

王而力,王嗣淇,王道涵. 2013. 沙土不同有机矿质复合体对磷的吸附特征影响[J]. 环境科学学报, 33(2): 594-601

Wang E L, Wang S Q, Wang D H. 2013. Effect of different organo-mineral complexes on adsorption characteristic of phosphorus on sandy soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(2): 594-601

沙土不同有机矿质复合体对磷的吸附特征影响

王而力*, 王嗣淇, 王道涵

辽宁工程技术大学环境科学与工程学院, 阜新 123000

收稿日期: 2012-05-30 修回日期: 2012-06-30 录用日期: 2012-07-03

摘要: 采用平衡吸附法研究了沙土不同有机矿质复合体对磷的吸附特征影响. 结果表明, 去除腐殖质后的沙土对磷的吸附能力大大降低, 其饱和吸附量 Q_m 和吸附分配系数 K 分别只能达到原样的 38.41% 和 7.42%, 说明有机矿质复合体是影响磷在沙土上吸附特征的主要因素; 钙键有机矿质复合体的碳标准化饱和吸附量为 $388.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 相当于原样的 1.51 倍, 在其所形成的有机矿质复合体中存在着孔隙填充方式的磷吸附; 铁铝键有机矿质复合体在对磷吸附中发挥着重要作用, 其碳标准化饱和吸附量可达 $500.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 相当于原样的 1.93 倍, 其吸附机制除孔隙填充方式外, 还存在铁铝氧化物及水化氧化物对磷的配位吸附. 因此, 考查土壤对磷的吸附能力时不仅要考虑腐殖质的含量, 更要考虑腐殖质的复合形态, 它也是影响土壤对磷吸附特征的重要因素. 以原样的磷饱和吸附量为基准, 钙键有机矿质复合体和铁铝键有机矿质复合体携带的吸附态磷可分别按原样的 1.51 和 1.93 倍进行估算.

关键词: 沙土; 有机矿质复合体; 磷; 吸附; 碳标准化吸附分配系数; 碳标准化饱和吸附量

文章编号: 0253-2468(2013)02-594-08 中图分类号: X131.3 文献标识码: A

Effect of different organo-mineral complexes on adsorption characteristic of phosphorus on sandy soil

WANG Erli*, WANG Siqi, WANG Daohan

College of Environmental Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000

Received 30 May 2012; received in revised form 30 June 2012; accepted 3 July 2012

Abstract: Effect of different organo-mineral complexes on adsorption characteristic of phosphorus on sandy soil was investigated by batch experiments of equilibrium adsorption. Results indicated that the sorption capacity on the sandy soil reduced dramatically after humus was removed. Normalized sorption capacity and partition coefficient only accounted for 38.41% and 7.42% of original sample, respectively, and organo-mineral complex was a main factor in phosphorus sorption on sandy soil. Normalized carbon sorption capacity of Ca-bound complex was $388.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, which was about 1.51 times the original sample. The sorption mechanism of phosphorus on Ca-bound complex was micro-hole function filling. In addition, Fe/Al-bound complex played an important role in phosphorus adsorption. Normalized carbon sorption capacity of Fe/Al-bound complex was $500.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, which was about 1.93 times the original sample. The sorption mechanism of phosphorus on Fe/Al-bound complex was Fe/Al oxide or hydration oxide coordination sorption apart from micro-hole function filling. The adsorption capacity was determined by not only organic matter content, but also existent state of organic matter which was an important factor in sorption characteristic of phosphorus on sandy soil. Treating original sample as a basic standard, adsorption capacity of phosphorus on Ca bound complex and Fe/Al bound complex were estimated in accordance with 1.51 and 1.93 times.

Keywords: sandy soil; organo-mineral complex; phosphorus; sorption; normalized partition coefficient; normalized sorption capacity

1 引言 (Introduction)

因营养盐通量增加而导致的水体富营养化已对水域生物地球化学循环构成了威胁. 研究发现, 农业非点源磷污染对水环境的恶化有着十分显著

的影响, 富营养化现象的发生与农田土壤的磷素流失有着密切的关系 (高超等, 1999; Archer *et al.*, 1997). 在许多地区, 以农田排磷为主的非点源磷污染往往是水体中磷的最主要来源 (Shober *et al.*, 2007; Sharpley *et al.*, 2003; van der Molen *et al.*,

基金项目: 辽宁省教育厅科研项目 (No. 20060391)

Supported by the Scientific Research Project of Educational Office of Liaoning Province (No. 20060391)

作者简介: 王而力 (1954—), 男, 教授; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: wangerli1954@126.com

Biography: WANG Erli (1954—), male, professor; * Corresponding author, E-mail: wangerli1954@126.com

