

不同利用方式下农田土壤对磷的吸持与解吸特征

高超^{1,2}, 张桃林², 吴蔚东^{1,2} (1. 南京大学城市与资源学系, 南京 210093; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要:不同利用方式下农田土壤水土界面磷的迁移能力有较大的差别. 模拟实验结果表明, 太湖地区水稻土在旱作时土壤固磷能力低于旱地土壤, 但由于其土壤磷素水平较后者低, 在一定条件下磷由固相转入液相被淋溶或随径流流失的风险要低于旱地土壤. 水稻土在淹水还原条件下比旱作时固磷能力有了较大幅度的提高, 土壤中的磷向溶液中的释放量总体上较淹水前减少, 这是因为在还原条件下形成的无定形 Fe^{3+} - Fe^{2+} 混合氢氧化物具有巨大的表面积和很强的吸持能力, 增强了对磷的固定.

关键词:土壤磷素; 非点源污染; 氧化还原; 吸持作用

中图分类号: S158, X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)04-06-0067

Phosphorus Sorption and Desorption of Agricultural Soils under Different Land Uses

Gao Chao^{1,2}, Zhang Taolin², Wu Weidong^{1,2} (1. Urban and Resource Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: The potential of P loss from soils under different land uses in Taihu Lake watershed was evaluated by laboratory experiment. It was shown that although the P sorption capacity of paddy soils under oxidized conditions were little lower than that of dryland soils the risks of P loss from the former via runoff and leaching were lower than that from the latter, because the soil P levels of the former were much lower than that of the latter. For most paddy soils the P sorption capacity increased and the P release decreased under reduced conditions than that under oxidized conditions and this was attributed to the formation of amorphous Fe^{2+} hydroxides which have a greater surface area and more P sorption sites than well-crystallized Fe^{3+} oxides.

Key words: soil phosphorus; nonpoint sources; oxidized and reduced conditions; P adsorption

淹水条件下由于土壤物理化学性质的变化而导致土壤对磷的固定与释放发生很大的变化^[1~3], 淹水条件下水土界面磷的迁移能力变化已成为研究的热点^[4~7].

我国东部平原地区水体富营养化问题严重, 且磷往往是其限制因子^[8]. 由于近 30 年来农田生态系统广泛存在的磷素盈余现象, 我国尤其是东部地区农田土壤的磷素水平有了较大的提高^[9,10], 这不可避免地增加了农业非点源磷污染的风险. 水旱轮作的稻田生态系统中磷流失量的多少对地表水环境质量有着举足轻重的影响. 但不同利用方式下水土界面磷的迁移能力有较大的差异, 如我国南方稻田生态系统

单位面积流失的磷大大低于旱地, 而且有时还作为“汇”来吸纳其它来源的磷, 即从稻田流失的磷的数量甚至低于从雨水和灌溉水输入的磷的数量^[11~13], 但对其机理尚未见有深入的研究, 而这方面的研究成果可以为农业和环境科学提供基础资料, 为采取针对性的农业和环境管理措施以减轻农业非点源磷污染提供依据.

基金项目: 国家重点基础研究发展项目 (G1999011801); 中国科学院“九五”重大项目 (KZ951-A1-301); 中国科学院特别支持项目 (KZ95 T-04-01)

作者简介: 高超 (1962~), 男, 博士, 主要研究方向为资源环境管理与规划.

收稿日期: 2000-12-13

1 材料与方法

于 1999-03 旱作期间在太湖流域采集代表性农田土壤样品 105 个(0~15 cm),其中水稻土样品 83 个,旱作土壤样品 22 个,风干后过 2 mm 筛.常规土壤农化分析方法如 pH、速效磷(Olsen P)、有机质(OM)和无定形铁(Oxalate Fe)、铝(Oxalate Al)的测定主要参照《土壤理化分析》^[14]和《土壤农业化学分析方法》^[15].

