

添加 EDTA 及黄腐酸对水稻土中有效磷浓度的影响^{*}

曲 东¹, 曹 宁¹, 王保莉²

(1 西北农林科技大学 资源环境学院; 2 西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘 要] 通过吉林、四川、江西和广东 4 种水稻土的室内厌氧模拟培养试验, 测定了添加作为络合剂及电子穿梭物质的 EDTA、黄腐酸及人工合成氧化铁后土壤中有效磷浓度的变化。结果表明, 厌氧培养条件下不同土壤中有效磷的释放不同。与土壤中铁还原趋势相似, 随着厌氧培养时间的增加, 土壤中有效磷浓度将逐渐增大, 表明厌氧还原条件可以增加土壤磷素的有效性。加入氧化铁后, 4 种土壤中有效磷的浓度均显著降低, 说明氧化铁对土壤磷素的固定强烈。添加 EDTA 和黄腐酸溶液可以显著增加吉林、四川和江西土壤中有效磷的含量, 而对广东土的作用比较微弱。

[关键词] 水稻土; EDTA; 黄腐酸; 氧化铁; 有效磷浓度

[中图分类号] S143.7⁺2

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2003)03-0127-04

土壤无机磷中, Fe-磷及由氧化铁闭蓄的无机磷是土壤磷素活化的主要来源^[1]。蒋柏藩等^[2,3]的研究表明, 土壤氧化还原状况可显著地影响磷素的活动性, 其中在我国南方红壤性水稻土中, 无机磷的 20%~40% 将随着土壤 Eh 值降低而释放, 表明水稻土中存在很大的磷素活化潜力。关于水稻土中磷素活化的机理, 普遍认为是由于土壤淹水后 Fe(III) 的还原, 使氧化铁闭蓄的无机磷及 Fe-磷游离度增大, 所以铁还原对于提高土壤磷素养分的有效性具有重要的影响。Gates^[4]和 Stucki^[5]分别综述了异化铁还原过程对土壤环境的影响, 明确提出铁还原能够直接影响土壤中 N、P、K 及 Si 等营养元素的有效性, 并且对有机污染物的降解具有重要的意义。因此, 利用铁的还原有可能成为加速土壤中磷生物循环的有效途径之一。水稻土中的铁还原是微生物介导的生物还原过程这一事实已被证实, 并且外加碳源物质对铁的异化还原有显著的影响^[5]。新近的研究提出^[6,7], 电子由微生物体转移给不溶性 Fe(III) 氧化物过程可能需借助微生物体分泌的特异性螯合剂或电子穿梭物质(由微生物分泌的一种可溶性有机化合物, 能在铁还原菌和不溶性铁氧化物之间穿梭电子)。那么, 外加螯合剂或电子穿梭物质能否在促进难溶 Fe(III) 还原的同时也使有效磷释放增加, 本研究通过添加 EDTA 和黄腐酸的室内模拟试验, 以期说明不同水稻土中有机物的厌氧电子传递与磷

素有效性的关系。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤分别为吉林水稻土(用 JL 表示), 采集于吉林市丰满区前二道乡; 四川水稻土(用 SC 表示), 采集于四川省邛崃市回龙镇; 江西水稻土(用 JX 表示), 采集于江西省安福县竹江乡; 广东高铁土壤(用 GD 表示), 采集于广东省雷州半岛。土壤有机质含量分别为 41.2, 48.9, 23.9 和 5.69 g/kg; pH 值为 4.85, 7.34, 4.84 和 4.99; 全铁含量分别为 34.8, 34.2, 19.5 和 83.3 g/kg; 游离铁含量分别为 10.1, 11.7, 6.48 和 64.3 g/kg; 全磷含量分别为 0.37, 0.72, 0.35 和 0.75 g/kg。土样风干, 磨细, 过 0.25 mm 土壤筛。

1.2 试验方案及测定方法

试验以添加人工合成氧化铁与不加氧化铁作为对比, 分别设置对照和添加 EDTA、黄腐酸等 6 个处理。处理 1 加铁对照(Fe-CK), 处理 2 加铁+EDTA(Fe-EDTA), 处理 3 加铁+黄腐酸(Fe-FA), 处理 4 不加铁对照(CK), 处理 5 不加铁+EDTA(EDTA), 处理 6 不加铁+黄腐酸(FA)。称取过 0.25 mm 筛的风干土 3 000.0 g 若干份, 分别置于容积为 10 mL 的血清瓶内。氧化铁添加量为 17.89 g/L 的 Fe(OH)₃ 悬液 1 mL; EDTA 添加量为

^{*} [收稿日期] 2002-08-21

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(40141005, 40271067); 陕西省自然科学基金资助项目(2000SM 11)

