

硼在土壤中的吸附-解吸及其对 植物吸收硼的影响*

朱端卫 皮美美 刘武定

(华中农业大学微量元素研究室, 武汉 430070)

摘 要

本文对湖北省几种主要旱地土壤进行了硼的吸附-解吸实验, 同时对这些土壤上油菜幼苗吸收硼进行了试验, 并用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程对实验结果进行了拟合。从中发现, 一些土壤硼的解吸存在着明显的滞后解吸现象, 这种现象可用滞后系数($\Delta K + \Delta n$)来定性描述。当 $\Delta K + \Delta n > 0.25$, 硼的滞后解吸比较明显。硼在土壤中的滞后解吸, 原因较为复杂, 实验结果表明, 土壤无定形氧化铝和闭蓄态羟基氧化锰与硼的滞后解吸有明显的正相关。植物从土壤中吸收硼的数量与土壤硼的吸附-解吸特性有比较密切的关系, 硼滞后解吸明显的土壤, 其植物吸收硼的数量相对较少, 如外源施硼, 植物在一定程度上可克服土壤硼滞后解吸特性对吸收硼的影响。

关键词 土壤硼, 吸附-解吸, 滞后系数, 植物硼浓度

植物对硼的吸收与硼在土壤中存在状况具有密切的关系。在以往的研究中, 土壤的热水性硼或其它化学试剂浸提硼都被作为植物从土壤中吸收硼的相对证据或土壤有效硼的诊断指标^[1,2,9,11,12]。关于硼在土壤中的特性, 不同学者从不同角度对土壤硼的吸附过程或机理进行了研究, 并证明土壤在 pH9 左右对硼具有最大吸附量, 不同形态的无机氧化物对硼具有强烈的吸附作用^[5,8,13]。用土壤和新鲜有机物质对硼吸附后进行的硼解吸实验发现, 硼的解吸往往存在着不同程度的滞后现象^[4,14], 这一结果修正了土壤硼易于解吸的一般概念。然而, 被土壤吸附的元素只有一部分能为植物吸收利用, 其有效性取决于元素吸附态的解吸特性^[10]。硼在土壤中的吸附-解吸特性也可预测植物对硼的吸收效果, 实验结果表明, 土壤吸附硼的解吸, 其可逆性越差, 植物可吸取的硼量越少, 这一结果为深入研究土壤硼营养的植物有效性提供了有价值的途径。

1 材料与方 法

供试土壤样品采集于湖北省几种有代表性的旱地土壤, 其有关的基本理化性质见表 1, 其中三种为石灰性土壤, 两种中性土壤, 其余六种为弱酸性和酸性土壤。无定形铁、铝用 pH3.3 草酸铵溶液暗提取, 易还原性锰用酸化盐酸羟胺溶液提取。

*国家自然科学基金资助课题(批准号: 39370415)。

收稿日期: 1996-03-8; 收到修改稿日期: 1997-05-14

土壤样品的硼吸附-解吸实验方法: 取过 20 目筛的风干土, 每份 5.00g, 分别加入含硼为 1.0, 2.0, 5.0, 7.5, 10, 15mg/L 的 0.02mol/L CaCl_2 溶液 20ml, 加塞盖紧, 以防空气中二氧化碳的干扰, 于 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 条件下往复振荡 23 小时, 离心, 取上清液 10ml 测硼。在取去 10ml 上清液的离心土壤中加入 10ml 无硼 CaCl_2 溶液, 重新悬浮土样后, 在上述条件下继续振荡 23 小时, 离心取上清液测硼。上清液中硼的测定采用甲亚胺分光光度法^[3]。

表1 供试土壤样品的理化性质

Table 1 Some physical and chemical properties of the soil samples used

样号 Sample No.	pH (H_2O)	有机质 O.M.	无定形铁、 Amorphous Fe (g/kg)	铝 Al	易还原性锰 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ - Mn (mg/kg)	粘粒含量 Clay content ($<0.002\text{mm}$) (%)	粘粒矿物 Clay minerals
1	8.1	17.0	2.25	0.92	327	26.8	Il, ¹⁾ Ver ²⁾ ,Kt ³⁾
2	8.2	11.3	1.57	0.16	293	21.5	Il,Ver,Kt
3	8.3	18.0	2.82	0.54	336	27.2	Il,Ver,Kt
4	6.5	14.7	2.26	0.01	203	8.8	Il,Ver,Kt
5	6.9	11.9	1.79	0.72	426	33.6	Il,Kt,Ver
6	6.4	12.2	2.25	0.72	381	35.0	Il,Kt,Ver
7	5.2	16.4	2.57	0.21	410	22.5	Il,Kt,Ver
8	5.3	15.2	2.08	0.96	337	28.1	Il,Kt,Ver
9	6.2	9.8	1.56	0.53	249	35.3	Il,Kt,Ver
10	6.1	13.7	2.28	1.19	488	28.7	Il,Kt,Ver
11	5.5	13.0	2.47	0.98	376	36.5	Kt,Il

