄态磷比例较低^[48]。在种植年限少于 50 年的水稻土中,人为施肥导致表层土 Ca-P、非闭蓄态磷、闭蓄态磷和总磷的含量迅速增加。经过长期施肥的水稻土中,深层土壤的闭蓄态磷增加趋势更为明显,这是 Fe/Al 氧化物向下浸出和迁移所致^[49]。由此可知,自然条件与耕作条件下闭蓄态磷形成转化速度不同,自然土壤发育过程没有外源磷的输入,闭蓄态磷形成转化缓慢且绝对含量较低,农田土壤闭蓄态磷含量较高,转化快且受人为活动(施肥等)影响较大。

闭蓄态磷在土壤形成过程中不断增加,但环境因素显著影响闭蓄态磷组分变化,导致 Walker &

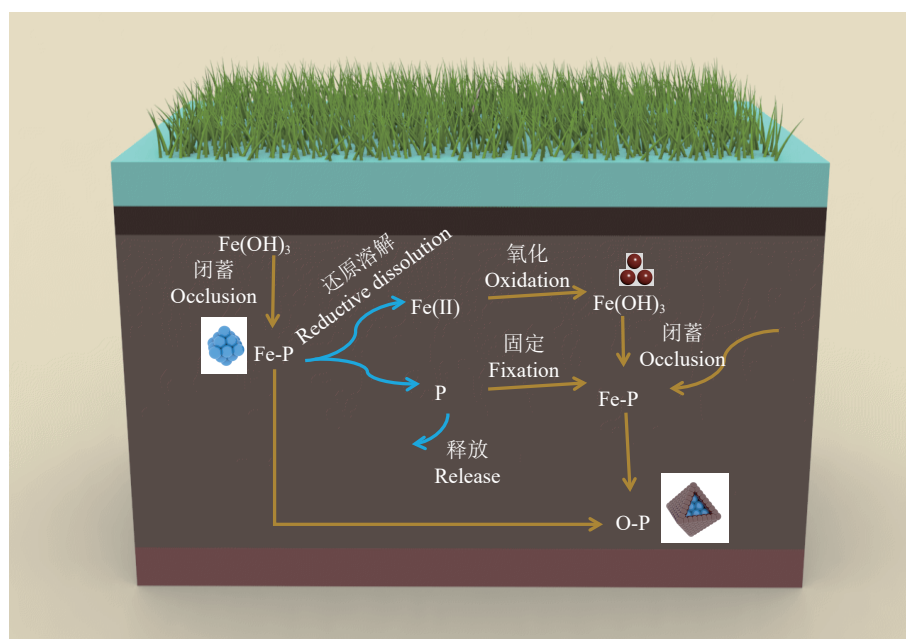


图 2 土壤闭蓄态磷形成示意图

Fig. 2 Diagram for occluded phosphorous formation mechanism in soil

Syers 模型^[17]预测存在不准确性。环境因素包括营养元素、有机质、铁铝氧化物以及土壤 pH 等^[50]。研究发现, 氮添加后导致高山草甸土壤闭蓄态磷减少, 可能是氮添加降低了土壤 pH 并且刺激磷相关酶活性^[51]。为期 3 年的多种养分元素添加显著增加典型草甸草原土壤表层土不稳定的无机磷 (labile inorganic P) 和适度闭蓄化的无机磷 (moderately occluded inorganic P) 浓度^[52]。Rowarth 等^[53]进行 4 年施磷处理发现, 随着磷肥用量增加, 表层土 (0—3 cm) 的闭蓄态磷显著增加。然而, 施磷肥的土壤中同时添加腐植酸延缓了闭蓄态磷的形成^[54]。长期 (33 年) 添加猪粪源有机质的处理降低了水稻土中 O-P 的比例, 增加了 Fe-P 含量。土壤有机质能够通过不同方式抑制闭蓄态磷的形成并且一定程度上活化闭蓄态磷。低分子量有机酸能够通过改变土壤 pH、螯合作用和竞争吸附等方式活化土壤中闭蓄态磷, 按照有效磷计算, 草酸的磷活化量达到 8.22%。但活化效果会受到土壤条件, 有机酸种类和浓度的影响^[55]。生物炭作为近年来土壤修复的重要材料, 在降低土壤重金属、增加有机质以及营养元素含量方面有着显著作用。生物炭不仅可以向土壤提供可溶性和交换性磷, 还能通过影响相关的络合和代谢反应来增加内源磷的有效性^[56]。然而, 生物炭自身较强吸附能力产生的负面效应同样不可忽视^[57]。微米 (纳米) 生物炭能够通过吸附和团聚作用增强土壤胶体磷的固定^[58]。在 7 年长期土壤添加生物炭试验中发现, 生物炭磷源的引入促进闭蓄态磷的形成^[59]。添加生物炭后增加的不溶性或难溶性物质能够持续吸附固定磷酸盐, 生物炭磷是否会被氧化铁包被形成闭蓄态磷有待进一步探究。

