第 40 卷 第 2 期
2003 年 3 月

土 壤 学 报
ACTA PEDOLOGICA SINICA

Vol. 40, No. 2
Mar., 2003

合成磷源在石灰性潮土中的形态转化及氮肥形态对其的影响*

安志装[1,2] - 介晓磊[2] 李有田[2] 刘世亮[1] 魏义长[2] 白由路[2]
(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008) (2 河南农业大学, 郑州 450002)

毛振强
(中国农业大学, 北京 100094)

摘 要 利用盆栽试验研究了几种人工合成磷源在轻粘质潮土根际和本体土壤中的形态转化及配施不同形态氮肥对其形态转化的影响, 结果表明, 作物耗竭引起根际所有形态无机磷不同程度的下降。施入土壤的 DCP($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) 、OCP($Ca_8(PO_4)_6$) 、Al-P($AlPO_4 \cdot nH_2O$) 等大部分转化为其它形态无机磷, 而 Fe-P($FePO_4 \cdot nH_2O$) 和 FA($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) 大部分以自身形态存在, 尤其是 FA 很少向其它形态转化, 根际条件促进了它们向其它无机磷形态的转化。Al-P 和 FA 等的形态转化明显受氮肥形态的影响, Al-P 配施 NO_3^--N 下, 绝大部分转化为磷灰石, NH_4^+-N 配施下促进了 FA 向其它形态的转化, 在所有的磷源处理中, 根际和本体磷酸铁都有显著地增加, NH_4^+-N 和 $CO(NH_2)_2$ 处理下存在磷酸铁的根际累积; 其次是磷酸二钙和磷酸铝也有明显地增加, 二者存在根际的亏缺。不同磷源的形态转化规律与其有效性大小相一致。

关键词 合成磷源, 氮肥形态, 无机磷, 形态转化
中图分类号 S315

北方分布的大面积石灰性土壤磷素缺乏已成为限制农业生产的主要因素, 生产实践中人们常采用大量施用磷肥的措施来满足作物磷素营养的需要, 然而施入土壤后的磷肥当季利用率低[1], 大部分被土壤基质所固定, 因此, 为了提高土壤中速效磷水平, 人们对磷肥施入土壤后的有效性、固定、形态转化等方面作了大量研究。磷的形态转化是磷素研究的核心, 土壤磷的形态转化成为人们研究的重点, 尤其在蒋柏藩和顾益初石灰性土壤无机磷分级体系提出以后[2,3], 不少学者针对石灰性土壤中磷的形态转化及有效性做了许多工作[4,5]。但这些工作多注重于不同的模拟培养试验, 对种植作物条件下磷的形态转化研究较少, 尤其是根际方面的研究鲜见报道。根际是作物根圈范围内具有特殊物理、化学和生物学性质的, 不同于本体土壤的一个特殊微区, 该区域土壤中磷素的转化特点如何, 有效性如何, 直接影响到作物对不同形态磷素的利用, 关系到磷肥的合理使用。潮土是石灰性土壤中一种主要类型, 本项试验拟在研究几种人工合成磷酸盐矿物施入潮土后种植作物下在近根际以及本体土壤中的形态转化规律。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试土壤 采自偃师超高产麦田(20~50 cm), 其基本理化性状为: 有机质 7.94 g kg^{-1}, 全氮为 0.525 g kg^{-1}, 碱解氮为 35.0 mg kg^{-1}, 全磷(P_2O_5) 为 1.43 g kg^{-1}, 速效磷(P) 为 10.14 mg kg^{-1}, 速效钾(K) 为 88.92 mg kg^{-1}, 物理性粘粒为 53.18%, pH 8.05(1∶1 水浸提)。

1.1.2 供试肥料 氮肥为($NH_4)_2SO_4$、$Ca(NO_3)_2$(分析纯试剂) , 尿素 $CO(NH_2)_2$ 含氮量 46.06%; 钾肥为 K_2SO_4, 含钾量为 44.76%; 供试磷肥为在实验室人工合成石灰性土壤中几种常见的磷酸盐[6], 经化学分

* 河南省自然科学基金(960203011) 资助
- 现工作单位中国科学院地理科学与资源研究所
收稿日期: 2001-03-14; 收到修改稿日期: 2001-09-20

析鉴定(见表 1) 和 X- 射线衍射分析(XRD) 表明, Fe-P、Al-P 均为无定形态, 磷酸八钙(OCP) 和氟磷灰石为结晶质矿物。

表 1　供试磷肥的养分含量

Table 1　Nutrient contents in tested phosphates

磷源 P source	分子式 Molecular formula	代号 Symbol	P_2O_5 ($g\ kg^{-1}$)
二水磷酸二钙	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	DCP	412
磷酸八钙	$Ca_8(PO_4)_6$	OCP	444
氟磷灰石	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	FA	449
磷酸铝(无定形)	$AlPO_4 \cdot nH_2O$	Al-P	382
磷酸铁(无定形)	$FePO_4 \cdot nH_2O$	Fe-P	329

