

土壤和肥料中的有机态磷及其测定方法*

凌云霄

(中国科学院土壤研究所)

在我国当前的施肥制度中,作物养分的来源绝大部分来自有机肥料,即使在农业化学化程度相当高的国家里,有机肥料仍然是作物养分的重要来源之一。因此有机肥料的研究,历来都受到各国农化工作者的重视。以往的工作大多集中于有机肥料中氮素的转化及其肥效,而对有机肥料中的磷素则研究较少。有机肥料施入土壤之后,对于土壤磷素供应状况的影响,大体上有以下三个途径:(1)有机肥料含有正磷酸盐及有机态磷,在施入土壤以后,其中占量较多的正磷酸盐是对作物有效的^[1],而占量较少的有机磷,除部分可为植物利用外,其直接营养价值大多还没有肯定。(2)施入土壤中的有机肥料,在腐解时可以产生各种有机酸,它们能与一些多价阳离子络合形成络离子,特别在强酸性土壤中,这种作用能抑制活性铁、铝对磷酸盐的固定^[2,3]。(3)有机肥料改善了土壤营养环境,从而提高了土壤中原有的磷的有效性^[4]。其中有机肥料中的磷对作物营养的直接作用,应该占有首要地位,但这方面的论文比较少,因此,本报告就有关有机肥料中磷的存在状态、测定方法以及它们对作物的营养意义等方面的文献,加以综述。

一、土壤与肥料中有机磷化合物的存在状态及其测定方法

磷是一切生物生长发育必不可少的营养元素,在生物体内,有机态磷占着主要部分,而土壤肥料中有机态磷化合物主要来自生物,所以在讨论有机磷的农业化学以前,首先阐明生物体中可能存在的有机磷化合物是必要的。

1. 糖的磷酸酯 过去在研究有关土壤和肥料中的磷素问题时,很少提到糖的磷酸酯的含量,但是由于它是植物糖的代谢和发酵作用的中間产物,可以推想这类化合物在植物性有机肥料及地表残落物中必定有所存在。我们在1961—1963年间,用紫云英及稻草进行堆制来研究养分转化,

发现堆制一个月以后,紫云英中的糖的磷酸酯含量,占全磷量的25%,稻草则占15%^[6],可见糖的磷酸酯至少在腐解过程中是可以大量存在的。

关于有机磷化物的直接营养作用,近来也有一些研究。B. И. Мерепова^[36]等曾以含有 P^{32} 的各种糖的磷酸酯进行试验,并以带有 P^{32} 的无机磷酸盐作对照,试验指出,大麦、小麦、菜豆不但能吸收各种磷酸己糖和磷酸甘油酸,而且所吸收磷的数量和无机磷大致相似。以后又以纸上层析法加以证实。用生长10天的菜豆幼苗分别置于带有 P^{32} 的1-磷酸葡萄糖、1,6-二磷酸果糖和同样放射性强度的无机磷酸盐的溶液中,经3小时将根与叶分割开,然后以40%三氯醋酸浸提根与叶,并进行纸上层析。试验证明,凡以磷酸己糖培养的菜豆,其根中也含有是项形态的磷,而以无机磷酸盐溶液培养的,根中是项有机态磷含量就很少,成分中则以无机磷为主,根据这些试验资料作者指出,植物确能吸收有机态磷,而且和无机磷酸盐一样能参与植物代谢作用。所以土壤或肥料中的糖的磷酸酯部分可作为植物磷营养的直接来源。

关于这类形态磷的测定,由于它们在酸性溶液中易于水解,在pH 4以下,其水解常数随着酸度增加而增加^[5],因此测定有机肥料中磷的含量,由于操作过程如还原显色等步骤都在酸性溶液中进行,所得结果不仅包括无机磷,也包括了部分的有机磷。为了避免这类有机磷化合物水解的酸度条件,Lowrey在醋酸盐的缓冲溶液中(pH4),加入维生素丙作为磷钼酸的还原剂^[7],但此法易受浓度、酸度、温度和时间等因子的干扰^[8],而使显色不稳定(延迟或提早)。后来Whelan^[7]用阿明酚作还原剂,减少糖的磷酸酯的水解,这方法最重要的是磷钼酸的显色条件要在18—20°C保持

