

DOI: 10.11766/trxb202107070349

胡良, 杜伟, 常博焜, 曹钢, 杨学云, 吕家珑. 不同磷水平壤土的表面性质及其对磷素流失特征的影响[J]. 土壤学报, 2023, 60 (2): 424–434.

HU Liang, DU Wei, CHANG Bokun, CAO Gang, YANG Xueyun, LÜ Jialong. The Surface Properties of Lou Soil with Different Phosphorus Levels and their Effects on the Loss of Phosphorus[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (2): 424–434.

不同磷水平壤土的表面性质及其对磷素流失特征的影响*

胡良¹, 杜伟^{1, 2}, 常博焜¹, 曹钢¹, 杨学云^{1, 2}, 吕家珑^{1, 2†}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100; 2. 农业农村部西北植物营养与农业环境重点实验室, 陕西杨凌 712100)

摘要: 为明确不同磷水平壤土的表面电化学性质特征, 阐明电解质浓度调控下壤土表面性质的变化及其与土壤磷素流失特征的内在关联, 利用物质表面性质联合测定分析技术, 结合降雨模拟试验, 研究了长期定位配施磷肥条件下不同磷水平壤土的表面电化学性质及其对土壤磷素流失特征的影响。结果表明: (1) 长期施磷处理下的壤土全磷含量为不施磷处理的 2.46 倍, 但其表面电位、表面电荷密度、表面电场强度、比表面积以及表面电荷数量均低于不施磷处理壤土; (2) 不同磷水平壤土均表现出土壤颗粒及磷素流失量随着土粒表面电位 (绝对值) 升高而加剧的趋势, 颗粒态磷的累积流失量与土壤颗粒累积流失量间呈线性正相关; (3) 由于低磷水平壤土表面电位 (绝对值) 相对较高, 所受土壤颗粒间静电排斥力更大, 导致土壤团聚体稳定性较差, 土壤颗粒及其附着磷素累积流失量更多; (4) 本实验条件下土壤中磷素流失以颗粒态磷为主, 占流失总量的 81%~99%, 溶解态磷占比十分有限。本研究阐明了长期定位施磷处理对土壤表面电化学性质的影响, 明确了表面性质变化与土壤颗粒及磷素流失特征的关系, 为长期施磷土壤的环境风险防控提供了新思路。

关键词: 定位试验; 土壤表面电化学性质; 团聚体稳定性; 磷流失; 颗粒态磷; 溶解态磷

中图分类号: S153.3 文献标志码: A

The Surface Properties of Lou Soil with Different Phosphorus Levels and Their Effects on the Loss of Phosphorus

HU Liang¹, DU Wei^{1, 2}, CHANG Bokun¹, CAO Gang¹, YANG Xueyun^{1, 2}, LÜ Jialong^{1, 2†}

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2. Northwest Key Laboratory of Plant Nutrition and Agricultural Environment, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: [Objective] This study was designed to identify the surface electrochemical characteristics of Lou soil with different phosphorus levels and to study the transportation processes of phosphorus in the soil solid-liquid phase. Also, the relationship with soil surface properties was investigated and the change of surface properties of Lou soil under controlled electrolyte

* 陕西省耕地土壤环境质量类别划分及受污染耕地修复示范项目 (NYKJ-2021-YL (XN) 19)、陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2021JQ-170) 和国家重点研发专项项目 (2017YFD0200205) 资助 Supported by the Classification of Cultivated Soil Environmental Quality and Demonstration of Restoration of Polluted Cultivated Land in Shaanxi Province of China (No. NYKJ-2021-YL (XN) 19), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (No. 2021 JQ-170), and the National Key R&D Program of China (No. 2017YFD0200205)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: ljll@nwfau.edu.cn

作者简介: 胡良 (1997—), 男, 江西新余人, 硕士研究生, 主要从事土壤化学方面研究。E-mail: yd125923@163.com

收稿日期: 2021-07-07; 收到修改稿日期: 2022-01-17; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2022-04-20

concentration and its internal relevance with phosphorus loss were clarified. 【 Method 】 The number of soil particles and phosphorus loss of Lou soil under different electrolyte concentrations was obtained by rainfall simulation test. The surface chemical properties of the soil were determined by combined measurement and analysis of surface properties. Also, the surface electrochemical properties of Lou soil with different phosphorus levels and their effects on soil phosphorus loss under the condition of long-term localized application of phosphate fertilizer were studied. 【 Result 】 The results show that: (1) The total phosphorus content of Lou soil treated with long-term application of phosphate fertilizer is 2.46 times larger than that of Lou soil treated without phosphate fertilizer. However, the former's surface potential, surface charge density, surface electric field strength, specific surface area, and surface charge number were lower than those of Lou soil without the application of phosphorus; (2) For Lou soils with different phosphorus levels, the cumulative loss of soil particles and phosphorus tended to intensify with an increase in the surface potential (absolute value) of soil particles. There was a linear positive correlation between the cumulative loss of particulate phosphorus (PP) and the cumulative loss of soil particles; (3) The surface potential(absolute value)of Lou soil with lower phosphorus content was larger than that of Lou soil with higher phosphorus content, and the electrostatic repulsion between soil particles was larger, resulting in poor stability of soil aggregates and more cumulative loss of soil particles and their attached phosphorus; (4) Under the experimental conditions, the phosphorus loss in Lou soil was dominated by PP, accounting for 81%–99% of total phosphorus loss, and the proportion of dissolved phosphorus was extremely low. 【 Conclusion 】 Long-term application of phosphate fertilizer can change the surface properties of Lou soil, and effectively maintain the stability of soil aggregates and attached phosphorus during rainfall. This study provides a new idea for environmental risk prevention and control of the long-term phosphorus application soil.

