

# 沉积物和土壤中磷的生物有效性评估新方法

黄清辉,王东红,马梅,王春霞,王子健\*

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085)

**摘要:**利用自制的氧化铁/醋酸纤维素复合膜(FeO/CAM)发展了一种沉积物和土壤磷的生物有效性评估的新方法.结果表明:从沉积物和土壤中解吸的生物有效磷(FeO-P)含量随时间增加而增加,至 16~20h 左右,解吸过程接近平衡;随着土/水比增大而减小,至 20~30g/L 左右逐渐趋于平缓,且相对标准偏差较小;膜面积为 20~30cm<sup>2</sup> 时 FeO-P 含量差别较小,且相对标准偏差也较小;适当提高振荡频率(一般 200r/min 左右),有利于促进 FeO-P 的提取动力学过程.在用于评估水体沉积物和土壤解吸磷的生物有效性方面,FeO/CAM 膜克服了氧化铁浸渍滤纸的缺点,易于商品化,具有更好的应用前景.

**关键词:**氧化铁/醋酸纤维素膜;氧化铁浸渍滤纸;土壤;沉积物;生物有效磷;解吸

中图分类号:X833 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2005)02-0206-03

## New Method to Assess Phosphorus Bioavailability in the Sediments and Soils

HUANG Qing-hui, WANG Dong-hong, MA Mei, WANG Chun-xia, WANG Zi-jian

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** A new method to assess phosphorus bioavailability in the sediments and soils was developed by using a home made iron oxide/cellulose acetate membrane (FeO/CAM). The results show that the amount of bioavailable phosphorus (FeO-P) desorbed from the sediment and soil increased with the shaking time, and FeO-P desorption would come to equilibrium after 16 to 20 h. With the increase of the ratio between soil mass and water volume, the quantity of the desorbed FeO-P would decrease and then went planar after 20 to 30 g/L. The quantity of the desorbed FeO-P had no significant difference between the FeO/CAMs of 20 to 30 cm<sup>2</sup>. The dynamics of FeO-P desorption from the sediments and soils would be accelerated by appropriately increasing the shaking frequency. In short, FeO/CAMs overcome many disadvantages of iron oxide impregnated filter paper and are easy to be commercialized; therefore it may have a better future in the application to assessing phosphorus bioavailability in the sediments and soils.

**Key words:** iron oxide/cellulose acetate membrane; iron oxide impregnated paper; soil; sediment; bioavailable phosphorus; desorption

磷在某种条件下可从土壤、泥沙和沉积物中释放出来并进入水体<sup>[1]</sup>,绝大部分可为植物或藻类的生长所利用,因而对这些解吸磷的生物有效性研究具有重要的意义.土壤或沉积物中生物有效性磷含量可以通过藻类培养实验<sup>[2]</sup>或化学提取法<sup>[3]</sup>来获得.自 Sissingh(1983)发展氧化铁浸渍滤纸法<sup>[4]</sup>进行土壤有效磷测试以来,该方法在土壤、农业和环境等领域中已经得到广泛应用<sup>[5-7]</sup>.但是,滤纸表面的氧化铁颗粒易脱落,且细孔易藏纳泥浆颗粒,不易清洗干净,会造成一定误差<sup>[8]</sup>.因此,本文试图利用自行研制的氧化铁/醋酸纤维素复合膜进一步改进和发展该方法.

### 1 材料与方法

#### 1.1 氧化铁/醋酸纤维素复合膜(FeO/CAM)的制备

向具有磨口塞的三角瓶中,加入 35g 丙酮和 5g 二氧六环,将 3g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 1g 无水高氯酸镁依次溶解于混合液中,再加入 9g 醋酸纤维素,25℃恒

温振荡直至膜液溶解完全,即可制得混合均匀的氧化铁/醋酸纤维素复合膜的铸膜液;在洁净室内,将膜液倒在刮板上刮出一定厚度(以 40~60μm 为宜)的膜液层,自然蒸发 60s 干燥;将所制备的膜液层连带刮板一同浸渍在 1%氨水中,温度保持在 15℃~25℃之间,浸渍 5~10 min,以促使氧化铁微粒在膜中形成,取出后,将制得的膜用流动的去离子水冲洗掉残存的溶剂.此时得到 FeO/CAM 膜.其基本特征为:膜厚(49.2±8.8)μm,灰分含量 6.5%±0.8%,膜密度(0.63±0.07)g/cm<sup>3</sup>,氧化铁含量(以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 计)2.0%±0.3%.