1) Il (Illite) 伊利石; 2) Ver (Vermiculite) 蛭石; 3) Kt (Kaolinite) 高岭石。

油菜幼苗试验: 取过 3mm 筛的土样 250g, 对照(肥底)按 $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ 为 0.20:0.15:0.15(g/kg) 的比例加入到供试土样中(分别以分析纯试剂 NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 KCl 作肥源), 施硼处理在肥底基础上加硼 1.0mg/kg (以优级纯 H_3BO_3 作肥源), 六次重复。肥、土充分混匀后, 装入 250ml 小塑料杯中, 从杯底插入醋酸纤维棒, 使土样自动吸收杯外的二次去离子水(土样含水稳定在田间持水量的 70% 左右)。同时播油菜种子(中油 821), 留苗 5 株, 30 天后收获幼苗, 烘干, 磨细过 20 目筛备用。

植株含硼量测定: 取植物样品 0.15g, 加入 1mol/L HCl 10ml, 振荡 2 小时, 用姜黄素法测硼。

2 结果与讨论

2.1 土壤硼吸附-解吸方程简述

等温吸附方程反映了在一定温度下, 吸附反应达到平衡时, 吸附液中吸附质的浓度和吸附质在吸附剂上的吸附量的对应关系。若硼在土壤中发生单分子层吸附时, 其吸附行为符合 Langmuir 方程:

$$X = \frac{X_m KC}{1 + KC} \quad (1)$$

(1)式中 X 为硼在土壤上的吸附量, K 为吸附平衡常数, C 为吸附平衡时溶液硼浓度, X_m 为最大吸附量。当硼在土壤上作不均匀吸附时, 硼的吸附主要发生在土壤胶体表面的

活性吸附点上,这时硼的吸附可用 Freundlich 方程来描述。

$$X = K_e C^n \tag{2}$$

在(2)式中, X, C 的意义与(1)式中相同,由于活性点的强弱很难定量化, K_e, n 只能是经验常数。 K_e 值或 n 值愈大,说明硼愈容易被土壤吸附。当硼在土壤中发生解吸时,如果过程可逆,则吸附过程和解吸过程的 Freundlich 方程中的常数 K_e, n 基本一致,如果过程不可逆,解吸滞后于吸附,则尽管解吸过程可用另一 Freundlich 方程来描述,但方程中有关常数将出现较大的差别。如果用下式表述硼在土壤中的解吸行为:

$$X' = K_e' C'^n \tag{3}$$

X' 为剩余吸附量, C 是解吸溶液中的准平衡溶度, K_e', n' 是解吸过程中的经验常数。通过研究(2)、(3)式的差别,可用 $\Delta K = K_e' - K_e$ 和 $\Delta n = n' - n$ 来定性地描述土壤对硼吸附-解吸反应的可逆性大小,将 $\Delta K + \Delta n$ 称为硼解吸的滞后系数 (hysteretic coefficient)。滞后系数越大,则吸附-解吸的可逆性愈小,这种方法与文献 [4, 10] 描述滞后解吸的意义基本相同,但获得滞后系数的方法更为简单。

2.2 土壤硼吸附-解吸可逆性评价

在恒温条件下,不同土壤对硼的吸附和解吸反映出的曲线特点是不同的。图 1 绘出吸附-解吸可逆的 3、4 号土壤和滞后解吸严重的 10、11 号土壤对硼的吸附和解吸曲线。对吸附-解吸曲线进行拟合,得出了各种土壤的吸附方程。在反映吸附曲线的形状和特征上, Langmuir 方程中的 $X_m \cdot K$ 与 Freundlich 方程中的 K_e 有很好的相关性。本实验中, $X_m \cdot K$ 与 K_e 的相关系数为 0.868 ($n = 11$), 达到 0.001 极显著水准,证明在一般条件下, Langmuir 方程

