应 用 生 态 学 报　2015 年 4 月　第 26 卷　第 4 期
Chinese Journal of Applied Ecology, Apr. 2015, **26**(4): 1271-1278

# 土壤胶体磷活化迁移的影响因素及分析技术*

赵　越[1]　梁新强[1**]　傅朝栋[2]　朱思睿[1]　金　熠[1]　张翼翔[1]　纪元静[1]
([1]浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058; [2]浙江省水体污染控制与环境安全技术重点实验室, 杭州 310058)

**摘　要**　胶体在土壤磷素迁移中起重要作用.土壤胶体磷活化迁移对土壤磷库的变化和周围水环境质量产生影响.本文介绍了土壤胶体磷研究的相关进展,探讨了土壤理化性质、施肥、降雨、土壤改良剂等因素对胶体磷在土壤赋存迁移中的影响,分析了流场分离、电镜能谱、同步辐射 X 光近边吸收结构光谱和核磁共振等技术在胶体磷研究中的应用,以及降低胶体磷流失的方法,以期为胶体磷在土壤中赋存变化和迁移机制的研究提供重要信息.

**关键词**　土壤胶体磷; 赋存; 迁移; 分析技术
**文章编号**　1001-9332(2015)04-1271-08　**中图分类号**　X53　**文献标识码**　A

**Factors affecting activation and transference of soil colloidal phosphorus and related analysis technologies.** ZHAO Yue[1], LIANG Xin-qiang[1], FU Chao-dong[2], ZHU Si-rui[1], JIN Yi[1], ZHANG Yi-xiang[1], JI Yuan-jing[1] ([1] *College of Environmental & Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou* 310058, *China*; [2]*Zhejiang Provincial Key Laboratory of Water Pollution Control and Environmental Security Technology, Hangzhou* 310058, *China*). -*Chin. J. Appl. Ecol.*, 2015, **26**(4): 1271-1278.

**Abstract**: Colloids play a key role in the transference process of phosphorus (P) in soil. Activation and transference of soil colloidal phosphorus have great effect on soil P pool and the surrounding water quality. This paper summarized the current studies on soil colloidal P, discussing the effects of the various factors (*e.g.*, soil physical and chemical properties, fertilization, rainfall and soil amendments) on the transference of soil colloidal P. Some advanced analysis technologies (*e.g.*, flow field-flow fractionation, transmission electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometer, X-ray absorption near-edge structure and nuclear magnetic resonance) and methods of reducing soil colloidal P were also involved. This review would provide important information on the mechanism of soil colloidal P transference.

**Key words**: soil colloidal phosphorus; speciation; transference; analysis technology.

磷素作为水体富营养化的限制因子,其迁移变化对水体富营养化控制有重要影响.一般认为磷素的迁移转化存在于稳定的固相和可移动的水相.然而,胶体作为第三相,其可移动性能够显著提高吸附污染物的迁移[1].胶体是粒径介于 1 nm 到 1 μm 的细颗粒,以其巨大的比表面积、强大的吸附性能及多样的表面官能团,在磷素的赋存、迁移、转化等生物地球化学循环过程中起到相当重要的作用[2].土壤是天然的磷库,胶体磷是磷素从土壤向河流、湖泊、地下水等水体运移的重要形式,广泛存在于土壤、水体等多种环境介质中,对周围水环境安全构成了威胁[3-5].聚丙烯酰胺、生物质炭等作为土壤改良剂,在改善土壤结构的同时,对降低胶体磷的流失风险具一定效果[6].目前关于胶体磷在土壤中的释放和流失机制的综合研究还较少.本文对土壤胶体磷的相关研究进行综述,介绍胶体磷赋存和活化迁移的影响因素及目前先进的分析技术,以期为进一步研究土壤胶体磷赋存变化机制提供参考,为降低胶体磷流失风险提供信息.

## 1　胶体磷研究现状

### 1.1　土壤胶体磷流失

水体富营养化现象日益突出,众多湖泊、河流的水质指标显著下降,农业面源污染已成为其主要贡献源[7].Schindler 等[8]针对安大略某湖泊 37 年施肥

* 国家自然科学基金面上项目(41271314)和国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07506-006-03)资助.
** 通讯作者. E-mail: liang410@zju.edu.cn
2014-03-20 收稿,2015-01-24 接受.

的生态试验结果证实,控制水体富营养化的关键在于削减磷的输入.Wang 等[9]通过对长江流域 40 多个湖泊的取样调查及回归分析也得出,磷素是水体富营养化的首要控制因子.可见,磷流失已成为水体富营养化的重要成因,而胶体作为磷素载体,在磷流失过程中起到重要作用[10-11].