Key words: Positioning test; Soil surface electrochemical properties; Aggregate stability; Phosphorus loss; Particulate phosphorus; Dissolved phosphorus

作为植物生长的必需营养元素，磷是提高地力和作物产量的重要保障因子^[1]。虽然施磷能有效提高作物产量，改善农产品品质，但土壤累积的磷素可通过淋溶、径流等作用向水体迁移，造成水体富营养化等环境问题^[2]。磷素流失不仅造成了自然资源的浪费，耕地质量下降，还严重影响我国水环境质量及生态健康^[3]。因此，研究施磷土壤磷素的流失过程及其特征，对土壤养分管理和环境质量安全具有十分重要的意义。

土壤中的磷可通过地表径流及渗漏淋溶等途径进入水体^[2]，降雨引发的地表径流是土壤磷流失的主要途径^[4]。径流流失的磷素通常包括颗粒态磷（particulate phosphorus, PP）和溶解态磷（dissolved phosphorus, DP）两部分^[5]。土壤中磷流失与土壤颗粒（soil particle, SP）流失密切相关，土壤中磷的流失与土壤流失的规律有极其显著的响应特征^[6]。在降雨以及径流影响下，农田中磷素的流失以颗粒态磷为主^[7]，泥沙等土粒是磷流失的载体^[8]。要降低土壤磷素流失风险，首先应控制土壤流失。土壤流失受到降雨强度、坡度、坡长、植被覆盖率、土壤性质、

土地利用方式等外界环境因素的影响^[9]，这些因素同时也在土壤磷流失过程中扮演了重要角色。目前，研究者已建立了大量土壤侵蚀预测和养分流失模型^[10-11]，在土壤侵蚀预测及防控方面发挥了非常重要的作用。然而，以上研究多针对宏观大尺度条件下流域内土壤侵蚀及养分流失的预测，对于影响侵蚀过程发生的土体内部作用机制研究尚不清楚。

现有观点认为，团聚体破裂是土壤流失发生的第一步，也是关键的一步^[12]，团聚体破裂程度可能直接影响并决定了土壤侵蚀强度^[13]。因此，探明土壤团聚体破裂的内部作用机制，降低土壤团聚体破裂程度（提高土壤团聚体稳定性）是减缓土壤侵蚀及养分流失的重要环节^[14]。近期研究^[15-16]表明，团聚体内部闭蓄空气挤压、不均匀膨胀及物/化分散等土壤团聚体破裂的经典理论^[17]不能全面解释团聚体破裂的发生机制，介观尺度（纳米到毫米之间）土粒间相互作用在控制团聚体破裂及土壤侵蚀过程中可能扮演了至关重要的角色。由于土粒间相互作用受到土壤溶液中离子浓度及土壤表面化学性质的影响^[15-16]，土壤团聚体的破裂程度、土壤流失强度及

土壤磷素流失特征与土壤表面性质及土壤溶液化学条件密切关联。Li 等^[15]用不同类型的磷酸盐配制的电解液代替雨水开展了降雨模拟试验,发现含磷水溶液的浸入改变了可变电荷土壤表面性质并加剧土壤侵蚀强度。在此基础上,Chen 等^[16]进一步研究发现,电解液的阳离子类型可通过调节土粒表面性质深刻影响土壤磷流失强度。以上研究表明,土壤磷素水平与复杂的土壤溶液化学条件、土壤表面性质和土壤颗粒间作用力相互交织在一起,共同影响并决定了土壤侵蚀及其磷素流失特征。

土壤含磷水平是影响磷素流失强度的根本原因。虽然溶液化学条件对土壤磷素流失的影响已有报道,但不同含磷水平土壤的磷素流失特征及其对土粒表面性质差异性的响应尚不明确。为此,本文采用土壤表面性质联合测定法对不同磷水平壤土表面电化学性质进行表征,结合降雨模拟试验,旨在明确壤土含磷水平与其表面电化学性质间的关系,阐明不同磷水平壤土表面性质对土壤磷素流失的影响。研究结果有助于理解磷素在土壤固-液两相的迁移过程及其与土壤表面性质的关联,为控制磷素面

源污染提供新思路。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

本研究供试壤土(旱耕土垫人为土)采自陕西省杨凌区(34°17'51" N, 108°00'48" E)“国家黄土肥力与肥料效益监测基地”的长期定位试验田。该区域海拔 524.7 m,年平均气温 13 °C,年平均降水量 550~600 mm,主要集中在 7—9 月,年均蒸发量 993 mm。本研究供试壤土选自冬小麦-夏休闲长期肥料试验,处理为:(1)施化学氮、钾肥处理(NK);(2)施化学氮、磷、钾肥处理(NPK)。氮、磷、钾肥用量分别为:135 kg·hm⁻²(以 N 计)、108.0 kg·hm⁻²(以 P₂O₅ 计)、67.50 kg·hm⁻²(以 K₂O 计)。氮、磷、钾肥分别为尿素(46% N)、普通过磷酸钙(12%~16% P₂O₅)、硫酸钾(50% K₂O)。两个磷水平壤土的物理化学性质如表 1 所示。颗粒组成采用快速法^[18]测定,有机质、pH 和全磷按照常规方法测定^[19]。

表 1 供试土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soils

供试土壤 Tested soil	处理 Treatment	颗粒组成 Particle composition/%			pH	有机质	全磷
		黏粒 Clay <0.002 mm	粉粒 Silt 0.02~0.002 mm	砂粒 Sand 2~0.02 mm		Soil organic matter /(g·kg ⁻¹)	Total phosphorus /(g·kg ⁻¹)
壤土(旱耕土垫人为土) ^①	NK	23.69	67.01	9.30	8.64	16.52	0.68
	NPK	24.85	69.30	5.85	8.45	18.64	1.67

注: NK: 施化学氮、钾肥处理, NPK: 施化学氮、磷、钾肥处理。颗粒组成采用快速法^[18]测定。Note: NK: treatment with nitrogen and potassium fertilizer; NPK: treatment with nitrogen, phosphorus and potassium fertilizer. The particle composition was determined by the rapid method^[18]. ① Lou soil (Earth-Cumulic Orthic Anthrosols)。

1.2 土样预处理

由于土壤表面离子组成的异质性,需要对其进行表面离子纯化处理。选择制备钠离子饱和土壤,原因在于:(1)钠离子是石灰性土壤中重要的盐基离子组成之一;(2)在钾、钠、钙、镁等盐基离子中,钠离子对土粒表面电荷的屏蔽效应最弱,因此,制备钠饱和样最能反映土粒固有表面电荷属性对磷素流失的影响^[20]。具体处理步骤为:土样采集后风干,去除碎石、植物根系等杂物后过 2 mm 筛。称

取过 2 mm 筛风干土样 1 kg 于 5 L 烧杯中,加入 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液 5 L,连续搅拌 24 h 后,离心(4 000 r·min⁻¹, 5 min)弃去上清液,以上操作重复 3 次;为洗去多余盐分,继续加入去离子水 5 L,搅拌 24 h,离心弃去上清液,重复 2~3 次。样品在 70 °C 下烘干后过筛,取 2~5 mm 团聚体^[15]用于降雨模拟实验。

