

中国主要水稻种植区土壤对磷的吸附与解吸特性

——以日本宇都宫土壤为参照

袁瑞霞¹, 于 鹏^{1,2}

(1. 东北石油大学化学化工学院石油与天然气化工省高校重点实验室,黑龙江大庆 163318;

2. 黑龙江省大庆石化公司炼油厂,黑龙江大庆 163711)

摘要:从我国水稻主要种植区吉林松原(SY)、安徽安庆(AQ)、湖南邵阳(SHY)、浙江宁波(NB)和浙江温州(WZ)等地采集5种土壤,以日本宇都宫地区(YDG)土壤作对照,采用恒温培养法研究不同地区水稻土对磷的吸附与解吸特性及其可能的影响因素。结果表明,供试土壤的磷吸附等温曲线与Langmuir、Freundlich及Temkin等温吸附方程基本吻合,其中SY、NB和YDG土壤以Langmuir方程的拟合度最高,以单分子层吸附机制为主;AQ、SHY和WZ土壤以Freundlich方程的拟合度最高,以多层吸附机制为主。我国不同水稻土对磷的吸附性能从强到弱依次为AQ>WZ>SHY>SY>NB,对磷的解吸性能从强到弱依次为SY>NB>SHY>WZ>AQ;日本宇都宫地区的水稻土对磷的吸附容量远大于我国主要水稻种植区的土壤,而磷释放能力远小于我国的5种土壤,说明我国水稻土具有更大的磷素流失风险。

关键词:磷;吸附;解吸;水稻土;中国;日本

中图分类号: S153.6⁺1;S511.06 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)02-0286-03

有研究表明,农田磷素流失已成为引起众多河流湖泊水质恶化的重要原因之一^[1-3]。据统计,丹麦270条河流中52%的磷负荷是由农业非点源污染引起的^[4];荷兰农业源污染提供的总磷含量占水环境污染总量的40%~50%;美国国家环保局(USEPA)调查发现,农业非点源污染对水资源污染的贡献率接近50%^[5]。2010年我国污染源普查结果显示,农业源污染已成为我国水体中总磷的主要来源,其排放量占总排放量的67.4%。因此,农业非点源污染是控制和改善环境质量必须考虑的主要问题之一。

土壤固液相间磷的转化速率取决于磷酸根在固相表面的吸附、解吸机制,并制约着土壤的固磷能力,进而影响植物对磷的吸收与利用以及农田磷素流失的风险^[6]。研究土壤中的化学物质组成及磷的吸附与解吸特性有助于揭示土壤中磷的迁移和转化规律,预测和评价农田排水中的磷素流失潜能。与旱地土壤不同,稻田土壤在长期淹水环境下具有独特的水分子特性,磷的释放潜力比旱地土壤大^[7]。以往关于水稻土中磷吸附与解吸特性的研究大多集中在南方酸性、中性及微碱性土壤中^[6-9],而关于盐碱地水稻土的研究尚显不足,且很少有关于国内外土壤磷吸附和解吸特性的对比研究。因此,本研究以我国南方和东北地区主要水稻种植区的5种水稻土为试材,并以日本的1种水稻土作对照,应用不同的吸附方程进行拟合,描述土壤对磷的吸附与解吸特性,以寻求最佳模型并分析其可能的影响因素,同时比较国内外水稻土在磷吸附与解吸特性上的差异和特点。研究不同地区水稻土中磷的吸

附与解吸特征,对合理施用磷肥、提高磷的有效性以及减小磷流失对周边生态环境的危害具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 土壤样品

试验采集我国吉林松原(SY)、安徽安庆(AQ)、湖南邵阳(SHY)、浙江宁波(NB)、浙江温州(WZ)以及日本宇都宫(YDG)共6个地区的水稻土,耕作年限均超过10年。采样深度为0~10 cm,采样时去除土壤表层的枯枝落叶和覆盖物。样品带回实验室后在通风干燥处(室温下)自然风干,磨碎,过2 mm筛,装入自封袋中备用。供试土壤的基本性质见表1。pH值用电极电位法测定;土壤全磷、全氮、Ca、Mg、Na、K、Fe、Al等含量采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定;土壤有机质含量采用低温外热重铬酸钾氧化-比色法测定。

