杨 洋,于亚辉,张秀双,等. 螯合剂对施加生物质炭土壤无机磷组分的影响[J]. 江苏农业科学,2022,50(14):259 – 264. doi:10.15889/j. issn. 1002 - 1302.2022.14.037

# 螯合剂对施加生物质炭土壤无机磷组分的影响

杨 洋,于亚辉,张秀双,李 楠,孙 杰,刘琳琳,苏国立 (辽宁省盐碱地利用研究所,辽宁盘锦 124010)

摘要:以生物质炭土壤为研究对象,采用室内模拟大田培养试验,研究了有机酸对不同地力土壤无机磷形态组分变化的影响。结果表明,在培养过程中,有机酸对生物质炭土壤无机磷形态的转化具有一定影响,有效地促进了低、中、高地力土壤中 Al-P、O-P 和  $Ca_{10}-P$  的释放。土壤中磷素均以  $Ca_{10}-P$  存在;活性磷分别占无机磷总量的 28.37%、31.51%、37.45%;加入外源磷后,低、中、高地力土壤中 Al-P 分别增加了 1.08 倍、1.09 倍、1.16 倍,活性磷分别占无机磷总量的 29.33%、32.71%、39.90%。

关键词:低分子量有机酸;生物质炭土壤;无机态磷;磷素

中图分类号:S153.6 文献标志码: A 文章编号:1002-1302(2022)14-0259-06

磷素在土壤中主要以无机磷和有机磷 2 种形态存在,虽然大多数地区土壤中的总磷含量较高,但是可以直接或者间接被植物利用的有效磷只占很小一部分<sup>[1]</sup>。一些研究表明,施磷肥是水稻增产稳产的重要举措<sup>[2-8]</sup>。磷肥施入土壤后极易被土壤固定和无效化,生物质炭是始终含碳量高、稳定性高的固体产物<sup>[9-10]</sup>,可以作为钝化重金属的重要载体<sup>[11-12]</sup>,同时也可以改善土壤结构状况,增加土壤对养分的吸附保持能力,为作物根系生长和微生物活动提供有力的空间和条件。低分子有机酸具有一定的酸性和较强的络合能力<sup>[13-15]</sup>,可以降低土壤对磷的吸附<sup>[16]</sup>,促进土壤中难溶性磷酸盐的溶解和释放,增加吸附态磷的解吸,从而活化土壤中的无机磷。

目前对于有机酸活化土壤中无机磷组分的报道很多,但对于活化添加生物质炭土壤的无机磷组分的报道甚少。本试验采用模拟大田环境室内培养,以辽宁省盐碱地利用研究所土壤作为研究材料,探讨土壤通过添加等量生物质炭和外源磷处理,经3种不同浓度低分子量有机酸(柠檬酸、草酸、EDTA)培养60d后土壤无机磷形态的转化、以明确不同有机酸对土壤无机磷形态的转化、磷素的活化程度及规律,为水稻生产中选择与施用磷肥、

培肥土壤、提高肥料磷有效性和利用率提供科学依据,为科学施用磷肥提供理论指导。

# 1 材料与方法

#### 1.1 供试材料

供试土壤于 2018 年采自辽宁省盐碱地利用研究所试验基地,低地力土壤全盐含量 0.616 9%,pH 值 8.41,有机质含量 0.84%,有效磷含量 3.21 mg/kg,碱解氮含量 44.59 mg/kg,速效钾含量 269.92 mg/kg;中地力土壤全盐含量 0.113 3%,pH 值 7.97,有机质含量 1.995 3%,有效磷含量 6.03 mg/kg,碱解氮含量 91.728 mg/kg,速效钾含量 223.748 mg/kg;高地力土壤全盐含量 0.123 1%,pH 值 7.06,有机质含量 2.275 3%,有效磷含量 12.44 mg/kg,碱解氮含量 109.56 mg/kg,速效钾含量 280.19 mg/kg。

