

有机酸对土壤无机态磷转化和速效磷的影响

章爱群^{1,2}, 贺立源^{2,*}, 赵会娥², 郭再华², 崔雪梅¹

(1. 孝感学院生命科学技术学院, 湖北孝感 432100; 2. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要: 土壤有效磷含量低是影响作物生产的重要限制因素之一。作物根分泌活化难溶性磷的有机酸对改善其磷素营养具有重要意义。采用张守敬和 Jackson 无机磷分级方法, 以湖北省 3 种 pH 值土壤为材料, 加入不同磷源和有机酸, 经过室温培养后, 测定速效磷含量和无机磷组分的变化。结果表明: 施磷显著提高了土壤中速效磷含量, 中性土、酸性土 Fe-P 和 Al-P 含量大幅上升, Fe-P 占增加量的 50% 以上, 而碱性土 Ca-P 含量显著增加。加施有机酸使中性土速效磷含量增多, 除苹果酸处理的变幅较小外, 草酸和柠檬酸的加入速效磷显著增加。由于有机酸的作用, 中性土 Al-P 含量下降, Ca-P 含量上升, 变幅大小依次为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸; 酸性土中 Al-P 含量呈下降趋势, 碱性土中 Ca-P 含量有不同程度的减少, 3 种土壤中 O-P 含量均有所增加。说明有机酸活化的磷主要来源于中性土和酸性土 Al-P、Fe-P 及碱性土 Ca-P 中的磷, 同时有机酸能够促进土壤中闭蓄态磷 (O-P) 的形成与积累。

关键词: 有机酸; 不同磷源; 土壤; 无机态磷

文章编号: 1000-0933 (2009) 08-4061-09 中图分类号: S154.2 文献标识码: A

Effect of organic acids on inorganic phosphorus transformation in soils and its readily available phosphate

ZHANG Ai-Qun^{1,2}, HE Li-Yuan^{2,*}, ZHAO Hui-E², GUO Zai-Hua², CUI Xue-Mei¹

1 College of Resource and Environment Sciences of Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

2 College of Plant Science and Technology of Xiaogan University, Xiaogan 432100, Hubei, China

Acta Ecologica Sinica, 2009, 29(8): 4061 ~ 4069.

Abstract: Low of available phosphorous is one of the major limitations to crop production. Mobilization of insoluble phosphates by root exudates plays an important role in improving P nutrition of crops. Three types of soils collected from Hubei province were tested to analyze the changes of inorganic phosphorus fractions and available phosphorous after incubated with addition of various organic acids and different phosphorus sources. The results indicated that P added as fertilizer increased available phosphorous in all soils. On soils of pH4.6 and pH6.8 the fertilized phosphorus was transformed into Fe-P and Al-P mainly. However, on soil of pH8.3 the fertilized phosphorus significant increased content of Ca-P. Organic acids had significant influence on available phosphorous except malic acid. Application of organic acids decreased the content of Al-P and increased the content of Ca-P in neutral soil, in the order of Oxalic acid > Citric acid > Malic acid. Phosphorus was activated by organic acid mostly from the fractions of Al-P and Fe-P in acid soil and neutral soil, but fractions of Ca-P in alkali soil, at the same time, organic acid accelerated formation and accumulation of O-P in the three soils.

Key Words: organic acid; different phosphorus source; soil; inorganic phosphorus

磷是植物必需的大量元素之一, 对作物的生长发育、产量品质都有着重要影响。土壤中磷总量很高, 但土

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 40701076); 湖北省教育厅科学技术研究组资助项目 (Q20092604)

收稿日期: 2008-05-05; 修订日期: 2009-02-12

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: heliyuan@mail.hzau.edu.cn

壤中无机磷的 2/3 和有机磷的 1/3 为无效态磷^[1]。据估算,我国约有 1/3 ~ 1/2 的土壤缺磷,即使通过施肥,利用率也很低,至少有 70% ~ 90% 的磷进入土壤后成为难以被作物吸收利用的固定形态^[2],固定态磷由于溶解性很低,无法满足一般作物的生长需要,在遗传学上称这种土壤磷素为“遗传学缺乏”^[3]。在酸性土中磷肥的肥效更是受到限制,磷肥施入土壤后,由于铁、铝在酸性条件中的溶解度非常大,与磷形成沉淀,从而生成磷酸铝铁化合物,并进一步水解转化成晶质磷酸盐,例如粉红的磷铁矿和磷铝石,再进一步转化为闭蓄态磷酸盐^[4],成为植物难以吸收和利用的磷。因此如何提高磷素利用率已成为国内外许多土壤学家、植物营养学家广泛关注的热点,也是世界农业可持续发展的要求。土壤中低分子量有机酸是有机质分解过程的中间产物和动植物代谢产物的组成部分,尤以有机质含量高的土壤和根际较为丰富。由于它们具有较强的络合能力,并与阴离子竞争吸附点位,因而对减少磷素固定,提高磷的有效性具有一定作用^[5~7]。但是,各种有机酸对土壤残留态磷形态转化的影响,以及伴随的土壤速效磷变化,目前尚未进行深入研究。本文以亚热带地区 3 种 pH 值土壤和几种低分子量有机酸为对象,通过加入不同难溶性磷源,然后进行室内培养和化学测试,探讨这些有机酸对土壤残留态磷形态转化及速效磷含量的影响,为明确有机酸的作用机制和提高土壤累积态磷素可利用率提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验所用 3 种土壤分别为湖北省武昌的中性土、阳新县酸性土和汉南的石灰性碱土。

表 1 供试土壤基本农化性状

Table 1 Agrochemical characters of supplied soil

土壤类型 Soil type	pH 水土 = 1:1 Water:Soil = 1:1	有机质 O. M. (g kg ⁻¹)	全磷 Total P (%)	碱解氮 Available N (mg kg ⁻¹)	速效钾 NH ₄ Ac-K (mg kg ⁻¹)	速效磷 Olsen-P (mg kg ⁻¹)
酸性土 Acid soil	4.6	6.21	0.277	82.3	61.5	3.5
碱性土 Alkali soil	8.3	5.25	0.386	59.0	73.7	7.9
中性土 Neutral soil	6.8	3.33	0.228	50.5	35.2	2.9

以磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、磷酸铁 $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、磷酸铝 AlPO_4 和植酸钙 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_{24}\text{P}_6\text{Ca}_6$ 作为难溶性磷源,前三者为无机磷、后者为有机磷,全 P 含量分别为 20.0%、13.9%、25.4%、20.9%,供试有机酸包括苹果酸(Malic acid)、柠檬酸(Citric acid)和草酸(Oxalic acid)均为分析纯试剂(AR)。

1.2 试验方法

采用室内无菌培养的方法,研究有机酸对酸性、中性和石灰性土壤施入不同磷源后速效磷含量变化及磷形态转化的影响。

培养方法:先将 3 种土壤在高压灭菌锅内进行灭菌,风干,研碎,过 20 目筛。然后装入塑料碗(每碗装干土 250g)中,按 P 200mg/kg 干土分别加入不同的磷酸盐,分别为 CK(不加磷)、磷酸钙、磷酸铁、磷酸铝和植酸钙。然后按 5g/kg 用量加入有机酸(无有机酸、草酸、柠檬酸和苹果酸),重复 3 次,充分混匀后室温下培养 95d^[8]。在塑料碗内滴入少量氯仿以抑制培养过程中微生物活动,并压膜封闭碗口,中央插一吸管供通气和加水。用称重法控制土壤水分含量,保持土壤含水量为田间持水量的 70%,土样风干过 20 目筛,用钼锑抗比色法测定速效磷含量。同时取土样过 100 目筛,进行无机磷分级的分析,土壤中各无机磷组分的测定采用张守敬等提出并经 Petersen^[9]修改的方法:用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 提取水溶性磷和松结合态磷;用 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{F}$ 提取 Al-P;用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 提取 Fe-P;用 $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸钠 + 连二亚硫酸钠混合溶液提取 O-P;用 $0.25\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 提取 Ca-P。

2 结果与分析

2.1 不同磷源和有机酸处理对土壤速效磷含量的影响

由图 1 可知,试验所用的中性土速效磷含量很低,为 $4.38\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。供试 4 种磷源、3 种有机酸单独处理

均可增加土壤速效磷含量,其变化幅度因磷源和有机酸的种类不同而不同。施肥显著提高了土壤中磷含量,作用能力大小顺序为:磷酸铁 > 磷酸铝 > 磷酸钙 > 植酸钙,无机磷处理与有机磷处理速效磷含量差异达显著水平。单独加入草酸和柠檬酸土壤磷含量亦明显高于无有机酸处理。磷肥与有机酸一起施入土壤后(图1),有机酸可以提高磷肥的有效性,利于植物吸收,但不同种类的有机酸对各种磷源的作用效果不同。柠檬酸作用能力最强,使施入磷酸钙、磷酸铁、磷酸铝和植酸钙的土壤速效磷含量分别增加 33.95、19.35、20.81 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 39.06 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,草酸的作用仅次于柠檬酸,速效磷含量增加 16.79、34.92、11.56 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 22.51 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,苹果酸的作用能力最弱。柠檬酸、草酸处理的 4 种施磷土壤速效磷含量较无有机酸处理时显著提高,其中草酸对磷酸铁的作用能力最大,且强于柠檬酸,而柠檬酸对磷酸钙、磷酸铝、植酸钙的作用能力强于草酸。施磷土壤是否添加苹果酸速效磷含量无显著差异。

表 2 试验处理方案

Table 2 Experiment treatment

磷源 *	处理 Treatment	有机酸 organic acid 干土 dry soil(5g/kg)		
		苹果酸 malic acid	柠檬酸 citric acid	草酸 oxalic acid
对照 CK	CK	CKm	CKc	CKo
磷酸钙 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Ca-P	Ca-Pm	Ca-Pc	Ca-Po
磷酸铁 FePO_4	Fe-P	Fe-Pm	Fe-Pc	Fe-Po
磷酸铝 AlPO_4	Al-P	Al-Pm	Al-Pc	Al-Po
植酸钙 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_{24}\text{P}_6\text{Ca}_6$	Z-P	Z-Pm	Z-Pc	Z-Po

