

# 强还原处理中 pH 对硫酸根去除效果及产物的影响<sup>①</sup>

孟天竹<sup>1</sup>, 朱同彬<sup>1</sup>, 张金波<sup>1,2,3</sup>, 蔡祖聪<sup>1,2,3\*</sup>

(1 南京师范大学地理科学学院, 南京 210023; 2 江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 南京 210023;

3 江苏省地理信息资源开发与利用协同创新中心, 南京 210023)

**摘要:**强还原灭菌法 (reductive soil disinfestation, RSD), 即淹水加有机物料创造强还原条件, 可以有效修复退化土壤, 但对硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 去除效率低。为探索 RSD 处理时 pH 对  $\text{SO}_4^{2-}$  去除效果的影响, 本试验选取  $\text{SO}_4^{2-}$  积累严重的退化蔬菜地土壤 ( $\text{SO}_4^{2-}$ -S 939 mg/kg), 设置 5 个处理: 淹水 (CK); 淹水+紫花苜蓿 (RSD<sub>0</sub>); 淹水+紫花苜蓿+石灰, 调节土壤至不同 pH (分别标记为 RSD<sub>1</sub>、RSD<sub>2</sub> 和 RSD<sub>3</sub>)。培养结束后 CK 处理中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量仍高达 S 691 mg/kg, 显著高于 RSD 处理中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量。在 RSD 处理中,  $\text{SO}_4^{2-}$  含量随着 pH 的提高而下降, 但其他形态硫含量显著升高, 且施加石灰处理的土壤中总硫含量高于不加石灰的处理。由此说明, 在强还原处理时施用石灰生成硫酸钙沉淀, 可有效降低  $\text{SO}_4^{2-}$  含量, 但不利于降低总硫含量。

**关键词:**退化土壤; RSD; 石灰;  $\text{SO}_4^{2-}$

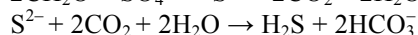
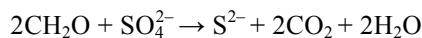
**中图分类号:** S156

因复种指数高、受季节影响小等优点, 近 30 年来, 我国的设施蔬菜栽培种植面积持续增长, 至 2013 年已达到 165 万  $\text{hm}^2$ , 占农田面积的 14.5%<sup>[1]</sup>。值得注意的是, 设施蔬菜种植过程中施用大量化肥, 易引起土壤酸化、盐渍化、硝态氮及硫酸根大量积累和土传病害的发生<sup>[2-5]</sup>, 导致土壤退化, 影响设施蔬菜种植的可持续发展。

近年来, 强还原土壤灭菌法 (reductive soil disinfestation, RSD) 作为一种环境友好型修复退化土壤的方法在美国、荷兰和日本被广泛采用<sup>[4, 6-7]</sup>, 该方法包括以下步骤: 向土壤中添加易降解有机物料, 如: 植物秸秆和绿肥等; 淹水或灌溉至土壤水分饱和; 覆膜以隔绝土壤与大气的交换。RSD 方法创造的强还原条件可以杀灭土壤中的土传病原菌和根结线虫<sup>[7-8]</sup>, 并可有效改善土壤结构<sup>[9-10]</sup>, 去除土壤中累积的硝态氮 ( $\text{NO}_3^-$ ), 降低土壤电导率 (EC), 提高酸化土壤的 pH<sup>[5]</sup>, 因而不仅是有效的土壤灭菌方法, 而且也是有效地改良退化土壤理化性质的方法<sup>[11-12]</sup>。

设施蔬菜生产过程中大量施用的含硫酸根离子

( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 复合肥或者钾肥极易导致土壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  累积。 $\text{SO}_4^{2-}$  的累积不但造成土壤盐渍化, 增强铁、铝离子对作物的毒性, 而且更适合病原微生物的生长<sup>[13]</sup>。因此, 迫切需要研发有效降低设施蔬菜地土壤中累积的  $\text{SO}_4^{2-}$  的方法。在厌氧条件下, 硫酸还原菌以  $\text{CH}_2\text{O}$  作为碳源, 将  $\text{SO}_4^{2-}$  还原为气态的  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>[13-15]</sup>, 从而降低土壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  含量。