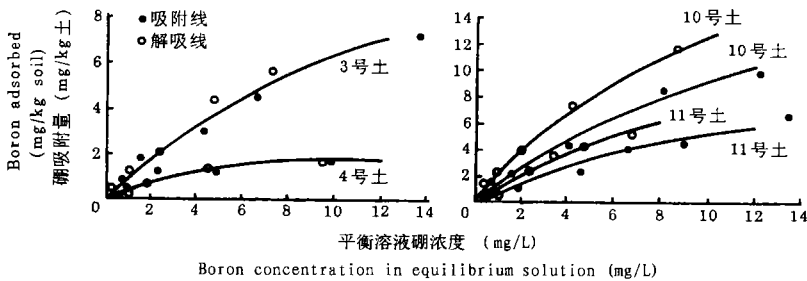


图 1 土壤对硼的吸附-解吸曲线

Fig.1 Isotherms of boron adsorption and desorption by the soils

所描述的硼的吸附状态其结果与 Freundlich 方程相一致。从图 1 可以看出, 3 号土对硼的吸附比 4 号土强, 在硼平衡浓度大于 10mg/L 后, 3 号土吸附仍很强烈, 表明该土对硼的吸附仍未达最大吸附量。而 4 号土在硼平衡浓度接近 10mg/L 时, 吸附量已达到了最大值。但在硼的解吸时, 这两种土表现出的性质基本相同, 即吸附曲线和解吸曲线几乎重合。说明硼在这两种土壤上的吸附和解吸是可逆的。从 10、11 号土样的曲线上也看到土壤对硼吸附的差别, 但在硼的解吸上, 对应的解吸曲线明显高于吸附曲线, 这说明两种反应的可逆性差, 解吸明显滞后于吸附。供试土样的滞后系数由 0.05 至 0.68, 范围较宽。将 11 种土壤的吸附-解吸曲线绘制成图, 对各条曲线拟合后发现, $\Delta K + \Delta n$ 值越大, 解吸曲线对吸附曲线的偏离越严重, 但在 $\Delta K + \Delta n < 0.25$ 后, 这种偏离很小, 结合植物幼苗对硼吸收量

上的差别, 可将滞后系数 $\Delta K + \Delta n$ 的值以 0.25 粗略划一界限, 当滞后系数小于 0.25 时, 滞后解吸不明显, 当滞后系数大于 0.25 时, 土壤对硼的解吸才出现较为明显的滞后现象。

2.3 土壤硼滞后解吸的影响因素

土壤对硼吸附能力与土壤粘粒含量和组成有关, 层状硅酸盐, 无机氧化物, 难溶碳酸盐以及土壤有机质对此都有影响。据文献报道, 伊利石对硼的吸附量高而范围较宽, 为 100—2000mg / kg, 而高岭石为 9mg / kg, 在 pH6 时无定形铁、铝对硼的吸附量分别为 290 和 540mg / kg^[5-7]。同样在 pH6 时, 有机质吸附的硼为 76mg / kg^[8]。从供试土壤这些组分的含量估算出, 粘粒矿物, 主要是伊利石对土壤吸附硼量占吸附总量的 90% 以上, 而无定形物质和有机质则占 10% 以下, 硼与土壤活性组分的专性吸附可能是硼滞后解吸的主要原因, 表 2 列出了硼解吸的滞后系数与无定形铁、铝, 易还原性锰 (主要是羟基氧化锰) 以及有机质的相关系数, 从中可以看出, 有机质含量与滞后系数无相关性, 表明土壤有机质是一种较为老化的有机物质, 其活性功能团与新鲜的有机物质如厩肥等有较大的差别, 从而对硼的滞后解吸影响不大。土壤无定形氧化物中氧化铁较之氧化铝, 因其吸附硼的能力减弱, 无定形铁对硼滞后解吸效应比起无定形铝小得多, 另外羟基氧化锰对硼的滞后解吸也可能作用较大。表 2 的相关系数表明, 从与滞后系数的关系看, 无定形铁较差, 无定形铝和羟基氧化锰均达到了极显著相关。这也说明, 无定形铝或羟基氧化锰是土壤中引起硼滞后解吸的主要组分。

表2 土壤活性物质与硼解吸滞后系数的相关分析

Table 2 Correlation analysis between the active substances in the soil and the hysteretic coefficient of boron desorption

