

陈浏寰,覃英凤,王紫莹,等.土地利用方式下岩溶湿地土壤无机磷形态特征及分析方法适用性探讨[J].中国岩溶,2020,39(6):845-853.

DOI:10.11932/karst20200605

土地利用方式下岩溶湿地土壤无机磷形态特征及分析方法适用性探讨

陈浏寰¹,覃英凤^{1,2,3},王紫莹¹,黄德周¹,张苑¹,梁建宏⁴,朱婧^{1,2,3}

(1. 广西师范大学环境与资源学院, 广西 桂林 541004; 2. 岩溶生态与环境变化研究广西高校重点实验室/广西师范大学, 广西 桂林 541004; 3. 珍稀濒危动植物生态与环境保护教育部重点实验室/广西师范大学, 广西 桂林 541004; 4. 中国地质科学院岩溶地质研究所/自然资源部、广西岩溶动力重点实验室/岩溶生态系统与石漠化治理重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要:本研究利用SMT法和七步连续提取法对桂林市会仙岩溶湿地中典型土地利用方式(水稻田、果园、荒地)的土壤以及河流底泥中磷的赋存形态进行研究。结果表明:岩溶土壤总磷含量大小为底泥>果园>水稻田>荒地;底泥中Ex-P和Fe-P所占比例较大;荒地土壤中Or-P和Res-P为主要磷形态;水稻田和果园土壤中Fe-P所占比例较高。人为干扰明显的果园表层土壤有较大的磷淋溶风险;荒地土壤中磷的生物可利用性低,体现了其缓冲固持湿地水体中磷的生态功能。大量可溶性磷经淋溶迁移富集于底泥中,是河流富营养化的风险源。七步法表现出在提取多种复杂结合态磷上的优势,对岩溶土壤中Ca-P的提取更充分有效,更适用于研究岩溶土壤不同形态的磷分布特征。

关键词:岩溶湿地;土壤无机磷形态;SMT法;七步法;富营养化

中图分类号:S153.6;X144 **文献标识码:**A

文章编号:1001-4810(2020)06-0845-09 **开放科学(资源服务)标识码(OSID):**



0 引言

农业土壤淋溶所导致的氮、磷面源污染直接造成了受纳水体的富营养化^[1]。磷在其中占核心地位,水体中低浓度磷酸盐($>0.015 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)即可以引发水体富营养化^[2];且磷在水生植物和底泥中通过固持和释放交换,强化了磷输入的响应对水体富营养化的持续作用^[3]。

土壤中磷的形态决定了其淋失程度。当前研究

主要将磷的形态分为有机磷(Or-P)和无机磷(In-P)两大类,而无机磷可进一步分为吸附态磷(Ex-P)、铁结合态磷(Fe-P)、铝结合态磷(Al-P)、锰结合态磷(Mn-P)、钙结合态磷(Ca-P)、闭蓄态磷(Oc-P)、自生磷(Au-P)^[4-6]和残渣态磷(Res-P)^[7]。Ex-P可解吸为溶解态磷,作为可供生物利用的有效磷直接参与藻类的生长过程,其含量水平决定着土壤磷的淋失程度以及水体富营养化的速度和程度^[8]。Fe-P、Al-P、Mn-P的形成使磷被固化,是沉积物中主要的活性磷

基金项目:国家自然科学基金项目(41967005、41603082、41702281);广西自然科学基金项目(2020GXNSFBA159029、2018GXNSFAA281350、2017GXNSFBA198162);广西高校引进海外高层次人才百人计划专项经费

第一作者简介:陈浏寰(1994-),女,硕士研究生,从事土壤营养元素循环研究。E-mail:GXNUChenlh@163.com。第二作者简介:覃英凤(1989-),女,硕士研究生,从事环境生物传感分析研究。E-mail:yingfengqin11@126.com。第一第二作者对本研究有同等贡献。

通信作者:朱婧,E-mail:zhuj@gxnu.edu.cn。

收稿日期:2019-12-16

组分,对富营养过程的发生和发展有抑制作用^[9]。Al-P和Fe-P在酸性、厌氧的条件下容易被释放到水体中,对沉积物—水界面的磷循环起着重要的调控作用^[10]。Ca-P由原生矿物颗粒碎屑磷灰石的碳酸钙结合磷和可溶于水的有机磷组成,是一种较稳定的磷,一定条件下能够转化为Ex-P重新被生物所利用^[11]。Au-P主要为自生和生物磷灰石的碳酸钙结合磷^[12],其在弱碱性的环境中有效性很低,但在缺磷条件下,作物根系通过分泌有机酸降低根际土壤pH将其释放到土壤溶液中^[13]。Oc-P在除去外层的铁质包膜前有效性较低,是短时间内不易被作物吸收利用的潜在磷源^[14-15]。Res-P为在连续提取步骤中仅使用提取剂振荡提取不能被提取出来的磷,一般条件下极难被生物利用^[16]。

岩溶地区土壤和水体受人为活动干扰,水体富营养化问题日趋严重^[17],同时由于岩溶地区成土过程缓慢、土层薄,加上亚热带地区温暖多雨,土壤中的营养物质极易因淋溶而大量流失^[18],亟需对不同土地利用类型的土壤中磷的组分特征进行分析。通过评估不同磷的组分形态的生物可利用性和迁移转化性,评价不同土地利用方式对于水体富营养化的贡献,为岩溶地区水体富营养化的管理和控制提供科学依据。同时,鉴于岩溶地区土壤特殊的富钙偏碱性水土类型,目前不同磷形态的提取分析方法对于岩溶地区典型土地利用类型土壤的适用性尚未可知,因此评估并选择对该区域土壤中磷的不同形态适宜的分析方法显得尤为重要。

