

富啡酸对石灰性潮土中磷吸附-解吸及其对锌次级吸附-解吸的影响

田春丽^{1,3}, 介晓磊^{1,2}, 刘世亮^{1*}, 刘芳¹, 化党领¹

(1. 河南农业大学资源与环境学院/河南省高校农业资源与环境工程技术研究中心, 郑州 450002; 2. 黄淮学院, 河南 驻马店 463000; 3. 河南农业职业学院, 河南 中牟 451450)

摘要:通过吸附和解吸试验,研究了富啡酸(Fulvic acid, FA)对石灰性潮土中磷吸附-解吸的影响,并进行了吸附富啡酸和磷后对锌次级吸附-解吸的影响。结果表明:同时吸附不同磷和富啡酸后,土壤对磷的吸附量随磷初始浓度的增加而增加,而随富啡酸吸附初始浓度的增加而降低;石灰性潮土磷等温吸附曲线用 Langumir 方程式描述时,土壤对磷的吸附反应常数 K 、最大吸附量 X_m 、最大缓冲容量 $K \times X_m$ 均随富啡酸初始浓度的增加而降低; KNO_3 、 KOH 、 HCl 对吸附磷的解吸量所占比例及磷的总解吸量均随富啡酸浓度的增加而增加。土壤对 Zn^{2+} 的吸附率随磷和富啡酸吸附初始浓度的增加而降低;而其解吸率随磷和富啡酸吸附浓度的增加而增加,说明磷和富啡酸减少了土壤对 Zn^{2+} 的吸附,且增加了其在土壤中的解吸量。所以,石灰性潮土中富啡酸提高了土壤中磷的有效性,而且磷和富啡酸提高石灰性土壤中锌的有效性。

关键词:石灰性潮土;富啡酸;磷;锌;吸附;解吸

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)03-0530-08

Effects of Fulvic Acid (FA) on P Adsorption-Desorption and Zn Secondary Adsorption-Desorption in Calcareous Chao Soil

TIAN Chun-li^{1,3}, JIE Xiao-lei^{1,2}, LIU Shi-liang^{1*}, LIU Fang¹, HUA Dang-ling¹

(1. College of Resources and Environment, Henan Agricultural University / Engineering Research Center of Agricultural Resources and Environment, Colleges and Universities of Henan Province, Zhengzhou 450002, China; 2. Huanghuai University, Zhumadian 463000, China; 3. Henan Vocational College of Agriculture, Zhongmu 451450, China)

Abstract: The importance of P and heavy metal interaction have extended from nutrition field to maintain environmental safety field and human health. To elucidate the interaction mechanism of P and Zn, fulvic acid (FA) in soil system, the effect of different FA adsorption contents soil on P adsorption-desorption, and the soil secondary adsorption-desorption Zn after the soil adsorbed FA and P in calcareous Chao soil were studied. The results showed that, the P adsorption amount increased with P adsorption initial concentration increasing, and it decreased with FA adsorption initial concentration increasing when P and FA adsorbed at the same time. When isothermal adsorption curve of phosphate in calcareous Chao soil described with Langumir equation, the adsorption reaction constant (K), the most adsorption quantity (X_m), and the most buffer capacity ($K \times X_m$) were reduced with FA adsorption initial concentration increasing. The ratio of P desorption of KNO_3 、 KOH 、 HCl and total desorption amount to P adsorption amount increased with FA concentration increasing. The Zn^{2+} adsorption ratio decreased with P and FA adsorption initial concentration increasing, but it desorption ration increased with P and FA adsorption initial concentration increasing. It indicated that P and FA reduced the Zn^{2+} absorption by soil, and increased the Zn^{2+} desorption. So, the FA improved the P availability, and P and FA improved Zn availability in calcareous Chao soil.

Keywords: calcareous Chao soil; fulvic acid (FA); P; Zn; adsorption; desorption

收稿日期: 2011-08-09

基金项目: 河南省自然科学基金项目(511031400, 2008A208014)

作者简介: 田春丽(1982—), 女, 河南上蔡人, 博士研究生, 主要从事土壤化学研究。E-mail: ashout5@163.com

* 通讯作者: 刘世亮 E-mail: shliu70@163.com

研究磷与重金属元素交互作用的重要性主要是因为这种交互作用的研究已经从单纯的营养学角度扩展到维持环境生态安全和人类健康等方面。而磷锌交互作用又是科学工作者很感兴趣的问题,且研究已很深入。一方面是因为锌在世界大部分耕地中有效性极低^[1],特别是在石灰性土壤中常会出现作物因缺锌而造成减产^[2-3],同时锌缺乏与当前大量使用磷肥也有密切关系^[4]。另一方面,因为采矿、冶炼等工业发展,锌也是对作物产生毒害的重金属污染主要种类之一^[5]。

研究表明,土壤中施磷会导致植物缺锌或者加重植物的缺锌症状,二者相互作用的机制已有很多研究人员进行了探讨,并取得了相应的成果,其主要的研究方法为土培和实验室内吸附解吸试验,如 Saeed 和 Fox^[6]通过室内土壤培养试验发现磷肥施用降低了一些土壤对 Zn 的吸持,却增加了另一些土壤对 Zn 的吸持;朱小平^[7]通过对白浆土磷、锌不同用量的室内培养试验研究表明,大量施用磷肥降低了土壤锌的有效性,尤其是在缺锌的土壤中;而 Friesen 等^[8]早期研究却发现在土壤溶液中 Zn^{2+} 的活性不受磷酸根的影响;王耀晶等^[9]也指出土壤固相的交换态锌进入土壤溶液的倾向不受土壤溶液中磷浓度的影响;可是王海啸等^[10]的研究证明,施磷促进了土壤吸附态锌的解离,而且土壤中活性较低的晶形铁结合态、碳酸盐结合态锌所占比例减少,而交换态、水溶态的含量增加,锌的有效性提高。可见,对于磷与锌交互作用的研究出现了一些相互矛盾的结果,说明两者间的交互作用可能存在多种机制。

