

土壤中 La 与 P 迁移的关联性初步研究

梁涛¹, 崇忠义¹, 宋文冲¹, 王凌青¹, Kleinman P A²

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. USDA-ARS, Pasture Systems and Watershed Management Research Unit, University Park, PA 16802-3702, USA)

摘要:通过室内土柱淋溶试验和人工降雨模拟试验分别观察了元素 P 和 La 从土壤表层纵向和横向流失的特征, 初步探讨了单一稀土元素 La 与土施畜禽肥料 P 随暴雨径流流失的关联性。淋溶试验结果表明, 外源 La 和 P 在土壤中的纵向迁移都非常困难, La 和 P 的迁移深度分别不超过土壤表层 6 cm 和 8 cm; 增加外源 La 可以降低土壤中水浸提 P、NaHCO₃ 浸提 P 和 NaOH 浸提 P 的量, 提高 HCl 浸提 P 的量, 增加残渣态 P 在 TP 中的比重; 而人工降雨模拟试验结果表明, 绝大部分 La 和总 P 都是通过径流沉积物相流失(占流失总量的 95% 以上), 对于添加不同剂量的 La 系列, 无论是从土壤表层的流失速率还是流失的总量, 总 P 和 La 都存在良好的相关性。

关键词:源解析; 磷肥; 稀土元素; La; 面源污染

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)09-2755-06

Preliminary Study on the Association of Lanthanum and Phosphorous Loss from Soil

LIANG Tao¹, CHONG Zhong-yi¹, SONG Wen-chong¹, WANG Ling-qing¹, Kleinman P A²

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. USDA-ARS, Pasture Systems and Watershed Management Research Unit, University Park, PA 16802-3702, USA)

Abstract: Through laboratory lysimeter experiments and artificial rainfall experiments, characteristics of P and La transportation from both vertical and horizontal directions are investigated. The association between La and P loss from soil is preliminarily discussed. Results of lysimeter experiment show that both La and P are difficult to transport vertically. Downward depths are no deeper than 6-8 cm for all forms of La and P. With the increase of exogenous La amount, the amount of Water soluble P, NaHCO₃-extractable P and NaOH-extractable P decrease, while HCl-extractable P and residual form of P increase. Results of artificial rainfall experiment show that majority of La and P transport with fine soil particles in runoff, which is more than 95%. Loss of total P and La in runoff from the manure-applied soil are correlated significantly, both in loss rate and loss amount.

Key words: source appointment; phosphorous; rare earth elements; La; non-point source pollution

农田土壤中磷素的流失不但造成土壤贫瘠, 而且威胁水体富营养化, 因此长期以来备受关注。特别是近年来, 农村畜禽养殖业的密集发展、磷肥和有机肥的过量施用、以及不合理的施肥技术, 使得农田土壤的磷素摄入远超需求, 造成大量磷素随暴雨径流进入水体, 成为众多河湖富营养化的主要来源^[1,2]。但不同来源的面源污染物“载体”(如不同类型肥料), 其磷素随暴雨径流迁移的形态、过程和通量明显不同, 如何识别造成大量磷素流失的关键面源“载体”, 进而界定面源污染的高风险区, 对于有效阻控农业面源污染至关重要。

虽然过去国内外从不同尺度(室内、田间、小流域)针对农业面源磷素流失的形态^[3,4]、路径^[5,6]、速率^[7,8]和通量^[9,10]开展了很多研究, 但迄今有关农田土壤中磷素从源到汇的迁移过程中的一些关键问题尚未取得共识。示踪法通常被认为是物源解析的最

有效手段之一, 而示踪农业面源污染物流失的良好材料应至少具备以下条件: 能与土壤颗粒物或团聚体紧密结合、易测且成本低、背景含量不高、不易被植物吸收、对环境友好、具有多元素示踪能力。目前, 研究土壤中 P 流失的示踪方法报道很少, 主要是利用 P 的放射性同位素³²P 进行示踪^[11~13], 也有个别报道利用石膏标记法或¹³⁷Cs 来研究土壤磷的淋失^[14,15], 但具有环境友好性的多来源磷素示踪方法至今鲜见报道。

近期关于“稀土氧化物可成功示踪土壤侵蚀过程”的研究成果为“农业面源磷来源解析研究”带来

收稿日期: 2008-09-18; 修订日期: 2009-04-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(40871225, 40571146); 中国科学院高级学者短期访问项目