本研究综合前人对不同形态磷所采用的化学连续提取方法的优缺点,选取磷形态的标准测试程序(SMT法)^[19]和七步连续提取法(七步法)^[4,20]对桂林会仙岩溶湿地中不同土地利用方式的土壤以及河流底泥中多种形态的磷进行提取,并与非岩溶的典型亚热带黄红壤进行对比,揭示人为活动对于岩溶湿地土壤磷的含量和赋存形态的影响,探讨其可能带来的磷淋溶风险;并评估两种方法对不同土地利用类型的不同形态磷的提取效率,从而找到适合于岩溶土壤的提取分析方法。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区会仙岩溶湿地位于桂林市西南部峰林平原、珠江水系一级支流漓江与柳江流域分水岭地带,地理位置位于N25°01'30"~25°11'15",E110°08'15"~

110°18'00"的桂林市西南部峰林之间,总面积约250 km²(含湿地汇水区)^[21]。桂林会仙岩溶湿地海拔为150~160 m,是我国中低海拔岩溶地区最具代表性、保存良好、规模最大的天然湿地^[22]。本研究选取湿地中三种不同土地利用类型(水稻田、果园、荒地)的土壤以及河流底泥为研究对象。其中,果园和水稻田是会仙岩溶湿地的两种主要农业耕作类型;荒地无人耕作,但其在春夏季风期常浸没于洪水中,土壤中磷含量受水体影响较大;河流底泥则是湿地生态系统中重要的磷储库和释放源。同时,我们选取了桂林森林公园(N25°13'18.2",E110°14'53.3")的酸性黄红壤作为对比。岩溶湿地土壤为石灰性土壤,土壤pH分别为:水稻田7.58±0.38、果园6.53±0.75、荒地7.32±0.34、河流底泥7.13±0.18;森林土壤为酸性黄红壤,pH为3.93±0.10。

1.2 样品采集

在每个样方随机选取三个采样点(间距10~15 m)进行土样采集。会仙湿地土壤分层受农业耕作的影响,故用土钻以农业土壤分层采集0~20 cm(耕作层)和20~40 cm(犁底层)的土样。同时采用底泥采样器分别在河流上游、中游、下游各采集三个表层底泥样品。森林公园土壤为自然发育的土壤,不同土壤层中磷赋存形态差异较大,因此依据自然土壤剖面取样法,在山地斜坡随机选取三个点采集0~5 cm(O/A层)和5~15 cm(AB层)的土样。将每个采集对象三个采样点相同土层的土等量混合均匀,称取适量放入烘箱60℃烘干过10目筛,进一步研磨后过100目筛保存。

1.3 磷形态的分离提取与测定

SMT法具体步骤参照李洁等^[6]的相关研究;七步法具体步骤参照李悦等^[4]和朱广伟等^[20]的相关研究。两种不同方法所提取的不同形态磷及对应使用的提取剂如表1所示。样品振荡提取振幅为2.5 cm,频率为250次·min⁻¹;离心转速为3 000 r·min⁻¹。同时,采用钼酸铵分光光度法(GB 11893-89)以H₂SO₄-HClO₄混合消解土壤提取总磷。七步法中总磷与所有形态的磷之间的差值为残渣态磷。而SMT法用差减求得有机磷的形态,因而并未定义残渣态磷。各形态磷的含量采用722N可见分光光度计测定。实验数据采用Minitab 16对SMT法和七步法所提取的Ca-P含量进行双样本T检验。

表 1 SMT法和七步法所提取的不同形态磷及其提取剂的对比

Table 1 Comparison of extracted P with varied forms and corresponding extraction agents using SMT and seven-step methods

		七步连续提取法		SMT法	
无机磷 (In-P)	吸附态磷 (Ex-P)	Step 1	0.5 g 土壤+1 mol·L ⁻¹ MgCl ₂ (pH=8.0)		
	铝结合磷 (Al-P)	Step 2	0.5 mol·L ⁻¹ NH ₄ F (pH=8.2)		
	铁结合磷 (Fe-P)	Step 3	0.1 mol·L ⁻¹ NaOH-0.5 mol·L ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 混合液	Step 1	0.5 g 土壤+1 mol·L ⁻¹ NaOH 沉淀后,上清液
	闭蓄态磷 (Oc-P)	Step 4	0.3 mol·L ⁻¹ 柠檬酸钠、1 mol·L ⁻¹ NaHCO ₃ 及0.675 g Na ₂ S ₂ O ₄ 混合液		Step 3: 0.5 g 土壤+1 mol·L ⁻¹ HCl 溶液
	自生磷 (Au-P)	Step 5	1 mol·L ⁻¹ NaAc-HAc (pH=4) 混合液	Step 2	1 mol·L ⁻¹ NaCl 漂洗后
	碎屑磷 (Ca-P)	Step 6	1 mol·L ⁻¹ HCl 溶液		用 1 mol·L ⁻¹ HCl 提取
	有机磷(Or-P)	Step 7	灼烧后用 1 mol·L ⁻¹ HCl 溶液提取	Step 4	总磷(TP)-In-P
	残渣态磷(Res-P)	Step 8	总磷(TP)-In-P-Or-P		

2 结果与讨论

2.1 无机磷提取方法的比较和选择

2.1.1 SMT法和七步法提取总无机磷的比较

通过表 2 可知,除底泥外,使用 SMT 法提取其它土壤的无机磷仅为七步法所提取量的 7%~60%,反映了两种方法对不同类型土壤的适用性不同。对比两种方法所使用的提取剂可以看出,七步法在对 Fe-P、

