

不同类型外源稀土化合物与农业面源磷流失关联性的对比

梁 涛¹, 宋文冲¹, 王凌青¹, 崇忠义¹, 顾 培¹, P. Kleinman²

(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:通过室内人工模拟降雨实验,在稳定雨强条件下,分别观察了 LaCl_3 、 La_2O_3 和P随地表径流流失的特征,对比了稀土氧化物和稀土氯化物与土施畜禽肥料P随暴雨径流流失的相关性。结果表明,径流量和沉积物量在产流开始后的短时间内迅速增加,径流中总La和总P均有共同迁移的特征,对于添加不同剂量 LaCl_3 和 La_2O_3 的土槽,La和P随地表径流的流失量之间都呈现显著或极显著的相关,稀土元素La的氧化物和氯化物都能较好地示踪总磷随暴雨径流流失的过程。

关键词:源解析;非点源污染;磷; LaCl_3 ; La_2O_3

中图分类号:X522 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2010)04-0752-06

Association of Exogenous Lanthanum Oxide and Lanthanum Chloride with Phosphorous Loss from Soils

LIANG Tao¹, SONG Wen-chong¹, WANG Ling-qing¹, CHONG Zhong-yi¹, GU Pei¹, P. Kleinman²

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

Abstract: Non-point source pollution is one of the main sources of water pollution. Increasing inputs of phosphorus to agricultural land have led to accelerated freshwater eutrophication. There is a hypothesis that transport of exogenous rare earths can be related to phosphorus in soils. An investigation of the behavior of rare earths can be helpful for a better understanding of the transport mechanisms of phosphorus in soils. In this study, exogenous lanthanum oxide(La_2O_3) and lanthanum chloride(LaCl_3) were added together with phosphorous fertilizers to soils for an artificial rainfall experiment. The transport characteristics of P and La from surface runoff were investigated, and the feasibility of using rare earth elements as tracers for phosphorus in soils was discussed. The results showed that both La oxide and chloride shared similar transport characteristics with P and there were significant correlations between them. This study demonstrated that both LaCl_3 and La_2O_3 could be used to trace phosphorus loss in soils.

Keywords: source appointment; non-point sources pollution; phosphorous; LaCl_3 ; La_2O_3

我国水环境的核心问题是水体的富营养化,大量研究指出,农业面源污染是造成磷素随暴雨径流进入水体的主要原因,特别是农村畜禽粪便的露天堆放、磷肥和有机肥的过量及不合理施用,业已成为众多河湖富营养化的主要来源^[1-2]。尽管过去曾通过水文模型法或者放射性同位素示踪法研究农业面源磷的迁移

过程,但考虑到前者不能从物理意义上明确土壤中磷迁移的过程,后者不具备环境友好性,因此在面源污染物的源解析方面依然缺乏有效的方法^[3-5]。已有研究证实稀土氧化物是土壤侵蚀研究的理想示踪剂,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,利用稀土元素示踪可能成为解析农田非点源磷来源的有效手段^[6-8]。

本研究组之前曾在“土壤中La与P迁移的关联性初步研究”^[9]中探讨了稀土元素和P随地表径流横向迁移及纵向淋溶的关联性,并观察到土壤中稀土元

收稿日期:2009-09-08

基金项目:国家自然科学基金项目(40871225, 40571146)

作者简介:梁 涛(1970—),男,博士,研究员,主要研究方向为环境地理学。E-mail:liangt@igsnrr.ac.cn

素和磷存在共迁移性。为了进一步考察不同类型稀土化合物在示踪磷流失时的差异性,本研究通过系列室内人工模拟降雨实验,在添加不同剂量的稀土元素条件下,对比了采用稀土氧化物和氯化物进行磷流失示踪的效果,以期选择最佳的外源稀土化合物示踪农业非点源磷素流失的过程。

