

风沙土不同有机组分对磷的吸附特征影响

王而力¹, 王嗣淇¹, 庄 晶²

(1. 辽宁工程技术大学 环境科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁省阜新市环境监测中心站, 辽宁 阜新 123000)

摘 要:采用平衡吸附法研究了风沙土不同有机组分对磷的吸附特征影响,可为有机组分吸附态磷携载量估算提供依据。结果表明:去除有机质后的风沙土对磷的吸附能力大大降低,其碳标化饱和吸附量(Γ_{max})和吸附分配系数(k_{oc})分别只能达到重组的27.76%和8.45%,说明有机质是影响磷在风沙土上吸附特征的重要因素;磷在轻组有机组分上的吸附以分配作用为主($k_{\text{oc}}=51.02$);风沙土有机组分中的重组有机质对磷的吸附起主导作用($\Gamma_{\text{max}}=388.35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),重组有机组分中的紧结态腐殖质(胡敏素)对磷的吸附起关键作用($\Gamma_{\text{max}}=1\,007.96 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),影响机制主要为稳、紧结态腐殖质是形成土壤疏松多孔团聚体结构的重要胶结物质。在其所形成的有机矿质复合体中除分配作用吸附外,还存在着孔隙填充方式的磷吸附;考查土壤对磷的吸附能力不但要考虑有机质的含量,更要考虑有机质的存在形态,它也是影响土壤对磷吸附特征的重要因素。以重组为基准,轻组有机组分以及重组有机组分中稳结态腐殖质和紧结态腐殖质携载的吸附态磷分别可按0.69倍以及1.37、2.75倍估算。

关键词:风沙土;有机组分;磷;吸附;碳标化吸附分配系数;碳标化饱和吸附量

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)11-2207-08

Effect of Organic Matter Fraction on Sorption of Phosphorus on Sandy Soil

WANG Er-li¹, WANG Si-qi¹, ZHUANG Jing²

(1.College of Environmental Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China; 2.Fuxin Environment Monitoring Station, Fuxin 123000, China)

Abstract:Effect of organic matter fraction on sorption of phosphorus on sandy soil was investigated by batch experiments of equilibrium adsorption. The results indicated that the sorption capacity on the sandy soil reduced dramatically after the humus was removed. Normalized sorption capacity and partition coefficient only accounted for 27.76% and 8.45% of original sample. Humus was a main factor in the sorption of phosphorus on sandy soil. On the one hand, distribution function was the main process in phosphorus sorption on light fraction of organic matter, normalized partition coefficient was 51.02. On the other hand, heavy fraction was glass-state colloid, it played a leading role in the sorption of phosphorus and the normalized sorption capacity was $388.35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The sorption mechanism of phosphorus on the glass-state colloid was micro-hole function filling except distribution function. Furthermore, normalized sorption capacity of tightly combined humus (humin) of the heavy fraction was $1\,007.96 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Stably combined humus and tightly combined humus were important adhesive material in the formation of loose and porous structure on sandy soil aggregate. Consequently, there was a micro-hole filling function in phosphorus sorption on organo-mineral complexes. Taking into account the adsorption capacity was not only organic matter content, but also existent state of organic matter, and it was also a main factor in sorption characteristic of ammonium nitrogen on sandy soil. When regarding heavy fraction as a basic standard, adsorption state ammonium nitrogen on light fraction of the organic matter, stably combined humus and tightly combined humus were estimated in accordance with 0.69, 1.37 times and 2.75 times.

Keywords: sandy soil; organic matter fraction; phosphorus; sorption; normalized partition coefficient; normalized sorption capacity

因营养盐通量增加而导致的水体富营养化已构成了对水域生物地球化学循环的威胁。2000年中国

磷的总物质需求量达815.9万t,经过社会经济系统代谢后输出到国内环境的磷物质量为744.6万t,其中进入水体磷负荷为107.5万t^[1]。农业非点源磷污染与水体富营养化的发生有着密切的关系^[2-3],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^[4-6]。随径流流失是农田土壤中的磷进入

收稿日期:2012-04-26

基金项目:辽宁省教育厅科研项目(20060391)

作者简介:王而力(1954—),男,辽宁阜新人,硕士,教授,主要从事水污染控制理论与技术研究。E-mail:wangerli1954@126.com

水体的主要途径,地表径流中与泥沙结合的吸附态磷浓度远大于溶解态磷的浓度,吸附态磷是磷流失的主要形态^[7-12]。流失土壤携带是养分流失的主要形式,磷素通过土壤携带造成的损失占磷养分流失总量的87.37%^[13]。我国每年因水土流失泥沙携带的 P_2O_5 为 4.0×10^6 t^[14]。水土流失不仅使土壤环境和质量得到损害,而且给受纳水体带来危害,因为流失的水土是污染物的重要载体^[15]。土壤对磷的最大吸附容量(Q_m)与有机质含量呈极显著正相关^[16-17],有机质含量越高,土壤对磷的吸附结合能越小,而吸磷量增加^[18]。

