

腐殖酸对钾在褐土中迁移和转化的影响^①

杜振宇, 王清华, 刘方春, 马丙尧

(山东省林业科学研究院, 济南 250014)

摘要: 采用室内土柱实验研究了腐殖酸与钾共施时腐殖酸对钾在褐土施肥点附件微域中迁移和形态转化的影响。研究表明, 与单施 KCl 处理相比, 共施腐殖酸没有明显改变肥料钾在褐土中的迁移距离, 在培养 7 天时增加了肥际微域中的水溶性钾含量, 而在培养 28 天时则降低了其含量; 共施腐殖酸明显增加了交换性钾含量以及在土壤中的迁移量, 但减少了非交换性钾的含量和迁移量。说明共施腐殖酸减少了土壤晶格对钾离子的固定, 提高了外源钾在褐土中的有效性。

关键词: 腐殖酸; 钾; 褐土; 迁移; 转化

中图分类号: S153.3

钾是植物生长必需的大量元素, 施入土壤中的钾主要通过扩散作用到达作物根系而被吸收利用, 钾在土壤中的扩散受水分、温度、质地等多种因素的影响^[1]。关于钾在田间土壤剖面上淋溶迁移方面有较多研究报告^[2-4], 但涉及钾在施肥点附近微域内形态转化的研究鲜有报道。

腐殖酸是一种无定型的高分子有机物质, 由于其具有复杂的结构和多种功能团, 因而具有很高的反应活性和较强的吸附性能^[5-6]。腐殖酸的早期应用多局限在其对环境有害的重金属离子的吸附上^[7-9], 近年来其在农业生产中应用越来越广泛, 主要是用作肥料基质和土壤改良剂。在肥料生产中, 腐殖酸经常与化学肥料混合在一起制成复混肥, 或者直接与这些常规肥料简单混合后施用^[10-11]。腐殖酸在与钾肥共同施入土壤后, 会对钾在土壤中的化学行为造成一定影响, 可能会影响到钾的生物有效性和土壤对钾的固定。这方面的研究目前还比较少, 多数研究集中在腐殖酸对土壤钾固定的影响上^[12-14]。关于腐殖酸对土壤中钾的影响机制目前还不清楚, 而这会直接影响到钾肥的利用率和生物有效性。因此, 研究腐殖酸与钾共施条件下钾在土壤中的化学行为有非常重要的意义。

本研究采用室内土柱培养实验, 研究了不同培养时间下腐殖酸对钾在褐土中的迁移和转化, 以期为田间合理施用腐殖酸和钾肥提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试土壤为褐土, 采自山东省济南市历城区农田耕层 (0 ~ 15 cm), 其基本理化性状为: 碱解氮 65.32 mg/kg, 速效磷 7.80 mg/kg, 速效钾 59.53 mg/kg, 有机质 8.2 g/kg, pH 7.68。供试肥料为分析纯 KCl 试剂, 供试腐殖酸材料为市售腐殖酸试剂 (HA), 土壤和肥料样品磨细并过 20 目筛。

参照 Dong 等^[15]的方法对腐殖酸试剂进行提纯处理: 将其溶解于 0.1 mol/L NaOH 溶液中, 然后用 1.0 mol/L 的 HCl 溶液调节 pH 至 7.0。将调至中性的溶液置于 10 kDa 的半透膜中进行除盐处理, 反复进行多次, 直至检测不到渗出液中含有钠离子和氯离子为止, 将半透膜中的腐殖酸溶液滤出, 在 60℃ 下烘干, 磨细并过 20 目筛备用。

1.2 方法

本研究采用室内土柱实验, 所用培养容器为内圆外方的蜡筒, 高 15 cm, 直径 5 cm, 将石蜡和凡士林按 2:1 比例在水浴中熔化并混匀后, 倒入模具浇铸而成。蜡筒一端用两张圆形滤纸封口, 均匀装土 360 g, 使体积质量为 1.22 g/cm³。在圆形土柱上面放置一片略小于蜡筒直径的滤纸圆片, 将装好的土柱垂直放置在细砂盘上, 向细砂盘中加入去离子水, 利用毛细作用使土柱均匀吸水至饱和持水量, 此时土柱的含水量为 320 g/kg。然后, 去掉蜡筒下端的封口滤纸, 两端用 Parafilm 膜封口, 以防水分损失^[16], 将蜡筒垂直放于 25℃ 培养室内避光平衡 48 h。