秸秆还田、有机/无机肥料的过量施用及有机磷农药残留等,使磷素在农田土壤中日趋积累.梁涛等[12]研究了 5 种典型土地利用类型中土壤磷随暴雨径流的迁移特征,发现颗粒态磷占流失总磷的 88%~98%.磷素能够结合无机胶体矿物,如铁、铝氧化物、有机或有机无机复合体,所组成的胶体结合态磷成为土壤磷库的重要构成部分[13].国内外学者对胶体磷在土壤中的赋存及迁移做了许多研究(表 1).土壤胶体磷可以随径流排水发生横向迁移,或者随土壤优势流而产生纵向迁移[22],胶体磷含量在磷流失中占较大比重.胶体磷的流失与土壤吸附能力密切相关[23],同时,土壤质地、施肥种类、土地利用

**表 1 农田土壤胶体磷部分研究文献汇总**

**Table 1 Summary of sectional literatures on colloidal phosphorus in agricultural soil**

| 土壤类型及应用 Soil type and application | 施肥情况 Fertilization | 磷含量 Phosphorus content | 研究对象 Object | 微粒粒径 Particle size | 所占比例 Proportion | 参考文献 Reference | 备注 Note |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ⅰ | 有机肥和无机肥 | 34~145 mg·kg$^{-1}$ (Olsen P) | 径流排水 | 1 nm~1 μm | 13%~22% (<1 μm 的悬浊液) | [14] | MRP |
| Ⅰ | 无机肥 | 11~101 mg·kg$^{-1}$ (Olsen P) | 径流排水 | 1 nm~1 μm | 11%~39% (<1 μm 的悬浊液) | [14] | MRP |
| Ⅰ | 无机肥 | 4~8 mg·kg$^{-1}$ (Olsen P) | 径流排水 | 1 nm~1 μm | 37%~56% (<1 μm 的悬浊液) | [14] | MRP |
| Ⅱ | 连续 5 年施肥 22 kg P hm$^{-2}$ a$^{-1}$ | 3356 μg P·dm$^{-3}$ | 土壤溶液 | 0.22~1.2 μm | 23% | [15] | MRP |
| Ⅱ | 连续 5 年施肥 22 kg P hm$^{-2}$ a$^{-1}$ | 3356 μg P·dm$^{-3}$ | 土壤溶液 | 0.22~1.2 μm | 46% | [15] | OP |
| Ⅲ | 有机肥和无机肥 | 16.8 mmol·kg$^{-1}$ (草酸提取态 P) | 土壤溶液 | 有机质-金属-磷酸盐结合物 | 42%~57% (< 0.45 μm 土壤悬浊液) | [16] | HMMRP |
| Ⅳ | 有机肥和无机肥 | 18.5 mmol kg$^{-1}$ (草酸提取态 P) | 土壤溶液 | 有机质-金属-磷酸盐结合物 | 20%~29% (< 0.45 μm 土壤悬浊液) | [16] | HMMRP |
| Ⅴ | 不施肥 | 0.39 mmol·kg$^{-1}$ (草酸提取态 P) | 土壤溶液 | 有机质-金属-磷酸盐结合物 | 0 | [16] | HMMRP |
| Ⅵ | 培养中施用有机肥 | 933.32 mg·kg$^{-1}$ | 土柱渗漏液 | 0.01~1 μm | 25%~64% (渗漏液总磷) | [17] | TP |
| Ⅵ | 连续 5 年施有机肥 210 kg P·hm$^{-2}$ | 1726.45 mg P·kg$^{-1}$(0~10 cm)<br>1150.4 mg P·kg$^{-1}$(10~20 cm)<br>553.43 mg P·kg$^{-1}$(20~30 cm)<br>430.44 mg P·kg$^{-1}$(30~40 cm)<br>290.04 mg P·kg$^{-1}$(40~50 cm)<br>228.78 mg P·kg$^{-1}$(50~60 cm) | 土壤水提取液 | 0.01~1 μm | 78% (1~10 cm, <1 μm 悬浊液)<br>88% (20~30 cm, <1 μm 悬浊液)<br>91% (50~60 cm, <1 μm 悬浊液) | [18] | TP |
| Ⅶ | - | 734 mg P·kg$^{-1}$ | 土柱渗漏液 | 0.24~2 μm | 75% (土柱渗漏液) | [19] | TP |
| Ⅷ | 不同梯度施肥 | 47~140 mg P·kg$^{-1}$ | 土壤水提取液 | 0.01~1.2 μm | 28% (0~30 cm, 水提取总磷)<br>>94% (>30 cm, 水提取总磷) | [20] | TP |
| Ⅲ | 有机肥 50×10$^3$ kg P·hm$^{-2}$·a$^{-1}$ | 92.7 μmol P (<0.45 μm 土壤溶液) | 土壤溶液 | 0.025~0.45 μm | 40%~58% (<0.45 μm 土壤溶液) | [13] | MRP |
| Ⅳ | 无机肥 50 kg P·hm$^{-2}$ | 33.9 μmol P (<0.45 μm 土壤溶液) | 土壤溶液 | 0.025~0.45 μm | 40%~58% (<0.45 μm 土壤溶液) | [13] | MRP |
| Ⅴ | 有机肥 50×10$^3$~100×10$^3$ kg P·hm$^{-2}$ a$^{-1}$ | 23.8 μmol P (<0.45 μm 土壤溶液) | 土壤溶液 | 0.025~0.45 μm | <8% (<0.45 μm 土壤溶液) | [13] | TP |
| Ⅹ | 有机肥 | 104~176 μmol P·kg$^{-1}$ (0~30 cm) | 土柱渗漏液 | 0.01~1.2 μm | 6%~37% | [21] | TP |
| Ⅹ | 长期施肥 | 696~1320 μmol P·kg$^{-1}$ (0~30 cm) | 土柱渗漏液 | 0.01~1.2 μm | 1.4%~19% | [21] | TP |

