

在 MAP 和 DAP 体系中土壤锌 吸附的初步研究*

李鼎新 党廷辉

(中科院西北水土保持研究所)

摘 要

本文研究了 MAP 和 DAP 对黄土土壤吸附锌的影响及生物效果。结果表明, MAP 和 DAP 磷酸盐可以引起土壤平衡锌溶液 pH 的变化, 从而影响着土壤吸附锌的模式。MAP 减弱土壤的吸锌量; 相反, DAP 降低了锌的活性, 增加了固锌量。这种影响对有机质和粘粒含量低的土壤尤为显著。生物试验结果表明, MAP 不仅能促进植株对锌的吸收, 而且, 锌-磷交互效应显著; 相反, DAP 却减少了锌的吸收。锌-磷交互效应低。

锌是作物必需的微量元素。土壤缺锌会引起作物的缺锌症, 影响作物的生长发育和产量^[11,12]。Lindsay W. L. (1972) 报道^[5,8]在美国 50 个州中, 有 26 个州玉米缺锌, 17 个州果树缺锌。Ryan R. 等^[10]人指出, 15 个欧州国家有 10 个国家发现土壤缺锌, 南美和亚洲一些种稻国家发现水稻缺锌。在我国, 彭琳等报道^[1-4], 黄土高原部分土壤也缺锌。近年, 锌肥在黄土地区也有了应用, 但肥效不稳定, 影响锌肥的推广。究其原因, 除了施用技术上的原因外, 还可能与土壤的性质有关, 如 pH、土壤有机质和粘粒对锌吸附的影响^[6]。本文研究了在 MAP (磷酸一铵) 和 DAP (磷酸二铵) 体系中黄土对锌的吸附, 为该区磷肥和锌肥的合理施用作初步的探讨。

一、材料和方法

1. 供试土壤: 选用发育于黄土母质的不同类型土壤, 包括陕西关中的塿土母质(中钙土), 塿土粘化

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Some properties of soil samples

土壤 Soil type	地点 Locality	pH (H ₂ O)	有机质 O. M. (%)	有效磷 Available P (ppm)	有效锌 Available Zn (ppm)	CaCO ₃ (%)	粘粒 Clay (%)	阳离子交换量 C.E.C. (m.e./100g)
塿土母质	陕西杨陵	8.4	0.42	11.2	0.28	10.8	47.0	12.7
塿土粘化层	陕西杨陵	8.2	0.59	2.2	0.20	0.49	58.5	13.7
黑麻土	甘肃和政	7.7	5.86	8.7	—	0.12	21.4	19.6

* 本文脱稿后得到蒋柏藩研究员的热情帮助修改, 谨此致谢。参加此项工作的尚有曹美英、徐建荣二同志。

层(低钙土)及甘肃和政县的黑麻土耕层。土壤基本性质见表 1。

2. 土壤锌等温吸附线的制作: 称取过一毫米孔筛的风干土样 1.00 克共 11 份, 分别置于 250 毫升的三角瓶中, 依次加入 50 毫升含 0、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100ppm Zn ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 的 0.01 mol/L CaCl₂ 溶液(土:液=1:50), 加塞后, 于 $25 \pm 1^\circ C$ 恒温条件下在往复式振荡机上振荡二小时, 每天一次, 共三天。间歇期间在保温箱中恒温平衡。然后将悬浮液倒入 100 毫升离心管中, 以每分钟 4000 转离心 15 分钟。取上清液, 用原子吸收分光光度计测定锌, 它与加入的锌之差, 即为土壤吸附的锌(微克/克土)。以土壤吸附的锌对平衡液的锌浓度作图, 得各个土壤锌的等温吸附线。

3. 在 MAP 和 DAP 体系中对土壤吸附锌的影响: 用 1.00 克土壤, 分别加入 5 毫升浓度为 6.5 mgP/ml 的 MAP 或 DAP, 平衡液体积为 50 毫升。测定的方法同上。

4. MAP 和 DAP 磷浓度对土壤锌的吸附和溶液 pH 的影响: 用 1.00 克土壤, 分别加入 5 毫升浓度为 0.0165mgP/ml 和 2.5、5、7.5、10 毫升浓度为 0.66mgP/ml 系列的 MAP 和 DAP, 并加入 100ppm Zn 溶液, 总体积为 50 毫升。测定锌的方法同上。

