

我国 23 个土壤磷素淋失风险评估 · 淋失临界值与土壤理化性质和磷吸附特性的关系

赵小蓉¹, 钟晓英¹, 李贵桐¹, 鲍华军¹, 李浩浩¹, 熊桂荣², 林启美^{1,*}

(1. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100094; 2. 湖北省农业科学院植物保护与土壤研究所, 武汉 430064)

摘要:从 13 个省(市)采取 23 个耕地表层土壤,通过室内模拟试验测定其磷素淋失临界值和 pH、有机质、 $<0.01\text{mm}$ 、 $<0.002\text{mm}$ 、交换性钙镁、活性铁铝、磷等温吸附特性等,以建立土壤磷素淋失临界值与土壤基本理化性质和磷吸附特性之间的关系。结果表明:土壤 pH < 6.0 时,随土壤 pH 提高临界值增加,土壤 pH 与临界值之间呈显著的指数关系;而当土壤 pH > 6.0 时,随土壤 pH 提高临界值减小,在 pH 6.5 左右土壤磷素淋失临界值最高。土壤磷素淋失临界值与土壤有机质、活性铁(铝)、交换性钙之间存在显著的相关,而与交换性镁、CEC、 $<0.01\text{mm}$ 、 $<0.002\text{mm}$ 、K、 Q_m 的相关性受土壤酸碱度影响。可以通过测定土壤有机质或活性铁的含量,来计算土壤磷素淋失临界值,评价土壤磷素淋失的风险。供试的 23 个土壤,除了来自湖北潜江的 20 号水稻土存在比较大的磷素淋失风险,其余土壤发生磷素淋失的风险很小。

关键词:土壤;磷素淋失临界值;土壤物理化学性质;磷吸附特性

文章编号:1000-0933(2006)09-3011-07 中图分类号:S153, S154.1 文献标识码:A

The evaluation of phosphorus leaching risk of 23 Chinese soils . The relationships between soil properties, P adsorption characteristics and the leaching criterion

ZHAO Xiao-Rong¹, ZHONG Xiao-Ying¹, LI Gui-Tong¹, BAO Hua-Jun¹, LI Hao-Hao¹, XIONG Gui-Rong², LIN Qi-Mei^{1,*}

(1. College of Resource and Environment, China Agricultural University, Beijing 100094, China; 2. Institute of Plant Protection and Soil Fertility, Hubei Academy of Agricultural Science, Wuhan 430064, China). Acta Ecologica Sinica, 2006, 26(9): 3011 ~ 3017.

Abstract: 23 soils were collected from the croplands of 13 Chinese provinces. Their P leaching criterions were determined by laboratory experiments. Soil parameters including pH, organic matter, cation exchange capacity (CEC), $<0.01\text{mm}$, $<0.002\text{mm}$, exchangeable Ca and Mg, active Al and Fe, and P adsorption isotherm were measured at same time. The purpose of this work was to establish the relationships between the soil properties and the P leaching criterions obtained from the relationships between Olsen-P and $\text{CaCl}_2\text{-P}$. The results showed that the P leaching criterions increased exponentially with soil pH < 6.0 , but decreased with soil pH > 6.0 . The highest value was found at about soil pH 6.5. There were close relationships between soil P leaching criterions and soil organic matter, active Fe (Al), exchangeable Ca. In general, exchangeable Mg, CEC, $<0.01\text{mm}$, $<0.002\text{mm}$, K and Q_m were not significantly related with P leaching criterions. However, the relationships were high in pH < 6.0 soils. It is concluded that soil P leaching criterions can be estimated from either soil organic matter or active Fe (Al) contents. Accordingly, the tested 23 soils, except the paddy rice soil No. 20 from Qianjiang Hubei Province, had low risk of P leaching occurrence.

