

DOI: 10.5846/stxb201601170111

贺坤, 李小平, 周纯亮, 周建, 董珑丽, 毛玉梅. 烟气脱硫石膏对滨海农耕土壤磷素形态组成的影响. 生态学报, 2017, 37(9): - .

He K, Li X P, Zhou C L, Zhou J, Dong L L, Mao Y M. Influence of flue gas desulfurization gypsum on speciation of phosphorus in coastal cultivated soils. Acta Ecologica Sinica, 2017, 37(9): - .

烟气脱硫石膏对滨海农耕土壤磷素形态组成的影响

贺 坤^{1,2}, 李小平^{1,*}, 周纯亮², 周建², 董珑丽¹, 毛玉梅¹

1 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室, 上海 200062

2 上海应用技术学院生态技术与工程学院, 上海 201418

摘要:为探明不同烟气脱硫石膏施用量对滨海农耕土壤中的全磷、有效磷、无机磷组分等的影响,通过田间试验的方式,分别在试验区土壤中施加 0t/ha、15t/ha、30t/ha、45t/ha 烟气脱硫石膏。研究表明:与对照组相比,各处理组的土壤全磷含量无显著差异,而土壤中的有效磷和渗滤液中的可溶性磷含量则随着烟气脱硫石膏施入量的增加而降低;施入烟气脱硫石膏后农耕土壤中无机磷含量显著增加,其中又以磷酸钙盐含量的增加为主,磷酸钙盐中的 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 和 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 含量分别增加了 30.8%—68.9%、35.2%—66.3% 和 7.3%—17.8%。烟气脱硫石膏的施用促进了植物的生长发育,有效磷的降低和无机磷组分中磷酸钙盐的增加并未影响到植物对磷素的吸收。因此,烟气脱硫石膏能有效地固定滨海农耕土壤中的溶解态磷,控制土壤过量磷素向水体迁移,降低附近水体富营养化发生的机率,保障区域水体生态系统环境安全。

关键词:烟气脱硫石膏;滨海农耕地;磷;无机磷组分;农业面源污染

Influence of flue gas desulfurization gypsum on speciation of phosphorus in coastal cultivated soils

HE Kun^{1,2}, LI Xiaoping^{1,*}, ZHOU Chunliang², ZHOU Jian², DONG Longli¹, MAO Yumei¹

1 State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai, 200062, China

2 The Ecological Technology and Engineering School of Shanghai Institute of Technology, Shanghai, 201418, China

Abstract: To investigate the effect of the flue gas desulfurization gypsum (FGDG) on coastal cultivated soil, a field experiment was conducted to evaluate different application amounts at rates of 0, 15, 30, and 45 t/ha. The effect of FGDG on soil total phosphorus (P), available P, and inorganic P fractions in coastal cultivated soils were measured. The results indicated that FGDG had no significant effect on soil total P in the cultivated soils. However, FGDG significantly reduced the soil available P and tile flow water soluble P. The inorganic P content was significantly increased by FGDG, especially calcium phosphorus ($\text{Ca}_3\text{-P}$). The mean concentration of $\text{Ca}_8\text{-P}$ in the soil increased by 35.2—66.3%, and the $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ concentration in the soil was increased by 7.3—17.8%. The ability of *Echinacea* to absorb P was not affected by the reduction of available P or increased Ca-P in fractions of inorganic P in the soil. FGDG application promoted plant growth and development. Therefore, FGDG could effectively fix the soil available P, control the excessive P accumulation of soil, and reduce the risk of eutrophication of the surrounding water bodies. The results provide a guideline for a reasonable rate of FGDG application in coastal cultivated soils.

Key Words: flue gas desulfurization gypsum, coastal cultivated soils, phosphorus, fractions of inorganic phosphorus, agricultural non-point source pollution

基金项目:国家环保公益性行业科研专项(201109023-2);上海市科委专项资助项目(15dz1207904)

收稿日期:2016-01-17; 网络出版日期:2016-00-00

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: lixp_2008@hotmail.com

农业土壤中过量的磷通过地表径流、土壤侵蚀、淋溶等途径逐渐向水体迁移,是导致周边水体富营养化的重要原因^[1-5]。在我国经济最为发达的东部沿海平原河网地区,由于土壤磷素流失而导致的河湖富营养化甚至影响到近海水域^[6-7]。滩涂农耕地是滨海地区区域发展的重要土地资源^[8-9],在农业开发中为提高土壤营养,增加农作物产量,新围垦的农耕地土壤中大量使用磷肥,导致土壤磷素含量普遍较高。尤其南方滨海滩涂农耕地种植作业又多以水稻为主,为减轻盐分危害,普遍采用灌水压盐的方式,大量磷随着灌溉水排入周边河流水系或渗入地下进入附近水体或海域,造成附近水体的富营养化。因此,寻找既能提高农业系统生产力,又能保护环境的修复材料,研发经济且可大规模应用的方法,从源和流两方面采取控制措施,是减少滨海地区农业面源污染和改善水体的关键^[5,10]。