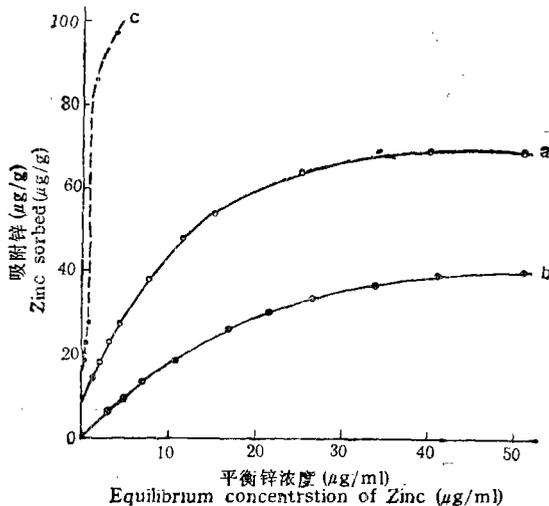
5. 生物试验: 在本所盆栽试验场进行, 供试土壤为塿土母质。试验采用塑料小盆, 高 17 厘米, 直径 18.5 厘米。每盆装土 3 公斤。氮肥用量为 0.3 克 N/公斤 (NH_4NO_3), 锌肥用量为 0.05 克 Zn/公斤 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), 磷肥为 MAP 和 DAP, 用量分别为 0.165、0.33、0.66 克/公斤三个等级。试验处理设 N(CK)₁、N Zn (CK)₂、N MAP (CK)₃、N DAP (CK)₄、N Zn MAP、N Zn DAP。在施氮作底肥时, 减去 MAP 和 DAP 中的氮, 按计算的量用 NH_4NO_3 -N 补足。将肥料溶于水, 喷施土中, 搅拌均匀, 装盆, 浇水。试验重复三次。

供试作物为玉米(陕单九号), 6 月 1 日播种, 每盆 6 株, 7 月 20 日收获。风干称重, 计算生物产量。用原子吸收分光光度计和钒钼黄比色法测定植株的锌和磷。

二、结果和讨论

(一) 在 MAP 和 DAP 体系中土壤锌的等温吸附模式

塿土母质、粘化层和黑麻土三种土壤对锌的等温吸附线如图 1(a)、图 2(a)、图 3(a)

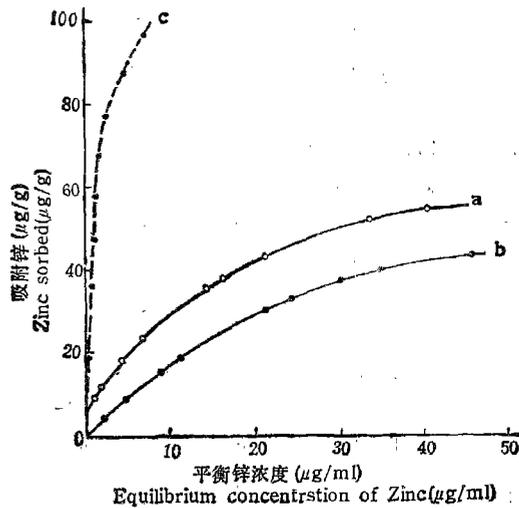


(a) 塿土母质 (b) 塿土母质+MAP (c) 塿土母质 +DAP

图 1 塿土母质锌的吸附曲线

Fig. 1 Zinc-adsorption curve of parent material of old manured loessial soil

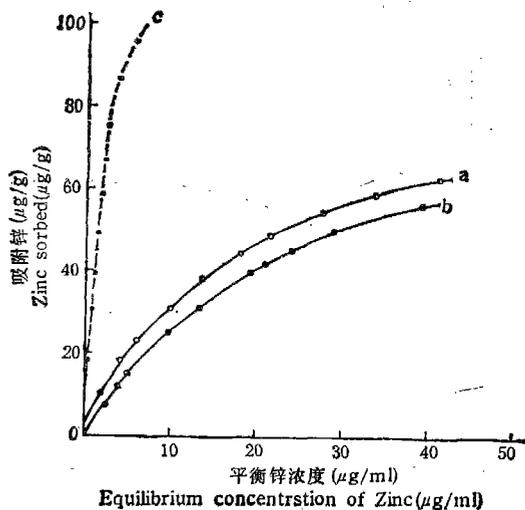
所示。由图 1、2、3 可见,在平衡液低锌浓度时,曲线陡升,随着锌浓度的增大,曲线平缓延伸。三种土壤锌的吸附曲线与 Udo E. T. 等^[2]在干草原壤土上制作锌的图象相似。将三种土壤锌的吸附曲线进行比较后发现垆土母质土的吸附数量高于其它二种土壤,这可能与各自平衡液中的 pH 有关。参考表 2 中可以看到垆土母质平衡液的 pH 为 6.4,显然高于其它两种土壤平衡液的 pH(5.6、5.7)。尽管垆土母质的粘粒和有机质的含量较粘



