

# 土壤中积累态磷活化动力学的研究

## I. 有机质的影响\*

邵宗臣 赵美芝

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

**摘要** 研究了潮土和红壤中积累态磷的活化动力学及其有机质的影响。四种动力学方程均能很好地描述积累态磷的活化。用  $H_2O_2$  去除有机质加快了潮土中积累态磷的活化, 对红壤影响不明显。施加 2% 葡萄糖培育促进了红壤中积累态磷的活化, 对潮土影响不大。

**关键词** 积累态磷, 活化动力学, 有机质

**中图分类号** S153

土壤在长期施磷条件下, 磷素就在土壤中不断积累。据资料, 磷肥的当季利用率仅 10% ~ 25% 左右, 这表明施入土壤的磷有 75% ~ 90% 积累在土壤中<sup>[1]</sup>。积累态磷其性质不同于土壤中原来的磷, 它对作物仍有较高的有效性, 逐渐为人们所重视<sup>[2,3]</sup>。本文主要研究土壤中积累态磷的活化(释放)过程及其动力学, 着重研究有机质的影响。

## 1 材料和方法

### 1.1 土壤样本

分别采自河南封丘中国科学院封丘农业生态实验站和江西鹰潭中国科学院红壤生态实验站的长期定位试验田, 为在田间状态下人工模拟培育的含积累态磷量高、中和低三个等级的潮土和红壤。其处理为 NK(不施磷肥), PK(不施氮肥)和 NPK(施加氮、磷和钾肥)。土壤样本的基本性质列于表 1。

表 1 土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of the soils

土壤 Soil	处理 Treatment	pH	有机质 O. M. ( $g\ kg^{-1}$ )	全磷 Total P ( $mg\ kg^{-1}$ )	CEC ( $mol\ kg^{-1}$ )
潮土	NK	8.24	7.90	479	9.17
	PK	8.43	8.02	671	10.80
	NPK	8.34	10.50	601	13.60
红壤	NK	4.77	6.99	239	11.90
	PK	6.95	10.70	721	13.90
	NPK	6.24	11.80	673	14.50

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 39790100)

收稿日期: 2000-07-14; 收到修改稿日期: 2000-10-20

## 1.2 土壤样本处理

1.2.1 去有机质 土壤样本用  $H_2O_2$  反复处理, 去除其部分有机质。去有机质前后土壤样本的有机质含量的变化列于表 2。

表 2 去有机质后, 土壤样本的有机质含量和 pH

Table 2 Organic matter content and pH of the soil samples after removal of organic matter

土壤 Soil	处理 Treatment	原 土 Original soil		去有机质后 After removal of organic matter	
		pH	有机质 O.M. ( $g\ kg^{-1}$ )	pH	有机质 O.M. ( $g\ kg^{-1}$ )
潮土	NK	8.24	7.90	8.38	4.27
	PK	8.43	8.02	8.36	4.01
	NPK	8.34	10.50	8.28	4.63
红壤	NK	4.77	6.99	4.53	2.25
	PK	6.95	10.70	5.99	2.59
	NPK	6.24	11.80	5.66	2.60

1.2.2 加 2% 葡萄糖培育 50 克土壤加 1 克葡萄糖, 再加 25 毫升水, 在  $25^{\circ}C$  培育 20 天。

## 1.3 磷活化(释放)动力学测定

称取 2.5000 克土壤样本置于 100 毫升塑料离心管中。每个样本重复称取 12 份, 分别加入 50 毫升  $0.5\ mol\ L^{-1}\ NaHCO_3$  (pH8.5) 溶液, 在  $25^{\circ}C$  分别振荡  $\frac{1}{12}$ ,  $\frac{1}{6}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 1, 2, 4, 8, 24, 48, 120 和 240 小时。离心分离。用钼锑抗比色法<sup>[4]</sup>测定释放的磷量。

## 2 结果和讨论

### 2.1 积累态磷活化(释放)动力学的特征

潮土和红壤中积累态磷的活化(释放)曲线分别在图 1 和图 2 中显示。结果表明, 土壤积累态磷的活化过程与磷的吸附和解吸过程一样, 开始是一快速反应, 随后是一缓慢反应<sup>[5,6]</sup>。在本研究中, 大约在 8 小时前完成快速释放反应。积累态磷被释放的量与原来土壤样本中积累态磷量高低密切相关。

