

水稻土中磷的有效性及其测定*

张 守 敬

在研究土壤的磷素时，一个最基本的问题是磷的有效性及其测定。从实际应用的观点看，这也是最重要的问题。

一、水稻土中磷的形态

对于水稻土中磷的有效性及其测定的研究可以采用各种不同手段。我是从土壤中磷的分离定律这个角度着手的，首先是了解土壤中各种磷酸盐，包括磷酸铝、磷酸铁、磷酸钙、闭蓄态磷酸盐和有机磷的分布状况，以及它们的相对比例。根据土壤pH的情况看，pH低的土壤，磷酸铁、闭蓄态磷酸盐占的比例比较多，而磷酸钙、磷酸铝则比较少，底土的情况也是如此。至于石灰性土壤，则磷酸钙占多数而磷酸铝、磷酸铁较少。因此，以磷素形态作为研究对象时，大体上可把水稻土分为以下三类：

第一类土壤，pH5.5以下，以磷酸铁、磷酸铝为主体。

第二类土壤，pH6.5以上，以磷酸钙为主体。

第三类土壤，磷酸铁、磷酸钙类型土壤。

一般说来，磷酸铝在任何一种土壤中都是最少的。在台湾的土壤中，没有一种以磷酸铝为主体的土壤。然而，在日本、菲律宾某些由火山灰发育的土壤常常以磷酸铝为主体。

以有机磷为主体的土壤，在台湾占十分之一左右。

二、水稻土中磷的有效性

土壤无机磷的系统分离测定，为研究土壤中磷的有效性提供了前提。那么到底哪一种形态的磷有效性最高呢？人们已经有这样的概念：植物的根系并不是浮游在土壤溶液中，而是与土粒紧密接触的。因此，根系与土粒中的磷酸铝、磷酸铁的接触面越大，则对它吸收得就越多。换句话说，土壤中磷的有效性与它的化学组成关系小，而与它存在的物理状态关系大；也就是粒子越细，表面积越大，有效性一定越高。

对于一个全磷量很高的土壤，施用磷肥往往会有增产效果。这个现象反映了一个问题：对于加入的磷

肥有效性很高，而土壤中原来那么多的磷反而无效。我们知道，加入土壤这么一点磷肥后，很快被“固定”，土壤溶液中磷的浓度仅为0.1—1 ppm。所以，我们可以想象到加入土壤的磷肥一定存在于土粒表面上，因此它对作物有效。我曾经做过这样的试验：各种不同土壤加入一定量(400ppm)的可溶性磷，分别在渍水和湿润的两种情况下培育。然后定期采集样品，进行土壤磷的系统分离测定，并以加磷处理的测定值减去不加磷处理的测定值，来表示可溶性磷在土壤中转化的情况。试验结果表明，无论在酸性土壤、中性或碱性土壤上，可溶性磷加入3天后大部分变成磷酸铝，而100天后磷酸铝减少，磷酸铁增多，磷酸钙则没有什么变化。这样，我们可以得到一个概念，就是可溶性磷加入土壤后，大部分即转化成磷酸铝。这是由于土壤中粘土矿物以铝的表面积最大的缘故。也可以这样说，当可溶性磷加入土壤后，它很快地变成表面性的磷，因此它的有效性很大，其中以磷酸铝的有效性最大。以后随着时间的增加又发生变化，在几种磷酸盐共存情况下，由溶度积大的向溶度积小的磷酸盐转化，最终以磷酸铁的形态积聚。

从上面讲的磷在土壤中的转化情况，就可以引出“比表面活性”这样一个新的概念。那么，土壤中各种磷酸盐，无论是磷酸铝、磷酸铁还是磷酸钙，究竟表面的活性有多大。例如，100毫克磷酸钙在表面上的有5毫克，那么就说表面活性为5%；100毫克磷酸铝在表面上的有30毫克，那么就说表面活性为30%。这样，磷酸铝的有效性就比磷酸钙大6倍。

从不同土壤测定表面磷的结果可以看出，土壤中磷酸铝、磷酸铁、磷酸钙它们的表面活性是各不相同；其中以磷酸铝最高，磷酸铁其次，磷酸钙最低。因此，

* 本文是张守敬博士在南京土壤所参观访问期间作的学术报告之一。由时正元、蒋柏藩根据记录整理，未经本人审阅。张守敬博士原任台湾大学教授，后受聘于联合国粮农组织，任职10多年，现退休定居加拿大。他对土壤肥力和土壤化学方面有一定造诣，提出了著名的无机磷的系统分析方法，至今仍为各国采用。1981年9月至11月应邀来华讲学。

我们可以想象，可溶性磷肥施入土壤或者原来土壤中存在的磷，其中一定以磷酸铝有效性最高，磷酸铁的有效性较低，而磷酸钙的有效性就很低。这个结论是与过去的概念相反的。过去认为土壤中磷酸钙的有效性最高，因为它的溶解度最大；磷酸铝的有效性比较低，因为它的溶解度较小。

