

十种土壤有效磷测定方法的比较

卜玉山¹ Magdoff F R²

(1 山西农业大学资源与环境科学系, 山西太谷 030801)

(2 佛蒙特大学植物与土壤科学系, 伯灵顿, 佛蒙特 05405)

A COMPARISON OF TEN METHODS FOR DETERMINATION OF AVAILABLE PHOSPHORUS IN SOILS

Bu Yu-shan¹ Magdoff F R²

(1 Dept. of Resources and Environmental Sciences, Shanxi Agricultural University, Taigu, Shanxi 030801, China)

(2 Dept. of Plant and Soil Science, University of Vermont, Burlington, VT 05405, USA)

关键词 土壤, 有效磷, 无机形态磷, 方法

中图分类号 S158.3

Olsen^[1]、Bray-Kurtz^[2]、Mehlich^[3]、Morgan^[4]、Vemont^[5] 和 Vemont^[5] 等法是用来确定土壤有效磷含量的主要常规方法。根据土壤有效磷测定结果可为农户提供施肥建议以及预测施用磷肥或家畜粪肥后的经济效益等^[6]。由于这些常规方法的广泛使用,且有大量的数据资料可供利用和参考,因而许多研究者对这些方法在环境方面的应用进行了大量的研究,表明这些方法的土壤磷测定值与土壤中或地表及地下径流中的溶解性磷或藻类有效磷含量之间通常有着良好的正相关^[7-12]。蒸馏水提取法也被用于这方面的研究^[10],但用水提取往往得不到清澈的提取液,因而也有人用稀盐溶液,如 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液代替蒸馏水。氧化铁浸透的滤纸条法(以下简称滤纸条法)^[13]和 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 提取法^[14]是二十世纪八十年代出现的两种土壤有效磷测定方法。许多研究结果表明滤纸条法测定的土壤或径流中的磷含量与植物从土壤中吸收磷的数量、径流中溶解性磷或有效磷数量以及藻类生长有着极高的相关性^[10, 15, 16], Sharpley 等 1991 年的研究表明用宽的液土比(500:1),从土壤中提取出的磷量与土壤悬液中培养的几种藻类的生长量有着密切的相关性^[17]。

土壤常规测磷方法相互之间的关系以及它们与土壤无机形态磷之间的关系已有大量的研究报告,并有许多涉及到这些方面的综述性评论^[6, 18, 19],同时也有研究表明在非钙质土壤上用草酸盐溶液^[7, 20]、Vemont^[21]以及 Mehlich^[22]等提取剂提取的活性 Al 以及 Fe 是控制土壤磷以及磷肥有效性的重要因子,但还没有将这三个方面综合在一起的报道。本研究应用上述六种常规土壤有效磷测定方法以及四种近年来主要用于环境研究的土壤有效磷测定方法(滤纸条法、蒸馏水、 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 和 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 提取法)对来自纽约州和佛蒙特州香伯灵流域(Champlain Valley)的 23 个土样进行了分析测定。对这些方法的土壤有效磷测定值相互之间的关系、这些方法的土壤有效磷测定值与土壤无机形态 $\text{NH}_4\text{-P}$ 、 Al-P 、 Fe-P 、 Ca-P 之间的关系以及土壤中 Vermont 1 提取剂可提取性 Al、Fe、Ca 对这些关系的影响从原理方面进行了综合分析,同时对这十种方法的应用特点进行了简要的评述,以便为在农业方面和环境方面引用这些方法时提供一些参考依据。

1 材料与与方法

1.1 土样

23 个供试土样取自纽约州和佛蒙特州香伯灵流域的林地(11 和 18 号土样)和农田(其余土样)的 0~20 cm 表层土壤。土样风干和去掉植物残体及其它侵入体后分别过 10 目和 100 目筛,用于土壤基本性质的测定及十种测磷方法的实施和土壤无机磷的分级测定。