作者简介: 梁涛(1970~), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为环境地球化学, E-mail: liangt@igsnrr.ac.cn

了新思路.大量室内和野外试验的结果表明,由镧族及与镧族性质相似的铈、钕等 17 种元素组成的稀土元素,由于元素之间化学性质相似,且存在细微差异,是土壤侵蚀研究的理想示踪剂^[16~20].考虑到土壤侵蚀和产流产沙是非点源污染物流失的重要过程,因此“利用多种稀土元素分别示踪不同面源污染物载体”有可能成为解析农田面源磷来源的有效手段.但土壤侵蚀主要是物理过程,农业面源磷流失涉及一系列物理化学过程,能否有效示踪需做深入研究.

为探索利用多种稀土元素解析农业面源磷来源的可行性,本研究通过系列模拟试验,初步探讨了单

一稀土 La 与 P 迁移(包括随地表径流的横向流失和纵向淋溶流失)的关联性,以期为建立农业面源磷的源解析新方法提供基础.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自北京市昌平区小汤山国家精准农业示范区,供试肥料(鸡粪)采自北京市留民营有机农业示范区,土壤和肥料均自然风干后过 2 mm 筛.土壤和肥料的基本特征如表 1 所示.供试稀土(LaCl₃·6H₂O,纯度 99.95%)脱水后在玛瑙研钵中研磨过 100 目筛,保存于干燥器中.

表 1 供试土壤和鸡粪中 La 和 P 的背景含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 Background content of La and P in soil and chicken manure/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$							
物质	总镧(T-La)	TP	水浸提态镧(W-La)	盐酸浸提态镧(A-La)	水浸提态磷(W-P)	盐酸浸提态磷(A-P)	有机质/%
土壤	33.24	564.95	0	25.00	0.083	329.97	2.15
鸡粪	2.33	14 556.95	0	0.73	114.38	11 247.75	—

1.2 试验设计和测定

(1)柱状淋溶试验 试验柱用直径 11 cm(内径 10.5 cm)、高 20 cm 的 PVC 管制成,管壁经打磨以减小内壁水残留,柱底预铺一层滤纸(如图 1).先装 844 g 土(7.5 cm 柱高)入柱,再将 281 g 土(2.0 cm 柱高)与 6.84 g 鸡粪(相当于 200 kg/hm²总磷)、及不同剂量的 LaCl₃(0、0.380 0、0.760 0、1.140 0、1.520 0 和 1.900 0 g)混匀,分别装柱.La 施用量分别为土壤 La 背景值的 0、4、8、12、16、20 倍.在土壤表层铺设一张滤纸以减小加水时对表土的扰动.试验开始时,缓慢加入 170 mL 去离子水,熟化 48 h.之后 10 d 内,隔天向土柱中加 200 mL 去离子水(总计约 116 mm 降水)持续淋溶土壤.淋溶过程中,封住柱顶以防止水分蒸发.每次加水前收集淋溶液,保存于 4℃ 下待测.淋溶结束后,每 2 cm 采集土样,风干后研磨过 100 目筛待测.每个处理设置一个平行实验.

(2)人工降雨试验 试验装置按美国国家磷项目标准制作^[21](如图 2).土槽为 PVC 塑料,尺度 100 cm(长)×20 cm(宽)×7.5 cm(深),侧边和上端壁要比土壤表面高 2.5 cm,槽底有下渗排水孔 9 个(直径 5mm).2 m×2 m 范围内雨强控制为 92 mm·h⁻¹,土槽坡度均为 3°.先在槽底铺设一层薄纱网,防止槽中土壤滑动,再将 13 kg 土壤、79.04 g 鸡粪(相当于 200 kg/hm²总磷)、及不同剂量的 LaCl₃(0、5.486、10.972、16.458、21.957 和 27.443 g)混匀后分别装入土槽.La 施用量分别为土壤 La 背景值的 0、5、10、15、20、25 倍.在不产流的情况下均匀洒入 2 L

去离子水,静置平衡 72 h 后开始降雨实验.产流开始后,每 3 min 收集一次径流样,至产流平稳后结束.将径流样全部用 0.45 μm 滤膜过滤,区分出水相及沉积物相,水相保存于 4℃ 下待测.沉积物相风干后研磨过 100 目筛待测.