* 本文蒙李庆远教授详为审阅、修正,谨表谢忱。

5—10 分钟,才能使显色完全而稳定(可达半小时以上)。此法可测定有机肥料漏制过程中一部分水溶性的糖的磷酸酯。

测定时将待测样品用水连续浸提二次,定容,吸三份等量滤液,一份用硝基酚调节 pH 至 3,以阿米酚还原,温度不超过 20℃,以备测定矿质态磷,此时如有酸不溶性物质产生,则进行离心,然后比色。由于漏制肥料的水浸液中有很深的颜色,干扰磷的测定,故第二份滤液不加还原剂(如溶液中出现絮状物质,离心),作为比色测定时抵消有色物质之用^[9]。第三份滤液加过氯酸硫酸(1:1) 0.5 毫升进行氧化,氧化后按上述方法加等量试剂,以备测定水溶性有机磷和矿质态磷之用,两者测定结果之差即为糖的磷酸酯中的磷。

2. 肌醇磷酸盐 肌醇磷酸盐是由肌醇、磷酸和盐基化合而成的有机化合物,其共同成分为肌醇和磷酸,所结合的盐基则随着来源和土壤条件的不同而异。例如在酸性土中,它与铁铝结合而形成溶解度很低的肌醇磷酸铁铝,用 0.166 N 的盐酸可使它和磷酸铁分离,而在石灰性土中则可与钙镁结合形成肌醇磷酸钙镁。当植物成熟时植物体中的部分磷素转化为肌醇磷酸钙镁而贮藏于籽实中。

肌醇六磷酸盐在土壤中的含量,一般占土壤有机磷的 50% 左右^[10],但在不同土壤中的含量是不同的。按照 Caldwell 的资料^[11],在森林下发育的土壤中,肌醇六磷酸盐的含量占土壤有机磷的 24%,而在草本植物下发育的土壤中只占 14%。他还根据 49 种土壤的测定结果,把土壤肌醇六磷酸盐分成二种类型:一种是间位类型,另一种可能是同分异构物类型。

肌醇磷酸盐在肥料中的含量与肥料的种类和来源密切相关。例如家禽排泄物中的含量特别高,而牛粪、马粪中的含量较低,这是由于饲料不同之故。我们的试验也表明猪粪中肌醇磷酸盐含量不高,而绿肥及稻草中的量同样很少。

肌醇磷酸盐的水解特点与糖的磷酸酯不同^[5],pH 4 时水解速度最大,酸度增加,水解速度大大下降,在 5N H₂SO₄ (120℃) 或 pH 1 的盐酸(100℃)中最小,而在强酸中则又上升。各种肌醇磷酸盐的溶解度互不相同^[12],每种肌醇磷酸盐的溶解度又因酸度和离子浓度而变化。肌醇磷酸铁铝的溶解度当 pH 小于 5 时降低,而肌醇磷酸钙镁则当 pH 大于 6—7 时降低,后者的溶解度又随

着离子浓度的增加而逐渐减小。

虽然砂培试验证明肌醇磷酸盐能作为植物的磷素来源^[13],但是其在土壤中的存在状态及营养价值,尚未最后肯定。

到目前为止,土壤肥料中肌醇磷酸盐含量的测定,还没有完善的方法。文献记载的有关方法大致有如下六种:

(1) 土壤先以稀酸脱钙,然后在水浴上用碱浸提,以溴水破坏腐殖质,滤液酸化,加热去溴,调节 pH 到 0.8 (相当于 0.166N 盐酸),加过量三氯化铁,使呈肌醇磷酸铁盐沉淀^[14]。Dyer 等发现自土壤中提得的肌醇磷酸铁盐,其 P/Fe 比与标准样品很一致^[4]。

(2) 阴离子交换色层分离法^[15]。此法基于肌醇磷酸盐与铅盐结合,在弱碱性交换树脂上沉淀下来,而此沉淀物在树脂上不易移动;当通入硫化氢时,由于形成黑色硫化铅,借此可表示出肌醇磷酸盐存在部位,并可定量测定。

(3) 用酸碱浸提土壤,浸提液合并酸化至 pH 4.2,酸性清液中加入五份酒精,使肌醇磷酸盐在酒精中析出。用该产物两份,一份以 100 毫升 10% 硫酸水解,一份不水解,两者测得之差即为肌醇磷酸盐^[16]。

(4) 先用碱溶液提取土壤有机磷,然后用酸调节碱浸液的 pH 至 2.9,则肌醇磷酸钙镁和脱氧核糖核酸都能定量沉淀。然后再调节 pH 至 0.2,则肌醇磷酸钙镁变为可溶性,而脱氧核糖核酸仍为沉淀^[17]。

(5) 用 0.1N 盐酸浸提有机肥料,取部分酸浸液于离心管中,加醋酸铜溶液,肌醇磷酸铜盐立即沉淀,在水浴上加热数分钟,可加速沉淀形成,冷却后离心,用同浓度的盐酸洗两次,再用酒精清洗,最后消化测磷,可求得肌醇磷酸盐中磷的含量^[33]。

