

磷酸盐位用于土壤需磷诊断的研究*

林忠焱

(华南农学院)

土壤磷酸盐位是研究土壤磷有效度的具有相对能量意义的概念,它的提出为研究土壤磷的问题开辟了一条新的途径^[2,3,11]。磷位值是土壤有效磷的强度指标,把它运用于土壤需磷诊断上,使它成为指导磷肥施用的有用工具,在当前生产上有一定意义。国外这方面的研究几乎都是在石灰性旱地土壤上进行的。国内洪顺山和朱祖祥^[4]曾试图找出浙江水稻土磷位与磷肥反应的关系,指出对这问题需要作进一步的研究。因此,进行磷酸盐位用于水稻土和非石灰性旱地土壤需磷诊断的研究是有必要的。

一、试验材料和方法

1. 供试土壤 在广州市郊花岗岩发育的赤红壤地区不同地点采集不同肥力的水稻土和菜园土各七个样品。pH 值水稻土为 5.82—6.86, 菜园土为 5.10—6.95 (水:土=2.5:1), 属酸性至中性土, 多数是酸性土。有机质含量水稻土为 1.21—2.59%, 菜园土为 1.68—2.95%。全磷(P)含量水稻土为 0.030—0.067%, 菜园土为 0.035—0.060%。土壤质地属轻壤土、中壤土或重壤土。

2. 盆栽试验 用水稻土和菜园土分别盆栽水稻和菜心 (*Brassica parachinensis* Bailey), 每个样品分施磷与不施磷两种处理 (均施足量氮、钾肥), 三次重复。施磷处理每公斤水稻土施 0.037 克磷 (P), 每公斤菜园土施 0.062 克磷 (P)。水稻在成熟期、菜心在盛花期收获地上部分, 烘干并分析含磷量。另外, 还进行了水稻和菜心 ³²P 示踪盆栽, 示踪磷肥用 ³²P (NaH₂³²PO₄) 标记的过磷酸钙。水稻在乳熟期、菜心在生长一个月后取样测定, 按 Fried 和 Dean^[9] 方法计算 A 值 (土壤有效磷量)。

3. 测定方法 平衡磷酸盐位测定方法: 每个土壤样品 (经较长时间保存的风干土) 各称取四份, 每份 10 克, 分别加入含磷浓度为 $1.25 \times 10^{-4} M$, $2.50 \times 10^{-4} M$, $5.00 \times 10^{-4} M$ 和 $7.50 \times 10^{-4} M$ 的 0.01 M CaCl₂ 溶液 100 毫升 (加 CHCl₃ 三滴), 在 25°C 振荡 1 小时, 过滤, 滤液用于测定 pH, 全磷、Ca²⁺、Al³⁺ 和 Mn²⁺ 浓度^[13]。

pH 的测定: 用 pH-S-2 型酸度计在 25°C 测定。

磷的测定: 用钼蓝比色法在 72 型光电分光光度计上测定 (波长 660nm)。

钙的测定: 采用 EDTA 半微量滴定法, 用酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 作指示剂。

铝的测定: 采用氟化钾取代 EDTA 半微量滴定法, 二甲酚橙作指示剂, 用醋酸锌回滴。

锰的测定: 先用浓硝酸和过氧化氢进行消化处理, 以去除氯离子等还原物质, 然后用高硫酸铵比色法在 72 型光电分光光度计上测定 (波长 530nm)。

* 本研究在茹皆耀教授指导下进行; 卢仁骏老师提供了部分参考资料, 谨致衷心谢意。

离子活度系数用 Debye 公式计算^[11]。H₂PO₄⁻ 的活度用洪顺山和朱祖祥^[12]列出之公式计算:

$$a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = C_p \cdot \frac{a_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{HPO}_4^-}}{K_2 + a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{\text{HPO}_4^-}}{f_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}}$$

