

陈建平, 张会杰, 白 杨, 等. 下辽河平原水稻土对磷的吸附解吸规律研究[J]. 江苏农业科学, 2014, 42(1): 312–315.

下辽河平原水稻土对磷的吸附解吸规律研究

陈建平, 张会杰, 白 杨, 王 舒

(辽宁工程技术大学, 辽宁阜新 123000)

摘要:以下辽河平原典型水稻种植区为调查范围, 通过对水稻包气带土层对磷的吸附-解吸动力学定量试验、磷吸附量与解析量的线性回归研究及水稻土对外源磷的缓冲能力分析, 得出磷在下辽河平原水稻土包气带土层中的吸附-解吸规律, 为研究磷素在土壤中的垂直迁移规律及下辽河平原地区土壤和地下水的磷污染防治提供了科学的理论依据。

关键词:磷素; 吸附-解吸; 磷迁移; 磷污染

中图分类号: S153.6⁺1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)01-0312-04

磷素是植物生长过程中不可缺少的营养, 也是水体富营养化的重要物质, 其在土壤中的垂直迁移与地下水环境关系十分密切, 造成地下水污染的状况已经引起了世界范围的普遍关注。国内学者研究发现磷肥的施用量与它们淋洗进入地下水所造成的污染贡献值呈显著的正相关性^[1-2]。为了深入了解磷素在土壤中的垂直迁移机理, 从土壤对磷的吸附解析特性角度出发, 本研究选取下辽河平原典型水稻种植区为调查范围, 通过对水稻包气带土层磷的吸附-解吸动力学的定量试验与线性回归分析, 深入地了解磷在水稻土包气带土层剖面的吸附-解吸规律。对了解磷对地下水污染的机理, 消除地下水污染对人类健康的威胁以及制定合理的农业活动方法, 具有重要的理论和现实意义^[3]。

1 材料与方法

1.1 供试材料

土壤: 对沈阳市三面船镇、六间房、瓦房、大民屯 4 个地方的典型水稻种植区域分别进行采样, 采用以每份多小区、多点混合的方法对土壤剖面样品进行采集。根据土壤剖面的形态特征, 每隔 20 cm 取 1 层样(土层剖面深度为 0.8 m), 混合等层次 2 个土壤平行样点的剖面土。采集的样品带回实验室风

干, 清理杂物, 并用四分法对角取 2 份混合放在塑料袋里, 注明采样地点、深度、日期, 同时做好采样记录。用玛瑙钵研磨至粉末状, 用四分法过 60 目筛, 装袋备用待测。并测得土壤的理化性质(表 1)。

1.2 试验方法

1.2.1 磷素吸附动力学试验 称取 1.0 g 风干土壤样品若干份, 置于 100 mL 三角瓶中, 向三角瓶中分别加入用 0.01 mol/L 的 CaCl₂ 溶液(碱性土壤加 0.01 mol/L 的 KCl 溶液)稀释到含磷浓度为 30 mg/L 的 KH₂PO₄ 溶液 20 mL, 液土比为 20:1, 再加入 2~3 滴氯仿抑制微生物活性。加塞后在 25 ℃ 条件下以 150 r/min 的转速恒温振荡, 分别振荡 0.25、0.5、1、2、4、6、8、10、12、18、24 h, 然后将样品溶液倒入离心管, 3 000 r/min 离心 10 min, 取样品上清液过 0.45 μm 滤膜抽滤, 用钼锑抗比色法测定滤液中 PO₄³⁻ 浓度, 按吸附前后的浓度差计算吸附量。在相同条件下作 2 个平行试验, 相对误差 <5%。磷吸附量计算公式:

$$Q = (C_0 - C) \times V/m \quad (1)$$

式中: Q 为吸附量(mg/kg); C_0 为初始量浓度(mg/kg); C 为平衡浓度(mg/L); V 为加入样品中的溶液体积(mL); m 为土样干重(kg)。