1998). 同时,随径流流失也是农田土壤中的磷进入水体的主要途径,且地表径流中与泥沙结合的吸附态磷浓度远大于溶解态磷浓度,吸附态磷是磷流失的主要形态(Dougherty *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2006; 张洪等, 2008; 许其功等, 2007). 研究表明,土壤流失量与养分流失量呈显著的正相关关系,多数泥沙样中有效养分的含量高于土壤中养分含量,尤以有效磷更为显著(康玲玲等, 1999; 白红英等, 1991). 流失土壤携带是养分流失的主要形式,磷素通过土壤流失携带造成的损失量占磷养分流失总量的 87.37% (胡宏祥等, 2009), 我国每年因水土流失泥沙携带的 P_2O_5 量为 4.0×10^6 t (张辉, 2006). 水土流失不仅使土壤环境质量受到损害,而且还会给接纳水体带来危害,这是因为流失的水土是污染物的重要载体(张水龙等, 1998). 土壤对磷的最大吸附容量(Q_m)与有机质含量呈显著正相关,有机质含量越高,土壤对磷的吸附结合能越小,从而造成吸磷量增加(王而力等, 2011; 王彦等, 2011; 郭晓冬等, 1997). 同时,有研究表明,土壤中的无定形铁铝氧化物和水化氧化物是磷的主要吸附基质(Borggaard *et al.*, 1990), 土壤对磷的最大吸附容量(Q_m)与无定型铁(Fe_{ox})含量呈显著正相关(王彦等, 2011). 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(高超等, 2001; 蔡妙珍等, 2004). 近年来,人们对土壤和水体颗粒物的研究开始从单一相物质(纯矿物或腐殖质)的理想体系逐渐向多相物质(含矿物、腐殖质)复杂体系方向发展,矿物-腐殖质间的交互作用是土壤和水体沉积物及悬浮颗粒物中环境物质的重要界面过程,不管是氮、磷营养元素还是有机的重金属、有机物,它们在表生环境中的迁移转化与归趋都受到矿物、腐殖质及其复合体的表面活性和迁移性的调控(吴宏海等, 2003). 自然条件下,土壤中的矿物质和有机质一般都是通过一定的作用力而结合在一起的,土壤腐殖质和矿物质的结合物即土壤腐殖质-矿质复合体(亦称有机矿质复合体)是土壤的核心组成单元,又是土壤中重金属、有机物等污染物质迁移转化的重要影响因子(魏世勇等, 2009; Cheshire *et al.*, 2000). 土壤有机矿质复合体主要是钙键复合体(G_1 组)和铁铝键复合体(G_2 组),它们是土壤中的两类主要有机矿质复合体,其含量约占复合体总量的 50% 左右,而且其活性程度较高,是有效养分的主要

库存,也是结构的主要形成因素(徐建民等, 1999). 土壤中几乎所有的固体物质都能吸附磷,但不同物质吸附固定磷的能力存在很大差异,土壤对磷的吸附包括阴离子交换吸附和配位吸附(陆文龙等, 1998). 由于腐殖质能和铁铝形成有机矿质复合体(Gerke *et al.*, 1992), 提供了重要的无机磷吸附位点,从而增强了对磷的吸附(Borggaard *et al.*, 1990; Yuan *et al.*, 1993). 因此,研究土壤不同有机矿质复合体对磷的吸附特征影响对于理解磷的生物地球化学循环具有特殊的意义,而目前关于土壤铁铝及其氧化物与有机质复合形成的有机矿质复合体对磷吸附特征影响研究却鲜见报道. 全国土壤侵蚀量估算及其在吸附态氮、磷流失量匡算中的应用研究表明,吸附态磷的重点流失区包括西辽河区(杨胜天等, 2006). 因此,本文通过研究西辽河流域沙土不同有机矿质复合体对磷的吸附特征影响,以期应用土壤有机矿质复合体进行吸附态磷的携带量估算提供依据.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料

2.1.1 采样点位布设 参考中国东北地区土壤图(中国科学院林业土壤研究所, 1980), 按照西辽河流域沙土的地理分布,选取具有典型性、代表性的样地设置采样点. 在西辽河流域共设置 5 个样方,按上、中、下游划分,其中,上游 1 个样方,位于哈拉道口镇($118^{\circ}52'10''E$, $42^{\circ}39'8''N$); 中游 3 个样方,分别位于东风镇($121^{\circ}5'13''E$, $43^{\circ}44'21''N$)、余粮堡镇($121^{\circ}24'47''E$, $43^{\circ}24'47''N$)、治安镇($121^{\circ}18'16''E$, $43^{\circ}18'16''N$); 下游 1 个样方,位于角干镇($122^{\circ}32'36''E$, $43^{\circ}41'44''N$).