(3)样品分析测定 对于柱状淋溶试验,样品均按改进的 Hedley 土壤磷分级法^[22]获得各种形态(如图 3),残渣态用差减法得出.对于人工降雨模拟试验,所有固体样品均采用 HNO₃-HF-HClO₄ 消解,连同水样一起用 ICP-AES (IRIS/Intrepid II, Thermo Electron Corporation)测定 P 和 La 的总量.所有样品均采用平行双样测定,测定值相对误差均小于 1%.

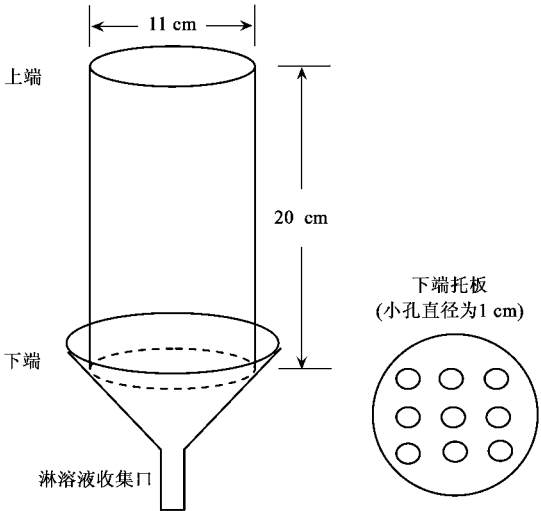


图 1 柱状淋溶试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of lysimetric experiment apparatus

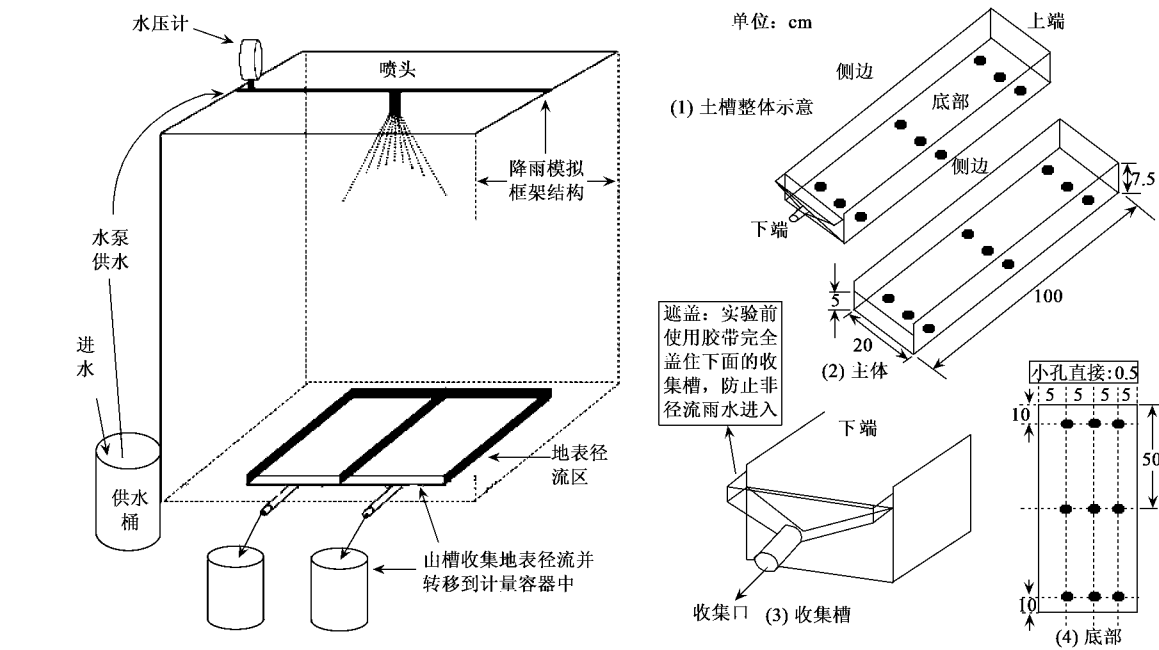


图 2 人工降雨试验装置示意^[21]

