

氧化还原条件下红壤磷吸附与解吸特性及需磷量探讨^①

邵兴华, 张建忠, 毛勇, 王中敏

(江西省上饶师范学院生科系, 江西上饶 334000)

摘要: 研究了5个酸性红壤由氧化条件转为还原条件的P吸附和解吸特性, 以及确定供试红壤作为水田或旱地相应的施P量。结果表明: 5个土样P吸附量随P液浓度的增加而增加, 土壤对P的吸附曲线均可用Langmuir方程拟合, 氧化条件下P最大吸附量变化范围为794.22~956.75 mg/kg, 还原条件下P最大吸附量变化范围为867.31~1195.62 mg/kg。P解吸量随P吸附量的增加而增加, P解吸率的结果表明, 淹水不同程度地降低土壤P解吸量。以Langmuir方程计算土壤溶液中P浓度在0.2 mg/kg时的土壤需P量作为施P量的依据, 淹水后土壤标准需P量增加。

关键词: 氧化还原; 吸附解吸; 需磷量

中图分类号: S153.6

土壤溶液中的P是植物生长所需P素的主要来源, P肥施入土壤后往往会受到土壤固相的吸附固定, 当季利用率不足20%。南方红壤区由于人为或季节的原因, 土壤常年以淹水和风干状态交替存在, 土壤淹水和风干会使土体内部环境发生一系列物理化学变化, 有人研究认为淹水条件下土壤对P的吸附作用减少, 原因在于淹水后土壤氧化还原电位降低, 酸性土壤pH值升高, 对P有固定作用的矿物溶解性和化学形态发生变化, 使土壤的解P能力增加, 进而P的有效性增加^[1]。但也有研究表明淹水后土壤对P的吸附增强, P的解吸降低, 进而P的有效性降低^[2]。鉴于不同研究者对于淹水后土壤P吸附解吸特性得出不同结论, 有必要进一步研究作为旱地或水田的耕地对P素的吸附解吸特性。P的吸附解吸特性, 可以利用P的等温吸附方程来表征, 用吸附解吸等温线评价土壤P的营养状况, 能直接看到不同P供应强度下土壤对P的吸附和解吸行为, 反映不同土壤之间P素养分状况差异^[3], 而且可以利用等温吸附方程得到磷酸盐的最大吸附量及其他重要参数^[4]。

人口不断增加, 工业化、城市化的推进, 造成中国的农业大省之一江西省人均耕地面积锐减^[5], 红壤是江西省的主要土壤类型, 该类型土壤矿物释放的养分十分有限, 植物生长所需养分主要靠肥料投入。本文就5块新垦耕地对P的吸附解吸特性, 以及作为水田或旱地的适宜施P量进行了探讨, 目的在于确定

供试土壤在氧化或还原状态时的需P量, 一方面可以大大提高施用P肥的科学性, 另一方面可预防由施肥引起的环境问题, 为指导江西省合理施用P肥提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料及处理

供试土壤采自江西省上饶地区新开垦的5块耕地, 5块耕地开垦前均为荒地, 坡地上面自然生长着杂草、灌木。因近些年建筑、修路、工业用地占去部分耕地, 所以被开垦。采样时取耕作层0~20 cm土壤, 土壤基本理化性状见表1。每块耕地均按蛇形采样法采20个点, 所采土样充分混匀后装塑料袋, 每个土样取土约10 kg, 带回室内自然风干, 过2 mm筛装袋备用。

1.2 测定及数据处理方法

P吸附试验: 分别称取2.000 g上述5种风干土样置于50 ml离心管中, 称取离心管和土样总重, 每种土样分别加入含P量为0, 10, 20, 40, 80, 120, 160 mg/L的0.01 mol/L CaCl₂溶液40 ml, 同时加2滴甲苯以抑制微生物的活动, 在空气浴恒温(25°C ± 1°C)摇床中振荡1 h, 使土壤充分吸附溶液中的P, 静置24 h后, 再恒温离心(23°C ~ 25°C, 5 000 r/min, 5 min), 取上清液, 用钼蓝比色法测上清液中P含量, 用差减法计算土样对P的吸附量。以吸附P量作纵坐标, 平

