

有机肥对土壤磷素吸附的影响

赵晓齐 鲁如坤
(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究发现, 有机肥可以显著活化土壤本身的磷, 并能减少磷的吸附, 前者是由于有机肥分解所产生的有机酸, 后者是由于有机肥中碳水化合物对吸附位的掩蔽。去除土壤有机质的试验进一步证明了有机质对吸附位的掩蔽作用。有机肥的水提液可以降低土壤对磷的吸附。证明了磷和有机物之间有竞争吸附的存在。

有机物质对土壤磷素吸附的影响, 引起了国内外学者的极大重视^[4,6,8,10]。但是由于问题比较复杂, 各作者的结论是很不一致的。例如, Holford (1975)^[7] 等人认为在石灰性土壤上, 有机质可与磷竞争在 CaCO_3 上的吸附位, 从而使土壤中加入有机质时能减少磷的吸附, 而 Appelt(1975)^[9] 则认为富里酸和腐殖酸在火山灰土壤上对磷的吸附没有显著影响。在我们的研究中, 为了更接近大田实际, 我们主要研究了有机肥加入土壤对磷吸附的影响。

一、实验材料和方法

供试土壤共 12 个, 分别采自广东等 7 个省。它们的基本性质列于表 1。土壤基本性质的测定都是

表 1 供试土壤基本性质

Table 1 Basic properties of experimental soils

土号 Soil no.	土壤 Soil	采集地点 Location	pH	有机质 (%) O. M.	全磷 (%) Total P	比面 (m^2/g) Spec. surf.	粘粒 (%) Clay ($<0.002\text{mm}$)	无定形铁 (%) Amorphous Fe_2O_3	无定形铝 (%) Amorphous Al_2O_3
1	第四纪旱地	浙江兰溪	5.04	1.2	0.029	196	39.3	0.44	0.245
2	第四纪水田	江西进贤	5.56	2.5	0.036	195	23.3	0.48	0.15
3	第三纪旱地	江西鹰潭	6.66	1.1	0.045	61	1.7	0.15	0.08
4	第三纪水田	江西鹰潭	5.01	2.1	0.025	85	14.1	0.21	0.20
5	花岗岩旱地	广州	5.00	1.8	0.023	171	40.9	0.36	0.57
6	花岗岩水田	广州	5.86	1.5	0.040	124	7.1	0.29	0.15
9	黄棕壤	南京	5.76	1.4	0.057	209	31.0	0.27	0.28
10-2	马肝土	江苏句容	6.28	1.9	0.006	238	29.8	0.43	0.23
12	潮土 (石灰性)	河南封丘	8.68	0.7	0.045	78	9.9	0.07	0.17
11-1	鱗血白土	江苏武进	6.70	2.8	0.095	224	23.7	0.45	0.24
13-1	第四纪水田	湖南长沙	6.36	3.3	0.056	180	34.8	0.28	0.32
13-2	第四纪水田	湖南长沙	6.38	3.0	0.056	191	33	0.26	0.29

根据中国科学院南京土壤研究所主编的《土壤理化分析》一书的方法。另外一些试验方法简述于下。

树脂磷测定：土壤加 RHC_2O_3 型树脂在土液比为 10 时恒温振荡 8 小时。过滤，测 P。

磷等温吸附线制作：土液比为 10 时，加含有不同浓度磷的 0.01mol KCl 溶液，恒温振荡 10 小时，在滤液中测 P。

有机肥制备：稻草、紫云英、猪厩肥， 25°C 时腐解 3 个月后，风干，碾碎。在加入土壤前，经 60°C 烘干，与土壤一起恒温培养 3 个月。

土壤有机质的去除：土壤加 10% H_2O_2 反复处理后在红外灯下烘干磨细过筛。

二、有机肥对土壤磷素的活化作用

我们采用了三种有机肥，即稻草、紫云英、猪厩肥。它们在 C/N 比以及腐解产物等一系列性质上都有明显的不同。

表 2 有机肥对土壤树脂磷的影响

Table 2 Effect of organic manure on soil resin-P level

土 号 Soil no.	土 壤 Soil	树脂磷 Resin-P(ppm)			
		原 土 Undisturbed soil	加 稻 草 + Rice straw	加紫云英 + Milk vetch	加猪厩肥 + Pig manure
1	第四纪旱地	10	19	22	28
2	第四纪水田	16	25	50	67
9	黄棕壤旱地	75.8	85	100	105
10-2	黄棕壤水田	57.6	87	91	102.8
12	潮 土	20	30.8	34	36

