

酸性土壤在改良条件下磷的吸附-解吸特性*

雷宏军¹ 朱端卫^{1,2} 刘鑫¹ 周文兵¹ 洪丽芳²

(1 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

(2 云南省农业科学院土壤肥料研究所, 昆明 650231)

PHOSPHORUS ADSORPTION-DESORPTION CHARACTERISTICS IN ACID SOILS UNDER AMENDMENT

Lei Hongjun¹ Zhu Duanwei^{1,2} Liu Xin¹ Zhou Wenbing¹ Hong Lifang²

(1 College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(2 Institute of Soil and Fertilizer, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650231, China)

关键词 酸性土壤; 改良; 磷; 吸附-解吸

中图分类号 S153 文献标识码 A

在可变电荷土壤上, 植物生长期间对磷肥的利用效率很低^[1,2], 这是由 P 的专性吸附所决定^[3,4]。Easterwood 和 Sarfain^[5] 报道了减少土壤对 P 素固定的磷肥与有机质配合施用技术。无机磷肥与有机肥配合施用, 植物能有效地吸收肥料中的磷, 其原因可能是降低了土壤对磷的吸附能力, 进而提高了土壤溶液中磷的浓度^[6-8]。相反, Li 等^[9] 发现, 施用含磷低的有机质降低了土壤磷的活性。石灰物质能有效缓解土壤的酸化。然而, 对酸性土壤在同时施用石灰物质和有机物质的情况下, 土壤对磷的吸附-解吸特性的研究少见报道, 更重要的是此类问题与酸性土壤的改良关系密切。为此, 笔者以云南赤红壤、黄红壤及湖北棕红壤为供试材料, 对酸性土壤及其在施用石灰物质和玉米秸秆条件下磷的吸附解吸行为进行研究, 为在此类土壤上合理施用石灰物质提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤及其处理

三种供试的酸性土壤分别为云南龙陵赤红壤

(1 号土, 粘土)、云南巍山黄红壤(2 号土, 粘壤土) 和湖北省咸宁贺胜桥棕红壤(3 号土, 粘砂质粘壤土), 土壤 pH 分别为 4.91、4.30 和 5.98, 用 1 mol L⁻¹ KCl 提取的活性 Al 含量分别为 263 mg kg⁻¹、103 mg kg⁻¹ 和 < 1 mg kg⁻¹。本研究中部分供试土样来自 2001 年 5 月进行过蚕豆生物试验的盆栽土壤, 其基本农化性质、盆栽处理及管理参见文献[10], 其中有 1 号土的处理 10(CK) 和处理 13(施石灰), 2 号土的处理 20(CK) 和处理 23(施石灰), 3 号土的处理 30(CK) 和处理 34(施石灰)。各自种植作物后的 pH 分别为 4.59、5.78, 4.52、5.26 和 5.08、6.54。2001 年 5 月中旬起在 25℃ 恒温条件下进行土样培养实验, 历时 30 d。在培养实验中, 除石灰处理外, 还增加了玉米秸秆处理和石灰加玉米秸秆处理(列于表 1)。玉米秸秆粉碎过 1 mm 筛, 其含磷(P) 0.168%, 含氮 0.49%, C/N 比为 51.0(均为烘干基)。培养结束后测定土壤 pH(列于表 1)。实验中所用的石灰物质均过 100 目筛, 其种类按土壤性质而定, 盆栽试验石灰物质用量均和培养实验完全相同, 见表 1。

1.2 培养土壤的磷吸附-解吸平衡实验

据改进方法, 参考文献[11]、[12] 进行磷的吸附实

* 加拿大磷钾肥研究所(PPI/PPIC) 资助

- 通讯作者, Tel: 027- 87287184; E-mail: zhudw@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 雷宏军(1975-), 男, 华中农业大学植物营养学专业硕士研究生毕业, 现为中国农业大学资源环境学院博士研究生

收稿日期: 2003- 03- 11; 收到修改稿日期: 2003- 10- 12

表 1 土壤培养实验方案

编号	土壤名称	pH	方解石 + 秸秆 (g kg ⁻¹)	编号	土壤名称	pH	白云石 + 秸秆 (g kg ⁻¹)	编号	土壤名称	pH	(方解石+ 白云石)+ 秸秆 (g kg ⁻¹)
1a	赤红壤	6.90	3.00 + 0.00	2a	黄红壤	7.08	2.80 + 0.00	3a	棕红壤	7.56	(0.83+ 1.67)+ 0.00
1b	赤红壤	5.16	0.00 + 10.00	2b	黄红壤	5.02	0.00 + 10.00	3b	棕红壤	7.23	(0.00+ 0.00)+ 10.00
1c	赤红壤	7.05	3.00 + 10.00	2c	黄红壤	7.16	2.80 + 10.00	3c	棕红壤	7.64	(0.83+ 1.67)+ 10.00

