黄腐酸对黄土性土壤磷吸附解吸动力学性质的影响*

薛泉宏[1] 李瑞雪[1] 杨淑英[2] 李军科[1] 尉庆丰[1]

(1 西北农业大学农化系;2 基础课部,陕西杨陵 712100)

摘 要 采用连续液流法研究了黄腐酸处理对 5 种黄土性土壤 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附、解吸动力学性质及有效性的影响。结果表明:①黄腐酸处理对 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附、解吸动力学模型的拟合性无影响,但能使 $H_2PO_4^{-1}$ 的吸附速度及吸附量分别降低 16.7%～66.7%及 15.3%～65.4%,解吸速度及解吸量分别增加 14.3%～94.4%及 10.8%～81.4%;②黄腐酸处理能使磷的有效系数降低 38.3%～72.0%,$H_2PO_4^{-1}$ 的有效性大幅度提高。黄腐酸对黄土性土壤 $H_2PO_4^{-1}$ 有明显的活化作用。

关键词 磷吸附动力学,磷活化,黄腐酸,黄土性土壤

中图分类号 S153.3

$H_2PO_4^{-1}$ 在土壤固液界面的行为受固相表面性质制约。施入有机肥、腐殖酸和有机酸盐后土壤和粘土矿物对 $H_2PO_4^{-1}$ 的吸附固定量减少[1~4],但目前对其机理及动力学性质了解不多。研究有机组分对 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附、解吸动力学性质的影响,对了解有机组分存在时 $H_2PO_4^{-1}$ 在土壤固相表面的作用机制及有机肥活化磷机理有重要的理论与实践意义。

1 材料与方法

1.1 材 料

供试土壤 共 3 类,为陕西省主要土类,均发育于黄土母质上,基本性质见表 1.

表 1 供试土壤基本性质

土 壤	层次	深度 (cm)	编号	pH (H_2O)	有机质	$CaCO_3$	游离铁	粘粒 (<0.005 mm)	CEC cmol(+)/kg	采样地点
					g/kg					
垆 土	A_P	0～20	1	8.05	12.1	52.4	9.5	334	12.9	陕西杨陵
	B_t	8～100	2	8.04	9.3	2.0	12.3	510	16.3	陕西杨陵
黑垆土	A_P	0～20	3	8.05	16.3	53.8	9.5	432	10.5	陕西洛川
	B_{ca}	200～320	4	8.43	3.5	138.7	9.6	260	7.6	甘肃西峰
黄绵土	A_P	0～20	5	8.45	5.5	81.2	4.8	175	4.5	陕西米脂

注:有机质:$K_2Cr_2O_7$ 容量法[5];$CaCO_3$:气量法[5];游离铁:DCB 法提取,邻菲口罗啉比色法测定[6];粘粒:吸管法[5];CEC:HCl-$Ca(Ac)_2$ 法。

磷饱和土样制备 称<1 mm 风干土 100 g 于烧杯中,加 200 μg/g P 溶液(KH_2PO_4) 200 mL,平衡 30 d 后用平底磁漏斗过滤,用 0.02 mol/L NaCl 淋洗至无游离磷(钼兰法检验),再用无离子水洗至无 Cl^-($AgNO_3$ 法检验),45℃烘干,研磨过 0.5 mm 筛。

收稿日期:1995-01-24
*国家自然科学基金资助项目。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

黄腐酸处理 称<0.5 mm 风干土与磷饱和土样各 50 g，分别置于磁蒸发皿中摊开，各加入 60 mL 150 μg/g 黄腐酸(Fulvic acid，简写为 FA)溶液，充分搅匀，45℃烘干，研磨过 0.5 mm 筛。供试黄腐酸为河南省科学院化学研究所生产。