试验设置 3 个施肥处理: ①单施钾, KCl 0.2 g; ②腐殖酸与钾共施, KCl 0.2 g + HA 0.5 g。试验培养时

①基金项目: 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金 (2007BS08013) 和山东省农业科技成果转化资金项目资助。

作者简介: 杜振宇 (1973—), 男, 山东枣庄人, 博士, 高级工程师, 主要从事土壤肥力、林木营养等方面的研究。E-mail: zydu@qq.com

间分别为 7 天和 28 天,每处理同一培养时间重复 3 次。同时以不施肥的空白实验为对照 (CK)。处理中 KCl 含有 K 0.10 g, 这相当于在田间按施钾量 (以 K_2O 计) 64 kg/hm^2 , 以宽 5 cm、间距 45 cm 的肥料带条施 KCl 肥。土柱平衡后, 将各处理肥料和腐殖酸均匀撒放于土柱顶面的滤纸圆片上, 再次用 Parafilm 膜封口, 在 25°C 室内培养。放置滤纸是为了将肥料与土壤隔开, 并可以使肥料溶液能均匀向土壤中扩散。培养到一定时间后, 用自行设计的切土装置将蜡筒从顶端依次切成 15 片 10 mm 厚的薄片。取其中的土样供分析化验。测定土样的含水量、水溶性钾、交换性钾和非交换性钾含量, 切土装置、切土方法和分析方法参见文献 [17–18]。土壤样品中钾含量用干基表示, 数据的统计分析通过 XLstat 6.19 统计软件完成。

2 结果与讨论

2.1 腐殖酸对水溶性钾的影响

水溶性钾是用水提取的土壤钾, 近似于土壤溶液中的钾, 它占全钾的比例最低, 却是植物钾素营养的直接来源。不同处理下土壤肥际微域中水溶性钾的动态变化如图 1 所示, 单施钾和腐殖酸与钾共施条件下水溶性钾含量的分布规律相近, 总的趋势是, 随着离

肥料距离的增加而逐渐降低。在本实验中两个处理的钾迁移距离相同, 在 7 天和 28 天时分别为 70 mm 和 100 mm, 没有观测到施用腐殖酸对钾在土壤肥际微域中的迁移距离有明显影响作用。比较同一培养时间下施用腐殖酸对水溶性钾含量的影响, 可以看出, 与钾一起共施腐殖酸在培养 7 天时对水溶性钾有明显的提高作用, 配对法 t 检验表明差异没有达到显著水平; 但在培养 28 天时腐殖酸对土壤肥际微域中的水溶性钾则有一定的降低作用。

造成这种现象的原因可能在于, 腐殖酸在土壤中发生溶解、分解和转化等一系列化学过程后, 胡敏酸和富里酸等一些低分子可溶性有机物可以侵入到土壤黏土矿物的层间, 到达钾吸附位点, 与钾发生化学发应或竞争性吸附^[19–20], 从而使土壤肥际微域中的水溶性钾含量在培养 7 天时有所增加; 同时, 腐殖酸与土壤中矿物结合后可能会形成复合物, 也一定程度阻碍了钾向层间固定位点的扩散。而随着培养时间延长, 在培养 28 天时施用腐殖酸处理的水溶性钾含量反而较单施钾处理有所下降, 原因可能是由于腐殖酸自身的吸附位点较多, 随时间变化, 肥际微域中的水溶性钾被吸附为交换性钾的量也逐渐增多, 从而降低了土壤中的水溶性钾含量。

