

磷运移参数两种确定方法的比较

吕家珑 张一平[✓] 苏仕平 马爱生

(西北农业大学资源与环境科学系, 陕西杨凌 712100)

5153.6

摘要 应用同位素(^{32}P)示踪法研究了陕西省4种土壤(黄绵土、黑垆土、塋土和黄褐土)的3种处理状态(风干、去 CaCO_3 风干和原状)磷素运移特征。结果表明,平衡方法和CXTFIT程序拟合法求出的土壤磷素运移参数,都可以较好地描述磷素运移过程的特征;由于CXTFIT程序拟合法直接应用穿透曲线拟合,还可应用于原状土壤中磷运移参数的推求,所以,与平衡法相比CXTFIT程序拟合法更优。

关键词 同位素示踪, 磷素运移参数, 平衡法, CXTFIT 程序拟合法

中图分类号 S153.601.9

土壤

土壤中的溶质处在一个物理、化学和生物的相互联系和连续变化的系统中^[1]。土壤溶质运移的研究始于本世纪中叶,之后其理论和研究方法都有了较快的发展^[2]。中国土壤溶质运移研究起步较晚,只有十几年的时间,而且主要是土壤盐分运移的一维模拟研究,且多为简单的对流-弥散动力学传输研究^[2,3];马北雁、张一平^[4]在陕西几种土壤上,只考虑交换和吸附反应情况下,对二元体系涉及 Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , NO_3^- 4种离子的运移进行了系统的研究。然而,由于磷素属反应性溶质,进入土壤后受化学、物理等诸多因素的影响,其运移机制较复杂,仅国外一些学者对其运移进行了初步研究^[5~9],国内还未见报道。土壤溶质运移研究方法很多,本文应用同位素示踪方法(^{32}P)研究磷素运移特征,对平衡法和CXTFIT程序拟合法确定运移参数进行比较,以期今后的进一步研究打下基础。

1 材料和方法

1.1 供试土壤

陕西省4种主要农业土壤:黄绵土(米脂),黑垆土(洛川),塋土(杨凌)及黄褐土(汉中)。设3种处理:一是4种土壤的原状土;二是4种土壤的风干土样(0~20 cm,过1 mm筛);三是4种土壤的风干样用HCl处理去除 CaCO_3 以后又风干,过1 mm筛的样品(简称去 CaCO_3 风干土样),这3种处理又称为供试土壤的3种状态。4种土壤的性质差别较明显,从质地看,黄绵土、黑垆土、塋土和黄褐土依次加重,而 CaCO_3 含量刚好与粘粒含量相反,呈现黄绵土最多,黑垆土次之,塋土较少,而黄褐土很少的变化规律。pH值的变化与 CaCO_3 的相同。

1.2 试验方法

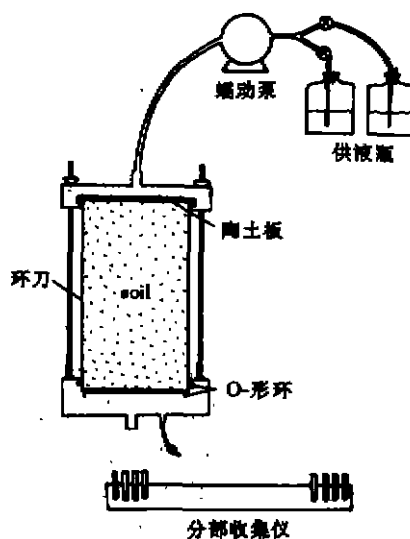
1.2.1 吸附等温线测定(batch技术)^[10] 称取供试土壤样品2.500 g 9份,置于100 mL离心管中,分别加入含磷浓度依次为0, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400和500 mg/kg的

收稿日期 1997-05-22

作者简介 吕家珑,男,1962年生,副教授,博士

0.01 mol/L KCl(pH=7)溶液 50 mL,加氯仿 3 滴,加塞封口。在规定温度下振荡 30 min 后,在恒温培养箱中培养 6 d,此间,每隔 12 h 恒温振荡 30 min,然后在 4 000 r/min 离心机上离心 15 min,收集上清液测定磷浓度(用钼锑抗显色比色法),用差减法计算土壤吸磷量。本试验温度控制为 22℃ 和 42℃。

