

华南不同人工林土壤铵吸附特征 及其吸附动力学研究*

李志安 林永标

(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

沈承德 孙彦敏 陈庆祥

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

ADSORPTION AND ADSORPTION KINETICS OF AMMONIUM BY SOILS UNDER DIFFERENT MAN-MADE FORESTS IN SOUTH CHINA

Li Zhi-an Lin Yong-biao

(South China Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650)

Shen Cheng-de Sun Yan-min Chen Qing-xiang

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

关键词 森林土壤, 铵吸附, 吸附动力学

中图分类号 S153.3

铵在土壤中的吸附特性, 决定了维持该有效形态氮的能力。不少学者研究过铵的吸附问题^[1~4], 研究重点一是探讨各种物理、化学处理条件下铵的吸附特征, 如去除有机质、渍水处理、钙对铵的影响等^[2]。二是探讨不同土壤铵吸附的差别^[1,3]。这里, 不同土壤多是取自全国不同地区, 因而, 铵吸附特征主要反映土性本身的差别。在这一方面, 前人的研究未曾注意植被主导作用下产生的效应, 即在相同土壤类型上, 长期生长的植被对土壤铵吸附特征的影响。

中国科学院鹤山丘陵综合试验站在华南丘陵坡地上栽植了多种类型的人工林, 本研究以 5 种人工林土壤为材料, 比较不同人工林对林下土壤铵吸附特征的影响。

1 材料与方法

中国科学院鹤山丘陵综合试验站于 1984 年在丘陵荒坡上栽植了多种不同类型的人工林, 本研究选取其中 5 个人工纯林为材料, 取林下土壤研究其铵吸附特征。5 种人工林为马占相思 (*Acacia mangium*), 大叶相思 (*Acacia auriculiformis*), 柠檬桉 (*Eucalyptus citriodora*), 湿地松 (*Pinus elliotii*) 及荷木 (*Schima superba*)。它们栽种于相邻的集水区, 土壤类型相同, 为发育于砂页岩的砖红壤性红壤, pH3.7~4.1, 有机质含量约在 1.9%~2.5%。

* 国家自然科学基金重大项目(39899370)、中国科学院重大项目(KZ951-B1-110)、中国科学院鹤山开放站基金的资助及华南植物研究所所长基金的资助

收稿日期: 2000-01-08; 收到修改稿日期: 2000-11-25

1 1 样品采集

在5种人工林下,选取坡度较缓,坡面均匀稳定的位置,用规格为内径2.5 cm,高20 cm的取样钢筒采集15个小土体,合并成一混合样,样品风干,磨细过1 mm筛,供铵吸附试验用。

与此同时,用内径2.5 cm的筒形土钻(侧开口),打入土70 cm,取出土壤,从上至下分成6个层次:0~5 cm,5~10 cm,10~20 cm,20~35 cm,35~50 cm,50~65 cm,将各层次的土壤分别装袋,在邻近位置取6钻土,对应层次的土壤混合在一起,每个层次形成1个混合样。在每种林下取2个混合样,即每个林有2个重复,样品用于评估剖面上铵含量水平。样品风干后,过1 mm筛,称取10 g样品于100 ml塑料瓶中,以1:5土液比加入 2 mol L^{-1} KCl溶液,振荡30 min,过滤,用离子分析仪测定滤液含铵量。

1 2 铵吸附试验

经烘干的分析纯硫酸铵,配置成浓度为 1000 mg L^{-1} 的溶液,逐级稀释为如下系列浓度:0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 60, 80, 100, 200 mg L^{-1} 。

各称取2.50 g土壤于系列试管中,分别加入上述铵添加液50 ml,静置2 h,振荡30 min,过滤,用离子分析仪测定滤液中的铵含量。为了获得添加液浓度的准确值,将添加液的铵浓度进行再测定。根据吸附前后铵浓度的变化,即可计算铵的吸附量。

