

长期施用牛粪条件下草原土壤磷的等温吸附与解吸动力学

夏立忠

Roy Anderson

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008) (Agricultural Department of Northern Ireland, U. K)

摘 要 应用 Langmuir 等温吸附方程和二次曲线模拟等温解吸方程,对连续 27 年施用不同量牛粪以及施用无机肥的草原土壤磷等温吸附、解吸动力学进行研究。结果表明长期施用 $100\text{m}^3/\text{ha y}$ 以上牛粪,表层及表下层土壤磷的最大吸附缓冲容量及键合强度大大降低,当施用量达到 $200\text{m}^3/\text{ha y}$ 时,零吸附平衡浓度(EPC)显著增加,进入土壤的磷较难以充分固定;对表层土壤的吸附参数及相关因素分析显示,牛粪的施用量与土壤易溶性磷的含量,零吸附平衡浓度呈显著正相关,而与最大吸附缓冲容量、吸附亲和力强度以及活性铝的含量呈显著负相关。活性铝的含量与最大吸附量呈显著正相关。施用牛粪对 30cm 以下土层的吸附作用无明显影响。

关键词 草原土壤剖面;牛粪;磷吸附解吸动力学

由于土壤胶体对无机磷的强烈吸附和固定作用,进入土壤的磷很少由渗漏液进入地下水引起区域富集;但草原土壤长期施用动物粪尿,地表有机质大量积累,会引起土壤对磷的吸附动力学发生变化,这种变化对进入土壤的磷的形态转化和迁移有何影响受到人们关注^[1]。本文通过对长期定位实验的草原土壤剖面磷的吸附解吸动力学的研究,探讨草原土壤施用牛粪对磷的吸附解吸行为及其磷的迁移与富集的可能潜在影响。

1 材料与方法

试验设在英国北爱尔兰省农业研究所 Hillsborough 试验站,该地位于 BELFAST 市郊,年降雨量 870mm,年均最高和最低气温分别为 11.9°C 和 5.5°C 。植被为人工黑麦草,土壤为志留纪页岩和杂砂岩上发育的粘壤土(砂粒 42%,粘粒 34%粉砂 24%)。试验设 8 个处理,6 个重复,小区面积 30m^2 ,随机区组排列。本文取其 4 个处理,3 个重复,即低量(LC)、中量(MC)、高量(HC)牛粪,用量分别为: $50\text{m}^3/\text{ha y}$; $100\text{m}^3/\text{ha y}$; $200\text{m}^3/\text{ha y}$; 和化肥(F): N. $200\text{kg}/\text{ha y}$, P. $32\text{kg}/\text{ha y}$, K. $160\text{kg}/\text{ha y}$ 。试验始于 1970 年,1997 年按剖面层次(cm) (0~10, 10~30, 30~60, >60)取样,风干过 20 目筛保存待测。

吸附动力学试验:取风干土壤 1.000g,置 50ml 离心管中,加入以 $0.01\text{mol/L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液配制的 0, 5, 10, 15, 20, 30mg/L P 的磷酸二氢钾水溶液 25ml,滴加 2 滴苯酚以阻止微生物活动,在 $20\pm 2^\circ\text{C}$ 条件下旋转振荡 24 小时,用 45 号滤纸过滤,用钼蓝比色法测定滤液中磷的含量,原液与平衡滤液磷的浓度差即为吸附量。取变量平衡浓度和吸附量代入 Langmuir 方程和 Fredlich 方程,求得其特征参数。参数 b 表示最大吸附容量,反映土壤胶体吸附点位的多少。k 值为结合能常数,表示土壤胶体与无机磷酸二氢根离子亲和力的高低。MBC 表示最大缓冲容量,决定于前两者的积,此值较为稳定,为土壤固定属性,受施肥管理的影响较小^[2]。EPC 为达到零吸附状态下平衡溶液的浓度,它反映了土壤对磷吸附的饱和程度。

解吸动力学试验:取风干土样 2.000g,置 50ml 离心管中,加入以 $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ 水溶液配制的 250mg/L P 的 KH_2PO_4 溶液 25ml,加入苯酚 2 滴,恒温 25°C ,每日振荡 1 小时,平衡 8 天后,3000 转/分离心分离,弃去上清液,加去离子水 25ml,振荡 1 小时,恒温 25°C 平衡 24 小时,再离心取上清液,如此反复 6 次,用钼蓝比色法测定上清液中磷的浓度,确定其解吸量。

