

磷肥肥粒对周围微域土壤 pH 的影响*

曹志洪 李庆逵
(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文报告了常用的三种国产磷肥的饱和溶液的性质、组成及其施入土壤后对肥粒周围微域土壤 pH 的影响。

普钙饱和溶液是强酸性的, pH 为 2.5 左右, 施入土壤后降低了所有供试土壤之微域 pH 值。钙镁磷肥饱和溶液则是强碱性的, pH 为 9.7 左右, 施入土壤后提高了所有供试土壤的微域 pH 值。而磷铵肥料的饱和溶液是中性的, pH 为 7.5 左右, 施入土壤后使黄土性土壤的微域 pH 下降但使中性水稻土和酸性红壤的微域 pH 上升。无论何种磷肥、何种土壤, 其施肥前后微域 pH 变化值 (Δ pH) 之大小与土壤质地、缓冲性能及原来土壤 pH 值的高低有关。

土壤 pH 与土壤中营养元素的形态、有效性及作物对养分的吸收都有重要意义^[1-6,10]。磷肥, 特别是过磷酸钙施入土壤后对其周围微域土壤 pH 的影响早为人们所重视^[7,9,11,12]。迄今, 国内关于磷肥饱和溶液的性质及施磷后对土壤微域 pH 之影响的研究报道甚少。

为了解磷肥施入黄土性土壤后的化学行为及其与磷肥肥效的关系, 我们对上述问题做了初步研究, 现将部分结果报告如下。

一、材料与方 法

供试土壤是分别来自河南省封丘县的居廪、三里庄和黄陵的淤土、两合土和砂土, 它们是黄淮海平原的三种代表性的潮土。此外, 还选用了土壤性质上与潮土有显著差异的江苏省太湖地区的白土和江西省进贤县的红壤做对照。各供试土壤的理化性质见表 1。

供研究的磷肥是南京化学工业公司磷肥厂生产的普通过磷酸钙 (SP)、含磷 6.21%; 磷铵 (AP), 含磷 23.6%, 它是一种磷酸二铵和磷酸一铵的混合产品; 镇江磷肥厂生产的钙镁磷肥 (Ca-Mg-P), 含磷 6.60%。

试验中所用磷肥肥粒直径约为 4mm, 重为 0.06 克/粒。普钙和磷铵的颗粒是直接来自出厂的肥料中挑选出来的, 将粒径大约相近的肥粒放进 105°C 烘箱中干燥平衡四小时后称重, 调节到重量一致备用。钙镁磷肥的颗粒是在盘式成粒器中加粘结剂滚成粒子, 然后挑选大小适当的颗粒置于 105°C 烘箱中干燥平衡四小时, 称重、调节重量后备用。

称通过 20 目的供试土壤 400 克于直径为 9 厘米的结晶皿中。加入适量水成稠厚的泥浆状, 使土面保持水平光滑, 在室温下平衡 24 小时。吸去表层积水, 把磷肥肥粒放在结晶皿中心, 用细玻璃棒将肥粒推

* 本文系第一作者在李庆逵教授指导下完成的博士学位论文“黄土性土壤的磷素化学”之一部分。

表 1 供试土壤的理化性质

Table 1 Chemical and physical properties of tested soil

土 壤 Soil	pH	有机质 OM (%)	全 氮 TN (%)	全 磷 P ₂ O ₅ (%)	有效磷 (Avail.)* P ₂ O ₅ (ppm)	代换量 (me/100g)	粘粒** (%) Clay
淤土	8.18	0.95	0.068	0.137	1.50	13.24	56.2
两合土	8.26	1.13	0.064	0.157	15.3	8.94	26.3
砂土	8.36	0.48	0.032	0.108	3.90	4.82	11.4
白土	6.15	2.72	0.160	0.096	10.1	17.54	50.7
红壤	4.63	0.87	0.073	0.085	4.0	11.18	72.9

* Olsen-P; ** <0.001mm

入深 1.5 厘米处 (图 1), 立即用磨细干土把玻璃棒所留下的管穴填平。然后, 将结晶皿放在 25°C 的培养箱中培养一昼夜, 取出后在 25°C 的恒温室中用微 pH 电极测定肥粒周围微域土壤 pH 在水平方向上的变化。电极插入深度为 1 厘米, 测定值除中心点外均是同心圆上三个点的平均值。