2.1.2 土壤样品的采集 每个样方面积 6000 m^2 (60×100), 样方内采用蛇形布点方法,采集 0 ~ 20 cm 耕层土壤,取小样 50 ~ 60 个,混合均匀后,用四分法缩分至 3 ~ 5 kg,自然风干,备用.

2.1.3 土壤样品制备 重组样品:称取通过 0.25 mm 孔筛的风干样品 10 g,置于 100 mL 离心管中,加入相对密度 1.8 的重液(溴仿与氯仿按体积比 1:3.35 配制)50 mL,超声波分散 10 min,轻组有机物悬浮于重液上部,重组部分沉于管底,重复 3 次,至样品中无轻组有机物为止;将重液分离过程中沉于管底的重组样品用 95% 乙醇冲洗 3 ~ 5 次,再用去离子水冲洗 3 ~ 5 次,自然风干备用. 此样品中含

有钙键腐殖质(G_1 组)、铁铝键腐殖质(G_2 组)和紧结态腐殖质(H_{III} 组)。

铁铝键腐殖质 + 紧结态腐殖质样品:按文献(徐建民等,1998)方法,称取重组样品 5 g,置于 100 mL 离心管中,加入 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸钠 50 mL,离心管加盖后竖放在加有冰水的槽型超声波清洗槽内,保持超声波清洗槽里的冰水面与离心管中的液面接近,于 21.5 kHz、300 mA 下超声分散 20 min. 经超声波分散后的样品,以 $3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度离心 10 min,离心后,收集上部溶液,测定钙键腐殖质含量,样品中再加入硫酸钠溶液 20 mL,洗涤 3 次,至浸出液中无 Ca^{+} . 提取出钙键腐殖质(G_1 组),样品中剩有铁铝键腐殖质(G_2 组)和紧结态腐殖质(H_{III} 组),复酸,提取后样品再加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液 50 mL,使提取过程中被硫酸钠破坏的腐殖质恢复原状,然后用去离子水洗至中性,自然风干,备用。

全去除腐殖质(H_0 组)样品:按照文献(刘振宇等,2009;焦文涛等,2005)方法,称取重组样品 5 g,置于 100 mL 离心管中,加少量去离子水使之湿润;然后加入 30% 过氧化氢 10 mL,连续加入 2 次,超声波分散 10 min,使有机矿质复合体充分分散;再加入 30% 过氧化氢 10 mL,至样品不再产生气泡. 过量的过氧化氢用煮沸法去除。

称取通过 0.149 mm 孔筛制备的风干样品 1 g,重新测定其有机质含量,以此为依据计算样品的碳标化吸附分配系数和碳标化饱和吸附量。

2.2 实验设计

称取通过 0.25 mm 孔筛的风干样品 2.5 g,置于 100 mL 聚乙烯塑料离心管中,分别加入不同浓度磷标准溶液(用磷酸二氢钾(分析纯)配制,初始磷标准溶液浓度序列为 10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 25 mL;振荡吸附 24 h,静止平衡 2 h,上清液通过 0.45 μm 微孔滤膜后,测定磷浓度,由初始磷浓度与平衡溶液磷浓度差值计算出样品对磷的吸附量. 每个样品设置 3 次重复,在变异系数小于 5% 的前提下,取用 3 次测定结果的平均值。

2.3 测试方法

平衡液中磷浓度采用钼锑抗分光光度法测定(国家环境保护总局,2002),土壤腐殖质组成采用相对密度分组法和熊毅-傅积平改进的结合态腐殖质分组法测定(鲁如坤,2000;Tan *et al.*, 2007; Christensen, 2001),腐殖质含量采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定(鲁如坤,2000),土壤 pH 值采

用电位法测定(鲁如坤,2000),土壤粒径分布采用 LS-POP(VI)激光粒度分析仪测定。

2.4 计算方法

2.4.1 吸附量计算方法 由初始磷浓度与平衡溶液磷浓度的差值计算得出样品对磷的吸附量,计算公式如下:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, C_0 为初始磷浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), C_e 为吸附平衡时磷浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为平衡溶液体积(mL), m 为供试样品质量(g), Q_e 为吸附平衡时吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

2.4.2 吸附分配系数 沙土不同有机矿质复合体对磷的吸附特征用 Freundlich 吸附方程(2)来定量描述。

$$Q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

式中, Q_e 为吸附平衡时的吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); C_e 为吸附平衡时液相中的吸附质浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); k 为吸附分配系数,在一定平衡溶液浓度条件下,吸附质在固相和液相中的分配比,可直观表征吸附剂对吸附质的吸附容量的大小; n 为吸附速率常数,表示随吸附质溶液浓度的增加,吸附量增加的速度. 式(2)线性化处理后可得: $\ln Q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$,以 $\ln Q_e$ 对 $\ln C_e$ 做图,即可求得各特征值。

