

中国几种典型农田土壤磷素固液相分配规律

李春越^{1,2}, 党廷辉^{1,2}, 王万忠^{1,2}, 戚龙海², 郭 栋², 刘文兆^{1,2}

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.中国科学院水利部水土保持研究所, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 土壤养分、污染物的生物有效性与其固液相分配规律密切相关。本研究通过室内模拟试验, 设置不同的水、热、肥条件和培养时间序列, 采用高速离心法对红壤、黑土、潮土、黑垆土、壤土 5 种典型土壤的磷素固液相分配规律及其影响因素进行了探讨。结果表明, 质地不同土壤磷素固液相分配系数 (Kd) 值差别很大, 整体变化趋势是红壤>黑垆土>壤土>黑土>潮土。不同培养条件下土壤磷素固液相分配系数(Kd)值变化特征表现出随着培养时间延长, 土壤磷素 Kd 值增大, 土壤磷素生物有效性逐渐降低。水吸力、浓度与之相反, 随着水吸力的增加土壤磷素 Kd 值变小, 随着施入磷素浓度的增加而 Kd 值降低。在整个温度梯度中, 当温度处于 20~25 左右时, 土壤磷素 Kd 值达到最小值, 液相磷素含量相对增多, 养分有效性增强。

关键词: 农田生态系统; 磷素; 固液相分配系数; 生物有效性; 面源污染

中图分类号: S153.6 文献标识码: A 文章编号: 1672-2043(2008)05-2008-05

Distribution Law in the Solid-liquid Phase of Phosphorus for Several Typical Soils in China

LI Chun-yue^{1,2}, DANG Ting-hui^{1,2}, WANG Wan-zhong^{1,2}, QI Long-hai², GUO Dong², LIU Wen-zhao^{1,2}

(1. College of Resource and Environmental Sciences, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling 712100, China; 2. Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences, and Ministry of Water Resources, Yangling 712100, China)

Abstract: The bioavailability of soil nutrient and pollutants is closely related to their distribution coefficient of solid-liquid phase. In a laboratory incubation experiment, the distribution coefficient in the solid-liquid phase (Kd) in five typical Chinese soils, namely red soil, black soil, fluvo-aquic soil, loess soil and black lu soil, were estimated by ultracentrifugation method. The treatments included different water suction pressure, temperature, incubation period and addition of different concentrations of K_2HPO_4 . The results showed that the Kd-value of different treatments varied widely with different textural soils. The general trend of soil phosphorus Kd-value was red soil>black lu soil>loess soil>black soil>fluvo-aquic soil. The Kd value of soil phosphorus increased with incubation period increasing, while decreased with the concentration of K_2HPO_4 addition and water suction pressure increasing. The bioavailability of available phosphorus in soil also increased gradually with soil phosphorus Kd-value decreasing. However, different temperatures had different effects on soil phosphorus Kd-value. The Kd values of soil phosphorus was lowest and the nutrient availability reached highest at 20~25 .

Keywords: agro-ecosystem; soil phosphorus; distribution coefficient in the solid-liquid phase; bioavailability; non-point source pollution

土壤养分、污染物的有效性主要与土壤溶液及土壤颗粒表面的界面反应过程和机理有关, 而固液相分配系数正是将这一过程量化的一个重要表征指标^[1,2]。在众多面源污染源中, 农田磷素的流失对面源污染的贡献率平均超过 10%, 研究农田磷素固液相分配规律对于提高磷素有效性, 减少面源污染具有深远

意义^[3,4]。目前国内外对于污染物的固相和液相含量分配规律的研究, 多集中在重金属, 关于磷素研究较少, 并且通常的研究方法在研究过程中具有较大的水土比, 对土壤结构破坏较大, 与田间实际情况相差甚远, 很难在实际中起到指导作用^[5-7]。

鉴于以上原因, 本研究通过室内模拟培养试验, 设置不同试验条件并采用高速离心法, 以田间最大持水量为基准, 研究土壤磷素固液相分配规律及水分、温度、培养时间、磷素浓度对其影响程度, 试图探讨不同条件下的磷素生物有效性, 从而提高农田生态系统磷素利用率和减少面源污染及磷素转化机理研究

