

# 酸性土壤磷分级新方法建立与生物学评价<sup>\*</sup>

雷宏军<sup>1,2</sup> 刘 鑫<sup>1,2</sup> 朱端卫<sup>†</sup>

(1 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

(2 华北水利水电学院, 郑州 450008)

**摘要** 土壤磷分级方法可用于估算土壤有效磷数量、不同土壤磷组分库数量及其对土壤有效磷的补充能力。以云南赤红壤、黄红壤及湖北棕红壤为供试材料, 运用张守敬方法、蒋柏藩方法及本文提出的新方法, 对三种酸性土壤和其石灰改良后的土壤磷进行分级研究, 探讨石灰改良对酸性土壤磷组分数量及其生物有效性的影响。结果表明:  $\text{Ca}_2\text{P}$ 、 $\text{Al-P}$  和  $\text{Fe-P}$  是酸性土壤主要的有效磷源,  $\text{O-P}$ (闭蓄态磷) 也是潜在有效磷源, 土壤中活性有机磷库相对比较稳定, 可转化为高活性有效磷源供植物吸收利用。与两种经典磷分级方法相比, 新方法将  $\text{O-P}$  划分为  $\text{O-Al-P}$  和  $\text{O-Fe-P}$ ,  $\text{O-Fe-P}$  较好地反映了石灰处理与对照之间的土壤磷植物有效性差异。

**关键词** 酸性土壤; 石灰改良; 磷分级; 植物有效性

中图分类号 S153. 6

文献标识码 A

采用适当的磷分级方法来研究土壤中磷素形态和植物有效性, 对揭示土壤磷素状况及其转化具有重要意义。1957年, 首次出现了较完整的土壤磷分级体系<sup>[1]</sup>。该体系基本上将  $\text{Fe-P}$  和  $\text{Al-P}$  加以分离, 并明确提出了闭蓄态磷的概念。但是, 该研究方案仍存在许多问题, 这些问题逐渐为随后的研究加以改进<sup>[2]</sup>, 直至20世纪60年代趋于完善<sup>[3]</sup>。一个合理的磷素分级体系, 应该包括土壤无机磷和土壤有机磷组分信息。尽管Hedley等<sup>[4]</sup>在1982年提出了土壤无机磷和有机磷连续提取方法, 2000年, Guppy等<sup>[5]</sup>对此方法做了进一步的优化, 但该体系未对土壤中  $\text{Al-P}$  和  $\text{Fe-P}$  加以细分。随着研究的深入发现, 如果将同种形态不同有效性的磷划为一种组分, 显得不太合适。20世纪90年代末, 中国的研究者提出了石灰性土壤无机磷分级理论和方法体系<sup>[6, 7]</sup>。该体系将  $\text{Ca-P}$  分为  $\text{Ca}_2\text{P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{P}$  和  $\text{Ca}_{10}\text{P}$ , 将  $\text{Fe-P}$  的提取剂更换为  $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ , 使得合成磷酸盐在石灰性土壤上的回收率提高到85%~99%。尽管改进后的Chang和Jackson方法<sup>[3]</sup>(以下简称“Ⅰ法”)、蒋柏藩方法<sup>[7]</sup>(以下简称“Ⅱ法”)都对  $\text{Fe-P}$  和  $\text{Al-P}$  加以区分, 但是对铝铁氧化物和铝铁氢氧化物中的闭蓄态  $\text{Al-P}$  和闭蓄态  $\text{Fe-P}$  未能加以细分, 且Ⅰ

法、Ⅱ法都忽略了土壤有机结合态磷。

一种科学方法是建立在直接或间接论据基础上的, 土壤化学组分的分级也是如此。譬如, 既可用化学物质模拟土壤组分以研究土壤组分的提取效率<sup>[6]</sup>, 也可用土壤组分的分级与组分的植物吸收量之间的相关分析, 间接地表示土壤组分分级的相对可靠性和生物可行性<sup>[8~10]</sup>。本研究以酸性土壤和其石灰改良后的土壤为研究对象, 在Ⅰ法和Ⅱ法基础上, 参照相关的磷分级研究<sup>[11, 12]</sup>, 提出一种新的磷分级方法(以下简称“Ⅲ法”), 以评价酸性土壤在石灰改良条件下磷的有效性, 并用蚕豆盆栽试验来验证分级方案的可靠性。这一工作对了解酸性土壤经石灰改良后其磷形态的变化有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 土壤无机磷分级

Ⅰ法将土壤无机磷按  $\text{NH}_4\text{Cl}$  提取磷(松结合态磷  $\text{L-P}$ )、 $\text{NH}_4\text{F}$  提取磷( $\text{Al-P}$ )、 $\text{NaOH}$  提取磷( $\text{Fe-P}$ )、连二亚硫酸钠-柠檬酸钠提取磷(闭蓄态磷  $\text{O-P}$ )和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  提取磷( $\text{Ca-P}$ )顺序分级。Ⅱ法将土壤无机磷按  $\text{NaHCO}_3$  提取磷( $\text{Ca}_2\text{P}$ )、 $\text{NH}_4\text{OAc}$  提取磷( $\text{Ca}_8\text{P}$ )、