MRP: 钼蓝直接反应磷 Molybdate reactive phosphorus; OP: 有机磷 Organic phosphorus; HMMRP: 高分子量钼蓝直接反应磷 High molecular molybdate reactive phosphorus; TP: 总磷 Total phosphorus. Ⅰ: 美国西北部半干旱石灰性土壤 Calcareous soil in semi-arid area of northwest USA; Ⅱ: 苏格兰北部泥炭灰壤 Peat-podzol in northern Scotland; Ⅲ: 比利时沙质灰壤/草地 Sandy podzol or grassland in Belgium; Ⅳ: 比利时沙质灰壤/耕地 Sandy podzol or cultivated land in Belgium; Ⅴ: 比利时沙质灰壤/林地 Sandy podzol or forestland in Belgium; Ⅵ: 中国太湖流域水稻土 Paddy soil in Taihu basin of China; Ⅶ: 丹麦沙质土壤 Sandy soil in Denmark; Ⅷ: 德国北部沙质土 Sandy soil in Northern Germany; Ⅹ: 德国北部沙质土 Sandy soil in Northern Germany.

类型等也会对其产生显著影响.

### 1.2　土壤磷饱和度

土壤磷饱和度(degree of phosphorus saturation, DPS)指草酸提取态下的磷浓度与铁、铝浓度在一定系数下的比值.一般定义式为：

$$DPS=\frac{P_{ox}}{0.5([Fe_{ox}]+[Al_{ox}])} \tag{1}$$

式中：$P_{ox}$、$Fe_{ox}$、$Al_{ox}$为酸性草酸铵溶液在避光条件下提取土壤中各离子的浓度[24].

DPS 是一个反映土壤磷素水平和固磷能力的综合指标,可用于预测土壤潜在的磷释放能力、评估磷素通过径流或者侧渗运移到周围水体的风险[25],也可表征土壤胶体磷的流失潜能[26].研究发现,如果 DPS 超过一定值,溶解性磷浓度会出现急剧性增长[27].在农田径流排水中,DPS 作为一个重要因素,对控制溶解性磷流失具有一定指导意义[28].Zee 等[29]长期解吸试验表明,DPS 值在 0.25 及以下时,土壤对磷具有快速的吸附解吸能力,如果 DPS 值大于 0.25,溶解态的磷浓度很可能将高于 100 $\mu g \cdot L^{-1}$.受土壤质地和多种环境因素的影响,不同地点农田排水中磷素变化与 DPS 出现拐点的值会不同.Ilg 等[20]研究表明,农田排水中溶解性磷浓度急剧增长时,DPS 值为 0.1;而 Zang 等[18]通过土柱培养结合不同施肥梯度试验,得出渗漏液中溶解性磷出现突变的 DPS 值为 0.12.

铁铝氧化物作为磷素的重要载体,影响着土壤的吸附解吸性能,与胶体磷的存在息息相关.溶解性磷和水散性胶体磷都随 DPS 的增加而显著增加[18].水散性胶体磷是土壤磷的重要组成部分,也是深层土壤可运移性磷的主要成分.胶体磷的浓度随 DPS 的增加而增加,但是对于胶体磷的释放并没有一个临界值[20].研究表明,土壤高 DPS 不仅会促进溶解态磷的迁移,也促进了胶体态磷的垂直迁移.同时,胶体磷的释放受多种因素影响,高 DPS 值、低的可交换性 $Ca^{2+}$浓度、低电解质溶液浓度等因素会促进胶体磷的释放[20].

## 2　影响土壤胶体磷赋存迁移的因素

农田土壤中含有铁/铝氧化物、粘土矿物等无机矿物胶体,有机大分子、微生物等有机胶体以及有机-无机复合胶体,这些土壤胶质能与磷素结合形成胶体磷,是土壤磷库的重要组成部分.因此,胶体磷在植物养分利用和面源流失方面的作用应该予以重视.土壤理化性质、施肥及灌溉降雨等因素都会对胶体磷在土壤环境中的赋存运移产生影响.土壤改良剂在农田中的应用对土壤胶体磷的流失也具有一定的阻控效应.深入研究土壤胶体在磷素活化中的作用及胶体磷运移的影响因素,对于准确评估农业面源磷的迁移归趋和环境风险具有重要意义.

### 2.1　土壤理化性质对胶体磷的影响

环境条件的扰动使土体原位产生水分散性胶体,这是胶体磷运移的首要条件.而胶体磷在土壤中的稳定性和移动性受到土壤理化因素(土壤孔隙、pH、离子强度、电导率等)的影响.

有研究发现,草地土壤中的优势流能够促进溶解性磷和颗粒态磷的迁移流失[30].McDowell 等[31]进一步指出,磷在土体中的迁移与土壤大孔隙结构密切相关,胶体磷有可能通过土壤大孔隙优先发生纵向迁移.章明奎等[32]针对旱耕地土壤磷垂直迁移的研究也表明,土壤优势流可促进磷素纵向迁移.土壤通气层中可移动的胶体是由土壤中水扩散性胶体原位释放产生的[1].Jonge 等[19]的研究表明,土壤的空间异质性显著影响胶体和胶促性物质的迁移,在很大程度上控制了胶体和胶体磷的流失.