供试试剂: 柠檬酸、草酸、EDTA 和其他试剂。 生物质炭是将粉碎的稻草过 20 目筛后,在厌氧情况 下升温  $450 \, ^{\circ}$ 、持续  $5 \, \mathrm{h}$  制得。

# 1.2 试验方法

本试验采用模拟大田环境室内培养的方法,每盆土量为1500g,生物质炭用量为土质量的1%,淹水培养,加水至高于土壤15 cm 左右。柠檬酸、草酸、EDTA浓度分别为4、20、100 mmol/kg,添入桶中,25℃培养60d,培养过程中定期搅拌,改善土壤通气状况,定期补水,外源磷施加磷酸二氢钾,含量为50 mg/kg。所有试验设置3个重复。

#### 1.3 测定方法

无机磷组分测定采用蒋柏藩 - 顾益初分级方

收稿日期:2021-08-25

基金项目:辽宁省农业科学院学科建设计划(编号:2019DD185927); 辽宁省农业科学院基本科研业务费(编号:2021GR2914)。

作者简介:杨 洋(1988-),女,硕士,助理研究员,主要从事农业资源利用研究。E – mail:412344867@ qq. com。

法。试验数据采用 Excel 和 SPSS 18.0 处理和统计分析,图表中数据均为各处理中各重复之间的平均值。

## 2 结果与分析

#### 2.1 添加生物质炭对土壤无机磷形态的影响

不同地力水稻土添加生物质炭后土壤中无机 磷组成见图 1。由图 1 可见,不同地力土壤中磷的 存在形态以  $Ca_{10}$  - P 为主, O - P 次之, 低中高地力土壤中  $Ca_{10}$  - P 分别占无机磷总量的 44.89%、37.95%、35.38%,O - P 分别占无机磷总量的 31.43%、30.53%、27.16%,不同地力土壤中的活性磷总量较低,低、中、高地力土壤中活性磷(Al - P、Fe - P、 $Ca_2$  - P、 $Ca_8$  - P) 仅占无机磷总量的 28.37%、31.51%、37.45%。

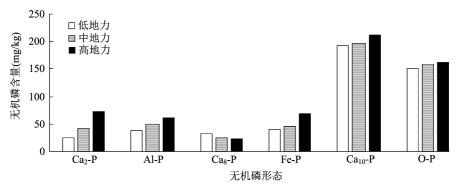


图1 添加生物质炭土壤无机磷形态分布

# 2.2 外源磷在生物质炭土壤中的形态转化

添加外源磷后,不同地力水稻土无机磷含量组成如图 2 所示。将图 1 与图 2 进行比较可以看出,土壤中各形态无机磷的绝对含量均增加,但仍以 Ca<sub>10</sub> - P 和 O - P 这 2 种形态存在。为了定量分析外源磷在土壤中的转化,在不加入外源磷时,低中高不同地力土壤无机磷总量分别为 478. 24、

518. 93、598. 51 mg/kg,添加外源磷后,理论值应为528. 24、568. 93、648. 51 mg/kg。而添加外源磷经过60 d 培养后测得的实际值为493. 46、545. 02、642. 17 mg/kg,误差分别为6. 6%、4. 2%、1. 1%,均在全磷误差允许范围之内,因此全磷的回收效果较好。添加外源磷后土壤的 $Ca_2 - P$ 、Al - P 和 $Ca_8 - P$ 增加最多,外源磷大部分转化为这3种形态无机磷。

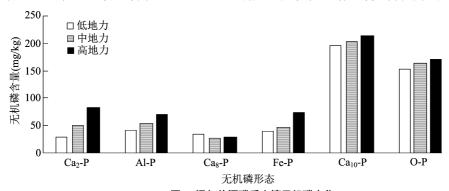


图2 添加外源磷后土壤无机磷变化

# 2.3 低分子量有机酸对生物质炭土壤无机磷形态 转化的影响

添加同样外源磷的生物质炭土壤,加入不同浓度柠檬酸后,土壤各形态无机磷的变化如图 3 所示。在柠檬酸作用下,低地力土壤除 Fe-P外,其他各形态无机磷含量在各浓度处理下均不同程度下降,在柠檬酸浓度为 20 mmol/kg 时,Al-P下降幅度最大;在柠檬酸浓度为 100 mmol/kg 时,Ca<sub>2</sub>-P、Ca<sub>8</sub>-P、