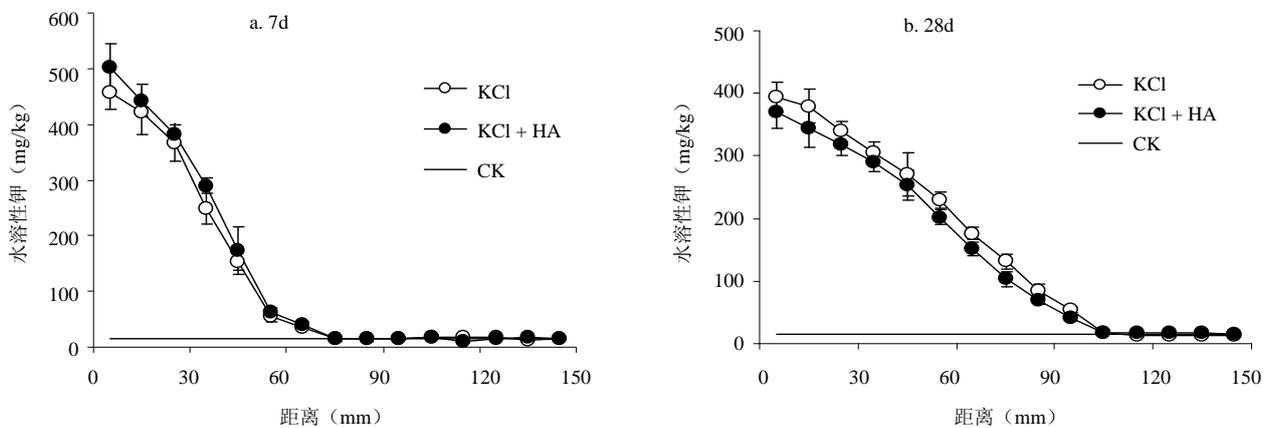


图 1 各处理的水溶性钾在褐土肥际微域中的分布

Fig. 1 Distribution of water-extractable K in fertilizer microsites in cinnamon soil

2.2 腐殖酸对交换性钾的影响

土壤交换性钾是土壤黏粒或胶体表面负电荷所吸附的钾, 可通过与其他阳离子的交换作用而进入土壤溶液。从图 2 可以看出, 单施钾和腐殖酸与钾共施时, 褐土肥际微域中的交换性钾含量随距施肥点距离增加而逐渐降低。与单施 KCl 处理相比, 共施腐殖酸处理明显增加了交换性钾在土壤肥际微域中的含量。施用腐殖酸导致肥际微域中交换性钾含量的增加与水溶性钾随培

养时间延长而降低的结果是相关联的, 这归因于腐殖酸的施用增加了土壤胶体对钾离子的吸附能力。一方面, 腐殖酸含有的酚基、羟基等阴离子官能团会对钾离子产生一定络合和吸附作用^[21–22], 刘方春等^[23]的研究表明, 在溶液中钾离子浓度增加时, 褐煤腐植酸对钾的吸附量也会增大, 其吸附特性符合 Langmuir 方程吸附规律。另外, 腐殖酸施入土壤后会增加土壤的阳离子交换量 (CEC), 从而提高对钾的吸附^[24–25]。