1.2　试验方法

盆栽试验 为 N、P 交互试验。即三种不同形态的氮肥($(NH_4)_2SO_4$、$Ca(NO_3)_2$、$CO(NH_2)_2$) 和六种不同形态的磷源处理(DCP、Al-P、OCP、Fe-P、FA、CK) 的交互处理, 共 18 个处理, 重复 2 次。每 1 kg 土壤施入 N 250 mg、P(P_2O_5) 167 mg、K(K_2O) 250 mg, 与土壤混合均匀, 过 0.84 mm 筛。根袋装土 200 g, 埋入装有相同土壤2.8 kg 的白瓷盆中央(如图 1) 。尼龙网袋中播种玉米(90- 1), 定苗 3 株, 30 天后采取植株样、根袋内(作为根际)、外(非根际) 土样进行分析测定。

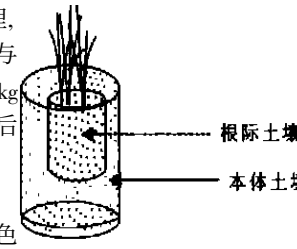

图 1　盆栽试验示意图

Fig. 1　Sketch map of the pot experiment

1.3　分析方法

植株、土样全磷, 分别用 H_2SO_4-H_2O_2、H_2SO_4-$HClO_4$ 消煮, 钼锑抗比色法。土样有机质用油浴加热- $K_2Cr_2O_7$ 容量法。全氮用凯氏法。速效磷, Olsen 法[7]。pH 用 pHS- 3 型酸度计测定[8]。无机磷分级, 采用蒋柏藩和顾益初石灰性土壤无机磷分级方法[3]。

2　结果分析与讨论

2.1　土壤中无机磷的形态分布

对供试土壤进行无机磷形态分级研究表明(图 2), 各形态无机磷的含量大小顺序为: 磷灰石(Ca_{10}-P) > 闭蓄态磷(O-P) > 磷酸铁(Fe-P) > 磷酸八钙(Ca_8-P) > 磷酸铝(Al-P) > 磷酸二钙(Ca_2-P) , 其所占的百分比依次为: 63.66%、21.52%、6.28%、4.06%、3.35% 和 1.11%, 其中磷酸钙盐占 68.83%。从以上分析结果可以看出, 土壤中无机磷绝大部分是以溶解性很低的磷酸钙盐和闭蓄态形式存在, 而溶解性及有效性较高的其它形态的无机磷含量较少。土壤中各形态无机磷的分布与土壤中固磷基质的含量多少密切相关, 此供试土壤较多的碳酸钙含量以及较多的氧化铁含量可能是形成以上磷形态分布的主要原因。形态不同, 有效性也不同, 土壤磷形态分布决定其供磷能力大小的不同。

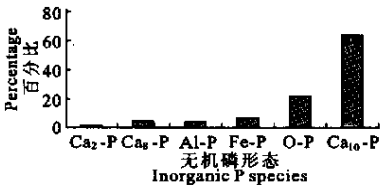

图 2　原始土壤中各形态无机磷形态的百分含量

Fig. 2　Percentage of different inorganic P species in tested soil

2.2　玉米耗竭条件下土壤中无机磷的形态变化

不施磷条件下, 种植作物对土壤中磷的吸收打破了土壤中各形态无机磷间的平衡, 引起它们之间的相互转化。不同氮肥处理下玉米对土壤磷的吸收引起近根际所有形态无机磷不同幅度的下降(如图 3) 。NH_4^+-N 处理下, 它们下降的幅度大小顺序依次为: Ca_{10}-P > Al-P > Ca_8-P > Fe-P > O-P > Ca_2-P; $(NH_2)_2CO$ 处理下, 依次为: Al-P > Ca_{10}-P > Fe-P > Ca_8-P > Ca_2-P > O-P; NO_3^--N 处理下, 依次为: Al-P > Fe-P > Ca_{10}-P > Ca_8-P > Ca_2-P > O-P。在不同的氮肥形态处理下, 不同的无机磷酸盐下降幅度不同, NH_4^+-N 和

$(NH_2)_2CO$ 处理下磷酸钙盐下降的幅度大于 NO_3^--N 处理,而磷酸铝和磷酸铁则相反,这种变化规律一方面与其自身的物理化学特性有关,另一方面可能与供应不同形态氮肥引起玉米根际的 pH 值以及其它根际效应有关[9]。如磷酸铝盐在所有的氮肥处理中都有明显的下降,即使难溶性的磷灰石也有不同程度的明显下降,达 5~ 10 mg kg^{-1}。

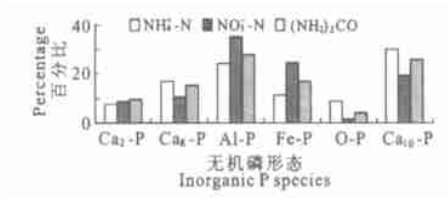

图 3 不同氮肥处理下无机磷变化占总变化量的百分比

Fig. 3 Changes in the percentage of different inorganic-P species as affected by N sources