Ca<sub>10</sub> - P和 O - P下降幅度最大,分别下降了13.88%、26.95%、12.15%、8.62%。低地力土壤中活性磷含量随柠檬酸浓度增加分别减少了11.24%、6.04%、30.67%,非活性磷分别减少了3.94%、5.58%、10.59%。中地力土壤情况与低地力土壤相同,但均在最大浓度100 mmol/kg时,下降幅度最大。中地力土壤中活性磷含量随柠檬酸浓度增加分别减少了2.54%、12.29%、35.06%,非活

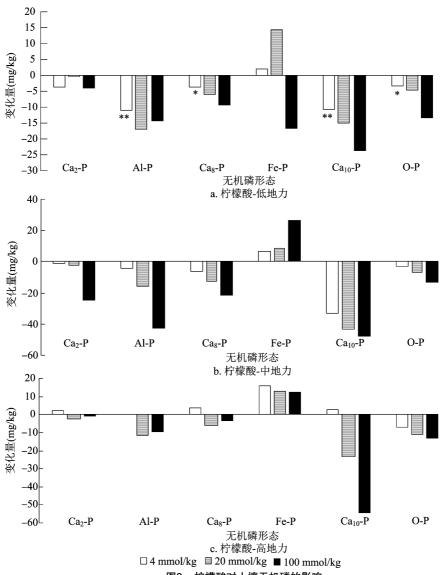
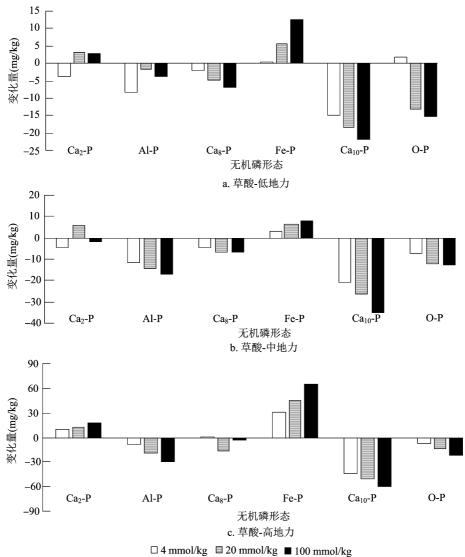


图3 柠檬酸对土壤无机磷的影响

性磷含量分别减少了 9.78%、13.51%、16.49%。 在高地力土壤中,Al-P和O-P在各浓度处理中均 下降,其他无机磷在柠檬酸各浓度处理下可能增加 或减少。高地力土壤中活性磷含量随柠檬酸浓度 增加分别增加了 8.37%、-2.86%和-0.41%,非 活性磷含量降低了 1.09%、9.00% 和 17.56%。

加入不同浓度草酸后,土壤各形态无机磷的变 化如图 4 所示。在不同地力土壤中,Al - P、Ca<sub>8</sub> - P、 Ca<sub>10</sub> - P 含量在各浓度处理下均降低。低地力土壤 中活性磷含量随草酸浓度增加分别增加-9.63%、 1.66%、3.18%,非活性磷分别减少3.76%、 9.12%、10.64%。中地力土壤中活性磷含量随草酸 浓度增加分别减少 9.68%、4.97% 和 9.93%,非活 性磷含量分别减少 7.59%、10.51%、13.1%。 高地 力土壤中活性磷含量随草酸浓度增加分别增加 12.32%、9.25%、19.22%,非活性磷含量分别减少 13.29% \16.51% \20.84% \( \)