1 3 铵吸附动力学

为了研究吸附反应速度,设置了如图1所示实验。

吸附柱的制备:制作一个内径1.5 cm,下端带出液嘴的玻璃吸附柱,用两层小圆片滤纸垫在柱的下方,以防土粒损失,在滤纸上方放置1 cm厚、经彻底清洗的石英砂,砂粒径在1~2 mm之间(用筛选取),然后装入5.00 g土壤,土壤上方再加1 cm厚石英砂。用带输液管的上盖密封。

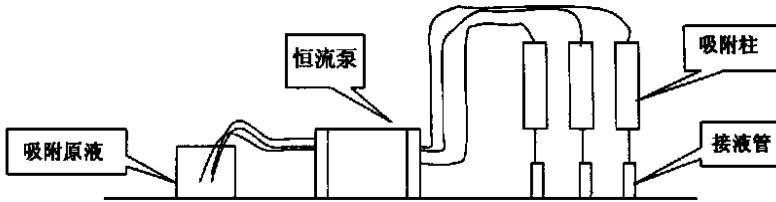


图1 铵吸附动力学研究示意图

用含氮 50 mg L^{-1} 的硫酸铵溶液作为吸附原液,吸附液通过恒流泵以 1 ml min^{-1} 的速度流过吸附柱,用接液管收集吸附液。三个吸附柱同时进行,作为三个重复。分别在20个时段收集滤出液,用离子分析仪测定滤出液铵浓度。

2 结果与讨论

2 1 不同土壤铵含量特征

在这5个种中,马占相思与大叶相思是豆科树种,它们通过固氮作用使土壤环境具有较高的氮含量,然而,其土壤的含铵量只是在最表层较高,在较深土层上,与其他类型相似。李志安^[5]的结果表明,尽管豆科林下土壤的总氮量显著高于其他类型的土壤,但其矿质氮常以硝态氮为主,因而,这里各个类型的铵含量差别不大。从图2看出,最表层铵含量最高的是大叶相思,其次是马占相思和柠檬桉,在第2层上,各类型的铵含量均迅速降低,大叶相思的降幅最大,由接近 20 mg kg^{-1} 降至 10 mg kg^{-1} 以下,马占相思也降到了所有类型中的最低量水平,与湿地松及荷木的含铵量相似。再往下,除柠檬桉外,其他各

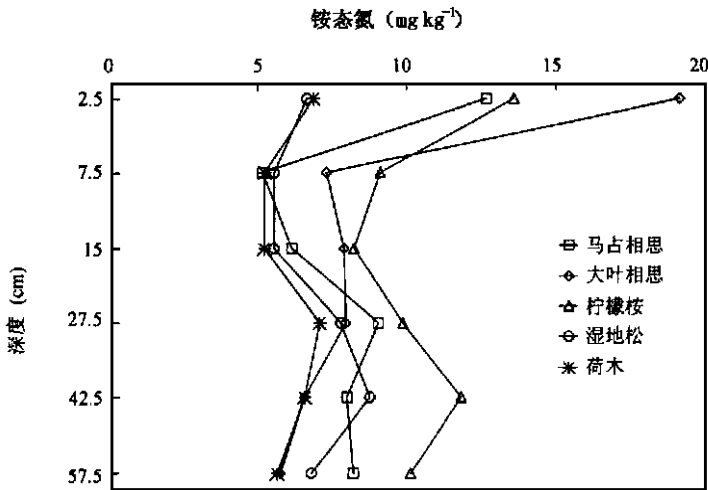


图2 不同深度土壤铵态氮含量变化曲线

类型的大小次序在交叉变化。在所有类型中, 柠檬桉在剖面的不同位置一直处于较高的铵含量水平(除最表层低于大叶相思外)。

2.2 铵吸附特征

从图3看出, 土壤铵吸附量随添加液浓度的升高而增加, 且不同土壤的变化趋势基本相似, 在极低浓度下($< 10 \text{ mg L}^{-1}$), 多数土壤呈现负吸附, 即有铵从原来土壤上释出, 其中, 大叶相思的释铵量最大, 这是大叶相思的高铵含量所致(图2)。

