

刘石磊, 王 祺, 樊秉乾, 等. 螯合剂对不同磷源的释磷效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(9): 1895–1902.

LIU Shi-lei, WANG Qi, FAN Bing-qian, et al. Effects of chelating agents on phosphorus release from different phosphorus sources[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(9): 1895–1902.

## 螯合剂对不同磷源的释磷效应研究

刘石磊<sup>1</sup>, 王 祺<sup>1</sup>, 樊秉乾<sup>1</sup>, 张 强<sup>2,3</sup>, 陈 清<sup>1,3\*</sup>

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193; 2. 金正大生态工程集团股份有限公司, 山东 临沂 276700; 3. 养分资源开发与综合利用国家重点实验室, 山东 临沂 276700)

**摘 要:** 了解螯合剂等肥料增效物质对不同磷源磷素释放效果的影响, 可为全面认识螯合剂对磷素释放后在液相中的赋存形态提供依据。选取两种不同类型的土壤(酸性红壤和石灰性土壤)和五种磷酸盐矿物[磷酸氢二钙(DCP)、磷酸八钙(OCP)、羟基磷灰石(FA)、铝磷(Al-P)、铁磷(Fe-P)]作为磷源, 通过实验室化学浸提试验, 研究了螯合剂(EDTA-2Na)对不同磷源的磷素释放率和释放形态的影响。结果表明: (1) 螯合剂对不同磷源磷素的释放均具有促进作用, 且不同磷源的磷素释放率均随螯合剂浓度的增加而显著增加; (2) 随着螯合剂浓度的增加, 酸性红壤和石灰性土壤浸提液中钼酸盐非反应磷占总磷的比值均显著下降, DCP、OCP、FA浸提液中钼酸盐非反应磷占总磷的比例则显著增加, 而 Al-P 和 Fe-P 浸提液中钼酸盐非反应磷占总磷的比例变化不大; (3) 浸提液中的磷只有极少量以游离态磷酸根的形态存在, 3.00 g·L<sup>-1</sup>的 EDTA-2Na 处理下, DCP、Al-P 和 Fe-P 浸提液中游离态的磷酸根占总磷含量的比例分别仅为 0.43%、1.12%、0.63%; (4) 螯合剂对不同磷源磷素释放后, 溶液中总磷与相应金属离子的摩尔比基本不变。

**关键词:** 螯合剂; 不同磷源; 钼酸盐非反应磷; 摩尔比

中图分类号: S153.6 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)09-1895-08 doi:10.11654/jaes.2017-1673

### Effects of chelating agents on phosphorus release from different phosphorus sources

LIU Shi-lei<sup>1</sup>, WANG Qi<sup>1</sup>, FAN Bing-qian<sup>1</sup>, ZHANG Qiang<sup>2,3</sup>, CHEN Qing<sup>1,3\*</sup>

(1. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. Kingenta Ecological Engineering Group Co., Ltd., Linyi 276700, China; 3. National Key Laboratory of Nutrient Integrated Management, Linyi 276700, China)

**Abstract:** To study the effects of fertilizer synergists, such as chelating agents, on the release effect of different phosphorus sources, can provide a comprehensive understanding of the form of the released phosphorus in liquid phase by the chelating agent. Two different types of soils (acid red soil and calcareous soil) and five kinds of mineral phosphate (calcium hydrogen phosphate (DCP), octacalcium phosphate (OCP), hydroxyapatite (FA), aluminum phosphate (Al-P), iron phosphate (Fe-P)) as phosphorus sources were selected. Then, the effect of the chelating agent (EDTA-2Na) on the phosphorus release rate and release form from different phosphorus sources were studied through a laboratory chemical extraction test. The results showed that: (1) Chelating agents could promote the release of phosphorus from different phosphorus sources, and the phosphorus release rate increased significantly with the increase of chelating agent concentration. (2) With the increase of chelating agent concentration, the ratio of molybdate unreactive phosphorus (MUP) to total phosphorus (TP) in the extracts decreased significantly in acid red soil and calcareous soil, whereas it significantly increased in three kinds of Ca-P compounds and did not change significantly in Al-P and Fe-P compound treatments. (3) Only a small amount of phosphorus in the extracts existed in the form of free phosphate.

收稿日期: 2017-12-05 录用日期: 2018-02-27

作者简介: 刘石磊(1993—), 男, 硕士研究生, 从事农业面源污染研究。E-mail: liushilei0610@foxmail.com

\*通信作者: 陈 清 E-mail: qchen@cau.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0801006)

Project supported: National Key R&D Program of China(2016YFD0801006)

Under the EDTA-2Na treatment of  $3.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , the ratio of free phosphate to total phosphorus in the extracts of DCP, Al-P, and Fe-P was only 0.43%, 1.12%, and 0.63%, respectively. (4) The molar ratio of TP to the corresponding metal ions in the solution was almost unchanged after the release of phosphorus from different phosphorus sources.