[作者简介] 曲 东(1960-), 男, 河南陕县人, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: dongqu@nw.suaf.edu.cn

300 mmol/L Na_2EDTA 溶液 1 mL; 黄腐酸添加量为稀释 300 倍的商品黄腐酸溶液 1 mL (商品黄腐酸溶液中有有机碳质量分数为 8%, 由陕西省黄腐酸科技开发有限公司提供)。按液土比为 1:1 补加去离子水, 然后充氮气除去瓶内氧气, 盖上胶塞, 加铝盖密封, 于 25℃ 下恒温培养。采样时, 每次取出不同处理各 1 瓶, 将土壤悬液摇匀, 用 0.6 mL 的自动加样器吸取土壤悬液 1.2 mL 3 份, 分别置于含 6 mL 0.025 mol/L H_2SO_4 -0.05 mol/L HCl 溶液聚乙烯管中 (适用于酸性土壤); 对石灰性土壤 (四川水稻土) 吸取土壤悬液 0.6 mL 2 份, 分别置于 3 mL 0.5 mol/L NaHCO_3 溶液聚乙烯管中, 加入无磷活性炭, 并在加样前后称重, 以确定所采集土壤悬液的重量, 计算干土重。室温下振荡浸提 5 min, 用一次性针管

吸取浸提液, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 测定滤液中有有效磷含量。土壤有效磷测定采用钼锑抗比色法^[8]。

2 结果与分析

2.1 添加 EDTA 对不同土壤中有效磷含量的影响

厌氧培养条件下, 4 种不同土壤在添加 EDTA 及氧化铁前后有效磷质量浓度的变化如图 1 所示。随培养时间延长, 不同土壤 (CK) 释放的有效磷不同。其中吉林水稻土最多, 广东土壤最少。0~20 d 土壤有效磷含量增加较快, 30 d 以后趋于平缓。加入氧化铁后 (Fe-CK), 土壤中有效磷浓度均有所降低, 同样是吉林水稻土下降最为明显, 表明铁对土壤中磷的固定具有重要的作用。

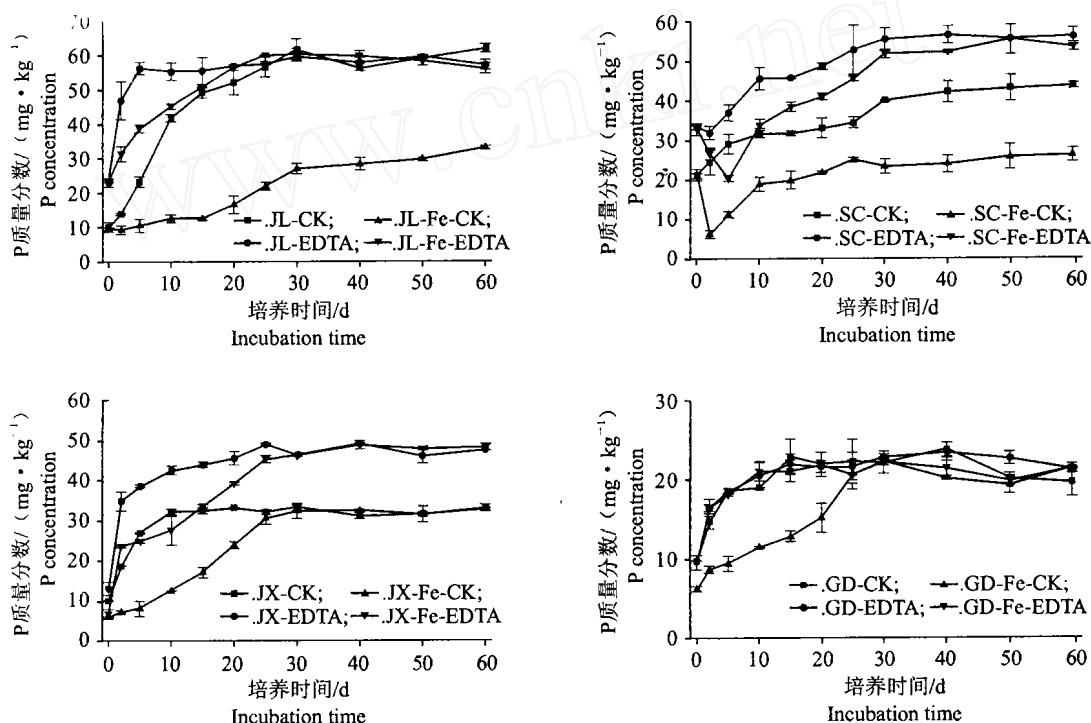


图 1 添加 EDTA 对不同水稻土中磷有效性的影响

Fig. 1 Effect of EDTA addition on available phosphate concentration in paddy slurries

