

风沙土不同有机矿质复合体对磷的解吸特征影响

王而力, 王嗣淇, 邱素芬

(辽宁工程技术大学 环境科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要:采用平衡解吸法研究了风沙土不同有机矿质复合体对磷的解吸特征影响。结果表明,通过过氧化氢去除腐殖质后的风沙土磷的解吸比例($D_r=0.99$)大幅度增加,解吸迟滞性指数($T_{II}=0.02$)显著降低,有机矿质复合体是影响磷在风沙土上固持特征的重要因素;磷在钙键和铁铝键有机矿质复合体团聚结构微孔隙中引起的团聚体结构不可逆形变是导致磷解吸比例降低、解吸迟滞性指数增大的原因之一。铁铝键有机矿质复合体除对团聚体结构形成有重要影响外,还存在铁铝氧化物及水化氧化物对磷的配位吸附作用,因而铁铝键有机矿质复合体($D_r=0.35$ 、 $T_{II}=0.44$)比钙键有机矿质复合体($D_r=0.62$ 、 $T_{II}=0.28$)对磷的固持能力强得多;考查风沙土对磷的解吸特征不但要考虑腐殖质的含量,更要考虑腐殖质的复合形态,它也是影响风沙土磷解吸特征的重要因素。钙键有机矿质复合体、铁铝键有机矿质复合体携带的吸附态磷对上覆水体的释放通量可分别按其饱和吸附量 62% 和 35% 估算。

关键词:风沙土;有机矿质复合体;磷;解吸分配系数;最大解吸量;解吸比例;解吸迟滞性指数

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2013)04-0741-07 doi:10.11654/jaes.2013.04.013

Effect of Different Organo-mineral Complexes on Desorption Characteristic of Phosphorus on Sandy Soil

WANG Er-li, WANG Si-qi, QIU Su-fen

(College of Environmental Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Effect of different organo-mineral complexes on desorption characteristic of phosphorus on sandy soil was investigated by batch experiment of equilibrium desorption. Results indicated that desorption ratio increased dramatically after humus was removed by H_2O_2 ($D_r=0.99$), and desorption hysteresis index decreased simultaneously ($T_{II}=0.02$). Organo-mineral complex was a main influencing factor in fixed and maintained characteristic of phosphorus on sandy soil. On the one hand, the irreversible transformation of aggregate structure on Fe/Al-bound or Ca-bound complex was the fundamental reason of desorption ratio decreasing and hysteresis index increasing. On the other hand, fixed and maintained capacity of Fe/Al-bound complex ($D_r=0.35$, $T_{II}=0.44$) was higher than Ca-bound complex ($D_r=0.62$, $T_{II}=0.28$). Trivalent iron ion was more favorable for complex structure formation than divalent calcium ion; Besides Fe/Al-bound complex had a great effect upon aggregate structure formation, there was a Fe/Al oxide or hydration oxide coordination sorption (chemical sorption) of phosphorus on sandy soil. Taking into account desorption characteristic was not only humus content, but also compound state of humus, it was also an important factor. When sorption capacity was regarded as a basic standard, releasing flux of adsorption state phosphorus on Ca-bound complex and Fe/Al-bound complex were also estimated in accordance with 62% and 35%.

Keywords: sandy soil; organo-mineral complexes; phosphorus; desorption partition coefficient; maximum desorption capacity; desorption ratio; desorption hysteresis index

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。流域水文循环过程中的污染物质迁移转化和化学过程变化机理,是

国内外水文科学和环境科学研究共同关注的问题^[1]。农业非点源磷污染对水环境的恶化有着十分显著的影响,富营养化现象的发生与农田土壤的磷素流失有着密切的关系^[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]。地表径流中与泥沙结合的颗粒态磷浓度远大于溶解态磷的浓度,颗粒态磷是磷流失的主要形态^[7-11]。流失土壤携

收稿日期:2012-07-19

基金项目:辽宁省教育厅科研项目(20060391)