* 下同 the same below

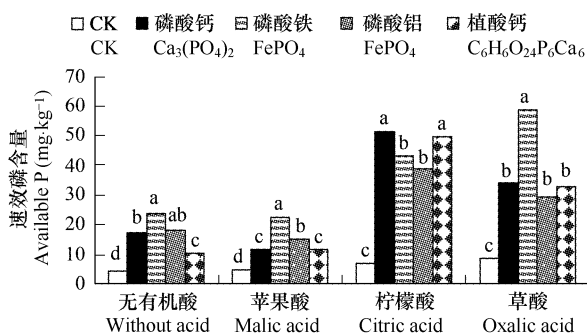


图 1 有机酸对中性土速效磷含量的影响

Fig. 1 The effects of organic acids on available P in neutral soil

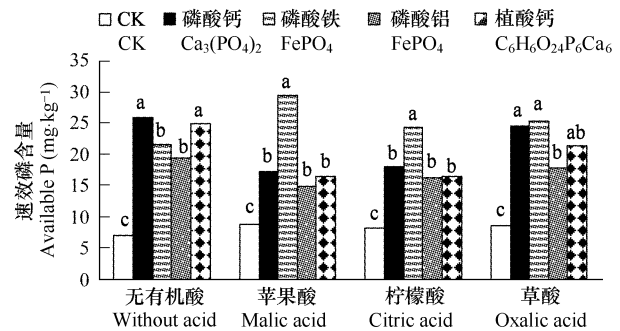


图 2 有机酸对碱性土速效磷含量的影响

Fig. 2 The effects of organic acids on available P in alkali soil

由图2可知,碱性土速效磷含量为 $6.95 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。加入 4 种难溶性磷源,土壤速效磷含量显著增加,其增幅范围在 $12.50 \sim 18.77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,顺序依次为磷酸钙 > 植酸钙 > 磷酸铁 > 磷酸铝;单独施入有机酸碱性土速效磷含量无显著增加。苹果酸、柠檬酸和草酸对施入磷酸铁的碱性土作用能力较强,与加磷酸铁不加有机酸处理相比,速效磷含量分别增加 $7.80, 2.62 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $3.66 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。加入磷酸钙、磷酸铝和植酸钙后再加有机酸,速效磷含量虽变幅不同,但均有减少的趋势。可见,在碱性土中施入 4 种磷源,速效磷增幅较大,除施入磷酸铁外,有机酸对其它难溶性磷源活化能力较弱。

由图3看出,酸性土施入不同磷源,速效磷变化差异显著,与不施磷对照相比,磷酸铁施入后,速效磷含量增幅最大,为 $11.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其次是磷酸铝和磷酸钙,速效磷分别增加 $8.48 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $4.43 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,加入植酸钙,土壤速效磷含量变幅较小,只增加了 $2.67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。显然,酸性土中加入无机磷较有机磷效果好。酸性土中单独加入有机酸,速效磷含量无明显变化,但 3 种有机酸对难溶性磷源的活化能力具有显著差异。苹果酸使四种磷源处理土壤速效磷含量显著降低,柠檬酸和草酸使磷酸钙、磷酸铝和植酸钙处理土壤速效磷含

量明显增加,尤其是草酸使磷酸铁处理土壤速效磷含量增加了 23.37%。

2.2 3 种土壤中无机磷的形态分布

由表 3 看出,3 种土壤在磷素组成上存在一定差异,碱性土无机磷总量高于中性土和酸性土。在磷素形态构成上,中性土中 Fe-P 含量最高,占无机磷总量的 51.54%;其次为 O-P 和 Ca-P,分别占 33.58% 和 11.45%;Al-P 含量最低,约占无机磷总量的 3.42%。碱性土中以 Ca-P 含量最高,占无机磷总量的 82.21%,其次是 O-P,占 13.77%,碱性土中 Al-P 和 Fe-P 含量较低,仅占无机磷总量的 2.91% 和 1.11%;酸性土则以 O-P 含量最高,Fe-P 和 Ca-P 分别占 32.36% 和 12.95%,Al-P 占 3.55%,含量最低。就无机磷总量而言,碱性土较高,达 $561.07\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,酸性土和中性土则较低,为 $86.19\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $59.48\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤母质是这种差异的主要因素。

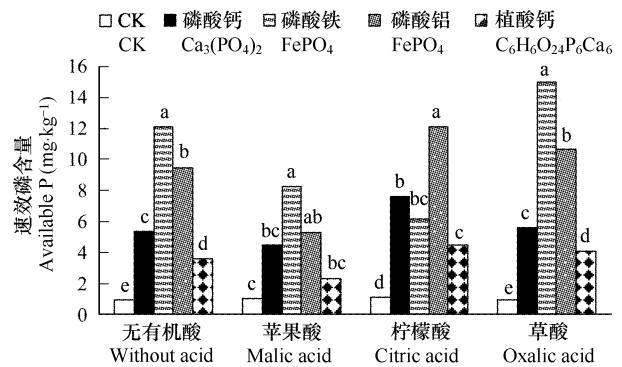


图 3 有机酸对酸性土速效磷含量的影响

Fig. 3 The effects of organic acids on available P in acid soil

表 3 3 种土壤无机磷分级含量

Table 3 The content of different P fractions in soils ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

土壤类型 Soil type	Al-P	Fe-P	Ca-P	O-P	无机磷总量 Total inorganicphosphorus
中性土 Neutral soil	2.03 ± 0.37 (3.42)	30.66 ± 5.02 (51.54)	6.81 ± 1.02 (11.45)	19.98 ± 3.20 (33.5)	59.48
碱性土 Alkali soil	16.34 ± 2.04 (2.91)	6.22 ± 1.05 (1.11)	461.23 ± 80.04 (82.21)	77.28 ± 13.49 (13.77)	561.07
酸性土 Acid soil	3.06 ± 0.55 (3.55)	27.89 ± 4.12 (32.36)	11.16 ± 1.77 (12.95)	44.08 ± 7.05 (51.14)	86.19

括号中数值为相应组分占无机磷总量的百分比 The data in parentheses are the percentages of the fraction in total inorganic phosphorus

2.3 不同磷源在 3 种土壤中各形态无机磷的转化

按张守敬和 Jackson 提出的无机磷分级方法,对各处理土壤进行了无机磷的分级研究。结果表明(表 4),不同土壤施入 4 种磷源后无机磷总量和各形态无机磷含量都比对照显著增加,但加入难溶性磷源 3 种土壤磷素形态构成发生了变化。中性土和酸性土施入磷源后各形态无机磷占无机磷总量的百分比顺序改变,如中性土对照百分比顺序为 $\text{Fe-P} > \text{O-P} > \text{Ca-P} > \text{Al-P}$,施入磷酸钙和植酸钙百分比顺序为 $\text{Fe-P} > \text{O-P} > \text{Al-P} > \text{Ca-P}$,施入磷酸铁和磷酸铝百分比顺序为 $\text{Fe-P} > \text{Al-P} > \text{O-P} > \text{Ca-P}$;酸性土对照百分比顺序为 $\text{O-P} > \text{Fe-P} > \text{Ca-P} > \text{Al-P}$,施入磷酸钙和植酸钙百分比顺序为 $\text{Fe-P} > \text{O-P} > \text{Ca-P} > \text{Al-P}$,施入磷酸铁和磷酸铝百分比顺序为 $\text{Fe-P} > \text{O-P} > \text{Al-P} > \text{Ca-P}$ 。与中、酸性土不同,碱性土无论是否施加磷源,各形态无机磷百分比顺序不变,均为 $\text{Ca-P} > \text{O-P} > \text{Al-P} > \text{Fe-P}$,且 4 种磷源处理后各形态无机磷百分比数值相近。

