

石灰性土壤无机磷分级方法的应用*

曲秀兰 邵煜庭 甄清香

(甘肃农业大学)

土壤磷素形态的分级,对研究磷素形态转化及有效性,对了解土壤供磷状态,指导磷肥的合理施用等都是极其重要的。石灰性土壤无机磷的分级,过去一直沿用张守敬等(1957)的方法^[1],但该方法对石灰性土壤中占主要成份的Ca-P没有从有效性上进一步分级。70年代苏联专家Тиняеурт—Лебедева(1971)提出了Ca—P I、Ca—P II和Ca—P III,以及Al—P、Fe—P的五级分级方法^[2],虽在张守敬等分级的基础上进行了较大的改进,但未能普遍应用。最近蒋柏藩等(1989, 1990)提出了石灰性土壤无机磷分级的新方法^[3, 4]。本文对蒋柏藩等和张守敬等的两种分级方法进行了比较研究。

一、材料和方法

(一)土壤

取田间试验土壤(灌漠土)20个,部分土样基本理化性质见表1。

(二)田间试验

在不同肥力的灌漠土上进行。试验设氮磷肥和氮肥(无磷肥)两个处理,三次重复。作物

表1 供试土壤的理化性质和春小麦的相对产量

土号	采样地点 (武威县)	pH	有机质	全氮	CaCO ₃	颗粒分级(mm)		有效磷 (mgkg ⁻¹ 1-P)	春小麦总 吸磷量 (kgP/亩)	春小麦相 对产量 NP ₀ /NP ×100
		(H ₂ O) 1:1	(gkg ⁻¹ ×10)	(gkg ⁻¹ ×10)	(gkg ⁻¹ ×10)	<0.01	<0.001			
1	羊下坝乡	8.30	1.86	0.066	12.6	23.3	9	9	0.947	79.8
2	农科队	8.20	1.87	0.098	10.4	33.3	13	19	1.437	97.5
3	清水乡	8.09	1.79	0.104	14.4	32.2	13	13	1.179	90.1
4	羊下坝乡	8.30	1.62	0.098	13.2	27.3	11	10	1.153	95.2
5	羊下坝乡	8.35	1.48	0.088	12.2	28.7	7	12	1.196	87.7
6	清水乡	7.95	1.62	0.102	13.4	31.6	14	13	1.389	88.4
7	清水乡	7.94	1.43	0.096	13.2	33.4	15	10	1.223	85.8
8	中坝乡	8.24	2.01	0.124	11.2	34.7	11	13	1.528	87.7
9	中坝乡	8.12	2.0	0.116	11.0	35.8	15	18	1.61	98.4
10	黄羊镇	8.48	1.29	0.086	9.8	37.2	11	2	0.607	57.9
11	黄羊镇	8.35	1.19	0.082	8.4	29.0	10	11	1.201	90.1

分析方法:有机质用油浴加热—K₂Cr₂O₇容量法;全氮开氏法;CaCO₃气量法;颗粒分级比重计法;有效磷0.5mol/LNaHCO₃浸提—钼锑抗比色法;pH电位法。

* 甘肃省自然科学基金项目。

土化86级冯永前、杨培军、王润福同学参加部分室内分析。

为武春1号春小麦。其余田间试验按常规方法进行。试验参数见表1。

(三)分级方法

1. 蒋柏藩的石灰性土壤无机磷分级方法^[4];
2. 张守敬的土壤无机磷分级方法^[1]。

二、结果与讨论

(一)两种分级方法提取的各级形态无机磷含量的比较。

将部分土壤两方法测定的各级形态无机磷的含量列于表2和表3。由表2、3知:

1. 两方法提取的无机磷形态中,均以磷酸钙盐为主。蒋法的三级钙磷之和($\text{Ca}_2\text{—P} + \text{Ca}_8\text{—P} + \text{Ca}_{10}\text{—P}$)平均值为 $492\text{mgkg}^{-1}\text{—P}$,占全磷62.9%;张法的 $\text{NH}_4\text{Cl—P} + \text{Ca—P}$ 之和

表2 蒋柏藩分级方法提取的各级形态无机磷含量($\text{mgkg}^{-1}\text{—P}$)

