施用氰氨化钙和秸秆对淹水设施土壤磷释放动态特征的影响

周岩, 靳嘉雯, 邬刚, 陈硕, 丁帅, 陈清, 崔建宇, 张帅

引用本文:

周岩, 靳嘉雯, 邬刚, 陈硕, 丁帅, 陈清, 崔建宇, 张帅. 施用氰氨化钙和秸秆对淹水设施土壤磷释放动态特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(5): 1100–1108.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0877>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

施用玉米秸秆生物炭对镉生物有效性及其胁迫下生菜生长的影响

李明, 王磊, 范婷婷, 石佳奇, 高尚, 季韬, 万金忠, 龙涛, 袁旭音

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1236–1243 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1285>

沼液施用条件下水稻秧苗生长限制因子分析

张丽萍, 孙国峰, 王子臣, 宗焦, 周炜, 盛婧

农业环境科学学报. 2021, 40(11): 2537–2543 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1025>

P、Fe及水分对土壤砷有效性和小麦砷吸收的影响

李思妍, 史高玲, 娄来清, 蔡庆生

农业环境科学学报. 2018, 37(3): 415–422 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1251>

玉米秸秆添加量对温室土壤氨挥发及辣椒氮素吸收的影响

吴红艳, 于淼, 高晓梅

农业环境科学学报. 2022, 41(10): 2307–2314 <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-0326>

玉米秸秆生物炭对稻油轮作农田磷流失风险的影响

华玲玲, 王洪媛, 翟丽梅, 付斌, 盖霞普, 胡万里

农业环境科学学报. 2016, 35(7): 1376–1383 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.07.021>

关注微信公众号, 获得更多资讯信息

周岩, 靳嘉雯, 鄢刚, 等. 施用氰氨化钙和秸秆对淹水设施土壤磷释放动态特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(5): 1100-1108.

ZHOU Y, JIN J W, WU G, et al. Analytical method and speciation characteristics of 9-fluorenone and 9, 10-anthraquinone in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(5): 1100-1108.

施用氰氨化钙和秸秆对淹水设施土壤磷释放动态特征的影响

周岩¹, 靳嘉雯^{1,2}, 鄢刚², 陈硕¹, 丁帅¹, 陈清¹, 崔建宇¹, 张帅^{1*}

(1. 农田土壤污染防治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; 2. 安徽省农业科学院土壤与肥料研究所, 合肥 230031)

摘要:设施土壤在夏季进行淹水时施用氰氨化钙和秸秆可以增强灭杀病害并改良土壤的效果,为研究该措施对淹水土壤磷素赋存形态和流失风险的影响,本研究通过对模拟淹水试验动态取样5次(第3、7、15、31、63天),探究了施用氰氨化钙(0.5 g·kg⁻¹)或秸秆(10 g·kg⁻¹)以及两者同时施用下淹水设施土壤的磷素释放量及其动态特征。结果表明:对照处理(不添加外源物质)与氰氨化钙处理的土壤溶液磷浓度均随培养时间的延长先升高后降低,在第15天达到峰值。在第3、7、15天,与对照处理相比,氰氨化钙处理的土壤溶液磷浓度分别显著降低了38.7%、33.4%和19.0%。与对照和氰氨化钙处理不同,在第3、7、15天,氰氨化钙+秸秆处理的土壤溶液磷浓度相比于对照分别显著降低了16.6%、91.5%和99.1%。培养期间,氰氨化钙处理土壤溶液的Ca²⁺浓度显著增加,有助于促进磷酸钙沉淀的生成,进而降低了土壤活性磷的浓度。氰氨化钙+秸秆处理尽管增加了土壤溶液的Fe²⁺浓度,但并未提升土壤溶液磷浓度,反而提高了土壤NaOH-P比例和土壤溶液Ca²⁺、Mg²⁺浓度,支持秸秆厌氧分解产生了酸化作用,促进了土壤游离磷酸盐与铁铝氧化物的结合。综上所述,施用氰氨化钙和秸秆在改良土壤和灭杀病害的同时,可以有助于降低淹水土壤的磷素流失风险。

关键词: 氰氨化钙; 秸秆; 淹水土壤; 磷释放; 设施菜田

中图分类号: X71; X52 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2023)05-1100-09 doi:10.11654/jaes.2022-0877

收稿日期: 2022-09-02 录用日期: 2023-01-13

作者简介: 周岩(1997—),女,河北石家庄人,硕士研究生,从事农业面源污染研究。E-mail: s20213030336@cau.edu.cn

*通信作者: 张帅 E-mail: shuai.zhang@cau.edu.cn

基金项目: 财政部和农业农村部-国家现代农业产业技术体系(CARS-23-B15); 安徽省重点研发计划项目(202104a06020031)