收稿日期: 2007-11-01

基金项目: 国家 973 项目 2005CB121102; 中国科学院重要方向项目 (kzcx2-yw-424-2)

作者简介: 李春越 (1979—), 女, 陕西凤翔人, 博士研究生, 主要从事水土资源与生态环境方面研究。E-mail: Lcy908@hotmail.com

通讯作者: 党廷辉 dangth@ms.iswc.ac.cn

提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

采样地点选取国家 4 个生态网络野外试验站, 包括湖南祁阳试验站红壤、黑龙江海伦试验站黑土、河南封丘试验站潮土、陕西长武试验站黑垆土和杨凌西北农林科技大学农作一站壤土, 采样深度为 0~30 cm。其基本性状见表 1。

1.2 方法

1.2.1 分析方法

称取过 1 mm 筛的风干土壤, 按容重为 $1.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (黑土 $1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 均匀装入环刀, 置入含有一定浓度磷试剂为分析纯 KH_2PO_4 溶液的托盘中(同时用蒸馏水饱和土样作为对照), 使其吸水饱和, 搁置沙盘上排去重力水, 培养一定时间, 然后将环刀装入离心管, 用日本日立公司生产的 Himac—CR21 型高速离心机设置不同高转速离心。离心前后称重, 并收集平衡液, 同时取离心后的土样, 测定溶液与土样中有效磷 (Olsen 法)。另取一部分土样在 105°C 下烘干测定相应的土壤含水量。每处理重复 3 次。

其中土壤中固相磷素含量 X_s (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) = 每个处理离心后从环刀收集土样所测定的 Olsen-P 的含量 (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

土壤液相磷素含量 X_l (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) = 每个处理加入磷溶液后离心平衡液 Olsen-P 浓度 (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) - 对应对照平衡液 Olsen-P 浓度 (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

土壤固液相分配系数 K_d = 土壤中固相磷素含量 X_s (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) / 溶液中磷素含量 X_l (单位: $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

机械组成用英国马尔文公司 MS2000 型激光粒度仪测定, 其他测定项目采用《土壤农化分析方法》(鲁如坤, 1999) 一书中常规方法测定^[8]。

1.2.2 处理设置

(1) 浓度条件设置 在温度 25°C 、培养 3 d、水吸

力 $0.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 条件下, 设定磷肥浓度梯度为 0、5、10、15、20、25、30、40、50、60、70、80、90、100 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 研究比较不同浓度梯度变化对土壤磷素固液相分配影响。

(2) 时间设置 在磷浓度 $90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 温度 25°C , 水吸力 $0.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 条件下, 连续培养 3 周, 分别于培养 0、1、3、5、7、9、12、15、18、21 d 取样研究不同培养天数对土壤磷素固液相分配系数 K_d 的影响。

(3) 水吸力设置 进入土壤的水分之所以能够保持在土壤中, 只由于土壤具有对水分吸持力量 (土壤水吸力)。土壤水分与土壤水吸力之间存在一定的定量关系, 从很大程度上来说, 可以通过设置土壤水吸力来间接研究水分变化对其他因素的影响^[7]。本研究在磷浓度 $90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 温度 25°C , 培养 3 d 条件下, 设置的不同转速, 相当于水吸力 0.1×10^5 、 0.3×10^5 、 0.5×10^5 、 0.7×10^5 、 1.0×10^5 、 1.5×10^5 、 2.0×10^5 、 3.0×10^5 、 5.0×10^5 、 7.0×10^5 和 $10.0 \times 10^5 \text{ Pa}$, 用于研究不同水吸力对土壤磷素固液相分配影响。

(4) 温度条件设置 在磷浓度 $90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 水吸力 $0.3 \times 10^5 \text{ Pa}$, 培养 3 d 条件下, 分别于温度 5、10、15、20、25、35、40 $^\circ\text{C}$ 条件下培养, 用于分析温度条件对土壤磷固液相分配影响。