土壤 pH 是影响土壤胶体磷赋存及运移的重要因素.研究表明,在低 pH 下,胶体之间、胶体与基质之间的表面斥力作用减弱,进而出现聚沉现象[33];在高 pH 下,静电斥力和双电层厚度的增加,将促进土壤胶体的释放[34].土壤溶液中存在以有机质-金属-磷酸根三元复合物形式的胶体磷,pH 的变化会通过 $H^+$竞争金属阳离子(Fe/Al)与有机质的吸附位点而影响胶体磷[16].Zang 等[18]对稻田剖面土壤进行磷素分析测定,结果发现,底层土壤高 pH 促进了胶体微粒的释放.Liang 等[35]研究了 pH 对土壤胶体磷释放的效应,结果表明,高 pH 和低 pH 都会促进胶体和胶体磷的释放,高 pH 下有机胶膜受到破坏,带来水分散性胶体的释放,促进了胶体磷的形成.电镜能谱技术应用结果说明,土壤酸化会引起无机矿物,特别是铝氧化物结合体的分解,增加胶体磷的流失风险[35].

Ilg 等[36]通过模拟试验证明了磷对土壤胶体具有分散作用.磷在氧化物胶体表面的吸附增强了胶体的电负性,当表面电位低于−20 mV 时容易引发土壤基质中含磷铁氧化物的释放[36].农田土壤在淹水状态时氧化还原电位显著降低,导致土壤胶体与土壤基质间结合铁膜的还原溶解,土壤胶体磷活化易于流失[37].在土壤理化因素对磷流失影响方面的研究中发现,土壤电导率与土壤胶体磷流失有负相

关性,电导率高的土壤中胶体磷的流失受到抑制[38].在约束胶体释放和促进胶体悬浮液聚合方面,二价离子(如 $Ca^{2+}$)比单价离子(如 $Na^{+}$)的影响更显著[36].

## 2.2 施肥对胶体磷的影响

农田磷素的流失程度主要取决于磷肥施用量,并与施肥前后当地气候条件密切相关[30].大量施肥会造成农田土壤中磷素的积累,也进一步增加了胶体磷流失的风险.土壤胶体对磷的吸附使胶体表面电负性增强,进而使胶体微粒间斥力增强,更有利于胶体的运移[36].有研究表明,磷肥的过量施用,特别在吸附作用强、水溶剂多和电解质浓度低的条件下,会引起固相中部分磷素以胶体磷形式迁移[21].Siemens 等[21]通过不同磷饱和量的土柱试验,探讨了过量施肥对胶体磷流失的影响,结果显示,磷施用量高的土柱渗漏液中胶体磷的含量会相应增大,但是磷素在土壤中的积累并不一定会导致胶体及胶体磷流失的增加,胶体磷的迁移受到多种独立性因素的影响.不同施肥处理下土壤胶体磷分层测定结果显示,在 0~30 和 30~60 cm 土壤中,水散性胶体磷浓度随施肥量的增加而增加,而 60 cm 以下土壤之间并没有显著差异,这说明施肥对胶体磷的影响主要集中在上层土壤[20].Makris 等[39]的试验也说明,向土壤中增加水散性胶体和增施有机肥可以不同程度增加胶体无机磷的量.

不同肥料类型对土壤胶体磷的影响也会有差异.与施用无机磷肥相比,施用粪肥对有机胶体的影响不可忽视.与无机磷肥相比,有机肥因含有较多的有机磷,将会引起更显著的胶体运移[36].Zang 等[17]通过土柱培养试验对比了施用有机肥和无机肥情况下土壤胶体磷的运移量,结果表明,在施用有机肥情况下土壤胶体磷迁移量可增加 25%.

## 2.3 其他因素对胶体磷的影响

农田大量灌溉或强降雨的初期,胶体和胶体磷的运移要高于平时水平,这一现象称之为初期冲刷效应[40].El-Farhan 等[40]进一步指出,在土壤中发生渗透、聚集、运移胶体微粒现象是空气和水相互作用的结果,显著的干湿交替可能引起土壤胶体的释放.

农田中的植被与径流中的胶体物质也存在密切关系[41].Yu 等[42]研究了径流中植被密度对胶体迁移和去除的效应,结果表明,植被(包括根部)对胶体微粒具有吸附作用,在去除地表和地下流中的胶体中起到一定积极作用.

土壤胶体磷主要由土壤团聚体在环境扰动下分散或活化的胶体结合溶解态磷形成,不同磷组分的化学活性不同,结合体的稳定性会有差异.Celi 等[43]在研究 pH 和电解质对肌醇磷在针铁矿上的交互作用中发现,肌醇磷饱和的针铁矿在 pH 为 2~10 时分散性都很好,而无机磷酸盐饱和的针铁矿要在 pH>5 时才有良好的分散性,这表明有机磷对胶体迁移和稳定性的强化作用更显著.

土壤改良剂如聚丙烯酰胺通过土壤基质与阴离子聚合物之间的阳离子架桥,以及土壤溶液之间的多价阳离子来结合具有负电性的土壤微粒[44],对农田磷素流失起到了较好的阻控效果.Entry 等[45]的试验证实,聚丙烯酰胺在防止土壤侵蚀、减少土壤微粒及营养盐的流失方面具有很大作用.农田中生物质炭的应用对胶体磷的流失也起到一定的阻控作用.Soinne 等[46]的试验说明,生物质炭的添加并非通过吸附作用来降低磷素的流失率,而是通过提高黏土中团聚微粒的稳定性来降低颗粒态磷的流失,这对减少胶体磷的流失具有重要意义.