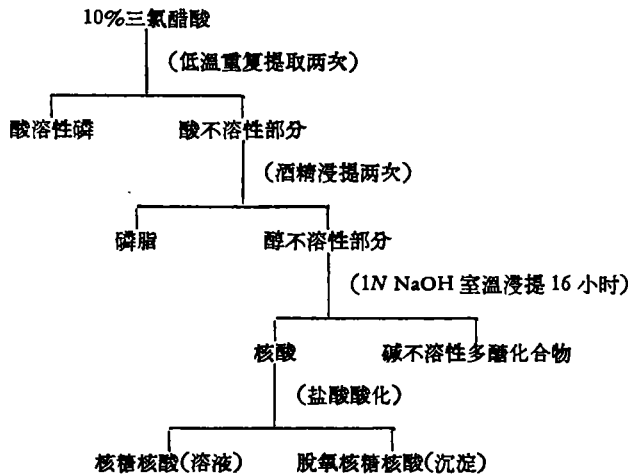
(6) 目前比较广泛采用的是树脂分离测定法^[18]。对于厩肥,可用酸浸出液直接注于树脂柱中;对于土壤,目前采用浓酸—0.5N NaOH 法提取 (Mehta)^[29]。在进行树脂分离以前将酸不溶性有机质滤去,然后通过装在 30 厘米长、1.25 厘米内径的玻璃管中的 14 厘米高的树脂柱进行色层分离,先用 500 毫升 0.85N 盐酸淋洗(淋洗液弃去)。然后用 1.4N 盐酸淋洗,淋洗液氧化后测其磷量,即得出间位类型肌醇磷酸盐中磷的含量,接着再用 3.0N 盐酸淋洗,淋洗液氧化后测得的

磷量即为同分异构的肌醇磷酸盐中磷的含量。

3. 磷脂 它在土壤和肥料中普遍存在,但含量很少,一般不超过 3ppm。目前已知的重要磷脂有卵磷脂、脑磷脂和神经磷脂三类,它们有不同的溶解度,卵磷脂可溶于乙醇和乙醚中,脑磷脂不溶于乙醇而溶于乙醚,神经磷脂不溶于乙醇及乙醚,而溶于热乙醇中,但这三类磷脂有共同点,都溶于氯仿。卵磷脂可被碱解,生成脂肪酸、胆碱和磷酸甘油,只有在酸性溶液中久煮,磷酸甘油才继续水解为甘油和磷酸。其他磷脂的性质与卵磷脂颇多相似,所以磷脂可以和无机磷清楚地区分开来,在测定中彼此没有干扰。磷脂的测定方法是 将三氯醋酸浸提后的残体,加入酒精反复浸提,吸取一定量浸提液,进行低温蒸发,加过氧酸-硫酸氧化,然后测定其矿质态磷。

4. 核酸 作为生命物质基础的核酸,在土壤

和肥料中普遍存在,但含量不高,土壤中约为全磷的 0.03%,肥料中一般为全磷的 10% 左右。核酸可分为核糖核酸和脱氧核糖核酸两类。这两类核酸在性质上也有区别^[19],如脱氧核糖核酸经盐酸作用而变成酯化物,与品红醛作用呈红色反应,但核糖核酸便没有这种反应。分离这两类核酸,一般根据其在同一电解质中的不同溶解度而分离^[20],或控制酸度条件来分离^[21]。由于核酸极易变性,特别在电解质浓度过大、酸碱性过强或温度过高等情况下,会引起共价键或氢键的破裂,因而变性,故在操作过程中必须十分小心,尽可能在低温下进行,并要防止过酸或过碱和一些能引起变性的其他因素。在测定时还须先去除样品中小分子物质及脂类,因为这些物质不事先去除,将干扰核酸的测定结果。目前所采用的核酸的系统分离及测定如下^[22,23]:



在上述分析系统中,经酸及醇浸提后之残渣,接着以 1N 氢氧化钠浸提两次,定容,吸等量滤液两份,一份加过氧酸-硫酸消化,而测定相当于核酸的磷量,另一份加盐酸酸化至 pH 1,再使脱氧核糖核酸沉淀而分离之,所得的滤液同上述一样进行消化,然后测定相当于核糖核酸的含量,两者磷量之差即为脱氧核糖核酸。