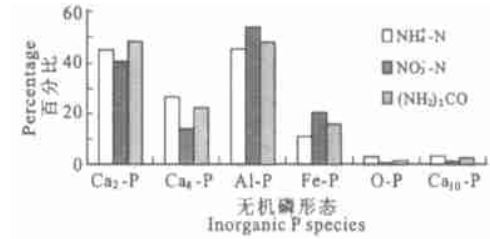

图 4 各形态无机磷变化量与原始土样相应形态含量百分比

Fig. 4 Percentage of changes in inorganic P species to their initial contents in soil

不同磷酸盐下降的幅度是否反映了它们各自有效性的大小? 顾益初等的研究表明,磷灰石是一种有效性甚微的磷酸盐形态[6],即使在根际环境中,其有效性也没有多大的提高[9]。因此,各形态无机磷下降的幅度并不能反映其有效性的大小,而是反映了它们在根际的形态转化规律。当速效磷源耗竭时,磷灰石以及难溶无效形态磷酸盐向有效性形态方向转化,补充土壤有效磷库,引起它们各自不同程度的下降。根际土壤不同无机形态磷酸盐下降幅度与基础土样相应形态含量的百分比更能反映它们有效性的大小顺序(如图 4)。磷酸二钙、磷酸铝、磷酸八钙以及磷酸铁都有不同程度的明显下降,这与它们的有效性相一致[9]。

2.3 不同磷源在土壤中的形态转化

各种磷源施入土壤后,除小部分被作物吸收利用外,而绝大部分存留于土壤中,受土壤条件及基质的作用,进一步转化为不同形态的无机磷。由于其本身理化特性的不同,它们在同一土壤中的有效性及形态转化的规律不同。不同氮肥形态处理引起的作物根际效应不同(如表 2),各种磷源的形态转化特点也会不同。

表 2 几种磷源配施不同氮肥形态处理下的根际和本体土壤 pH 变化

Table 2 Change in rhizosphere and bulk soil pH as affected by P and N sources

土壤样品 Sample	不同氮肥和磷源处理的 pH pH value under treatment of different P and N sources																		基础土样 Basal soil
	NH_4^+-N						NO_3^--N						$CO(NH_2)_2$						
	DCP	OCP	FA	Al-P	Fe-P	CK	DCP	OCP	FA	Al-P	Fe-P	CK	DCP	OCP	FA	Al-P	Fe-P	CK	
根际土壤	7.85	7.88	7.65	7.88	7.76	7.62	8.05	8.07	8.03	8.10	8.01	8.00	7.86	7.87	7.70	7.90	7.74	7.65	8.05
本体土壤	7.96	7.99	7.80	8.00	7.84	7.79	8.03	8.04	8.00	8.05	7.99	7.97	7.98	7.99	7.85	7.94	7.82	7.77	

2.3.1 DCP 在土壤中的形态转化 DCP 是一种水解易溶性磷源,施入土壤后很快溶解与土壤基质反应形成不同形态的磷酸盐,引起各形态无机磷酸盐含量的增加。不同氮肥形态下根际以及本体土壤中各形态无机磷的变化不同(见表 3)。

表 3　DCP 在配施不同氮肥条件下的形态转化

Table 3　Transformation of DCP as affected by N sources

氮肥 N source		Ca_2-P	Ca_8-P	Al-P	Fe-P	O-P	Ca_{10}-P	总变化量 Total variable content
		mg kg^{-1}						
NH_4^+-N	根际土壤	10.89	5.75	7.81	20.55	1.61	7.88	54.49
	本体土壤	16.13	6.37	9.11	18.43	6.09	0.26	56.39
$CO(NH_2)_2$	根际土壤	9.86	6.25	9.40	21.35	1.92	3.94	52.72
	本体土壤	17.41	7.34	17.12	14.98	4.84	1.11	62.80
NO_3^--N	根际土壤	12.16	3.74	8.24	20.06	4.55	6.13	54.88
	本体土壤	16.56	4.32	9.03	23.14	5.91	0.32	59.28

1) 配施 NH_4^+-N 和 $CO(NH_2)_2$ 下的形态转化　NH_4^+-N 和 $CO(NH_2)_2$ 配施下, 根际土壤中各形态无机磷增加的大小顺序为: Fe-P> Ca_2-P> Ca_{10}-P> Al-P> Ca_8-P> O-P; Fe-P> Ca_2-P> Al-P> Ca_8-P> Ca_{10}-P> O-P。二者处理相比, 转化规律基本相似, 都以磷酸铁的增量最多, 分别占各形态无机磷变化总量的 37.71% 和 40.49%, 可能与此种土壤较多的氧化铁含量有关; 其次是磷酸二钙, 分别占变化总量的 19.98% 和 18.70%, 另外, 磷酸八钙、磷酸铝和磷酸铁也有明显不同程度的增加, 尤其是 NH_4^+-N 配施下磷灰石的增加。

与根际土壤相比, NH_4^+-N 处理下本体土壤闭蓄态磷有明显的增加, 而磷灰石的增量较微, 其它形态的无机磷变化与根际一致; $CO(NH_2)_2$ 处理下则不同, 本体土壤磷酸二钙和磷酸铝的增量超过了磷酸铁, 另外三种无机磷的变化与 NH_4^+-N 处理下相差不多。