钙、铝和锰等离子的活度等于测得的离子浓度乘上该离子的活度系数。

二、结果和讨论

(一) 磷酸盐位与参比标准之间的相关性

从平衡磷酸盐位待测液测得的离子浓度换算成离子活度, 求出两类土壤的石灰位

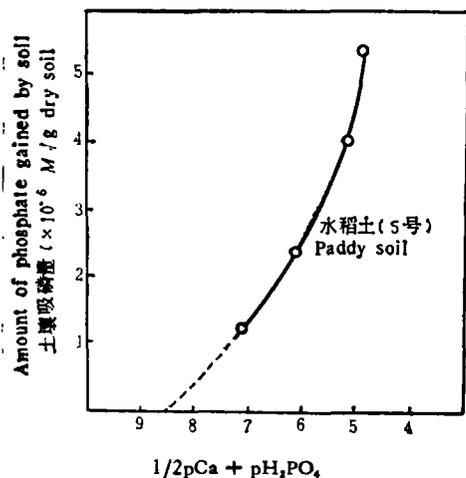


图1 磷位和吸磷量相关曲线
(外推求平衡磷位法)

Fig. 1 Amount of phosphate gained plotted against the value of the phosphate potential

($\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa}$)、磷位(指 $\frac{1}{2}\text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4$, 下同)、磷酸铝位($\frac{1}{3}\text{pAl} + \text{pH}_2\text{PO}_4$)和水稻土磷酸锰位($\frac{1}{2}\text{pMn} + \text{pH}_2\text{PO}_4$), 并计算出相应的土壤吸附磷量, 作每个土样(四种磷浓度处理)的磷位和吸附磷量的相关曲线, 然后外推至土壤吸磷量为零时的磷位, 此磷位称为平衡磷位^[12]。图1所示是水稻土5号的平衡磷位外推求法。所有土样的平衡磷位、磷酸铝位、磷酸锰位和石灰位均按此法求出。

另外, 从两类土壤14个样品共56个测定计算值来看, $\frac{1}{2}\text{pCa}$ 值为1.14—

1.16, $\frac{1}{3}\text{pAl}$ 值为1.30—1.37, $\frac{1}{2}\text{pCa}$ 和 $\frac{1}{3}\text{pAl}$ 基本上是常数, 实质上只有 pH_2PO_4 的变动影响磷位值和磷酸铝位值。所以, 可以用 $-\text{RTln}a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ 来代表磷位和磷酸铝位, 亦可用外推法求出平衡 $-\text{RTln}a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ 值。所得各平衡值列于表1。

水稻和菜心盆栽试验结果及由 ³²P 示踪盆栽结果计算出的 A 值列于表2。

现以表2所列 A 值和各项作物指标为参比标准, 用表1所列各磷酸盐位值与这些参比项作相关分析^[8], 其相关系数列于表3。

表3的相关系数表明, 水稻土的磷位、磷酸铝位、磷酸锰位和 $-\text{RTln}a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ 与各参比项都无显著相关, 而菜园土的磷位、磷酸铝位和 $-\text{RTln}a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ 与各参比项的相关性都很显著, 且三者的 r 值差别甚微。这说明用本文方法所测得的磷酸盐位不适宜用于水稻土需磷诊断, 但用于菜园土却很好。菜园土磷位、磷酸铝位和 $-\text{RTln}a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ 值 (X) 对鲜菜百分产量 (Y) 的回归方程分别为 $Y = 175.86 - 13.09X$, $Y = 174.47 - 12.75X$ 和 $Y =$

