

利用 ^{31}P 核磁共振技术研究污泥中磷在土壤中的形态转换

彭喜玲^{1,2}, 方海兰², 占新华¹, 郝冠军², 吕子文², 马光军^{1,2}, 顾兵^{1,2}

(1.南京农业大学资源与环境科学学院,江苏 南京 210095;2.上海市园林科学研究所,上海 200232)

摘要: 为了解污泥中磷在土壤中的化学行为,采用 NaOH/EDTA 浸提和 ^{31}P 核磁共振技术研究了污泥施用到 3 种典型土壤中后磷的形态变化。结果表明,和传统 NaOH 熔融法相比,NaOH/EDTA 能浸提土壤中 54%~93% 的磷,酸性土壤磷的 NaOH/EDTA 浸提率相对高,而有碳酸钙沉积的土壤浸提率相对低。污泥施用到土壤后不但提高了土壤中磷的总量,而且增加了磷的形态,并和污泥本身磷的形态基本一致。磷在土壤中的形态变化主要发生在污泥施用到土壤的 14 d 之内,之后磷的形态基本稳定。其中无机正磷酸盐含量从 55.22%~57.88% 增加到 80.32%~87.47%,正磷酸二酯完全消失,正磷酸单酯含量从 23.80%~28.84% 降至 15% 左右,而无机焦磷酸盐含量从 10% 左右降至 1% 以下。污泥施放到土壤中后,有机磷在短期内转化为无机磷,虽然有利于植物对磷的吸收利用,但对水体富营养化的潜在危害加大,建议污泥土地利用时要做到少量多次。就土壤不同性质而言,低 pH 和粘质土更有利于有机磷固定。

关键词: 磷;污泥; ^{31}P -核磁共振;NaOH/EDTA 浸提

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2009)10-2104-07

Transformation of Phosphorus Forms in Soils with Application of Sewage Sludge by Using Phosphorus-31-Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

PENG Xi-ling^{1,2}, FANG Hai-lan², ZHAN Xin-hua¹, HAO Guan-jun², LV Zi-wen², MA Guang-jun^{1,2}, GU Bing^{1,2}

(1. College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Shanghai Institute of Landscape Gardening, Shanghai 200232, China)

Abstract: In order to understand the chemical behavior of phosphorus from sewage sludge in soils, the NaOH/EDTA extractant and ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{31}P -NMR) were applied to study the change of phosphorus forms in three typical soils after the sewage sludge application. The results showed that NaOH/EDTA could extract about 54%~93% of phosphorus from the soils, and the extraction ratio for phosphorus in acid soils was much higher than that in soils with calcium carbonate. Application of sewage sludge not only increased the total phosphorus content, but also changed the phosphorus forms. The phosphorus forms in soils were the same as these in sewage sludge. The change of phosphorus forms in the soils occurred in fourteen days after the sewage sludge application, and then they became stable. The proportion of orthophosphate in total phosphorus increased from 55.41%~58.59% to 82.70%~87.47%, orthophosphate diesters disappeared, the proportion of orthophosphate monoesters in total phosphorus decreased from 23.80%~28.49% to about 10%, and the proportion of pyrophosphates decreased from about 10% to about 1%. The organic phosphorus was easy to transform to inorganic phosphorus quickly after the sewage sludge application, which was favor to adsorption of phosphorus by soils and its utilization by plants. However, the transformation could increase the risk of phosphorus to eutrophication of the water body. Therefore, it might be a good idea that small amount of sewage sludge was applied many times. For various soil properties, clay soils with low pH were in favor of organic phosphorus sequestration.

Keywords: phosphorus; sewage sludge; ^{31}P -NMR; NaOH/EDTA extraction

收稿日期 2009-04-03

基金项目 上海市建委重大攻关项目(2008-006);上海市建委专项项目(ZX050205)

作者简介 彭喜玲(1982—),女,河南夏邑人,在读硕士,主要研究方向为环境工程与废弃物土地利用。E-mail pengxiling215@163.com

通讯作者 方海兰 E-mail fhl_1969@126.com

污泥含丰富的磷,污泥施到土壤中能显著提高土壤磷的含量^[1]。但在土壤中富集过多的磷又易发生淋溶造成水体的富营养化,成为潜在污染源^[2-3]。磷的形态不同在土壤中的化学行为也不一样,一般认为植物易吸收无机态磷,而有机态磷需矿化后才能被植物吸收^[4]。磷特别是有机磷形态的研究常用的是化学浸提方法,利用连续浸提法研究污泥、化肥和动物粪便等对土壤磷形态变化的研究国内外已有大量的报道^[5-7]。