根际与本体相比, 两种氮肥处理下本体土壤中以磷酸二钙存在的量大于根际, 分别大 8.62、9.02 个百分点, 说明根际条件下, 促进了 DCP 向其它形态无机磷的转化。磷酸二钙存在显著的根际亏缺, 磷酸二钙、磷酸八钙、磷酸铝甚至闭蓄态磷也都存在不同程度的亏缺, 根际的亏缺可能是由于作物对根际相应形态无机磷的吸收或向其它形态的转化, 导致其含量的下降, 引起根际的亏缺; 磷灰石和磷酸铁则存在根际的累积。活跃的根际环境下, 较高的速效磷水平促进其它形态无机磷向磷灰石的转化, 因此导致根际的累积。而在本体土壤中, 较短的时间内很少有磷灰石的形成[5]。根际磷酸铁的累积可能是由于不能为植物吸收的三价铁在根际的累积和较高的根际磷位。

2) 配施 NO_3^--N 下的形态转化　DCP 配施 NO_3^--N 下的形态转化规律与以上两种氮肥形态配施下相比, 根际土壤中磷酸铁、磷酸二钙、磷酸铝以及磷灰石的变化量没有多大差异, 磷酸八钙增量减少, 而闭蓄态磷的增量增加; 本体土壤中闭蓄态磷增加。除磷灰石外, 所有的无机磷都存在根际的亏缺, 这可能与 $Ca(NO_3)_2$ 的施入引起的根际 pH 轻微升高以及 Ca^{2+} 增加使氧化铁铝等固定态磷酸盐减少, 磷酸钙盐形态增加。

DCP 在三种氮肥配施下的形态转化规律基本相似但又不完全相同。DCP 的施入引起根际以及本体土壤中各形态无机磷含量不同程度的增加, 尤其是磷酸铁、磷酸二钙都有显著的增加, 根际土壤中磷灰石也有一定量增加。磷酸二钙、磷酸八钙以及磷酸铝存在根际的亏缺和磷灰石的根际累积。配施 NO_3^--N 条件下, 磷酸铁呈根际的亏缺, 而在 NH_4^+-N 和 $CO(NH_2)_2$ 配施下, 呈根际的累积。

2.3.2　OCP在土壤中的形态转化　1) 配施 NH_4^+-N 和 $CO(NH_2)_2$ 下的形态转化　OCP 施入土壤后, 两种氮肥形态下也都引起根际和本体土壤不同形态无机磷含量的变化。两种处理下根际土壤中都以磷酸铁增量最多, 分别占根际各形态无机磷增加总量的 32.23% 和 33.56%。另外, 磷酸二钙、磷酸八钙、磷酸铝甚至磷灰石都有明显的增加, 磷酸二钙、磷酸八钙的增量相差不多, 但都大于磷酸铝和磷灰石。OCP 是一种水溶性相对较小的磷肥, NH_4^+-N 配施下, 根际环境增加了其溶解度, 促使它向其它形态转化。

表4 OCP 在配施不同氮肥条件下的形态转化

Table 4 Transformation of OCP as affected by N sources

氮肥 N source		Ca_2-P	Ca_8-P	Al-P	Fe-P	O-P	Ca_{10}-P	总变化量 Total variable content
		mg kg^{-1}						
NH_4^+-N	根际土壤	8.90	8.07	7.66	16.37	2.99	6.79	50.78
	本体土壤	12.87	18.68	12.20	14.17	2.28	-1.55	60.20
$CO(NH_2)_2$	根际土壤	9.71	7.79	9.40	18.76	3.92	6.31	55.89
	本体土壤	12.19	14.39	14.90	15.68	0.00	7.32	64.48
NO_3^--N	根际土壤	14.25	5.38	20.01	12.19	0.61	4.71	57.15
	本体土壤	16.42	4.00	25.77	17.07	-4.78	3.98	67.24

本体土壤中两种氮肥处理下 OCP 形态转化不同, NH_4^+-N 处理下, 磷酸八钙增量最大, 占各形态总增量的31.02%, 其次是磷酸铁, 磷酸二钙、磷酸铝的增量相差不大。而 $CO(NH_2)_2$ 处理下磷酸铁的增量最多, 但与磷酸八钙以及磷酸铝的增量差别不大。磷灰石与根际一样, 也增加了 7.32 mg kg^{-1}。

NH_4^+-N 和 $CO(NH_2)_2$ 配施下磷酸二钙、磷酸八钙、磷酸铝等都有明显的根际亏缺。NH_4^+-N 配施下, 磷灰石存在明显的根际累积, 而在本体土壤有少量的减少; 磷酸铁和闭蓄态磷的累积则不明显。$CO(NH_2)_2$ 配施下, 磷酸铁和闭蓄态磷则有轻微累积现象, 根际和本体土中磷灰石都有增加。