各种磷源施入土壤后,由于各自性质不同,在土壤中的形态转化、固定的情况也不一样。表 5 显示土壤施磷无机磷总量和各形态磷含量均相应增加,但增幅大小因磷源种类和土壤类型而异。中性土施磷后无机磷组分的变化结果表明,Fe-P 增幅最大,占增量的 46.85% ~ 60.00%,其次为 Al-P 和 O-P,分别占 20.33% ~ 38.03% 和 10.78% ~ 23.07%,而 Ca-P 变化量较少,小于总增加量的 6%,表明磷肥施入中性土后主要向无效态 Fe-P 和 Al-P 转化。同时还表明,不同性质的磷肥对各形态磷的贡献各异,植酸钙施入土壤后,O-P 增量百分比达到 23.07%,较其它处理高;磷酸铝处理土壤的 Al-P 含量变化最大,占总增加量的 38.03%,Fe-P 和 O-P 的增量百分比低于其它磷源处理。施磷后酸性土各形态磷增加趋势与中性土相似,难溶性磷肥在酸性土中主要也向无效态 Fe-P 转化,增幅范围在 59.03% ~ 74.24% 之间。不同磷源处理相比,加植酸钙土壤 O-P 变化量明显较大,而 Al-P 变化量则显著小于其它磷源。碱性土中施入磷肥 Ca-P 增幅最大,占增量的 35.05% ~

48.01% ,Fe-P 变化量最小,不到总增加量的 4% ,O-P 和 Al-P 增加量居中,分别为 31.69% ~ 34.02% 和 17.99% ~ 30.55% 。说明碱性土中施入的磷肥主要向 Ca-P 和 O-P 转化,Fe-P 转化量最小。

表 4 各形态无机磷含量
Table 4 Content of inorganic P in different forms

磷源 Phosphate	Al-P (mg/kg)	Fe-P (mg/kg)	Ca-P (mg/kg)	O-P (mg/kg)	总量 Total (mg/kg)
中性土 Neutral soil					
CK	2.03 (3.41) c	30.66 (51.55) c	6.81 (11.45) c	19.98 (33.59) d	59.48b
磷酸钙	48.42 (18.27) b	143.79 (54.26) a	17.42 (6.57) a	55.35 (20.89) b	264.98a
磷酸铁	50.13 (19.95) b	145.75 (58.00) a	14.17 (5.64) b	41.24 (16.41) c	251.28a
磷酸铝	82.58 (30.44) a	129.89 (47.88) b	16.01 (5.90) a	42.81 (15.78) c	271.30a
植酸钙	43.38 (16.50) b	135.06a (51.38) b	17.54 (6.67) a	66.90 (25.45) a	262.87a
碱性土 Alkali soil					
CK	16.34 (2.91) d	6.22 (1.11) b	461.23 (82.21) c	77.28 (13.77) d	561.07b
磷酸钙	50.17 (6.70) c	10.57 (1.41) a	551.51 (73.62) a	136.86 (18.27) a	749.11a
磷酸铁	62.64 (8.57) b	11.62 (1.59) a	524.07 (71.73) b	132.25 (18.10) a	730.57a
磷酸铝	71.36 (9.63) a	10.77 (1.45) a	524.35 (70.75) b	134.68 (18.17) a	741.16a
植酸钙	52.02 (7.00) c	10.61 (1.43) a	541.31 (72.84) a	139.22 (18.73) a	743.16a
酸性土 Acid soil					
CK	3.06 (3.55) d	27.89 (32.36) c	11.16 (12.95) c	44.08 (51.14) d	86.19b
磷酸钙	21.93 (8.28) c	141.04 (53.28) b	26.94 (10.18) a b	74.78 (28.25) b	264.70a
磷酸铁	27.89 (10.13) b	168.31 (61.13) a	19.52 (7.09) b	59.62 (21.65) c	275.34a
磷酸铝	41.15 (15.44) a	138.12 (51.83) b	23.17 (8.69) b	64.05 (24.03) c	266.50a
植酸钙	17.48 (6.35) c	139.51 (50.68) b	30.31 (11.01) a	87.98 (31.96) a	275.28a

括号中数值为相应组分占无机磷总量的百分比,数字后的字母代表不同处理各组分方差分析结果 The data in parentheses are the percentages of the fraction in total inorganic phosphorus, and the letters after the data are the result of ANOVA

表 5 不同磷源在土壤中的无机磷形态转化
Table 5 Conversion of different inorganic phosphorus in soil