加入不同浓度 EDTA 后, 土壤各形态无机磷的 变化如图 5 所示。在不同地力土壤中, Al - P、  $Ca_{10} - P \setminus O - P$  含量在各浓度处理下均降低。低地 力土壤中活性磷含量随草酸浓度增加分别增加 -1.87%、3.51%、6.10%,非活性磷含量分别减少 5.00%、8.06%、10.46%。中地力土壤中活性磷含 量随草酸浓度增加分别增加 3.8%、13.80%、 32.94%, 非活性磷含量分别减少6.61%、9.55%、 15.53%。高地力土壤中活性磷含量随草酸浓度增 加分别减少 4.83%、10.23%、11.91%; 非活性磷含 量分别减少6.90%、9.37%、16.02%。



] 4 mmol/kg ■ 20 mmol/kg ■ 100 mmol/kg 图4 草酸对土壤无机磷的影响

低分子量有机酸可以影响土壤中各无机磷形态的释放或转化。由图 3 至图 5 可以看出,由于低分子量有机酸的作用,不同地力土壤无机磷组分都发生了明显变化。 $Ca_2 - P$  和  $Ca_8 - P$  与其他无机磷相比,变化较小;Al - P、Fe - P、O - P 和  $Ca_{10} - P$  均受到影响,其中,有机酸对  $Ca_{10} - P$  的影响最大,主要与有机酸的螯合作用和酸解作用有关 [17];对于 Al - P、Fe - P 和  $Ca_{10} - P$  的减少,主要是由于有机酸能够与金属离子形成螯合物或者配位物,从而降低阳离子浓度并释放出磷 [18]; $Ca_2 - P$  和  $Ca_8 - P$  变化不大,这主要是与无机磷之间的转化有关系。

2.4 有机酸与不同地力土壤各形态无机磷的相 关性

本研究对草酸、柠檬酸、EDTA 等 3 种低分子量

有机酸含量与土壤中 6 种无机磷含量进行了相关性分析,结果见表 1。在低地力土壤中,草酸同 Al-P、 $Ca_{10}-P$  和 O-P 呈显著负相关,与  $Ca_8-P$  呈显著正相关;柠檬酸同 Al-P、 $Ca_{10}-P$  和 O-P 呈显著负相关;与  $Ca_2-P$  呈显著正相关。说明草酸、柠檬酸有利于土壤中 Al-P、 $Ca_{10}-P$  和 O-P 的释放,EDTA有利于土壤中 O-P 的释放。在中地力土壤中,草酸与 Fe-P 呈显著正相关,与  $Ca_{10}-P$  、和  $Ca_{10}-P$  、和  $Ca_{10}-P$  是显著负相关;柠檬酸与土壤中 Al-P、下  $Ca_{10}-P$  是显著负相关;  $Ca_{10}-P$  、  $Ca_{10}-P$  是显著负相关;  $Ca_{10}-P$  、  $Ca_{10}-P$  是显著负相关;  $Ca_{10}-P$  、  $Ca_{10}-P$  是显著负相关;  $Ca_{10}-P$  和  $Ca_{10}-P$  是显著负相关;  $Ca_{10}-P$  和  $Ca_{10}-P$  的释放,  $Ca_{10}-P$  的报  $Ca_{10}-P$  的报  $Ca_{10}-P$  的释放,  $Ca_{10}-P$  的报  $Ca_{10}-P$  的报