(a) 垆土粘化层 (b) 垆土粘化层+MAP (c) 垆土粘化层 +DAP

图 2 垆土粘化层锌的吸附曲线

Fig. 2 Zinc-adsorption curve of argillic horizon of old manured loessial soil



(a) 黑麻土 (b) 黑麻土+MAP (c) 黑麻土+DAP

图 3 黑麻土锌的吸附曲线

Fig. 3 Zinc-adsorption curve of cultivated horizon of rusty, dark loessial soil

化层和黑麻土低,但是由于 pH 高,使塍土母质粘粒表面的负电荷增加,可能有利于该土对锌的吸附。粘化层和黑麻土虽然含相当数量的粘粒和有机质,但 pH 较低,锌的吸附量减少。

图 1(b)、图 2(b)、图 3(b) 是这三种土壤在加入 MAP 后锌的等温吸附曲线,与图 1(a)、图 2(a)、图 3(a)比较,土壤吸附锌的数量都显著的减弱。吸附锌减弱的量和土壤粘粒、土壤有机质的含量有关。塍土粘化层和黑麻土含粘粒和有机质的量相对高于塍土母质层,由于胶体缓冲容量大,磷酸盐的影响明显减少。其中以黑麻土影响最小,粘化层次之,塍土母质最大。值得指出的在 MAP 体系中,尽管减弱了土壤对锌的吸附,但是并不能改变土壤锌的吸附模式。

土壤锌的等温吸附曲线特征可以用 Freundlich 方程表示:

$$X = K \cdot C^{1/n}$$

式中 X 是每单位吸附锌的量($\mu\text{g/g}$ 土), C 是平衡液锌浓度($\mu\text{g/ml}$), K 和 $1/n$ 是受吸附容量和吸附强度影响的参数。三种土壤分别计算的 Freundlich 方程式参数见表 2。

由表 2 可见,在平衡液锌浓度的范围内,土壤吸附的锌与平衡液锌浓度呈极显著的正相关。

表 2 黄土地区土壤的 Freundlich 方程参数

Table 2 Parameters of Freundlich equation for soils in loessila area

处理 Treatment	塍土母质 Parent material of old manured loessial soil				塍土粘化层 argillic horized of old manured loessial soil				黑麻土 Cultivated horizon of rusty loessial soil			
	pH*	n	k	r	pH	n	k	r	pH	n	k	r
锌体系	6.4	1.81	12.7	0.981**	5.6	1.74	8.98	0.992**	5.2	2.01	10.34	0.987**
Zn + MAP 体系	4.85	1.51	5.33	0.998**	4.7	1.27	4.43	0.943**	4.8	4.51	5.57	0.991**

*溶液平衡时的 pH;** $P \leq 0.01$ 。

图 1(c)、图 2(c)、图 3(c) 是这三种土壤在加入 DAP 后锌的等温吸附曲线。曲线表明,在 DAP 体系中,则完全改变了土壤锌的吸附模式。这一现象的产生可能与在 DAP 体系中锌、磷产生沉淀有关。

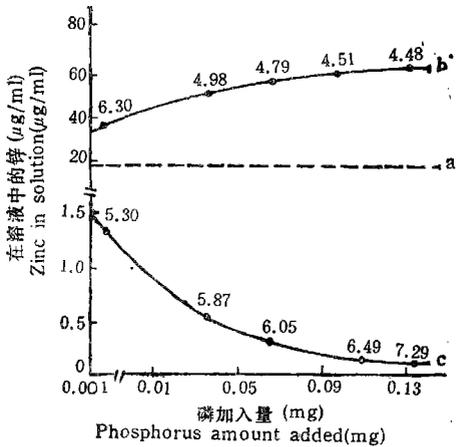
显然,在 DAP 体系中,土壤溶液中的锌可能是因生成不溶性沉淀而损失,因而,所得到的数据不能由 Freundlich 方程描述。为了检测这一认识,在纯锌溶液中,加入 DAP,发现生成沉淀物的量是和加入溶液中锌的浓度密切相关。