测定等温吸附曲线,用以表征磷在土壤固液相之间的分配特征,具体步骤如下:选取代表性土壤样品 28 个,其中水稻土样品 20 个,旱作土壤样品 8 个,每个样品称取 5 g 土样 7 份于 100 ml 离心管中,加入含磷量分别为 0、10、20、40、60、100、150 mg/L 的 0.01 mol/L CaCl_2 溶液,同时加入 3 滴甲苯以抑制微生物的活动.25℃下振荡 24 h,过滤后测定平衡溶液中磷浓度,根据其浓度变化计算土壤的吸磷量/解吸量.以平衡溶液的磷浓度为横座标,以土壤的吸磷量为纵座标绘制等温吸附曲线,并检验曲线与 Langmuir 方程的吻合性.

$$c/q = 1/kQ_m + c/Q_m \quad (1)$$

(1)式中, q 是土壤吸磷量, c 为平衡溶液中磷的浓度, k 为与吸附能有关的常数, Q_m 是土壤最大吸磷量.根据实验结果及 Langmuir 方程确定土壤的最大吸磷量(Q_m)、易解吸磷(RDP)、磷零吸持平衡浓度(EPC_0)、标准需磷量(SPR)和最大缓冲容量(MBC)等参数,作为表征水土界面磷迁移和对作物供磷能力的指标.RDP 是加磷量为 0 时土壤固相磷进入液相部分的数量,即 0.01 mol/L CaCl_2 溶液提取的磷. EPC_0 是土壤溶液中的磷在达到吸持与解吸的动态平衡时的浓度,可用来表征磷从土壤固相进入溶液的风险大小, EPC_0 值越大,固相磷越容易进入土壤溶液^[16,17].SPR 值是平衡溶液中的磷浓度为 0.2 mg P/L 时土壤的吸磷量^[18,19].

再从上述 28 个样品中选取 18 个水稻土样品,进行淹水培养实验,每个样品称取 5 g 共 7 份于预先称重的 100 ml 离心管中,加入 50 ml 蒸馏水,使水深保持在 5 cm 左右,将离心管避光

放置于恒温室(25±2℃)中培养,其间适当补充蒸馏水以保持 5 cm 左右的水深.30 d 后将水轻轻倒去,用蒸馏水将离心管中的水补充至 25 ml(根据离心管重量的变化确定加水量),再加入 25 ml 含磷的 0.01 mol/L CaCl_2 溶液,使离心管中的含磷量分别为 0、10、20、40、60、100、150 mg/L,最后采用前述方法测定等温吸附曲线,并确定其它相关参数.无定形铁的含量也采用类似方法测定.

数据统计分析利用 DPS 数据处理系统^[20].

2 结果与讨论

2.1 供试土壤的基本化学性质

表 1 是供试水稻土的基本化学性质,与旱地土壤相比,二者无定形铝和总磷含量非常接近,水稻土的 pH、有机质和总氮含量较高,速效磷(Olsen P)含量较低,仅为旱地土壤的一半左右.而水稻土的无定形铁含量大大高于旱地土壤,二者的平均值分别为 $7.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.同时,水稻土的变异性要明显低于旱地土壤,表现在除无定形铁、铝外,水稻土其它参数的标准差都较旱地土壤低.

2.2 旱作条件下水稻土对磷的固定与释放

用 Langmuir 方程来拟合供试样品的等温吸附曲线,其相关性全部达到极显著水平($r^2 = 0.94 \sim 0.99^{***}$),说明可用该方程来描述区内土壤磷素在固液相之间的分配特征并据此计算其它相关参数.将所得结果分旱地土壤和水稻土 2 类列于表 2 中,表中参数主要表征旱地土壤和水稻土在旱作时水土界面磷的迁移能力.

总的来说,旱作时水稻土的最大吸磷量和最大缓冲容量略低于旱地土壤,标准需磷量略高于旱地土壤,而 EPC_0 和 RDP 值大大低于旱地土壤,体现了区内耕作和农事管理措施对土壤固磷和供磷能力的影响,因为区内多采用“旱重水轻”的施磷方法,水稻土在旱作时施磷,而在种植水稻时不施或只施少量的磷肥,因而土壤速效磷含量较低,而区内的旱地土壤主要用

表 1 供试水稻土的基本化学性质¹⁾

Table 1 Selected Chemical Properties of the Paddy Soils Studied

指标	pH	有机质 / g·kg ⁻¹	总氮 / g·kg ⁻¹	总磷 / g·kg ⁻¹	速效磷 / mg·kg ⁻¹	无定形铁 / g·kg ⁻¹	无定形铝 / g·kg ⁻¹
平均值	6.2(5.6)	28.3(23.1)	2.01(1.51)	0.50(0.49)	10.6(20.8)	7.8(2.5)	3.3(3.3)
标准差	0.7(1.3)	6.5(9.8)	0.40(0.42)	0.12(0.23)	9.8(23.9)	2.4(0.8)	0.5(0.4)
最大值	7.8(7.8)	50.5(56.4)	3.51(2.82)	1.17(1.00)	65.5(91.5)	14.4(3.8)	4.8(3.9)
最小值	4.9(4.0)	9.1(13.1)	0.82(1.01)	0.22(0.17)	0.39(0.79)	4.3(1.7)	2.6(2.8)