**Keywords:** chelating agents; different phosphorus sources; molybdate unreactive phosphorus; molar ratio

磷素是农业生产中的重要养分,农田土壤每年需要施用大量磷肥来保证作物的产量,但施入到土壤中的磷肥除了部分被当季作物吸收外,大部分均被土壤碳酸盐化合物和铁、铝氧化物等吸附固定,并在土壤溶液中进一步与金属离子发生化学反应固定<sup>[1]</sup>,导致当季作物对磷素的吸收量只占施用量的15%~20%<sup>[2]</sup>,而残留在土壤中逐年累积的磷素,通常以中稳态和稳态形式存在于土壤中<sup>[3]</sup>,虽然这期间通过生物作用发生土壤有机磷和无机磷的相互转化,但通常比例很低<sup>[4]</sup>。因此,随着当前我国高品位磷矿的逐渐耗竭,如何提升土壤残留磷的有效性已成为研究者非常关注的热点问题<sup>[5-6]</sup>。

目前在农业生产中,随着国家倡导的化肥减施行动的推进,一些可溶性的有机物质,如氨基酸、腐植酸和EDTA类螯合态的微量元素等肥料产品在市场上越来越普及。这些有机类材料作为水溶性肥料的载体或者增效物质除了可能存在的对于土壤物理化学生物性状产生影响外,对于土壤残留磷素的活性也可能产生很大的影响。研究表明,土壤中有机物质(有机酸、腐植酸等)的施入可以减少磷的固定,如腐植酸等有机物提升土壤磷素有效性的影响已多有报道<sup>[7-9]</sup>。有机物主要通过螯合作用与磷竞争吸附位点来降低土壤对磷的吸附<sup>[10]</sup>,但事实上,有机物通过金属离子的架桥作用还能为磷提供吸附位点<sup>[11-12]</sup>,并与磷作用形成胶体态磷等复合形态的磷<sup>[13-14]</sup>。虽然有研究通过间接方式支持了有机物-金属离子-磷三元化合物假说的成立<sup>[15-17]</sup>,但目前有关有机物对不同磷源磷素的释放研究,通常是将离心平衡后的溶液直接进行钼蓝比色测定其磷素释放量,并将测定结果认为是游离态磷酸根的释放量<sup>[18-19]</sup>,但溶液中产生的胶体态磷一般无法通过钼蓝比色法测定,从而造成溶液中磷素形态变化的低估<sup>[20]</sup>。因此,有机物与金属离子发生螯合作用将土壤或磷酸盐矿物中的磷素释放出来后,平衡液中磷的形态是否会发生变化还没有明确的结论。

本研究以EDTA-2Na为螯合剂,选取我国两种典型的土壤以及土壤中五种主要的磷酸盐化合物作为供

试磷源,采用化学浸提方法,研究螯合剂对不同磷源磷素释放后,平衡液中磷素形态的变化,为深入认识螯合剂对土壤固定态磷的活化机理提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试螯合剂为EDTA-2Na(乙二胺四乙酸二钠,分析纯)。供试土壤为北方石灰性土壤和南方酸性红壤,石灰性土壤取自北京市大兴区农业技术示范站,采集越冬日光温室0~20 cm的表层土壤进行试验;酸性红壤取自江西省抚州市南丰县桔园试验基地,采集露天基地0~20 cm的表层土壤进行试验。采集后的土壤经自然风干后挑去植物残根和碎石,研磨后过2 mm筛备用。风干土样的具体理化性状如表1所示。供试的五种磷酸盐化合物分别为:磷酸氢二钙(DCP)、磷酸八钙(OCP)、羟基磷灰石(FA)、磷酸铝(Al-P)和磷酸铁(Fe-P),均为分析纯,购自Sigma公司,供试磷酸盐化合物性质如表2所示。试验用水为超纯水。

### 1.2 试验方案与样品分析

#### 1.2.1 螯合剂对磷酸盐化合物磷素的释放试验

称取不同的工业合成磷酸盐化合物各0.250 0 g,置于一系列具塞50 mL离心管中,分别加入25 mL不

表1 供试土壤基本理化性状

Table 1 Properties of the tested soils

供试土壤	pH值 Soil pH 水:土=5:1	速效磷/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Olsen P	全磷/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ Total P	有机质/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ Organic matter
酸性红壤	6.06	181	1.72	29.0
石灰性土壤	7.67	112	1.23	28.5

表2 供试磷酸盐性质

Table 2 Properties of phosphates tested

磷酸盐 Phosphate	分子式 Molecular formula	代号 Symbol	P/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
磷酸氢二钙	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCP	180
磷酸八钙	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCP	177
羟基磷灰石	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	FA	185
磷酸铝	$\text{AlPO}_4$	Al-P	254
磷酸铁	$\text{FePO}_4$	Fe-P	166