研究磷活化(释放)动力学时, 常用一级反应动力学, 抛物线扩散公式, 修正的 Elovich 公式和双常数速率公式<sup>[5~8]</sup>来描述。在已有的文献中很少看到符合二级反应动力学的报告<sup>[7]</sup>, 本研究结果也不符合二级反应动力学。常用的动力学方程如下:

$$(1) \text{ 一级反应动力学 } \ln C = B + kt$$

$$(2) \text{ 抛物线扩散公式 } C = a + kt^{1/2}$$

$$(3) \text{ 修正的 Elovich 公式 } C = a + b \ln t$$

$$(4) \text{ 双常数速率公式 } \ln C = a + b \ln t$$

式中  $C$  为提取  $t$  小时后土壤中积累态磷的剩余量 ( $P, mg\ kg^{-1}$ );  $t$  为时间(小时);  $B, k, a$  和  $b$  均为常数。

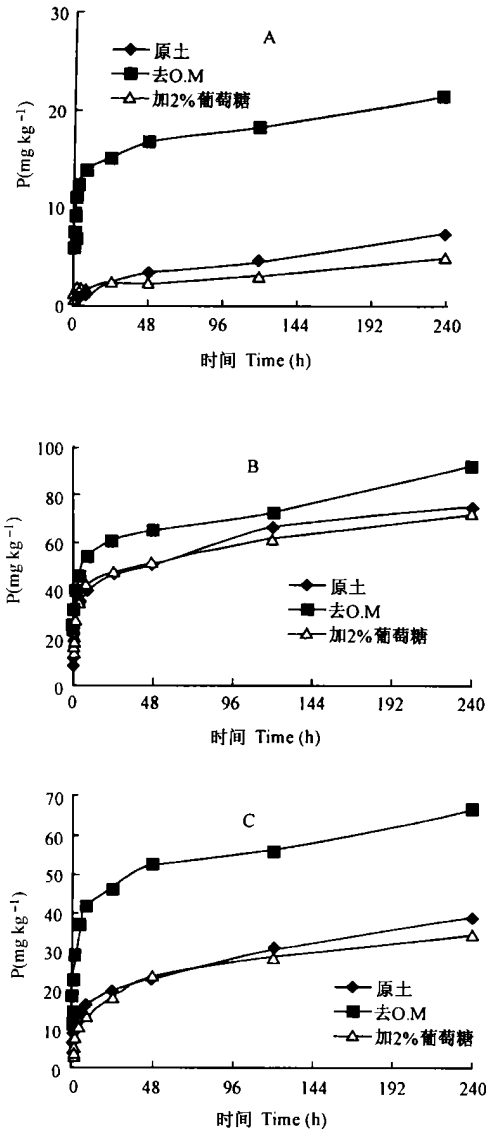


图1 有机质对潮土积累态磷活化动力学的影

(A) 处理NK (B) 处理PK (C) 处理NPK

Fig. 1 The effects of organic matter on activation kinetics of the accumulative phosphorus in fluvoaquic soils

