

不同磷源在石灰性土壤中的供磷能力

顾益初 李阿荣 蒋柏藩

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文通过对11种磷源的高粱盆栽试验,讨论了不同形态磷源在石灰性土壤中对作物的供磷能力。

研究不同形态的磷源在石灰性土壤中对作物的供磷能力,对于评价石灰性土壤中主要形态磷酸盐的有效性,具有重要参考意义。为此我们用几种商品磷肥和实验室合成的不同形态磷酸盐作为磷源,以高粱为指示作物,进行了盆栽试验,现把试验结果总结如下。

一、材料和方法

(一)供试土壤有3种:淤土、两合土和砂土。都发育于黄泛母质,采自河南省封丘县,其基本性质列于表1。

表 1 供试土壤基本性质

土 壤	pH	CaCO ₃ (gKg ⁻¹)	粘粒 (%)	有机质 (gKg ⁻¹)	全 氮 (gKg ⁻¹)	全 磷 (P ₂ O ₅ gKg ⁻¹)	有效磷* (P ₂ O ₅ mgKg ⁻¹)
淤 土	8.45	71.4	51.9	11.1	0.627	1.25	17.8
两 合 土	8.40	44.8	35.2	8.80	0.564	1.24	12.4
砂 土	8.47	45.2	14.2	3.70	0.260	1.10	9.40

* 用Olsen法测定。

(二)供试磷源共11种,其中商品磷肥5种:过磷酸钙(SP),主要成分为磷酸一钙;磷酸二铵(DAP);磷酸脲(UP),为尿素和磷酸的加成物;钙镁磷肥(CaMgP),它是一种微碱性含磷酸根的硅铝酸盐玻璃体;脱氟磷肥(DFP),其主要成分为磷酸三钙和磷酸四钙(Ca₄P₂O₇)的复合物。前3种为水溶性磷肥,后2种为枸溶性磷肥。实验室合成的磷酸盐5种:磷酸二钙(DCP)、磷酸八钙(OCP)、氟磷灰石(FA)、磷酸铝(Al-P)和磷酸铁(Fe-P);另有一种磷酸一钙(MCP)为化学试剂。实验室合成磷酸盐的制备方法如下:

1. CaHPO₄·2H₂O的制备^[1]

将Ca(H₂PO₄)₂·H₂O配制成5%的水溶液,在25—30℃的条件下,缓缓加入0.1molL⁻¹NH₄OH溶液,并不断搅拌,使溶液pH上升到5—6,保温1小时,过滤。沉淀先用蒸馏水洗,再用丙酮洗,最后在40—50℃烘干。

2. Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O的制备^[2]

将40克CaHPO₄·2H₂O加入800ml0.5molL⁻¹NH₄Ac溶液中,在33℃保温条件下,不断搅拌。开始时溶液pH为6.9左右,待溶液pH下降到6.3以下时更新NH₄Ac溶液,直至恒定在pH 6.7以上,过滤。沉淀用蒸馏水洗,再用丙酮洗,最后在40—50℃烘干。

3. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$ 的制备

称取 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8.2克, CaCO_3 2.8克, CaF_2 0.7克, 在研钵中磨细混匀, 加丙酮调成糊状, 在 1150°C 加热 1.5 小时。冷却磨细后, 用 $\text{pH} 8.1$ 的 0.5mol/L^{-1} 柠檬酸三钠溶液洗去过剩的 CaO 。

4. $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的制备^[3]

把 1.6 克铝粉溶于 24ml 50% 的磷酸溶液中, 稀释至 60ml, 过滤, 再稀释至 500ml。在不断搅拌下加入丙酮 380ml, 将产生的沉淀过滤, 用丙酮和蒸馏水洗去沉淀中残留的磷酸, 将沉淀风干。

5. $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的制备^[4]

将 $10\text{ml } 1\text{mol/L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 加入 $30\text{ml } 1\text{mol/L}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液中, 稀释至 600ml, 90°C 水浴保温 1 小时, 过滤。用丙酮洗沉淀 3—4 次, 将沉淀风干。