Al-P、Oc-P 进行分步提取时采用不同的提取剂,特别是在提取难被生物利用的 Oc-P 使用的提取剂是强还原剂过二硫酸钠(Na₂S₂O₄),提取效率较高。而 SMT 法仅采用酸(1 mol·L⁻¹ HCl)提取总无机磷,无法有效提取不溶于酸的无机磷。岩溶湿地中的荒地和酸性的森林土壤没有农业活动施加活性磷,土壤中的磷多为紧密结合态,生物可利用形态的磷较少^[23-24],因此七步法的提取效率比 SMT 更高。

表 2 SMT法和七步法提取的总无机磷含量(mg·kg⁻¹)

Table 2 Extracted total inorganic P (mg·kg⁻¹) by SMT and seven-step sequential extraction method(mg·kg⁻¹)

方法	水稻田		果园		荒地		底泥	森林 0~5 cm	森林 5~15 cm
	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm	0~20 cm	20~40 cm			
SMT 法	21.08±0.52	7.16±0.63	205.47±6.77	7.41±0.17	9.30±0.35	3.41±0.90	554.47±25.13	44.72±0.79	13.19±1.51
七步法 [†]	118.5	93.83	342.48	91.57	64.45	47.56	416.97	104.39	58.76
SMT 法/ 七步法	17.78%	7.63%	59.99%	8.09%	14.43%	7.18%	132.98%	42.84%	22.45%

注: [†] 七步法中的总无机磷为 Ex-P、Al-P、Fe-P、Oc-P、Au-P 和 Ca-P 之和。

SMT 法对于底泥中磷的提取表现出了很大的优势,究其原因可能是:

(1)底泥中的磷主要来源于土壤的径流淋失,这部分磷迁移性较好,说明其结合形式相对简单,

易于提取;

(2)底泥长期处于厌氧条件下,Fe/Al/Mn均处于还原态,易溶于水,与其结合的磷相对活性更高,更容易被提取。同时,底泥中的磷以还原态为主^[25],SMT法中的提取剂HCl释放的H⁺有利于将其提取出来。在此情况下,SMT法单次提取所有无机磷,避免了磷的损失,故而表现出较高的提取效率。

2.1.2 SMT法和七步连续提取法提取土样中Fe/Al/Mn-P的效率

七步法中提取的Oc-P通常认为是Fe₂O₃胶膜所包含的还原性磷酸亚铁以及磷酸铝^[26],因此,将七步法中提取的Fe-P、Al-P、Oc-P与SMT分级法提取得

到的Fe/Al/Mn-P一起进行讨论。两种方法的原理有相似之处,都是用碱将原本与磷结合的Fe、Al和Mn转化成Al(OH)₃、Fe(OH)₂、Fe(OH)₃沉淀,再用酸提取上清液中被释放出的P。不同之处仅在于七步法用了多种强弱程度不同的碱以分别提取Oc-P、Fe-P、Al-P,而SMT法仅用1 mol·L⁻¹ NaOH直接沉淀所有的Fe、Al和Mn(表1)。两种方法各有优势:七步法可以区分多种不同形态的磷;SMT法能减少提取步骤中磷的损失,其所用的1 mol·L⁻¹ NaOH的总提取效率也比七步法用多种不同的碱性提取剂更高。总体而言,SMT法对水稻田、底泥和森林土壤中Fe/Al/Mn-P均有更高的提取效率,而对其它土壤两种方法的提取效率差异不大(图1)。