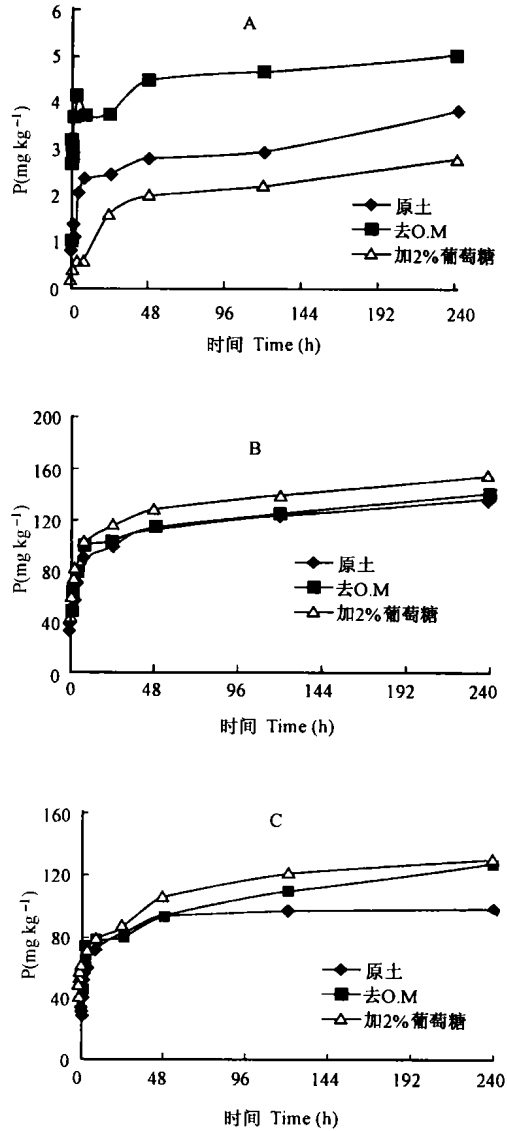


图2 有机质对红壤积累态磷活化动力学的影

(A) 处理NK (B) 处理PK (C) 处理NPK

Fig. 2 The effects of organic matter on activation kinetics of the accumulative phosphorus in red soils

土壤积累态磷活化动力学公式拟合情况列于表 3。四种动力学方程对两种土壤, 三种不同处理的六个土壤样本的积累态磷活化动力学拟合情况均达显著水平。对一级反应动力学公式, 除了潮土 NK 样本外, 其它五个样本的拟合情况低于其它三个方程。对潮土的 NK 和 NPK 样本, 以抛物线扩散公式拟合最好。对潮土的 PK 和红壤样本, 以修正的 Elovich 公式和双常数速率公式拟合最好。因此, 两种土壤三种不同积累态磷水平的六个

样本有各自不同的最佳拟合方式。

表 3 土壤积累态磷活化动力学方程(25℃;  $n = 12$ )

Table 3 Equation of the activation kinetics of the accumulative phosphorus in the soils (25℃;  $n = 12$ )

动力学方程 Equation of the activation kinetics	潮土(Fluvoaquic soil)			红壤(Red soil)		
	NK	PK	NPK	NK	PK	NPK
一级反应动力学方程						
$k(\times 10^{-4})$	0.582	-4.03	-2.40	-0.492	-6.44	-4.53
$r$	-0.982***	-0.845***	-0.886***	-0.822***	-0.810**	-0.736**
$a$	479	654	595	238	673	632
抛物线扩散公式						
$k$	-0.416	-4.25	-2.28	-0.196	-7.01	-4.93
$r$	-0.988***	-0.945***	-0.969***	-0.922***	-0.926***	-0.881***
$a$	478	647	592	238	663	625
修正的 Elovich 公式						
$b$	-0.636	-8.15	-4.17	-0.376	-13.7	-10.2
$r$	-0.825***	-0.988***	-0.966***	-0.966***	-0.989***	-0.993***
$a$	6.17	6.47	6.38	5.47	6.50	6.44
双常数速率公式						
$b(\times 10^{-2})$	0.134	-1.29	-0.726	-0.159	-2.15	-1.68
$r$	-0.824***	-0.986***	-0.964***	-0.967***	-0.987***	-0.992***

\*\*\* 表示  $p < 0.001$ ; \*\* 表示  $p < 0.01$

动力学方程中  $k$  和  $b$  为反应速率常数。由于反应是磷的活化(释放)过程,  $k$  和  $b$  值均应为负值。 $k$  和  $b$  值大小标志着积累态磷活化释放程度, 潮土和红壤均有  $PK > NPK > NK$  趋势。这与原来土壤样本中积累态磷量高低有关。

动力学方程中常数  $B$  和  $a$  与释放反应前( $t = 0$ )土壤样本的磷量  $C_0$  和提取 1 小时( $t = 1$ )后土壤样本中磷的剩余量  $C_1$  有关。表 4 列出了反应动力学公式中常数  $B$  或  $a$  的计算值与剩余磷量  $C_0$  或  $C_1$  测定值之间相关性。结果表明两者较好吻合, 有很好的相关性。

表 4 反应动力学公式中常数  $B$  或  $a$  的计算值与土壤样本剩余磷量  $C$  的测定值之间的相关性( $n = 6$ )

Table 4 Correlation between observed constant ( $C$ ) and calculated constant ( $B$  or  $a$ ) of the reaction kinetics equations ( $n = 6$ )