Project supported: China Agriculture Research System of MOF and MARA (CARS-23-B15); The Key Research and Development Program of Anhui Province (202104a06020031)

Dynamic characteristics of soil phosphorus release in a flooded greenhouse soil after calcium cyanamide and or straw addition

ZHOU Yan¹, JIN Jiawen^{1,2}, WU Gang², CHEN Shuo¹, DING Shuai¹, CHEN Qing¹, CUI Jianyu¹, ZHANG Shuai^{1*}

(1. Beijing Key Laboratory of Agricultural Soil Pollution Prevention, Control and Remediation, School of Resources and Environment, China Agricultural University, Beijing 100193, China; 2. Institute of Soil and Fertilizer, Anhui Academy of Agricultural Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Applying calcium cyanamide and straw to flooded greenhouse soils during the summer can effectively inhibit soil diseases and amend the soil. However, the impact of calcium cyanamide and straw additions on phosphorus (P) mobilization and the associated risk of P loss in flooded greenhouse soil is still unclear. Therefore, we collected soil and soil solution samples five times (days 3, 7, 15, 31, and 63) to determine the impact of calcium cyanamide ($0.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) or straw ($10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) additions on P release and its dynamic features in flooded greenhouse soil. Results showed that the concentration of P in the soil solution of the control and calcium cyanamide addition treatments increased from day 3 to day 15 and then decreased from day 15 to day 63. Unlike with the calcium cyanamide treatment, the concentration of P in the soil solution of the calcium cyanamide+straw treatment group decreased from day 3 to day 15 and remained stable over time. Compared with the control, the calcium cyanamide addition significantly decreased the concentration of P in the soil solution by 38.7%, 33.4%, and 19.0% on days 3, 7, and 15, while the calcium cyanamide+straw additions decreased the concentration of P in soil solution by 16.6%, 91.5%, and 99.1% on days 3, 7, and 15, respectively. During the incubation period, the concentration of Ca^{2+} in soil solution after calcium cyanamide addition increased noticeably, helping the precipitation of calcium and phosphate, and thereby lowering the concentration of P. The increased Fe^{2+} concentration did not increase the P concentration in the soil solution after the calcium cyanamide+straw additions. Instead, the increase of NaOH-P proportion in soil and the increase of Ca^{2+} and Mg^{2+} concentration in soil solution support that the acidification effect induced by the decomposition of straw promoted the retention of phosphate by iron/aluminum oxides. In conclusion, applying calcium cyanamide and straw not just amends the soil and prevents disease but also lowers the risk of P loss from flooded greenhouse soils.

Keywords: calcium cyanamide; straw; flooded soil; phosphorus release; greenhouse vegetable field

磷是作物生产中必不可少的大量营养元素,受土壤矿物吸附固定等因素影响,磷肥施入土壤后大部分会与土壤中铁、铝、钙、镁等阳离子结合,形成难溶性磷酸盐,难以被植物直接吸收利用^[1]。为保障土壤磷素供应水平,农业生产中常过量施用磷肥,导致大量磷素盈余在土壤中,伴随灌溉水流失威胁地下水环境^[2-3]。同时,农业生产中的耕作方式、灌溉措施以及土壤改良措施等均可以通过影响土壤理化性状(如土壤水分、pH、碳酸钙、铁铝氧化物和有机碳含量等)影响土壤中残留磷素的赋存形态,例如促进土壤中稳定磷向不稳定磷转化,改变土壤磷素迁移流失风险等^[4-6]。

我国长江中下游地区设施农业生产中,常对夏季休耕土壤进行淹水并配施氰氨化钙和作物秸秆的措施,结合高温营造土壤厌氧条件,实现土壤病害/虫害防治和土壤酸化/盐渍化改良^[7]。氰氨化钙(俗名石灰氮或碳氮化钙,英文名 Calcium cyanamide,分子式 CaCN_2)是一种碱性缓释肥料(pH 12),可以为土壤提供丰富的钙和氮元素,其水解产物单氰胺和双氰胺还具有消毒、灭虫、防病的作用^[8-9]。淹水条件下,秸秆

