固体废弃物及土壤中磷的形态分析技术*

王　涛[1,2]　周健民[1]　王火焰[1†]
（1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室（中国科学院南京土壤研究所），南京　210008）
（2 中国科学院研究生院，北京　100049）

摘　要　畜禽粪便等固体废弃物及土壤中磷的形态分析对于管理固体废弃物、提高磷素利用率、减少磷素流失风险具有重要意义。自 20 世纪初以来，已提出多种固体废弃物及土壤中磷素形态分析的方法，包括化学分级、酶水解法、X 射线衍射（XRD）、红外光谱（FT-IR）、^{31}P 核磁共振（^{31}P NMR）、X 射线吸收近边结构（XANES）等。本文系统总结了一些固体废弃物及土壤中磷素形态分析的方法，比较了其特点，指出只靠单一的方法并不能很好地鉴定固体废弃物及土壤中磷素的形态，必须综合考虑运用多种方法，从而为磷素形态分析提供方法选择的依据，同时为进一步发展固体废弃物及土壤中磷素形态分析新技术奠定基础。

关键词　畜禽粪便；化学分级；NMR；XANES
中图分类号　S153.1　　**文献标识码**　A

磷是动植物生长所必需的大量营养元素之一，为保证土壤肥力，农业生产中广泛施用磷肥，包括各种工业化生产的磷肥，如磷酸钙、磷酸铵等，以及各种固体废弃物，如畜禽粪便、城市污泥等[1-2]。然而，磷肥的当季利用率很低，施入的磷肥大部分进入土壤磷库而暂时储存起来。土壤可以通过吸附、沉淀等过程暂时储存植物未利用的那部分磷，但长期过量地在磷吸附固定饱和的土壤上施用磷肥，过量的磷就会通过土壤侵蚀及淋滤等过程进入地表水和地下水中，引起水体的富营养化[3-4]。分析土壤中磷素的存在形态对于指导合理施肥、提高磷肥利用率、减轻磷素流失对环境的危害具有重要意义；此外，分析固体废弃物中磷的存在形态，也可为更好地处理处置固体废弃物提供科学依据。

自 20 世纪初以来，国内外学者提出了一些分析固体废弃物及土壤中磷素形态的方法，本文系统总结了这些方法，比较其特点，以期为磷素的形态分析提供方法选择的依据，同时为进一步推动这一领域内磷素形态分析新技术的发展奠定基础。

1　土壤及固体废弃物中磷素的化学分级

1.1　土壤中磷素的化学分级

土壤中磷素形态的化学分级可追溯至 20 世纪初，当时人们试图采用各种化学提取剂将土壤中不同形态的磷提取出来，以研究其在土壤中的转化过程及对植物的有效性。由于直接测定土壤中各种磷的化合物较为困难，人们多采用化学分组法（Chemical fractionation）将土壤中化学组成相近或分解矿化能力较为接近的一类无机或有机磷化合物划归为相同的组分，称为土壤磷素的分级。

1.1.1　无机磷形态分级　　土壤中磷素的形态分级研究是从无机磷分级开始的。早在 20 世纪初，Fraps[5] 就提出了磷素形态分级的思想，并对土壤中磷酸的可利用性做了研究，随后，Dean[6] 及 Williams[7] 也对无机磷分级做了些研究。但直至 Chang 和 Jackson[8] 的分级方法提出来后，土壤中无机磷形态分级才形成体系，该法经 Peterson 和 Corey[9] 改进后，将土壤无机磷分为：1 mol L^{-1} NH_4Cl 提取的易溶态磷、0.5 mol L^{-1} NH_4F 提取的铝磷酸盐（Al-P）、0.1 mol L^{-1} NaOH 提取的铁磷酸盐（Fe-P）、0.25 mol L^{-1} H_2SO_4 提取的钙磷酸盐（Ca-P）和 0.3 mol L^{-1} 柠檬酸钠 - 1 g $Na_2S_2O_2$ 提取的闭蓄态磷（O-P）。然而，Chang 和 Jackson 提出的无机磷分级方法以及以此为基础改进的方法应用于酸性土壤上可以说明一定的问题，但在石灰性土壤上却不能很好地区分不同形态的无机磷酸钙盐，因此，在石灰性土壤无机磷形态分级研究与应用中受到了限制[10]。