同浓度的EDTA-2Na溶液(0.50、1.50、3.00 g·L<sup>-1</sup>),3次重复,以等体积超纯水为对照,加入3滴氯仿以抑制微生物活性。离心管扣盖后在25℃、160 r·min<sup>-1</sup>的条件下恒温振荡24 h,之后4000 r·min<sup>-1</sup>离心10 min,取离心后上清液过0.45 μm滤膜。过滤液分为两份,一份直接采用钼蓝比色法测定钼酸盐直接反应磷(MRP)<sup>[21]</sup>,另一份加过硫酸钾消煮(121℃下消煮30 min)后采用钼蓝比色法测定总磷(TP<sub>L</sub>)<sup>[22]</sup>。过滤液中钙(Ca)、镁(Mg)、铁(Fe)、铝(Al)含量采用ICP-MS(Agilent 7500CX)测定。

### 1.2.2 整合剂对土壤磷素的释放试验

准确称取酸性红壤和石灰性土壤各5.00 g,置于一系列100 mL塑料瓶中,分别加入40 mL不同浓度的EDTA-2Na溶液(1.50、3.00、6.00 g·L<sup>-1</sup>),3次重复,以等体积超纯水为对照,加入3滴氯仿以抑制微生物活性。将上述溶液于25℃、160 r·min<sup>-1</sup>的条件下恒温振荡24 h,之后4000 r·min<sup>-1</sup>离心10 min以去除上清液中的粗颗粒,取离心后上清液过0.45 μm滤膜。各处理滤液中的TP、MRP以及金属离子含量的测定方法同1.2.1所述。另取3.00 g·L<sup>-1</sup> EDTA-2Na溶液处理下的磷酸氢二钙、磷酸铝和磷酸铁过滤液,通过离子色谱(ICS-900)分别测定消煮(消煮方法与滤液TP测定方法的处理相同)和未消煮处理下滤液中的游离态磷酸根离子含量,离子色谱淋洗液为3.2 mmol碳酸钠+1 mmol碳酸氢钠,再生液为0.5%的硫酸溶液。试验钼酸盐非反应磷(MUP)和磷素释放率的计算分别为公式(1)和公式(2)<sup>[23]</sup>。

钼酸盐非反应磷(MUP)=总磷(TP<sub>L</sub>)-钼酸盐直接反应磷(MRP) (1)

磷素释放率(%)=上清液中总磷(TP<sub>L</sub>)/土壤或磷酸盐矿物中总磷(TP<sub>S</sub>) (2)

### 1.3 数据处理与统计

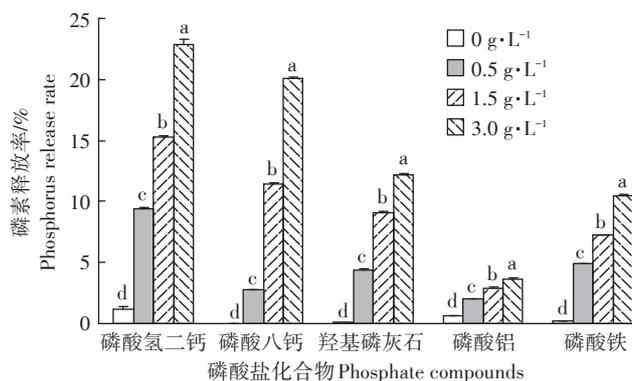
采用Microsoft Excel 2010软件和IBM SPSS Statistics 20对数据进行统计分析和计算,所有数据结果均以3次重复的平均值表示,显著性差异分析采用LSD法,显著性水平设定为α=0.05。

## 2 结果与分析

### 2.1 整合剂对不同磷源磷素释放效果的影响

#### 2.1.1 对合成磷源中磷素释放效果的影响

图1为不同EDTA-2Na浓度溶液处理下,各磷酸盐化合物中磷素的释放效果。由图1可知,同一磷酸盐化合物中磷素的释放率均随着EDTA-2Na溶液浓



不同小写字母代表不同处理间差异显著( $P<0.05$ )。下同  
Different letters mean significant differences for different treatments ( $P<0.05$ ). The same below

图1 梯度EDTA-2Na溶液对不同磷酸盐化合物中磷素的释放效果

Figure 1 Effects of gradient EDTA-2Na solution on phosphorus release from different phosphate compounds

度的增加相应增大,并达到显著性差异水平,且相同的EDTA-2Na浓度溶液处理下,钙磷酸盐化合物中磷素的释放率大于铁、铝磷酸盐化合物中磷素的释放率。同时,在对照处理中(未加EDTA-2Na),除磷酸氢二钙外(释放率为1.20%),各种磷酸盐化合物中磷素的释放率均小于1%;而3.00 g·L<sup>-1</sup>的EDTA-2Na溶液试验处理中,EDTA-2Na对磷酸氢二钙(DCP)、磷酸八钙(OCP)、羟基磷灰石(FA)、磷酸铝(Al-P)和磷酸铁(Fe-P)中磷素的释放率分别可达到22.86%、20.10%、12.19%、3.63%、10.49%。因此,由试验结果可知,EDTA-2Na对磷酸盐化合物中的磷素均有一定的活化效果。在试验选择的五种磷酸盐化合物中,EDTA-2Na的释磷效果为:磷酸氢二钙(DCP)>磷酸八钙(OCP)>羟基磷灰石(FA)>磷酸铁(Fe-P)>磷酸铝(Al-P)。EDTA-2Na对不同磷酸盐化合物中磷素释放率的差异可能和不同磷酸盐化合物中磷酸根与金属离子的结合能大小有关。