1.3 降雨模拟试验

本研究利用微型降雨模拟装置(图 1)监测降

雨过程中土壤颗粒以及磷素的流失状况。为保证体系中电解质组成的一致性,用 NaCl 电解液开展模拟降雨试验。设定电解质溶液的浓度为 0.1、1、10、100 mmol·L⁻¹, 降雨强度和高度分别设置为 60 mm·h⁻¹ 和 3 cm。测定不同电解质浓度条件下土壤颗粒 (SP)、溶解态磷 (DP) 及颗粒态磷 (PP) 的累积流失量, 最终得到不同条件下土壤颗粒以及磷素流失特征。

试验步骤如下: 将粒径为 2~5 mm 的 Na⁺饱和团聚体平铺于 6 cm×6 cm×4.3 cm (末端一侧高度为 2.8 cm) 的合成玻璃土槽内, 土层厚度为 3 cm, 容重为 1.2 g·cm⁻³, 坡度为 20°, 土槽末端安放孔径 2 mm 的阻拦网, 防止雨水对膨胀土壤的直接冲刷。土槽下端装有导流槽, 以收集径流产生的土壤颗粒。土槽上方安放针滴式滴水器模拟降雨环境, 滴水器设置 5×6 共 30 个滴头, 以确保能够充分且均匀地浸润土槽中的供试样品, 水源温度设置为 25℃。从产生径流开始计时, 每 2 min 收集一次径流; 10 min 后, 每 5 min 收集一次, 试验历时 110 min。将收集的径流悬液离心 (5 000 r·min⁻¹, 5 min), 钼锑抗紫外分光光度法^[19]测定上清液中 DP 含量; 离心后的土样在 105℃ 条件下烘干并称重, 得到 SP 流失量; 用浓 H₂SO₄-HClO₄ 消煮法^[19]测定烘干土样中的磷含量, 即得到 PP 含量。

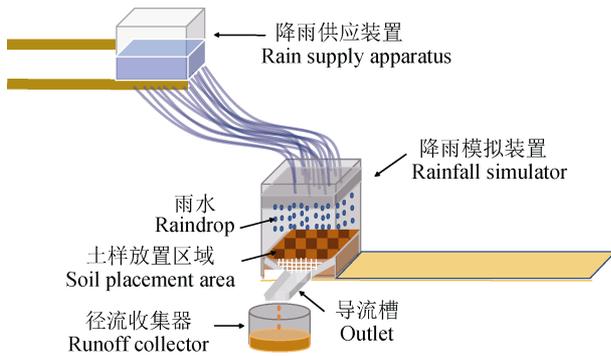


图 1 降雨模拟试验装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of the rainfall simulation experiment plot

1.4 土壤表面性质表征

根据 Li 等^[21]提出的表面性质联合测定法, 选取 Na⁺和 Ca²⁺作为指示离子。配制 0.007 5 mol·L⁻¹ NaOH-Ca(OH)₂ 混合溶液, 取 40 mL 该溶液与 5.000 g H⁺饱和土壤样品混合, 恒温振荡后离心测定上清液中的 Na⁺和 Ca²⁺浓度。将其代入以下方程,

即可测得供试土壤的表面电位、表面电荷密度、表面电场强度、比表面积和表面电荷数量。各表面性质计算公式如下:

$$\varphi_0 = \frac{2RT}{(2\beta_{Ca} - \beta_{Na})F} \ln \frac{a_{Ca}^0 N_{Na}}{a_{Na}^0 N_{Ca}} \quad (1)$$

式中, φ_0 为表面电位, V; R 为理想气体常数, J·mol⁻¹·K⁻¹; T 为绝对温度, K; F 为法拉第常数, C·mol⁻¹; β_{Ca} 和 β_{Na} 分别为 Ca²⁺和 Na⁺离子的有效电荷系数, 且有 $\beta_{Ca} = -0.021 3 \ln(I^{0.5}) + 1.233$, $\beta_{Na} = 0.021 3 \ln(I^{0.5}) + 0.766$; I 为离子强度, mol·L⁻¹; a_{Na}^0 、 a_{Ca}^0 为溶液中 Na⁺、Ca²⁺活度, mol·L⁻¹; N_{Na} 和 N_{Ca} 为土壤表面 Na⁺、Ca²⁺的吸附量, mol·g⁻¹。

$$\sigma_0 = \text{sgn}(\varphi_0) \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2\pi} \left(a_{Na}^0 e^{\frac{\beta_{Na} F \varphi_0}{RT}} + a_{Ca}^0 e^{\frac{2\beta_{Ca} F \varphi_0}{RT}} \right)} \quad (2)$$

式中, σ_0 为带电土壤颗粒表面电荷密度, C·m⁻²; ε 为介电常数, C²·J⁻¹·dm⁻¹ (水介质中其值为 8.9×10⁻¹⁰)。

$$E_0 = \frac{4\pi}{\varepsilon} \sigma_0 \quad (3)$$

式中, E_0 为表面电场强度, V·m⁻¹。

$$S = \frac{N_{Na} \kappa}{m a_{Na}^0} e^{\frac{\beta_{Na} F \varphi_0}{2RT}} = \frac{N_{Ca} \kappa}{m a_{Ca}^0} e^{\frac{\beta_{Ca} F \varphi_0}{RT}} \quad (4)$$

式中, S 为比表面积, m²·g⁻¹; $m = 0.525 9 \ln(C_{Na}^0 / C_{Ca}^0) + 1.992$; C_{Na}^0 、 C_{Ca}^0 分别为本体溶液中 Na⁺、Ca²⁺浓度; κ 为德拜参数, L·dm⁻¹, 其倒数 κ^{-1} 表示胶体颗粒扩散双电层的厚度, 其值可表示为:

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi F^2 c_0}{\varepsilon RT}} \quad (5)$$

式中, c_0 为土壤本体溶液中的离子浓度, mol·L⁻¹。

$$\text{SCN} = 10^5 \frac{S \sigma_0}{F} \quad (6)$$

式中, SCN 为表面电荷数量, cmol·kg⁻¹。

根据 Gouy-Chapman 理论, 对于对称电解质溶

液, 不同电解质浓度下距离土壤颗粒表面 x 处的电位值可用下列公式计算^[22]:

$$\varphi(x) = \frac{4RT}{ZF} \tanh^{-1} \left(ae^{-\kappa x} \right) \quad (7)$$

式中, Z 表示反离子的化合价; a 为临时参数, 可表达为:

$$\frac{\kappa C_T}{Sc_0} = 1 + \frac{1}{1+a} - \frac{1}{1+e^{-1-a}} \quad (8)$$

式中, C_T 为土壤的阳离子交换量, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 其值与表面电荷数量大小相同。由式 (7) ~ 式 (8) 可知, 双电层中的电位分布将深受本体电解液浓度的影响。