* 国家“973”项目（2007CB109301）和国家自然科学基金项目（30671202）资助
† 通讯作者，E-mail：hywang@issas.ac.cn
作者简介：王　涛（1981—），男，博士研究生，主要从事土壤化学方面的研究。E-mail：maywoody123@163.com
收稿日期：2009 - 08 - 26；收到修改稿日期：2010 - 01 - 04

Syers[11]及苏联学者[12]等曾做过石灰性土壤中无机磷形态分级方面的工作。Syers 认为石灰性土壤中的磷酸铁和磷酸铝,因为钙的影响,应该合并成一级;而苏联学者提出的石灰性土壤中磷酸钙盐的分级,缺少科学性的论证,实际上存在的问题较多[10]。基于此,蒋柏藩和顾益初[10,13]根据我国石灰性土壤无机磷的组成特点,提出石灰性土壤中无机磷的形态分级方法为:0.25 mol L^{-1} $NaHCO_3$ 提取的磷酸二钙(Ca_2-P)、0.5 mol L^{-1} NH_4Ac 提取的磷酸八钙(Ca_8-P)、0.5 mol L^{-1} NH_4F 提取的铝磷酸盐(Al-P)、0.1 mol L^{-1} NaOH-0.05 mol L^{-1} Na_2CO_3 提取的铁磷酸盐(Fe-P)、0.3 mol L^{-1} 柠檬酸钠 - 1 g $Na_2S_2O_4$ - 0.5 mol L^{-1} NaOH 提取的闭蓄态磷(O-P)和 0.25 mol L^{-1} H_2SO_4 提取的磷酸十钙(Ca_{10}-P),该分级体系有效地将石灰性土壤中的磷酸钙盐分为 Ca_2-P 型、Ca_8-P 型和 Ca_{10}-P 型 3 种形态,并将土壤中的 Fe-P、Al-P 和 O-P 较好地分离开来。

1.1.2 有机磷形态分级 土壤中有机磷形态分级的研究较无机磷晚得多,直至二十世纪七八十年代,Bowman 和 Cole[14-15]才提出将土壤有机磷分为:活性有机磷(Labile organic P)、中等活性有机磷(Moderately labile organic P)、中稳性有机磷(Moderately resistant organic P)和稳定性有机磷(Resistant organic P)。贺铁和李世俊[16]对该方法做了校验,表明该法可以将矿化程度不同的几种有机磷化合物分开,可用来检验土壤有机磷对植物的有效性;但熊恒多等[17]认为该方法中活性有机磷未包含土壤微生物磷(Microbial biomass P),先酸后碱的提取程序过高地估计其中活性有机磷含量,并可使稳定性有机磷测定值偏低。

微生物磷作为土壤有机磷的一个重要组成部分,其测定方法也受到研究者的关注。Brooks[18]和 Hedley[19]分别建立了土壤中微生物磷的测定方法,吴金水等[20]对这两种测定方法做了校验,对其中存在的问题做了较为详尽的论述,并结合我国实际情况提出了适合我国土壤类型的微生物磷测定方法。土壤有机磷分级迄今仍是土壤磷素研究中的薄弱环节,研究资料有限,其分级方法能否科学客观地反映土壤有机磷的存在状况,有待于进一步研究。

1.1.3 综合的分级体系 也有学者将土壤中的无机磷和有机磷综合起来进行分级研究,如 Hedley 等[21]提出将土壤磷分为植物可以利用的磷(H_2O 或 $NaHCO_3$ 提取态 P)、Ca-P (HCl 提取态)、铁铝氧化物结合态无机磷(NaOH 提取态)以及不稳定和稳定的有机磷。

1.2 固体废弃物中磷素的化学分级

畜禽粪便等固体废弃物中磷素的化学分级还未有专门的方法,一般是参照或改进土壤中磷素的化学分级方法[22-23],Maguire 等[24]推荐的方法是将生物固体(Biosolids)中的磷分为:水溶性磷(WSP)、铁氧化物提取态磷(FeO-P)、Mehlich-1 P、Mehlich-3 P、草酸盐磷(P_{ox})。化学分级方法虽然可以将畜禽粪便等固体废弃物中的磷根据溶解性的不同分为几个形态,但却不能准确地鉴定出其中具体的无机磷和有机磷化合物[25];此外,将土壤中磷素形态化学分级体系应用至固体废弃物中,结果与土壤中的也不一致,如 He 等[26]发现在猪粪中,Ca 和 P 的含量均较土壤中的高,但猪粪中 HCl 提取态磷(Ca-P)仅有 11%,低于土壤中的提取量(14%),他们认为基于土壤的磷素形态化学分级体系并不适合于畜禽粪便中磷的形态分析,在应用时应考虑这两种基质物理化学性质的差异。