1.2.2 溶质运移的易混置换法(Miscible Displacement technique)^[4] 将供试土壤小心均匀地装入长 3 cm,内径 2.7 cm 的环刀中做成土柱(用日本造的测水吸力环刀填装土,一是为了在较短的时间内得到较大的孔隙体积出流液,二是利于原状土柱的采集)。土柱两端装有陶土板和 O 形环,以得到澄清的水流液,同时也可防止土柱中的土粒在试验中流失。土柱的干重用重量法测定,以确定孔度 ϵ 和 ρ_a 。试验装置如附图所示。整个试验装置置于 yamato Lo-Temp Incubator IL-82(日本)控温箱中(本试验分别控温 22℃ 和 42℃)。



附图 试验装置示意图

试验开始时,在土柱底部用蠕动泵(STA-peristaltic, Germany)向上缓缓地输入 0.01 mol/m³ KCl 溶液,使土柱内气泡完全排净。等到顶端建立稳定的出流时,再将土柱倒置过来,获得稳定垂直流,在稳定流下,蠕动泵输入相当于供试土柱多个孔隙体积数量的 0.01 mol/m³ KCl 溶液后,开始以步输入(step)方式输入含有一定放射性³²P(7.57Bq/L)的 0.01 mol/m³ KCl 溶液(其中该输入液中还含有 60 mg/kg 的磷(KH₂PO₄)作为³²P 的载体)。出流液用自动分部收集仪(HAAKEBUCHLER LC-100,U. S. A)收集,待出流液达到若干个土柱孔隙体积后,停止输入。出流液中³²P 的放射性用 FJ-353 双道液体闪烁计数器测定。

2 结果与讨论

2.1 吸附等温线^[10]

在磷的吸附研究方面,应用最多的主要是 Langmuir、Freundlich 和 Temkin^[10]等温吸附方程。本试验中 Freundlich 方程和 Temkin 方程均达到极显著水平,而 Langmuir 方程只有几处达显著和极显著水平,而在本试验范围内,Frundlich 方程最适合,它的相关系数均接近于 1,所以,在后面平衡法计算磷运移参数所用到的有关数据均来自 Freundlich 方程(见表 1)。

表 1 Freundlich 线性方程斜率

温度 (℃)	风干土				去 CaCO ₃ 风干土			
	黄绵土	黑垆土	凌土	黄褐土	黄绵土	黑垆土	凌土	黄褐土
22	0.9944	0.9717	0.0944	0.9479	0.9565	0.9639	0.9429	0.9485
42	1.0100	0.9748	0.9486	0.9499	0.9553	0.9654	0.9436	0.9500

2.2 土壤中磷运移特征

本试验采用步输入法进行,即用 ^{32}P 放射性为 7.57 Bq/L (即 c_0)及 P 浓度 60 mg/kg (作为 ^{32}P 的载体)的 $0.01\text{ mol/m}^3\text{ KCl}$ 溶液,连续淋洗已被 $0.01\text{ mol/m}^3\text{ KCl}$ 充分饱和并获得稳定流的土柱,不断收集并测定出流液中的 ^{32}P 放射性(c)。然后,分别用平衡法和CXTFIT程序拟合法求出磷素运移参数来进行讨论。

2.2.1 平衡法 阻滞因子(R)和土柱截获量(H)是反映溶质运移特性的重要参数。确定 R 的方法很多,本试验首先用平衡法所得磷吸附等温线斜率来确定。

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial}{\partial c} \quad (1)$$