\* 加拿大磷钾肥研究所(PPI/PPIC)项目资助

† 通讯作者, Tel: 027-87287184; E-mail: zhudw@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 雷宏军(1975~), 男, 博士, 主要从事资源利用与信息技术研究。E-mail: hj\_lei2002@163.com

收稿日期: 2006-09-13; 收到修改稿日期: 2006-12-11

NH<sub>4</sub>F 提取磷(Al-P)、NaOH-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>提取磷(Fe-P)、连二亚硫酸钠-柠檬酸钠提取磷(闭蓄态磷 O-P)和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>提取磷(Ca<sub>10</sub>-P)顺序分级。

酸性土样磷分级新方法(Ⅲ法)包括 7 个连续提取步骤: (1) 0.25 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>(pH 7.5) 提取 Ca<sub>10</sub>-P; (2) 0.5 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F(pH 8.5) 提取 Al-P; (3) 0.7 mol L<sup>-1</sup> NaClO(pH 8.05) 提取高活性有机磷(Org P); (4) 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH—0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 提取 Fe-P; (5) 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH 提取闭蓄态铝磷(O-Al-P); (6) 连二亚硫酸钠-柠檬酸钠提取闭蓄态铁磷(O-Fe-P); (7) 0.25 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 提取 Ca<sub>10</sub>-P。具体过程如下:

称过 100 目筛土样 1.000 0 g 放入 100 ml 聚丙烯离心管中, 加入 50 ml 0.25 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>(pH 7.5), 室温条件下(25 ± 1℃)在往复振荡机上振荡 1 h, 在转速 4 000 r min<sup>-1</sup>下离心 5 min, 倾出离心液入另一烧瓶中(溶液 A)。用 25 ml 乙醇搅拌洗涤土壤 2 次, 离心后弃去残液, 保留残渣。

上述残渣用 0.5 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F(pH 8.5) 50 ml, 振荡 1 h 后离心。倾出离心液入另一烧瓶中(溶液 B)。余土用饱和 NaCl 溶液 25 ml 洗涤 2 次, 离心后弃去残液, 保留残渣。

向上述残渣中加入 0.7 mol L<sup>-1</sup> NaClO(pH 8.05) 50 ml, 搅匀, 在沸水浴中保持 30 min。冷却后离心, 将上清液倒入另一个 100 ml 容量瓶中(溶液 C)。用饱和 NaCl 溶液 25 ml 洗涤 2 次, 离心后保留残渣, 残液加入溶液 C 中定容。移取 10 ml 溶液 C 入 100 ml 锥形烧瓶, 加入 10 ml 三酸混合液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: HClO<sub>4</sub>: HNO<sub>3</sub> 体积比 1:2:7), 消化后测定溶液中的无机磷。

向上述残渣中加入 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH—0.1 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50 ml, 搅匀后振荡 2 h, 静置 16 h, 再振荡 2 h。冷却后离心, 将上清液倒入另一离心管中(溶液 D)。余土用饱和 NaCl 溶液 25 ml 洗涤 2 次, 离心后弃去残液, 保留残渣。

将 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH 50 ml 加入上述残渣中, 搅匀后在 85℃水浴保持 1 h。冷却后离心, 将上清液倒入另一离心管中(溶液 E)。余土用饱和 NaCl 溶液 25 ml 洗涤 2 次, 离心后弃去残液, 保留残渣。

向上述残渣中加 0.3 mol L<sup>-1</sup> 柠檬酸钠 40 ml, 搅匀后加 0.5 g 连二亚硫酸钠, 80℃水浴平衡后, 再加 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaOH 溶液 10 ml, 继续搅拌 10 min。冷却后离心, 将上清液倒入另一个 100 ml 容量瓶中(溶液 F)。用饱和 NaCl 溶液 25 ml 洗涤 2 次, 离心

后保留残渣, 残液倒入溶液 F 中定容。取 F 溶液 10 ml 加入 10 ml 三酸混合液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: HClO<sub>4</sub>: HNO<sub>3</sub> 体积比 1:2:7), 消化后测定溶液中的无机磷。

向上述残渣中加入 0.25 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 ml, 室温下在往复震荡机中振荡 1 h。离心后将上清液倒入另一离心管中(溶液 G), 弃去残渣。

## 1.2 方法特点

Ⅲ法在以下几个方面对土壤磷分级进行了修改: 第一, 将Ⅱ法第一步用到Ⅲ法中; 第二, 在土壤铝磷与铁磷之间, 加入 0.7 mol L<sup>-1</sup> NaClO 提取有机结合态磷 Org-P<sup>[11]</sup>; 第三, 在铁磷与闭蓄态磷之间加入 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH 浸提闭蓄态铝磷 O-Al-P<sup>[12]</sup>。另外, 在Ⅲ法中, NH<sub>4</sub>F 浸提剂 pH 由 8.2 调至 8.5<sup>[2]</sup>。