1 材料和方法

1.1 供试材料和实验设计

供试土壤样品为北京市小汤山国家精准农业示范区地表20 cm混合样,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。供试稀土采用氧化镧(La_2O_3 ,纯度99.99%)和氯化镧晶体($\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,纯度99.95%)。

表1 供试土壤和鸡粪中La和P的背景含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 1 Background content of La and P in soil and chicken manure ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

	T-La	TP	W-La	A-La	W-P	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	—

注:TP为总磷,T-La为总镧,W为水浸提态,A为酸浸提态。

人工降雨实验装置(图1)按美国国家磷项目标准制作^[9]。土槽材质为PVC塑料,规格为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,盒底有下渗排水孔9个(直径5 mm)。通过人工模拟降雨系统产生径流,喷头距土壤坡面的垂直距离约为3 m,喷头正下方2 m×2 m范围内雨强控制为 $92 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$,土槽坡度均为3°。先在土槽底部铺设一层薄纱网,防止土体滑动,再将不同剂量的稀土化合物 LaCl_3 和 La_2O_3 分别与13 kg土壤、79.04 g鸡粪(相当于 $200 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 总磷)混匀后填装。 LaCl_3 和 La_2O_3 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1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 °C待测。沉积物相风干后研磨过100目筛待测。

1.2 分析测定

所有固体样品均采用 $\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消解,同水样一起采用ICP-AES(iris/intrepid II, Thermo Elec-

