

Bowman-Cole 土壤有机磷分组法的探讨*

贺 铁 李世俊

(华中农业大学土化系)

摘 要

采用 Bowman-Cole 法的几种浸提剂和浸提步骤大体上可将矿化难易不同的几种有机磷化合物区分开来。采用该法所测得的土壤有机磷四种组分,其矿化速率有随土壤有机磷组分活性增强而增加的趋势。因此,该法能用来监测土壤有机磷对植物有效性的

高低。关于土壤有机磷组分与土壤供磷能力的关系,迄今仅在1978年才首次发表了 Bowman 和 Cole^[1] 提出的土壤有机磷对植物有效性分组较系统的化学鉴别法,把土壤有机磷分为四组:活性有机磷,指能溶于 $0.5 M NaHCO_3$ 而易矿化又易为植物吸收的组分;中度活性有机磷,指能溶于 $1 M H_2SO_4$ 而较易矿化又较易为植物吸收的组分;中稳性有机磷,指能溶于 $0.5 M NaOH$, 在 $pH 1-1.5$ 的条件下不发生沉淀而较难矿化又较难为植物吸收的组分;高稳性有机磷,指能溶于 $0.5 M NaOH$, 在 $pH 1-1.5$ 的条件下产生沉淀而很难矿化又很难为植物吸收的组分。他们的研究结果还指出,这四组有机磷之和大约相当于 Saunders-Williams 干烧法的有机磷总量。所以他们认为能用该法来监测土壤有机磷对植物的有效性和查明影响土壤有机磷组分的因素。然而,该法在机理上除活性有机磷组分的分组依据较清楚外^[2],其它各组分的分组依据还不大清楚,如中度活性和稳定性有机磷的其他几组酸碱浸提剂是否能反映植酸盐类有机磷化合物在可溶性和矿化速率上的区别,尚未得出实验结论。而且植酸盐类在 $0.5 M NaHCO_3$ 中的可溶性也不清楚。故本文从此角度,完全采用 Bowman-Cole 法的浸提步骤进行了已知几种有机磷化合物在各组浸提剂中的可溶性及其在土壤中的矿化速率的模拟试验,同时对该法的重现性再加以验证。

一、材料和方法

(一) 材料 供试土样:采集鄂东南水稻土耕层土样(0—15厘米)13个,其基本情况见表1。供试化学药品:除植酸钙、植酸铁为自己制备外,核糖核酸钠、葡萄糖-6-磷酸、卵磷脂、甘油磷酸、腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶及尿嘧啶均为试剂商品。

(二) 方法

1. 土壤有机质:硫酸重铬酸钾容量法。

* 本文得到中国科学院科学基金的资助,并承蒙陈华英、杨补勤两位教授与李学垣、张宜春、刘昌智、刘武定和刘雄德五位副教授的指教,谨此致谢。

表 1 鄂东南水稻土一些耕层土样的情况*
Table 1 Properties of the samples from the plough horizon of paddy soil in the southeastern Hubei

土样编号 Soil sample No.	有机质(%) O. M.	pH	全磷 (ppm) Total P	速效磷 (ppm) Available P	活性磷 (ppm) Labile organic P	中度活性磷 (ppm) Moderately labile organic P	中稳性磷 (ppm) Moderately resistant organic P	高稳性磷 (ppm) Highly resistant organic P	说 明 Explanation
1	1.36	5.6	334	4.8	6.3	54.5	51.9	3.2	成土母质为第四纪红色粘土, 1974 年辟为稻田, 长期只施氮磷等化肥
2	1.39	5.4	332	4.5	6.9	61.2	62.3	3.2	
3	1.17	5.6	356	4.0	6.4	42.1	56.2	3.7	
4	2.55	5.8	368	4.3	9.2	63.6	83.6	5.0	成土母质为第四纪红色粘土, 老稻 田, 长期紫云英本田沤青与施用厩磷 等化肥。
5	2.66	5.8	355	4.4	7.0	60.2	71.2	4.5	
6	2.44	5.8	380	6.9	9.1	64.1	81.9	5.1	
7	2.56	5.8	353	5.5	9.4	86.0	66.0	4.2	
8	2.65	5.8	657	13.0	8.4	143.0	41.4	5.0	成土母质为花岗岩片麻岩, 1973 年辟 为稻田, 长期紫云英本田沤青或堆肥 还田与施用厩、磷等化肥。
9	2.15	5.8	392	13.0	7.4	51.2	47.7	5.0	
10	2.45	5.8	580	40.0	7.3	86.6	74.1	5.8	
11	3.10	5.8	936	33.0	15.0	442.0	67.5	4.7	成土母质为花岗岩片麻岩, 老稻田, 长 期猪粪、堆肥还田与只施厩肥
12	2.94	5.8	800	24.0	20.0	351.0	69.6	4.5	
13	2.83	5.8	931	30.0	12.0	454.0	54.6	4.5	