1.2.3 数据处理

采用国产数理统计软件 DPS6.50 版进行数据基本参数估计、相关性分析及正态性检验。

2 结果与分析

2.1 不同土壤类型对磷素固、液相分配影响

由表 2 可知, 测试土壤液相磷素含量幅度在 $0.3 \sim 7.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 各类型土壤差异较大, 其平均值符合潮土 > 黑土 > 黑垆土 > 壤土 > 红土的规律, 而固相含量则呈现红土 > 黑垆土 > 黑土 > 潮土 > 壤土的趋势, 这主要是与土壤吸磷组分数量与吸附位数目不同有关。不同类型土壤基本属性不同, 如吸附电位的不同、胶结物质含量不同等等原因都会导致了土壤对磷素固

表 1 供试土壤基本理化性状
Table 1 Properties of experimental soil

土壤类型	全磷/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	速效磷/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	CEC/ $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	pH (水土比 1:1)	机械组成/ $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$		比重	有效钾/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
					粘粒	物理性粘粒		
黑土	1 014.06	42.31	103.56	5.85	93.61	423.95	2.609	125.24
红壤	880.52	54.82	43.50	4.49	16.50	439.62	2.729	84.59
潮土	658.05	17.41	26.51	8.09	9.11	90.05	2.701	85.30
壤土	818.54	8.62	47.17	8.15	50.99	342.85	2.692	136.67
黑垆土	1 027.50	52.90	36.06	8.07	163.85	431.41	2.687	117.17

表 2 不同类型土壤磷素固液相含量及正态性检验

Table 2 The concentrations of phosphorus in solid- liquid phase and normal test in different textural soil (n=120)

特征参数		壤土	黑垆土	潮土	黑土	红土	
液相磷素含量/mg·kg ⁻¹	平均含量	1.956 4	2.250 5	5.280 0	3.251 3	0.645 7	
	标准误	0.245 8	0.311 7	0.514 9	0.476 2	0.093 1	
固相磷素含量/mg·kg ⁻¹	平均含量	80.047 6	124.079 8	85.514 4	112.435 3	127.558 9	
	标准误	4.562 3	4.554 2	4.524 5	4.489 9	4.672 2	
固液相分配系数 K _d 及其正态性检验	平均含量	80.472 1	125.374 2	26.644 3	64.564 8	421.769 1	
	标准误	10.419 1	15.775 1	4.069 2	7.262 8	112.300 4	
	峰度	参数	1.563 6	0.888 1	1.889 5	1.214 0	5.726 0
		U值	4.183 3	2.376 0	5.054 9	3.248 0	15.319 1
		P值	0.000 1	0.017 5	0.000 1	0.001 2	0.000 1
	偏度	参数	2.157 8	-0.398 5	3.099 0	0.873 6	34.699 7
		U值	2.945 4	-0.544 0	4.230 1	1.192 5	47.365 1
		P值	0.003 2	0.586 4	0.000 1	0.233 1	0.000 1

定和吸附特性不同, 吸磷数目和特性也不同。有关资料也表明, 这些不同质地土壤中磷的吸附机理及其影响因素比较复杂, 时常涉及到多种因素的综合作用^[8,10]。土壤固液相分配系数 K_d 值波动范围较大, 分布在 5~700 之间, 各土壤平均 K_d 值变化规律为红土>黑垆土>壤土>黑土>潮土, 即总体而言, 红土和黑垆土最大, 潮土最小。红土和黑垆土 K_d 值较大的最主要原因是红土和黑垆土物理性粘粒含量高 (红土和黑垆土物理性粘粒分别高达 439.62 g·kg⁻¹ 和 431.41 g·kg⁻¹), 土壤比表面积大, 土壤表面吸附性强。

在试验数值的基础统计过程中, 为了确定选取样本数值分布规律及离均值的偏离范围程度分布状况, 对本试验土壤磷素固液相分配系数 K_d 值进行正态分布的偏-峰态检验^[11], 结果表明 5 种土壤选取的 120 组数据峰度均大于 0, 数据的分布比正态分布高耸且狭窄, 此时数据比正态分布更集中于平均数据附近。除过黑垆土为左偏以外, 其他土壤均为正态右偏, 大部分数据集中于右边, 就偏离程度而言, 黑垆土和黑土 K_d 数值分布偏离的范围最大。另外, 通过土壤磷素固液相分配系数与土壤性质相关性分析 (表 3), 可