分解则可以促进土壤快速实现厌氧环境^[10]。

大量研究证实,淹水土壤中的铁还原过程是导致土壤磷素释放的关键机制之一。氰氨化钙和秸秆的投入可以改变淹水土壤的理化性状,也可能直接或间接地改变土壤磷素赋存形态进而影响淹水土壤的磷素释放和迁移风险。一方面,施用氰氨化钙和/或秸秆为淹水土壤提供了丰富的可以作为电子供体的不稳定碳和铵态氮,这可能会极大地加强淹水土壤中的铁还原作用,进而增加土壤中随着铁还原而释放的磷^[11-12]。另一方面,淹水条件下施用秸秆也可促进土壤铁铝氧化物对磷酸盐的固持^[12];氰氨化钙水解产生的氢氧化钙可以提高土壤pH值,从而既可促进不稳定磷向钙结合磷的转化^[13],也有助于抑制土壤铁还原过程^[14]。可见,施用氰氨化钙和秸秆对淹水土壤磷素释放的影响是多个复杂过程共同作用的结果,但目前其对土壤磷素赋存形态、磷素释放和磷素流失风险的影响尚不清楚。

基于此,本研究通过室内模拟淹水试验,以安徽和县典型设施菜田土壤为供试土壤,动态监测了添加氰氨化钙和/或秸秆的淹水土壤的磷素释放量,并结

合土壤理化性质、土壤溶液离子含量以及土壤磷素组成的动态变化,分析了添加氰氨化钙和/或秸秆后设施土壤磷素释放变化。

1 材料与方法

1.1 供试土壤与材料

供试土壤取自安徽省马鞍山市和县蔬菜科技示范园(31°45′52″N, 118°22′15″E)。该地区处于亚热带季风区,年均气温 11 °C,年均相对湿度 78%,年降雨量 1 050 mm,全年日照 2 126 h,全年无霜期 232 d,海拔(25.5±4.0)m。在采集土壤之前,该地已进行了 10 年的蔬菜轮作栽培,采样前的两茬种植作物为辣椒-毛豆。采用“S”形取 5 点进行采样,每点用铁锹在 0~20 cm 土层各取 10 kg 土壤,土壤充分混匀后风干、过 2 mm 筛备用。土壤的基本理化性质为:容重 1.17 g·cm⁻³,pH 6.39,有效磷(以 Olsen-P 计)为 202 mg·kg⁻¹,有机碳、全氮和全磷含量分别为 12.6、1.61 g·kg⁻¹和 2.34 g·kg⁻¹。

1.2 试验设计

本研究基于土壤培养试验,共设计 4 个处理,各个处理均采用淹水培养。即(1)对照处理,不添加任何外源物料;(2)氰氨化钙处理,添加量为 0.5 g·kg⁻¹土;(3)秸秆处理,添加量为 10 g·kg⁻¹土;(4)氰氨化钙+秸秆处理,添加量分别与处理(2)和处理(3)保持一致。

供试材料氰氨化钙为分析纯,深灰色粉末,含氮量≥19.5%;小麦秸秆取自安徽和县稻麦轮作田,含碳 43.7%,含氮 0.40%,含磷 1.93%,研磨成粉后备用(粒径<2 mm)。氰氨化钙的施用量是根据 300 kg·hm⁻²的田间实际氰氨化钙施用量折算而来;秸秆的施用量一方面参考 Wang 等^[15]的研究,另一方面考虑到田间实际应用的情况,故投入量设定为 10 g·kg⁻¹。

根据各处理需要,将风干土壤和对应物料按照比例混匀后分装入 50 mL 棕色离心管(确保每支离心管中含有的初始风干土壤质量均为 30 g),随后向离心管中加入 40 mL 水,使得离心管几乎被填满^[16]。每个处理设置 15 个重复。所有离心管置于 30 °C 的恒温培养箱避光培养 63 d(温度以及培养时间的设计基于长江中下游实际田间的高温泡田情景)。由于土壤异质性的特点,为了获得更具代表性的数据并充分反映土壤磷释放动态,本研究参考了 Zhang 等^[14]和 Shaheen 等^[17]的研究,培养期间每天摇匀离心管内混合物,使得土壤与溶液充分混合均匀。

1.3 样品采集与分析

分别在培养的第 3、7、15、31、63 天随机取出各处理的 3 个重复,取出的离心管在充分摇匀后经 4 000 r·min⁻¹离心。液相部分过 0.45 μm 水系滤膜后,通过邻菲罗啉法测定 Fe²⁺浓度^[18];通过紫外分光光度计测定 UV₂₅₄;通过总有机碳分析仪(Vario Macro CN, Elementar Analysensysteme GmbH, 德国)测定可溶性有机碳(DOC)浓度;通过 UV₂₅₄和 DOC 的比值计算特征紫外吸光度 SUVA^[19];通过酸度计测定 pH;通过 ICP(ICP-OES, PerkinElmer Optima 7300 V, 美国)测定 P、Mn²⁺、Ca²⁺和 Mg²⁺浓度;通过连续流动分析仪(AA3, Seal, Germany)测定无机氮浓度。固相部分经自然风干,通过修改后的 Hedley 磷分级法测定磷素组分^[20],即分别使用 0.5 mol·L⁻¹ NaHCO₃、0.1 mol·L⁻¹ NaOH 和 1 mol·L⁻¹ HCl 浸提得到 NaHCO₃-P、NaOH-P 和 HCl-P,浸提液使用钼蓝显色法测定无机磷含量,残渣磷含量为土壤总磷含量减去土壤 NaHCO₃-P、NaOH-P 和 HCl-P 的含量。