$0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ 可溶性磷,采用 $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ 水溶液,按 1:10 土水比浸提,钼蓝比色法测定;水溶性磷以 1:10 土水比同样用钼蓝比色法测定。活性铁、铝、锰的氧化物 (Fe_o 、 Al_o 、 Mn_o) 及草酸铵可溶态磷 (Po) 采用 0.2molL^{-1} 酸性草酸铵浸提。

2 结果与讨论

2.1 磷的吸附试验

应用 Langmuir 方程进行的数据分析表明,它能较好地拟合这种土壤的吸附解吸动力学,与相关文献一致^[3,4]。最大吸附量 (b) 在 0~30cm 不同处理间呈显著差异 ($p < 0.05$), 0~10cm 以长期施用化肥的土壤为最高达 $0.72 \pm 0.07\text{mg/g}$,其它处理分别为 HC: $0.59 \pm 0.03\text{mg/g}$, MC: $0.53 \pm 0.01\text{mg/g}$, LC: $0.58 \pm 0.04\text{mg/g}$ 。在 10~30cm 深度, b 值随着牛粪施用量的增大而降低,即 $\text{HC} < \text{MC} < \text{LC} < \text{F}$, 分别为: $0.5 \pm 0.05\text{mg/g}$, $0.55 \pm 0.01\text{mg/g}$, $0.63 \pm 0.03\text{mg/g}$ 和 $0.72 \pm 0.02\text{mg/g}$ 。30cm 以下层次,也呈同样趋势,但差异不显著。同一处理不同层次间,以 $> 60\text{cm}$ 土层最低,为 $0.40 \sim 0.51\text{mg/g}$; 0~60cm 土层为 $0.50 \sim 0.72\text{mg/g}$,最高量出现在表层或表下层。可见,在 30cm 以内土壤,土壤胶体对磷吸附点位的数量随着牛粪施用量的增加而降低。

表 1 不同处理下土壤的磷最大缓冲容量(MBC) (mg/g)

土层(cm)	HC	MC	LC	F
	$\bar{x} \pm S$			
0~10	$0.11 \pm 0.05^{**}$	$0.30 \pm 0.05^*$	0.40 ± 0.10	0.43 ± 0.06
10~30	0.37 ± 0.06	0.52 ± 0.07	0.76 ± 0.09	0.62 ± 0.09
30~60	0.45 ± 0.09	0.55 ± 0.04	0.60 ± 0.09	0.51 ± 0.09
>60	0.33 ± 0.07	0.33 ± 0.05	0.30 ± 0.04	0.30 ± 0.07

表 1 所示磷的吸附缓冲容量 (MBC), 在同一层次不同处理之间, 以 0~10cm 深度土壤差异显著 ($p < 0.05$), HC 处理的表层土壤大大低于其它各处理。随着牛粪施用量的降低, 磷的吸附缓冲容量增高; 10~30cm 有同样的变化趋势, 但 LC 处理高于 F 处理, 并且差异不显著。同一处理, 剖面不同层次之间, HC、MC 处理均达极显著性差异 ($p < 0.01$), 而 LC 处理差异不显著。各剖面均以 0~10cm 和 $> 60\text{cm}$ 低于中间两个层次。

从土壤对磷吸附亲和力常数 K 值看

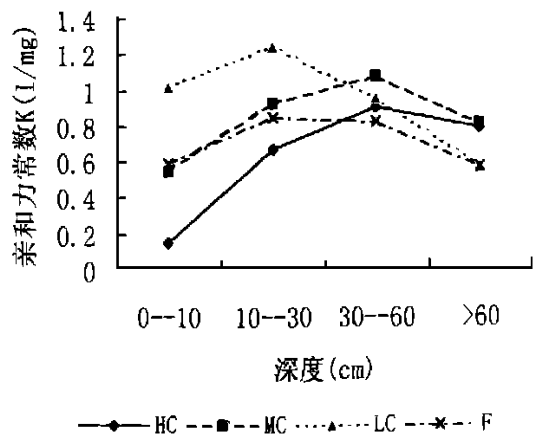


图 1 不同处理土壤剖面土壤磷吸附亲和力变化

(图 1), 同一层次不同处理间, 以 0~10cm 土层差异显著。F 处理土样的 K 为 0.59 ± 0.02 l/mg, LC 处理的为其 186.4%, MC 处理为其 93.22%, HC 处理仅为其 25.4%。其它层次差异不显著。同一处理土壤剖面层次间的变化, HC、MC 和 LC 均达显著性差异, 而仅 F 差异不显著。从图 1 可以发现, F 与 LC 处理土壤 K 值均以 10~30cm 达最高, 高、中量施用牛粪在 30~60cm 土层达最大值。土壤对磷的吸附亲和力大小与土壤的胶体组成有关, 其大小的剖面变化说明了相关胶体剖面层次的分异。