2.4.3 饱和吸附量 沙土不同有机矿质复合体对磷的吸附特征还用 Langmuir 吸附方程(3)来定量描述。

$$Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

式中, Q_m 为饱和吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),可直观表征吸附剂对吸附质的吸附能力大小; b 为吸附作用的平衡常数,也叫作吸附系数(在一定温度下, Q_m 和 b 对一定的吸附剂和吸附质来说是常数). 式(3)线性化处理可得: $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b Q_m} + \frac{1}{Q_m} C_e$,以 C_e/Q_e 对 C_e 做图,即可求得各特征值。

2.4.4 碳标化吸附分配系数和碳标化饱和吸附量 参考文献(刘振宇等,2009)方法,根据公式(4)和(5)计算碳标化吸附分配系数(K_{oc})和碳标化饱和吸附量(Q_{moc} , $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

$$K_{oc} = \frac{K}{w_{oc}} \quad (4)$$

$$Q_{moc} = \frac{Q_m}{w_{oc}} \quad (5)$$

式中, K 为吸附分配系数, w_{oc} 为有机质百分含量.

3 结果与分析 (Results and analysis)

3.1 供试土壤样品的理化性质

供试土壤样品的理化性质见表 2. 由表 2 可知, 沙土中粗砂所占比例最大, 为 56.18%; 其次为细砂, 占 33.60%; 粘粒和粉粒所占比例较小, 分别

为 5.26% 和 5.76%. 土壤样品的 pH 值为 7.23, 中性偏碱. 腐殖质组成特征为: 紧结态腐殖质 (H) 含量最高, 平均含量为 0.58%, 占重组腐殖质比例为 44.27%; 其次为铁、铝键腐殖质 (G_2), 平均含量为 0.52%, 占重组腐殖质比例为 39.57%; 钙键腐殖质 (G_1) 含量最低, 平均含量为 0.21%, 占重组腐殖质比例为 16.16%.

表 2 供试土壤样品的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of tested sandy soils

点位	pH	各粒径成分比例				有机质 含量	G_1 组		G_2 组		H_{III} 组		Ht 组
		粗砂	细砂	粉粒	粘粒		含量	比例	含量	比例	含量	比例	
哈拉道口镇	7.35	57.81%	30.46%	6.41%	5.82%	1.37%	0.26%	19.12%	0.36%	26.47%	0.74%	54.41%	1.36
东风镇	7.32	58.08%	31.96%	5.65%	5.25%	0.88%	0.15%	17.44%	0.37%	43.02%	0.34%	39.53%	0.86
余粮堡镇	7.28	56.31%	34.84%	5.24%	5.10%	1.16%	0.20%	17.39%	0.43%	37.39%	0.52%	45.22%	1.15
治安镇	7.08	55.31%	34.39%	6.24%	5.35%	1.56%	0.17%	10.90%	0.73%	46.80%	0.66%	42.31%	1.56
角干镇	7.12	53.38%	36.37%	5.25%	4.80%	1.63%	0.26%	15.95%	0.72%	44.17%	0.65%	39.88%	1.63
平均	7.23	56.18%	33.60%	5.76%	5.26%	1.32%	0.21%	16.16%	0.52%	39.57%	0.58%	44.27%	1.31

注: 粗砂粒径 2000 ~ 200 μm , 细砂粒径 200 ~ 20 μm , 粉粒粒径 20 ~ 2 μm , 粘粒粒径 < 2 μm ; Ht 为重组腐殖质总量, 包括 G_1 、 G_2 和 H_{III} .

3.2 沙土不同有机矿质复合体对磷吸附特征影响 分别采用 Freundlich 吸附方程 (2) 和 Langmuir

吸附方程 (3) 对磷的吸附等温线进行拟合, 拟合参数见表 3. 结果表明, 沙土不同有机矿质复合体对磷

表 3 吸附等温线拟合参数

Table 3 Regression parameters for phosphorus sorption

有机组成	点位	Langmuir 吸附方程		Freundlich 吸附方程	
		$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	R^2	K	R^2
原样	哈拉道口镇	268.97	0.994	57.69	0.949
	东风镇	249.64	0.993	48.11	0.942
	余粮堡镇	350.28	0.990	62.36	0.961
	治安镇	367.86	0.993	73.02	0.997
	角干镇	438.32	0.996	68.56	0.978
	平均	335.01	0.993	61.05	0.965
重组 ($G_1 + G_2 + H_{III}$ 组)	哈拉道口镇	486.97	0.997	68.97	0.965
	东风镇	520.38	0.992	62.36	0.987
	余粮堡镇	485.61	0.991	33.02	0.960
	治安镇	380.38	0.993	68.57	0.949
	角干镇	509.35	0.990	48.11	0.942
	平均	476.54	0.993	56.21	0.961
$G_2 + H_{III}$ 组	哈拉道口镇	439.62	0.996	12.76	0.997
	东风镇	528.56	0.994	15.23	0.978
	余粮堡镇	545.38	0.998	20.58	0.985
	治安镇	467.88	0.999	23.77	0.995
	角干镇	611.56	0.995	17.83	0.990
	平均	518.60	0.999	18.03	0.989
H_0 组	哈拉道口镇	85.96	0.992	4.20	0.998
	东风镇	83.56	0.978	3.58	0.996
	余粮堡镇	108.02	0.978	2.84	0.999
	治安镇	87.02	0.976	3.49	0.997
	角干镇	124.13	0.995	3.30	0.999
	平均	97.74	0.984	3.48	0.998