天然有机质(NOM)是土壤、水体和沉积物中的重要组成部分,NOM一般可分为两类,一类是组成有机体的各种有机化合物,称为非腐殖物质,如蛋白质、糖类、树脂、有机酸等;另一类是成为腐殖质的有机化合物,占有有机质的65%~75%^[19]。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^[20-21]。近年来,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^[22]。有机质是团聚体存在的胶结物质,在团聚体的形成过程和稳定

性方面起着重要作用^[23]。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^[24]。因此,研究土壤不同有机组分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,但关于土壤不同有机组分对磷的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^[25]。本文研究西辽河流域风沙土不同有机组分对磷的吸附特征影响,可为应用土壤有机组分进行吸附态磷的携带量估算提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 采样点位布设

参考中国东北地区土壤图^[26],按照西辽河流域风沙土的地理分布,选取具有典型性、代表性的样地,设置样方,在西辽河流域共设置样方5个,按上、中、下游划分,其中上游1个样品(1#哈拉道口镇),中游3个样品(2#东风镇、3#余粮堡镇、4#治安镇),下游1个样品(5#角干镇)。西辽河流域风沙土采样点位的平面分布见图1。

1.1.2 土壤样品采集

样方面积为 $60\text{ m} \times 100\text{ m} = 6000\text{ m}^2$,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,带回室内备用。

1.1.3 土壤样品制备

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^[27-29]。

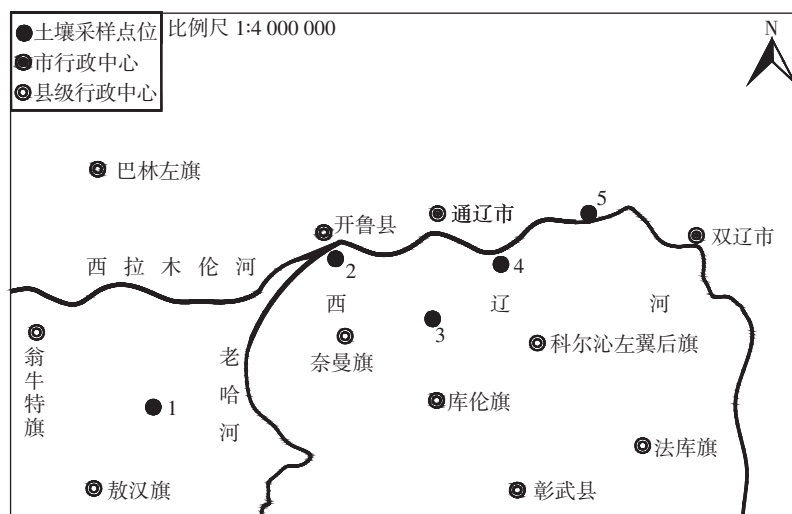


图1 西辽河流域风沙土采样点位平面分布图

Figure 1 Distribution of sampling sites in Western Liao River basin

轻组样品:称取样品 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 1:3.35 配制)50 mL,超声波分散 10 min,轻组有机组分悬浮于重液上部,过滤后收集备用,重组样品沉于管底,重复 3 次,至样品中无轻组有机组分为止,分离后的轻组有机组分用 95%乙醇冲洗 3~5 次,再用去离子水冲洗 3~5 次,风干备用。

重组样品:将用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,风干备用。此样品中含有松结态腐殖质(H_I)、稳结态腐殖质(H_{II})和紧结态腐殖质(H_{III})。

稳结态腐殖质(H_{II})+紧结态腐殖质(H_{III})样品:称取重组样品 5 g,置于 100 mL 离心管中,加入 0.1 mol·L⁻¹氢氧化钠 50 mL,连续提取 3 次,至提取液无色,提取出松结态腐殖质(H_I)。样品中剩有稳结态腐殖质(H_{II})和紧结态腐殖质(H_{III}),复酸,提取后样品再加入 0.1 mol·L⁻¹硫酸溶液 50 mL,使提取过程中被氢氧化钠破坏的腐殖质恢复原状,然后用去离子水洗至中性,风干备用。

紧结态腐殖质(H_{III})样品:称取重组样品 5 g,置于 100 mL 离心管中,加入 0.1 mol·L⁻¹氢氧化钠、0.1 mol·L⁻¹焦磷酸钠混合液 50 mL,连续提取 3 次,至提取液无色,提取出松结态腐殖质(H_I)和稳结态腐殖质(H_{II}),样品中仅剩有紧结态腐殖质(H_{III}),复酸,提取后样品再加入 0.1 mol·L⁻¹硫酸溶液 50 mL,使提取过程中被氢氧化钠、焦磷酸钠破坏的腐殖质恢复原状,然后用去离子水洗至中性,风干备用。

全去除腐殖质(H_0)样品^[30-31]: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。

样品制备完成后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。

1.2 实验设计

称取制备样品 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 mg·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

