

朱 睿, 樊秉乾, 郜斌斌, 等. 添加氧化镁和铵明矾对菜田高磷土壤活性磷的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(5): 948–955.

ZHU Jian, FAN Bing-qian, GAO Bin-bin, et al. Effect of magnesium oxide and alum addition on soil labile phosphorus in a high P content vegetable field[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(5): 948–955.

添加氧化镁和铵明矾对菜田高磷土壤活性磷的影响

朱 睿, 樊秉乾, 郜斌斌, 陈 清*

(农田土壤污染防控与修复北京市重点实验室 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘 要:为研究不同种类钝化剂对土壤磷素的固定效果,通过室内培养试验,向土壤中添加氧化镁、铵明矾及二者不同比例的混合物,研究其对土壤 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 浸提磷、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 浸提磷含量及磷素组分的影响。结果表明:与未钝化的对照处理相比,向土壤分别添加 0.5% 和 2.0% (m/m) 的氧化镁、铵明矾或其混合物培养 45 d 后,均显著降低了土壤 CaCl_2 浸提磷含量。添加氧化镁或铵明矾分别降低了 87.8% (0.5%)、98.0% (2.0%) 和 44.4% (0.5%)、88.8% (2.0%) 的 CaCl_2 浸提磷含量,而二者混合物的钝化效果明显弱于氧化镁。添加 2.0% 的氧化镁、铵明矾或其混合物对土壤 NaHCO_3 浸提磷含量降低明显,但氧化镁和铵明矾的混合物降低土壤 NaHCO_3 浸提磷的效果弱于铵明矾。对培养 45 d 后的土壤进行 Hedley 分组测定磷素组分发现,添加氧化镁或铵明矾显著降低了土壤 H_2O 浸提总磷和 NaHCO_3 浸提总磷含量,添加铵明矾显著增加了土壤中 NaOH 浸提总磷的含量。氧化镁、铵明矾和土壤活性磷不同的作用机理是导致氧化镁固定 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 效果显著而铵明矾固定 Olsen-P 效果显著的主要原因。

关键词:高磷土壤;氧化镁;明矾;磷素形态;磷素固定

中图分类号:S153.6 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2018)05-0948-08 doi:10.11654/jaes.2017-1247

Effect of magnesium oxide and alum addition on soil labile phosphorus in a high P content vegetable field

ZHU Jian, FAN Bing-qian, GAO Bin-bin, CHEN Qing*

(Beijing Key Laboratory of Farmland Soil Pollution Prevention-control and Remediation. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: In order to study the effect of different kinds of phosphorus (P) stabilization materials on the fixation of soil P, an incubation experiment was conducted to investigate the abilities of magnesium oxide (MgO), alum, and their mixtures at different ratios to reduce $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ extracted P ($\text{CaCl}_2\text{-P}$), $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ extracted P (Olsen-P), and the soil P fraction. The results indicated that the addition of MgO and alum could significantly decrease the soil $\text{CaCl}_2\text{-P}$ level compared with the control treatment, and this occurred at both 0.5% and 2.0% soil dry weight. After 45 d incubation, MgO decreased soil $\text{CaCl}_2\text{-P}$ by 87.8% (0.5%) and 98% (2.0%), whereas alum addition reduced soil $\text{CaCl}_2\text{-P}$ by 44.4% (0.5%) and 88.8% (2.0%). The MgO , alum, or a mixture addition at 2.0% soil dry weight significantly decreased soil Olsen-P level. The decline of soil $\text{CaCl}_2\text{-P}$ and Olsen-P influenced by the mixture of MgO and alum was less effective than that of MgO and alum, respectively. The results after measuring the soil P fraction by Hedley fractionation indicated that MgO or alum addition significantly decreased the soil labile P level, and alum significantly increased the NaOH extracted P content compared to the control treatment. In general, MgO significantly decreased the $\text{CaCl}_2\text{-P}$ levels, but alum also significantly decreased the Olsen-P due to the different P fixation mechanism.

Keywords: high P soil; magnesium oxide; alum; phosphorus fraction; phosphorus fixation

蔬菜根系发育弱,对土壤磷素供应要求很高,尤其是设施菜田生产中,加强有机肥和磷肥的施用是保

障磷素供应的关键^[1]。由于蔬菜对磷素的吸收数量远远低于投入的数量,因此菜田土壤磷素累积问题十分

收稿日期:2017-09-12 录用日期:2017-12-22

作者简介:朱 睿(1995—),男,江苏常州人,本科生。E-mail:937918297@qq.com

*通信作者:陈 清 E-mail:qchen@cau.edu.cn

基金项目:国家重点研发计划“京津冀设施农业面源和重金属污染防控技术示范”(2016YFD0801006)

Project supported: The National Key Research and Development Program of China (2016YFD0801006)

突出,如 2015 年京郊设施菜田每季作物生产的 P_2O_5 平均投入量为 $637\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$,是作物磷素吸收量的 7~32 倍^[2]。考虑作物对磷的吸收能力,采用耗竭方法大约需要 9~22 年才能利用 20~50% 的土壤残留磷^[3],对于菜田土壤来说需要时间很长,不能快速降低磷素淋失风险。而农田土壤磷素中有机磷所占的比例一般低于 20%^[4-5],大多数是以吸附态、铁铝结合态和钙镁结合态存在的无机磷。因此随着土壤中外源不断施入的可溶性磷酸盐的增加,超出矿物吸附和结合能力以后,磷素的有效性迅速提高,甚至超过了土壤的固持吸附能力,从而导致其在土壤中的移动性增加,流失到水体中的风险也迅速上升^[6-8]。