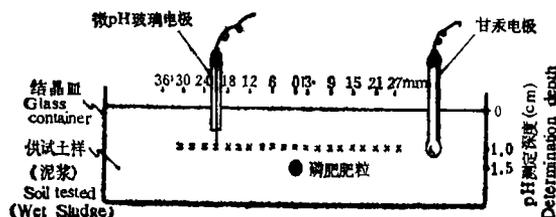


图 1 测定磷肥肥粒对周围微域土壤 pH 影响的装置

Fig. 1 Diagram showing determination of micro-zonal Soil. pH around the P-granule

二、结果和讨论

(一) 磷肥饱和溶液的性质

根据 Lindsay^[9] 等的提议, 磷肥饱和溶液是指磷肥与水在 25°C 的温度下作用二天平衡时的饱和溶液。我们将国产几种磷肥按上述方法制备成饱和溶液, 测定了 pH、磷酸离子 (H₂PO₄⁻) 及其他有关离子的浓度, 结果列于表 2。

表 2 常用的国产磷肥的饱和溶液之化学性质

Table 2 Chemical properties of saturated solution (25°C) of phosphate fertilizer commonly used in china

磷 肥 P-Source	化学式 Formula	pH	P Ca ²⁺ K ⁺ Mg ²⁺ Na ⁺ Fe ²⁺ Mn ²⁺						
			ppm						
普钙 (OSP)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	2.47	4650	874	42.5	472	7.5	60.0	20.0
磷铵 (AP)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₄ H ₂ PO ₄	7.44	11,600	0	15.0	0.16	6.0	4.0	0.8
钙镁磷肥 (Ca-Mg-P)	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	9.66	2.75	6.0	5.0	3.93	17.5	0	0

由表可见, 普钙的饱和溶液是酸度很强的溶液, pH2.5 左右。当普钙施入土壤后形成的这种强酸性溶液将产生一系列的影响: 使微域土壤 pH 降低, 溶解某些土壤矿物使铁、铝、钙、镁等离子进入溶液, 改变各种沉淀和溶解反应的条件, 水溶性磷也将被迅速固定或被吸持。表 2 数据还表明国产普钙饱和溶液中还有较多的水溶性钙、镁、钾、铁等养分离子, 它们是硫酸处理磷矿粉时被溶解出来的。这既使普钙除了含有磷、硫营养外还具备多种其他养分, 同时又将据溶度积原理促进磷的释放或沉淀反应。对磷的吸持、解吸也有一定的影响。

磷铵肥料的饱和溶液是近中性的, 因为它以磷酸二铵为主的。但铵态氮最终将被硝酸化, 其对土壤的作用将仍以酸性为主。因此磷铵肥料在石灰性土壤上有很好的效应^[5], 而在红壤上却并不理想。磷铵饱和液具有很高的磷酸离子浓度, 比普钙高 1—2 倍。这种强大的供磷能力对作物的吸收利用是有利的。

钙镁磷肥饱和溶液则是强碱性, 它是非水溶性磷肥, 故磷的浓度特别低。

测定结果表明, 磷铵和钙镁磷肥的饱和溶液中其他水溶性营养离子的浓度都很低。除了磷铵中的铵离子及钙镁磷肥中的水溶性硅胶外, 这两种磷肥的有效成分比普钙单纯。

(二) 肥粒周围微域土壤 pH 的变化

如前所述, 不同磷肥的饱和溶液有不同的 pH 值, 故施入土壤后对其周围微域土壤 pH 的影响当然也有很大的差异。

表 3 过磷酸钙肥粒周围微域土壤 pH 的变化

Table 3 Soil pH changing around the site of SP fertilizer granule placed

土 壤 Soil	与肥粒的水平距离 Horizontal distance from SP granule (mm)										
	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24	27
淤土	6.73	6.99	7.16	7.49	7.58	7.65	7.65	7.63	7.65	7.65	7.65
两合土	6.47	6.50	6.88	7.20	7.73	7.94	7.99	8.06	8.06	8.06	8.06
砂土	6.09	6.23	6.98	7.15	7.61	7.84	8.13	8.27	8.28	8.28	8.28
白土	4.85	5.25	5.57	5.76	5.92	5.92	5.91	5.91	5.91		
红壤	4.35	4.41	4.95	5.06	5.10	5.10	5.10	5.10			

普钙肥粒周围微域土壤 pH 的变化见表 3。结果表明普钙施入土壤后使所有供试土壤 pH 都降低。例如三种黄土性土壤的 pH 值分别从 7.65, 8.06, 8.27 降到 6.73, 6.47, 6.09。在磷肥肥粒周围有较低的土壤 pH 范围, 对黄土性土壤中磷肥肥效的发挥是有益的。但对白土、红壤来说, pH 继续降低对发挥磷肥的效益是不利的。

pH 值下降的多少与土壤质地等性质有关。两合土、砂土等轻质土壤的缓冲性小, ΔpH 值就大; 淤土、白土和红壤的质地粘重, 缓冲性也大(表 1), 故其 ΔpH 值小。