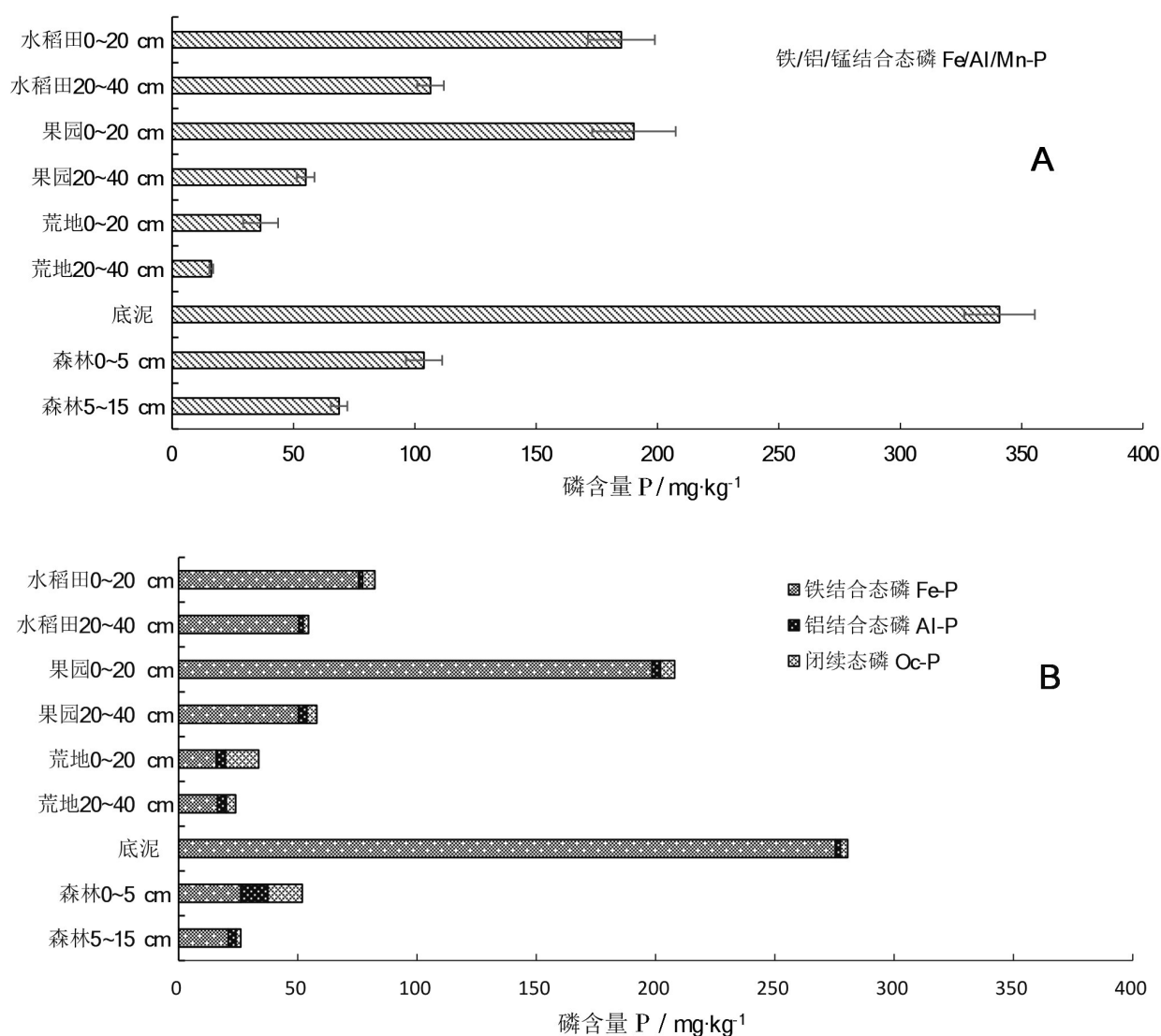


图1 SMT法提取的Fe/Al/Mn-P的含量(图A)和七步连续提取法(图B)提取土壤中Fe/Al/Oc-P的含量(mg·kg⁻¹)

Fig. 1 Content of Fe/Al/Mn-P (mg·kg⁻¹) by SMT (A) and Fe/Al/Oc-P by seven-step sequential extraction method (B)

2.1.3 SMT法和七步连续提取法提取土样中Ca-P的效率

Ca-P属于较惰性的磷组分,通常被认为是生物难利用性磷^[27]。两种提取方法都用酸提取Ca-P,由图2可见,除SMT法对底泥中的Ca-P有明显的提取优势外,对其它土壤或为七步法占优,或为两者基本相当。当土壤中磷结合态比较复杂时(如森林0~5 cm、水稻和荒地的0~20 cm和20~40 cm以及果园的

20~40 cm),七步法在之前的提取步骤中使用的提取剂可能在一定程度上改变了Ca-P的赋存形态,从而提高了Ca-P酸提的效率。而对磷的结合形态比较简单的土壤(如河流底泥),七步法提取自生磷(Au-P)所用的pH为4的乙酸钠-乙酸(NaAc-HAc)缓冲液,可能提取了部分Ca-P,从而降低了Ca-P的提取量。另外,七步法的多步提取也可能造成Ca-P一定的损失。

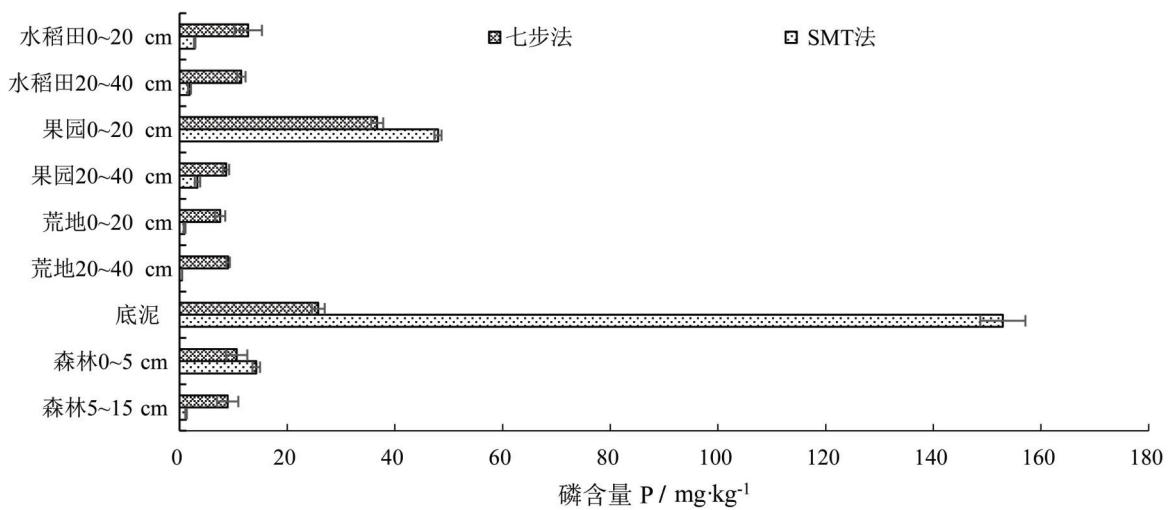


图2 SMT法和七步法提取土样中Ca-P的含量(mg·kg⁻¹)

Fig. 2 Content of Ca-P (mg·kg⁻¹) by SMT and seven-step sequential extraction method