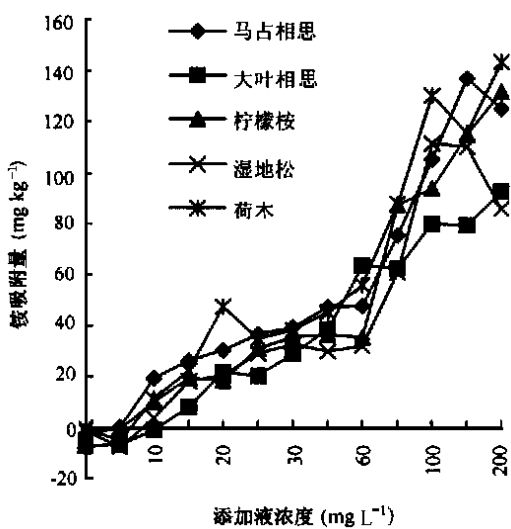


图3 不同添加液浓度下铵吸附量

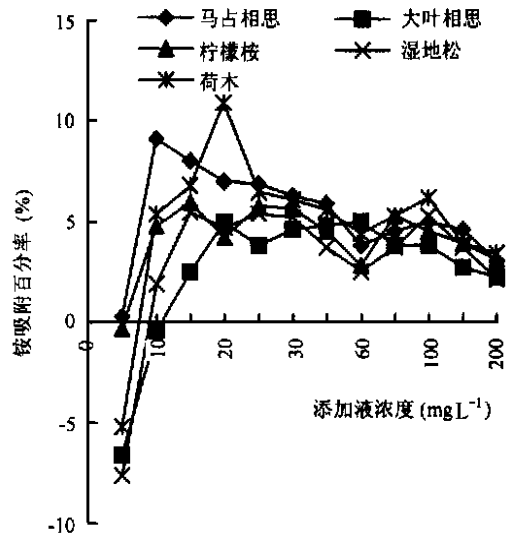


图4 不同添加液浓度下铵吸附百分率

在低浓度上, 由于其原有的铵水平明显地影响铵的吸附, 因而, 不能反映吸附力的真实差异, 某些低铵吸附量的土壤吸附能力并不一定差, 而是它原有吸附态铵较高。所以, 只有当溶液中达到一定的铵浓度, 而使它们都获得了相同的起始浓度后, 才能比较合理评

价不同土壤对铵的吸附力差异。

因而,这里比较一下添加液浓度大于 10 mg L^{-1} , 并处于中间浓度水平的几个吸附值(图 3), 它们是实际条件下有潜在可能达到的几个铵水平。在 $10 \sim 25 \text{ mg L}^{-1}$ 添加液浓度范围内, 作为一个基本格局, 马占相思吸附量最高, 而大叶相思吸附量最低, 其他三个种多处于中间吸附量水平。荷木在 20 mg L^{-1} 水平上吸附量突然升高, 但之后又降至正常水平, 从曲线的趋势特征看, 不能排除某种偶然因素引起了异常的高吸附量。

大叶相思林土壤的显著高铵含量(见图 2) 是其土壤吸铵量低的一个重要原因, 在低添加液浓度下, 这种效应是无疑的。但在添加液铵浓度较高时, 吸附量主要由胶体数量决定, 因而, 马占相思明显高的土壤有机质含量是其在不同浓度下都具有较高的吸附量的主要原因。

铵吸附另一个特点是不同浓度下的吸附百分率相差不大, 吸附率除一个浓度外, 其余均在 10% 以下。从铵吸附百分率的变化曲线看(图 4), 多数土壤的吸附率在 $10 \sim 20 \text{ mg L}^{-1}$ 添加液浓度下达到最高, 而后逐渐下降, 但基本平衡在 $5(\sim 1) \%$ 范围内波动。

Langmuir 等温式是描述吸附过程的经典方程, 在铵吸附方面也得到广泛的应用^[1,3,6~8], 形式为: $\frac{C}{x/m} = \frac{1}{kb} + \frac{C}{b}$ 式中, C 是平衡液铵的浓度, x/m 是单位吸附剂(土壤)的吸铵量, b 是最大吸铵量, k 是反应平衡常数。然而, 拟合结果表明, 吸附量与平衡液浓度间用线性方程拟合效果很好(表 1), 而较大偏离 Langmuir 等温式(表 2), 线性等温式全部达到极显著相关水准, 其中湿地松的线性关系稍差一些, Langmuir 等温式拟合相关系数中, 马占相思和荷木达到极显著相关水准, 大叶相思为显著相关, 而柠檬桉和湿地松没有达到显著相关, 即使极显著相关的马占相思和荷木, 其相关水平亦不如线性相关水平。虞锁富^[2]的结果同样表明, 线性方程有良好的拟合效果。