另外,环境中金属离子的迁移、富集及形态分布和土壤有机质对金属离子的络合、吸附作用有关^[11-13]。土壤溶液中的 Zn^{2+} 可以与土壤中的腐殖质形成锌的有机络合物,从而影响锌的有效性。有研究结果表明,在有机质含量高的土壤中,螯合态锌的含量较高,而交换态锌却低于有机质含量低的土壤,同时植物吸收的锌也有减少现象,说明有机物螯合锌的能力较强,因而有使交换态锌减少的趋势。当然,在有效锌含量很低的土壤中,螯合作用对锌的释出仍是重要的^[14-15]。有研究表明,富啡酸等腐植酸可通过向植物供应本身所含的重金属、活化土壤中非有效态、改变重金属向根的扩散速度、调节植物对元素的吸收等促进植物对重金属的吸收^[16-18]。Kumar 等的研究就表明富啡酸显著提高了锌在石灰性土壤中的扩散系数,增加了作物的产量和吸收量,认为这是由于富啡酸促进了土壤锌向可溶性锌配合物的转化^[19]。

总之,近年来,磷与锌等重金属以及腐植酸与重金属的相互作用已引起专家们的浓厚兴趣,并在环境科学、土壤学、生态学等领域进行了大量的研究,而关于腐植酸-磷-锌三者相互作用机制少见报道。因此,本文通过室内吸附-解吸试验,研究了土壤吸附富啡酸和磷后对锌次级吸附-解吸的影响,为进一步探讨磷-富啡酸-锌三者作用机理提供初步资料。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤样品采自河南农业大学科教园区正常耕作潮土(0~50 cm),其理化性质如下:有机质 $9.20 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效磷 $6.75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, CaCO_3 $65.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ 8.0, DTPA 提取态 Zn $0.89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 物理性粘粒含量 31.6%。

供试试剂:磷为磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , AR), 锌为七水硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, AR), 富啡酸(FA)由河南省化学研究所提供。

1.2 试验方法与设计

1.2.1 不同浓度富啡酸(FA)对土壤磷吸附-解吸的影响

吸附磷和富啡酸的方法:称 20 目的土样 1.000 0 g 若干份置于 50 mL 塑料离心管中,称取离心管和土样总重,分别加入 0、20、40、80、120、180 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 的 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液 ($\text{pH}=6.50$) 和 0、10、100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ FA(分别用 FA0、FA10、FA100 表示)的 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液 ($\text{pH}=6.50$) 25 mL,充分摇匀,在空气浴恒温振荡器中振荡 4 h[(25±1)℃, 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$]后,使土壤对溶液中 H_2PO_4^- 和 FA 充分吸附后,再恒温离心[(25±1)℃, 6 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min],测上清液磷含量,计算土样对磷吸附量。然后根据介晓磊^[20]的方法,依次用 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 -0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH -0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 对吸附磷后的土壤进行浸提,(25±1)℃下振荡 4 h,离心后(25℃, 6 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min)测上清液 pH 值和磷含量,计算浸提后磷解吸量。

1.2.2 吸附磷和富啡酸后土壤对锌的次级吸附-解吸的影响

向吸附过磷和富啡酸的土壤样品中分别加入 20、80 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (分别用 Zn20、Zn80 表示)的 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液 ($\text{pH}=6.50$) 25 mL,充分摇匀,在空气浴恒温振荡器中振荡 4 h[(25±1)℃, 150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$]后,使土壤对溶液中 Zn^{2+} 充分吸附后,再恒温离心[(25±1)℃, 6 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 10 min],测上清液 Zn^{2+} 浓

度,计算土样对 Zn^{2+} 的次级吸附量。然后根据介晓磊^[20]的方法,依次用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ – $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ – $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 对次级吸附 Zn^{2+} 后的土壤进行浸提, $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下振荡 4 h, 离心后 $[(25 \pm 1)^\circ\text{C}, 6\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}, 10 \text{ min}]$ 测上清液 Zn^{2+} 浓度, 计算浸提后 Zn^{2+} 解吸量。

以上试验,每次离心后均测上清液中磷或锌的含量,计算吸附或者解吸磷或锌量。每次离心后均称离心管重量并做 2 个重复。

1.3 测定方法

基础土壤样品测定方法^[21]:DTPA–Zn 采用原子吸收分光光度计法测定;速效磷采用 Olsen 法测定;有机质采用浓硫酸–重铬酸钾氧化法(外加热法);pH 值采用电位法;土壤 CaCO_3 采用气量法;物理性粘粒采用比重计法。