那么为什么磷酸钙表面的活性最小，有效性最低呢？那一定是土壤中磷酸钙的粒子很大，而相反磷酸铝的粒子一定很小。这种假设一定是合乎土壤的实际情况的。我们知道土壤由粘粒、粉砂、砂粒三部分组成。粘粒是风化最久、最充分的一部分，所以凡是溶解度大的矿物不可能在粘粒中存在。因此，我们可以想象磷酸钙在粘粒部分不可能存在很多，它在长久的风化过程中已流失。而砂粒的情况却相反，它是很少风化或者是没有风化，所以那些溶解度很高的矿物包括磷灰石，一定是存在于这些砂粒中。因此，对于溶解度最大的磷酸钙它只能在砂粒中存在，而不能存在于粘粒中。假如它能存在于粘粒中，那表面积也就很大，有效性也就很高。为此，我曾分析过土壤的砂粒、粉砂、粘粒中钙占多少成分。这项分析工作在德国早已有人做过，但没有我做得那样细。

对于一个土壤来说，假如是以磷酸钙为主体的，那它大部分是集中在砂粒、粉砂，所以有效性很低。在酸性土壤中，磷酸钙数量很少，存在于粘粒中。这是因为在酸性土壤中磷酸钙大多数是与交换性钙结合在一起的，因而存在于粘粒中。这部分磷酸钙虽然有效性较高，但整个数量有限。因此可以这样说，在任何土壤中，磷酸钙永远不会是一个重要的有效性磷的来源。

根据“比表面活性”的概念，可以说清楚两个问题：一个是土壤中磷酸铝、磷酸铁、磷酸钙只是表面的那部分有效；一个是土壤中磷酸铝的有效性最高，磷酸铁次之，磷酸钙又次之。而我们已经知道，土壤中的磷酸铝随着时间的增加，一定会转化成磷酸铁，所以在很多土壤中磷酸铝从来不是占主要量的磷素形态。因此，可以得到这样的结论：磷酸铁在一般情况下就成为有效性磷的来源。

我们可以发现一种土壤种植小麦时表现缺磷，而当种植水稻时就不缺磷。可见，在水田状况下，土壤中磷的有效性有所增加。应用同位素“A”值法能充分地说明这个问题。台湾有人做过这样的试验，用30种土壤，种植水稻，计算植株吸磷量并与土壤中磷酸铝、磷酸铁、磷酸钙的量求相关性。结果是植株吸磷量与土壤中磷酸铁量的相关系数最高，表明了土壤供给水稻的有效性磷的大部分来自磷酸铁。这是间接的推测。最直接的推测是，对一个土壤，分别在种植作物的前后，应

用土壤无机磷系统分离的方法测定各级形态的数量。那么，种植作物前后测定值的差数就是作物吸收的量，并从中可以看出作物对哪一种形态的磷吸收得最多。由于植株吸收的磷量对于土壤来说是很小的，所以实验误差来得大。为此，我们应用放射性同位素技术，直接测定脉冲数作为指标。

那么土壤渍水后为什么磷的有效性增加呢？渍水后4周酸性土壤的pH可达7左右。这样，对于磷酸铝来说，就会发生水解作用而得到可溶性磷。磷酸铁有效性的提高是土壤渍水后有效性磷增加的主要部分。原因有两个：一个是土壤pH提高后磷酸铁的水解作用；另一个是土壤渍水后，氧化还原电位降低，三价的磷酸铁还原成溶解度较高的二价磷酸铁，磷就被释放出来并被吸附在胶体的铁、铝氧化物或氢氧化物的表面上，所以增加了有效性。至于磷酸钙，当土壤渍水后，根群呼吸产生的二氧化碳在土壤中积累，这样就使磷酸钙的溶解度提高。

三、水稻土中有效磷的测定

我们用一种化学溶液抽取土壤中的磷，那抽出的磷究竟是哪一部分，是磷酸铝、磷酸铁、磷酸钙，还是闭蓄态磷酸盐？这些我们都是不知道的。所以我们选用的溶液从强酸性一直到强碱性都有，这样显然抽出的磷酸盐是各不相同的。于是，我们把测定结果同田间试验、盆栽试验的结果作相关统计。假如相关系数高的，那这个方法就是好的；相关系数低的，那这个方法就是不好的。现在我们对土壤中有效性磷来源清楚了，假如哪个方法的溶液能把土壤中有效性最高的一部分磷抽出来，那这个方法就是可靠的；如果把土壤中没有效的磷抽出，那这个方法一定是不好的。

1965年菲律宾国际水稻研究所召开了一次讨论会。当时，土壤测试在台湾做得很少，而印度在这方面的工作做得较多。我搜集了这方面的资料，有效性磷的测试方法大致可分为四类：(1)强酸溶液；(2)有机酸溶液；(3)碱性溶液；(4)强酸加络合剂混合溶液。