但是, 有研究指出硫酸还原菌在 pH 为中性 (pH = 6~8) 的条件下生长速度最快且  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度显著下降<sup>[16-19]</sup>, 而在酸性条件下硫酸还原菌生长几乎可以忽略不计<sup>[20-21]</sup>。一般情况下, 退化设施蔬菜地土壤酸化严重 (pH = 4~5), 因此, 调节土壤 pH 至中性, 可能会促进硫酸还原菌的活性, 提高  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除效率。工业废水 (如矿业、食品加工业和造纸业等) 处理过程中, 为提高硫酸根还原菌对  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除效率, 通常会施加 NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  或 CaO 提高酸性废水 pH<sup>[16, 22]</sup>。施撒石灰是一种常见的提高土壤 pH 的农业措施, 本研究选取  $\text{SO}_4^{2-}$  累积的退化设施蔬菜地土壤, 采用 RSD 处理, 同时添加石灰调节土壤至不同 pH, 研究 pH 对

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK20140062)、国家自然科学基金项目 (41301313, 41330744) 和江苏高校优势学科建设工程项目 (PAPD, 164320H116) 资助。

\* 通讯作者 (zccai@njnu.edu.cn)

作者简介: 孟天竹 (1988—), 女, 江苏南京人, 博士研究生, 主要从事修复退化土壤方面的研究。E-mail: zmeng09@163.com

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>去除效率及其产物的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

供试土壤采自安徽省乌江镇和县郊区 (31°51'N, 118°45'E) 退化严重的设施蔬菜地。该地已种植大棚作物近 10 年, 每年种植 2~3 茬 (辣椒、西红柿、茄子、甜瓜和四季豆)。土壤类型为普通筒育水耕人为土。在大棚内随机选取 10 个样地采集土样, 采样深度为 0~20 cm。剔除土壤石块和植物根系后, 将新鲜土壤混合均匀, 过 2 mm 筛, 用塑封袋密封, 于 4℃ 下保存。供试土壤 pH 4.4, 电导率 0.74 mS/cm, 总碳 15.9 g/kg, 总氮 2.08 g/kg, 总硫 1.02 g/kg, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 28.9 mg/kg, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 147 mg/kg, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 939 mg/kg, 土壤体积质量 1.07 g/cm<sup>3</sup>。

RSD 处理以紫花苜蓿为有机物料。供试紫花苜蓿购于山东省滨州市无棣县, 60℃ 烘干后粉碎, 过 0.25 mm 筛。紫花苜蓿总碳含量为 549 g/kg, 总氮 20.3 g/kg, 总硫 1.63 g/kg。

### 1.2 试验设计

试验设置 5 个处理: 对照 (淹水, CK); 淹水+紫花苜蓿(RSD<sub>0</sub>); 淹水+紫花苜蓿+石灰, 石灰添加量分别为 1.88、3.58 和 5.28 g/kg 干土, 调节土壤 pH 至 6.7、7.7 和 8.4, 分别标记为 RSD<sub>1</sub>、RSD<sub>2</sub> 和 RSD<sub>3</sub>。紫花苜蓿添加量为 4.67 g/kg 干土, 折合大田施用量为 9.8 t/hm<sup>2</sup>, 随紫花苜蓿添加到土壤的硫为 10.9 mg/kg。

称取相当于 210 g 干土重的新鲜土壤与紫花苜蓿和不同用量的石灰充分混匀后装入 PVC 柱中 (直径 5 cm, 高 15 cm)。土层厚度为 10 cm, 体积质量 1.07 g/cm<sup>3</sup>。按水土比 1:1 (质量比) 加入蒸馏水, 形成厚约为 1 cm 的水层。35℃ 恒温培养箱中培养 360 h。分别在第 24、48、72、120、240 和 360 h 测定土壤氧化还原电位和 pH, 培养 360 h 后破坏性采样。采样时先打开 PVC 柱底的阀门将柱中的自由水排出, 待水排干后 (约 10 min) 关上阀门, 将柱中土壤充分混匀。其中, 一部分土样用于土壤含水量测定, 剩下的土样测 pH, EC, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和总硫含量。定量淋溶液的体积后, 过滤, 分析 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度。

### 1.3 测定方法

土壤 pH (水土比 2.5:1) 采用 pH 计 (Mettler S220, 瑞士) 测定, 土壤 Eh 用 ORP 检测器 (Mettler S220, 瑞士) 测定, 土壤 EC 值 (水土比 5:1) 采用电导率仪 (KangYi Corp., 中国) 测定, 土壤总碳和总氮采用 SerCon 20-22 同位素质谱仪 (SerCon Ltd, Crewe, 美