的吸附行为均符合 Langmuir 吸附等温式,其 R^2 在 0.976 ~ 0.999 之间;同时,该吸附行为也符合 Freundlich 吸附等温式,其 R^2 在 0.942 ~ 0.999 之间.不同有机矿质复合体对磷的饱和吸附量(Q_m)由大到小排序为: G_2 组 + H_{III} 组($518.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > 重组($G_1 + G_2 + H_{III}$ 组, $476.54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > 原样($335.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > H_0 组($97.74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 吸附分配系数(K)由大到小排序为:原样(61.05) > 重组($G_1 + G_2 + H_{III}$ 组, 56.21) > G_2 组 + H_{III} 组(18.03) > H_0 组(3.48).

3.3 沙土不同有机矿质复合体碳标化拟合参数分析

不同有机矿质复合体的吸附分配系数和饱和吸附量进行碳标化计算(刘振宇等,2009),相当于把不同复合形态的腐殖质对磷吸附特征影响放在同一基点上进行比较,有利于说明不同复合形态的腐殖质对磷吸附特征的影响.根据式(4)和(5),不同复合形态腐殖质的碳标化吸附分配系数(K_{oc})和碳标化饱和吸附量($Q_{m,oc}$)的计算结果见表4.

表4 吸附等温线碳标化拟合参数
Table 4 Normalized carbon regression parameters for phosphorus sorption

有机组成	点位	Langmuir 吸附方程		Freundlich 吸附方程	
		$Q_{m,oc}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	占原样比例	K_{oc}	占原样比例
原样	哈拉道口镇	196.33	100%	42.11	100%
	东风镇	283.68	100%	54.67	100%
	余粮堡镇	301.97	100%	53.76	100%
	治安镇	235.81	100%	46.81	100%
	角干镇	268.91	100%	42.06	100%
	平均	257.34	100%	47.88	100%
重组($G_1 + G_2 + H_{III}$ 组)	哈拉道口镇	358.07	182.38%	50.71	120.42%
	东风镇	605.09	213.30%	72.51	132.63%
	余粮堡镇	422.27	139.84%	28.71	53.40%
	治安镇	243.83	103.40%	43.96	93.91%
	角干镇	312.48	116.20%	29.52	70.19%
	平均	388.35	151.02%	45.08	94.11%
$G_2 + H_{III}$ 组	哈拉道口镇	399.65	203.56%	11.6	27.55%
	东风镇	744.45	262.43%	21.45	39.24%
	余粮堡镇	574.08	190.11%	21.66	40.29%
	治安镇	336.60	142.74%	17.10	36.53%
	角干镇	446.39	166.00%	13.01	30.93%
	平均	500.23	192.97%	16.96	34.91%
H_0 组	哈拉道口镇	85.96	43.78%	4.20	9.97%
	东风镇	83.56	29.46%	3.58	6.55%
	余粮堡镇	108.02	35.77%	2.84	5.28%
	治安镇	87.02	36.90%	3.49	7.46%
	角干镇	124.13	46.16%	3.30	7.85%
	平均	97.74	38.41%	3.43	7.42%

以原样的碳标化吸附分配系数为基准,由表4可知,重组的碳标化吸附分配系数相当于原样的94.11%, $G_2 + H_{III}$ 组的碳标化吸附分配系数相当于原样的34.91%,腐殖质被“完全”去除后,其碳标化吸附分配系数只能达到原样的7.42%.可见,重组腐殖质对磷的吸附分配系数影响较大.而以原样的

碳标化饱和吸附量为基准时,重组的碳标化饱和吸附量相当于原样的1.51倍, $G_2 + H_{III}$ 组的碳标化饱和吸附量相当于原样的1.93倍,腐殖质被“完全”去除后,其碳标化饱和吸附量只能达到原样的38.41%.可见, $G_2 + H_{III}$ 组腐殖质对磷的饱和吸附量影响最大.