表 1 吸附量与添加液浓度的线性等温式参数($y = a + bx$)

| | 马占相思 | 大叶相思 | 柠檬桉 | 湿地松 | 荷木 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $a(\text{mg kg}^{-1})$ | 13.53 | 7.44 | 7.51 | 8.39 | 13.79 |
| $b(\text{L kg}^{-1})$ | 0.70 | 0.52 | 0.70 | 0.57 | 0.75 |
| $r^{1)}$ | 0.9495 | 0.9119 | 0.9648 | 0.8734 | 0.9345 |

1) $n = 13$

表 2 不同土壤铵吸附 Langmuir 等温式参数

| | 马占相思 | 大叶相思 | 柠檬桉 | 湿地松 | 荷木 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $b(\text{mg kg}^{-1})$ | 209.6 | 210.4 | 346.1 | 293.1 | 270.1 |
| $k(1 \text{ mg}^{-1})$ | 0.0081 | 0.0046 | 0.0032 | 0.0029 | 0.0058 |
| $r^{1)}$ | 0.8775 | 0.6455 | 0.5841 | 0.3356 | 0.8201 |

1) $n = 13$

2.3 铵吸附动力学研究

2.3.1 不同土壤类型的比较 这里测定了三种土壤类型吸附动力学特征, 累计吸附量随时间的变化见图 5, 结果显示, 不同类型的差别并不显著, 曲线特征较为相似。

从图 5 看出, 吸附速率不是零级反应, 即不受浓度影响的反应, 累积吸附量与时间成曲线关系。目前, 已建立起不少模型用于描述吸附动力学过程^[8~10], 这里应用化学动力

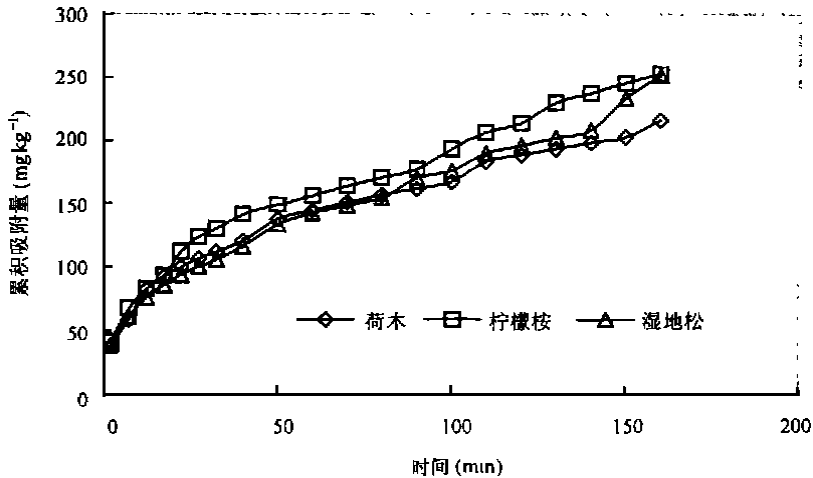


图5 铵累积吸附量随时间的变化

学一级反应方程($\ln C = -kt + \ln C_0$)和二级反应方程($1/C - 1/C_0 = kt$)拟合测定值, 方程中, C 为吸附进行至时间 t 后的铵吸附量, C_0 为饱和吸附量, 结果见表3与表4。

表3 不同森林土壤铵吸附一级反应动力学方程参数($\ln C = -kt + \ln C_0$)

| 林型 | $t_{1/2}$ (min) | k (min^{-1}) | $r^{(1)}$ |
|-----|-----------------|---------------------------|-----------|
| 柠檬桉 | 162 | -0.0043 | 0.9904 |
| 湿地松 | 174 | -0.0040 | 0.9899 |
| 荷木 | 218 | -0.0032 | 0.9830 |