2 结果

2.1 不同磷水平壤土表面性质特征

根据式 (1) ~ 式 (6), 可计算得到 NK 和 NPK 处理下壤土的表面化学性质 (表 2), 相较于 NK 壤土, NPK 壤土的表面电位 (绝对值)、表面电荷密度、表面电场强度、比表面积以及表面电荷数量均更低。说明长期配施磷肥能够降低土壤比表面积, 改变土壤表面电化学性质。

为进一步明确土壤表面性质对土壤以及磷素流失的影响, 计算了不同电解质浓度条件下土壤颗粒的表面电位 (表 3)。相同电解质浓度条件下, NK 壤土表面电位略高于 NPK 壤土, 且各处理下土壤表面电位均随着电解质浓度的降低而升高。

表 2 NK、NPK 处理壤土表面性质

Table 2 Surface properties of soil treated with NK and NPK

处理 Treatment	表面电位 ^① φ_0 /mV	表面电荷密度 ^② σ_0 / (C·m ⁻²)	表面电场强度 ^③ E_0 / (10 ⁸ V·m ⁻¹)	比表面积 ^④ S / (m ² ·g ⁻¹)	表面电荷数量 ^⑤ SCN / (cmol·kg ⁻¹)
NK	-112.1	0.35	5.00	46.12	16.90
NPK	-110.4	0.31	4.44	41.78	13.61

①Surface potential, ②Surface charge density, ③Surface electric field strength, ④Specific surface area, ⑤Surface charge number.

表 3 不同电解质浓度条件下土壤颗粒表面电位

Table 3 Surface potentials of soil particles at different electrolyte concentrations

电解质浓度 Electrolyte concentration / (mmol·L ⁻¹)	表面电位 Surface potential /mV	
	NK	NPK
0.1	-328.3	-322.2
1	-269.5	-263.5
10	-211.2	-205.4
100	-154.7	-149.1

2.2 不同表面电位下不同磷水平壤土颗粒 (SP) 及颗粒态磷 (PP) 流失特征

土壤颗粒累积流失量 (L_{SP}) 随降雨时间的变化关系如图 2a、图 2b 所示。降雨过程中不同磷水平壤土颗粒 (SP) 流失程度均对土壤表面电位表现出极强的敏感性, 呈现 L_{SP} 随着表面电位增加而逐渐增大的趋势, 说明 SP 流失过程与土粒表面电位密切相关。土壤表面电位越高, SP 流失程度愈高。例如,

NPK 处理壤土在 -322.2 mV 条件下 L_{SP} 为 -149.1 mV 条件下的 3 倍; 同一时段内, NK 处理在 -328.3 mV 条件下的 L_{SP} 为 -154.7 mV 条件下的近 6 倍。相同土壤溶液条件下, NK 处理壤土 L_{SP} 远大于 NPK 处理, 而且前者对表面电位的变化更为敏感。例如, NK 处理壤土表面电位由 -154.7 mV 升至 -211.2 mV, 其 L_{SP} 增加了 30%, 而 NPK 处理壤土表面电位由 -149.1 mV 升至 -205.4 mV, L_{SP} 增加了 105%; 当表面电位由 -211.2 mV 进一步升高至 -269.5 和 -328.3 mV 时, NK 处理 L_{SP} 分别增加了 120% 和 97%, 而相似表面电位增幅条件下 NPK 处理 L_{SP} 分别仅增加了 14% 和 29%。以上结果表明: 土壤表面电位的下降有助于减缓不同含磷水平壤土颗粒的流失, 且 NK 壤土表现更为显著。

不同表面电位条件 NK、NPK 处理壤土颗粒态磷累积流失量 (L_{PP}) 如图 2c、图 2d 所示。NK 处理壤土的表面电位由 -154.7 mV 升至 -328.3 mV 时, 其 L_{PP} 增加了 10.67 倍; 而 NPK 处理壤土表面电位从 -149.1 mV 升至 -322.2 mV, 其 L_{PP} 仅增加了 2.87

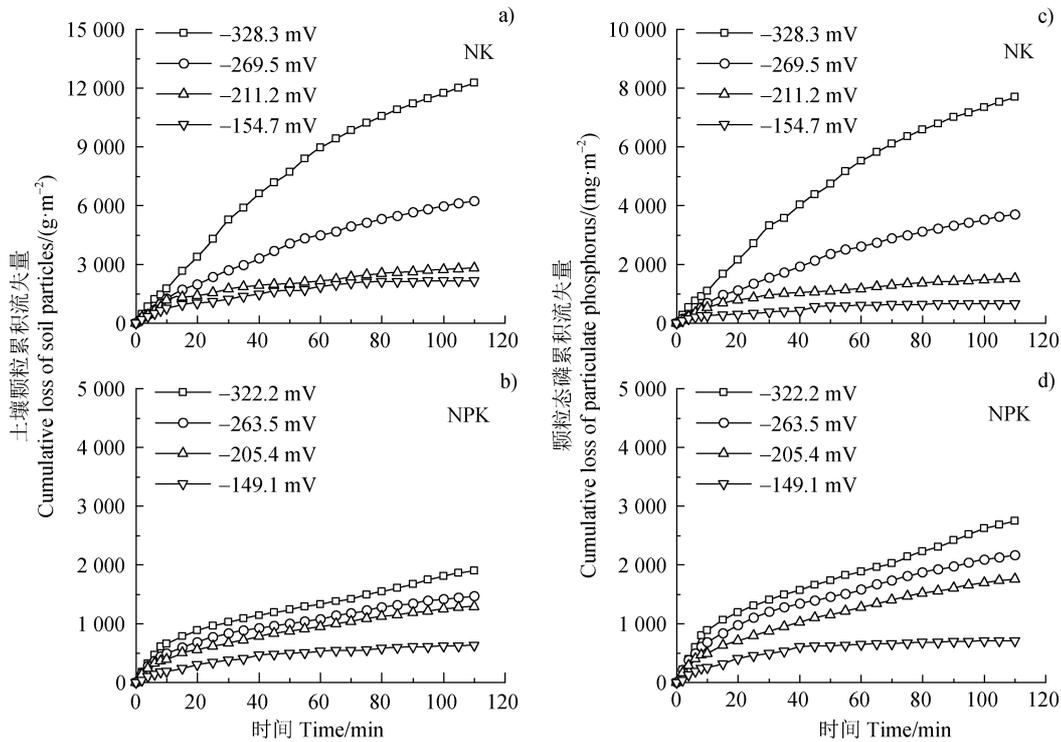


图2 不同表面电位条件下 NK 和 NPK 处理壤土的土壤颗粒累积流失量 (L_{SP} , a, b) 和颗粒态磷累积流失量 (L_{PP} , c, d)