作者简介:王而力(1954—),男,硕士,教授,主要研究方向为水污染控制理论与技术。E-mail: wangerli1954@126.com

带是养分流失的主要形式,我国每年因水土流失泥沙携带的 P_2O_5 为 4.0×10^6 t^[12]。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^[13]。随地表径流进入水体的颗粒态磷作为磷源对上覆水体的影响取决于颗粒态磷的解吸特征。颗粒态磷进入水体后,处于淹水条件下,可引起氧化铁等的复杂变化。淹水条件下土壤磷的释放与土壤中的吸附基质有关。在还原条件下形成的无定形 Fe^{3+} - Fe^{2+} 混合氢氧化物具有巨大的表面积和很强的吸持能力,增强了对磷的固定^[14-15]。由于腐殖质能和铁铝形成有机矿质复合物,提供了重要的无机磷吸附位点^[16],从而增强了对磷的吸附^[17-18],降低了磷释放到上覆水体中的环境风险。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-矿质复合物(亦称有机矿质复合物)是土壤的核心组成单元,是土壤肥力的基础物质^[19]。土壤中的钙键有机矿质复合物(G_1 组)和铁铝键有机矿质复合物(G_2 组)是两类主要的有机矿质复合物,其含量约占复合物总量的50%,而且其活性程度较高,是有效养分的主要库存,也是结构的主要形成因素^[20]。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,矿物与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、磷营养元素还是有毒的重金属、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^[21],但不同有机矿质复合物对磷的吸附/解吸特征影响研究却鲜见报道。因此,研究不同有机矿质复合物对磷的解吸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。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^[22]表明,吸附态磷的重点流失区包括西辽河区。本文研究了西辽河流域风沙土不同有机矿质复合物对磷的解吸特征影响,为颗粒物有机矿质复合物吸附态磷对上覆水体的释放通量估算提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 采样点位布设

科尔沁沙地主要分布于西辽河下游干支流沿岸的冲积平原上,土壤类型以风沙土、草甸土为主^[23]。参

考中国东北地区土壤图^[24],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)。5个采样点位的风沙土类型均为固定风沙土。

1.1.2 土壤样品采集

样方面积为 $60\text{ m} \times 100\text{ m} = 6000\text{ m}^2$,样方内采用蛇形布点方法,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^[25-27]。

(1)重组样品:称取风干样品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,重组部分沉于管底,重复分离3次,至样品中无轻组有机组分为止,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,自然风干备用。此样品中含有钙键腐殖质(G_1 组)、铁铝键腐殖质(G_2 组)和紧结态腐殖质(HⅢ组)。

(2)铁铝键腐殖质(G_2 组)+紧结态腐殖质(HⅢ组)样品^[28]:称取重组样品5 g,置于100 mL离心管中,加入 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸钠50 mL,离心管加盖后竖放在加有冰水的槽型超声波清洗槽内,保持超声波清洗槽里的冰水面与离心管中的液面接近,于21.5 kHz,300 mA,超声分散20 min。经超声波分散后的样品,以 $3000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度离心10 min,离心后,收集上部溶液,测定钙键腐殖质含量,样品中再加入硫酸钠溶液20 mL,洗涤3次,至浸出液中无 Ca^{2+} 反应。提取出钙键腐殖质(G_1 组),样品中剩有铁铝键腐殖质(G_2 组)和紧结态腐殖质(HⅢ组),复酸,提取后样品再加入 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液50 mL,使提取过程中被硫酸钠破坏的腐殖质恢复原状,然后用去离子水洗至中性,自然风干,备用。

(3)全去除腐殖质(H_0 组)样品的制备参见文献[29-31]。

1.2 实验设计

采用先吸附后解吸的方法研究风沙土不同有机矿质复合物对磷的解吸特征影响。

吸附实验设计参见文献[29,32]。解吸实验设计参见文献[33-34]。

1.3 测试方法

(1)平衡液中磷浓度采用钼锑抗分光光度法测定^[35]; (2)土壤腐殖质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^[25-27]; (3)腐殖质含量采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定^[25]; (4)土壤粒径分布采用LS-POP(VI)激光粒度分析仪测定。

1.4 计算方法

吸附量计算方法参见文献[29]。解吸量计算方法参见文献[33]。

1.4.1 解吸分配系数

不同有机矿质复合体的磷解吸附特征用 Freundlich 解吸方程来定量描述:

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

式中: D_e 为解吸平衡时的解吸量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_e 为解吸平衡时液相中的吸附质浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k 为解吸分配系数。