按照上述系统,标本经酸、醇、碱等系统分离测定后,还有一部分酸碱不溶的残渣,估计这部分磷素很难为植物有效利用。

二、土壤与肥料中有机磷的组成及其分离方法

1. 土壤有机磷的组成 土壤有机磷一般占土

壤全磷的 50% 左右,根据 Pearson 的资料^[24],一般土壤中有有机磷的含量在 200—300ppm 之间,占全磷的 45—65%。Dyer 和 Wrenshall^[10] 认为土壤有机磷主要是由糖的磷酸酯、磷脂、磷蛋白、核酸、肌醇磷酸盐等五种成分组成。目前研究多偏重于肌醇磷酸盐、核酸和磷脂三种,其他两种成分,可能因含量不多及分析方法尚未成熟,故还未见有系统的资料。

有机磷在土壤中的贮量及分布是随着施肥、耕作和生物气候等条件的变化而有差异,例如根据 Jackman^[25] 的研究,在新西兰栽种牧草的土壤中,有机磷的含量与全磷、有机碳、土壤酸度和对无机磷的固定能力等因子有关,并初步肯定在当地条件下,有机磷的含量和上述诸因素间的相

关性为： $P_0 = 79 + 0.49P_i$ ； $P_0 = 198 + 0.50c$ ； $P_0 = 260 + 19.3P_f$ ； $C = 2.2 + 0.3P_f$ 式中 P_0 ——有机磷， P_i ——全磷， P_f ——土壤固定磷的能力， C ——有机碳。

Pearson 研究了美国阿华州土壤剖面中有有机磷的含量、分布与有机碳和氮的关系^[24]。他指出一般在表层 10 吋内有有机磷的含量可高达 300 ppm 以上，10—15 吋土层内稍有下降，而在 15 吋以下则大大降低；在上述剖面中碳氮含量与有机磷含量有同样趋势。这些结果与 Дмитренко 的看法相一致^[26]，他认为有机磷量与土壤有机物中的碳量密切相关。

对于土壤中有有机磷的个别成分、含量及分布状况，到目前为止研究尚不多，只有少数研究者提到肌醇磷酸盐在土壤中的含量及其生物合成的类型^[27]。由此看来，肌醇磷酸盐在土壤有机磷组成中占有主要地位。根据 Caldwell 的研究资料^[11]，肌醇磷酸盐在土壤中的平均含量为每克土 39 微克，占有有机磷的 17%，而核酸的含量很少，估计只占有有机磷的 5%。磷脂则更少，仅占有有机磷的 1%，其他组成的含量，还未见系统的资料。

2. 土壤有机磷的分离方法

(1) 灼烧法^[28]：是测定土壤有机磷最为简便的方法，一般适用于大量例行分析。称取两份通过 2 毫米筛孔的风干土 2 克，一份放在坩埚中，在 550℃ 灼烧 1 小时，然后用 100 毫升 0.2N 硫酸浸提；另一份不经灼烧同样浸提，所测得两者磷量之差，即为有机磷量。由此法测得的数值，通常较高于酸碱浸提法。

灼烧法必需严格控制温度，否则容易发生偏差，因为灼烧温度过高，晶格破坏，一些磷素由晶格中释放出来，而使测定数据偏高；或因温度不够，有机质没有彻底分解，而使结果偏低。根据不同温度灼烧试验，认为 550℃ 灼烧 1 小时最好，既能保证有机质的完全矿化，又能避免土壤中磷素状态的变化，因此，灼烧不致引起浸提磷量的增减。

(2) 酸碱浸提法：按照早先的 Pearson 方法^[28]，土壤应先用稀酸脱钙（因钙与土壤有机物结合呈难溶性物质），然后用 0.4N 氢氧化铵浸提有机磷，但因脱钙的酸液中有少量有机磷，故酸碱浸提液须分别按比例吸取混合，然后测定消化和不消化两份中的含磷量，其差数即为有机磷量。由于此法测得结果常比灼烧法低，后来 Saun-

ders^[28] 进行了一系列酸度及温度处理的效果试验，初步肯定 0.1N 盐酸在室温下脱钙较为合适，因为酸度增高或温度增加，均能引起部分有机磷的水解，并指出由于 0.4N 氢氧化铵提取效率低，即使增高浓度或增加提取次数，都不能有效地获得更多有机磷，故改用 0.1N 氢氧化钠浸提，测得结果有所提高。近年来 Mehta^[29] 建议把土壤事先用浓盐酸浸提，可以抑制有机磷水解，接着仍用氢氧化钠浸提，然后把酸碱液合并而测有机磷。但 Kaila^[29] 认为此法还有水解现象，后来 Anderson^[5] 又在 Mehta 的基础上进行补充和修改，他认为用 0.3N 氢氧化钠事先浸提土壤，可以防止某些磷脂在酸性环境中的水解，但此法测得结果远远偏低。另外 Patel^[30] 以 1% 碳酸钾浸提土壤，作为土壤有机磷的分级指标，然而测定结果与植物吸收利用的相关性不好。归纳起来，土壤有机磷的测定方法还不十分完善，不过灼烧法和盐酸-氢氧化钠提取法^[29] 是比较通用的方法。