表3 SMT法和七步法所提取的Ca-P含量的双样本T检验

Table 3 Two-sample T-test of Ca-P content by SMT method and by seven-step method

土样	水稻田 0~20 cm	水稻田 20~40 cm	果园 0~20 cm	果园 20~40 cm	荒地 0~20 cm	荒地 20~40 cm	底泥	森林 0~5 cm	森林 5~15 cm
SMT法与七步法差值	-9.95*	-9.78**	9.13	-5.84**	-6.57**	-8.70**	125.74**	-0.41	-10.24

注:*表示差异显著(P<0.05),**表示差异极显著(P<0.01)。

理论上,在SMT法中提取的In-P应包含Fe/Al/Mn-P和Ca-P。但除底泥土壤外,SMT法提取所得的Fe/Al/Mn-P和Ca-P的总和均大于In-P(图3)。这体现了单纯用酸为In-P的提取剂对于复杂结合态的磷的提取效率太低。而分步提取中所使用的碱性提取剂改变了磷的赋存形态,从而提高了Fe/Al/Mn-P及Ca-P的提取效率。七步法的In-P为连续提取所得的各结合态无机磷的总和,避免上述问题出现。

2.2 岩溶区域典型土壤中不同形态磷的含量的分布特征

由以上结果可见,七步法相比较SMT法更能揭

示岩溶湿地土壤中复杂的磷赋存形态,因此选取七步法的结果分析磷各组分含量特征。如表4所示:岩溶湿地土壤中TP含量为148.58~673.11 mg·kg⁻¹,其中底泥中的TP含量最多,其次是受人为影响较大的水稻田和果园,荒地的TP含量最少。湿地土壤TP含量远低于酸性森林土壤(在0~5 cm和5~10 cm土壤中分别为1 072.59 mg·kg⁻¹和1 001.54 mg·kg⁻¹)。

由表4和图3可知,岩溶土壤中有有机磷与无机磷所占比率相当。岩溶土壤中Res-P占TP的比率为3.85%~30.53%。相比森林土壤,岩溶土壤中各形态磷的提取效率更高,无机磷在总磷中所占比例也更大;土壤磷库处于更活跃的状态。人为干扰明显增

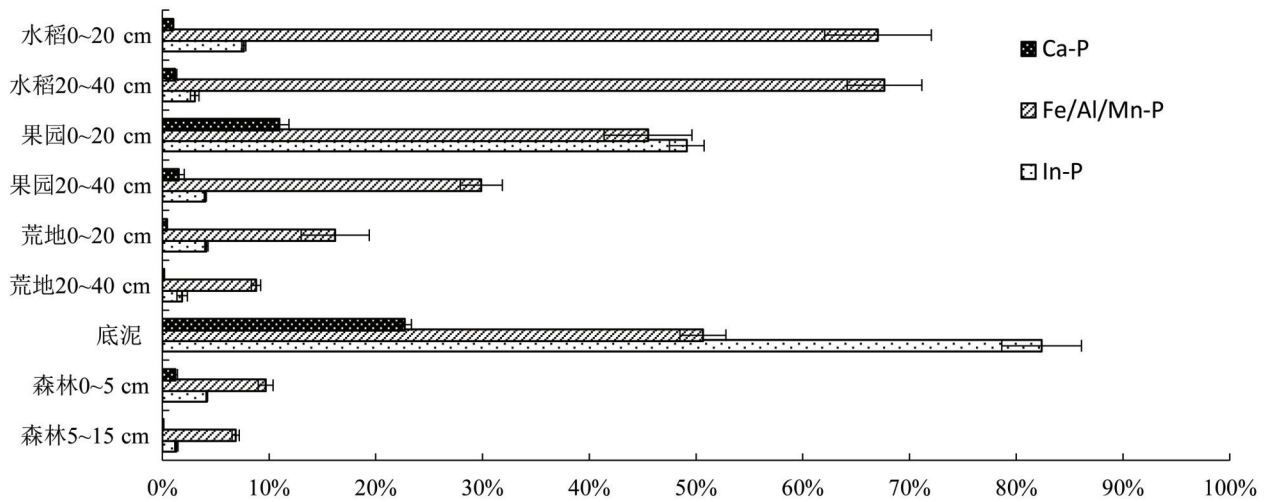


图 3 SMT法提取土壤不同形态的磷占总磷的比例(%)

Fig. 3 Proportions of P with varied forms in total soil P (%) extracted by SMT method

表 4 不同土地利用类型土壤中磷的各赋存形态含量(mg·kg⁻¹)

Table 4 Contents of P forms (mg·kg⁻¹) in soil under different landuse types

	水稻田 0~20 cm	水稻田 20~40 cm	果园 0~20 cm	果园 20~40 cm	荒地 0~20 cm	荒地 20~40 cm	底泥	森林 0~5 cm	森林 5~15 cm
吸附态磷 Ex-P	1.68±	2.43±	30.86±	7.59±	2.20±0.95	4.00±0.32	52.63±	28.25±	6.17±0.26
铝结合态磷 Al-P	1.65±	1.84±	3.52±0.75	3.52±	3.89±0.37	3.64±1.31	2.02±	11.38±	3.27±0.22
铁结合态磷 Fe-P	75.52±	50.39±	198.51±	50.25±	15.76±	16.32±	275.34±	26.08±	20.83±
闭锁态磷 Oc-P	5.15±	2.24±	5.86±0.67	4.21±	13.90±	3.97±0.67	3.18±	14.37±	1.93±0.98
自生磷 Au-P	21.74±	25.48±	67.02±	17.35±	21.18±	10.61±	58.04±	13.70±	17.63±
钙结合态磷 Ca-P	12.76±	11.45±	36.71±	8.65±	7.52±0.97	9.02±0.32	25.76±	10.61±	8.93±1.98
总无机磷 TIP †	118.50	93.83	342.48	91.57	64.45	47.56	416.97	104.39	58.76
有机磷 Or-P	127.00±	96.31±	104.36±	85.46±	92.01±	65.63±	138.22±	178.38±	171.71±
残渣态磷 Res-P ‡	30.54	—	—	7.09	68.75	35.39	117.92	789.82	771.07
总磷 TP	276.04±	157.35±	418.19±	184.12±	225.21±	148.58±	673.11±	1072.59±	1001.54±
	0.52	1.05	50.73	0.52	17.28	4.71	4.19	21.98	16.93