平衡条件下(平衡 24 小时), 零吸附浓度 EPC 是磷吸附饱和程度的一个重要指标。不同处理间以表层具有极显著性差异, 其下各层差异不显著。表层平衡磷吸附浓度与牛粪的施用量呈二次相关 ($EPC = 2 \times 10^{-5} X^2 - 0.0025X + 0.1397$, X 为牛粪施用量, $R^2 = 0.9131^{**}$, $n=24$)。同一处理剖面不同层次 EPC 的变化(表 2), 均以表层向下呈降低的趋势; HC 处理的剖面这种趋势尤为明显, 其变化范围为 0.06~0.60mg/L, 其表层和表下层分别为 0.60mg/L 和 0.16mg/L, 大大高于相同层次的其他处理, 而其余处理及各层次变化不大为 0.02~0.14mg/L。由此可见, 长期施用高量牛粪, 大大地提高了表层土壤可溶态磷的储量, 增加了磷向土壤溶液的扩散及随地表径流迁移的可能性。

表 2 各处理剖面土壤零吸附平衡浓度 EPC(mg/L)

深度(cm)	HC	MC	LC	F
	$\bar{x} \pm S$			
0~10	0.60±0.12**	0.13±0.009	0.07±0.04	0.14±0.01
10~30	0.16±0.07	0.04±0.007**	0.07±0.04	0.10±0.007
30~60	0.04±0.02	0.02±0.007	0.05±0.005	0.07±0.03
>60	0.06±0.04	0.02±0.001	0.05±0.002	0.08±0.01

2.2 土壤对磷的吸附参数与部分因素的关系

表层土壤无定型 Fe、Al、Mn 氧化物(Feo、Alo、Mno); 酸性草酸铵溶解态 P(Po); 水溶态 P(Pw); 0.01molL⁻¹CaCl₂ 可溶态 P(Pc)以及施用牛粪的量(S)与 Langmuir 参数的关系如表 3 所示, 几种形态的磷(Po、Pw、Pc)与长期不同的牛粪施用量均呈显著的正相关, 而 Alo 与之呈显著负相关。表明长期施用牛粪可增加土壤磷的含量, 提高土壤溶液可溶态磷的浓度, 使无定型铝的数量降低。土壤的最大吸附量(b)与 Alo 呈显著正相关, 与有关文献一致^[5], 说明长期施用牛粪由于引起无定型铝数量降低, 而间接地引起土壤磷最大吸附量降低。土壤对磷最大缓冲容量(MBC)与 Po 呈显著负相关, 牛粪的施用, 引起酸性草酸铵溶解态 P 积累, 从而降低了磷的吸附缓冲容量。

表 3 表层土壤对磷的吸附参数与部分因素的相关系数 r

	b	MBC	K	S	Pw	Pc	Po	Alo	Feo	Mno
b	1									
MBC	0.1747	1								
K	-0.0588	0.9711**	1							
S	-0.6426	-0.6440	-0.4879	1						
Pw	-0.6071	-0.5877	-0.4509	0.7736*	1					
Pc	-0.3445	-0.6781	-0.5943	0.8871**	0.7389*	1				
Po	-0.3849	-0.8091**	-0.7210*	0.8817**	0.6561	0.9028**	1			
Alo	0.7852*	0.4179	0.2471	-0.7596*	-0.7023	-0.5421	-0.5091	1		
Feo	0.3870	-0.155	-0.2271	-0.3032	-0.1846	-0.1267	-0.0701	0.6472	1	
Mno	-0.1927	-0.165	-0.1360	0.1370	0.0232	0.0650	0.3078	-0.2574	-0.1945	1

S: 牛粪施用量; Pw: 水溶态 P; Pc: 0.01 CaCl₂ 溶解态 P; Po/Alo/Feo/Mno: 酸性草酸铵溶解态 P/Al/Fe/Mn 氧化物。