(二) MAP 和 DAP 的浓度对土壤锌的吸附和 pH 的影响

测定 MAP 和 DAP 两种体系锌平衡液 pH 的结果表明,MAP 使塍土母质平衡锌液的 pH 从 6.4 降到 4.8(表 2),而 DAP 则使 pH 从 6.4 提高到 8.06。由此可以推论,在 MAP 体系中,pH 降低,减弱了土壤对锌的吸附,相反,在 DAP 体系中,pH 升高,促使磷和锌发生沉淀,使锌固定。

为了验证 MAP 和 DAP 对土壤吸附锌与 pH 的关系,用不同磷浓度的 MAP 和 DAP 与恒量锌进行了试验,结果显示出 pH 对土壤吸附锌模式构成的重要作用(图 4)。

从图 4 可见,随着 MAP 磷浓度的增加,平衡锌溶液的 pH 随之由 6.3 降到 4.48,相反,随着 DAP 的加入,平衡锌溶液的 pH 从 5.3 上升到 7.29。显然由于平衡溶液 pH 的变化,导致土壤吸附锌的强度不同。据以上数据判断, pH 是控制土壤对锌吸附的主要因素。Peech M. (1972)^[9] 指出, pH4.0 时,土壤吸附的全部锌能被解吸出来,而 pH8.0 时,土壤溶液中的全部锌都将被固定。Harter R. D. 等人 (1982)^[7] 指出, pH 从 6.0 增至 8.0,土壤对锌的吸附增加 60%。



(a) 不加磷,平衡液中的锌; (b) 加入 MAP, 平衡液中的锌; (c) 加入 DAP, 平衡液中的锌。a 和 b 曲线上的点是实测的 pH 值

图 4 增加磷浓度时, 壤土母质锌的溶解模式
Fig. 4 The solution model of zinc in parent materials when phosphorus concentration rised

在土壤中加入 100ppm-Zn, 测定溶液中残留的锌的数据表明 (图 4), 在不加入磷的情况下, 约 19% 的锌残留在溶液中, 随着 MAP 用量的增加, 溶液的 pH 降低, 其中锌增加到 70%, 加入 DAP 降低锌的溶解度, 当 pH 达到 7.29 时, 溶液中的锌只剩下 12%。显而易见, 土壤锌的吸附模式可以被认为是由于平衡液中的 pH 变化决定的, 而 pH 的变化又受 MAP 和 DAP 两种磷酸盐的影响。

盆栽试验结果 (表 3) 表明, 壤土母质施锌与施 MAP 或 DAP 磷的效果十分明显。施锌和施磷处理的玉米干物重较施 N 的 (CK₁) 增加 19—40%, 施锌与施 MAP 或 DAP 的增重达显著或极显著水准。原因是壤土母质中土壤有效锌和有效磷的含量都很低, 土壤有效锌为 0.28ppm, 有效磷为 11.2ppm。锌与 MAP

(三) 磷、锌的生物效应

1. MAP 和 DAP 对锌肥的生物效应 盆栽试验结果 (表 3) 表明, 壤土母质施锌与施 MAP 或 DAP 磷的效果十分明显。施锌和施磷处理的玉米干物重较施 N 的 (CK₁) 增加 19—40%, 施锌与施 MAP 或 DAP 的增重达显著或极显著水准。原因是壤土母质中土壤有效锌和有效磷的含量都很低, 土壤有效锌为 0.28ppm, 有效磷为 11.2ppm。锌与 MAP

表 3 MAP 和 DAP 与锌肥的生物效应
Table 3 Biological effect of MAP or DAP and Zinc

处 理 Treatment	玉米干物重(克/盆) Dry weight of maize (g/pot)	增重(%) Yield increased in comparison with				
		比 CK ₁	比 CK ₂	比 CK ₃	比 CK ₄	比 ZnDAP
No. 3 (CK ₁)	6.54					
NZn 0.05(CK ₂)	7.64	16.8*				
NMAP 0.33(CK ₃)	9.14	39.8**	19.6**			
NDAP 0.33(CK ₄)	8.92	36.7**	16.8**			
NZnMAP 0.165	10.2		33.5	11.6		
NZnMAP 0.33	13.7		79.3**	49.9**		33.0**
NZnMAP 0.66	15.6		104**	70.7**		80.4**
NZnDAP 0.165	10.0		30.9**		12.1	
NZnDAP 0.33	10.3		34.8**		15.5**	
NZnDAP 0.66	8.65		13.2*		-3.03	