^①基金项目: 江西省自然科学基金项目(0630103)和江西省教育厅项目(赣教技字[2007]346号)资助。

作者简介: 邵兴华(1970—), 女, 内蒙古人, 博士, 副教授, 主要从事土壤磷素化学及肥料的环境效应研究。E-mail: nndshaoxh@yahoo.com.cn

表 1 供试土壤的基本理化性状
Table 1 Basic properties of the tested soil

土样编号	pH (H ₂ O)	有机质 (g/kg)	速效 P (mg/kg)	无定形 Fe (mg/kg)	草酸可提取态 P (mg/kg)	全 P (g/kg)	全 N (g/kg)	速效 N (mg/kg)	速效 K (mg/kg)
P1	4.7	4.25	1.43	639.21	21.24	0.17	0.35	102	102
P2	4.8	4.21	1.44	528.53	22.87	0.19	0.28	96	108
P3	4.8	4.34	1.85	627.67	24.43	0.24	0.25	111	120
P4	4.7	4.32	2.36	638.41	26.09	0.28	0.24	78	112
P5	4.8	4.27	4.08	523.48	26.91	0.32	0.24	94	124

注：按照土样全 P 含量的高低，人为地将其编号为 P1, P2, P3, P4, P5, 下同。

衡溶液中 P 浓度为横坐标，即可得到土壤的 P 吸附等温线。并用 Langumir 方程进行拟合。据 Langumir 方程确定土壤的最大固 P 量 (Q_m)、标准需 P 量 (SPR) 和最大缓冲容量 (MBC) 等参数，作为表征土样在氧化条件下固 P 和供 P 能力的指标。 SPR 值是平衡溶液中的 P 浓度为 0.2 mg/L 时土壤的吸 P 量^[2]。

P 解吸试验：弃去离心管中的上清液，土壤用无水乙醇清洗掉表面的水分，向上述经离心后的样品中分别加入 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液 40 ml，同时加 2 滴甲苯以抑制微生物的活动，在空气浴恒温 (25°C ± 1°C) 摇床中振荡 1 h (1 500 r/min)，静置 24 h 后，离心，根据离心液中 P 浓度计算土壤 P 的解吸量。P 的解吸量占吸附量的百分数为 P 的解吸率。以上试验均重复 2 次。

为了测定淹水条件下土壤固 P 和供 P 参数的变化，进行了淹水培养实验，每种土样称取 2 g 共 7 份于预先称重的 50 ml 离心管中，加入 20 ml 蒸馏水，使土面水深保持在 3 cm 左右，将离心管避光放置于恒温室 (25°C) 中培养，其间适当补充蒸馏水以保持 3 cm 左右的水深。30 天后将水轻轻倒去，用蒸馏水将离心管中的水补充至 20 ml (根据离心管重量的变化确定加水量)，再加入含 P 的 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液 20 ml，使离心管中的含 P 量分别为 0, 10, 20, 40, 80, 120, 160 mg/L，然后采用前述方法测定等温吸附曲线，并确定其他相关参数。淹水后土壤 P 解吸试验方法同上述 P 解吸试验。

土壤基本理化性状全 P、速效 P、有机质、pH、草酸可提取态 Fe、草酸可提取态 P、全 N、速效 N、速效 K 的测定参照文献[6]。

试验数据用 Excel 软件处理。

2 结果与分析

2.1 氧化、还原条件下土壤磷的吸附特征

5 个供试土样的基本理化性状见表 1，土样的 pH

值变化范围 4.7 ~ 4.8，有机质含量变化范围 4.21 ~ 4.34 g/kg，土样间差别不大。各种形态 P 含量差别较大，速效 P 和全 P 的变化范围分别为 1.43 ~ 4.08 mg/kg 和 0.17 ~ 0.32 g/kg。全 N 和速效 N 5 个土样间有一定差别，从表 1 可知供试土样速效 K 的含量都较高。