4 讨论 (Discussion)

4.1 研究结果比较

西辽河流域沙土对磷的吸附行为研究表明,磷饱和吸附量(Q_m)平均为 $312.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (王而力等,2011). 本研究中,沙土原样的磷饱和吸附量($335.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)接近该值, $G_2 + H_{III}$ 组($518.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)和重组($G_1 + G_2 + H_{III}$ 组, $476.54 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)磷饱和吸附量均大于该值($312.55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),只有 H_0 组的磷饱和吸附量小于该值. 钙键有机矿质复合体、铁铝键有机矿质复合体和全去除腐殖质的 H_0 组对磷的吸附特征影响机理将在下文分别予以讨论. 西辽河流域沙土对磷的吸附分配系数(K)平均为 31.55 (王而力等,2011),本研究得出的原样和重组($G_1 + G_2 + H_{III}$ 组)的吸附分配系数大于该值, $G_2 + H_{III}$ 组和 H_0 组的吸附分配系数均小于该值(表3).

4.2 沙土有机矿质复合体团聚结构对磷吸附机理探讨

有机、无机复合是土壤中水稳性团聚体形成的重要机制和物质基础(卢金伟等,2002). 研究表明,氧化铁同有机质一样能增加土壤中复合体的含量,其中,氧化铁与 G_2 型复合体含量呈正相关(徐德福等,2002). 同时,氧化铁的形态及其含量对土壤团聚体的形成亦起重要作用(何群等,1981). 土壤和侵蚀泥沙氮、磷养分主要是存在于不同粒径的土壤团聚体中(黄满湘等,2003),而在团聚体结构中存在孔隙填充方式的磷吸附. 疏水的腐殖酸和腐殖酸盐通过钙、铁铝键在土粒表面形成凝胶膜,并通过进一步的脱水固定在矿物表面,形成稳定的有机矿质复合体(侯雪莹等,2008). 钙和铁铝氧化物及水化氧化物在复合体形成过程中充当“桥”的作用,将带负电荷的粘粒矿物和带负电荷的腐殖质分子通过离子交换反应结合在一起,这就是所谓的阳离子桥. 通过阳离子桥接作用形成有机矿质复合体(Weng *et al.*, 2005; Kaiser *et al.*, 2003),阳离子的化合价越高,阳离子桥接作用就越强烈(Theng, 1979). 三价的铁铝离子对有机质在矿物上的化学作用的影响比二价的钙离子大,更有利于复合结构的形成,因而铁铝键腐殖质对磷的吸附能力比钙键腐殖质强得多.

4.3 沙土铁铝氧化物及水化氧化物的配位体对磷吸附机理探讨

表4结果表明,重组的碳标化饱和吸附量为 $388.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,相当于原样的 1.51 倍,而 $G_2 + H_{III}$ 组的碳标化饱和吸附量为 $500.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,相当于原样的 1.93 倍. 土壤中几乎所有的固体物质都能吸附磷,但不同物质吸附固定磷的能力存在很大差异. 研究发现,土壤对磷的吸附包括阴离子交换吸附和配位吸附(陆文等,1998),而土壤中的无定形铁铝氧化物和水化氧化物是磷的主要吸附基质(Borggaard *et al.*, 1990). 铁铝氧化物及水化氧化物通常带正电荷,具有比粘粒矿物更大的表面积(高超等,2001;蔡妙珍等,2004;Huang *et al.*, 1986). 同时,铁铝键复合体中腐殖物质较钙键复合体中腐殖物质有更强的络合亲和力(徐建民等,1999). 在铁铝键复合体中除存在孔隙填充方式的磷吸附外,还存在磷的配位吸附,因而铁铝键腐殖质对磷的吸附能力比钙键腐殖质强得多.

4.4 沙土全去除腐殖质样品磷吸附机理探讨

表3结果表明,腐殖质被“完全”去除后, H_0 组的饱和吸附量仅为 $97.74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,只能达到原样的 38.41% ,大大降低了磷的饱和吸附量. 有机质是团聚体存在的胶结物质(窦森等,2011),且有机质能提高土壤中无定形铁和络合态铁的含量,显著提高铁的活化度,而铁的活化度与有机质含量呈正相关关系(徐德福等,2002). 活化后的氧化铁具有巨大的比表面积和很强的表面化学活性,能吸附含氧阴离子(如磷酸盐)(蔡妙珍等,2004). 腐殖质被去除后,既破坏了有机矿质复合体团聚结构,又改变了铁铝氧化物及水化氧化物的配位体性质,单纯的铁铝氧化物及水化氧化物并不能产生对磷的配位吸附作用,因而降低了土壤对磷的吸附能力.