# 3 胶体磷分析技术

## 3.1 流场分离技术

流场分离(flow field-flow fractionation, FlFFF)是一种类似层析的技术,可用于分析胶体微粒的粒径组成,结合离子质谱等仪器用于在线多元素测定[47].这种技术突破了传统意义上将 0.45 μm 作为溶解粒径的局限,使微粒呈一定范围分布,可更深入研究颗粒在运载污染物方面的迁移变化规律.

在农田径流排水中,胶体粒径微小,激光粒径测量仪等仪器分辨率较低,难以满足胶体态污染物的微观分析.流场分离技术可应用于研究土壤胶体的分布构成,阐明土壤胶体磷对水体的潜在危害,特别是一些接近纳米级的胶体微粒[48].在流场分析与高分辨电感耦合等离子体质谱仪和紫外线二极管阵列检测仪的联用下,Regelink 等[47]研究了农田排水中胶体磷的形成特点,发现磷酸盐可能通过阳离子架桥结合溶解性有机质构成了一部分溶解性非反应磷,胶体磷与微粒中的铁、铝、硅等元素的线性相关,进一步说明磷结合了胶体矿物微粒.Gimbert 等[49]利用流场分离技术研究了降雨在草地上产生的径流中胶体物质的时空分布,发现总磷的流失与悬浮颗粒存在显著相关性.Lyvén 等[50]运用流场分离技术与电感耦合等离子体质谱仪测定水体中胶体及胶体中元素的组成及分布,证明有机碳和铁氧化物是胶体的主要载体.

### 3.2　电镜能谱技术

对土壤胶体自然性质和物理结构的研究在分析胶体磷的赋存、迁移及流失方面具有重要意义.电镜-能谱技术(transmission electron microscope-energy-dispersive X-ray spectromete, TEM-EDS)能够深入分析胶体微粒的微区形貌和结构成分.扫描电镜的工作原理是通过精细聚焦的电子束照射样品表面,利用电子束与样品相互作用产生的各种信号,分析微观形貌和微区化学成分,具有分辨率高、景深大等特点[51].能谱技术就是通过高能电子束与样品原子相互作用的过程中产生特征 X 射线辐射,能谱仪进一步检测出特征 X 射线的能量来确定其相对应的元素.

在草地土壤缺氧环境促发胶体磷释放的研究中,Henderson 等[37]利用 TEM-EDS 技术分析胶体微粒上磷与铁、铝、硅、钛、钙等元素的关系,EDS 结果显示,以团聚体释放的颗粒包含了大多数磷素,这些微粒是由铝硅酸盐镶嵌富含铁、钛的微小簇群而形成.Liang 等[35]对不同 pH 下的水分散性胶体表面进行扫描分析,结果显示,Al 和 Fe 的氧化物及有机质与磷的关系最为密切,在环境条件改变的情况下会影响胶体磷的赋存.Poulenard 等[52]利用 TEM-EDS 技术研究了河床沉积物和悬浮物质中磷的分布情况,结果表明,结晶良好的磷矿物微粒含磷量较高(占 10%~30%),分散相的微粒基质作为磷的主要载体,如黏土矿物、铁的无定型相等,含磷量却很少(<5%).

### 3.3　同步辐射 X 光近边吸收结构光谱技术

X 射线吸收近边结构光谱技术(X-ray absorption near-edge structure,XANES)是一项可对样品实现元素价态原位探测、在分子水平上识别目标元素周围局部结构和化学信息的技术[53],具有非破坏性、可原位直接表征等优点,已成功应用于土壤、有机肥中磷形态的表征[54-55].

近年来,磷的 K 边 XANES 技术得到广泛应用,在磷素与介质界面交互作用、土壤中赋存形态及其转化等方面已进行了深入研究,能够有效表征环境样品中的铁磷、铝磷和钙磷[56],也能应用于水分散性胶体磷的分子形态研究.Beauchemin 等[57]利用磷的 K 边 XANES 技术研究了长期施肥下农田富磷土壤随环境条件的变化,发现磷酸铁在 2146 eV 附近呈现边前峰,该峰是由于磷的 1s 电子向铁的 3d 电子、氧的 2p 电子及磷的 3p 电子形成的杂化轨道跃迁所致.Sato 等[58]利用此项技术研究有机肥施用下钙、磷的变化,结果表明,钙结合态磷标样分别在 2151~2152 eV 及 2159 eV 附近呈现边后特征峰,并且这些特征峰随钙、磷化合物溶解度的降低而更加明显.

同步辐射 X 光近边吸收结构光谱技术适用于磷含量在 10%以上的样品,且有明显特征峰的磷形态表征[57].样品含磷量不高通常导致谱线噪音大,需要使用高光通量同步辐射光源、高灵敏度探测器以及多次采谱取均值等方法提高信噪比.样品在前处理过程中如果不受破坏,在土壤黏粒对磷素富集作用等小尺度研究上会有更好的应用.该技术主要用于分析无机磷,在有机磷的形态表征上效果欠佳[59].

### 3.4　核磁共振技术

核磁共振技术(nuclear magnetic resonance,NMR)是一项利用原子核的磁共振原理,根据共振波谱图上共振峰的位置、强度等特征,研究样品分子形态结构的技术[60].$^{31}$P-NMR 在研究土壤不同形态有机磷移动性及变化趋势,外源物质对土壤有机磷形态转化的影响以及土壤腐殖质组分中磷形态等研究方面应用广泛.$^{31}$P-NMR 的应用为环境和土壤样品中有机磷形态的认识提供了技术支撑[61].