吸附、解吸离心后上清液的测定方法^[21]:钼兰比色法测磷含量;原子吸收分光光度法测锌含量。

2 结果与讨论

2.1 FA 对磷吸附量的影响

由图 1 可见,土壤对磷的吸附量随磷初始浓度的增加而增加,但当初始浓度高于 $80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,磷吸附量的增幅有所减小;FA 添加量的增加降低了土壤对磷的吸附量,特别是 FA100 处理土壤对磷的吸附量明显低于 FA0 和 FA10 处理,说明 FA 明显的抑制了土壤对磷吸附,并随 FA 用量的增加而增强,这可从另外一个侧面说明 FA 提高了磷在土壤溶液中的浓度,从而有利于磷的有效性提高,这与庞荣丽等^[22]和章爱群等^[23]的研究结论相符。

推测可能的原因:(1) 向土壤中同时加入富啡酸和磷后, H_2PO_4^- 和富啡酸解离的阴离子竞争土壤胶体表面的吸附点位,随富啡酸浓度的提高,富啡酸占据大量的表面吸附位点,使得能吸附磷的位点数目不断减少,土壤吸附磷量大幅度下降;(2) 没有被土壤胶体表面吸附的富啡酸所含的羟基可能被磷酸根所取代而发生磷的配位吸附,从而减少土壤胶体对磷的吸附

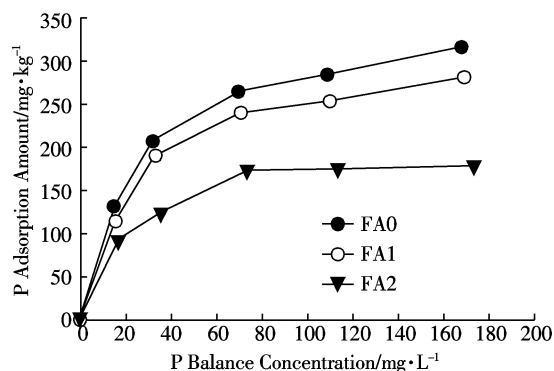


图 1 磷在不同 FA 含量潮土中的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherms of P on Chao soil with different FA contents

量;(3) 富啡酸可能包裹在 CaCO_3 和铁铝氧化物等表面上形成胶膜,掩蔽了吸附点位,从而抑制胶体对磷的吸附固定^[24],但具体原因有待进一步研究确定。

通过对磷在土壤中的吸附进行 Langumir 吸附等温方程式拟合发现,相关系数(r)均达到极显著水平(见表 1),说明土壤对磷的吸附符合 Langumir 方程,且吸附反应常数(K)、最大吸附量(X_m)、最大缓冲容量($K \times X_m$)均随 FA 初始浓度的增加而降低,说明在添加富啡酸条件下土壤吸附磷的能力和容量都有所下降,且富啡酸浓度的提高使其对土壤吸附磷的抑制作用增强,即石灰性潮土中富啡酸施用量的增加可以提高土壤中磷的有效性。

2.2 FA 对土壤吸附磷的连续解吸的影响

由表 2 可见,在相同 FA 处理下,随磷吸附浓度的增加,溶液的 pH 值均逐渐降低,磷吸附量逐渐增加。在不同 FA 处理下,磷的吸附量和解吸率分别为:FA0 为 $131.28 \sim 315.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $69.62\% \sim 91.55\%$;FA10 为 $115.48 \sim 280.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $85.18\% \sim 91.90\%$;FA100 为 $93.14 \sim 178.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $97.47\% \sim 97.90\%$ 。显然土壤对磷的吸附量随 FA 浓度的增加而降低,而解吸率随 FA 浓度的增加而增大,这可能是因为富啡酸削弱了土壤胶体表面对磷酸根的吸附,此时吸附态磷酸根所占据的位点能量较低,因而比较容易被解吸。

表 1 不同浓度 FA 条件下磷吸附等温线的 Langmuir 模型拟合参数

Table 1 P adsorption equations & parameters at different initial FA concentrations in soil

FA/mg·L ⁻¹	Langmuir 方程	X_m	K	$K \times X_m$	$r(n=5)$
0	$c/m=3.011 \times 10^{-3}c + 4.362 \times 10^{-2}$	332.115	9.868×10^{-2}	32.77	0.991 4**
10	$c/m=3.390 \times 10^{-3}c + 4.820 \times 10^{-2}$	294.985	7.033×10^{-2}	20.75	0.991 3**
100	$c/m=5.291 \times 10^{-3}c + 3.12 \times 10^{-2}$	189.00	7.903×10^{-2}	13.05	0.994 7**

注: c :平衡液磷质量浓度/mg·L⁻¹; m :磷吸附量/mg·L⁻¹; X_m :土壤对磷的最大吸附量; K :吸附能常数; $K \times X_m$:最大缓冲容量; r :相关系数。

对不同解吸剂对磷解吸量分析可知,在不同 FA 处理下,HCl 解吸磷量所占总解吸量的比率最大(大于 40%),KOH 解吸磷量所占比率次之(22%~30%),而 KNO₃ 解吸磷量所占比率最小(4%~13%)。根据介晓磊等^[20]研究表明,KNO₃ 解吸态磷属于电性吸附态活性较高的磷;HCl 解吸态磷属于专性吸附态,几乎没有活性的磷;KOH 解吸态磷的活性则处于两者之间。因此可以看出,随着磷吸附量的增加,KNO₃ 和 KOH 解吸率均有增大趋势。当吸附磷量较低时,H₂PO₄⁻ 主要吸附在结合能较高、不易被解吸下来的专性吸附位点上;当吸附磷量增大时,H₂PO₄⁻ 除占据专性吸附位外,还占据了大量的非专性吸附位点,易被解吸进入土壤溶液,有效性提高。另一种解释是,当磷浓度较低时,H₂PO₄⁻ 被均匀地吸附在土壤表面,且吸附力很大,但当浓度较高时,可发生多层吸附,但层与层之间作用力较小,更容易被解吸下来^[20]。这表明磷浓度的提高所增加的吸附磷主要是增加了电性吸附态磷,所以随着磷初始浓度的增加磷的有效性也在增加。