4.5 沙土不同有机矿质复合体吸附态磷携带量估算

水土流失不仅使土壤环境质量受到损害,而且给接纳水体带来危害,这是因为流失的水土是污染物的重要载体(张水龙等,1998). 土壤有机矿质复合体主要是钙键复合体(G_1 组)和铁铝键复合体(G_2 组),它们是土壤中的两类主要的有机矿质复合体,其含量约占复合体总量的 50% 左右(徐建民等,1999). 依据本项研究结果,以原样的磷饱和吸附量为基准,钙键有机矿质复合体、铁铝键有机矿质复合体携带的吸附态磷可分别按原样的 1.51 和 1.93 倍估算.

5 结论(Conclusions)

1) 通过过氧化氢去除腐殖质后的沙土对磷的吸附能力大大降低,其饱和吸附量(Q_m)只能达到原样的 38.41%, 吸附分配系数(K)只能达到原样的 7.42%。说明有机矿质复合体是影响磷在沙土上吸附的主要因素,也说明铁和铝的独立存在并不能产生对磷的配位吸附作用,只有与腐殖质复合后才能具有配位吸附作用。

2) 土壤中的钙键腐殖质对磷的碳标化饱和吸附量为 $388.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 相当于原样的 1.51 倍, 钙键有机矿质复合体是形成土壤疏松多孔团聚体结构的物质基础, 磷在团聚体结构中存在孔隙填充方式的吸附。

3) 磷在铁铝键有机矿质复合体形成的团聚体结构中除存在孔隙填充方式的吸附外, 还存在铁铝氧化物和水化氧化物对磷的配位吸附作用, 其碳标化饱和吸附量可达 $500.23 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 相当于原样的 1.93 倍。

4) 研究表明, 考查土壤对磷的吸附能力时不仅要考虑腐殖质的含量, 更要考虑腐殖质的复合形态, 它也是影响土壤对磷吸附特征的重要因素。以原样为基准, 钙键有机矿质复合体和铁铝键有机矿质复合体携带的吸附态磷可分别按原样的 1.51 和 1.93 倍估算。

责任作者简介: 王而力 (1954—) 男, 教授, 主要研究方向为水污染控制理论与技术。E-mail: wangerli1954@126.com.

参考文献(References):

- Archer J R, Marks M J. 1997. Control of nutrient losses to water from agricultural in Europe [J]. *Proceedings of the Fertilizer Society*, 6 (5): 405-409
- 白红英, 唐克丽, 陈文亮, 等. 1991. 坡地土壤侵蚀与养分流失过程的研究 [J]. *水土保持通报*, 11(3): 14-19
- Borggaard O K, Jørgensen S S, Moberg J P, *et al.* 1990. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soil [J]. *Journal of Soil Science*, 41(3): 443-449
- Cheshire M V, Dumat C, Fraser A R, *et al.* 2000. The interaction between soil organic matter and soil clay mineral by selective removal and controlled addition of organic matter [J]. *European Journal of Soil Science*, 51(3): 497-509
- 蔡妙珍, 邢承华. 2004. 土壤氧化铁的活化与环境意义 [J]. *浙江师范大学学报(自然科学版)*, 27(3): 279-282
- Christensen B T. 2001. Physical fractionation of soil and structural and turnover [J]. *European Journal of Soil Science*, 52(3): 345-353
- Dougherty W J, Mason S D, Burkitt L L, *et al.* 2011. Relationship between phosphorus concentration in surface runoff and a novel soil phosphorus test procedure (DGT) under simulated rainfall [J]. *Soil Research*, 49(6): 523-528
- 窦森, 李凯, 关松. 2011. 土壤团聚体中有机质研究进展 [J]. *土壤学报*, 48(2): 412-418
- 高超, 张桃林. 1999. 农业非点源磷污染对水体富营养化的影响及对策 [J]. *湖泊科学*, 11(4): 369-375
- 高超, 张桃林, 吴蔚东. 2001. 不同利用方式下农田土壤对磷的吸持与解吸特征 [J]. *环境科学*, 22(4): 67-72
- Gerke J, Hermann R. 1992. Adsorption of orthophosphate to humic-Fe-complexes and to amorphous Fe-oxide [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 155(3): 233-236
- 郭晓冬, 张雪琴, 杨玲. 1997. 甘肃省主要农业区土壤对磷的吸附与解吸特性 [J]. *西北农业学报*, 6(2): 7-12
- 何群, 陈家坊, 许祖谥. 1981. 土壤中氧化铁的转化及其对土壤结构的影响 [J]. *土壤学报*, 18(4): 326-334
- 侯雪莹, 韩晓增. 2008. 土壤有机无机复合体的研究进展 [J]. *农业系统科学与综合研究*, 24(1): 61-67
- 胡宏祥, 洪天求, 刘路. 2009. 水土流失量和养分流失量的预测 [J]. *环境科学研究*, 22(3): 356-361
- Huang P M, Schnitzer M. 1986. Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes [M]. Madison: Soil Science Society of America. 283-304
- 黄满湘, 章申, 晏维金. 2003. 农田暴雨径流侵蚀泥沙对氮磷的富集机理 [J]. *土壤学报*, 40(2): 306-310
- 焦文涛, 蒋新, 余贵芬, 等. 2005. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响 [J]. *环境化学*, 24(5): 545-549
- 康玲玲, 朱小勇, 王云璋, 等. 1999. 不同雨强条件下黄土性土壤养分流失规律研究 [J]. *土壤学报*, 36(4): 536-543
- Kaiser K, Guggenberger G. 2003. Mineral surfaces and soil organic matter [J]. *European Journal of Soil Science*, 54(2): 219-236
- 刘振宇, 郭会琴, 何欢, 等. 2009. 苯噻草胺在土壤中的吸附与解吸行为研究 [J]. *环境科学*, 30(6): 1756-1761
- 陆文龙, 张福锁, 曹一平. 1998. 磷土壤化学行为研究进展 [J]. *天津农业科学*, 4(4): 1-7
- 鲁如坤. 2000. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社. 12-282
- 卢金伟, 李占斌. 2002. 土壤团聚体研究进展 [J]. *水土保持研究*, 9(1): 81-85
- 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 2002. 水和废水监测分析方法(第4版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社. 246-247
- Shober A L, Sims J T. 2007. Integrating phosphorus source and soil properties into risk assessments for phosphorus loss [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 71(2): 551-560
- Sharpley A N, Weld J L, Beegle D B, *et al.* 2003. Development of phosphorus indices for nutrient management planning strategies in the United States [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 58(3): 137-152
- Tan Z, Lal R, Owens L, *et al.* 2007. Distribution of light and heavy fractions of soil organic carbon as related to land use and tillage