1) $n = 20$ 表4 不同森林土壤铵吸附二级反应动力学方程参数($1/C - 1/C_0 = kt$)

| 林型 | $t_{1/2}$ (min) | k ($\text{kg m g}^{-1} \text{min}^{-1}$) | $r^{(1)}$ |
|-----|-----------------|--|-----------|
| 柠檬桉 | 137 | 1.68E-05 | 0.9905 |
| 湿地松 | 159 | 1.43E-05 | 0.9793 |
| 荷木 | 190 | 1.25E-05 | 0.9926 |

1) $n = 20$

从结果看出, 两种动力学方程均有极高的吻合程度, r 值达极显著水准, 因而, 难于判断吸附反应的级数。从三种土壤类型的铵累积吸附量随时间变化来看, 三者具有相似的曲线特征, 在初期有较快速的吸附, 而后缓慢增加。从表6反应速率系数看出, 荷木林土壤的反应速率明显慢一些, 而柠檬桉与湿地松相似, 反应的速率系数是反应进行快慢的一个测度, 是一个与反应物浓度无关的量, 它只与反应的种类、温度及催化剂等有关。从半衰期看, 荷木林土壤的半衰期最长, 柠檬桉半衰期最短。正因为速率系数及半衰期与反应物浓度无关, 图5中累积吸附量最大的柠檬桉, 它却具有最大的反应速率常数和最短的半衰期, 即它可以最快地完成吸附过程。

二级反应动力学方程, 其速率常数及半衰期的趋势格局与一级反应动力学方程相似, 但绝对值差别较大, 尽管如此, 半衰期不会大大偏离这两个动力学方程所确定的幅度。

2.3.2 不同深度土壤间的比较 由于人工林土壤受人为扰动较大, 剖面上土壤发育层

次常有次序的逆转。我们在马占相思林下,获得了一个比较典型的受扰动较小的剖面,剖面上各种性状随深度成有规律的梯度变化,用机械划分法,将剖面划分为7个层次进行取样(0~10 cm, 10~20 cm, 20~30 cm, 30~40 cm, 40~50 cm, 50~75 cm, 75~100 cm),即1m深剖面上,上面50cm土壤由于各种性状变化大,按每10cm一层取样,下面50cm土壤相当均一,按每25cm一层取样,每个层次上作全距混合取样。

本研究从中选取了3个层次的样品进行铵吸附试验,以比较不同深度土壤的铵吸附特征,3个层次分别为0~10 cm, 30~40 cm, 75~100 cm,这种取样深度分布正是上述取样布局的结果。为了陈述上的方便以及比较上的直观,大约以各层次的中点代表该层次土壤,即5 cm, 35 cm 和 80 cm。

图6显示,初期,吸附量快速增加,曲线迅速上升,至50 min后曲线比较平缓,而最下层样品已接近成一水平直线,表明接近饱和吸附。

不同深度土壤的铵吸附量差别很大,深层土壤吸附量反而显著高于表层土壤,吸附量与深度成有规律的正相关关系(图6),它表明,在马占相思林下,以无机胶体为主的深层土壤,对外源铵的吸持能力高于含大量有机胶体的上层土壤。这种变化格局的主要原因可能是原有铵的饱和度不同,因为大量的事实表明,有机质含量高的上层土壤具有明显高于下层土壤的阳离子交换量以及交换性铵含量,亦即,上层土壤无疑具有吸附更大铵量的潜力。因而,下层矿质土壤反而吸附了更大的外源铵,显然是由于其原有吸附态铵量低的原因。这种特征有利于减少铵离子的淋溶损失,上层淋洗出的铵将在下层获得吸持。