P 素在土壤中的吸附特征可以用等温吸附曲线来表征。图 1 (a、b) 分别为 5 个土样在氧化、还原条件下对 P 的吸附曲线。相同点：无论是氧化状态还是还原状态，土壤对 P 的吸附均表现为低磷酸盐浓度时强烈吸附 P，随着溶液浓度的增加，吸附曲线渐趋平缓直至达到吸附平衡。已有研究表明，土壤对 P 的吸附涉及快反应和慢反应等过程^[7]，研究中吸附曲线很陡的一部分 (在低平衡液浓度区域，即液相 P 浓度为 0 ~ 40 mg/L 时) 属专性吸附区域，此时结合能很大，此阶段为土壤对 P 的快速吸附阶段；曲线较缓的部分 (高浓度区域，即液相 P 浓度大于 40 mg/L)，以物理吸附为主，结合能小，容易解吸，此阶段为土壤对 P 的慢速吸附阶段。不同点：氧化、还原条件下 5 个土样 P 吸附曲线变化趋势不一致，图 1 (a) 中 5 个土样当吸附量达到一定值后，吸附曲线变得平缓即土壤吸附 P 量将达到饱和；图 1 (b) 中土样的吸附曲线在不同 P 液浓度时，均表现为处于上升阶段，即仍需要吸附一定量的 P 才能达到饱和。由此看出，淹水后土壤对 P 吸附量增加。

衡量土壤吸 P 能力的指标很多，本文用 Langmuir 曲线拟合计算出的 P 素吸附特征值 Q_m (最大吸附量)、 MBC (最大缓冲容量) 和 K 值来作为衡量土壤吸 P 能力的指标。

Langmuir 曲线的计算公式为：

$$C/Q = C/Q_m + 1/(K \times Q_m)$$

式中， C 为平衡液 P 浓度 (mg/L)； Q_m 为 P 最大吸附量 (mg/kg)，可表征土壤吸 P 容量， Q_m 越大代表土壤

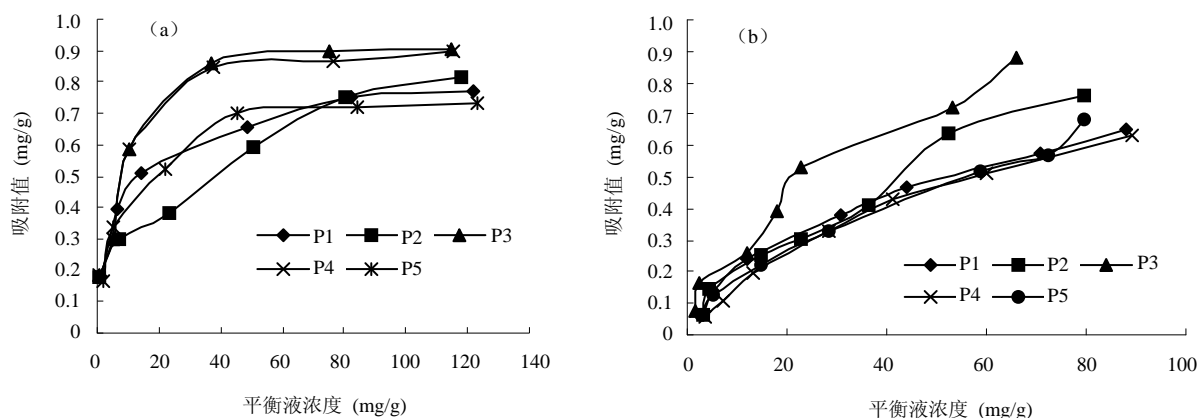


图 1 氧化 (a)、还原 (b) 条件下土壤 P 等温吸附曲线

Fig. 1 Curves of soil phosphate isothermal adsorption under oxidized condition(a) and reduced condition(b)

能吸附P的点位越多; K 为与结合能有关的参数, 可表征土壤吸P强度, K 越大, 代表土壤与P素结合越牢固, 也即土壤吸附的P素越难解吸; MBC (最大缓冲容量) 是 Q_m 与 K 的乘积, 是P吸附的强度与容量两个因子的综合参数, 该值越大, 说明土壤贮存P的能力越强。