连续浸提法虽简单、直观,但不能详细了解磷的具体形态。而 ³¹P 核磁共振技术(³¹P-NMR)自上世纪 80 年代初首次用于土壤样品的测定后^[8],就广泛地用于测定土壤及其他环境样品中磷的形态^[9-13]。与传统的连续浸提法相比,³¹P-NMR 能较详细了解磷的具体形态,因此具有明显的优势^[14-15]。由于 ³¹P 是自然丰度为 100%的同位素,液相 ³¹P-NMR 能检测出样品中所有磷的化合物,包括磷酸酯(phosphonates)、无机正磷酸盐(orthophosphate)、正磷酸单酯(orthophosphate monoesters)、正磷酸二酯(orthophosphatediesters)、无机焦磷酸盐(pyrophosphate)和多磷酸盐(polyphosphate)^[16]。而浸提剂的浸提效果是影响 ³¹P-NMR 测定结果的主要因素,不但要求对磷的浸提率高,而且不能破坏磷的形态,在对 0.5 mol·L⁻¹ NaOH、0.25 mol·L⁻¹ NaOH、CCl₃COOH/KOH 以及水等浸提剂研究的基础上,0.25 mol·L⁻¹ NaOH/0.05 mol·L⁻¹ Na₂EDTA 被证实是最有效的浸提剂,它不但对环境样品中磷的浸提率高,而且能得到最多形态的磷^[15, 17-18]。

磷含量及其形态对植物生长和环境的影响一直是土壤学或环境学的研究重点,虽然我国有大量关于磷在土壤或环境样品中含量和形态的研究报道,但基本用的是传统的化学连续浸提法,很少有 ³¹P-NMR 技术应用的报道。鉴于污泥中磷形态的重要性以及 ³¹P-NMR 技术的优点,本文利用 ³¹P-NMR 技术研究污泥中磷施用到土壤后的形态变化,以期对污泥的合理利用和磷污染的控制提供技术依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

试验采用 3 种土壤,分别取自上海主城区长期河流冲积所形成的典型灰潮土,靠近上海东部沿海区域河海淤积形成的滩涂沙土,以及浙江典型的酸性黄泥土。污泥取自上海市曲阳水质净化厂的脱水污泥。试验所用样品的基本性质见表 1。

表 1 试验材料的基本性质

样品	pH	有机质/g·kg ⁻¹	全磷/g·kg ⁻¹	有效磷/mg·kg ⁻¹	粘粒含量/%
灰潮土	8.58	9.02	0.68	3.95	29.7
沙土	8.89	3.04	0.56	1.86	15.7
黄泥土	5.61	6.02	0.21	1.08	38.9
曲阳污泥	6.01	640.72	15.30	5 839.0	—

1.2 试验设计

污泥与土壤样品磨碎,过 2 mm 筛后,按每钵 2 000 g 的重量,以 10%的比例(干重计)在不同土壤中加入污泥并混合均匀,每个处理设 3 个重复,另设置不加污泥的土壤为对照。于 2007 年 5 月 16 日放于大温室内培养,2007 年 9 月 9 日结束,在整个试验期间通过每天称重加蒸馏水的方法使土壤水分保持为最大持水量的 70%左右,并分别在试验的第 0、14、28、56、72、112 d 取样,采集样品风干后待处理分析用。

1.3 分析方法

1.3.1 常规土壤理化性质分析

pH、有机质、全磷、有效磷的测定参照《森林土壤分析方法》,其中全磷测定采用 NaOH 在 550 °C 下熔融 2 h,钼锑抗比色法^[19]。

1.3.2 磷的 ³¹P-NMR 分析

称取过 2 mm 筛的样品约 3 g 于 100 mL 离心管中,按 1:20 的比例加入 0.25 mol·L⁻¹ NaOH+0.05 mol·L⁻¹ Na₂EDTA 浸提剂 60 mL,混匀后在 20 °C 下振荡 16 h^[15],离心(16 °C,10 000 g,30 min),上清液用 0.45 μm 的滤膜过滤,取 15 mL 浸提液冷冻干燥。冻干的样品用 1 mL 0.25 mol·L⁻¹ NaOH 重新溶解,离心(4 °C,8 000 g,5 min),转移出上清液,吸取 0.6 mL 上清液,再加入 0.05 mL D₂O,转移到 5 mm NMR 管中测定。同时吸取 5 mL 过滤后的浸提液用 H₂SO₄-HClO₄ 消煮后钼锑抗比色法测全磷含量,2 个平行。