## 1.3 供试土壤

3 种供试原始土壤为云南赤红壤、云南黄红壤和湖北棕红壤, 分别以 1、2、3 表示, 其 pH 分别为 4.33、4.91 和 5.98。试验处理设置中, 13、23、34 为施石灰处理, 分别表示赤红壤方解石用量 3.00 g kg<sup>-1</sup>、黄红壤白云石用量 2.10 g kg<sup>-1</sup>、棕红壤方解石与白云石按质量 1:2 配比用量 2.50 g kg<sup>-1</sup>; 10、20、30 为相应的不施石灰对照处理。4 个重复。以蚕豆为盆栽供试作物, 每钵装土 6.5 kg。试验结束采集的 6 个土样为 10、13、20、23、30、34, 其 pH 分别为 4.59、4.52、5.08、5.78、5.26 和 6.54。供试土壤的理化性质及试验方案详见文献[14]。

## 1.4 土壤磷和植物磷测定

本研究测定了 Olsen P、土壤全磷(TP)和植物磷、土壤中各分级组分磷<sup>[13]</sup>。Olsen P 采用 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 提取, 土壤全磷和植物磷用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub> 消化, 溶液中的磷直接用比色法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤无机磷分级方法比较

本文提出的新分级体系, 特别是对闭蓄态磷的进一步区分是一新的尝试, 因此有必要用实际土壤进行检验。检验的方法有两种: 一种是将本文提出的新方法与Ⅰ、Ⅱ两种经典分级方法进行比较, 以论证新方法的可行性; 另一种是将石灰改良后的土样磷组分与盆栽试验结果结合起来, 探讨该方法对酸性土壤磷分级的可行性和各级无机磷在土壤中的转化及其有效性, 进一步论证新方法的可靠性。

表 1 给出了供试土壤Ⅰ法、Ⅱ法和Ⅲ法的磷分级结果。与Ⅱ法相比, Ⅰ法 NH<sub>4</sub>Cl 交换能力很弱, 提

取的松结合态磷数量很少。与 I 法相比, II 法第一步用  $\text{NaHCO}_3$  提取了较多量活性磷, 使得 II 法 AF-P 含量较 I 法小得多。就分级过程中 O-P 的测定误差而言, I、II 两种方法标准差平均值分别为  $P 3.66 \text{ mg kg}^{-1}$  和  $3.50 \text{ mg kg}^{-1}$ , III 法将 O-P 区分为 O-AF-P 和 O-Fe-P, 其标准差平均值分别为  $P 1.35 \text{ mg kg}^{-1}$  和  $3.03 \text{ mg kg}^{-1}$ 。III 法测试精度与 I、II 法相当, 甚至略佳。

与 I 法、II 法相比, 尽管 III 法在提取铁磷之前已

经过  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{F}$  和  $\text{NaClO}$  等浸提剂多次提取, 但没有减少铁磷浸提量, 反而有所增加, 而 I、II 法在这一组分上基本相等, 这一现象可能是因为  $\text{NaClO}$  浸提剂所激发。就  $\text{NaClO}$  浸提磷 Org P 来看, 石灰处理土壤与对照相比, 其数量基本相等, 说明可供植物利用的活性有机磷库相对比较稳定<sup>[15]</sup>, 高活性有机磷与高活性无机磷存在相互作用和转化<sup>[16]</sup>, 以提供植物所需磷源。

表 1 供试土壤三种磷分级方法各组分磷含量

Table 1 Soil P fractions in the tested soils determined with the three P fractionation schemes ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