1.4 数据分析方法

本研究利用 Microsoft Excel 2019 进行数据和图表处理,数据结果均以 3 次重复的平均值加标准差表示,并采用 Origin 2022 软件制图。采用 IBM SPSS Statistical (Version 26) 进行数据间显著性差异分析(LSD 法,显著性水平设定为 α=0.05)和土壤理化性质间的相关性分析。

2 结果与分析

2.1 土壤溶液磷浓度的动态变化

对照处理与氰氨化钙处理的土壤溶液磷浓度均随培养时间先升高后降低,在第 15 天达到峰值,相比于第 3 天取样的样品,增幅分别为 46.6%、94.0%(图 1)。在培养的第 3、7、15 天,与对照处理相比,氰氨化钙处理的土壤溶液磷浓度分别降低了 38.7%、33.4%和 19.0%。氰氨化钙+秸秆处理的土壤溶液磷浓度在前 15 d 持续下降至低于 0.1 mg·L⁻¹并维持至试验结束,在第 3、7、15 天,与对照处理相比,土壤溶液磷浓度分别降低了 16.6%、91.5%和 99.1%,试验期间平均降低了 76.5%。

2.2 土壤溶液 Fe²⁺、Mn²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺浓度的动态变化过程

添加秸秆处理的土壤溶液 Fe²⁺浓度均显著高于未添加秸秆的处理(图 2A)。氰氨化钙+秸秆处理的 Fe²⁺浓度随培养时间延长持续上升,第 63 天可达到第 3 天的 22.8 倍。随着培养时间的延长,对照处理与氰

图1 不同处理在淹水培养过程中土壤溶液磷浓度的动态变化

Figure 1 Dynamics of soil solution P concentration in different treatments during flooded incubation

氨化钙处理的土壤溶液 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度均持续缓慢上升(图 2B~图 2D), 其中氰氨化钙处理的土壤溶液 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度更高, 尤其是 Ca^{2+} 浓度相比对照处理增加了 18.7%~25.0%, 平均增加了 22.7%。氰氨化钙+秸秆处理的土壤溶液 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度随培养时间延长持续上升, 在第 63 天分别达到对照处理的 2.83、4.56、4.63 倍。

■ 对照Control ● 秸秆Straw ▲ 氰氨化钙Calcium cyanamide ▼ 氰氨化钙+秸秆Calcium cyanamide+Straw

图2 不同处理在淹水培养过程中土壤溶液 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度的动态变化

Figure 2 Dynamics of soil solution Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} and Mn^{2+} concentrations in different treatments during flooded incubation

2.3 土壤溶液中碳氮含量的动态变化

培养期间,对照处理和氰氨化钙处理的土壤溶液 DOC 浓度均较低(图 3A)。氰氨化钙+秸秆处理的土壤溶液 DOC 浓度则随培养时间延长持续增加,第 63 天可达到第 3 天的 24.2 倍。对照处理和氰氨化钙处理的土壤溶液 SUVA 在培养期间持续升高(图 3B),但与对照相比,氰氨化钙处理降低了土壤溶液 SUVA,降幅为 9.97%~29.9%,平均降低了 16.4%。而氰氨化钙+秸秆处理的土壤溶液 SUVA 则在前 15 d 持续下降至接近零点。

对照处理的土壤溶液铵态氮浓度在培养期间一直保持较低水平(图 3C),而氰氨化钙的加入大幅增加了土壤溶液铵态氮浓度。对照处理与氰氨化钙处理的土壤溶液硝态氮浓度动态变化相似(图 3D),培养前 15 d 均持续下降,随后浓度保持相对稳定,但氰氨化钙处理土壤溶液硝态氮浓度在第 15 天后显著低于对照。氰氨化钙+秸秆处理的土壤溶液硝态氮浓度在培养期间始终较低。

2.4 土壤溶液 pH 的动态变化

随培养时间的延长,对照处理的土壤溶液 pH 先

图3 不同处理在淹水培养过程中土壤溶液DOC、SUVA、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N的动态变化