1.2 土壤主要理化性状的测定方法

23 个供试土壤的类型以及有关理化性状见表 1。土壤粘粒含量的测定采用比重计法; pH 为 5ml 土于 10ml 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ 溶液中 15 min 后用酸度计测定; 有机质采用灼烧法测定(375℃, 2 小时); VT1Al、VT1Fe、VT1Ca 为 Vermont1 提取剂提取的土壤 Al、Fe、Ca, 与 VT1P 同时提取, 而后用诱导偶合等离子发射光谱法(ICP)测定。

表 1 供试土壤类型及其主要理化性状

序号	土类	pH (土:水 1:5)	粘粒 (%)	有机质 (%)	VT1Al ^{b)} (mg kg ⁻¹)	VT1Fe ^{b)} (mg kg ⁻¹)	VT1Ca ^{b)} (mg kg ⁻¹)
1	薄层正常灰土	6.6	4.6	9.1	44	6.4	175.0
2	饱和淡始成土	7.2	17.6	6.3	6	2.8	229.5
3	表层饱和潮始成土	7.4	9.8	6.2	8	3.8	483.0
4	饱和淡始成土	7.0	12.5	4.5	11	4.0	181.0
5	湿润砂新成土	6.7	4.0	3.8	14	1.9	955
6	表层饱和潮始成土	5.8	10.3	6.2	142	14.0	900
7	薄层潮始成土	6.5	26.2	3.5	50	18.5	123.5
8	饱和淡始成土	6.4	26.3	4.9	23	7.8	158.0
9	表层饱和潮始成土	5.7	10.7	3.9	70	7.8	700
10	淡色潮淋溶土	7.2	55.9	8.7	23	8.0	615.0
11	薄层潮始成土	5.1	8.7	7.4	110	94.0	436
12	湿冲积新成土	5.9	9.2	3.2	31	6.3	825
13	薄层潮始成土	6.0	30.8	4.5	22	28.4	150.0
14	内层饱和潮始成土	5.8	25.8	4.7	48	90.5	168.5
15	湿润砂新成土	5.2	3.5	3.0	136	12.8	160
16	表层饱和潮淋溶土	6.4	22.2	6.3	27	8.8	323.0
17	脆磐正常灰土	5.5	14.0	9.3	130	75.0	545
18	淡色潮淋溶土	5.7	44.4	11.3	32	28.5	166.5
19	薄层潮始成土	5.8	29.1	5.8	13	4.7	172.5
20	湿润砂新成土	7.0	3.9	1.9	45	2.9	980
21	内层饱和潮始成土	7.4	28.6	2.9	14	4.0	205.0
22	淡色潮淋溶土	6.9	72.4	9.8	36	36.7	211.5
23	薄层湿淋溶土	6.6	52.4	6.1	18	11.2	200.0

1) VT1Al、VT1Fe、VT1Ca 分别为土壤中 Vermont1 可提取性 Al、Fe、Ca

1.3 土壤有效磷测定方法和实施

Bray-Kurtz1 (0.025 mol L⁻¹ HCl + 0.03 mol L⁻¹ NH₄F) 法^[2]磷(BK1P)和 Olsen (0.5 mol L⁻¹ NaHCO₃, pH8.5) 法^[1]磷(OLP)由内布拉斯卡大学土壤分析化验室测定; Mehlich3 (0.2 mol L⁻¹ CH₃COOH + 0.25 mol L⁻¹ NH₄NO₃ + 0.015 mol L⁻¹ NH₄F + 0.013 mol L⁻¹ HNO₃ + 0.001 mol L⁻¹ EDTA) 法^[3]磷(M3P)由北卡州立大学土壤分析化验室测定; Morgan (0.72 mol L⁻¹ NaOAc + 0.52 mol L⁻¹ CH₃COOH, pH4.8) 法^[4]磷(MOP)、Vermont1 (1.25 mol L⁻¹ NH₄OAc, pH4.8) 法^[5]磷(VT1P)和 Vermont2 (1.25 mol L⁻¹ NH₄OAc + 0.03 mol L⁻¹ NH₄F, pH4.8) 法^[5]磷(VT2P)由佛蒙特大学农业和环境分析化验室测定; 滤纸条法磷(STRP)采用 Sharpley 1993 年的方法测定^[15]; 0.1 mol L⁻¹ NaOH 提取磷(NaOHP)援引 Sharpley 等 1991 年的方法^[17]; 蒸馏水提取