2) 配施 NO_3^--N 下的形态转化　与以上两种氮肥配施相比, 根际和本体土壤中磷酸八钙的增量都较少, 说明施入的 OCP 大部分溶解与土壤基质相反应形成其它形态的无机磷。在其它形态的无机磷变化中, 虽然磷酸二钙、磷酸铝以及磷酸铁的含量都有明显的增加, 尤其是磷酸铝的含量, 但它们都存在根际的亏缺; 磷灰石也有一定量增加。OCP 发生的形态转化可能与种植玉米引起的根际效应有关, 但此种处理下根际和本体土壤的 pH 没有明显的变化(见表 2)。磷酸二钙是 Olsen 速效磷的主要成分[2], 其较大量的增加与 OCP 处理下的有效性相一致。磷酸铝盐和磷酸铁的增加与土壤中的氧化铁铝含量有关, 似乎与根际 pH 效应关系不大, 有关这方面的研究报道较少, 值得进一步的深入研究。

2.3.3 FA 在土壤中的形态转化　1) 配施 NH_4^+-N 下的形态转化　FA 施入土壤后, 根际土壤各形态无机磷酸盐增量大小依次为: Ca_{10}-P> Fe-P> Al-P> Ca_2-P> Ca_8-P> O-P, 磷灰石占总转化量的 46.53%, 磷酸铁占 FA 转化总量的 26.73%, 占向磷灰石以外其它形态转化总量的 50%, 其次, 磷酸二钙、磷酸铝等相对有效形态的磷酸盐也有明显的增加, 闭蓄态磷的增量较少。与根际相比, 本体土壤中磷灰石增量占总转化量的 53.79%, 与根际土壤相比, 向其它形态的转化量减少了 7.26%, 而其中磷酸铝、磷酸铁的增量大于两种易溶态磷酸钙盐, 两者占形态转化量的 32.44%。NH_4^+-N 配施下引起根际 pH 的下降, 提高了施入 FA 的溶解度, 增加了向其它形态转化的比例。而本体土壤中 pH 的下降幅度小于根际土壤(如表 2), 以磷灰石形态存在的量增加。

表5 不同氮肥配施条件下 FA 在土壤中的形态转化

Table 5 Transformation of FA as affected by N sources

氮肥 N source		Ca_2-P	Ca_8-P	Al-P	Fe-P	O-P	Ca_{10}-P	总变化量 Total variable content
		mg kg^{-1}						
NH_4^+-N	根际土壤	3.69	3.12	9.70	17.79	1.27	30.96	66.53
	本体土壤	1.10	3.12	11.20	11.27	5.31	37.26	69.26
$CO(NH_2)_2$	根际土壤	1.89	0.58	0.44	8.06	1.99	52.26	65.22
	本体土壤	0.82	0.81	2.27	4.72	2.30	60.48	71.40
NO_3^--N	根际土壤	-0.46	-1.13	2.69	6.87	0.03	59.77	69.36
	本体土壤	4.15	2.52	2.50	6.73	2.06	55.30	73.26

2) 配施 $CO(NH_2)_2$ 和 NO_3^--N 下的形态转化　　两种氮肥处理下, 施入的 FA 绝大部分都以自身形态磷灰石存在, 根际和本体土壤中磷灰石的增量都占各形态无机磷增加总量的 80% 以上。$CO(NH_2)_2$ 配施下根际和本体土壤磷灰石的增量百分比分别为: 80.12%、84.70%; NO_3^--N 配施下根际和本体磷灰石的增量百分比分别为 86.17%、75.48%。前者处理下根际土壤增量百分比小于本体土壤, 后者处理下根际增量百分比大于本体土壤。前者的配施引起根际土壤 pH 的下降, 促进了向其它易溶有效形态的转化, 而在后者的配施下引起根际土壤 pH 的升高, 不利于根际 FA 向其它形态的转化。从研究结果可以看出无机磷转化规律, $CO(NH_2)_2$ 处理下, 无论是根际还是本体土壤中, 磷酸二钙、磷酸八钙、磷酸铝、磷酸铁, 甚至闭蓄态磷都有不同量的增加。尤其是磷酸铁有明显的增加, 与前面其它几种磷肥形态转化一样, 也存在根际的累积; 而在 NO_3^--N 配施下, 由于作物的耗竭甚至出现根际磷酸二钙和磷酸八钙的负增加。

氟磷灰石 (FA) 施入土壤后, 不同的氮肥处理下, 根际和本体土壤中磷灰石大幅度增加, 少部分 FA 向磷酸八钙、磷酸铝、磷酸二钙、闭蓄态磷、磷酸铁等形态转化。说明 FA 施于土壤后, 主要是以自身形态存在, 很少向其它形态转化。理论上, 氟磷灰石在此供试土壤条件下不会进一步转化, 但人工合成的与土壤条件下形成的此化合物在性质和组成上有很大的差异, 前者的结晶差、组成简单、比表面积大[2], 因此, 相对于天然的和土壤中的, 人工合成的有较大的溶解比例。另外, 受复杂根际环境条件的影响, 不同形态的氮肥配施下, 引起根际与本体土壤 pH 不同程度和方向的变化 (如表 2), 会有不同比例的氟磷灰石向其它无机磷酸盐形态转化。配施 NH_4^+-N 处理土壤中生成的磷灰石较少; 而配施 $CO(NH_2)_2$、NO_3^--N 处理下绝大部分以磷灰石形态存在, 向其它形态转化的量则较少。