Figure 3 Dynamics of soil solution DOC, SUVA, NH₄⁺-N, NO₃⁻-N in different treatments during flooded incubation

增加后降低再升高, 氰氨化钙处理的pH动态变化与对照相似, 但与对照相比, 氰氨化钙处理土壤溶液pH平均增加了0.30个单位(图4)。氰氨化钙+秸秆处理的pH在培养期间则为先降低再增加后降低, 且在第7天时明显低于对照处理(降低了0.46个单位)。

2.5 土壤磷组分

不同处理在淹水培养过程中的土壤磷组分变化如图5所示。与对照处理相比, 氰氨化钙处理第7天

图4 不同处理在淹水培养过程中土壤溶液pH的动态变化

Figure 4 Dynamics of soil solution pH in different treatments during flooded incubation

和第15天的NaHCO₃-P占比显著增加, 而在其他时间点采集的样品磷素组分占比则无显著差异。培养期内, 氰氨化钙+秸秆处理的NaHCO₃-P占比总是显著低于对照(降低了2.48~7.59个百分点, 平均降低了4.43个百分点), 而NaOH-P占比则总是显著高于对照(增加了6.73~12.3个百分点, 平均升高了9.51个百分点)。此外, 氰氨化钙+秸秆处理的HCl-P占比在第15天显著增加(相比于第7天增加了3.61个百分点), 而残渣磷占比在第15天和第31天显著下降(相比于第7天分别降低了5.79、6.14个百分点)。

3 讨论

3.1 施用氰氨化钙对淹水土壤磷素释放的影响

我国长江中下游地区的农业生产中, 常在夏季高温“泡田”期间配施氰氨化钙和秸秆, 以高效低成本地抑制土传病害, 改良土壤环境^[7]。然而, 氰氨化钙和秸秆的投入是否影响淹水土壤的磷素释放尚不清楚, 进而难以判断其对土壤磷素流失风险的影响。在本研究中发现, 在培养的第3、7、15天, 氰氨化钙处理的土壤溶液磷浓度显著低于对照处理(图1), 降幅分别为38.7%、33.4%和19.0%, 表明氰氨化钙的添加有助

同一指标的相同字母表示处理之间差异不显著 ($P > 0.05$)

The same lowercase letters indicate no significant differences among the treatments according to LSD ($P > 0.05$)

图5 不同处理在淹水培养过程中土壤磷组分的占比及变化

Figure 5 Percentage and changes of soil phosphorus fraction in different treatments during flooded incubation

于减少土壤磷素的释放,从而降低了磷素向水环境转移带来的面源污染风险,这可能与氰氨化钙水解产生的氢氧化钙有关。

随着 pH 和 Ca^{2+} 含量越来越高,游离磷酸盐易被 Ca^{2+} 吸附或沉淀,从而降低土壤磷素的释放量^[21]。本试验中伴随着氰氨化钙水解及 pH 的升高,氰氨化钙处理的土壤溶液 Ca^{2+} 浓度相比于对照平均增长了 22.7%,且 Ca^{2+} 浓度升高的同时土壤溶液磷浓度出现了下降,这支持了 Ca^{2+} 与游离磷酸盐相互作用,产生

磷酸钙沉淀从而降低土壤溶液磷浓度的结论,这可能也是导致本试验第 7 天和第 15 天土壤样品中 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 占比显著增加的原因。Fan 等^[22] 也曾在研究中指出,将钙质物料施入土壤中可增加土壤 pH,降低土壤活性磷含量,增加土壤钙结合磷的累积。同时已有文献指出,铵态氮可以作为电子供体参与铁氨氧化过程^[23],提高 Fe^{3+} 还原作用,从而促进铁结合态磷的释放。本试验中,氰氨化钙在水解过程中产生了大量铵态氮(图 3C),但却并未观察到铵态氮浓度上升所带

来的 Fe^{2+} 及活性磷浓度的上升(图1和图2A),因此在本试验中,可以推断铵态氮作为电子供体还原铁释放磷的过程作用很小。

3.2 施用秸秆对淹水土壤磷素释放的影响

施用秸秆显著改变了土壤磷素释放的动态特征。相比于对照处理,施用了秸秆的土壤溶液磷浓度在培养期间持续下降,并在第15天趋于稳定至接近 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,在第3、7、15天,与对照处理相比,土壤溶液磷浓度分别降低了61.7%、97.4%和98.8%,说明该试验中秸秆的添加可以降低土壤磷素含量,有促进土壤溶液中游离磷酸盐被固持的作用。