验。取培养的若干新鲜土样(相当于 1.00 g 风干土),放入 100 ml 离心管中,分别加入 20.00 ml 浓度为 0、10、20、30、40、50、60、80、100、120、150 mg L⁻¹ P 的 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液,另加入 3 滴甲苯以抑制微生物的活动,2 次重复,在 25 ± 1 °C 的恒温水浴条件下往复振荡,开始振荡 30 min,间歇 8 h 后再振荡 30 min,静置 24 h 后离心分离 15 min(4 000 r min⁻¹),得到吸附反应的平衡溶液(上清液),在用复合玻璃电极测定了上清液 pH 后,用移液管吸取该液 10.00 ml 备测。磷解吸测定参见文献[12],在上述移去 10.00 ml 上清液后,再向离心管中补加 10.00 ml 无磷 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液,重新悬浮土样,在同样条件下振荡 60 min,静置 24 h 后离心分离,得到解吸反应的平衡溶液(上清液),同样在测定上清液的 pH 后,再测定其磷浓度。上清液中的磷用钼锑抗比色法测定,据此算出土壤的吸磷量(mg kg⁻¹)。以平衡液浓度 C(mg L⁻¹) 为横坐标,磷吸附量为纵坐标作图。

1.3 盆栽土样的磷吸附-解吸平衡实验

收产后的盆栽土壤样品,风干后过 1 mm 筛。取土样 1.00 g 于 100 ml 离心管中,分别向离心管加入 20 ml 浓度为 0、5、10、20、40、50、60、80、100、120、160 mg L⁻¹ P 的溶液,介质为 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃,并加入 3 滴甲苯以抑制微生物活动,2 次重复。其振荡和取液同培养土壤的平衡实验过程。所不同的是,对磷吸附溶液的 pH 分别进行了调节(用玻璃棒蘸取 6 mol L⁻¹ HNO₃ 或 NaOH 调节,用玻璃电极指示,用量甚微),使之接近稳定的盆栽后土壤 pH,并保持整个吸附和解吸过程中溶液的 pH 不变。最后所得的 pH 分别是 10、20 处理为 4.10~ 4.12; 13、23、30 处理为 5.11~ 5.13; 34 处理为 6.30~ 6.33。

1.4 土壤磷真实吸附量的测定实验

土壤磷真实吸附量(q_m)的测定:分别称取供试盆栽土样 2.50 g 于 100 ml 离心管中,每个土样 3 次重复,加入浓度为 250 mg L⁻¹ P 的 0.1 mol L⁻¹ NaNO₃ 溶液 50 ml,同样在 25 ± 1 °C 的恒温水浴条件下往复振荡 60 min,静置 24 h 后离心分离,测定平衡溶液中

的磷,据此计算磷的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 磷吸附-解吸等温曲线的特征

供试土壤对磷的等温吸附曲线绘于图 1。由图 1 可见,供试土壤对磷吸附量随液相磷浓度增大而增加,在高浓度区则变得平缓,符合一般的吸附特征。图 1 中,随着溶液浓度的提高,吸附量在等温线上出现平台的现象在 20、23、30、34、1b、1c、3b、3c 吸附-解吸曲线中表现得十分明显,即可将吸附等温线划为三个区,它们分别对应着能量不同的吸附点位^[13],也就是说,供试土壤对磷的吸附是多能级的。另外,磷的解吸曲线明显地高于吸附曲线,因此,供试土壤表现为磷解吸的严重滞后性。磷的吸附-解吸与 pH 有关,培养实验土壤磷吸附-解吸平衡溶液的 pH 分别为 1a 5.70~ 6.50、1b 4.15~ 4.46、1c 5.94~ 6.78, 2a 5.94~ 6.57、2b 4.60~ 4.74、2c 5.98~ 6.62, 3a 6.41~ 7.11、3b 6.34~ 6.78、3c 6.57~ 7.21,从中可以看出,平衡溶液的 pH 与土样是否加石灰处理直接有关,说明磷的吸附-解吸所处条件是石灰对土壤酸性改良的结果。