2.3.4 Al-P 在土壤中的形态转化　　1) 配施 NH_4^+-N 和 $CO(NH_2)_2$ 下的形态转化　　两种氮肥配施下, 根际土壤磷酸铝的增量 (占总变化量的百分比) 分别为 16.44%、17.33%; 本体土壤磷酸铝的增量 (占总变化量的百分比) 分别为 20.49%、26.89%, 。以上数据表明, Al-P 配施 NH_4^+-N 下根际土壤和本体土壤向其它形态转化的比例大于配施 $CO(NH_2)_2$ 处理, 说明 NH_4^+-N 的配施更有利于 Al-P 向其它形态的转化。在向其它形态的转化量中又以磷酸铁的增量最多, 其次, 磷酸二钙、磷酸八钙也有明显的增加, 在根际土壤中分别占形态变化总量的 18.90% 和 19.30%, 本体土壤中分别为 24.33% 和 12.06%。磷酸二钙作为速效磷的主要组分, 作物的耗竭导致其在根际的增加所占比例下降, 引起其在根际的亏缺; NH_4^+-N 配施下磷酸八钙的根际累积可能是由于本体土壤形成的磷酸八钙有部分向闭蓄态磷形态转化, 引起本体土壤闭蓄态磷含量的增加。$CO(NH_2)_2$ 配施下磷酸八钙的根际累积, 可能是由于本体土壤形成的磷酸八钙向磷灰石形态转化而导致的。两种氮肥配施下的根际累积也可能由于根际土壤中玉米根系分泌物与磷酸铁、磷酸铝中的 Fe^{3+}、Al^{3+} 络合促进了磷酸根的活化和释放[10], 降低了磷酸铝、磷酸铁的含量, 促使其向磷酸八钙转化。从表中数据来看, 二者处理下磷酸铝、磷酸铁的根际变化量相差不多, 与其它磷酸盐的根际转化不同, 磷酸铁则存在根际的亏缺, 从而说明了这种形态转化的可能性, 这些都有待于进一步的去验证。两者处理下也都存在磷灰石的根际累积。

表 6　不同氮肥配施条件下 Al-P 在土壤中的形态转化

Table 6　Transformation of Al-P as affected by N sources

氮肥 N source		Ca_2-P	Ca_8-P	Al-P	Fe-P	O-P	Ca_{10}-P	总变化量 Total variable content
		mg kg^{-1}						
NH_4^+-N	根际土壤	9.30	9.50	8.09	14.39	4.52	3.40	49.20
	本体土壤	13.55	6.72	11.41	16.17	5.82	2.01	55.68
$CO(NH_2)_2$	根际土壤	9.78	10.09	8.77	13.29	1.04	7.63	50.60
	本体土壤	13.06	6.66	14.64	13.94	1.98	4.17	54.45
NO_3^--N	根际土壤	2.47	2.04	5.29	2.17	1.49	53.41	66.87
	本体土壤	1.71	2.55	5.09	4.22	0.96	46.62	61.15

2) 配施 NO_3^--N 下的形态转化　Al-P 的形态转化明显受到配施 NO_3^--N 处理的影响, 磷灰石在根际和本体土壤增量分别占施入 Al-P 向各形态转化量的 79.87%、76.23%, 根际与非根际相比, 根际更有利于 Al-P 向磷灰石形态转化, 而其它各形态无机磷的变化量较少, 即使是磷酸铝形态的增量也分别只占各形态变化量 7.91%、8.32%。说明 NO_3^--N 处理中施入的 Al-P 绝大部分转化为磷灰石, 显著地高于配施 NH_4^+-N 和 $CO(NH_2)_2$ 处理。这可能由于 NO_3^--N 的施入引起根际 pH 一定的上升, 相对地促进了根际环境中施入的磷酸铝盐的水解, 水解释放出的磷酸根与土壤基质反应形成不同形态的无机磷, 主要是向磷灰石方向转化。在本体土壤中, 磷灰石也有显著的增加。Al-P 向磷灰石的转化不仅是由于根际效应而产生的, 而且也可能与施用 NO_3^--N($Ca(NO_3)_2$)时引入了较多的 Ca^{2+} 促进了 Al-P 的水解释放出磷酸根与 Ca^{2+} 直接作用, 生成了溶解度很低的磷灰石。正如有人报道的, 磷酸二钙直接水解为羟基磷灰石一样的途径[11], Al-P 水解释放出磷酸根直接转化为磷灰石。

2.3.5 Fe-P 在土壤中的形态转化

1) 配施 NH_4^+-N 和 $CO(NH_2)_2$ 下的形态转化　Fe-P 配施 NH_4^+-N 处理中根际和本体土壤中以磷酸铁形态存在的量较多, 分别占各形态增量的 46.17%、48.83%, 即施入的 Fe-P 有将近一半的量以磷酸铁形态存在。其它形态的无机磷中, 除磷酸二钙、磷灰石、磷酸铝有明显的增加外, Fe-P 的施入也促进了根际闭蓄态磷的形成, 与这几种无机磷相比, 磷酸八钙的形成量也较少; 在本体土壤中除磷酸二钙和磷酸铝有较多的形成外, 其它几种无机磷的增加量也较少, 说明本体土壤中较有利于磷酸二钙和磷酸铝的形成, 它们在根际的亏缺说明了它们的有效性大小。