反应动力学公式 Kinetics equation	$t = 0$ 或 $t = 1$ (h)	回归方程式 Regression equation	$r$
$\ln C = B + kt$	$B = \ln C_0$	$B = 0.345 + 0.939 \ln C_0$	0.997***
$C = a + kt^{1/2}$	$a = C_0$	$a = 28.878 + 0.915 C_0$	0.996***
$C = a + b \ln t$	$a = C_1$	$a = 2.868 + 0.991 C_1$	1.000***
$\ln C = a + b \ln t$	$a = \ln C_1$	$a = 0.012 + 0.998 \ln C_1$	1.000***

\*\*\* 表示  $P < 0.001$

## 2.2 去除有机质对土壤中积累态磷活化(释放)动力学的影响

从土壤积累态磷的活化(释放)曲线看出, 用  $H_2O_2$  去除土壤部分有机质后, 使土壤积累态磷活化, 尤其是潮土(图 1)。因为土壤中有有机质大部分是与土壤中无机矿质胶体结合在一起, 形成有机矿质复合体。用  $H_2O_2$  去有机质时, 使原来与有机质紧密结合的矿物表面和氧化物表面暴露出来<sup>[9, 10]</sup>。 $H_2O_2$  去有机质过程中也会使土衫中部分碳酸钙和非

晶质铁铝氧化物溶解<sup>[11]</sup>。这样使土壤中部分 Ca-P、Al-P 和 Fe-P 态磷活化, 容易被提取。尤其在潮土中积累态磷以 Ca-P 为主, 所以去有机质后土壤积累态磷活化释放量明显增加。

表 5 列出了有机质对潮土积累态磷活化动力学的影响。所有三种处理(NK, PK 和 NPK)的潮土样本, 去有机质后, 四种动力学方程中速率常数  $k$  和  $b$  的绝对值均比原土增大, 说明积累态磷活化速率加快。表征积累态磷剩余量的  $B$  和  $a$  值比原土的下降也证明了活化的增加。

表 5 有机质对潮土中积累态磷活化动力学的影响(25℃;  $n=12$ )

Table 5 The effects of organic matter on activation kinetics of the accumulative phosphorus in fluvoaquic soil (25℃;  $n=12$ )

处理 Treatment	一级反应动力学方程 First-order equation				抛物线扩散公式 Parabolic diffusion equation		
	$B$	$k$ ( $\times 10^{-4}$ )	$t_{1/2}$ (h)	$r$	$a$	$k$	$r$
NK 原土	6.17	-0.582	11913	-0.982***	479	-0.416	-0.988***
	6.15	-1.22	5704	-0.817**	471	-0.960	-0.926***
	6.17	-0.322	21549	-0.919***	478	-0.237	-0.949***
PK 原土	6.47	-4.03	1718	-0.845***	654	-4.25	-0.945***
	6.45	-4.39	1580	-0.838***	643	-4.50	-0.929***
	6.47	-3.61	1919	-0.830***	651	-3.84	-0.938***
NPK 原土	6.38	-2.40	2888	-0.886***	595	-2.28	-0.969***
	6.35	-3.46	2005	-0.795**	579	-3.33	-0.909***
	6.38	-2.23	3115	-0.878***	596	-2.15	-0.972***

处理 Treatment	修正的 Elovich 公式 Modified Elovich equation			双常数速率公式 Two-constant rate equation		
	$a$	$b$	$r$	$a$	$b$ ( $\times 10^{-2}$ )	$r$
NK 原土	478	-0.636	-0.825***	6.17	-0.134	-0.824***
	469	-1.88	-0.991***	6.15	-0.404	-0.991***
	478	-0.418	-0.914***	6.17	-0.088	-0.915***
PK 原土	647	-8.15	-0.988***	6.47	-1.29	-0.986***
	636	-8.71	-0.981***	6.45	-1.40	-0.979***
	646	-7.39	-0.984***	6.47	-1.17	-0.983***
NPK 原土	592	-4.17	-0.966***	6.38	-0.726	-0.964***
	574	-6.67	-0.993***	6.35	-1.18	-0.992***
	593	-3.90	-0.962***	6.38	-0.667	-0.961***

\*\*\* 表示  $P < 0.001$ ; \*\* 表示  $P < 0.01$

$t_{1/2}$ 为一级反应的半衰期, 即反应物消耗了一半所需的时间, 它与反应速率常数成反比<sup>[12]</sup>。这里  $t_{1/2}$ 可表示土壤中积累态磷被释放一半所需的时间。去有机质后, 三种处理的潮土样本的  $t_{1/2}$ 均比原土明显缩短, 也表征了积累态磷活化的加快。