烟气脱硫石膏(FGD石膏)是对含硫燃料(主要是煤)燃烧后产生的烟气进行含硫净化处理而得到的工业副产品。已有研究证明,采用FGD石膏可以改良土壤性质,并能增加农作物产量^[11-14]。近年来国外专家在使用烟气脱硫石膏改良土壤的同时,也开始关注烟气脱硫石膏的固磷潜力^[15]和减少农业面源磷流失的可能性^[16-18],相关研究结果表明施用烟气脱硫石膏可以减少土壤渗液中可溶性磷的含量。但已有研究多关注于烟气脱硫石膏的固磷能力和可溶性磷的变化,对施用烟气脱硫石膏后土壤中无机磷形态变化及对植物生长状况的影响研究较少。本研究试图通过不同烟气脱硫石膏施用水平的田间试验,系统研究烟气脱硫石膏对上海地区滨海农耕地土壤中磷素养分有效性和无机磷形态组成变化的影响,探讨烟气脱硫石膏对土壤磷素的固定作用及形态变化特征,为控制农业面源污染,降低水体富营养化发生机率,从而为保障区域水生态系统环境安全提供理论依据。

1 试验区域及研究方法

1.1 试验区概况

试验区位于上海市奉贤区的上海应用技术大学校内实验基地,上海奉贤地区属于亚热带季风气候,年平均降雨量为1050mm。试验地位于杭州湾北岸内陆,离海岸较近,为百年前沿海滩涂围垦造田形成的新生滩涂农耕地,原为水稻种植田。供试土壤为黄色砂质土壤,潮湿状态为暗黄色,土壤容重(环刀法)为0.92—1.22g/cm³,含水率16.7—18.0%,其他理化性质见表1。供试土壤属于滨海盐土,中度碱化,由于耕作过程中大量使用磷肥,导致土壤磷素偏高。

表1 供试土壤主要理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

试验材料 Material	全盐量 EC/ (mg/kg)	pH	全氮 Total N/ (mg/kg)	全钾 Total K/ (mg/kg)	全磷 Total P/ (mg/kg)	有效磷 Available P/ (mg/kg)	碱化度 ESP/%	有机质 SOM/%
土壤 Soil	0.23×10 ³	8.64	600	1.27×10 ⁴	1050	19.2	15.5—18	2.52

1.2 试验材料

烟气脱硫石膏来源于上海外高桥电厂,样品为乳黄色,粉末状固体,主要成分为CaSO₄·2H₂O,含有丰富的S、Ca等植物必需的有益矿质营养,P的含量小于0.001‰。烟气脱硫石膏样品中的重金属,除汞以外均低于实验盐渍土中的含量,而且土壤中的各项重金属指标浓度均达到满足GB15618—1995《土壤环境质量标准》的二级标准(pH>7.5)以及《无公害农产品产地环境质量要求标准》(GB13/310—1997)中的安全标准(表2)。

表2 供试土壤及烟气脱硫石膏重金属指标(mg/kg)

Table 2 Heavy metals in saline-alkali soil and FGD-gypsum

试验材料 Material	As	Cr	Pb	Hg	Ag	Se	Ni	Cu	Cd
试验地土壤 Soil	10.5	75.2	24.3	0.09	0.42	<5.0	50.4	17.2	0.20
烟气脱硫石膏 FGDG	5.1	0.47	14.7	0.20	<0.47	<5.0	15.0	11.5	n.d.

试验地供试植物为松果菊(*Echinacea purpurea*(Linn.) Moench),多年生草本,多于春、秋两季播种,花期5月或10月,生长健壮,管理简便,一般土壤均可栽培,以疏松通气良好的土壤为佳。

1.3 试验设计

田间试验以不同的烟气脱硫石膏使用量为处理,分别为CK(0 t/ha)、T1(15 t/ha)、T2(30 t/ha)、T3(45 t/ha),共四个处理,每个处理3次重复,共计12个试验小区。各试验小区长3.0m,宽2.0m,小区间距0.5米,小区间田埂宽30cm,用塑料薄膜覆盖,埋深40cm以防止水肥串流。

试验小区一侧设有收集土壤渗滤液的排水沟槽,沟槽深45cm,宽50cm,各小区底部各设两根长3.0m,直径5.0cm的PVC穿孔管通向排水沟槽。PVC排水管理深0.3米,被土壤覆盖的部分等距离设置5个直径5.0cm的透水孔,为防止泥土进入管道,利用过滤网缠绕透水孔。PVC管放置时略微倾斜,以保证渗滤液能顺利流出,利用广口瓶在排水沟槽一侧收集降雨时的土壤渗滤液(图1)。