与配施 NH_4^+-N 相比, $CO(NH_2)_2$ 处理下根际土壤中, 除磷酸铁形成量最多外, 磷酸八钙的形成量增加, 由 NH_4^+-N 处理下的 5.14% 增加到 $CO(NH_2)_2$ 处理下的 10.74%。本体土壤中, 闭蓄态磷的形成量明显增加, 而磷酸八钙的形成量则较少, 这与 Al-P 配施 NH_4^+-N 下的形态转化规律相似, 这可能与此种氮肥配施下形成了闭蓄态磷产生的条件[12], 磷酸八钙与 Fe-P 相作用形成闭蓄态磷有关, 也可能与磷酸八钙本身的理化特性相关。

表 7　不同氮肥配施条件下 **Fe-P** 在土壤中的形态转化

Table 7　Transformation of Fe-P as affected by N sources

氮肥 N source		Ca_2-P	Ca_8-P	Al-P	Fe-P	O-P	Ca_{10}-P	总变化量 Total variable content
		mg kg^{-1}						
NH_4^+-N	根际土壤	6.96	3.20	7.47	28.76	7.43	8.46	62.28
	本体土壤	10.17	5.75	15.79	32.84	1.27	1.42	67.24
$CO(NH_2)_2$	根际土壤	8.99	6.96	8.86	28.78	5.14	6.06	64.79
	本体土壤	16.33	0.15	10.30	23.22	12.34	1.18	63.52
NO_3^--N	根际土壤	10.77	3.30	7.79	23.89	6.9	11.13	63.78
	本体土壤	14.36	3.09	8.18	36.84	-0.18	7.40	69.87

2) 配施 NO_3^--N 下的形态转化　根际和本体土壤磷酸铁的增量都最多, 但根际磷酸铁的增量小于以上两种氮肥配施处理, 只占形态变化总量的 37.45%。NO_3^- N 处理下根际较高的 pH 以及 Ca^{2+} 的引入促进了施入磷酸铁向磷酸钙无机磷形态转化, 与 Al-P 配施 NO_3^--N 一样, 形成较多的磷灰石。本体土壤中其增量占总变化量的 52.73%, 大于以上两种氮肥形态处理。这可能是此种氮肥处理下的 pH 有利于磷酸铁形态的存在。与配施以上两种氮肥一样, 根际和本体土壤中磷酸二钙、磷酸铝都有明显增加。

2.4 不同磷源的形态转化与其有效性的关系

种植作物较短的时间内, 施入土壤的磷肥大部分被滞留, 不同磷源由于其有效性不同, 作物吸收的磷量也不同, 因此, 它们在土壤中滞留的量也会不同。研究不同磷源处理下的玉米干物重特别是吸磷量与相应处理下根际和本体土壤中形态变化量之间的关系发现, 不同氮肥配施下, 作物吸磷量与根际无机

磷变化总量之间存在极显著的负相关关系。NH_4^+-N、NO_3^--N、$CO(NH_2)_2$ 处理下的相关关系可分别用以下线性关系式表示: $y = -0.3368x + 27.405$, $R = -0.9303^{**}$ (x 代表根际无机磷变化总量, y 代表玉米吸磷量, 下同); $y = -0.2248x + 20.342$, $R = -0.9972^{**}$; $y = -0.2831x + 24.472$, $R = -0.9651^{**}$。而本体土壤中两者之间的相关关系则不显著。一方面证明了不同磷源在土壤中形态转化的可能性, 另一方面, 说明玉米根系在尼龙根袋中分布吸收的磷主要来自根袋内的土壤, 作物的磷素营养主要来源于近根际土壤, 可见不同磷源在根际的形态转化与作物吸磷量之间的关系较密切; 而本体土壤中, 它们的形态转化受根系的影响较小, 对根系吸收磷的贡献量也小, 因此, 两者之间的相关性较小。所以, 在生产中磷肥集中施用于作物根际对改善作物磷素营养, 提高磷肥肥效是至关重要的。

3　结　论

作物耗竭引起根际所有无机磷形态不同程度的下降, 并且受到氮肥形态的影响, NH_4^+-N 和 $(NH_2)_2CO$ 处理下磷酸钙盐下降幅度大于 NO_3^--N 处理, 而磷酸铝和磷酸铁则相反。磷酸二钙、磷酸铝和磷酸八钙相对土壤中各自磷形态含量有明显的下降。

DCP 和 OCP 的根际和本体形态转化规律相似, 以土壤中相应形态存在的量较少, 绝大部分转化为其它形态的无机磷, 其中都以磷酸铁的增量最多, 且在 NH_4^+-N 和 $(NH_2)_2CO$ 处理下存在根际的累积, 磷酸二钙也都有较大幅度的增加。NH_4^+-N 和 $(NH_2)_2CO$ 配施下 DCP 处理中磷灰石都存在根际的累积。OCP 配施 NH_4^+-N 和 $(NH_2)_2CO$ 处理本体土壤中以磷酸八钙形态存在的量增多; 磷酸二钙、磷酸八钙和磷酸铝等形态的无机磷都存在明显的根际亏缺。