图 1 还表明,3 种供试土壤施用秸秆改变了土壤对磷吸附的强度因子和贮磷能力。作为典型的酸性土壤,赤红壤施用秸秆降低了其对磷的吸附强度,可能原因有:1) 有机质矿化产生的有机酸与 P 竞争相同的吸附位点;2) 有机质与交换性铝形成络合物,减少了铝与磷的反应机会。作为不含活性铝的弱酸性棕红壤,施用秸秆增加了其对磷的吸附强度,可能是该土壤本身对磷的吸附能力较小,施用有机质后,土壤产生了更多的吸磷点位,表现为对磷的亲力和吸附量增加。赤红壤施用石灰物质和玉米秸秆既发挥了提高土壤 pH 的作用,又降低了土壤对磷的吸附能力。相反,秸秆这类有机物质很容易降低棕红壤磷的活性。

2.2 供试土壤对磷的吸附特性

供试土壤磷的吸附-解吸分别用直线回归和麦夸

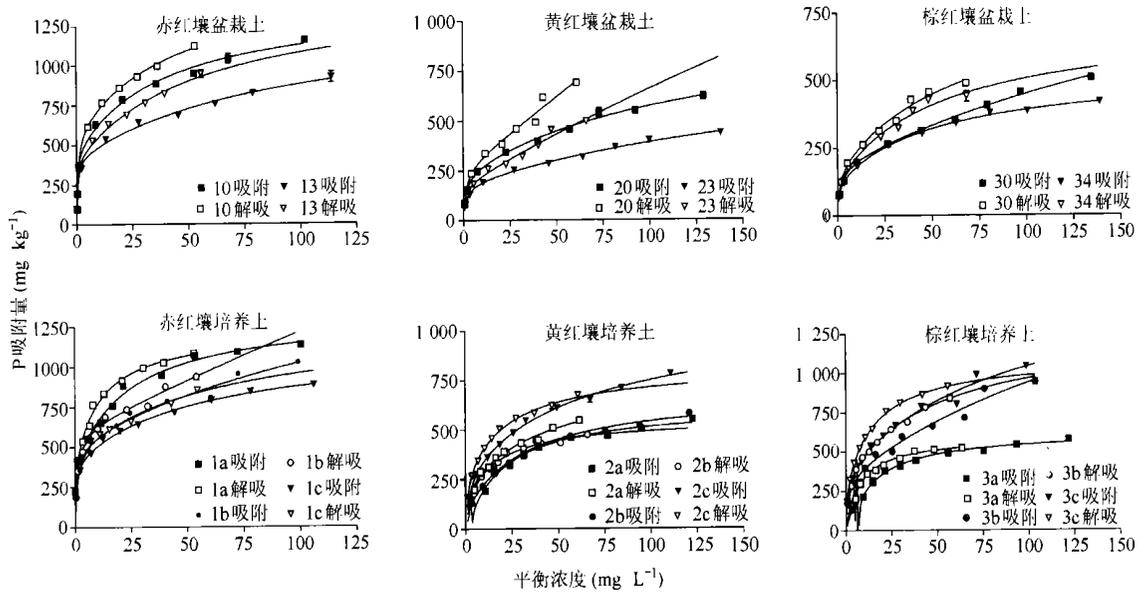


图1 供试土壤石灰秸秆改良时土壤磷的吸附-解吸等温线

尔特法(即多元泰勒级数展开改进法)进行 Freundlich 方程、Langmuir 方程和双面 Langmuir 方程拟合^[14], 其回归系数都达到了极显著水平(见表2)。同时,从供试土壤各方程标准差平均值看出,双面 Langmuir 方程标准差平均值最小,为 18.80; Freundlich 方程次之,为 22.43; 而 Langmuir 方程最大,为 59.03。回归系数的大

小也有同样的趋势,表明双面 Langmuir 方程用来拟合土壤对磷的吸附-解吸的效果最佳。单、双面 Langmuir 方程的参数值列于表3。其中 q_m 、 X_{m1} 、 X_{m2} 、 X_m 分别表示供试土壤磷吸附的实测、双面及单面 Langmuir 方程拟合得到的最大吸附量。由于在测定盆栽土样 q_m 过程中,加入的磷浓度高达 250 mg L^{-1} ,以致土壤吸附磷