发达国家早在十多年前就面临土壤磷素累积到“饱和”状态的问题,从而不得不采取向土壤中加入黏土矿物、铁铝结合物和钙镁结合物等矿物质的措施,来快速有效固定土壤中的活性磷,从而减少土壤磷素移动^[9-11]。研究发现铝盐能有效固定土壤活性磷^[12-13],Novak 等^[14]在不同类型高磷土壤中添加 6.0% 的含铝废水,土壤 M3 浸提磷下降了 $145\sim 471\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,但是土壤 pH 也显著下降。而钙镁化合物也有较强的吸附性,但其一般呈碱性,对土壤 pH 的影响较大。Michael 等^[15]的研究发现在土壤中添加 2.0% 的氧化镁培养 4 周后能减少 78.6% 可溶性磷,但土壤 pH 也增加到了 9.43。因此不同种类的矿物钝化剂对土壤磷素的钝化机制不同,由此所引发的问题是所钝化的土壤磷素在减少环境污染风险的情况下是否对作物依然有效?是否可以通过不同钝化剂混合施用来固定土壤活性磷,同时减少对土壤 pH 和其他养分有效性的影响。

本试验以北京市房山区高磷设施菜田土壤为研究对象,采用室内培养试验,向土壤中加入土壤干重 0.5% 和 2.0% 的铵明矾、氧化镁及二者混合物,探究氧化镁、铵明矾及其混合物在培养 45 d 内对土壤磷素固定效果的影响,以期回答上述科学问题。

1 材料与方法

1.1 试验材料

(1)供试土壤:供试石灰性土壤取自北京市房山区西场村设施菜田 0~30 cm 土层。土样自然风干,去

除作物根茎、石块等杂物后过 2 mm 筛,备用,其部分理化性质见表 1。

(2)钝化材料:试验所用的氧化镁(MgO)(饱和水溶液的 pH 值 10.30)和铵明矾 $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ (饱和水溶液的 pH 值 3.04)都是来自国药集团的分析纯试剂。钝化材料过 100 目筛,并按照铵明矾:氧化镁=1:5、1:2、1:1、2:1、5:1 的比例混合形成混合物,备用。

1.2 试验处理及方法

在田间试验中,一般一次性添加土壤干重 2.0% 的土壤调理剂^[16],但是氧化镁和铵明矾一次性添加会造成土壤 pH 剧烈变化。本研究的培养试验共设置风干土壤干重的 0.5% 和 2.0% (m/m) 的添加水平,7 种添加材料配比,加上不添加钝化材料的空白处理(CK)共 15 个处理,每个处理设置三个重复(表 2)。

培养试验的方法如下:称取 300 g 风干土壤和每个处理所需的钝化材料(表 2),在牛皮纸上混匀,装入直径 8.0 cm、高 8.8 cm 的广口瓶中,加水调节湿度至田间持水量的 60%[该土壤的田间持水量为 29.2% (m/m)],再用带小孔的塑料膜封口后放入温度 25 ℃、湿度 70% 的遮光培养箱内进行培养,培养过程中,每 3~4 d 添加去离子水至田间持水量的 60%。在培养第 1、15、45 d 分别进行破坏性取样,将土壤自然风干后

表 2 试验设计

Table 2 Design of soil incubation experiment

处理	钝化材料	添加比例(m/m)/%
CK	无	
A-L	铵明矾(Alum)	0.5
A-H	铵明矾(Alum)	2.0
M-L	氧化镁(MgO)	0.5
M-H	氧化镁(MgO)	2.0
AM15-L	铵明矾:氧化镁=1:5	0.5
AM15-H	铵明矾:氧化镁=1:5	2.0
AM12-L	铵明矾:氧化镁=1:2	0.5
AM12-H	铵明矾:氧化镁=1:2	2.0
AM11-L	铵明矾:氧化镁=1:1	0.5
AM11-H	铵明矾:氧化镁=1:1	2.0
AM21-L	铵明矾:氧化镁=2:1	0.5
AM21-H	铵明矾:氧化镁=2:1	2.0
AM51-L	铵明矾:氧化镁=5:1	0.5
AM51-H	铵明矾:氧化镁=5:1	2.0

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of test soil

土层/cm	pH	EC/ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	速效磷/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	速效钾/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	全氮/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	无机氮/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	碳酸钙/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	容重/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
0~30	7.58	218	14.5	224	212	1.2	26.2	33.7	1.32

测定相关指标。

为了进一步探究土壤磷素形态转化,根据 Hedley 磷分组方法研究减少的水浸提磷和碳酸氢钠浸提磷的去向,试验选取添加梯度为 2.0%氧化镁、铵明矾及其混合物处理下培养 45 d 后的土壤,利用修正的 Hedley 磷素分组方法^[17-19]测定土壤不同磷素形态,具体如下:称 0.5 g 过 2 mm 筛的风干样品置于 50 mL 的离心管中,依次采用 30 mL 去离子水(H_2O-P)、 $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1} NaHCO_3$ 溶液($NaHCO_3-P$)、 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} NaOH$ 溶液($NaOH-P$)和 $1 \text{ mol} \cdot L^{-1} HCl$ 溶液($HCl-P$)浸提。每一步加入浸提液后,振荡 16 h ($25^\circ C$, $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),离心 ($25\ 000g$, 10 min, $0^\circ C$),之后收集上清液并过 $0.45 \mu m$ 滤膜。无机磷 P_i 含量采用钼锑抗比色法测定,全磷 P_t 含量采用过硫酸铵氧化-钼锑抗比色法测定。

1.3 测定项目与方法

(1)土壤 pH 的测定:采用去二氧化碳超纯水提取土壤溶液(土水比 1:2.5),用 pH 计测定 pH。

(2)土壤 EC 的测定:采用去二氧化碳超纯水提取土壤溶液(土水比 1:5),用 EC 计测定 EC。

(3)土壤速效磷测定: $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的碳酸氢钠按土液比 1:20 浸提后,采用钼锑抗比色法测定^[20]。