#### 2.1.2 对土壤中磷素释放效果的影响

由图2可知,EDTA-2Na溶液浓度的增加对两种土壤中磷素的释放均有显著促进效果。对于酸性红壤,EDTA-2Na整合剂的添加对土壤磷素的释放效果异常显著,相比于CK(未添加整合剂)处理的磷素释放量,EDTA-2Na浓度为1.50、3.00、6.00 g·L<sup>-1</sup>处理对应磷素的释放量分别增加了11.2、14.4、20.8倍;而在石灰性土壤的浸提液中,EDTA-2Na浓度为1.50、3.00、6.00 g·L<sup>-1</sup>处理对应磷素的释放量,相比于CK处理分别增加了68.5%、82.8%、181.0%。这表明EDTA-

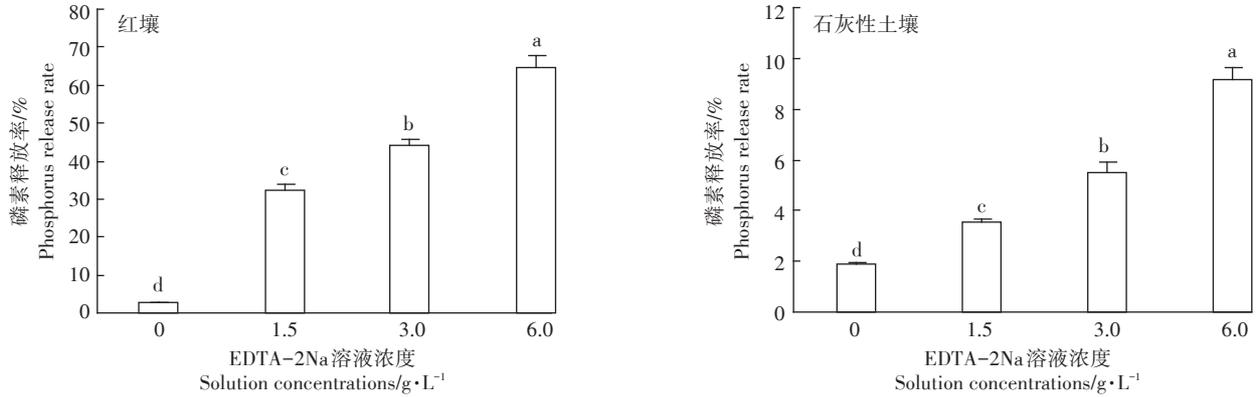


图2 梯度EDTA-2Na溶液对不同类型土壤中磷素的释放效果  
Figure 2 Effects of gradient EDTA-2Na solution on phosphorus release from different soils

2Na在土壤中同样可以起到活化磷素的作用,且在酸性红壤中效果较明显。

### 2.2 螯合剂对磷素释放后上清液磷形态的影响

#### 2.2.1 磷酸盐化合物磷素释放后上清液磷形态

各磷酸盐化合物在对照(未加EDTA-2Na)处理下,对消煮和未消煮处理的滤液进行钼蓝比色测得的磷含量并未出现显著性差异(未列入图中)。由图3可知,经过EDTA-2Na处理,各磷酸盐矿物上清液中均产生一定的钼酸盐非反应磷(MUP),且占上清液中TP比例除磷酸铝外均随EDTA-2Na浓度的上升而增大。同时,3种钙磷处理中的钼酸盐非反应磷(MUP)占比普遍低于同浓度下铝磷和铁磷处理中钼酸盐非反应磷(MUP)占比。

螯合剂对磷酸盐化合物中磷素的释放主要是通过络合磷酸盐中的金属离子,进而将磷酸根从磷酸盐化合物中释放出来。磷酸盐化合物磷素释放后上

清液中MUP的存在,说明释放出的游离态磷酸根在溶液中能与其他物质作用转化成非游离态的磷酸根。3.00 g·L<sup>-1</sup> EDTA-2Na浓度溶液处理下的磷酸氢二钙、磷酸铝和磷酸铁上清液中游离态磷酸根的离子色谱检测结果显示(图4),游离态的磷酸根含量占总磷含量的比例分别为0.43%、1.12%、0.63%。因此,对比溶液中游离态磷酸根占总磷的比值和钼酸盐非反应磷(MUP)与总磷(TP<sub>L</sub>)的比值差异可以发现,溶液中有相当一部分非游离态的磷酸根可以通过钼蓝比色进行测定。这不仅说明钼蓝比色的酸性条件下,大部分的“有机物-金属-P”都发生了水解,也说明螯合剂对磷酸盐矿物中的磷素释放后,通过钼蓝比色法直接测得的磷中仅有少量以游离态磷酸根形态存在。