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解吸倾向的大小, k 值越小, 解吸倾向越大; n : 解吸速率常数, 表示随着吸附质溶液浓度的降低, 解吸量增加的速度。上式直线化可得:

$$\ln D_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$$

以 $\ln D_e$ 对 $\ln C_e$ 作图, 即可求得各特征值。

1.4.2 最大解吸量

不同有机矿质复合体的磷解吸特征还用 Langmuir 解吸方程来定量描述:

$$D_e = \frac{D_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

式中: D_e 为解吸平衡时的解吸量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; D_m 为最大解吸量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 吸附质接近完全解吸时的解吸量; C_e 为解吸平衡时液相中的吸附质浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; b 为解吸作用的平衡常数, 也叫做解吸系数。

上式直线化可得:

$$\frac{C_e}{D_e} = \frac{1}{b D_m} + \frac{1}{D_m} C_e$$

以 C_e/D_e 对 C_e 作图, 即可求得各特征值。

1.4.3 解吸比例^[33,36]

最大解吸量占饱和吸附量的百分比, 用下式进行计算:

$$D_r = D_m / T_m \quad (3)$$

式中: D_r 为解吸比例; D_m 为最大解吸量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; T_m 为饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.4.4 解吸迟滞性指数^[33,37]

描述吸附/解吸行为的一个重要参数, 当吸附/解吸等温线都符合 Freundlich 拟合时, 解吸迟滞性指数可以简化为(4)式。

$$TII = 1 - n_d / n_s \quad (4)$$

式中: n_s 和 n_d 分别为吸附、解吸等温线 Freundlich 拟合的 n 值; TII 值范围在 0~1 之间, 越接近 0, 解吸迟滞性越弱, 解吸可逆性越强, 反之, 越接近 1, 解吸迟滞性越强, 解吸可逆性越弱。

1.4.5 释放通量

参考文献[38], 本文将单位质量(kg)泥沙携带的吸附态磷向上覆水体转移量定义为释放通量。

2 结果与分析

2.1 供试土壤样品的理化性质

供试土壤样品的理化性质见表 1。表 1 结果表明, 供试风沙土全磷含量在 103.76~139.38 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均含量为 120.76 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 风沙土中粗砂所占比例最大, 为 55.88%, 其次为细砂, 占 33.06%, 黏粒和粉粒所占比例较小, 分别为 5.76% 和 5.30%。pH 值为 7.23, 中性偏碱。腐殖质组成特征为: 紧结态腐殖质含量最高, 平均含量为 0.58%, 占重组腐殖质(H_t)比例为 44.27%; 其次为铁、铝键腐殖质, 平均含量为 0.52%, 占 H_t 比例为 39.57%; 钙键腐殖质含量最低, 平均含量为 0.21%, 占 H_t 比例为 16.16%。

2.2 风沙土不同有机矿质复合体对磷解吸特征影响

风沙土不同有机矿质复合体对磷的解吸等温线拟合参数见表 2。表 2 结果表明, 风沙土不同有机矿质复合体对磷的解吸特征均符合 Langmuir 解吸等温式, 其 R^2 在 0.994~0.997 之间。该解吸特征也符合 Freundlich 解吸等温式, 其 R^2 在 0.963~0.984 之间。

不同有机矿质复合体磷的解吸比例(D_r)由小到大排序为 G_2+H_{III} 组 (0.35) < 重组 ($G_1+G_2+H_{III}$ 组) (0.62) < 原样 (0.71) < H_0 组 (0.99)。解吸迟滞性指数(TII)由大到小排序为 G_2+H_{III} 组 (0.44) > 重组 ($G_1+G_2+H_{III}$ 组) (0.28) > 原样 (0.07) > H_0 组 (0.02)。