核磁共振仪为 600 MHz,³¹P 共振在 242.739 MHz,脉冲 7.0 μs,弛豫时间为 2.00 s,获得时间 0.32 s。化学位移以 PPM 为单位,用 85%磷酸作为标准物质,并设置其化学位移为 0 PPM^[16, 20]。每种磷化合物占全磷的比例用图谱中每种磷化合物的峰面积与所有磷化合物的峰面积的比例所得。

2 结果与讨论

2.1 污泥施用对土壤基本性质影响及不同测定方法对全磷结果影响

比较表 1 和表 2 可以看出,3 种供试土壤施用污

泥前有机质和磷的含量均较低,施用污泥后,土壤中有机质和磷的含量明显增加。其中灰潮土有机质含量从 $9.02 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $42.28\sim 67.58 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 磷含量从 $0.68 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $2.12\sim 2.46 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 沙土有机质含量从 $3.04 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $35.46\sim 57.42 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 磷含量从 $0.56 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $1.90\sim 2.55 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$; 黄泥土有机质含量从 $6.02 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $38.33\sim 61.00 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 磷含量从 $0.21 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 增加到 $1.47\sim 1.74 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。由于污泥 pH 只有 6.01, 因此也明显降低了 2 种碱性土壤灰潮土和沙土的 pH 值。

比较两种测定方法所测定的总磷量发现(表 2), 所有供试土壤在不同培养试验时间内, 用 NaOH/EDTA 浸提方法测定的土壤全磷含量均低于传统的 NaOH 熔融法测定的土壤全磷量。原因是传统的 NaOH 熔融法将样品在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 下熔融 2 h, 基本破坏了土壤中所有形态的磷, 因此基本能提取出土壤中所有的磷^[19]; 而采用 NaOH/EDTA 浸提法主要是利用 NaOH 提取有机态磷, 利用 EDTA 提取离子态磷^[18], 而对 Ca-P 等被固定的磷的浸提率却低^[17]; 因此导致 NaOH/EDTA 测定的磷总量相对低。在不同培养时间内, 3 种土壤中磷的浸提率在 54%~93% 之间, 平均为 73%, 浸提出了土壤中的大部分磷。这和已报

道的森林土壤 71.3%~90.6% 的浸提率, 沙土长期施肥得到的 70%~78% 的浸提率以及新西兰部分土壤 51%~95% 的磷浸提率等研究结果相当^[12, 15, 17]。

从表 2 还可看出, 3 种土壤磷的浸提率不同, 其中取自上海的灰潮土和滩涂沙土磷的浸提率相对较低, 分别为 54%~76% 和 60%~82%, 而取自浙江的黄泥土磷的浸提率相对较高, 为 77%~93%。NaOH-Na₂EDTA 对不同的样品磷的浸提率也不同, 如对动物粪便为 82%~97%^[14], 对水稻土壤为 34%~80%^[13], 而对加入污泥的土壤只有 43%~67%^[21]。本试验的 3 种土壤以酸性黄泥土的浸提率最高, 上海当地 2 种碱性的灰潮土和沙土的浸提率相对低, 这可能和上海当地土壤基本是江河冲积形成, 碳酸钙沉积明显等特点有关, 这些土壤不但 pH 值高, 而且 Ca 含量也高^[22]。磷容易与 Ca 等离子结合形成无机正磷酸盐而不容易被浸提出来^[23-24], 因此降低了浸提率。相比较而言, NaOH-Na₂EDTA 更易于将样品中的有机磷浸提出来^[18]。

2.2 污泥施用对土壤中磷形态的影响

从试验原材料的 ^{31}P -NMR 图谱(图 1)可看出, 3 种土壤中磷的形态基本以无机正磷酸盐为主, 黄泥土含少量的无机焦磷酸盐, 除了灰潮土含少量的正磷酸单酯峰外, 基本不含有有机磷, 这可能和 3 种土壤有机

表 2 污泥施用对土壤基本性质影响及全磷测定结果比较

Table 2 Effect of soil basic properties by sewage sludge application and contrasting the total phosphorus content