土 号	$\text{Ca}_2\text{—P}$	$\text{Ca}_8\text{—P}$	Al—P	Fe—P	O—P	$\text{Ca}_{10}\text{—P}$	无机磷总量	$\text{Fe—P} + \text{O—P}$	$\text{Ca}_2\text{—P} + \text{Ca}_8\text{—P} + \text{Ca}_{10}\text{—P}$	全 磷
1	11	99	23	15	64	364	576	79	474	790
2	16	168	43	21	79	403	726	100	587	1020
3	10	117	47	25	109	339	647	134	466	830
4	9	127	34	18	69	430	687	87	566	840
5	10	123	33	18	81	421	686	99	554	850
6	11	98	32	20	100	293	554	120	402	760
7	11	63	27	21	68	272	462	89	346	610
8	11	147	40	21	79	403	701	100	561	910
9	15	168	39	20	86	423	751	106	606	920
10	5	55	20	22	82	396	580	104	456	690
11	10	58	18	18	69	327	500	87	395	630
平均值	10.8	111	32.4	19.9	80.5	369	624	100	492	783
占全磷 $\text{gkg}^{-1} \times 10$	1.3	14.2	4.1	2.5	10.3	47.2	79.7	12.8	62.9	

表3 张守敬分级方法提取的各级形态无机磷的含量($\text{mgkg}^{-1}\text{—p}$)

土 号	$\text{NH}_4\text{Cl—P}$	Al—P	Fe—P	O—P	Ca—P	无机磷总量	$\text{Fe—P} + \text{O—P}$	$\text{NH}_4\text{Cl—P} + \text{Ca—P}$	全 磷
1	15	28	2	65	500	610	67	515	790
2	18	51	2	111	441	623	113	459	1020
3	14	37	8	107	582	748	115	596	830
4	14	33	13	78	536	674	91	550	840
5	15	32	9	91	492	639	100	507	850
6	14	30	18	99	437	598	117	461	760
7	8	16	6	71	416	517	77	424	610
8	22	50	2	90	405	569	92	427	910
9	24	55	4	95	374	552	99	398	920
10	6	16	3	98	505	628	101	511	690
11	15	26	10	59	494	604	69	509	630
平 均	15.0	34	7	87.6	471	615	94.6	486	783
占全磷 $\text{gkg}^{-1} \times 10$	1.9	4.3	0.9	11.2	60.2	78.5	12.1	62.1	

的平均值为486mgkg⁻¹—P，占全磷62.1%。两者基本接近。但新分级方法将磷酸钙盐按其有效性区分为Ca₂—P、Ca₈—P和Ca₁₀—P三级。这是新分级体系的重要特点。

2. 两分级方法提取的Fe—P + O—P的和基本相当，蒋法的平均值为100mgkg⁻¹—P，占全磷12.8%；张法为94.6mgkg⁻¹—P，占全磷11.8%。但Fe—P的量，蒋法较张法显著提高，其量由张法的7.0mgkg⁻¹—P提高为蒋法的19.8mgkg⁻¹—P，占全磷的百分率由0.9%提高为2.7%；而O—P的量显著降低，由87.4mgkg⁻¹—P降为80.7mgkg⁻¹—P，由占全磷的11.2%降为10.3%。这是因蒋法将Fe—P的提取剂由原来的NaOH改为NaOH—Na₂CO₃所致。这也是新法的又一重要改进，因单一的NaOH提取剂对石灰性土壤中Fe—P的提取分离很不完全，相当数量的Fe—P进入到O—P组分^[5]。这就是张法提取的Fe—P特低，而O—P特高的原因所在。

3. 两分级法提取的Al—P无显著差异，本试验研究中20个土壤提取的平均值为33—34 mgkg⁻¹，占全磷的4%左右。

(二)两种分级方法提取的各级形态无机磷有效性的比较

表4是两种分级方法提取的各级形态无机磷与春小麦总吸磷量、相对产量和土壤有效磷(Olsen—P)测定值间的相关分析。

表4 各级形态无机磷与春小麦总吸磷量、相对产量和有效磷的相关系数

蒋柏藩的分级方法								
磷素形态	Ca ₂ —P	Ca ₈ —P	Al—P	Fe—P	O—P	Ca ₁₀ —P	Ca ₂ —P + Ca ₈ —P	Ca ₂ —P + Ca ₈ —P + Ca ₁₀ —P
总吸磷量	0.645**	0.747**	0.758**	0.258	0.432*	0.320	0.754**	0.478*
相对产量	0.700**	0.744**	0.740**	0.293	0.418	0.023	0.764**	0.428*
土壤有效磷(Olsen—P)	0.874**	0.839**	0.775**	0.455*	0.514*	-0.083	0.869**	0.430*