tron 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%。

2 结果与分析

2.1 径流水文特征

图2和图3分别描述了添加 LaCl_3 和 La_2O_3 的土槽中,径流量及径流中沉积物量随降雨时间的变化过

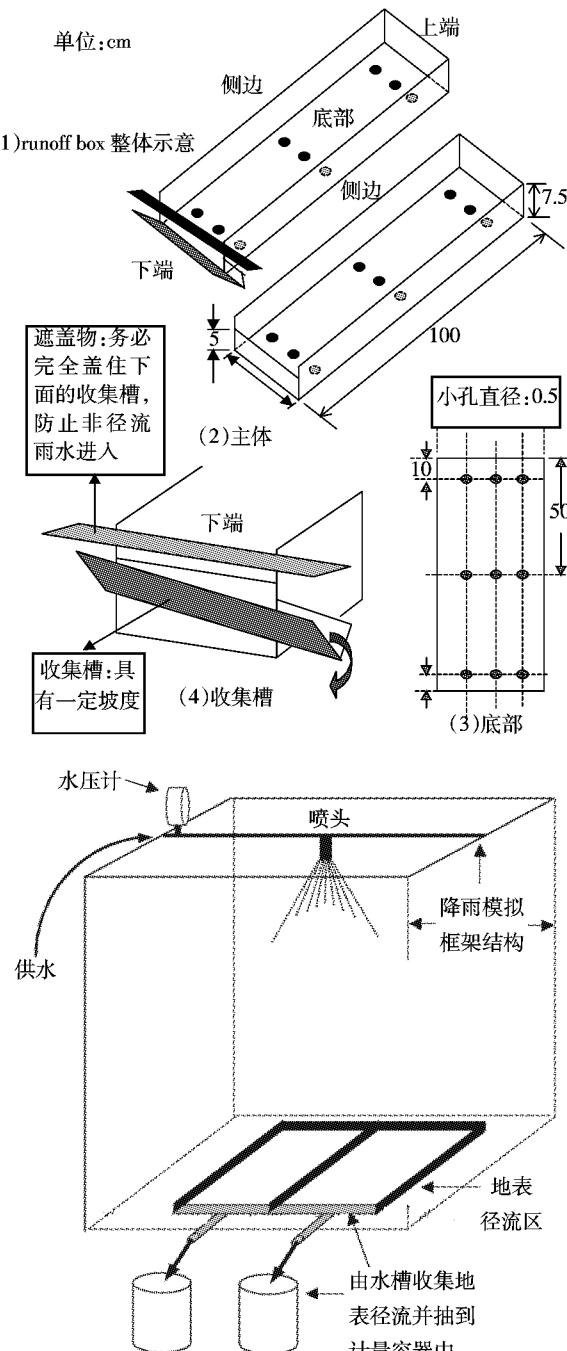
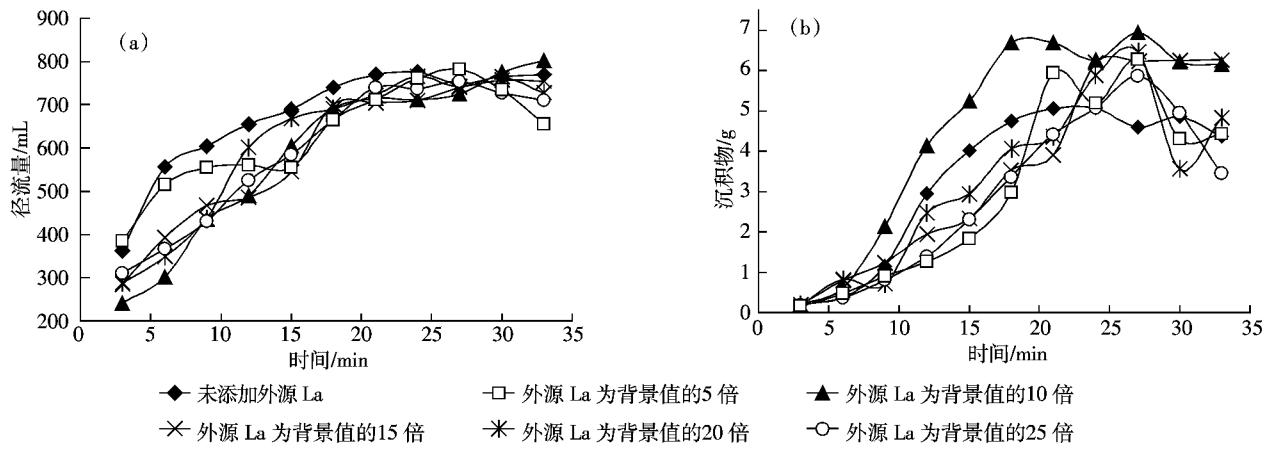
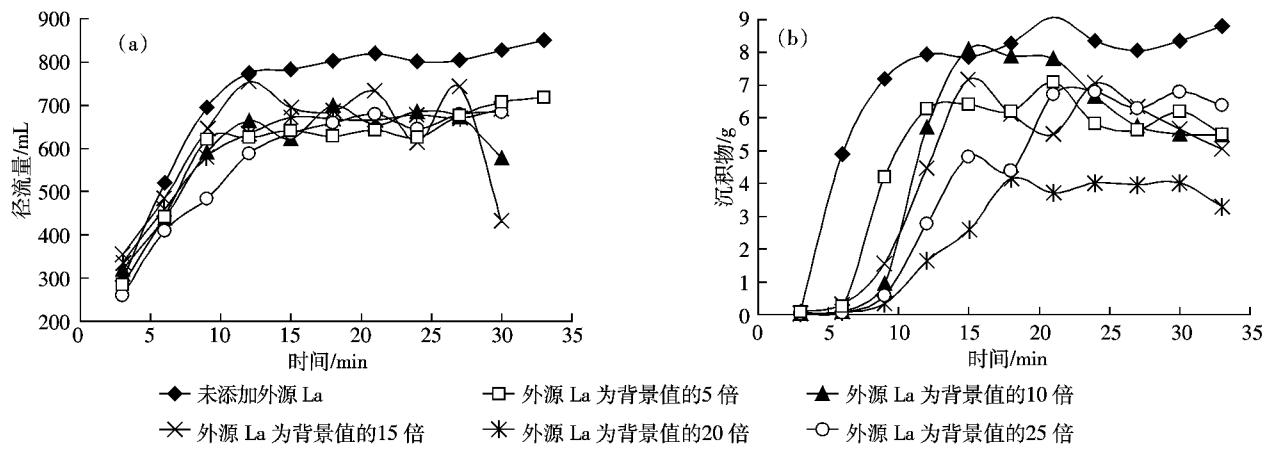