表1 供试土壤主要理化性质

土样编号	pH值	全磷含量(g/kg)	全氮含量(g/kg)	有机质含量(g/kg)	碳氮比(%)
SY	8.57	0.55	0.71	2.75	20.82
AQ	5.17	0.56	1.50	4.10	15.74
SHY	5.89	1.64	1.40	3.96	14.19
NB	6.16	2.29	1.65	3.90	12.68
WZ	7.26	1.41	1.07	2.95	14.80
YDG	5.52	1.76	3.62	14.09	10.92

1.2 试验方法

1.2.1 磷等温吸附曲线测定 称过2 mm筛的风干土壤1.0 g于50 mL离心管中,分别准确加入含磷量为0、10、20、30、40、50、70、90 mg/L的溶液25 mL(介质为pH值=7.0的

收稿日期:2013-07-06

基金项目:黑龙江省教育厅科学技术研究项目(编号:12531077)。

作者简介:袁瑞霞(1986—),女,河南新乡人,博士,副教授,主要从事水生态环境研究。E-mail:yuanruixia663@126.com。

0.01 mol/L KCl),每管加甲苯3滴,以抑制微生物活性。密封后于25℃恒温振荡器中振荡24h,平衡,4000 r/min离心15 min并过滤,用钼酸铵分光光度法(GB/T 11893—1989《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》)测定上清液中磷的含量,根据平衡前后溶液中磷的含量之差计算土壤对磷的吸附量^[10]。

1.2.2 磷等温解吸曲线测定 加入25 mL的0.01 mol/L KCl溶液(pH值=7.0)到保留有原土样的离心管中,用圆头玻璃棒充分搅拌土壤至完全均匀,密封,4000 r/min离心15 min,倒出上清液,反复2次,以洗去游离KH₂PO₄;然后加入不含磷的KCl溶液25 mL,充分搅匀后于25℃恒温振荡器中振荡24 h,要求与吸附试验相同;最后离心过滤,测定上清液的磷含量,计算土壤中磷的解吸量。

2 结果与分析

2.1 土壤对磷的吸附特性

由图1可知,我国不同地区的水稻土对磷素的吸附量均随加入液中磷含量的增加而增加。在加入液中磷含量较低(0~40 mg/L)时,等温吸附线的斜率较大,此时为土壤对磷的快速吸附阶段;而在磷含量较高(>40 mg/L)时,等温吸附曲线趋于平缓,吸附量增加较慢,逐渐达到平衡,这一阶段为土壤的慢速吸附阶段,这与夏瑶等的研究结果^[6,11-12]一致。赵海洋等发现,快速吸附阶段主要发生在吸附开始后2 h以内,这段时间内所加入的磷60%以上被吸附^[13-14]。其原因可能在于:(1)土壤颗粒表面的吸附点位周围聚集了大量的无机磷酸根离子,它们与土壤胶体表面吸附点位上的羟基(M—OH)或水合基[M—(OH)₂]迅速地进行配位体交换反应,使得吸附易于进行^[15]。(2)与土壤样品中黏粒含量有关,土壤颗粒外表面积较大,能够迅速吸附磷素于土壤颗粒外表面的吸附点位上。土壤黏粒的含量越高,对磷的固持能力就越强,吸附的磷就越多^[6,16]。慢速吸附阶段通常发生在10 h以后,且持续相当长的时间,这可能是由土壤对磷的物理化学吸附和物理吸附引起的^[12-13]。我国5种水稻土的磷等温吸

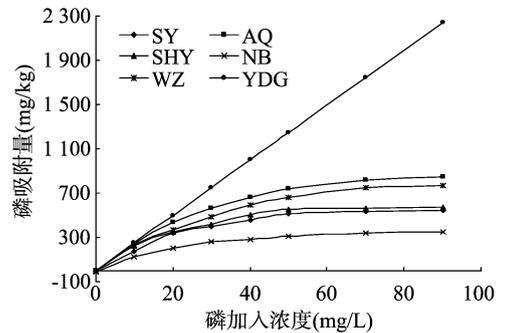


图1 水稻土中磷的等温吸附曲线

附曲线类型存在一定的差异,AQ和WZ土壤属于急剧上升型,对磷的吸附量较大;SY、SHY和NB土壤属于缓慢上升型。而YDG土壤的磷吸附特征与我国土壤明显不同,在加入液中磷含量为0~90 mg/L时,土壤的磷吸附量与加入液中磷含量呈显著的线性正相关关系,说明YDG土壤的磷吸附量远大于我国土壤。