* 1984 年 2 月采样。全磷: 高氯酸硫酸消化。速效磷: Olsen 法。土壤有机磷分組: Bowman-Cole 法。

2. 土壤 pH 标准色卡法。

3. 土壤有机磷分组采用 Bowman-Cole 法^[4]。

4. 土壤磷脂: 采用 Hance-Anderson 法^[5]。

5. 土壤核酸: 采用高压液相色谱测定组成土壤核酸的四种碱基, 即腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶和尿嘧啶的含量之和来确定土壤核酸含量^[1,7]。

6. 恒温培养试验: (1) 研究五种有机磷化合物在土壤中的矿化速率的差异, 验证 Bowman-Cole 法的可靠性。采取 6 个处理 3 次重复(供试土样 7 号)。都按每克土样加入 60 微克的纯有机磷量的同等标准, 称取葡萄糖-6-磷酸、甘油磷酸、核糖核酸钠、植酸钙与植酸铁, 分别置于盛有 8.0000 克土样的 10 毫升烧杯中, 充分拌匀, 加 5 毫升蒸馏水湿润。同时设置不加有机磷化合物的土样作为对照处理。(2) 检验 Bowman-Cole 法所测得的土壤有机磷四种组分在矿化速率上是否存在差异。称取具有代表性土样 2 号、7 号与 11 号各 2.5000 克, 分别置于 10 毫升的烧杯中(四次重复), 加 1.5 毫升蒸馏水湿润。

把以上处理样本置于培养箱中, 保持 32℃ 进行培养。在培养期间, 每天加适量水保持湿润。按培养试验的目的与要求确定不同的培养天数, 并按时采用 Bowman-Cole 法测定土壤有机磷的四种组分和采用 Olsen 法测定土壤速效磷。

二、结果与讨论

(一) 几种有机磷化合物在 Bowman-Cole 法各组浸提剂中的可溶性和在土壤中的矿化速率

就有机磷化合物在浸提剂中的可溶性而言, 从表 2 可以看出, 植酸钙绝大部分溶于 1 M H₂SO₄ 溶液中, 但有一小部分可溶于 0.5 M NaHCO₃ 溶液中。植酸钙经 1 M H₂SO₄ 溶解处理之后, 剩下未溶部分再经 0.5 M NaOH 溶液处理也不溶解, 这与 R. H. Jackman 等人的实验结果一致^[8]。植酸铁与植酸钙不同, 很少溶于 0.5 M NaHCO₃ 溶液中, 虽可较多量溶于 1 M H₂SO₄ 溶液中, 但大半还是溶于 0.5 M NaOH 溶液中。核糖核酸钠、卵磷脂、

表 2 Bowman-Cole 法若干有机磷化合物的可溶性和水解率*

Table 2 The solubility and hydrolytic rate of some organic phosphates by extracted by Bowman-Cole's method

有机磷化合物的种类 Species of organic P compounds	0.5 M NaHCO ₃		1MH ₂ SO ₄		0.5MNaOH	
	水解脱磷 (P%) Hydrolyzable P	可溶解的有机磷 (P%) Soluble Organic P	水解脱磷 (P%) Hydrolyzable P	可溶解的有机磷 (P%) Soluble organic P	水解脱磷 (P%) Hydrolyzable P	可溶解的有机磷 (P%) Soluble organic P
植酸钙	7.40	26.30	10.80	83.0	—	—
植酸铁	0.16	9.79	2.91	44.9	3.61	48.1
核糖核酸钠	0.03	95.20	1.45	99.2	—	—
卵磷脂	0.20	92.60	—	100.1	—	—
葡萄糖-6-磷酸	1.44	90.10	—	101.1	—	—
甘油磷酸	2.03	97.60	—	103.1	—	—