图1 人工降雨试验装置示意图^[2]

Figure 1 Schematic diagram of apparatus in artificial rainfall experiment

图 2 添加 La_2O_3 土槽中径流量及径流中沉积物量随时间的变化Figure 2 The characteristics of runoff and sediment loss under the different La_2O_3 content图 3 添加 LaCl_3 土槽中径流量及径流中沉积物量随时间的变化Figure 3 The characteristics of runoff and sediment loss under the different LaCl_3 content

程。从图 2(a)和图 3(a)中可以看出,降雨初期下渗快,土槽表层尚未产流,随着降雨的持续进行,土层含水量增大,降雨不能被土壤完全吸收,坡面开始积水并产流;产流开始后,在很短的时间内径流量迅速增加,然后在 20 min 时达到稳定。同时发现在降雨第 15 min 左右存在明显转折点,15 min 后径流量增加缓慢,渐趋于稳定。如图 2(b)和图 3(b)所示,在产流刚开始后,沉积物含量很低,然后在较短时间内达到最大浓度,并且逐渐稳定,甚至有下降的趋势。同时,在降雨过程中,由于受到土壤饱和度、下渗等诸多因素影响,地表径流量会有起伏,沉积物浓度也有波动。统计分析结果表明,添加稀土氧化物和氯化物后,径流和沉积物总量误差不超过 5%,并没有显著影响降雨过程的产流产沙规律。