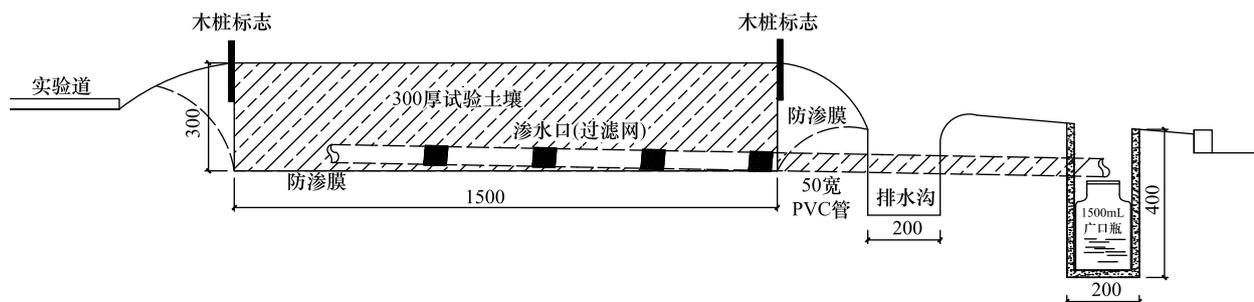


图1 试验小区设计示意图(mm)

Fig.1 The schematic illustration of the experimental site

2014年12月将烟气脱硫石膏按照试验设计一次性均匀施于地表,并给每个小区施用均量的有机肥作为底肥,土壤混翻深度为0.3m,保证烟气脱硫石膏与土壤充分混匀。2015年4月按照播种要求整地,采用人工开沟方式种植松果菊,土壤深翻25cm以上,播种量为2.5kg/ha,行距0.3m。松果菊生长期,各试验小区灌溉、施肥等管理措施均一致。

1.4 测试指标与方法

2015年7月和12月按照“S”多点等量采样法采集各个实验小区的表层(0—30cm)土壤样品,各小区3次重复,风干粉碎后过1.0mm土壤筛,测定土壤全磷、有效磷以及无机磷组分。2015年6月,7月,8月,9月降雨期间取土壤渗滤液各四次,经4.5μm滤膜过滤后取上清液,测定渗滤液中可溶性磷含量。

2015年5月和10月,采用对角线取样法在各个小区内分别采集苗期和花期的植株各5株,用自来水冲洗干净后,蒸馏水中漂洗3次,用滤纸吸去表面的水。各植株称重后,分别量取株高和根长,之后烘至恒干,称量干重。最后将植株研磨过1mm筛,测定植株全磷。

采用浸提—钼锑抗比色法测土壤有效磷和渗滤液中的可溶性磷含量,采用硫酸—高氯酸消煮法测土壤及植株全磷。无机磷采用蒋柏藩、顾益初提出的石灰性土壤无机磷形态分级测定方法^[24]。

2 结果与分析

2.1 施用烟气脱硫石膏对土壤全磷及有效磷的影响

如图1所示,土壤中施加烟气脱硫石膏0.5a及1a后,均未引起土壤全磷含量的变化,对照(CK)和不同烟气脱硫石膏处理间的土壤全磷含量均没有显著性的差异($P>0.05$)。烟气脱硫石膏施用1a后,对照(CK)和各个处理之间的土壤全磷含量均较0.5a时有所下降,但差异也不显著($P>0.05$)。说明烟气脱硫石膏的施用不会改变土壤中全磷含量,且随着时间的推移,土壤中也没有过多的磷损失。

植物在生长过程中,需要从土壤中吸收大量的有效磷,其含量反映了土壤中磷供应容量以及烟气脱硫石

膏施入土壤后磷的释放速率^[19]。由图 3 可施用烟气脱硫石膏以后,土壤有效磷含量显著降低,且随着烟气脱硫石膏施用量的增加而呈现明显的下降趋势。施用 0.5a 后,T1 处理土壤有效磷含量与对照差异不明显,但 T2 和 T3 处理下土壤有效磷含量与对照存在显著差异($P<0.05$),与对照相比土壤有效磷平均含量下降 11.75%—19.58%。施用 1a 后,T1、T2 和 T3 处理下,土壤有效磷的含量均与对照存在显著差异,含量分别下降了 6.71%、9.98% 和 19.40%。当烟气脱硫石膏为最大施用量 45t/ha 时,1a 后土壤有效磷含量降至 15.50mg/kg 的最低值。