表 2 结果表明，土壤加有机肥培育后，树脂磷都明显地增加了，增加的磷，来自两个方面，一是有有机肥本身的磷，二是在有机肥腐解产物影响下，土壤磷的释放。根据腐解试验和腐殖化系数估计，本试验中有机肥带入的可为树脂提取的磷量大致为：稻草 4.4ppm-P ，紫云英 6.4ppm-P ，猪厩肥 10.4ppm-P 。从表 2 结果中可看出：不同土壤，同一种有机肥所增加的磷量是很不相同的。例如，第四纪旱地加猪厩肥后，树脂磷增加了 18ppm ，而第四纪水田却增加了 51ppm ，因此说明加入有机肥后，除了带入部分的磷外，还对土壤磷有明显的“活化”作用。

施有机肥对土壤磷的活化作用可能和产生的有机酸有关。当然，不同有机肥在腐解过程中产生的有机酸量是不同的。研究已经证明^[4]，在同等条件下，猪厩肥产生的有机酸最多，其次是紫云英，再次是稻草。表 2 中所有结果都说明，在同一土壤上活化磷的数量是：猪厩肥 > 紫云英 > 稻草。这可能是因为所产生的有机酸数量不同。对于稻草来说，除 10-2 号土壤外，其余土壤所增加的磷量都在 10ppm 左右，因此稻草在这方面的活化作用是不大的。

有机酸对土壤磷的活化(释放)作用大小，一是与土壤全磷量有关，但更主要的是和磷的形态有关，从表 2 可知，这种活化作用对第四纪旱地是很小的，这是因为这一土壤不仅全磷量很低，而且磷的形态主要是相当稳定的结晶态铁铝盐类。但是，我们可以看到：对于第四纪红壤性水稻土(2 号土)来说，虽然土壤全磷只略高于红壤旱地，但猪厩肥和紫云英

都能显著活化土壤磷,原因可能是由于长期淹水,磷酸盐有相当部分是以无定型的磷盐存在,有机酸较易与这些磷盐中的铁、铝络合从而使活化作用明显增加。

一个值得注意的结果是,石灰性土壤(12号)全磷含量高于前述两种土壤,而且土壤磷盐主要以钙盐存在,但从表2中可以看到,它的树脂磷增加量几乎和红壤旱地相等。可能的原因是所产生的有机酸大部分被土壤中石灰中和,从而大大减弱了活化作用。

从表2中还可以知道,有机肥对黄棕壤也有明显的活化作用,这进一步证明,不论是酸性土壤母质,还是中性土壤母质,由于水稻土磷形态的特点,有机肥都能对土壤磷有明显的活化作用。

三、有机肥对减少磷肥固定的作用

我们研究了土壤中加入腐解的有机肥后,对减少磷固定的影响。

表3 有机肥对减少土壤对磷素固定的作用

Table 3 Effect of organic manure on P fixation of soils

行号 Line No.	处 理 Treatment	一号土 Soil No. 1			2号土 Soil No. 2		
		稻草 Rice straw	紫云英 Milk vetch	猪厩肥 Pig manure	稻草 Straw	紫云英 Milk vetch	猪厩肥 Pig manure
		土壤有效磷 (ppm-P)					
1	原 土	7.0	7.0	7.0	8.1	8.1	8.1
2	土+有机肥	7.4	8.2	8.5	10.3	10.6	12.8
3	土+无机磷	12.5	12.5	12.5	14.2	14.2	14.2
4	土+有机肥+无机磷	14.6	15.7	16.1	17.9	18.2	20.5
5	行2—行1	0.4	1.2	1.5	2.2	2.5	4.7
6	行4—行3	2.1	3.2	3.6	3.7	4.0	6.3
7	行6—行5	1.7	2.0	2.1	1.5	1.5	1.6
8	行7—行5	4.3	1.7	1.4	0.6	0.5	0.3