以上合成磷酸盐均经化学分析和 X—衍射鉴定^[5]。

供试磷源的养分含量见表 2。

表 2 供试磷源的养分含量

(三) 盆栽试验: 第一季试验有 12 个处理,

其中 11 个处理分别加入不同形态的磷源, 另设只加氮、钾不加磷的为对照。第二季后效试验又增加一个当季施过磷酸钙处理 (SP-2)。共 3 种土壤, 每个处理重复 3 次, 每盆肥料用量为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 克, K_2SO_4 0.7 克, 磷以 P_2O_5 200 毫克计算 (磷酸二铵和磷酸脲中含氮量在加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时相应扣除)。指示作物为杂交高粱, 连续种植两季, 第一季生长 20 天收割; 第二季 25 天收割, 收获物分别称干重后粉碎, 测植株吸磷量, 用新复极差法统计差异显著性。

磷酸盐或磷肥	代号	$\text{P}_2\text{O}_5\%$	N%	来源
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	MCP	52.4		化学试剂
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	DCP	41.4		实验室合成
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	OCP	43.8		实验室合成
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{F}_2$	FA	41.3		实验室合成
$\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Al-P	36.0		实验室合成
$\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Fe-P	35.1		实验室合成
过磷酸钙	SP	16.0		南化公司
磷酸脲	UP	45.0	17.7	上海化工研究院
磷酸二铵	DAP	45.4	19.2	南化公司
钙镁磷肥	CaMgP	18.1		江西东乡磷肥厂
脱氟磷肥	DFP	23.7		上海化工研究院

二、结果与讨论

(一) 五种商品磷肥在石灰性土壤中的供磷能力

盆栽试验的结果 (表 3) 表明, 过磷酸钙、磷酸二铵和磷酸脲的肥效均较接近, 统计上无显著差异; 而枸溶性的脱氟磷肥的肥效在 3 种土壤上均显著降低, 枸溶性的钙镁磷肥则在两合土和砂土上的肥效明显降低。因此在石灰性土壤上仍应提倡以施用水溶性磷肥为主^[6], 而不宜施用枸溶性的脱氟磷肥等。

从 3 种不同的供试土壤上作物对磷肥的反应来看, 即使施入相同数量的同品种磷肥, 所获得的肥效也有较大差异, 一般是淤土 > 两合土 > 砂土。这可能是由于粘粒含量较高的土壤, 其保水保肥能力也较强, 肥力水平相对较高的缘故。

(二) 以钙形态结合的磷源在石灰性土壤中的供磷能力

以钙形态结合的磷源有磷酸一钙、磷酸二钙、磷酸八钙和磷灰石等。从表 3 的结果可以看出, 各种 Ca-P 对作物的有效性具有很大差异。从种植两季高粱的植株干重来看, 其中磷酸一钙 (MCP) 和磷酸二钙 (DCP) 最好, 两者的差异没有达到统计上的显著性。这可能是由于磷酸一钙施入石灰性土壤后很快转化为磷酸二钙, 因而两者对作物的肥效没有很大的差异。磷酸八钙 (OCP) 的当季肥效大约为磷酸一钙的 30—40%, 而氟磷灰石 (FA) 与不施磷的对照

表 3

不同形态磷源的相对肥效

(当季)

处 理	淤 土			两 合 土			砂 土		
	植株干重 (克/盆)	相当于MCP* (%)	差异显著性 (5%)	植株干重 (克/盆)	相当于MCP* (%)	差异显著性 (5%)	植株干重 (克/盆)	相当于MCP* (%)	差异显著性 (5%)
MCP	8.27	100	a	7.53	100	ab	5.98	100	a
DAP	8.19	98.8	ab	7.43	98.4	bc	5.60	92.2	abc
SP	8.12	97.8	abc	7.37	97.5	bcd	4.69	73.7	de
DCP	8.07	97.0	abcd	7.82	105.5	a	5.77	95.7	ab
UP	7.65	90.8	e	7.11	93.3	de	5.03	80.7	d
CaMgP	7.35	86.3	ef	5.36	65.4	g	3.63	52.1	g
Al-P	7.02	81.4	fg	6.40	82.0	f	4.53	70.5	ef
DFP	5.72	62.0	h	3.79	40.4	h	2.57	30.5	hi
Fe-P	4.07	37.4	i	2.35	17.5	j	1.68	12.4	j
OCP	4.01	36.5	ij	3.06	28.8	i	2.74	34.0	h
FA	1.92	5.37	k	1.41	2.54	k	1.26	3.87	k
CK	1.56	0	kl	1.25	0	kl	1.07	0	kl