加入 EDTA 后, 除广东土以外其他 3 种土壤中的有效磷质量浓度都有明显的升高。吉林土表现为添加 EDTA 后有效磷质量浓度迅速增大, 0 d 时由对照的 10 mg/kg 增大到 22 mg/kg, 培养 5 d 时即可达到最大值 (约 57 mg/kg), 25 d 后与对照的磷含量趋于一致; 在添加氧化铁处理中, 添加 EDTA 后的作用更为明显, 有效磷质量浓度不仅迅速增加, 而且保持高于对照 25~40 mg/kg 的含量水平, 培养 20 d 后可达到最大值, 并与其他不加铁处理一致。江西土添加 EDTA 后磷质量浓度在培养的 10 d 内

将达到最大值 (约 45 mg/kg), 而且其数值始终高于对照 10~15 mg/kg; 添加氧化铁可导致磷质量浓度减低, 但培养 25 d 后可恢复到对照的水平。对四川土来说, 添加 EDTA 对有效磷质量浓度的影响与前者有相似的规律, 但其随着培养时间增加不如吉林和江西土变化明显。由于四川土本身的有效磷含量较高, 添加氧化铁后土壤中磷质量浓度在 5 d 内表现出明显的化学固定过程。对于广东土来说, 厌氧培养及添加 EDTA 对有效磷质量浓度的影响均比较微弱, 产生这一结果的原因与土壤中氧化铁的还原

能力有关。关于不同土壤中铁还原的研究, 作者将另文报道。

2.2 添加黄腐酸对不同土壤中有效磷含量的影响

添加黄腐酸(FA)及氧化铁对厌氧培养过程中4种不同土壤中有效磷质量浓度的影响如图2所示。从图2可以看出, 加入黄腐酸后土壤中有效磷含量的变化与添加EDTA有相同趋势。添加黄腐酸后0 d的磷含量较对照明显增加(约增加20~30

mg/kg), 其原因与黄腐酸中的含磷量有关。由培养过程中磷的释放能力来看, 黄腐酸与EDTA具有相同的功效。然而, 单纯由黄腐酸与EDTA对铁的络合能力比较, EDTA的络合能力远远大于黄腐酸。因此, 黄腐酸对有效磷质量浓度的影响必定有其特殊的机制。黄腐酸的特殊机制表现在其对铁还原的促进作用^[6, 7]。

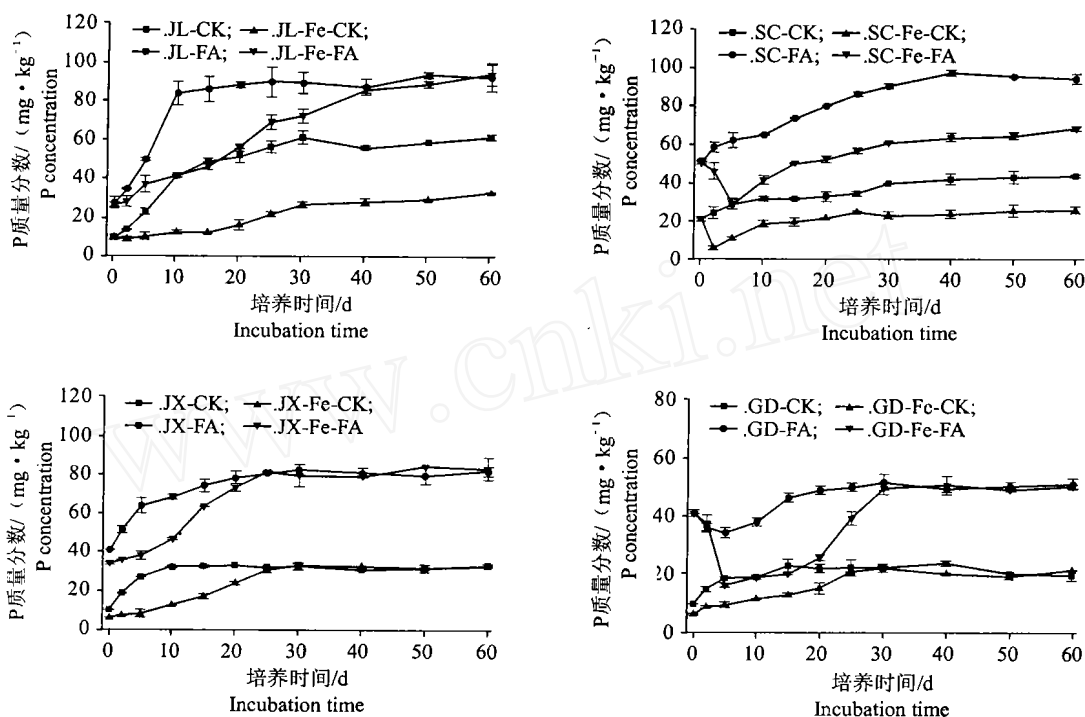


图2 添加黄腐酸对不同水稻土中磷有效性的影响

Fig. 2 Effect of fulvic acid addition on available phosphate concentration in paddy slurries