以时间(h)为横坐标, 吸磷量(mg/kg)为纵坐标做吸附动力学曲线。结果为 2 个平行试验的平均值。

1.2.2 磷素解吸动力学试验 操作过程: (1) 磷吸附饱和试验: 称取风干土样 1.0 g 若干份, 置于 100 mL 的三角瓶中, 向三角瓶中分别加入用 0.01 mol/L 的 CaCl₂ 溶液(碱性土壤加 0.01 mol/L 的 KCl 溶液)稀释到含磷浓度为 30 mg/L 的 KH₂PO₄ 溶液 20 mL, 液土比为 20:1, 再加入 2~3 滴氯仿抑

收稿日期: 2013-06-21

基金项目: 国家“973”计划(编号: 2010CB428801)。

作者简介: 陈建平(1971—), 男, 山西保德人, 博士, 副教授, 主要从事环境工程和地质工程等方面的教学和科研工作。E-mail: cjplgd@126.com

通信作者: 张会杰, 硕士研究生, 主要从事污水处理方面的研究工作。E-mail: mizh@ihep.ac.cn。

[3] 蔡 萌, 汪宇明. 低碳旅游: 一种新的旅游发展方式[J]. 旅游学刊, 2010, 25(1): 13–17.

[4] 唐承财, 钟林生, 成升魁. 我国低碳旅游的内涵及可持续发展策略研究[J]. 经济地理, 2011, 31(5): 862–867.

[5] 梅柏林, 黄 俭. 2011 江西旅游砥砺前行 10 大亮点异彩纷呈[EB/OL]. (2013-05-24)[2013-11-18]. <http://www.cnta.gov.cn/html/2012-2/2012-2-16-16-5-34087.html>.

[6] 石培华, 吴 普. 中国旅游业能源消耗与 CO₂ 排放量的初步估算

[J]. 地理学报, 2011, 66(2): 235–243.

[7] 陶玉国, 张红霞. 江苏旅游能耗和碳排放估算研究[J]. 南京社会科学, 2011(8): 151–156.

[8] 焦庚英, 郑育桃, 叶 清. 江西省旅游业能耗及 CO₂ 排放的时空特征[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(10): 105–112.

[9] 章 鹏, 何小敏, 王 敏. 江西省 CO₂ 排放现状及减排对策分析[J]. 能源研究与管理, 2013(1): 1–5.

表 1 下辽河平原不同地区不同深度土壤的理化性质

取样地区	土样号	pH 值	容重 (g/cm ³)	含量(%)		
				有机质	黏粒 (<0.001 mm)	细沙 (0.05 ~0.25 mm)
三面船	S1(0~20 cm)	8.2	1.026	9.442 600	21.198 70	37.789 40
	S2(20~40 cm)	8.2	1.030	15.221 990	32.598 30	3.134 00
	S3(40~60 cm)	7.8	1.027	7.059 475	18.596 99	38.843 00
	S4(60~80 cm)	7.8	1.011	6.177 041	13.999 66	54.758 70
六间房	L1(0~20 cm)	8.1	1.227	15.890 170	20.598 02	40.022 76
	L2(20~40 cm)	8.2	1.008	11.197 520	18.296 70	25.165 80
	L3(40~60 cm)	8.3	1.013	12.185 540	9.198 40	68.032 50
	L4(60~80 cm)	8.2	1.007	15.259 360	18.398 50	15.083 20
瓦房	W1(0~20 cm)	8.7	1.240	7.059 475	21.399 00	42.204 00
	W2(20~40 cm)	8.3	1.120	2.981 792	15.597 60	65.920 30
	W3(40~60 cm)	8.3	1.090	1.763 811	13.398 50	64.920 32
	W4(60~80 cm)	8.3	1.020	0.551 852	11.999 40	74.662 90
大民屯	D1(0~20 cm)	6.1	1.327	14.118 950	10.199 10	48.522 73
	D2(20~40 cm)	6.6	1.026	2.647 303	18.596 54	41.983 99
	D3(40~60 cm)	6.8	1.123	1.985 477	11.799 95	59.372 56
	D4(60~80 cm)	7.2	1.037	1.544 260	11.599 72	51.042 37