Fig. 2 Cumulative loss of soil particles (L_{SP} , a, b) and particulate phosphorus (L_{PP} , c, d) in Lou soil treated with NK and NPK under different surface potentials

倍。说明 L_{PP} 随着表面电位的升高而增加；而且相较于 NPK 处理，NK 处理 L_{PP} 对表面电位的变化更为敏感，随着表面电位的升高其 L_{PP} 的增幅更显著。

2.3 不同表面电位条件下不同磷水平壤土溶解态磷 (DP) 流失特征

图 3a、图 3b 反映了不同表面电位条件下不同磷水平壤土的溶解态磷 (DP) 累积流失情况。与 SP 流失特征相类似，不同磷水平壤土的溶解态磷累积流失量 (L_{DP}) 均随着表面电位的升高而增加。如图 3a 中 NK 处理壤土表面电位从 -154.7 mV 升高至 -328.3 mV 时 L_{DP} 由 16 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 增加至 75 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ，增幅 368.8%；图 3b 中 NPK 处理壤土在表面电位从 -149.1 mV 升高至 -322.2 mV 时， L_{DP} 由 163 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ 增加至 322 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ，增幅为 97.5%。因此，NK 处理 L_{DP} 的变化对于表面电位的变化更为敏感。但在给定表面电位条件下，NPK 处理的 L_{DP} 远大于 NK 处理。例如，两种磷水平壤土在各自最高表面电位条件下，NPK 处理 L_{DP} 为 322 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ，NK 处理为 75 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ，前者为后者的 4 倍。值得注意的是，给定表面电位条件下，两种磷水平壤土 L_{DP} 均远小于 L_{PP} 。对于

NPK 处理，其表面电位由低到高条件下 DP 占流失总磷的比例分别为 18.69%、10.70%、9.47%、10.49%，相应的 NK 处理的占比分别为 2.33%、1.69%、1.56%、0.97%。相较于 NK 处理壤土，NPK 处理 L_{DP} 在磷素流失过程中的占比更高，这说明施磷会增加磷流失中 DP 的流失比例。然而，DP 对磷流失量的贡献率有限，PP 是磷径流损失的主要形式，达到了 81%~99%。以上实验结果及分析表明，DP 对磷流失的贡献较小，PP 为磷流失的主要形式， L_{SP} 是决定 PP 流失水平的关键因素。

3 讨论

3.1 长期配施磷肥对土壤表面性质的影响

长期配施磷肥能够改变壤土表面电化学性质。表 2 所列结果表明，施磷壤土的表面电荷密度略低于同一田块不施磷处理。由式 (6) 可知，土壤表面电荷密度由土壤表面负电荷数量及土粒比表面积共同决定。已有研究表明，土壤 80% 的比表面积和 85% 的表面电荷均源于粒径小于 1 μm 的土壤胶体颗粒

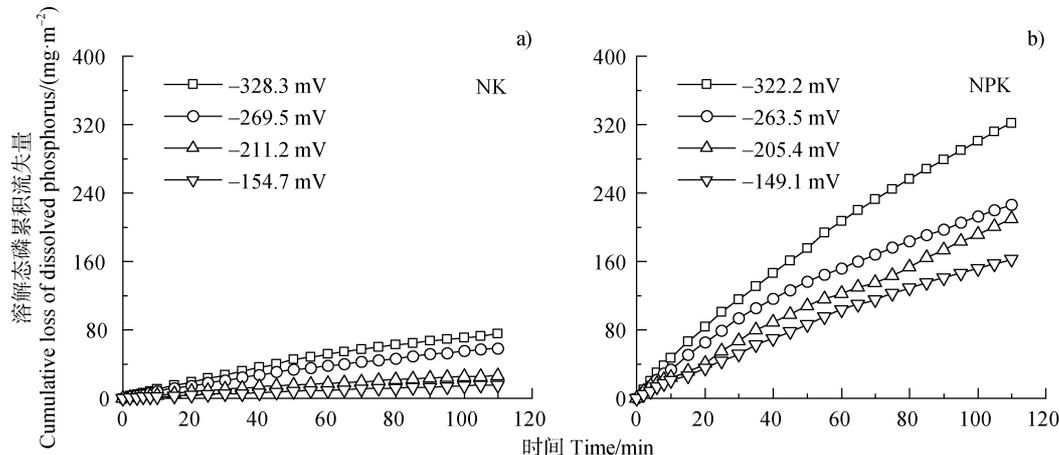


图3 不同表面电位条件下NK (a)和NPK (b)处理壤土的溶解态磷累积流失量

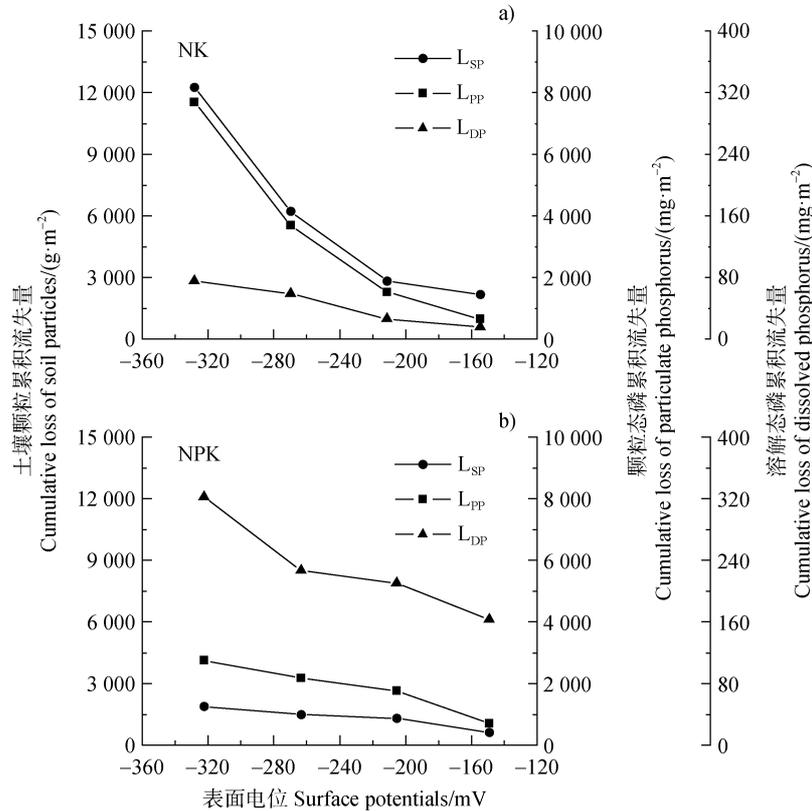
Fig. 3 Cumulative loss of dissolved phosphorus in Lou soil treated with NK (a) and NPK (b) under different surface potentials

