

沿海耕作风砂土对不同钙肥品种吸附-解吸特性的影响

何春梅, 林 诚, 李清华, 李 昱, 林新坚, 王 飞

(福建省农业科学院土壤肥料研究所, 福建 福州 350013)

摘 要: 通过室内培育试验, 研究了在恒温和 85% 田间持水量条件下, 沿海耕作风砂土对贝壳粉、壳灰 2 种外源钙肥的吸附-解吸的动态特征。结果表明: 在培育前 7 d, 耕作风砂土对外源钙吸附表现为负吸附, 随培育时间的延长在培育第 20 d 转为正吸附, 培育第 40 d 达吸附平衡, 并持续到第 70 d。在培育各阶段分别可用一元二次方程、线性方程及 langmuir 方程进行拟合。耕作风砂土对外源 Ca 的吸附率很低, 解吸率却很高。在吸附平衡时, 对贝壳粉 Ca、壳灰 Ca 的吸附率分别只有 11.0%~19.2% 和 8.8%~15.8%; 解吸率却分别为 67.0%~76.3% 和 72.4%~78.5%。并且在贝壳粉、壳灰施用 Ca 浓度分别为 900、600 mg·kg⁻¹ 时, 耕作风砂土对贝壳粉 Ca、壳灰 Ca 都分别表现出相对最高的吸附率和最低的解吸率。

关键词: 风砂土; 钙肥; 吸附; 解吸

中图分类号: S 147.21; S 565.2

文献标识码: A

The Effects of Coastal Wind Sandy Soil on the Adsorption-Desorption of Different Calcium Variety Fertilizer

HE Chun-mei, LIN Chen, LI Qing-hua, LI Yu, LIN Xin-jian, WANG Fei

(Institute of Soil and Fertilizer, Fujian Academy of Agricultural Sciences, Fuzhou, Fujian 350013, China)

Abstract: This article through the cultivation experiment, studied the dynamic change of absorption-desorption ratios coastal wind sandy soil on the two kinds of calcium fertilizer under room temperature and 85% field water capacity condition. The results showed that coastal wind sandy soil on two kinds of calcium fertilizer is the negative adsorption on the first 7 day and positive adsorption start at the 20th day and reach the adsorption equilibrium at the 40th day, and then maintain to the 70th day. In the cultivate various stages were fitted by a quadratic equation, linear equation and Langmuir equation. Were available at various stages of training linear equations were fitted and Langmuir equation. Coastal wind sandy soil on two kinds calcium fertilizer absorption ratio is very low, but desorption rate is very high. When adsorption equilibrium the shell power and shell ash calcium adsorption rate only 11.0%~19.2% and 8.8%~15.8%; but desorption rate is 67.0%~76.3% and 72.4%~78.5%. Coastal wind sandy soil showed the highest sorption rate and the lowest rates of desorption when shell power and shell ash calcium applied 9 900、600 mg·kg⁻¹.

Key words: Coastal wind sandy soil; Calcium fertilizer; adsorption; desorption

花生是福建省最重要的油料作物, 年播种面积近 10 万 hm², 80% 分布在闽东南沿海一带。从 20 世纪 80 年代中期开始, 福建省沿海耕作风砂土区花生发生大面积空秕。花生空秕田轻则减产 30%~50%, 重则绝收, 不少农田甚至抛荒。经过研究确证, 认为花生空秕是由缺 Ca 引起的一种生理性病害, 其防治技术是施用壳灰、贝壳粉等含 Ca 物料^[1-3]。沿海当地将牡蛎壳加工成粉为贝壳粉、煅

烧后的壳灰施入土壤。农田土壤是粮食作物和经济作物的最主要生产载体, 不同的农田土壤对土壤中钙的吸附、解吸和缓冲能力不同。土壤对钙的吸附-解吸作用控制了土壤供钙和对钙的缓冲能力, 决定了植物由土壤中吸收钙的量和土壤可承受的最大外源钙的量。因此, 土壤钙吸附-解吸特性的研究可以为土壤-植物系统中钙营养调节和钙施用量提供科学依据。国内外关于土壤对钙吸附解吸的研究