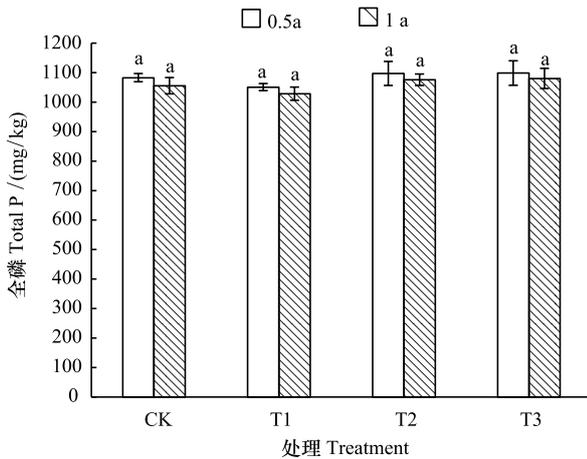


图 2 不同烟气脱硫石膏施用量土壤全磷变化

Fig.2 Change of soil total P under different dosage of FGDG

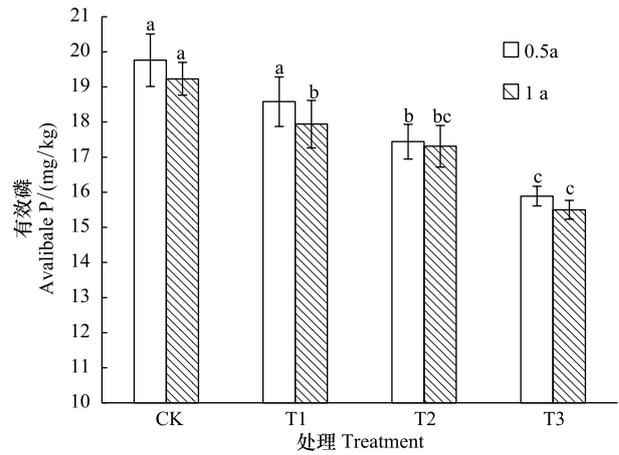


图 3 不同烟气脱硫石膏施用量土壤有效磷变化

Fig.3 Change of soil available P under different dosage of FGDG

2.2 土壤渗滤液中可溶性磷的影响

土壤磷素由于降雨淋失及农田浇灌等进入地下,可能会造成地下水的污染,进而进入水环境加重了水体富营养化^[4]。由图 4 可知在施用烟气脱硫石膏后,不同月份土壤渗滤液中的可溶性磷

含量均随着脱硫石膏施用量的增加而有显著降低,其中 6、7、8、9 四个月份不同处理的土壤渗滤液中可溶性磷较对照(CK)分别减少了 25.1%—49.1%、25.0%—44.8%、43.7%—65.9% 和 16.0%—58.1%。较对照(CK)而言,T1、T2 和 T3 不同处理下,渗滤液中可溶性磷平均下降 27.5%、41.9% 和 54.5%。结果表明烟气脱硫石膏施入土壤一段时间后,对磷的固定作用开始逐渐显现,且对土壤渗滤液中可溶性磷的影响远大于对土壤有效磷的影响。

此外,不同月份土壤渗滤液中,同一处理下可溶性磷的含量差异也较为明显,其中 7 月份渗滤液中可溶性磷的含量显著高于其他 3 个月份。究其原因应该是与当月的降雨量及雨水收集前的即时降雨有关,2015 年 7 月上海奉贤地区的降雨量较其它 3 个月份高,且渗滤液收集前即时雨量较大,导致土壤渗滤液中的水溶性磷含量也显著高于其它 3 个月份。

2.3 土壤无机磷形态变化的影响

农田土壤无机磷一般占全磷含量的 60—80%,其中 99% 以上以矿物态形式存在,几乎全部为正磷酸盐。Chang、沈仁芳^[20-21]等根据正磷酸盐所结合的主要阳离子不同,对土壤无机磷进行分类,其分类方法客观上反

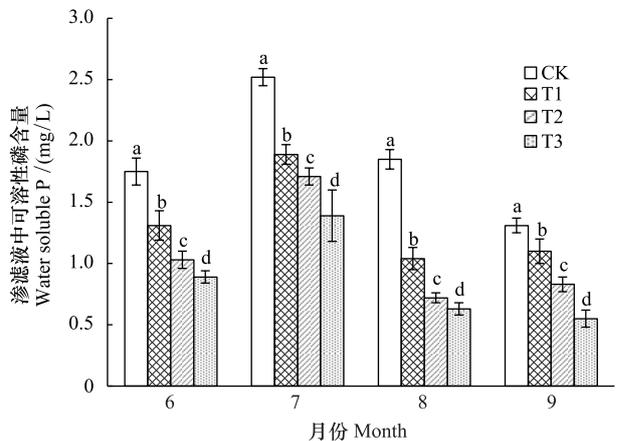


图 4 不同烟气脱硫石膏施用量对渗滤液中可溶性磷的影响

Fig.4 Effects of tile flow water soluble P of leachate under different dosage of FGDG

映了土壤无机磷的全貌,较为清楚地阐明土壤无机磷的化学形态和对作物的有效性,是目前土壤无机磷分级研究中广泛采用的方法。本文也以此分类方法为依据进行土壤无机磷形态变化的分析。