表 1 石灰位和磷酸盐位值

Table 1 The values of lime potential and phosphate potential

土 壤 Soil	土壤编号 Sample No.	$\text{pH} - \frac{1}{2} \text{pCa}$	$\frac{1}{2} \text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4$	$\frac{1}{3} \text{pAl} + \text{pH}_2\text{PO}_4$	$-\text{RT} \ln a_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ (卡/克分子) (cal/mol.)	$\frac{1}{2} \text{pMn} +$ pH_2PO_4
水稻土 Paddy soil	1	5.97	8.67	8.86	1.03×10^4	10.02
	2	4.59	10.88	11.07	1.33×10^4	12.35
	3	4.28	9.91	10.10	1.20×10^4	11.29
	4	3.55	8.43	8.60	9.92×10^3	9.75
	5	4.05	8.46	8.63	9.96×10^3	9.52
	6	3.43	9.03	9.19	1.08×10^4	10.71
	7	4.32	8.12	8.29	9.51×10^3	10.07
菜园土 Garden soil	1	3.76	11.00	11.19	1.34×10^4	
	2	4.09	12.50	12.70	1.55×10^4	
	3	4.23	7.54	7.72	8.72×10^3	
	4	5.18	7.64	7.81	8.85×10^3	
	5	4.47	7.96	8.10	9.28×10^3	
	6	5.31	7.81	7.98	9.08×10^3	
	7	4.36	7.02	7.19	7.99×10^3	
	8					

表 2 水稻土和菜园土 A 值及水稻和菜心盆栽试验结果

Table 2 "A" values of the paddy soil and garden soils and results of pot experiments of rice and vegetable

土 壤 Soil	土壤编号 Sample No.	A (ppm P)	谷粒或鲜菜产量 (%) Yield of rice grain or fresh vegetable	干物质产量 (%) Dry-matter yield	无施磷肥处理 植株吸磷量 (mg P/pot) P uptake from unfertilized soil	植株吸磷量 (%) P uptake
水稻土 Paddy soil	1	126.4	83.35	93.23	236.3	85.88
	2	184.4	82.46	88.97	235.6	84.87
	3	172.9	82.01	89.31	204.9	77.64
	4	108.1	77.83	80.94	164.6	73.19
	5	233.4	93.68	96.86	292.8	101.12
	6	55.8	76.37	84.33	144.0	62.50
	7	167.6	89.57	95.64	237.7	98.98
菜园土 Garden soil	1	15.3	31.30	33.13	11.0	12.14
	2	16.1	12.72	16.23	6.4	6.07
	3	43.8	89.07	82.94	81.0	52.96
	4	35.0	55.92	54.55	54.2	31.90
	5	28.9	84.72	79.97	84.5	55.40
	6	33.8	65.68	63.78	65.7	42.57
	7	57.5	87.07	82.33	129.2	63.19
	8					

160.66 - 0.009585 X。

颇为有趣的是,这两类土壤都是同一地区同一母质形成的,土壤基本理化性质(pH、有机质含量、全氮、全钾和机械组成等)差别不大,全磷含量亦相近。根据张守敬与 Jackson^[7]的方法,对土壤无机磷进行了分组分析。结果表明,两类土壤各形态磷(有机磷、无机磷和

表 3 磷酸盐位与参比项之间的相关系数 (r)

Table 3 Correlation coefficient between phosphate potentials and parameters (r)

土壤 Soil	磷酸盐位 Phosphate potential	参比项 Parameter	A 值	谷粒或鲜菜 产 量 (%) Yield of rice grain or fresh vegetable	干物质产量 (%) Dry-matter yield	无施磷肥处理 植株吸磷量 (mg P/pot) P uptake from unfertilized soil	植株吸磷量 (%) P uptake
水稻土 Paddy soil	$\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4$		0.157	-0.306	-0.210	-0.046	-0.263
	$\frac{1}{3}pAl + pH_2PO_4$		0.161	-0.304	-0.206	-0.042	-0.259
	$-RTlna_{H_2PO_4^-}$		0.147	-0.314	-0.211	-0.053	-0.271
	$\frac{1}{2}pMn + pH_2PO_4$		0.044	-0.349	-0.236	-0.144	-0.288
菜园土 Garden soil	$\frac{1}{2}pCa + pH_2PO_4$		-0.845*	-0.923**	-0.926**	-0.877**	-0.907**
	$\frac{1}{3}pAl + pH_2PO_4$		-0.842*	-0.924**	-0.927**	-0.877**	-0.908**
	$-RTlna_{H_2PO_4^-}$		-0.844*	-0.923**	-0.926**	-0.877**	-0.908**

* $p \leq 0.05$, ** $p \leq 0.01$.