3 讨论

3.1 研究结果比较

研究表明, 风沙土磷的解吸比例 (D_r) 在 0.32~0.98 之间, 平均为 0.70^[39]。不同有机矿质复合体磷解

表 1 供试土壤样品的理化性质
Table 1 Physical and chemical propeerties of tested sandy soils

点位	TP/ mg·kg ⁻¹	pH	粒径分布/%				有机质 含量/%	G ₁ 组		G ₂ 组		HⅢ组		H _i 组/%
			粗砂	细砂	粉粒	黏粒		含量/%	占重组 比例/%	含量/%	占重组 比例/%	含量/%	占重组 比例/%	
哈拉道口镇	124.67	7.35	57.31	30.46	6.41	5.82	1.37	0.26	19.12	0.36	26.47	0.74	54.41	1.36
东风镇	112.63	7.32	58.08	31.02	5.65	5.25	0.88	0.15	17.44	0.37	43.02	0.34	39.53	0.86
余粮堡镇	103.76	7.28	56.31	33.35	5.24	5.10	1.16	0.20	17.39	0.43	37.39	0.52	45.22	1.15
治安镇	123.36	7.08	54.31	34.10	6.24	5.35	1.56	0.17	10.90	0.73	46.80	0.66	42.31	1.56
角干镇	139.38	7.12	53.38	36.37	5.25	5.00	1.63	0.26	15.95	0.72	44.17	0.65	39.88	1.63
平均	120.76	7.23	55.88	33.06	5.76	5.30	1.32	0.21	16.16	0.52	39.57	0.58	44.27	1.31

注:TP 为全磷;粗砂为 2000~200 μm;细砂为 200~20 μm;粉粒为 20~2 μm;黏粒为<2 μm;G₁ 组为钙键腐殖质;G₂ 组为铁铝键腐殖质;HⅢ组为紧结态腐殖质;H_i 为腐殖质总量;包括钙键腐殖质(G₁ 组)、铁铝键腐殖质(G₂ 组)和紧结态腐殖质(HⅢ组)。下同。

表 2 风沙土有机矿质复合体对磷的解吸等温线拟合参数
Table 2 Desorption isothermal parameters of different organo-mineral complexes

有机组成	Langmuir 解吸方程		解吸比例		Freundlich 解吸方程	
	$D_m/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	R^2	D_r	k	TⅡ	R^2
原样	235.36±35.19b	0.995	0.71±0.07b	53.81±6.45a	0.07±0.02c	0.971
重组(G ₁ +G ₂ +HⅢ组)	295.90±40.99a	0.997	0.62±0.03c	53.77±9.24a	0.28±0.07b	0.973
G ₂ +HⅢ组	181.72±21.54c	0.994	0.35±0.02d	37.27±6.30b	0.44±0.05a	0.963
H ₀ 组	96.58±16.34d	0.995	0.99±0.02a	3.48±0.49c	0.02±0.005d	0.984

注:H₀ 组为完全去除腐殖质; D_m 为最大解吸量; D_r 为解吸比例;TⅡ 为解吸迟滞性指数; k 为解吸分配系数;表中数据为哈拉道口镇、东风镇、余粮堡镇、治安镇、角干镇 5 个样品平均值标准差;表中同列不同小写字母表示 $P<0.05$ 水平差异显著。

吸比例(D_r):G₂+HⅢ组(0.35)接近其下限值(0.32);原样(0.71)接近其平均值(0.70);H₀ 组(0.99)接近其最大值(0.98)。风沙土磷的解吸迟滞性指数(TⅡ)在 0.01~0.43 之间,平均为 0.07^[39]。不同有机矿质复合体磷解吸迟滞性指数(TⅡ):H₀ 组(0.02)接近其最小值(0.01),G₂+HⅢ组(0.44)大于其最大值(0.43),重组(0.28)小于其最大值(0.43)。原样(0.07)接近其平均值(0.07)。

3.2 风沙土有机矿质复合体团聚结构对磷固持机理探讨

有机无机复合是土壤中水稳性团聚体形成的重要机制和物质基础^[40]。氧化铁同有机质一样能增加土壤中复合体的含量,其中氧化铁与 G₂ 型复合体呈正相关^[41]。氧化铁的形态及其含量,对土壤团聚体的形成,亦起重要作用^[42]。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^[43]。在团聚体结构中存在孔隙填充方式的磷吸附^[29]。当前普遍认为导致吸附/解吸不可逆性的微观机理是吸附质在固体颗粒微孔隙中转变为亚稳态并造成吸附剂的不可逆形变^[44]。颗粒表面 1~10 nm 的孔隙体积随着污染程度的加重,泥沙比表面积减小,孔体积减小,在污染过程中

孔径较小的孔隙逐渐被填充^[45]。表 2 结果表明,磷解吸比例(D_r)G₂+HⅢ组(0.35)和重组(0.62)均低于原样(0.71)。磷在复合体团聚结构中引起的团聚体结构不可逆形变是导致 G₂+HⅢ组和重组磷解吸比例降低的原因。

