

评价土壤磷素植物有效性的物理化学指标

何振立 袁可能 朱祖祥

(浙江农业大学土化系, 310029)

摘 要

室内分析结合温室盆栽试验研究了土壤磷素植物有效性和无机磷酸盐的解吸特性之间的关系。供试材料为浙江省分布较广的四种代表性土壤,并以吸磷能力较强的黑麦为指示植物。结果表明,在四种供试土壤上黑麦吸收磷与解吸磷之间的相关性都比与两种常规化学方法浸提磷之间的相关性更为显著。不仅如此,黑麦吸收磷与解吸磷间在数量上较化学浸提磷要接近的多,并且在各供磷强度下以及不同土壤上都符合较好。黑麦吸收磷或解吸磷(Q)随土壤供磷强度(I)变化的Q-I关系能够很好地符合Langmuir方程;而Olsen-P和Bray1-P对供磷强度的关系与该方程的符合性在酸性土壤上要差得多。可见,植物吸收磷与磷酸盐解吸有内在联系。结果还表明,由拟合Langmuir方程计算得的最大解吸缓冲容量(MBCD)能够很好解释不同性质土壤间磷肥利用率的差异,它较之最大吸附缓冲容量(MBCA)能够更好指示土壤中磷的植物有效性。但平衡解吸缓冲容量反映土壤供磷能力更为灵敏,可望成为好的土壤磷诊断指标。

土壤中植物有效磷的测定和评价一直是土壤科学研究的热点。传统的有效磷测定方法一般都是采用一定浓度的稀酸、稀碱或络合剂溶液从土壤中提取一部分磷,作为土壤有效磷多少的诊断指标;并且以其提取的磷值与某些参比项(植物吸收磷、A值或相对产量)的相关性作为方法优劣的衡量标准。有效磷测定的化学方法因其简单易行广泛应用于生产,但由于这类指标值受土壤性质影响较大,不同性质的大土类间植物最佳生长所需要的临界指标大不一样,故在生产应用上仍有很大局限性^[1,2,7]。

多年来的研究表明,土壤中磷的植物有效性在很大程度上受磷酸根的吸附和解吸机理制约^[4,6,9,11]。因此,不少作者提出直接利用吸附等温线来估算作物磷肥需要量^[2,8,10],或从吸附等温线上求出土壤吸附磷的缓冲容量来校核有效磷的化学指标^[2,7,9]。然而,被吸附磷中只有一部分是真正能够为植物吸收利用的,其有效度取决于吸附态磷的解吸特性^[3,12],故从土壤对磷酸根的吸附性来推断土壤供磷状况仍有不足之处。

本试验试图研究植物吸收磷与解吸磷之间的内在联系,探索评价土壤磷素植物有效性的物理化学途径。

一、材料与方 法

供试土壤是选用浙江省分布较广的黄筋泥、黄筋泥田、青紫泥田和泥质田。土壤基本性质见表

表 1 供试土壤样品主要理化性质
Table 1 Some chemical properties of soils

土壤 Soils		pH		有机质 (%) Organic matter	全磷 (%) Total phosphorus	Olsen-P (ppm)	非晶氧化物 Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (%)		晶质氧化物 Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (%)		粘粒含量 (%) Clay content	粘土矿物* Clay minerals
		H ₂ O	KCl				Extracted by Tamm reagent		Extracted by DCB reagent			
旱地	黄筋泥	5.10	3.90	1.25	0.09	11.72	1.81	10.0	31.9	15.0	50	Kt, Il, Ch
水稻土	黄筋泥田	5.67	4.50	2.05	0.10	13.48	2.28	8.00	24.1	13.6	38	Kt, Il, Ch
	青紫泥田	5.70	4.68	3.46	0.12	14.50	9.63	3.64	16.9	4.09	33	Il, Kt, Mont
	泥质田	7.40	6.55	3.45	0.14	16.40	5.31	4.28	12.2	4.79	20	Il, Mont, Kt

* Kt: 高岭石; Il: 伊利石; Ch: 绿泥石; Mont: 蒙脱石。

其中非晶质氧化物用 Tamm 试剂提取, 晶质氧化物以 DCB 溶液浸提; 粘土矿物由 X-光衍射分析和红外光谱鉴定。

试验方法: 风干表土(过 5 毫米筛) 1.25 公斤, 与含 KH_2PO_4 的溶液充分拌匀, 装入盆钵。磷肥用量根据吸附等温线计算, 分别相应于平衡溶液中磷的浓度(称为供磷强度)为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5 ppm P 时的吸附量; 配施适量氮肥、钾肥和微量元素。土壤湿度控制在田间持水量的 70%。平衡一定时间后, 取少量土样风干, 磨细供测定有效磷。同时播下黑麦种子, 定时定量浇水以保持适当的湿度。出苗后适当间苗, 以保持每盆株数大致相等。试验重复三次。一个月后割取地上部分, 70℃ 下烘干, 称重; 磨细供测定植株含磷量。以后每隔一个月收割一次, 每次收割后补施适量氮和钾肥。共收割三次。