土壤 pH 也影响闭蓄态磷的形成与转化。12 年长期土壤酸化试验导致闭蓄态磷增加 9.2%, 土壤酸化与有机质共同提高了土壤中非晶形氧化铁铝的含量与活性, 容易形成铁/铝-有机质-磷复合物, 有机质也能够结合大量的磷, 有机-矿物结合的增强促进了磷闭蓄化^[60-62]。在 pH 较低条件下有机质促进闭蓄态磷形成的作用可能大于有机质还原作用或者与磷酸盐竞争吸附位点引起的活化作用。Zhang 等^[63]发现, 闭蓄态磷与土壤水分 ($r=0.719, P<0.01$) 和有机质 ($r=0.791, P<0.01$) 显著相关, 闭蓄态磷的比例随着水分增加而增加^[24], 表明水分也是土壤闭蓄态磷形成的重要控制因素。所以, 土壤 pH、有机质与水分对于闭蓄态磷的形成转化可表现正负不同的效应, 其作用机制有待进一步探究。

在富营养化水体沉积物中, 铁被用于降低水体

中溶解性磷酸盐浓度, 改善水体生态。Li 等^[64]向滇池沉积物中加入 20 mg/g 氯化铁, O-P 增加到总磷的 21.20%, 其他形态磷减少, 这表明还原条件下增加三价铁仍可促进 O-P 的形成。Bai 等^[65]在研究不同类型湿地 (潮汐湿地、淹水湿地、季节性淹水湿地) 磷组分时发现, 随着水体磷负荷增加, 新固定磷的主要形式为闭蓄态磷和铁/铝磷。硅酸钙水合物 (CSH) 被用于湖泊沉积物中磷的固定化, 闭蓄态磷比例从无 CSH 时的 22.6% 下降到添加 100 mg/g CSH 时的 11.9%^[66]。磷的生物有效性与磷形态转化密切相关, 在农业实践中可以向酸性土壤添加硅酸钙将闭蓄态磷转化为钙磷, 这可能是促进闭蓄态磷活化的途径之一。而在富营养湖泊治理中, 闭蓄态磷的形成有助于改善水体质量。