用3种常用模型拟合磷的等温吸附曲线,结果(表2)表明,我国5种水稻土的Langmuir方程、Freundlich方程和Temkin方程的相关系数均达到显著相关水平,说明这3种模型都可用来描述供试土壤对磷的吸附特征;而日本的YDG土壤的3种方程的相关系数都小于0.9,明显比我国土壤低。3种等温吸附方程中,SY、NB和YDG土壤以Langmuir方程的拟合度最高,以单分子层吸附机制为主;AQ、SHY和WZ土壤以Freundlich方程的拟合度最高,以多层吸附机制为主。Langmuir方程中的一些参数可反映土壤的某些吸附特性,其中 X_m (mg/kg)为最大吸附量,是土壤磷库大小的一种标志,只有当磷库达到一定容量时,土壤才有可能向作物提供养分。本试验中6种供试土壤的最大吸附量最大的为YDG,为5000 mg/kg;我国5种水稻土中AQ的最大吸附量最大,NB的最大吸附量最小,日本YDG土壤的最大吸附量分别是我国AQ和NB土壤的8.0、12.5倍。

表2 不同土壤的磷吸附等温拟合参数

土壤编号	Langmuir 方程: $1/X = 1/X_m + 1/(K_1 \cdot X_m) \times 1/C$				Freundlich 方程: $\lg X = \lg K_2 + \frac{1}{m} \times \lg C$			Temkin 方程: $X = A + K_3 \ln C$		
	K_1	X_m (mg/kg)	MBC (mg/kg)	r	K_2	$1/m$	r	K_3	A	r
SY	0.13	624.2	81.1	0.991 9	148.6	0.343	0.939 9	82.8	272.1	0.978 1
AQ	1.88	666.7	1 253.4	0.963 5	344.5	0.240	0.995 6	365.7	271.6	0.992 8
SHY	0.76	526.3	400.0	0.950 7	240.8	0.229	0.954 5	228.5	202.4	0.954 4
NB	0.09	400.0	36.0	0.999 4	76.4	0.375	0.972 6	-3.5	194.0	0.995 3
WZ	1.00	625.0	625.0	0.930 2	262.5	0.275	0.990 3	247.4	287.1	0.969 9
YDG	4.00	5 000.0	20 000.0	0.888 3	3 980.2	0.321	0.853 8	4 149.0	2 382.6	0.887 0

注:C为磷加入浓度;X为磷吸附量; K_1 、 K_2 和 K_3 为磷吸附常数; $1/m$ 和A为磷吸附方程系数; X_m 为土壤的最大磷吸附量;MBC为土壤对磷的最大缓冲容量, $MBC = X_m \times K_1$;r为拟合方程的相关系数。

吸附常数 K_1 在一定程度上反映该吸附反应的自发程度, K_1 越大,代表土壤对磷的吸附能力越强,而供磷能力越弱。由表2可知,6种土壤中YDG对磷的吸附能力最强, K_1 为4.00;而我国NB水稻土对磷的吸附能力最弱, K_1 仅为0.09,

前者是后者的44.4倍。MBC综合反映土壤吸附磷的强度因素与容量因素,是判断土壤供磷特性的一项综合指标。土壤的MBC越大,吸附的磷所处能态越低,吸附的磷较易被作物吸收利用,因而其供磷强度就越小。6种土壤中YDG的MBC