2.2 径流沉积物中 La 和 P 的浓度

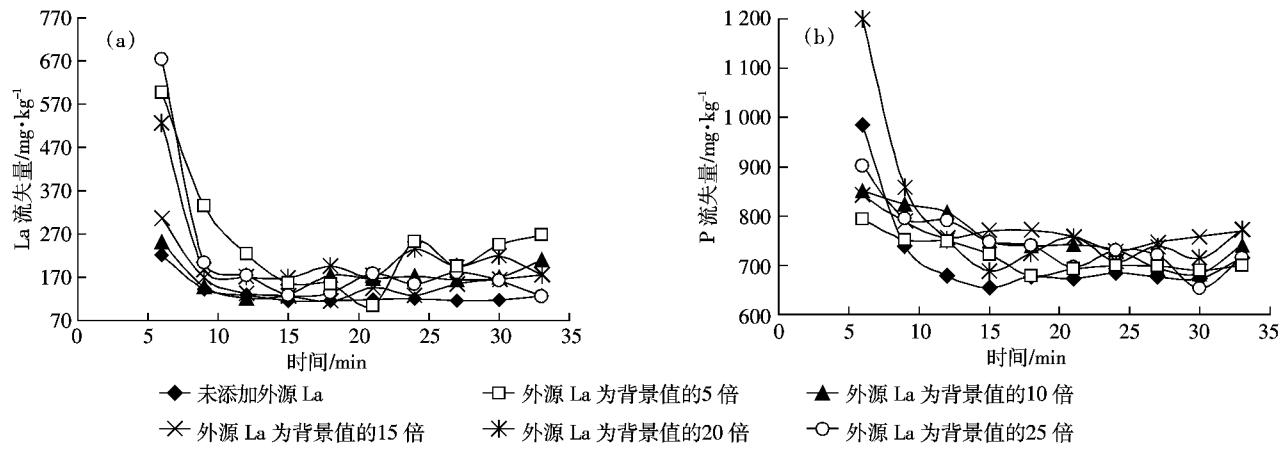
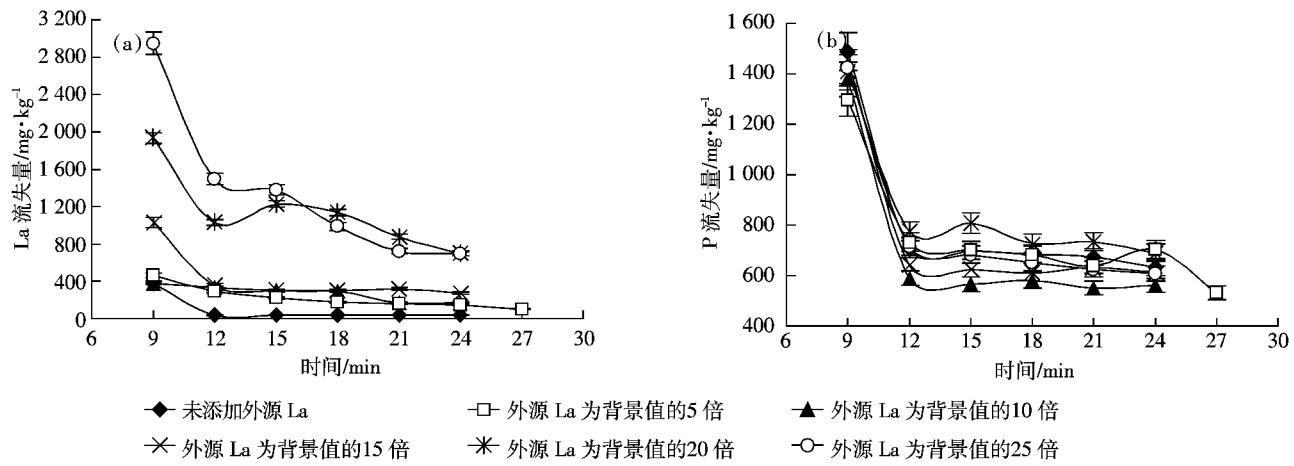
图 4 和图 5 分别描述了在添加 LaCl_3 和 La_2O_3 的

条件下,La 和 P 径流浓度随时间的变化过程。从图 4 和图 5 中可以得出,在产流初始阶段,La 和 P 的径流浓度均很高,然后迅速减少,在 15 min 时趋于稳定,其后波动较小。同时,从图 4(a)和图 5(a)中可以看出,La 在径流中的含量随着添加外源稀土的剂量呈现由高到低的递减规律,这种规律并没有因添加的稀土元素不同而发生变化。由图 4(b)和图 5(b)可见,尽管在实验土槽中添加了不同剂量的稀土化合物 LaCl_3 和 La_2O_3 ,但 P 的径流浓度并没有因此而发生明显变化,均表现出从产流初始阶段的高浓度剧减并趋于稳定的变化特征,可见稀土的氯化物和氧化物在示踪磷素流失方面没有明显差异。

3 讨论

3.1 径流水文特征分析

人工模拟降雨实验中径流样品经 0.45 μm 滤膜

图4 添加 La_2O_3 土槽中沉积物中 La 和 P 含量随时间的变化Figure 4 The transfer characteristics of La and P loss under the different La_2O_3 content图5 添加 LaCl_3 土槽中沉积物中 La 和 P 含量随时间的变化Figure 5 The transfer characteristics of La and P loss under the different LaCl_3 content

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 和总 P 都是通过径流沉积物相流失, 占流失总量的(96±2)%以上。这是因为外源稀土和磷进入土壤后, 受化学、物理等诸多因素的影响, 绝大部分被快速吸附和固定在土壤颗粒表面, 只有极少量分布在土壤溶液中^[10-13]。

人工模拟降雨实验结果表明, 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。降雨初期以下渗为主, 随着降雨的持续, 土层含水量的增大, 坡面开始产生积水, 并在重力作用下形成径流, 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