磷源 Phosphate	Al-P		Fe-P		Ca-P		O-P		总变化量 Total
	V (mg/kg)	V/T (%)	V (mg/kg)	V/T (%)	V (mg/kg)	V/T (%)	V (mg/kg)	V/T (%)	T mg/kg
中性土 Neutral soil									
CK	2.03 ± 0.37	3.42	30.66 ± 5.02	51.54	6.81 ± 1.02	11.45	19.98 ± 3.20	33.58	59.48
磷酸钙	46.38 ± 7.21	22.57	113.13 ± 18.01	55.05	10.61 ± 2.10	5.16	35.37 ± 5.73	17.21	205.50
磷酸铁	48.10 ± 7.07	25.08	115.09 ± 19.74	60.00	7.36 ± 1.08	3.84	21.26 ± 3.06	11.09	191.80
磷酸铝	80.55 ± 12.64	38.03	99.23 ± 15.28	46.85	9.20 ± 1.84	4.34	22.84 ± 3.48	10.78	211.82
植酸钙	41.34 ± 6.09	20.33	104.40 ± 18.02	51.33	10.72 ± 1.72	5.27	46.93 ± 6.13	23.07	203.39
碱性土 Alkali soil									
CK	16.34 ± 2.04	2.91	6.22 ± 1.05	1.11	461.23 ± 80.04	82.21	77.28 ± 13.49	13.77	561.07
磷酸钙	33.83 ± 5.18	17.99	4.35 ± 0.76	2.31	90.28 ± 15.83	48.01	59.58 ± 11.05	31.69	188.04
磷酸铁	46.30 ± 7.23	27.31	5.39 ± 0.94	3.19	62.84 ± 11.31	37.07	54.98 ± 9.64	32.43	169.50
磷酸铝	55.02 ± 8.67	30.55	4.55 ± 0.81	2.53	63.12 ± 12.03	35.05	57.40 ± 10.12	31.87	180.09
植酸钙	35.68 ± 5.12	19.60	4.38 ± 0.74	2.41	80.08 ± 13.72	43.98	61.95 ± 12.14	34.02	182.09
酸性土 Acid soil									
CK	3.06 ± 0.55	3.55	27.89 ± 4.12	32.36	11.16 ± 1.77	12.95	44.08 ± 7.05	51.14	86.19
磷酸钙	18.87 ± 2.39	10.57	113.15 ± 18.65	63.39	15.78 ± 2.12	8.84	30.70 ± 4.13	17.20	178.51
磷酸铁	24.83 ± 3.28	13.13	140.42 ± 23.54	74.24	8.36 ± 1.51	4.42	15.54 ± 2.46	8.22	189.15
磷酸铝	38.09 ± 5.05	21.12	110.23 ± 17.01	61.14	12.01 ± 2.06	6.66	19.97 ± 3.15	11.08	180.30
植酸钙	14.42 ± 1.73	7.63	111.62 ± 17.63	59.03	19.15 ± 3.11	10.13	43.90 ± 6.24	23.22	189.09

V 是施入不同磷源在土壤中各形态无机磷与 CK 相比较的变化量; V/T 表示变化量占总变化量的百分数 V means the conversion of P after adding various Pi compared with CK; V/T means each P form conversion as percentage of total P conversion

2.4 有机酸对土壤不同磷源处理后形态转化的影响

不施磷中性土经有机酸处理后无机磷各组分发生了变化(表 6),但各形态无机磷变化无明显规律。不同

磷源与有机酸一起施入土壤后,在有机酸的作用下,土壤中 Al-P 含量均低于无有机酸处理。如磷酸钙处理, Al-P 含量由无有机酸时的 $48.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $31.94 \sim 45.32 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 磷酸铝处理, Al-P 含量由 $82.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $41.4 \sim 70.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。与 Al-P 含量变化的显著不同在于,土壤中 Ca-P 含量均高于无有机酸处理。在施入磷酸钙,磷酸铁,磷酸铝和植酸钙土壤上,有机酸处理后, Ca-P 含量增幅为 $8.26\% \sim 45.53\%$, 苹果酸处理增幅只有 $8.26\% \sim 25.77\%$, 柠檬酸和草酸处理的增幅达 $18.93\% \sim 45.53\%$ 。Fe-P 和 O-P 含量变化与施用磷肥种类有关,在施用磷酸钙或磷酸铁的土壤上加施有机酸,与单独施磷处理相比, Fe-P 含量下降,如果施入磷酸铝或植酸钙后加施有机酸则土壤中 Fe-P 含量略有增加;有机酸处理, O-P 含量一般呈增加趋势,但施入植酸钙和有机酸后反而略有减少。看来,有机酸对后两种形态磷的影响是比较复杂的。加施有机酸处理,土壤中无机磷组分增加或减少的程度与有机酸种类关系密切。与单独施磷相比,3 种有机酸减少 Al-P 和增加 Ca-P 的强弱顺序均为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸。

表 6 有机酸处理后中性土无机磷含量的变化

Table 6 Inorganic phosphorus fraction of acid soil treated with organic acids ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

磷源 P resource	有机酸 Org. acid	无机磷形态 Component of inorganic phosphorus								总量 Total (mg/kg)
		Al-P		Fe-P		Ca-P		O-P		
		mg/kg	P% RV	mg/kg	P% RV	mg/kg	P% RV	mg/kg	P% RV	
CK	无有机酸	2.03	3.42	30.66	51.54	6.81	11.45	19.98	33.58	59.48
	草酸	2.94	4.9	31.34	52.24	7.06	11.76	18.66	31.1	60
	柠檬酸	3.04	5.22	31.55	54.17	6.39	10.97	17.26	29.63	58.24
	苹果酸	4.05	6.15	30.53	46.34	7.42	11.27	23.88	36.24	65.88
磷酸钙	无有机酸	48.42	18.27	143.79	54.26	17.42	6.57	55.35	20.89	264.98
	草酸	31.94	11.96	130.27	48.79	24.05	9.01	80.74	30.24	267.00
	柠檬酸	33.09	12.11	136.46	49.95	22.69	8.31	80.96	29.63	273.20
	苹果酸	45.32	16.69	142.62	52.54	19.71	7.26	63.81	23.51	271.47
磷酸铁	无有机酸	50.13	19.95	145.75	58.00	14.17	5.64	41.24b	16.41	251.28
	草酸	36.36	13.88	128.49	49.05	19.94	7.61	77.17	29.46	261.96
	柠檬酸	38.43	14.99	127.92	49.91	19.39	7.56	70.57	27.53	256.31
	苹果酸	50.60	19.15	137.19	51.05	15.34	5.71	61.08	22.73	268.73
磷酸铝	无有机酸	82.58	30.44	129.89	47.88	16.01	5.90	42.81	15.78	271.30
	草酸	41.40	15.36	128.54	47.68	23.30	8.64	76.37	28.33	269.61
	柠檬酸	50.03	19.27	131.48	50.63	19.04	7.33	59.13	22.77	259.68
	苹果酸	70.16	25.95	136.68	50.55	19.00	7.03	44.55	16.48	270.38
植酸钙	无有机酸	43.38	16.50	135.06	51.38	17.54	6.67	66.90	25.45	262.87
	草酸	27.43	10.06	140.75	51.64	25.36	9.30	79.03	28.99	272.57
	柠檬酸	34.46	13.44	135.62	52.90	21.84	8.52	64.46	25.14	256.38
	苹果酸	35.38	13.61	137.86	53.03	22.06	8.48	64.69	24.88	259.99