有效磷测定: 解吸态磷用 0.02mol L^{-1} KCl 溶液或去离子水测定(土/液值为 1/20, 25℃ 下间歇振荡, 平衡 24 小时)^[1]; 柠檬酸根交换态磷的测定与解吸磷的测定相同, 只是在该解吸溶液中加入 0.001mol L^{-1} 的柠檬酸根。同时采用常规 Olsen 法和 Bray 1 法测定了土壤“有效磷”值。

二、试验结果与讨论

(一) 植物吸收磷与解吸磷的数量关系

试验结果见表 2。虽然黑麦吸收磷量与解吸磷及化学方法浸提磷分别都呈显著或极显著相关(表 3), 但化学方法测得的有效磷数量远高于黑麦吸收的磷, 一般为 5—10 倍, 最高的可达数十倍(表 2)。这一数值也高于 3 次收获黑麦总吸磷量, 即高于磷的残效。然而, 在各供磷强度下 0.02mol L^{-1} KCl 溶液解吸磷与第一次收割黑麦吸收磷在数量上则相当符合; 并且在 4 种性质不同的土壤上都得到类似的结果(表 2)。这表明土壤吸附态磷中能够被 0.02mol L^{-1} KCl 溶液解吸的部分是对植物有效的部分, 并且符合植物实际吸收的磷。3 次收割黑麦总吸磷量虽然高于 0.02mol L^{-1} KCl 溶液解吸磷, 但在黄筋泥田和泥质田上则与水解吸磷接近; 在黄筋泥和青紫泥田上介于 0.02mol L^{-1} KCl 解吸磷和 0.001mol L^{-1} 柠檬酸根溶液释放磷之间。这进一步表明解吸磷也能在一定程度上反映土壤中磷的残效。能够被 0.02mol L^{-1} KCl 溶液解吸的主要是物理吸附态磷; 为去离子水解吸的磷还包括一部分结合能较低的化学吸附磷; 而柠檬酸根溶液则能释放具有交换活性的化学吸附磷^[1,3,12]。可见, 植物吸收磷主要依赖土壤吸附态磷的解吸特性。

表 2 黑麦吸收磷与解吸磷、交换磷以及化学方法提取的有效磷的比较 (mg P/pot)
 Table 2 Comparison between the P uptake of rye on the one hand and the desorbed-P, citrate exchanged-P and chemically extracted-P on the other

土壤 Soils	供磷强度 (ppmP) Supplying intensity of P	施磷量 (mg P/盆) Padded	第 1 次收割 黑麦吸磷量 P absorbed by first cut of rye	3 次收获 黑麦吸磷量 P absorbed by three cuts of rye	0.02molKCl 解吸磷 Desorbed-P	去离子水 解吸磷 H ₂ O desorbed-P	柠檬酸根 交换磷 Citrate exchanged-P	Olsen-P	Bray 1-P
黄 筋 泥	0.01	0	1.40	4.74	0.50	1.25	13.5	9.1	13.6
	0.1	311	4.52	12.59	1.50	2.50	43.4	28.9	41.8
	0.2	441	5.34	20.03	3.81	5.12	72.0	47.3	77.9
	0.3	513	6.32	20.94	5.07	6.27	89.0	66.1	121.5
	0.4	558	7.46	21.54	6.32	7.42	96.9	89.0	190.0
0.5	587	6.88	23.72	7.58	8.57	103.0	121.9	236.3	
黄 筋 泥 田	0.02	0	1.33	2.86	2.50	3.75	15.4	9.4	15.4
	0.1	101	2.89	5.53	4.46	10.10	20.5	30.9	26.4
	0.2	169	3.46	9.82	5.61	12.50	27.4	41.4	49.1
	0.3	220	4.28	11.09	6.76	14.98	34.8	56.8	69.8
	0.4	258	5.28	12.11	7.91	17.41	39.8	76.3	91.1
0.5	288	6.07	10.99	9.06	19.84	41.9	87.6	124.6	
泥 质 田	0.03	0	2.33	5.91	3.75	4.50	27.8	18.8	11.6
	0.1	34	3.24	9.14	7.09	16.29	39.0	46.5	25.9
	0.2	63	5.78	13.62	7.82	17.16	43.1	57.3	28.0
	0.3	88	6.90	16.49	8.54	18.06	45.8	62.4	34.0
	0.4	110	7.68	16.98	9.26	18.91	49.4	72.4	36.3
0.5	129	8.75	19.89	9.99	19.78	50.9	82.6	38.4	
青 紫 泥 田	0.02	0	1.02	3.74	2.50	5.50	11.8	14.3	10.2
	0.1	84	3.75	12.47	4.42	14.30	27.4	35.4	27.3
	0.2	145	8.78	21.07	5.10	15.31	32.0	41.5	32.4
	0.3	191	9.39	25.03	5.78	16.31	37.3	51.1	37.6
	0.4	228	10.20	27.70	6.45	17.31	43.5	63.3	42.4
0.5	255	11.95	29.71	7.13	18.32	47.9	71.4	44.9	