(4)土壤水溶性磷测定: $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 $CaCl_2$ 按土液比 1:5 浸提后,采用钼锑抗比色法测定^[21]。

(5)无机磷 P_i 含量采用钼锑抗比色法测定,全磷 P_t 含量采用过硫酸铵氧化-钼锑抗比色法测定^[17-19]。

1.4 统计分析

数据统计、作图采用 Microsoft Excel 2010 软件和 Sigmaplot 10.0, 方差分析采用 IBM SPSS Statistics 20, 所有数据结果均以 3 次重复的平均值表示。显著性差异分析采用 Duncan 法,显著性水平设定为 $\alpha=0.05$ (*)。

2 结果与分析

2.1 土壤 pH 值变化

向土壤中添加不同种类和比例的钝化材料后,土壤 pH 值的变化见表 3。培养 1 d 后,添加铵明矾的处理土壤 pH 值降低,添加氧化镁的处理土壤 pH 值显著增加。仅添加土壤干重 0.5%的氧化镁,土壤 pH 值就从 7.36 升高到 9.47,添加梯度增加到 2.0%时,土壤 pH 值进一步增大到 9.81。将铵明矾和氧化镁按不同比例混合添加到土壤中后,土壤 pH 值介于空白处理(pH7.36)和 MgO 处理(pH9.47)之间。

随着培养时间的延长,土壤 pH 存在动态变化。空白处理的土壤 pH 值变化很小。添加铵明矾和氧化

表 3 添加氧化镁、铵明矾及其混合物后不同培养时间的土壤 pH 值变化

Table 3 Effects of adding MgO, alum and their mixtures on soil pH at different incubating days

处理	1 d		15 d		45 d	
	0.5%	2.0%	0.5%	2.0%	0.5%	2.0%
Alum	7.14g	7.16h	7.15h	7.05h	6.85g	6.66f
MgO	9.47a	9.81a	9.17a	9.82a	8.64a	9.52a
AM15	9.36b	9.64b	8.90b	9.68b	8.11b	9.46a
AM12	8.95c	9.55c	8.60c	9.51c	7.76c	9.31b
AM11	8.58d	9.36d	8.17d	9.22d	7.41d	8.77c
AM21	7.89e	8.59e	7.72e	7.83e	7.20e	7.57d
AM51	7.27f	7.54f	7.28g	7.23g	7.04f	7.25e
CK	7.36f	7.36g	7.39f	7.39f	7.30e	7.30e

注:不同小写字母代表同一梯度处理间差异显著($P<0.05$),下同。

Note: Different lowercase letter indicates significant differences among different treatments in same ratio ($P<0.05$). The same below.

镁处理的土壤 pH 值均随着培养时间的延长而下降。相比于培养 1 d, 培养 45 d 后 A-L 和 A-H 处理的土壤 pH 值分别降低了 0.29 和 0.5 个单位; M-L 和 M-H 处理的土壤 pH 值分别下降了 0.83 和 0.29 个单位。混合物处理中土壤 pH 值下降最多的为 AM15-L 处理, 下降 1.25 个单位; 下降最少的为 AM15-H 处理, 下降 0.18 个单位, 这和混合物中铵明矾和氧化镁的含量有关。AM15-H 和 AM12-H 处理中的氧化镁含量较多, 中和 H^+ 的能力较强, 土壤 pH 值下降效果不明显。而其他处理中的铵明矾含量较多, 土壤 pH 值下降较为明显。

2.2 土壤 EC 值变化

向土壤中添加不同种类和比例的钝化材料后, 土壤 EC 值的变化见表 4。添加铵明矾和氧化镁培养 1 d 后土壤 EC 值显著增加。添加土壤干重 0.5%和 2.0%的氧化镁分别使土壤 EC 从 $0.78 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增加到了 $1.12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.37 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。添加 0.5%和 2.0%的铵明矾分别使土壤 EC 从 $0.78 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增加到了 $2.20 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $3.44 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在混合物处理中, 土壤 EC 随着铵明矾占比增加而增加。在 2.0%添加梯度下, 当铵明矾:氧化镁=5:1 时, 铵明矾所占比例较大, 培养 1 d、15 d 和 45 d 后土壤的 EC 值均高于 A-H 处理。

2.3 土壤 $CaCl_2-P$ 含量变化

添加 0.5%的不同钝化材料后土壤 $CaCl_2-P$ 含量变化见图 1(A)。在 0.5%添加梯度下, 所有处理都能显著降低土壤 $CaCl_2-P$ 含量。与对照相比, M-L 处理降低土壤 $CaCl_2-P$ 效果最显著, 在培养 1 d、15 d 和 45 d 后, 土壤 $CaCl_2-P$ 分别下降了 97.1%、94.0%和 87.8%。

表 4 添加氧化镁、铵明矾及其混合物后不同培养时间下土壤 EC 值变化($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)Table 4 Effects of adding MgO , alum and their mixtures on soil EC at different incubating days($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)

处理	1 d		15 d		45 d	
	0.5%	2.0%	0.5%	2.0%	0.5%	2.0%
Alum	2.20a	3.44b	1.81a	3.13b	1.68a	2.83b
MgO	1.12f	1.37g	0.88g	1.02g	0.84g	0.90g
AM15	1.26e	1.82f	1.02f	1.39f	0.93f	1.24f
AM12	1.30e	2.31e	1.14e	1.73e	1.07e	1.59e
AM11	1.40d	2.73d	1.31d	2.14d	1.20d	2.05d
AM21	1.56c	3.04c	1.43c	2.91c	1.33c	2.74c
AM51	1.76b	3.80a	1.64b	3.63a	1.49b	3.23a
CK	0.78g	0.78h	0.72h	0.72h	0.67h	0.67h

