

# 关于测定高固磷土壤活性磷的一些问题

王 光 火

(浙江农业大学)

## 摘 要

讨论了用同位素交换法测定高固磷土壤活性磷的困难及其原因。提出了土壤磷素状况是影响同位素交换法适用性的最重要的因素。由于高固磷土壤溶液中的磷浓度过低,难以精确测定,因而不适宜采用同位素交换法来测定活性磷。对于高固磷类土壤,采用阴离子树脂提取法或 $\text{NaHCO}_3$ 等化学试剂提取法测定植物有效态磷较为适宜。

土壤活性磷是指在适当时间内(通常采用24小时)能够同溶液中 $^{32}\text{P}$ 进行交换的土壤磷组分(Larsen, 1967),它包括土壤溶液中的磷以及与土壤溶液中磷处于快速平衡的土壤固相磷(表面磷)二者之和(Rusell等, 1954)。由于这部分磷直接与土壤溶液中磷的浓度及其补偿能力相关联,它在植物营养和环境质量方面具有重要意义。

对热带、亚热带的红壤、砖红壤等这类酸性的高固磷土壤来说,应用同位素交换法测定土壤活性磷含量常常不能得到满意的结果。许多工作者将其归咎于高固磷土壤对 $^{32}\text{P}$ 的不可逆吸附作用。由于 $^{32}\text{P}$ 被固定于高能吸磷点上,阻止了它们继续同其它表面磷进行交换,造成 $^{32}\text{P}$ 在土壤固相的相对富集,即 $^{32}\text{P}$ 在固相的比活度比液相高,结果使土壤活性磷的测定偏高(Amer, 1962; Amer等, 1969; Dalal等, 1977; Wolf等, 1986)。OlSen等(1982)提出采用载体的同位素交换法可以使测定的困难得到缓解。但是, Amer等(1969)的试验结果表明,对于高固磷土壤,有载体与无载体的同位素交换技术均不能满意地测定高固磷土壤的活性磷。Wolf等(1986)发现,土壤活性磷数量随载体用量的增加而下降,甚至得到负值。他们亦把这种现象归之于土壤对 $^{32}\text{P}$ 的固定,并指出对于高固磷土壤,活性磷的测定不宜采用同位素交换法。Wolf等(1986)建议采用阴离子树脂提取法,认为树脂可以提取全部和几近全部的活性磷。很显然,在同位素交换法不能获得满意的结果时,树脂提取磷是否同活性磷相当,是难以得到证实的。

本文探讨了应用同位素交换法在高固磷土壤活性磷测定中的困难及其原因。

## 一、材料和方法

(一)供试土壤 4种,其基本性质见表1。

(二)土壤磷素状况对活性磷测定影响的试验 为了探讨土壤不同磷素状况对活性磷测定的影响,进行了如下试验。先将供试的4种土壤在25℃恒温箱中培养4个月,培养期间土壤湿度保持在田间持水量的80%。设2个施磷等级:1.不施磷;2.施磷量相当于土壤吸磷容量的40%,在培养开始时以 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液加入。培养结束后,测定土壤对磷的吸附等温线;以0.01mol/L $\text{CaCl}_2$ 为支持电解质,土/液比=1:20,在25℃下振荡平衡48小时。在平衡24小时后,加入无载体 $^{32}\text{P}$ ,测定各施磷等级下相应的同位素交换性磷。溶液中 $^{32}\text{P}$ 放射性强度用

表 1

供 试 土 壤 及 基 本 性 质

土号	土壤名称	采集地点	pH	有机质 (g/kg)	粘粒含量 (g/kg)	磷吸附容量* ( $\mu\text{g/g}$ )	吸附最大值** ( $\mu\text{g/g}$ )
1	砖红壤	海南省	4.85	28.8	260	2280	1172
2	红壤 (1)	浙江杭州市	5.45	13.0	400	1526	752
3	红壤 (2)	浙江衢州市	5.22	13.8	430	1783	917
4	水稻土	浙江杭州市	7.13	28.1	100	880	247

\*根据Saunders(1965)的方法测定; \*\*按Langmuir等温式计算得。

液闪法测定。

## 二、结果与讨论

### (一)关于同位素交换法不适用于高固磷土壤的原因

从我们的试验结果来看, 同位素交换法不适用于测定高固磷土壤活性磷的原因是:

#### 1. 平衡溶液中磷浓度过低

在自然情况下, 红壤、砖红壤的磷素水平都很低。常温下, 在 $0.01\text{mol/L CaCl}_2$ (土/水比=20)平衡溶液中的磷浓度常常在 $10^{-7}\sim 10^{-8}\text{mol/L}$ 范围内, 很难用比色法予以精确测定。同时, 加入的 $^{32}\text{P}$ 在土壤固相、液相的分配比值常高达数百, 误差亦相当大。本试验条件下, 加入3种红壤、砖红壤悬液中的 $^{32}\text{P}$ , 在1小时内即有99.5%以上从溶液中转移到土壤固相。以溶液中磷的数量与 $^{32}\text{P}$ 在固、液相的分配比值相乘计算得的土壤交换性磷, 进而土壤活性磷数量, 大大超过了实验允许误差, 是很不可靠的。