颗粒物含量趋于稳定^[14]。有研究表明, 沉积物浓度与径流量、径流流速以及径流对土壤的作用强度有关^[15], 沉积物浓度开始时最大, 然后由于降雨侵蚀作用的减弱和稀释效应而不断下降^[16]。试验结果同时表明, 添加不同的稀土化合物后, 并没有显著影响人工模拟降雨过程的产流产沙规律。

采用合理的数学模型模拟径流溶质迁移过程是一种经济、有效的方法。王全九等^[17]通过研究黄土区径流养分流失规律, 发现采用幂函数能较好地模拟径流溶质浓度变化过程。本文对添加不同稀土类型、不同添加剂量条件下, 径流中 La 和 P 流失过程进行了模拟, 如表 2 所示, 幂函数拟合方程的 R^2 值均达 0.90 以上, 拟合效果较好。结果表明, 利用幂函数能够较好地模拟径流中 La 和 P 流失量随时间的变化过程。

3.2 径流沉积物中 La 和 P 的关联性

针对添加不同稀土化合物 LaCl_3 和 La_2O_3 、不同剂

表 2 La 和 P 流失量与降雨历时变化关系

Table 2 Relevance of La and P loss in artificial rainfall experiment

土槽添加 稀土类型	添加稀 土倍数	La 流失量		P 流失量	
		幂函数拟合方程	R ²	幂函数拟合方程	R ²
La ₂ O ₃	0	y=37.383t ^{1.0231}	0.998	y=114.8t ^{1.2113}	0.9931
	5	y=33.087t ^{1.187}	0.9983	y=94.255t ^{1.2554}	0.9926
	10	y=155.67t ^{0.7835}	0.9875	y=97.064t ^{1.2657}	0.9941
	15	y=57.303t ^{0.9446}	0.9975	y=111.69t ^{1.2277}	0.9905
	20	y=107.1t ^{0.8603}	0.9951	y=184.45t ^{1.0802}	0.9975
	25	y=198.87t ^{0.6691}	0.9952	y=114.8t ^{1.2113}	0.993
	0	y=154.02t ^{0.4029}	0.9925	y=2.9113t ^{2.2481}	0.9803
LaCl ₃	5	y=47.892t ^{1.0841}	0.9706	y=83.428t ^{1.2732}	0.9943
	10	y=16.445t ^{1.485}	0.9667	y=114.59t ^{1.1394}	0.9991
	15	y=134.43t ^{0.9331}	0.999	y=114.21t ^{1.1654}	0.9991
	20	y=110.57t ^{1.3223}	0.9895	y=80.454t ^{1.3199}	0.9954
	25	y=322.31t ^{1.0405}	0.9743	y=102.95t ^{1.212}	0.9962

量条件下,对人工降雨实验中同一时刻径流中 La 和 P 浓度变化的相关性进行分析,结果如表 3 所示。结果显示,对于添加不同剂量 LaCl₃ 和 La₂O₃ 的土槽,La 和 P 随地表径流的流失量之间都呈现显著或极显著的相关($P \leq 0.01$),可见稀土氯化物和氧化物在示踪磷素流失方面都具有相同的优势。

已有研究指出,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^[1,18~19],径流中 P 流失受到多种因素影响,如降雨过程(雨强、降雨持续时间)、下垫面因素(坡度、植被覆盖度)、施肥状况(种类、时间、数量)、水文地质条件、肥料配方、及人为管理措施等^[6,20~23]。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,这是 La 和 P 流失量高度相关的主要原因,也是用稀土元素示踪面源磷素流失的关键机理。人工降雨实验结果初步表明,利用稀土元素 La 的氧化物和氯化物都能较成功地示踪坡面磷素流失过程,而且二者没有表现出明显的差异性。同时,稀土元素具有易于测定且费用低、背景值低、不影响沉积过程、不易被植物吸收、