$^{31}$P-NMR 技术包括固相 P-NMR 和液相 P-NMR.无论是固态还是提取态的样品,核磁共振技术都能够同时检测样品中不同磷的形态,具有很大的优越性[62].Mcdowell 等[63]利用液相 P-NMR 技术研究了成土过程中土壤有机磷含量、形态受环境影响下的变化趋势,结果显示,正磷酸盐和正磷酸单酯在有机磷中的比值先升高后降低.Koopmans 等[64]利用核磁共振技术研究了有机肥长期施用下土壤磷的分布和迁移性,结果表明,有机磷矿化可以生成正磷酸盐,磷能够在土壤中积累并向下迁移,且正磷酸盐在土体中的迁移能力较强.

固相 P-NMR 技术前处理对样品影响小,但分辨率和灵敏度较低,且一般铁、锰等干扰性离子含量较高,因而在土壤等环境样品中液相 P-NMR 的应用更为广泛.但是液相 P-NMR 需要考虑样品提取过程中对磷素形态的影响,目前 NaOH-EDTA 提取在土壤磷形态表征中最为常见[65].土壤的异质性因素、磷含量相对较低的样品以及顺磁性离子(铁、锰)结合使得土壤样品的 P-NMR 分析增加了难度[55].

## 4　研究展望

土壤胶体磷的流失已成为农业面源磷污染的一

种重要形式.胶体磷的赋存运移受到多种环境因素的影响,其活化迁移的机制以及与作用因子的多层关系需要进一步探究.聚丙烯酰胺、生物质炭等作为土壤改良剂在农业中的应用越来越广泛,其对胶体磷流失的阻控效果还有待发掘.借助流场分离、电镜能谱、同步辐射 X 光近边吸收结构光谱及核磁共振等技术,对农田胶体磷赋存及迁移流失进行研究,分析胶体磷与金属矿物及有机质的关系,磷在土壤胶体上的分布特点以及影响胶体磷流失的因素等,对于帮助我们认识胶体磷在农业面源污染中的特点及流失机制,胶体磷迁移流失的风险评估和农业面源磷污染控制具有重要意义.但是受土壤胶体组成多样、空间异质性大等因素的限制,加之各分析技术存在的固有缺陷,实现胶体磷更高分辨率的表征及流失机制的深入研究,还需技术层面的进一步突破.

## 参考文献

[1] Jonge LW, Kjaergaard C, Moldrup P. Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: An introduction. *Vadose Zone Journal*, 2004, **3**: 321-325

[2] Tipping E, Ohnstad M. Colloid stability of iron oxide particles from a freshwater lake. *Nature*, 1984, **308**: 266-268

[3] Wigginton NS, Haus KL, Hochella MF. Aquatic environmental nanoparticles. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, **9**: 1306-1316

[4] Buesseler KO, Kaplan DI, Dai M, *et al*. Source-dependent and source-independent controls on plutonium oxidation state and colloid associations in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**: 1322-1328

[5] Liu J (刘　瑾). Speciation, Mobilization and Control of Water-Dispersible Colloidal Phosphorus in Agricultural Lands. PhD Thesis. Hangzhou: Zhejiang University, 2013 (in Chinese)

[6] Sojka RE, Bjorneberg DL, Entry JA, *et al*. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management. *Advances in Agronomy*, 2007, **92**: 75-162

[7] Zhang W-L (张维理), Wu S-X (武淑霞), Ji H-J (冀宏杰), *et al*. Estimation of agricultural non-point source pollution in China and the alleviating strategies. *Scientia Agricultura Sinica* (中国农业科学), 2004, **37**(7): 1008-1017 (in Chinese)

[8] Schindler DW, Hecky RE, Findlay DL, *et al*. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, **105**: 11254-11258

[9] Wang HJ, Liang XM, Jiang PH, *et al*. TN:TP ratio and planktivorous fish do not affect nutrient-chlorophyll relationships in shallow lakes. *Freshwater Biology*, 2008, **53**: 935-944

[10] Heathwaite L, Haygarth P, Matthews R, *et al*. Evaluating colloidal phosphorus delivery to surface waters from diffuse agricultural sources. *Journal of Environmental Quality*, 2005, **34**: 287-298

[11] Salm C, Toorn A, Chardon WJ, *et al*. Water and nutrient transport on a heavy clay soil in a fluvial plain in the Netherlands. *Journal of Environmental Quality*, 2012, **41**: 229-241

[12] Liang T (梁　涛), Wang H (王　浩), Zhang S (张申), *et al*. Characteristics of phosphorous losses in surface runoff and sediment under different land use in West Tiaoxi Catchment. *Environmental Science* (环境科学), 2003, **24**(2): 35-40 (in Chinese)

[13] Hens M, Merckx R. The role of colloidal particles in the speciation and analysis of "dissolved" phosphorus. *Water Research*, 2002, **36**: 1483-1492

[14] Turner BL, Kay MA, Westermann DT. Colloidal phosphorus in surface runoff and water extracts from semiarid soils of the Western United States. *Journal of Environmental Quality*, 2004, **33**: 1464-1472