P (RV) 为各形态无机磷在加有机酸和无有机酸处理下的相对值 P (%) means relative value of various Pi form with different organic acid treatment; 无有机酸 without acid; 草酸 oxalic acid; 柠檬酸 citric acid; 苹果酸 malic acid; 下同 the same below

表 7 显示了有机酸处理碱性土无机磷含量的变化情况,总的来说,碱性土施入不同磷源和有机酸后,土壤中 Ca-P 含量都有不同程度的减少,但幅度不大,在 $1.22\% \sim 6.81\%$ 之间; O-P 含量在有机酸作用下均有所增加,与单独施入磷酸铁相比,有机酸处理 O-P 增幅达到 $33.31\% \sim 42.22\%$, 明显高于其它磷源处理; Al-P 和 Fe-P 含量变化无明显规律。与中性土上有机酸作用能力顺序不同,碱性土施入 3 种有机酸无明显的强弱规律。

酸性土施入不同磷源和有机酸后,土壤中 O-P 含量明显增加,尤其是加入植酸钙和有机酸后, O-P 含量增幅达到 $13.82\% \sim 21.11\%$ 。Al-P 含量一般呈下降趋势,但苹果酸处理的反而略有增加。Fe-P 和 Ca-P 虽在有

机酸处理前后有所变化,但趋势不明显,如施用磷酸铁,植酸钙后加施有机酸 Fe-P 含量下降,磷酸钙和有机酸处理 Fe-P 含量却上升。看来,酸性土中有机酸对这两种形态磷的影响比较复杂。

表 7 有机酸处理后碱性土无机磷含量的变化

Table 7 Inorganic phosphorus fraction of alkali soil treated with organic acids (mg·kg⁻¹)

磷源 P resource	有机酸 Org. acid	无机磷形态 Component of inorganic phosphorus								总量 Total (mg/kg)
		Al-P		Fe-P		Ca-P		O-P		
		mg/kg	P% RV	mg/kg	P% RV	mg/kg	P% RV	mg/kg	P% RV	
CK	无有机酸	16.34	2.91	6.22	1.11	461.23	82.21	77.28	13.77	561.07
	草酸	14.85	2.67	5.99	1.08	445.33	80.16	89.39	16.09	555.56
	柠檬酸	14.89	2.63	6.63	1.17	457.85	80.83	87.05	15.37	566.41
	苹果酸	17.96	3.26	6.81	1.24	449.23	81.61	76.44	13.89	550.44
磷酸钙	无有机酸	50.17	6.70	10.57	1.41	551.51	73.62	136.86	18.27	749.11
	草酸	47.35	6.40	10.16	1.37	515.25	69.60	167.50	22.63	740.27
	柠檬酸	44.30	5.91	13.43	1.79	544.77	72.66	147.30	19.65	749.80
	苹果酸	51.74	6.87	11.17	1.48	532.30	70.67	158.00	20.98	753.21
磷酸铁	无有机酸	62.64	8.57	11.62	1.59	524.07	71.73	132.25	18.10	730.57
	草酸	60.69	8.01	11.13	1.47	502.24	66.26	183.94	24.27	757.99
	柠檬酸	50.76	6.85	12.99	1.75	489.56	66.03	188.09	25.37	741.40
	苹果酸	69.41	9.33	16.95	2.28	481.67	64.71	176.30	23.69	744.33
磷酸铝	无有机酸	71.36	9.63	10.77	1.45	524.35	70.75	134.68	18.17	741.16
	草酸	76.99	10.49	9.69	1.32	488.65	66.58	158.62	21.61	733.95
	柠檬酸	70.73	9.19	11.67	1.52	514.97	66.92	172.13	22.37	769.50
	苹果酸	77.58	10.30	8.49	1.13	508.24	67.48	158.92	21.10	753.23
植酸钙	无有机酸	52.02	7.00	10.61	1.43	541.31	72.84	139.22	18.73	743.16
	草酸	42.26	5.69	13.59	1.83	509.92	68.64	177.17	23.85	742.95
	柠檬酸	36.22	4.83	12.50	1.67	529.96	70.60	171.95	22.91	750.63
	苹果酸	44.14	6.02	13.94	1.90	523.58	71.45	151.14	20.62	732.80

表 8 有机酸处理后酸性土无机磷含量的变化

Table 8 Inorganic phosphorus fraction of acid soil treated with organic acids (mg·kg⁻¹)