基金项目:英国文化委员会资助项目;长江学者和创新团队发展计划资助项目(IRT0142);中国科学院知识创新工程资助项目(KZCX3-SW-426)

收稿日期:2005-06-16; **修订日期:**2006-02-14

作者简介:赵小蓉(1970~),女,陕西人,博士,副教授,主要从事土壤与环境生态学研究。E-mail: zhaoxr@cau.edu.cn

*通讯作者 Corresponding author. E-mail: linqm@cau.edu.cn

Foundation item: The project was supported by British Council High Education Links; Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (No. IRT0412); Knowledge Innovation Funds from Chinese Academy of Sciences (No. KZCX3-SW-426)

Received date: 2005-06-16; **Accepted date:** 2006-02-14

Biography: ZHAO Xiao-Rong, Ph.D., Associate Professor, mainly engaged in ecology of soil and environment. E-mail: zhaoxr@cau.edu.cn

Key words: soil; P leaching criterion; soil physical and chemical properties; P adsorption characteristics

尽管地表径流是土壤磷素流失的主要途径,但土体淋失及其对水体富营养化的贡献,越来越引起人们的重视。一些研究特别是一些长期定位试验如英国洛桑试验站 Broadbalk 长期定位试验,证实了表层土壤磷素能够以优先流的形式,沿着由于根系或蚯蚓等土壤动物活动形成的裂隙或大孔隙淋移,并随排水流出土体^[1]。他们发现当土壤 Olsen-P 低于 60 mg kg^{-1} 时,从 60cm 土层排出水的总磷含量低于 0.15 mg L^{-1} ;但超过这一阈值(称为土壤磷素淋失临界值),排出水的总磷含量呈直线增加,最高接近 3 mg L^{-1} 。

类似土壤 Olsen-P 含量与土体排出水磷浓度之间的关系,土壤 Olsen-P 与 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 浸提磷之间也存在这种关系。当土壤 Olsen-P 含量比较低时,土壤 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 浸提磷也很低;但一旦土壤 Olsen-P 含量超过某一阈值时,随着土壤 Olsen-P 含量提高, $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 浸提磷直线上升,结果与田间试验几乎完全相同^[2]。因此,他们建议可以通过室内模拟的方法,测定土壤磷素淋失临界值,从而对土壤磷素淋失的风险做出评价。采用该方法,研究了我国 23 个土壤的磷素淋失临界值,发现不同土壤差异很大^[3]。

土壤溶液中的磷或 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 浸提的磷,是土壤磷酸盐沉淀与溶解、吸附与解吸反应平衡的结果,因此,不同土壤磷素淋失临界值的差异,可能与土壤粘粒含量、交换性钙镁、活性铁铝、土壤磷吸附饱和度等土壤性质有关。Blake 等^[4]报道土壤磷素淋失临界值与有机质及活性铝含量呈显著的直线关系,而与粘粒含量、交换性钙镁、活性铁等土壤性质没有显著的相关。

鉴于此,在分析我国 23 个不同土壤磷素淋失临界值的基础上,同时测定了土壤基本理化性质和磷吸附特性等指标,试图建立土壤磷素淋失临界值与这些土壤性质的关系,探究不同土壤磷素淋失临界值差异的原因,并寻找通过测定土壤某个或某些理化性质,对土壤磷素淋失的风险进行评估。

1 材料与方法

1.1 土壤

23 个土壤(0~30cm)分别来自广西灵川(1,2 号)、云南建水(3,4 号)、贵州六枝(5,6 号)、福建漳浦(7,8 号)、浙江象山(9,10 号)、江苏如皋(11,12 号)、山东泰安(13,14 号)、河南南阳(15,16 号)、陕西延安(17,18 号)、海南海口(19 号)、湖北潜江(20,21 号)、湖南长沙(22 号)、北京海淀(23 号)等地农田,土壤风干过 1mm 筛后备用。土壤类型见钟晓英等^[3],土壤性质见表 1。

1.2 分析项目和测定方法

1.2.1 土壤理化性质 pH 用水浸提(1:2.5),玻璃电极测定;有机质用重铬酸钾外加热容量法测定;阳离子交换量用 1 mol L^{-1} 的醋酸铵(pH7.0)法测定; $<0.002 \text{ mm}$ 的粘粒含量和 $<0.01 \text{ mm}$ 物理性粘粒含量用吸管法测定;交换性钙镁用 1 mol L^{-1} 的醋酸铵溶液(pH7.0)浸提原子吸收法测定;活性铁铝用 0.2 mol L^{-1} 草酸铵缓冲溶液(pH3.0~3.2)浸提试铁灵比色方法测定;详细操作步骤见鲁如坤^[5]。

1.2.2 磷等温吸附曲线测定 称取过 1mm 筛的风干土壤 2.50g 于 100ml 塑料瓶中,分别加入 50 ml 用 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ 配制的 KH_2PO_4 溶液(pH 7.0),磷加入量分别为 0、20、50、100、200、400、600、800、1000 mg kg^{-1} 土,再加入 3 滴氯仿,以抑制微生物生长繁殖,在 25℃ 下充分振荡(170 rev min^{-1}) 24h 后过滤,滤液中的磷用钼蓝比色法测定,绘制磷等温吸附曲线。