分级方法 Fractionation scheme	土样 Soil samples	$\text{L}_1\text{P}^1)$	AF-P	Fe-P	O-P	Ca-P		
Chang Jackson's scheme	I 法 1	$0.00 \pm 0.00$	$4.97 \pm 0.17$	$59.3 \pm 1.0$	$108 \pm 2$	$21.5 \pm 0.4$		
	2	$1.14 \pm 0.00$	$71.2 \pm 1.0$	$106 \pm 1$	$156 \pm 3$	$20.7 \pm 1.4$		
	3	$0.00 \pm 0.00$	$23.3 \pm 0.2$	$106 \pm 3$	$115 \pm 2$	$18.4 \pm 0.9$		
	10	$0.21 \pm 0.00$	$38.5 \pm 0.3$	$119 \pm 1$	$109 \pm 5$	$14.6 \pm 0.2$		
	13	$0.00 \pm 0.00$	$33.2 \pm 0.9$	$108 \pm 2$	$110 \pm 2$	$15.5 \pm 0.0$		
	20	$3.01 \pm 0.33$	$77.3 \pm 1.0$	$104 \pm 3$	$135 \pm 3$	$14.7 \pm 2$		
	23	$1.14 \pm 0.00$	$71.6 \pm 1.2$	$103 \pm 2$	$136 \pm 9$	$16.2 \pm 0.8$		
	30	$0.21 \pm 0.00$	$36.3 \pm 0.8$	$131 \pm 2$	$124 \pm 3$	$19.3 \pm 0.6$		
	34	$0.91 \pm 0.00$	$35.3 \pm 1.0$	$122 \pm 2.7$	$110 \pm 3.6$	$17.4 \pm 0.4$		
	分级方法 Fractionation scheme	土样 Soil samples	$\text{Ca}_2\text{P}$	$\text{Ca}_8\text{P}$	AF-P	Fe-P	O-P	$\text{Ca}_{10}\text{P}$
Jiang Gu's scheme	II 法 1	$7.5 \pm 0.0$	$0.00 \pm 0.00$	$4.47 \pm 0.63$	$59.0 \pm 2.1$	$109 \pm 4$	$13.2 \pm 1.7$	
	2	$31.7 \pm 0.7$	$6.98 \pm 0.22$	$45.1 \pm 0.6$	$103 \pm 3$	$166 \pm 5$	$18.6 \pm 1.0$	
	3	$11.1 \pm 0.3$	$2.89 \pm 0.14$	$18.5 \pm 0.5$	$104 \pm 3$	$104 \pm 0$	$16.9 \pm 3.1$	
	10	$21.2 \pm 0.6$	$2.74 \pm 0.20$	$23.1 \pm 0.7$	$110 \pm 3$	$106 \pm 0$	$17.0 \pm 0.8$	
	13	$15.0 \pm 0.5$	$2.42 \pm 0.14$	$21.9 \pm 0.5$	$106 \pm 3$	$111 \pm 4$	$15.4 \pm 1.5$	
	20	$42.8 \pm 1.2$	$8.75 \pm 0.17$	$45.9 \pm 1.2$	$100 \pm 1$	$146 \pm 6$	$15.6 \pm 1.1$	
	23	$35.6 \pm 0.7$	$8.39 \pm 0.12$	$43.3 \pm 1.3$	$90.8 \pm 1.5$	$129 \pm 4$	$16.5 \pm 0.6$	
	30	$21.9 \pm 0.9$	$5.21 \pm 0.37$	$24.0 \pm 0.5$	$125 \pm 5$	$117 \pm 44$	$15.7 \pm 1.2$	
	34	$21.0 \pm 0.4$	$6.57 \pm 0.40$	$23.0 \pm 0.9$	$116 \pm 2$	$108 \pm 44$	$15.1 \pm 0.8$	
	分级方法 Fractionation scheme	土样 Soil samples	$\text{Ca}_2\text{P}$	AF-P	Org P	Fe-P	O-AF-P	O-Fe-P
Suggested scheme	III 法 1	$7.52 \pm 0.03$	$3.32 \pm 0.12$	$2.02 \pm 0.43$	$71.0 \pm 0.8$	$38.5 \pm 0.9$	$70.1 \pm 1.9$	$14.5 \pm 0.4$
	2	$31.7 \pm 0.7$	$55.7 \pm 1.2$	$15.2 \pm 0.8$	$110 \pm 4$	$46.9 \pm 1.1$	$110 \pm 2$	$18.3 \pm 0.4$
	3	$11.1 \pm 0.3$	$18.6 \pm 0.7$	$26.9 \pm 0.9$	$126 \pm 1$	$45.0 \pm 0.6$	$58.1 \pm 7.8$	$16.7 \pm 0.2$
	10	$21.2 \pm 0.6$	$28.8 \pm 0.3$	$5.24 \pm 1.27$	$122 \pm 6$	$41.1 \pm 0.2$	$83.5 \pm 0.7$	$11.4 \pm 0.3$
	13	$15.0 \pm 0.5$	$24.7 \pm 0.3$	$5.38 \pm 0.61$	$111 \pm 2$	$42.8 \pm 5.1$	$79.7 \pm 4.5$	$11.5 \pm 0.0$
	20	$42.8 \pm 1.2$	$58.9 \pm 0.6$	$17.6 \pm 0.0$	$113 \pm 2$	$38.2 \pm 0.6$	$93.0 \pm 3.8$	$15.9 \pm 0.5$
	23	$35.6 \pm 0.8$	$52.3 \pm 1.0$	$15.5 \pm 1.3$	$107 \pm 2$	$44.1 \pm 1.1$	$89.2 \pm 2.5$	$15.4 \pm 0.7$
	30	$21.9 \pm 0.9$	$25.4 \pm 0.7$	$31.1 \pm 0.7$	$162 \pm 5$	$57.6 \pm 2.2$	$64.6 \pm 1.7$	$16.2 \pm 0.2$
	34	$21.0 \pm 0.4$	$25.2 \pm 1.0$	$31.1 \pm 1.3$	$144 \pm 2$	$47.0 \pm 0.4$	$63.8 \pm 1.9$	$15.7 \pm 1.0$

1) 松结合态磷 Labile bound P

将 I 法、II 法、III 法 O-P 及 II 法、III 法 AF-P 之前(含 AF-P)逐级磷组分之和( $\Sigma$ AF-P)列于表 2。结果表明, III 法 O-P 测试结果与 I、II 法基本相等, 且测试标准差未见增加, 这说明 III 法对 O-P 的划分是成