表 3 黑麦总吸磷量与解吸磷及化学方法提取磷之间的相关系数 (r)
 Table 3 Correlation coefficients (r) of P uptake of rye with desorbed-P and chemically extracted-P

	黄筋泥	黄筋泥田	青紫泥田	泥质田
KCl-P	0.950**	0.998**	0.951**	0.983**
H ₂ O-P	0.948**	0.929**	0.851*	0.933**
Cit-P [△]	0.997**	0.937**	0.984**	0.981**
Olsen-P	0.874*	0.894*	0.970**	0.861*
Bray 1-P	0.846*	0.834*	0.982**	0.954**

△ 指柠檬酸根交换磷; **: 1%显著水平; *: 5%显著水平。

(二) 植物吸收磷的物理化学行为

黑麦吸收磷随土壤供磷强度的变化与 0.02mol L⁻¹ KCl 溶液或去离子水解吸磷的变化也十分相似,即在低供磷强度下,黑麦吸收磷和解吸磷都随着土壤供磷强度提高迅速增加;当供磷强度达到 0.2—0.3ppm P 以后,即使再提高供磷强度,增加则都不显著;并且 4 种土壤上都得到类似结果(表 2)。我们将实测数据拟合物理化学上的 Langmuir 方程,结果发现黑麦吸收磷和解吸磷一样,其对供磷强度的关系能够很好地与该方程吻合(表 4);而 Olsen-P 和 Bray1-P 对供磷强度的关系与该方程的符合性在酸性土壤上要差得多。这说明植物吸收磷和土壤中磷的解吸行为比较一致。

表 4 黑麦吸收磷、解吸磷及提取磷的 Q-1 曲线拟合 Langmuir 方程之相关系数 (r)

Table 4 Fit correlation coefficients(r) of Q-1 curve of P uptake by rye, desorbed-P and chemically extracted-P with the Langmuir equation

土 壤 Soils	黑麦吸收磷 P uptake of rye		解 吸 磷 P desorbed by		提 取 磷 P extracted by	
	第一次收割 First Cut	三次收获 Three Cuts	0.02mol L ⁻¹ KCl	H ₂ O	Olsen 法 Olsen method	Bray 1 法 Bray 1 method
黄筋泥	0.990**	0.992**	0.899*	0.903*	0.761	0.454
黄筋泥田	0.958**	0.981**	0.972**	0.983**	0.818	0.690
泥质田	0.968**	0.989**	0.997**	0.989**	0.938**	0.947**
青紫泥田	0.947**	0.997**	0.989**	0.998**	0.965**	0.978**

(三) 土壤磷素植物有效度的物理化学指标

将 Langmuir 方程 $q = \frac{kq_m c}{1 + kc}$ (式中 q 为解吸磷量, c 为供磷强度, q_m 为最大解吸磷量, k 是与解吸势有关的常数)对供磷强度求微分:

$$\text{则: } dq/dc = \frac{kq_m}{(1 + kc)^2} = \text{EBCD}$$

EBCD (Equilibrium Buffering Capacity of Desorption) 为平衡解吸缓冲容量,其值随土壤供磷强度的变化而变化。若外延至土壤供磷强度为零,则:

$$\text{Lim } (dq/dc) = kq_m = \text{MBCD}$$

$c \rightarrow 0$

MBCD (Maximum Buffering Capacity of Desorption) 是土壤刚开始解吸磷时的最大解

吸缓冲容量。它是一项联系有效磷数量和供磷强度的综合指标。MBCD 值大,说明土壤中磷的解吸趋势大,磷的植物有效性高。本试验结果(表 5)表明,不同供磷强度下磷肥的回收率(黑麦吸收磷占肥料磷的百分率)变化不大;但不同土壤间,即使在相同供磷强度下也相差好几倍。这种差异能够被 4 种土壤的 MBCD 值的变化很好地解释。磷肥平均回收率与 MBCD 值成显著正相关,相关系数达 0.952*。相比之下,磷肥回收率与最大吸附缓冲容量的相关系数只有 -0.697。虽然试验的土壤样本数不够多,但仍然可以看出最大解吸缓冲容量比最大吸附缓冲容量能够更好指示土壤中磷的植物有效性。