#### 2. 使用载体磷的不适宜性

在田间情况下, 红壤、砖红壤中的高能固磷点远远没有被饱和。在土壤溶液中存在着下列平衡: 溶液 $\text{P} \rightleftharpoons$ 活性 $\text{P} \rightleftharpoons$ 非活性 $\text{P}$ 。在把无载体 $^{32}\text{P}$ 加入土壤溶液后的短时期(24小时)内, 以快速交换反应为主, 主要涉及溶液中磷和活性磷之间的交换反应, 而非活性磷之间的交换将是不重要的。新增加的微量的磷酸根离子也不大可能打破土壤原来的磷素平衡而被大量地固定于高能固磷点上, 成为非活性磷组分。如果在加入 $^{32}\text{P}$ 的同时还施用 $^{31}\text{P}$ 载体, 即可以提高溶液中磷的浓度, 从而提高测定溶液磷的精确性。但是, 土壤原来的磷素平衡会因为载体的加入而被打破, 从而引起土壤原有各组分磷数量的相对变化, 测定的结果可能不再反映土壤原来的磷素状况。

当把含载体的 $^{32}\text{P}$ 加入土壤溶液后, 上述平衡式将向右进行。首先,  $^{32}\text{P}$ 随同载体 $^{31}\text{P}$ 一道被吸附于土壤表面。一般认为, 刚吸附的磷是可交换的, 与土壤原来存在的交换性磷加在一起, 意味着表面磷的增加,  $^{32}\text{P}$ 被稀释。由于这时固相 $^{32}\text{P}$ 的比活度比液相低, 将有 $^{32}\text{P}$ 从液相向固相转移, 直到平衡时二者相等为止。如果在反应过程中没有活性磷向非活性磷转化, 即土壤所有高能吸磷点在测定之前就已饱和, 则可以根据同位素稀释原理准确地计算出土壤活性磷含量。但是, 在红壤、砖红壤一类高固磷土壤中, 高能吸磷点远远没有被饱和, 因此必定有活性磷向非活性磷的转化, 即发生磷的固定。这一转化也意味着土壤固相活性磷(表面磷)的减少。如果 $^{31}\text{P}$ 在被固定时仍具有与表面磷相同的比活度的话, 载体数量的多少将对测定的交换性磷数值不产生影响。事实并非如此, 测得的交换性磷数值随载体用量的增加而降低(Wolf等, 1986)。被固定的 $^{31}\text{P}$ 可能没有把 $^{32}\text{P}$ 一道带至高能吸磷点, 至少其比活度要比

表面磷低, 结果引起表面磷比活度增加。为了同液相达到平衡, 将有  $^{32}\text{P}$  从固相向液相转移, 使液相比活度相应地增加。由于上述反应步骤是连续进行的, 且互相掩盖, 很难从溶液中  $^{32}\text{P}$  活度变化进行监测。由于加入的载体有一部分转变成了非活性磷, 而在按同位素稀释原理计算土壤活性磷数量时, 仍把载体全部当成是可交换的, 因此, 应用载体法测得的活性磷数量将比土壤实际含量低。Barrow(1975)发现 在土壤高能吸磷点未被饱和的情况下, 转变成非交换性磷的数量同施磷量成正比。也就是说, 加入载体越多, 转变成非活性磷的数量越多。由此测定的土壤活性磷数量也就越低, 也可能出现负值。Wolf等(1986)的试验结果因此可以得到较好的解释。

### 3. 土壤不同磷素状况的影响

供试的红壤、砖红壤磷素水平很低。在不施磷的情况下, 无法精确测定平衡溶液中的磷浓度。吸附等温线资料表明(表2), 土壤吸附的磷不是完全可以交换的, 有大约20%至30%转变成了非交换性磷。在试验浓度范围以内, 施磷等级对转化百分数影响很小。因此, 对于这类高固磷土壤, 应用同位素交换法不能获得活性磷的切实数值。

对土壤进行施磷量相当于吸磷容量40%的前处理, 可以使高固磷土壤的磷素水平大大提高(表2)。等温线测定表明, 吸附磷的全部都属于同位素交换性磷。看来, 土壤的高能吸磷点已经达到饱和。在多种施磷等级下测得的土壤活性磷几乎为一定值, 这一数值显然是可靠的。实验结果也表明, 在24小时内,  $^{32}\text{P}$ 只局限于同土壤某一固定组分磷进行交换, 这一组分磷的数量, 即活性磷库, 在试验条件下为一定值。