土壤中以有机碳作为主要电子供体的还原过程可导致铁/锰结合态磷释放,从而增加土壤溶液(或上覆水)磷浓度,加大土壤磷素流失风险。Khan等^[11]报道了淹水条件下,乙酸和甲酸等易分解有机碳投入后水稻土铁还原加剧、不稳定磷素含量增加和铁结合态磷含量下降的现象;Warrinner等^[16]的研究表明,由不稳定有机物引发的厌氧呼吸导致了土壤中铁/锰氧化物还原和相应的结合态磷释放。在本研究中,施用秸秆的处理前期 Fe^{2+} 浓度显著增加,说明该处理中发生了显著的铁还原反应,然而在该过程中却并未伴随土壤溶液磷浓度的增加(图1、图2A),表明可能是存在另一种机制促进了土壤对游离磷酸盐的固持。从磷分级的结果发现,添加秸秆的处理总是显著增加土壤 NaOH-P 的比例,说明有更多的游离磷酸盐以铁铝结合态磷的形式累积在土壤中,这可能归因于秸秆厌氧分解带来的潜在酸化作用促进了铁铝氧化物对活性磷素的固持^[12]。

添加秸秆处理第7天的pH显著低于对照处理;秸秆处理前期随培养时间延长土壤溶液 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度显著增加(增量明显大于对照及仅添加氰氨化钙处理);残渣磷占比在第15天和第31天显著下降^[14]。以上均支持该处理中出现了潜在的酸化作用的结论。可以推断,秸秆处理显著降低的土壤溶液磷浓度可能

归因于酸化过程显著加强了土壤铁铝氧化物对游离磷酸盐的固持。另外,与施用氰氨化钙处理类似,秸秆投入前期所带来的 Ca^{2+} 浓度增加对土壤磷素的固持也有一定的积极影响,有利于 Ca^{2+} 与游离磷酸盐形成沉淀,这可能是促进秸秆处理第15天时 HCl-P 增加的原因。

值得注意的是,秸秆处理的土壤溶液中 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度在第31天和第63天出现下降,且随着培养时间的延长pH也显著高于其他处理。其中, Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 含量下降可能归因于随着淹水时间的延长,土壤中形成了次生无定形矿物,固定了部分游离在溶液中的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} ^[24]。相对碱性的环境和丰富的游离磷酸盐则有助于部分的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与磷酸盐沉淀,造成了 Ca^{2+} 浓度的下降。此外,磷酸钙的沉淀也会受到土壤中其他成分的影响,Cao等^[25]的研究表明 Mg^{2+} 可以通过进入晶体内部,抑制溶液中羟基磷灰石的形成。在本试验中秸秆处理的土壤溶液 Mg^{2+} 浓度在第31天和第63天出现小幅变化,而 Ca^{2+} 浓度则明显降低,据此推测,该处理中 Mg^{2+} 的改变对磷酸盐沉淀的影响较小。

3.3 施用氰氨化钙和秸秆对淹水土壤磷素释放的影响

在本研究中,与对照相比,添加氰氨化钙+秸秆大幅降低了土壤溶液磷浓度(试验期间平均降低了76.5%);同时,添加氰氨化钙+秸秆显著改变了淹水土壤的磷素释放动态特征,氰氨化钙+秸秆处理的土壤溶液磷浓度在前15d持续下降至低于 $0.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 并维持至试验结束,在第3、7、15天,与对照处理相比,土壤溶液磷浓度分别降低了16.6%、91.5%和99.1%。表明该试验中氰氨化钙和秸秆的配施增强了土壤对磷素的固定作用,促进了淹水土壤对游离磷酸盐的固持。

据先前研究报道,土壤中铁锰氧化物的还原过程可促进土壤中活性磷的释放^[6],但与先前报道不同,本试验中氰氨化钙+秸秆处理的土壤溶液磷浓度与 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度呈显著负相关($P<0.01$;表1)。可以推

表1 溶解性磷和参与其释放动态的因素之间的相关系数(Pearson)

Table 1 Correlation coefficients(Pearson) between dissolved phosphorus and factors involved in their release dynamics

指标 Indicator	处理 Treatment	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	DOC	SUVA	pH
P	对照	-0.407	-0.466	-0.646**	-0.687**	0.105	0.118	0.066	-0.601**	-0.021
	氰氨化钙	-0.429	-0.485	-0.412	-0.500	-0.046	-0.096	-0.436	-0.415	-0.330
	秸秆	-0.599	-0.022	-0.566*	-0.465	0.155	0.076	-0.246	-0.203	-0.449
	氰氨化钙+秸秆	-0.777**	-0.739**	-0.719**	-0.742**	-0.488	-0.634**	-0.656**	-0.720**	-0.520*

注:**在0.01水平上有显著的相关性;*在0.05水平上有显著的相关性。

Note:**Correlation significant at 0.01 level;*Correlation significant at 0.05 level.