Fig.2 Schematic diagram of apparatus in artificial rainfall experiment

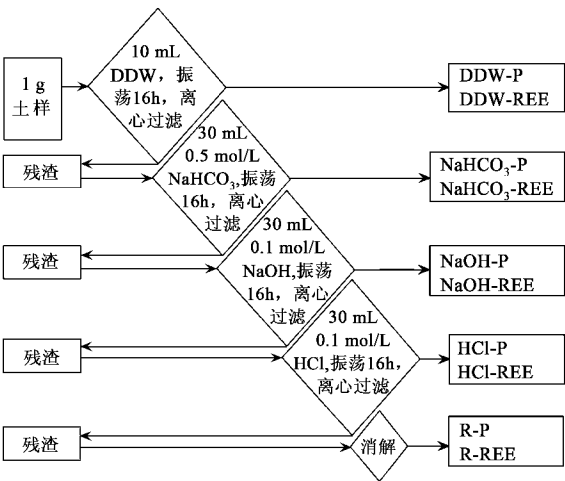


图 3 改进的 Hedley 土壤磷分级法

Fig.3 Modification of the soil Phosphorus fractionation of Hedley

2 结果与分析

2.1 不同形态的 La 和 P 在土壤中的纵向淋溶特征

由于土柱中土壤水未达到饱和,第 1 次加水后未收集到淋溶液,在此后 4 次收集到的淋溶液中均未检测到 La.与 La 的纵向迁移特征非常相似,各土柱的淋溶液中,大部分样品的 P 含量均在检测限以下,仅有少量淋溶液可以检测出 P,但浓度也都低于 0.1 mg·L⁻¹.

La 在土柱中纵向淋溶过程如图 4 所示.从形态

上看,对于施加不同剂量 La 的土柱,经过淋溶试验后,不同土层中各种形态 La 的测定结果都有一个共同的特征:La 主要以 HCl 浸提态存在,其次是残渣态,而且两者占到总量的 97% 以上,其余形态占很少一部分.从迁移深度上看,添加不同剂量 La 的土柱中总 La(T-La)、HCl 浸提态 La(HCl-La)均在土柱 2 ~ 4 cm 样品中迅速减少,在 4 ~ 6 cm 及更深的样品中 La 含量基本上接近未施加外源 La 的含量;而残渣态 La(R-La)含量在 0 ~ 2 cm 和 2 ~ 4 cm 样品中含量较低,随着剖面深度逐渐增多最后趋近于未施加外源 La 的含量.

与 La 的纵向淋溶特征相似,P 的纵向淋溶过程如图 5 所示,从形态上看,也是 HCl 浸提态(HCl-P)和残渣态(R-P)为主,但 NaOH 浸提态 P(NaOH-P) 也占一定的比重.P 在土柱中的赋存形态平均状况依次为 HCl-P > R-P > NaOH-P > NaHCO₃-P > DDW-P.与未加外源稀土相比较,加入不同剂量的外源 La 后,P 的 DDW-P、NaOH-P 和 NaHCO₃-P 在土柱 8 cm 以上深度样品中明显减少,且在土柱剖面纵向含量分布比较稳定,而 HCl-P 和 R-P 在土柱 6 cm 以上深度样品中有所增加,在土柱剖面纵向含量分布有波动.P 的总量在土柱纵向上的变化大致是随剖面深度增加而降低,与未加外源稀土相比较,加入不同剂量的外源 La 后,在 2 ~ 4 cm 样品中急剧减少,在 6 ~ 8 cm 样品中 P 总量趋近于未施加外源 La 的含量.