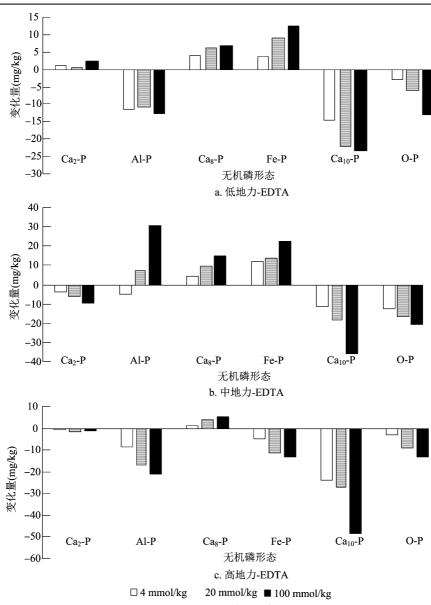


图5 EDTA 对土壤无机磷的影响

表 1 土壤中各形态无机磷的相关性

土壤地力	有机酸	相关系数					
		Ca <sub>2</sub> – P	Fe – P	Al – P	Ca <sub>8</sub> – P	Ca <sub>10</sub> – P	O – P
低地力	草酸	0.551	0.297	-0.882**	0.939 *	-0.882**	-0.696*
	柠檬酸	-0.347	-0.202	-0.948 **	-0.834	-0.969**	-0.977 **
	EDTA	0.798 *	-0.748 *	0.708	0.793	-0.694 *	-0.983 **
中地力	草酸	-0.520	0.836 **	-0.949*	-0.766*	-0.965 **	-0.736 *
	柠檬酸	-0.995	-0.998*	-0.987**	-0.955	-0.848 *	-0.972
	EDTA	-0.929	-0.994 **	-0.979*	0.897 *	-0.995 *	-0.947 *
高地力	草酸	0.963	0.994*	-0.938 **	0.090	-0.938 *	-0.943 *
	柠檬酸	-0.186	-0.562	0.517	-0.344	-0.951 **	-0.932 **
	EDTA	-0.328	-0.777*	-0.802**	0.825 *	-0.998 **	-0.879 *

注:\*表示在0.05 水平(双侧)上显著相关,\*\*表示在0.01 水平(双侧)上显著相关。

的释放。在高地力土壤中,草酸与  $Al - P \ Ca_{10} - P$  和 O - P 呈显著负相关,与 Fe - P 呈显著正相关; 柠檬酸与  $Ca_{10} - P \ O - P$  呈极显著负相关; EDTA 与  $Al - P \ Ca_{10} - P \ Fe - P$  和 O - P 呈显著负相关,与  $Ca_8 - P$  呈显著正相关。说明草酸能够促进 Al - P 释放,柠檬酸能促进  $Ca_{10} - P$  和 O - P 释放, EDTA 能够促进 Al - P 和  $Ca_{10} - P$  的释放。

### 3 讨论与结论

不同地力生物质炭水稻土无机磷组成均以  $Ca_{10}$  - P为主,低、中、高地力土壤中活性磷(Al - P、 Fe - P、 $Ca_2$  - P、 $Ca_8$  - P)分别占无机磷总量的 28.37%、31.51%、37.45%。添加外源无机磷后,仍以  $Ca_{10}$  - P为主,不同地力情况下,Al - P增加幅度最大,低中高地力土壤中活性磷增加量占外源磷添加量的比例分别为 18.16%、29.52%、64.12%,高地力土壤中外源磷主要转化为活性磷。

总体来说,3 种酸对低中高地力土壤中的无机磷组分均有活化作用,随着酸浓度的增加,各形态无机磷活化程度增加,对 Al-P、O-P和 Ca<sub>10</sub>-P的活化效果较好。对低地力来说,草酸同 Al-P和 Ca<sub>10</sub>-P呈极显著负相关,柠檬酸同 Al-P、Ca<sub>10</sub>-P和 O-P呈极显著负相关,柠檬酸同 Al-P呈极显著负相关。在中地力土壤中,草酸与 Fe-P呈极显著 正相关,与 Ca<sub>10</sub>-P呈极显著负相关,柠檬酸与土壤中 Al-P呈极显著负相关,医DTA 与 Fe-P呈极显 著负相关。在高地力土壤中,草酸与 Al-P呈极显 著负相关,柠檬酸与 Ca<sub>10</sub>-P 呈极显 著负相关,柠檬酸与 Ca<sub>10</sub>-P 呈极显 著负相关,柠檬酸与 Ca<sub>10</sub>-P 呈极显 著负相关,由此可以看出,有机酸能够有效地促进土壤中 Al-P、O-P和 Ca<sub>10</sub>-P的释放。