表 3、表 4、表 5 中的虚线是磷肥肥粒所能影响土壤 pH 的距离 (R), 以此为半径、肥粒为中心的球体是 pH 值有改变的土体的范围。显然, 粘重土壤(淤土、白土、红壤)的 R 值小, 范围也小; 而轻质土壤(两合土、砂土)的 R 值比较大, 肥粒所能影响的土体也就比较大。

表 4 磷铵肥料周围微域土壤 pH 的变化

Table 4 Soil pH Changing Around the Site of AP Fertilizer Granule Placed

土 壤 Soil	与肥粒的水平距离 Horizontal distance from AP granule (mm)										
	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24	27
淤土	7.27	7.27	7.28	7.38	7.54	7.56	7.58	7.61	7.65	7.65	7.65
两合土	7.46	7.48	7.51	7.53	7.55	7.55	7.97	8.04	8.06	8.06	8.06
砂土	7.67	7.65	7.82	7.87	7.96	8.23	8.28	8.30	8.28	8.28	8.28
白土	6.55	6.47	6.25	6.00	5.94	5.92	5.91	5.91	5.91		
红壤	7.88	7.85	7.27	5.63	5.19	5.10	5.10	5.10			

表 5 钙镁磷肥肥粒周围微域土壤 pH 的变化

Table 5 Soil pH changing around the site of Ca-Mg-P fertilizer granule placed

土 壤 Soil	与肥粒的水平距离 Horizontal distance from Ca-Mg-P granule (mm)											
	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30
淤土	8.01	7.84	7.75	7.73	7.72	7.72	7.68	7.65	7.65	7.65		
两合土	8.38	8.33	8.21	8.21	8.16	8.16	8.13	8.13	8.13			
砂土	8.88	8.76	8.57	8.52	8.49	8.39	8.35	8.28	8.28	8.28		
白土	7.21	6.79	6.60	6.50	6.40	6.40	6.37	6.37	6.31	6.25	6.08	6.00 6.00
红壤	7.91	7.58	5.14	5.15	5.14	5.13						

磷铵肥料饱和溶液的 pH 值比黄土性土壤 pH 低,比白土和红壤 pH 高。因此,它对肥粒周围微域土壤 pH 的影响在黄土性土壤上表现为降低了土壤 pH (即 ΔpH 为负值),而在白土和红壤上则是提高了土壤 pH (即 ΔpH 为正值)。例如施肥点(图 1 的“零点”)的 ΔpH 来看,淤土、两合土、砂土分别是 -0.38 , -0.60 , -0.61 , 而白土和红壤分别是 0.64 和 2.78 。

表 4 中淤土的 pH 值在肥粒周围 0—6mm 间比磷铵饱和溶液的 pH 还低,而红壤的 pH 值在肥粒周围 0—1mm 处比磷铵的饱和溶液 pH 还高,这是非常奇怪的,是否由于采用两种不同电极造成的误差,还是因为测定时的条件(例如固体/液体的比例)不同所致¹⁾,这是值得进一步探讨的。

钙镁磷肥饱和溶液的 pH 值比所有供试土壤的 pH 值高,因而提高了供试土壤肥粒周围的微域土壤 pH。表 5 的资料指出:在“零点”的 ΔpH 值各土壤间差异颇大,如黄土性土壤分别是 0.3 , 0.2 和 0.6 ,而白土和红壤却是 1.3 和 2.7 。显然这是与土壤原来的 pH 值高低直接有关。钙镁磷肥能提高红壤中肥粒周围的微域土壤 pH 是这种磷肥在红壤中有较好肥效的原因之一。

值得注意的是钙镁磷肥在白土中能影响 pH 的范围特别大 ($R = 27\text{mm}$ 左右),而在红壤中又特别小 ($R \leq 3\text{mm}$ 左右)。其原因尚需深入研究,但测定结果可以提示我们

1) 测定肥料饱和溶液时用澳大利亚产复合 pH 玻璃电极,而测定磷肥对土壤微域 pH 影响时用南京土壤研究所试制的针形微 pH 玻璃电极。此外,前者是磷肥的饱和溶液,后者是湿润的泥浆,固/液比例差异悬殊。