最大, NB的 MBC 最小, 这与 K_1 和 X_m 的大小顺序基本一致。从 X_m 、 K_1 、 MBC 等 3 个参数可以看出, 我国水稻土壤对磷的吸附性能与日本宇都宫地区的土壤相比相差较大。相关分析(表 3)表明, K_1 、 X_m 和 MBC 与 pH 值均呈负相关, 但未达到显著水平, 翟丽华等认为土壤 pH 值低意味着溶液中 H^+ 浓度增加, H^+ 是表面电位的决定离子, 可使黏土颗粒的表面带正电荷, 从而起到阳离子桥的作用, 促进土壤对磷酸盐的吸附^[17]。土壤吸附能力与有机质含量均呈显著高度正相关, 可能是因为有机质对土壤结构的形成、改善土壤物理性状有决定作用, 有机质的存在可以增加有机胶体的含量, 从而增加对磷的活性吸附位点^[18]。土壤对磷的吸附特征与土壤总铁和总铝含量的相关关系不显著。

表 3 水稻土对磷的吸附参数与土壤基本性质的关系

土壤参数	吸附参数与理化性质之间的相关系数		
	K_1	X_m	MBC
pH 值	-0.570	-0.340	-0.370
全磷含量	0.053	0.230	0.626
全氮含量	0.886	0.933	0.970
有机质含量	0.911	0.988	0.997
Ca 含量	-0.079	-0.084	-0.327
Mg 含量	-0.545	-0.600	-0.927
Na 含量	0.658	0.533	0.508
K 含量	-0.915	-0.978	-0.994
Fe 含量	0.077	-0.045	0.460
Al 含量	-0.369	-0.410	-0.728

2.2 土壤对磷的解吸特性

土壤的磷解吸是吸附的逆过程, 因为涉及到土壤的供磷能力和磷对环境的影响问题, 所以是一个比吸附过程更重要的过程。以磷解吸量与解吸前的磷加入量作图, 即得供试土壤的解吸曲线(图 2)。从图 2 中可以看出, 我国的 5 种土壤磷解吸量有明显的折点。虽然土壤磷解吸过程不是吸附过程简单的逆过程, 但从图 2 中可以看出解吸过程也存在着快速和慢速 2 个阶段。在快速阶段主要将范德华力和静电引力吸附的磷解吸下来; 而慢速阶段则主要是以共价键或更高键吸附于土壤胶体的磷解吸为主, 其解吸量较小^[19-21]。其中, 供试土壤的解吸速率从大到小依次为 $SY > NB > SHY > WZ > AQ$, 吉林松原地区的水稻土表现出很强的磷解吸性能, 主要是因为当地土壤为苏打型盐碱地, 钠质化严重, 土质分散, 有机质含量低, 土壤释磷能力最强。

土壤对磷的解吸量小于吸附量, 这说明在吸附和解吸的

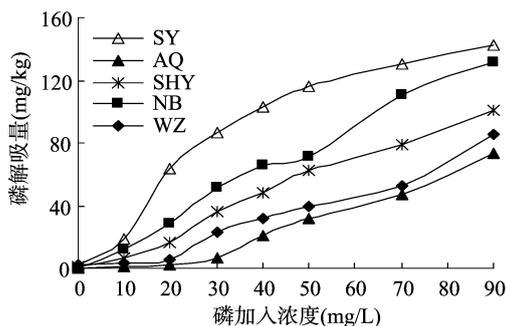


图2 我国不同地区水稻田土壤中磷的解吸曲线

动态平衡中, 磷的吸附趋势大于解吸趋势。随着磷加入量的增加, 土壤对磷的吸附量逐渐增大, 同时磷解吸量也随之增大(图 3)。AQ 土壤在磷吸附量达到 564.7 mg/kg 时才开始大量解吸磷, 这说明该土壤对磷的吸附能力大于我国的其他 4 种地区土壤, 这也符合吸附常数 K_1 的规律。