收稿日期: 2011-08-23 初稿; 2011-10-08 修改稿

作者简介: 何春梅 (1979-), 女, 助理研究员, 主要从事植物营养与肥料研究 (E-mail: fzhcm@yahoo.com.cn)

通讯作者: 王飞 (1976-), 男, 副研究员, 主要从事土壤资源评价与持续利用

基金项目: 福建省自然科学基金项目 (2010J01105)

已经比较多,但针对滨海耕作风砂土不同外源吸附-解吸特性的研究较鲜见。为此,笔者比较研究了耕作风砂土对不同外源钙的吸附-解吸特性,为预测赤沙土农田土壤对钙的供给能力和缓冲能力以及合理施用钙肥提供依据。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

供试土壤取自福州市平潭县芦洋北措村试验基地,土壤类型为滨海风砂土。2010 年 7 月在基地及周边花生种植区采集试验土壤,土壤基本情况 pH 5.87,有机质 $3.76 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,碱解氮 $34.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效磷 $41.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,速效钾 $51.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效钙 $256.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,田间持水量 15%。供试贝壳粉 CaCO_3 , pH 8.71;有效钙 21.4%;供试壳灰 CaO , pH 12.79;有效钙 25.8%。

1.2 等温吸附-解吸试验

等温吸附试验:试验在福建省农业科学院土壤肥料研究所重点实验室内进行。将土壤样品过 20 目筛后,取 100g 土于配有盖子的塑料杯中,依次加入贝壳粉、壳灰,加入钙量的浓度分别为 0、100.0、200.0、400.0、600.0、800.0、1 000.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (相当于田间施用贝壳粉、壳灰 0、225、450、900、1 350、1 800、2 250 $\text{kg} \cdot \text{hm}^{-2}$)。而后在每个塑料杯中加入 15 mL 去离子水,使土-肥-水充分混合。每处理 3 次重复,在生化培养箱中 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温培养。每天用电子天平称重 (包括塑料杯、土样及水分的总重),及时加去离子水以补充因蒸发而失去的水分,使各处理的土样保持田间持水量 $(85 \pm 5)\%$ 。分别于培育后的 7、20、40、70 d 取 3 个平行土壤样品,风干后分别称取 2 g 土用柠檬酸浸提,离心测定上清液土壤中钙浓度,以差减法计算土壤钙吸附量^[4],以 langmuir 方程吸附等温线进行拟合,同时计算土壤对不同外源钙的吸附率。

等温解吸试验:将上述离心后吸附平衡的土壤样品,按 1:20 土水比加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ 作为解吸剂, $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 恒温连续振荡 24 h,离心测定上清液钙浓度和保持量^[5],根据解吸出来的钙浓度占土壤所吸附钙的百分比计算解吸率。