注: † 总无机磷,为所提取的各无机磷形态之和; ‡ 残渣态磷,为总磷与所测得的无机磷和有机磷含量之差;对于水稻田(20~40 cm)和果园(0~20 cm),由于该差值为负值,故不报道。

加了会仙岩溶湿地总无机磷的含量水平,尤其是在表层土壤(0~20 cm)中,水稻田和果园土壤中的无机磷含量为荒地的1.84和5.31倍。上层土壤中无机磷含量高于下层土;尤其人为耕作土壤上下两层的差异较大,一方面是由于自然土壤中无机磷的主要来源为凋落物的矿化,另一方面也反映了人为耕作的施肥等活动增加了土壤表层磷的累积量。大量易溶性磷随淋溶迁移富集于河流底泥中,造成河流的富营养化。河流底泥的无机磷含量高达 $416.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,总磷含量为 $673.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,达到重度污染水平,与太湖梅梁湾的污染水平相当^[28-29],成为水体富营养化的重要内源磷库。在岩溶土壤的无机磷中,Fe-P所占比率最高,其次是Au-P,Al-P含量最少,其余不同类型磷的相对含量随土地利用方式以及环境因素的不同而各有差异。

2.2.1 水稻和果园土壤中不同形态磷含量的分布特征

两种受人为干扰最大的土地利用方式水稻田和果园土壤中不同形态磷的含量基本一致,均为 $\text{Fe-P} > \text{Au-P} > \text{Ca-P} > \text{Ex-P} > \text{Oc-P} > \text{Al-P}$ 。相比水稻田,果园上层土中的Ex-P、Fe-P、Au-P和Ca-P的含量都明显较高,分别为 $30.86 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $198.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $67.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $36.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,是水稻田的3~18倍。这是因为相较于水稻田,果园的经济效益较高,施肥量也较大,但磷肥在当季的利用率仅为10%~25%^[30],所以在果园土的耕作层残留了较多未被利用的磷。果园土壤的pH为6.53,相比其它岩溶土壤的pH(7.13~7.58)来说较低,而土壤中的铁离子因受环境的氧化还原电位的影响,在酸性环境中较容易固定土壤中的磷,赵靛等^[31]的研究也证明了Fe-P的含量随着施磷肥量的增加而增加;石灰性土壤在有机酸的作用下,也更容易将Ca-P溶出^[32];果园上层土壤中Au-P含量为水稻田上层土的3倍,这是由于Au-P的形成与土壤中的生物残体密切相关,而果树上层土的凋落物较多,土壤微生物生物量随之增加^[33],微生物作用能加快凋落物的矿化形成Au-P,但Au-P是一种较稳定的磷,只有在极缺磷的环境下,通过植物根系分泌的有机酸作用,才能转化为生物利用的磷。Ex-P作为一种被吸附易水解的不稳定磷,可直接被生物吸收利用;而Fe-P作为一种潜在的磷源,也是土壤营养的重要组成部分,这两种形态的磷在土壤中的大量赋存更有利于果树的生长,但也增加了果园土壤的磷溶风险。

2.2.2 荒地中不同形态磷含量的分布特征

荒地未直接受人为活动的影响,与滇池流域^[34]和安徽鲍家塘子流域^[35]中的荒地土壤相比,总磷含量处于较低水平。其中Res-P所含比例为23.82%~30.53%,Or-P为40.86%~44.17%,其余各形态无机磷的含量都较低,分布情况与森林土壤基本一致;其上下层土壤磷含量的差异也很小。荒地上层土中各形态无机磷的相对含量大小顺序为 $\text{Au-P} > \text{Fe-P} > \text{Oc-P} > \text{Ca-P} > \text{Al-P} > \text{Ex-P}$,下层土为 $\text{Fe-P} > \text{Au-P} > \text{Ca-P} > \text{Ex-P} > \text{Oc-P} > \text{Al-P}$,上下层土中Au-P和Fe-P为主要的磷形态,上层土的Fe-P含量为 $15.76 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与果园土和水稻土的Fe-P含量($198.51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $75.52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相比较小。随着深度的增加,荒地中的Ca-P含量表现出增加的趋势,这是因为Ca-P主要来自石灰岩的矿化。Au-P和Ca-P都属于较稳定的磷,且在偏碱性土壤中,较难转化为生物可利用的磷,不易随水迁移,因此相较于其它土壤,荒地发生磷淋溶的风险最小,是岩溶湿地磷重要的缓冲库。