1.2 方 法

吸附 称黄腐酸处理及对照风干土样各 2.000 g 两份装柱[7]，交换柱输出端装 2.0 g 无磷活性碳和 8.0 g 酸洗无磷石英砂混合物脱色。交换柱置恒温水浴(25±0.5℃)中预热 30 min 启动蠕动泵，使 15 μg/g 磷标准液(KH_2PO_4)以 1.5 mL/min 的恒定流速通过交换柱。在第 1 滴反应液流出输出导管时准确计时，按以下收集时间在 150 min 内连续收集 13 份滤样：1～6 号样，5 min/样；7～9 号样，10 min/样；10～12 号样，20 min/样；13 号样，30 min/样。钼兰法测含磷量[8]。将土壤各时段 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附量(Δq_{ta})按时间顺序逐一累加，即得第 5，10，15，20，25，30，40，50，60，80，100，120 及 150 min 的土壤吸磷量。

解吸 用未加黄腐酸及黄腐酸处理的磷饱和土样装柱，0.5 mol/L $NaHCO_3$ (pH=8.5)为解吸液。其余操作与吸附相同。滤出液中磷含量为解吸量。土壤不同时段的解吸量(Δq_{td})与吸附量(Δq_{ta})用下式计算

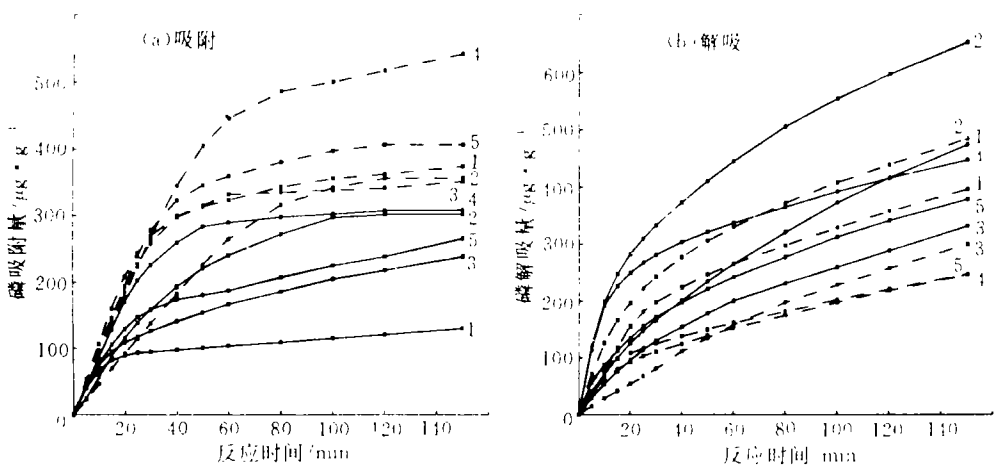
$$\Delta q_{td}(\mu g/g) = [(C_t - C_o) \times V \times \Delta t]/W$$

$$\Delta q_{ta}(\mu g/g) = [(C_o - C_t) \times V \times \Delta t]/W$$

式中，C_o，C_t 分别为交换柱输入溶液含磷量，t 时刻输出端溶液含磷量，V，Δt 及 W 分别为蠕动泵流速、收集时间及土样重。

2 结果与讨论

2.1 黄腐酸处理对 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附、解吸过程的影响



附图 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附解吸动力学曲线

虚线为 CK；实线为 FA；(a)吸附；(b)解吸

从附图(a)可见，FA 处理土样的 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附曲线较 CK 平缓，同一时刻的吸附量远小于 CK. 解吸时与之相反，即 $H_2PO_4^{-1}$ 解吸量及解吸曲线的上升趋势均表现为 FA 处理大于 CK(附图 b)，说明加入 FA 对黄土性土壤 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附、解吸过程有明显的影响。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.2　黄腐酸处理对 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附、解吸动力学性质的影响

2.2.1　*模型拟合性*　动力学模型对测定数据的拟合性可用相关系数(r)评价。黄土性土壤吸附、解吸 $H_2PO_4^{-1}$ 的过程可用 Elovich 方程描述[7]：

$$q_t = A + B\log t$$

式中，q_t 为 t 时刻的吸附量或解吸量($\mu g/g$)，A、B 为常数，t 为时间(min)。

由表 2 可知，在吸附及解吸反应中，供试土壤 CK 与 FA 处理的 Elovich 模型相关系数(r)的均值分别为 0.976 与 0.986 及 0.976 与 0.978，处理与对照无显著差异。由此可见，FA 处理并不影响动力学模型对 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附、解吸过程的拟合性。