的贡献^[23]。由表1可知,施磷壤土的黏粒($<2\ \mu\text{m}$)含量为不施磷壤土的1.049倍,说明施磷壤土的机械组成对其表面电荷密度的影响更大。颗粒表面性质联合测定结果表明,两种处理下壤土表面电荷性质之间的差异并不显著。虽然壤土属于恒电荷土壤,环境pH的变化并不能影响其表面的永久电荷数量,但土壤有机质表面含有丰富的功能基团,可与多种阴阳离子相互作用,调节土壤有机无机复合胶体颗粒表面的可变电荷数量^[24]。由表1可知,施磷壤土的有机质含量为不施磷壤土有机质含量的1.1倍,这可能为施磷壤土表面的有机质-阴离子络合作用提供了更多结合位点^[25],导致表面部分负电荷被屏蔽。虽然含氧磷酸根离子在矿物表面的内圈吸附会增加表面的净负电荷^[26],但磷酸根会进一步促进金属阳离子在土壤表面的吸附,并形成金属离子-磷酸盐的多元复合物,继而影响土壤表面电荷性质^[27]。因此,尽管施用磷肥将不可避免地改变土壤表面电荷性质,但在复杂的大田试验中,土壤表面负电荷数量是否与施磷量存在正相关关系并不明确。闫娜等^[28]借助Mehlich法研究了长期定位试验下不同施肥模式对土壤表面电荷的影响,发现与NK处理相比,NPK处理会适度降低土壤表面负电荷数量,与本试验中测定的结果相似。他们的长期定位试验结果亦表明,单施氮、磷、钾肥的土壤,其表面负电荷数量之间并无显著差异^[28]。总之,田间试验下土壤表面电荷性质的影响因素众多,本研究中NPK处理的壤土表面电荷密度低于NK处理壤土,可能是土壤机械组成、有机质以及不同施肥方式对土壤表

面电荷密度影响的综合体现。

3.2 土壤颗粒、颗粒态磷及溶解态磷流失量等流失特征

随着表面电位的升高, L_{SP} 、 L_{PP} 、 L_{DP} 均呈现增加趋势(图4a、图4b)。而且在给定表面电位条件下, L_{PP} 均随着 L_{SP} 的增加而增加,两者间具有显著正相关关系(表4)。这说明在土壤表面电位的影响下,不同磷水平壤土中颗粒态磷流失与土壤颗粒的流失几乎同时发生。这是因为降雨过程中相对干燥的土体被水分快速浸润,土壤溶液被迅速稀释,导致土壤电场强度和表面电位相继增加,急剧增强的土粒间排斥力使团聚体迅速破裂并释放出大量细小颗粒,最终在径流冲刷下造成土壤流失^[16, 20]。由于磷对土壤颗粒的亲合力较强,大多为溶解性较小的磷酸盐,或是被土壤黏粒、Fe/Al氧化物及腐殖酸类化合物吸附,易附着于土壤颗粒的表面以固态形式存在^[29],致使SP与PP流失特征随着土粒表面电位变化出现相同变化规律。同时,随着土壤表面电位增大,逐渐增强的土粒间相互作用导致土壤大团聚体破碎成细小颗粒,继而增加降雨过程中土壤磷的溶解。此外,在各自较高的两个表面电位条件下,NK处理壤土的 L_{PP} 要高于NPK处理;之后随着表面电位的降低,NPK处理的 L_{PP} 逐渐超越NK处理(图2c、图2d)。这可能是由于在高表面电位条件下(土壤溶液 Na^+ 浓度较低),NK处理壤土的颗粒间静电排斥力较NPK处理更大,导致前者的 L_{SP} 显著大于后者,两者 L_{PP} 亦表现出相似的关系;而在低表面电位条件下,土壤溶液中 Na^+ 浓度较高,其对土



注: L_{SP}: 土壤颗粒累积流失量; L_{PP}: 颗粒态磷累积流失量; L_{DP}: 溶解态磷累积流失量。Note: L_{SP}: the cumulative loss of soil particles; L_{PP}: the cumulative loss of particulate phosphorus; L_{DP}: the cumulative loss of dissolved phosphorus.

图 4 NK 和 NPK 处理壤土的 L_{SP}、L_{PP} 和 L_{DP} 与表面电位的关系

Fig. 4 The relationship between L_{SP}, L_{PP} and L_{DP} and surface potential of Lou soil treated with NK and NPK

表 4 NK、NPK 处理壤土的土壤颗粒累积流失量 (L_{SP}) 和颗粒态磷累积流失量 (L_{PP}) 的关系

Table 4 The relationship between cumulative loss of soil particles (L_{SP}) and cumulative loss of particulate phosphorus (L_{PP}) in Lou soil treated with NK and NPK

处理 Treatment	表面电位 Surface potential/mV	L _{PP} (y) 与 L _{SP} (x) 拟合曲线 The fitting curve of L _{PP} (y) and L _{SP} (x)	R ²
	NK	-328.3	
	-269.5	y=0.595 2x-43.49	0.999 8
	-211.2	y=0.546 2x-10.72	0.996 8
	-154.7	y=0.293 5x+33.65	0.983 6
NPK	-322.2	y=1.477x-80.10	0.998 9
	-263.5	y=1.496x-40.23	0.999 6
	-205.4	y=1.384x-44.21	0.999 3
	-149.1	y=1.134x+35.08	0.987 0

壤表面电场的屏蔽效应增大, 导致土粒间静电排斥力和 L_{SP} 相继降低 (图 2a, 图 2b), 进一步导致该

条件下二者的 L_{SP} 差异逐渐缩减。由于 NPK 处理壤土的全磷含量为 NK 处理的 2.46 倍, 当 SP 流失差异缩减时, 土壤磷水平决定了颗粒态磷的流失。本研究发现, 长期定位配施肥料试验下壤土颗粒态磷 (PP) 在磷流失中占比达到 81%~99%, 溶解态磷 (DP) 发挥的作用有限, PP 为土壤磷流失的主要体现形式 (图 4)。这可能是由于土壤磷主要通过有机无机相互作用, 以固体形式存在于土壤团聚体中^[30], 团聚体破裂释放的土壤细颗粒致使其携带的大量 PP 流失, 而 DP 占比很小。刘娟等^[31]研究了土壤磷水平条件对黑土、潮土和红壤地表径流磷浓度和磷流失量的影响, 同样得到径流中的磷流失以泥沙携带的 PP 为主, 与本研究结果相一致。