用  $H_2O_2$  去有机质对红壤样本积累态磷活化的影响没有潮土明显。这与红壤中含有大量铁铝氧化物, 积累态磷以 A+P 和 Fe-P 为主有关。从图 2 看出, 去有机质后积累态磷活化比原土稍有增加。从表 6 所示的动力学方程常数看, 除了 NPK 样本去有机质后活化过程有增快趋势外, 其它二种情况很不明显, 甚至有些反常。因为  $H_2O_2$  去有机质后, 一方面引起部分矿物质表面和氧化物表面的暴露, 使得新暴露的表面上吸附的磷易被提取, 促使土壤积累态磷活化。另一方面, 原来有机胶体可以胶膜形态复盖在黏土矿物和氧化物表面, 可减少和防止磷的固定。由于有机质的去除, 矿物表面和氧化物的暴露, 使土壤表面积增大<sup>[13]</sup>, 并导致有机络合态铁铝的释放, 活性铁铝氧化物增加。加上去有机质后红壤样本的 pH 明显下降(表 2), 使红壤胶体正电荷增加<sup>[13]</sup>。这些会引起磷吸附数量和强度的增加<sup>[9,10]</sup>。对含有大量铁铝氧化物, 积累态磷以 Fe-P 和 A+P 为主的红壤, 后一种的影响可能比潮土明显, 使去有机质后红壤积累态磷活化过程影响不明显。

表 6 有机质对红壤中积累态磷活化动力学的影响(25℃;  $n = 12$ )

Table 6 The effects of organic matter on activation kinetics of the accumulative phosphorus in red soil (25℃;  $n = 12$ )

处理 Treatment	一级反应动力学方程 First-order equation				抛物线扩散公式 Parabolic diffusion equation		
	$B$	$k$ ( $\times 10^{-4}$ )	$t_{1/2}$ (h)	$r$	$a$	$k$	$r$
NK 原土	5.47	-0.492	14074	-0.822**	238	-0.196	-0.922***
去有机质	5.46	-0.414	16735	-0.655*	236	-0.170	-0.761**
加 2% 葡萄糖	5.47	-0.467	14846	-0.887***	239	-0.181	-0.970***
PK 原土	6.49	-6.44	1075	-0.810**	673	-7.01	-0.926***
去有机质	6.48	-5.77	1201	-0.828***	660	-6.09	-0.933***
加 2% 葡萄糖	6.48	-7.15	969	-0.813**	663	-7.58	-0.925***
NPK 原土	6.43	-4.53	1529	-0.736**	632	-4.93	-0.881***
去有机质	6.41	-5.46	1268	-0.910***	619	-5.13	-0.975***
加 2% 葡萄糖	6.42	-6.25	1109	-0.863***	623	-6.10	-0.958***
处理 Treatment	修正的 Elovich 公式 Modified Elovich equation			双常数速率公式 Two-constant rate equation			
	$a$	$b$	$r$	$a$	$b$	$r$	
	( $\times 10^{-2}$ )						
NK 原土	238	-0.376	-0.966***	5.47	-0.159	-0.967***	
去有机质	236	-0.358	-0.875***	5.46	-0.152	-0.876***	
加 2% 葡萄糖	238	-0.313	-0.914***	5.47	-0.132	-0.914***	
PK 原土	663	-13.7	-0.989***	6.50	-2.15	-0.987***	
去有机质	651	-11.8	-0.986***	6.48	-1.88	-0.984***	
加 2% 葡萄糖	652	-14.9	-0.990***	6.48	-2.38	-0.987***	
NPK 原土	625	-10.2	-0.993***	6.44	-1.68	-0.992***	
去有机质	610	-9.24	-0.957***	6.41	-1.57	-0.951***	
加 2% 葡萄糖	613	-11.4	-0.977***	6.42	-1.93	-0.972***	