另外,随吸附 FA 初始浓度的提高,3 种解吸剂对磷的解吸率均呈增加趋势。可能是因为随 FA 浓度的提高,FA 在土壤胶体表面占据较多的吸附点位,而对 H₂PO₄⁻ 的吸附主要为 H₂PO₄⁻ 与 FA 解离的官能团相结合,当进行解吸时,H₂PO₄⁻ 被溶液中的阴离子替换,从

而增加了 H₂PO₄⁻ 的解吸率;也可能是 FA 降低了体系中的 pH 值,溶解了其他形态的难溶性磷,从而表征 H₂PO₄⁻ 解吸量的提高。本结果与薛泉宏等^[25]研究结果相似,他们认为磷饱和土壤加入 FA 后,H₂PO₄⁻ 的解吸量大幅度增加的途径有二:其一,FA 通过酸溶及其与 Ca²⁺ 的络螯合使土壤中 CaHPO₄ 等 Ca-P 溶解转化为易溶态;其二,在 CaCO₃ 含量较高的黄土性土壤中,FA 因 H⁺ (羧基) 解离而带负电,与土壤胶体上交换性 Ca²⁺、Mg²⁺ 阳离子桥上吸附的 H₂PO₄⁻ 交换,使其转化为游离态。

由表 2 还可见,在不同 FA 处理下,HCl 解吸率随磷浓度的增加呈现出不同的规律:FA0 时,HCl 解吸率呈增加趋势,表明磷水平的提高提高了专性吸附态磷的含量;FA10 时,HCl 解吸率无明显变化;FA100 时,HCl 解吸率呈下降趋势。因此,在高浓度 FA 条件下,磷浓度的增加降低了土壤对专性吸附态磷的吸附量,这是 FA 和磷共同作用的结果,具体反应机理有待进一步研究。

2.3 吸附磷和 FA 后对 Zn²⁺ 次级吸附和解吸的影响

由表 3 可知:

(1)在不同 FA 处理下,土壤对 Zn²⁺ 的吸附率均随吸附磷和 FA 量的增加而逐渐降低,可能因为 FA 与 Zn²⁺ 形成有机络合物或与 Zn²⁺ 竞争氧化物和粘粒表面

表 2 不同处理对土壤吸附磷解吸的影响

Table 2 Effect of different treatments on successive selective desorption of soil sorbed P

FA 浓度/ mol·L ⁻¹	P 浓度/ mol·L ⁻¹	P 吸附后 pH	磷吸附量/ mg·kg ⁻¹	3 种解吸剂解吸磷量占总吸附磷量的比率/%			总解吸量/ mg·kg ⁻¹	总解吸率/%
				KNO ₃	KOH	HCl		
0	0	7.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	20	6.67	131.28	4.30	22.61	42.71	91.40	69.62
	40	6.79	206.65	9.52	24.07	40.21	152.51	73.80
	80	6.72	264.48	8.23	25.63	49.95	221.64	83.80
	120	6.66	284.27	11.27	27.94	52.04	259.40	91.25
	180	6.33	315.09	12.54	28.72	50.29	288.47	91.55
10	0	7.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	20	7.39	115.48	6.30	23.23	55.65	98.36	85.18
	40	7.07	191.63	9.37	23.55	50.32	159.52	83.24
	80	6.82	239.77	8.24	25.80	51.09	204.13	85.14
	120	6.62	251.68	8.39	29.36	50.59	222.32	88.33
	180	6.44	280.35	11.07	25.95	54.88	257.64	91.90
100	0	7.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	20	7.22	93.14	6.31	26.79	64.37	90.79	97.47
	40	7.03	123.95	7.95	26.76	63.82	122.13	98.53
	80	6.62	172.63	11.81	27.75	57.99	168.42	97.56
	120	6.53	175.92	13.58	28.10	54.77	170.37	96.85
	180	6.44	178.37	13.73	30.26	53.90	174.63	97.90

表 3 不同 FA 处理和磷吸附量对 Zn²⁺ 吸附率和解吸率的影响

Table 3 Effect of sorbed phosphate and fulvic acid on rate of Zn²⁺ adsorption and desorption in soil