¹⁾括号内为旱地土壤的参数

表 2 水稻土旱作时供磷固磷特征与旱地土壤的对比

Table 2 The comparison of selected P availability and sorption parameters between upland soils and paddy soils under oxidized conditions

指标	Q_m / mg·kg ⁻¹		MBC/ L·kg ⁻¹		SPR/ mg·kg ⁻¹		EPC ₀ / μg·L ⁻¹		RDP/ mg·kg ⁻¹	
	水稻土	旱地	水稻土	旱地	水稻土	旱地	水稻土	旱地	水稻土	旱地
平均值	735.6	763.3	134.7	177.1	102.5	97.8	33.8	68.1	0.33	0.61
标准差	111.7	232.1	50.4	192.4	24.0	64.6	21.1	83.0	0.20	0.72
最大值	970.9	1149.4	215.1	534.8	157.5	208.1	103.4	263.0	0.96	2.29
最小值	555.6	460.8	47.3	33.2	58.7	33.0	12.1	11.9	0.12	0.12

于种植小麦和经济作物,磷肥施用量较大,土壤磷素盈余较多,速效磷含量大大高于水稻土,因此,尽管水稻土的固磷能力低于旱地土壤,但前者的标准需磷量却高于旱地土壤,而在一定条件下磷由固相转入液相被淋溶或随径流流失的风险要明显低于旱地土壤。

2.3 淹水还原条件下土壤固磷能力的变化

18 个水稻土样品淹水还原条件下培养 30d 后,土壤的固磷和供磷能力发生了较大的变化(表 3)。土壤的 pH 平均升高了 1.5,无定形铝

含量总体上略有降低,但变化幅度不大,无定形铁含量仅有一个样品(湖白土)略有降低,其余均有不同程度的提高。土壤的固磷能力有了较大的提高,表现在土壤最大吸磷量与无定形铁含量有着相近的变化趋势,也是同一个湖白土样品有所降低,其余 17 个样品有不同程度的提高(图 1~5),说明二者存在着某种程度的内在联系,统计分析的结果也表明无定形铁的增加量与土壤最大吸磷量的增加量之间有着显著的相关关系($r=0.75^{***}$)(图 6)。

表 3 水稻土淹水 30d 后固磷供磷能力及其它相关参数的变化

Table 3 Changes in the selected P availability and sorption parameters of the studied soils following 30 days submergence

指标	ΔpH	ΔFe / g·kg ⁻¹	ΔAl / g·kg ⁻¹	ΔQ _m / mg·kg ⁻¹	ΔMBC / L·kg ⁻¹	ΔSPR / mg·kg ⁻¹	ΔEPC ₀ / μg·L ⁻¹	ΔRDP / mg·kg ⁻¹
平均	1.5	1.93	- 0.3	1545	905	177	- 6.0	- 0.06
标准差	0.5	1.07	0.73	490	543	97	14.8	0.14
最大	2.3	3.69	0.62	2026	1680	287	12.5	0.13
最小	0.3	- 0.30	- 2.00	- 88	- 332	- 72	- 33.9	- 0.32

图 1~5 为几种典型水稻土的等温吸附曲线,由图可见,除湖白土在淹水还原条件下固磷能力有所降低外,其余土壤的固磷能力都有较大幅度的提高,尤其是黄泥土和乌泥土,加入溶

液中的磷基本上都被土壤所吸持。与此相对应,土壤最大缓冲容量和标准需磷量都有较大幅度的提高,其中 MBC 平均值由原来的 154L/kg 提高到 1059L/kg,增加了近 6 倍,SPR 平均值