3. 肥料中有机磷的组成 根据 Caldwell 等的资料^[1]，肥料中的有机磷的组成大致可分为稀酸溶性、醇溶性及残渣等几部分。稀酸提出部分中包括肌醇磷酸盐及其他酸溶性有机磷和无机磷。醇溶性仅指磷脂，而残渣部分专指核酸。Соколов^[31] 把有机磷分为醇溶性磷脂、水溶性蔗糖磷酸酯、酸溶性肌醇磷酸盐等几组。此外，Funatsu, Ghani, Pech, Kaila^[1] 等对厩肥中各级磷的状态与数量进行了研究。由于肥料来源错综复杂，故分析结果不很一致，例如 Ghani 对家禽与农家厩肥混合混制的材料进行分析，认为 50% 磷呈有机态，有机磷中的 86% 存在于酸溶液中，13% 在残渣中。而农家厩肥中 24% 磷呈有机态，其中 40% 存在于酸溶液中，59% 在残渣中。在此两种厩肥中呈磷脂结合态的有机磷占 1%。Kaila 发现动物粪便中有 26—67% 的有机磷，其中以鸡粪含有机磷最高，羊粪次之，马粪最低。对家畜粪来说，残渣部分的磷一般包括 45—78%，酸溶及水溶部分仅含 20—48%，家禽粪中的有机磷大部分（76—88%）为酸溶性及水溶性，仅 11—23% 存在于残渣中。由此看来，有机磷和无机磷的分配无疑的是受动物种类的影响，鸡粪中肌醇磷酸盐的含量最为显著，这与饲料成分有关。一般说来，厩肥中的有机磷一部分来自饲料，一部分则为动物排泄物中微生物的合成产物。例如 Rather^[1] 分析吃精饲料的猪的粪便，其中磷有 75—100% 呈无机

态,而吃混杂饲料的猪的粪便只有 50% 左右呈无机态。对植物性有机肥料来说,其磷的组成,也以肌醇磷酸盐、磷脂、核酸及糖的磷酸酯等为主,其有机磷的含量一般较动物性粪肥为低。在植物性肥料的有机磷中酸溶性部分的相对含量较高,残渣部分相对含量较低。Goring^[35] 认为参与土壤中有有机肥料腐解过程的微生物本身含磷高达 2—5%,此外,他还把磷分成酸溶性和酸不溶性等几组,并认为酸溶性部分还包括很多中间产物,其主要组成为糖的磷酸酯,一般占 50%;酸不溶性部分仅占 10%,肥料中的有机磷有着不同的形态,这是影响磷肥肥效的主要原因。例如酸溶性磷量高,磷素效果较明显,而残渣部分磷量即使较高,对当季作物不一定有效。肥料中有机磷的肥效还要看土壤的理化性质,微生物的种类和数量以及气候条件等对其各级成分改变的影响。

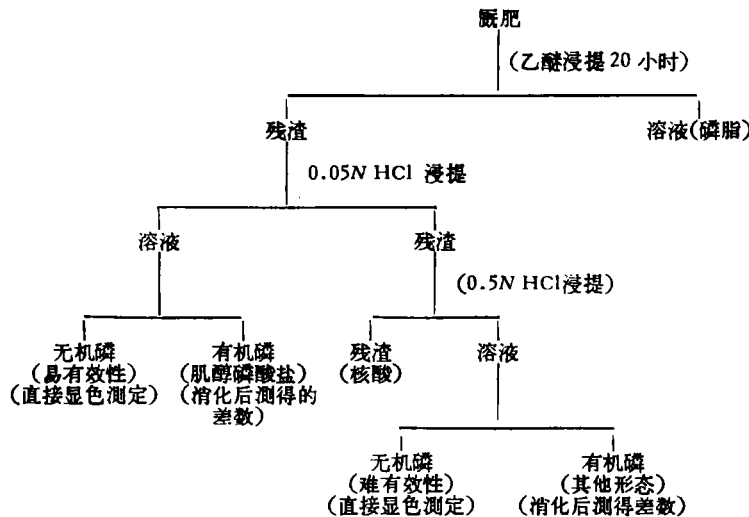
4. 肥料中有机磷分离方法

(1) 分别提取法: Caldwell^[1] 在总结前人工作的基础上,提出一项分析方法,并且得到广泛应用。其分析步骤是先按照各级组成的特性,配制相应的提取液,全磷用硝酸镁直接消化法测定,磷脂以酒精浸提 24 小时,连续浸提两次,合并蒸干,然后直接以硝酸镁消化。酸溶性磷以 10% 三氯醋酸室温振荡 3 小时后分离,肌醇磷酸盐部分则另取 0.5N 盐酸振荡提取,把残渣部分都归为核