表 2　黄腐酸处理与对照 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附、解吸动力学模型参数及相关系数

土壤编号	吸附		解吸		B 吸附		B 解吸	
	CK	FA	CK	FA	CK	FA	CK	FA
1	0.982	0.976	0.994	0.961	105.5	22.6	107.1	129.7
2	0.965	0.990	0.991	0.987	118.5	96.4	122.0	155.5
3	0.965	0.991	0.948	0.974	93.5	56.4	86.7	89.8
4	0.982	0.978	0.974	0.996	170.2	92.6	59.4	91.9
5	0.986	0.996	0.975	0.978	125.6	63.6	53.7	96.1
平均	0.976	0.986	0.976	0.978	122.7	66.3	85.8	112.6
t 检验	1.49		0.26		4.82**		4.00*	

2.2.2　*速率常数*　从表 2 看出，各土样 FA 处理的吸附速率常数 B 显著小于对照，解吸速率则相反。在吸附及解吸反应中，FA 处理与 CK 的 B 值变化分别为 22.6～96.4 与 93.5～170.2 及 89.8～155.5 与 53.7～122.0，处理与对照差异显著($P<0.05$～0.01)，说明 FA 处理能使 $H_2PO_4^{-1}$ 的吸附速率常数明显减小，解吸速率常数增大。这与附图中 FA 处理与 CK 吸附、解吸曲线上升趋势的差异一致。

2.2.3　*吸附、解吸速度*　由表 3 看出，供试土壤 FA 处理与 CK 的 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附平均速度分别为 1.0～2.6，2.8～4.3 $\mu g/(g \cdot min)$，FA 处理使 $H_2PO_4^{-1}$ 的吸附速度较对照降低 16.7%～66.7%；FA 处理与 CK 平均解吸速度分别为 2.4～5.0，1.8～3.7 $\mu g/(g \cdot min)$，FA 处理的解吸速度较对照提高 14.3%～94.4%，差异显著($P<0.05$～0.01)。

表 3　供试土壤吸附、解吸 $H_2PO_4^{-1}$ 的平均速度　　$\mu g/(g \cdot min)$

土壤编号	吸附				解吸			
	$\bar{V}_{CK}$	$\bar{V}_{FA}$	$\Delta\bar{V}$	±%	$\bar{V}_{CK}$	$\bar{V}_{FA}$	$\Delta\bar{V}$	±%
1	3.0	1.0	−2.0	−66.7	3.0	3.5	+0.5	+16.7
2	3.0	2.5	−0.5	−16.7	3.7	5.0	+1.3	+35.1
3	2.8	1.8	−1.0	−35.7	2.1	2.4	+0.3	+14.3
4	4.3	2.6	−1.7	−39.5	1.8	3.5	+1.7	+94.4
5	3.4	2.0	−1.4	−41.2	1.8	2.8	+1.0	+55.6
t 检验	$t=5.01^{**}$ ($P<0.01$)				$t=3.75^{*}$ ($P<0.05$)			

注：$\bar{V}=\Sigma q/\Sigma t$，$\Sigma q$ 和 Σt 分别为吸附和解吸总量及时间；$\bar{V}_{CK}$，$\bar{V}_{FA}$ 分别为对照和处理的平均吸附、解吸速度；$\Delta\bar{V}=\bar{V}_{FA}-\bar{V}_{CK}$.