以看出在选取的 11 项土壤性质指标中, pH, 水溶性碳, 物理性粘粒和速效磷与土壤磷素 K_d 值均呈显著相关水平。

2.2 浓度变化对土壤磷素固液相分配的影响

随着土壤中施入磷肥的增加, 土壤固、液相中磷素在一定程度上均有所增加, 但其增加幅度有所不同, 固液相分配系数 K_d 值一般随浓度的增加而降低, 见图 1。吸附性离子磷酸根在低浓度时, 因与土壤

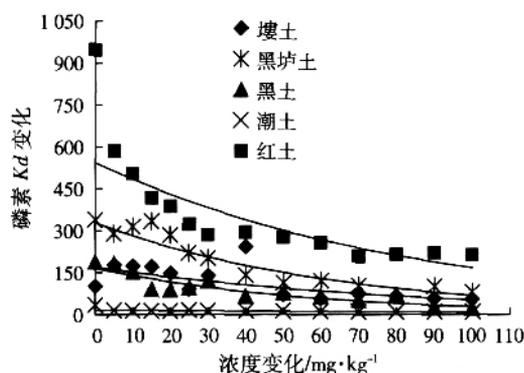


图 1 不同浓度土壤磷素固液相分配系数变化

Figure 1 The K_d-value changes of soil phosphorus under different concentrations表 3 土壤磷素固液相分配系数 K_d 与土壤性质相关性分析结果

Table 3 Correlation analysis of the phosphorus concentrations of solid- liquid phase and soil properties

项目	pH (水土比 1:1)	土壤磷素含量/mg·kg ⁻¹			C/N	阳离子交换量/ cmol·kg ⁻¹	机械组成/g·kg ⁻¹		土壤磷含量/mg·kg ⁻¹		
		有机碳	水溶性碳	活性氧化碳			粘粒	物理性粘粒	全磷	速效磷	有机磷
相关系数	-0.873 2	0.724 4	0.854 3	0.535 0	0.588 8	-0.348 5	-0.449 4	0.913 4	-0.676 0	0.820 9	-0.474 3
显著水平	**	*	**	*	*	—	—	**	*	**	—

注: ** 表示在 0.01 水平上显著相关, * 表示在 0.05 水平上显著相关, — 表示相关性不显著。

Note: ** denotes significant correlation at 0.01, * significant at 0.05 and — not significant.

固相吸附牢固,解析能力低,溶液中平衡浓度也低,因此,Kd 值就较大。在高浓度时由于表现相反而土壤具有较强的吸附能力,但不同土壤吸附特性不同,Kd 减少的幅度不同。在本试验设置磷素浓度范围内,Kd 值最大减小幅度,黑土(88.52%) >红土(77.54%) >黑垆土(76.85%) >潮土(69.30%) >壤土(45.92%)。

2.3 不同培养时间土壤磷固液相分配规律

土壤施入磷肥后,随着时间推移,液相介质中的磷酸根离子不断地被固相吸附固定,导致液相浓度减少,固相增加,Kd 值随培养时间呈现增加趋势(如图 2 所示)。培养 3 周时间后,与培养前相比,壤土、黑垆土、黑土、红土、潮土的磷素分配系数 Kd 分别增加了 1.19、2.17、3.61、1.97 和 9.11 倍,其中红土和黑垆土增加数量最大,潮土最小,各种土壤磷素 Kd 值随着时间的延长呈现非直线的平稳增减,不同培养时间与几种土壤磷素 Kd 平均值的指数函数方程为 $y = 43.27e^{0.066x}$ ($R^2=0.8659$,其中 y 为土壤磷素 Kd 值,x 为培养天数)。这一点从徐明岗等^[10]总结的磷素吸附动力学的角度来说,主要是由于在起始一段时间磷素解析比较迅速,随着时间的推移磷素的解析逐渐趋于平缓的原因。