2 土壤及固体废弃物中有机磷的酶水解法分析

自然条件下,磷酸酯酶可以促进各种有机磷化合物的矿化,因此,可以从酶水解的角度来鉴定和定量分析自然界中有机磷化合物的存在形态,其基本思路是将畜禽粪便等固体废弃物同特定的磷酸酯酶培养一定时间,水解出的无机磷可代表样品中相应的有机磷形态及含量[27]。磷酸酯酶(碱性和酸性)和肌醇六磷酸酶已经用于研究土壤溶液中的有机磷化合物[28-29],如 Bishop 等[30]用 4 种磷酸盐水解酶与智利的火山土培养,然后用 NaOH 提取 - ^{31}P NMR 分析有机磷的变化;He 和 Honeycut[27]采用 Hedley 等[21]的化学连续提取与酶水解相结合的方法来研究猪粪和牛粪中有机磷的存在形态。酶水解法主要用于测定固体废弃物或土壤中的有机磷,对无机磷则无能为力;并且,有机磷化合物被磷酸酶催化矿化后的产物也需要借助无机磷形态分析的方法;此外,酶水解法测定有机磷形态在测定条件上还不统一,如培养时间、温度、缓冲液组成等,使得不同研究者之间的结果不具有可比性。

3 土壤及固体废弃物中磷素形态的仪器分析

3.1 X 射线衍射

X 衍射(X-ray diffraction, XRD)是鉴定土壤中

结晶态含磷矿物的有效方法[31-33],然而,磷肥施入土壤后,其转化产物大多为无定形态,且含量一般低于 1%,因此,XRD 在鉴定土壤中磷的形态上受到很大限制。有学者提出将痕量结晶态的磷酸盐矿物从土壤中分离浓缩后,再用 XRD 鉴定[34];也有学者用肥料的饱和溶液与土壤反应一定时间后,过滤,将滤液静置至产生沉淀,再用 XRD 分析沉淀的组成[31,35],以此推断磷肥在土壤中的转化产物;还有学者将肥料颗粒施入土壤中,反应一段时间后取出残留的肥料颗粒用 XRD 分析其组成[36]。近年来,有学者将 XRD、X 射线粉末衍射(X-ray powder diffraction, XRPD)技术用于畜禽粪便和污泥中含磷矿物的鉴定[37-38]。XRD 是鉴定土壤中结晶态含磷矿物的一种很好的工具,然而,部分标准含磷矿物的 XRD 图谱资料缺乏也是其在实际应用中受到的一个很大限制。

3.2　红外光谱

早在 1963 年,Beaton 等[39]就提出采用红外吸收光谱来鉴定磷肥在土壤中的转化产物。近年来,近红外(Near-infrared, NIR)和中红外(Min-infrared, MIR)光谱在土壤性质分析方面得到了广泛应用,其中,傅里叶变换红外光声光谱(Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy, FTIR-PAS)以其适用于高吸收样品且无需特殊的前处理而在土壤性质分析方面得到较多的应用[40-41]。虽然 Shand 等[38]曾用红外光谱(KBr 压片)法鉴定出冷冻干燥的羊粪中含有透钙磷石(Brushite)和鸟粪石(Struvite),但据笔者所知,目前尚未有比较成熟的采用红外光谱法鉴定土壤中磷素形态的报道,Shand 等采用红外光谱分析时也只是作为 XRPD 的辅助手段,这主要是因为红外光谱是样品吸收特性的综合反映,加之土壤样品成分复杂,其中的水分、有机质等均会对红外光谱测定形成干扰,很难在红外光谱中确定出无机磷和有机磷的特征吸收谱,因而在用其鉴定土壤中的含磷矿物时遇到很多困难。

3.3　核磁共振

由于^{31}P 具有较高磁旋比和自然丰度,土壤及固体废弃物中磷的形态可以采用^{31}P 核磁共振光谱技术(^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^{31}P NMR)分析。根据样品的形态可分为液体^{31}P NMR (Solution-state ^{31}P NMR)和固体^{31}P NMR (Solid-state ^{31}P NMR),表 1 列出了部分采用^{31}P NMR 鉴定土壤及固体废弃物中磷形态的报道。液体^{31}P NMR 主要用于分析固体废弃物和土壤中的有机磷