而在混合物中,降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 效果最显著的是 AM15-L 处理,并且随着氧化镁在混合物中所占比例逐渐减小,混合物降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 效果减弱,但混合物降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 的效果仍然优于添加土壤干重 0.5% 的铵明矾。

添加 2.0% 的不同钝化材料后土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量变化见图 1(B)。在 2.0% 添加梯度下,所有处理都能显著降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量,并且降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 的效果优于 0.5% 添加梯度。与未钝化的对照相比,降低 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 效果最显著的是 M-H、AM15-H、AM12-H 处理,在培养 1、15、45 d 后,土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 分别降低了 99.1%、98.3% 和 98.2%;99.0%、98.8% 和 99.4%;98.0%、97.5% 和 95.7%。不同于 0.5% 添加梯度,2.0% 梯度下随着混合物中氧化镁占比逐渐减小,当铵明矾:氧化镁=2:1 和 5:1 时,钝化剂降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 效果却不如添加土壤干重 2.0% 的铵明矾,甚至降低效

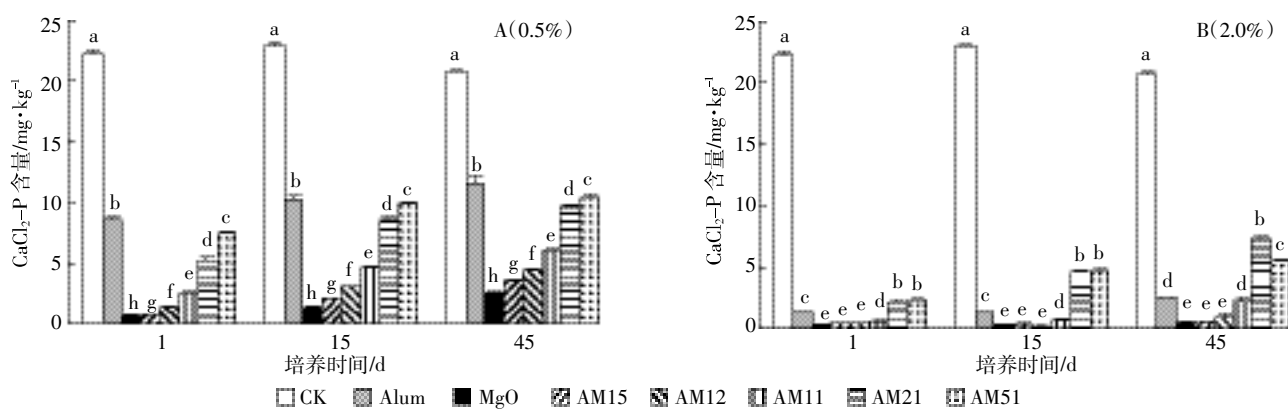
果弱于 0.5% 添加梯度下的 M-L、AM15-L 和 AM12-L 处理。而且,在 2.0% 添加梯度下,培养 1 d、15 d 和 45 d 后,AM15-H 处理、AM12-H 处理和 A-H 处理之间对降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 的效果无显著性差异。培养 45 d 后,AM11-H 处理和 M-H 处理之间也无显著性差异。

在 0.5% 添加梯度和 2.0% 添加梯度下,随着培养时间的延长,土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量都出现了缓慢增加的现象。而 2.0% 添加梯度下 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 平均增量少于 0.5% 添加梯度。在 0.5% 添加梯度和 2.0% 添加梯度下增量最多的处理都为 AM21 处理,土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量分别增加了 $4.43\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5.18\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2.4 土壤 Olsen-P 含量变化

添加土壤干重 0.5% 的不同钝化材料后土壤 Olsen-P 含量变化见图 2(A)。在培养 1 d 后,所有处理都能显著降低土壤 Olsen-P 含量,其中效果最显著的是 A-L、M-L 和 AM51-L 处理,分别降低了 27.7%、23.6% 和 25.1% 的 Olsen-P。但随着培养时间的延长, M-L、AM15-L、AM12-L 和 AM11-L 处理中土壤 Olsen-P 含量显著增加。在培养 15 d 后,AM11-L 处理和空白处理之间不存在显著性差异;在培养 45 d 后, M-L、AM15-L、AM12-L 和 AM11-L 处理与空白处理之间差异均不显著。而 A-L 和 AM51-L 处理中土壤 Olsen-P 含量并没有随着培养时间延长而增加。

添加土壤干重 2.0% 的不同钝化剂后土壤 Olsen-P 含量变化见图 2(B)。在 2.0% 添加梯度下,所有处理都能显著降低土壤 Olsen-P 含量,并且降低土壤 Olsen-P 效果优于 0.5% 添加梯度,其中效果最显著的是 A-H 处理和 AM51-H 处理,分别降低了 51.2% 和 45.4% 的土壤 Olsen-P 含量。而且,类似于 0.5% 添加



A(0.5%)、B(2.0%)分别表示钝化剂添加量为土壤干重的 0.5% 和 2.0%。下同
A(0.5%), B(2.0%) represents the addition amount of soil amendments are at 0.5% or 2% of the soil dry weight respectively. the same below

图 1 不同钝化剂对不同培养时间下土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量的影响

Figure 1 Effect of different amendment on the contents of $\text{CaCl}_2\text{-P}$ in soil at different incubating days