制微生物干扰,加塞后于 25 ℃ 条件下振荡 24 h。(2)磷的过滤及磷解吸:用漏斗过滤吸附饱和后的磷溶液,弃去上清液,将土样用 0.01 mol/L 的 CaCl₂ 溶液 20 mL 冲洗回三角瓶中,分别加入 2~3 滴氯仿在 25 ℃ 下,分别振荡 0.25、0.5、1、2、4、6、8、10、12、18、24 h,离心、过滤及滤液磷浓度测定同上述吸附试验。在相同条件下作 2 个平行试验,相对误差 <5%。

2 结果与讨论

2.1 水稻土对磷的吸附动力学特征

水稻土对磷的吸附动力学曲线如图 1 所示。

图 1 显示了下辽河平原 4 个种植区域的水稻土壤对溶液中磷吸附的动力学过程。由图 1 可见,下辽河平原不同区域的水稻田包气带各土层对磷的吸附曲线形状差异并不大,且土壤对溶液中磷的吸附具有相似的变化趋势,即在吸附的初期阶段中,随时间的增加吸附量也在增大,动力学曲线呈陡增趋势,随着时间的延长,吸附作用变得缓慢,曲线趋于平缓。基本上是在前 6 h 内,稻田土壤对磷的吸附具有较大吸附速度,6 h 之后,吸附渐渐变慢,而在 24 h 之后包气带各土层对

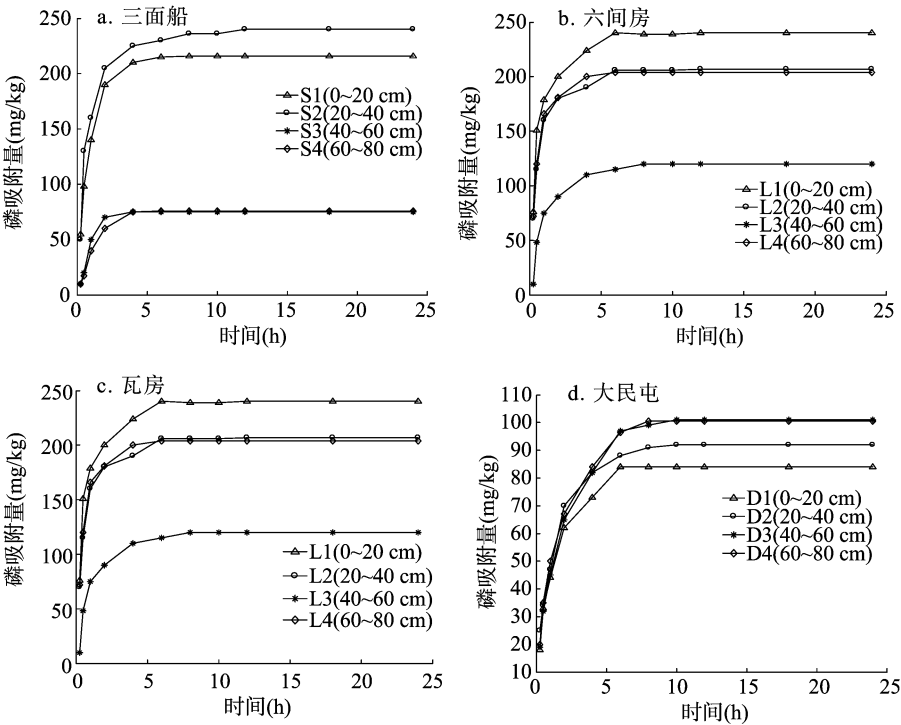


图1 水稻土对磷的吸附动力学曲线

磷的吸附基本达到平衡,这与刘敏等^[4]和 Lopez 等^[5]的研究结果一致。从动力学曲线还可以看出三面船、六间房、瓦房地区不同土层的磷吸附量差别较大,大民屯地区不同土层对应的磷吸附量变化不大,这与这些地区不同土层的理化性质相关。含黏粒多的土层磷的吸附量大,反之吸附量会小。