表 1　采用^{31}P NMR 鉴定固体废弃物及土壤中磷形态的研究成果

Table 1　Forms of P in biosolids and soils identified with ^{31}P NMR

	实验材料 Materials	提取剂 Extractant	鉴定形态 P form	来源 Source
液体^{31}P NMR Solution-state ^{31}P NMR	城市污泥 Sludge	三氯乙酸→KOH/NaOH	有机磷	Hinedi 等[48]
	森林土壤 Forest floor samples	NaOH/螯合剂 + H_2O/螯合剂 + NaOH /NaOH + Na_2EDTA	有机磷	Cade-Menum 和 Preston[49]
	土壤 Soils	$NaHCO_3$→NaOH	有机磷	Zhang 等[50]
	土壤 Soils	NaOH + D_2O	有机磷	Mahieu 等[51]
	土壤 Soils	NaOH/NaF	有机磷	Amelung 等[52]
	畜禽粪便 Poultry manure	NaOH + Na_2EDTA	有机磷	Crouse 等[53]
	土壤/枯枝落叶 Soil and litter	NaOH/螯合剂 + NaOH/ NaOH + Na_2EDTA	有机磷	Cade-Menum 等[54]
	畜禽食物/粪便 Dairy diets, feces and manures	NaOH + Na_2EDTA	有机磷	Toor 等[55]
固体^{31}P NMR Solid-state ^{31}P NMR	厌氧污泥及改良土壤 Sludge and sludge-amended soils		Ca-P/Al-P/焦磷酸盐	Hinedi 等[56]
	污泥 Urban sewage sludges		Ca-P/Al-P	Frossard 等[57]
	禽类粪便 Poultry litter		Al-P/Ca-P	Hunger 等[2]
	堆肥 Composted solid organic wastes		Ca-P	Frossard 等[46]
	土壤 Soils		Ca-P/Al-P	McDowell 等[58]

形态,该法用化学提取剂(通常是 NaOH + Na_2EDTA)提取样品,提取液中正磷酸盐的总浓度可以定量测定[25],但对于特定的无机磷形态(如 Al-P、Ca-P、Fe-P)则不能鉴定[42-43];并且一些不稳定的有机磷在碱性提取剂中可水解成正磷酸盐导致低估了粪便中的有机磷库[43-44];此外,提取液中的多价阳离子不能辨明是来自于有机磷库还是无机磷库[45]。固体^{31}P NMR 中运用较多的是高分辨魔角旋转^{31}P NMR (Magic angle spinning ^{31}P NMR, MAS ^{31}P NMR),这种技术无需提取剂,较多地用于分析固体废弃物及土壤中的无机磷形态,然而,在这些样品中无机态磷通常是和一些顺磁性元素,如 Fe、Al、Mn 等结合在一起,干扰较大,限制了这种方法的应用[44,46],Hinedi 等[47]提出先用柠檬酸钠 + $NaHCO_3$ + 连二亚硫酸钠(CBD)试剂处理样品,再进行^{31}P NMR 测定,然而这样处理会扰乱样品中磷素的固有形态,不能保证测定结果与样品中固有的结果一致,也不易实现原位测定。

3.4 同步辐射

随分析技术的不断发展,一些基于同步辐射光源(Synchrotron-based light source)的分析手段为我们从分子、原子水平上研究化学反应机理、元素形态等提供了可能。目前,应用最为广泛的是基于同步辐射的 X 射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure, XAFS),包括 X 射线吸收近边结构(X-ray absorption near-edge structure, XANES)和 X 射线吸收光谱延伸区精细结构(Extended XAFS, EXAFS)。有关 XANES 和 EXAFS 的工作原理、土壤样品的制备和数据处理等,可参见周世伟等[59]的论述。在鉴定土壤及固体废弃物中磷素的存在形态方面,XANES 的应用尤为广泛(表 2)。XANES 不破坏样品,保持了样品原有的形态特征,因此得到的信息真实可靠,不同元素有不同的吸收边能量,所以元素间的干扰一般很小;但是,由于缺乏标准物,所以阻碍了对未知样本中多种磷素存在形态的鉴定[60],并且也无法实现定量测定[59]。