1.3 分析测试方法

土壤有效态钙^[6]:采用 HG2557-74,中华人民共和国化工行业标准-钙镁磷肥 [S] 提取有效钙,用原子吸收分光光度计测定。

土壤对钙的吸附率 $(\%)^{[7]} = [\text{土壤有效钙加}$

入量 - (土壤有效钙提取量 - 基础土壤有效钙含量)] \div 土壤有效钙加入量 $\times 100$ 。

土壤对钙的解吸率 $(\%)^{[8]} = \text{解吸钙量} \div \text{解吸前的吸附钙量} \times 100$ 。

其他常规测定参照李学垣^[9]。

2 结果与分析

2.1 耕作风砂土对外源钙的等温吸附特征

2.1.1 培育第 7 d 耕作风砂土对外源钙的等温吸附特征 据培育后第 7 d 测定的 Ca 净提取量计算 Ca 净吸附量,发现培育土壤 Ca 的净提取量大大超过了 Ca 的实际加入量, Ca 净吸附量为负值,出现负吸附率 (图 1、2,表 1)。培育土壤 Ca 的净提取量大大超过了 Ca 的实际加入量,吸附率均为负值。在 Ca 浓度加入量为 $0 \sim 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,耕作风砂土对贝壳粉钙、壳灰钙的吸附量呈先下降后上升趋势,分别可用一元二次方程拟合,贝壳粉: $y = 0.0001x^2 - 0.1163x - 0.5373$ ($r = 0.9946^{**}$);壳灰: $y = 0.0001x^2 - 0.1634x - 2.0886$ ($r = 0.9967^{**}$)。吸附率在外源钙加入浓度 $100 \sim 1\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时随外源钙浓度的增加呈上升趋势,对贝壳粉的吸附率为 $-1.25\% \sim -11.75\%$,对贝壳粉的吸附率为 $-5.26\% \sim -20.32\%$;耕作风砂对外源钙的吸附能力大小为:贝壳粉 $>$ 壳灰。这说明了向耕作风砂土加入外源钙后,耕作风砂土在吸附土壤溶液中的 Ca^{2+} 时,同时还会向土壤溶液中释放一定量的 Ca^{2+} 。

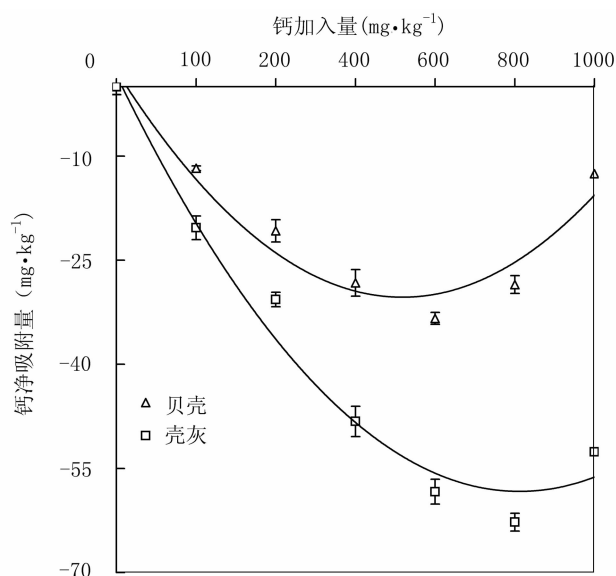


图 1 培育第 7 d 钙净吸附量与钙加入量

Fig. 1 Net calcium adsorption capacity and the amount of Ca applied on 7th days

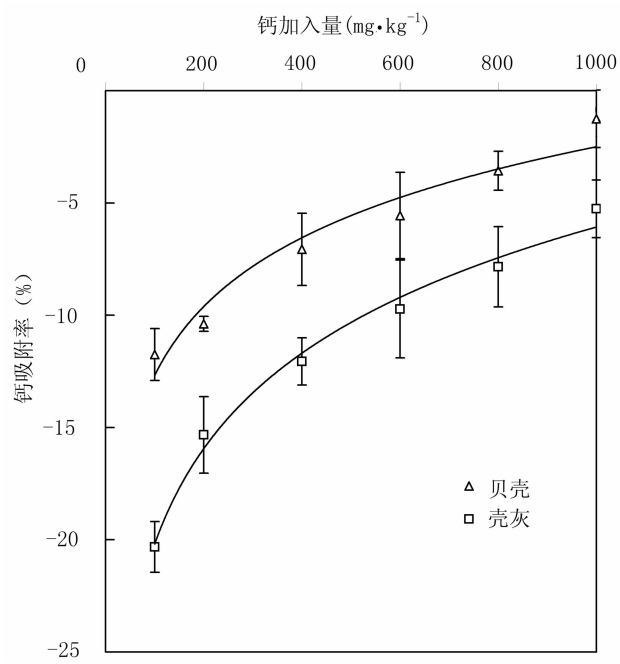


图 2 培育第 7 d 钙吸附率与钙加入量

Fig. 2 Changes of adsorption ration of Ca after application of different concentration of Ca on 7th days