各级无机磷)的数量分布比例也很相近,有机磷约占全磷的 29%, 闭蓄态磷和非闭蓄态磷酸铁分别约占无机磷总量的 53% 和 29%, 磷酸钙和磷酸铝所占比重都不大,其中磷酸钙比磷酸铝多一些。通过土壤有效磷测定值与上述作物反应参比标准作相关分析表明, Olsen 法 ($pH = 8.5$) 用于测定两类土壤有效磷都是适宜的 ($P < 0.05$)。不过,通过土壤各形态无机磷量与上述作物反应参比标准作相关分析表明,两类土壤的有效磷源不同,

水稻土中非闭蓄态磷酸铁对土壤有效磷贡献最大,菜园土中非闭蓄态磷酸铝对土壤有效磷贡献最大。为什么磷酸盐位适用于菜园土的需磷诊断却不适用于水稻土的需磷诊断,这确是一个值得深入研究的问题。水稻土与旱地土壤的主要区别之一是氧化还原状况不同。显然,研究上述问题时必须联系水稻土的氧化还原特点。磷酸铁位 ($\frac{1}{3}pFe + pH_2PO_4$) 的测定和研究可能有助于把磷酸盐位用于水稻土的需磷诊断。

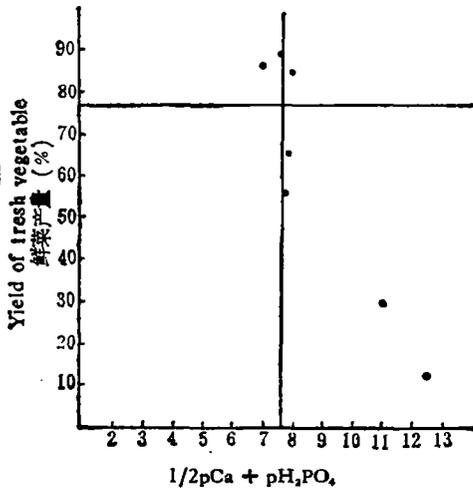


图 2 菜心对磷肥反应的临界值

Fig. 2 Scatter diagram of percentage yield of vegetable vs. phosphate potentials

(二) 临界磷酸盐位值

根据 Cate^[6] 确定临界值的简易方法, 绘出菜园土磷位值与鲜菜百分产量

的相关点阵图(图 2)。

由图 2 可看出,菜园土磷位值对于菜心的临界指标为 7.6。用相同的方法, 求出菜园土磷酸铝位对于菜心的临界指标为 7.8, $-RT\ln a_{H_2PO_4^-}$ 为 8.8×10^3 (卡/克分子)。大于这些临界值,施磷肥获得增产的机率高。

(三) 土壤的磷位分布

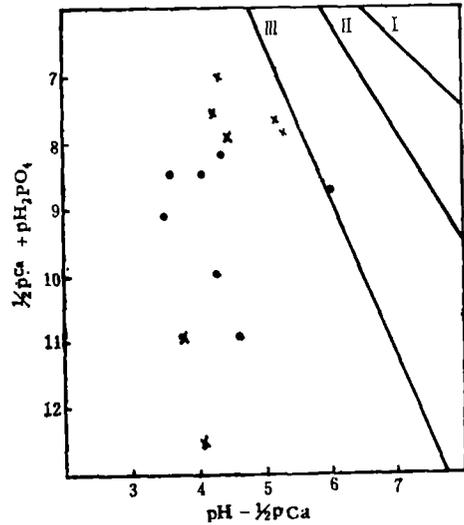
现将两类土壤的磷位与石灰位作成相关点阵图 (图 3)^[10]。从图 3 可发现,两类土壤的磷位点阵绝大部分落在羟基磷灰石溶度线以下,表明这两类土壤的磷位不是由磷酸钙盐的溶度所控制。据洪顺山和朱祖祥^[4]的研究结论,铁铝磷化物只在石灰位 <2.0 时才稳定。而被测定的这两类土壤的石灰位都落在 3.0—6.0 之间,因此控制这两类土壤中磷位的主要磷形态可能是吸附性磷。这与上述土壤有效磷源的研究结果是一致的。据此可推知,控制水稻土磷位的主要磷形态是吸附性磷酸铁,控制菜园土磷位的则主要是吸附性磷酸铝。