表 2 采用 XANES 鉴定固体废弃物及土壤中磷形态的研究成果

Table 2 Forms of P in biosolids and soils identified with XANES

实验材料 Materials	鉴定形态 P form	来源 Source
畜禽粪便 Chicken and turkey manure	Ca_2-P/We-P	Toor 等[25]
家禽垃圾 Poultry litter	Ca_2-P/Al-P	Peak 等[60]
畜禽粪便/土壤 Manure and manure-amended soils	Ca_2-P/无定形 Ca-P/Fe-P/β-磷酸三钙	Sato 等[61]
畜禽粪便 Beef cattle manures and poultry litter	Ca_2-P/Al-P	Ajiboye 等[45]
农田土壤 Agricultural soils	Ca-P/Al-P/Fe-P	Beauchemin 等[62]
土壤 Soils	Ca-P/Al-P/Fe-P	Hesterberg 等[63]
土壤 Soils	Ca-P/Fe-P	Sato 等[64]

4 其 他

还有一些学者结合其他一些物理化学及仪器分析的手段来辅助鉴定土壤及固体废弃物中磷素的存在形态,如岩相分析(Petrographic analysis)[31,35]、岩石显微镜(Petrographic microscope)[34]、扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)[33]、能量色散 X 射线(Energy dispersive X-ray, EDX)[33,36]和透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM)与 EDXS 联用等[65]。

5 结语及展望

上文提到了几种鉴定固体废弃物及土壤中磷素形态的方法,现将其总结于表 3 中。总体而言,一些先进的分析仪器,如 NMR、XANES 等,成为固体废弃物及土壤中磷素形态分析的主要工具,这些分析手段与传统的化学分级方法结合使用,互相补充、互相验证,为鉴定固体废弃物及土壤中磷素的存在形态提供了可能。同时应该看到,我国在固体废弃物及土壤磷素形态研究方面还落后于国外,特别是在一些先进分析设备的应用方面。从长远来看,以下两方面的研究应该引起重视:第一是加强对固体废弃物及土壤中磷素形态的动态监视,尤其是将固体废弃物作为肥料施入土壤中后其形态的转化,这可为更好地处理处置固体废弃物、提高磷素的利用率、减少磷素流失风险等提供科学依据;第二是积极开发磷素形态分析的新技术,尤其是需要结合计算机技术,建立磷素形态

转化过程的计算机模拟及在线动态监测系统。总之,固体废弃物及土壤中磷素的形态分析是一项复杂的系统工程,需要不同领域专家学者的共同参与,土壤学家应该积极的与相关领域的专家学者开展交流合作,为建立这一复杂的系统工程共同奋斗。

表 3　常用的鉴定固体废弃物及土壤中磷形态的方法

Table 3　Methods commonly used for identification of forms of P in biosolids and soils

方法类别 Type of method	方法名称 Name of method	主要鉴定形态 P form	备注 Note
物理化学 Physicochemical method	化学分级	有机磷、无机磷	方法繁琐、误差大
生物学 Biological method	酶水解法	有机磷	测定条件不统一
仪器分析 Instrument analysis	XRD	结晶形态	需要标准物质
	FT-IR	有机磷、无机磷	需要标准物质
	^{31}P NMR	液体^{31}P NMR　有机磷 固体^{31}P NMR　无机磷	需要提取剂 顺磁性物质干扰
	XANES	无机磷	需要标准物质
其他 Others		如岩相分析、SEM、TEM、EDX 等	

参 考 文 献

[1] Cooperband L, Bollero G, Coale F. Effect of poultry litter and composts on soil nitrogen and phosphorus availability and corn production. Nutr Cycl Agroecosyst, 2002, 62: 185—194

[2] Hunger S, Cho H, Sims J T, et al. Direct speciation of phosphorus in alum-amended poultry litter: Solid-state ^{31}P NMR investigation. Environ Sci Technol, 2004, 38: 674—681

[3] Toor G S, Condron L M, Di H J, et al. Characterization of organic phosphorus in leachate from a grassland soil. Soil Biol Biochem, 2003, 35: 1 317—1 323

[4] McDowell R W, Sharpley A N. Variation of phosphorus leached from Pennsylvanian soils amended with manures, composts or inorganic fertilizer. Agric Ecosyst Environ, 2004, 102: 17—27

[5] Fraps G S. Availability of phosphoric acid of the soil. J Am Soc Agron, 1906, 28: 823—834

[6] Dean L A. An attempted fractionation of soil phosphorus. J Agri Sci, 1938, 28: 234—246