国) 测定。土壤用 2 mol/L KCl (水土比 5:1) 浸提, 25℃、300 r/min 下震荡 1 h, 定量滤纸过滤, 采用流动分析仪测定浸提液中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量 (Skalar, Breda, 荷兰)。土壤用 0.016 mol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (水土比 5:1) 浸提, 25℃、300 r/min 下震荡 1 h, 8 000 r/min 离心 10 min, 取上清液过 0.45 μm 滤膜后用液相色谱测定滤液中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度 (Thermo Dionex ICS-1100, 美国)。土壤在 60℃ 下烘干研磨过 100 目筛, 采用元素分析仪 (Elementar, Vario MAX CNS, 德国) 测定总硫含量。

### 1.4 数据处理

土壤中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和总硫含量用下式计算:

$$C(N) = V \times L(N) / w + C(N)_R$$

式中: C(N): 土壤中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 或 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、总硫含量 (mg/kg); V: 淋溶液体积 (L); L(N): 淋溶液中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 或 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度 (mg/L); C(N)<sub>R</sub>: 不包括淋溶液的土壤中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 或总硫含量 (mg/kg); w: 土柱中土重 (kg)。

土壤中除 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 以外的硫通称为其他形态的硫, 其含量为总硫含量减去 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量。

采用 SPSS 17.0 软件中 Pearson 相关系数进行相关性分析, 采用方差分析和 Duncan 法进行处理间差异显著性检验 ( $\alpha = 0.05$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤 pH、EC 和 Eh 变化

培养结束后, 各处理土壤的 pH 均显著高于土壤初始 pH (4.38) ( $P < 0.05$ , 表 1)。不同处理的土壤 pH 在处理过程中的变化趋势不同 (图 1)。CK 和 RSD<sub>0</sub> 处理的土壤 pH 分别升高至 4.91 和 5.85, 但 RSD<sub>1</sub>、RSD<sub>2</sub> 和 RSD<sub>3</sub> 处理 pH 分别降至 6.55、7.07 和 7.43, 各处理间 pH 差异显著 ( $P < 0.05$ )。同时, 各处理土壤 EC 值显著下降, CK、RSD<sub>0</sub>、RSD<sub>1</sub>、RSD<sub>2</sub> 和 RSD<sub>3</sub> 处理 EC 值由初始的 0.74 mS/cm 分别降至 0.53、0.39、0.31、0.29 和 0.27 mS/cm。

在培养过程中各处理的土壤 Eh 均下降, 但下降模式和速率不同 (图 2), 表现为 pH 越高, Eh 下降速率越快。CK 处理的土壤 Eh 缓慢下降, 培养结束时仅从初期的 412 mV 下降到 340 mV, RSD<sub>0</sub> 处理的土壤 Eh 下降到 -100 mV 以下需要 240 h, 而 RSD+石灰处理仅需 48 h, 而后基本维持在 -100 mV 以下 (图 2)。培养结束时的土壤 Eh 与土壤 pH 呈显著负相关关系 ( $r = -0.85$ ,  $P < 0.01$ ), 与 EC 呈显著正相关关系 ( $r = 0.93$ ,  $P < 0.01$ , 表 2)。

表 1 培养结束后不同处理的土壤理化性质  
Table 1 Soil properties under different treatments at the end of incubation

处理	pH	EC (mS/cm)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/kg)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/kg)	TS (mg/kg)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/kg)	OS (mg/kg)
IV	4.38 ± 0.04 f	0.74 ± 0.01 a	28.9 ± 0.12 e	147 ± 5.39 a	1 020 ± 34.6 a	939 ± 23.7 a	81.1 ± 17.6 e
CK	4.91 ± 0.06 e	0.53 ± 0.03 b	56.5 ± 5.64 c	30.3 ± 20.0 b	848 ± 33.6 c	691 ± 69.8 b	156.7 ± 36.3 d
RSD <sub>0</sub>	5.85 ± 0.05 d	0.39 ± 0.01 c	50.4 ± 2.60 d	0.80 ± 0.25 c	901 ± 91.1 bc	592 ± 135 bc	309 ± 44.0 c
RSD <sub>1</sub>	6.55 ± 0.06 c	0.31 ± 0.01 d	55.9 ± 3.03 c	0.62 ± 0.10 c	893 ± 36.7 bc	463 ± 104 cd	429 ± 67.8 b
RSD <sub>2</sub>	7.07 ± 0.03 b	0.29 ± 0.01 e	72.4 ± 0.84 b	0.73 ± 0.06 c	958 ± 37.1 ab	490 ± 36.9 cd	468 ± 0.21 b
RSD <sub>3</sub>	7.43 ± 0.03 a	0.27 ± 0.01 e	81.0 ± 0.84 a	0.93 ± 0.06 c	972 ± 30.1 ab	432 ± 29.9 d	540 ± 23.3 a