* 1. 各种有机磷化合物药品均分别进行了水提液无机磷与有机磷的含量分析, 下同。

2. 水解脱磷% = $\frac{\text{浸提液无机 P 量} - \text{水提液无机 P 量}}{\text{有机 P 总量}}$ 。

3. 可溶解的有机磷% = $\frac{\text{消化浸提液 P 总量} - \text{浸提液无机 P 量}}{\text{有机 P 总量}}$ 。

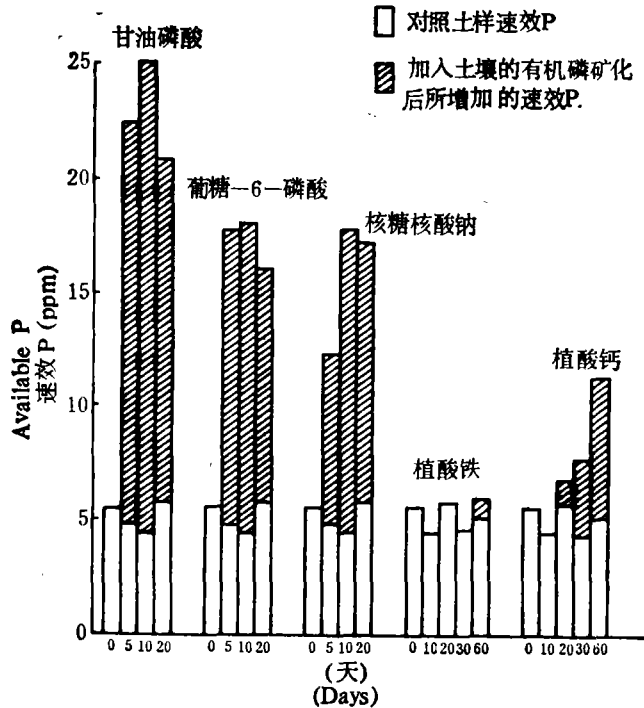


图 1 几种有机磷化合物在水稻土中的矿化速率

Fig. 1 The mineralization rate of some organic phosphorus compounds in the paddy soil

葡萄糖-6-磷酸和甘油磷酸几乎都可全部溶于 1 M NaHCO_3 溶液中, 这仍与 Bowman-Cole 法一致。

有机磷化合物在土壤中的矿化速率可从图 1 看出, 在每一个处理土样均加入同等量的纯有机磷化合物, 经过分段定期培养, 同不加有机磷化合物的对照土样相比, 甘油磷酸、葡萄糖-6-磷酸和核糖核酸钠处理的土样从第 5 天起土壤速效 P 净增分别为 373%, 275% 和 159%, 到第 10 天更分别显著增加到 473%, 313% 和 303%, 矿化速率很高, 表明这几种有机磷化合物很易为植物吸收利用。植酸铁则与其相反, 直到第 60 天未见土壤速效磷明显增加, 矿化速率很低, 表明这种有机磷化合物很难为植物吸收利用。植酸钙又与植酸铁不同, 从第 30 天起, 就比对照土样的速效磷明显增加 69%, 于第 60 天更明显增加到 119%。可见, 植酸钙的矿化速率和有效性居于中等水平。

结果表明, 采用 Bowman-Cole 法的浸提剂和步骤能把几种有机磷化合物按其可溶性和矿化速率的不同将其大体区分开来。该法不仅能反映活性磷的划分具有一定的可靠性, 而且能反映中度活性磷和稳定性磷的划分也具有一定的可靠性。中度活性磷很可能与植物钙有关, 稳定性磷很可能与植物铁有关。但须指出, 土壤中有机磷化合物的组成与性质相当复杂^[2,3], 这还有待进一步研究。

(二) 土壤核酸、磷脂含量与土壤活性有机磷含量的关系

表 3 结果表明, 应用 Bowman-Cole 法测定土壤活性磷的含量, 其值与土壤核酸、磷脂的含量之间呈非常显著正相关, 经回归分析, 在一定范围内, 土壤活性磷值确随土壤核酸、

表3 水稻土的核酸或磷脂的含量与活性磷含量的关系

Table 3 The relationship between the content of the labile P content of nucleic acid or lecithin in paddy soils

土壤编号 Soil sample No.	核酸 (ppm) Nucleic acid	磷脂 (ppm) Lecithin	活性磷 (ppm) Labile P	相关系数与回归方程 Coefficient of correlation and regression equation	
				核酸(x)与活性P(y)之间的关系 Relation between nucleic acid(x) and labile P(y)	磷脂(x)与活性P(y)之间的关系 Relation between lecithin(x) and labile P(y)
1	13.1	2.7	6.3	$n = 9$ $r = 0.863$ $p < 0.01$ $\hat{y} = 0.6308x - 1.88688$	$n = 9$ $r = 0.868$ $p < 0.01$ $\hat{y} = 2.8897x - 3.1137$
2	12.3	3.6	6.9		
3	13.0	3.0	6.4		
4	17.2	4.3	9.2		
5	17.6	4.6	7.0		
6	17.6	4.5	9.1		
11	27.1	6.6	15.0		
12	26.8	6.3	20.0		
13	27.9	5.9	12.0		