[7] Williams C H. Studies on soil phosphorus: I. A method for the partial fractionation of soil phosphorus. J Agri Sci, 1950, 40: 233—242

[8] Chang S C, Jackson M L. Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci, 1957, 84: 133—144

[9] Peterson G W, Corey R B. A modified Chang-Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphates. Soil Sci Soc Am Proc, 1966, 30: 563—565

[10] 蒋柏藩, 顾益初. 石灰性土壤无机磷分级体系的研究. 中国农业科学, 1989, 22(3): 58—66. Jiang B F, Gu Y C. A suggested fractionation scheme of inorganic phosphorus in calcareous soils (In Chinese). Scientia Agricultura Sinica, 1989, 22(3): 58—66

[11] Syers J K, Smillie G W, Williams J D H. Calcium fluoride formation during extraction of calcareous soils lake sediments. Soil Sci Soc Am Proc, 1972, 36: 20—25

[12] Хациева Н В И, Лрокошев В В. Изучение фракционного состава минеральных фосфатов лочвы втечение вегетационного лериода. Агрохимия, 1972, 3: 17—21

[13] 顾益初, 蒋柏藩. 石灰性土壤无机磷分级的测定方法. 土壤, 1990, 22(2): 101—102, 110. Gu Y C, Jiang B F. Methods of determination of inorganic phosphorus fractionation in calcareous soil (In Chinese). Soils, 1990, 22(2): 101—102, 110

[14] Bowman R A, Cole C V. An exploratory method for fractionation of organic phosphorous from grassland soils. Soil Sci, 1978, 125: 95—101

[15] Bowman R A. A sequential extraction procedure with concentrated sulfuric acid and dilute base for soil organic phosphorus. Soil Sci Soc Am J, 1989, 53: 362—366

[16] 贺铁, 李世俊. Bowman-Cole 土壤有机磷分组法的探讨. 土壤学报, 1987, 24(2): 152—159. He T, Li S J. On the fractionation of organic phosphorus in soil by Bowman-Cole's method (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1987, 24(2): 152—159

[17] 熊恒多, 李世俊, 范业宽. 酸性水稻土有机磷分组法的探讨. 土壤学报, 1993, 30(4): 390—399. Xiong H D, Li S J, Fan Y K. On the fractionation of organic phosphorus in acid paddy soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1993, 30(4): 390—399

[18] Brookes P C, Powlson D S, Jenkinson D S. Measurement of microbial biomass phosphorus in soil. Soil Biol Biochem, 1982, 14:319—329

[19] Hedley M J, Stewart J W B. Method to measure microbial phosphate in soils. Soil Biol Biochem, 1982, 14: 377—385

[20] 吴金水, 肖和艾, 陈桂秋, 等. 旱地土壤微生物磷测定方法研究. 土壤学报, 2003, 40(1): 70—78. Wu J S, Xiao H A,

Chen G Q, et al. Measurement of microbial biomass-P in upland soils in China (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(1): 70—78

[21] Hedley M J, Stewart J W B, Chauhan B S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions by cultivation practice and by laboratory incubations. Soil Sci Soc Am J, 1982, 46: 970—976

[22] Sharpley A N, Moyer B. Phosphorus forms in manure and compost and their release during simulated rainfall. J Environ Qual, 2000, 29: 1 462—1 469

[23] Dou Z, Toth J D, Galligan D T, et al. Laboratory procedures for characterizing manure phosphorus. J Environ Qual, 2000, 29: 508—514

[24] Maguire R O, Sims J T, Dentel S K, et al. Relationships between biosolids treatment process and soil phosphorus availability. J Environ Qual, 2001, 30: 1 023—1 033

[25] Toor G S, Peak J D, Sims J T. Phosphorus speciation in broiler litter and turkey manure produced from modified diets. J Environ Qual, 2005, 34: 687—697

[26] He Z, Honeycutt C W, Griffin T S. Comparative investigation of sequentially extracted phosphorus fractions in a sandy loam soil and a swine manure. Commun Soil Sci Plant Anal, 2003, 34: 1 729—1 742

[27] He Z Q, Honeycutt C W. Enzymatic characterization of organic phosphorus in animal manure. J Environ Qual, 2001, 30: 1 685—1 692

[28] Hayes J E, Richardson A E, Simpson R J. Components of organic phosphorus in soil extracts that are hydrolysed by phytase and acid phosphatase. Biol Fertil Soils, 2000, 32: 279—286