试验结果表明,下辽河平原典型水稻土壤的磷解吸解吸特性在前 2 h 内,加入的磷有近 60% 被吸附,属于较快的吸附阶段。快吸附反应可能是由于土壤颗粒表面的吸附点位周围聚集的大量无机磷酸根离子与土壤本身的胶体表面吸附点位上的羟基($M-OH$)或水合基($M-OH_2$)配位体交换,反应迅速,有利于吸附的快速进行。此外,在吸附过程中,振荡 1 h

的样品对磷的吸附量反而比振荡 0.5 h 的吸附量小,可能因为在强烈的振荡作用下土壤胶体的结构被破坏,导致最初吸附在土壤胶体表面上的 HPO_4^{2-} 又重新被释放到溶液中。而超过 1 h 后,土壤胶体表面的吸附点位虽然逐渐趋于饱和,但是所吸附的磷酸根离子又向土壤胶体的亚表层、内层内逐渐渗透,导致 1 h 后吸附量又成上升趋势。

2.2 水稻土对磷的解吸动力学特征

解吸是一个比吸附更为重要的过程,水稻土对磷的解吸状况将直接影响磷在土壤中的有效性和对所在区域内水体的危害性^[6]。磷解吸过程也可划分为 3 个阶段,一是快速解吸阶段;二是慢速解吸阶段;三是解吸动态平衡阶段。

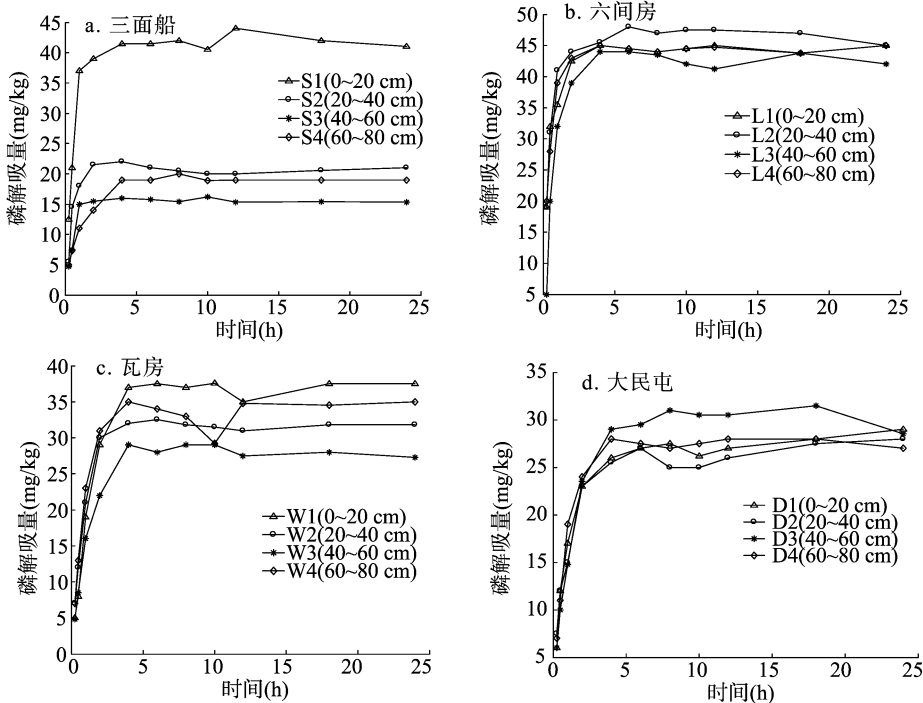


图2 水稻土对磷的解吸动力学曲线

由图 2 可知,随着振荡时间的延长,解吸量逐渐增加,振荡时间在 0~1 h 内,磷的解吸量较大,尤其是在 0.5 h 之内,大约有 80% 的磷素通过溶解和解扩散 2 个过程释放出来,在 2~4 h,解吸的磷量达到总解吸量的 90% 以上。随着振荡时间的延长,磷的解吸量增加趋于缓慢,因此可确定 2~4 h 的振荡时间基本上可反映出磷从土壤中解吸的动力学过程。同一地区不同层的土壤中吸附态的磷素一般随深度的增加解吸率有所增加,这种情况有利于磷素在土壤剖面中垂下移。不同地区各层土壤对磷的解吸量有较大的差异,这与土壤的理化性质有关。