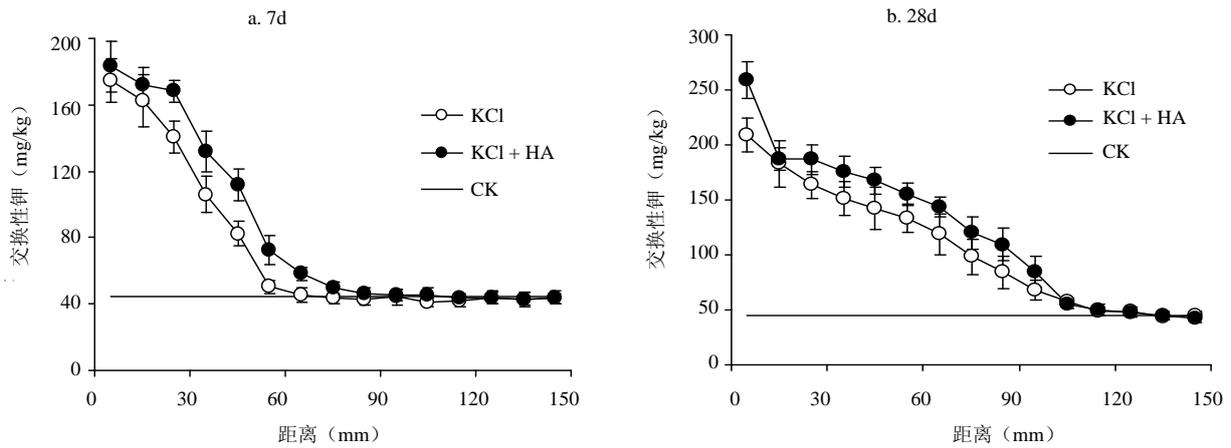


图 2 各处理的交换性钾在褐土肥际微域中的分布

Fig. 2 Distribution of exchangeable K in fertilizer microsites in cinnamon soil

2.3 腐殖酸对非交换性钾的影响

非交换性钾是指存在于层状硅酸盐矿物层间的钾，是土壤中难交换性固定钾，又称缓效钾。它是介于土壤矿物钾和交换性钾之间的形态，也是土壤速效钾的贮备库，通常用 1 mol/L 沸硝酸提取。为比较不同施肥处理的非交换性钾含量差异，测定了在培养 28 天时的土壤非交换性钾含量（图 3）。可以看出，在施肥点附近，非交换性钾含量较对照有显著增加，表明施入的一部分钾进入了黏土矿物层间，被土壤固定为缓效钾。与单施 KCl 处理相比，共施腐殖酸处理的非交换性钾在距施肥点较近范围内明显低于单施 KCl 处理的含量，表明施用腐殖酸减少了土壤对钾离子的固定，这与前人的研究结果相一致^[13, 20]。胡敏酸和富里酸由于具有较强的复合能力，可能会在进入土壤矿物层间与固定位上的钾离子发生反应或竞争钾的固定位点，使一部分非交换性钾得以释放出来^[19-20]。同时，腐殖酸的施入增加了施肥点附近土壤微域中的微生物活性，减少了钾的固定，也可能会溶

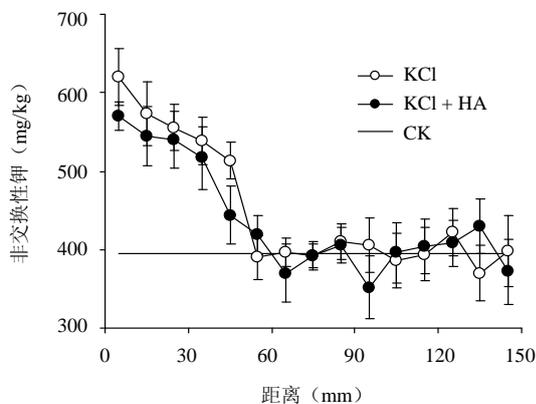


图 3 施用腐殖酸对褐土肥际微域非交换性钾含量的影响

Fig. 3 Effects of humic acid on concentrations of nonexchangeable K in fertilizer microsites in cinnamon soil

解出一小部分非交换性钾^[26]。

2.4 腐殖酸对不同形态钾迁移量的影响

1 mol/L 沸 HNO₃ 法常被用作土壤缓效钾的提取，但部分被土壤固定的钾素不能被该法提出，王火焰^[27]将其命名为深层固定钾。同时，由于 1 mol/L 沸 HNO₃ 对一些云母、蛭石有一定程度的破坏作用，可能会释放出一定量的矿物钾^[28]，因此所提取的非交换性钾只是一个半定量的相对值，但用该法计算施入钾素的回收率，以此间接地评价外源钾的固定还是比较合理的^[29]。此方法能够比较完全地提取出所固定的钾，因此以施钾处理土样中水溶性钾、交换性钾和非交换性钾总量，减去未施肥（空白）处理土样中此 3 种形态钾的总量可作为来自肥料中的总钾量^[25]。水溶性钾与交换性钾二者之和为有效钾。

为研究施用腐殖酸对肥际微域中钾迁移转化的影响，本文计算了培养 28 天时水溶性钾、交换性钾和非交换性钾在土柱中的迁移量。表 1 结果表明，供试褐土中单施 KCl 处理和 KCl+HA 处理所施入钾的回收率分别为 97.8% 和 92.6%，方差分析表明二者没有显著性差异，这也说明共施腐殖酸并没有影响到钾从肥源迁入土壤。

培养 28 天时，共施腐殖酸与单施 KCl 处理相比，水溶性钾在褐土中的迁移量虽然有所减少，但没有达到显著差异水平，而交换性钾的迁移量却有显著性增加，表明施用腐殖酸增加了土壤对钾的吸附。从表 1 可以看出，腐殖酸与 KCl 共施较单施 KCl 处理增加了土壤肥际微域中的有效钾量，但没有达到显著水平。腐殖酸除了可以通过小分子有机酸浸入土壤矿物层间释放出非交换性钾来提高钾的生物有效性外，腐殖酸施后土壤电负性的增加也会一定程度上增加土壤颗粒