FA 浓度/ mg·kg ⁻¹	磷吸附量/ mg·kg ⁻¹	Zn ²⁺ 吸附率/%		Zn ²⁺ 解吸量占总吸附量的比率/%						Zn ²⁺ 总解吸率/%	
				KNO ₃		KOH		HCl			
		Zn20	Zn80	Zn20	Zn80	Zn20	Zn80	Zn20	Zn80	Zn20	Zn80
0	0	99.71	88.16	0.04	5.73	26.79	44.36	67.26	21.78	94.09	71.87
	131.28	97.16	73.95	0.04	8.79	31.39	39.95	62.47	23.14	93.90	71.88
	206.65	95.80	71.78	0.21	12.72	31.43	30.61	62.73	22.41	94.37	65.74
	264.48	88.13	69.60	0.36	14.22	34.53	26.57	59.99	21.69	94.87	62.49
	284.27	84.91	65.87	0.52	17.16	36.97	26.84	56.28	21.63	93.77	65.63
	315.09	79.14	64.04	0.75	18.53	38.06	26.14	53.77	20.16	92.58	64.84
10	0	99.66	85.29	0.11	0.67	24.69	34.88	72.23	49.82	97.02	85.38
	115.48	96.67	72.33	0.46	9.10	22.47	27.03	68.45	48.27	91.37	84.40
	191.63	95.24	74.97	0.84	17.86	23.83	27.69	67.34	42.02	92.02	83.09
	239.77	91.04	71.77	1.01	17.93	29.11	23.22	63.61	37.14	93.74	82.75
	251.68	89.46	71.09	1.72	19.98	27.60	22.65	62.61	39.61	91.93	82.24
	280.35	87.36	67.68	2.42	20.04	27.64	23.23	64.66	33.29	94.71	76.56
100	0	70.10	52.53	1.84	4.24	48.76	48.11	49.35	41.11	99.95	93.45
	93.14	67.80	50.39	4.22	7.24	44.24	42.66	49.63	39.60	98.09	89.50
	123.95	68.58	47.08	7.99	19.01	39.29	34.66	48.16	37.32	95.44	90.98
	172.63	65.28	50.88	8.39	17.95	36.41	31.01	49.04	33.75	93.84	82.71
	175.92	63.06	47.79	9.61	20.75	38.17	30.41	51.10	30.75	98.88	81.91
	178.37	61.02	40.21	9.97	22.06	36.59	34.43	48.00	26.41	94.56	82.90

上的吸附位点,降低了对 Zn²⁺的吸附。出现以上现象主要与 H₂PO₄⁻-FA-Zn²⁺对土壤胶体吸附位的占据情况有关。在 H₂PO₄⁻-FA-Zn²⁺共存的土壤体系中,土壤胶体的吸附位点可以分为 4 部分:①只有 H₂PO₄⁻可以占据的;②只有 Zn²⁺可以占据的;③只有 FA 可以占据的;④以上两者或三者竞争均可以占据的^[20,26]。两者竞争吸附主要是竞争占据第四部分的吸附位点,而这种竞争能力与接触吸附位点时间先后、离子浓度有很大关系。此试验中,磷或 FA 吸附浓度较小时,Zn²⁺具有浓度高的竞争优势,可以占据较多的第四部分吸附位点,而随着磷或 FA 吸附量的增加,Zn²⁺量却没有增加,故 Zn²⁺竞争能力越来越小,所占据的第四部分的吸附位点越来越少,吸附量降低。土壤吸附低浓度 Zn²⁺时,大部分 Zn²⁺占据在自己特有的吸附位点上,只有很少量的 Zn²⁺与磷酸根或 FA 竞争第四部分吸附位点。另外,土壤先吸附磷和 FA 再吸附 Zn²⁺,本来浓度就很低的 Zn²⁺没有优先占据第四部分吸附位点的优势,因而受磷或 FA 吸附影响很小,随磷或 FA 吸附量提高,Zn²⁺吸附率降低趋势不很明显。而吸附高浓度 Zn²⁺时,Zn²⁺占据特有的吸附位点后,还有较多 Zn²⁺与磷酸根离子或 FA 竞争第四部分吸附位点,故受土壤磷或 FA 吸附量影响较大,对磷或 FA 吸附量增加,

Zn²⁺吸附量降低趋势较明显^[24]。

(2)随磷吸附量的增加,在 FA0、FA10 和 FA100 条件下 Zn20 处理时 Zn²⁺的总解吸率分别为:92.85%~94.87%、91.37%~97.02%、93.84%~99.95%;Zn80 处理 Zn²⁺的总解吸率分别为:62.49%~71.88%、76.56%~85.38%、81.91%~93.45%。可见,Zn²⁺解吸率随 FA 浓度的增加而提高,说明添加 FA 可减少土壤对 Zn²⁺的吸附,且同一吸附磷量条件下土壤对高浓度 Zn²⁺的次级吸附率远小于对低浓度 Zn²⁺的次级吸附率。而在 Zn20 处理 Zn²⁺的解吸率总体上高于 Zn80 处理,可能是因为在高锌处理下,溶液中 Zn²⁺浓度太高,导致一部分 Zn²⁺与被解吸的 H₂PO₄⁻生成了沉淀,从而表征为 Zn²⁺的总解吸率较低。本结果与刘忠珍的研究结果相一致^[24],他们比较了不同磷吸附量土壤对吸附 Zn²⁺浓度为 10 mg·L⁻¹ 和 80 mg·L⁻¹ 的解吸情况,结果表明吸附 10 mg·L⁻¹ Zn²⁺后的解吸率(>97%)远大于吸附 80 mg·L⁻¹ Zn²⁺后的解吸率(<88%),并认为吸附高锌后而解吸率低是因为有磷锌沉淀生成引起的。

(3)在相同 FA 处理下,Zn20 时 HCl 解吸 Zn²⁺量所占比率最大(大于 48%),KOH 解吸比率次之(20%~46%),KNO₃ 解吸比率最小(1%~9.9%)。与 Zn20 处理相比,Zn80 处理时 KNO₃ 解吸 Zn²⁺量所占比率明显