- practice[J]. *Soil & Tillage Research*, 92:53-59
- Theng B K G. 1979. Formation and properties of clay-polymer complexes [J]. *Developments in Soil Science*, 9: 358-362
- van der Molen D T, Breeuwsma A, Boers P C M. 1998. Agricultural nutrient losses to surface water in the Netherlands; impact, strategies, and perspectives [J]. *Journal of Environmental Quality*, 27(1):4-11
- 王而力,王嗣淇,杨立伟. 2011. 西辽河流域沙土对磷的吸附行为 [J]. *环境科学研究*, 26(2):222-228
- 王彦,张进忠,王振华,等. 2011. 四川盆地丘陵区农田土壤对磷的吸附与解吸特征[J]. *农业环境科学学报*, 30(10):2068-2074
- 魏世勇,谭文峰,刘凡. 2009. 土壤腐殖质—矿物质交互作用的机制及研究进展[J]. *中国土壤与肥料*, (1):1-6
- Weng L P, Koopal L K, Hiemstra T, *et al.* 2005. Interactions of calcium and fulvic acid at the goethite-water interface [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2):325-339
- 吴宏海,张秋云,卢平,等. 2003. 土壤和水体环境中矿物—腐殖质交互作用的研究进展[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4):429-432
- 许其功,刘鸿亮,沈珍瑶,等. 2007. 三峡库区典型小流域氮磷流失特征[J]. *环境科学学报*, 27(2):326-331
- 徐建民,赛夫,袁可能. 1999. 土壤有机矿质复合体研究 IX. 钙键复合体和铁铝键复合体中腐殖质的性状特征[J]. *土壤学报*, 36(2):168-178
- 徐建民,侯慧珍,袁可能. 1998. 土壤有机矿质复合体研究 VIII. 分离钙键复合体的浸提剂——硫酸钠[J]. *土壤学报*, 35(4):468-474
- 徐德福,黎成厚. 2002. 氧化铁和有机质对土壤有机无机复合状况的影响[J]. *贵州大学学报(农业与生物科学版)*, 21(6):397-403
- 杨胜天,程红光,步青松,等. 2006. 全国土壤侵蚀量估算及其在吸附态氮、磷流失量匡算中的应用 [J]. *环境科学学报*, 26(3):366-374
- Yuan G, Lavkulich L M. 1993. Phosphate sorption in relation to extractable iron and aluminium in spodosols [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 58(2):343-346
- 张辉. 2006. 土壤环境学[M]. 北京:化学工业出版社. 146-147
- 张水龙,庄季屏. 1998. 农业非点源污染研究现状与发展趋势[J]. *生态学杂志*, 17(6):51-55
- 张洪,单保庆,尹澄清,等. 2008. 六叉河小流域不同景观结构中径流磷形态差异分析[J]. *环境科学学报*, 28(3):550-557
- Zhang H, Schroder J L, Davis R L, *et al.* 2006. Phosphorus loss in runoff from long-term continuous wheat fertility trials [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 70(1):163-171
- 中国科学院林业土壤研究所. 1980. 中国东北土壤[M]. 北京:科学出版社