[29] Turner B L, McKelvie I D, Haygarth P M. Characterisation of water-extractable soil organic phosphorus by phosphatase hydrolysis. Soil Biol Biochem, 2002, 34: 27—35

[30] Bishop M L, Chang A C, Lee R W K. Enzymatic mineralization of organic phosphorus in a volcanic soil in Chile. Soil Sci, 1994, 157: 238—242

[31] Lindsay W L, Fraziep A W, Stephenson H F. Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils. Soil Sci Soc Am Proc, 1962, 26: 446—452

[32] Bell L C, Black C A. Comparison of methods for identifying crystalline phosphates produced by interaction of orthophosphate fertilizers with soils. Soil Sci Soc Am Proc, 1970, 34: 579—582

[33] Prochnow L I, Clemente C A, Dillard E F, et al. Identification of compounds present in single superphosphates produced from Brazilian phosphate rocks using SEM, EDX, and X-Ray Techniques. Soil Sci, 2001, 166: 336—344

[34] Bell L C, Black C A. Crystalline phosphates produced by interaction of orthophosphate fertilizers with slightly acid and alkaline soils. Soil Sci Soc Am Proc, 1970, 34: 735—740

[35] Lindsay W L, Stephenson H F. Nature of the reactions of monocalcium phosphate monohydrate in soils: IV. Repeated reactions with metastable triple-point solution. Soil Sci Soc Proc, 1959, 23: 440—445

[36] Lombi E, McLaughlin M J, Johnston C, et al. Mobility and lability of phosphorus from granular and fluid monoammonium phosphate differs in a calcareous soil. Soil Sci Soc Am J, 2004, 68: 682—689

[37] Huang X L, Shenker M. Water-soluble and solid-state speciation of phosphorus in stabilized sewage sludge. J Environ Qual, 2004, 33: 1 895—1 903

[38] Shand C A, Coutts G, Hillier S, et al. Phosphorus composition of sheep feces and changes in the field determined by ^{31}P NMR spectroscopy and XRPD. Environ Sci Technol, 2005, 39: 9 205—9 210

[39] Beaton J D, Charlton T L, Speer R. Identification of soil-fertilizer reaction products in a calcareous Saskatchewan soil by infrared absorption analysis. Nature, 1963, 197: 1 329—1 330

[40] Du C, Linker R, Shaviv A. Identification of agricultural Mediterranean soils using mid-infrared photoacoustic spectroscopy. Geoderma, 2008, 143: 85—90

[41] Du C W, Zhou J M, Wang H Y, et al. Determination of soil properties using Fourier transform mid-infrared photoacoustic spectroscopy. Vib Spectrosc, 2009, 49: 32—37

[42] Toor G S, Condron L M, Cade-Menun B J, et al. Preferential phosphorus leaching from an irrigated grassland soil. Eur J Soil Sci, 2005, 56: 155—167

[43] Turner B L. Optimizing phosphorus characterization in animal manures by solution phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. J Environ Qual, 2004, 33: 757—766

[44] Turner B L, Leytem A B. Phosphorus compounds in sequential extracts of animal manures: Chemical speciation and a novel fractionation procedure. Environ Sci Technol, 2004, 38: 6 101—6 108

[45] Ajiboye B, Akinremi O O, Hu Y F, et al. Phosphorus speciation of sequential extracts of organic amendments using nuclear magnetic resonance and X-ray absorption near-edge structure spectroscopies. J Environ Qual, 2007, 36: 1 563—1 576

[46] Frossard E, Skrabal P, Sinaj S, et al. Forms and exchangeability of inorganic phosphate in composted solid organic wastes. Nutr Cycl Agroecosyst, 2002, 62: 103—113

[47] Hinedi Z R, Chang A C, Yesinowski J P. Phosphorus-31 magic angle spinning nuclear magnetic resonance of wastewater sludges and sludge-amended soil. Soil Sci Soc Am J, 1989, 53: 1 053—1 056

[48] Hinedi Z R, Chang A C, Lee R W K. Characterization of phosphorus in sludge extracts using phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. J Environ Qual, 1989, 18: 323—329

[49] Cade-Menum B J, Preston C M. A comparison of soil extraction procedures for ^{31}P NMR spectroscopy. Soil Sci, 1996, 161: 770—785