表1 培养28天肥料钾在褐土肥际微域中的迁移量

Table 1 Removal amount of K from fertilizer in fertilizer microsities in cinnamon soil at 28 d

处理	施钾量 (mg)	迁移量(mg)				
		水溶性钾	交换性钾	非交换性钾	有效钾	总钾量
KCl	104.70	55.05 a	22.49 b	20.78 a	77.54 a	97.75 a
KCl+HA	104.70	49.48 a	29.01 a	16.28 b	78.49 a	92.58 a

注: 同一列中不同字母表示在 $P < 0.05$ 水平下差异显著。

表面对钾的非专性吸附, 相应地减少钾固定, 增加外源钾的有效性。另外, 腐殖酸可以通过溶解作用释放出一小部分缓释钾和其他阳离子^[30]。土壤中的非交换性钾量在共施腐殖酸时表现出显著性下降也证明了这一点。

3 结论

(1) 在本试验条件下, 没有观测到腐殖酸对外源钾在土壤肥际微域中的迁移距离产生明显影响, 但在培养7天时增加了褐土肥际微域中的水溶性钾含量, 而在培养28天时降低了其含量。表明HA在不同时间对钾供应强度的影响也不尽相同。

(2) 与单施KCl相比, 共施腐殖酸增加了土壤肥际微域中的交换性钾含量, 降低了非交换性钾含量, 减少了土壤晶格对钾离子的固定, 提高了外源钾在土壤中的有效性。

参考文献:

- [1] Barber SA. Potassium Availability at the soil-root interface and factors influencing potassium uptake // Munson RD. Potassium in Agriculture. Madison, Wisconsin, USA: ASA-CSSA-SSSA, 1985: 309-324
- [2] 鲁如坤, 时正元, 赖庆旺. 红壤长期施肥养分的下移特征. 土壤, 2000, 22(1): 27-29
- [3] Ganeshamurthy AN, Biswas CR. Movement of potassium in an Ustochrept soil profile in a long-term fertilizer experiment. The Journal of Agricultural Science, 1983, 102: 393-397
- [4] 范闻捷, 介晓磊. 潮土区小麦-玉米轮作周期内土壤钾素动态研究: II. 施钾对作物产量及土壤钾素动态的影响. 华中农业大学学报, 1999, 18(5): 427-430
- [5] 赫婧, 颜丽, 杨凯, 马明贺, 刘晔, 崔桂芳. 不同来源腐植酸的组成和性质的研究. 土壤通报, 2003 (4): 343-345
- [6] Xing BS, Liu JD, Liu XB. Extraction and characterization of humic acids and humin Fractions from a Black Soil of China. Pedosphere, 2005, 15(1): 1-8
- [7] 张怀成, 王在峰, 李建义, 叶新强, 刘洪波. 褐煤经磺化及碱化处理对重金属离子的吸附性能研究. 环境化学, 1999, 18(5): 482-487
- [8] 李光林, 魏世强, 青长乐. 铬在胡敏酸上的吸附动力学和热力学研究. 土壤学报, 2004, 41(1): 74-80
- [9] 余贵芬, 青长乐, 牟树森. 汞在腐殖酸上的吸附与解析特征. 环境科学学报, 2001, 21(5): 601-606
- [10] 赵庆兵, 邢尚军, 刘春生, 杜振宇, 刘方春, 段春华, 冯志敏. 自制缓释氮肥释放特征及其肥效研究. 中国农学通报, 2007 (8): 265-268
- [11] 邢尚军, 刘方春, 杜振宇, 马海林, 马丙尧, 段春华. 腐殖酸肥料对杨树生长和土壤性质的影响. 水土保持学报, 2009, 23(4): 126-129, 135
- [12] Munn DA, McLean EO. Soil potassium relationships as indicated by solution equilibrations and plant uptake. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1975, 39: 1 072-1 076
- [13] Tan KH. Effects of humic and fulvic acids on release of fixed potassium. Geoderma, 1978, 21: 67-74
- [14] Olk DC, Cassman KG. Reduction of potassium fixation by two humic acid fractions in vermiculitic soils. Soil Sci. Soc. Am. J, 1995, 59: 1 250-1 258
- [15] Dong LH, Yang JS, Yuan HL, Wang ET, Wen XC. Chemical characteristics and influences of two fractions of Chinese lignite humic acids on urease. European Journal of Soil Biology, 2008, 44: 166-171
- [16] Fan MX, MacKenzie AF. Interaction of urea with triple superphosphate in a simulated fertilizer band. Fert. Res., 1993, 36: 35-44
- [17] 杜振宇, 周健民. 钾在红壤肥际微域中的迁移. 土壤学报, 2005, 41(6): 154-158
- [18] Du ZY, Zhou JM, Wang HY, Chen XQ, Du CW. Potassium movement and transformation in an acid soil as affected by phosphorus. Soil Sci. Soc. Am. J., 2006, 70: 2 057-2 064
- [19] Tan KH, McGreery RA. Humic acid complex formation and intermicellar adsorption by bentonite. Proc. Intern. Clay Conf., Mexico City, 1975: 629-641
- [20] Schnitzer M, Kodama H. Differential thermal analysis of

