

不同土壤磷的固定特征及磷释放量 和释放率的研究*

李寿田 周健民 王火焰 陈小琴 杜昌文

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 通过加入不同浓度的 P (水土比为 20:1) 并利用连续提取法, 对三种土壤 P 的固定特征以及磷的释放进行了研究。结果表明, 红壤对 P 的固定能力高于潮土, 而潮土高于水稻土, 在加入 P 量为 2.97 g kg^{-1} 土壤的条件下, 三种土壤对 P 的固定量分别为 2.84 g kg^{-1} 、 2.53 g kg^{-1} 和 2.08 g kg^{-1} 。三种土壤对 P 的固定率则随着加入 P 量的增加而降低。在 P 的释放研究中, 随着提取次数的增加, P 的释放量减少, 并在提取 8 次后, 以后各次 P 的释放量不发生显著变化。三种土壤中, 水稻土 P 的最大释放量 ($124.07 \text{ mg kg}^{-1}$) 显著高于红壤 (60.46 mg kg^{-1}) 和潮土 (19.74 mg kg^{-1}), 水稻土 P 的总释放量 (16 次) 也大于红壤和潮土, 三种土壤 P 的总释放量分别为 $206.02 (1.98 \text{ g kg}^{-1}$ 土壤 P 处理) 和 $271.91 \text{ mg kg}^{-1} (2.97 \text{ g kg}^{-1}$ 土壤 P 处理)、 100.48 和 $260.53 \text{ mg kg}^{-1}$ 、 116.06 和 $131.91 \text{ mg kg}^{-1}$ 。三种土壤 P 的释放率随着提取次数的增加而增加, 并逐渐达到稳定。水稻土的释放率显著高于红壤和潮土。水稻土和潮土中, 1.98 g kg^{-1} 土壤 P 处理的土壤 P 的释放率高于 2.97 g kg^{-1} 土壤 P 处理的土壤, 红壤则相反。

关键词 磷, 固定, 释放, 连续提取法

中图分类号 S158

磷是植物生长所必需的大量元素之一, 但大量研究表明, 磷肥施入土壤后, 能很快地被吸附到土壤颗粒表面或与土壤一些物质 (Fe, Al, Ca 等) 生成难溶的磷酸盐, 从而在很大程度上影响磷的释放和对植物的有效性。何振立等人研究发现, 植物吸收磷与土壤解吸磷之间的相关性比与两种化学方法 (Olsen 法和 Bray P 法) 所浸提的磷之间的相关性都更显著, 而解吸磷在数量上较化学浸提磷更接近植物吸收磷^[1]。另外, 由于生产上所施入的磷肥大大超出了作物所需, 使土壤中积累的磷量逐年增加, 这些积累在土壤中的磷是水体富营养化的重要来源^[2,3]。磷的固定和释放过程决定着土壤中活性磷的数量和行为, 因此, 从环境和对植物有效性的角度来研究施入土壤中的磷的固定和释放特性, 对 P 肥的合理施用具有重要意义。

1 材料与与方法

试验土壤为采自中国科学院南京土壤研究所常熟生态站的近中性水稻土、河南封丘的碱性钙质潮土、江西鹰潭的酸性红壤, 三种土壤的基本性状如表 1, 均以常规方法测定^[4]。土壤取自耕层 (0~15 cm), 然后放在实验室内自然风干, 过 2 mm 筛。

取三种土壤各 1 g, 置于 100 ml 离心管中, 按水土比 20:1, 加入用 0.01 mol L^{-1} CaCl_2 配制的 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 溶液各 20 ml, 使所处理土壤中施入的磷量分别为 0.25、0.50、0.99、1.98、 2.97 g kg^{-1} 土壤, 密封, 在 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 的条件下振荡 24 h, 然后离心 (4000 r min^{-1}) 10 min, 所得上清液以孔雀绿法测定 P 的含量^[5], 以加入的 P 量减去上清液中的 P 量, 即得到三种土壤所固定的 P 量。在离心后剩下的用 1.98 和 2.97 g kg^{-1} 磷处理的土壤中加入 20 ml 0.01 mol L^{-1} 的 CaCl_2 溶液, 用手上下剧烈振荡, 将沉淀土块振碎混匀, 然后放在振荡机上, 在 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 的条件下振荡 24 h, 离心 (4000 r min^{-1}) 10 min, 这样连续提取 16 次,