表 3 不同烟气脱硫石膏用量水平下各形态无机磷含量的变化

Table 3 Change of soil inorganic P fraction under different dosage of FGDG

处理 Treatment	磷酸铝盐 Al-P		磷酸铁盐 Fe-P		闭蓄态磷 O-P		磷酸钙盐 Ca-P		无机磷总量/ (mg/kg)
	0.5 mol/L 氟化铵 NH ₄ F		0.1mol/L 氢氧化钠与 碳酸钠混合液 NaOH-Na ₂ CO ₃		0.3 mol/L 柠檬酸钠和 连二亚硫酸钠溶液 Na ₂ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O-Na ₂ S ₂ O ₄		见表 4 Table 4		
	含量 Content/ (mg/kg)	%	含量 Content/ (mg/kg)	%	含量 Content/ (mg/kg)	%	含量 Content/ (mg/kg)	%	
CK	45.58±5.17a	6.33	15.43±2.27a	2.14	185.14±4.47a	25.73	473.47±16.16a	62.79	719.62±37.09a
T1	47.08±1.44a	5.78	11.89±1.04b	1.46	203.93±24.47b	25.06	548.95±16.16b	67.69	813.86±12.54b
T2	53.43±4.27b	5.96	10.49±2.78b	1.17	242.26±27.04c	27.06	588.65±26.60b	65.79	895.18±57.26c
T3	56.27 ±2.77b	6.68	10.69±1.16b	1.26	207.76±19.23b	19.92	607.60±25.41c	72.13	882.15±43.03 c

表中同一列统计平均值后,字母相同者差异不显著($P \geq 0.05$)

表 3 为不同处理下土壤中无机磷形态变化的统计分析,结果显示土壤无机磷中磷酸钙盐(Ca-P)含量最高,占总量的 60%以上,闭蓄态磷(O-P)含量次之。施用烟气脱硫石膏能显著影响土壤无机磷组分,增加土壤中总的无机磷含量。在施用烟气脱硫石膏 1a 后,所有处理下土壤无机磷总量均显著高于对照,其中在 T2 处理时达到最大,为 859.18mg/kg,较对照处理增加了 24.39%,T3 处理土壤无机磷总量又有略有下降,但仍显著高于 CK 和 T1。

施用烟气脱硫石膏后,Al-P 以及 Ca-P 含量均随着烟气脱硫石膏用量的增加呈现逐渐增加的趋势,分别较对照(CK)增加了 3.2%—23.4%和 15.9%—28.3%。土壤中的 Fe-P 含量则显著降低,下降值在 23.0%—32.1%之间,但不同处理之间变化不显著。O-P 的含量随着烟气脱硫石膏施用量的增加呈现先升高后降低的趋势,在 T2 处理时含量达到最高,较对照增加了 30.85%。从单位增加值来看,Ca-P 的增加量最为显著,T3 处理较对照(CK)增加了 134.13 mg/kg,增加量占到总无机磷增加量的 80%以上,由此可见,随着脱硫石膏施用量的增加,土壤中无机磷的增加主要以磷酸钙盐为主。

表 4 不同脱硫石膏用量水平下各类磷酸钙盐组分的含量变化

Table 4 Change of soil Ca-P fraction under different dosage of FGDG

处理 Treatment	磷酸二钙型盐 Ca ₂ -P		磷酸八钙型盐 Ca ₈ -P		磷石灰型盐 Ca ₁₀ -P		磷酸钙盐 Ca-P 总量 Total	
	0.25 mol/L 碳酸氢钠溶液 NaHCO ₃		0.5mol/L 乙酸氨溶液 NH ₄ Ac		0.5 mol/L 硫酸溶液 H ₂ SO ₄			
	含量 Content /(mg/kg)	%	含量 Content /(mg/kg)	%	含量 Content /(mg/kg)	%	含量 Content /(mg/kg)	%
CK	46.20±6.18 a	9.76	90.56±3.18a	19.13	336.71±23.15a	71.11	473.47±16.16a	100
T1	64.90±5.68b	15.87	122.45±14.96b	22.31	361.60±17.02b	61.82	548.95±16.16b	100
T2	78.02± 3.13c	13.26	132.23±12.06b	22.46	378.40±31.08b	64.28	588.65±26.60b	100
T3	60.19 ±6.54b	9.91	150.63±24.41c	24.79	396.78±26.58b	65.30	607.60±25.41c	100

进一步对土壤中各类磷酸钙盐组分的变化趋势进行分析,结果如表 4 所示,土壤磷酸钙盐组分中 Ca₁₀-P 的含量最高,占磷酸钙盐总量的 60%以上,Ca₈-P 含量次之。由表 4 可知施用烟气脱硫石膏后,土壤中增加的交换性钙离子与磷酸根离子发生了反应,引起了土壤中各类磷酸钙盐含量的普遍增加。其中,随着施用烟气脱硫石膏量的增加,Ca₂-P 的含量呈先升后降的趋势,其中在 T2 处理时达到最大,为 78.02mg/kg,但所有处理均显著高于对照(CK),含量较对照增加了 30.8%—68.9%。Ca₈-P 和 Ca₁₀-P 的含量均随着烟气脱硫石膏施用量的增加呈现逐渐增加的趋势,含量分别较对照增加 35.2—66.3%和 7.3—17.8%,其中 Ca₈-P 增量最为显

著,土壤中各类磷酸钙盐平均含量增加的变化顺序依次为 $\text{Ca}_8\text{-P} > \text{Ca}_{10}\text{-P} > \text{Ca}_2\text{-P}$ 。