不同处理	pH	有机质/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全磷/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$		浸提比例/(浸提法/熔融法)	
			NaOH熔融	NaOH/Na ₂ EDTA浸提		
灰潮土+10%污泥	0	6.33	67.58	2.35	1.49	63
	14 d	7.54	56.51	2.12	1.15	54
	28 d	7.25	58.26	2.46	1.66	67
	56 d	6.68	48.55	2.41	1.56	65
	72 d	6.20	45.82	2.36	1.69	72
	112 d	6.31	42.28	2.30	1.74	76
沙土+10%污泥	0	6.87	57.42	1.90	1.23	65
	14 d	7.62	48.55	2.03	1.37	68
	28 d	7.53	47.08	2.18	1.47	67
	56 d	6.97	52.25	2.55	1.53	60
	72 d	6.58	37.52	2.19	1.79	82
	112 d	6.46	35.46	2.08	1.57	75
黄泥土+10%污泥	0	5.46	61.00	1.69	1.36	80
	14 d	6.95	42.70	1.47	1.37	93
	28 d	6.76	45.23	1.65	1.27	77
	56 d	5.47	39.36	1.65	1.42	86
	72 d	4.98	40.72	1.74	1.37	79
	112 d	4.93	38.33	1.68	1.35	80

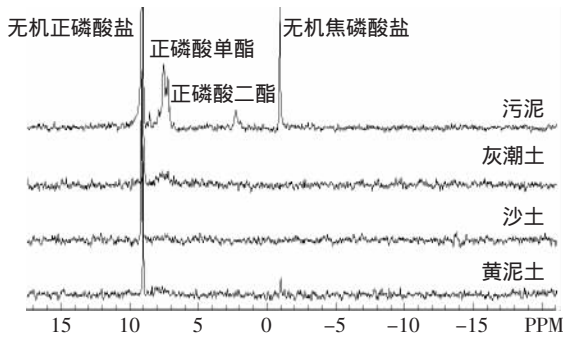


图 1 试验原材料的 ³¹P-NMR 图谱

Figure 1 Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectra for the tested original samples

质含量低有关,因土壤有机磷含量和土壤有机质含量具有良好的相关性^[18,26]。因为土壤有机质含量低,所以 3 种土壤中磷基本以无机磷为主。从图 1 也可以看出污泥中磷的形态相对较丰富,除含无机正磷酸盐外,还含正磷酸单酯、正磷酸二酯和无机焦磷酸盐,其中有机磷含量丰富,这和污泥本身有机质含量高(640.72 g·kg⁻¹)直接相关。

比较图 2 和图 1 还可看出,施用污泥后 3 种土壤中磷的形态明显增多。培养试验的初混样品中磷化合物的多种形态主要来自于污泥 3 种土壤中磷的形态基本以无机正磷酸盐为主(8~10 PPM),另外还含有正磷酸单酯(6~8 PPM)、正磷酸二酯(1~3 PPM)和无机焦磷酸盐(-1 PPM),没有出现磷酸酯和多磷酸盐,和污泥本身磷的形态基本一致。由此可见,施污泥不但能增加土壤中磷的含量,而且影响土壤中磷的形态。本文中磷化合物的化学位移与研究报道相比有所提高,可能是由于本试验中重新溶解的浸提液中的一些参数(如 pH 值、黏度和离子强度)与其他研究报道有所不同,因为这些参数对化学位移有影响,但每种化合物的相对位置没有变化^[13,20]。

2.3 污泥施用后土壤中不同形态磷含量的变化

从图 2 不同培养时间内磷形态动态变化的 ³¹P-NMR 图可看出,在整个培养试验期间内,磷形态发生了很大变化,且主要发生在污泥施用土壤后的 14 d 之内。对磷不同形态峰进行积分后得到不同形态磷比例的变化情况(图 3),从中可看出,碱性灰潮土在试验开始时无机正磷酸盐含量为 55.41%,正磷酸单酯含量为 28.49%,正磷酸二酯的含量为 4.84%,无机焦磷酸盐含量为 11.26%。14 d 后,无机正磷酸盐增加到 82.82%,正磷酸单酯降为 16.31%,无机焦磷酸盐降为 0.87%,正磷酸二酯基本消失。在接下来的 112 d 培养