功的。尽管 III 法将提取剂  $\text{NH}_4\text{F}$  的 pH 由 8.2 调到 8.5, 但 II 法、III 法中  $\Sigma$ AF-P 结果基本相等。因此, pH 改变并没有影响 O-P 划分, 这一变动也是可以接受的。

表2 三种磷分级方法土壤磷组分结果比较

Table 2 Comparison between the three P fractionation schemes in sum of the sequential P forms ( $\text{mg kg}^{-1}$ )

土样 Soil samples	O-P (I)	O-P (II)	O-P (III)	$\sum \text{AlP}^{\text{(I)}}$	$\sum \text{AlP}^{\text{(II)}}$
1	109	108	109	12.0	10.8
2	166	156	157	83.8	87.4
3	104	115	103	32.5	29.7
10	106	109	125	47.0	50.0
13	111	110	122	39.3	39.7
20	146	135	131	97.4	102
23	129	136	133	87.3	87.9
30	117	124	122	51.1	47.3
34	108	110	111	50.6	46.3

1) 磷分级体系中 AlP 之前(含 AlP) 磷逐级之和(  $\sum \text{AlP}$  ) Sum of all P forms before AlP (including AlP) in the fractionation scheme

## 2.2 土壤磷分级新方法评价

表3给出了土壤全磷、土壤Olsen P及三种分级方法中各级磷组分总和 $\Sigma P$ ,以评价土壤磷分级新方法的可行性。结果表明,在供试土样中,I法与II法 $\Sigma P$ 十分接近,土壤磷提取量占全磷平均值分别为56.9%和56.0%。III法的提取量较I法、II法高,其提取量占全磷平均值为63.2%,与前两种方法相比,分别增加6.3%和7.2%。原因是,III法是

在前两种方法的基础上修改而成,且所用浸提剂的强度较前两种方法大,因此浸提量增加是不难理解的。

相关分析表明,I法、II法、III法累计提取磷组分之和( $\Sigma P$ )与土壤全磷的相关系数 $r$ 分别为0.9159、0.8983、0.9718,均达到极显著水平( $p < 0.01$ ),表明三种方法土壤磷浸提率相对稳定,方法重现性较好。

表3 三种磷分级方法磷累计提取量与土壤全磷、Olsen P结果比较

Table 3 Comparison between the three soil P fractionation schemes in values of soil total P, Olsen P and all cumulative P forms

土样 Soil samples	Olserr P ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	TP ( $\text{g kg}^{-1}$ )	I 法 Chang Jackson's scheme		II 法 Jiang Gu's scheme		III 法 Suggested scheme	
			$\sum P^{\text{(I)}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	% <sup>2)</sup>	$\sum P^{\text{(II)}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	% <sup>2)</sup>	$\sum P^{\text{(III)}}$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	% <sup>2)</sup>
1	3.46	0.346	194	56.15	193	55.93	207	59.86
2	29.3	0.637	355	55.70	371	58.18	388	60.85
3	12.1	0.511	263	51.38	258	50.44	305	59.76
10	19.4	0.466	282	60.40	280	60.04	313	67.14
13	14.3	0.423	267	63.13	272	64.28	290	68.72
20	39.2	0.601	334	55.54	359	59.68	379	63.12
23	30.3	0.562	328	58.31	324	57.67	359	63.84
30	20.9	0.604	311	51.52	309	51.11	378	62.65
34	20.5	0.566	285	50.37	290	51.23	347	61.32

1)  $\Sigma P$  为累计提取磷组分之和  $\Sigma P$  is the cumulative P fractions in the scheme; 2) % 为累计提取磷量占土壤全磷的百分数% is percentage of the cumulative P forms to soil total P in the scheme

## 2.3 土壤磷分级新方法生物验证

土壤Olsen P通常被作为评价土壤磷有效性指标<sup>[17]</sup>。对供试土壤Olsen P与不同磷组分进行相关分析,相关系数 $r$ 列于表4。结果表明,I法中Olsen P与L-P、Al-P均呈极显著正相关,但是NH<sub>4</sub>Cl提取磷L-P数量很小,其实际意义不大; II法中Olsen P与Ca<sub>2</sub>P、Ca<sub>8</sub>P、Al-P的相关系数分别为0.9876、0.9352和0.9570,均达到了极显著水平;尽管Olsen P与Ca<sub>8</sub>P有较好的相关性,但是,即使

在活性磷含量较高的中酸性土壤中,Ca<sub>8</sub>P数量也很少<sup>[18]</sup>,故新方案忽略了对Ca<sub>8</sub>P的区分; III法中Olsen P与Ca<sub>2</sub>P、Al-P亦呈极显著正相关。三种分级方法中连二亚硫酸钠—柠檬酸钠提取的闭蓄态磷与Olsen P之间也有较好的相关性,与I、II法相比,II法反映的是闭蓄态铁磷,且达到了显著水平。该结果表明,连二亚硫酸钠—柠檬酸钠提取的闭蓄态磷依然是一种潜在有效磷源,这给进一步研究提供了新的信息。