(四) 关于土壤磷酸盐位测定的一些问题

本试验的两类土壤曾用 0.01M CaCl₂ 溶液(不加磷)浸提(25℃ 振荡 1 小时),结果用本试验测磷方法测不出磷含量,说明在这两类土壤上用此法求磷位(PP)是不适宜的。改用广为引用的 Beckett 等^[12]在 CaCl₂ 溶液中加磷 $0-5 \times 10^{-5}$ M 的浸提方法求平衡磷位(EPP)也不理想。这可能是此两类土壤固定磷的能力很强的缘故。本试验加磷的浓度是较适宜的,但却给求磷位势缓冲能力(PBC)^[12]造成困难。

用本文方法所得到的菜园土提取液含锰离子(Mn²⁺)浓度极低,用本文测锰方法测不出来,用上述浸提液淹浸风干土 20 天后,用原子吸收光谱法仍测不出。这表明本试验两类土壤中锰离子(Mn²⁺)的活度有很大不同。

从本文前面的分析可知,测定水稻土的磷酸铁位是很有必要的。遗憾的是用本文方法所得到的两类土壤提取液含铁离子的浓度极低,用邻啡罗啉比色法和 α, α' -联吡啶比色法在 72 型光电分光光度计上测定都测不出,用原子吸收光谱法亦测不出。用上述浸提液淹浸风干土 20 天后用原子吸收光谱法仍测不出。淹浸 50 天后用上述两种比色法还是



● 水稻土 Paddy soil ● 菜园土 Garden soil
 I, II, III, 分别为水化磷酸二钙, 磷酸八钙和羟基磷灰石
 I, II, III are dicalcium phosphate (dihydrate, octocalcium phosphate and hydroxyapatite, respectively)

图 3 土壤磷位和石灰位的关系
 Fig. 3 The relationship between soil phosphate potentials and lime potentials

测不出。但用田间湿土以 $0.01 M CaCl_2$ 溶液在 $25^\circ C$ 振荡 5 分钟即可测出。由此看来, 如何测定磷酸铁位需要进一步探索。

磷酸盐位用于水稻土的需磷诊断仍存在不少问题。正如朱祖祥^[1]所指出的, 除应该根据其氧化还原状况的特点改进浸提方法外, 至少还应该与亚铁离子甚至锰离子 (Mn^{2+}) 的活度联系起来。水稻土磷酸盐位的表示方法也有待于研究。

三、结 语

1. 磷位、磷酸铝位和 $-RT \ln a_{H_2PO_4^-}$ 都适宜用于菜园土需磷诊断。三者对盆栽菜心的临界指标分别约为 7.6, 7.8 和 8.8×10^3 (卡/克分子)。