磷(WaterP)和 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 提取磷(CaCl_2P)都采用1:25的土水(液)比提取2小时,提取液过滤后吸取一定量滤液用钼蓝比色法测定含磷量。

1.4 土壤无机磷分级测定

采用改进后的 Chang 和 Jackson 法^[23]将土壤无机磷按 NH_4Cl 提取磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)、 NH_4F 提取磷(Al-P)、 NaOH 提取磷(Fe-P)、连二亚硫酸钠-柠檬酸钠提取磷(闭蓄态P)和 H_2SO_4 提取磷(Ca-P)的顺序分级提取并用钼蓝比色法测定。

2 结果与讨论

2.1 供试土壤无机形态磷之间的相互关系

各种无机形态磷相互之间的相关性只有 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 与 Al-P 之间和 Fe-P 与闭蓄态P之间分别达到0.01和0.001的显著水平(见表2), $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 主要为水溶性磷及松结合态磷,对植物是直接有效的,因而,尽管供试土壤中的平均 Al-P 含量低于 Ca-P 、 Fe-P 以及闭蓄态P的平均含量(见表2),但其对 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 有相对较大的影响,其活性或有效性也可能相对高于 Fe-P 、 Ca-P 或闭蓄态P。这一结果和许多生物试验的结果相符,Kamprath 和 Watson 在分析和总结这些研究结果时指出,对酸性和中性土壤, Al-P 是植物磷的主要来源,如果土壤中有 CaHPO_4 存在,还应加上 CaHPO_4 ^[6]。 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 与 $\text{Al-P}/\text{VT1Al}$ (代表 Al-P 除以 VT1Al ,以下此种表示方式意义相同)的相关系数以及 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 与 $\text{Fe-P}/\text{VT1Fe}$ 的相关系数都分别明显大于 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 与 Al-P 以及 Fe-P 的相关系数(见表3),且都达到0.001的显著水平,进一步表明供试土壤中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 的水平不仅主要受 Al-P 和 VT1Al 的共同影响,也受 Fe-P 和 VT1Fe 的共同影响。 Fe-P 和闭蓄态P之间有着极显著的正相关,这也符合由于风化淋溶造成的土壤中各种无机形态磷的一般分布规律^[24]。

表2 土壤分级磷及其相互之间的相关性

名称	土壤分级P		决定系数(r^2)			
	范围 (mg kg^{-1})	平均值	Al-P	Fe-P	Ca-P	闭蓄态P
$\text{NH}_4\text{Cl-P}$	1.3~58.0	11.7	0.37*	#	#	#
Al-P	26.0~477.4	139.9		0.12	#	#
Fe-P	42.0~553.3	163.7			0.15	0.70**
Ca-P	43.0~599.2	220.9				#
闭蓄态P	102~1004	286.3				

* 达到0.01显著性水平; ** 达到0.001显著性水平; # $-0.1 < r^2 < 0.1$

表3 十种方法的土壤磷测定值与土壤 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 Al-P 、 Fe-P 、 Ca-P 的相关性(r^2)以及与 $\text{Al-P}/\text{VT1Al}$ 、 $\text{Fe-P}/\text{VT1Fe}$ 、 $\text{Ca-P}/\text{VT1Ca}$ 的相关性(r^2)的比较¹⁾