最大吸附磷量(Q_m)和吸附能(K)值 用 Langmuir 方程 $C/Q = C/Q_m + 1/KQ_m$ 拟合获得。式中 Q 为土壤吸附 P 量, Q_m 是在一定温度条件下(通常为 25℃)土壤最大吸附 P 量, K 为与吸附能有关的常数,其大小反映土壤吸附基质与磷素之间吸附的变化。

土壤 P 吸附饱和度(P saturation percentage, PSp) 土壤可提取 P 量(Olsen-P, P_{Olsen})与土壤总吸附 P 量(土壤实际最大吸附量)之比, $PSp(\%) = P_{\text{Olsen}} / (P_{\text{Olsen}} + Q_m) \times 100\%$ ^[6]。

零净吸附磷浓度(EPC_0):土壤吸附 P 量为零时,土壤平衡溶液中的 P 浓度,通过在线性吸附范围内的等温吸附曲线得到: $S = K_d C - S_0$ 。式中 S 是土壤吸附 P 量, K_d 是吸附系数, C 是平衡溶液中的 P 浓度^[7]。

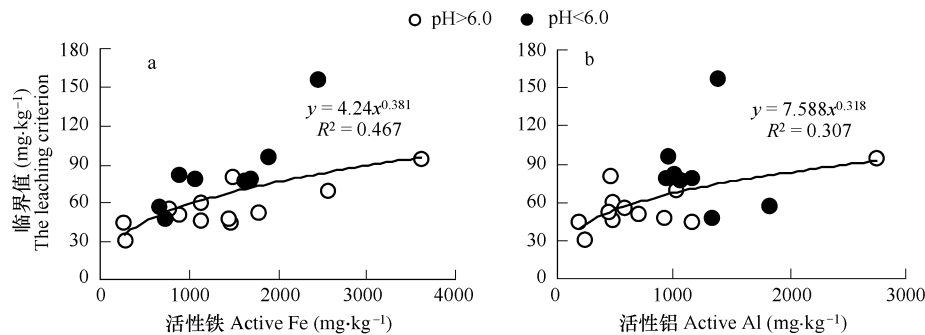


图 4 土壤活性铁(a) 铝(b)与土壤磷素淋失临界值之间的关系
Fig. 4 The relationships between soil active Fe (a) and Al (b) and the leaching criterion

的只有 80 mg P kg⁻¹土左右(18 号土壤),PSP 约在 0.1 %~19 %之间,而 EPC₀ 为 -2.45 ~ -0.015mg L⁻¹左右。总的来看, Q_m 与 pH 和交换性钙含量呈显著负相关,而与 <0.01mm、<0.002mm、活性铝含量之间呈极显著的正相关(表 3)。但 pH>6.0 的土壤, Q_m 与有机质、活性铁、CEC 呈显著正相关;而 pH<6.0 的土壤,与有机质和活性铁呈负相关($p<0.05$)。 K 仅在 pH<6.0 的土壤与 pH、有机质、交换性镁和活性铝之间呈显著的负相关($p<0.05$),而与交换性钙呈显著正相关($p<0.05$)。EPC₀ 与 <0.01mm、<0.002mm 土粒含量极显著相关($p<0.01$)。

表 3 土壤吸附磷参数与土壤性质的关系(r)

Table 3 The correlation coefficients among the soil adsorption parameters and the soil properties									
吸附参数	pH	OM	CEC	<0.01mm	<0.002mm	Ca	Mg	Fe	Al
Q_m	-0.707 **	0.048	0.31	0.842 **	0.865 **	-0.519 *	-0.4	-0.155	0.701 **
K	-0.263	-0.179	0.072	0.132	0.165	-0.201	-0.025	-0.199	0.135
PSP	0.077	0.388	0.031	-0.257	-0.366	-0.117	0.172	0.385	-0.01
EPC ₀	-0.411	-0.032	0.137	0.675 **	0.692 **	-0.245	-0.381	-0.009	-0.367