* 国家自然科学基金项目 (NSFC40071051) 和国家重点基础研究发展规划项目 (G1999011802) 资助

收稿日期: 2002-06-24; 收到修改稿日期: 2003-05-27

所得上清液中 P 的含量以孔雀绿法测定^[5]。

表 1 三种土壤的基本性状

Table 1 General properties of three selected soils

| 土壤 类型 | pH (H ₂ O) | 有机质 O. M. (g kg ⁻¹) | CaCO ₃ (mg kg ⁻¹) | 全 P Total P (mg kg ⁻¹) | 有效 P Avail. P (mg kg ⁻¹) | 游离氧化物 Free oxides (mg kg ⁻¹) | | 非晶质氧化物 Non crystalline oxides (mg kg ⁻¹) | | 络合氧化物 Complex oxides (mg kg ⁻¹) | |
|----------|--------------------------|---------------------------------------|---|--|--|--|-------|--|------|---|------|
| | | | | | | Fe | Al | Fe | Al | Fe | Al |
| | | | | | | 红壤 | 4.36 | 10.8 | — | 463 | 20 |
| 水稻土 | 6.98 | 39.1 | 10.87 | 429 | 20 | 18.99 | 25.09 | 6.42 | 8.48 | 1.50 | 1.99 |
| 潮土 | 8.86 | 13.7 | 118.86 | 311 | 56 | 16.41 | 21.68 | 1.79 | 2.37 | 0.24 | 0.32 |

2 结果与分析

2.1 三种土壤对外源磷的固定能力差异

三种土壤对加入的外源 P 的固定量和固定率结果如图 1 和图 2。三种土壤对 P 的固定量均随着加入 P 量的增加而增加, 其中红壤对 P 的固定能力远远大于水稻土和潮土, 在 P 的加入量为 2.97 g kg⁻¹ 土壤的条件下, 其对 P 的固定还未达到平衡, 仍然表现出对 P 的高固定能力, 其固定的 P 量达到 2.84 g kg⁻¹ 土壤。潮土对 P 的固定能力也高于水稻土, 在加入 P 量为 2.97 g kg⁻¹ 土壤的条件下, 其固定的 P 量为 2.53 g kg⁻¹ 土壤, 均高于水稻土的 2.08 g kg⁻¹ 土壤。从三种土壤对加入的外源 P 的固定率结果也可看出, 红壤和水稻土中, 随着外源 P 浓度加入的升高, 其对 P 的固定率逐渐下降, 固定率分别由 0.99 降到 0.95 和 0.87 下降到 0.70, 而潮土对 P 的固定率却出现不规则的现象, 但总体趋势也是随着加入 P 量的升高, 对 P 的固定率下降, 由最初的 0.93 下降到 0.85。