4.2 闭蓄态磷的生物形成转化

微生物直接还原氧化铁释放铁固定的磷以及解磷菌直接利用难溶磷的研究较为广泛^[67], 而关于闭蓄态磷的微生物形成、转化以及利用方面尚未见详细报道。铁氧化菌能够促进 Fe(III) 形成并促进形成铁矿物沉淀, 此类生物成因氧化铁矿物结构磷或由铁氧化菌形成铁矿物膜包被形成的含磷物质也为闭蓄态磷^[68]。水稻根部形成的生物膜中的溶磷细菌和真菌会降低土壤闭蓄态磷含量^[69], 土壤微生物与后期管理过程中微生物菌剂的加入对于磷和铁形成转化具有显著作用, 也较容易发生磷-铁耦合变化导致闭蓄态磷的溶出。长期淹水和高土壤有机碳含量共同为微生物还原铁创造了适当条件^[70], 对闭蓄态磷的形成转化产生重要影响。在氧化还原波动环境中, 铁氧化菌与还原菌等微生物的作用较强, 但较于化学作用可能贡献占比较小。植物组分也会影响土壤闭蓄态磷的形成与转化, 在去除植物根系后的土壤中闭蓄态磷和有机磷变化显著, 而去除地面凋落物仅略微改变了闭蓄态磷和有机磷组分, 这表明植物根系在土壤闭蓄态磷的活化和有机磷的矿化过程中起重要作用^[69]。

总之, 闭蓄态磷的形成转化受氮磷、pH、水分、有机质 (有机酸)、铁、铝、钙、土壤质地、植物以及微生物等多种因素的影响, 这些因素也可能对闭蓄态磷的形成与转化产生联合效应。

5 土壤闭蓄态磷的活化与调控

针对全球尺度的土壤磷储量的开发利用与协同管理仍需完善。在全球范围的农田土壤中, 需要持续增加对土壤的磷输入以维持作物产量, 同时维持有机磷矿化和内部磷循环平衡, 减少土壤胶体颗粒

磷流失和磷的固定,以支持植物生产力并避免对环境造成有害影响。在上述磷循环中,目前没有普遍解决磷肥-土壤-作物体系不匹配的问题^[71]。一方面,闭蓄态磷的利用不仅能提高土壤磷利用率,缓解磷储备的资源压力,还能解决与磷肥相关的成本不断攀升的问题,凸显这种方法的实用性和经济性;另一方面,在当前的磷利用策略下,全球磷盈余将超过磷污染的环境阈值,利用磷的闭蓄化以减少土壤磷径流,从而对保护水生态系统也具有积极意义。

闭蓄态磷的活化与调控要基于闭蓄态磷的形成机制,其相较于常见铁结合态磷更加难以利用,而闭蓄态磷只有活化(解闭蓄化)后才能够被利用。Wen等^[72]采用连二亚硫酸钠对吸附态 Fe-P 和共沉淀 Fe-P 进行还原,发现共沉淀对非生物还原的抵抗较强。对于闭蓄态磷的还原反应,由于氧化铁胶膜的包被作用,推测还原反应首先发生在外层铁胶膜,还原剂只有将外层所有的三价铁充分还原之后,才可以对包被在内部的铁磷产生还原作用生成二价铁并释放磷酸盐。在亚热带水旱轮作系统中,水稻土历经干湿交替(氧化还原)周期性变化,其还原过程可在一定程度上还原铁磷以及闭蓄态磷,并释放磷酸盐^[73]。但上述过程中闭蓄态磷的形成与转化行为仍缺少定量研究。此外,在持续的氧化还原波动条件下,水分含量变化和团聚体结构改变也会影响闭蓄态磷行为。因此,开展闭蓄态磷的活化研究具有重要意义。

目前的农业实践,如少耕、免耕、作物轮作、秸秆还田和利用溶磷微生物,均能够提高各种磷形态的内在循环,改善土壤营养平衡。在施肥过程中,通过有机物料单施、有机与无机肥料混合配施或添加小分子有机酸阻止或延缓闭蓄态磷的形成;调控植物根系生长与增强根际作用以促进土壤闭蓄态磷的活化,进而促进植物吸收利用被活化释放的磷酸盐;也可以根据土壤 pH 值调控活性氧化铁/铝含量,从而减少闭蓄态磷的形成,例如添加石灰性物质,调节 pH 的同时可以促进铁结合态磷与闭蓄态磷转化。然而,闭蓄态磷活化释放和利用可能改变亚热带气候区面源污染与磷肥消耗格局,因此精准调控不同类型土壤中闭蓄态磷形成与转化尤为重要。利用自然界可循环物质与环境条件对土壤闭蓄态磷资源进行活化和调控是下一阶段研究的重要方向。