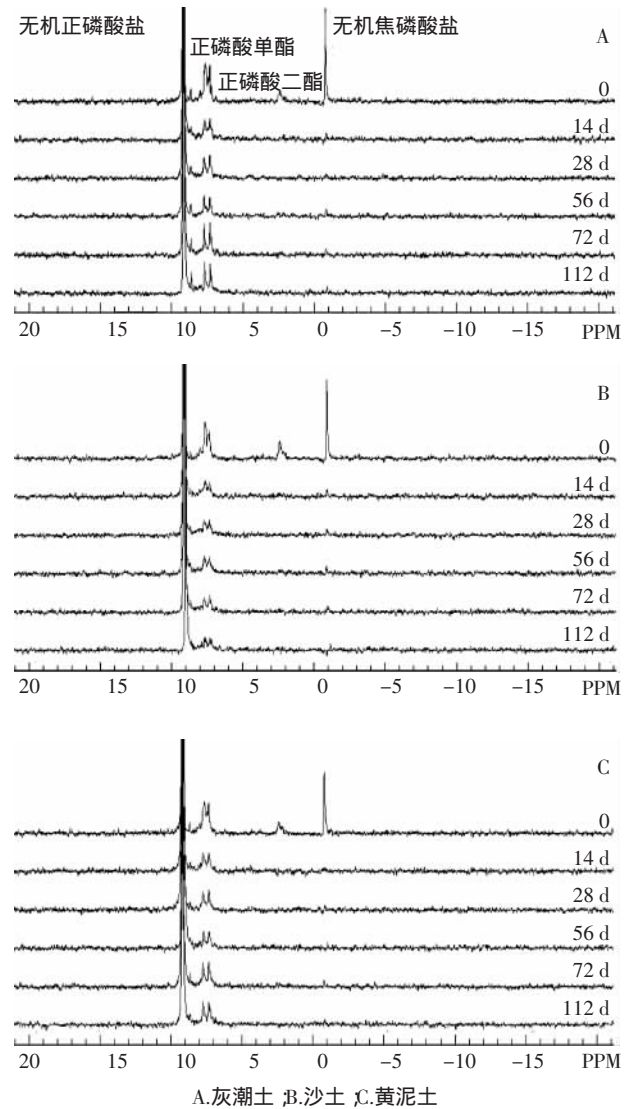


图 2 3 种土壤施用污泥后磷形态动态变化的 ³¹P-NMR 图谱
Figure 2 Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectra for the dynamic change of phosphorus forms after sewage sludge application on the three soils

时间内,样品中磷形态基本稳定,其中无机正磷酸盐在 82.82%~85.40% 之间,正磷酸单酯在 16.31%~13.65% 之间,无机焦磷酸盐在 0.64%~1.01% 之间。沙土和黄泥土磷形态的动态变化规律和灰潮土基本一致,也即污泥中磷的形态变化主要发生在污泥施用到土壤后的 14 d 之内,其后磷的形态基本稳定。

比较表 2 和图 3 可以进一步发现,3 种土壤有机磷和有机质的变化趋势是一致的。从培养试验开始,3 种土壤的有机质含量分别从 67.58、57.42 和 61.00 g·kg⁻¹ 逐步降低到 42.28、35.46 和 38.33 g·kg⁻¹,在整个培养试验期间内土壤有机质含量是逐步降低的。从培养试验第 0 d 起,灰潮土、沙土、黄泥土 3 种土壤全

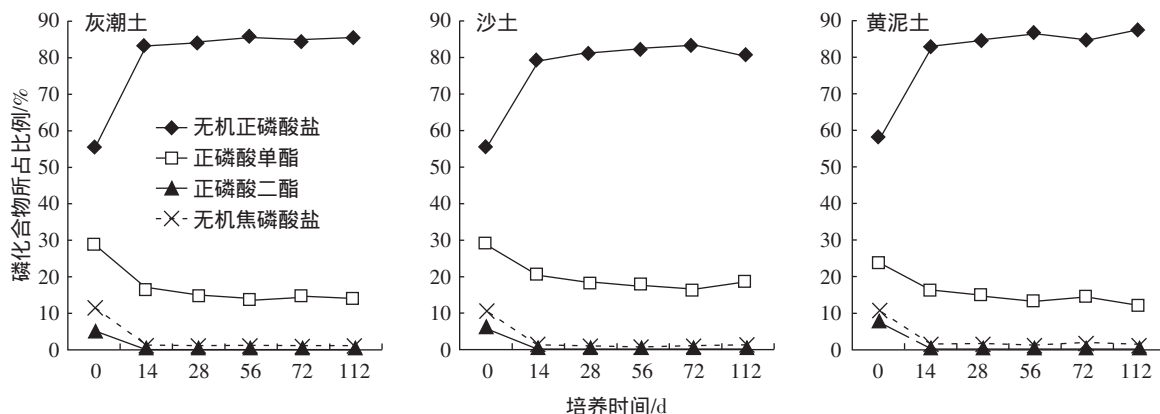


图3 3种土壤不同形态磷的动态变化

Figure 3 The dynamic change of the rate of different phosphorus forms for three kinds soils