2.4 植物生物量及全磷的影响

由表 5 可知,无论是在苗期还是花期,施用烟气脱硫石膏处理的松果菊株高、根系长度、生物量等都显著高于对照。其中,苗期和花期的株高、根系长度随着烟气脱硫石膏施用量的增加呈先升后降的趋势,T2 处理下达到最大,但各处理之间差异不显著。苗期生物量则随施用量增加而逐渐增加,且与对照(CK)相比差异显著($P < 0.05$)。但花期生物量随着烟气脱硫石膏施用量的增加呈现先升后降的趋势,T2 处理下植株鲜重、干重等均达到最大。

表 5 不同烟气脱硫石膏使用量水平下植物生长特性

Table 5 Growing Characteristics of Plants under different dosage of FG DG

处理 Treatment		CK	T1	T2	T3
株高/cm	苗期 Seedling stage	21.22±0.54a	27.33±1.55b	28.94±1.36b	27.61±0.91b
Plant height	花期 Flowering stage	33.60±3.18 a	48.30±4.25b	44.30±3.89b	60.33±6.18c
根长/cm	苗期 Seedling stage	6.61±0.75a	8.11±0.28b	9.66±1.30b	9.16±0.60b
Root length	花期 Flowering stage	16.0 ±1.25a	19.33±4.23a	23.3±6.75a	30.33±3.25c
总鲜重/g	苗期 Seedling stage	3.10±0.54a	5.37±0.83b	5.92±0.63b	6.84±0.30c
Total fresh weight	花期 Flowering stage	40.23±5.45a	70.10±7.65b	125.60±20.23c	103.60±12.750c
总干重/g	苗期 Seedling stage	0.60±0.20a	1.09±0.27b	1.44±0.27c	1.48±0.34c
Total dried weight	花期 Flowering stage	8.43±0.56 a	12.23±2.20b	25.33±2.45c	20.10±2.76c

表中同一行统计平均值后,字母相同者差异不显著($P \geq 0.05$)

表 6 显示,施用烟气脱硫石膏的各个处理,植株苗期全磷含量随着施用量增加而呈现先升高后降低的趋势,各处理全磷含量均高于对照,且 T1 与 T2、T3 以及对照间存在显著差异($P < 0.05$)。在花期,由于植株养分吸收能力的下降和物质转运,植株全磷含量较苗期整体下降,但总体仍呈现先升高后降低的趋势,T3 处理植株的全磷含量低于对照,但变化不显著。

表 6 不同烟气脱硫石膏处理下植株全磷含量变化 (mg/kg)

Table 6 Change of the total P content in aerial part under different dosage of FG DG

处理 Treatment	CK	T1	T2	T3
苗期 Seedling stage	23.7±0.33a	27.8±0.23c	25.4±0.28b	24.3±0.38a
花期 Flowering stage	21.0±0.49a	25.7±0.28b	21.1±0.63 a	19.5 ±0.98a

3 讨论

3.1 烟气脱硫石膏对土壤有效磷的影响

滨海农耕土壤中施加烟气脱硫石膏并没有引起土壤全磷含量的显著变化,然而随着烟气脱硫石膏配比的上升,土壤中的有效磷含量呈现下降的趋势,且大量使用情况下土壤有效磷的下降较为显著,T3(45t/ha)处理与对照相比土壤有效磷含量下降了近 20%。研究结果说明烟气脱硫石膏抑制了土壤中磷的有效化作用,与 Misra、李晓娜等人的研究结果一致^[16,19]。究其原因应该是烟气脱硫石膏中含有大量的钙离子会交换盐碱土壤胶体上的钠离子,降低土壤的 pH 值和碱化度^[14],但仍会有大量的钙离子以交换性态形式留在土壤中,与土壤中富集的磷酸根离子发生反应,形成难溶性磷。而已有的研究也表明,土壤磷的有效性受土壤溶液中游离铁、活性碳酸钙含量、pH 等众多因素的影响,碱性土壤难溶性磷的沉淀和溶解是控制水溶性磷含量的主要机制之一^[22]。

3.2 烟气脱硫石膏对土壤渗滤液中可溶性磷的影响

研究表明,土壤以渗滤方式向水环境排放磷素的含量占很大比重^[4]。本研究结果显示,施用烟气脱硫石膏后土壤渗滤液中的可溶性磷含量降低显著,当烟气脱硫石膏使用量达到 45t/ha 时,不同月份农田渗滤液中

可溶性磷分别降低了 25.1%—49.1%、25.0%—44.8%、43.7%—65.9% 和 16.0%—58.1%, 与 Murphy & Steven (2010) 研究发现土壤加入烟气脱硫石膏后减少了 14%—56% 可溶性磷酸盐向水体中迁移的结果以及 Warren Dick 在俄亥俄州西北部数十个地块上的实验结果一致^[4,17]。同时, 相关研究也表明, 烟气脱硫石膏的使用可以增加土壤渗透性, 减少农田径流, 进而减少土壤磷通过径流作用向水体迁移的风险^[4,19]。因此, 在施用烟气脱硫石膏后土壤中有有效磷和渗滤液中可溶性磷含量均呈现出下降趋势, 土壤中过量积累的磷素, 通过地表径流、淋溶作用向水体迁移的几率明显降低, 在一定程度上会减轻对河流和湖泊水体水质恶化的影响。