3.3 风沙土铁铝氧化物及水化氧化物的配位体对磷固持机理探讨

土壤中几乎所有的固体物质都能吸附磷,但不同物质吸附固定磷的能力存在很大差异,土壤对磷的吸附包括阴离子交换吸附和配位吸附^[46]。土壤中的无定形铁铝氧化物和水化氧化物是磷的主要吸附基质^[17-18],铁铝氧化物及水化氧化物通常带正电荷,具有比粘粒矿物更大的比表面积和很强的表面化学活性,能吸附含量氧阴离子(如磷酸盐),增强了对磷的固定^[14-15]。在铁铝键复合体中除存在孔隙填充方式的磷吸附外,还存在磷的配位吸附,因而铁铝键复合体对磷的固持能力比钙键复合体强得多。表 2 结果表明,磷解吸比例(D_r)G₂+HⅢ组(0.35)低于重组(0.62)。

一般认为,化合物解吸的滞后性主要有两个原因:①吸附到土壤有机质和无机矿物晶格中的化合物的解吸速度缓慢^[47-48]。表 2 结果表明,磷解吸迟滞性指

数(T II) G_2+H III组(0.44)和重组(0.28)均高于原样(0.07)。磷在钙键和铁铝键腐殖质所形成的团聚体结构微孔隙中的孔隙填充方式吸附是导致 G_2+H III组和重组磷解吸迟滞性指数增大的根本原因。②化合物与特殊吸附位点的结合不可逆^[49]。化学吸附的磷因与表面金属离子作用形成双齿配位而极难被淋洗下来^[50]。表2结果表明,磷解吸迟滞性指数(T II) G_2+H III组(0.44)高于重组(0.28)。铁铝键有机矿质复合体表面金属离子与磷作用形成的双齿配位是导致 G_2+H III组磷解吸迟滞性指数增大的又一个原因。

3.4 风沙土全去除腐殖质样品磷解吸机理探讨

表2结果表明,腐殖质被“完全”去除后, H_0 组的磷解吸比例($D_r=0.99$)大大提高,解吸迟滞性指数(T II=0.02)显著降低。腐殖质被去除后,既破坏了有机矿质复合体团聚结构,又改变了铁铝氧化物及水化氧化物的配位体性质,因为有机质能提高土壤中无定形铁和络合态铁的含量,显著提高铁的活化度,土壤中铁的活化度与有机质含量具有一定的正相关性^[41]。单纯的铁铝氧化物及水化氧化物并不能产生对磷的配位吸附作用,因而降低了土壤对磷的固持能力。

3.5 风沙土不同有机矿质复合体吸附态磷释放通量估算

土壤有机矿质复合体主要是钙键复合体(G_1 组)和铁铝键复合体(G_2 组),是土壤中的两类主要的有机矿质复合体,其含量约占复合体总量的50%^[20]。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^[13]。参考文献[38],本文将单位质量(kg)泥沙携带的吸附态磷向上覆水体转移量定义为释放通量。依据本项研究结果,以磷饱和和吸附量为基准,钙键有机矿质复合体、铁铝键有机矿质复合体携带的吸附态磷对上覆水体的释放通量可分别按其饱和和吸附量62%和35%估算。

4 结论

(1)通过过氧化氢去除腐殖质后的风沙土磷的解吸比例($D_r=0.99$)大幅度增加,解吸迟滞性指数(T II=0.02)显著降低。腐殖质被去除后即破坏了钙键和铁铝键有机矿质复合体的团聚结构,又改变了铁铝氧化物及水化氧化物的配位体性质,降低了土壤对磷的固持能力。这进一步说明有机矿质复合体是影响磷在风沙土上固持特征的重要因素。

(2)磷在钙键和铁铝键有机矿质复合体团聚结构微

孔隙中引起的团聚体结构不可逆形变是导致磷解吸比例降低、解吸迟滞性指数增大的原因之一。

(3)铁铝键有机矿质复合体除对团聚体结构形成有重要影响外,还存在铁铝氧化物及水化氧化物对磷的配位吸附作用,磷与铁铝键有机矿质复合体表面金属离子作用形成的双齿配位。也是导致铁铝键有机矿质复合体磷解吸比例降低、解吸迟滞性指数增大的原因之一。

(4)考查风沙土磷的解吸特征不但要考虑腐殖质的含量,更要考虑腐殖质的复合形态,它也是影响风沙土磷解吸特征的重要因素。钙键有机矿质复合体、铁铝键有机矿质复合体携带的吸附态磷对上覆水体的释放通量可分别按其饱和和吸附量62%和35%估算。