磷源 P resource	有机酸 Org. acid	无机磷形态 Component of inorganic phosphorus								总量 Total (mg/kg)
		Al-P		Fe-P		Ca-P		O-P		
		mg/kg	P% RV	mg/kg	P% RV	mg/kg	P% RV	mg/kg	P% RV	
CK	无有机酸	3.06	3.55	27.89	32.36	11.16	12.95	44.08	51.14	86.19
	草酸	2.74	2.91	30.82	32.79	12.4	13.2	48.02	51.1	93.98
	柠檬酸	4.78	5.67	28.7	34.05	11.52	13.67	39.28	46.61	84.27
	苹果酸	3.81	3.88	32.39	32.99	12.47	12.7	49.53	50.43	98.21
磷酸钙	无有机酸	21.93	8.29	141.04	53.28	26.94	10.18	74.78	28.25	264.7
	草酸	18.17	6.55	146.45	52.79	31.45	11.34	81.33	29.32	277.4
	柠檬酸	19.49	7.11	148.87	54.33	27.07	9.88	78.59	28.68	274.02
	苹果酸	24.03	8.71	145.35	52.71	25.46	9.23	80.92	29.34	275.77
磷酸铁	无有机酸	27.89	10.13	168.31	61.13	19.52	7.09	59.62	21.65	275.34
	草酸	19.38	7.26	159.46	59.76	26.01	9.75	61.97	23.22	266.82
	柠檬酸	25.56	9.33	153.32	55.96	24.84	9.07	70.24	25.64	273.96
	苹果酸	32.41	11.42	157.00	55.32	22.24	7.84	72.16	25.43	283.81
磷酸铝	无有机酸	41.15	15.44	138.12	51.83	23.17	8.70	64.05	24.03	266.5
	草酸	26.73	10.18	135.90	51.75	28.26	10.76	71.72	27.31	262.6
	柠檬酸	32.31	12.28	143.12	54.41	25.42	9.66	62.21	23.65	263.06
	苹果酸	29.55	11.14	142.86	53.84	24.4	9.19	68.55	25.83	265.36
植酸钙	无有机酸	17.48	6.35	139.51	50.68	30.31	11.01	87.98	31.96	275.28
	草酸	15.80	5.76	129.45	47.14	29.15	10.62	100.18	36.48	274.59
	柠檬酸	19.04	6.86	121.82	43.88	30.20	10.88	106.55	38.38	277.61
	苹果酸	19.47	7.04	125.64	45.39	31.51	11.39	100.14	36.18	276.77

3 结果与讨论

在未施磷的情况下,3 种土壤速效磷含量确实很低,但是施入磷源后,速效磷含量分析表明,施磷显著提高了土壤中磷含量,不同磷源在中性土和酸性土中作用能力大小顺序均为:磷酸铁 > 磷酸铝 > 磷酸钙 > 植酸钙,4 种磷源水溶性磷含量有差异故使土壤速效磷含量变化不同。施无机磷处理较有机磷处理速效磷含量高些,这是因为所用无机磷是弱酸溶性磷肥,在中、酸性土壤上使用肥效较高,而有机磷由于还要进行分解才能被植物吸收,所以肥效比较缓慢。磷肥施用后,酸性土中速效磷增加量没有中性土和碱性土多,这是由于酸性土对磷的吸附和固定作用较强,使得水溶性磷和松结合态磷减少^[10]。有机酸也可以增加对照土壤速效磷含量,可能是因为减少了磷吸附、促进土壤有机磷和无机磷有效化过程等途径活化了土壤中原有的磷的缘故^[11]。

本研究所用 3 种土壤在磷素组成上存在一定差异,碱性土无机磷总量高于中、酸性土。与碱性土相比,施用磷肥后,中、酸性土 Fe-P 和 Al-P 的含量上升幅度均较大,尤其是 Fe-P 占增加量的 50% 以上,这是因为中、酸性土中的铁铝氧化物含量比碱性土高^[12],而中、酸性土中无定形铁铝氧化物和水氧化物是磷的主要吸附基质,因此增强了土壤对磷的吸附^[13,14]。3 种土壤的闭蓄态磷(O-P)均有少量增加。中、酸性土 Ca-P 的增加量均很小,而碱性土中 Ca-P 含量却有显著增加。这是因为中、酸性土中钙的含量都很低,不能完全提供形成 Ca-P 所需的含钙吸附位点^[15]。总之,各磷源在 3 种土壤中的转化以及在不同无机磷组分间的分布趋势不同的现象,与不同土壤有机质含量,氧化物种类与含量,pH,溶液 Ca^{2+} 浓度等多种因素的综合作用有关。施入不同磷源后,磷素形态构成发生变化。中、酸性土的 Fe-P 和 O-P 占无机磷总量的 63% 和 75% 以上,Al-P 含量为 16.50% ~ 30.44% 和 6.35% ~ 15.44%,Ca-P 含量均较低;而碱性土的 Fe-P 和 O-P 之和只占总无机磷的 20% 左右,Al-P 含量为 6.70% ~ 9.63%,Ca-P 所占比例显著高于中、酸性土,高达 70.75% ~ 73.62%。有机酸对 3 种土壤施磷后磷组分的影响不同,可能与不同处理土壤磷组成上的差异有关。

前人研究认为,有机酸能降低土壤对磷的吸附量,促进磷素释放,其机制包括络合作用,竞争吸附点位和酸性溶解等。沈宏等发现一些低分子量有机酸能与铁、铝、钙等金属离子络合使难溶含磷化合物中的磷释放出来^[6]。Jones 和 Darrah^[16]研究表明,柠檬酸能从很高 Ca-P 含量的土壤中移动磷素,其中主要是柠檬酸根的螯合作用,也有释放出的 H^+ 的溶解作用。Luo 等^[17]发现,柠檬酸和苹果酸的加入增加沉淀态磷酸铝中磷的释放量,油菜比西红柿更耐铝毒和具有更大吸磷量的机理之一是油菜根分泌更高浓度的柠檬酸。进一步的研究表明,有机酸活化土壤磷的能力还与土壤类型有关^[18]。通过研究有机酸对不同磷源处理土壤的影响发现,由于有机酸的作用,中、酸性土中 Al-P 含量一般呈下降趋势,O-P 含量有所增加,Fe-P 和 Ca-P 受有机酸影响变化较复杂。这说明有机酸可能影响施肥土壤磷的解吸,而活化的中、酸性土壤无机磷,主要源于铁铝所结合的磷。Johnson^[19]的研究表明根系分泌的二羧酸和三羧酸会导致非晶态氧化铁分解,从而使磷释放到土壤溶液中。碱性土中 Ca-P 含量都有不同程度的减少,O-P 含量在有机酸作用下有所增加,Al-P 和 Fe-P 含量变化无明显规律。同时还发现,中性土上有机酸作用能力大小顺序为草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸,而 3 种有机酸在碱性土和酸性土中无明显的强弱规律。有机酸对土壤磷的活化是一个既缓慢又持续的综合动态过程,土壤磷的活化量既受有机酸的种类、浓度和类型的影响,也与磷素固定方式和数量关系密切,有待进一步深入细致的研究。