供试的中性水稻土磷素水平比较高, 对磷的吸附能力比较低。似乎在田间条件下, 其高能吸磷点即已饱和, 因此所有新吸附的磷都是可交换的。应用同位素交换法测定其活性磷, 不管有无载体, 都可以得到满意的结果。

#### (二) 推荐测定高固磷土壤活性磷的方法

基于上述讨论, 对磷素水平低的高固磷土壤, 由于平衡溶液中磷浓度过低, 很难精确测定, 因此不适宜采用同位素交换法来测定其活性磷。对于这类土壤, 可以采用阴离子交换树脂提取法, 或者采用 $\text{NaHCO}_3$ 等化学试剂提取法来测定植物有效态磷。

如果土壤磷素水平比较高, 平衡溶液中的磷能够精确测定的话, 最好采用无载体同位素

表2 土壤不同磷素状况对活性磷测定结果的影响

土号	前处理	施磷量 ( $\mu\text{g/g}$ )	溶液磷浓度 ( $\text{mg/L}$ )	交换性磷/吸 附态磷 (%)	交换性磷/吸 附态磷 ( $\mu\text{g/g}$ )	
1	不肥磷	200	0.055	71.5	-56.7	
		300	0.137	70.5	-87.6	
		400	0.273	68.9	-122.9	
		500	0.559	71.8	-137.7	
		600	0.990	73.8	-151.8	
		700	1.605	74.6	-169.8	
	施磷量 等于吸 附容量 40%	0	0.324			305.8
		25	0.464			310.1
		50	0.615			313.7
		100	0.973			309.5
		150	1.496			308.1
		200	2.152			316.0
	2	不施磷	150	0.043	84.9	-22.0
300			0.269	74.6	-73.1	
400			0.957	75.1	-92.7	
450			1.478	79.1	-85.9	
500			1.893	73.0	-122.3	
550			2.724	76.5	-114.1	
施磷量 等于吸 附容量 40%		0	0.563			236.1
		25	0.855			239.6
		50	1.263			234.1
		100	2.213			238.6
		150	3.468			234.4
		不施磷	0	0.140		
25			0.369			79.5
50	0.778				77.6	
75	1.327				77.9	
100	2.010				82.0	
150	3.541				79.0	

### 参 考 文 献

- [1] Amer, F., Determination of phosphorus-32 exchangeable phosphorus in soils. In Radioisotopes in soil-plant nutrition studies. International Atomic Energy Agency, Vienna, 43—58, 1962.
- [2] Amer, F., S. Mahdi, and A. Alradi, J. Soil Sci, 20, 91—100, 1969.
- [3] Barrow, N. J. and T. C. Shaw, Soil Sci., 119, 190—197, 1975.
- [4] Dalal, R. C. and E. G. Hallsworth, Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 81—86, 1977.
- [5] Larsen, S., Adv. Agron., 19, 151—210, 1967.
- [6] Olsen, S. R. and L. E. Sommers, Agronomy 9, 403—430, 1982.
- [7] Russell, R. S., J. B. Rickson and S. N. Adams, J. Soil Sci., 5, 85—105, 1954.
- [8] Saunders, W. M. H., N, Z. J. Agric, Resl, 8, 30—57, 1965.
- [9] Wolf, A. M., D. E. Baker and H, B. Pionke. Soil Sci, 141, 60—70, 1986.

(上接第40页)

我们用本法测定了我国南方主要类型酸性土壤中的游离结晶态铝含量(表5)。从表5可见,同一个样品的2次平行测定之间的相对误差不超过5%,说明本法测定的精密度也是很高的。

综上所述,土壤中的游离结晶态铝可用柠檬酸钠—碳酸氢钠—连二亚硫酸钠混合液提取。土壤提取液需预先用 $H_2O_2$ 和 $4.5molL^{-1}H_2SO_4$ 溶液氧化。经氧化处理的土壤提取液中的铝可用邻苯二酚紫比色法测定。作标准曲线时,标准溶液中应含有与提取液浓度相近的提取剂,并且需同样经过氧化处理。一般土壤中的离子不会干扰测定。加入一定量的铝后,测定的回收率都在94%以上。同一样品2次平行测定之间的相对误差不超过5%。

### 参 考 文 献

- [1] 于天仁主编,土壤化学原理,科学出版社,1987.
- [2] C. T. Driscoll et al., Soil. Sci. Soc. Am. J. Vol. 49, No. 2, 437—444, 1985.
- [3] A. D. Wilson et al., Analyst, Vol. 88, No. 1043, 109—112, 1963.
- [4] 熊毅等编著,土壤胶体(第二册),科学出版社,1985.
- [5] USDA. Soil survey investigations Rep. I, U. S. Government Printing office, Washington D. C. 1972.