2.3　黄腐酸处理对 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附、解吸量的影响

FA 处理改变了土壤粘粒表面性质，使 $H_2PO_4^{-1}$ 的吸附、解吸量明显改变(表 4)。从表 4 可看出，在吸附反应中，FA 处理与对照的 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附量分别为 129.7～307.7，351.7

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

～542.1 μg/g，FA处理使 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附总量减少15.3%～65.4%，差异显著($P<0.05$)；在解吸反应中，FA处理与对照的解吸量分别为332.0～652.4，246.7～484.8 μg/g，FA处理使供试土壤的 $H_2PO_4^{-1}$ 解吸量增加10.8%～81.4%，FA处理与对照的解吸总量差异显著($P<0.05$)。由此可见，加入黄腐酸能增加土壤 $H_2PO_4^{-1}$ 的释放量。

表4 黄腐酸处理与对照的 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附、解吸量 μg/g

土壤编号	吸附				解吸			
	Σq_{CK}	Σq_{FA}	$\Delta\Sigma q$	±%	Σq_{CK}	Σq_{FA}	$\Delta\Sigma q$	±%
1	374.5	129.7	−244.8	−65.4	396.5	473.9	+77.4	+19.5
2	356.5	302.0	−54.5	−15.3	484.8	652.4	+167.4	+34.6
3	351.7	238.6	−113.0	−32.1	299.7	332.0	+32.3	+10.8
4	542.1	307.7	−234.0	−43.2	246.7	447.5	+200.8	+81.4
5	406.7	265.9	−140.8	−34.6	247.8	378.5	+130.7	+52.7
t 检验		$t=4.33^*$ ($P<0.05$)				$t=4.01^*$ ($P<0.05$)		

2.4 黄腐酸处理对土壤 $H_2PO_4^{-1}$ 有效性的影响

$H_2PO_4^{-1}$ 施入石灰性土壤后的有效性取决于 $H_2PO_4^{-1}$ 的吸附、固定速度($\overline{V}_a$)与解吸速度($\overline{V}_d$)，其比值(K_{PA})能反映 $H_2PO_4^{-1}$ 有效性的高低，K_{PA} 愈小，$H_2PO_4^{-1}$ 的有效性愈高(表5)。从表5看出，FA处理能使 $H_2PO_4^{-1}$ 的有效性大幅度提高。对照与FA处理的 $H_2PO_4^{-1}$ 有效系数分别为0.81～2.39及0.28～0.75，FA使 $H_2PO_4^{-1}$ 有效系数降低38.3%～72.0%，有效性随之大幅度提高。由此推知，施有机肥后施磷或施磷后施有机肥均能提高 $H_2PO_4^{-1}$ 的有效性。

表5 黄腐酸处理与对照的有效系数(K_{PA})

土壤编号	K_{PA-CK}	K_{PA-FA}	ΔP_K(%)
1	1	0.28	−72.0
2	0.81	0.50	−38.3
3	1.33	0.75	−43.6
4	2.39	0.74	−69.0
5	1.89	0.71	−62.4

注：$K_{PA-CK}=\overline{V}_{CKa}/\overline{V}_{CKd}$，$K_{PA-FA}=\overline{V}_{FAa}/\overline{V}_{FAd}$，FA、CK分别为黄腐酸处理、对照，a、d分别为吸附、解吸；$\Delta P_K(\%)=[(K_{PA-FA}-K_{PA-CK})/K_{PA-CK}]\times 100\%$.

3 黄腐酸影响 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附、解吸机理讨论

$H_2PO_4^{-1}$ 在黄土性土壤上的吸附主要有3种方式：①通过与 $CaCO_3$ 及 Ca^{+2} 作用形成化学沉淀；②与 R_2O_3 氧化物通过配位交换形成专性吸附；③通过阳离子桥接作用产生静电吸附[9]。加入FA后 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附、解吸过程的变化是通过FA影响以上方式完成的。

3.1 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附速度降低

FA是一种有机高分子胶体物质，加入土壤后包裹在土壤矿质胶体及 $CaCO_3$ 粉末表面，减少 $H_2PO_4^{-1}$ 与 $CaCO_3$ 直接作用形成难溶性磷酸钙盐沉淀，这可能是石灰性土壤中FA作用的主要途径之一。FA含有大量羧基，H^+ 解离形成有机负离子 R^-，R^- 与土壤接触后占据了 Ca^{+2}、Mg^{+2} 阳离子桥(黄土性土壤的交换性阳离子主要为 Ca^{+2}、Mg^{+2})上的静电吸附点。FA结构中的−OH也可与 R_2O_3 氧化物及粘土矿物表面的−OH发生配位体交换占据配位体专性交换点。当用FA处理土壤形成含FA 180 μg/g 的土样时，土壤胶体上的专性吸附点、阳离子桥接静电吸附点被FA大分子先入占据，且FA与土壤专性、非专性结合位的结合力可能大于 $H_2PO_4^{-1}$，从而使“后来的”$H_2PO_4^{-1}$ 难以被吸附且难以将土