我重复了印度的工作，对试验结果用两种方式考虑：一种方式是将所有土壤不分类别求相关，另一种方式是酸性土壤为研究对象。假如以酸性土壤为研究对象，那发现几乎任何一种测试方法的相关系数都相当高。这是因为酸性土壤中磷酸钙没有或者很少，所以无论酸溶液提取也好，碱性溶液提取也好，都不会影响测定结果。假如把所有土壤放在一起考虑，那么由于各种土壤中磷的形态是各不相同的，所以结果只有碱性溶液及强酸加络合剂混合溶液的测试方法的相关系数才较高。这样，我们得到一个初步的印象：假如

土壤类别相当多,其中包括磷酸钙含量很多的土壤,那么我们用一种不能把磷酸钙溶解出来的测试方法,就能得到好的结果。相反,如果用强酸溶液或有机酸溶液,那测定结果就不会理想。

我在台湾又做了若干试验。试验结果表明,对于酸性土壤来说,各类方法都可以适用,这是与印度做的结果相似的。我在菲律宾也做了这方面的工作,用20个土壤,其中大部分是酸性土壤,也有碱性土壤,选用了Olsen法和Trough法。试验结果表明,如果去除碱性土壤,那Trough法的相关性大为提高。这说明Trough法受土壤性质的影响比较大。后来又做了一个试验,在两种条件下进行,一种是原来土壤,一种是土壤中加入磷矿粉,共64个土壤。种植水稻,计算吸磷量,作相关统计。试验结果表明,Bray-1法是好的,Bray-2法不好,Olsen法是好的,Trough法非常不好。假如把加磷处理的数据除去,不统计在内,那么Bray-1法、Bray-2法、Olsen法、Trough法都是好的。这就清楚地证明了磷矿粉是不能得到好结果的扰乱因子,任何能提取出它的方法就不是好的测试方法。而大部分酸性土壤,对所有方法都适用,因为这些土壤中磷酸钙不是重要的磷酸盐来源。假如是磷酸钙为主体的土壤,那么Olsen法最好。Olsen法本来就是用于石灰性土壤的,不过Olsen的理由是化学的,而我的理由是从土壤化学来考虑的。

有一个问题要考虑的,我们分析的样品是田间采集后风干磨细的,可是土壤渍水后磷的有效性有相当

的变化,因此风干土测定的结果能否适用于水田呢?对于这个问题,我认为,我们所有测试的数据都是一种相对指标。所以,假如一个方法测定三个土壤,有效性磷得到相对比例为1:2:3或者2:4:6,这是没有什么关系的。因此,只要风干土测定结果与湿土测定结果的相关系数相当高,那干土和湿土是同样能说明问题的。

第二点要考虑的,在旱地状况下或在水田状况下,分别测定的是好气性磷或嫌气性磷。假如在渍水后土壤测试的磷变化很大,就是不太正确。理想的测试方法,要求在旱地状况或水田状况下测定的数据不仅相关系数很大,而且变化很小。换句话说,一个测试方法不要对土壤渍水后磷的变化反映得太灵敏,否则这方法就不好。为此,我做了一个试验,把31个土壤分为三个处理,一个是土壤渍水,一个是土壤加可溶性淀粉,使之处于还原状况,一个是干土壤作对照。经培育4周后采取(尽量不同空气接触)样品,测定嫌气性磷,同时测定对照干土壤的好气性磷,并统计求相关系数。结果表明,Olsen法的相关很好,渍水后测定的磷量变化也很小,说明对渍水后增加的有效性不是太灵敏。什么原因,不清楚。Bray-1法和Bray-2法的相关系数要差一些,Trough法根本没有相关。所以说Olsen法测定的好气性磷和嫌气性磷有很好的相关,而且测定结果相差也很有限,因此可以把干土的测定结果应用于水田。

有益的访问 深入的讨论

——记菅野一郎来华讲学并与中国土壤工作者讨论水稻土发生分类问题

应中国科学院南京土壤研究所,熊毅、李庆远所长的邀请,日本土壤学家菅野一郎博士于1981年10月14日至25日来华讲学与考察,并和中国土壤工作者讨论土壤发生分类,特别是水稻土的发生分类问题。讲演的题目是:一、日本土壤分类有关问题;二、日本水稻土的形成和分类问题;在华期间由龚子同、徐琪以及李昌华陪同考察了太湖地区的水稻土,除现场交换了意见外,还利用晚上的时间进行了讨论。在宁座谈时有黄瑞采、席承藩、于天仁和朱克贵等教授和南京土壤所,南京农学院和江苏农学院的部分同志参加了讨论。由于坦率和广泛地进行讨论,所以许多问题谈

得比较具体。兹将报告、考察和讨论的内容择要整理如下。

一、日本土壤学的历史渊源

在很早以前,日本大明国的首领很注意农书的写作。比较重要的农书叫“清良记”,写1564年或1682年,该书中提出了一些土壤的名称、土壤分类和土壤分布,也记载了火山灰土壤。另一本重要的农书是1742年写的“土性弁”。该书的作者读过很多中国农书。这就是封建时代日本的一些土壤研究。近代土壤研究是明治以后开始的。1868年日本明治维新以后,政府特地从