* $p<0.05$, ** $p<0.01$

2.3.2 土壤磷素淋失临界值与土壤吸附磷特性之间的关系 总的来看,土壤磷素淋失临界值与 Q_m 及 K 之间没有显著的相关性(图 5)。但 pH<6.0 的土壤达到显著水平($p<0.05$), Q_m 及 K 值越大,临界值越小;而 pH>6.0 的土壤则相反。土壤磷素淋失临界值占 Q_m 的百分数最多接近 70 %,最少仅不到 7 %,大多数土壤为 15 %~30 %左右,二者之间存在显著的相关性,特别是 pH<6.0 的土壤,这种相关性达到极显著水平($p<0.01$)。

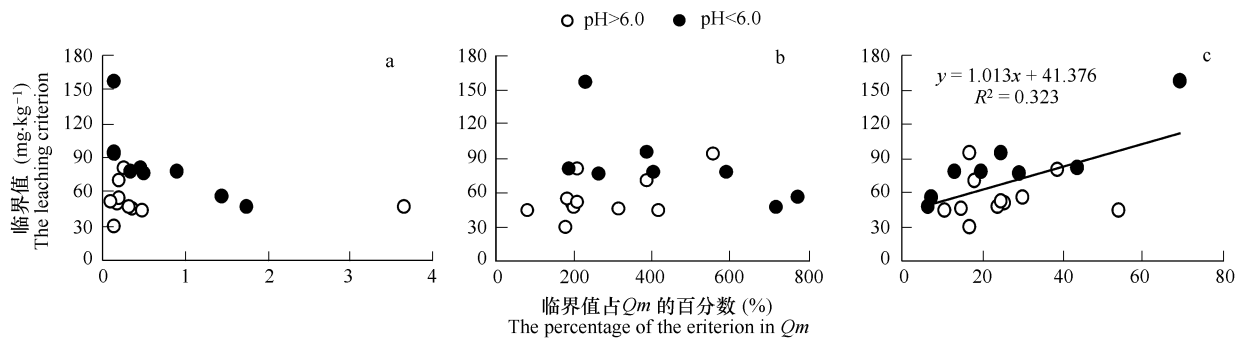


图 5 土壤磷素淋失临界值与 K 、 Q_m 及临界值占最大吸附磷量百分数之间的关系
Fig. 5 The relationships between P leaching criterion and K , Q_m and the percentage of the criterion in the adsorption maximum

3 讨论

土壤磷素组成极其复杂,存在多种形态,并且处于动态平衡之中。Olsen-P 包括水溶态磷和交换态磷,但

主要是后者;而 $0.01\text{mol L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 浸提的磷几乎都是水溶态磷,二者之间的关系实质上反应土壤交换态磷与水溶态之间的动态平衡。钟晓英^[3]及 Blake 等^[4]的研究结果都显示,Olseir-P 超过某一临界值时, CaCl_2 浸提磷直线增加。这意味着超过这一临界值,土壤固相上的磷更容易进入液相。不同土壤其磷酸盐的数量、种类及形态差异很大,磷素吸附、固定及解吸的机制可能也存在差异,从而导致固相上的磷进入液相的数量存在差异,并反映在 Olseir-P 与 CaCl_2 浸提磷之间的关系及临界值上,也就是不同的土壤有不同的临界值。

土壤液相与固相之间的磷素动态平衡,实质上是土壤磷素沉淀与溶解、吸附与解吸等反应平衡,主要取决于土壤活性铁铝和交换性钙镁的含量及其形态,与土壤酸碱反应、机械组成、有机质含量、CEC 等密切相关。因此,土壤磷素淋失临界值理论上应该与土壤这些性质存在某种关系。Fortune 等^[8]的研究表明,土壤磷素淋失临界值与土壤有机质和活性铝的含量有显著的正相关。本研究也得到类似的结果,供试土壤有机质含量决定其磷素淋失临界值的高低,有机质含量越高的土壤,其磷素淋失临界值越大。这表明有机质含量高的土壤,土壤吸附固定磷能力增强,固相上的磷比较难以进入液相(图 2)。这与有机质与土壤吸附特性之间的关系并不完全一致,表 3 的结果显示,土壤有机质与 Q_m 、 K 、 PSP 、 EPC_0 等土壤吸附磷参数并没有显著的相关性,土壤酸碱度对其影响很大。如 $\text{pH} > 6.0$ 的土壤, Q_m 随有机质含量增加而提高,而 $\text{pH} < 6.0$ 的土壤则正好相反。说明在碱性土壤有机质增加磷的吸附,而酸性土壤有机质则降低磷的吸附。一些研究结果也证实,有机质螯合铁铝,提高其活性,从而增强土壤吸附固定磷能力^[9],表 2 的结果也显示有机质能够提高铁铝的活性,特别是 $\text{pH} > 6.0$ 的土壤,这种作用更加显著。但也有相反的报道,土壤有机质降低铁铝的活性,导致土壤吸附固定磷能力减小^[10~12]。另外一些研究显示,比起无机磷酸盐,有机磷化合物更加容易被土壤颗粒吸附固定^[13,14],但也有数据证实有机质-金属吸附的磷比铁铝等次生氧化物吸附的磷更容易解吸^[15]。这一方面说明有机质对土壤吸附磷影响的双重性,另一方面也反映土壤吸附磷的复杂性和不同土壤吸附磷机制的差异。有机质对土壤磷素沉淀-溶解、吸附-解吸的影响,直接和间接地反应在 Olseir-P 与 $\text{CaCl}_2\text{-P}$ 之间的关系上,即土壤磷素淋失临界值上。