上升(4%~22%),HCl解吸比率有所下降。与磷的情况相同,KNO₃解吸态锌属于电性吸附态,活性较高的锌;HCl解吸态锌属于专性吸附态,几乎没有活性的锌;KOH解吸态锌的活性则处于两者之间。所以当吸附Zn²⁺量较低时,Zn²⁺主要吸附在结合能较高,不易被解吸下来的专性吸附位点上;当吸附Zn²⁺量增大时,还占据大量的非专性吸附位点,易被解吸进入土壤溶液。另外,当Zn²⁺浓度较高时,可发生多层吸附,更容易被解吸下来^[20]。

(4)从表3还可看出,不同FA处理下,次级吸附Zn²⁺后不同解吸剂对Zn²⁺的解吸影响较大:

在FA0时,KNO₃对Zn²⁺的解吸率均随磷吸附量的增加逐渐增大,HCl对Zn²⁺的解吸率均逐渐降低,Zn20处理时Zn²⁺的总解吸率远大于Zn80处理,表明磷的吸附量提高了电性吸附Zn²⁺量,且在低浓度Zn²⁺处理下,磷的吸附量的增加减小了Zn²⁺的专性吸附,说明在土壤有限的吸附点位中,磷酸根可能与Zn²⁺竞争专性吸附位点,随磷吸附量增加,磷酸根占据了这些位点,又因为试验中对磷和富啡酸的吸附在先,故吸附Zn²⁺量逐渐降低。

在FA10条件下,随磷吸附量的增加,KNO₃对Zn²⁺的解吸率仍逐渐增大,HCl对Zn²⁺的解吸率较FA0处理下有增加趋势,说明低浓度FA明显提高了土壤对Zn²⁺的电性吸附,同时也提高了Zn²⁺的专性吸附,可能原因是富啡酸表面解离的阴离子对Zn²⁺进行了电性吸附。

在FA100条件下,随磷吸附量的增加,KNO₃对Zn²⁺的解吸率仍逐渐增大,Zn20处理中HCl对Zn²⁺的解吸率较FA0条件下有所降低,但Zn80处理中HCl对Zn²⁺的解吸率较FA0条件下有所增加,说明高量富啡酸提高了Zn²⁺的专性吸附。

因此,总体上随FA浓度的增加,KNO₃对Zn²⁺解吸率均逐渐增大,HCl对Zn²⁺的解吸率先增后降,说明随土壤吸附FA量的增加提高了土壤中电性吸附态锌的量。可以推测低浓度FA情况下,土壤对Zn²⁺的吸附主要属于专性吸附,而高浓度FA情况下,对Zn²⁺的吸附主要是非专性吸附。

(5)由表3还可发现,在FA0和FA10条件下,在Zn20处理中,随磷吸附量的增加,KOH对Zn²⁺的解吸率逐渐升高,在FA100条件下却有所降低,而在Zn80处理中,KOH对Zn²⁺的解吸率均逐渐降低,分析认为,由于土壤吸附磷酸根的量逐渐增加,为Zn²⁺通过与邻近的磷酸根分子或富啡酸络合物相连接而被吸

附创造了条件,故此形态吸附态锌逐渐升高,这在一定程度上为“桥链”作用^[27-28]提供了证据。可能的原因是,KOH解吸Zn²⁺的同时,土壤所吸附的一部分磷也被KOH解吸,由于吸附Zn²⁺量很大,被KOH解吸的Zn²⁺量也相对较多,于是,高出生成沉淀浓度阈值的那部分被解吸下来的磷锌可能会生成沉淀,随磷吸附量的增加,KOH解吸的磷量也相应增加,与Zn²⁺生成沉淀的量也应该逐渐增加,故所能检测到的解吸Zn²⁺量是逐渐降低的。而土壤吸附20 mg·L⁻¹(Zn20处理)锌时,被KOH解吸的Zn²⁺量少,不可能生成沉淀。因此,在两个Zn²⁺浓度处理下,磷与锌交互作用机制可能发生了改变,具体原因有待进一步进行系统研究确定。

另外值得注意的是,在进行土壤吸附-解吸H₂PO₄⁻(表2)和Zn²⁺(表3)后,吸附-解吸体系中将有OH⁻或H⁺产生,影响溶液pH值的变化,从而导致土壤对H₂PO₄⁻和Zn²⁺的吸附-解吸量发生改变,但是本研究所采用的是石灰性潮土,CaCO₃含量高达65.9 g·kg⁻¹,且在本体系pH值为6.2~8.2范围内碳酸盐对土壤pH值具有极强的缓冲能力,同时FA含有羧基、羟基、酚羟基、醇羟基等活性官能团,也是土壤溶液良好的缓冲体系,因此吸附-解吸后对体系的pH影响以及加入HCl(和KOH)后对固相磷的溶解作用不是很明显,这与安俊岭^[29]及陈翠玲^[30]等研究结果一致,但其具体机理需要进行系统研究确定。

3 结论

(1)同时吸附不同磷和富啡酸后,土壤对磷的吸附量随磷初始浓度的增加而增加,但当初始浓度高于80 mol·L⁻¹后,磷吸附量的增幅有所减小。FA添加量的增加降低了土壤对磷的吸附量,特别是FA100处理土壤对磷的吸附量明显低于FA0和FA10处理,说明FA的存在对石灰性潮土磷吸附有明显的抑制作用,这种作用随FA用量的增加而增强。石灰性潮土磷等温吸附曲线用Langumir方程式描述时,土壤对磷的吸附反应常数K、最大吸附量X_m、最大缓冲容量K×X_m均随FA初始浓度的增加而降低,说明在有富啡酸存在条件下土壤吸附磷的能力和容量都有所下降,且富啡酸浓度的提高使其对土壤吸附磷的抑制作用增强,说明石灰性潮土中富啡酸含量的增加提高了土壤中磷的有效性。另外,随FA浓度的增加,KNO₃、KOH、HCl对所吸附磷的解吸量所占比率及磷的总解吸量均有所增加。