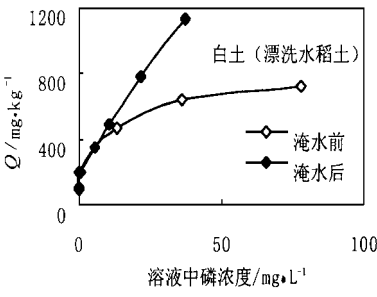


图 1 白土等温吸附曲线

Fig.1 P-sorption isotherm in White Soil

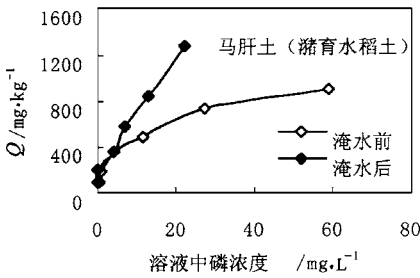


图 2 马肝土等温吸附曲线

Fig.2 P-sorption isotherm in Magan Soil

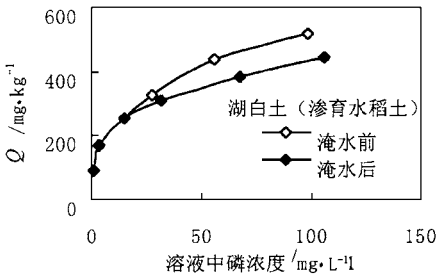


图 3 湖白土等温吸附曲线

Fig.3 P-sorption isotherm in Hubai Soil

由 $105 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 提高到 $282 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 与此同时,表征土壤磷流失风险和数量的 EPC_0 值和 RDP 值总体上表现为降低,二者的平均值分别降低了 $6.0 \mu\text{g/L}$ 和 0.06 mg/kg ,仅少部分样品的 EPC_0 值和 RDP 值有所增加.这些都说明了在淹水还原条件下大部分供试水稻土对磷的固定能力较淹水前有所提高,而土壤中的磷向溶液中的释放量总体上是减少了.

2.4 淹水还原条件下控制水土界面磷迁移能

力的主要因素分析

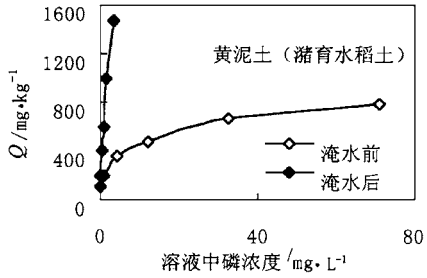


图 4 黄泥土等温吸附曲线

Fig.4 P-sorption isotherm in Huanni Soil

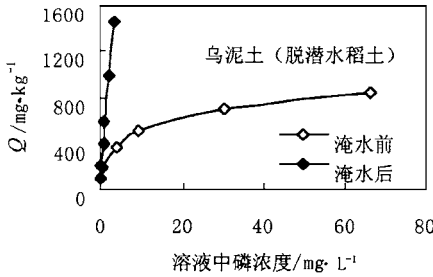


图 5 乌泥土等温吸附曲线

Fig.5 P-sorption isotherm in Wuni Soil

淹水还原条件下控制水土界面磷迁移能力的因素较多,不同试验条件下所得到的结果往往有着较大的差别.为了进一步研究淹水还原条件下水土界面磷的迁移能力及其机理,利用因子分析方法对实验资料进行处理(表 4),表中所用参数均为淹水还原条件下的测定结果或是相对于淹水前的变化,如 $\Delta\text{Fe} = \text{Fe}_{\text{淹水后}} - \text{Fe}_{\text{淹水前}}$.选择累计方差贡献达 85 % 的前 5 个因子进行 Promax 斜交旋转,根据所得斜交因子结构矩阵(表 4)可对影响淹水还原条件下水土界面磷素迁移能力的主要因素进行较为深入的分析.

表 4 中 F_1 因子的高载荷主要对应 EPC_0 、RDP、 Q_m 、MBC、pH、 ΔFe 、Olsen P 和 PrP 等,这些参数又可分为 2 组,其中第 1 组包括 Q_m 、MBC、pH 和 ΔFe 为正载荷,第 2 组包括 EPC_0 、RDP、Olsen P 和 PrP 为负载荷,2 组参数间互为消长关系,即较大的固磷能力对应于较小的

表 4 斜交参考因子结构矩阵
Table 4 The results of factor analysis
after Promax rotation

因子	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
EPC ₀	- 0.99	- 0.01	0.10	0.13
RDP	- 0.98	- 0.06	0.11	0.14
Q _m	0.93	0.35	- 0.10	0.01
MBC	0.63	0.80	- 0.10	- 0.30
SPR	0.34	0.10	- 0.90	- 0.10
pH	0.93	- 0.28	0.05	- 0.10
Fe	0.42	0.92	- 0.10	- 0.10
ΔFe	0.75	0.59	0.16	- 0.50
Al	- 0.06	- 0.21	0.63	- 0.20
OM	0.47	- 0.43	0	0.53
Olsen P	- 0.93	0.28	0.11	0.22