与前人研究结果不同的是,发现土壤磷素淋失临界值与活性铁之间存在显著的相关性,而与活性铝的相关性要弱得多,并且随土壤酸碱度而变化。 $\text{pH} < 6.0$ 的土壤,随土壤 pH 的升高和活性铁及交换性钙镁含量的增加,土壤磷素淋失临界值提高,但不随土壤活性铝含量的增加而变化。说明酸性土壤磷素液相与固相的平衡主要受活性铁的控制,但随着土壤 pH 升高,交换性钙镁越来越重要。 $\text{pH} > 6.0$ 的土壤,其磷素淋失临界值随土壤 pH 的升高而降低,随土壤活性铁铝含量的增加而提高,与土壤交换性钙镁仅存在微弱的负相关关系,说明活性铁铝是其吸附固定磷的主要基质(图 3,图 4)。

一般认为, $\text{pH} 6.5$ 左右的土壤其磷的有效性最高,比较容易被植物吸收利用,这意味着此时土壤固定磷的能力比较弱,固相上的磷比较容易解吸下来,进入液相。但本研究结果显示, $\text{pH} 6.5$ 左右的土壤,其磷素淋失临界值最高,说明土壤固相上的磷比较难以被解吸下来进入液相(图 1),这与土壤磷素的植物有效性相矛盾。本研究采用模拟方法,向土壤加入一系列无机磷酸盐,造成土壤 Olseir-P 不一样。尽管发现 3 次干湿交替土壤 Olseir-P 没有变化,已经达到平衡状态,土壤固相上的磷可能更容易进入液相。一些研究结果显示,土壤磷素吸附存在快速与慢速两种平衡,后者需要很长时间才能达到,而前者很快就达到平衡状态,是否与此有关,还有待进一步的研究。

Q_m 、 K 、 EPC_0 等都是表征土壤吸附磷特性的参数,理论上, Q_m 、 K 值越大,土壤吸附磷能力越强,磷素淋失的风险相对较小;而 EPC_0 值越大,土壤吸附固定磷能力越弱,磷素淋失风险越大。试验结果基本上符合这种规律,但对于 Q_m 值,这种规律仅适合 $\text{pH} < 6.0$ 的土壤; $\text{pH} > 6.0$ 的土壤,其 Q_m 值越高,磷素淋失临界值也越高。是否与不同土壤的吸附机制有关,还有待进一步研究。

PSP 值反映土壤吸附磷位点的饱和状况, PSP 值越大,土壤固相上的磷越容易解吸进入液相,淋失的风险就越高。荷兰人将 PSP 值 25 % 作为判定土壤磷流失的阈值^[16]。但本研究结果显示,不同土壤其磷素淋失临界值占实际最大吸附磷量的比例(即发生淋失风险时的吸附饱和度)差异非常大,大部分土壤为 15 % ~

30%,但最高的接近 60%,最低的只有不到 7%。这意味着供试的大部分土壤,当磷吸附饱和度达到 15%~30%时,就可能发生磷素淋失。但一些土壤磷吸附饱和度很低于 7%,就可能发生磷素淋失,也有一些土壤只有当磷吸附几乎达到饱和时,才会发生磷酸盐的淋失。显然不同土壤应该有不同的 PSP 阈值。供试土壤的 PSP 为 0.1%~19%,大部分土壤很低,磷素淋失的风险很小。但 20 号土壤 Olsen-P 含量达到 79.79 mg kg⁻¹[3], PSP 值为 17.18%,接近淋失临界值占实际最大吸附磷量的比例(20.42%),磷素淋失的风险比较大。