表3中第一行是原始土样的 Olsen-P 值,第二行是加入有机肥后土壤的 Olsen-P 值,第5行,代表了有机肥对土壤有效磷的贡献。从表中可知,由于有机肥本身含无机磷,因此三种有机肥都使土壤的 Olsen-P 值有所提高。并且对同一土壤而言,有猪厩肥>紫云英>稻草的趋势,这与腐解的有机肥本身含磷量的高低有关,表3中第3行是外加 $30\mu\text{g/g}$ 土的磷培育3天后,用 Olsen 法提取的土壤有效磷,由于土壤的固磷作用,施入的无机磷中,只有一小部分能被 NaHCO_3 所提取。表中第4行是在外加无机磷的同时加入4%的腐解有机肥,并且在相同条件下培养9天后所提取的 Olsen-P,这个值减去第3行中相应的有效磷值,则得到第6行中的数值,它代表了加入有机肥后土壤对外加磷固定的降低程度,但此数值中包括了有机肥本身所含磷,因此第7行数值是扣除了有机肥本身含磷带来的影响后,有机肥对磷肥固定的作用,表中第7行的数值均为正值,因此说明加入有机肥有着减少磷肥固定的作用。从施入有机肥所减少磷固定的绝对数量来看(表中第7行数值),三种有机肥之间无大差异,但是由于不同土壤对磷固定的能力是不一样的,

所以单从减少的绝对数量上,不能反映出不同有机肥作用的大小。如果我们计算一下不同有机肥在减少磷固定方面的相对效果,即在原来基础上增加的相对量来看,就能清楚地看到不同有机肥的作用有明显的差异(表中第8行)如1号土壤,施入稻草可以使有效磷增加4.3倍,紫云英增加1.7倍,猪厩肥增加1.4倍。在2号土壤上,也有类似的次序,不过增加的倍数有所不同。因此在等量腐熟的有机肥条件下,有机肥可以减少磷固定的作用,次序是稻草>紫云英>猪厩肥。

四、有机肥对磷吸附的影响

为了进一步了解有机肥在减少磷的固定方面的机理,我们又研究了施入有机肥与土壤共培养3个月后对外加磷吸附的影响,试验采用了五种不同性质的土壤。

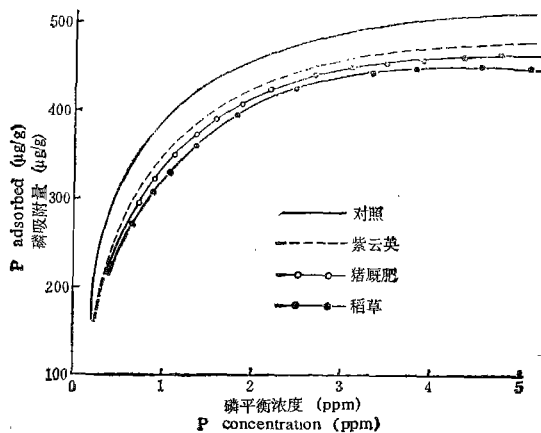


图1 施用有机肥对P吸附的影响

Fig. 1 Effect of organic manure on soil P adsorption

图1是红壤旱地(1号土)的等温吸附线,其余土壤的吸附曲线都呈现了类似的情况。从图中可知,三种有机肥的施入,都可显著地减少磷的吸附(吸附线已扣除活化磷量)。按减少吸附量的程度大小,有下列次序:稻草>猪厩肥>紫云英。这一次序和前述有机肥活化土壤磷的能力次序猪厩肥>紫云英>稻草明显不同,这说明减少磷吸附的机理与活化土壤磷的机理是不相同的。从前述结果可以看出,有机肥活化土壤本身磷素,主要是由于在腐解过程中所产生的有机酸的作用。对于土壤中的磷酸钙盐,主要是有机酸的溶解作用,对于土壤中的磷酸铁铝盐,特别是无定形化合物,主要是有机酸的络合作用。但从上节有机肥对减少磷固定的作用中可知,稻草作用最大,在图1有机肥减少P吸附的作用中,也是稻草最大,而我们知道稻草在这三种有机肥中所产生的有机酸又最小,这一有机酸量对于所研究的大部分土壤都只有很微弱的活化作用,因此,有机肥在减少磷固定和减少磷吸附方面,有机酸的溶解和络合作用可能不是主要的。