#### 1.2 供试沉积物和土壤样品

供试沉积物样品为太湖表层沉积物,供试土壤样品为北京某污灌区土壤,试验前均经冷冻干燥、研

收稿日期:2004-05-08;修订日期:2004-08-27

基金项目:中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX1-SW-12-II-32);国家高新技术研究发展计划(863)项目(2002AA601011-03-02)

作者简介:黄清辉(1977~),男,江西新干人,博士研究生,主要研究方向为湖泊环境化学.

\* 通讯联系人

磨和过筛处理(沉积物 100 目、土壤 60 目),其基本理化特征如表 1 所示.

表 1 供试沉积物和土壤的理化特征

| Table 1 Physical and chemical properties of the testing sediment and soil samples |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|
| 样品类型及名称                                                                           | 沉积物   | 土壤    |
| pH(1:1 土/水)                                                                       | 7.3   | 7.7   |
| 有机质含量/ %                                                                          | 5.7   | 1.9   |
| 总磷含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$                                              | 603.9 | 756.3 |
| Olsen-P 含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$                                        | 85.3  | 107.8 |

1.3 磷的解吸动力学实验

称取 1.00g 沉积物或土壤样品于 100 mL 锥形瓶中,各放入 1 块 4cm×5cm 的 FeO/ CAM 膜片,加 50 mL 去离子水,加塞后在振荡器上 25℃恒温振荡(200r/min). 振荡 0.5,1,2,4,6,8,12,16,20,24,30h 后,将膜取出,用去离子水洗去粘附在膜上的颗粒,再转入另一锥形瓶中,加 40 mL 0.1 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  振荡 1h,以洗脱出吸附的磷,用抗坏血酸法测定磷的含量<sup>[9]</sup>,求得每个取样时刻从沉积物/土壤中解吸的生物有效磷(FeO-P)含量.

1.4 不同水土比例实验

称取双份 0.25,0.50,0.75,1.00,1.50,2.00g 沉积物或土壤样品于 100 mL 锥形瓶中,各放入 1 块 4cm×5cm 的 FeO/ CAM 膜片,加 50 mL 去离子水,加塞后在振荡器上 25℃振荡(200r/min)24h. 振荡结束后,将膜取出,洗脱及测定过程同 1.2 所述.

1.5 不同膜面积实验

将两批 2cm×5cm,3cm×5cm,4cm×5cm,5cm×5cm,6cm×5cm 的 FeO/ CAM 膜片分别放入至 10 个 100 mL 锥形瓶中,各加 50 mL 去离子水,分别称取 1.00g 沉积物于锥形瓶中,加塞后在振荡器上 25℃振荡(200r/min)20h. 振荡结束后,将膜取出,洗脱及测定过程同 1.2 所述.

1.6 不同振荡频率实验

称取 1.00g 沉积物于 100 mL 锥形瓶中,各放入 1 块 4cm×5cm 的 FeO/ CAM 膜片,加 50 mL 去离子水,加塞后 25℃恒温振荡(振荡频率分别为 120,200 和 280r/min). 振荡 1,4,8,12,16,24h 后,将膜取出,洗脱及测定过程同 1.2 所述.

2 结果与讨论

2.1 沉积物和土壤中磷的解吸动力学过程

从沉积物和土壤中解吸的生物有效磷含量均随振荡时间增加而增加,至 16~20h 左右(如图 1 所

示),FeO-P 含量变化较小,表明生物有效磷的解吸过程开始接近平衡,这与 Sharpley(1993)采用的氧化铁滤纸条法<sup>[10]</sup>以及其它氧化铁方法<sup>[6]</sup>有类似的磷解吸动力学过程. Myers 等(1997)指出一些土壤用氧化铁滤纸圈法获得的生物有效磷的解吸量在 24~72h 间还有很大增幅<sup>[6]</sup>,而 Freese 等(1995)采用的氧化铁-渗析管法在 500h 后仍未能达到解吸平台<sup>[11]</sup>. 因此,氧化铁/醋酸纤维素复合膜在其富集动力学上与氧化铁滤纸方法具有一定的可比性.