[15] Shand CA, Smith S, Edwards AC, *et al*. Distribution of phosphorus in particulate, colloidal and molecular-sized fractions of soil solution. *Water Research*, 2000, **34**: 1278-1284

[16] Hens M, Merckx R. Functional characterization of colloidal phosphorus species in the soil solution of sandy soils. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**: 493-500

[17] Zang L, Tian GM, Liang XQ, *et al*. Effect of water-dispersible colloids in manure on the transport of dissolved and colloidal phosphorus through soil column. *African Journal of Agricultural Research*, 2011, **6**: 6369-6376

[18] Zang L, Tian GM, Liang XQ, *et al*. Profile distributions of dissolved and colloidal phosphorus as affected by degree of phosphorus saturation in paddy soil. *Pedosphere*, 2013, **23**: 128-136

[19] Jonge LW, Moldrup P, Rubæk GH, *et al*. Particle leaching and particle-facilitated transport of phosphorus at field scale. *Vadose Zone Journal*, 2004, **3**: 462-470

[20] Ilg K, Siemens J, Kaupenjohann M. Colloidal and dissolved phosphorus in sandy soils as affected by phosphorus saturation. *Journal of Environmental Quality*, 2005, **34**: 926-935

[21] Siemens J, Ilg K, Pagel H, *et al*. Is colloid-facilitated phosphorus leaching triggered by phosphorus accumulation in sandy soils? *Journal of Environmental Quality*, 2008, **37**: 2100-2107

[22] Van de Voort AR, Livi KJ, Arai Y. Reaction conditions control soil colloid facilitated phosphorus release in agricultural ultisols. *Geoderma*, 2013, **206**: 101-111

[23] Siemens J, Ilg K, Lang F, *et al*. Adsorption controls mobilization of colloids and leaching of dissolved phosphorus. *European Journal of Soil Science*, 2004, **55**: 253-263

[24] McDowell RW, Sharpley AN. Approximating phosphorus release from soils to surface runoff and subsurface drainage. *Journal of Environmental Quality*, 2001, **30**: 508-

520
[25] Nair VD, Portier KM, Graetz DA, *et al*. An environmental threshold for degree of phosphorus saturation in sandy soils. *Journal of Environmental Quality*, 2004, **33**: 107–113
[26] Zang L (臧　玲). Colloidal Phosphorus Transport and Potential Loss in Paddy Soil with Different Degree of Phosphorus Saturation. PhD Thesis. Hangzhou: Zhejiang University, 2011 (in Chinese)
[27] Mcdowell R, Sharpley A, Withers P. Indicator to predict the movement of phosphorus from soil to subsurface flow. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**: 1505–1509
[28] Behrendt H, Boekhold A. Phosphorus saturation in soils and groundwaters. *Land Degradation & Rehabilitation*, 1993, **4**: 233–243
[29] Zee SEATM, Riemsdijk WH. Model for long-term phosphate reaction kinetics in soil. *Journal of Environmental Quality*, 1988, **17**: 35–41
[30] Stamm C, Flühler H, Gāichter R, *et al*. Preferential transport of phosphorus in drained grassland soils. *Journal of Environmental Quality*, 1998, **27**: 515–522
[31] McDowell RW, Sharpley AN. Soil phosphorus fractions in solution: Influence of fertiliser and manure, filtration and method of determination. *Chemosphere*, 2001, **45**: 737–748
[32] Zhang M-K (章明奎), Wang-L-P (王丽平). Study on mechanisms of phosphorus downward transfer in arable soils. *Journal of Agro-Environment Science* (农业环境科学学报), 2007, **26**(1): 282–285 (in Chinese)
[33] Grolimund D, Elimelech M, Borkovec M, *et al*. Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**: 3562–3569
[34] Ryan JN, Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, **107**: 1–56
[35] Liang XQ, Liu J, Chen YX, *et al*. Effect of pH on the release of soil colloidal phosphorus. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, **10**: 1548–1556
[36] Ilg K, Dominik P, Kaupenjohann M, *et al*. Phosphorus-induced mobilization of colloids: Model systems and soils. *European Journal of Soil Science*, 2008, **59**: 233–246
[37] Henderson R, Kabengi N, Mantripragada N, *et al*. Anoxia-induced release of colloid- and nanoparticle-bound phosphorus in grassland soils. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**: 11727–11734
[38] Zhang MK. Effects of soil properties on phosphorus subsurface migration in sandy soils. *Pedosphere*, 2008, **18**: 599–610
[39] Makris KC, Grove JH, Matocha CJ. Colloid-mediated vertical phosphorus transport in a waste-amended soil. *Geoderma*, 2006, **136**: 174–183
[40] El-farhan YH, Denovio NM, Herman JS, *et al*. Mobilization and transport of soil particles during infiltration experiments in an agricultural field, Shenandoah Valley, Virginia. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**: 3555–3559
[41] Poirie SC, Whalen JK, Michaud AR. Bioavailable phosphorus in fine-sized sediments transported from agricultural fields. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, **76**: 258–267
[42] Yu CR, Gao B, Muñoz-Carpena R. Effect of dense vegetation on colloid transport and removal in surface runoff. *Journal of Hydrology*, 2012, **434/435**: 1–6
[43] Celi L, Presta M, Marsan FA, *et al*. Effects of pH and electrolytes on inositol hexaphosphate interaction with goethite. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, **65**: 753–760
[44] Jiang T, Teng LL, Wei SQ, *et al*. Application of polyacrylamide to reduce phosphorus losses from a Chinese purple soil: A laboratory and field investigation. *Journal of Environmental Management*, 2010, **91**: 1437–1445
[45] Entry JA, Sojka RE, Watwood M, *et al*. Polyacrylamide preparations for protection of water quality threatened by agricultural runoff contaminants. *Environmental Pollution*, 2002, **120**: 191–200
[46] Soinne H, Hovi G, Tammeorg P, *et al*. Effect of biochar on phosphorus sorption and clay soil aggregate stability. *Geoderma*, 2014, **219/220**: 162–167
[47] Regelink IC, Koopmans GF, Salm C, *et al*. Characterization of colloidal phosphorus species in drainage waters from a clay soil using asymmetric flow field-flow fractionation. *Journal of Environmental Quality*, 2013, **42**: 464–473
[48] Gimbert LJ, Haygarth PM, Worsfold PJ. Application of flow field-flow fractionation and laser sizing to characterize soil colloids in drained and undrained lysimeters. *Journal of Environmental Quality*, 2008, **37**: 1656–1660
[49] Gimbert LJ, Worsfold PJ. Temporal variability of colloidal material in agricultural storm runoff from managed grassland using flow field-flow fractionation. *Journal of Chromatography A*, 2009, **1216**: 9120–9124
[50] Lyvén B, Hassellōv M, Turner DR. Competition between iron- and carbon-based colloidal carriers for trace metals in a freshwater assessed using flow field-flow fractionation coupled to ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **60**: 3791–3802
[51] Plathe KL, Kammer F, Hassellöv M, *et al*. Using FlFFF and a TEM to determine trace metal-nanoparticle associations in riverbed sediment. *Environmental Chemistry*, 2010, **7**: 82–93
[52] Poulenard J, Dorioz JM, Elsass F. Analytical electron-microscopy fractionation of fine and colloidal particulate-phosphorus in riverbed and suspended sediments. *Aquatic Geochemistry*, 2008, **14**: 193–210
[53] Lombi E, Scheckel KG, Armstrong RD, *et al*. Speciation and distribution of phosphorus in a fertilized soil: A synchrotron-based investigation. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, **70**: 2038–2048
[54] Kizewski F, Liu YT, Morris A, *et al*. Spectroscopic approaches for phosphorus speciation in soils and other en-