参考文献:

- [1] 薛金凤,夏军,梁涛,等.颗粒态氮磷负荷模型研究[J].水科学进展,2005,16(3):334-337.
XUE Jin-feng, XIA Jun, LIANG Tao, et al. Research on load model of particulate nitrogen and phosphorus[J]. *Advances in Water Science*, 2005, 16(3):334-337.
- [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*, 1997, 6(5):405-409.
- [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 Circumstantiae*, 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] 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 Circumstantiae*, 2007, 27(2): 326-331.
- [12] 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.
- [13] 张水龙, 庄季屏. 农业非点源污染研究现状与发展趋势 [J]. 生态学杂志, 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.
- [14] 高 超, 张桃林, 吴蔚东. 不同利用方式下农田土壤对磷的吸持与解吸特征[J]. 环境科学, 2001, 22(4): 67-72.
- GAO Chao, ZHANG Tao-lin, WU Wei-dong. Phosphorus sorption and desorption of agricultural soils under different land uses[J]. *Environmental Science*, 2001, 22(4): 67-72.
- [15] 蔡妙珍, 邢承华. 土壤氧化铁的活化与环境意义 [J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2004, 27(3): 279-282.
- CAI Miao-zhen, XING Cheng-hua. Activation of iron oxide in soil and it's environmental significance[J]. *Journal of Zhejiang Normal University(Natural Sciences)*, 2004, 27(3): 279-282.
- [16] Gerke J, Hermann R. Adsorption of orthophosphate to humic-Fe-complexes and to amorphous Fe-oxide[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 1992, 155(3): 233-236.
- [17] Borggaard O K, Jørgensen S S, Moberg J P, et al. Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides in sandy soil[J]. *Journal of Soil Science*, 1990, 41(3): 443-449.
- [18] Yuan G, Lavkulich L M. Phosphate sorption in relation to extractable iron and aluminium in spodosols[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 58(2): 343-346.
- [19] 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 Shi-yong, TAN Wen-feng, LIU Fan. Advances on the study of mineral-humus interactions in soils[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2009(1): 1-6.
- [20] 徐建民, 赛 夫, 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究IX 钙键复合体和铁铝键复合体中腐殖质的性状特征[J]. 土壤学报, 1999, 36(2): 168-178.
- XU Jian-min, Cheema S U, YUAN Ke-neng. Studies on organo-mineral complexes in soil ix. characteristics of humus in calcium-bound and iron/aluminum-bound organo-mineral complexes in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(2): 168-178.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 曹 振, 胡 克, 张永光, 等. 科尔沁沙地地表沉积物粒度分析与可风蚀性讨论[J]. 中国沙漠, 2005, 25(1): 15-19.
- CAO Zhen, HU Ke, ZHANG Yong-guang, et al. Grain size distribution and wind erosion possibilities of surface sediments in Horqin Sandland [J]. *Journal of Desert Research*, 2005, 25(1): 15-19.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] Christensen B T. Physical fractionation of soil and structural and turnover[J]. *European Journal of Soil Science*, 2001, 52(3): 345-353.
- [28] 徐建民, 侯慧珍, 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究VIII. 分离钙键复合体的浸提剂——硫酸钠[J]. 土壤学报, 1998, 35(4): 468-474.
- XU Jian-min, HOU Hui-zhen, YUAN Ke-neng. Studies on organo-mineral complexes in soil: VIII. sodium sulphate as extractant to separate calcium-bound organo-mineral complexes in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(4): 468-474.
- [29] 王而力, 王嗣淇, 庄 晶. 风沙土不同有机组分对磷的吸附特征影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2207-2214.
- WANG Er-li, WANG Si-qi, ZHUANG Jing. Effect of organic matter fraction on sorption of phosphorus on sandy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11): 2207-2214.
- [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] 李北罡, 高娜, 马钦. 黄河上中游水体沉积物对磷酸盐的吸附/释放行为[J]. 生态与农村环境学报, 2010, 26(4): 356-360.
- LI Bei-gang, GAO Na, MA Qin. Adsorption and release behaviors of phosphate on sediments in the upper and middle reaches of Yellow River[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2010, 26(4): 356-360.