3 讨论

通过对4种土壤60 d厌氧培养过程中有效磷的测定, 发现添加EDTA及黄腐酸对土壤有效磷质量浓度的影响有相似的变化规律。EDTA通过对铁离子的强烈络合能力, 促进氧化铁的溶解和还原, 导致土壤有效磷质量浓度增加。黄腐酸尽管络合能力不如EDTA强, 但由于其可作为微生物利用的有效碳源及电子穿梭物质, 从而加剧了铁的还原过程, 也导致了土壤有效磷质量浓度的增加。对不同土壤而言, 吉林土有机质含量高, 有利于微生物生长, 厌氧培养条件下, 铁还原程度也高, 所以土壤中有效磷增加迅速; 四川土是石灰性土壤, 虽然有机质含量高, 有利于铁还原, 但土壤中大量的游离 Ca^{2+} 可将部分

由铁还原释放的有效磷再次固定, 所以表现为其磷释放速率较慢; 江西土中虽然有机质含量并不高, 但其土壤中的微生物活动强烈, 所以表现为对FA的利用而导致的磷释放量明显大于EDTA处理; 广东土是酸性高铁土壤, 外源磷易被土壤固定生成沉淀。一旦形成化学沉淀, 磷的有效性就会大大降低。加入EDTA及黄腐酸对广东土有效磷质量浓度影响微弱的原因可能有以下方面: (1) 由于广东土中具有还原能力的微生物数量及有机质含量较少, 对氧化铁的还原能力低, 导致有效磷释放量小及释放速率慢; (2) 土壤中游离铁含量很高, 释放出的有效磷又很快被固定起来, 因此有效磷浓度变化不明显; (3) 广东砖红壤中的氧化铁以赤铁矿形式存在, 而赤铁矿难以被微生物还原利用^[9]。

[参考文献]

- [1] 全国土壤普查办公室 中国土壤[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998 914- 918
- [2] 蒋柏藩 水稻土磷素的化学行为[A]. 李庆远 中国水稻土[C]. 北京: 北京科学出版社, 1992 351- 361
- [3] 蒋柏藩 磷肥在土壤中的形态转化及其有效性[J]. 土壤进展, 1981, 9(2): 1- 11
- [4] Gates W P, Wilkinson H T. Swelling properties of microbially reduced ferruginous smectite[J]. Clay Miner, 1993, 41: 360- 364
- [5] Stucki J W. Redox processes in smectites: soil environmental significance[J]. Advances in Geo-ecology, 1997, 30: 395- 406
- [6] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, et al Humic substances as electron acceptors of microbial respiration[J]. Nature, 1996, 382: 445- 448
- [7] Lovley D R. Microbial Fe(III) reduction in subsurface environments[J]. FEMS Microbial Reviews, 1997, 20: 305- 313
- [8] 南京农业大学主编 土壤农化分析[M]. 北京: 农业出版社, 1986 65- 82
- [9] 曲 东, Schnell S. 纯培养条件下不同氧化铁的微生物还原能力[J]. 微生物学报, 2001, 41(6): 745- 749

Effect of EDTA, fulvic acid and iron oxides on available phosphate concentration in paddy soils

QU Dong¹, CAO Ning¹, WANG Bao-Li²

(1 College of Resource and Environment, 2 College of Life Sciences, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Under the anaerobic condition, the changes of available phosphate in Jilin, Sichuan, Jiangxi and Guangdong paddies were determined, and the effect of EDTA, fulvic acid and iron oxides on available phosphate concentration in different paddies was also measured. The results showed that the release of available phosphate was different in different slurries. The amount of available phosphate, like Fe(II), increased with the increase of anaerobic incubation time. It showed that anaerobic incubation might increase the concentration of available phosphate. Available phosphate concentrations in these four paddy slurries were significantly lower than control when iron oxides were added to them. EDTA and fulvic acid may increase available phosphate concentration in Jilin, Sichuan, Jiangxi paddy slurries, but can affect slightly on Guangdong paddy slurries.

Key words: paddy soil; EDTA; fulvic acid; iron oxide; available phosphate concentration