2.1.2 培育第 20 d 耕作风砂土对外源钙的等温吸附特征 对培育第 20 d 的测定数据作图 (图 3、4), 外源 Ca 加入浓度与耕作风砂土对外源 Ca 的吸附量表现出明显的线性关系。Ca 加入浓度与耕作风砂土对贝壳粉、壳灰吸附 Ca 量的 $y = bx + a$ (斜率 b 表示相对吸附率) 直线回归方程式分别为: 贝壳粉 $y = 0.1127x + 2.6669$ ($r = 0.969^{**}$); 壳灰 $y = 0.0877x + 2.6378$ ($r = 0.978^{**}$), 相对吸附率为正值, 表明耕作风砂土对外源钙的吸附由培育 7 d 内的负吸附转为正吸附, 并且吸附率都随外源钙浓度的增加呈现先上升后下降的趋势, 吸附能力大小贝壳粉 > 壳灰。

表 1 钙的等温吸附方程比较

Table 1 Comparison of isothermal adsorption equation of Ca

培育天数 (d)	钙源	langmuirq=($q_m \cdot k \cdot c$)/(1+k·c)		
		k	q_m	r
40	贝壳粉	0.0013	223.93	0.9638
	壳灰	0.0011	170.45	0.9832
70	贝壳粉	0.0012	219.02	0.9683
	壳灰	0.0012	169.09	0.9804

注: $r_{0.01} = 0.874, r_{0.05} = 0.754, n = 7$; q —吸附量, c —平衡浓度, q_m —最大吸附量, k —平衡常数

2.1.3 培育第 40 d、70 d 耕作风砂土对外源钙的等温吸附特征 培育第 40 d, 耕作风砂土对外源

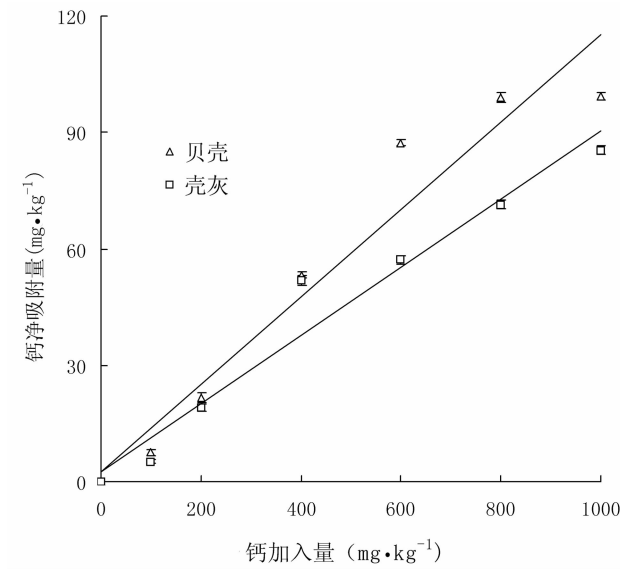


图 3 培育第 20 d 钙净吸附量与钙加入量

Fig. 3 Net calcium adsorption capacity and the amount of Ca applied on 20th days

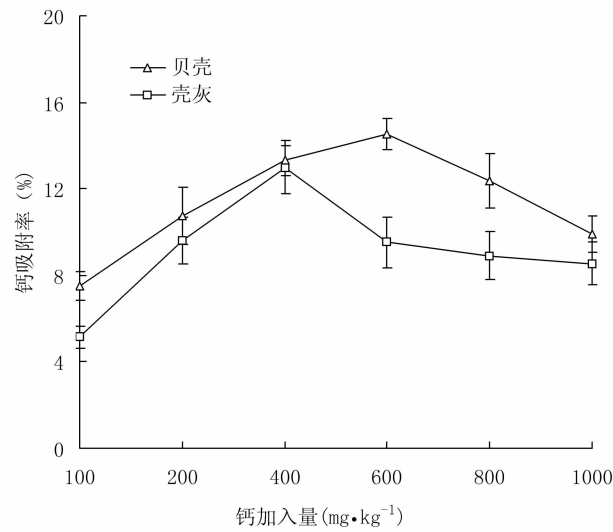


图 4 培育第 20 d 钙吸附率与钙加入量

Fig. 4 Changes of adsorption rations of Ca after application of different concentration of Ca on 20th days