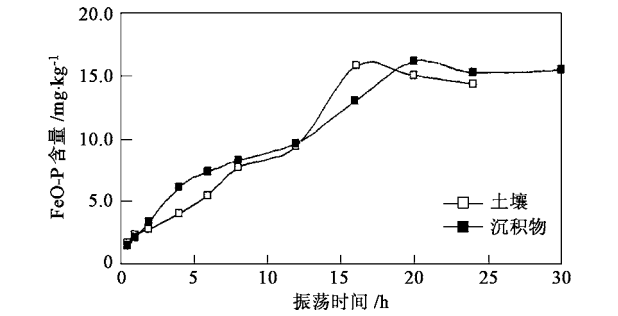


图 1 沉积物和土壤中磷的解吸动力学曲线

Fig.1 Dynamic curves of phosphorus desorption of the sediment and soil

2.2 不同水土比例对 FeO-P 含量测定的影响

如图 2 所示,随着土/水比值增大,沉积物和土壤中解吸的生物有效磷含量呈乘幂函数减小,至 20~30g/L(如 1g/50 mL)左右逐渐趋于平缓,且测得的 FeO-P 值的相对标准偏差较小. 在以往的氧化铁滤纸法中,通常用 0.01 mol/L  $\text{CaCl}_2$  溶液作为支持电解质,来减少土壤颗粒物分散进入滤纸的细孔中<sup>[4,12]</sup>. 但是,本研究采用的 FeO/ CAM 膜的孔径极小,颗粒物或胶体无法进入这些纳米膜孔中,因而可以不用 0.01 mol/L  $\text{CaCl}_2$  溶液作基质. 从以上看来,以 20g/L 的土/水体系进行操作比较方便、合适.

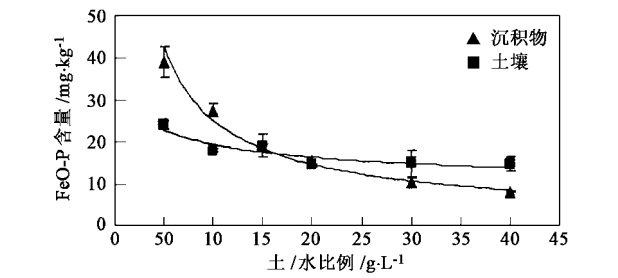


图 2 沉积物和土壤中的生物有效磷含量与土/水比的关系

Fig.2 The contents of bioavailable phosphorus depended on the ratio of soil to water

2.3 不同膜面积对 FeO-P 含量测定的影响

如图 3 所示,随着膜面积的增大,沉积物中解吸的生物有效磷含量呈增加趋势,至  $20 \sim 30 \text{ cm}^2$  (以单面面积计,因氧化铁微粒是嵌在膜中的) 差别较小,且相对标准偏差也较小。由于采用  $100 \text{ mL}$  锥形瓶作为反应器,膜面积超过  $25 \text{ cm}^2$  时膜面不易展开,因此,一般选择  $4 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  膜片 ( $20 \text{ cm}^2$ ) 进行操作。

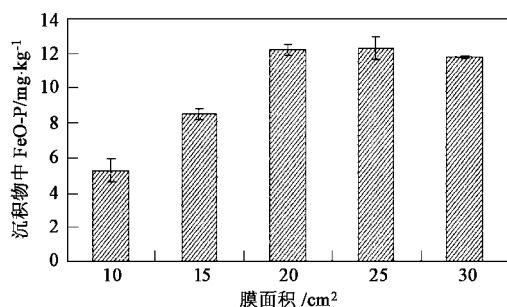


图 3 沉积物中解吸的生物有效磷含量与膜面积的关系

Fig. 3 The contents of bioavailable phosphorus depended on the membrane areas

## 2.4 不同振荡频率对 $\text{FeO-P}$ 含量测定的影响

在本研究所用恒温振荡器条件下 ( $0 \sim 280 \text{ r/min}$ ), 振荡频率为  $120, 200, 280 \text{ r/min}$  时均能在  $16 \sim 24 \text{ h}$  达到平衡 (如图 4 所示), 但所得  $\text{FeO-P}$  含量略有差别: 在同一时刻  $120 \text{ r/min}$  时提取的  $\text{FeO-P}$  含量最低, 可能振速较低时溶液混合效率较低, 且膜片一旦附在瓶壁上, 与溶液接触机会较少, 影响富集效率; 适当提高振速, 可以提高溶液混合效率, 增加膜片与溶液接触几率, 从而有利于  $\text{FeO/CAM}$  膜对沉积物中  $\text{FeO-P}$  的提取; 但是, 振速过高时 (如采用最高振荡频率  $280 \text{ r/min}$ ) 可能反而降低富集效率, 且此时过大的振幅容易引起锥形瓶相互撞击而受损。因此, 宜选择适当的振荡频率 (如  $200 \text{ r/min}$ ) 来提取  $\text{FeO-P}$ 。