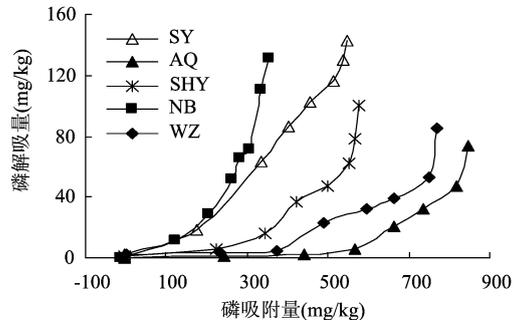


图3 我国不同地区水稻土的磷解吸与吸附关系曲线

3 结论

不同土壤对磷的吸附与解吸特征差异较大, 本试验中日本宇都宫地区的水稻土的磷吸附性能远大于我国主要水稻种植区的土壤, 而磷的释放能力远小于我国的 5 种土壤。我国不同水稻土对磷的吸附性能从强到弱依次为 $AQ > WZ > SHY > SY > NB$, 而对磷的解吸性能从强到弱依次为 $SY > NB > SHY > WZ > AQ$ 。6 种水稻土对磷的吸附特征与常用的 Langmuir、Freundlich、Temkin 等温吸附方程都有很好的相关性。其中, SY、NB 和 YDG 土壤以 Langmuir 方程的拟合度最高, AQ、SHY 和 WZ 土壤以 Freundlich 方程的拟合度最高。相关分析表明, pH 值与土壤的磷吸附性能存在一定的负相关关系, 而有机质含量高能明显促进土壤对磷的吸附。就土壤磷素径流流失潜能而言, 我国 5 种供试土壤向地表水释放的能力明显高于 YDG 土壤, 对下游水体的生态环境安全存在很大的威胁。在农业生产中, 对于磷解吸率很高的水田土壤应注意合理施肥, 以减少磷肥的流失和淋失对环境的危害。

参考文献:

- [1] Sims J T, Simard R R, Joern B C. Phosphorus loss in agricultural drainage: historical perspective and current research[J]. Journal of Environment Quality, 1998, 27(2): 277-293.
- [2] Logan T J. Mechanisms for release of sediment-bound phosphate to water and the effects of agricultural land management on fluvial transport of particulate and dissolved phosphate[J]. Hydrobiologia, 1982, 92(1): 519-530.
- [3] Shapley A N, Simth S J, Naney J W. Environmental impact of agricultural nitrogen and phosphorus use[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1987, 35(5): 812-817.
- [4] Kronvang B, Græsbøll P, Larsen S E, et al. Diffuse nutrient losses in Denmark[J]. Water Science and Technology, 1996, 33(4/5): 81-88.
- [5] Stevenson F J. Nitrogen in agricultural soils[M]. Madison: American Society of Agronomy, 1982.
- [6] 夏瑶, 娄运生, 杨超光, 等. 几种水稻土对磷的吸附与解吸特性研究[J]. 中国农业科学, 2002, 35(11): 1369-1374.

黄金国,魏兴琥,王兮之,等. 粤北岩溶山区农地石漠化预警指标体系构建[J]. 江苏农业科学,2014,42(2):289-291.

粤北岩溶山区农地石漠化预警指标体系构建

黄金国,魏兴琥,王兮之,李辉霞,周红艺

(佛山科学技术学院空间信息与资源环境系,广东佛山 528000)

摘要:基于粤北岩溶山区农地石漠化的成因,根据预警理论以及指标体系的优选原则,参照压力—状态—响应(PSR)模型,从自然环境条件、社会经济条件、土地利用状况3个方面,选择了21项指标,构建了粤北岩溶山区农地石漠化预警指标体系。

关键词:粤北岩溶山区;农地石漠化;预警

中图分类号:S158.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)02-0289-02

农地是农业生产的基础,也是人类社会生存发展的根本保障。农地石漠化是指在亚热带脆弱的岩溶地质环境背景下,由于人类不合理的农业生产活动,造成无石漠化或潜在石漠化的农用地土壤被严重侵蚀、肥力降低、基岩裸露、土地生产力下降甚至丧失,导致地表出现类似荒漠景观的农用地逆向演替过程^[1-2]。农地石漠化不仅影响岩溶地区农业、林业、牧业的发展,也是新农村建设的重大障碍。在岩溶地区,不合理的农业生产活动有可能导致无石漠化或潜在石漠化的农用地退化成石漠化土地。因此,加强对岩溶地区农用地石漠化预警预测具有重要意义,通过预警可以定性、定量反映农用地发生石漠化的可能性及其危害程度,有利于全面、准确把握当地农地资源状况及生态系统稳定性,有利于把握农地石漠化