土壤P测定磷	$\text{NH}_4\text{Cl-P}$	Al-P	$\text{Al-P}/\text{VT1Al}$	Fe-P	$\text{Fe-P}/\text{VT1Fe}$	Ca-P	$\text{Ca-P}/\text{VT1Ca}$
$\text{NH}_4\text{Cl-P}^{2)}$	1.00	0.37	0.94	#	0.58	#	#
WaterP	0.85	0.54	0.83	#	0.70	#	#
CaCl_2P	0.90	0.45	0.90	#	0.64	#	#
VT1P	0.96	0.41	0.94	#	0.64	#	#
MOP	0.86	0.32	0.79	#	0.61	#	#
VT2P	0.46	0.65	0.43	0.23	0.70	#	#
BKIP	0.53	0.82	0.48	0.25	0.80	#	#
M3P	0.55	0.73	0.51	0.31	0.82	#	#
OLP	0.45	0.42	0.39	0.43	0.51	#	#
NaOHP	0.21	0.58	0.15	0.66	0.61	#	#
STRP	0.67	0.64	0.63	0.20	0.74	#	#

1) VT1Al, VT1Fe, VT1Ca 为土壤中 Vermont 1 提取性 Al, Fe, Ca; $r^2 > 0.41$ 达 0.001 显著水平, $r^2 > 0.28$ 达 0.01 显著水平;

2) 为便于比较, 将 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 与其它无机形态磷的相关性列入; # $-0.1 < r^2 < 0.1$

2.2 十种方法的土壤有效磷测定值相互之间的相关性及各种方法的应用

十种土壤测磷方法从理论上和以前的有关研究结果来看都适用于供试的 23 个土壤。本研究结果表明,除 NaOHP 分别与 WaterP、CaCl₂P、VT1P 和 MOP 之间的相关性外,其余土壤有效磷测定值相互之间的相关性都达到 0.001 的显著水平(见表 4)。对供试土壤,除 0.1 mol L⁻¹ NaOH 提取法外,其它九种方法之间都有着良好的相互替代性。

Vermont1 法和 Morgan 法的提取剂都是 pH4.8 的缓冲性醋酸盐溶液,二者从土壤中提取磷的原理相同,因而 VT1P 与 MOP 之间有着高度的相关性。但 VT1P 或 MOP 与 WaterP 和 CaCl₂P 也都有着良好的相关性,且 VT1P、MOP 和 WaterP 三者各自的平均值极相近,而 CaCl₂P 的平均值约为 VT1P、MOP 或 WaterP 平均值的一半(见表 4)。表明 Vermont1 和 Morgan 提取剂与 Water 和 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ 一样都为弱提取剂。Vermont1 和 Morgan 法都适用于风化程度较低、固磷能力较弱的酸性到中性土壤;而 Water 和 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ 提取法适用于水溶性磷含量高且固磷能力弱的各种土壤,虽然二者没被广泛应用,但因为雨水与蒸馏水的相似性,近年来许多研究者用水来提取土壤中那部分易于进入地表径流中的磷,以评价土壤磷对地表水的潜在影响。

表 4 十种方法的土壤磷测定值及其相互之间的相关性

土壤磷名称	土壤磷测定值(mg kg ⁻¹)		决定系数 (r^2) ¹⁾								
	范围	平均值	CaCl ₂ P	VT1P	MOP	VT2P	BK1P	M3P	OLP	NaOHP	STRP
WaterP	1.1~ 59.8	12.9	0.95	0.88	0.72	0.61	0.75	0.79	0.64	0.40	0.91
CaCl ₂ P	0.7~ 26.1	5.2		0.94	0.79	0.63	0.64	0.68	0.56	0.29	0.80
VT1P	0.1~ 56.5	10.6			0.90	0.53	0.59	0.63	0.56	0.27	0.74
MOP	2~ 40.3	13				0.46	0.51	0.56	0.59	0.30	0.64
VT2P	11~ 266	66.6					0.85	0.83	0.50	0.67	0.74
BK1P	18~ 360	82.8						0.98	0.64	0.77	0.88
M3P	39~ 446	122.8							0.72	0.78	0.90
OLP	10.5~ 154	48.3								0.62	0.79
NaOHP	58~ 1886	354.6									0.61
STRP	8.1~ 134.4	42.6									