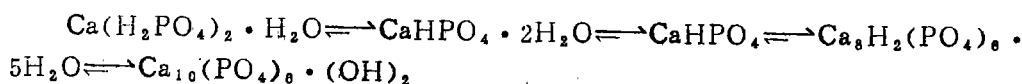
(后效)

SP-2	5.58	228	a	5.43	344	a	3.70	177	a
MCP	3.09	100	bc	2.23	100	cdef	2.47	100	bc
DAP	2.78	84.1	cdefg	2.13	92.4	cdefg	2.51	103	b
SP	2.85	87.7	cdef	2.39	112	bcd	2.21	83.8	bcdef
DCP	2.99	94.9	bcde	2.41	114	bc	2.26	86.9	bode
UP	3.06	98.5	bcd	2.25	102	cde	2.42	96.9	bcd
CaMgP	2.04	46.2	h	1.43	38.9	h	1.87	62.5	efgh
Al-P	3.49	121	b	2.67	134	b	2.18	81.9	bcdefg
DFP	1.78	32.8	hij	1.34	32.1	hi	1.34	29.4	i
Fe-P	1.85	36.4	hi	1.20	21.4	hijk	1.33	28.8	ij
OCP	1.51	19.0	hijk	1.27	26.7	hij	1.16	18.1	ijk
FA	1.11	1.54	klm	0.83	-6.9	klm	1.05	11.3	ijkl
CK	1.14	0	kl	0.92	0	jkl	0.87	0	ijklm

* 相当于 MCP% = $\frac{\text{各处理植株干重} - \text{CK植株干重}}{\text{MCP植株干重} - \text{CK植株干重}} \times 100$

处理没有差异,几乎是一种无效磷源。从高粱对不同磷源中 P_2O_5 利用率(表4)和植株生长情况(图1)也可看出同样的趋势,其中高粱对磷酸八钙的利用率约为磷酸一钙的25~35%。有人[7]曾经研究过各种磷酸钙盐在酸性土壤上的肥效,磷酸八钙在pH5.4的酸性土壤中为磷酸一钙的107%,说明磷酸八钙在酸性土壤中仍是作物很好的磷源。磷灰石在酸性土壤中的肥效,国内已研究得很多[8]。总的说,较难溶性的磷酸钙盐在酸性土壤中是一个可以溶解释放的有效磷源,但在石灰性土壤上,这些磷酸盐不是主要的有效磷源。

石灰性土壤中比较稳定的磷酸钙盐主要有二水磷酸二钙、无水磷酸二钙、磷酸八钙,羟磷灰石和氟磷灰石。Leher等[9,10]认为,可溶性的磷酸钙盐施入石灰性土壤后大致以下列模式转化:



从这转化模式可以看出,当水溶性的磷酸一钙施入石灰性土壤后就向微溶性和难溶性的方向转化。这个过程与磷酸钙盐在酸性土壤中的转化方向正好相反。从表4中可看出,如能

表 4

高粱对各种磷源中磷的利用率

处理	淤 土				两 合 土				砂 土			
	吸收 P_2O_5 (mg/盆)		P_2O_5 利用率 (%)	相对 (%)	吸收 P_2O_5 (mg/盆)		P_2O_5 利用率 (%)	相对 (%)	吸收 P_2O_5 (mg/盆)		P_2O_5 利用率 (%)	相对 (%)
	当季	后效			当季	后效			当季	后效		
MCP	32.0	8.15	16.8	100	31.3	5.04	15.4	100	23.8	7.38	14.0	100
DCP	30.3	8.20	16.0	95.2	36.4	5.71	18.3	118	23.5	6.26	13.3	95.0
Al-P	24.5	9.91	13.9	82.7	25.1	5.66	12.6	81.8	17.6	6.54	10.5	75.0
OCP	12.0	2.89	4.19	24.9	11.9	1.92	4.14	26.9	10.9	2.16	4.93	35.2
Fe-P	14.2	5.09	6.39	38.0	8.34	2.11	2.46	16.0	4.19	2.62	2.17	15.5
FA	7.37	2.05	1.46	8.69	4.13	1.32	-0.05	0	2.56	1.68	0.52	3.71
SP	29.1	9.52	16.1	95.8	28.8	5.54	14.4	93.5	18.8	7.51	11.6	88.9
DAP	30.4	7.56	15.7	93.5	29.0	4.78	14.1	91.6	22.7	8.00	13.8	92.6
UP	30.1	7.86	15.7	93.5	28.1	4.74	13.7	89.0	19.6	9.34	13.9	99.3
CaMgP	27.9	5.32	13.4	79.8	24.3	2.50	10.6	68.8	15.3	5.74	8.92	63.7
DFP	23.3	4.11	10.4	61.9	16.7	2.50	6.83	44.4	10.2	3.19	5.10	36.4
CK	4.73	1.79	—	—	3.99	1.55	—	—	1.86	1.34	—	—
SP-2		19.2				18.2				11.3		