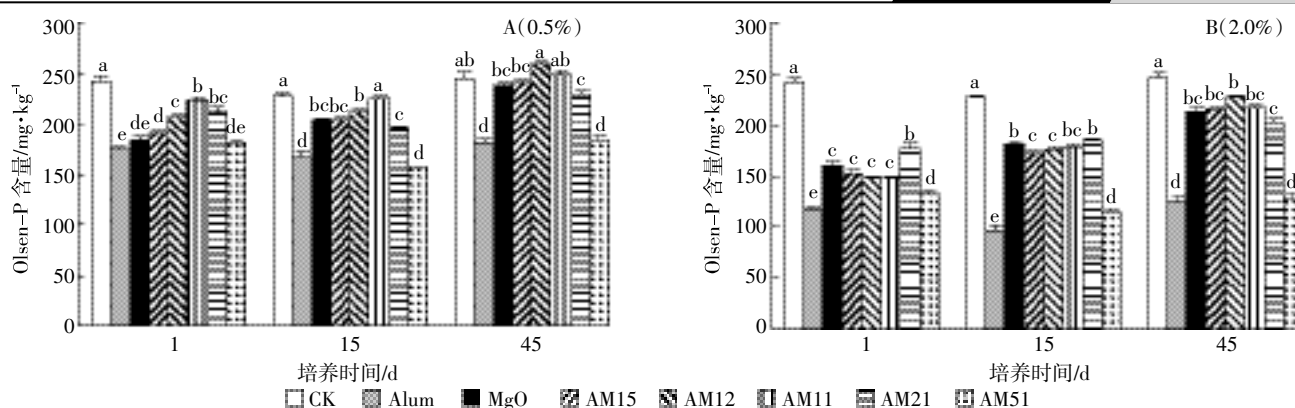


图2 不同钝化剂对不同培养时间下土壤 Olsen-P 含量的影响

Figure 2 Effect of different amendment on the contents of Olsen-P in soil at different incubating days

梯度, A-H 处理和 AM51-H 处理中的土壤 Olsen-P 含量也没有随着培养时间延长而增加。而 M-H、AM15-H、AM12-H、AM11-H 和 AM21-H 处理, 相比于培养 1 d, 培养 45 d 后, 土壤 Olsen-P 含量分别增加了 32.8%、40.5%、53.3%、45.3% 和 15.3%。但是, 所有处理在培养 45 d 后, 土壤 Olsen-P 含量均显著小于未添加钝化材料的对照处理。

铵明矾降低土壤 Olsen-P 的效果强于 MgO, 但在 0.5% 添加梯度下, 培养 1、15 d 和 45 d 后, 随着铵明矾在混合物中所占比例逐渐增加, 钝化剂降低土壤 Olsen-P 有先减弱再增强的趋势。在 2.0% 添加梯度下培养 45 d 后也出现这样的趋势, 这可能与土壤 pH 值的变化有关。

2.5 土壤磷素组分变化

利用修正的 Hedley 磷素分组方法测定的土壤磷素形态见图 3。2.0% 添加梯度下, 培养 45 d 后, 添加钝化材料处理的土壤 H_2O-P_i 含量都显著低于未添加钝化材料的空白处理, 这与培养了 45 d 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钙浸提的结果相一致。与未添加钝化材料的对照相比, 培养 45 d 后, A-H、M-H、AM21-H 和

AM51-H 处理都能显著降低土壤 NaHCO_3-P_i 含量, 其中效果最好的是 A-H 处理, 降低了 60.0%, 并且随着混合物中铵明矾占比的增加, 降低土壤 NaHCO_3-P_i 的效果呈现逐渐增强的趋势。与对照相比, A-H 和 AM51-H 处理都显著增加了土壤 $\text{NaOH}-P_i$ 含量, 分别增加了 289% 和 137%, 而其他处理对土壤 $\text{NaOH}-P_i$ 含量的影响不显著。与对照相比, 各处理对土壤 $\text{HCl}-P_i$ 含量的影响均不显著。

3 讨论

3.1 添加氧化镁和铵明矾对土壤 CaCl_2-P 的影响

添加氧化镁、铵明矾或二者不同比例的混合物均能显著降低土壤 CaCl_2-P 含量。磷素组分结果(图 3)表明, 添加铵明矾后 CaCl_2-P 向以化学吸附作用吸附于含铝化合物的磷素($\text{NaOH}-P$)转化。但是, 等质量添加条件下, 添加氧化镁处理的 CaCl_2-P 值显著低于添加铵明矾的处理(图 1), 说明氧化镁降低土壤 CaCl_2-P 的能力更强。该结果可能与等质量条件下, 氧化镁的比表面积更大有关, 氧化镁表面较多的活泼基团为吸附磷素提供了位点^[22-23], 导致活性磷难以被 0.01

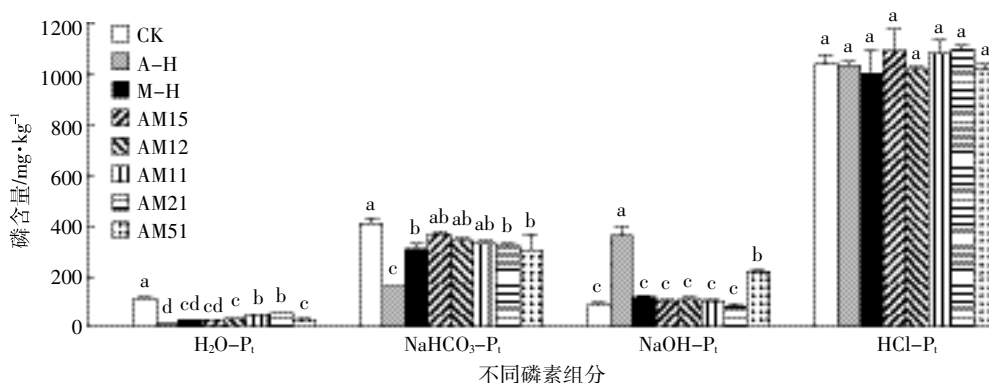


图3 培养 45 d 后不同钝化剂对土壤各组分磷含量变化的影响

Figure 3 The changes of P fractions in the soils with different amendments addition after 45 d incubation