[50] Zhang T Q, Mackenzie A F, Sauriol F. Nature of soil organic phosphorus as affected by long-term fertilization under continuous corn (*Zea Mays* L.): A ^{31}P NMR study. Soil Sci, 1999, 164: 662—670

[51] Mahieu N, Olk D C, Randall E W. Analysis of phosphorus in two humic acid fractions of intensively cropped lowland rice soils

by ^{31}P-NMR. Eur J Soil Sci, 2000, 51: 391—402

[52] Amelung W, Rodionov A, Urusevskaja I S, et al. Forms of organic phosphorus in zonal steppe soils of Russia assessed by ^{31}P NMR. Geoderma, 2001, 103: 335—350

[53] Crouse D A, Sierzputowska-Gracz H, Mikkelsen R L. Optimization of sample pH and temperature for phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopr of poulty manure extracts. Commun Soil Sci Plant Anal, 2000, 31: 215-227

[54] Cade-Menum B J, Liu C W, Nunlist R, et al. Soil and litter phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy: extractants, metals, and phosphorus relaxation times. J Environ Qual, 2002, 31: 457—465

[55] Toor G S, Cade-Menun B J, Sims J T. Establishing a linkage between phosphorus forms in dairy diets, feces, and manures. J Environ Qual, 2005, 34: 1 380—1 391

[56] Hinedi Z R, Chang A C. Solubility and phosphorus-31 magic angle spinning nuclear magnetic resonance of phosphorus in sludge-amended soils. Soil Sci Soc Am J, 1989, 53: 1 057—1 061

[57] Frossard E, Tekely P, Grimal J Y. Characterization of phosphate species in urban sewage sludges by high-resolution solid-state ^{31}P NMR. Eur J Soil Sci, 1994, 45: 403—408

[58] McDowell R W, Condron L M, Mahieu N, et al. Analysis of potentially mobile phosphorus in arable soils using solid state nuclear magnetic resonance. J Environ Qual, 2002, 31: 450—456

[59] 周世伟, 马义兵, 徐明岗, 等. X 射线吸收精细结构光谱在土壤中的应用. 土壤学报, 2008, 45(1): 155—164. Zhou S W, Ma Y B, Xu M G, et al. Application of X-ray absorption fine structure spectroscopy to soil science (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(1): 155—164

[60] Peak D, Sims J T, Sparks D L. Solid-state speciation of natural and alum-amended poultry litter using XANES spectroscopy. Environ Sci Technol, 2002, 36: 4 253—4 261

[61] Sato S, Solomon D, Hyland C, et al. Phosphorus speciation in manure and manure-amended soils using XANES spectroscopy. Environ Sci Technol, 2005, 39: 7 485—7 491

[62] Beauchemin S, Hesterberg D, Chou J, et al. Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation. J Environ Qual, 2003, 32: 1 809—1 819

[63] Hesterberg D, Zhou W, Kimberly J, et al. XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate. J Synchrotron Rad, 1999, 6: 636—638

[64] Sato S, Neves E G, Solomon D, et al. Biogenic calcium phosphate transformation in soils over millennial time scales. J Soil Sediment, 2009, 9: 194—205

[65] Houhou J, Lartiges B S, Hofmann A, et al. Phosphate dynamics in an urban sewer: A case study of Nancy, France. Water Res, 2009, 43: 1 088—1 100

METHODS FOR ANALYSIS OF PHOSPHORUS FORMS IN BIOSOLIDS AND SOILS

Wang Tao[1,2]　Zhou Jianmin[1]　Wang Huoyan[1†]

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing* 210008, *China*)

(2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract Morphological analysis of phosphorus in biosolids and soils is essential to waste management, improvement of phosphorus use efficiency and control of P leaching risk. Since the early 20th century, various methods have been put forward to analyze forms of phosphorus in biosolids and soils, including chemical fractionation, enzymatic hydrolysis, Fourier transform infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), ^{31}P nuclear magnetic resonance (^{31}P NMR) and X-ray absorption near-edge structure (XANES). In the paper, various methods of characterizing phosphorus forms in biosolids and soils are systematically summarized and compared. Integrated application of various methods is recommended to better identify forms of phosphorus in bisolids and soils rather than only using a single method so as to provide useful information for choosing appropriate methods for the analysis and also to lay down a foundation for further developing novel techniques for analysis of forms of phosphorus in biosolids and soils.

Key words Poultry litter and manure; Chemical fractionation; NMR; XANES