1) 除 NaOHP 分别与 VT1P、MOP、WaterP、CaCl₂P 之间的 r^2 值外,其余 r^2 值都达到 0.001 的显著水平

Vermont2、Bray-Kutz1 和 Mehlich3 都为含 F 提取剂,三者从土壤中提取磷的主要原理相同,因而 VT2P、BK1P 和 M3P 相互之间,特别是后二者有着极高的相关性(见表 4)。VT2P、BK1P 或 M3P 各自的平均值都远高于 VT1P、MOP、WaterP 或 CaCl₂P 的平均值。Bray-Kutz1 和 Mehlich3 法都适用于中度到高度风化的酸性到中性土壤。Mehlich3 且被作为通用提取剂从土壤中同时提取多种养分元素,在酸性到中性土壤上的应用有越来越广泛的趋势。而 Vermont2 法不单独使用,是与 Vermont1 法共同使用。

滤纸条法是一种测定土壤或水体有效磷的新方法,该法从土壤中提取磷的原理与阴离子交换树脂法相同,适用于各种土壤,但比阴离子交换树脂法简单和方便,对磷酸根离子的专性吸附也比树脂强。与各种化学提取剂法相比,该法更接近于植物或藻类从土壤或水体中吸收磷的真实情况,也更能说明土壤或水体磷的有效性。但与常规提取法相比,该法仍较费时和复杂,目前主要应用于环境方面的研究。

Olsen 法主要是用于测定钙质土壤有效磷的常规方法,但该法也适用于酸性到中性土壤^[25,26]。本研究也表明 OLP 与其余九种方法的土壤磷测定值之间存在着良好的相关性(见表 4)。目前在碱性土壤上,该法有逐渐被通用提取剂 AB-DTPA^[27] 取代的趋势。

0.1 mol L⁻¹ NaOH 提取法是一种用于测定藻类有效磷的方法,目前该法主要应用于环境研究以及作为评判其它测定藻类有效磷方法的标准方法^[7]。本研究结果表明,该法是用十种方法中土壤磷测定值最高的方法(见表 4),除弱提取剂 Vermont1、Morgan 及 Water 和 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂ 外,该法与 Vermont2、Bray-Kutz1、Olsen、Mehlich3 及滤纸条法都有着良好的相互替代性。

2.3 十种方法土壤有效磷测定值与土壤无机形态磷之间的相关性以及VT1Al、VT1Fe、VT1Ca的影响

VT1P、MOP、WaterP 和 CaCl_2P 与 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 以及与 Al-P 之间都有良好的相关性, 而与 Fe-P 和 Ca-P 的相关性都差(见表3), 但前四者分别与 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和 Al-P 二者之和的相关系数($r^2=0.50, 0.40, 0.61, 0.53$)反而都远小于它们与 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 的相关系数。VT1P、MOP、WaterP、 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 各自的平均值极其接近, 而 CaCl_2P 约是它们的一半(见表2, 4)。表明 Vermont1、Morgan、Water 和 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 主要从土壤中提取出 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$, 对其它无机形态磷的触动很小。四者的土壤磷测定值分别与 Al-P 之间存在 0.01 或 0.001 显著水平的相关性, 这是由于供试土壤中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 的水平主要受 Al-P 的影响。四者的土壤磷测定值和 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 一样, 与 Al-P/VT1Al 、 Fe-P/VT1Fe 的相关系数分别明显地大于它们与 Al-P 、 Fe-P 的相关系数(见表3), 进一步证明这四种提取剂从供试土壤中提取出的磷主要为 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 。