在红壤中钙镁磷肥的使用更应强调集中施肥的原则。例如条施、穴施等,使磷肥尽可能地接近根系,以利于植物对它的吸收。而在白土中施用,条施与撒施的效果可能相差不多。

三、结 语

1. 国产普通过磷酸钙的饱和溶液是 pH2.5 左右的强酸性溶液,除了磷、硫营养成分外,还含有较丰富的水溶性钙、镁、钾、铁等营养离子,这取决于制造普钙的磷矿石的成份。磷铵肥料饱和溶液是中性的 (pH 为 7.5 左右),而钙镁磷肥饱和溶液是强碱性的 (pH 为 9.7 左右);前者磷酸离子浓度很高,而后者因是水不溶性磷肥,故磷酸离子的浓度很低。二者含其他矿物养分量都很少。

2. 过磷酸钙施入土壤后降低所有供试土壤的肥粒周围微域 pH; 钙镁磷肥则是提高所有供试土壤肥粒周围的 pH; 磷铵肥料使黄土性土壤的微域 pH 有下降,而使白土和红壤的微域 pH 有提高。 ΔpH 的大小和影响土体的范围与质地、缓冲性及土壤原来的 pH 高低有关。质地粘的、缓冲性大的、原来土壤 pH 与磷肥饱和液 pH 的差异小的, ΔpH 的绝对值小,影响的范围也小。反之亦然。

参 考 文 献

- [1] 李庆远, 1964: 土壤磷素组成及磷肥品种对作物生长的影响。中国农业科学, 10: 23—26 页
- [2] 李庆远, 1980: 国际土壤农业化学发展现状。土壤通报, 第 1 期, 25—27 页
- [3] 鲁如坤, 1980: 土壤磷素。土壤通报, 第 1 期, 43—47 页。
- [4] 鲁如坤等, 1982: 农业化学手册。科学出版社。
- [5] 蒋柏藩等, 1983: 土壤磷素状况和磷肥的转化及施用。第 31—44 页, 孙毓主编“土壤养分, 植物营养与施肥”。农业出版社。
- [6] S. L. 蒂斯代尔和 W. L. 威尔逊(孙秀廷等译) 1984: 土壤肥力与肥料。第 42—64 页; 115—145 页。科学出版社。
- [7] 吕美林等, 1985: 钙镁磷肥肥效再探讨。土壤通报, 第 1 期, 31—37 页。
- [8] 于天仁等, 1965: 土壤电化学研究法。科学出版社。
- [9] Lindsay, W. L., et al., 1962: Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 26: 446—462.
- [10] Mengel, K., and E. A. Kirkby, 1982: Principles of plant nutrition. 3rd Ed. pp. 110—125, 387—403. Int. Potash Inst. Bern, Switzerland.
- [11] Ryden, J. C., et al., 1977: Origin of the labile phosphate pool in soils. Soil Sci., 123: 353—361.
- [12] Barber, S. A., 1980. Soil plant interaction in the phosphorus nutrition of plant, pp. 591—616. in F. E. Khasawneh, et al., (Ed) "The Role of Phosphorus in Agriculture" Am. Soc. Agron., Crop Sci. Soc. Am., and Soil Sci. Soc. Am. Madison Wis.

EFFECT OF PHOSPHORUS FERTILIZER GRANULE ON THE pH OF SOIL ADJACENT TO THE APPLICATION SITE

Cao Zhihong and Li Chingwei

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

Chemical composition of saturated solution of phosphate fertilizers commonly used in China have been evaluated. The data indicate that saturated solution of super phosphate (OSP) is a strong acid ($\text{pH}=2.47$) solution with high concentration of P (4650 ppm), accompanied with certain Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Fe^{3+} , and Mn^{2+} . The saturated solution of AP is a neutral solution ($\text{pH}=7.44$) with a concentration of P higher than OSP by 1—2 times (11,600 ppm-P). However, the solution of saturated serpentine phosphate (Ca-Mg-P) is an alkaline solution ($\text{pH}=9.66$) with very low concentration of P (less than 3 ppm).

There is a strong effect of P-fertilizers on the pH of soil adjacent to the granule applied. OSP decreased the pH of all soils tested, Ca-Mg-P, however, increased the pH of all soils samples, on the other hand, AP increased the pH of neutral and acid soils but decreased the pH of the loess soils. ΔpH value (positive or negative) and the volume of soil affected by P-fertilizer depend on the soil texture, buffer capacity, and the initial pH difference between the saturated solution of P fertilizer and soil. In general, the heavier texture and the less initial pH difference resulting in the smaller ΔpH value and volume of soil affected, and vice versa.