酸,而对碱性核酸没有分别进行提取与测定。Caldwell 也发现当有机肥料混入土壤后,把酸不能提取的磷都归入核酸类是不恰当的。此外,也提及漚制后的残渣部分与未漚制肥料的残渣部分,在性质上可能有所不同。Соколов^[31] 提出的肥料中有机磷的分离步骤大致与上述相似,即以酒精提磷脂,水提取蔗糖磷酸酯,稀酸提肌醇磷酸盐,把残渣作为核蛋白,此法对于核蛋白组成成分来说,同样不完全恰当。这两个方法对肌醇磷酸盐的分离和测定是不一样的,在上一方法中用稀酸提取后,不经分离直接测定。

(2) 系统提取法:先以水浸提,测定水溶性有机无机磷酸盐,接着以三氯醋酸浸提,测定酸溶性磷。在我们的实验室中,仿照此法,把水浸提后的残体接着以 0.5N 盐酸浸提,经过树脂分离测得肌醇磷酸盐。同时另取一份相同的样品,以 10% 三氯醋酸浸提酸溶性磷,残渣接着以酒精浸提(磷脂),酒精浸提后之残渣,再以 1N 氢氧化钠浸提(核酸),最后的残渣用三酸消化法分解。此法的每个浸提步骤必须十分小心,否则积累的误差将集中反映在残渣部分,然此法在各组成分的分方面较为明确,各组成成分之间不易混淆,主要操作步骤与核酸系统分离相同。

印度 Ghani^[34] 提出有机肥料中磷的分组方式如下:



通过这一系统分析,他认为厩肥中 70% 的磷是对植物有效的。另外,Э. И. Шконде^[33] 根据分析厩肥中磷的形态认为一般动物粪中有有机磷和无机磷各占一半,有机态酸溶性磷包括肌醇磷酸

盐、碳水化合物结合的磷酸酯和核武酸三类,分别占全磷的 10%、6%、4%,这些酸溶性有机磷以及 50% 的无机磷,都是植物很好的磷源(合计占全磷的 70%)。

三、土壤和肥料中有机磷的转化特点

1. 影响土壤中有机磷转化的因子 长期耕作的土壤,其有机磷的含量往往较低,说明土壤有机磷是在不断变化中。影响这项变化的因子,大致可分为如下四个方面:(1)与土壤的碳氮含量有关^[24],就是说有机磷的减少和有机质的矿化呈正相关。但也有人认为这种相关并不存在,如 Thompson^[4]发现 50 种土壤中,有机磷的矿化与土壤酸度有关,而与碳氮含量的变化无关。(2)与土壤理化性质有关,特别是土壤中粘粒部分的间接影响,土壤中的粘粒不但影响土壤中养分的释放和积聚,而且还影响酶的活性,而酶又直接影响有机磷的转化。通过试验发现定期加碳水化合物及氮,可显著降低土壤肌醇磷酸盐的含量^[4],这说明有机磷矿化与酶的活性条件有一定联系。(3)与生物气候有关, Thompson^[4]指出有机磷矿化速度随温度提高而增加,特别在 25℃ 或 30℃ 以上,矿化最快。此外干燥也能使部分有机磷易于矿化。Yuen^[4]发现土壤溶液中有有机物质的含量,春季最高,秋季最低,因为在冬季冻结时,容易使部分有机磷矿化。(4)施入物质的影响。施肥可直接改变土壤碳水化合物含量,根据一般资料^[4],施加物质中有机碳和有机磷的比例低于 200 时,就开始发生矿化,在 300 以上,则开始发生无机磷的固定。这说明一般常用的植物性有机肥料,在正常情况下,先开始磷的固定,动物性有机肥料,在施入后,磷开始很快矿化。另外施加石灰,可改变土壤中肌醇磷酸盐的结合形态,增加矿化速度,因为钙、镁结合的肌醇磷酸盐比铁、铝结合的溶解度大,矿化速度也相应地较快。

2. 不同类型有机肥料的磷素转化特点 植物性有机肥料含无机磷 60% 以上,植物开始分解时供应大量无机磷作为微生物合成和代谢之用,所以很快的形成生物有机磷,在微生物继续分解的过程中,生物有机磷相继再转变为无机磷。因此磷的矿化性质不同于植物体中的氮素转化,因植物体中无机氮含量少,在分解过程中主要是有机氮的矿化。植物性有机磷的转化和有机质的组成及其碳、氮、磷的比例有密切关系,这里大致有三种情况^[32]:(1)能被微生物完全利用,形成生物有机磷,并能完全矿化为无机磷。(2)形成生物有机磷后,只有一部分能矿化为无机磷。(3)形成不易矿化的生物有机磷。这种差别主要与植物