#### 2.2.2 土壤磷素释放后上清液磷形态

由图5可知,随着EDTA-2Na溶液浓度的增加,

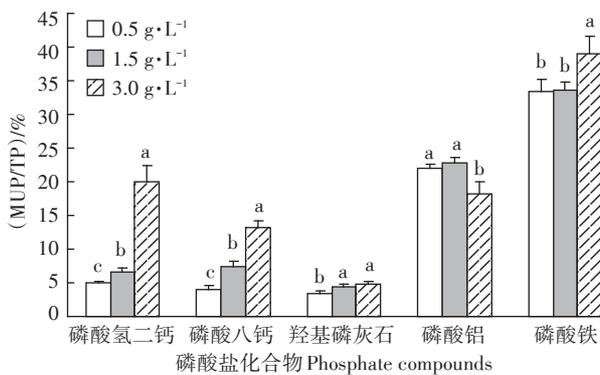


图3 梯度EDTA-2Na溶液对上清液中钼酸盐非反应磷组分的影响

Figure 3 Effects of gradient EDTA-2Na solution on the composition of molybdate unreactive phosphorus in supernatant

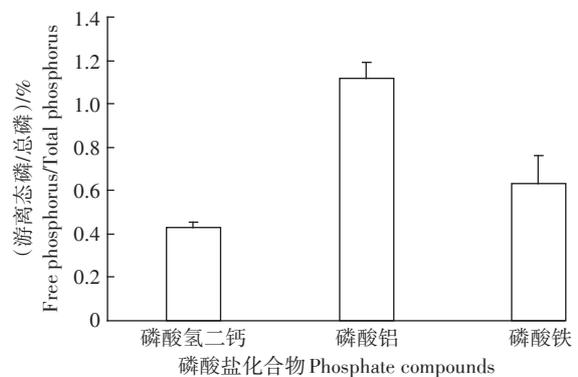


图4 3.00 g·L<sup>-1</sup>的EDTA-2Na溶液对磷酸盐解吸液中磷素组分的影响

Figure 4 Effects of 3.00 g·L<sup>-1</sup> EDTA-2Na solution on phosphorus fractions in phosphate resolution

两种土壤上清液中钼酸盐非反应磷(MUP)占比均表现为显著性下降,说明随着整合剂浓度的增加,上清液中钼酸盐直接反应磷(MRP)的增加速率大于钼酸盐非反应磷(MUP)的增加速率。在酸性红壤中,添加了EDTA-2Na的处理上清液中MUP的浓度显著高于对照处理上清液中MUP的浓度,而在石灰性土壤中,当EDTA-2Na溶液浓度为 $1.50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,上清液中MUP的浓度显著高于对照处理中MUP的浓度,但当EDTA-2Na溶液浓度上升至 $6.00\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,上清液中MUP的浓度则显著低于对照处理中的MUP浓度。同时,虽然在酸性红壤上清液中MUP浓度高于石灰性土壤中MUP浓度,但是从其占全磷比例来看,石灰性土壤上清液中钼酸盐非反应磷占比更高。

### 2.3 整合剂对不同磷源磷素释放后上清液中总磷与金属离子摩尔比的影响

两种不同类型土壤和磷酸盐化合物中磷素的释放均会伴随着相应的金属离子的释放。表3为不同浓度的EDTA-2Na溶液处理下,不同磷源磷素释放后上清液中总磷与金属离子释放量的摩尔比。虽然不同磷源中磷素的释放量均随着EDTA-2Na溶液浓度的增加而显著增大,但是溶液中总磷释放量与金属离子释放量的摩尔比随EDTA-2Na溶液浓度的变化并未出现一定的规律性。总体来看,EDTA-2Na对酸性红壤和磷酸铁、磷酸铝化合物中的磷素释放后,随着EDTA-2Na溶液浓度的增加,上清液中总磷与铁、铝的摩尔比变化不大;同样,EDTA-2Na对石灰性土壤和三种钙磷化合物中的磷素释放后,随着EDTA-2Na溶液浓度的增加,上清液中总磷与钙离子的摩尔比基本不变,且其摩尔比均小于1。