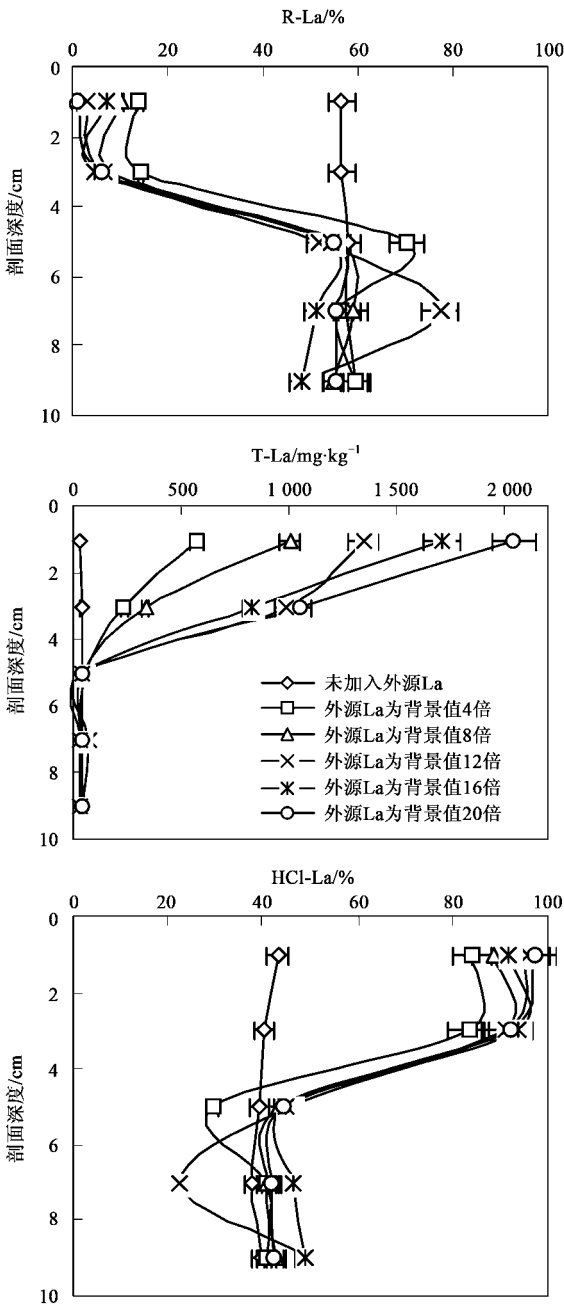


图 4 土柱淋溶试验中不同形态 La 的纵向迁移特征

Fig.4 Vertical transfer characteristics of different forms of La in lysimetric experiment

2.2 总 La 和总 P 随地表径流横向流失的特征

从分析结果看,人工降雨模拟试验中径流样经 0.45 μm 滤膜过滤后得到的大部分水相样品都只检测到极少量 La 和 P,绝大部分 La 和 P 都是通过径流沉积物相流失(占流失总量的 $96\% \pm 2\%$ 以上),这印证了土柱试验的结果,即外源稀土和磷进入土壤后,绝大部分被土壤颗粒吸附,只有极少量分布在土壤溶液中。

在稳定雨强条件的人工降雨过程中,径流中沉

积物和径流量之间的关系具有随时间变化的特征^[26]。降雨初期土壤中的部分颗粒首先进入表层径流,随着汇流面积增大和汇流路径增长,径流量和径流流速增大,对土壤表层冲刷作用和径流携带颗粒物的能力增强,到达出口的径流中颗粒物含量不断增加;随着径流过程的发展,由于径流的分选效应,土壤表层易流失颗粒物将越来越少,到达出口的颗粒物含量也越来越少。同时,在降雨过程中,受到土壤饱和度、下渗等因素影响,地表径流量会有起伏,颗粒物浓度也有起伏。图 6 是人工降雨试验中径流沉积物中 La 和 P 含量变化特征。由于土壤中绝大部分 La 和 P 分布在土壤颗粒物中,径流沉积物中 La 和 P 的含量随径流中土壤颗粒物含量变化而变化,在降雨初期含量较低,随着径流量和径流流速增大而出现最大值,然后随着颗粒物含量缓慢减少,并逐渐趋于稳定。

3 讨论

3.1 不同形态 La 和 P 在土壤中纵向淋溶的关联性

过去的研究已指出,外源稀土施入土壤后,99.5% 以上很快会被土壤细颗粒所吸附,只有极少量分布在土壤溶液中^[23];土壤水饱和后,淋溶液迅速下移,造成 La 与土壤的解吸时间较短,也使 La 在纵向难以发生迁移。与 La 相似,土壤中的 P 也很难以水溶态纵向迁移。磷在土体内的纵向迁移至少通过 2 种方式,一种是渗透流,渗透流会与土体相作用,通常下降缓慢;另一种是优势流,水流绕过土壤基质直接穿过土壤中的大孔隙,运移较快^[5]。土体内磷的流失同土壤层次结构、质地、土壤磷渗透浓度限等条件密切相关。前面的实验数据表明,各种形态的 La 和 P 在土壤剖面中纵向迁移都比较困难,迁移深度分别不超过土壤表层 6 cm 和 8 cm。