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

壤上已吸附的 FA 置换下来，加上 FA 对 $CaCO_3$ 粉末的包裹，有效减少了 $H_2PO_4^{-1}$ 的配位交换吸附、静电桥接吸附及化学沉淀，导致 $H_2PO_4^{-1}$ 吸附量与吸附速度显著降低。

3.2 解吸速度增加

磷饱和土壤加入 FA 后 $H_2PO_4^{-1}$ 的解吸速度和数量大幅度增加。其途径：①FA 呈弱酸性且具有一定的络螯合能力，FA 通过酸溶及其与 Ca^{+2} 的络螯合使土壤中 $CaHPO_4$ 等 Ca-P 溶解转化为易溶态；②在 $CaCO_3$ 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 Ca^{+2}、Mg^{+2} 阳离子桥上吸附的 $H_2PO_4^{-1}$ 交换，使其转化为游离态。FA 使土壤中活性 $H_2PO_4^{-1}$ 大量增加，$H_2PO_4^{-1}$ 的解吸速度和数量大幅度提高。

参 考 文 献

1 赵晓齐. 有机肥对土壤磷素吸附的影响. 土壤学报，1991，28(1)：7～13

2 Traina S J，Sposito G，Bradford G R et al. Kinetic study of citrate effects on orthophophate solubility in an acidic，montmorillonitic soil. Soil Sci Soc A J，1987，12(6)：1483～1487

3 Frossard E，Truong B，Jacquin F. Effect of organic matter on adsorption and desorption of phosphorus in an oxisol. Agronomie，1986，6(6)：503～508

4 Sibanda H M，Young S D. Competity adsorption of humus acids and phosphate on goethite，gibbsite and two tropical soils. Soil Sci，1986，37(2)：197～204

5 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析. 上海：上海科学技术出版社，1987：132～176

6 何　群，陈家坊. 土壤中游离氧化铁和络合铁测定. 土壤，1983，15(1)：242～245

7 薛泉宏，尉庆丰，薛喜乐等. 陕西省几种土壤吸附 $H_2PO_4^{-1}$ 的动力学研究. 西北农业大学学报，1993，21(增刊)：26～31

8 南京农业大学. 土壤农化分析. 北京：农业出版社，1980：61～66

9 何振立，袁可能，朱祖祥. 我国几种土壤磷酸根释放动力学的初步研究. 土壤学报，1989，20(6)：256～260

The Effect of Fuvic Acid on the Kinetic Characteristics of $H_2PO_4^{-1}$ Absorption and Desorption in Loessial Soil

Xue Quanhong[1]　Li Ruixue[1]　Yang Souying[2]　Li Junke[1]　Wei Qingfeng[1]

(1 *Department of Agrochemistry*，2 *Department of Basic Science*，
Northwestern Agricultural University，*Yangling*，*Shaanxi*，712100)

Abstract　The effect of fuvic acid (FA) on the kinetic characteristics of $H_2PO_4^{-1}$ absorption-desorption and the $H_2PO_4^{-1}$ availability in loessial soil was studied by using the continuous fluid flow method. The results of the kinetic models was not affected by the FA treatment, but the velocity and capacity of the $H_2PO_4^{-1}$ absorbing decreased by 16.7%～66.7% and 15.3%～65.4%, respectively. The $H_2PO_4^{-1}$ desorbing velocity and capacity increased by 14.3%～94.4% and 10.8%～81.4%, respectively. The available coefficients of $H_2PO_4^{-1}$ decreased by 38.3%～72.0% after the FA treartment as well.

Key words　$H_2PO_4^{-1}$ absorbing kinetics, fuvic acid, $H_2PO_4^{-1}$ activation, loessial soil

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net