此外, 施用烟气脱硫石膏对渗滤液中水溶性磷的降低效果明显高于对植物有效的土壤有效磷的降低效果, 说明烟气脱硫石膏的施用对植物有效态磷的影响较小, 但对易流失态磷(水溶性磷)的影响较大, 其原因可能是因为土壤中部分的磷与钙结合不能融入水, 但仍可以被植物吸收利用^[23]。

3.3 烟气脱硫石膏对土壤无机磷形态及植物生长的影响

程镜润等人的研究结果表明, 使用烟气脱硫石膏修复土壤, 在降低土壤碱化度的同时, 钙离子会与磷酸根作用, 使土壤中的磷大部分转化为固定态磷, 从而导致土壤有效磷含量急剧下降^[24]。本研究中, 烟气脱硫石膏施入土壤后, 土壤有效磷和渗滤液中水溶性磷降低的同时, 土壤无机磷含量则显著增加, 特别是无机磷组分中难溶性的磷酸钙盐增加尤为明显, 这与以往研究结果一致^[25]。还有研究表明, 土壤 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 被认为是作物的有效磷源, $\text{Ca}_8\text{-P}$ 是缓效磷源, $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 几乎不被作物吸收^[21]。本研究中土壤 Ca-P 的增加主要是 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 和 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$, 说明大部分磷可以被烟气脱硫石膏固定为较为稳定的形态, 但在植物生长利用需要时, 有效磷源 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 和缓效性的 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 也可以释放出来满足作物需求。因而土壤有效磷的降低和无机磷的增加并没有显著影响到植物对磷素的吸收, 表现为松果菊苗期和花期的生物量均比对照高, 这与 Stout、张举峰等利用脱硫石膏改良种植三叶草和秋葵的研究结果一致^[25,26]。Chabra 等人的研究也表明脱硫石膏改良后的碱化土壤中有有效磷含量和运移能力显著降低, 但并不影响作物对磷的吸收^[27]。

同时, 实验结果也显示随着施用烟气脱硫石膏比例的增加, 土壤中的无机磷含量增加不显著, 植株全磷含量也随着使用量增加而出现先升高后降低的趋势, 结合无机磷中 O-P 和 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 在 T2 处理时达到最大值, T3 处理时又有所下降, 以及植物株高和根长在 T2 处理时达到最大等结果, 说明烟气脱硫石膏的施用对磷的固定作用和植物的生长有边际效应, 过量施用变化趋势不明显, 烟气脱硫石膏控制可溶性磷流失的使用配比还需要进一步研究。

据统计^[28], 仅 2010 年我国烟气脱硫石膏的排放量就高达 5230 万, 大量烟气脱硫石膏的堆放存在石膏流失污染土壤和地表水以及大风扬尘、空气暴晒发出刺鼻酸味等二次污染的风险。作为一种有潜力的固定土壤中过量磷素的材料, 将传统观念中作为固体废弃物的烟气脱硫石膏施用于我国沿海平原富磷的滨海农耕土壤, 可以有效地固定土壤中高含量的磷, 将较易溶解的可溶态磷转化为沉淀性、稳定态的无机磷, 从而降低土壤磷素对环境的污染, 减少水体富营养化的发生。

4 结论

(1) 施用烟气脱硫石膏对滨海盐土全磷无显著影响, 但土壤有效磷及土壤渗滤液中的可溶性磷则随施用量的增加呈现降低趋势。

(2) 土壤中的无机磷含量随着烟气脱硫石膏使用量增加逐渐增加, 增加的无机磷主要以难溶于水的磷酸钙盐为主。其中, 增加的磷酸钙盐又以 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 为主, $\text{Ca}_2\text{-P}$ 则呈现出先增加后降低的趋势。

(3) 增加的 Ca-P 虽然不宜被植物吸收, 但可以作为潜在的磷源。

参考文献 (References):

- [1] Hooda P S, Truesdale V W, Edwards A C, Withers P J A, Aitken M N, Miller A, Rendell A R. Manuring and fertilization effects on phosphorus accumulation in soils and potential environmental implications. *Advances in Environmental Research*, 2001, 5(1): 13-21.
- [2] 山鹰, 张玮, 李典宝, 王丽卿. 上海市不同区县中小河道氮磷污染特征. *生态学报*, 2015, 35(15): 5239-5247.