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液浸提出来。

培养 1 d 后,0.5%添加梯度下氧化镁含量和土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 的减少量(0.961**)之间的相关性比 2.0% (0.782*)添加梯度显著。这表明 2.0%添加梯度下氧化镁对土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 的固定能力减弱。同时,2.0%添加梯度下的 AM51-H 处理 (1 g MgO +5 g Alum)土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量低于 0.5%添加梯度下的 AM12-L 处理(1 g MgO +0.5 g Alum)也证明了这一现象。这是因为在高添加梯度下混合物中铵明矾量较多,铵明矾水解生成的 H^+ 可能溶解了部分氧化镁,从而降低了氧化镁的吸附作用。

同时,本实验结果表明除了 0.5%添加梯度下的 AM51-L 处理,随着培养时间的延长,其他处理的土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量和土壤 pH 值之间呈现出显著的负相关性(表 5),即出现了随着土壤 pH 值降低,土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量增加的现象。这可能是因为随着 pH 的升高, H_2PO_4^- 会向 HPO_4^{2-} 转化,而 HPO_4^{2-} 的溶解性低于 H_2PO_4^- ,从而导致活性磷更难以被 CaCl_2 溶液浸提出来^[24]。而 AM51-L 处理中铵明矾含量较多,其土壤 pH 值随着时间的延长变化幅度较小,对土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量影响也较弱。

以上结果表明,土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量既与氧化镁和铵明矾的性质有关,也和土壤 pH 值有关。土壤中的 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 能和氧化镁表面提供的 $-\text{OH}$ 发生配位反应从而被吸附固定,但是 Al^{3+} 水解产生的 H^+ 会导致 OH^- 被消耗,从而破坏氧化镁吸附位点^[25]。

表 5 培养不同时间的土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 和 Olsen-P 含量与 pH 间的 Pearson 系数和显著性检验

Table 5 Pearson coefficient and significance test of $\text{CaCl}_2\text{-P}$ content, Olsen-P content and soil pH value in soil with the same treatment at different incubating days

处理	$\text{CaCl}_2\text{-P}$		Olsen-P	
	0.5%	2.0%	0.5%	2.0%
Alum	-0.775*	-0.944*	-0.481	-0.547
MgO	-0.997*	-0.799*	-0.977*	-0.876*
AM15	-0.990*	-0.828*	-0.986*	-0.884*
AM12	-0.949*	-0.801*	-0.973*	-0.913*
AM11	-0.952*	-0.889*	-0.844*	-0.969*
AM21	-0.813*	-0.945*	-0.664	-0.802*
AM51	-0.558	-0.891*	-0.615	-0.554
CK	-0.900*		-0.035	

注: * 表示添加同种钝化剂培养相同时间的土壤不同添加梯度之间差异显著($P<0.05$)。

Note: * indicates significant difference among different addition in the soil adding same kind of amendment and cultivating same time($P<0.05$).

3.2 添加氧化镁和铵明矾对土壤 Olsen-P 的影响

添加氧化镁、铵明矾或二者不同比例的混合物都能降低土壤 Olsen-P 含量。氧化镁降低土壤 Olsen-P 含量的原因可能是形成稳定态的镁磷,也有可能是土壤 pH 升高,与氧化镁表面 $-\text{OH}$ 发生配位吸附的磷酸根由不稳定的单基配位向稳定的双基配位转化^[26-27],从而难以被 NaHCO_3 溶液浸提出来。而铵明矾降低石灰性土壤活性磷的原因主要是氢氧化铝胶体的吸附作用,磷素组分结果(图 3)中 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 的减少和 NaOH-P 含量的增加也说明活性态的磷向中稳定态的磷的转化。这与 Moore 等^[28]结果一致, $6<\text{pH}<8$, Al^{3+} 主要通过形成氢氧化铝胶体吸附磷素。

不同于 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 的结果,培养 45 d 后,添加铵明矾处理的土壤 Olsen-P 含量显著低于添加氧化镁的处理(图 2)。该原因可能是氧化镁吸附的磷酸盐绝大部分存在于氧化镁的表面,碳酸氢钠溶液能够将其浸提出来。

从培养 1 d 到培养 45 d,添加铵明矾处理 Olsen-P 含量基本维持不变。而添加氧化镁的处理的 Olsen-P 含量由 $160\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 回升到 $213\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

土壤 pH 与土壤 Olsen-P 含量间的 Pearson 系数和显著性检验(表 5)说明施入钝化剂 1 d 后 $\text{pH}>8.0$ 的处理,随着培养时间的延长,土壤中的 Olsen-P 含量与土壤 pH 值之间也呈现出了显著的负相关性。pH 值的降低一方面使稳定态的镁磷释放,另一方面减弱氧化镁对于磷素的双基配位吸附,因此,活性磷被释放。

3.3 氧化镁和铵明矾不同配比的混合物对于土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 和 Olsen-P 的影响

氧化镁和铵明矾在降低石灰性土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 和 Olsen-P 含量的同时都会带来土壤 pH 的变化。将氧化镁和铵明矾按照不同比例混合后,可以有效缓解其对土壤 pH 的影响(表 1)。

在 0.5%添加梯度下培养 45 d 后,随着混合物中氧化镁比例的减少,降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 的效果逐渐减弱。铵明矾与氧化镁的质量比与 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 降低量的回归分析表明(图 4),随着混合物中铵明矾比例的增加, $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 降低量整体呈现二次非线性显著降低($P=0.0104$),但是有逐渐上升的趋势。在 2.0%添加梯度下培养 45 d 后,随着混合物中铵明矾比例的增加, $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 的降低量先下降后升高($P=0.081$,图 4)。不同于 0.5%添加梯度,2.0%添加梯度下,AM21 处理降低 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 量最低,然后逐渐升高。等质量添加条件