综合 4 个区域水稻土的磷解吸过程动力学特点,可总结划分出下辽河平原 4 个区域水稻土解吸的 3 个阶段:(1)快速解吸的阶段。主要集中在 0~2 h 内;(2)慢速解吸阶段。即 2~6 h 或 8 h 内;(3)解吸动态平衡阶段。即 8 h 或 12 h 以后。快速阶段解析速率分别是慢速、动态平衡阶段的 10~20 倍和 60~100 倍。

2.3 水稻土对外源磷的缓冲能力分析

2.3.1 吸附动力学曲线和解吸动力学曲线的拟合 用方程

$y = a + bx$ 拟合解吸动力学曲线与吸附动力学曲线的关系,相关分析表明,土壤的解吸量与吸附量均呈极显著或显著正相关(表 2 中,斜率 b 为单位吸附量的解吸量, b 值越大,表明该土壤对外源磷的缓冲能力越差),平均解吸率与 b 的相关性达到极显著水平,按照 b 均值比较供试的各区域土壤对外源磷的缓冲能力由小到大的顺序为:三面船(1.531 25) < 大民屯(1.371 88) < 瓦房(0.235 48) < 六间房(0.202 08)。在施入的磷肥浓度超标、超量的情况下,则会导致磷素在渗入水流的作用下淋溶至地下水,对地下水造成污染。土壤对外源磷的缓冲能力越差,对地下水污染造成的潜在风险越大。

2.3.2 土壤的理化性质对磷解吸的影响 从动力学曲线还可看出,不同地区各层土壤之间吸附-解吸率差异较大,这可能与不同层土壤本身的理化性质不同有关^[7-8]。因为解析存在滞后的现象,从环境科学的角度看,磷素的解析过程比吸附过程更为重要,因为它不仅与其对作物的有效性有关,而且还与环境水体污染问题关系密切。所以有必要研究土壤的理化性质对磷解吸的影响。

从表 1 和表 3 可看出,土壤的基本理化性质特别是物理

表 2 磷的解吸量(y)与吸附量(x)的关系

土壤类型	$y = a + bx$		
	a	b	r^2
S1(0 ~ 20 cm)	0.172 4	56 514	0.943 7
S2(20 ~ 40 cm)	3.441 9	0.076 2	0.885 9
S3(40 ~ 60 cm)	3.195 7	0.173 7	0.915 9
S4(60 ~ 80 cm)	1.646 2	0.223 7	0.991 2
L1(0 ~ 20 cm)	8.640 8	0.158 1	0.918 8
L2(20 ~ 40 cm)	9.437 6	0.182 2	0.920 5
L3(40 ~ 60 cm)	4.172 8	0.334 5	0.952 3
L4(60 ~ 80 cm)	18.108 0	0.133 5	0.940 0
W1(0 ~ 20 cm)	1.786 3	0.189 4	0.996 9
W2(20 ~ 40 cm)	6.903 0	0.191 2	0.903 0
W3(40 ~ 60 cm)	3.636 6	0.254 0	0.937 0
W4(60 ~ 80 cm)	1.631 6	0.307 3	0.957 6
D1(0 ~ 20 cm)	2.229 4	0.307 0	0.978 3
D2(20 ~ 40 cm)	2.356 8	0.262 4	0.971 7
D3(40 ~ 60 cm)	1.878 8	0.287 0	0.983 9
D4(60 ~ 80 cm)	0.241 8	4.631 1	0.978 3

表 3 平均解吸率与理化性质的线性相关性

土样	平均解析率 (%)	理化性质与解吸率的相关性(r^2)	
		有机质含量相关性	黏粒含量相关性
S1	20.866 0	-0.995	-0.994
S2	9.589 4		
S3	23.450 4		
S4	25.990 0		
L1	20.017 4	-0.572	-0.998
L2	24.131 1		
L3	37.817 5		
L4	22.850 1		
W1	20.755 4	-0.996	-0.993
W2	27.983 6		
W3	31.408 9		
W4	32.986 7		
D1	34.695 4	-0.725	-0.804
D2	29.956 1		
D3	31.764 9		
D4	31.492 7		