References:

- [1] Kou C L, Wang Q J, Ren L X, *et al.* Study on the variety of wheat and peanut in utilization to different phosphorus compound. *Chinese Journal of Soil Science*, 1999, 30 (4): 181—184.
- [2] Liu J L, Zhang F S. Dynamics of soil P pool in a long-term fertilizing experiment of wheat-maize rotation II. Dynamics of soil Olsen-P and inorganic P. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2000, 11(3): 360—364.
- [3] Lu R K. Principle and Apply Fertilizer of Soil-Plant Nutrition. Beijing: Chemical Industry Press, 1998. 152—208.
- [4] Liu J L, Zhang F H. The progress of phosphorus transformation in soil and its influencing factors. *Journal of Agricultural University of Hebei*,

- 2000, 23 (3): 36—45.
- [5] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soils. *Colloid Interface Sci*, 2003, 264: 322—326.
- [6] Shen H, Yang C Y, Fan X W, *et al.* Mobilization of sparingly soluble phosphates by root exudates and root cell wall of soybean seedlings. *Ecology and Environment*, 2004, 13(4): 633—638.
- [7] Feng K, Lu H M, Sheng H J, *et al.* Effect of organic ligands on biological availability of inorganic phosphorus in soils. *Pedosphere*, 2004, 14 (1): 85—92.
- [8] Pang R L, Jie S L, Fang J B, *et al.* Effect of organic acids on transformation of inorganic phosphorus with different phosphate sources in calcic fluvo-aquic soil. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2007, 13(1): 39—43.
- [9] Peterson G W, Corey R B. A modified Chang-Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphates. *Soil Sci Soc Of Am Proc*, 1966, 30: 563—565.
- [10] Ding Y Z, Li Z A, Zou B. Low-molecular-weight organic acids and their ecological roles in soil. *Soils*, 2005, 37 (3): 243—250.
- [11] Hu H Q, Li X Y, He J Z. Effects of organic acids on phosphate adsorption by synthetic Al oxides. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2000, 6 (1): 35—41.
- [12] Wu C Y, Zhuang S Y, Yang H, *et al.* Preliminary research on treatment of water from lake dianchi treated by red soil. *Journal of Agro-environmental Science*, 2003, 22 (6): 669—672.
- [13] Lu W L, Zhang F S, Cao Y P, *et al.* Influence of low-molecular weight organic acids on kinetics of phosphorus adsorption by soils. *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(2): 189—197.
- [14] Hu H Q, Li Y, He J Z. Interaction of Organic Acids and Phosphorus in Soils. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(2): 222—229.
- [15] Borggaard O K, Jorgensen S S, Moberg J P, *et al.* Influence of organic matter on phosphate adsorption by aluminum and iron oxides in sandy soils. *Soil Sci*, 1990, 150 (1): 443—449.
- [16] Jones D L and P R Darrah. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. *Plant and Soil*, 1994, 166: 247—257.
- [17] Luo H M, Watanabe T, Shinano T, *et al.* Comparison of aluminum tolerance and phosphate absorption between rape (*Brassica napus* L.) and tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) in relation to organic acid exudation. *Soil Sci Plant Nutr*, 1999, 45(4): 897—907.
- [18] Strom L, Owen A G, Godbold D L, Jones D L. Organic acid behaviour in a calcareous soil implications for rhizosphere nutrient cycling. *Soil Biology & Biochemistry*, 2005, 37: 2046—2054.
- [19] Johnson S E, Richard H L. Role of organic acids in phosphate mobilization from iron oxide. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70(1): 222—234.

参考文献:

- [1] 寇长林, 王秋杰, 任丽轩, 等. 小麦和花生利用磷形态差异的研究. *土壤通报*, 1999, 30 (4): 181~184.
- [2] 刘建铃, 张福锁. 小麦-玉米轮作长期肥料定位试验中土壤磷库的变化 II. 土壤 Olsen-P 及各形态无机磷的动态变化. *应用生态学报*, 2000, 11(3): 360~364.
- [3] 鲁如坤. 土壤-植物营养学原理和施肥. 北京: 化学工业出版社, 1998. 152~208.
- [4] 刘建铃, 张风华. 土壤磷素化学行为及影响因素研究进展. *河北农业大学学报*, 2000, 23 (3): 36~45.
- [6] 沈宏, 杨存义, 范小威, 等. 大豆根系分泌物和根细胞壁对难溶性磷的活化. *生态环境*, 2004, 13(4): 633~638.
- [8] 庞荣丽, 介晓磊, 方金豹, 等. 有机酸对不同磷源施入石灰性潮土后无机磷形态转化的影响. *植物营养与肥料学报*, 2007, 13(1): 39~43.
- [10] 丁永祯, 李志安, 邹碧. 土壤低分子量有机酸及其生态功能. *土壤*, 2005, 37 (3): 243~250.
- [11] 胡红青, 李学垣, 贺纪正. 植物营养与肥料学报. *植物营养与肥料学报*, 2000, 6 (1): 35~41.
- [12] 吴春艳, 庄舜尧, 杨浩, 等. 南方红壤处理滇池水的初步试验. *农业环境科学学报*, 2003, 22 (6): 669~672.
- [13] 陆文龙, 张福锁, 曹一平, 等. 低分子量有机酸对石灰性土壤磷吸附动力学的影响. *土壤学报*, 1999, 36(2): 189~197.
- [14] 胡红青, 李研, 贺纪正. 土壤有机酸与磷素相互作用的研究. *土壤通报*, 2004, 35(2): 222~229.