2.2.3 河流底泥中不同形态磷含量的分布特征

河流底泥中各形态磷的含量普遍高于其它岩溶土壤,这与湿地周边的农村污水排放及土壤磷淋溶密切相关。底泥中Ex-P高达 $52.63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,这是由于Ex-P为弱吸附态磷,极易造成磷淋溶迁移富集于底泥中;其Fe-P的含量为 $275.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,占TP的40.91%,是所占比例最大的无机磷,这一方面是受河流周围不同土地利用方式富集的大量Fe-P淋溶迁移的影响;另一方面是因为底泥较深部位的铁磷矿物在长期淹水状态下,Fe离子极易被还原出来并在氧化还原电位较高的底泥表层重新富集^[36],直接影响底泥-水面磷的交换,其含量是湿地富营养化的重要指标,这与周来等^[37]的研究相一致;底泥中的Au-P、Ca-P含量分别为 $58.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $25.76 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,Au-P的含量是仅次于Fe-P的无机磷,这是由于河流底泥中的鱼骨、藻类壳体较多,直接影响Au-P的赋存;底泥中Al-P和Oc-P的含量都很低,仅为 $2.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $3.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与其它形态的磷相比几乎可以忽略不计,这与朱广伟等对太湖沉积物样品中磷形态的研究结果一致^[20]。

3 结论

岩溶湿地土壤在不同土地利用方式下,总磷含量大小表现为底泥>果园>水稻田>荒地。底

泥的总磷含量($673.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)及总无机磷含量($416.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)最高,其次是受人为因素干扰较大的果园。荒地总无机磷含量($64.45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)相对较低。在底泥中无机磷以Ex-P和Fe-P为主;果园土、水稻田和荒地中则以Fe-P和Au-P为主。Fe-P作为土壤中潜在的磷源,其在岩溶土壤中的含量表现为:底泥>果园>水稻田>荒地,是土壤发生磷淋溶风险的关键磷形态。总的来说,岩溶土壤无机磷在总磷中所占比例也更大;土壤磷库处于更活跃的状态。人为干扰明显增加了会仙岩溶湿地的磷淋溶风险。其中最容易发生磷淋溶的是果园,其次是水稻田;荒地无机磷的含量水平相对较低,且稳定性较强,是重要的磷固持缓冲库。底泥中的磷含量高且生物可利用性强,是湿地富营养化的水体内源。

七步法虽然在连续提取过程中易造成磷的损失,但对于提取较难提取的磷较有优势,而SMT法在提取结合态复杂且比较紧密的磷时取效率较低。虽然农业土壤(水稻田和果园)上层土壤中较易提取的生物可利用性的磷比较多,但下层土磷的结合态较为复杂,使用七步法提取较有优势。荒地和森林土壤等自然土壤中的大部分是较难被生物吸收利用的无机磷,较适合用七步法。底泥在厌氧条件下磷的结合态较为简单,SMT法较为适宜,但同时考虑岩溶土壤中大量的 Ca^{2+} 与磷酸根离子结合成难溶性Ca-P,因此七步法较适合用于提取岩溶土壤中的磷。

参考文献

- [1] 戴照福,王继增,程炯.土壤磷素非点源污染及其对环境的影响[J].农业环境科学学报,2006,25(S1):323-327.
- [2] 杨维荣.环境化学[M].北京:人民出版社,1980.
- [3] 柳健生.九江甘棠湖底泥磷释放研究[J].环境科学与技术,1988,40(1):12-14,36.
- [4] 李悦,乌大年,薛永先.沉积物中不同形态磷提取方法的改进及其环境地球化学意义[J].海洋环境科学,1998,17(1):16-21.
- [5] 金相灿,屠清瑛.湖泊富营养化调查规范(2版)[M].北京:中国环境科学出版社,1990:226-229.
- [6] 李洁,张文强,金鑫,等.环渤海滨海湿地土壤磷形态特征研究[J].环境科学学报,2015,35(4):1143-1151.
- [7] 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.
- [8] 杨斌,王婷,王坤,等.一种改进的磷形态连续提取方法[J].环境科学与技术,2017,40(9):90-97.
- [9] 金相灿,姜霞,姚扬,等.溶解氧对水质变化和沉积物吸磷过程的影响[J].环境科学研究,2004,17(S1):34-39.
- [10] Friedl G, Wuest A. Disrupting biogeochemical cycles: -consequences of damming[J].Aquatic Sciences,2002,64(1):55-65.
- [11] 贾陈忠,秦巧燕,李克华,等.荆州市地表水沉积物中磷的形态分析[J].环境科学与管理,2008,33(1):46-48,52.
- [12] Kaiserli A, Voutsas D, Samara C. Phosphorus fractionation in lake sediments-Volvi and Koronia N. Greece [J]. Chemosphere, 2002, 46(8): 1147-1155.
- [13] 扈传显,潘建明,刘小涯.珠江口沉积物中磷的赋存形态[J].海洋环境科学,2001,20(4):21-25.
- [14] 沈仁芳,蒋柏藩.石灰性土壤无机磷的形态分布及其有效性[J].土壤学报,1992(1):80-86.
- [15] 王艳玲,杨有德,赵兰坡.黑土无机磷组分对有效磷的影响[J].吉林农业大学学报,2005,27(2):197-201.
- [16] 张林,吴宁,吴彦,等.土壤磷素形态及其分级方法研究进展[J].应用生态学报,2009,20(7):1775-1782.
- [17] 邵亚,蔡崇法,赵悦,等.桂林会仙湿地沉积物中磷形态及分布特征[J].环境工程学报,2014,8(12):5311-5317.
- [18] 徐广平,何成新,张德楠,等.桂西南岩溶山地不同土地利用方式土壤微生物量及其活性特征[J].广西植物,2013,33(3):331-337.
- [19] Ruban V, Brigault S, Demare D, et al. An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-les-Orgues Reservoir, France[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1(4): 403-407.
- [20] 朱广伟,秦伯强.沉积物中磷形态的化学连续提取法应用研究[J].农业环境科学学报,2003,22(3):349-352.
- [21] 蔡德所,马祖陆,赵湘桂,等.桂林会仙岩溶湿地近40年演变的遥感监测[J].广西师范大学学报(自然科学版),2009,27(2):111-117.
- [22] 吴应科,莫源富,邹胜章.桂林会仙岩溶湿地的生态问题及其保护对策[J].中国岩溶,2006,25(1):85-88.
- [23] 邓小军,陈晓龙,唐健,等.基于Nemerow法的森林土壤肥力综合指数评价[J].草业学报,2016,25(7):34-41.
- [24] 方晰,陈金磊,王留芳,等.亚热带森林土壤磷有效性及其影响因素的研究进展[J].中南林业科技大学学报,2018,38(12):1-12.
- [25] 徐轶群,熊慧欣,赵秀兰.底泥磷的吸附与释放研究进展[J].重庆环境科学,2003,25(11):147-149.
- [26] 许春雪,袁建,王亚平,等.沉积物中磷的赋存形态及磷形态顺序提取分析方法[J].岩矿测试,2011,30(6):785-794.
- [27] 章婷曦,王晓蓉,金相灿.太湖不同营养水平湖区沉积物中磷形态的分布特征[J].农业环境科学学报,2007,26(4):1207-1213.
- [28] 肖文娟,曹秀云,宋春雷,等.太湖不同营养类型湖区沉积物磷的形态与吸附行为的比较[J].环境工程学报,2015,9(7):3525-3530.
- [29] 凌虹,巫丹,谭东烜,等.近年太湖总磷升高成因及对策建议[J].环境科技,2018,31(6):54-59.
- [30] 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):4-8.