差值计算得出样品对磷的吸附量。

1.3 测试方法

平衡溶液中磷浓度采用钼锑抗分光光度法测定^[32];土壤有机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^[27-29];有机质含量采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定^[27]。

1.4 计算方法

1.4.1 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:

$$\Gamma_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

式中: C_0 为初始磷浓度(mg·L⁻¹); C_e 为吸附平衡时磷浓度(mg·L⁻¹); V 为平衡溶液体积(mL); W 为供试样品质量(g); Γ_e 为吸附平衡时吸附量(mg·kg⁻¹)。

1.4.2 吸附分配系数

风沙土不同有机组分对磷的吸附特征用 Freundlich 吸附方程来定量描述,吸附方程如下:

$$\Gamma_e = k C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

式中: Γ_e 为吸附平衡时的吸附量(mg·kg⁻¹); C_e 为吸附平衡时液相中的吸附质浓度(mg·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,表示随着吸附质溶液浓度的增加,吸附量增加的速度。

将上式直线化可得: $\ln \Gamma_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$ 。

以 $\ln \Gamma_e$ 对 $\ln C_e$ 作图,即可求得各特征值。

1.4.3 饱和吸附量

风沙土不同有机组分对磷的吸附特征还可用 Langmuir 吸附方程来定量描述,吸附方程如下:

$$\Gamma_e = \frac{\Gamma_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

式中: Γ_e 为吸附平衡时的吸附量(mg·kg⁻¹); Γ_m 为饱和吸附量(mg·kg⁻¹)可直观表征吸附剂对吸附质的吸附能力大小; C_e 为吸附平衡时液相中的吸附质浓度(mg·L⁻¹); b 为吸附作用的平衡常数,也叫做吸附系数(在一定温度下, Γ_m 和 b 对一定的吸附剂和吸附质来说是常数)。

上式直线化可得: $\frac{C_e}{\Gamma_e} = \frac{1}{b \Gamma_m} + \frac{1}{\Gamma_m} C_e$ 。

以 C_e/Γ_e 对 C_e 作图,即可求得各特征值。

1.4.4 碳标化吸附分配系数^[30]

$$k_{oc}=\frac{k}{W_{oc}}$$

(4)

式中: k_{oc} 为碳标化吸附分配系数; k 为吸附分配系数; W_{oc} 为有机质含量(%)。

1.4.5 碳标化饱和吸附量^[30]

$$\Gamma_{max}=\frac{\Gamma_m}{W_{oc}}$$

(5)

式中: Γ_{max} 为碳标化饱和吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); Γ_m 为饱和吸附量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); W_{oc} 为有机质含量(%)。

2 结果与分析

2.1 供试土壤样品理化性质

供试土壤样品理化性质见表 1。风沙土中轻组有机质含量较高,平均为 1.70%。但轻组在土壤中所占比例较小,平均为 0.62%,轻组有机质仅占风沙土有机质总量的 1.43%,重组有机质含量平均为 1.31%,重组有机质占风沙土有机质总量的 98.57%。重组中以紧结态腐殖质(相当于胡敏素)含量最高,占重组腐殖质的 44.27%;其次为稳结态腐殖质,占重组腐殖质总量的 35.01%;松结态腐殖质含量最低,占重组腐殖质总量的 20.72%。腐殖酸组成特征为:松结态腐殖质以富里酸为主,占松结态腐殖质总量的 56.50%;稳结态腐殖质以胡敏酸为主,占稳结态腐殖质总量的 69.25%。 Fe_2O_3 含量在 2.54%~3.15%之间,平均为 2.90%,变异系数为 8.62%; Al_2O_3 含量在 4.86%~6.04%之间,平均为 5.31%,变异系数为 8.29%。5 个样品的 Fe_2O_3 含量和 Al_2O_3 含量变化幅度不大,不会对吸附实验结果产生影响。

2.2 风沙土不同有机组分对磷吸附特征的影响

分别采用 Freundlich 吸附方程(式 2)和 Langmuir

吸附方程(式 3)对磷的吸附等温线进行拟合,拟合参数见表 2。风沙土不同有机组分对磷的吸附行为均符合 Langmuir 吸附等温式,其 R^2 在 0.951~0.998 之间;该吸附行为也符合 Freundlich 吸附等温式,其 R^2 在 0.942~0.999 之间;不同有机组分对磷的饱和吸附量(Γ_m)由大到小排序为 H_{III} 组($549.94\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)> H_{II} + H_{III} 组($505.43\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>重组(H_{I} + H_{II} + H_{III})($476.54\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)>轻组($408.80\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)> H_0 组($97.74\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。吸附分配系数(k)由大到小排序为轻组(86.20)>重组 H_{I} + H_{II} + H_{III} (56.21)> H_{II} + H_{III} 组(33.70)> H_{III} 组(15.48)> H_0 组(3.48)。西辽河流域沙土对磷的吸附行为研究^[33]表明,磷饱和吸附量(Γ_m)平均为 $312.55\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。 H_{III} 组、 H_{II} + H_{III} 组、重组和轻组磷饱和吸附量均大于该值($312.55\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),只有 H_0 组小于该值。吸附分配系数(k)平均为 31.55,轻组、重组(H_{I} + H_{II} + H_{III})和 H_{II} + H_{III} 组的吸附分配系数均大于该值(31.55),只有 H_{III} 组和全去除腐殖质的 H_0 组的吸附分配系数小于其平均值。