5 个供试土壤处于氧化 (淹水前) 和还原 (淹水后) 状态时的P素吸附特征值见表 2, 用Langmuir方程来拟合供试土壤的等温吸附曲线, 显著性水平都达到了 1%, 说明可以用该方程来描述土壤对P的吸附并据此计算其他相关参数。从表 2 可以看出, 淹水后 5 个土样的最大吸P量、最大缓冲容量、标准需P量, 参数 K 值都比淹水前有所增加。最大吸P量增加说明淹水增

加土壤对P的吸附量, 这从氧化、还原状态下的等温吸附曲线也可以看出, 最大吸P量淹水后增加最多的是 P2, 增加了 341 mg/kg, 增加最少的是P1, 增加了 58.58 mg/kg, 5 个土样最大吸P量平均增幅为 21.3%。淹水后 K 值增幅超过了 300%, 参数 K 值增加说明淹水后土壤P的解吸量减少, 土壤对P的固定能力增强, 吸附的P和淹水前相比更难解吸, 这与其他研究者^[8-9]的研究结果相同。5 个土样最大缓冲容量增幅超过了 400%, 增加最多的是P4, 增加了 148.81 L/kg, 增加最少的是P5, 增加了 61.86 L/kg。淹水后标准需P量增幅超过了 160%, 再次说明淹水后土壤固P能力增强。

表 2 土壤淹水前后与固 P 能力有关的特征参数变化

Table 2 P sorption parameters of soils before and after water logging

土样编号	最大吸 P 量 Q_m (g/kg)		最大缓冲容量 MBC (L/kg)		标准需 P 量 SPR (mg/kg)		K (L/mg)	
	淹水前	淹水后	淹水前	淹水后	淹水前	淹水后	淹水前	淹水后
P1	808.73	867.31	25.42	104.52	20.81	39.49	0.031	0.121
P2	854.62	1 195.62	22.81	144.13	22.87	43.96	0.027	0.121
P3	956.75	1 173.00	40.41	165.09	6.26	24.91	0.042	0.141
P4	941.08	1 061.83	15.31	164.12	6.31	25.28	0.016	0.155
P5	794.22	984.32	20.33	82.19	12.41	49.37	0.026	0.084

2.2 土壤对吸附磷的解吸

P的解吸是吸附的逆过程, 它可能是一个比吸附更为重要的过程, 因为它不仅涉及到被吸附P的再利用, 提高土壤中P的有效性, 也涉及到一些环境问题^[10]。

以解吸 P 量与解吸前的吸附 P 量作图, 即得供试

土壤的解吸曲线 (图 2), 可以看出, 吸附的 P 在一定程度上均能部分被解吸下来, 随吸附 P 量的增加, 解吸量有增加的趋势。由于每个土样的供 P 强度及容量不同 (MBC), 解吸的难易程度也不同。

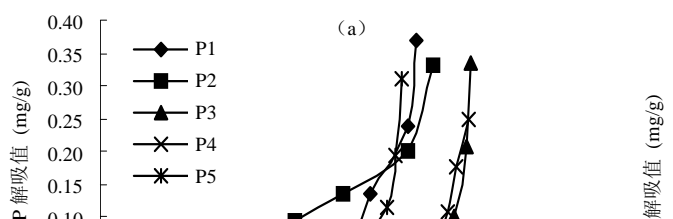


图 2 氧化(a)、还原(b)条件下土壤 P 解吸曲线

Fig. 2 Curves of soil phosphate desorption under oxidized condition and reduced condition

从图 2 可以看出, 土壤的解吸曲线存在 2 或 3 个转折点, 这说明 P 的解吸过程可能是分阶段进行的: ①快速阶段, 将范德华力和静电引力吸附的 P 解吸下来; ②中速阶段, 将能级较低的共价键吸附的 P 解吸下来; ③慢速阶段, 解吸由高能共价键所吸附的 P^[11]。P 解吸的快、中、慢阶段, 与其他研究者所得研究结果较为接近^[11-12]。图 2(a)中 P 液浓度 ≤ 40 mg/L 时, 土壤 P 解吸量随吸附量增加而增加, P 液浓度 > 40 mg/L 后, 土壤对 P 的吸附趋于饱和, 吸附量增加幅度很小的情况下 P 的解吸量并没有因此而减少。图 2 (b) 中淹水后 P 解吸量随吸附量的增加而增加, 曲线形状呈 S 型, 因为土壤对 P 的解吸存在快、中、慢阶段, 因此解吸曲线不会成直线。解吸率可以指示土壤