表2 供试样品磷吸附-解吸数据用3种吸附模型的拟合优劣比较

供试样品编号	Freundlich 方程		Langmuir 方程		双面 Langmuir 方程	
	R	标准差(mg kg^{-1})	R	标准差(mg kg^{-1})	R	标准差(mg kg^{-1})
1a 吸附	0.9959**	34.45	0.9615*	104.34	0.9973**	29.94
1a 解吸	0.9921**	45.77	0.9733*	83.74	0.9984**	21.97
1c 吸附	0.9959**	25.70	0.9490*	89.99	0.9966**	24.99
1c 解吸	0.9971**	21.83	0.9516*	89.29	0.9971**	23.38
2a 吸附	0.9953**	17.90	0.9612*	50.91	0.9960**	17.68
2a 解吸	0.9873**	32.59	0.9535*	61.76	0.9919**	27.87
2c 吸附	0.9954**	11.71	0.9502*	37.96	0.9967**	10.46
2c 解吸	0.9868**	23.13	0.9449*	46.67	0.9921**	19.06
3a 吸附	0.9962**	12.69	0.9551*	43.13	0.9981**	9.46
3a 解吸	0.9942**	15.74	0.9670*	37.22	0.9950**	15.66
3c 吸附	0.9962**	10.49	0.9707*	29.03	0.9983**	7.47
3c 解吸	0.9914**	17.19	0.9654*	34.32	0.9921**	17.67
平均值	0.9937	22.43	0.9586	59.03	0.9958	18.80

* $p_{0.05} = 0.602$, ** $p_{0.01} = 0.735$ ($n = 9$)

达到饱和,故可认为此时磷的吸附量为土壤磷真实吸附量。在拟合的参数中, $X_{m1} + X_{m2}$ 与 X_m 比,前者明显接近实测值 q_m ,占实测值的 87%~103%,而后者只有实测值的 45%~73%。不仅如此, $X_{m1} + X_{m2}$ 的变化趋势也与 q_m 相同。因此,双面方程所得出的参数与实际更符合,也说明是否施石灰对土壤磷吸附点位的影响不大,或者

说,施石灰处理对土壤磷吸附的影响并无专一性,这明确了酸性土壤施用石灰物质对土壤磷的释放特点。进一步分析双面 Langmuir 方程参数发现,高结合能(K_1) 吸附位点对磷的最大吸附量 X_{m1} 低于低结合能(K_2) 吸附位点对磷的最大吸附量 X_{m2} ,酸性土壤施用石灰物质后这种现象并未发生任何变化,这意味着土壤对磷吸附的结

表3 供试盆栽土壤对磷最大吸附量实测值与两种 Langmuir 方程拟合值的比较

供试 样品 编号	实测值 q_m (mg kg^{-1})	双面 Langmuir 方程拟合磷最大吸附量			$(X_{m1} + X_{m2})/q_m$ (%)	$X_{m1}/(X_{m1} + X_{m2})$ (%)	双面 Langmuir 方程		Langmuir 方程		X_m/q_m (%)
		X_{m1}	X_{m2}	$X_{m1} + X_{m2}$			K_1	K_2	X_m (mg kg^{-1})	K	
10	1 567.8	450.3	942.6	1 392.9	88.8	32.3	3.87	0.026	1 141.6	0.19	72.8
13	1 481.1	413.5	879.8	1 293.3	87.3	32.0	2.65	0.011	904.2	0.15	61.1
20	1 094.6	230.9	765.0	995.8	91.0	23.2	0.78	0.008	641.0	0.07	58.6
23	1 019.5	184.9	713.1	898.0	88.1	20.6	0.61	0.004	454.6	0.06	44.6
30	774.3	168.2	632.6	800.8	103.4	21.0	1.19	0.016	531.1	0.05	68.6
34	769.8	119.7	410.6	530.3	68.9	22.6	1.62	0.019	440.7	0.08	57.3

合点位的数量主要与土壤组成有关,在供试的 pH 范围内,环境条件的改变不会影响土壤对磷吸附的本质。一般地,土壤对磷的结合能高,其对磷的吸附量也高,但也有相反的时候,如棕红壤就是这种情况,这可能与土壤本身 pH 较高有关,这种推测还需论证。从双面 Langmuir 的方程 K_1 和 K_2 的绝对值看, K_1 比 K_2 高 2 个数量级,这种处理可能过于极端,掩盖了土壤对磷吸附的过渡性点的存在,但双面 Langmuir 的方程比起单面 Langmuir 方程,有了明显的进步。