6 研究展望

闭蓄态磷的形成转化是土壤磷循环的重要环节,闭蓄态磷既是土壤中潜在磷源,又是不断增长

的磷汇。但目前闭蓄态磷定量表征仅局限于化学方法提取,其形成过程的“可视化”研究亟待加强。只有充分了解闭蓄态磷的形成过程与机制,才能够加强对闭蓄态磷的科学利用与调控。未来应加强以下方面的研究:

1) 模拟不同土壤条件下(例如水旱交替、高温干旱等)闭蓄态磷的形成与转化的矿物学机制,建立准确的闭蓄态磷定量表征方法。在贴近环境条件下,通过调控 P、Fe 比例进行闭蓄态磷的合成实验,对形成的闭蓄态磷切片,结合化学连续提取和同步辐射光谱技术、高分辨电子显微镜以及激光剥蚀电感耦合等离子体质谱等,多方法剖析闭蓄态磷中 P、Fe 元素形态与分布,明确闭蓄态磷的结构和内部构造,揭示其形成过程与机制。除此之外,还可能由极细土壤胶体颗粒或团聚体结构封存磷酸盐于土壤孔隙中的物理闭蓄方式,与化学机制不同,但同样需要深入研究。

2) 土壤中多元素耦合促进闭蓄态磷的形成。传统理论认为,闭蓄态磷属于无机磷,在复杂的土壤环境中有机磷会矿化生成无机磷,但有机磷与金属氧化物也能够形成稳态沉淀,这也可能是形成闭蓄态磷的一种途径。有机质对氧化铁矿物还原溶解以及与磷酸盐竞争吸附位点的作用在过去被广泛研究,但随着有机碳与矿物作用的研究深入,越来越多的证据表明,有机质通过金属桥键结合磷酸根形成多层物质结构,可能促进闭蓄态磷形成。另外,不同有机质促进闭蓄态磷的形成和转化机制可能不同。

3) 闭蓄态磷的活化与调控。土壤 pH、水分和有机质等因子对闭蓄态磷的形成转化影响显著,但研究结论不一,其具体机制仍不清楚。未来可以通过改变 pH、水分等土壤条件,以及有机替代等途径活化利用闭蓄态磷,进一步明确上述环境因子对闭蓄态磷形成转化的影响。闭蓄态磷的转化与微生物也密切相关,如解磷菌、铁还原菌等,铁还原菌能够将 Fe(III) 还原为 Fe(II),改变铁的化学形态并影响相关元素的形态与生物地球化学行为,从而参与到闭蓄态磷的形成转化过程。未来可以原位开展不同农艺措施与功能微生物对闭蓄态磷活化的影响研究。为更好利用闭蓄态磷来提高土壤磷利用率以及控制面源污染要素,需要对闭蓄态磷的形态含量、可利用性以及可能造成的环境影响进行深入研究。

参考文献:

- [1] Elser J, Bennett E. A broken biogeochemical cycle[J]. Nature, 2011,

- 478: 29–31.
- [2] Yuan Z W, Jiang S Y, Sheng H, *et al.* Human perturbation of the global phosphorus cycle: Changes and consequences[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2438–2450.
- [3] United States Geological Survey. 2020 Data | U. S. Geological Survey (usgs.gov)[DB/OL]. [2023-04-06]. <https://www.usgs.gov>.
- [4] 中华人民共和国自然资源部. 中国自然资源统计公报[M]. 北京: 中国统计出版社, 2022.
Ministry of Natural Resources, People's Republic of China. China natural resources statistical bulletin[M]. Beijing: China Statistics Press, 2022.
- [5] Demay J, Ringeval B, Pellerin S, Nesme T. Half of global agricultural soil phosphorus fertility derived from anthropogenic sources[J]. *Nature Geoscience*, 2023, 16(1): 69–74.
- [6] Muntwyler A, Panagos P, Pfister S, Lugato E. Assessing the phosphorus cycle in European agricultural soils: Looking beyond current national phosphorus budgets[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 906: 167143.
- [7] Vermeiren C, Kerckhof P, Reheul D, Smolders E A. Increasing soil organic carbon content can enhance the long-term availability of phosphorus in agricultural soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2021, 73(1): e13191.
- [8] Zou T, Zhang X, Davidson E A. Global trends of cropland phosphorus use and sustainability challenges[J]. *Nature*, 2022, 611: 81–87.
- [9] 冯固. 提高我国土壤—作物体系磷肥高效利用的途径[J]. *磷肥与复肥*, 2021, 36(2): 4.
Feng G. Ways to improve efficient utilization of phosphate fertilizer in soil-crop system in China[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2021, 36(2): 4.
- [10] Food and Agriculture Organization. FAO statistical yearbook 2021: World Food and Agriculture[M]. Rome: FAO, 2021.
- [11] Luo L, Liu Z G, Zhu Y G. Hydrochar: A promising activator for legacy phosphorus in soil[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2023, 197: 107113.
- [12] Hedley M J, Stewart J W B, Chauhan B S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1982, 46(5): 970–976.
- [13] Wager B I, Stewart J W B, Moir J O. Changes with time in the form and availability of residual fertilizer phosphorus on Cherozemic soils[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1986, 66(1): 105–119.
- [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] Cross A F, Schlesinger W H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems[J]. *Geoderma*, 1995, 64(3/4): 197–214.
- [16] Delory B M, Callaway R M, emchenko M. A trait-based framework linking the soil metabolome to plant-soil feedbacks[J]. *New Phytologist*, 2024, 241(5): 1910–1921.
- [17] Walker T W, Syers J K. The fate of phosphorus during pedogenesis [J]. *Geoderma*, 1976, 15(1): 1–19.
- [18] 蒋柏藩. 土壤磷的化学行为与有效磷的测试[J]. *土壤*, 1990, 22(4): 181–183, 189.
Jiang B F. Chemical behavior of soil phosphorus and testing of available phosphorus[J]. *Soils*, 1990, 22(4): 181–183, 189.
- [19] Motavalli P, Miles R. Soil phosphorus fractions after 111 years of animal manure and fertilizer applications[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2002, 36(1): 35–42.
- [20] Switzer R E, Pettry D E. Phosphorus distribution in loessial Fragiudalfs as affected by relief[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1992, 56(3): 849–856.
- [21] Chang S C, Jackson M L. Fractionation of soil phosphorus[J]. *Soil Science*, 1957, 84(2): 133–144.
- [22] Bowman A, Rodriguez J B, Self J R. Comparison of methods to estimate occluded and resistant soil phosphorus[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62(2): 299–550.
- [23] Tiessen H, Moir J O. Characterization of available P by sequential extraction[M]. Carabas: CRC Press, 1993.
- [24] 蒋柏藩, 鲁如坤, 顾益初, 等. 南方水稻土中的磷酸铁对水稻磷素营养的意义[J]. *土壤学报*, 1963, 11(4): 361–369.
Jiang B F, Lu R K, Gu Y C, *et al.* The content of iron phosphates in the Paddy soils of Southern China and their significance to the phosphorus nutrition of rice plant[J]. *Acta pedologica sinica*, 1963, 11(4): 361–369.
- [25] 雷宏军, 刘鑫, 朱端卫. 酸性土壤磷分级新方法建立与生物学评价 [J]. *土壤学报*, 2007, 44(5): 860–866.
Lei H J, Liu X, Zhu D W. Development of a new phosphorus fractionation scheme in acid soils and biological evaluation[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(5): 860–866.
- [26] Hou E, Chen C, Kuang Y, Zhang, Y. A structural equation model analysis of phosphorus transformations in global unfertilized and uncultivated soils[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2016, 30(9): 1300–1309.
- [27] Zhang H Z, Shi L L, Lu H B, *et al.* Drought promotes soil phosphorus transformation and reduces phosphorus bioavailability in a temperate forest[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 732: 139295.
- [28] Turner B L, Kim P J. Terminology for residual and legacy phosphorus [J/OL]. *Plant Soil*: 1–3. [2024-07-03]. <https://doi.org/10.1007/s11104-024-06538-5>.
- [29] Koch M, Kruse J, Eichler-Löbermann B, *et al.* Phosphorus stocks and speciation in soil profiles of a long-term fertilizer experiment: Evidence from sequential fractionation, P K-edge XANES, and ³¹P NMR spectroscopy[J]. *Geoderma*, 2018, 316: 115–126.
- [30] Tian X, Bing H J, Wu Y H, *et al.* Farmland abandonment decreases soil bioavailable phosphorus but increases organic phosphorus in the mid-hills of Nepal[J]. *Catena*, 2022, 211: 106000.
- [31] Sattari S Z, Bouwman A F, Giller K E, van Ittersum M K. Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(16): 6348–6353.
- [32] Sattari S Z, Bouwman A F, Rodriguez R M, *et al.* Negative global phosphorus budgets challenge sustainable intensification of grasslands [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 10696.
- [33] Crews T E, Kitayama K, Fownes J H, *et al.* Changes in soil