从前面的实验结果还可以看出,当外源 La 达到一定浓度后,会影响土壤对磷的吸附,促进土壤中 P 的淋溶。因为外源稀土进入土壤后会使得土壤中的磷酸根离子迅速沉淀^[24],高剂量的稀土元素使土壤有机磷的矿化速率降低^[25],从而降低了土壤中 DDW-P、 $\text{NaHCO}_3\text{-P}$ 和 NaOH-P 的量,提高土壤中 HCl-P 的量,增加 R-P 在 TP 中的比重,但稀土与磷的作用迅速达到平衡并且保持稳定。

3.2 随地表径流流失的 La 和 P 的关联性

对人工降雨试验中同一时刻 T-La 和 TP 浓度的相关性进行分析,结果如表 2 所示。不难看出,对于添加不同剂量稀土元素 La 的土槽,T-La 和 TP 随地

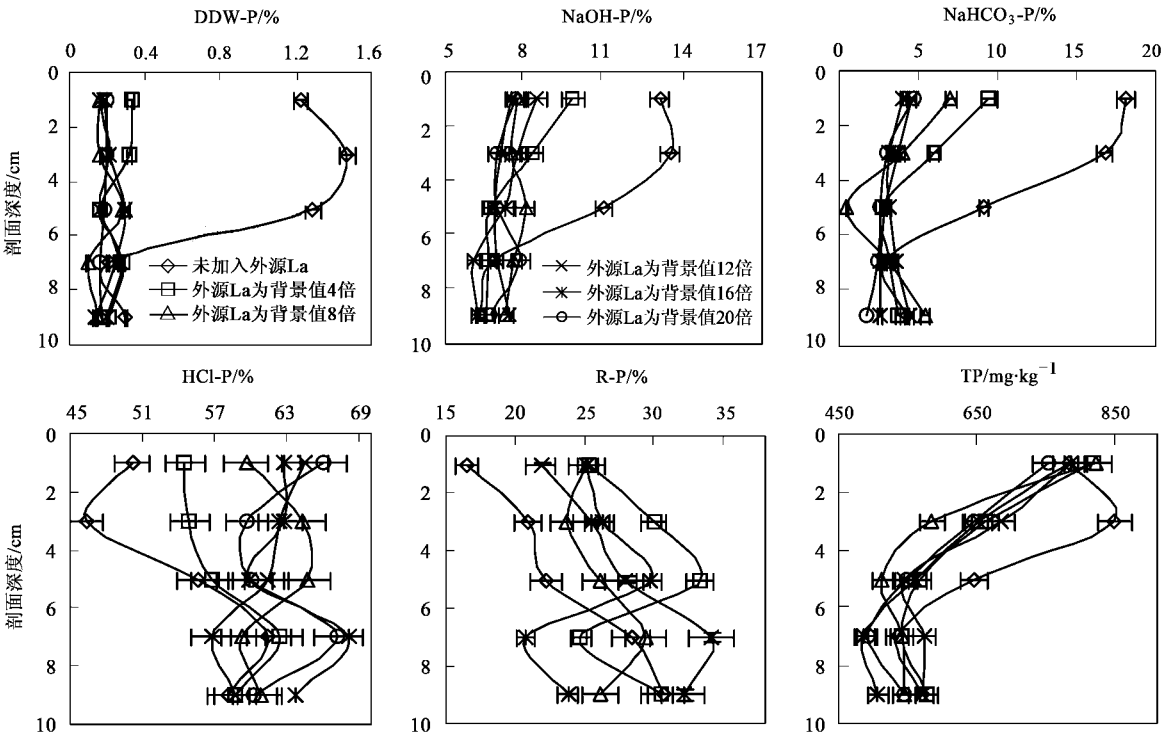


图 5 土柱淋溶试验中不同形态 P 的纵向迁移特征

Fig.5 Vertical transfer characteristics of different forms of P in lysimetric experiment