4 小结

土壤 Olsen-P 与 CaCl₂-P 之间的关系,实质上是土壤固相与液相之间的磷素平衡关系,也就是说土壤磷素淋失临界值是土壤磷素沉淀-溶解、吸附-解吸反应的结果,主要受制于土壤有机质和活性铁铝含量。因此,可以通过测定土壤这些成分的含量,来评估土壤磷素淋失的风险。

References:

- [1] Heckrath G, Brookes P C, Poulton P R, *et al.* Phosphorus leaching from soil containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment. *Journal of Environmental Quality*, 1995, 24: 904~910.
- [2] Hesketh N, Brookes P C. Development of an indicator for risk of phosphorus leaching. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29: 105~110.
- [3] Zhong X Y, Zhao X R, Bao H J, *et al.* The Evaluation of Phosphorus Leaching Risk of 23 Chinese soils. Leaching Criterion. *Acta Ecologica Sinica*, 24 (10): 2275~2280.
- [4] Blake L, Hesketh N, Fortune S, *et al.* Assessing phosphorus 'Change-Points' and leaching potential by isotopic exchange and sequential fractionation. *Soil Use and Management*, 2002, 18: 199~207.
- [5] Lu R K. *Analytical Methods for Soil and Agricultural Chemistry*. Beijing: China Agricultural Technology Press, 1999. 166~186.
- [6] Sharpley A N, Chapra S C, Wedepohl R, *et al.* Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters: Issues and Options. *Environ. Qual.*, 1994, 23: 437~451.
- [7] Zhou M F, Li Y C. Phosphorus sorption characteristics of calcareous soils and limestone from the southern everglades and adjacent farmland. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2001, 65: 1404~1412.
- [8] Fortune S, Lu J, Addiscott T M, *et al.* Assessment of phosphorus leaching losses from arable land. *Plant and Soil*, 2005, 269: 99~108.
- [9] Sah R N, Mikkelsen D S. Effects of anaerobic decomposition of organic matter on sorption and transformations of phosphate in drained soils: I. Effects on phosphate sorption. *Soil Science*, 1986, 142 (5): 267~274.
- [10] Huang Q N. Properties of phosphorus adsorption and desorption in red soil under the stand of Chinese fir in Fujian. *Journal of Nanjing Forestry University*, 1998, 22 (2): 39~44.
- [11] Gan H H, Xu S G. The P adsorption and desorption characters of red soil and organic-inorganic aggregates. *Chinese Journal of Soil Science*, 1994, 25(6): 264~266.
- [12] Han X G. Effect of citric acid, glucose and organic matter on plant P uptake and soil P fractionation in a highly weathered Ultisol. *Acta Phytocologica Sinica*, 1996, 20 (2): 97~112.
- [13] Leytem A B, Mikkelsen R L, Gilliam J W. Sorption of organic phosphorus compounds in Atlantic coastal plain soils. *Soil Science*, 1999, 167 (10): 652~658.
- [14] Sah R N, Mikkelsen D S. Effects of anaerobic decomposition of organic matter on sorption and transformations of phosphate in drained soils. Effects on phosphate sorption. *Soil Science*, 1986, 142 (5): 267~274.
- [15] Zhou M, Rhue R D, Harris W G. Phosphorus sorption characteristics of Bh and Bt horizon from sandy coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61: 1364~1369.
- [16] Schoumans O F, Goenendijk P. Modeling soil phosphorus levels and phosphorus leaching from agricultural land in the Netherlands. *Journal of Environmental Quality*, 2000, 29: 111~116.

参考文献:

- [3] 钟晓英, 赵小蓉, 鲍华军, 等. 我国 23 个土壤磷素淋失风险评估. 淋失临界值. *生态学报*, 2004, 24(10): 2275~2280.
- [5] 鲁如坤. *土壤农业化学分析方法*. 北京: 中国农业科技出版社, 1999. 166~186.
- [10] 黄全能. 福建杉木林下红壤的磷素吸附与解吸特性. *南京林业大学学报*, 1998, 22 (2): 39~44.
- [11] 甘海华, 徐盛荣. 红壤及其有机无机复合体对磷的吸附与解吸规律探讨. *土壤通报*, 1994, 25 (6): 264~266.