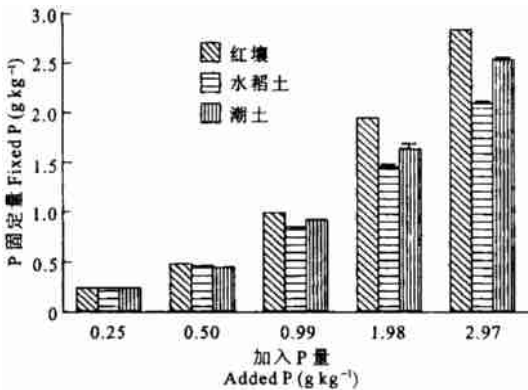


图 1 三种土壤对磷的固定能力的差异

Fig. 1 Differences of capacities of P fixation in three soils

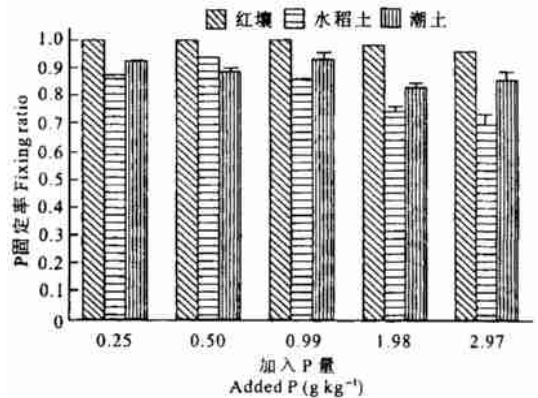


图 2 三种土壤对磷的固定率的差异

Fig. 2 Differences of ratio of P fixation in three soils

2.2 三种土壤磷释放量的差异

三种土壤 P 的释放量结果如图 3、图 4 和图 5。从图中可看出, P 的释放主要集中在提取的前几次, 随着提取次数的增加, 三种土壤 P 的释放量越来越少, 并逐渐达到平衡。通过 LSD 和 SNK 显著分析发现, 除了以 2.97 g kg⁻¹ 土壤的 P 处理的水稻土在前 7 次各次和第 8 次及其以后各次 P 释放量之间有显著性差异之外, 其它 5 个处理均表现出第 9 次及其以后各次 P 的释放量与前 8 次各次 P 释放量有显著差异。

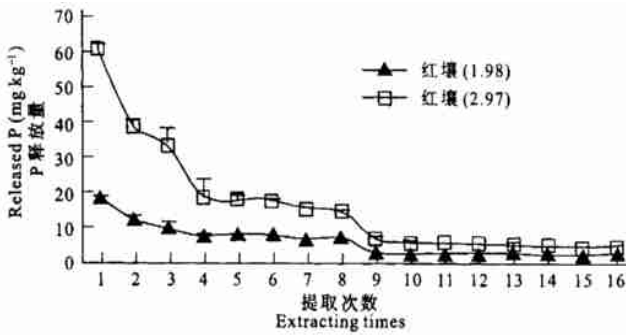


图3 提取次数对红壤磷的释放量影响

Fig. 3 Effect of extracting times on P release in red soil

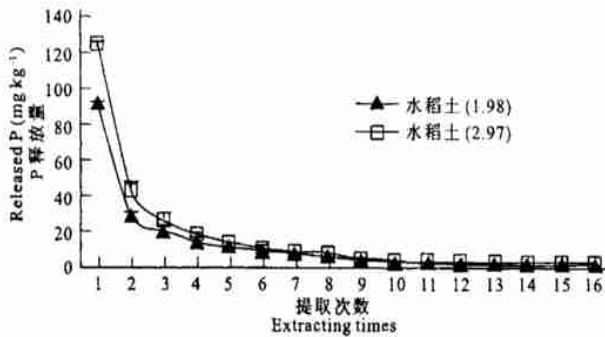


图4 提取次数对水稻土磷的释放量影响

Fig. 4 Effect of extracting times on P release in paddy soil

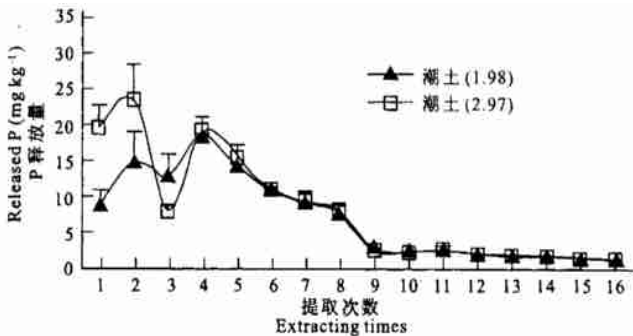


图5 提取次数对潮土磷的释放量影响

Fig. 5 Effect of extracting times on P release in fluvo-aquic soil

另外,用 2.97 g kg^{-1} 土壤 P 处理的土壤,其 P 的释放量大于以 1.98 g kg^{-1} 土壤 P 处理的土壤,但是在提取 8 次以后, 1.98 g kg^{-1} 土壤和 2.97 g kg^{-1} 土壤 P 处理的土壤对 P 的释放量之间逐渐趋于一致,没有显著性差异。