- [31] 赵靓,侯振安,柴颖,等.长期施磷对灰漠土无机磷形态的影响[J].水土保持学报,2014,28(3):236-242.
- [32] 陆文龙,曹一平,张福锁.低分子量有机酸对土壤无机磷形态转化的影响[J].华北农学报,1999,14(2):84-89.
- [33] 焦树仁.沙地人工林凋落物、腐殖质及微生物的研究[J].东北林业大学学报,1989,17(4):10-17.
- [34] 刘玉萍,陈西,王延华,等.滇池流域土壤养分分布及其对水体富营养化的影响[J].南京师大学报(自然科学版),2017,40(4):129-136.
- [35] 毛战坡,尹澄清,单保庆,等.农业非点源污染物在水塘景观系统中的空间变异性研究[J].水利学报,2006,37(6):727-733,739.
- [36] 王雨春,马梅,万国江,等.贵州红枫湖沉积物磷赋存形态及沉积历史[J].湖泊科学,2004,16(1):21-27.
- [37] 周末,冯启言,王华,等.南四湖表层底泥磷的化学形态及其释放规律[J].环境科学与技术,2007,30(6):37-39,117.

Occurrence forms of inorganic phosphorus in soils of karst wetland under different landuses and comparison of two analysis methods

CHEN Liuhuan¹, QIN Yingfeng^{1,2,3}, WANG Ziyang¹, HUANG Dezhou¹, ZHANG Yuan¹,
LIANG Jianhong⁴, ZHU Jing^{1,2,3}

(1. College of Environment and Resources, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004, China; 2. Key Laboratory of Karst Ecology and Environment Change of Guangxi Department of Education, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004, China; 3. Key Laboratory of Ecology of Rare and Endangered Species and Environmental Protection, Ministry of Education, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi 541004, China; 4. Institute of Karst Geology, CAGS/Key Laboratory of Karst Dynamics, MNR&GZAR/Key Laboratory of Karst Ecosystem and Treatment of Rocky Desertification, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract The content and speciation of phosphorus (P) determine soil fertility and the risk of P leaching from soils. This work uses standard, measurement and testing (SMT) and seven-step sequential extraction methods (“seven-step method”) to investigate the occurrence of inorganic P (In-P) in typical karst soils (paddy land, orchard, barren land) and river sediment in the Huixian karst wetland of Guilin, to analyze the effects of different land utilization on the distribution of In-P in karst soils and compares the two methods on this issue. The results show that total P content in the karst wetland soils from high to low is river sediment, orchard, paddy land, and barren land. This value is the highest in the river sediment ($416.97 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), in which highly bioavailable exchangeable P (Ex-P) and iron P (Fe-P) are dominant. In the barren land soil, organic P (Or-P) and residual P (Res-P) are the major forms; while In-P content (64.45 and $47.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for 0–20 cm and 20–40 cm depth) is the lowest in all four soils. The autologous P (Au-P), which has low bioavailability, has the highest proportion in In-P of this soil compared to that in other soils. In comparison, the surface soil of the paddy land and orchard has relatively high In-P content (276.04 and $418.19 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively) in which Fe-P is the dominant form. In this analysis, the seven-step method has advantages in the extraction of P with complex binding states. Specifically for the karst soils, which are characterized by high Ca content and alkalinity, the seven-step method is more effective in the extraction of Ca-P. The In-P constitutes a great share in the total P in karst soils, therefore the P pool is more active. Human disturbance greatly increases the In-P content and its bioavailability. Especially, the surface orchard soil has a great potential risk of P leaching. The barren soil has low In-P content and bioavailability, indicating its high P buffering capacity. The enrichment of P in sediment via leaching suggests the sediment is a risk source for river eutrophication. In general, the seven-step method is a more suitable approach for P speciation analysis in karst soils.

Key words karst wetland, soil inorganic phosphorus forms, SMT method, seven-step sequential extraction method, eutrophication

(编辑 张玲)