成熟度有关,而与植物品种关系较小。如未成熟的植物头两天分解较慢,以后分解速度增快,约两星期后速度又下降;而成熟植物从开始起一直保持着均匀的分解速度,通过长期培育,没有发现植物有机磷可进一步矿化形成更多的无机磷。这样,植物性有机肥料分解时,磷的转化特点在于植物本身的无机磷易被微生物利用以合成生物有机磷,而有机磷本身矿化很慢。

动物性有机肥料中的总磷量和有机态磷量都较植物性有机肥料为高,但厩肥的组成因饲料不同而有很大差异。Shutt^[1]发现大部分厩肥中的稀酸溶性磷,主要呈无机态,当培育几个月后,这部分磷大大增加。Kaila^[1]发现厩肥与土混合培育时,在最初有机磷没有显著矿化,随着试验时间增长,厩肥中有机磷的矿化作用逐渐进行。此外,他还研究了厩肥中各组磷的变化,发现混入 5%、10%、20% 藁秆的厩肥培育五个月后,无机磷增加,而水溶性及酸溶性有机磷减少,醇溶性及残渣部分则不变。Dainsgaard 发现长期连续施用厩肥,会造成土壤中有机磷的积累,但有些地区在施厩肥以后,土壤的无机磷增加,而有机磷含量则变化很少,这与土壤质地的关系较为密切,一般在厩肥的各组磷素的转化过程中,有机形态的磷在六个月后才开始减少,其中酸溶性的磷在耕作条件下,一年后就大大减少,而碱溶性的磷在相同条件下,四五年后变化也不大^[37]。

四、结 语

通过这些文献我们可以看到,在有机磷的农业化学研究中,还有许多基本问题没有解决,甚至各种类型有机态磷的分析方法也没有完全成熟,至于有机磷的转化规律和营养机制的研究,更做得不多。

在我国,有机肥料是当前的主要肥源,随着农业化学化的进展,有机肥料和无机肥料结合施用,必定是农业生产技术发展中的一个重要过程。从国内外的报导看来,农业化学工作者对土壤有机质和有机肥料的主要注意力,似乎放在有机态氮的方面,而对于有机态磷的研究,则做得很少,国内最近的关于在施用不同有机肥料基础上的磷肥肥效试验结果便相当不一致,这些经验性的数据,如果不从土壤和肥料中有机磷的性质、转化规律和营养机制的理论来加以阐明,则推广应用将受到一定的限制。因此,我们认为,把这方面的研究