2.3 风沙土不同有机组分碳标化拟合参数分析

不同有机组分的吸附分配系数和饱和吸附量经碳标化计算^[30]后,等于把不同形态的有机质对磷吸附特征影响放在同一基点上进行比较,有利于说明不同有机组分对磷吸附特征的影响。应用式(4)和式(5),不同有机组分的碳标化吸附分配系数(k_{oc})和碳标化饱和吸附量(Γ_{moc})计算结果见表 3。

以重组的碳标化吸附分配系数为基准,表 3 结果表明,轻组有机组分的碳标化吸附分配系数相当于重组的 1.28 倍。稳结态+紧结态腐殖质的碳标化吸附分配系数相当于重组的 77.05%,紧结态腐殖质的碳标化吸附分配系数相当于重组的 71.33%,腐殖质被“完

表 1 供试土壤样品理化性质
Table 1 Organic composition of tested sandy soils

点位	Fe_2O_3 含量/%	Al_2O_3 含量/%	重组									
			轻组		重组							
			有机质 含量/%	占原样 比例/%	占重组 比例/%	H_{I} FA 比例/ %	HA 比例/ %	占重组 比例/%	H_{II} FA 比例/ %	HA 比例/ %	H_{III} 占重组比例/ %	H_0 /%
哈拉道口镇	2.78	5.13	1.60	1.20	18.38	54.2	45.8	27.21	31.03	68.97	54.41	1.36
东风镇	2.94	4.86	1.64	1.23	31.40	56.8	43.2	29.07	30.32	69.68	39.53	0.86
余粮堡镇	2.54	5.27	1.68	1.34	17.39	58.4	41.6	37.39	32.4	67.6	45.22	1.15
治安镇	3.08	5.26	1.76	1.63	19.87	57.1	42.9	37.82	30.22	69.78	42.31	1.56
角干镇	3.15	6.04	1.81	1.75	16.56	56.0	44.0	43.56	29.79	70.21	39.88	1.63
平均值	2.90	5.31	1.70	1.43	20.72	56.5	43.5	35.01	30.75	69.25	44.27	1.31
标准差	0.25	0.44	0.09	0.25	6.10	1.55	1.55	6.76	1.02	1.02	6.11	0.30
变异系数	8.62	8.29	5.29	17.48	29.44	2.74	3.56	19.31	3.32	1.47	13.80	22.90

注: H_{I} 为松结态腐殖质; H_{II} 为稳结态腐殖质; H_{III} 为紧结态腐殖质; H_0 为腐殖质总量;FA 为富里酸;HA 为胡敏酸。

表 2 吸附等温线拟合参数
Table 2 Relevant parameters for phosphorus sorption

有机组成	点位	Langmuir 吸附方程		Freundlich 吸附方程	
		$\Gamma_m/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	R^2	k	R^2
轻组	哈拉道口镇	337.56	0.996	98.69	0.968
	东风镇	406.36	0.997	78.96	0.993
	余粮堡镇	371.06	0.996	96.58	0.974
	治安镇	507.86	0.993	73.77	0.986
	角干镇	421.18	0.995	82.98	0.997
	平均	408.80	0.995	86.20	0.984
重组 $H_I+H_{II}+H_{III}$	哈拉道口镇	486.97	0.994	68.97	0.965
	东风镇	520.38	0.987	62.36	0.987
	余粮堡镇	485.61	0.998	33.02	0.960
	治安镇	380.38	0.993	68.57	0.949
	角干镇	509.35	0.986	48.11	0.942
	平均	476.54	0.992	56.21	0.961
$H_{II}+H_{III}$	哈拉道口镇	498.57	0.998	38.49	0.987
	东风镇	654.78	0.996	38.96	0.996
	余粮堡镇	288.64	0.994	15.68	0.996
	治安镇	549.31	0.973	28.99	0.995
	角干镇	535.86	0.980	46.40	0.989
	平均	505.43	0.988	33.70	0.993
H_{III}	哈拉道口镇	356.49	0.994	12.48	0.996
	东风镇	468.97	0.987	15.69	0.997
	余粮堡镇	609.58	0.983	17.78	0.999
	治安镇	690.47	0.991	13.14	0.998
	角干镇	624.19	0.951	18.30	0.999
	平均	549.94	0.981	15.48	0.998
H_0	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