对环境友好、具有多素示踪能力^[24~25]等特点。因此,稀土元素示踪磷素流失可以成为研究农业面源磷从源到汇迁移过程的最有效手段之一。

4 结论

通过人工模拟降雨实验,在分析土槽坡面径流水文特征的基础上,探讨了利用稀土元素 La 的氧化物和氯化物示踪坡面磷素随径流流失的可行性。实验结果表明,径流量和沉积物量在产流开始后的短时间内迅速增加,并在 20 min 左右逐渐达到稳定,利用幂函数能够较好地模拟径流中 La 和 P 流失量随降雨历时的变化过程,添加不同的稀土化合物并没有显著影响降雨过程的产流产沙规律。径流沉积物中 La 和 P 有共同迁移的特征,径流沉积物中 La 和 P 浓度随降雨的持续呈现相似的变化趋势,在产流初始阶段,La 和 P 的径流浓度均很高,然后迅速减少,在 15 min 左右趋于稳定,其后波动较小,而且 P 的径流浓度变化并没有随着不同剂量的稀土化合物 LaCl₃ 和 La₂O₃ 而发生明显变化。同时,对于添加不同剂量 LaCl₃ 和 La₂O₃ 的土槽,La 和 P 随地表径流的流失量之间都呈现显著或极显著的相关,表明可以利用稀土元素 La 的氧化物和氯化物示踪磷素的流失过程。

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 ZHANG Wei-li, WU Shu-xia, JI Hong-jie, et al. Estimation of agricultural non-point source pollution in China and the alleviating strategies I . Estimation of agricultural non-point source pollution in China in Early 21 Century [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2004, 37 (7): 1008~1017.
- 4 Haygarth P M, Hepworth A L, Jarvis S C. Forms of phosphorus transfer in hydrological pathways from soil under grazed grassland[J]. *European Journal of Soil Science*, 1998, 49: 65~72.
- 5 Nair V D, Graetz D A, Portier K M. Forms of phosphorus in soil profiles

表 3 La 和 P 流失浓度的 Pearson 相关系数($P \leq 0.01$)Table 3 Pearson correlation coefficient of concentration between T-La and TP ($P \leq 0.01$)

土槽添加 稀土类型	未添加 外源稀土	外源 La 为 背景值 5 倍	外源 La 为 背景值 10 倍	外源 La 为 背景值 15 倍	外源 La 为 背景值 20 倍	外源 La 为 背景值 25 倍
LaCl ₃ (n=7)	0.64	0.942**	0.999**	0.998**	0.940**	0.960**
La ₂ O ₃ (n=10)	0.992**	0.802**	0.605**	0.847**	0.914**	0.805**