式中, ρ 为干土容重, θ 为容积含水量, $\frac{\partial}{\partial c}$ 代表平衡法中Freundlich线性方程的斜率。

土柱截获量(H)的推求按以下定义式

$$H = \int_0^\infty (1 - c/c_0) dT \quad (2)$$

其中, c 是出流液中 ^{32}P 放射性, c_0 是入流液中 ^{32}P 的放射性,由定义式可知, H 是流入土柱的溶质在土柱中驻留的总量。在阻滞因子(R)已确定的情况下,柱截获量(H)可由下式得到:

$$H = V \cdot \theta \cdot c_0 \cdot R \quad (3)$$

式中, V 是土柱体积(68.67 cm^3), θ 为土柱中容积含水量。

根据式(1)、(3)求出的 R 和 H 值列于表2。

表2 平衡法计算磷素运移的参数值

土壤类型		22℃		42℃	
		<i>R</i>	<i>H</i> (Bq/L)·	<i>R</i>	<i>H</i> (Bq/L)·
风干土	黄绵土	3.111	897.25	3.137	906.50
	黑垆土	2.752	851.00	4.080	966.81
	壤土	3.013	867.65	3.022	870.24
	黄褐土	2.958	863.95	2.962	865.06
	黄绵土	3.009	872.46	3.006	871.72
去 CaCO ₃ 风干土	黑垆土	2.958	870.24	3.094	884.30
	壤土	3.010	866.54	3.020	868.02
	黄褐土	2.959	864.32	2.964	865.80

由表2可知:(1)陕西省几种土壤,不论是含 CaCO_3 的风干土,还是去 CaCO_3 的风干土,其磷运移的阻滞因子(R)和土柱截获量(H)都比较大。按照溶质运移中阻滞因子的标准($R=1$ 无阻滞, $R>1$ 有阻滞)来判断,本试验中磷运移的阻滞因子较大(约在3.00左右),故土壤对磷运移有强烈的阻滞作用,说明土壤对磷素具有强烈的吸持能力。(2)在试验温度相同的情况下,两种状态土壤的 R 值和 H 值有一定的差异,多数情况下表现为去 CaCO_3 的风干土的要小(黄褐土除外,因为它基本不含 CaCO_3),而且,在去除 CaCO_3 后,4种土壤的 R 值和 H 值相差不是太大,说明用平衡法不能很好地反映石灰性土壤中 CaCO_3 对磷素吸持能力的影响。(3)各土壤的风干土和去 CaCO_3 风干土,多数处理时表现为温度较高(42℃)时的阻滞因子(R)和土壤截获量(H)较温度较低(22℃)时大,说明升高温度可以促进磷素被“阻滞”在土柱中难以穿透土柱,这也进一步证实了磷与土壤的反应是吸

热反应。

2.2.2 CXTFIT 程序拟合法 CXTFIT 程序是 Parker and van Genuchten 基于非线性最小二乘法拟合途径以反求运移参数而开发的应用软件,得到众多学者的广泛应用^①。笔者于 1994 年由美国土壤学家 Leij 处得到该程序,力图将它用于笔者所进行的溶质运移研究中。将出流液³²P 的放射性(c)与入流液³²P 的放射性(c_0)相比得到置换溶质的相对浓度(c/c_0 ,无量纲)与相对时间(T ,出流液孔隙体积数),按严格的格式输入曲线的拟合程序 CXTFIT 确定磷运移的参数:阻滞因子(R)和扩散弥散系数(D)。表 3 列出了步输入饱和流条件下,用 CXTFIT 程序拟合而得的运移参数。

表 3 利用 CXTFIT 程序确定的磷运移参数值

	土壤类型	22 ℃		42 ℃	
		R	D	R	D
风干土	黄绵土	6.908	17.927	7.367	15.715
	黑垆土	7.660	42.890	8.928	2.553
	垆土	7.336	42.643	8.327	1.666
	黄褐土	6.666	2.427	9.111	2.146
	黄绵土	1.817	—	6.310	37.966
去 CaCO ₃ 风干土	黑垆土	2.110	60.774	7.970	31.636
	垆土	2.010	11.850	9.183	32.980
	黄褐土	2.765	—	7.303	29.408
	黄绵土	6.371	6.531	8.701	22.561
	黑垆土	5.756	45.065	7.4215	30.363
原状土	垆土	5.693	45.986	7.956	30.671
	黄褐土	5.606	—	6.538	28.230