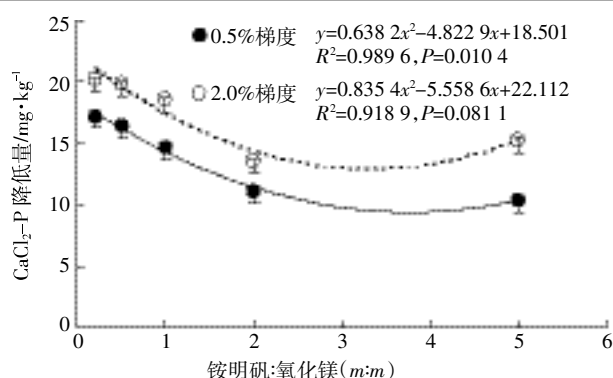


图4 土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 的降低数量与添加的铵明矾与氧化镁质量比之间的回归分析

Figure 4 Regression analysis between the reduced amount of soil CaCl_2 extracted P level and the added ratios of alum to MgO into soil

下,所有混合物处理对 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 的降低量均低于 MgO 处理,但是高于 Alum 处理,说明氧化镁和铵明矾混合后互相影响。图1结果表明, MgO 降低 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量显著强于 Alum,但是 0.5% 的添加梯度下,铵明矾添加量较少,对土壤 pH 影响不明显。因此,随着混合物中氧化镁的含量下降, $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 降低量逐渐减少。而在 2.0% 添加梯度下,AM21 处理和 AM51 处理中铵明矾含量较多,土壤 pH 显著低于其他混合物处理,较低的 pH 破坏了氧化镁的结构,降低了氧化镁的吸附作用。土壤 EC 值的结果显示 AM51 处理的 EC 值高于 Alum 处理,也说明铵明矾溶解后产生的 H^+ 能够溶解一部分氧化镁。因此,AM21-H 和 AM51-H 处理的 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量高于其他处理。氧化镁的结构被破坏后,铵明矾的作用就会凸显,因此 AM51-H 处理降低 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 的能力强于 AM21-H 处理。

对于土壤 Olsen-P 而言,图2结果表明铵明矾降低土壤 Olsen-P 的作用显著强于氧化镁。铵明矾与氧

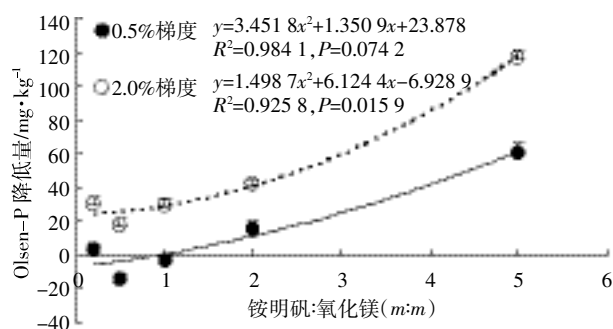


图5 土壤 Olsen-P 降低数量与添加的铵明矾与氧化镁质量比之间的回归分析

Figure 5 Regression analysis between the reduced amount of soil Olsen-P level and the added ratio of alum to MgO into soil

化镁的质量比与 Olsen-P 降低量的回归分析表明(图5),在 0.5% 和 2.0% 添加梯度下速效磷降低量整体随铵明矾和氧化镁比例的升高而显著增加,但是在 2.0% 梯度下相关性显著 ($P=0.016$),而在 0.5% 梯度下二者相关性并不显著 ($P=0.074 2$)。这主要是因为 2.0% 添加梯度氧化镁添加量较高,土壤 pH 较大。pH 增大可能会导致 OH^- 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ [15],减弱了对 Olsen-P 的固定能力。因此,在 0.5% 添加梯度和 2.0% 添加梯度下,土壤 Olsen-P 降低量出现了类似的规律,AM12 处理降低土壤 Olsen-P 的效果最差。AM12 和 AM15、AM11 处理的土壤 pH 值都超过了 8.0,氢氧化铝胶体可能发生碱性电离 [29-30],其吸附土壤活性磷的能力下降,AM15-H、AM12-H 和 AM11-H 处理之间差异不显著。

尽管混合物处理降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 和 Olsen-P 的能力弱于单一添加氧化镁或者铵明矾,但是合适配比的混合物不仅能显著降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 和 Olsen-P 含量,而且能够有效缓解土壤 pH 的剧烈变化(表1)。

4 结论

(1) 氧化镁和铵明矾都能显著降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量。培养 45 d 后,0.5% 添加梯度的氧化镁和铵明矾分别降低了 87.8% 和 44.4% 的土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量。而 2.0% 添加梯度固定 Olsen-P 的效果强于 0.5% 添加梯度。两种物质混合降低土壤 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 含量的能力弱于单施氧化镁。

(2) 铵明矾固定土壤 Olsen-P 的能力强于氧化镁,培养 45 d 后,0.5% 添加梯度的氧化镁和铵明矾分别降低了 3.2% 和 13.2% 的土壤 Olsen-P 含量。2.0% 添加梯度固定 Olsen-P 的效果强于 0.5% 添加梯度。培养 45 d 后,AM12 处理维持土壤 Olsen-P 的能力最强。

(3) 氧化镁是一种既能显著降低土壤水溶性磷含量,又不影响土壤活性磷含量的物质。

参考文献:

- [1] Zhang X S, Liao H, Chen Q, et al. Response of tomato on calcareous soils to different seedbed phosphorus application rates[J]. *Pedosphere*, 2007, 17(1): 70-76.
- [2] 郭金花. 典型设施蔬菜生产系统水肥、农药投入及环境影响的生命周期评价[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.
- [3] Rowe H, Withers P J A, Baas P, et al. Integrating legacy soil phosphorus