注：表中 IV：土壤初始值；TS：总硫；OS：其他硫形态；同列小写字母不同表示处理间差异显著(P<0.05)。

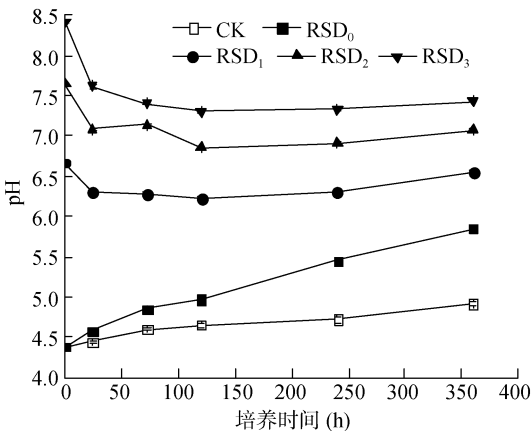


图 1 淹水条件下不同处理土壤 pH 的变化

Fig. 1 Changes in soil pH values under different treatments during 360 h incubation period

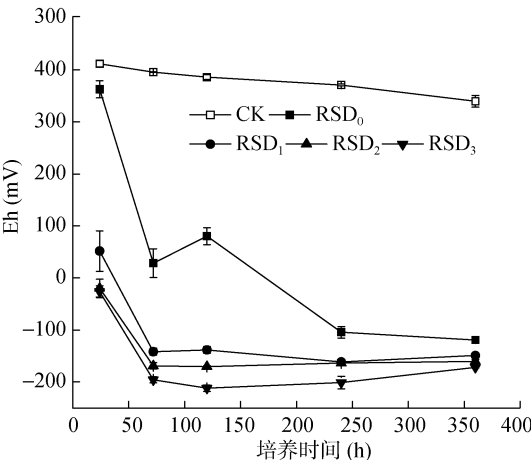


图 2 淹水条件下不同处理土壤 Eh 的变化

Fig. 2 Changes in soil Eh values under different treatments during 360 h incubation period

表 2 培养结束时不同土壤理化性质之间的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between different soil properties at the end of incubation

变量	pH	EC	Eh
EC	-0.97**		
Eh	-0.85**	0.93**	
TS	0.70**	-0.64*	-0.57*
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.77**	0.80**	0.70**
OS	0.96**	-0.96**	-0.85**

注：\* 表示相关性达到 P<0.05 显著性水平，\*\* 表示相关性达到 P<0.01 显著水平。

2.2 土壤氮、硫含量的变化

淹水添加紫花苜蓿可以有效去除土壤中累积的硝态氮。培养 360 h 后，CK 处理中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量从初始的 147 mg/kg 下降至 30.3 mg/kg，而 RSD 处理均降至 1 mg/kg 以下 (表 1)。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 含量变化与 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 相反，培养结束后 CK、RSD<sub>0</sub>、RSD<sub>1</sub>、RSD<sub>2</sub> 和 RSD<sub>3</sub> 处理中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 含量分别升至 56.5、50.4、55.9、72.4 和 81.0 mg/kg，比初始值 28.9 mg/kg 均有显著提高 (P<0.05，表 1)。