Ca 的吸附能力较培育第 20 d 时的吸附能力进一步增强, 其吸附率和吸附量都有所提高。由吸附曲线图 2、3 比较得知, 不同外源钙不同浓度下, 培育第 40 d 耕作风砂土对贝壳粉、壳灰钙吸附量与培育第 70 d 的钙吸附量基本一致, 吸附速率也接近, 且耕作风砂土对外源钙的吸附量和吸附率都随外源钙浓度的增加呈先迅速增加后缓和下降的趋势。这说明了在培育的第 40 d, 耕作风砂土对外源钙的吸附已达到平衡, 吸附能力仍保持贝壳粉 > 壳灰。在吸附平衡阶段, 在外源 Ca 加入浓度 100~1 000

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 耕作风砂土对贝壳粉 Ca 的平均吸附率为 11.0%~19.2%, 壳灰 Ca 平均吸附率为 8.8%~15.8%, 其中在外源钙加入浓度为 $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 耕作风砂土对贝壳粉钙的吸附率达最高值, 平均为 19.2%; 在外源钙加入浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 耕作风砂土对壳灰钙的吸附率达最高值, 平均为 15.8%。

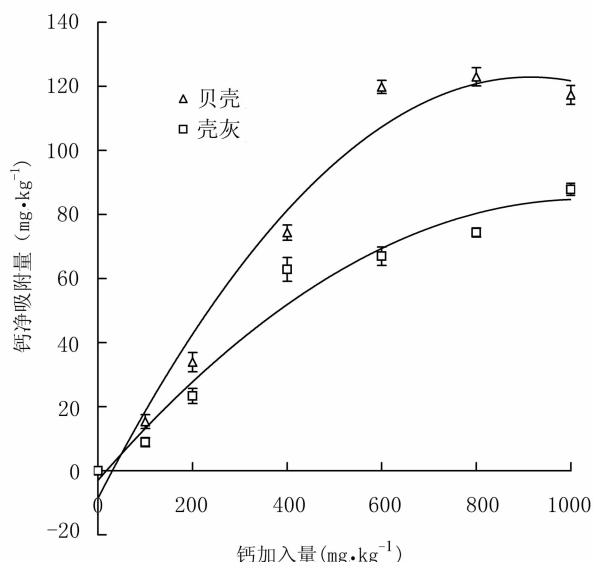


图 5 培育第 70 d 钙净吸附量与钙加入量

Fig. 5 Net calcium adsorption capacity and the amount of Ca applied on 40th days

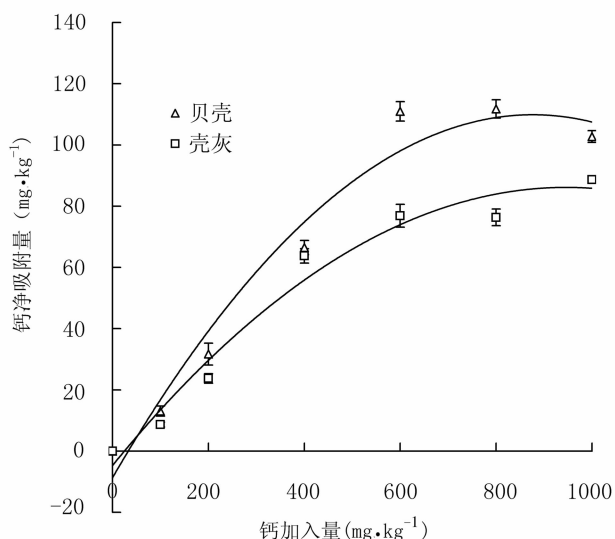


图 6 培育第 70 d 钙吸附率与钙加入量

Fig. 6 Net calcium adsorption capacity and the amount of Ca applied on seventy days