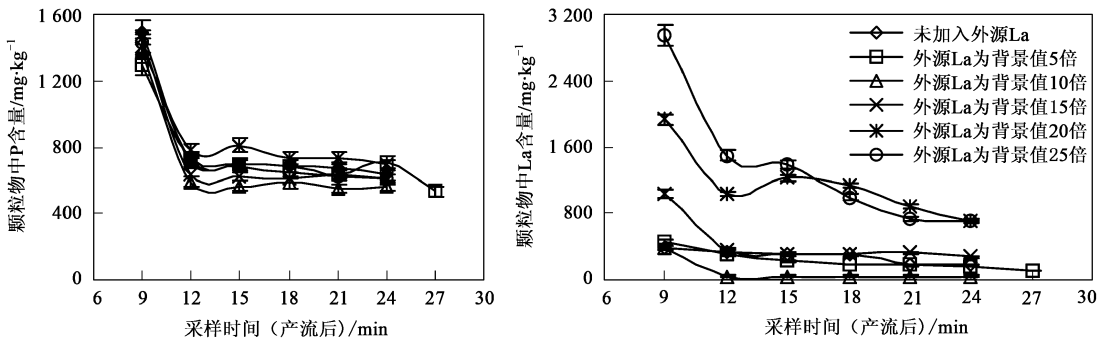


图 6 人工降雨试验中 La 和 P 的横向迁移特征

Fig.6 Horizontal transfer characteristics of La and P in artificial rainfall experiment

表 2 人工降雨试验中 T-La 和 TP 横向流失浓度的 Pearson 相关系数 (n = 7)

Table 2 Pearson correlation coefficient of concentrations between T-la and TP in artificial rainfall experiment						
外源 La 施加量	未施加	背景值 5 倍	背景值 10 倍	背景值 15 倍	为背景值 20 倍	背景值 25 倍
相关系数	0.64	0.942	0.999	0.998	0.940	0.960
显著性	p = 0.165	p ≤ 0.01	p ≤ 0.01	p ≤ 0.01	p ≤ 0.01	p ≤ 0.01

表径流的流失量都呈现显著或极显著的相关($p \leq 0.01$)。

过去研究指出大部分农业面源磷(80% ~ 99%)通过吸附在细颗粒物上流失,而颗粒态磷中 60% ~ 90%随 0.1 mm 以下的团聚体流失,文献[1,3]指出土壤侵蚀是关键机制.与磷的流失途径相似,外源稀

土 La 施入土壤后,绝大部分很快会被土壤细颗粒牢固吸附,并随着土壤侵蚀过程进入地表径流进行迁移,这也许是 T-La 和 TP 流失量高度相关的主要原因.目前关于稀土元素对磷在土壤中化学行为及迁移影响的报道很少^[27],对两者之间是否存在相互作用不甚清楚.特别是不同形态的 La 和 P 随地表径流的

流失关系还有待于进一步通过条件实验来分析.

4 结论

(1)通过土柱淋溶试验发现,大部分稀土和磷都被土壤颗粒吸附,在土体中纵向迁移的能力很弱,La和P的迁移深度分别不超过土壤表层的6 cm和8 cm.

(2)高剂量外源稀土进入土壤后,可以降低土壤中DDW-P、NaHCO₃-P和NaOH-P的量,提高土壤中HCl-P的量,增加R-P在TP中的比重.

(3)人工降雨实验的结果表明,绝大部分的稀土和磷随地表径流沉积物流失,无论是流失浓度还是流失总量,稀土和磷都呈现良好的相关性.

参考文献:

- [1] Sharpley A N, McDowell R W, Kleinman P A. Phosphorus loss from land to water: integrating agricultural and environmental management [J]. *Plant and Soil*, 2001, **237**: 287-307.
- [2] 张维理, 武淑霞, 冀宏杰, 等. 中国农业面源污染形势估计及控制对策 I——21 世纪初期中国农业面源污染的形势估计[J]. *中国农业科学*, 2004, **37**(7): 1008-1017.
- [3] Haygarth P M, Hepworth A L, Jarvis S C. Forms of phosphorus transfer in hydrological pathways from soil under grazed grassland [J]. *Eur J Soil Sci*, 1998, **49**: 65-72.
- [4] Nair V D, Graetz D A, Portier K M. Forms of phosphorus in soil profiles from dairies of south Florida [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1995, **59**: 1244-1249.
- [5] Simard R R, Beauchemin S, Haygarth P M. Potential for preferential pathways of phosphorus transport [J]. *J Environ Qual*, 2000, **29**: 97-105.
- [6] 单艳红, 杨林章, 王建国. 土壤磷素流失的途径、环境影响及对策[J]. *土壤*, 2004, **36**(6): 602-608.
- [7] Eghball B, Binford G D, Baltensperger D D. Phosphorus movement and adsorption in a soil receiving long-term manure and fertilizer application[J]. *J Environ Qual*, 1996, **25**: 1339-1343.
- [8] Haygarth P M, Condon L M, Heathwaite A L, *et al*. The phosphorus transfer continuum: Linking source to impact with an interdisciplinary and multi-scaled approach [J]. *Sci Total Environ*, 2005, **344**: 5-14.
- [9] Liang T, Wang H, Kung H S, *et al*. Agriculture Land-use Effects on Nutrient Losses in West Tiaoxi Watershed, China [J]. *J Am Water Resour As*, 2004, **40**(6): 1499-1510.
- [10] Kleinman P J, Bryant R B, Reid W S. Development of Pedotransfer Functions to Quantify Phosphorus Saturation of Agricultural Soils [J].