注： H_I 为松结态腐殖质； H_{II} 为稳结态腐殖质； H_{III} 为紧结态腐殖质； H_0 为完全去除腐殖质。下表同。

全”去除后,其碳标化吸附分配系数只能达到重组的 8.45%。可见,轻组有机质对磷的吸附分配系数影响最大,其次为重组腐殖质。以重组的碳标化饱和和吸附量为基准,表 3 结果表明,紧结态腐殖质的碳标化饱和和吸附量相当于重组的 2.75 倍,稳结态+紧结态腐殖质的碳标化饱和和吸附量相当于重组的 1.37 倍,腐殖质被“完全”去除后,其碳标化饱和和吸附量只能达到重组的 27.76%,降低了磷的饱和和吸附量。可见,紧结态腐殖质对磷的饱和和吸附量影响最大,其次为稳结态腐殖质。

表 3 吸附等温线碳标化拟合参数
Table 3 Normalized carbon relevant parameters for phosphorus sorption

有机组成	点位	Langmuir 吸附方程		Freundlich 吸附方程	
		$\Gamma_{m0c}/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	占重组比例/ %	k_{oc}	占重组比例/ %
轻组	哈拉道口镇	210.98	58.92	61.68	121.63
	东风镇	247.78	40.95	48.15	66.40
	余粮堡镇	220.89	52.31	57.49	200.22
	治安镇	288.56	118.34	41.91	95.35
	角干镇	232.70	74.47	45.85	155.34
	平均	240.18	69.00	51.02	127.79
$H_I+H_{II}+H_{III}$	哈拉道口镇	358.07	100	50.71	100
	东风镇	605.09	100	72.51	100
	余粮堡镇	422.27	100	28.71	100
	治安镇	243.83	100	43.96	100
	角干镇	312.48	100	29.52	100
	平均	388.35	100	45.08	100
$H_{II}+H_{III}$	哈拉道口镇	449.15	125.44	34.67	68.37
	东风镇	1 109.87	183.42	66.04	91.07
	余粮堡镇	303.83	71.95	16.51	57.48
	治安镇	439.44	180.22	23.19	52.76
	角干镇	393.99	126.08	34.12	115.59
	平均	539.26	137.42	34.91	77.05
H_{III}	哈拉道口镇	481.76	134.54	16.87	33.26
	东风镇	1 379.49	227.98	46.15	63.65
	余粮堡镇	1 172.20	277.60	34.19	119.08
	治安镇	1 046.11	429.03	19.91	45.29
	角干镇	960.23	307.29	28.15	95.38
	平均	1 007.96	275.29	29.05	71.33
H_0	哈拉道口	85.96	24.01	4.20	8.28
	东风镇	83.56	13.81	3.58	4.94
	余粮堡镇	108.02	25.58	2.84	9.89
	治安镇	87.02	35.69	3.49	7.94
	角干镇	124.13	39.72	3.30	11.18
	平均	97.74	27.76	3.48	8.45

3 讨论

研究表明,影响土壤吸磷的因素主要是土壤有机质含量,有机质含量越高,土壤对磷的吸附结合能越小,而吸磷量增加^[18]。关于不同有机组分对磷吸附能力的影响比较复杂,需分别讨论。腐殖质的特征和分类研究表明,水溶性组分富里酸等往往与氮、磷营养盐和重金属离子形成水溶性络合物,因而促进氮、磷营养盐和金属离子在天然水体系统中的迁移^[34-38];而高分子量、难溶性组分胡敏酸及胡敏素则有助于氮、

磷营养盐和金属离子在土壤和沉积物上的吸着和滞留^[39-43]。根据双模式理论^[44-46],天然土壤有机质组分可分为无定形的橡胶态和紧密交联的玻璃态两部分。轻组有机质即为无定形的橡胶态有机质组分,重组有机质即为紧密交联的玻璃态有机质组分。张先明等^[47]研究表明,非在橡胶态组分区域内的吸附是通过分配作用实现的;在玻璃态组分区域内的吸附一部分是通过分配作用,另一部分则是通过孔隙填充方式实现的。

3.1 轻组有机组分吸附机理探讨

核磁共振技术分析轻组有机组分的化学成分发现^[48-50],轻组有机质含有丰富的木质素二聚物、树脂、蛋白质、糖类和有机酸等。由此可以推断,轻组有机组分除不同分解阶段的动植物残体外,还包括它们的分解产物可溶性的木质素二聚物、树脂、有机酸等,它们共同构成了无定形的橡胶态有机组分。以重组为基准,表3结果表明,轻组有机组分的碳标化吸附分配系数相当于重组的1.28倍,碳标化饱和吸附量相当于重组的0.69倍。可见,轻组有机组分对磷在固、液两相间的分配比影响最大,磷在轻组有机组分上的吸附以分配作用为主。轻组有机组分携带的吸附态磷可按重组的0.69倍进行估算。