三种土壤 P 的释放量存在着不同,从图 3~ 图 5 可看出,水稻土 P 的释放量大于红壤,其最大释放量达到 $124.07 \text{ mg kg}^{-1}$ (2.97 g kg^{-1} P 处理),而红壤(最大释放量为 60.46 mg kg^{-1}) 又大于潮土(最大释放量为 19.74 mg kg^{-1})。将三种土壤 16 次 P 的释放量进行累加,结果表明,水稻土分别为 206.02 (1.98 g kg^{-1} 土壤

P 处理) 和 $271.91 \text{ mg kg}^{-1}$ (2.97 g kg^{-1} 土壤 P 处理), 红壤分别为 100.48 和 $260.53 \text{ mg kg}^{-1}$, 潮土分别为 116.06 和 $131.91 \text{ mg kg}^{-1}$ 。从图中也可看出, 水稻土所释放的总 P 量很大一部分来自于第一次释放的 P 量, 其第一次释放的 P 量分别占总释放 P 量的 44.34% 和 45.63% , 而红壤分别为 18.45% 和 23.20% , 潮土分别为 7.81% 和 14.97% 。这表明, 水稻土 P 的释放主要来自于第一次解吸的 P。

2.3 三种土壤磷的释放率的差异

将 16 次释放 P 量的累加值与固定 P 量的比值和相应提取次数作图, 得出释放次数对三种土壤 P 的释放率的影响见图 6。从图 6 可看出, 随着提取次数的增加, 释放率逐渐增加并趋于平衡, 三种土壤的趋势是一致的。

三种土壤之间, 水稻土的释放率显著高于红壤和潮土, 当提取 16 次后, 1.98 g kg^{-1} 和 2.97 g kg^{-1} 土壤 P 处理的土壤, P 的释放率分别由第 1 次提取时的 6.23% 和 5.97% 增加到 14.04% 和 13.09% , 而红壤分别由 0.95% 和 2.13% 增加到 5.15% 和 9.18% , 潮土分别由 0.55% 和 0.78% 增加到 7.03% 和 5.21% 。

另外, 两种磷浓度处理的土壤, 水稻土和潮土的结果是一致的, 即 1.98 g kg^{-1} P 处理的土壤 P 的释放率高于 2.97 g kg^{-1} P 处理的土壤, 而红壤则表现出相反的结果, 2.97 g kg^{-1} P 处理的土壤 P 的释放率高于 1.98 g kg^{-1} P 处理的土壤。