VT2P、BK1P 和 M3P 与 Al-P 的相关性都最好, 其次为与 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$, 再其次为与 Fe-P , 而与 Ca-P 的相关性都差(见表3)。但 VT2P、BK1P 分别与 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和 Al-P 二者之和的相关系数($r^2=0.69, 0.85$)或 M3P 与 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 Al-P 和 Fe-P 三者之和的相关系数($r^2=0.81$)都比它们与 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 Al-P 或 Fe-P 的相关系数有所增大, 且达到最大。表明三种方法除提取出这些土壤中的 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 外, 主要成比例地提取出 Al-P 以及一些 Fe-P 。三种方法的土壤磷测定值分别与 Al-P/VT1Al 的相关系数明显小于它们与 Al-P 的相关系数, 而与 Fe-P/VT1Fe 的相关系数却又明显大于它们与 Fe-P 的相关系数(见表3), 进一步表明三种方法从供试土壤中提取出磷的数量主要取决于土壤 Al-P 的水平, 土壤中 Vermont1 提取性 Al 的影响不大, 但三者从这些土壤中提取出磷的数量受土壤 Fe-P 和 Vermont1 提取性 Fe 的共同影响。

OLP 分别与 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 Al-P 、 Fe-P 的相关性都达到 0.001 的显著水平, 但与 Ca-P 的相关性差。NaOHP 分别与这四种无机形态磷的相关性的差异也有这种变化趋势(见表3)。表明两种提取剂提取磷的原理有相似之处。但 OLP 不仅与 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和 Al-P 二者之和、 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和 Fe-P 二者之和、 Al-P 和 Fe-P 二者之和的相关系数($r^2=0.45, 0.53, 0.62$)等于或大于其与 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 Al-P 或 Fe-P 的相关系数, 而且与 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 、 Al-P 、 Fe-P 三者之和的相关系数($r^2=0.66$)或与再加上 Ca-P 后四者之和的相关系数($r^2=0.67$)仍有所增大, 而 NaOHP 与 Al-P 和 Fe-P 二者之和的相关系数或与再加上 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 后三者之和的相关系数相同且达到最大($r^2=0.92$)。表明 Olsen 提取剂对土壤中无机形态磷种类的作用范围更广, 而 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$ 主要提取出 Fe-P 和 Al-P 。OLP、NaOHP 分别与 Al-P/VT1Al 的相关系数都小于它们与 Al-P 的相关系数, 而 OLP 与 Fe-P/VT1Fe 的相关系数较其与 Fe-P 的相关系数有所增大, NaOHP 与 Fe-P/VT1Fe 的相关系数却较其与 Fe-P 的相关系数有所减小(见表3), 再一次表明供试土壤中 Al-P 的活性高于 Fe-P , 而且强碱性的 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$ 提取 Al-P , 特别是 Fe-P 的能力要强于 Olsen 提取剂。

滤纸条法没有溶解土壤中任何固体无机形态磷化合物的作用, 因而 STRP 与各种无机形态磷之间的相关性大小最有可能说明土壤中这些无机形态磷活性的相对大小。本研究结果表明, 供试土壤中各种无机形态磷的活性从大到小依次为 $\text{NH}_4\text{Cl-P} > \text{Al-P} > \text{Fe-P} > \text{Ca-P}$, 与前面所得结论相一致。STRP 与 Al-P/VT1Al 的相关系数和它与 Al-P 的相关系数相近, 而 STRP 与 Fe-P/VT1Fe 的相关系数却明显大于它与 Fe-P 的相关系数(见表3), 也说明了供试土壤中 Al-P 的活性要高于 Fe-P 的活性。

2.4 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和十种方法的土壤有效磷测定值与 Ca-P 以及与 Ca-P/VT1Ca 的相关性