vironmental systems. *Journal of Environmental Quality*, 2011, **40**: 751-766

[55] Liu J, Yang JJ, Liang XQ, *et al*. Molecular speciation of phosphorus present in readily dispersible colloids from agricultural soils. *Soil Science Society of America Journal*, 2014, **78**: 47-53

[56] Liu J (刘 瑾), Yang J-J (杨建军), Liang X-Q (梁新强), *et al*. Application of synchrotron-based X-ray absorption near-edge structure spectroscopy in identifying solid state phosphorus speciation: A review. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2011, **22** (10): 2757-2764 (in Chinese)

[57] Beauchemin S, Hesterberg D, Chou J, *et al*. Speciation of phosphorus in phosphorus-enriched agricultural soils using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy and chemical fractionation. *Journal of Environmental Quality*, 2003, **32**: 1809-1819

[58] Sato S, Solomon D, Hyland C, *et al*. Phosphorus speciation in manure and manure-amended soils using XANES spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**: 7485-7491

[59] Negassa W, Kruse J, Michalik D, *et al*. Phosphorus speciation in agro-industrial byproducts: Sequential fractionation, solution $^{31}$P NMR, and P K- and $L_{2,3}$-edge XANES spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**: 2092-2097

[60] Cade-Menun BJ. Characterizing phosphorus in environmental and agricultural samples by $^{31}$P nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Talanta*, 2005, **66**: 359-371

[61] Qian Y-C (钱铁超), Chen Y-X (陈英旭), Lou L-P (楼莉萍), *et al*. Application of $^{31}$P nuclear magnetic resonance technology in the study of phosphorus fractions and their translocation in sediments: A review. *Chinese Journal of Applied Ecology* (应用生态学报), 2010, **21** (7): 1892-1898 (in Chinese)

[62] Majed N, Li YY, Gu AZ. Advances in techniques for phosphorus analysis in biological sources. *Current Opinion in Biotechnology*, 2012, **23**: 852-859

[63] Mcdowell RW, Cade-Menun B, Stewart I. Organic phosphorus speciation and pedogenesis: Analysis by solution $^{31}$P nuclear magnetic resonance spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, 2007, **58**: 1348-1357

[64] Koopmans GF, Chardon WJ, McDowell RW. Phosphorus movement and speciation in a sandy soil profile after long-term animal manure applications. *Journal of Environmental Quality*, 2007, **36**: 305-315

[65] Bai X-L (白秀玲), Zhou Y-K (周云凯), Li B (李斌), *et al*. Optimizing chemical extraction of organic phosphorus from sediment using $^{31}$P nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Acta Scientiae Circumstantiae* (环境科学学报), 2011, **31**(5): 996-1003 (in Chinese)

**作者简介** 赵 越,男,1990 年生,硕士研究生.主要从事面源污染过程及控制研究. E-mail: zhaoyue1218@126.com

**责任编辑** 张凤丽