培养结束后，各处理中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量显著下降 (P<0.05)，CK、RSD<sub>0</sub>、RSD<sub>1</sub>、RSD<sub>2</sub> 和 RSD<sub>3</sub> 处理分别从初始的 939 mg/kg 降至 691、592、463、490 和 432 mg/kg。同时，pH 越高 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量下降越多，两者呈显著的线性负相关 (r = -0.77, P<0.01)，与 EC 值呈显著正相关 (r = 0.80, P<0.01，表 2)。与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量变化趋势相反，其他形态的硫含量在培养结束后显著 (P<0.05) 高于其初始值，CK、RSD<sub>0</sub>、RSD<sub>1</sub>、RSD<sub>2</sub> 和 RSD<sub>3</sub> 处理其含量分别为 157、309、429、467 和 540 mg/kg，与 pH 呈显著正相关 (r = 0.96, P<0.01)，而与 Eh 值和 EC 值呈显著负相关 (表 2)。培养 360 h 后，CK、RSD<sub>0</sub>、RSD<sub>1</sub>、RSD<sub>2</sub> 和 RSD<sub>3</sub> 中总硫含量分别下降至 847、900、892、957 和 972 mg/kg (表 1)，相比于初始值仅下降了 48 ~ 172 mg/kg，远小于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量的下降量 (245 ~ 507 mg/kg)。在培养过程中，CK 处理的总硫含量下降最大，显著小于初始值和 RSD<sub>1</sub> 及 RSD<sub>2</sub> 处理的总硫含量，但与处理 RSD<sub>0</sub> 和 RSD<sub>1</sub> 的差异不显著。总硫含量与 pH 呈显著正相关 (r = 0.70, P<0.05)，而与 EC 呈负相关 (r = -0.64, P<0.05，表 2)。

3 讨论

与过去的研究结果相一致<sup>[5]</sup>，本试验中 RSD 处理快速降低土壤 Eh 且完全消除了土壤中累积的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。单独淹水处理 (CK) 土壤 Eh 下降非常缓慢 (图 1)，硝态氮也未能完全去除 (表 1)，可能与供试土壤易降解有机碳不足有关，因而不能有效还原硝态氮及其他

氧化物物质。淹水条件下添加苜蓿,提供了大量的易降解有机物,刺激了土壤微生物活性,造成了 Eh 的快速下降和  $\text{NO}_3^-$  有效去除。由于  $\text{NO}_3^-$  和其他氧化物物质还原消耗大量  $\text{H}^+$ ,使土壤 pH 显著上升(表 1),因此 RSD 可以有效地提高酸化土壤的 pH。在 RSD 处理过程中,由于有机氮的矿化和硝态氮异化还原为铵<sup>[23-24]</sup>,土壤中  $\text{NH}_4^+$  含量显著升高(表 1)。文献资料表明,导致设施蔬菜地土壤次生盐渍化的盐主要为硫酸盐和硝酸盐<sup>[3]</sup>。RSD 处理几乎全部去除了硝酸根,大幅度降低了硫酸根含量,所以,经 RSD 处理后土壤的次生盐渍化程度下降,表现为 EC 值的降低(表 1)。

本实验结果表明,RSD 处理可以有效降低  $\text{SO}_4^{2-}$  含量,而且随石灰添加量的增加,降低  $\text{SO}_4^{2-}$  含量的效果更加明显(表 1)。由于  $\text{Ca}^{2+}$  可以与  $\text{SO}_4^{2-}$  生成硫酸钙沉淀,所以,理论上加入的石灰量越大,生成硫酸钙沉淀的量也越大。在  $\text{SO}_4^{2-}$  含量高的土壤中,微生物可以快速将  $\text{SO}_4^{2-}$  同化为有机 S(酯键硫和碳键硫等)<sup>[25]</sup>。过去的研究表明,施加有机物质(葡萄糖、油菜叶和秸秆)可以促进  $\text{SO}_4^{2-}$  的同化作用<sup>[26]</sup>。RSD 处理中,易分解有机物料被均匀施入到  $\text{SO}_4^{2-}$  累积的土壤中,为微生物固定  $\text{SO}_4^{2-}$  提供了充足的有机碳,有利于微生物将  $\text{SO}_4^{2-}$  同化为有机 S。提高土壤 pH 可以促进有机物料的降解<sup>[27-28]</sup>,有利于增加和提高微生物的数量和活性,促进  $\text{SO}_4^{2-}$  的同化。硫酸还原菌在强还原条件下还原  $\text{SO}_4^{2-}$  形成的  $\text{H}_2\text{S}$  可以与  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  反应生成难溶性硫化物,如  $\text{FeS}$  和  $\text{MnS}$ ,从而降低  $\text{SO}_4^{2-}$  含量。硫酸还原菌在酸性条件( $\text{pH}<5$ )下生长缓慢<sup>[29]</sup>;在偏碱性条件下,硫酸还原菌的活性增加,有利于  $\text{H}_2\text{S}$  的生成,且  $\text{H}_2\text{S}$  更易解离为  $\text{HS}^-$  和  $\text{S}^{2-}$  生成难溶性硫化物<sup>[30]</sup>。由于淹水条件下,添加易降解有机物料(紫花苜蓿)和施用石灰,同时有利于生成硫酸钙沉淀、将  $\text{SO}_4^{2-}$  同化为有机硫以及生成硫化物,所以,RSD 处理时添加石灰可以进一步降低土壤  $\text{SO}_4^{2-}$  含量。但在理化性质不同的土壤中采用相同的 RSD 处理是否得到与本试验相同的结果,有待进一步验证。

土壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  的消耗过程包括作物吸收、转化为其他硫形态、淋溶和大气损失<sup>[31-32]</sup>。在本试验条件下,因无淋溶发生,生成含硫的气态物质,并逸出土壤是降低土壤总硫含量的唯一途径。目前还不十分清楚影响含硫气态物质生成和逸出土壤的因素。有研究表明当 Eh 低于  $-100\text{ mV}$  时, $\text{H}_2\text{S}$  才会大量产生<sup>[33]</sup>。但  $\text{H}_2\text{S}$  的排放量还取决于与  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  等生成难溶性硫化物的程度。虽然有关的机理还需要进一步的研究,但本试验结果清楚地表明,在淹水条件下,添加

易降解有机物料的同时,添加石灰提高 pH 不利于生成含硫气态物质,并逸出土壤,降低土壤总硫含量。

RSD 处理后,土壤恢复到落干状态,厌氧条件下转化生成的有机硫和硫化物可能会再次矿化或氧化生成  $\text{SO}_4^{2-}$ ,土壤再次酸化后硫酸钙会解离成  $\text{SO}_4^{2-}$ 。所以,RSD 处理时,添加石灰对  $\text{SO}_4^{2-}$  的转化产物的长期影响还需要进一步试验验证。添加石灰有利于增加和提高微生物的数量和活性,从而消耗更多的氧气,促进了 RSD 处理土壤 Eh 的下降(图 2)。快速强还原条件可以有效杀灭病原菌菌丝及孢子,有利于增强 RSD 的杀菌效果<sup>[34-36]</sup>。此外,RSD 处理时添加石灰提高了处理后的 pH,为有益微生物的生长提供了更好的环境条件,不利于偏好酸性环境的病原菌的生长。然而,有机物料厌氧降解产生有机酸是 RSD 方法杀灭病原菌的一个重要机制<sup>[37-39]</sup>,只有未电离状态的有机酸可穿透细胞膜,具有杀菌作用,而未电离状态的有机酸含量和土壤 pH 呈负相关关系<sup>[40]</sup>,施加石灰会降低未电离状态的有机酸。因此,施加石灰是否可以增强 RSD 方法的灭菌效果需要进一步研究。由于添加石灰的正反效应可能同时发生,RSD 处理时添加石灰的实际效果需要田间试验的验证。

## 4 结论

RSD 处理时施加石灰进一步地改善土壤酸化和盐渍化。同时,施加石灰可以有效降低土壤  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度,但减少的大部分  $\text{SO}_4^{2-}$  并未从土壤中脱除而是转化为其他硫形态继续残留在土壤中。施加石灰对强还原方法修复退化土壤的实际效果需要田间试验的验证。

## 参考文献:

- [1] Food and Agriculture Organization (FAO). United Nations (2013) FAO statistical databases[R]. 2013. <http://faostat.fao.org/default.aspx>.
- [2] Blok W J, Lamers J G, Termorshuizen A J, et al. Control of soilborne plant pathogens by incorporating fresh organic amendments followed by tarping[J]. The American Phytopathological Society, 1999, 90: 253-259
- [3] Cao Z H, Huang J F, Zhang C S, et al. Soil quality evolution after land use change from paddy soil to vegetable land[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2004, 26: 97-103
- [4] Messiha N A S, Diepeningen A D, Wenneker M, et al. Biological soil disinfestation (RSD), a new control method for potato brown rot, caused by *Ralstonia solanacearum* race 3 biovar 2[J]. European Journal of Plant Pathology, 2007, 117: 403-415