由于 langmuir 方程能反映最大吸附量及吸附强度, 因此, 将培育 40 d 和 70 d 的耕作风砂土对

外源 Ca 的吸持特征用 langmuir 方程进行拟合, 其相关性都达到极显著水平 (见表 1)。在培育第 40 d, 耕作风砂土对贝壳粉 Ca 的最大吸附量为 $223.93 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($r=0.9638^{**}$); 对壳灰 Ca 的最大吸附量为 $170.45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($r=0.9832^{**}$); 培育第 70 d, 耕作风砂土对贝壳粉 Ca 的最大吸附量为 $219.02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($r=0.9683^{**}$); 对壳灰 Ca 的最大吸附量为 $169.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($r=0.9804^{**}$)。比较培育 40 d 和 70 d 耕作风砂土对外源钙的最大吸附量, 进一步表明在培育 40 d 时耕作风砂土对外源钙的吸附已达平衡。同时, Langmuir 的方程式中的 K 是与土壤对 Ca 的结合强度有关的平衡常数, K 值愈大, 土壤吸附 Ca 的能力愈强, Ca 的解吸作用就愈小^[10]。本试验表明, 耕作风砂土对外源钙的吸附强度 K 都较弱, 仅为 $0.0011 \sim 0.0013$ 。周卫等^[11-13] 人研究指出在土壤中钙的移动非常迅速, 比想象中快得多, 且土壤中钙的淋溶损失远大于施钙量。

2.2 耕作风砂土对外源 Ca 的解吸特征

土壤的解吸是吸附的逆过程, 它是一个比吸附更为重要的过程, 因为它不仅涉及到被吸附钙的再利用与土壤中钙的有效性, 也涉及到土壤中钙过量。钙肥施用量过高, 会使易溶性磷酸盐转化为难溶性羟基磷酸盐, 使铁、锰、硼、锌、铜等形成难溶性沉淀, 降低其有效性, 引起诱以性缺素症。并且钙肥施用过多使土壤有机质消耗过度, 腐殖质积累。长期如此, 可造成土壤磷素等缺乏, 土壤板结^[18]。

对培育 40 d 与 70 d 达吸附平衡的培育土壤进行解吸试验。由图 7 中可知得出, 土壤对钙的解吸能力正好与土壤对钙的吸附能力相反, 即耕作风砂土对吸附钙表现出很强的解吸能力。其中对贝壳粉钙的平均解吸率为 67.0%~76.3%; 对壳灰钙的平均解吸率为 72.4%~78.5%, 解吸率表现为: 壳灰>贝壳粉。这与周卫^[10] 研究碳酸钙对土壤镉吸附及解吸的影响试验结论一致。同时, 在不同浓度钙培育下, 耕作风砂土对不同钙浓度的解吸率也存在区别, 解吸规律也正好与吸附规律相反, 即在钙浓度较低或较高条件下, 钙的解吸率较高, 当外源钙浓度为 $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 耕作风砂土对贝壳粉钙的解吸率最低, 而当外源钙浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 对壳灰钙的解吸率最低。正好与吸附率相反。比较培育 40 d 与培育 70 d 的耕作风砂土对外源钙的解吸率可看出, 耕作风砂土对贝壳粉钙的吸附达平衡后, 培育时间对解吸率的影响不

大,而对壳灰钙的解吸率,随培育时间延长略呈提升趋势。

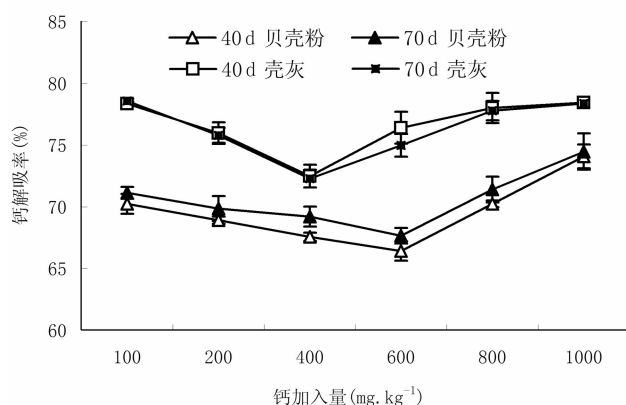


图7 培育40 d和70 d吸附平衡土壤钙的解吸率

Fig. 7 Adsorption balance of Ca soil desorption ratios of Ca on 40th and 70th days