$$P_2O_5 \text{ 利用率}(\%) = \frac{\text{两季吸收 } P_2O_5(\text{mg/盆}) - \text{对照吸收 } P_2O_5(\text{mg/盆})}{\text{施入磷肥 } P_2O_5(\text{mg/盆})} \times 100$$



1-MCP, 2-DCP, 4-OCP, 5-FA, 8-SP, 0-CK

图 1 以钙形态结合的磷源在石灰性土壤中的供磷能力(当季)

这种转化速度,将有利于磷酸钙盐中磷素利用率的提高。

(三)以铁、铝形态结合的磷源在石灰性土壤中的供磷能力

在石灰性土壤中,不仅有一定数量的Al—P,而且根据我们近期的研究^[5,11],还有相当数量的Fe—P存在。这些磷酸盐的有效性也是人们非常关注的问题。盆栽试验的测定结果(表3)和高粱的生长情况(图2)均表明,磷酸铝在作物磷素营养上的意义比磷酸铁更为重要,它的当季肥效大约为磷酸一钙的70—80%,而且在第二季高粱的后效上甚至超过磷酸一钙和磷酸二钙。说明Al—P在石灰性土壤上的效果是肯定的。这与国外的报道完全一致^[12]。而磷酸铁的肥效在淤土上大致相当于磷酸一钙的30—40%。

石灰性土壤中磷酸铁铝有效性的机理,可能是由于在碱性条件下磷酸铁铝的水解作用而导致磷的释放。也有的研究结果^①认为,禾谷类作物根分泌的麦根酸能与磷酸铁中的 Fe^{3+}

① 施卫明:石灰性土壤上铁的根本效应。博士研究生毕业论文,1989。



6-(Al-P), 7-(Fe-P), 8-SP, O-CK

图2 以铁铝形态结合的磷源在石灰性土壤中的供磷能力(当季)

起络合作用,同时释放出 H_2PO_4^- 离子,因而提高了石灰性土壤中磷酸铁的有效性。这与南方水稻土中磷酸铁有效性的提高,主要是渍水还原作用影响的机理^[13]绝然不同。

(四)石灰性土壤中各级无机磷源有效性的初步探讨

众所周知,磷肥施入土壤以后,作物吸收的磷源并不一定是磷肥原来的化合物形态,而大部分是与土壤反应后的产物,因此,磷肥的有效性不一定决定于磷肥本身的形态,而往往是看磷肥与土壤反应产物的有效性。在石灰性土壤中,水溶性磷肥转化的规律主要受钙离子控制,可以形成二水磷酸二钙、无水磷酸二钙、磷酸八钙、磷灰石等。同时,由于石灰性土壤中铁、铝的存在,所以会有一定数量的Fe-P和Al-P。根据我们近期的研究,采用顾益初—蒋柏藩的石灰性土壤无机磷分级测定方法^[14],对26个黄土母质发育的石灰性土壤中各级无机磷测定的平均值为,Al-P型占无机磷总量的4.44%,Fe-P型占4.19%,两者比较接近,在磷酸钙含量中, Ca_2 -P型占1.76%, Ca_8 -P型占11.1%, Ca_{10} -P型占68.4%。由此可知,本文中不同形态磷源在石灰性土壤中的有效性的研究,也为这种类型土壤自身存在的各级磷酸盐的有效性基本上作出了评价。据此可以表明,在石灰性土壤中 Ca_2 -P型的磷源该应是最有效的磷源;Al-P型磷源有很好的持续供磷能力; Ca_8 -P型和Fe-P型磷酸盐,大致相当于二级有效磷源。这几级的总和约占无机磷总量的20%,另外80%的磷量,包括磷灰石和闭蓄态磷只能作为潜在磷源的物质基础,至少在短期内难于对作物作出有效贡献。