- from dairies of south Florida[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1995, 59: 1244–1249.
- [5] Simard R R, Beauchemin S, Haygarth P M. Potential for preferential pathways of phosphorus transport[J]. *Journal of Environmental Quality*, 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.
SHAN Yan-hong, YANG Lin-zhang, WANG Jian-guo. Soil phosphorus loss to water: Its pathways, environmental impact, and countermeasures[J]. *Soils*, 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]. *Journal of Environmental Quality*, 1996, 25: 1339–1343.
- [8] Haygarth P M, Condrong L M, Heathwaite A L, et al. The phosphorus transfer continuum: Linking source to impact with an interdisciplinary and multi-scaled approach[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 344: 5–14.
- [9] 梁涛, 崇忠义, 宋文冲. 土壤中 La 与 P 迁移的关联性初步研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(9): 294–299.
LIANG Tao, CHONG Zhong-yi, SONG Wen-chong. Preliminary study on the association of lanthanum and phosphorous loss from soil[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(9): 294–299.
- [10] 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 Science Society of America Journal*, 1982, 46: 970–976.
- [11] 常江, 竹伟民. 稀土在土壤中吸附和解吸研究[J]. *土壤通报*, 1996, 27(2): 82–87.
CHANG Jiang, ZHU Wei-min. Adsorption and desorption of rare earth elements in soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1996, 27(2): 82–87.
- [12] 徐星凯. 稀土元素在土壤-植物系统中行为与归宿的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(S1): 315–319.
XU Xing-kai. Research advances in the behavior and fate of rare earth elements in soil-plant systems[J]. *Journal of Agro-Environmental Science*, 2005, 24(S1): 315–319.
- [13] 宋春, 韩晓增. 不同土地利用下黑土磷肥力特征的研究 [J]. *土壤通报*, 2007, 38(5): 928–933.
SONG Chun, HAN Xiao-zeng. Phosphorus fertility characteristics of black soil under different types of land use[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(5): 928–933.
- [14] 张宝贵, 李贵桐. 土壤生物在土壤磷有效化中的作用[J]. *土壤学报*, 1998, 36(1): 104–111.
ZHANG Bao-gui, LI Gui-tong. Roles of soil organisms on the enhancement of plant availability of soil phosphorus[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 36(1): 104–111.
- [15] 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 Research*, 2001, 35(8): 1869–1876.
- [16] 孔刚, 王全九, 樊军. 坡度对黄土坡面养分流失的影响实验研究[J]. *水土保持学报*, 2007, 21(3): 14–18.
KONG Gang, WANG Quan-jiu, FAN Jun. Research on nutrient loss from loessial soil under different slope[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2007, 21(3): 14–18.
- [17] 黄满湘, 章申, 唐以剑, 等. 模拟降雨条件下农田径流中氮的流失过程[J]. *土壤与环境*, 2001, 10(1): 6–10.
HUANG Man-xiang, ZHANG Shen, TANG Yi-jian, et al. Nitrogen losses from farm runoff under simulated rainfall conditions[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2001, 10(1): 6–10.
- [18] 王全九, 王力, 李世清. 坡地土壤养分迁移与流失影响因素研究进展[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2007, 35(12): 109–114.
WANG Quan-jiu, WANG Li, LI Shi-qing. Research on the effective factors of nutrient transfer and loss in the slope land[J]. *Journal of Northwest A & F University(Natural Science Edition)*, 2007, 35(12): 109–114.
- [19] Hodgkinson R A, Withers P J A. Sourcing, transport and control of phosphorus loss in two English headwater catchments[J]. *Soil Use and Management*, 2007, 23(12): 92–103.
- [20] 梁涛, 王红萍, 张秀梅, 等. 官厅水库周边不同土地利用方式下氮、磷非点源污染模拟研究[J]. *环境科学学报*, 2005, 25(4): 483–490.
LIANG Tao, WANG Hong-ping, ZHANG Xiu-mei, et al. Simulation study of non-point source pollution under different landuse in Guanting Reservoir watershed[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(4): 483–490.
- [21] Sharpley N A, Chapra S C, Wedepohl L R, et al. Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters: issues and options[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23: 437–451.
- [22] 崔力拓, 李志伟, 王立新, 等. 农业流域非点源磷素迁移转化机理研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(S1): 353–355.
CUI Li-tuo, LI Zhi-wei, WANG Li-xin, et al. Study progress of migration and transformation on nonpoint phosphorus in river basin[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(S1): 353–355.
- [23] Victor Hugo Durán Zuazo, Armando Martínez Raya, José Aguilar Ruiz. Nutrient losses by runoff and sediment from the taluses of orchard terraces[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 153: 355–373.
- [24] Francirose Shigaki, Andrew Sharpley, Luis Ignacio Prochnow. Rainfall intensity and phosphorus source effects on phosphorus transport in surface runoff from soil trays[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 373: 334–343.
- [25] Zhang XC, Nearing M A, Polyakov V O, et al. Using rare-earth oxide tracers for studying soil erosion dynamics[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67: 279–288.
- [26] 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 Science Society of America Journal*, 2001, 65: 1508–1515.