3 讨论与结论

(1) 在本试验中,培育的前7 d耕作风砂土对钙离子的吸附呈负吸附。这一方面与耕作风砂土的特性有很大关系。试验耕作风砂土粒径较大,多为粗土粒,经实测供试风砂土含砂粒高达78%。粗土粒SiO₂含量高,Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO等含量低,吸附Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺等离子态养分的能力极弱^[14]。前人试验表明土粒细到0.01~0.005 mm时,才呈现吸附能力^[15];另一方面与外源钙主要成分有关。贝壳粉主要成分是CaCO₃,是难溶性物质,施入土壤后短时间内,土壤溶液中只存在很少的Ca²⁺。壳灰的主要成分是CaO,施入土壤后,立即与土壤中的水发生剧烈的化学反应,即CaO + H₂O = Ca(OH)₂,生成的Ca(OH)₂是微溶性物质,小部分Ca(OH)₂再与空气中的CO₂接触生成难溶的CaCO₃。这些化学反应使土壤溶液中的Ca²⁺浓度迅速减少,大大减少了土壤胶体内外的Ca²⁺浓度差;与此同时,土壤溶液中的Ca²⁺与土壤胶体所吸附的H⁺进行交换,使H-胶体变为Ca-胶体,使存在于土壤溶液中的Ca²⁺进一步减少,但这部分Ca²⁺在短时间内没有完全被吸附,只是暂时被吸附在土壤表层,很容易被柠檬酸浸提。而耕作风砂土在外源Ca及水分的双重刺激下,一方面吸附土壤溶液中的Ca²⁺,另一方面向土壤溶液释放一定的Ca²⁺。耕作风砂土对钙的解吸能力远强于吸附能力。因而,在短时间内耕作风砂土向土壤溶液中释放Ca²⁺量大于所吸

附的Ca²⁺量,释放作用大于Ca²⁺吸附作用,出现吸附率为负值。

(2) 试验中还发现随培育时间的延长,耕作风砂土对外源钙的吸附能力逐渐增强,在培育的第20 d,由原来的负吸附转为正吸附,且在培育的第40 d达吸附平衡。这可能是随培育时间的延长,培育土壤与外界的CO₂接触点位增多,Ca(OH)₂ + CO₂ = CaCO₃ + H₂O, CaCO₃ + H₂O + CO₂ = Ca(HCO₃)₂的机率大大提高, Ca(HCO₃)₂是溶于水的物质;并且另一部分Ca²⁺与土壤胶体所吸附的H⁺进行交换,使H-胶体变为Ca-胶体,这时形成的Ca-胶体大部分被吸附固定。因而,随培育时间延长,包裹在土壤外层的Ca²⁺浓度不断增多,当土壤外层的Ca²⁺浓度高于土壤中Ca²⁺浓度时就变为正吸附,逐渐达吸附平衡。培育40 d和70 d的耕作风砂土对外源Ca²⁺的吸持特征用langmuir方程进行拟合,相关性都达到极显著水平。