2.3 供试土壤对磷的解吸特性

由图 1 可见,供试土壤磷解吸等温线明显高于磷

吸附等温线。经验性解吸滞后常数 ($\Delta K + \Delta(1/n)$) 可以反映吸附-解吸滞后性强弱^[5]。表 4 中的滞后解吸系数 ($\Delta K + \Delta(1/n)$) $\gg 0$, 比硼在土壤中的滞后解吸系数高得多^[15], 说明供试土壤上磷的解吸滞后性非常严重。从表 4 还可看出,盆栽土样施用石灰物质后,赤红壤对磷解吸的滞后性比对照处理明显加强,而黄红壤和棕红壤刚好相反,这可能在赤红壤中施用石灰使其活性铝形成羟基铝,阻碍了吸附的磷进行解吸,而后两种土此类情况基本上可以排除,表现为 pH 的提高,磷的有效性增加。尽管 Freundlich 方程为一经验方程,但用于解释组成复杂的土壤对磷吸附解吸过程及其对磷有效性的影响具有很好的说服力。

表4 供试盆栽土壤对磷吸附-解吸的 Freundlich 方程的经验常数和滞后解吸系数

供试样品编号	吸附		解吸		$\Delta K + \Delta(1/n)$
	Ke	$1/n$	Ke	$1/n$	
10	336.8	0.268 5	351.5	0.296 6	14.72
13	264.2	0.260 7	294.4	0.283 8	30.17
20	115.5	0.346 7	119.7	0.426 8	4.21
23	82.15	0.337 7	83.6	0.418 7	1.48
30	77.52	0.380 1	97.4	0.388 2	19.90
34	88.26	0.322 5	90.2	0.384 0	1.99

参考文献

- [1] Solis P, Torrent J. Phosphate fractions in calcareous Vertisols and Inceptisols of Spain. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1989, 53: 462~466
- [2] He Z L, Yuan K N, Zhu Z X. Effect of organic ligands on phosphate desorption. *Pedosphere*, 1992, 2: 1~11
- [3] Barrow N J. Reaction of anions and cations with variable charge soils. *Adv. Agron.*, 1985, 38: 183~230
- [4] Parfitt R L. Anion adsorption on soils and soil materials. *Adv. Agron.*, 1978, 30: 1~50
- [5] Easterwood G W, Sartain J B. Clover residue effectiveness in reducing orthophosphate sorption on ferric hydroxide coated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1 345~1 350
- [6] Bumaya A H, Naylor D V. Phosphorus sorption and extractability in acid soils incubated with plant residues of variable phosphorus content. *Plant Soil*, 1988, 12: 771~781
- [7] Reddy K R, Overcash M R, Khaleel R, et al. Phosphorus adsorption-desorption characteristics of two soils utilized for disposal of animal wastes. *J. Environ. Qual.*, 1980, 9: 86~92
- [8] Hue N V. Correcting soil acidity of a highly weathered ultisol with chicken manure and sewage sludge. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 1992, 23: 241~264
- [9] Li G C, Mahler R L, Everson D O. Effects of plant residues and environmental factors on phosphorus availability on soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 1990, 21: 471~491
- [10] 雷宏军,朱端卫,刘鑫,等.施用石灰对酸性土壤上蚕豆生长的影响. *华中农业大学学报*, 2003, 22(1): 35~39
- [11] 何振立,朱祖祥,袁可能,等.土壤对磷的吸附特性及其与土壤供磷指标的关系. *土壤学报*, 1988, 25(4): 397~404
- [12] 程东升,朱端卫,刘武定.温度对硼在三种矿物上吸附-解吸特性的影响. *土壤学报*, 2002, 39(6): 822~829

- [13] 曹志洪, 李庆逵. 黄土性土壤对磷的吸附与解吸. 土壤学报, 1988, 25(3): 218~ 226
- [14] 中国科学院计算中心概率统计组编著. 概率统计计算. 北京: 科学出版社, 1979. 159~ 169
- [15] 朱端卫, 皮美美, 刘武定. 硼在土壤中的吸附-解吸及其对植物吸收硼的影响. 土壤学报, 1998, 35(1): 70~ 75

来函照登

《土壤学报》编辑部:

我们在贵刊第41卷第2期(2004年3月)第183~189页外加1彩图页上发表的《遥感、GIS辅助下流域空间离散化方法研究》一文署名有误。正确署名应是李硕, 曾志远, 赵其国, 孙波(原署名为李硕, 孙波, 曾志远, 赵其国)。特此说明, 并向读者表示歉意。

李硕 孙波