磷脂含量的增减而增减。这也可证实 Bowman-Cole 法具有一定的可靠性。

(三) 土壤有机磷各组分的矿化速率

Bowman-Cole 法测出的土壤有机磷四种组分在短期间矿化速率的差异结果见图 2—5。

从 0—30 天,三个土样的有机磷四种组分的矿化结果表明、高稳性磷、中稳性磷、中度活性磷和活性磷经恒温培养后,其含量因矿化而可持续下降的天数大体上依次分别为零天、10 天、20 天和 30 天。可持续矿化天数随土壤有机磷组分活性增强而增加;其矿化最大损失量占培养零天原始土样含量的百分数依次分别为 3.5%, 15%, 43% 和 50%;矿化百分数也随土壤有机磷组分活性增强而增加(其中仅 7 号土样活性磷组分有所特殊,未计算在内,原因尚待研究)。

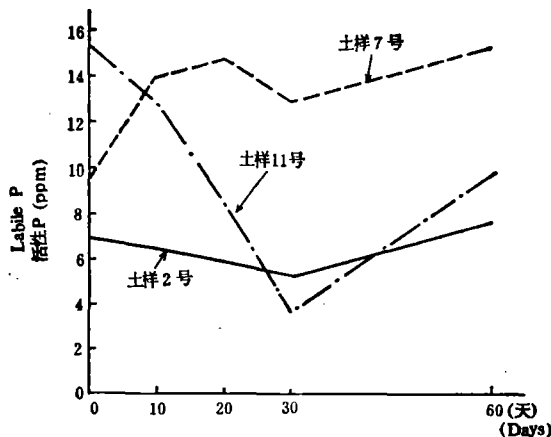


图2 水稻土活性磷转化动态曲线

Fig. 2 The dynamic curves of transformation of in labile P in the paddy soil

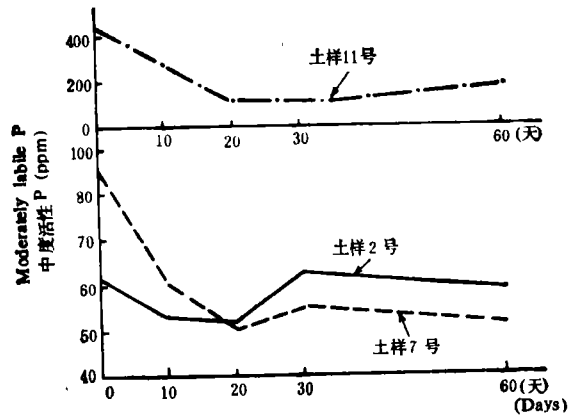


图 3 水稻土中度活性磷转化动态曲线

Fig. 3 The dynamic curves of transformation of in moderately labile P in the paddy soil

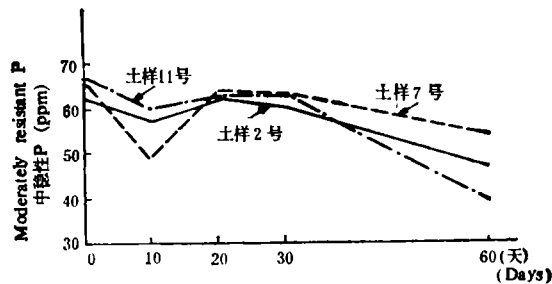


图 4 水稻土中抗性磷转化动态曲线

Fig. 4 The dynamic curves of transformation of in moderately resistant P in the paddy soil

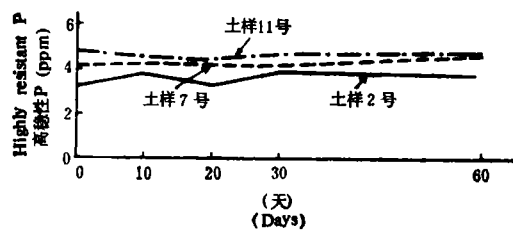


图 5 水稻土高抗性磷转化动态曲线

Fig. 5 The dynamic curves of transformation of in highly resistant P in the paddy soil

试验进一步证实, Bowman-Cole 法所测出的土壤有机磷四种组分, 通过土壤微生物的分解过程, 在一定程度上可以反映出矿化速率的差异。因此, 可以应用该法来监测土壤有机磷对当季作物特别是苗期的供磷能力。