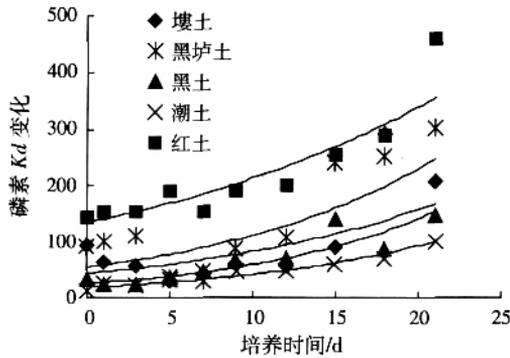


图 2 不同培养时间土壤磷素 Kd 值变化

Figure 2 The Kd-value changes of soil phosphorus under different cultural time

2.4 土壤磷固液相分配的水热效应

土壤磷素的固液相分配过程是水体和土壤介质之间磷素的相互转化过程,与土壤水分含量的多少密切相关。由图 3 可知,壤土、黑垆土、潮土 Kd 值随水分的增加而降低,变化比较平缓。但在试验的水分范围内,黑土和红土 Kd 值有一个“突变点”,水分小于“突变点”,Kd 值增加十分显著,水分大于“突变点”,Kd 值随水分的增加有逐渐减小的变化趋势。黑土“突变点”为 1.0×10^5 Pa 左右,红土“突变点”为 2.0×10^5 Pa。结果表明不同水分条件下,随着土壤 pH 的减小,

酸性土壤磷素 Kd 值“突变点”有一种滞后现象,这主要是由于 OH⁻ 浓度的增加会缓冲酸性土壤中铁铝酸盐的溶解,土壤酸度越大,磷素 Kd 值缓冲的水分范围越大,滞后现象越明显,这一点也说明磷在非钙质土壤中的稀释-扩散-解析过程是一种非线性的关系,这与晏维金、何园球等的研究结果一致^[12,13]。在各影响因素中,水分对红土的 Kd 值变化影响最大,其幅度值在 10~700 之间。其他土壤随着水吸力的不同,磷素 Kd 值变化一般在 0~190 之间。

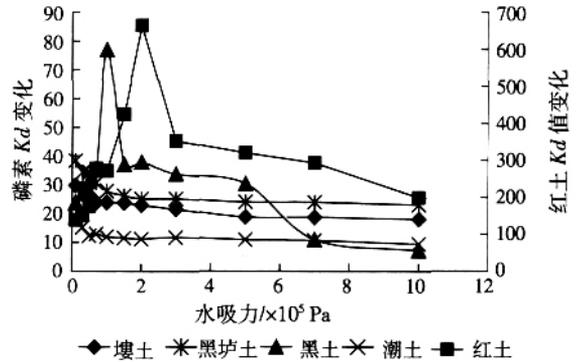


图 3 不同水吸力土壤磷素 Kd 变化

Figure 3 The Kd-value changes of soil phosphorus under different soil water suction

温度变化情况下(图 4),磷素固液相分配系数 Kd 值在 20~25 左右达到最小值,液相磷相对增多,养分有效性增强,这可能是由于温度是影响微生物活动和减量化过程的重要因素,土壤温度在 20~25 左右时微生物活性最强,磷素有效性较高。

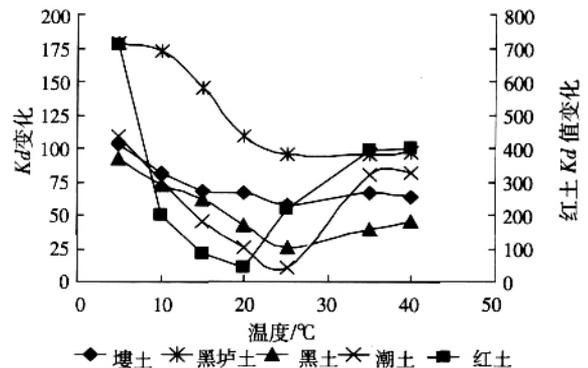


图 4 温度对土壤磷素 Kd 值影响

Figure 4 The Kd-value changes of soil phosphorus under different temperature

3 结论

(1) 不同质地土壤中磷的吸附机理及其影响因素是复杂的,时常涉及到温度、水分及土壤基本性质等

多种因素的综合作用, 不同土壤类型磷素 Kd 值总体表现出红土>黑垆土>壤土>黑土>潮土的趋势。各测试土壤数据分布均呈现比正态分布更集中于平均值附近, 并且土壤的 pH、水溶性碳、物理性粘粒和速效磷与土壤磷素 Kd 值均呈极显著相关水平。