- [5] 朱同彬, 张金波, 蔡祖聪. 淹水条件下添加有机物料对蔬菜地土壤硝态氮及氮素气体排放的影响[J]. 应用生态学报, 2012, 23: 109–114
- [6] Momma N. Biological soil disinfestation (BSD) of soilborne pathogens and its possible mechanisms[J]. Japan International Research Center for Agricultural Sciences, 2008, 42: 7–12
- [7] Butler D M, Roskopf E N, Kokalis-Burelle N, et al. Exploring warm-season cover crops as carbon sources for anaerobic soil disinfestation (ASD) [J]. Plant and Soil, 2011, 355: 149–165
- [8] Lamers J G, Wanten P J, Blok W J, et al. Biological soil disinfestation: A safe and effective approach for controlling soilborne pests and diseases[J]. Agroindustria, 2004, 3: 289–291
- [9] Akhtara M, Malik A. Roles of organic soil amendments and soil organisms in the biological control of plant-parasitic nematodes: A review[J]. Bioresource Technology, 2000, 74: 35–47
- [10] Oka Y. Mechanisms of nematode suppression by organic soil amendments—A review[J]. Applied Soil Ecology, 2010, 44: 101–115
- [11] 蔡祖聪, 张金波, 黄新琦, 等. 强还原土壤灭菌防控作物土传病的应用研究[J]. 土壤学报, 2015, 52(3): 469–476
- [12] 黄新琦, 温腾, 孟磊, 等. 土壤厌氧还原消毒对尖孢镰刀菌的抑制研究[J]. 土壤, 2014, 46(5): 851–855
- [13] Koike S, Subbarao K, Davis R M, et al. Vegetable diseases caused by soilborne pathogens[M]. Oakland, California: University of California Publication, 2003
- [14] Yoda M, Kitagawa M, Miyaji Y. Long term competition between sulfate-reducing and methane-producing bacteria for acetate in anaerobic biofilm[J]. Water Research, 1987, 21: 1 547–1 556.
- [15] Herlihy A T, Mills A L, Hornberger G M, et al. The importance of sediment sulfate reduction to the sulfate budget of an impoundment receiving acid mine drainage[J]. Water Resources Research, 1987, 23(2): 287–292
- [16] Elliott P, Ragusa S, Catcheside D. Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage[J]. Water Research, 1998, 32(12): 3 724–3 730
- [17] Liang F, Xiao Y, Zhao F. Effect of pH on sulfate removal from wastewater using a bioelectrochemical system[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 218: 147–153
- [18] Widdel F. Microbiology and ecology of sulfate-and sulfur-reducing bacteria[M] // Zehnder A J B. Biology of anaerobic microorganisms. New York: Wiley & Sons Interscience, 1988: 469–585
- [19] Zhao C, Yang Q, Chen W, et al. Isolation of a sulfate reducing bacterium and its application in sulfate removal from tannery wastewater[J]. African Journal of Biotechnol, 2010, 10: 11 966–11 971
- [20] Fortin D, Davis B, Beveridge T J. Role of Thiobacillus and sulfate-reducing bacteria in iron bicycling in oxic and acidic mine tailings[J]. Microbiology Ecology, 1996, 21: 11–24
- [21] O'Flaherty V, Mahony T S, O'Kennedy R, et al. Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria[J]. Process Biochemistry, 1998, 33: 555–569
- [22] Lens P, Hulshoff Pol L. Environmental technologies to treat sulfur pollution: principles and engineering[M]. London: International Association on Water Quality, 2000
- [23] Burgin A J, Hamilton S K. Have we overemphasized the role of denitrification in aquatic ecosystems: A review of nitrate removal pathways[J]. Frontiers in Ecology and the Environment, 2005, 5: 89–96
- [24] Meng T Z, Zhu T B, Zhang J B, et al. Liming accelerates the  $\text{NO}_3^-$  removal and reduces  $\text{N}_2\text{O}$  emission in degraded vegetable soil treated by reductive soil disinfestation (RSD) [J]. Journal of Soils and Sediments, 2015, 15(9): 1 968–1 976
- [25] Goh, K, Gregg, P. Field studies on the fate of radioactive sulphur fertilizer applied to pastures[J]. Fertilizer Research, 1982, 3(4): 337–351
- [26] Wu J, O'Donnell A G, Syers J K. Influences of glucose, nitrogen and plant residues on the immobilization of sulphate-S in soil[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1995, 27(11): 1 363–1 370
- [27] Curtin D, Campbell C A, Jalil A. Effects of acidity on mineralization: 426 pH-dependence of organic matter mineralization in weakly acidic soils[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1998, 30: 57–64
- [28] Nyborg M, Hoyt P B. Effects of soil acidity and liming on mineralization of soil nitrogen[J]. Canadian Journal of Soil Science, 1978, 58: 331–338
- [29] Al-Zuhair S, El-Naas M H, Al-Hassani H. Sulfate inhibition effect on sulfate reducing bacteria[J]. Journal of Biochemical Technology, 2008, 1: 39–44
- [30] Perry R H, Green D W, Maloney J O. Perry's chemical engineer's handbook[M]. Singapore: McGraw-Hill, 1984
- [31] McLaren R G, Cameron K C, Fraser P M. A comparison of the effects of subsoiling on plant uptake and leaching losses of sulphur and nitrogen from a simulated urine patch[J]. Developments in Plant and Soil Sciences, 1993, 54: 495–498
- [32] Eriksen J, Murphy M D, Schnug E. The soil sulphur cycle[J]. Nutrients in Ecosystems, 1998, 2: 39–73
- [33] Devai I, DeLaune R D. Formation of volatile sulfur compounds in salt marsh sediment as influenced by soil redox condition[J]. Organic Geochemistry, 1995, 23(4): 283–287
- [34] Huang X, Wen T, Zhang J, et al. Toxic organic acids produced in biological soil disinfestation mainly caused the suppression of *Fusarium oxysporum* f. sp. cubense[J]. Biocontrol, 2015, 60(1): 113–124
- [35] Lamers J G, Wanten P J, Blok W J. Biological soil disinfestation: A safe and effective approach for controlling soilborne pests and diseases[J]. Agroindustria, 2004, 3: 289–291
- [36] Butler D M, Roskopf E N, Kokalis-Burelle N, et al.