特性很明显直接影响着土壤对磷解吸的能力,是磷释放的影响因素之一。试验表明,土壤中细颗粒尤其是黏粒对土壤磷解吸具有重要的作用,含黏粒少的水稻土壤在吸附量较低的情况下解吸出较多的磷,而吸附量大的含黏粒多的水稻土壤解吸磷量反而较低。虽然有机质含量对磷的解吸影响不是很稳定,但是从某种程度上也制约着下辽河区域水稻土对磷的解吸。一般情况下有机质含量低的土壤,解吸率偏高,有机质含量高的土壤,解吸率偏低。以沙土类型为主的瓦房地区的平均解吸率要比其他区域高,说明质地较轻的含沙性的水稻

土壤在吸附量较低的情况下解吸出较多的磷。可见,沙土区域的磷流失风险高于其他土壤类型的区域。

综上所述,在下辽河平原地区,应加强对水田的磷肥施用管理,因地制宜施肥,尤其是对三面船、大民屯等对地下水污染潜力较大的地区来讲,应加大施肥管理力度,以免造成对土壤环境及地下水的污染。

3 结论

吸附动力学曲线表明下辽河平原不同区域的不同深度土层的水稻土对磷的吸附曲线形状差异并不大,且土壤对溶液中磷的吸附具有相似的变化趋势,即在吸附初期,吸附量随时间增加而增大,动力学曲线较陡,随着吸附时间的增加,在前 6 h 内,稻田土壤对磷的吸附具有较大吸附速度,6 h 之后,吸附渐渐变慢,吸附基本达到平衡。由于不同深度土层的土壤黏粒含量不同,造成不同深度的土壤对于磷素的吸附量不同,由浅层至深层,土壤对磷吸附量减小。

不同地区的水稻土壤解吸过程在前 2 h 基本完成。吸附的磷在一定程度上被部分解吸出来,随吸附磷量的增加,解吸磷量亦有增加的趋势。通过对解吸量与吸附量线性回归分析表明,水稻土包气带土层土壤的磷解吸量与吸附量均呈极显著或显著正相关。这为准确地掌握下辽河平原水稻土对外源磷的缓冲能力提供了理论依据。

土壤黏粒与有机质均对土壤磷的解吸有一定的影响,土壤层黏粒与有机质含量越高,解吸能力越差。有效的防控措施既要注重治理或阻断化肥污染的源头,又要重视与之相伴存的环境载体通过复杂的化学、生化及物理过程在土壤界面的吸附与解吸过程中的缓冲、防污能力的研究,才能更易于解决污染问题。

参考文献:

[1] 张新明,李华兴,刘远金. 广东省主要母质发育水稻土对磷的吸附特性[J]. 应用生态学报,2000,11(4):553-556.

[2] 晏维金,亢宇,章申,等. 磷在土壤中的解吸动力学[J]. 中国环境科学,2000,20(2):97-101.

[3] 曹志洪,李庆逵. 黄土性土壤对磷的吸附与解析[J]. 土壤学报,1988,25(3):218-226.

[4] 刘敏,侯立军,许世远,等. 长江河口潮滩表层沉积物对磷酸盐的吸附特征[J]. 地理学报,2002,57(4):397-406.

[5] Lopez P, Lluch X, Vidal M, et al. Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition[J]. Estuarine Coastal and Shelf Science, 1996,42(2):185-196.

[6] Djodjic F, Borling K, Bergstrom L. phosphorus leaching in relation to soil type and soil phosphorus content[J]. Journal of Environmental Quality, 2004,33(2):678-684.

[7] 杜建军,张一平,白锦麟,等. 陕西几种土壤磷吸附特性及温度效应的研究[J]. 土壤通报,1993,24(6):21-24.

[8] 吕家珑,张一平,张君常,等. 陕西几种土壤磷吸附动力学特征及过渡态理论应用的研究[J]. 土壤通报,1997,28(3):17-20.