3.3 表面性质对不同磷水平壤土磷素流失的影响

通常认为, 施肥能够增加土壤中有效磷含量, 但同时也增加了磷素流失潜能^[32-33]。本研究发现, 在表面电位较高 (低电解质浓度) 条件下, 不施磷的 NK 处理壤土颗粒态磷的流失高于施磷的 NPK 处理。这可能是由于: 第一, 虽然磷酸根离子在土壤

表面的内圈吸附会增加表面净负电荷^[26],但磷酸根会进一步促进金属阳离子在土壤表面的吸附,形成金属离子-磷酸盐的多元复合物,继而影响土壤表面电荷性质^[28];第二,长期氮磷钾平衡施用导致壤土磷水平较高,这不仅引起土壤磷素的累积,也促进了更多有机碳的固定,有机碳储量的提升将增加水稳性团聚体含量^[34]。此外,土壤有机质表面丰富的功能基团可为有机质-阳离子络合作用提供更多结合位点^[26],导致表面部分负电荷被屏蔽;第三,大田试验中磷流失影响因素众多。地表径流中的磷浓度除与土壤磷素水平有关外,还受土壤理化性状及耕作制度等因素的影响^[32]。土粒表面电荷密度决定了颗粒间静电排斥力的强度,由表2可知,NK处理下的土粒表面电荷密度略大于NPK处理,说明前者的土粒间静电排斥力、土壤颗粒流失量及颗粒态磷流失量应大于后者,该推论的正确性在不同磷水平壤土的降雨模拟试验中得到证实。朱浩宇等^[35]研究发现不施肥(含磷较低)的土壤更易在降雨冲刷下流失,进而导致土壤颗粒及颗粒态磷流失量更高,与本研究结果相一致。这可能是由于土壤中较高水平的磷素对应着较高的土壤磷素有效性,能够更好地促进作物根系生长发育及土壤结构体稳定性,进而使土壤颗粒及颗粒态磷流失风险相继减弱^[35]。李嵩^[36]通过研究四种阴离子对紫色土侵蚀强度的影响,发现含磷电解液对土壤侵蚀量的影响显著低于其他阴离子体系,说明土壤磷素水平能够从一定程度反映土壤团聚体的稳定性。此外,与不施磷肥NK处理相比,长期配施磷肥的NPK处理明显增加了径流中可溶性磷浓度,提高了磷流失中DP流失占比。因此,长期施用磷肥虽然能在一定程度上减缓土壤侵蚀强度,但积累的磷素不可避免地会增加径流中DP的流失,对环境造成一定的负面效应。本研究将田间长期定位试验与模拟降雨相结合,证实了生产实践中施用磷肥对增强土壤团聚体稳定性、降低PP流失风险发挥的积极作用。当然,由于土壤中磷素移动性较差,当季利用率不高,长期施用磷肥必然导致土壤中大量磷素积累,进一步增加溶解态磷流失的环境风险。因此,尚需进一步研究,以明确磷肥的限量施用阈值,阐明施磷量与SP/PP/DP流失风险之间的内在关联。

4 结 论

利用物质表面性质联合测定法,结合降雨模拟

试验,探明了长期定位肥料试验不同磷水平壤土的表面性质、土壤颗粒以及磷素流失特征间的关系。不同磷水平壤土均表现出土壤颗粒以及磷素流失量随表面电位升高而加剧的趋势,颗粒态磷流失量与土壤颗粒流失量呈线性正相关。长期配施磷肥能够提高土壤全磷含量,但削弱了土壤表面电化学属性,所受静电排斥力减弱,土壤团聚体更为稳定,相较于不施磷壤土,长期配施磷肥在一定程度上减缓了土壤颗粒和颗粒态磷的流失,但加剧了溶解态磷的流失风险。

参考文献 (References)

- [1] Djodjic F, Bergström L, Grant C. Phosphorus management in balanced agricultural systems[J]. *Soil Use & Management*, 2005, 21 (s1): 94—101.
- [2] Lü J L. Phosphorus leaching from agricultural soils and its prediction[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 23 (12): 2689—2701. [吕家珑. 农田土壤磷素淋溶及其预测[J]. *生态学报*, 2003, 23 (12): 2689—2701.]
- [3] Guo L. Doing battle with the green monster of Taihu Lake[J]. *Science*, 2007, 317 (5842): 1166.
- [4] Gentry L E, David M B, Royer T V, et al. Phosphorus transport pathways to streams in tile-drained agricultural watersheds[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, 36 (2): 408—415.
- [5] Yang X Y, Gu Q Z, Ma L J, et al. Forms of phosphorus leaching in loessial soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2005, 42 (5): 792—798. [杨学云, 古巧珍, 马路军, 等. 壤土磷素淋移的形态研究[J]. *土壤学报*, 2005, 42 (5): 792—798.]
- [6] Harvey J W, Noe G B, Larsen L G, et al. Field flume reveals aquatic vegetation's role in sediment and particulate phosphorus transport in a shallow aquatic ecosystem[J]. *Geomorphology*, 2010, 126 (3/4): 297—313.
- [7] Hou K, Rong X M, Han Y L, et al. Effects of fertilization depth on nitrogen and phosphorus losses and nitrogen and phosphorus contents in aquatic sandy soil[J]. *Soils*, 2021, 53 (4): 707—714. [侯坤, 荣湘民, 韩永亮, 等. 施肥深度对潮砂土氮磷损失及土壤氮磷含量的影响[J]. *土壤*, 2021, 53 (4): 707—714.]
- [8] Lü Y J, Peng X H, Gao L, et al. Characteristics of nitrogen and phosphorus losses through surface runoff on sloping land, red soil hilly region[J]. *Soils*, 2015, 47 (2): 297—304. [吕玉娟, 彭新华, 高磊, 等. 红壤丘陵岗地区坡地地表径流氮磷流失特征研究[J]. *土壤*, 2015, 47 (2): 297—304.]
- [9] Shi Z H, Liu Q J, Zhang H Y, et al. Study on soil erosion and conservation in the past 10 years: Progress and