$\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和十种方法的土壤磷测定值与 Ca-P 以及与 Ca-P/VT1Ca 的相关性都差, 并不能说明供试土壤中钙磷和 Vermont1 提取性 Ca 对 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 没有影响, 也不能说明十种提取方法对钙磷都没有提取能力。究其原因可能有如下几个方面: 从土壤方面和土壤无机磷化学分级方法来看, 供试土壤中的钙磷可能主要为活性极低的形态, 如各种类型的磷灰石, 而活性较高的形态如 CaHPO_4 所占的比重可能不大, 且与总的钙磷不成比例; 在土壤无机磷分级过程中, 首先, 用 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 提取的磷中虽主要是水溶性磷和松结合态磷, 也可能提取出少量的活性较高的钙磷, 如 CaHPO_4 , 随后, $\text{pH}8.2$ 的 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4\text{F}$ 虽对铝磷化合物有较高的选择性, 但由于 F 离子对 Ca 离子的螯合作用, 活性较高的钙磷, 如

CaHPO_4 也同时被提取出来而被划为 Al- P, 因而最后用 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 提取出的 Ca- P 中就可能都为活性极低的钙磷化合物, 如磷灰石。从十种土壤磷测定方法来看, Vermont1、Morgan 及 Water 和 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 都为弱提取剂, 它们对供试土壤中的无机形态磷除 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{P}$ 外触动都很小; 强碱性提取剂 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$ 主要提取 Fe- P 和 Al- P, 对各种形态的 Ca- P 作用极小; 含 F 酸性提取剂 Vermont2、Bray- Kurtz1 和 Mehlich3 以及 Olsen 提取剂对土壤中各种无机形态磷都有不同程度的提取能力, 但它们提取出的钙磷可能主要为活性较高的形态如 CaHPO_4 ; 滤纸条法是通过吸附固定提取液中的磷和显著降低提取液中磷的浓度, 从而促进土壤中活性较高的各种无机形态磷的溶解和释放, 对于钙磷提取出的也可能主要为活性较高的形态如 CaHPO_4 。因而, 综合考虑这些原因, $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{P}$ 和十种方法的土壤磷测定值与供试土壤中无机形态磷分级方法所测定的 Ca- P 的相关性都差。

土壤是一个复杂的体系, 土壤中的无机形态磷种类繁多、性质各异, 在活性方面也极不相同; 目前所用的土壤无机磷化学分级方法也只是对土壤无机形态磷的大概分级, 不可能将各种无机形态磷绝对的分开; 而各种提取法从土壤中提取出的磷实际上是各种无机形态磷中活性较高部分的不同数量和比例的组合。因而本文对十种方法的土壤磷测定值与土壤无机形态磷之间的相关性以及 Vermont1 提取性土壤 Al、Fe、Ca 的影响的结果分析是一种趋势推断, 但这样的分析推断有助于了解土壤中各种无机形态磷的相互关系及其活性(或有效性)和各种提取剂方法对土壤无机形态磷的提取特性, 也有助于根据土壤无机磷特性选择适宜的测定方法。