- phosphorus fractions and ecosystem dynamics across a long chronosequence in Hawaii[J]. *Ecology*, 1995, 76(5): 1407–1424.
- [34] Yang X, Post W M. Phosphorus transformations as a function of pedogenesis: A synthesis of soil phosphorus data using Hedley fractionation method[J]. *Biogeosciences*, 2011, 8(10): 2907–2916.
- [35] 曾晓敏, 范跃新, 林开森, 等. 亚热带不同植被类型土壤磷组分特征及其影响因素[J]. *应用生态学报*, 2018, 29(7): 2156–2162.
Zeng X M, Fan Y X, Lin K M, *et al.* Characteristics of soil phosphorus fractions of different vegetation types in subtropical forests and their driving factors[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2018, 29(7): 2156–2162.
- [36] Zhang X, Zhao Q, Wei L M, *et al.* Tree roots exert greater impacts on phosphorus fractions than aboveground litter in mineral soils under a *Pinus sylvestris* var. *mongolica* plantation[J]. *Forest Ecology and Management*, 2023, 545: 121242.
- [37] Ibia T O, Udo E J. Phosphorus forms and fixation capacity of representative soils in Akwa Ibom State of Nigeria[J]. *Geoderma*, 1993, 58(1/2): 95–106.
- [38] Mirabello M J, Yavitt J B, García M N, *et al.* Soil phosphorus responses to chronic nutrient fertilisation and seasonal drought in a humid lowland forest, Panama[J]. *Soil Research*, 2013, 51(3): 215–221.
- [39] Yerokun O A. Chemical characteristics of phosphorus in some representative benchmark soils of Zambia[J]. *Geoderma*, 2008, 147(1/2): 63–68.
- [40] Raiesi T, Hosseinpur A, Raiesi H. Influence of bean rhizosphere on the biological properties and phosphorus fractionation in the calcareous soils amended with municipal sewage sludge[J]. *Journal of Arid Land*, 2015, 7(5): 644–652.
- [41] Prüter J, Schumann R, Klysubun W, Leinweber, P. Characterization of phosphate compounds along a catena from arable and wetland soil to sediments in a baltic sea lagoon[J]. *Soil Systems*, 2023, 7(1): 15.
- [42] Gaspar F, Flores-Montes M, Alves G, *et al.* Spatial and seasonal sediment phosphorus species and its relation with granulometry, organic matter and CaCO₃ in a tropical estuary[J]. *Journal of Coastal Research*, 2013, 65: 1134–1139.
- [43] Vitousek P M, Porder S, Houlton B Z, Chadwick O A. Terrestrial phosphorus limitation: Mechanisms, implications, and nitrogen-phosphorus interactions[J]. *Ecological Applications: A Publication of the Ecological Society of America*, 2010, 20(1): 5–15.
- [44] Loughlin O, Edward J, Boyanov M I, *et al.* Effects of bound phosphate on the bioreduction of lepidocrocite (γ -FeOOH) and maghemite (γ -Fe₂O₃) and formation of secondary minerals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(16): 9157–9166.
- [45] Eger A, Caspari N K T, Poggio M P K, *et al.* Quantifying the importance of soil-forming factors using multivariate soil data at landscape scale[J]. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, 2021, 126(8): e2021JF006198.
- [46] Sato S, Neves E G, Solomo D, *et al.* Biogenic calcium phosphate transformation in soils over millennial time scales[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2009, 9: 194–205.
- [47] Buol S W, Southard R J, Graham R C, *et al.* Soil genesis and classification[M]. New York: John Wiley & Sons, 2011.