- [3] Southam D C, Lewis T W, McFarlane A J, Bormann T, Johnston J H. Calcium-phosphorus interactions at a nano-structured silicate surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 319(2): 489-497.
- [4] Murphy P N C, Stevens R J. Lime and gypsum as source measures to decrease phosphorus loss from soils to water. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, 212(1/4): 101-111.
- [5] 杨林章, 冯彦房, 施卫明, 薛利红, 王慎强, 宋祥甫, 常志州. 我国农业面源污染治理技术研究进展. *中国生态农业学报*, 2013, 21(1): 96-101.
- [6] 盛海君, 夏小燕, 杨丽琴, 赵海涛, 栾书荣, 封克. 施磷对土壤速效磷含量及径流磷组成的影响. *生态学报*, 2004, 24(12): 2837-2840.
- [7] 许晓光, 李裕元, 孟岑, 焦军霞, 石辉, 张满意, 吴金水. 亚热带区稻田土壤氮磷淋失特征试验研究. *农业环境科学学报*, 2013, 32(5): 991-999.
- [8] 陈吉余, 程和琴, 戴志军. 滩涂湿地利用与保护的协调发展探讨——以上海市为例. *中国工程科学*, 2007, 9(6): 11-17.
- [9] 程江, 杨凯, 赵军, 吴健平. 基于生态服务价值的上海土地利用变化影响评价. *中国环境科学*, 2009, 29(1): 95-100.
- [10] 麻万诸, 章明奎. 改良剂降低富磷蔬菜地土壤磷和氮流失的作用. *水土保持学报*, 2012, 26(5): 22-27.
- [11] Mailapalli D R, Thompson A M. Polyacrylamide coated MilorganiteTM and gypsum for controlling sediment and phosphorus loads. *Agricultural Water Management*, 2011, 101(1): 27-34.
- [12] Chen L M, Kost D, Dick W A. Flue gas desulfurization products as sulfur sources for corn. *Soil Science Society of America Journal*, 2008, 72(5): 1464-1470.
- [13] 王金满, 杨培岭, 张建国, 石懿. 脱硫石膏改良碱性土壤过程中的向日葵苗期盐响应研究. *农业工程学报*, 2015, 21(9): 33-37.
- [14] 李小平, 刘晓臣, 毛玉梅, 陈小华. 烟气脱硫石膏对围垦滩涂土壤的脱盐作用. *环境工程技术学报*, 2014, 4(6): 502-507.
- [15] Mishra A, Cabrera M L, Rema J A. Phosphorus fractions in poultry litter as affected by flue-gas desulphurization gypsum and litter stacking. *Soil Use and Management*, 2012, 28(1): 27-34.
- [16] Misra S M, Tiwari K N, Prasad S V S. Reclamation of alkali soils; influence of amendments and leaching on transformation and availability of phosphorus. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2007, 38(7/8): 1007-1028.
- [17] Andersen J. Confluence Newsletter Invites Greenleaf Article on Healthy Soils for Healthy Waters. *Healthy Soils for Healthy Waters*, 2015: 110-115. (请核对文献类型)
- [18] Bryant R B, Buda A R, Kleinman P J A, Church C D, Saporito L S, Folmar G J, Bose S, Allen A L. Using flue gas desulfurization gypsum to remove dissolved phosphorus from agricultural drainage waters. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(3): 664-671.
- [19] 李晓娜, 张强, 陈明昌, 章衡. 不同改良剂对土壤有效磷的影响. *水土保持学报*, 2005, 19(1): 71-74.
- [20] Chang S C, Jackson M L. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Science*, 1957, 84(2): 133-144.
- [21] 沈仁芳, 蒋柏藩. 石灰性土壤无机磷的形态分布及其有效性. *土壤学报*, 1992, 29(1): 80-86.
- [22] 张雅蓉, 高明, 黄容. 三峡库区消落带土壤无机磷的生物有效性. *水土保持学报*, 2014, 28(3): 222-226.
- [23] 徐秋桐, 张莉, 章明奎. 不同有机废弃物对土壤磷吸附能力及有效性的影响. *农业工程学报*, 2014, 30(22): 236-244.
- [24] 程镜润, 陈小华, 刘振鸿, 李小平, 付融冰, 陈泉源. 脱硫石膏改良滨海盐碱土的脱盐过程与效果实验研究. *中国环境科学*, 2014, 34(6): 1505-1513.
- [25] 张峰举, 许兴, 肖国举. 脱硫石膏改良对碱性土壤磷素营养的影响. *西北农业学报*, 2013, 22(5): 151-156.
- [26] Stout W L, Sharpley A N, Weaver S R. Effect of amending high phosphorus soils with flue-gas desulfurization gypsum on plant uptake and soil fractions of phosphorus. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 2003, 67(1): 21-29.
- [27] Chhabra R, Abrol I P, Singh M V. Dynamics of phosphorus during reclamation of sodic soils. *Soil Science*, 1981, 132(5): 319-324.
- [28] 严玉波, 董晓丽, 孙晓蕾, 李健生, 沈锦优, 韩卫清, 刘晓东, 孙秀云, 王连军. 脱硫石膏基羟基磷灰石对 Cu^{2+} 吸附性能的研究. *中国环境科学*, 2014, 34(8): 2040-2048.