* 表示 L. S. R_{0.05}, a = 0.05; ** L. S. R_{0.01}, a = 0.01; 各处理以克/公斤土表示。

配合施用的玉米植株干物重较 N Zn (CK₂) 或 N MAP (CK₃) 与 N DAP (CK₄) 处理的平均增重 72.3% 和 44.01%, 达极显著水平。并随 MAP 用量的增加, 玉米植株干物重相应提高。说明 MAP 磷能减弱土壤对锌的吸附, 并能发挥磷、锌交互效应。然而, 锌与 DAP 配合施用, 玉米植株干物重在低量情况下较 N Zn (CK₂) 或 N DAP (CK₄) 有一定的增产效果, 但低于锌与 MAP 的配合效应, 达极显著水平。在高剂量的情况下, 玉米植株干物重表现为下降的趋势, 并低于施 N DAP (CK₄) 者。说明 DAP 能抑制锌的效果。

MAP 和 DAP 对锌的影响还表现在玉米植株生长高度上, 施锌与施磷玉米植株生长高度均优于对照。锌与 MAP 配合施用处理的玉米植株生长高度较 NZn (CK₂) 或 N MAP (CK₃) 平均增高 12.0—32.0% 以上。并且, 表明随着 MAP 用量的增加玉米植株高度亦呈增高的趋势, 分别较 N Zn (CK₂)、N MAP (CK₃) 平均增长为 21.7% 和 16.3%。但是, 玉米植株在锌与 DAP 配合处理的低用量情况下, 较 N Zn (CK₂) 或 N DAP (CK₄) 处理的平均高 12.5% 和 6.5%, 但低于锌与 MAP 处理的平均增长比值。尤其是在高剂量情况下, 玉米植株高度反而低于 N Zn (CK₂) 和 N DAP (CK₄) 处理的。

2. MAP 和 DAP 对玉米植株吸收磷、锌的影响 玉米吸磷、锌的结果表明(表 4), 壤土母质施锌不仅提高了玉米植株的含锌浓度, 而且植株的吸锌量也相应的增加。单施锌随着玉米干物质的积累, 植株体内含磷浓度和吸磷量也相应的增加。相反, 单施磷玉米植株含磷浓度和吸磷量较单施锌均略增加, 但玉米植株含锌浓度和吸锌量则略低于单施锌的处理。锌与 MAP 配合处理的则完全与单施锌和单施磷的情况不一样。锌与 MAP 配合的玉米植株的含磷浓度和吸磷量均较单施磷、磷的显著增加, 并且, 随着 MAP 用量的增加玉米植株含磷浓度和吸磷量也相应的增加。但是, 玉米植株含锌浓度较 N Zn 显著下降, 而植株的吸磷量较 N Zn 平均增加 36.5%。锌与 DAP 配合处理的玉米植株含

表 4 MAP 和 DAP 对植株吸收磷、磷的影响

Table 4 Effect of MAP and DAP on zinc and phosphorus absorbed by plant

处 理 Treatment	植株中的锌 Zinc in plant		植株中的磷 Phosphorus in plants	
	含锌浓度 Concentration of zinc (ppm-Zn)	含锌量 (毫克/盆) Zinc absorbed (mg/pot)	含磷浓度 Concentration of phosphorus (ppm-P)	吸磷量 (毫克/盆) Phosphorus absorbed (mg/pot)
No. 3	222	1.44	953	6.23
NZn 0.05	295	2.25	1664	12.7
NMAP 0.33	220	2.01	1675	15.3
NDAP 0.33	214	1.91	1668	14.6
NZnMAP 0.165	223	2.27	1954	19.9
NZnMAP 0.33	231	3.16	3054	41.8
NZnMAP 0.66	243	3.79	3245	50.7
NZnDAP 0.165	186	1.87	1223	12.3
NZnDAP 0.33	189	1.95	1559	16.1
NZnDAP 0.66	164	1.42	1469	12.7

注: 各处理的单位同表 3。

锌浓度和吸锌量与吸磷量较与 MAP 配合处理的显著下降,尤其在较高剂量情况下更是如此。根据图 4 结果看,MAP 与 DAP 和锌配合施用对玉米植株吸收磷锌的差异,可能与该两种磷酸盐引起土壤 pH 的变化有关。施入 MAP 能降低土壤的 pH,减弱土壤对锌的吸附,促进植株对锌的吸收;而施入 DAP,则与锌形成沉淀,降低锌的活性,影响对锌的吸收。