- [48] Azene B, Qiu P, Zhu R H, *et al.* Response of soil phosphorus fractions to land use change in the subalpine ecosystems of Southeast margin of Qinghai-Tibet Plateau, Southwest China[J]. *Ecological Indicators*, 2022, 144: 109432.
- [49] Luo Y J, Huang L M, Yuan D G. Characteristics and controls of inorganic and organic phosphorus transformation during long-term paddy soil evolution[J]. *Soil and Tillage Research*, 2022, 224: 105524.
- [50] He J B, Wu Y H, Bing H J, *et al.* Soil chronosequence derived from landslides on the upper reach of Minjiang River, western China[J]. *Journal of Mountain Science*, 2023, 20(5): 1282–1292.
- [51] Wu W C, Jiang L L, Li T, *et al.* Unraveling the consequences of nitrogen addition on soil phosphorus fractions in alpine grasslands: Insights from field experiments and global analysis[J]. *Soils Sediments*, 2023, 23(11): 3721–3734.
- [52] Shao L Y, Peng Y, Liu H Y, *et al.* Applied phosphorus is maintained in labile and moderately occluded fractions in a typical meadow steppe with the addition of multiple nutrients[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 345: 118807.
- [53] Rowarth J S, Gillingham A G, Tillman R W, Syers J K. Effect of phosphate fertiliser addition and land slope on soil phosphate fractions, New Zealand[J]. *Journal of Agricultural Research*, 1992, 35(3): 321–327.
- [54] Sagar R, Thippeshappa G N, Kadalli G G, Dhananjaya B C. Phosphorus transformation in acid soil as influenced by humic substance[J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2023, 198(12): 1029–1039.
- [55] 张乃于. 低分子量有机酸对土壤磷的综合效应及应用研究[D]. 山西太原: 山西农业大学硕士学位论文, 2020.
Zhang N Y. Comprehensive effect and application of low molecular weight organic acids on soil phosphorus[D]. Taiyuan, Shanxi: MS Thesis of Shanxi Agricultural University, 2020.
- [56] Yang X, Pan H, Shaheen S M, *et al.* Immobilization of cadmium and lead using phosphorus-rich animal-derived and iron-modified plant-derived biochars under dynamic redox conditions in a paddy soil[J]. *Environment International*, 2021, 156: 106628.
- [57] Bornø M L, Müller-Stöver D S, Liu F L. Contrasting effects of biochar on phosphorus dynamics and bioavailability in different soil types[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 627: 963–974.
- [58] Jin J W, Fang Y Y, Liu C L, *et al.* Reduced colloidal phosphorus release from paddy soils: A synergistic effect of micro-/nano-sized biochars and intermittent anoxic condition[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 905: 167104.
- [59] Yuan J H, Chen H, Chen G L, *et al.* Long-term biochar application influences phosphorus and associated iron and sulfur transformations in the rhizosphere[J]. *Carbon Research*, 2024, 3(1): 25.
- [60] Yang X Y, Chen X W, Yang X T. Effect of organic matter on phosphorus adsorption and desorption in a black soil from Northeast China[J]. *Soil and Tillage Research*, 2019, 187: 85–91.
- [61] Wang Q, Qin Z H, Zhang W W, *et al.* Effect of long-term fertilization on phosphorus fractions in different soil layers and their quantitative relationships with soil properties[J]. *Journal of Integrative Agriculture*,