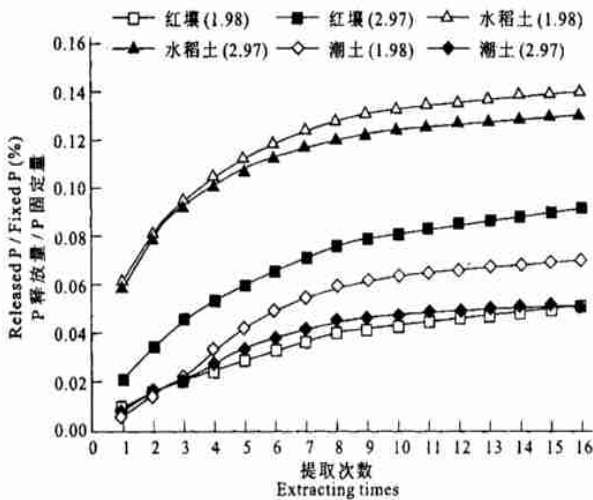


图 6 提取次数对三种土壤磷的释放率的影响

Fig. 6 Effect of extracting times on rate of P release in three soils

3 讨论

Stevenson 曾归纳了不同土壤对 P 的固定机制^[9], 在酸性土壤中, P 除了被铁铝氧化物和粘粒矿物表面所吸附外, 还与铁铝生成难溶性的磷酸盐, 使 P 由可溶态向难溶态转变, 降低了 P 向土壤溶液中的释放。由表 1 可看出, 红壤中由于富含大量的游离 Fe、Al 和非晶质 Fe、Al, 这两种形态的铁铝对磷的固定起着重要的作用。在本实验中, 红壤在 2.97 g kg^{-1} 磷处理条件下, 仍然表现出对磷的高固定能力, 这是由于, 在高磷处理条件下, 磷被红壤中富含的铁铝氧化物所吸附, 而这些被吸附在铁铝氧化物表面的磷 (物理吸附态) 也可向更稳定的化学吸附态磷转变^[7, 8], 同时也与一些铁铝发生沉淀反应, 形成难溶性磷酸盐, 从而使红壤表现出对磷的高固定能力。在石灰性潮土中, 无定形铁铝氧化物和富含的钙质矿物和化合物在 P 的固定中起着重要作用^[9], 从潮土的基本性状也可看出, 虽然潮土中无定形铁铝氧化物含量低于红壤和水稻土, 但其碳酸钙含量为 $118.86 \text{ mg kg}^{-1}$, 远远高于水稻土的 10.87 mg kg^{-1} , 而高含量的碳酸钙, 在潮土对磷的固定反应中起着决定性的作用^[10]。

三种土壤中, 2.97 g kg^{-1} P 处理的土壤, P 的释放量大于 1.98 g kg^{-1} P 处理的土壤, 但磷的释放率却相反。这主要是由于, 当 P 浓度较低时, 土壤对 P 的固定主要以吸附为主^[11], 虽然释放量小, 但可释放的磷

量较高。而随着 P 浓度的升高, 土壤中越来越多的吸附位点被 P 所占用, 并且与土壤中存在的 Fe、Al 以及 Ca 的矿物产生沉淀反应的 P 增加, 从而使 P 的固定量继续增加, 而可被释放出来的磷量并没有增加, 结果使 P 的释放率出现了与 P 的释放量相反的结果, 即 2.97 g kg^{-1} P 处理的土壤 P 的释放率小于 1.98 g kg^{-1} P 处理的土壤。但对于红壤, 由于其富含 Fe、Al 氧化物, 使其对 P 的固定能力远大于水稻土和潮土, 在 2.97 g kg^{-1} P 处理条件下, 红壤对 P 的固定还未能达到饱和状态, 尽管 P 和红壤中的 Fe、Al 也会发生沉淀反应, 但吸附反应仍在继续, 所以随着提取次数的增加, P 的释放量和释放率均表现为 2.97 g kg^{-1} P 处理的大于 1.98 g kg^{-1} P 处理的土壤。从红壤的基本性状可看出, 虽然其全 P 含量高于水稻土和潮土, 但其对 P 的固定能力很高, 使其在 2.97 g kg^{-1} P 浓度处理下仍未能使 P 的吸附达到饱和。

三种土壤, 磷的释放主要集中在前几次, 这是由于在剧烈振荡的土壤悬浮液中, 水溶态磷和吸附态磷之间达到平衡的速度非常快^[12, 13], 而从吸附态磷向难溶态磷的转变速度则相对缓慢, 在这个缓慢的转变过程中涉及到一个由物理吸附态磷(易释放)向化学吸附态磷(不易释放)转变的过程^[7, 8], 这个转变过程的机理可能是物理吸附态磷向具有更高能量的表面位点迁移, 也可能是物理吸附态磷进入到吸附颗粒的次表面, 也有可能是通过重结晶而形成难溶性磷酸盐^[14]。这就使那些可以被解吸出来的磷由于向不易释放或不能释放的磷的转变而减少, 同时, 被固定的 P 在释放过程中经历了由单齿状结合态 P 向双齿状结合态 P 转变的过程^[15, 16], 造成随后释放的 P 量逐渐减少。因此, 三种土壤在前几次释放的磷量远高于后期磷的释放。

水稻土中, 磷的释放总量主要来自第一次 P 的释放。由于水稻土中富含有机质, 有机质含量为 39.1%。这些有机质可以和金属形成金属有机复合物, 而吸附在金属有机复合物上的 P 与吸附在金属氧化物表面的 P 相比, 更易于被解吸下来^[17], 这使水稻土中 P 的释放主要来自于第一次释放的 P。