表4 三种磷分级方法中不同磷组分与 Olsen P 之间的相关系数

Table 4 Single correlation coefficient between Olsen P and the various P forms determined with the three P fractionation schemes

I 法 Chang Jackson's scheme	<i>r</i>	II 法 Jiang Gu's scheme	<i>r</i>	III法 Suggested scheme	<i>r</i>
I <sub>r</sub> P	0.874 6**	Ca <sub>2</sub> P	0.987 6**	Ca <sub>2</sub> P	0.987 6**
AlP	0.967 8**	Ca <sub>8</sub> P	0.935 2**	AlP	0.960 0**
FeP	0.405 9	AlP	0.957 0**	Org P	0.254 1
O <sub>r</sub> P	0.738 4*	FeP	0.344 8	FeP	0.232 9
CrP	-0.446 7	O <sub>r</sub> P	0.745 8*	O-AlP	0.033 7
		Ca <sub>10</sub> P	0.485 1	O-FeP	0.659 4*
				Ca <sub>10</sub> P	0.194 0

注: \* 表示显著相关( $p < 0.05$ ), \*\* 表示极显著相关( $p < 0.01$ )Note: \* means significant correlation ( $p < 0.05$ ), \*\* means highly significant correlation ( $p < 0.01$ )

盆栽生物试验结果列于表5、表6。10—13、20—23、30—34为对照处理与石灰处理之差。对3种供试土壤而言,与对照相比,石灰改良后不仅降低了土壤中全磷的数量,同时也降低了土壤中Ca<sub>2</sub>P、AlP、FeP和Olsen P的数量,主要原因是石灰改良后促进了植物对磷的吸收利用<sup>[19]</sup>。在II、III法中,石灰处理与对照相比,Ca<sub>2</sub>P的差异较大,其数值反映了Olsen P较大部分的差异;与Ca<sub>2</sub>P相比,AlP的差异虽然不大,但依然存在。I法中,对照与处理之间,NH<sub>4</sub>F浸提的AlP差异较大,可见,有必要将I法中的NH<sub>4</sub>F浸提磷进一步划分。III法兼顾了I、II方法的优点,更好地反映了石灰改良与对照之间的差异。

施用石灰物质,可减少酸性土壤交换性Al含

量,降低土壤酸度,改善作物生长发育状况,促进植物对磷的吸收和利用<sup>[14, 19, 20]</sup>。与施石灰处理相比较,对照处理的蚕豆籽粒产量及地上部干物重存在极显著差异,其地上部茎叶所吸收的磷量也存在明显差异(见表6)。这一差异表现在:与施石灰处理相比,对照处理有更大的Olsen P值,同时也表现在其他磷组分数量差异上。对盆栽土壤施用磷和植物吸收磷的平衡计算表明,石灰改良改善了植物的生长环境,从土壤中吸收了较多磷素。即土壤中某些磷形态数量的减少是由于土壤磷组分被作物吸收利用的结果。亦表明,Ca<sub>2</sub>P、AlP和FeP是酸性土壤中植物的主要磷源。O-FeP也是植物的潜在性有效磷源,这可能是酸性土壤磷素供应的特点,也是传统磷素营养理论所难以证明的。

表5 对照与石灰处理土壤磷组分差异及其生物有效性比较

Table 5 Comparison between CK and lime treatments in P fractions and their bioavailability (mg kg<sup>-1</sup>)

分级方法 Fractionation scheme	土壤磷差异 Difference in soil P	I <sub>r</sub> P	AlP	FeP	O <sub>r</sub> P	CaP		
Chang Jackson's scheme	10—13	0.21	5.28	10.74	-0.53	-0.90		
	20—23	1.87	5.65	1.27	-0.99	-1.54		
	30—34	-0.70	1.00	9.47	14.10	1.87		
分级方法 Fractionation scheme	土壤磷差异 Difference in soil P	Ca <sub>2</sub> P	Ca <sub>8</sub> P	AlP	FeP	O <sub>r</sub> P	Ca <sub>10</sub> P	
Jiang Gu's scheme	10—13	6.17	0.32	1.22	3.36	-4.51	1.68	
	20—23	7.18	0.35	2.61	9.21	16.34	-0.93	
	30—34	0.88	-1.37	1.07	8.62	8.71	0.54	
分级方法 Fractionation scheme	土壤磷差异 Difference in soil P	Ca <sub>2</sub> P	AlP	Org P	FeP	O-AlP	O-FeP	Ca <sub>10</sub> P
Suggested scheme	10—13	6.17	4.10	-0.14	10.40	-1.70	3.85	-0.06
	20—23	7.18	6.65	2.15	6.30	-5.83	3.78	0.54
	30—34	0.88	0.13	-0.06	18.14	10.59	0.79	0.46

注: 10—13、20—23、30—34 表示对照处理减去石灰施用处理之差,下同

Note: 10—13, 20—23, 30—34 mean the differences between lime and CK treatments. The same as below.