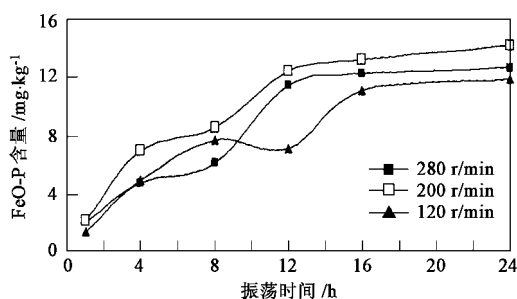


图 4 振荡频率对  $\text{FeO-P}$  的解吸动力学的影响

Fig. 4 The influence of shaking frequency on the desorption dynamics of bioavailable phosphorus

## 2.5 $\text{FeO/CAM}$ 膜萃取法的特点

与目前广泛应用的氧化铁浸渍滤纸法相比较,

$\text{FeO/CAM}$  膜的优点在于: 与氧化铁浸渍滤纸类似, 具有较强的磷富集能力; 具有韧性较强的膜结构框架, 能够将氧化铁颗粒牢牢固定在膜中而不易脱落; 膜的孔径极小, 仅为几  $\text{nm}$  左右, 因而泥土颗粒或胶体不会嵌在孔中, 清洗方便, 粘附在膜表面的颗粒物易冲洗下来; 能够抵抗较强的水力冲击, 可以长时间振荡或浸泡, 有应用于现场观测和长期观测的潜力; 比起目前国际上常用于制作氧化铁浸渍滤纸的 Whatman No. 50 等小孔径滤纸<sup>[6]</sup>来说, 具有成本低廉的优势。

## 3 结论

新型氧化铁/醋酸纤维素复合膜材料具有较强的磷富集能力, 克服了氧化铁浸渍滤纸等类似物的众多缺点。该膜合成工艺简单, 成本低廉, 易于商品化, 在用于评估水体沉积物和土壤解吸磷的生物有效性方面,  $\text{FeO/CAM}$  膜萃取法是一种具有较好应用前景的新方法。

致谢: 感谢吴云圣、韩旭等同志在实验上给予的帮助。

## 参考文献:

- [1] 张志剑, 王珂, 朱荫滢, 等. 浙北水稻主产区田间土-水磷素流失潜能[J]. 环境科学, 2001, 22(1): 98 ~ 101.
- [2] 吴重华, 王晓蓉, 孙昊. 几种物质磷形态的生物有效性模拟研究[J]. 环境科学, 1998, 19(3): 58 ~ 61.
- [3] 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.
- [4] Sissinigh H A. Estimation of plant-available phosphates in tropical soils. A new analytical technique[R]. Nota 235. Institute for Soil Fertility Research, Haren, The Netherlands, 1983.
- [5] van der Zee S E A T M, Fokink L G J, van Riemsdijk W H. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1987, 51: 599 ~ 604.
- [6] Myers R G, Pierzynski G M, Thien S J. Iron oxide sink method for extracting soil phosphorus paper preparation and use[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1997, 61: 1400 ~ 1407.
- [7] 张树生, 林咸永, 章永松. 氧化铁试纸法测定土壤有效磷的条件探索[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2003, 29(3): 253 ~ 256.
- [8] Chardon W J, Menon R G, Chien S H. Iron oxide-impregnated filter paper (Pi test): a review of its development and methodological research[J]. Nutr. Cycl. In Agroecosyst., 1996, 46: 41 ~ 51.
- [9] Murphy J, Riley J P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters[J]. Anal. Chim. Acta, 1962, 27: 31 ~ 36.
- [10] Sharpley A N. An innovative approach to estimate bioavailable phosphorus in agricultural runoff using iron oxide-impregnated paper[J]. J. Environ. Qual., 1993, 22: 597 ~ 601.
- [11] Freese D, Lookman R, Merckx R, van Riemsdijk W H. New method for assessment of long-term phosphate desorption from soils[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1995, 59: 1295 ~ 1300.
- [12] Sharpley A N. Availability of residual phosphorus in manured soils[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 1996, 60: 1459 ~ 1466.