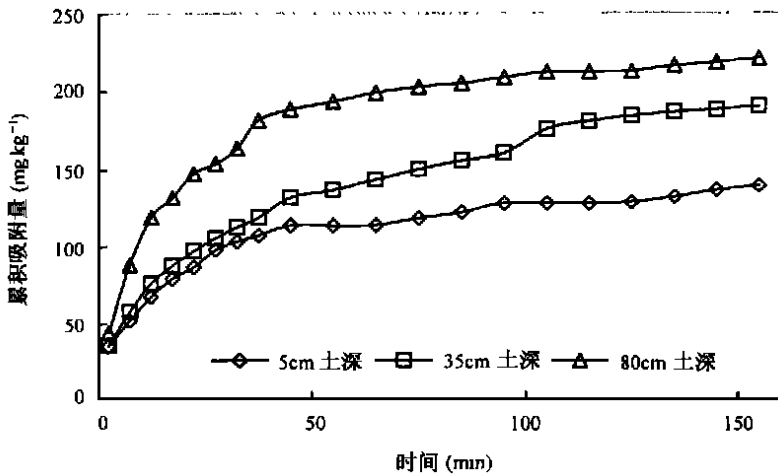


图6 不同深度土壤铵吸附随时间的变化

同样,不同深度土壤的铵吸附仍可用一级反应动力学方程和二级反应动力学方程来拟合(表5,表6),相关系数均达到极显著水准,480 cm土壤的一级动力学方程差一些,相关系数为0.8841。

同一剖面上,用一级动力学方程计算的不同层次土壤反应半衰期非常接近,这是不同于林型间格局的一个显著特征,最大半衰期为159 min,最小155 min。

表 5 不同深度土壤铵吸附一级反应动力学方程参数($\ln C = -kt + \ln C_0$)

| 土层深度(cm) | $t_{1/2}$ (min) | k (min^{-1}) | r^1 |
|----------|-----------------|---------------------------|--------|
| 5 | 155 | 4.48E-03 | 0.9738 |
| 35 | 156 | 4.44E-03 | 0.9184 |
| 80 | 159 | 4.35E-03 | 0.8841 |

1) $n = 20$ 表 6 不同深度土壤铵吸附二级反应动力学方程参数($1/C - 1/C_0 = kt$)

| 土层深度(cm) | k ($\text{kg mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) | $t_{1/2}$ (min) | r^1 |
|----------|---|-----------------|--------|
| 5 | 4.00E-05 | 114 | 0.9547 |
| 35 | 2.32E-05 | 129 | 0.9893 |
| 80 | 2.40E-05 | 117 | 0.9252 |

1) $n = 20$

参 考 文 献

1. 陈家坊, 蒋佩弦. 几种水稻土对铵离子的吸附特性. 土壤学报, 1963, 11(2): 171~ 182
2. 虞锁富, 陈家坊. 土壤从 NH_4^+ Ca^{2+} 二元溶液中吸附铵的初步研究. 土壤学报, 1982, 19(3): 248~ 256
3. 谢鹏, 蒋剑敏, 熊毅. 我国几种主要土壤胶体的 NH_4^+ 吸附特征. 土壤学报, 1988, 25(2): 175~ 183
4. Weber M A, Barbarich K A, Westfall D G. Ammonium adsorption by a zeolite in a static and a dynamic system. J. Environ. Qual., 1983, 12: 549~ 552
5. 李志安, 翁轰, 余作岳. 人工林对土壤氮矿化的影响. 植物学通报, 1995, 12: 142~ 148
6. 蒋剑敏, 谢鹏, 舒文英, 林文培, 黄福珍. 蝗蚓粪的 NH_4^+ 吸附等温线与 DT A 曲线特征. 土壤学报, 1990, 27: 94~ 102
7. Pasricha N S. Exchange equilibria of ammonium in some paddy soils. Soil Science, 1976, 121: 267~ 271
8. Shen S Y, Shu I T, Kemper W D. Equilibrium and kinetic study of ammonium adsorption and fixation in sodium-treated vermiculite. Soil Sci. Soc. Am. J, 1997, 61: 1611~ 1618
9. 薛泉宏, 尉庆丰, 薛喜乐. 黄土性土壤在连续液流条件下吸附、解吸磷酸根的动力学研究. 土壤学报, 1995, 32(2): 142~ 150
10. 薛泉宏, 尉庆丰, 李宝安, 赵仲. 黄土性土壤 K^+ 吸附、解吸动力学研究. 土壤学报, 1997, 34(2): 113~ 122