表 6 对照与石灰处理土壤磷的生物有效性比较

Table 6 Comparison between CK and lime treatments in P bioavailability

植物磷差异 Difference of P in plant	地上部磷吸收量 P uptake in aerial part ( $\times 0.01\text{g pot}^{-1}$ )	植株体磷浓度 P concentration in plant (%)	籽粒产量 Seed yield ( $\text{g pot}^{-1}$ )	地上部干物重 Dry weight in aerial part ( $\text{g pot}^{-1}$ )
13—10	0.72	0.03	24.24	32.03
23—20	0.45	0.01	11.79	19.56
34—30	0.61	0.02	12.16	21.25

本文对酸性土壤闭蓄态磷作进一步分级, 以及用生物试验对此分级进行论证, 其意义并不单纯是在化学形态分级上, 更重要的是, 对这些可溶性类型不同的磷酸盐在酸性土壤中的化学行为、供磷能力与作物磷素营养之间的相互关系等方面的研究, 并有可能为其深入研究提供途径, 最终为酸性土壤磷肥的合理施用提供理论依据。

### 3 结 论

1) 与两种经典的磷分级方法一样, 新分级方法对土壤磷的提取率相对稳定, 重现性好。

2) 供试酸性土壤中,  $\text{Ca}_2\text{-P}$  反映出 Olsen P 的绝大部分差异,  $\text{Ca}_8\text{-P}$  数量很少, 分离出的  $\text{Ca}_8\text{-P}$  很难体现出它的意义所在; 在 I 法中, 石灰处理与对照之间 Al-P 的差异也反映出 Olsen P 差异的很大一部分, 但 Al-P 基数较大; II 法兼顾了 I 法和 II 法的优点, 更好地反映了石灰处理与对照之间的差异。

3) 酸性土壤中,  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、Al-P 和 Fe-P 是植物的主要有效磷源, O-P 也是潜在性有效磷源, 新方法将 O-P 划分为 O-Al-P 和 O-Fe-P, O-Fe-P 较好地反映了石灰处理与对照之间土壤磷有效性差异。

4)  $\text{NaClO}$  提取的活性有机磷库相对比较稳定, 可转化为高活性有效磷源供植物吸收利用, 有必要深入研究有机磷浸提剂, 以反映土壤磷素有效性, 完善土壤磷分级方案。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Chang S C, Jackson M L. Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci., 1957, 84: 133~ 144
- [ 2 ] Fife C V. An evaluation of  $\text{NH}_4\text{F}$  as selective extractant for Al bond soil phosphorus. I. Soil Sci., 1959, 87: 13~ 21; II. Soil Sci., 1959, 87: 83~ 88
- [ 3 ] Petersen G W, Corey R B. A modified Chang and Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphates. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1966, 30: 563~ 565
- [ 4 ] Cross A F, Schlesinger W H. A literature review of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. Geodema, 1995, 64: 197~ 214
- [ 5 ] Guppy C N, Menxies N W, Moody P W, et al. A simplified, sequential, phosphorus fractionation method. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 2000, 31( 11/14 ): 1981~ 1991
- [ 6 ] 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 ): 48~ 56. Jiang B F, Gu Y C. A suggested fractionation scheme of inorganic phosphorus in calcareous soils (In Chinese). Scientia Agricultura Sinica, 1989, 22( 3 ): 48~ 56
- [ 7 ] 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, 110. Gu Y C, Jiang B F. Methods of determination of inorganic phosphorus fractionation in calcareous soil ( In Chinese ). Soils, 1990, 22( 2 ): 101~ 102, 110
- [ 8 ] Jin J Y, Martens D C, Zelazny L W. Distribution and plant availability of soil boron fractions. Soil Sci. Soc. Am. J., 1987, 51: 1228~ 1231
- [ 9 ] Jin J Y, Martens D C, Zelazny L W. Plant availability of applied and native boron in soils with diverse properties. Plant Soil, 1988, 105: 127~ 132
- [ 10 ] 成瑞喜, 刘景福, 朱端卫. 用 ASI 法测定中、酸性土壤有效磷结果比较. 华中农业大学学报, 1993, 12( 4 ): 343~ 346. Cheng R X, Liu J F, Zhu D W. Studies on ASI method of determination of available soil phosphorus in neutral and acidic soils (In Chinese). Journal of Huazhong Agricultural University, 1993, 12( 4 ): 343~ 346
- [ 11 ] Zhang E, Alva A K, Li Y C, et al. Fractionation of iron, manganese, aluminum, and phosphorus in selected sandy soil under citrus production. Soil Sci. Soc. Am. J., 1997, 61: 794~ 801
- [ 12 ] Psemen R, Pusko R, Sager M. Fraktionierung organisch- und anorganischer phosphorverbindungen von sedimenten. Versuch einer definition ökologisch wichtiger fractionen. Arch Hydrobiol. Suppl., 1985, 70: 111~ 115
- [ 13 ] 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, 2000. Lu R K. ed. Analytical Methods of Soil and Agro Chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [ 14 ] 雷宏军, 朱端卫, 刘鑫, 等. 施用石灰对酸性土壤上蚕豆生长的影响. 华中农业大学学报, 2003, 22( 1 ): 35~ 39. Lei H J, Zhu D W, Liu X, et al. Effect of lime application on the growth of broad bean in the acid soils ( In Chinese ). Journal of Huazhong Agricultural University, 2003, 22( 1 ): 35~ 39
- [ 15 ] Zhang T Q, Mackenzie A F, Liang B C, et al. Soil test phosphorus and phosphorus fractionation with long term phosphorus addition and depletion. Soil Sci. Soc. Am. J., 2004, 68( 2 ): 519~ 528
- [ 16 ] 尹金来, 沈其荣, 周春霖, 等. 猪粪和磷肥对石灰性土壤有机磷组分及有效性的影响. 土壤学报, 2001, 38( 3 ): 295~ 300. Yin J