表 3 中 R 值与平衡法 R 值的比较可见,只有去除 CaCO₃ 风干土样在 22 ℃时的 R 值两者较接近,其他的平衡法 R 值的均较小,这显然与实验及计算方法不同有关。但两种途径所得 R 值确具有许多共性,其 R 值均大于 1;去 CaCO₃ 土样 R 值减小;较高温(42 ℃)下 R 值大于 22 ℃时 R 值。由于 CXTFIT 程序计算运移参数是依据 BTC 拟合而得,而 BTC 与田间实际情况更接近^[3];再者,由所得参数看,CXTFIT 计算出的阻滞因子 R 比平衡法所得 R 值规律性更好,而且,在显示石灰性土壤中 CaCO₃ 磷固定方面的作用更加显著。因此与平衡法 R 值比较应能更好的反映磷素运移阻滞因子的实际情况。再者,CXTFIT 程序可用于原状土柱的溶质运移研究,而平衡法却不能。

CXTFIT 程序所得磷运移扩散弥散系数(D),显示较高温(42 ℃)的 D 值较小,以及去 CaCO₃ 土壤的 D 值有相对增大的趋势。

比较两种计算磷运移参数的方法可得,由 CXTFIT 程序计算出的磷运移阻滞因子(R)和扩散弥散系数(D)的规律性较强,而且可以得出更令人信服的结论,所以,用 CXTFIT 程序拟合法求出土壤中磷运移参数较平衡法更优。

① Parker J C, van Genuchten M T. Determining transport parameters from laboratory and field tracer experiments. 1984

参 考 文 献

- 1 雷志栋,杨诗秀,谢森传. 土壤水动力学. 北京:清华大学出版社,1988
- 2 李韵珠. 土壤溶质运移. 北京农业大学教材,1989
- 3 隋红建,饶纪龙. 土壤溶质运移的数学模拟研究——现状与展望. 土壤学进展,1992,20(5):1~7
- 4 马北雁,张一平. 土壤反应性溶质运移模拟研究进展. 见:徐明岗主编. 现代土壤科学研究. 北京:中国农业科技出版社,1994,238~242
- 5 Cho C M, Strong J M, Mansell R S. Convective transport of orthophosphate in several Manitoba soils. Can J Soil Sci, 1970, 50: 303
- 6 Mansell R S, Selim H M, Kanchanasut. Experimental and simulated transport of phosphorus through sandy soils. Water Resource Res, 1977, 13: 189~195
- 7 Mansell R S, Selim H M, Fiskell J G A. Simulated transformations and transport of phosphorus in soil. Soil Sci, 1977, 124: 102~106
- 8 Mansell R S. Experimental and simulated P transport in soil using a multireaction model. Soil Sci, 1992, 153(3): 185~194
- 9 Overman A R, Chu R L. Phosphorus transport in a packed bed reactor. J Water Pollut Control Fed. 1976, 43: 880~888
- 10 蒋以超,张一平. 土壤化学过程的物理化学. 北京:中国科学技术出版社,1993

Comparison of Two Methods in the Definition of Phosphorous Transport Parametres

Lu Jialong Zhang Yiping Su Shiping Ma Aisheng

(Department of Resources and Environmental Science, Northwestern Agricultural
University, Yangling, Shaanxi, 712100)

Abstract The phosphorus transport character in 3 states (wind dry soil, wind dry soil after CaCO_3 elimination and natural soil) of 4 kinds of soils (loessial soil, black Lu soil, Lou soil and yellow cinnamon soil) in Shaanxi Province was studied by using isotopic tracer (^{32}P). The results showed that the phosphorus transport parametres calculated by two kinds of method equilibrium and CXTFIT program methods were able to describe the process of phosphorus transport. The CXTFIT program method was superior to the equilibrium method because the former could be directly applied to breakthrough curve and to determining the phosphorus transport parametres.

Key words isotopic tracer, phosphorus transport parametre, equilibrium method, CXTFIT program method