综上所述,磷酸二铵、过磷酸钙和磷酸脲等水溶性磷肥的肥效比较接近,是石灰性土壤上理想的磷肥品种。钙镁磷肥肥效比前者要差些。脱氟磷肥不宜在石灰性土壤上施用;在以钙形态结合的磷源中,磷酸一钙和磷酸二钙都是作物最有效的磷源,两者的供磷能力在统计上没有显著差异。高粱苗期对磷酸八钙中磷素的利用率约为磷酸一钙的30—40%,氟磷灰石至少在短期内是一种无效磷源;以铁铝形态结合的磷源中,Al-P对高粱的供磷能力,当季略次于磷酸一钙和磷酸二钙,但有很好的后效。磷酸铁的供磷能力,在粘土上约为磷酸一钙的30—40%。

参考文献

- [1] Moreno, E. C. et al.: Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 24(2): 94-98, 1960.
- [2] Brown, W. E. et al.: J. Amer. Chem. Soc., 79: 5318, 1957.
- [3] Deming, M. E. and Cate, W. E.: Soil Sci., 95(3): 206-208, 1963.

- [4] Chang, S. C. and Jackson, M. L.: Soil sci. Soc. Amer. Proc., 21(3): 265-269, 1957.
- [5] 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卷, 第3期, 58—65页, 1989。
- [6] 李阿荣等: 石灰性土壤适用磷肥品种的研究。土壤, 17卷, 第6期, 319—322页, 1985。
- [7] Terman, G. L. et al.: Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 22(1): 25-29, 1958.
- [8] 蒋柏藩: 中国磷矿农业利用的研究。中国农业科学, 21卷, 第4期, 62—67页, 1988。
- [9] Engelstad, O. P. (editor): Fertilizer technology and use. (3 Ed.), P. 354. published by Soil Sci. Soc. Amer., Inc. Madison, Wisconsin, USA.
- [10] Leher, J. R. and Brown, W. E.: Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 22(1): 29-32, 1958.
- [11] Jiang Baifan and Gu Yichu: Fertilizer Research, 20(3): 159-165, 1989.
- [12] Taylor, A. W. et al.: Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 27(2): 148-151, 1963.
- [13] 蒋柏藩等: 南方水稻土中的磷酸铁对水稻磷素营养的意义。土壤学报, 11卷, 第4期, 361—369页, 1963。
- [14] 顾益初, 蒋柏藩: 石灰性土壤无机磷分级的测定方法。土壤, 22卷, 第2期, 101—102页, 1990。

(上接第284页)

的毅力, 没有脚踏实地勤奋工作, 是不可能获得成功的”。他也常常教诲年青人: “忠于职业”和“锲而不舍”是一个科学家应该具备的品格, 要想在工作中取得成就, “认真”和“学习”都是绝对必要的, 只有不断学习才能跟上科学发展的步伐。这是一位在科研战线上奋斗了60个春秋的老科学家的由衷之言, 也是他身体力行的精辟概括。他为我国农业生产及土壤学科发展作出了巨大贡献, 赢得了人们的尊敬与爱戴, 为后人树立了榜样, 是当代年青人学习的楷模。

在这喜庆的日子里, 我们祝愿李庆逵先生健康长寿。

(上接第295页)

- [6] 黄东迈、张柏森, 水稻田于耕及湿耕对于土壤中氮素转化及水稻产量的影响。土壤学报, 第5卷, 第3期, 1957年。
- [6] 沈梓培、黄东迈、白纲义、段秀泰, 水稻土晒干措施的增产效果及其与土壤性质的关系。土壤学报, 第7卷, 第3—4期, 1959年。
- [7] 张佳宝、赵诚斋, 太湖地区黄泥土的粘闭对作物生长的影响。土壤, 第18卷, 第6期, 1986年。
- [8] 黄东迈, 免耕少耕条件下土壤肥力与施肥, 土壤通报, 第19卷, 第2期, 1988年。
- [9] 黄东迈、朱培立、高家骅, 有机、无机态肥料氮在水田和旱地的残留效应。中国科学B辑, 第10期, 1982年。
- [10] 朱培立、黄东迈, 土壤中残留氮矿化势研究。江苏农业科学, 第11期, 1983年。