(2)不同FA和磷吸附初始吸附浓度处理后,分

别次级吸附和解吸 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Zn20) 和 $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Zn80) 锌后发现,在不同 FA 处理下,随磷吸附浓度的增加,土壤对 Zn^{2+} 的吸附率均逐渐降低;在相同磷吸附初始浓度下,随 FA 吸附初始浓度的增加,土壤对 Zn^{2+} 的吸附量降低,说明磷吸附量和 FA 初始浓度的增加均降低了土壤对 Zn^{2+} 的吸附,进一步说明了施磷和富啡酸可以提高石灰性土壤中锌的有效性。

(3) 在不同 FA 处理下,随磷吸附初始浓度的增加, Zn^{2+} 的解吸率随富啡酸浓度的增加而增加,说明添加富啡酸可减少土壤对 Zn^{2+} 的吸附;同时,吸附 Zn80 后的 Zn^{2+} 解吸率远远大于吸附 Zn20 后 Zn^{2+} 的解吸率,说明在相同磷吸附量条件下高浓度锌更易被解吸。

参考文献:

- [1] Alina K P, Honry K P. Trace elements in soil and plants[M]. London: CRC Press, 1996:67-291.
- [2] Cakmak I, Dirici R, Torun B, et al. Role of rye chromosomes in improvement of zinc efficiency in wheat and triticale[J]. *Plant and Soil*, 1997, 196:249-253.
- [3] Khan H R, McDonald G K, Rengel Z. Chickpea genotypes differ in their sensitivity to Zn deficiency[J]. *Plant and Soil*, 1998, 198:11-18.
- [4] 杨习文, 田霄鸿, 陆欣春, 等. 螯合-缓冲营养液中不同磷锌配比对小麦苗期磷-锌关系的影响 [J]. 中国生态农业学报, 2009, 17(6): 1055-1062.
YANG Xi-wen, TIAN Xiao-hong, LU Xin-chun, et al. Effect of varying combination of P and Zn in chelater-buffered solution on P-Zn interaction in wheat seedling[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2009, 17(6): 1055-1062.
- [5] 谭万能, 李志安, 邹 碧. 植物对重金属耐性的分子生态机理 [J]. 植物生态学报, 2006, 30(4): 703-712.
TAN Wan-neng, LI Zhi-an, ZOU Bi. Molecular mechanisms of plant tolerance to heavy metals[J]. *Journal of Plant Ecology*, 2006, 30(4): 703-712.
- [6] Saeed M, Fox R L. Influence of phosphate fertilization on zinc adsorption by tropical soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1979, 43: 683-686.
- [7] 朱小平, 王义炳. 白浆土磷锌关系的研究 [J]. 南京农业大学学报, 1995, 18(2): 69-73.
ZHU Xiao-ping, WANG Yi-bing. The study on P and Zn interaction in Baijiang soil[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 1995, 18(2): 69-73.
- [8] Friesen D K, Juo A S R, Miller M H. Liming and lime-phosphorus-zinc interactions in two Nigerian Ultisols: I. Interactions in the soil[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44: 1221-1226.
- [9] 王耀晶, 刘鸣达, 陆晓辉, 等. 不同磷含量水平对两种旱地土壤供锌能力的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2003, 34(3): 185-187.
WANG Yao-jing, LIU Ming-da, LU Xiao-hui, et al. The zinc supplying capacity as influenced by different P level [J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2003, 34(3): 185-187.
- [10] 王海啸. 山西石灰褐土的磷锌关系及其对玉米幼苗生长的影响[J]. 土壤学报, 1990, 27(3): 241-248.
WANG Hai-xiao. The effect of interaction P and Zn on maize growth in cinnamon soil in Shanxi Province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1990, 27(3): 241-248.
- [11] 华 璐, 陈世宝, 白玲玉, 等. 土壤腐植酸与 ^{109}Cd 、 ^{65}Zn 及其复合存在的络合物稳定性研究[J]. 中国农业科学, 2001, 34(2): 187-191.
HUA Luo, CHEN Shi-bao, BAI Ling-yu, et al. Studies on stability of ^{109}Cd , ^{65}Zn complex with humus acids [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2001, 34(2): 187-191.
- [12] 余贵芬, 蒋 新, 和文祥, 等. 腐植酸对红壤中铅镉赋存形态及活性的影响[J]. 环境科学学报, 2002, 22(4): 508-513.
YU Gui-fen, JIANG Xin, HE Wen-xiang, et al. Effect of humic acids on species and activity of cadmium and lead in red soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(4): 508-513.
- [13] 余贵芬, 蒋 新, 吴泓涛, 等. 镉铅在粘土上的吸附及受腐植酸的影响[J]. 环境科学. 2002, 23(5): 109-112.
YU Gui-fen, JIANG Xin, WU Hong-tao, et al. Adsorption of Cd and Pb on clays and the influence of humic acids[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2002, 23(5): 109-112.
- [14] 蒋先军, 骆永明, 赵其国. 重金属污染土壤的植物修复研究. III. 金属富集植物 *Brassica juncea* 对锌镉的吸收和积累[J]. 土壤学报, 2002, 39(5): 664-670.
JIANG Xian-jun, LUO Yong-ming, ZHAO Qi-guo. Study on phytoremediation of heavy metal polluted soils III. Cadmium and zinc uptake and accumulation by Indian mustard (*Brassica Juncea*) [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2002, 39(5): 664-670.
- [15] 翟莹雪, 魏世强. 土壤富里酸对镉的吸附特征与影响因素的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(5): 1208-1211.
ZHAI Ying-xue, WEI Shi-qiang. Influencing factors and cadmium adsorption by soil fulvic acid[J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2006, 25(5): 1208-1211.
- [16] Nizhou H, Thompson M L. Copper-binding ability of dissolved organic matter derived from an aerobically digested biosolids[J]. *Journal Environmental Quality*, 1999, 28: 938-939.
- [17] 王丹丽, 关子川, 王恩德. 腐殖质对重金属离子的吸附作用[J]. 黄金, 2003, 24(1): 47-49.
WANG Dan-li, GUAN Zi-chuan, WANG En-de. Adsorption of heavy metal ions onto humus[J]. *Gold*, 2003, 24(1): 47-49.
- [18] 苏德纯, 张福锁, 李国学. 磷-金属 (Fe、Al)-有机酸三元复合体在植物磷营养中的作用[J]. 土壤通报, 2000, 31(4): 159-162.
SU De-chun, ZHANG Fu-suo, LI Guo-xue. Roles of phosphorus-metal (Fe or Al)-organic acid tricomplex on P nutrition of plants[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2000, 31(4): 159-162.
- [19] Kumar M, Prasad B. Effect of natural zinc complexes on diffusion of sewage sludge disposal[J]. *Nuclear Agricultural Biology*, 1988, 17: 144-150.
- [20] 介晓磊, 刘 凡, 徐凤琳, 等. 磷酸化针铁矿表面次级吸附态锌的化学分组[J]. 华中农业大学学报, 1997, 16(5): 340-344.
JIE Xiao-lei, LIU Fan, XU Feng-lin, et al. The chemical fraction of zinc sorbed on the surfaces of phosphate-goethite[J]. *Journal of*