Lynch(1956)认为植物残体中的碳水化合物和纤维素都能被蒙脱石和高岭石有效地

吸附,这就可能掩蔽吸附位,从而减少对磷的吸附作用。从我们的试验结果来看,所用三种有机肥它们的 C/N 比大小的次序是稻草>猪厩肥>紫云英。另外,程励励等(1981)^[2]的研究结果认为腐解三个月后稻草的 C/N 也比紫云英大,而且腐解产物中的碳水化合物也以稻草最多。加上供试酸性土壤的粘土矿物以高岭土为主,石灰性土壤以蒙脱石为主,因此,可以推断,加入上述三种有机肥后,磷吸附的降低可能主要是由于腐解产物的碳水化合物掩蔽了吸附位造成的。

五、腐殖酸与磷的竞争吸附

腐殖酸对磷的竞争吸附有一些报道,但结论不尽相同。本实验所得到的结果见图 2。

从图 2 中可见,当外加标准 P 溶液中含有从腐解的有机肥中提取的水溶性腐殖酸时,可使磷吸附有一定程度的降低。三种不同来源的腐殖酸的作用没什么差异。

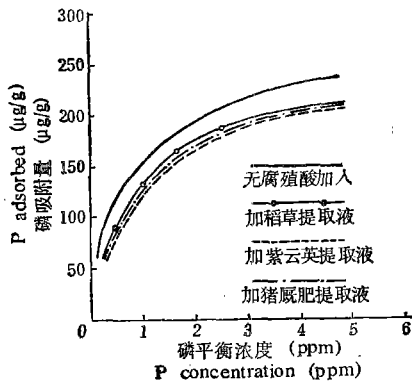


图 2 腐殖酸对 P 吸附的影响

Fig. 2 Effect of humic acid on soil P adsorption

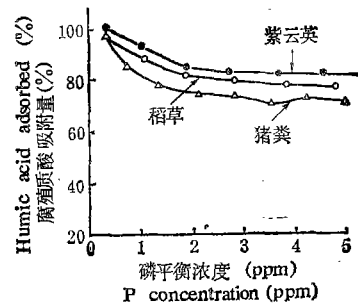


图 3 土壤对腐殖酸的吸附

Fig. 3 Adsorption of humic acid by soil

另一方面土壤对腐殖酸却有较强的吸附能力(图 3)。在低平衡磷浓度时,加入的腐殖酸几乎全被吸附,随平衡 P 浓度的提高,土壤对腐殖酸的吸附量有所下降,但仍有大部分被吸附。说明土壤对 P 的吸附能力比对腐殖酸的吸附能力要强,不过腐殖酸也能被土壤有效地吸附,在一定程度上与 P 竞争吸附位。Yuan (1980) 的实验结果表明^[11]: 土壤对腐殖酸的吸附位与对 P 的吸附不完全一样,有的吸附位只吸附腐殖酸,有的吸附位只吸附 P, 只有部分吸附位是两者都吸附的。根据这一理论,在低平衡 P 浓度时,土壤吸附腐殖酸并没有对 P 的吸附有很大影响,但随平衡浓度增高, P 就部分替换出被腐殖酸占有的吸附位,因此被吸附的腐殖酸量下降,但并不影响腐殖酸的专性吸附位对腐殖酸的吸附,因而腐殖酸仍有相当部分被吸附。

六、土壤去除有机质对磷吸附的影响

首先我们研究了土壤用 H_2O_2 溶液处理去除大部分土壤有机质后,对树脂磷及活性

铁、铝的影响(表 4)。

表 4 去除有机质对土壤性质的影响

Table 4 Effect of organic matter removal on properties of soil

土号 Soil no.	处理 Soil treatments	有机质 (%) O. M.	树脂磷 (ppm) Resin-P	活性铁 (%) Active Fe ₂ O ₃	活性铝 (%) Active Al ₂ O ₃
9	原土	1.37	75	0.27	0.28
	去有机质	0.60	134	0.36	0.33
11-1	原土	2.79	100	0.45	0.24
	去有机质	1.06	160	0.50	0.27
13-1	原土	3.3	26	0.28	0.32
	去有机质	1.0	83	0.34	0.40
13-2	原土	3.0	19	0.26	0.29
	去有机质	1.3	70	0.30	0.33