的供 P 能力, 解吸率越小, 土壤解吸的 P 越少, 对于植物来说可利用的 P 越少, 也即该土壤需要施肥以满足植物生长的需要^[12]。表 3 中淹水前后解吸率的变化表明, 淹水后土壤吸附 P 的释放量减少, 也就是说淹水增加土壤对 P 的吸附固定。由解吸率的变化可知, 土壤含 P 量较低时, 土壤对 P 的吸附固定能力较强, 土壤 P 不易被解吸, 作物易缺 P; 土壤含 P 量较高时, 土壤对 P 的保持能力不强, 容易造成 P 的损失, 还可能存在一定的环境风险。淹水还原条件下红壤固 P 能力有了较大幅度的提高, 土壤 P 向液相的释放量总体上较淹水前减少。因此, 淹水能增强土壤对 P 的吸持能力, 减少 P 向水体流失的风险和数量。

表 3 淹水前后土壤释放 P 量占吸附 P 量的百分比 (%)

Table 3 Percentage of phosphorus desorption capacity to phosphorus adsorption capacity by soil before and after water logging

P 液浓度 (mg/L)	P1		P2		P3		P4		P5	
	淹水前	淹水后	淹水前	淹水后	淹水前	淹水后	淹水前	淹水后	淹水前	淹水后
10	7	3	3	3	2	1	5	3	4	2
20	6	5	12	6	4	4	8	4	6	3
40	6	9	20	8	5	8	8	8	8	8
80	21	9	23	8	12	8	13	8	16	9
120	32	10	27	10	23	9	20	8	27	9
160	38	12	41	11	37	10	28	10	42	10

2.3 据磷的吸附特性预测土壤的施磷量

土壤溶液中 P 浓度维持在 0.2 mg/kg 时, 一般作物的生长量即可达到最高生长量的 95% 左右。故把平衡溶液中 P 浓度保持在 0.2 mg/kg 时, 土壤对 P 的吸附量称为“标准需 P 量”, 也就是 P 肥的最佳施用量^[13], 可通过 P 的等温吸附方程计算出相当于这一浓度的需 P 量^[14]。

表 2 中淹水后土壤的标准需 P 量增加, P1, P2, P3, P4, P5 增幅分别为 90%, 92%, 298%, 301%, 298%。P1, P2 需 P 量增幅低于另外 3 个土样, 原因在于 P1, P2 两个土样含 P 量低于另外 3 个土样, 所以处于氧化状态时 P1, P2 土样的需 P 量高于另外 3 个土样, 处于还原状态时尽管标准需 P 量也增加了, 但增

加幅度没有另外3个土样大。

3 结论

(1) 红壤是在长期高温和干湿季交替条件下形成的土壤, 具有深厚的红色黏土层, 坚实黏重, 铁铝胶体含量丰富, 理化性状表现出黏、酸、瘦、缺P的特点, 一方面缺P, 另一方面固P能力强。在本试验条件下, 供试土壤P吸附等温线无论在氧化状态还是还原状态均可用Langmuir方程拟合, 显著性水平都达到了1%。淹水后5个土样其吸P参数最大吸P量、最大缓冲容量、 K (与吸附能有关的参数)、标准需P量增加。这些参数值增加说明淹水即还原条件增加土壤对P的吸附。

(2) 土壤对吸附P的解吸表现为随着P吸附量的增加, P解吸量增加。由解吸率结果可知, P的解吸可分为快、中、慢3个阶段, 因此解吸曲线不会成直线。淹水后土壤固P能力增强, 因此如果土壤自身含P量低, 淹水后可能引起作物缺P; 相比较而言, 含P量高的土壤旱作比水田更易释P, 更可能引起环境问题。