- into sustainable nutrient management strategies for future food, bioenergy and water security[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2015, 104(3):393-412.
- [4] 鲁如坤. 土壤磷素水平和水体环境保护[J]. 磷肥与复肥, 2003, 18(1):4-6.
- LU Ru-kun. The phosphorus level of soil and environmental protection of water body[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2003, 18(1):4-6.
- [5] 赵少华, 宇万太, 张 璐, 等. 土壤有机磷研究进展[J]. 应用生态学报, 2004, 15(11):2189-2194.
- ZHAO Shao-hua, YU Wan-tai, ZHANG Lu, et al. Research advance in soil organic phosphorus[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(11):2189-2194.
- [6] Pautler M. Relationships between soil test phosphorus and soluble phosphorus saturation in Delaware soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2000, 64(2):765-773.
- [7] 刘建玲, 廖文华, 张作新, 等. 磷肥和有机肥的产量效应与土壤积累磷的环境风险评价[J]. 中国农业科学, 2007, 40(5):959-965.
- LIU Jian-ling, LIAO Wen-hua, ZHANG Zuo-xin, et al. The response of vegetable yield to phosphate fertilizer and organic manure and environmental risk assessment of phosphorus accumulated in soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40(5):959-965.
- [8] Dou Z X, Ramberg C F, Toth J D, et al. Phosphorus speciation and sorption-desorption characteristics in heavily manured soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73(1):93-101.
- [9] Gérard F. Clay minerals, iron/aluminum oxides, and their contribution to phosphate sorption in soils: A myth revisited[J]. *Geoderma*, 2016, 262:213-226.
- [10] 梁玉英. 城市菜地土壤磷的固定机制研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.
- LIANG Yu-ying. Studies on the mechanism of phosphorus fixation in urban kailyard soil[D]. Beijing: China Agricultural University, 2005.
- [11] 麻万诸, 章明奎. 改良剂降低富磷蔬菜地土壤磷和氮流失的作用[J]. 水土保持学报, 2012, 26(5):22-27.
- MA Wang-zhu, ZHANG Ming-kui. Effects of amendments to reduce runoff loss of phosphorus and nitrogen from a vegetable soil with high test phosphorus[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2012, 26(5):22-27.
- [12] Liu W, Ji H, Kerr P, et al. The application of soil amendments benefits to the reduction of phosphorus depletion and the growth of cabbage and corn[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2015, 22(21):16772-16780.
- [13] 姬红利, 颜 蓉, 李运东, 等. 施用土壤改良剂对磷素流失的影响研究[J]. 土壤, 2011, 43(2):203-209.
- Ji Hong-li, YAN Rong, LI Yun-dong, et al. Effects of soil ameliorants on phosphorus loss[J]. *Soil*, 2011, 43(2):203-209.
- [14] Novak J M, Watts D W. An alum-based water treatment residual can reduce extractable phosphorus concentrations in three phosphorus-enriched coastal plain soils[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(5):1820-1827.
- [15] Michael K M, Craig D S, Cheryl M, et al. Developing a remediation strategy for phosphorus immobilization: Effect of co-blending, Al-residual and Ca-Mg amendments in a manure-impacted spodosol[J]. *Soil & Sediment Contamination An International Journal*, 2011, 20(4):337-352.
- [16] Rastija D, Zebec V, Rastija M. Impacts of liming with dolomite on soil reaction and availabilities of phosphorus and potassium[J]. *Növénytermelés*, 2014, 63(Suppl):193-196.
- [17] 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.
- [18] Condon L M, Newman S. Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(5):830-840.
- [19] Negassa W, Leinweber P. How does the Hedley sequential phosphorus fractionation reflect impacts of land use and management on soil phosphorus: A review[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2010, 172(3):305-325.
- [20] Olsen S R, Cole C V, Watanabe F S, et al. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate[J]. *USDA Circular*, 1954, 939, 1-19.
- [21] Schofield R. Can a precise meaning be given to "available" soil phosphorus[J]. *Soils and Fertilizers*, 1955, 18:373-375.
- [22] 赖胜强, 林亲铁, 项江欣, 等. 氧化镁基固化剂对铅离子的吸附作用及其影响因素[J]. 环境工程学报, 2016, 10(7):3859-3865.
- LAI Sheng-qiang, LIN Qin-tie, XIANG Jiang-xin, et al. Adsorption of Pb^{2+} on a magnesia-based curing agent and its influencing factors[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(7):3859-3865.
- [23] 王素平. 高活性氧化镁的制备与吸附性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- WANG Su-ping. Study on the synthesis and adsorption properties of high active MgO [D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.
- [24] 赵玉萍. 土壤化学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1991:283-285.
- ZHAO Yu-ping. Soil chemistry[M]. Beijing: China Agricultural University Press, 1991:283-285.
- [25] Wang W D, Ma C, Zhang Y T, et al. Phosphate adsorption performance of a novel filter substrate made from drinking water treatment residuals[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, 45(7):191-199.
- [26] 夏汉平, 高子勤. 磷酸盐在白浆土中的吸附与解吸特性[J]. 土壤通报, 1992, 23:283-287.
- XIA Han-ping, GAO Zi-qin. Adsorption-desorption behaviors of phosphate in Baijiang soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1992, 23:283-287.
- [27] 刘 凡, 介晓磊, 贺纪正, 等. 不同 pH 条件下针铁矿表面磷的配位形式及转化特点[J]. 土壤学报, 1997(4):367-374.
- LIU Fan, JIE Xiao-lei, HE Ji-zheng, et al. Coordination forms and transformations of phosphate adsorbed by goethite surface on different pH[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1997(4):367-374.
- [28] Moore P A, Miller D M. Decreasing phosphorus solubility in poultry litter with aluminum, calcium and iron amendments[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23(2):325-330.
- [29] Hsu P H. Comparison of iron (III) and aluminum in precipitation of phosphate from solution[J]. *Water Research*, 1976, 10(10):903-907.
- [30] Lewandowski J, Schauser I, Hupfer M. Long-term effects of phosphorus precipitations with alum in hypereutrophic Lake Süsser See (Germany) [J]. *Water Research*, 2003, 37(13):3194-3204.