表 5 土壤中磷的最大解吸缓冲容量 (MBCD),最大吸附缓冲容量 (MBCA) 和磷肥回收率之间的关系

Table 5 Relationship between the recovery percentage of applied P and the maximum buffering capacities of desorption (MBCD) and adsorption (MBCA)

土 壤 soils	MBCD (g/ml)	MBCA (g/ml)	磷肥回收率(%) Recovery percentage of added P					平均值 Average
			0.1	0.2	0.3	0.4	0.5 (ppm)	
			黄 筋 泥	55.1	4218	4.05	4.54	
黄筋泥田	85.6	991	5.52	5.81	5.04	4.69	3.82	4.98
泥 质 田	166.6	298	28.88	21.62	18.74	15.44	15.42	20.02
青紫泥田	104.8	798	14.85	14.53	13.10	12.15	11.65	13.26

表 6 土壤中磷的平衡解吸缓冲容量 (EBCD) 和黑麦吸磷量值土壤供磷强度的变化

Table 6 Equilibrium buffering capacity of desorption and P uptake of rye as a function of P supplying intensity

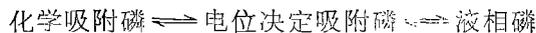
项 目	供磷强度 (ppm) P supplying intensity						
	0	ck	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
EBCD 黑麦吸收磷	黄 筋 泥						
	55.1		20.61	10.69	6.53	4.39	3.16
		4.74	12.59	20.03	20.94	21.54	23.72
EBCD 黑麦吸收磷	黄 筋 泥 田						
	85.6		25.76	12.23	7.11	4.65	3.27
		2.86	5.58	9.82	11.09	12.11	10.99
EBCD 黑麦吸收磷	泥 质 田						
	166.6		26.15	10.17	5.37	3.31	2.24
		5.91	9.14	13.62	16.49	16.98	19.89
EBCD 黑麦吸收磷	青 紫 泥 田						
	104.8		18.88	9.61	4.08	2.54	1.73
		3.74	12.47	21.07	25.03	27.70	29.71

平衡解吸缓冲容量随土壤供磷强度的变化与黑麦吸收磷的变化相一致(表 6)。黑麦吸收磷达到 90% 最大吸收量所需要的临界供磷强度大约为 0.2 ppm P (黄筋泥田在 0.2—0.3 ppm P 之间),与其相应的 EBCD 值为 10 左右,供试 4 种土壤上得到的结果都比较一致。比较表 2 可见,两种化学方法测得的有效磷值(数量指标)不同土壤间在各个

供磷强度下都相差较远。供磷强度因其受土壤性质影响较小而被认为是较数量指标更好的供磷指标。但平衡解吸缓冲容量除具上述优点,反映土壤供磷能力更为灵敏,并且同时联系土壤供磷的容量性质和强度性质。因此,随着测定方法的不断完善和研究的深入,平衡解吸缓冲容量有可能成为最好的评价土壤供磷状况的诊断指标。

三、讨 论

植物吸收磷的多少除与根系特性有关外,主要依赖土壤活性磷的贮量和供应强度^[1,9]。因此,一个好的土壤磷有效性评价指标应能同时反映土壤供磷的容量和强度两个方面^[4]。化学方法测得的有效磷值仅仅是个数量指标,并且由于其所提取的磷的形态不清楚,因此也就很难确定所提取的磷中究竟有多少是真正植物有效的。从本试验结果也可以看到化学方法测得的磷值远高于3次收割黑麦总吸磷量。多年来的研究指明,就大多数农业土壤来说,磷在土壤固相和液相之间的分配主要受吸附和解吸机理制约;并且存在下列平衡^[3,21]:



故土壤有效磷主要来源于解吸态磷和一部分交换态磷。本试验结果表明,解吸磷比化学方法测得的有效磷值能够更好反映土壤中磷的植物有效性。供磷强度即土壤固相所能维持的土壤溶液中磷的浓度。供磷强度不仅依赖于土壤固相表面可解吸磷的数量,而且取决于这部分磷的能量水平分布和解吸特性。土壤缓冲容量则因其综合了土壤表面活性磷的数量方面和能量方面而成为协调土壤供磷容量和强度重要因子。业已表明,土壤表面活性磷数量相等,吸附缓冲容量大者,其活性磷被束缚得比较牢固,则磷的植物有效性就较低。同样,供磷强度相等,吸附缓冲容量大者,其表面活性磷的贮量就较大。不少作者曾提出用吸附缓冲容量来弥补土壤有效磷数量指标的不足,即根据土壤吸附磷的缓冲容量高低来校核土壤有效磷的临界数量指标^[2,7,9]。然而,由于磷酸根解吸和吸附是不可逆过程^[3,9],而植物吸收磷则与土壤磷素的解吸特性的关系更为密切。因此,解吸缓冲容量应比吸附缓冲容量指标能够更好指示土壤供磷状况和磷的植物有效性。本试验结果证实了这一点。当然,本试验供试的土壤样本数还不够多,所取得的初步结论还有待今后试验研究的确证。

参 考 文 献

- [1] 何振立,1988: 土壤中磷酸根释放的物理化学机理。浙江农业大学博士论文集。
- [2] 何振立等,1988: 土壤对磷的吸附特性及其与土壤供磷指标之间的关系。土壤学报,第25卷4期,397—404页。
- [3] 何振立等,1988: Desorption of phosphate from some clay minerals and typical soil groups of China: 1. Hysteresis of sorption and desorption 浙江农业大学学报,第14卷4期,256—263(英文)。
- [4] 周鸣铮,1981: 土壤磷有效度的物理化学研究法(上,下)。土壤学进展,第1期,39—50页,第2期,45—56页。
- [5] Hideo, Okajima, et al., 1983: Hysteresis in the P sorption and desorption processes of soils. Soil Sci. Plant Nutr., 29(3): 271—283.
- [6] Holford, I. C. R. and G. E. G. Mattingly, 1976: Phosphate adsorption and plant availability of phosphate. Plant Soil, 44: 377—389.
- [7] Holford, I. C. R., 1980: Effects of phosphate buffer capacity on critical levels and relationships between

- soil tests and labile phosphate in wheat-growing soils, *Aust. J. Soil Res.*, 18: 405—414.
- [8] Kunishi, H. M. and Viekers, T. 1980: Adsorption curves and phosphate requirements of acid soils. *Soil Sci.*, 129, 28—36.
- [9] Mattingly, G. E. G. and Holford, I. C. R. 1979: Effects of phosphate buffering on the extraction of labile phosphate by plants and soil tests. *Aust. J. Soil Res.*, 17: 511—514.
- [10] Ozanne, P. G. and Shaw, J. C., 1968: Advantages of recently developed phosphate test over the older extractant methods for soil phosphate. *Int. Congr. Soil Sci. Trans.* 11th, 273—280.
- [11] Parfitt, R. L., 1978: Phosphate adsorption by soils and soil materials. *Adv. in Agron.*, 28: 1—30.
- [12] Ryden, J. C. and Syers, J. K. 1977: Origin of the labile phosphate pool in soils. *Soil Sci.*, 123: 353—361.

PHYSICO CHEMICAL INDEXES FOR ASSESSING PLANT-AVAILABILITY OF P IN SOIL

He Zhenli, Yuan Keneng and Zhu Zuxiang

(*Zhejiang Agricultural University, Hangzhou, 310029*)

Summary

Both laboratory analysis and pot experiments in greenhouse were conducted by using four typical soils widely distributed in Zhejiang province and rye as testing plant to study the relationship between plant-availability of P and characteristics of phosphate desorption in soils. The results obtained demonstrated that P uptake of rye plant was correlated more significantly with desorbed-P than with Olsen-P or Bray 1-P. What is more interesting is that the plant-absorbed P was much more compatible with desorbed-P than with Olsen-P or Bray 1-P in quantity under various levels of P intensity. The Q-I relationship of either P uptake of rye plant or desorbed-P against P intensity fitted much better with the Langmuir equation than that of Olsen-P or Bray 1-P against P intensity as far as the four tested soils are concerned. It suggested that plant-availability of phosphorus in soil was essentially related with phosphate desorption behavior. The maximum buffering capacity of desorption (MBCD) obtained from the Langmuir equation was found to explain well the variability in the recovery percentage of the applied fertilizer P by rye plant on different soils. Compared with the maximum buffering capacity of adsorption (MBCA), MBCD is a better physico chemical index for evaluating the plant-availability of phosphorus in soils. However, it seems that the equilibrium buffering capacity of desorption may become the most promising index for diagnosing soil P status.