J Environ Qual, 1999, **28**: 2026-2030.

- [11] 范丙全, 金继运, 葛诚. ³²P示踪法研究溶磷真菌对磷肥转化固定和有效性的影响[J]. *应用生态学报*, 2004, **15**(11): 2142-2146.
- [12] 冯固, 杨茂秋, 白灯莎, 等. 用³²P示踪法研究石灰性土壤中磷素的形态及有效性变化[J]. *土壤学报*, 1996, **33**(3): 301-307.
- [13] 谢学俭, 冉炜, 沈其荣, 等. 田间条件下³²P在淹水水稻土中的垂直运移[J]. *南京农业大学学报*, 2003, **26**(3): 56-59.
- [14] 华路, 张志刚, 冯琰, 等. 用¹³⁷Cs示踪法研究密云水库周边土壤侵蚀与氮磷流失[J]. *农业工程学报*, 2006, **22**(1): 73-78.
- [15] Zhang X C, Friedrich J M, Nearing M A, *et al*. Potential use of Rare Earth Oxides as Tracers for Soil Erosion and Aggregation Studies [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2001, **65**: 1508-1515.
- [16] Zhang X C, Nearing M A, Polyakov V O, *et al*. Using Rare-Earth Oxide Tracers for Studying Soil Erosion Dynamics [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2003, **67**: 279-288.
- [17] Matisoff G, Ketterer M E, Wilson C G, *et al*. Transport of Rare Earth Element-Tagged Soil Particles in Response to Thunderstorm Runoff [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**: 3356-3362.
- [18] Kimoto A, Nearing M A, Shipitalo M J, *et al*. Multi-year tracking of sediment sources in a small agricultural watershed using rare earth elements [J]. *Earth Surf Process Landforms*, 2006, **31**: 1763-1774.
- [19] Song W, Liu P L, Yang M Y, *et al*. Using REE Tracers to Measure Sheet Erosion Changing to Rill Erosion [J]. *J Rare Earth*, 2003, **21**(5): 587-590.
- [20] Michael A, Christine S A. Assessing Soil Genesis by Rare-Earth Elemental Analysis [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2003, **67**: 1470-1476.
- [21] Kleinman P J, Sharpley A N, Moyer B G, *et al*. Effect of Mineral and Manure Phosphorus Sources on Runoff Phosphorus [J]. *J Environ Qual*, 2002, **31**: 2026-2033.
- [22] Hedley M J, Stewart J W B, Chauhan B S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivate practices and by laboratory incubations [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1982, **46**: 970-976.
- [23] Jones D L. Trivalentmetal (Ce, Y, Rh, La, Pr, Gd) sorption in two acid soils and its consequences for bioremediation [J]. *Eur J Soil Sci*, 1997, **48**: 697-702.
- [24] 徐仲均, 李德成, 杨剑虹, 等. 磷酸盐对土壤中外源钕交换态及生物有效性的影响[J]. *环境科学*, 2001, **22**(3): 66-69.
- [25] 丁士明, 张自立, 梁涛, 等. 外源稀土对土壤肥力性状的影响[J]. *地理研究*, 2003, **22**(3): 367-372.
- [26] Ralf S. Rainfall-induced sediment and pesticide input from orchards into the Lourens River, Western Cape, South Africa: importance of a single event [J]. *Water Res*, 2001, **35**(8): 1869-1876.
- [27] 徐星凯, 王子健, 刘琰. 土壤-植物系统中稀土元素与氮磷养分的交互作用[J]. *应用生态学报*, 2002, **13**(6): 750-752.