(四) Bowman-Cole 法的土壤有机磷分组可靠性的数学分析

为了确定 Bowman-Cole 法的土壤有机磷分组是否区分出了不同性质的土壤有机磷

化合物及区分程度的大小,本文应用 R-型因子分析法对前述表 3 中 12 个土样(1—6号, 8—13 号)的土壤有机磷四种组分之间的关系借助电子计算机进行了分析。

从表 4 可以看出,变量 X_1 (活性磷)和变量 X_2 (中度活性磷)的关系较为密切,

$$r = 0.833,$$

其他变量之间相互关系均不密切。

表 4 相关系数矩阵

Table 4 The correlation coefficient matrix

变量 Variable	X_1	X_2	X_3	X_4
X_1 (活性 P)	1			
X_2 (中度活性 P)	0.833	1		
X_3 (中稳性 P)	0.140	-0.153	1	
X_4 (高稳性 P)	0.190	0.125	0.444	1

进而,表 5 的结果表明,因子 f_1 , f_2 和 f_3 已决定了总变异的 97.1%, 第四个因子 f_4 的贡献较小, 可以将它略去, 认为影响四组有机磷变化的主要因子是 f_1 , f_2 和 f_3 。又从表 6 知道, 各个变量的公因子方差 h^2 值一般都在 94% 以上, 表明这三个主因子已基本决定了各个变量。其中变量 X_1 (活性磷)和 X_2 (中度活性磷)基本上受因子 f_1 控制, 变量 X_3 (中稳性磷)基本上受因子 f_2 控制, 变量 X_4 (高稳性磷)基本上受因子 f_3 控制。因此, 土壤有机磷四种组分分别受三个独立因子的控制, 故可证明 Bowman-Cole 法基本上可划分出不同性质的土壤有机磷化合物, 具有一定的可靠性。

表 5 相关矩阵的特征向量和特征值

Table 5 The eigenvector and eigenvalue of the correlation matrix

特征向量 Eigenvector	f_1	f_2	f_3	f_4
特征值	1.904	1.421	0.561	0.114
在总变异中所占比例(%)	47.6	35.5	14.0	2.85
累积比例(%)	47.6	83.1	97.1	100

表 6 旋转因子矩阵

Table 6 The rotated factor matrix

变量 Variable	主因子 Principal factors			
	f_1	f_2	f_3	h^2
X_1	0.958	0.166	0.058	0.949
X_2	0.951	-0.187	0.087	0.946
X_3	-0.014	0.968	0.234	0.992
X_4	0.095	0.229	0.968	0.999

参 考 文 献

- [1] Adams, A. P., Bartholomew, W. V. and Clark, F. E., 1954: Measurement of nucleic acid components in soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 18: 40—46.
- [2] Anderson, A., 1975: Other organic phosphorus components. *Soil Components. Volume 1*, pp. 305—301. Edited by John, E. G.
- [3] Bowman, R. A. and Cole, C. V., 1978a: Transformations of organic phosphorus substrates in soils as evaluated by NaHCO_3 extraction. *Soil Sci.*, 125: 49—54.
- [4] Bowman, R. A. and Cole, C. V., 1978b: An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland. *Soil Sci.*, 125: 95—101.
- [5] Dalal, R. C., 1977. Soil organic phosphorus. *Advances in Agronomy.*, 29, 83—117.
- [6] Hance, R. J., and Anderson, G., 1963: Identification of hydrolysis products of soil phospholipids. *Soil Sci.*, 96: 157—161.
- [7] Harmenberg, J., Larsson, A. and Hagberg, C. E., 1983: Reversed-phase high performance liquid chromatography (HPLC) of nucleoside in cell extracts with special deoxythymidine. *Journal of Liquid Chromatography.* 6(4): 655—666.
- [8] Jackman, R. H. and Black, C. A., 1951a: Solubility of iron, aluminum, calcium and magnesium inositol phosphates at different pH values. *Soil Sci.*, 72: 179—186.

ON THE FRACTIONATION OF ORGANIC PHOSPHORUS IN SOIL BY BOWMAN-COLE'S METHOD

He Tie and Li Shijun

(*Central China Agricultural University*)

Summary

Experiment was made to verify the fractionation of organic Phosphorus in paddy soils of southeastern Hubei by Bowman-Cole's method. Results obtained showed that the rates of mineralization of the four organic phosphorus fractions (labile P, moderately labile P, moderately resistant P, highly resistant P) in the soils tended to increase with the enhance of their activity. As a result, the method of organic phosphorus fractionation can be used to monitor soil organic phosphorus availability for plants.