测,在该处理中, Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 浓度的变化不是导致土壤溶液磷素浓度变化的主要因素。该处理与秸秆处理相似,在培养期间同样显著增加了土壤NaOH-P的比例,且第7天的pH显著低于对照处理,表明秸秆厌氧分解产生的潜在酸化作用可能仍然是磷素固持的主要原因。潜在的酸化作用导致的磷固定仍明显大于还原作用带来的磷释放。

与单施秸秆处理相比,氰氨化钙+秸秆处理所带来的有机碳增加、铁还原和锰溶出现象更为明显(DOC、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 浓度在两个月内持续上升),表明土壤改良剂氰氨化钙的加入能够加强秸秆的分解及铁锰还原作用,同时抑制了低价态铁锰离子形成次生矿物的过程。本研究还发现,氰氨化钙和秸秆的协同加入相比于仅添加秸秆也增加了第31天和第63天采集的土壤溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度,可能是该处理中显著增加的土壤溶液DOC,通过吸附在磷酸钙沉淀晶核表面的形式,抑制了土壤磷酸钙沉淀的形成,进而导致土壤中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度在第31天和第63天未出现显著下降^[25]。

3.4 施用氰氨化钙和秸秆对设施土壤的改良及其现实意义

设施土壤淹水并施用氰氨化钙和秸秆对土壤进行消毒,已成为防治作物土传病害和改良土壤酸化/次生盐渍化问题最有效的方法之一,也已被广泛应用于设施农业生产中^[26]。本试验中氰氨化钙处理的土壤pH明显高于对照处理,证实了氰氨化钙改善土壤酸化的作用。SUVA常作为估计土壤溶液和不同水生系统中溶解芳香碳化合物含量的参数^[19],本研究中,氰氨化钙处理SUVA低于对照处理,表明氰氨化钙的加入促进了土壤溶液中溶解芳香碳化合物的分解。此外,氰氨化钙作为缓释氮肥,由于其中间产物氰氨、双氰氨对土壤中硝化细菌产生毒性,抑制了硝化作用,所以可减缓铵态氮转化为硝态氮的进程^[27]。本试验结果也支持这一结论,氰氨化钙处理与对照相比大幅增加了土壤溶液铵态氮浓度,降低了土壤溶液硝态氮浓度,氮素主要以铵态氮的形式存在,从而为土壤提供了丰富氮源。本研究发现,添加氰氨化钙降低了淹水土壤的磷素释放量,而配施秸秆能达到更好的磷素固定效果。这对控制淹水土壤磷素释放和流失风险具有现实的参考意义,但仍然需要进一步的研究,并结合田间实际情况采用合适的秸秆施用量以最大限度固定磷素,避免磷素随水流失。

4 结论

(1)无论是单独添加氰氨化钙和秸秆,还是氰氨化钙和秸秆共同添加,均明显降低了淹水土壤前15 d的土壤溶液磷浓度,与对照处理相比,平均降低了30.3%、86.0%、69.1%,进而降低了设施土壤夏季淹水期的磷素流失风险。

(2)与对照和添加氰氨化钙处理不同,添加秸秆的处理改变了土壤磷素释放的动态特征;添加氰氨化钙和秸秆处理可以很好地降低土壤溶液磷浓度并改良土壤,是较合理的农业实践选择。

参考文献:

- [1] GUSTAFSSON J P, MWAMILA L B, KERGOAT K. The pH dependence of phosphate sorption and desorption in Swedish agricultural soils[J]. *Geoderma*, 2012, 189:304-311.
- [2] YAN Z, LIU P, LI Y, et al. Phosphorus in China's intensive vegetable production systems: overfertilization, soil enrichment, and environmental implications[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2013, 42(4): 982-989.
- [3] ZHANG W, TANG X, FENG X, et al. Management strategies to optimize soil phosphorus utilization and alleviate environmental risk in China[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2019, 48(5):1167-1175.
- [4] STUTTER M I, SHAND C A, GEORGE T S, et al. Land use and soil factors affecting accumulation of phosphorus species in temperate soils [J]. *Geoderma*, 2015, 257:29-39.
- [5] GU S, GRUAU G, MALIQUE F, et al. Drying/rewetting cycles stimulate release of colloidal-bound phosphorus in riparian soils[J]. *Geoderma*, 2018, 321:32-41.
- [6] NI X, YUAN Y, LIU W. Impact factors and mechanisms of dissolved reactive phosphorus(DRP) losses from agricultural fields: a review and synthesis study in the Lake Erie basin[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 714:136624.
- [7] ZHANG S, CHEN S, JIN J, et al. Incorporation of calcium cyanamide and straw reduces phosphorus leaching in a flooded agricultural soil[J]. *Geoderma*, 2022, 428:116150.
- [8] DIXON G R. Managing clubroot disease (caused by *Plasmodiophora brassicae* Wor.) by exploiting the interactions between calcium cyanamide fertilizer and soil microorganisms[J]. *The Journal of Agricultural Science*, 2017, 155(4):527-543.
- [9] OH K, KATO T, ZHONG P L, et al. Environmental problems from tea cultivation in Japan and a control measure using calcium cyanamide[J]. *Pedosphere*, 2006, 16(6):770-777.
- [10] SHAN Y, CAI Z, HAN Y, et al. Organic acid accumulation under flooded soil conditions in relation to the incorporation of wheat and rice straws with different C:N ratios[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2008, 54(1):46-56.
- [11] KHAN I, FAHAD S, WU L, et al. Labile organic matter intensifies phosphorous mobilization in paddy soils by microbial iron(III) reduc-

- tion[J]. *Geoderma*, 2019, 352: 185–196.
- [12] ZHANG S, CHEN S, FENTON O, et al. Enhanced topsoil P leaching in a short term flooded calcareous soil with combined straw and ammonium nitrogen incorporation[J]. *Geoderma*, 2021, 402: 115322.
- [13] LEE C H, HONG C O, KIM S Y, et al. Reduction of phosphorus release by liming from temporary flooded rice rotational system in greenhouse upland soil[J]. *Ecological Engineering*, 2011, 37 (8) : 1239–1243.
- [14] ZHANG S, YANG X, HSU L C, et al. Soil acidification enhances the mobilization of phosphorus under anoxic conditions in an agricultural soil: investigating the potential for loss of phosphorus to water and the associated environmental risk[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 793: 148531.
- [15] WANG N, YU J G, ZHAO Y H, et al. Straw enhanced CO₂ and CH₄ but decreased N₂O emissions from flooded paddy soils: changes in microbial community compositions[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 174: 171–179.
- [16] WARRINNIER R, BOSSUYT S, RESSEGUIER C, et al. Anaerobic respiration in the unsaturated zone of agricultural soil mobilizes phosphorus and manganese[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(8): 4922–4931.
- [17] SHAHEEN S M, WANG J, BAUMANN K, et al. Stepwise redox changes alter the speciation and mobilization of phosphorus in hydro-morphic soils[J]. *Chemosphere*, 2022, 288: 132652.
- [18] STOOKEY L L. Ferrozine: a new spectrophotometric reagent for iron [J]. *Analytical Chemistry*, 1970, 42(7): 779–781.
- [19] WEISHAAR J L, AIKEN G R, BERGAMASCHI B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4702–4708.
- [20] 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.
- [21] WENG L, VEGA F A, VAN RIEMSDIJK W H. Competitive and synergistic effects in pH dependent phosphate adsorption in soils: LCD modeling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (19) : 8420–8428.
- [22] FAN Y, ZHONG X, LIN F, et al. Responses of soil phosphorus fractions after nitrogen addition in a subtropical forest ecosystem: insights from decreased Fe and Al oxides and increased plant roots[J]. *Geoderma*, 2019, 337: 246–255.
- [23] DING L J, AN X L, LI S, et al. Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction from paddy soils in a chronosequence[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (18) : 10641–10647.
- [24] MARANGUIT D, GUILLAUME T, KUZUYAKOV Y. Effects of flooding on phosphorus and iron mobilization in highly weathered soils under different land-use types: short-term effects and mechanisms[J]. *Catena*, 2017, 158: 161–170.
- [25] CAO X, HARRIS W G, JOSAN M S, et al. Inhibition of calcium phosphate precipitation under environmentally-relevant conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 383(1/2/3): 205–215.
- [26] 王思萍, 杨培利. 石灰氮在设施蔬菜土壤质量提升中的应用[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(27): 131–132. WANG S P, YANG P L. Application of lime nitrogen on improving greenhouse vegetable soil quality[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2017, 45(27): 131–132.
- [27] 贲海燕. 氰化钙防治黄瓜根腐病及对土壤微生物种群效应的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2014: 14–15. BEN H Y. Calcium cyanamide against cucumber root rot disease caused by fusarium solani and its effect on soil microbial community[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2014: 14–15.