## 3 讨论

### 3.1 整合剂对不同磷源和土壤中磷素释放的影响

有研究表明,整合剂EDTA对不同土壤速效磷的提升作用不同,且EDTA对添加氧化铁处理土壤的速效磷提升作用更为明显<sup>[24]</sup>。整合剂主要通过螯合作用与磷酸根竞争吸附位点来促进土壤磷素的释放,该竞争吸附作用的强弱与土壤中磷酸根和黏土矿物或磷酸盐矿物本身的结合能大小有关。土壤中磷酸根若以较强的结合能存在,则整合剂对磷酸根的竞争吸附作用越弱,反之,则磷酸根越易被解吸。由图1和图2可知,在酸性红壤中,EDTA-2Na对磷素的释放率均高于EDTA-2Na对5种金属磷酸盐的释放率,说明在酸性红壤中,相较于金属磷酸盐,其他介质中含磷较高,且对磷素固持能力较弱,即磷素在酸性红壤中多以吸附态存在,外源添加整合剂的情况下易于被解吸且不易被二次吸附。但是在石灰性土壤中,EDTA-2Na对磷素的释放率普遍低于EDTA-2Na对3种磷酸钙类化合物中磷素的释放率,说明磷素在石灰性土壤中多以结合态形式存在,且其他介质对磷素的吸附能力较强,被活化的磷素易被二次吸附和结合。因此,磷素在介质中解吸释放的能力取决于其在介质中与其他物质的结合形态,吸附占主导的介质中磷素更易被活化释放,但是结合占主导的介质中磷素不易被活化释放。

### 3.2 整合剂对上清液中磷素形态的影响

由图3、图4和图5可知,EDTA-2Na对合成磷源和土壤中的磷素释放后,上清液中MUP/TP的比值表现出截然相反的趋势。整合剂对两种不同类型土壤中的磷素释放后,添加了EDTA-2Na的处理中,虽然

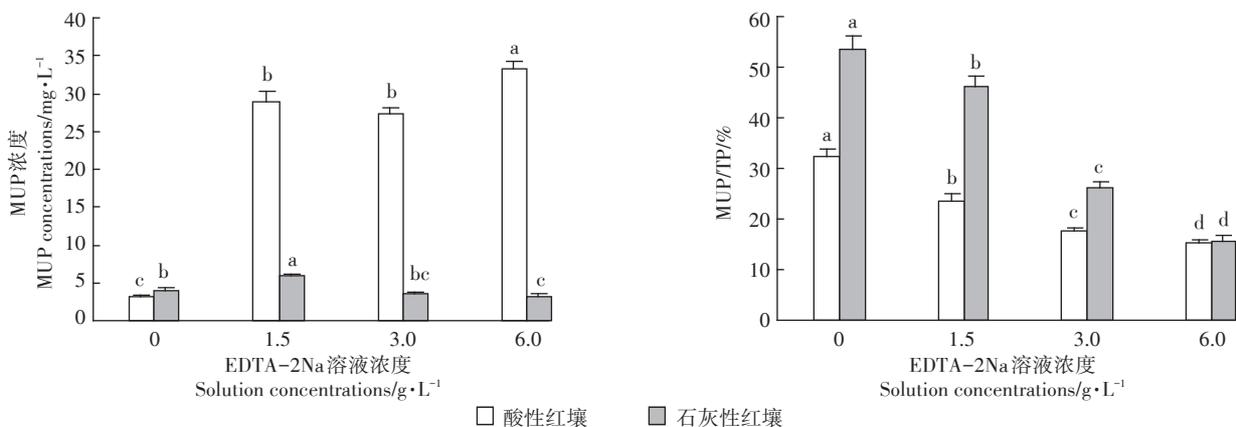


图5 梯度EDTA-2Na溶液对上清液中钼酸盐非反应磷组分的影响

Figure 5 Effects of gradient EDTA-2Na solution on the composition of molybdate unreactive phosphorus in supernatant

表3 不同类型磷源磷素释放后上清液中总磷与金属离子的摩尔比

Table 3 The molar ratio of total phosphorus to metal ions in the supernatant after phosphorus release from different phosphorus sources

磷源类型	螯合剂浓度/g·L <sup>-1</sup>	P/mg·L <sup>-1</sup>	P/Ca	P/Mg	P/Al	P/Fe
			mol/mol			
酸性红壤	0.00	6.17d	0.65b	2.27c	8.45a	12.81a
	1.50	69.56c	0.95a	11.67a	0.92b	4.50c
	3.00	95.28b	0.91a	11.37ab	0.93b	4.74b
	6.00	139.23a	0.85a	10.70b	1.00b	4.96b
石灰性土壤	0.00	2.95d	0.07a	0.06d	389.57a	621.21a
	1.50	5.54c	0.02b	0.08c	354.01a	11.87b
	3.00	8.59b	0.02b	0.10b	157.30b	6.44c
	6.00	13.86a	0.02b	0.12a	65.49c	4.08d
磷酸氢二钙(DCP)	0.50	170.17c	0.72a			
	1.50	275.28b	0.72a			
	3.00	411.66a	0.68b			
磷酸八钙(OCP)	0.50	54.67c	0.36b			
	1.50	229.09b	0.45a			
	3.00	401.42a	0.35b			
羟基磷灰石(FA)	0.50	81.37c	0.46a			
	1.50	167.81b	0.44a			
	3.00	225.77a	0.45a			
磷酸铝(Al-P)	0.50	51.91c			1.43a	
	1.50	73.49b			1.26a	
	3.00	92.16a			1.00b	
磷酸铁(Fe-P)	0.50	80.95c				0.69a
	1.50	120.10b				0.66ab
	3.00	174.18a				0.63b

注:同一列不同字母表示不同处理间差异达5%显著水平。

Note: Different letters in the same column mean significant differences for different treatments ( $P < 0.05$ ).