- 2022, 21(9): 2720–2733.
- [62] Hu Y L, Chen J, Hui D F, *et al.* Soil acidification suppresses phosphorus supply through enhancing organomineral association[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 905: 167105.
- [63] Zhang J, Li M, Liu S, *et al.* Seasonal variations and bioavailability of inorganic phosphorus in soils of Yeyahu Wetland in Beijing, China [J]. *International Journal of Sediment Research*, 2011, 26(2): 181–192.
- [64] Li S J, Lin Z G, Liu M, *et al.* Effect of ferric chloride on phosphorus immobilization and speciation in Dianchi Lake sediments[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, 197: 110637.
- [65] Bai J H, Ye X F, Jia J, *et al.* Phosphorus sorption-desorption and effects of temperature, pH and salinity on phosphorus sorption in marsh soils from coastal wetlands with different flooding conditions [J]. *Chemosphere*, 2017, 188: 677–688.
- [66] Li C J, Yu H X, Tabassum S, *et al.* Effect of calcium silicate hydrates coupled with *Myriophyllum spicatum* on phosphorus release and immobilization in shallow lake sediment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 462–470.
- [67] Wang C Q, Thielemann L, Dippold M A, *et al.* Can the reductive dissolution of ferric iron in paddy soils compensate phosphorus limitation of rice plants and microorganisms[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2022, 168: 108653.
- [68] Jurado M J, Barrón V, Torrent J. Can the presence of structural phosphorus help to discriminate between abiogenic and biogenic magnetites ?[J]. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2003, 8: 810–814.
- [69] Beheshti M, Alikhani H A, Pourbabaee A A, *et al.* Periphytic biofilm and rice rhizosphere phosphate-solubilizing bacteria and fungi: A possible use for activating occluded P in periphytic biofilms in paddy fields[J]. *Rhizosphere*, 2021, 19: 100395.
- [70] Chacón N, Dezzeo N, Muñoz B, Rodríguez J M. Implications of soil organic carbon and the biogeochemistry of iron and aluminum on soil phosphorus distribution in flooded forests of the lower Orinoco River, Venezuela[J]. *Biogeochemistry*, 2005, 73: 555–566.
- [71] Wang J X, Qi Z M, Bennett E M. Managing mineral phosphorus application with soil residual phosphorus reuse in Canada[J]. *Global Change Biology*, 2023, 30(1): e17001.
- [72] Wen S L, Lu Y H, Dai J R, *et al.* Stability of organic matter-iron-phosphate associations during abiotic reduction of iron[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 449: 131016.
- [73] Mehmood A, Akhtar M S, Imran M, Rukh S. Soil apatite loss rate across different parent materials[J]. *Geoderma*, 2018, 310: 218–229.

作者简介:

崔宸阳, 华中农业大学资源与环境学院在读博士研究生, 主要研究方向为土壤环境化学。



冯雄汉, 华中农业大学资源与环境学院教授(二级), 博士生导师。2003年毕业于华中农业大学, 获土壤学博士学位, 主要从事土壤矿物结构与演化、界面反应过程与机理, 及其环境与生态效应等方面的研究。曾获全国百篇优秀博士论文奖, 先后入选教育部新世纪优秀人才和国家“万人计划”科技创新领军人才。兼任中国土壤学会土壤化学、土壤环境专业委员会委员, 中国植物营养与肥料学会生态环境、根际营养专业委员会委员, 中国矿物岩石地球化学学会环境矿物学、矿物物理矿物结构专业委员会委员。