三、小 结

1. 在锌和 MAP 体系中,三种土壤对锌的等温吸附线符合 Freundlich 方程。
2. 在 MAP 和 DAP 体系中,土壤吸附锌的模式有显著差异,MAP 减弱土壤的吸锌量,而 DAP 增加土壤的固锌量。这种影响对有机质、粘粒含量低的母质特别显著。
3. 生物试验结果表明,在黄土母质上施锌,配施 MAP,有利于植株对磷和锌的吸收,磷、锌交互效应显著;反之,与 DAP 配施,则减弱植株对磷和锌的吸收。
4. 在黄土缺锌又缺磷的情况下,配施 MAP 比 DAP 更为有益。

参 考 文 献

- [1] 王秀英等,1983: 武功土壤中有效性微量元素分布及影响因子。陕西省土壤学会论文集,第 2 期,84—86 页。
- [2] 李继云等,1975: 陕西省石灰性土壤上施用锌肥对玉米的增产效果。土壤,第 5 期,213—217 页。
- [3] 彭王林等,1980: 陕西省土壤锌素状况及施锌肥效初报。陕西农业科学,第 5 期,14—16 页。
- [4] 彭王林等,1978: 黄土区微量元素肥料的施用和增产效果。中国农业科学,第 3 期,65—67 页。
- [5] Berger, K C., et al. 1962: Micronutrient deficiencies in the united states. *J. Agr. Food Chem.*, 10: 178—181.
- [6] Himes, F. L., et al. 1957: Chlating ability of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21: 368—373.
- [7] Harter, R. D., 1982: Effect of soil pH on absorption of Pb, Cu, Zn and Ni. Research Report. IFPRT.
- [8] Lindsay, W. L., 1972: Zinc in soil and plant nutrition. in "Advances in agronomy." (Brady, N. C.) Academic press. New York and London. vol. 24: 147—181.
- [9] Peech, M., 1947: Availability of ions in light sandy soil as effected by soil reaction. *Soil Sci.*, 51: 473—486.
- [10] Ryan, P. Lee, J., and Peebles, T. F., 1967: "World Soil Resources." Rep. No. 31. FAO. Rome.
- [11] Rogers, L. H., Gall, O. E., and Barnette, R. M., 1939: The zinc content of weeds and volunteer grasses and planted covers. *Soil Sci.*, 78: 237—243.
- [12] Udo, E. J. et al. 1970: Zinc absorption by calca-reous soils. *Soil Sci. Am. Proc.*, 34: 405—407.
- [13] Viets, F. G., Boawn, L. C., and Crawford, C. L., 1954b: Zinc contents and deficiency symptoms of 26 Crops Grown on a zinc deficient soil. *Soil Sci.*, 78: 305—316.

PRIMARY STUDY ON ZINC ADSORBED BY SOIL IN SYSTEM OF MAP AND DAP

Li Dingxin and Dang Tinghui

(Northwestern Institute of Soil and Water Conservation, Academia Sinica)

Summary

The paper deals with the effect of MAP and DAP on zinc adsorbed by loess soil and the biological effect of MAP and DAP. The results show that the zinc-adsorption diagrams of loessial soil was similar to that of Tucson loam in steps obtained by Udo, E. J. The amount of zinc adsorbed by soil was effected by pH of different equilibrium Zn solutions of soil. The amount of zinc adsorbed by the parent material was higher than those by argillic horizon and rusty dark loessial soil. MAP and DAP application had an important effect on the model of zinc adsorbed by soil. The amount of zinc adsorbed by soil was decreased by MAP application. However, the amount of zinc adsorbed by soil was increased by DAP application. The effects of MAP and DAP were specially obvious in the loessial soils with lower contents of O. M. and clay.

The pH in two different system was a leading factor to control zinc adsorbed by soil, but the change of pH was affected by phosphate form.

The results show that MAP could promote the adsorption of zinc by plant the interaction between zinc and phosphous, but DAP could decrease the amount of zinc adsorbed by plant and weaken the interaction between zinc and phosphate.

Therefore, the zinc fertilizer applied together with MAP is more beneficial than with DAP in the loessial soils deficient in zinc and phosphorus.