- prospects[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (5): 1117—1127. [史志华, 刘前进, 张含玉, 等. 近十年土壤侵蚀与水土保持研究进展与展望[J]. *土壤学报*, 2020, 57 (5): 1117—1127.]
- [10] Zheng X L, Huo A D, Zhu X H, et al. Review of research processes in soil erosion prediction model on the Loess Plateau[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48 (4): 902—906, 912. [郑小路, 霍艾迪, 朱兴华, 等. 黄土高原土壤侵蚀预报模型研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48 (4): 902—906, 912.]
- [11] Shao F F, Wu J H, Li Y C. Establishment and validation of the model for prediction of nutrient loss with runoff on bare slopes in the Loess Plateau[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (4): 900—910. [邵凡凡, 吴军虎, 李玉晨. 黄土区裸露坡地径流养分流失模型的建立与验证[J]. *土壤学报*, 2021, 58 (4): 900—910.]
- [12] Fernández-Raga M, Palencia C, Keesstra S, et al. Splash erosion: A review with unanswered questions[J]. *Earth-Science Reviews*, 2017, 171: 463—477.
- [13] Li S, Li H, Xu C Y, et al. Particle interaction forces induce soil particle transport during rainfall[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77 (5): 1563—1571.
- [14] Shi P, Chiahue D Y, Zhao P Z. Effect of intermittent rainfall on size distribution and phosphorus, copper and zinc enrichment of soil aggregates[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (4): 948—956. [石璞, Chiahue DouaYang, 赵鹏志. 间歇性降雨对土壤团聚体粒级及磷、铜、锌富集的影响[J]. *土壤学报*, 2021, 58 (4): 948—956.]
- [15] Li S, Li Y, Huang X R, et al. Phosphate fertilizer enhancing soil erosion: Effects and mechanisms in a variably charged soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18 (3): 863—873.
- [16] Chen Y, Tian R, Li H. Phosphorus transportation in runoff as influenced by cationic non-classic polarization: A simulation study[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2020, 20 (1): 308—319.
- [17] Bissonnais Y L. Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility: I. Theory and methodology[J]. *European Journal of Soil Science*, 2010, 48 (1): 39—48.
- [18] Kettler T A, Doran J W, Gilbert T L. Simplified method for soil particle-size determination to accompany soil-quality analyses[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65 (3): 849—852.
- [19] Bao S D. Analysis for soil and agrochemistry [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000. [鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.]
- [20] Hu F N, Liu J F, Xu C Y, et al. Soil internal forces initiate aggregate breakdown and splash erosion[J]. *Geoderma*, 2018, 320: 43—51.
- [21] Li H, Hou J, Liu X M, et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75 (6): 2128—2135.
- [22] Li H, Qing C L, Wei S Q, et al. An approach to the method for determination of surface potential on solid/liquid interface: Theory[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275 (1): 172—176.
- [23] Tang Y, Li H, Liu X M, et al. Unraveling the size distributions of surface properties for purple soil and yellow soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 32: 81—89.
- [24] Gruba P, Mulder J. Tree species affect cation exchange capacity (CEC) and cation binding properties of organic matter in acid forest soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511: 655—662.
- [25] Adusei-Gyamfi J, Ouddane B, Rietveld L, et al. Natural organic matter-cations complexation and its impact on water treatment: A critical review[J]. *Water Research*, 2019, 160: 130—147.
- [26] Yan Y P, Wang X M, Hu Z, et al. Research progresses on sorption and desorption characteristics of phosphate on minerals[J]. *Soils*, 2021, 53 (3): 439—448 [严玉鹏, 王小明, 胡震, 等. 磷酸根在矿物表面的吸附-解吸特性研究进展[J]. *土壤*, 2021, 53 (3): 439—448.]
- [27] Tiberg C, Sjöstedt C, Persson I, et al. Phosphate effects on copper (II) and lead (II) sorption to ferrihydrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120: 140—157.
- [28] Yan N, Wang J H, Cheng E B, et al. Effect of long-term fertilization on surface charge properties of soil clay complex[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2017, 39 (6): 703—708. [闫娜, 王继红, 程恩宝, 等. 长期施肥对土壤黏粒级复合体表面电荷性质的影响[J]. *吉林农业大学学报*, 2017, 39 (6): 703—708.]
- [29] Makris K C, Grove J H, Matocha C J. Colloid-mediated vertical phosphorus transport in a waste-amended soil[J]. *Geoderma*, 2006, 136 (1/2): 174—183.
- [30] Wang J W, Wang Y L, Yao Y, et al. Effects of long-term fertilization on phosphorus retention and release of soil aggregates in upland red soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54 (5): 1240—1250. [王经纬, 王艳玲, 姚怡, 等. 长期施肥对旱地红壤团聚体磷素固持与释放能力的影响[J]. *土壤学报*, 2017, 54 (5): 1240—1250.]
- [31] Liu J, Zhang S X, Ning D W, et al. Characteristics of phosphorus runoff losses and influencing factors in three cultivated soils[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2019, 35 (10): 1346—1352. [刘娟, 张淑香, 宁东卫, 等. 3种耕作土壤磷随地表径流流失的特征及影响因素[J]. *生态与农村环境学报*, 2019, 35

- (10): 1346—1352.]
- [32] Tian C, Zhou X, Yang J Y, et al. Effects of reducing nitrogen and phosphorous fertilizers on rice yield, nitrogen and phosphorus losses in paddy field[J]. *Soils*, 2020, 52 (2): 311—319. [田昌, 周旋, 杨俊彦, 等. 化肥氮磷优化减施对水稻产量和田面水氮磷流失的影响[J]. *土壤*, 2020, 52 (2): 311—319.]
- [33] Wang X J, Wang J F, Hou Q, et al. Potential risk of phosphorus loss from main non-wood forest soils in Xitiaoxi watershed[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (2): 487—494. [王肖君, 王季丰, 侯琼, 等. 西苕溪流域主要经济林土壤磷素流失风险研究[J]. *土壤学报*, 2021, 58 (2): 487—494.]
- [34] Haydu-Houdeshell C A, Graham R C, Hendrix P F, et al. Soil aggregate stability under chaparral species in southern California[J]. *Geoderma*, 2018, 310: 201—208.
- [35] Zhu H Y, Jia A D, Wang Z F, et al. Effects of chemical fertilizer reduction on phosphorus loss in slope purple soil farmland[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41 (1): 342—352. [朱浩宇, 贾安都, 王子芳, 等. 化肥减量对紫色土坡耕地磷素流失的影响[J]. *中国环境科学*, 2021, 41 (1): 342—352.]
- [36] Li S. Effect of ion-interface reaction on soil erosion intensity[D]. Chongqing: Southwest University, 2015. [李嵩. 离子界面反应对土壤侵蚀强度的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2015.]

(责任编辑: 陈荣府)