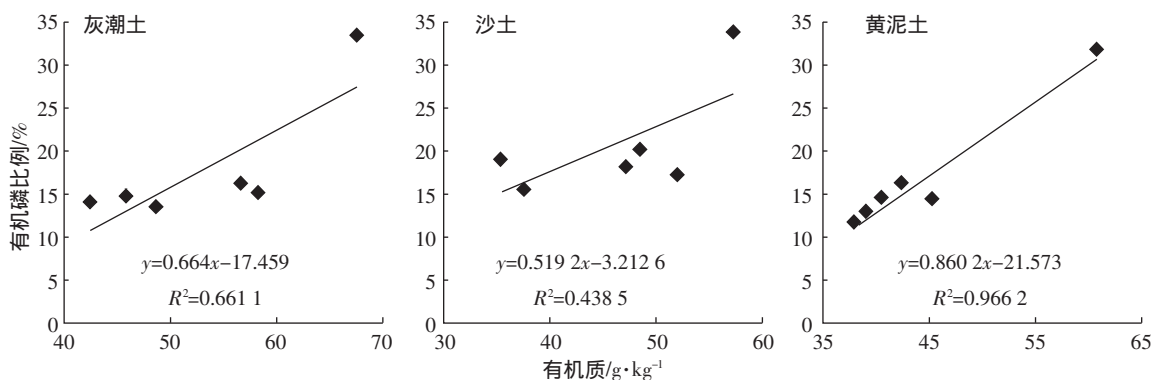


图4 3种土壤有机质含量和有机磷比例相关性

Figure 4 Relationship between the organic matter content and the organic phosphorus proportion for three soils

磷含量相对稳定, 但有机磷比例分别从 33.33%、34.10%和 31.49%下降至 13.96%、19.02%和 11.73%, 相应的无机正磷酸盐的比例分别从 55.41%、55.22%和 57.88%增加到 85.40%、80.32%和 87.47%。说明污泥中的部分有机磷矿化成了无机磷。

2.4 不同土壤对磷形态的影响

从图2土壤施用污泥后磷形态动态变化的 ^{31}P -NMR 图谱可以看出, 污泥中的磷在3种土壤中的形态变化趋势基本一致, 没有明显的区别, 这和已有报道的土壤类型影响土壤中磷形态的研究结果有所不同^[4,18], 这可能与本试验选择的土壤类型不够典型、培养时间不够长或3种土壤 NaOH/EDTA 的浸提率不同等因素有关。一般来说, 酸性土壤比碱性土壤更容易累积有机磷, 粘粒容易累积有机磷, 而砂质土壤有机磷含量低^[18,25]。虽然在整个培养试验期间3种土壤磷形态变化趋势一致, 但进一步分析3种土壤不同性质对磷形态的影响可以看出, 不同土壤其有机磷占总磷的比例与有机质含量之间相关系数不一样(图4),

以黄泥土相关系数最大($R^2=0.9662$, $P<0.05$), 其次为灰潮土($R^2=0.6611$), 沙土最小($R^2=0.4385$)。

从表1可知, 3种土壤未施加污泥前的有机质含量均很低($<10\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$), 培养试验中土壤有机质含量基本等于施加到土壤中的污泥所含有有机质的量。由此可见, 造成3种土壤有机磷比例和有机质相关系数不同的现象不仅仅受土壤本身有机质含量的影响, 可能和土壤 pH 值和粘粒含量等有一定关系。如黄泥土为酸性, 粘粒含量高(见表1), 所以其有机磷比例和有机质相关性达到显著。灰潮土虽为碱性土, 但粘粒含量相对较高, 因此其有机磷比例和有机质相关性虽没达显著相关, 但数值也较大。沙土粘粒含量低, pH 又高, 因此其有机磷比例和有机质相关性最差。就3种土壤有机质和有机磷相关性可以证实, 低 pH 和粘质土更有利于有机磷的固定。