(2) 不同的试验条件对磷素 Kd 值也具有较大影响。在控制培养条件下, 土壤磷素 Kd 值变化特征表现出随着培养时间延长, 固相磷数量增加, 液相磷数量减少, 土壤磷素生物有效性逐渐降低。随着水吸力的增加, 一般 Kd 值逐渐变小。而当温度处于 20~25 左右时, 微生物活性较高, 导致了磷素 Kd 值达到最小值, 液相磷相对增多, 磷有效性增强。

参考文献:

- [1] Ronald G, Wilhelm. Understanding variation in partition coefficient, Kd, values[M]. United States, Environmental Protection Agency, 2004. 6.
- [2] 朱永官. 土壤-植物系统中的微界面过程及其生态环境效应[J]. 环境科学学报, 2003, 23(2): 205-210.
ZHU Yong-guan. Micro- interfacial processes in soil- plant systems and their environmental impacts[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2003, 23(2): 205-210.
- [3] 司全印. 区域水污染控制与生态环境保护研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
SI Quan-ying. Control of water pollution and research of eco- environmental protection in key areas[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2000.
- [4] Elliott H A, Connor G A O. Phosphorus management for sustainable biosolids recycling in the United States[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2007, 39(6): 1318-1327.
- [5] 戴照福, 王继增, 程 炯. 土壤磷素非点源污染及其对环境影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(增刊): 323-327.
DAI Zhao-fu, WANG Ji-zeng, CHENG Jiong. A study on soil phosphorus non- point source pollution and environmental influence[J]. Journal of Agro- Environment Science, 2006, 25(supplement): 323-327.
- [6] 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.
LU Jia-long, Fortune S, Brookes P.C. Research on phosphorus leaching from soil and its Olsen- P “ Threshold Volume ”[J]. Journal of Agro- Environment Science, 2003, 22(2): 142-146.
- [7] 朱咏莉, 王益权, 吴金水. 土壤水分对钾离子固液相分配特征的影响[J]. 土壤学报, 2004, 4(3): 466-470.
ZHU Yong-li, WANG Yi-quan, WU Jin-shui. Effect of soil water dynamic process on the distribution of potassium between solid and liquid phase[J]. Acta Pedologica Sinica, 2004, 4(3): 466-470.
- [8] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
LU Ru-kong. Methods of agrochemical analysis of soil[M]. Beijing: China Agricultural and Technology Press, 1999.
- [9] 章明奎. 农业系统中氮磷的最佳管理实践[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005.
ZHANG Ming-kui. Best management practices of nitrogen and phosphorus in agro- ecology[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2005.
- [10] 徐明岗, 姚其华, 吕家珑. 土壤养分运移[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. 11.
XU Ming-gang, YAO Qi-hua, LU Jia-long. Transfer of soil nutrients[M]. Beijing: China Agricultural and Technology Press, 2000. 11.
- [11] 唐启义, 冯明光. DPS 数据处理系统—实验设计、统计分析及模型优化[M]. 北京: 科学出版社, 2006. 9.
TANG Qi-yi, FENG Ming-guang. DPS data processing system - experiments design, statistical analysis and optimizing modern[M]. Beijing: China Science Press, 2006. 9.
- [12] 何园球, 沈其荣, 孔宏敏, 等. 水稻旱作条件下土壤水分对红壤磷素的影响[J]. 水土保持学报, 2003, 17(2): 5-9.
HE Yuan-qiu, SHEN Qi-rong, KONG Hong-min, et al. Effect of soil moisture on phosphorus contents on red soil under rice cultivation in Aerobic soil condition[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2003, 17(2): 5-9.
- [13] 晏维金, 亢 宇, 章 申, 等. 磷在土壤中的解析动力学 [J]. 中国环境科学, 2000, 20(2): 97-101.
YAN Wei-jin, KANG Yu, ZHANG Shen. The desorption kinetics of phosphorus from calcareous soil in China[J]. China Environmental Science, 2000, 20(2): 97-101.

致谢: 在本试验土壤样品采集过程中中国农科院农业资源与农业区划研究所马义兵研究员、李菊梅副研究员给予了极大的帮助, 在此表示衷心的感谢。