参考文献

- Olsen S R, Cole C V, Watanabe F S, *et al.* Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate. *In: USDA Circular No. 939, USA Gov. Print Office, Washington, DC., USA, 1954. 1~ 19*
- Bray R H, Kurtz L T. Determination of total, organic and available forms of phosphorus in soils. *Soil Sci.*, 1945, 59: 39~ 45
- Mehlich A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich2 extractant. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 1984, 15: 1 409~ 1 416
- Morgan M F. Chemical soil diagnosis by the universal testing system. *In: Conn. Agr. Exp. Stn. Bull. No. 450, Connecticut, USA, 1941. 592*
- McIntosh J L. Bray and Morgan soil test extractants modified for testing acid soils from different parent materials. *Agron. J.*, 1969, 61: 259~ 265
- Kamprath E J, Watson M E. Conventional soil and tissue tests for assessing the phosphorus status of soils. *In: Khavsanah F E, et al. eds. The Role of Phosphorus in Agriculture. ASA, CSSA, SSSA, Madison, USA, 1980. 433~ 469*
- Wolf A M, Bater D E, Pionke H B, *et al.* Soil tests for estimating labile, soluble, and algae-available phosphorus in agricultural soils. *J. Environ. Qual.*, 1985, 14: 341~ 348
- Daniel T C, Edwards D R, Sharpley A N. Effect of extractable soil surface phosphorus on runoff water quality. *Trans. ASAE*, 1993, 36: 1 079~ 1 085
- Heckrath G, Brookes P C, Poulton P R, *et al.* Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment. *J. Environ. Qual.*, 1995, 24: 904~ 910
- Pote D H, Daniel T C, Sharpley A N, *et al.* Relating extractable soil phosphorus to phosphorus losses in runoff. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60: 855~ 859
- Sharpley A N. Dependence of runoff phosphorus on extractable soil phosphorus. *J. Environ. Qual.*, 1995, 24: 920~ 926
- Sharpley A N, Daniel T C, Sims J T, *et al.* Determining environmentally sound soil phosphorus levels. *J. Soil and Water Conserv.*, 1996, 51: 160~ 166
- Zee S E A T M Van Der, Fokink L G J, Riemsdijk W H. A new technique for assessment of reversibly adsorbed phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, 51: 599~ 604
- Dorich R A, Nelson D W, Sommers L E. Algal availability of sediment phosphorus in drainage water of the Black Creek Watershed. *J. Environ. Qual.*, 1980, 9: 557~ 563
- Lin T H, Ho S B, Hwang K H. The use of iron oxide-impregnated filter paper for the extraction of available phosphorus from Taiwan soils. *Plant Soil*, 1991, 133: 219~ 226

16. Sharpley A N. An innovative approach to estimate bioavailable phosphorus in agricultural runoff using iron oxide-impregnated paper. *J. Environ. Qual.*, 1993, 22: 597~ 601
17. Sharpley A N, Troeger W W, Smoth S J. The measurement of bioavailable phosphorus in agricultural runoff. *J. Environ. Qual.*, 1991, 20: 235~ 238
18. Sharpley A N, Sims J T, Pierzynski G M. Innovative soil phosphorus availability indices: Assessing inorganic phosphorus. *In: Havlin J L, et al. eds. Soil Testing: Prospects for Improving Nutrient Recommendations. SSSA Special Publication No. 40, Madison, USA, 1994. 115~ 142*
19. Thomas G W, Peaslee D E. Testing soil for phosphorus. *In: Walsh L M, Beaton J D. eds. Soil Testing and Plant Analysis (Revised ed.). SSSA, Madison, Wis. USA, 1972. 115~ 132*
20. Beauchemin S, Simard R R, Cluis D. Phosphorus sorption-desorption kinetics of soil under contrasting land uses. *J. Environ. Qual.*, 1996, 25: 1 317~ 1 325
21. Lee Y S, Bartlett R J. Assessing phosphorus fertilizer need based on intensity-capacity relationships. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1977, 41: 710~ 712
22. Piha M I. Evaluation of Mehlich 3 extractant for estimating phosphorus deficiency and phosphorus sorption of Zimbabwean soils. *Communi. Soil Sci. Plant Anal.*, 1993, 24: 1 397~ 1 408
23. Peterson G W, Corey R B. A modified Chang and Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1966, 30: 563~ 565
24. Smeck N E. Phosphorus: An indicator of pedogenetic weathering processes. *Soil Sci.*, 1973, 155: 199~ 206
25. Mackay A D, Syers J K, Gregg P E H, *et al.* A comparison of three soil testing procedures for estimating the plant available phosphorus in soils using either superphosphate or phosphate rock. *N. Z. L. Agric. Res.*, 1984, 27: 231~ 245
26. Menon R G, Hammond L L, Sissing H H. Determination of plant-available phosphorus by the iron hydroxide-impregnated filter paper (Pi) soil test. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1989, 53: 110~ 115
27. Soltanpour P N, Schwab A P. A new soil test for simultaneous extraction of macronutrients and micronutrients in alkaline soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1977, 8: 195~ 207