酸性红壤上清液中钼酸盐非反应磷的浓度远大于石灰性土壤上清液中钼酸盐非反应磷浓度,但酸性红壤上清液中钼酸盐非反应磷(MUP)占比却低于石灰性土壤上清液中钼酸盐非反应磷(MUP)的占比。“有机物-金属-P”这种物质是一种三联结构,它更多地属于胶体磷的范畴,一般不易被钼蓝显色法检出。有研究表明,在钼蓝比色的酸性条件下,50%甚至高达80%的腐植酸-金属-P复合物都会发生水解生成游离态磷,从而造成钼酸盐非反应磷(MUP)的低估<sup>[25]</sup>。因此,随着螯合剂浓度的增加,石灰性土壤中出现钼酸盐非反应磷(MUP)浓度的下降可能与P-Ca-有机物这种复合物在低pH测定条件下和高离子强度下的稳定性较低有关。螯合剂对合成磷源中的磷素释放后,上清液中游离态磷与总磷的比值远低于钼酸盐直接反应磷(MRP)与总磷(TP<sub>L</sub>)的比值。有研究表明,腐植酸等有机物对金属离子的螯合能力受溶液pH的影响较大,随着溶液pH的增大,螯合物的水溶性增

加<sup>[26]</sup>,进一步说明溶液中有相当一部分非游离态磷在钼蓝比色的酸性条件下发生了水解,同样造成对钼酸盐非反应磷的严重低估。因此,EDTA-金属-P复合物本身的稳定性及检测环境均有可能是造成梯度螯合剂溶液对土壤和磷酸盐化合物中的磷素释放后上清液中MUP/TP<sub>L</sub>值所表现出来的相反趋势的原因。

### 3.3 螯合剂对上清液中磷与金属离子摩尔比的影响

EDTA-2Na对3种钙磷化合物中的磷素释放后,虽然上清液中磷与钙离子含量的摩尔比无显著变化,但上清液中钼酸盐非反应磷(MUP)占总磷(TP<sub>L</sub>)的比值却随EDTA-2Na溶液浓度的增加而显著增大,说明上清液中螯合剂浓度对钼酸盐非反应磷的形成也起着重要作用。在相同浓度螯合剂溶液的处理下,虽然磷酸铝和磷酸铁释放出的铝离子和铁离子含量低于钙磷化合物中钙离子的释放量,但磷酸铝和磷酸铁上清液中钼酸盐非反应磷(MUP)占总磷的比值却大于钙磷化合物上清液中钼酸盐非反应磷占总磷的比值,

说明相同浓度的螯合剂处理下,相比于钙离子,铝离子和铁离子等高价金属离子更易于和磷酸根离子以及螯合剂作用,转化为螯合剂-金属-P复合物形态的磷。

#### 4 结论

(1)不同磷源的磷素释放率均随螯合剂浓度的增加而显著增加。同浓度螯合剂对不同磷源磷素释放率的差异与磷酸根和矿物本身的结合形态有关,吸附占主导的磷素形态更易被活化释放,而结合占主导的磷素形态则不易被活化释放。

(2) 3.00 g·L<sup>-1</sup> EDTA-2Na溶液处理下,钼蓝比色法测得磷酸氢二钙、磷酸铝和磷酸铁浸提液中钼酸盐非反应磷含量占总磷含量的比值均在18%以上,而离子色谱法实际测得其浸提液中游离态磷酸根的含量占总磷含量的比值分别仅为0.43%、1.12%、0.63%,说明钼蓝比色的酸性环境对络合态磷具有极大的水解作用,进而造成对浸提液中游离态磷酸根含量的高估。

(3)不同浓度螯合剂对不同磷酸盐化合物中的磷素释放后,浸提液中总磷与金属离子的摩尔比并未随着MUP/TP<sub>L</sub>的变化而变化,表明螯合剂浓度也是影响浸提液中磷素形态变化的重要因素。