2.5 污泥中磷形态变化规律及对磷污染控制的意义

Hinedi 等(1988)在测定污泥施加到土壤后的培养试验中也发现, 正磷酸二酯到 28 d 时完全水解, 水

解产物为正磷酸单酯^[10]。Smith等(2006)提到,将污泥施入到土壤后,在0到151 d的试验期间,正磷酸单酯的含量一直在减少^[21]。而无机焦磷酸盐主要是用于储存微生物能量的一种化合物^[11],其存在与否可以表明微生物的活动情况,它们在液相中不稳定,能缓慢水解为无机正磷酸盐。本培养试验中3种土壤的无机焦磷酸盐也从开始的10%左右,在14 d后基本降到1%左右,大部分被水解。由图3可以证实,本试验中污泥施到土壤后磷的形态变化规律与前人的报道结果基本类似,但形态变化相对较快,所有变化基本在14 d内发生,主要是有机磷转换成无机磷,其中正磷酸二酯完全消失,正磷酸单酯部分矿化,而无机焦磷酸盐也水解为无机正磷酸盐。

英国 Broadbalk 长期土壤肥料实验地研究也表明,在地下水排水中总磷浓度很高,并且以无机磷为主,可溶态有机磷含量低^[26-27],这也进一步说明无机磷更容易淋溶。已报道的污泥施用到土壤后磷淋溶特性的研究结果表明,污泥中磷在试验的初期容易被淋溶,而在后期的相对淋溶量较少^[2-3]。本试验磷形态变化规律也进一步证实,造成污泥中磷在试验初期容易淋溶的原因是磷的形态发生了变化,即污泥中有机态磷很快转换成无机正磷酸盐,因此会出现磷在试验初期淋溶量大,对地下水造成污染的潜在可能性也增加。考虑污泥中的磷进入土壤后在短期内容易变成易淋溶的无机磷,而在后期相对稳定,为避免污泥中磷对地下水的污染,污泥施用要做到少量多次,以避免短时间内易迁移的无机磷聚集过多,造成磷的污染。

3 结论

(1) 和传统的 NaOH 熔融测定土壤全磷的方法相比,NaOH/EDTA 能浸提出土壤中 54%~93%的磷,平均为 73%,即可浸提出土壤中的大部分磷。NaOH/EDTA 对磷的浸提率受土壤类型影响,其中酸性土壤磷的 NaOH/EDTA 浸提率相对较高,而有碳酸钙沉积的土壤浸提率相对较低。

(2) 污泥施用到土壤中不但增加磷的总量,而且增加土壤中磷的形态。原始土壤中的磷主要以无机正磷酸盐为主,施用污泥后增加了正磷酸单酯、正磷酸二酯、无机焦磷酸盐,没有出现磷酸脂和多磷酸盐。土壤施用污泥之初其中的磷形态和污泥本身磷形态一致。磷在土壤中形态变化主要发生在培养试验的前 14 d 之内,之后磷的形态基本稳定,其中无机正磷酸盐含量从 55.22%~57.88%增加到 80.32%~87.47%,正

磷酸二酯完全消失,正磷酸单酯部分矿化,含量从 23.80%~28.84%降至 15%左右,无机焦磷酸盐水解为无机正磷酸盐,含量从 10%左右降至 1%以下。污泥施用到土壤中后有机磷很快转化为无机磷,更利于植物的吸收利用,但也易在土壤中发生迁移,对水体富营养化的潜在危害加大,因此建议污泥施用应采取少量多次的方式。

(3) 虽然污泥施用到不同土壤后磷的形态变化规律基本一致,但从有机磷比例和有机质含量之间相关性可以看出,低 pH 和粘质土有利于有机磷固定,高 pH 和砂质土不利于有机磷固定。

参考文献:

- [1] Kidd P S, Domínguez-Rodríguez M J, Díez J, et al. Bioavailability and plant accumulation of heavy metals and phosphorus in agricultural soils amended by long-term application of sewage sludge[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(8): 1458-1467.
- [2] 张琪, 方海兰, 张善发, 等. 污泥中氮磷在灰潮土上的淋滤特性研究[J]. *安全与环境学报*, 2005, 5(3): 16-18.
ZHANG Qi, FANG Hai-lan, ZHANG Shan-fa, et al. Leaching characteristics of nitrogen and phosphorus in the grey-fluvo-aquic soil receiving sludge[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2005, 5(3): 16-18.
- [3] 王秀珍, 方海兰, 史志华. 城市生活污泥和矿化垃圾中氮磷淋失的模拟研究[J]. *环境污染与防治*, 2007, 29(5): 336-339.
WANG Xiu-zhen, FANG Hai-lan, SHI Zhi-hua. Simulation on the movement of nitrogen and phosphorus in living sewage sludge from municipal and aged refuse[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2007, 29(5): 336-339.
- [4] 赵少华, 宇万太, 张璐, 等. 土壤有机磷研究进展[J]. *应用生态学报*, 2004, 15(11): 2189-2194.
ZHAO Shao-hua, YU Wan-tai, ZHANG Lu, et al. Research advance in soil organic phosphorus[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(11): 2189-2194.
- [5] Akhtar M, McCallister D L, Eskridge K M. Availability and fractionation of phosphorus in sewage sludge-amended soils[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2002, 33(13&14): 2057-2068.
- [6] He Z Q, Griffin T S, Honeycutt C W. Evaluation of soil phosphorus transformations by sequential fractionation and phosphates hydrolysis[J]. *Soil Science*, 2004, 169(7): 515-527.
- [7] 赵吴琼, 李菊梅, 徐明岗, 等. 长期不同施肥下灰漠土有机磷组分的变化[J]. *生态环境*, 2007, 16(2): 569-572.
ZHAO Wu-qiong, LI Ju-mei, XU Ming-gang, et al. Changes of organic phosphorus components in grey desert soil under long-term different fertilization[J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(2): 569-572.
- [8] Newman R H, Tate K R. Soil phosphorus characterization by P nuclear magnetic resonance[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1980, 11(9): 835-842.
- [9] Crouse D A, Sierzputowska-Gracz H, Mikkelsen R L. Optimization of sample pH and temperature for phosphorus-31 nuclear magnetic reso-

- nance spectroscopy of poultry manure extracts[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2000, 31(1&2) :229-240.
- [10] Hinedi Z R, Chang A C, Lee R W K. Mineralization of phosphorus in sludge-amended soils monitored by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1988, 52 :1593-1596.
- [11] Sundareshwar P V, Morris J T, Pellechia P J, et al. Occurrence and ecological implications of pyrophosphate in estuaries[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(6) :1570-1577.
- [12] Koopmans G F, Chardon W J, Dolfing J, et al. Wet chemical and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance analysis of phosphorus speciation in a sandy soil receiving long-term fertilizer or animal manure applications[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(1) :287-295.
- [13] Turner B L. Organic phosphorus in Madagascan rice soils[J]. *Geoderma*, 2006, 136(1&2) :279-288.
- [14] Turner B L. Optimizing phosphorus characterization in animal manures by solution phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(2) :757-766.
- [15] Cade-Menun B J, Preston C M. A comparison of soil extraction procedures for P NMR spectroscopy[J]. *Soil Science*, 1996, 161(11) :770-785.
- [16] Cade-Menun B J. Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by P nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Talanta*, 2005, 66(2) :359-371.
- [17] McDowell R W, Stewart I, Cade-Menun B J. An examination of spin-lattice relaxation times for analysis of soil and manure extracts by liquid state phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35(1) :293-302.
- [18] Bowman R A, Moir J O. Basic EDTA as an extractant for soil organic phosphorus[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57(6) :1516-1518.
- [19] 张万儒, 杨光滢, 屠星南, 等. 森林土壤分析方法[M]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
ZHANG Wan-ru, YANG Guang-ying, TU Xing-nan, et al. Forest soil analysis methods[M]. Beijing: Standards Press of China, 2000.
- [20] Turner B L, Mahieu N, Condon L M. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectral assignments of phosphorus compounds in soil NaOH-EDTA extracts[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67(2) :497-510.
- [21] Smith M T E, Cade-Menun B J, Tibbett M. Soil phosphorus dynamics and phytoavailability from sewage sludge at different stages in a treatment stream[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2006, 42(3) :186-197.
- [22] 侯传庆. 上海土壤[M]. 上海: 上海科技出版社, 1992.
HOU Chuan-qing. Shanghai soils[M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1992.
- [23] Turner B L, Newman S. Phosphorus cycling in wetland soils: the importance of phosphate diesters[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(5) :1921-1929.
- [24] Reddy K R, Wang Y, DeBusk W F, et al. Forms of soil phosphorus in selected hydrologic units of the Florida Everglades[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62(4) :1134-1147.
- [25] Borie F, Rubio R. Total and organic phosphorus in Chilean volcanic soils[J]. *Gayana Botanica*, 2003, 60(1) :69-78.
- [26] Heckrath G, Brookes P C, Poulton P R, et al. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1995, 24(5) :904-910.
- [27] 吕家珑, Fortune S, Brookes P C. 土壤磷淋溶状况及其 Olsen 磷“突变点”研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(2) :142-146.
LV Jia-long, Fortune S, Brookes P C. Research on phosphorus leaching from soil and its Olsen-P “Shreshold Volume” [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, 22(2) :142-146.