从三种土壤对 P 的固定和释放特性研究结果可看出, 由于水稻土磷的释放主要集中在第一次, 所以向水稻土大量施磷后, 水稻土中所固定的磷可向水体中释放, 从而增加水体中磷的含量, 造成水体富营养化。而红壤由于富含铁铝, 能够将施入土壤中的磷固定, 从而减少了向水体的释放, 同时, 被土壤所固定的磷的释放具有持续性, 因此, 大量施用磷肥, 可以提高磷肥对植物的有效性。潮土用两种浓度的磷处理, 其磷的释放总量差异不大, 分别为 116.06 和 $131.91 \text{ mg kg}^{-1}$, 同时, 两种浓度处理土壤磷肥释放曲线差异不大, 因此, 潮土磷肥可以多次少施。

4 结论

由于红壤富含铁铝氧化物, 使其对 P 的固定能力大于潮土和水稻土, 在加入外源 P 量为 2.97 g kg^{-1} 土壤的条件下, 三种土壤对 P 的固定量分别为 2.84 g kg^{-1} 、 2.53 g kg^{-1} 、 2.08 g kg^{-1} 土壤, 对 P 的固定率分别为 95.48%、85.14%、69.89%。

三种土壤所固定的磷的释放也表现出明显不同, 水稻土 P 的释放量大于红壤, 其最大释放量达到 $124.07 \text{ mg kg}^{-1}$, 红壤和潮土分别为 60.46 mg kg^{-1} 和 19.74 mg kg^{-1} (均为 2.97 g kg^{-1} P 处理)。水稻土总释放 P 量分别为 206.02 和 $271.91 \text{ mg kg}^{-1}$, 红壤为 100.48 和 $260.53 \text{ mg kg}^{-1}$, 潮土为 116.06 和 $131.91 \text{ mg kg}^{-1}$ 。另外, 水稻土第一次释放的 P 对总释放 P 的贡献率高于红壤和潮土, 分别达到 44.34% 和 45.63%。

三种土壤之间, 水稻土的释放率显著高于红壤和潮土。在水稻土和潮土中, 1.98 g kg^{-1} P 处理的土壤 P 的释放率高于 2.97 g kg^{-1} P 处理的土壤, 而红壤则为 2.97 g kg^{-1} P 处理的土壤 P 的释放率高于 1.98 g kg^{-1} P 处理的土壤。

参考文献

- 何振立, 袁可能, 朱祖祥. 评价土壤磷素植物有效性的物理化学指标. 土壤学报, 1991, 28(3): 302-308
- Sui Y, Thompson M L, Mize C W. Redistribution of biosolids derived total P applied to a Mollisol. J. Environ. Qual., 1999, 28: 1068-1074
- Sharpley A N, Menzel R G. The impact of soil and fertilizer phosphorus on the environment. Adv. Agron., 1987, 41: 297-324
- 鲁如坤编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999. 638