2. 本试验测定的磷位、磷酸铝位、磷酸锰位和 $-RT \ln a_{H_2PO_4^-}$ 与盆栽水稻对磷肥反应之间无一定的相关性。

3. 水稻土和菜园土的磷位主要由吸附性磷所控制。

4. 在本试验测定条件下, pCa 和 pAl 基本上是常数, $-RT \ln a_{H_2PO_4^-}$ 可代表磷位和磷酸铝位。

5. 本试验的两类土壤用一般磷位测定方法得到的提取液含铁离子浓度极低; 测定平衡磷位时在浸提液中所加磷的浓度必须较大(大于 $5 \times 10^{-5} M$)。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所, 1978: 土壤理化分析。上海科学技术出版社。
- [2] 朱祖祥, 1965: 土壤中有有效养料的能量概念。土壤物理化学专题综述, 1—33 页, 科学出版社。
- [3] 朱祖祥, 1979: 土壤磷酸盐位的理论和应用。土壤学报, 第 16 卷 2 期, 190—202 页。
- [4] 洪顺山、朱祖祥, 1979: 从磷酸盐位探讨土壤中磷的固定机制及其有效度问题。土壤学报, 第 16 卷 2 期, 94—109 页。
- [5] Glastone, S. (贾立德等译, 1958) 1947: 电化学概论。第 172 页, 科学出版社。
- [6] Cate, R. B., Jr. and Nelson, L. A., 1965: A rapid method for correlation of soil test analysis with plant response data. North Carolina Agric. Exp. Stn., International Soil Testing Series Tech. Bull. No. 1.
- [7] Chang, S. C. and Jackson, M. L., 1957: Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci., 84: 133—144.
- [8] Dalal, R. C. and Hallsworth, E. G., 1976: Evaluation of the parameters of soil phosphorus availability factors in predicting yield response and phosphorus uptake. Soil Sci. Soc. Am. J., 40: 541—546.
- [9] Fried, M. and Dean, L. A., 1952: A concept concerning the measurement of available soil nutrients. Soil Sci., 73: 263.
- [10] Lindsay, W. L. and Moreno, E. C., 1960: Phosphate phase equilibria in soils. Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 24: 177—182.
- [11] Schofield, R. K., 1955: Can a precise meaning be given to available soil phosphorus? Soils and Fert., 18: 373—375.
- [12] White, R. E. and Beckett, P. H. T., 1964: Studies on the phosphate potentials of soils. I. III. Plant and Soil., 20: 1—16, 21: 253—282.

A STUDY ON THE APPLICATION OF PHOSPHATE POTENTIAL IN DIAGNOSING PHOSPHORUS REQUIREMENT OF SOILS

Lin Zhongyan

(Department of Soils and Agriculture Chemistry, South China Agriculture College)

Summary

Paddy soils and vegetable soils (pH 5.10—6.95, organic matter 1.21—2.95% and total phosphorus (P) 0.021—0.067%) in granite area of South China were used in pot experiments applied phosphatic fertilizer, and the "A" values for available phosphorus according to Fried were determined. The soil samples were fractionated for their soil inorganic P-fractions by the procedure of Chang and Jackson. Equilibrium phosphate potentials $\left(\frac{1}{2} pCa + pH_2PO_4\right)$, aluminum phosphate potentials $\left(\frac{1}{3} pAl + pH_2PO_4\right)$, manganese phosphate potentials $\left(\frac{1}{2} pMn + pH_2PO_4\right)$ and $-RT \ln a_{H_2PO_4^-}$ were determined according to White and Beckett's method.

Results obtained and were compared with the "A" values, percentage yield and phosphorus uptake of rice and vegetable crops. Conclusions come from the obtained data are as follows:

1. $\frac{1}{2} pCa + pH_2PO_4$, $\frac{1}{3} pAl + pH_2PO_4$ and $-RT \ln a_{H_2PO_4^-}$ of the vegetable soils showed significant correlation with the parameters, while results from the paddy soils were insignificant.

2. The critical values of $\frac{1}{2} pCa + pH_2PO_4$, $\frac{1}{3} pAl + pH_2PO_4$ and $-RT \ln a_{H_2PO_4^-}$ of the vegetable soils for the experiment were about 7.6, 7.8 and 8.8×10^3 (cal/mol.), respectively.

3. The phosphate potentials of the paddy soils and vegetable soils were mainly controlled by the adsorbed phosphate.

4. In this study, the pCa and pAl were constants and $-RT \ln a_{H_2PO_4^-}$ could represent $\frac{1}{2} pCa + pH_2PO_4$ and $\frac{1}{3} pAl + pH_2PO_4$.