2.3 磷的解吸试验

土样经磷吸附解吸平衡后,解吸累计量与解吸时间呈二次函数关系(表 4),即: $Y = AX^2 + BX + C$, Y: 解吸累计量 (mg/kg), X: 时间(天), $Y_{最大}$ 是根据回归函数对可能发生在这一解吸过程中释放的磷的最大总量作出的预测值。可以认为当极值出现以后,其函数关系发生变化,另一种解吸过程相继发生。 $Q_{总}$ 为土样经高浓度(25mg/L) KH_2PO_4 水溶液平衡 8 天以后土壤样品吸附固定的磷的总量 (mg/kg), $Q_{总} - Y_{最大}$ 是根据回归函数预测的累计最大解吸量和吸附总量对土样固定磷的量作出的预测。土壤磷的解吸累计量与解吸时间呈高度二次相关,均达极显著水平。依据回归函数求其得极值,作为对其最大解吸量的预测。结果表明,在 0~10cm 表层,HC 处理与 MC 处理相近,高于 LC 和 F 处理 23~37mg/kg。在 10~30cm 次表层以 MC 处理最高,高于 HC 处理 22mg/kg,HC 处理及 F 处理没有明显差别。高浓度磷(250mg/L)条件下,土样对磷的吸附量大大高于在低浓度磷(0~30mg/L)的条件下用 Langmuir 所获得的最大吸附量参数 b 值。可见应用 Langmuir 方程对土壤磷的吸附与解吸进行研究,必须确定在一定浓度范围,使得结果具有可比性。图 2 为根据二次回归预测与最大吸附量得出的不同处理在不同土层土样对磷的固定量。从图 2 可以看到,不同处理之间存在很大差异,表层 0~10cm,HC 处理的土样对磷的固定量分别为 MC、IC 及 F 的 96.97%、89.68%和 88.28%。次表层(10~30cm)分别为 99.73%、97.78%和 98.01%。30cm 以下土层差别不明显。与 F 相比,HC 和 MC 处理表层土壤对磷的固定量分别下降 11.27%和 8.96%。

表 4 剖面各处理土壤磷解吸累计量与时间的函数关系参数

土层和处理	A	B	C	R ²	Y _{最大} (mg/kg)
HC _{0-10cm}	-6.82	105.56	142.5	0.9971**	594.09
MC _{0-10cm}	-6.98	107.08	121.6	0.9978**	595.61
LC _{0-10cm}	-6.48	98.7	108.27	0.9978**	558.56
F _{0-10cm}	-6.14	97	102.6	0.9969**	572.43
HC _{10-30cm}	-6.61	98.26	125.35	0.997**	543.94
MC _{10-30cm}	-5.54	90.53	116.23	0.9979**	566.21
LC _{10-30cm}	-6.39	95.7	111.8	0.9971**	538.35
F _{10-30cm}	-5.85	91.11	112.38	0.997**	541.23
HC _{30-60cm}	-6.21	90.2	149.4	0.9975**	502.34
MC _{30-60cm}	-6.51	92.6	138.96	0.9945**	500.32
LC _{30-60cm}	-6.14	91.2	126.62	0.9965**	516.87
F _{30-60cm}	-7.09	99.23	130.5	0.9963**	514.99
HC _{>60cm}	-6.48	93.11	160.67	0.9959**	506.97
MC _{>60cm}	-6.85	95.52	150.63	0.9944**	500.37
LC _{>60cm}	-7.26	101.67	154.61	0.9968**	524.26
F _{>60cm}	-6.83	94.77	151.92	0.9963**	495.52

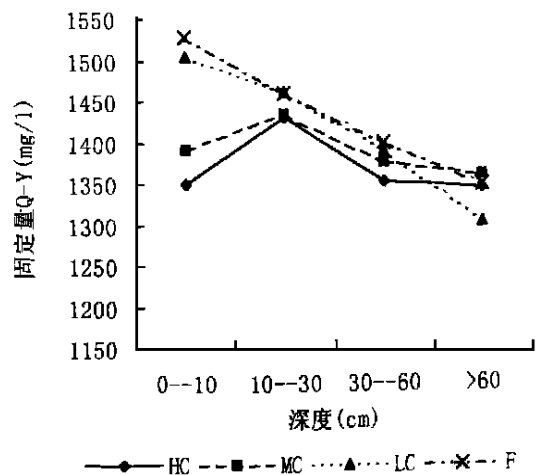


图 2 250mg/l 磷溶液与土样平衡后磷固定预测

3 结论

牧草生态系统土壤长期施用牛粪,当施用量大于 100m³/hay 时,0~10cm 表层土壤活性铝含量降低,磷的储量增加,土壤易溶态磷含量增高;土壤对磷的吸附缓冲容量及吸附亲和力降低,对磷的吸附点位数量也明显低于施用化肥。尤其是高量施用牛粪(200m³/ha.y)的土壤,由于粘壤土透水性差,地表土壤磷容