磷流失风险.根据第 1 组各参数间的相关关系,结合前面的分析(图 6)可知还原条件下 pH 的升高和无定形铁含量的增加与土壤固磷能力的提高有着密切的联系.由于淹水后土壤 Eh 逐渐降低,Fe³⁺还原为溶解度更高的 Fe²⁺,部分被氢氧化铁所吸持和闭蓄的磷得以释放,但在合适的 pH 条件下溶液中的 Fe²⁺能够形成无定形的 Fe³⁺-Fe²⁺混合氢氧化物的再沉淀^[21],这种混合物具有比 Fe³⁺氢氧化物更大的表面积和有着更多的磷吸附位,能增强土壤对磷的吸持能力(主要表现在 Q_m 的增加上)^[22~27].因此,当土壤 pH 达到一定程度能够形成 Fe³⁺-Fe²⁺混合氢氧化物的再沉淀时则土壤对磷的吸持能力增加,反之则吸磷能力降低^[7].在本实验中淹水后土壤 pH 和无定形铁含量都有较大幅度的提高,土壤固磷能力的提高应是在预料之中.

F₁ 因子中第 2 组 EPC₀、RDP、Olsen P 和 P_{tr} P 等参数间的正相关说明土壤磷素水平在很大程度上决定了土壤磷进入水体的风险和数量,土壤磷素水平越高,磷流失风险越大. F₂ 因子由 MBC、Fe 和 ΔFe 所组成,进一步说明了无定形铁对土壤固磷和供磷能力的决定作用. F₃ 因子中 SPR 的负载荷和 Al 的正载荷表明二者互为消长关系,无定形铝含量越大,标准需磷量越高,反之亦然,说明对于供试土壤来说,铝磷的释放对磷的有效性起着相当重要的作用. F₄

因子由负载荷的 ΔFe 和正载荷的 OM 组成,表明二者在某种程度上也存在着互为消长的关系,但其原因尚待进一步研究.

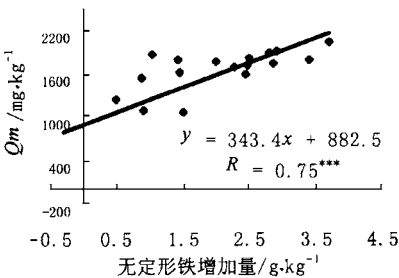


图 6 ΔFe 与 ΔQ_m 之间的关系
Fig. 6 The relationship between ΔFe and ΔQ_m

3 结论

研究结果表明,太湖地区水稻土在旱作时土壤的固磷能力低于旱地土壤,但由于其土壤磷素水平较后者低,同等条件下水稻土向溶液中释放的磷要少于旱地土壤.水稻土在淹水还原条件下固磷能力有了较大幅度的提高,土壤磷向液相的释放量总体上较淹水前减少,这是因为土壤淹水后 Eh 逐渐降低,Fe³⁺还原后在较高 pH 条件下形成的无定形 Fe³⁺-Fe²⁺混合氢氧化物,具有比 Fe³⁺氢氧化物更大的表面积和有着更多的磷吸附位,能增强土壤对磷的吸持能力,因而淹水还原条件下水稻土中的磷向水体流失的风险和数量都有所减少.

根据水稻土中磷在不同水分状况下的迁移特点,可采取相应的农业管理措施,以减少稻田生态系统中磷的流失.由于淹水还原条件下水土界面磷的迁移能力减弱,因而从水环境保护的角度出发在种植水稻时关键的问题是要做好田间的水分管理,只要能尽力减少田面水的排放,就能有效地控制稻田土壤磷的流失.同时应采取对农用地资源进行优化配置,调整作物布局,在敏感水体及其入湖河道的附近应尽量避免旱作,尤其是避免种植需要大量肥料投入的蔬菜和经济作物,而将它们安排在水稻田的上游地区,以充分发挥水田的截流和净化作用,增加磷在农田生态系统内部的循环,把磷向

系统外流失的数量降到最低。

参考文献:

- 1 Patrick W H Jr, Khalid R A. Phosphate release and sorption by soils and sediments: effect of aerobic and anaerobic conditions. *Science*, 1974, **186**:53 ~ 55.
- 2 Ponamperuma F N. The chemistry of submerged soils. *Adv Agron.*, 1972, **24**:29 ~ 96.
- 3 Sanyal S K, De Datta S K. Chemistry of phosphorous transformations in soil. *Advances in Soil Science*, 1991, **16**:1 ~ 120.
- 4 Gale P M, Reddy K R, Graetz D A. Phosphorus retention by wetland soils used for treated waste water disposal. *J Environ Qual.*, 1994, **23**:370 ~ 377.
- 5 Sallade Y E, Sims J T. Phosphorus transformation in the sediments of Delaware's agricultural drainage ways: II. Effect of reducing condition on phosphorus release. *J Environ Qual.*, 1997, **26**:1579 ~ 1588.
- 6 Phillips I R. Phosphorus availability and sorption under alternating waterlogged and dry conditions. *Commun Soil Sci Plant Anal.*, 1998, **29**(19 & 20): 3045 ~ 3059.
- 7 Vadas P A, Sims J T. Phosphorus sorption in manured Atlantic coastal plain soils under flooded and drained conditions. *J Environ Qual.*, 1999, **28**:1870 ~ 1877.
- 8 金相灿. 中国湖泊环境. 北京: 海洋出版社, 1995. 267 ~ 322.
- 9 高超, 张桃林. 太湖地区农田土壤磷素动态及其环境影响分析. *农村生态环境*, 2000, **16**(4): 224 ~ 227.
- 10 沈善敏. 中国土壤肥力. 北京: 中国农业出版社, 1998. 243 ~ 249.
- 11 张水铭, 马杏法, 汪祖强. 农田排水中磷素对苏南太湖水系的污染. *环境科学*, 1993, **14**(6): 24 ~ 30.
- 12 徐琪, 杨林章, 董元华等. 中国稻田生态系统. 北京: 中国农业出版社, 1998. 9 ~ 278.
- 13 晏维金, 尹澄清, 孙濮等. 磷氮在水田湿地中的迁移转化及径流流失过程. *应用生态学报*, 1999, **10**(3): 312 ~ 316.
- 14 中科院南京土壤所. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978. 62 ~ 111.
- 15 中国土壤协会. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999, 60 ~ 73.
- 16 Taylor A W, Kunishi H M. Phosphate equilibria on stream sediments and soil in a watershed draining agricultural region. *J Agric Food Chem.*, 1971, **19**:827 ~ 831.
- 17 Indiat R, Sharpley A N. Soil phosphate sorption and simulated runoff parameters as affected by fertilizer addition and soil properties. *Commun Soil Sci Plant Anal.*, 1995, **26**(15-16): 2319 ~ 2331.
- 18 Fox R L, Kamprath E J. Phosphate sorption isotherm for evaluating the phosphate requirement of soils. *Soil Sci Soc Am Proc.*, 1970, **34**:902 ~ 907.
- 19 Juo A S R, Fox R L. Phosphate sorption characteristics of some benchmark soils of West Africa. *Soil Science*, 1977, **124**:370 ~ 376.
- 20 唐启义, 冯明光. 实用统计分析及其计算机处理平台. 北京: 中国农业出版社, 1997. 206 ~ 250.
- 21 Shukla S S, Syers J K, Williams J D et al. Sorption of inorganic phosphate by lake sediments. *Soil Sci Soc Am Proc.*, 1971, **35**:244 ~ 249.
- 22 Khalid R A, Patrick W H Jr, DeLaune R D. P sorption characteristics of flooded soils. *Soil Sci Soc Am J.*, 1977, **41**:305 ~ 310.
- 23 Willett I R, Higgins M L. An evaluation of methods for characterizing phosphate sorption in rice soils. *Commun Soil Sci Plant Anal.*, 1978, **9**:559 ~ 569.
- 24 Holford I C R, Patrick W H Jr. Effects of reduction and pH changes on phosphate sorption and mobility in an acid soil. *Soil Sci Soc Am J.*, 1979, **43**:292 ~ 297.
- 25 Willett I R. Causes and prediction of changes in extractable phosphorus during flooding. *Aust J Soil Res.*, 1989, **27**: 45 ~ 54.
- 26 Krairapanond A, Jugsujinda A, Patrick W H Jr. Phosphorus sorption characteristics in acid sulfate soils of Thailand: effect of uncontrolled and controlled soil redox potential (Eh) and pH. *Plant and Soil*, 1993, **157**:227 ~ 237.
- 27 Jugsujinda A, Krairapanond A, Patrick W H Jr. Influence of extractable iron, aluminum, and manganese on P-sorption in flooded acid sulfate soils. *Biol Fertil soils*, 1995, **20**:118 ~ 124.