不同地力土壤中磷均以  $Ca_{10} - P$  为主,添加外源磷后,磷主要向 Al - P 转化,有机酸促进了土壤磷向高活性磷的转化,对土壤中 Al - P、O - P 和  $Ca_{10} - P$  的影响较大。

#### 参考文献:

- [1]展晓莹,任 意,张淑香,等. 中国主要土壤有效磷演变及其与磷平衡的响应关系[J]. 中国农业科学,2015,48(23):4728 4737.
- [2]区惠平,周柳强,黄美福,等. 不同施磷量下稻田土壤磷素平衡及

- 其潜在环境风险评估[J]. 植物营养与肥料学报,2016,22(1): 40-47.
- [3]韩 梅,李东坡,武志杰,等. 持续六年施用不同磷肥对稻田土壤 磷库的影响[J]. 土壤通报,2018,49(4):929 - 935.
- [4]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.
- [5] 宇万太,马 强,赵 鑫,等. 不同土地利用类型下土壤活性有机 碳库的变化[J]. 生态学杂志,2007,26(12):2013-2016.
- [6] Zaman M, Blennerhassett J D. Effects of the different rates of urease and nitrification inhibitors on gaseous emissions of ammonia and nitrous oxide, nitrate leaching and pasture production from urine patches in an intensive grazed pasture system [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2010, 136(3/4):236-246.
- [7] Yang S H, Peng S Z, Xu J Z, et al. Effects of water saving irrigation and controlled release nitrogen fertilizer managements on nitrogen losses from paddy fields [J]. Paddy and Water Environment, 2015, 13(1):71-80.
- [8]许其功,刘鸿亮,沈珍瑶,等. 三峡库区典型小流域氮磷流失特征 [J]. 环境科学学报,2007,27(2):326-331.
- [9]刘 方,罗海波,舒英格,等. 黄壤旱地 水系统中磷释放及影响 因素的研究[J]. 中国农业科学,2006,39(1):118 124.
- [10] Liu Z Y, Demisie W, Zhang M K. Simulated degradation of biochar and its potential environmental implications [J]. Environmental Pollution, 2013, 179:146-152.
- [11] 郭碧林,陈效民,景 峰,等. 施用生物质炭对红壤性水稻土重金属钝化与土壤肥力的影响[J]. 水土保持学报,2019,33(3):298-304.
- [12] Gregory S J, Anderson C W N, Arbestain M C, et al. Response of plant and soil microbes to biochar amendment of an arsenic – contaminated soil [J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2014,191:133-141.
- [13]王 祺,樊秉乾,张 帅,等. 不同浓度螯合剂和浸提时间对土 壤磷素提取效果研究[J]. 水土保持学报,2018,32(6):302-308.
- [14]廖新荣,梁嘉伟,梁 善,等. 不同种类小分子有机酸对砖红壤 磷素形态转化的影响[J]. 华南农业大学学报,2017,38(5): 30-35.
- [15]刘 翠,牟凤利,王吉秀,等. 低分子量有机酸对植物吸收和累积重金属的影响综述[J]. 江苏农业科学,2021,49(8);38-43.
- [16] 杨绍琼,党廷辉,戚瑞生,等. 低分子量有机酸对不同肥力土壤 磷素的活化作用[J]. 干旱地区农业研究,2012,30(4):60-64.
- [17]介晓磊,李有田,庞荣丽,等. 低分子量有机酸对石灰性土壤磷素形态转化及有效性的影响[J]. 土壤通报,2005,36(6):856-860.
- [18] 陆文龙,张福锁,曹一平,等. 低分子量有机酸对石灰性土壤磷吸附动力学的影响[J]. 土壤学报,1999,36(2):189-197.