\*\*\* 表示  $P < 0.001$ ; \*\* 表示  $P < 0.01$ ; \* 表示  $P < 0.05$

### 2.3 加2%葡萄糖培育对土壤中积累态磷活化(释放)动力学的影响

从图1和图2积累态磷的活化曲线看出,施加2%葡萄糖培育对两种土壤中积累态磷活化有着不同的影响。对潮土而言,不论是NK,PK还是NPK哪一种施肥情况,施加2%葡萄糖培育对土壤中积累态磷活化影响不大,甚至略有下降。表现在对动力学方程系数的影响也如此(表5)。对红壤影响的情况就不一样。除了NK样本外,因其积累态磷含量本来就很低,所以加葡萄糖后对积累态磷活化的影响不明显。而在PK和NPK施肥情况下,施加2%葡萄糖培育后,积累态磷活化释放量明显升高。对积累态磷活化动力学方程也有明显影响。表6数据指出,在红壤PK和NPK样本中,反应速率常数 $k$ 和 $b$ 值比原土明显增大,反映积累态磷量剩余量的 $a$ 值明显下降,一级反应的 $t_{1/2}$ 也明显缩短。这些均说明积累态磷活化(释放)过程的加快。

葡萄糖对土壤中积累态磷活化的影响主要与培育过程中产生的有机酸有关。有机酸能与红壤中磷酸盐中的铁铝络合,有利于积累态磷的释放<sup>[9,10]</sup>,使活化作用明显加快。而潮土中含有大量游离碳酸钙,葡萄糖培育过程中产生的有机酸几乎被土壤中石灰中和<sup>[10]</sup>,所以影响不大。此外,施加葡萄糖后,由于通过微生物的作用,使土壤还原性加强,导致红壤中磷酸铁还原活化,使红壤中Fe-P态积累态磷活化释放。但是这种还原作用对磷酸钙影响很小<sup>[9]</sup>,因此对潮土作用不明显。

## 3 结 论

1. 一级反应动力学公式,抛物线扩散公式,修正的Elovich公式和双常数速率公式均能很好地描述土壤中积累态磷活化动力学的特征。潮土的NK和NPK样本,以抛物线扩散公式拟合最好。潮土的PK样本和红壤,以修正的Elovich公式和双常数速率公式拟合最佳。

2. 用 $H_2O_2$ 去除土壤有机质加快了潮土中积累态磷的活化,对红壤样本影响不明显。

3. 施加2%葡萄糖培育促进了红壤中积累态磷的活化过程,对潮土样本影响不大。

## 参 考 文 献

1. 鲁如坤,时正元,顾益初. 土壤积累态磷研究II. 磷肥的表观积累利用率. 土壤, 1995, 27(6): 286~ 289
2. 鲁如坤,时正元,钱承梁. 土壤积累态磷研究III. 几种典型土壤中积累态磷的形态特征及其有效性. 土壤, 1997, 29(2): 57~ 60
3. 顾益初,赵绳武. 长期施用磷肥条件下潮土中磷素的积累,形态转化和有效性. 土壤, 1997, 29(1): 13~ 17
4. 中国土壤学会农业化学专业委员会编. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社. 1983
5. 王建林,陈家坊. 土壤中磷的解吸. 土壤学进展, 1988, 16(6): 10~ 16
6. 王建林,陈家坊,赵美芝. 可变电荷表面对磷的吸附与解吸动力学. 环境科学学报, 1989, 9(4): 437~ 445
7. Sparks D L. Soil physical chemistry. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1986
8. 于天仁等. 可变电荷土壤的电化学. 北京: 科学出版社. 1996
9. 袁可能. 植物营养元素的土壤化学. 北京: 科学出版社. 1983
10. 赵晓齐,鲁如坤. 有机肥对土壤磷素吸附的影响. 土壤学报, 1991, 28(1): 7~ 13.
11. Lavkulich L M, Wiens J H. Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1970, 34: 755~ 758

12. 傅献彩,陈瑞华. 物理化学,下册. 北京:人民教育出版社. 1980
13. 熊毅,陈家坊等. 土壤胶体第三册. 北京:科学出版社. 1990

## ACTIVATION KINETICS OF ACCUMULATIVE PHOSPHORUS IN SOILS.

### I . THE EFFECTS OF ORGANIC MATTER

Shao Zong-chen Zhao Mei-zhi

(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*)

#### Summary

This paper deals with activation kinetics of accumulative phosphorus in fluvoaquic soils and red soils, as is influenced by organic matter. Four kinetic equations can well describe the activation of accumulative phosphorus. Removing organic matter with  $H_2O_2$  accelerated activation of the accumulative phosphorus in fluvoaquic soils, but had no significant influence on red soils. Incubation with addition of 2% glucose promoted activation of the accumulative phosphorus in red soils, but did little in fluvoaquic soils.

**Key words** Accumulative phosphorus, Activation kinetics, Organic matter