(3) 溶液pH值对各种材料对钙离子的吸附效果有很大的影响,总的趋势都是随溶液pH值的升高,吸附材料对钙离子的吸附率都增大^[16]。在本试验中,外源钙加入浓度为100~1 000 mg·kg⁻¹时,耕作风砂土的pH值在5.88~9.25,高于贝壳粉的pH值5.88~8.44。按常理推论耕作风砂土对壳灰钙的吸附能力应该大于贝壳粉。然而本试验中耕作风砂土对贝壳粉的吸附能力大于壳灰。这可能是壳灰施入土壤后经水解形成氢氧化钙,反应式为CaO + H₂O = Ca(OH)₂,这是一个放热反应,放热使土壤水溶液温度提高,温度提高减弱了土壤的吸附能力,从而降低了吸附量^[17]。同时耕作风砂土对外源钙的吸附—解吸试验表明,在外源钙加入浓度为600 mg·kg⁻¹(即施用贝壳粉1 350 kg·hm⁻²)时,耕作风砂土对贝壳粉钙表现出最高吸附率和最低解吸率,最高吸附率为19.97%,最低解吸率为78.57%;在外源钙加入浓度为400 mg·kg⁻¹(即施用壳灰900 kg·hm⁻²)时,耕作风砂土对壳灰也表现出最高的吸附率和最低的解吸率,最高吸附率为15.94%,最低解吸率为78.57%。

为达到最佳补充土壤钙养分利用率,田间施用贝壳粉、壳灰最好作为基肥施用,且应在作物种植前几天施用,防止作物烧苗,尤其是壳灰;另外,为提高钙肥利用率,施用贝壳粉、壳灰最好在施用后的一周内不要有较大规模的下雨,并且最好在施完贝壳粉或壳灰后能覆盖一层土层,防止淋失。

参考文献:

- [1] 周恩生. 平潭县低丘台地花生低产原因及增产对策措施 [J]. 福建农业科技, 2006, (2): 18—20.
- [2] 周恩生. 施用不同钙肥防治红黄壤区花生空秕的效果研究 [J]. 江西农业学报, 2007, 19 (8): 91—93.
- [3] 吴凌云. 沿海花生钙素缺乏现状与防治措施 [J]. 福建农业, 2006, (6): 12.
- [4] 徐明岗. 土壤离子吸附: 3. 离子吸附的动力学 [J]. 土壤肥料, 1998, (1): 3—6.
- [5] 张海涛, 刘建玲, 廖文华, 等. 磷肥和有机肥对不同磷水平土壤磷吸附-解吸影响 [J]. 植物营养与肥料学报, 2008, 14 (2): 284—290.
- [6] HG2557-94, 中华人民共和国化工行业标准-钙镁磷肥 [S].
- [7] 黄东风, 翁伯琦, 罗涛, 等. 红壤对铅、硼、硒吸附率的比较研究 [J]. 福建农业学报, 2005, 20 (1): 38—41.
- [8] 刘金萍, 王正银. 锌硼复合对酸性紫色土钙吸和动力学的影响 [J]. 西南农业大学学报, 2003, 25 (3): 275—278.
- [9] 李学垣. 土壤化学及实验指导 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1997.
- [10] 汪洪, 周卫, 林葆. 碳酸钙对土壤镉吸附及解吸的影响 [J]. 生态学报, 2001, 21 (6): 932—937.
- [11] 周卫, 林葆. 棕壤中肥料钙迁移与转化模拟 [J]. 土壤肥料, 1996, (1): 17—23.
- [12] POSS R. Leaching of nitrate, calcium and magnesium under maize cultivation on an oxisol in Togo [J]. Fertilizer Res., 1992, 33 (2): 125—199.
- [13] PARFITT R L. Potassium-calcium exchange in New Zealand soils [J]. Australian J Soil Res., 1992, 30 (2): 155—159.
- [14] 黄昌勇. 土壤学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 66—80.
- [15] 侯光炯, 高惠民. 中国农业土壤概论 [M]. 北京: 农业出版社, 1979: 4.
- [16] 周卫, 林葆. 土壤中钙的化学行为与生物有效性研究进展 [J]. 土壤肥料, 1996, (5): 19—22.
- [17] 陈广春, 席薇薇, 龚曙新, 等. HDTMA 改性粉煤灰吸附酸性嫩黄染料废水 [J]. 环境工程学报, 2008, 2 (12): 1664—1666.
- [18] 彭克明, 裴保义. 农业化学 (总论) [M]. 北京: 农业出版社, 1982: 200—2005.

(责任编辑: 柯文辉)