发展变化的规律,进而进行有效治理。本研究以粤北岩溶山区为研究对象,参照压力—状态—响应(PSR)模型,建立了农地石漠化预警指标体系,旨在为粤北岩溶山区农地石漠化预警系统建立提供科学依据。

1 研究区概况

粤北岩溶山区包括广东省清远市的阳山县、英德市、连州市、清新县北部、连南县东部,韶关市的乳源县、曲江、翁源县、乐昌市、韶关市区、仁化县南部、始兴县西南部、新丰县西北隅,以及河源市连平县西部地区,总面积占广东省全省总面积的11.57%^[3]。粤北岩溶山区是广东省石漠化土地的核心区域,石漠化与潜在石漠化总面积,占全省石漠化土地面积的94.6%^[4]。粤北岩溶山区是广东省经济发展最落后、贫困面积最大、贫困人口最多的地区,农地石漠化问题是制约当地农村社会经济可持续发展的核心问题之一。

2 指标体系建立的思路与原则

2.1 指标体系建立的思路

建立农地石漠化预警指标体系首先要认清农地石漠化的

收稿日期:2013-07-16

基金项目:国家自然科学基金(编号:31170486、31070426);广东省哲学社会科学“十二五”规划(编号:GD12CGL01);广东省自然科学基金(编号:S2012010009272)。

作者简介:黄金国(1967—),男,湖南桃源人,副教授,从事土地退化防治与农业资源利用研究。E-mail:fsjgh@163.com。

[7]章明奎,周翠,方利平. 水稻土磷环境敏感临界值的研究[J]. 农业环境科学学报,2006,25(1):170-174.

[8]Hu H Q, He J Z, Li X Y, et al. Effect of several organic acids on phosphate adsorption by variable charge soils of central China[J]. Environment International, 2001, 26(5/6):353-358.

[9]胡红青,贺纪正,李学垣,等. 有机酸对酸性土壤吸附磷的影响[J]. 华中农业大学学报,1997,16(1):41-46.

[10]鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科学技术出版社,2000.

[11]Dou Z X, Ramberg C F, Toth J D, et al. phosphorus speciation and sorption-desorption characteristics in heavily manured soils[J]. Soil Science Society of America, 2009, 73:93-101.

[12]邵兴华,张建忠. 红壤磷吸附解吸特性及环境效应研究[J]. 广东农业科学,2007(11):85-87.

[13]赵海洋,王国平,刘景双,等. 三江平原湿地土壤磷的吸附与解吸研究[J]. 生态环境,2006,15(5):930-935.

[14]王丽香,吕家珑,庄舜尧,等. 我国东部河网地区土壤与河道底泥对磷的吸附特性比较研究[J]. 土壤,2009,41(3):402-407.

[15]夏汉平,高予勤. 磷酸盐在白浆土中的吸附与解吸特性[J]. 土壤学报,1993,30(2):146-157.

[16]Leader J W, Dunne E J, Reddy K R. Phosphorus sorbing materials: sorption dynamics and physicochemical characteristics[J]. Journal of Environment Quality, 2008, 37(1):174-181.

[17]翟丽华,刘鸿亮,席北斗,等. 杭嘉湖流域某源头沟渠沉积物氮及磷的吸附[J]. 清华大学学报:自然科学版,2009,49(3):373-376.

[18]Fortune S, Lu J, Addiscott T M, et al. Assessment of phosphorus leaching losses from arable land[J]. Plant and Soil, 2005, 269:99-108.

[19]Kairesalo T, Matilainen T. Phosphorus fluctuation in water and deposition into sediment within an emergent macrophyte stand[J]. Hydrobiologia, 1994, 275/276:285-292.

[20]Lee C H, Park C Y, Park K D, et al. Long-term effects of fertilization on the forms and availability of soil phosphorus in rice paddy[J]. Chemosphere, 2004, 56(3):299-304.

[21]朱荫湄, Pardini G, Sequi P. 土壤磷酸盐吸附作用的研究[J]. 土壤学报, 1985, 22(2):127-135.