- L, Shen Q R, Zhou C L, et al. Effects of pig slurry and phosphatic fertilizer on organic P fractions and their availabilities (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38(3): 295~300
- [17] 史陶均, 朱荫湄, 鲁如坤. 酸性水稻土有效磷的测定. *土壤学报*, 1979, 16(4): 409~413. Shi T J, Zhu Y M, Lu R K. Studies on methods for determination of available phosphorus in acid paddy soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1979, 16(4): 409~413
- [18] 成瑞喜, 刘景福, 徐芳森. 磷肥对中酸性土壤无机磷形态转化及其有效性的影响. *土壤*, 1995, 27(5): 225~228, 268. Cheng R X, Liu J F, Xu F S. Influence of P fertilizer on inorganic P transformation and its availability in neutral and acid soil (In Chinese). *Soils*, 1995, 27(5): 225~228, 268.
- [19] 王文军, 郭熙盛, 武际, 等. 白云石粉对皖南酸性红黄壤磷组分及磷有效性的影响. *土壤*, 2006, 38(4): 448~452. Wang W J, Guo X S, Wu J, et al. Effects of dolomite on chemical fractions and availability of phosphate in acid red and yellow soil of south Anhui Province (In Chinese). *Soils*, 2006, 38(4): 448~452
- [20] 朱宏斌, 王允青, 武际, 等. 酸性黄红壤上施用不同白云石的作物产量效应和经济效益评价. *土壤肥料*, 2003(5): 17~20. Zhu H B, Wang Y Q, Wu J, et al. Effect of applying dolomite to acid red yellow soil on crop yield and its economic evaluation (In Chinese). *Soils and Fertilizers*, 2003(5): 17~20

## DEVELOPMENT OF A NEW PHOSPHORUS FRACTIONATION SCHEME IN ACID SOILS AND BIOLOGICAL EVALUATION

Lei Hongjun<sup>1,2</sup> Liu Xin<sup>1,2</sup> Zhu Duanwei<sup>1†</sup>

(1 College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(2 North China Institute of Water Conservancy and Hydroelectric Power, Zhengzhou 450008, China)

**Abstract** Phosphorous fractionation is a method developed to estimate sizes of readily soil available P pool, and soil P sub-pools and their ability to replenish the available P pool. Three types of acid soil (laterite red soil, yellow red soil and brown red soil), of which the first two were sampled from Yunnan Province and the third one was sampled from Hubei Province, were used in pot experiment under a rain shelter condition to investigate the effect of lime amendment on P fractions and their bioavailability by plant of broad bean. A new phosphorus fractionation scheme was developed and used to study P bioavailability in the tested soils compared with the two typical soil P fractionation schemes, Chang-Jackson on acid soil and Jiang-Gu on calcareous soils. The new phosphorus fractionation scheme used a series of sequential extractants, such as 0.25 mol L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub>, 1 h (for Ca<sub>2+</sub>-P), 0.5 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>F (pH 8.5), 1 h (for Al-P), 0.7 mol L<sup>-1</sup> NaClO, pH 8.05, 85 °C water bath 30 min (for Org-P), 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH, 0.1 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4 h (for Fe-P), 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH, 85 °C water bath 1 h (for O-Al-P), 0.3 mol L<sup>-1</sup> Na citrate, 0.5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaOH, 80 °C water bath 15 min (for O-Fe-P), 0.25 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 h (for Ca<sub>10</sub>-P). Results showed that Ca<sub>2+</sub>-P, Al-P and Fe-P were the main available P sources in acid soils. O-P was potentially available phosphorus source, which could be subdivided into O-Al-P and O-Fe-P with the new phosphorus fractionation scheme, and the latter reflected difference between CK and lime treatment in plant availability. The size of the labile organic fraction was relatively invariable and could be transformed into a highly available P source to plant. Further study may be needed on extractant for labile organic phosphorus in determining soil P availability in acid soils.

**Key words** Acid soils; Lime amendment; Phosphorus fractionation; Plant availability