3.2 稳结态腐殖质吸附机理探讨

研究表明,重组有机组分中的高分子量、难溶性组分胡敏酸有助于氮、磷营养盐和金属离子在土壤和沉积物上的吸着和滞留^[39-43]。以重组为基准,表3结果表明,稳结态+紧结态腐殖质的碳标化饱和吸附量相当于重组的1.37倍,稳结态腐殖质携带的吸附态磷可按重组的1.37倍进行估算。

3.3 紧结态腐殖质吸附机理探讨

有机质是团聚体存在的胶结物质,在团聚体的形成过程和稳定性方面起着重要作用,对土壤的许多物理化学性质有重大影响^[23]。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^[24]。磷在紧结态腐殖质的碳标化饱和吸附量大,其根本原因就在于在紧结态腐殖质与无机矿物复合所形成的有机矿物质复合体中存在孔隙填充方式的磷吸附。以重组为基准,表3结果表明,紧结态腐殖质的碳标化饱和吸附量相当于重组的2.75倍,紧结态腐殖质携带的吸附态磷可按重组的2.75倍进行估算。

4 结论

(1)通过过氧化氢去除有机质后的风沙土对磷的吸附能力大大降低,碳标化饱和吸附量(Γ_{oc})只能达

到重组的27.76%,碳标化吸附分配系数(k_{oc})只能达到重组的8.45%。进一步说明有机质是影响磷在风沙土上吸附特征的重要因素。

(2)磷在轻组有机组分上的吸附以分配作用为主,这种表面分配作用吸附是导致轻组饱和吸附量较低的原因。

(3)土壤重组有机组分中的稳、紧结态腐殖质对磷的吸附起关键作用,稳、紧结态腐殖质特别是紧结态腐殖质是形成土壤疏松多孔团聚体结构的重要胶结物质,磷在稳、紧结态腐殖质与无机矿物复合所形成有机矿物质复合体中存在孔隙填充方式的吸附。

(4)考查土壤对磷的吸附能力不但要考虑有机质的含量,更要考虑有机质的存在形态,它也是影响土壤对磷吸附特征的重要因素。以重组为基准,轻组有机组分以及重组有机组分中稳结态腐殖质和紧结态腐殖质携带的吸附态磷分别可按0.69、1.37、2.75倍估算。

参考文献:

- [1] 刘毅,陈吉宁.中国磷循环系统的物质流分析[J].中国环境科学,2006,26(2):238-242.
LIU Yi, CHEN Ji-ning. Substance flow analysis of phosphorus cycle system in China[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(2): 238-242.
- [2] 高超,张桃林.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,1999,11(4):369-375.
GAO Chao, ZHANG Tao-lin. Contribution of agricultural phosphorus losses to eutrophication of waters and its controlling strategies[J]. *Journal of Lake Science*, 1999, 11(4): 369-375.
- [3] Archer J R, Marks M J. Control of nutrient losses to water from agricultural In Europe[J]. *Proceedings of the Fertilizer Society*, 2007: 405.
- [4] Shober A L, Sims J T. Integrating phosphorus source and soil properties into risk assessments for phosphorus loss[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71(2): 551-560.
- [5] Sharpley A N, Weld J L, Beegle D B, et al. Development of phosphorus indices for nutrient management planning strategies in the United States [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2003, 58(3): 137-152.
- [6] van der Molen D T, Breeuwsma A, Boers P C M. Agricultural nutrient losses to surface water in the Netherlands: impact, strategies, and perspectives[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27(1): 4-11.
- [7] Dougherty W J, Mason S D, Burkitt L L, et al. Relationship between phosphorus concentration in surface runoff and a novel soil phosphorus test procedure(DGT)under simulated rainfall[J]. *Soil Research*, 2011, 49(6): 523-528.
- [8] ZHANG H, Schroder J L, Davis R L, et al. Phosphorus loss in runoff from long-term continuous wheat fertility trials[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(1): 163-171.
- [9] 张洪,单保庆,尹澄清,等.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,2008,28(3):550-557.

- ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, YIN Cheng-qing, et al. Phosphorus speciation in the runoff from different land uses in the Liuchahe watershed by Chaohu Lake[J]. *Acta Scientiae Circumstantine*, 2008, 28(3): 550-557.
- [10] 宋泽芬, 王克勤, 孙孝龙, 等. 澄江尖山河小流域不同土地利用类型地表径流氮、磷的流失特征[J]. 环境科学研究, 2008, 21(4): 109-113.
- SONG Ze-fen, WANG Ke-qin, SUN Xiao-long, et al. Phosphorous and nitrogen loss characteristics with runoff on different lands use pattern in small watersheds in Jianshan River, Chengjiang[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, 21(4): 109-113.
- [11] 杨丽霞, 杨桂山, 苑韶峰, 等. 不同雨强条件下太湖流域典型蔬菜地土壤磷素的径流特征[J]. 环境科学, 2007, 28(8): 1763-1769.
- YANG Li-xia, YANG Gui-shan, YUAN Shao-feng, et al. Characteristics of soil phosphorus runoff under different rainfall intensities in the typical vegetable plot of Taihu Basin[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(8): 1763-1769.
- [12] 许其功, 刘鸿亮, 沈珍瑶, 等. 三峡库区典型小流域氮磷流失特征[J]. 环境科学学报, 2007, 27(2): 326-331.
- XU Qi-gong, LIU Hong-liang, SHEN Zhen-yao, et al. Characteristics on nitrogen and phosphorus losses in the typical small watershed of the Three Georges Reservoir area[J]. *Acta Scientiae Circumstantine*, 2007, 27(2): 326-331.
- [13] 胡宏祥, 洪天求, 刘 路. 水土流失量和养分流失量的预测[J]. 环境科学研究, 2009, 22(3): 356-361.
- HU Hong-xiang, HONG Tian-qiu, LIU Lu, et al. Prediction of soil erosion and nutrient loss quantity[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(3): 356-361.
- [14] 张 辉. 土壤环境学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 146-147.
- ZHANG hui. Science of soil and environment [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 146-147.
- [15] 张水龙, 庄季屏. 农业非点源污染研究现状与发展趋势[J]. 生态杂志, 1998, 17(6): 51-55.
- ZHANG Shui-long, ZHUANG Ji-ping. Current situation and development tendency of researches of non-point source pollution in agriculture Chinese[J]. *Journal of Ecology*, 1998, 17(6): 51-55.
- [16] 王而力, 王嗣淇, 杨立伟. 西辽河流域沙土对磷的吸附行为[J]. 环境科学研究, 2011, 26(2): 222-227.
- WANG Er-li, WANG Si-qi, YANG Li-wei. Sorption behavior of phosphorus on sandy soil in Western Liao River Basin[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 26(2): 222-227.
- [17] 王 彦, 张进忠, 王振华, 等. 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, 2011, 30(10): 2068-2074.
- WANG Yan, ZHANG Jin-zhong, WANG Zhen-hua, et al. Adsorption and desorption characteristics of phosphorus on cropland soils in the hilly area of Sichuan Basin, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(10): 2068-2074.
- [18] 郭晓冬, 张雪琴, 杨 玲. 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, 1997, 6(2): 7-12.
- GUO Xiao-dong, ZHANG Xue-qin, YANG Ling. Phosphorus sorption and desorption properties of agricultural soils in Gansu Province[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica*, 1997, 6(2): 7-12.
- [19] 李爱民, 冉 炜, 代静玉. 天然有机质与矿物间的吸附及其环境效应研究进展[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6): 671-680.
- LI Ai-min, RAN Wei, DAI Jing-yu. Advances in the study of adsorption of natural organic material on minerals and its environmental effects[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2005, 24(6): 671-680.
- [20] 魏世勇, 谭文峰, 刘 凡. 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, 2009(1): 1-6.
- WEI S Y, TAN W F, LIU F. advances on the study of mineral-humus interactions in soils[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2009(1): 1-6.
- [21] Cheshire M V, Dumat C, Fraser A R, et al. 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*, 2000, 51(3): 497-509.
- [22] 吴宏海, 张秋云, 卢 平, 等. 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, 2003, 22(4): 429-432.
- WU Hong-hai, ZHANG Qiu-yun, LU Ping, et al. Advances in the study of mineral-humus interactions in soils and waters[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2003, 22(4): 429-432.
- [23] 窦 森, 李 凯, 关 松. 土壤团聚体中有机质研究进展[J]. 土壤学报, 2011, 48(2): 412-418.
- DOU Sen, LI Kai, GUAN Song. A review on organic matter in soil aggregates[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(2): 412-418.
- [24] 黄满湘, 章 申, 晏维金. 农田暴雨径流侵蚀泥沙对氮磷的富集机理[J]. 土壤学报, 2003, 40(2): 306-310.
- HUANG Man-xiang, ZHANG Shen, YAN Wei-jin. Sediment enrichment mechanisms of nitrogen and phosphorus under simulated rainfall conditions[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(2): 306-310.
- [25] 杨胜天, 程红光, 步青松, 等. 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, 2006, 26(3): 366-374.
- YANG Sheng-tian, CHENG Hong-guang, BU Qing-song, et al. Estimation of soil erosion and its application in assessment of the absorbed nitrogen and phosphorus load in China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(3): 366-374.
- [26] 中国科学院林业土壤研究所. 中国东北土壤[M]. 北京: 科学出版社 1980.
- Chinese Science Academy of Soil Institute. Soil in Northeast China[M]. Beijing: Science Press, 1980.
- [27] 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, 2000: 106-282.
- LU Ru-kun. Agricultural chemical analysis of soil [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000: 106-282.
- [28] TAN Z, LAL R, OWENS L, et al. Distribution of light and heavy fractions of soil organic carbon as related to land use and tillage practice[J]. *Soil & Tillage Research*, 2007, 92: 53-59.
- [29] Christensen B T. Physical fractionation of soil and structural and turnover[J]. *European Journal of Soil Science*, 2001, 52(3): 345-353.
- [30] 刘振宇, 郭会琴, 何 欢, 等. 苯噻草胺在土壤中的吸附与解吸行为研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1756-1761.