(3) 据P的吸附特性预测土壤施P量, 氧化条件下P1, P2, P3, P4, P5标准需P量依次为20.81, 22.87, 6.26, 6.31, 12.41 mg/kg, 还原条件下需P量依次为39.49, 43.96, 24.91, 25.28, 49.37 mg/kg, 淹水增加土壤的需P量。淹水后需P量增加, 可能的原因是淹水后固P能力增强, 部分作物能利用的可溶态P变为难溶态P。5块耕地在开垦后初次施P肥, 如果作为水田则施P量要高于作为旱地的施P量。

参考文献:

- [1] Scalenghe R, Edwards AC, Ajmone MF. The effect of reducing conditions on the solubility of phosphorus in a diverse range of European agricultural soils. *European Journal of Soil Science*, 2002, 53: 439-447
- [2] 高超, 张桃林, 吴蔚东. 氧化还原条件对土壤磷素固定与释放的影响. *土壤学报*, 2002, 39(4): 542-549
- [3] 夏文建, 梁国庆, 周卫, 汪洪, 王秀斌, 孙静文. 长期施肥条件下石灰性潮土磷的吸附解吸特征. *植物营养与肥料学报*, 2008, 14(3): 431-438
- [4] 张新明, 李华兴, 刘远金. 广东省主要母质发育水稻土对磷的吸附特性. *应用生态学报*, 2000, 11(4): 553-556
- [5] 张素娟, 赵先贵, 任桂镇, 董林林, 耿海波. 江西省耕地压力时空差异分析及预测. *土壤*, 2009, 41(1): 142-146
- [6] 鲁如坤主编. *土壤农业化学分析方法*. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [7] 王永, 徐仁扣. 可变电荷土壤对水体中磷酸根的吸附去除作用. *生态与农村环境学报*, 2008, 24(4): 63-67
- [8] 邵兴华, 章永松, 林咸永, 都绍婷, 于承艳. 三种铁氧化物的磷吸附解吸特性及与磷吸附饱和度的关系. *植物营养与肥料学报*, 2006, 12(2): 208-212
- [9] 王道涵, 陈新, 梁成华. 水田土壤剖面磷素吸附-解吸特征. *中国农学通报*, 2006, 22(6): 249-251
- [10] 邵兴华, 张建忠. 红壤磷吸附解吸特性及环境效应研究. *广东农业科学*, 2007(11): 85-87
- [11] 夏瑶, 娄运生, 杨超光, 梁永超. 几种水稻土对磷的吸附与解吸特性研究. *中国农业科学*, 2002, 35(11): 1369-1374
- [12] 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
- [13] Fox RL. Phosphate isotherms for evaluating the phosphate requirement of soil. *Soil Soc. Amer. Proc.*, 1970, 34: 902-907
- [14] 张新明, 李华兴, 卢维盛, 刘远金. 水稻土的标准需磷量对水稻籽粒产量及吸磷量的影响. *土壤*, 2004, 36(4): 449-451
- [1] Scalenghe R, Edwards AC, Ajmone MF. The effect of reducing

Study on Adsorption and Desorption Characteristics of Soils and Phosphorus Requirement Under Oxidized and Reduced Conditions

SHAO Xing-hua, ZHANG Jian-zhong, MAO Yong, WANG Zhong-min

(Department of Life Science, Shangrao Normal College, Shang'rao, Jiangxi 334000, China)

Abstract: Phosphate requirement of paddy or upland were investigated by adsorption/desorption experiment under oxidized and reduced conditions in five red soils. Results showed that P adsorption capacity increased with the increase of added P concentration. Phosphate adsorption curves of soils fitted well with Langmuir equation. The range of the maximum capacities of P adsorption (Q_m) ranged from 794.22 to 956.75 mg/kg under oxidized condition and from 867.31 to 1 195.62 mg/kg under reduced condition. The capacity of desorption P increased with the increase of the capacity of P adsorption, P desorption rate of soils was lower under reduced condition than that under oxidized condition. Phosphorus requirement was calculated from the Langumir equation on the basis of P concentration in soil solution at 0.2 mg/kg. Phosphorus requirement of soils increased after water logging.

Key words: Oxidized and reduced conditions, Adsorption and desorption, Phosphate requirement