滞后系数 Hysteretic coefficient	相关系数			
	Correlation coefficient r ($n=11$)			
	有机质 O.M.	无定形铁 Amorphous Fe	无定形铝 Amorphous Al	易还原性锰 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}-\text{Mn}$
$\Delta K + \Delta n$	0.041	0.255	0.790**	0.744**

** 0.01水准的显著性。

2.4 土壤硼滞后解吸对植物吸收硼的影响

本研究对硼在供试的 11 种土壤上吸附-解吸行为进行拟合的结果表明, Freundlich 方程比 Langmuir 方程适应性强。本文就 Freundlich 方程的拟合优度以及由此所得的滞后系数与植物吸收硼的关系作了进一步的讨论, 有关数据列于表 3。从方程的回归系数得知, 土壤对硼的吸附的拟合优度好于解吸反应的拟合优度, 但二者的拟合均可达到 0.05 以上的显著水准, 因此, 用拟合的常数来说明植物生长的吸硼规律时, 曲线误差可以忽略。将表 3 中的滞后系数与两种处理的植物幼苗含硼量进行相关分析表明, 滞后系数 $\Delta K + \Delta n$ 与 NPK 处理植株硼含量间相关系数 $r = 0.761^{**}$ ($n = 11$), 达到 0.01 极显著水准, 说明土壤对硼解吸滞后性越强, 植物从中摄取硼就越困难。在土壤施入 1.0mg / kg 硼后 (NPK + B), 植物吸收硼的环境得以改善, 植物幼苗的含硼量与土壤硼的滞后系数的相关性下降 ($r = 0.511$), 施硼后, 植物对原土壤中硼的依赖性减少。对于硼解吸滞后非常明显的土壤, 在外源硼的介入下, 植物也可以从中得到足够的硼, 如 10 号土壤, 其 $\Delta K + \Delta n$ 值为 0.68, 在施硼后, 其植物幼苗的含硼量由仅为供试植物样品平均值的 52% 提高到平均值的 78%, 说明施硼可以使植物克服土壤硼滞后解吸效应, 吸收所需的硼量。进一步的分析表明, 未施硼处理的植物, 由于土壤硼滞后解吸的影

表3 土壤硼滞后解吸对植物含硼量的影响

Table 3 Effect of soil boron hysteretic desorption on boron content of plant

样号 Sample NO.	吸附反应 Adsorption			解吸反应 Desorption			滞后系数 Hysteretic coefficient	植株硼含量(mg/kg) Plant boron content	
	K_e	n	r	K_e'	n'	r		NPK	NPK+B
1	2.06	0.565	0.982 ^{***}	2.43	0.565	0.988 ^{***}	0.37	7.8	22.0
2	1.15	0.720	0.986 ^{***}	0.92	0.997	0.979 ^{***}	0.05	16.7	29.4
3	1.45	0.779	0.976 ^{***}	1.51	0.859	0.992 ^{***}	0.14	16.8	21.8
4	0.56	0.517	0.971 ^{**}	0.52	0.711	0.943 [*]	0.15	15.5	33.8
5	1.56	0.627	0.991 ^{***}	1.83	0.647	0.991 ^{***}	0.29	10.8	14.5
6	1.67	0.960	0.971 ^{**}	1.80	1.243	0.978 ^{***}	0.41	11.1	18.8
7	0.63	0.898	0.968 ^{**}	0.73	1.035	0.971 ^{**}	0.24	9.8	20.7
8	1.24	0.796	0.983 ^{***}	1.17	1.140	0.985 ^{***}	0.27	8.7	26.1
9	1.86	0.725	0.987 ^{***}	1.56	0.913	0.974 ^{***}	0.16	8.7	18.0
10	1.94	0.586	0.979 ^{***}	2.50	0.701	0.997 ^{***}	0.68	5.5	17.4
11	0.65	0.887	0.995 ^{***}	0.82	0.984	0.970 ^{***}	0.36	7.0	23.3
平均值 \bar{x}							0.28	10.8	22.3
标准差 S_x							0.05	1.13	1.62
变异系数CV(%)							17.5	10.4	7.2

*, **, ***分别表示0.05, 0.01和0.001的水准显著性。

响,各种土壤上的幼苗含硼量分散性较大,变异系数为10.4%,但施硼后,变异系数下降到7.2%。这一结果说明,研究硼在土壤上的吸附-解吸特性,对植物硼营养的需求状况可提供一定的理论依据,对土壤缺硼诊断也有一定实践意义。