- Exploring warm-season cover crops as carbon sources for anaerobic soil disinfestation (ASD) [J]. *Plant and Soil*, 2012, 355: 149–165
- [37] Oka Y. Mechanisms of nematode suppression by organic soil amendments—A review[J]. *Applied Soil Ecology*, 2010, 44: 101–115
- [38] Momma N, Kobara Y, Uematsu S, et al. Development of biological soil disinfestations in Japan[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, 97(9): 3 801–3 809
- [39] Mowlick S, Inoue T, Takehara T, et al. Changes and recovery of soil bacterial communities influenced by biological soil disinfestation as compared with chloropicrin-treatment[J]. *AMB Express*, 2013, 3: 46–58
- [40] McElderry C F, Browning M, Amador J A. Effect of short-chain fatty acids and soil atmosphere on *Tylenchorhynchus*[J]. *Journal of Nematology*, 2005, 37: 71–77

## Effects of Liming on Sulfate Removal and Transformation in Degraded Vegetable Soil Treated by Reductive Soil Disinfestation (RSD)

MENG Tianzhu<sup>1</sup>, ZHU Tongbin<sup>1</sup>, ZHANG Jinbo<sup>1,2,3</sup>, CAI Zucong<sup>1,2,3\*</sup>

(1 *School of Geography Sciences, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China*; 2 *Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, Nanjing 210023, China*; 3 *Jiangsu Center for Collaborative Innovation in Geographical Information Resource Development and Application, Nanjing 210023, China*)

**Abstract:** Reductive soil disinfestations (RSD), namely amending organic materials and mulching or flooding to create strong reductive status, has been widely applied to improve degraded soils, but the removal efficiency of sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) in RSD is low. To investigate the effect of liming on  $\text{SO}_4^{2-}$  removal during RSD treatment, a  $\text{SO}_4^{2-}$  accumulated (939 mg/kg) vegetable soil was treated by five treatments: control (flooding only, noted as CK), flooding + alfalfa ( $\text{RSD}_0$ ) and  $\text{RSD}_0$  + lime at three application rates, which adjusted soil pH to 6.7, 7.7 and 8.4, noted as  $\text{RSD}_1$ ,  $\text{RSD}_2$  and  $\text{RSD}_3$ , respectively. The results showed that  $\text{SO}_4^{2-}$  content in CK treatment was as high as 691 mg/kg, and was significant higher than those in RSD treatments after the incubation. In RSD treatments,  $\text{SO}_4^{2-}$  contents decreased with the increase of pH. But, other sulfur (S) forms increased significantly, which indicated that disappeared  $\text{SO}_4^{2-}$  was mainly transformed into other S forms. Total S contents in  $\text{RSD} + \text{liming}$  treatments were higher than that in  $\text{RSD}_0$  treatment. The results indicates that liming stimulates the conversion of  $\text{SO}_4^{2-}$  into calcium sulfate, which effectively decreases  $\text{SO}_4^{2-}$  content but cannot decrease total S content.

**Key words:** Degraded soil; RSD, Lime;  $\text{SO}_4^{2-}$