张守敬的分级方法						
磷素形态	NH ₄ Cl—P	Al—P	Fe—P	O—P	Ca—P	NH ₄ Cl—P + Ca—P
总吸磷量	0.735**	0.848**	0.373	-0.282	-0.317	-0.242
相对产量	0.755**	0.799**	0.342	-0.294	-0.222	-0.141
土壤有效磷(Olsen—P)	0.858**	0.855**	0.130	-0.124	-0.340	-0.252

r_{0.01} = 0.537 r_{0.05} = 0.423 n = 20

1. 各级形态磷与生物试验相关性的比较

(1) 在张的分级体系中NH₄Cl—P与总吸磷量和相对产量间均呈极显著正相关，而Ca—P及Ca—P + NH₄Cl—P与上述两参比项间的相关性很差。Al—P与吸磷量和相对产量间亦均呈极显著正相关。对此种情况，不能认为春小麦吸收的无机磷形态中只是NH₄Cl—P和Al—P，而不吸收Ca—P。只因张的分级方法没有把吸收的这部分Ca—P反映出来。这是张法应用于石灰性土壤的缺陷所在。

(2) 在蒋的分级体系中，Ca₂—P、Ca₈—P和Al—P与总吸磷量和相对产量间均呈极显著正相关，而与Ca₁₀—P的相关性很差。Ca₂—P + Ca₈—P之和与总吸磷量和相对产量也呈极显著正相关，而三级Ca—P之和与两参比项的相关系数显著下降。很显然，在张的分级体系中把Ca₂—P、Ca₈—P、Ca₁₀—P笼统归入Ca—P一级之中，就不能显示出Ca₂—P和Ca₈—

(下转封三)

表8 回收试验的结果

土 壤	提取液钴 (μg)	加入 $1\mu\text{g}$ 钴后 (μg)	回 收 率 (%)
砖 红 壤	1.10	2.03	93
红 壤	0.59	1.59	100
红 壤	1.08	2.00	92
黄 壤	0.63	1.57	94
棕 壤	0.27	1.30	103
黑 土	0.21	1.11	90
栗 钙 土	0.37	1.29	92

生磷酸钙沉淀,并形成凝胶状,使测定结果偏低。用 Zn(II)EDTA 作掩蔽剂,在测土壤全钴时适当加大 EDTA 浓度,可以避免这一问题,铁的干扰也可消除。

4. 回收率试验。此法测有效钴的回收率在90—100%之间(表8)。

值得一提的是, Zn(II) 只能置换被 EDTA 络合的二价钴,而不能置换被 EDTA 络合的三价钴。土壤中普遍存在三价

钴, EDTA 可同时提取二价和三价钴。采用上述方法,测出的钴是被 EDTA 乙酸盐缓冲液提取的二价钴,而不会将对植物有效性尚不确定的三价钴也测出来。

参 考 文 献

- [1] Shibata, S., M. Furukawa, et al., Anal. Chim. Acta, 55:231, 1971.
- [2] 北京大学化学系分析化学教研室钢铁分析组,应用5-Cl-PADAB 分光光度法测定钢铁中微量钴,分析化学,第3期,28页,1973.
- [3] 吴桂生、陶福铭,钢铁中微量钴的测定——4-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-1,3-二氨基苯比色法,分析化学,第4期,36页,1973.
- [4] 地球化学标准参考样研究组,地球化学标准参考样的研制与分析方法GSD1-8,地质科学出版社,1986.
- [5] Katyai, J. C. and N. S. Randhawa, FAO fertilizer and plant nutrition bulletin 7, 1983.
- [6] H. 奥贝尔, M. 潘塔著(刘铮译),土壤中的微量元素,科学出版社,1982.

(上接第277页)

P的有效性,也很难认识 Ca-P 化合物在石灰性土壤中的作用。所以蒋的新分级体系把 Ca-P 进而区分为 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 和 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 是该体系的重要贡献。

2. 各级形态无机磷与土壤有效磷(Olsen-P)测定值间相关性的比较

在蒋的分级方法中,Olsen法测得的有效磷与 $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 和 Al-P 间均呈极显著正相关,而张的分级方法中只有 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 和 Al-P 与Olsen-P呈极显著正相关。

参 考 文 献

- [1] Chang, S. C. and Jackson, M. L., Soil Sci., 84:133-144, 1957.
- [2] Гинзбург К. Е., Лебедева. Л. С., Агрохимия, (1):125-135, 1971.
- [3] 蒋柏藩、顾益初,石灰性土壤无机磷分级体系的研究,中国农业科学,22(3):58-66,1989.
- [4] 顾益初、蒋柏藩,石灰性土壤无机磷分级的测定方法,土壤,22(2):101-102,1990.
- [5] 蒋柏藩、沈仁芳,土壤学进展,18(1):1-8,1990.