- [33] 王而力, 王嗣淇, 朱江. 风沙土不同有机组分对磷的解吸特征影响[J]. 生态环境学报, 2012, 21(8): 1479-1486.
- WANG Er-li, WANG Si-qi, ZHU Jiang. Effect of different organic fractions on desorption characteristic of phosphorus on sandy soil[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012, 21(8): 1479-1486.
- [34] 高超, 张桃林, 吴蔚东. 农田土壤中的磷向水体释放的风险评价[J]. 环境科学学报, 2001, 21(3): 344-348.
- GAO Chao, ZHANG Tao-lin, WU Wei-dong. Risk evaluation of agricultural soil phosphorus release to the water bodies[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(3): 344-348.
- [35] 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[M]. 第四版. 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 [M]. 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 246-247.
- [36] 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.
- [37] 吴文伶, 孙红文. 菲在沉积物上的吸附-解吸研究[J]. 环境科学, 2009, 30(4): 1133-1138.
- WU Wen-ling, SUN Hong-wen. Sorption and desorption of phenanthrene on sediments[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(4): 1133-1138.
- [38] 王芳, 晏维金. 长江输送颗粒态磷的生物可利用性及其环境地球化学意义[J]. 环境科学学报, 2004, 24(3): 418-422.
- WANG Fang, YAN Wei-jin. Bioavailability of phosphorus in the Changjiang River suspended sediment and its environmental geochemistry significance[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(3): 418-422.
- [39] 王嗣淇, 王而力. 西辽河流域不同土地利用结构沙土磷解吸特征[J]. 环境科学研究, 2011, 24(7): 756-762.
- WANG Si-qi, WANG Er-li. Desorption characteristics of phosphorus from different used sandy soil in western Liao River Basin[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(7): 756-762.
- [40] 卢金伟, 李占斌. 土壤团聚体研究进展[J]. 水土保持研究, 2002, 9(1): 81-85.
- LU Jin-wei, LI Zhan-bin. Advance in soil aggregate study[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2002, 9(1): 81-85.
- [41] 徐德福, 黎成厚. 氧化铁和有机质对土壤有机无机复合状况的影响[J]. 贵州大学学报(农业与生物科学版), 2002, 21(6): 397-403.
- XU De-fu, LI Cheng-hou. Studies on the effect of iron oxide and organic matter on organo-mineral complexes in soils[J]. *Journal of Mountain Agriculture and Biology*, 2002, 21(6): 397-403.
- [42] 何群, 陈家坊, 许祖诒. 土壤中氧化铁的转化及其对土壤结构的影响[J]. 土壤学报, 1981, 18(4): 326-334.
- HE Qun, CHEN Jia-fang, XU Zu-yi. Influence of transformation of iron oxides on soil structure[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1981, 18(4): 326-334.
- [43] 黄满湘, 章中, 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.
- [44] SANDER M, LU Y, PIGNATELLO J J. A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis [J]. *Environ Qual*, 2005, 34(3): 1063-1072.
- [45] 陈明洪. 泥沙颗粒吸附磷的规律及微观形貌变化的研究[D]. 北京: 清华大学, 2008, 4.
- CHEN Ming-hong. The phosphorus adsorption rule and surface microtopography change of sediment particle[D]. Beijing: Tsinghua University, 2008, 4.
- [46] 陆文龙, 张福锁, 曹一平. 磷土壤化学行为研究进展[J]. 天津农业科学, 1998, 4(4): 1-7.
- LU Wen-long, ZHANG Fu-suo, CAO Yi-ping. Advance in phosphorus behavior in soils[J]. *Tianjin Agricultural Sciences*, 1998, 4(4): 1-7.
- [47] GUO Z H, LIAO B H, HUANG C Y. Leaching potential and changes in components of metals in two acidic ferrisols[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2006, 13(6): 631-636.
- [48] WEBER W J, HUANG W L, YU H. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 2. Effects of soil organic matter heterogeneity[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 31(1-2): 149-165.
- [49] BHANDARI A, NOVAK J T, BERRY D F. Binding of 4-monochlorophenol to soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(7): 2305-2311.
- [50] 夏汉平, 高子勤. 磷酸盐在土壤中的竞争吸附与解吸机制[J]. 应用生态学报, 1993, 4(1): 89-93.
- XIA Han-ping, GAO Zi-qin. Mechanisms of competitive adsorption and desorption of phosphate in soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1993, 4(1): 89-93.