#### 参考文献:

- [1] 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(8): 1967-1973.  
AN Di, YANG Ling, WANG Guan-da, et al. Mechanisms of phosphorus fixation in soils and efficient utilization of phosphate fertilizer[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013(8): 1967-1973.
- [2] Zhang W, Ma W, Ji Y, et al. Efficiency, economics, and environmental implications of phosphorus resource use and the fertilizer industry in China[J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2008, 80(2): 131-144.
- [3] Zhang T Q, Mackenzie A F, Liang B C, et al. Soil test phosphorus and phosphorus fractions with long-term phosphorus addition and depletion[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, 68(2): 519-528.
- [4] 路超. 设施土壤磷素形态、转化及其生物有效性的研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2006.  
LU Chao. The forms, transformation and availability of phosphorus in sheltered cultivation soil[D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2006.
- [5] Fink J R, Inda A V, Tiecher T, et al. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability[J]. *Cienc Agrotec*, 2016, 40(4): 369-379.
- [6] 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*, 2016, 104(3): 393-412.
- [7] 李春越, 党廷辉, 王万忠, 等. 腐植酸对农田土壤磷素吸附行为的影响研究[J]. 水土保持学报, 2011, 25(3): 77-82.  
LI Chun-yue, DANG Yan-hui, WANG Wan-zhong, et al. Influence of humic acid on the adsorption behavior of phosphorus in agricultural soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(3): 77-82.
- [8] 孙桂芳, 金继运, 石元亮. 腐植酸和改性木质素对土壤磷有效性影响的研究进展[J]. 土壤通报, 2011, 42(4): 1003-1009.  
SUN Gui-fang, JIN Ji-yun, SHI Yuan-liang. Humic acid and modified lignin research progress on effects of soil phosphorus availability[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42(4): 1003-1009.
- [9] Yan X, Wang D, Zhang H, et al. Organic amendments affect phosphorus sorption characteristics in a paddy soil[J]. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 2013, 175(175): 47-53.
- [10] Antelo J, Arce F, Avena M, et al. Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate[J]. *Geoderma*, 2007, 138(1-2): 12-19.
- [11] Borie F, Zunino H. Organic matter-phosphorus associations as a sink in P-fixation processes in allophanic soils in Chile[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1983, 15(5): 599-603.
- [12] Debicka M, Kocowicz A, Weber J, et al. Organic matter effects on phosphorus sorption in sandy soils[J]. *Archives of Agronomy & Soil Science*, 2016, 62(6): 840-855.
- [13] Turner B L, Kay M A, Westermann D T. Colloidal phosphorus in surface runoff and water extracts from semiarid soils of the western United States[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(4): 1464.
- [14] Liang X, Jin Y, Zhao Y, et al. Release and migration of colloidal phosphorus from a typical agricultural field under long-term phosphorus fertilization in southeastern China[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2016, 16(3): 842-853.
- [15] Gerke J. Orthophosphate and organic phosphate in the soil solution of four sandy soils in relation to pH-evidence for humic-Fe-(AL-) phosphate complexes[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1992, 23(5-6): 601-612.
- [16] Dolfing, Chardon W J, et al. Association between colloidal iron, aluminum, phosphorus, and humic acids[J]. *Soil Science*, 1999, 164(3): 171-179.
- [17] Kreller D I, Gibson G, Novak W, et al. Competitive adsorption of phosphate and carboxylate with natural organic matter on hydrous iron oxides as investigated by chemical force microscopy[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2003, 212(2/3): 249-264.
- [18] 庞荣丽, 介晓磊, 谭金芳. 低分子量有机酸对不同合成磷源的释磷效应[J]. 河南农业科学, 2006, 37(5): 64-67.  
PANG Rong-li, JIE Xiao-lei, TAN Jin-fang. The influence of low-molecular-weight organic acids on phosphorus P release from synthesized phosphates[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2006, 37(5): 64-67.
- [19] 冯晨, 颜丽, 宋丹, 等. 腐植酸和柠檬酸对人工合成磷源释磷效应的比较[J]. 中国土壤与肥料, 2009(3): 44-47.

- FENG Chen, YAN Li, SONG Dan, et al. Comparison of the effects of humic acid and citric acid on phosphorus release from synthetic phosphorus source[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2009(3): 44-47.
- [20] Yan J, Jiang T, Yao Y, et al. Underestimation of phosphorus fraction change in the supernatant after phosphorus adsorption onto iron oxides and iron oxide-natural organic matter complexes[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 55(5): 197-205.
- [21] Murphy J, Riley J P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1962, 27: 31-36.
- [22] Tiessen H, Moir J D. Characterization of available P by sequential extraction[M]//Carter M R. Soil sampling and methods of analysis, Boca Raton, FL: Lewis, 1993: 293-306.
- [23] Hens M, Merckx R. The role of colloidal particles in the speciation and analysis of "dissolved" phosphorus[J]. *Water Research*, 2002, 36(6): 1483-1492.
- [24] 曲东, 曹宁, 王保莉. 添加EDTA及黄腐酸对水稻土中有效磷浓度的影响[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2003, 31(3): 127-130.
- QU Dong, CAO Ning, WANG Bao-li. Effect of adding EDTA and fulvic acid on the concentration of available phosphorus in paddy soil[J]. *Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition*, 2003, 31(3): 127-130.
- [25] Gerke J. Humic(organic matter)-Al(Fe)-phosphate complexes: An underestimated phosphate form in soils and source of plant-available phosphate[J]. *Soil Science*, 2010, 175(9): 417-425.
- [26] Garcia M, Jose M. Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal-humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost[J]. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(12): 1960-1972.