从表中可看出：第一，有机质的去除使树脂磷大幅度增加，这部分增加的磷，一部分是由于有机质的破坏而释放出的磷，但这不是主要的，因为统计分析表明，去除有机质的数量和树脂磷的增加无显著相关 ($r = -0.26$)；第二，有机质的去除使土壤的活性铁、铝都不同程度地增加了，这是由于土壤中的有机质并不是单独存在的，而是与无机胶体形成有机无机复合体^[3]，其中部分铁、铝与有机质结合呈络合状态，因此有机质的去除引起了氧化物表面的暴露以及有机络合铁、铝的释放，这就必然导致活性铁、铝的增加。这就使得一部分原来与有机质紧密结合的矿物表面以及氧化物表面暴露出来。新暴露的表面上吸附的磷，部分被树脂提取出来，因此由于这两方面的原因使得树脂磷量大大增加了。

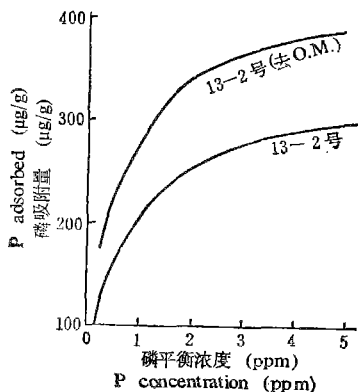


图 4 去除有机质对吸附等温线的影响

Fig. 4 Effect of removal of soil organic matter on soil P adsorption

从图中可看出，有机质的去除都明显地使磷吸附量增加。吸附量最大值的增加范围从 20.6—50%，这就进一步证明土壤有机质的去除增加了新暴露表面的吸附位。由于相应增加活性铁、铝，引起了吸附数量和强度的增加。

参 考 文 献

- [1] 刘秀才,莫淑勋,1985: 土壤中有有机酸比色法测定的研究。土壤学报,第 22 卷 3 期,290—296 页。
- [2] 程励励等,1981: 植物材料的化学组成和腐解条件对新形成腐殖质的影响。土壤学报,第 18 卷 4 期,360—367 页。
- [3] 熊毅,1974: 土壤中有有机无机复合体, I. 土粒团聚及有机质在土粒团聚中的作用。土壤农化参考资料,第 3 期,1—7 页。
- [4] 朱荫溥等,1985: 土壤磷酸盐吸附作用研究。土壤学报,第 22 卷 2 期,127—135 页。

- [5] Appelt, H. et al, 1975: Interactions between organic compounds, minerals and ions in volcanic-ash-derived soils: I. Adsorption of benzoate, p-OH benzoate, salicylate and phthalate ions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39(4): 623—627.
- [6] Harter R. D., 1969: Phosphorus adsorption sites in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33: 630—632.
- [7] Holford I. C. R. et al, 1975: The high and low energy phosphate adsorbing surface in calcareous soils. *J. Soil Sci.*, 26: 407—417.
- [8] Lopezhernandez I. D. et al, 1974: The covariance of phosphate sorption with soil properties in some british and tropical soils. *J. Soil Sci.*, 25: 196—205.
- [9] Lynch D. L. et al, 1956: The adsorption of carbohydrates and related compounds on clay minerals. *Soil Sci, Soc Am. Proc.*, 20: 6—9.
- [10] Sibanda H. M., 1986: Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils. *J. Soil Sci.*, 37: 197—204.
- [11] Yuan T. L., 1980: Adsorption of phosphate and water extractable soil organic material by sythetic aluminum silicates and acid soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 951—955.

EFFECT OF ORGANIC MANURES ON SOIL PHOSPHORUS ADSORPTION

Zhao Xiaoqi and Lu Rukun

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

Experimental data showed that the addition of rice straw, pig manure, and milk vetch could increase the resin-P but decrease the P adsorption of soils with different properties. The former was attributed to the dissolution and complexing effect of organic acids produced when incubation of organic manure with soils, and the later was believed to be due to some phosphorus adsorbing sites of soil masked by the carbohydrates in organic manure. This assumption was supported by the data that the removal of soil organic matter increased the P adsorption of soil and water soluble organic matter extracted from organic manures has the ability to compete with phosphate for adsorption of soil.