- LIU Zhen-yu, GUO Hui-qin, HE Huan, et al. Sorption and desorption behavior of the herbicide mefenacet on soils[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(6):1756-1761.
- [31] 焦文涛, 蒋新, 余贵芬, 等. 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, 2005, 24(5):545-549.
- JIAO Wen-tao, JIANG Xin, YU Gui-fen, et al. Effects of organic matter on cadmium adsorption-desorption in three soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(5):545-549.
- [32] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002:246-247.
- Ministry of Environmental Protection the People's Republic of China. Standard methods for water and wastewater monitoring and analysis (4th edition)[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 246-247.
- [33] 王而力, 王嗣淇, 杨立伟. 西辽河流域沙土对磷的吸附行为[J]. 环境科学研究, 2011, 26(2):222-228.
- WANG Er-li, WANG Si-qi, YANG Li-wei. Sorption behavior of phosphorus on sandy soil in western Liao River basin[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 26(2):222-228.
- [34] 许中坚, 刘广深, 刘维屏. 土壤中溶解性有机质的环境特性与行为[J]. 环境化学, 2003, 22(5):428-433.
- XU Zhong-jian, LIU Guang-shen, LIU Wei-ping. Environmental characteristic and behavior of dissolved organic matter in soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(5):428-433.
- [35] 唐海燕, 魏世强. 低分子有机酸对淹水土壤磷释放动力学的影响[J]. 西南农业大学学报(自然科学版), 2005, 27(4):439-443.
- TANG Hai-yan, WEI Shi-qiang. Kinetics of phosphorus release from flooded soils as affected by organic acids with low molecular weight[J]. *Journal of Southwest Agricultural University*, 2005, 27(4):439-443.
- [36] Cabaniss S E, Shuman M S. Copper binding by dissolved organic matter: I. Suwannee River fulvic acid equilibria [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(1):185-193.
- [37] Cabaniss S E, Shuman M S. Copper binding by dissolved organic matter: II. Variation in type and source organic matter [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(1):195-200.
- [38] Donald S G, Cooper H L, Alan W U. Light scattering measurements of Cu(II) interdependence apparent complexing[J]. *Organic Geochemistry*, 1985, 8(1):35-39.
- [39] 范文宏, 陈俊, 王琼. 胡敏酸对沉积物中重金属形态分布的影响[J]. 环境化学, 2007, 26(2):224-227.
- FAN Wen-hong, CHEN Jun, WANG Qiong. Influence of humic acid on species of heavy metals in sediments[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 26(2):224-227.
- [40] Chakrapani G J, Subramanian V. fractionation of heavy metals and phosphorus in suspended sediments of the Yamuna river, India[J]. *Earth and Environmental Science*, 1996, 43(2):117-124.
- [41] Ritchie J D, Perdue E M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(1):85-96.
- [42] Stevenson F J, Fitch A, Brar M S. Stability constants of Cu(II)-humate complexes: Comparison of select models [J]. *Soil Science*, 1993, 155(2):77-91.
- [43] Edward M, Charles R Lytle. Distribution model for binding of protons and metal ions by humic substances[J]. *Environmental Science Technology*, 1983, 17:654-660.
- [44] Xing B, Pignatello J J, Gigliotti I B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents[J]. *Environmental Science Technology*, 1996, 30(8):2432-2440.
- [45] Xing B, Pignatello J J. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter[J]. *Environmental Science Technology*, 1997, 31(3):792-799.
- [46] Leboeuf E J, Weber W J. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 9. Sorbent organic domains; Discovery of a humic acid glass transition and an argument from a polymer-based model[J]. *Environmental Science Technology*, 1997, 31(6):1697-1702.
- [47] 张先明, 潘波, 刘文新, 等. 天然土壤中菲的解吸行为特征研究[J]. 环境科学, 2007, 28(2):272-277.
- ZHANG Xian-ming, PAN Bo, LIU Wen-xin, et al. Desorption behavior characteristics of phenanthrene in natural soils [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(2):272-277.
- [48] Schulten H R, Leinweber P. Thermal stability and composition of mineral-bound organic matter in density fractions of soil [J]. *European Journal of Soil Science*, 1999, 50(2):237-248.
- [49] Oades J M, Vassallo A M, Waters A G, et al. Characterization of organic matter in particle size and density fractions from a red-brown earth by solid state ^{13}C NMR[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1987, 25(1):71-82.
- [50] Solomon D, Lehmann J, Zech W. Land use effects on soil organic matter properties of chromic luvisols in semi-arid northern Tanzania; carbon, nitrogen, lignin and carbohydrates [J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2000, 78:203-213.