3 结 论

硼在土壤上吸附-解吸的可逆性明显的影响植物从土壤中吸收硼的数量。土壤硼解吸的滞后系数愈大,植物愈难从土壤中获取硼素。土壤硼的滞后解吸与土壤活性物质有关,其中无定形铝和易还原性锰是导致土壤硼滞后解吸的主要因素。

参 考 文 献

1. 朱端卫,皮美美,刘武定,土壤硼不同化学库特性的研究 I. 热水溶性硼的植物有效性. 华中农业大学学报, 1994, 13(3): 262—267
2. 朱端卫,皮美美,刘武定. 土壤硼化学库强度及表现特性研究. 农业科学技术研究进展与展望(中国科协第二届青年学术年会论文集农业科学分册). 北京:科技出版社, 1995, 322—325
3. 戴自强. 应用甲亚胺测定土壤和植株中硼的研究. 土壤通报, 1982, 13(6): 37—41
4. Elrashidi, M. A., O'Connor, G. A. Boron sorption and desorption in soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 1982, 46: 27—31
5. Goldberg, S., Glaubig, R. A. Boron adsorption on aluminum and iron oxide minerals. Soil Sci. Soc. Am. J., 1985, 49: 1374—1379
6. Goldberg, S., Glaubig, R. A. Boron adsorption on California soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986a, 50: 1173—1176
7. Goldberg, S., Glaubig, R. A. Boron adsorption and silicon release by the clay minerals kaolinite, montmorillonite and illite. Soil Sci. Soc. Am. J., 1986b, 50: 1442—1448
8. Gu Baohua, Lowe, L. E. Studies on the adsorption of boron on humic acids. Can. J. Soil Sci., 1990, 70: 305—311

9. Haddad, K. S., Kaldor, C. J. Boron supplying power, boron adsorption capacity and productivity of some acidic soils from the Central Tablelands of New South Wales. *Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb.*, 1984, 24: 120—125
10. He Zheng-li, Zhu Zu-xiang, Yuan Ke-neng. Desorption of phosphate from some clay minerals and typical soil groups of China: I. Hysteresis of sorption and desorption. *Acta Agriculturae Universitatis Zhejiangensis*, 1988, 14(4):456—469
11. Jin Ji-yun, Martens D. C., Zelazny, L. W. Distribution and plant availability of soil boron fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, 51: 1228—1231
12. Li Ren-an, Gupta, U. C. Extraction of soil boron for predicting its availability to plants. *Pedosphere*, 1991, 1(2):137—144
13. Mezuman, U., Keren, R. Boron adsorption by soils using a phenomenological adsorption equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1981, 45: 722—726
14. Yermiyaho, U., Keren, R., Chen, Y. Boron sorption on composted organic matter, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1988, 52: 1309—1313

ADSORPTION-DESORPTION OF BORON IN SOILS AND ITS EFFECT ON BORON UPTAKE OF PLANT

Zhu Duan-wei Pi Mei-mei Liu Wu-ding

(Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070)

Summary

Adsorption and desorption of boron in the main upland soils of Hubei Province and the boron uptake of rape shoot were studied. The experimental results were fitted to the Freundlich and Langmuir isotherm equations. It was found that there was a significant hysteretic desorption of boron in some tested soils. In this case, the shape of adsorption curve was different from that of desorption curve, and K_e' or n' of desorption equation was larger than that of adsorption equation. Hence, the difference due to hysteretic desorption could be described by the hysteretic coefficient ($\Delta K + \Delta n$) qualitatively. When $\Delta K + \Delta n > 0.25$, the hysteretic desorption was more significant. The reasons for the hysteretic desorption of boron in soil were very complicated. The contents of amorphous Al and Mn oxyhydroxides were positively correlated with the hysteretic coefficient in the experiment ($n = 11$, $r = 0.790^{**}$ and 0.744^{**} , respectively). The boron content of plant had a better relationship with adsorption-desorption property of soils. The value of $\Delta K + \Delta n$ was significantly correlated with the content of boron taken up by the plant shoot ($r = -0.761^{**}$, $n = 11$). In the case of boron application, the effect of hysteretic desorption on boron uptake by plant could be decreased partly, and plant could absorb more boron in the soil.

Key words Soil boron, Adsorption-desorption, Hysteretic coefficient, Plant boron content