結果总结一下,对于从事磷肥及有机肥料研究的工作者是有参考价值的。

参 考 文 献

- [1] Paul Peperzak, Caldwell, A. G., Hunziker, R. R. and Black, C. A.: Phosphorus fraction in manure. *Soil Sci.*, 87:293—302, 1959.
- [2] Donald B. Bradley and Dale H. Sieling: Effect of organic anions and sugars on phosphate precipitation by iron and aluminum as influenced by pH. *Soil Sci.*, 76, 175—179, 1953.
- [3] Joseph E. Steckel and Dale H. Sieling: Chelation by organic substance—a factor in phosphate availability. *Acad. Sci. India proc.*, 329—337, 1956.
- [4] Pierre, W. H. and Norman, A. G.: Organic phosphorus in soils. *Agronomy IV*, 123—144, 1953.
- [5] Anderson, G.: Factors affecting the estimation of phosphate esters in soils. *J. Sci. Food Agric.*, Vol. 11, 497—503, 1960.
- [6] 莫淑勋、凌云霄等: 主要类型有机肥料氮磷转化规律初步研究(手稿)。
- [7] Kenji mori and Michinori Nakamura: Notes on the colorimetric determination of inorganic orthophosphate. Part I: Determination of inorganic orthophosphate in the presence of some acid-labile phosphate compounds of biochemical significance. *Bullet of the agriculture chemical society of Japan*, Vol. 23, No. 4, 272—278, 1959.
- [8] Oliver H. Lowrey and Jeanne A. Lopez: The determination of inorganic phosphate in the presence of labile phosphate esters. *J. Biochem.*, 162, 421—428, 1946.
- [9] Jackson, M. L.: Phosphorus determination in soil. *Soil chemical analysis*, 134, 1958.
- [10] Dyer, W. J. and Wrenshall, C. L.: Organic phosphorus in soil: I. The extraction and separation of Organic phosphorus Compounds from soil. *Soil Sci.*, 51:159—170, 1941.
- [11] Caldwell, A. G. and Black, C. A.: Inositol hexaphosphate: III Content in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 22, 296—298, 1958.
- [12] Jackman, R. H. and Black, C. A.: Solubility of iron, aluminum, calcium, and maynesium inositol phosphates at different pH values. *Soil Sci.*, 72, 179—186, 1951.
- [13] Szember, A.: Influence on plant growth of the breakdown of organic phosphorus Compounds by microorganisms. *Plant and Soil*, Vol. 13, 147—158, 1960.
- [14] Nørgaard Pedersen, E. J.: On phytin phosphorus in the soil. *Plant and Soil*, Vol. 4, No. 3, 252—266, 1953.
- [15] Saxena, S. N. and Kasinathan, S.: A method of separation and identification of inositol phosphate of Soil by anion exchange chromatography. *Acad. Sci. India Proc. Vol. 25*, 443—446, 1956.
- [16] Ruth Kojima Yoshida: Studies on organic phosphorus compounds in soil: isolation of inositol. *Soil Sci.*, 50, 81—88, 1940.
- [17] George Anderson: A partial fractionation of alkali soluble soil organic phosphate. *J. Soil Sci.*, Vol. 12, 276—285, 1961.
- [18] Caldwell, A. G. and Black, C. A.: Inositol hexaphosphate. I. Quantitative determination in extract of soil and manure. *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.*, Vol. 22, 290—293, 1958.
- [19] 北京大学南京大学生物化学教研组编: 普通生物化学。上册, 人民教育出版社, 1961年。
- [20] 王 序: 核酸化学。化学通报, 10期, 1962。
- [21] Hutchison, W. C. and Munro, H. N.: The determination of nucleic acids in biological material. *The analyst*, 86, 768, 1961.
- [22] Elliot Juni et al.: Turn over and distribution of phosphate compounds in yeast metabolism. *Arch Biochem.*, 18, 387—408, 1948.
- [23] Richard M. Klein: Nitrogen and phosphorus fraction, respiration, and structure of normal and crown gall tissues of tomato. *Plant physiol.*, 27, 335—354, 1952.
- [24] Pearson, R. W. and Roy W. Simonson: Organic phosphorus in seven Iowa soil profiles: distribution and amount as compared to organic carbon and nitrogen. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 4, 162—167, 1938.
- [25] Jackman, R. H.: Organic phosphorus in New Zealand soil under pasture. *Soil Sci.*, 79, 293—299, 1955.
- [26] Дмитренко, П. А.: О содержание фосфора в органической части почв. *Почвоведение*, № 7—12, 495—501, 1948.
- [27] Caldwell, A. G. and Black, C. A.: Inositol hexaphosphate. II. Synthesis by soil microorganism. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 22, 293—296, 1958.
- [28] Saunders, W. M. and Williams, E. G.: Observation on the determination of total organic phosphorus in soil. *J. Soil Sci.*, Vol. 6, 254—267, 1955.
- [29] Mehta, N. C. et al.: Determination of organic phosphorus in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Vol. 25, 443—449, 1954.
- [30] Patel, J. M. and Mehta, B. V.: Studies in Soil organic phosphorus fraction. *India Soc. Soil Sci.*, 9, 63—70, 1961.
- [31] 阿沙洛夫讲授: 农业化学讲义。中册, 北京农业

- 大学译 高等教育出版社, 1959 年。
- [32] Bircb, H. F.: Phosphorus transformation during plant decomposition. *Plant and Soil*, 15, 1961.
- [33] Шконде, Э. И.: Формы фосфора в навозе. Вестник сельскохозяйственной науки, № 11, 54—59, 1962.
- [34] Ghani, M. O.: Fractionation of phosphoric acid in organic manures. *Indian J. Agr. Sci.*, 11, 954—958, 1941.
- [35] Goring, C. A. I.: Microbial products and soil organic matter II. The effect of clay on the decomposition and separation of the phosphorus compounds in microorganisms. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 14, 152—156, 1949.
- [36] Меренова, В. И., Кузин, А. М., Доман, Н. Г. и Демина, С. Е.: Об усвоении высшими растениями органических соединений фосфора. Меченые атомы в исследованиях питания растений и применения удобрений. 58—60, Издательство академии наук СССР, Москва, 1955.
- [37] Кораблева, Л. М.: Влияние систематического внесения навоза и растительного покрова на фосфатный режим дерного-подзолистых почв. Почвоведение, № 2, 101—114, 1951.