5. Ohno T, Zibilske L M. Determination of low concentrations of phosphorus in soil extracts using malachite green. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1991, 55: 892~ 895
6. Stevenson F J. *Cycles of Soil. Carbon, Nitrogen, Phosphorus, Sulfur, and Micronutrients*. New York: John Wiley & Sons, 1985. 231~ 284
7. Ryden J C, McLaughlin J R, Syers J K. Time dependent sorption of phosphate by soils and hydrous ferric oxides. *J Soil Sci.*, 1977, 28: 585~ 595
8. Ryden J C, Syers J K. Release and isotopic exchange relationships of phosphate sorbed by soils and hydrous ferric oxide gel. *J. Soil Sci.*, 1977, 28: 596~ 609
9. 于淑芳, 杨力. 石灰性土壤 Ca-P 分布及转化特征的研究. *土壤学报*, 2001, 38(3): 373~ 378
10. Lü J L, Zhang Y P, Ma Z G. Kinetic equations for describing phosphorus transport. *Pedosphere*, 2001, 11(2): 189~ 192
11. Lin C, Busscher W J, Douglas L A. Multifactor kinetics of phosphate reactions with minerals in acidic soils. I. Modeling and simulation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1983, 47: 1 079~ 1 103
12. Mansell R S, Selim H M, Fiskell J G A. Simulated transformations and transport of phosphorus in soil. *Soil Sci.*, 1977, 124: 102~ 109
13. White R E, Beckett P H T. Studies on the phosphate potentials of soils. I. The measurement of phosphate potential. *Plant and Soil*, 1964, 45: 521~ 529
14. White R E, Taylor A W. Reactions of soluble phosphate with acid soils: the interpretation of adsorption-release isotherms. *J. Soil Sci.*, 1977, 28: 314~ 328
15. Muljadi D, Posner A M, Quirk J P. The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite and pseudoboehmite. *J. Soil Sci.*, 1966, 17: 212~ 247
16. Hingston F J, Posner A M, Quirk J P. Anion adsorption by goethite and gibbsite. II. Release of anions from hydrous oxide surfaces. *J. Soil Sci.*, 1974, 25: 16~ 26
17. Zhou M, Rhue R D, Harris W G. Phosphorus sorption characteristics of Bh and Bt horizons from sandy coastal plain soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61: 1 364~ 1 369

CHARACTERISTICS OF FIXATION AND RELEASE OF PHOSPHORUS IN THREE SOILS

Li Shou tian Zhou Jiarmin Wang Huo-yan Chen Xiao qin Du Changwen
(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

Summary

In this experiment, characteristics of phosphorus fixation and release were studied with added different concentrations of P (water: soil is 20:1) and by sequential extraction. The results showed that, fixing P capacity of red soil is higher than that of fluvio-aquic soil, and fixing P capacity of paddy soil is lowest among three soils. Fixing P capacities of three soils are 2.84 g kg⁻¹, 2.53 g kg⁻¹ and 2.08 g kg⁻¹ soil under treatment of P 2.97 g kg⁻¹ soil. Ratio of P fixed to P added reduces with increase of added P. In release experiment, capacities of P release reduce with increase of extracting times, and change insignificantly after 8 times of extraction. In three soils, maximum of P release of paddy soil (124.07 mg kg⁻¹) is higher than that of red soil (60.46 mg kg⁻¹) and fluvio-aquic soil (19.74 mg kg⁻¹), the similar results were obtained in total amount of P released. At the beginning of experiment, the ratio of P released to P fixed increases gradually and then reaches equilibrium with increase of extracting times, and that of P released in paddy soil is higher significantly than that of red and fluvio-aquic soils. Ratio of P released to P fixed of soils treated with 1.98 g P kg⁻¹ soil is higher than that of soils treated with 2.97 g P kg⁻¹ soil in paddy and fluvio-aquic soils, but the contrary result was obtained in red soil.

Key words Phosphorus, Fixation, Release, Sequential extraction

《江苏省志·土壤志》面世

由张俊民、陆彦椿主编,单光宗、龚子同、徐琪、吴志东、戴志新、陈光亚、殷广德、黄彬等同志编写的《江苏省志·土壤志》已于2002年12月由江苏省古籍出版社出版发行。该书集中国科学院南京土壤研究所在江苏几十年研究工作的成果,以及全省土壤肥料技术工作者和广大农民群众经验总结。全书共分16章,68万字,内容丰富翔实,各个土类的代表剖面有项目齐全、系统的分析数据,全面反映了土壤形成、土壤资源、改土培肥以及土壤分类的历史演变与土壤科学技术的发展过程。附图200万彩色的《江苏省土壤图》和《江苏省土壤区划图》各1幅,彩色景观照片和土壤剖面照片40幅,被江苏省地方志编纂委员会的专家评价为是一部具有学术专著特点的地方志。著名土壤学家李庆远院士为该书写了序。据全国地方志编纂委员会统计,全国各省(区、市)的地方志中,只有江苏省有土壤志,其他省(区、市)把土壤作为自然地理志或农业志中的一部分。