- metal-fulvic acid salts and complexes. *Geoderma*, 1972, 7: 93-103
- [21] Evangelou VP, Blevins RL. Effect of long-term tillage systems and nitrogen addition on potassium quantity-intensity relationships. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, 52: 1 047-1 054
- [22] Aresund L. Extraction and solubility of organic matter and its content of Ca, Mg, K, Fe, Al and Si before and after treatment of the soil with a H⁺-saturated resin. *Swed. J. Agric. Res.*, 1980, 10: 139-154
- [23] 刘方春, 邢尚军, 刘春生, 杜振宇, 段春华. 褐煤腐殖酸对钾的吸附特性研究. *农业工程学报*, 2006, 22(8): 27-31
- [24] Roig A, Lax A, Cegarra J, Costa F, Hernandez ML. Cation exchange capacity as a parameter for measuring the humification degree of manures. *Soil Sci.*, 1988, 146: 311-316
- [25] Malavolta E. Potassium status of tropical and subtropical region // Munson RD. *Potassium in Agriculture*. Madison, WI, USA: ASA-CSSA-SSSA, 1985: 163-200
- [26] Bama KS, Selvakumari G, Santhi R, Singaram P. Effect of humic acid on nutrient release pattern in an Alfisol (Typic Haplustalf). *Madras Agric. J.*, 2003, 90(10/12): 665-670
- [27] 王火焰. NPK 肥料在土壤中的交互作用与养分的形态转化 (博士后研究报告). 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2001
- [28] Conyers ES, Wilding LP, McLean EO. Influence of chemical weathering on basal spacings of clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1969, 33: 518-523
- [29] Chen JS, MacKenzie AF. Fixed ammonium and potassium as affected by added nitrogen and potassium in three Quebec soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1992, 23(11/12): 1 145-1 159
- [30] Khan S, Qureshi MA, Singh J, Praveen G. Influence of Ni(ii) and Cr(iii), humic acid (HA) complexes on major nutrients (NPK) status of the soil. *Indian J. Agric. Chem.*, 1997, 31: 1-5

Movement and Transformation of Potassium in a Cinnamon Soil as Affected by Humic Acid

DU Zhen-yu, WANG Qing-hua, LIU Fang-cun, MA Bing-yao

(*Shandong Academy of Forestry Science, Jinan 250014, China*)

Abstract: The effects of humic acid (HA) on the movement and transformation of potassium (K) in a cinnamon soil were studied through an incubation experiment by using soil column. Compared with solely application of KCl, the addition of HA did not change the diffusion distance of fertilizer K. The concentration of water-extractable K was increased in fertilizer microsites at 7 d, however, which was reduced at 28 d by the addition of HA. Co-application of HA with K decreased the concentrations of exchangeable K and non-exchangeable K as well as their movement amounts in the cinnamon soil. The results indicated that HA could decreased K fixation by soil and thus increased the availability of added K in cinnamon soil.

Key words: Humic acid, Potassium, Cinnamon, Movement, Transformation