Al-P 和 FA 明显受到配施氮肥形态的影响而呈现出不同的转化规律。Al-P 配施 NH_4^+-N 和 $(NH_2)_2CO$ 后, 磷酸二钙、磷酸八钙、磷酸铝和磷酸铁等的含量都有显著的增加, 其中又以磷酸铁的增量居多, 除磷酸八钙外, 它们都有根际的亏缺; 在 NO_3^--N 配施下, 将近 80% 的 Al-P 转化为磷灰石, 向其它几种形态无机磷的转化量较少; 所有的氮肥形态配施下都有磷灰石的根际累积。FA 是一种难溶性的磷源, NH_4^+-N 配施下, 根际有一半以上的 FA 转化为其它形态的无机磷, 本体土壤也受到种植作物的影响, 也有将近 50% 的向其它形态转化; $CO(NH_2)_2$ 和 NO_3^--N 处理中, 根际和本体土壤都有 80% 以上的 FA 以磷灰石形态存在。$CO(NH_2)_2$ 配施下, 根际磷灰石存在亏缺, NO_3^--N 处理下则相反。

Fe-P 施入土壤后, 也有较大比例的以自身形态存在。$CO(NH_2)_2$ 配施下本体土壤和 NO_3^--N 处理下根际土壤中向其它形态的转化量增加。在其它形态的无机磷变化中, 磷酸二钙和磷酸铝都有明显的增加, 它们也都存在根际的亏缺; NO_3^--N 处理下, 根际和本体土壤中磷灰石也都有明显的增加。三种氮肥处理下, 都存在根际的亏缺。

作物吸磷量与根际无机磷变化总量之间存在极显著的负相关关系。

参考文献

1. 熊毅, 李庆逵主编. 中国土壤(第二版). 北京: 科学出版社, 1990
2. 蒋柏藩, 顾益初. 石灰性土壤无机磷分级体系的研究. 中国农业科学, 1989, 22(3): 58~66
3. 顾益初, 蒋柏藩. 石灰性土壤无机磷分级的测定方法. 土壤, 1990, 22(2): 101~102
4. 尹金来, 周春霖, 洪立洲. 水分和秸秆对石灰性土壤磷素形态转化影响的研究. 南京农业大学学报, 1994, 17(1): 65~70
5. 吕家珑, 刘文革, 王旭东. 长期施肥对土壤无机磷形态组成的影响. 西北农业大学学报, 1995, 23(3): 51~54
6. 顾益初, 李阿荣, 蒋柏藩. 不同磷源在石灰性土壤中的供磷能力. 土壤, 1991, 23(6): 296~301
7. 中国土壤学会农业化学专业委员会编. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983
8. 中国科学院南京土壤研究所编. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978
9. 安志装, 介晓磊, 李有田, 等. 合成磷源在石灰性潮土中的有效性及氮肥形态对其的影响. 土壤学报, 2002, 39(5): 735~742
10. 张福锁, 李晓林. 石灰性土壤磷的生物活化途径. 张福锁主编. 土壤与植物营养研究新动态(第一卷). 北京: 北京农业大学出版社, 1992. 94~101
11. 袁可能编著. 植物营养元素的土壤化学. 北京: 科学出版社, 1983

12. 朱祖祥主编. 土壤学. 北京: 农业出版社, 1983

EFFECT OF DIFFERENT NITROGEN FERTILIZERS ON TRANSFORMATION OF SYNTHESIZED PHOSPHATES IN CALCAREOUS CHAO SOILS

An Zhi-zhuang[1,2] Jie Xiao-lei[2] Li You-tian[2] Liu Shi-liang[1] Wei Yi-chang[2] Bai You-lu[2]

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Mao Zhen-qiang

(China Agricultural University, Beijing 100094, China)

Summary

Pot trials were conducted to study the effects of NH_4^+-N, $CO(NH_2)_2$ and NO_3^--N on the transformation of several synthesized phosphates in light clay calcareous Chao soil. The results indicated that treatment with maize and no added P decreased to different degree the content of all inorganic P species in rhizosphere. DCP, OCP, Al-P applied mostly transformed into other inorganic phosphates other than dicalcium phosphate, octacalcium phosphate, aluminum phosphate respectively. However, Fe-P, especially FA applied, mainly existed in their corresponding forms in soil and the condition in rhizosphere is favorable for their transformation into other inorganic phosphates. The transformation of Al-P and FA applied in soil were significantly affected by forms of nitrogen fertilizer. Al-P coupled with NO_3^--N predominantly transformed into apatite. FA coupled with NH_4^+-N was more favorable for its transformation into other inorganic phosphates except apatite than coupled with other two N forms. The content of ferric phosphate in rhizosphere and bulk soil significantly increased in all treatments and accumulated in rhizosphere when coupled with NH_4^+-N and $CO(NH_2)_2$. Besides dicalcium phosphate and aluminum phosphate content also increased markedly and both of them were lower in rhizosphere than those in bulk soil. Their transformations in soil, especially in rhizosphere, were consistent with their availability.

Key words Synthesized phosphates, Nitrogenous forms, Inorganic phosphates, Transformation