- Huazhong Agricultural University*, 1997, 16(5):340-344.
- [21] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999:81-82.
- LU Ru-kun. Analysis method of soil agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Technology Press, 1999:81-82.
- [22] 庞荣丽. 低分子量有机酸对石灰性潮土磷素有效化影响的研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2002.
- PANG Yong-li. Studies on effect of low-molecular-weight organic acids on phosphorus availability in calcareous Chao soil[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2002.
- [23] 章爱群, 贺立源, 赵会娥, 等. 有机酸对土壤无机态磷转化和速效磷的影响[J]. 生态学报, 2009, 29(8):4061-4069.
- ZHANG Ai-qun, HE Li-yuan, ZHAO Hui-e, et al. Effect of organic acids on inorganic phosphorus transformation in soils and its readily available phosphate[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2009, 29(8):4061-4069.
- [24] 刘忠珍, 介晓磊, 刘世亮, 等. 石灰性褐土中磷锌交互作用及磷对锌吸附-解吸的影响[J]. 环境化学, 2010, 29(6):1079-1085.
- LIU Zhong-zhen, JIE Xiao-lei, LIU Shi-liang, et al. Interaction of phosphorus with zinc and the effects of phosphorus on the adsorption & desorption of zinc in calcareous cinnamon soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6):1079-1085.
- [25] 薛泉宏, 李瑞雪, 杨淑英, 等. 黄腐酸对黄土性土壤磷吸附解吸动力学性质的影响[J]. 西北农业大学学报, 1996, 24(1):9-13.
- XUE Quan-hong, LI Rui-xue, YANG Shu-ying, et al. The effect of fulvic acid on the kinetic characteristics of $H_2PO_4^-$ absorption and desorption in Leossial soil[J]. *Acta University Agricultural Boreali-occidentalis*, 1996, 24(1):9-13.
- [26] 马利民, 张明, 刘丛, 等. 外源磷对消落区土壤性质及磷释放的影响[J]. 环境化学, 2008, 27(1):73-76.
- MA Li-min, ZHANG Ming, LIU Cong, et al. The effect of anthropogenic phosphorus to the characteristics soil and its phosphorus release in the water-fluctuation-zone[J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(1):73-76.
- [27] Li X Y, Ding Y Y, Luo H T. Effects of phosphate adsorption on adsorption-desorption and availability of Cu and Zn ions in Ultisols and Afisols[J]. *Pedosphere*, 2000, 10(4):355-362.
- [28] Bolland M D A, Posner A M, Quirk J P. Zinc adsorption by goethite in the absence and presence of phosphate[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1977, 15:279-286.
- [29] 安俊岭, 黄美元, 陶树旺, 等. 长期土壤酸化模型(LTSAM)[J]. 环境科学学报, 1999, 19(3):284-291.
- AN Jun-ling, HUANG Mei-yuan, TAO Shu-wang, et al. Long-term soil acidification model(LTSAM)[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, 19(3):284-291.
- [30] 陈翠玲, 张麦生, 杨雪芹, 等. 潮土和石灰性褐土缓冲性能研究[J]. 河南农业科学, 2004, 6:56-57.
- CHEN Cui-ling, ZHANG Mai-sheng, YANG Xue-qin, et al. Studies on buffering action of Chao Soil and lime Drab Soil[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences*, 2004, 6:56-57.