

石灰性土壤无机磷分级方法的比较选择

安卫红

(吉林省农科院土肥所)

石灰性土壤无机磷分级方法的研究始于1906年,30年代Fisher、Homas(1935)、Dean(1938)等提出几种分级方法,试剂包括HOAC—NaOAC、HOAC、 H_2SO_4 、NaOH等,后继也有一些学者(Ghani 1943, William 1950)进行了研究。直至1957年,由张守敬和Jackson研究推出一个较为系统完整的分级方案,将土壤无机磷分为 NH_4Cl-P 、 $Al-P$ 、 $Fe-P$ 、 $R-P$ 、 $Ca-P$ 几级,比较清楚地阐述了土壤无机磷的化学形态和性质,并得到广泛应用。但在肯定张一杰分级方法的同时,William、Syers(1971、1972)等及苏联一些学者(1971)也指出其在石灰性土壤无机磷分级的应用中存在一些问题,对其进行了系列修改。Ginzburg和Lebedera(1971)按照无机磷溶解度大小、结晶度和对作物有效性的差异将石灰性土壤无机磷分为5级,被认为基本上解决了张一杰法在石灰性土壤上的某些问题。本文在北京地区石灰性土壤上对张一杰法和金一系列法(Ginzburg—Lebedera法)进行分析对比,以初步比较选择我国石灰性土壤上较为适用的无机磷分级方法。

材料与方 法

选用7个北京地区石灰性土壤样品分别采用金一系列法、张一杰法进行土壤无机磷分级测定,并对土壤无机磷测定值与其盆栽试验的小麦相对吸磷量进行相关分析。

(一)金一系列法

1% $(NH_4)_2SO_4$ + 0.25% $(NH_4)_2MoO_4$ 浸提— $Ca-P_I$, 0.5N HOAC + 0.25% $(NH_4)_2MoO_4$ 浸提— $Ca-P_{II}$, 0.5N NH_4F 浸提— $Al-P$, 0.1N NaOH 浸提— $Fe-P$, 0.5N H_2SO_4 浸提— $Ca-P_{III}$ 。

(二)张一杰法

1N NH_4Cl 浸提—疏松态P, 0.5N NH_4F 浸提— $Al-P$, 0.1N NaOH 浸提— $Fe-P$, 0.5N H_2SO_4 浸提— $Ca-P$, 0.3M 柠檬酸钠 + 0.5g $Na_2S_2O_4$ + 0.1N NaOH 浸提—闭蓄态P ($R-P$)。

结果分析

(一)金一系列法和张一杰法的比较

采用金一系列法和张一杰法测定北京地区石灰性土壤的无机磷分级结果列于表1。

1. 按照金一系列法,7个土样各级无机磷量占土壤全磷量的平均百分数分别为: $Ca-P_I$ 10.2%, $Ca-P_{II}$ 12.2%, $Al-P$ 3.1%, $Fe-P$ 4.0%, $Ca-P_{III}$ 49.9%。浸出无机磷总量占土壤全磷量的平均值为79.3%。各级磷按其含量的排列顺序为: $Ca-P_{III}$

$>Ca-P_I > Ca-P_{II} > Fe-P > Al-P$ 。按照张一杰法 各级无机磷 量占土壤全磷量的平均百分数为: NH_4Cl-P 2.2%, $Al-P$ 8.3%, $Fe-P$ 3.4%, $Ca-P$ 60.9%, $R-P$ 19.7%, 浸出无机磷总量占土壤全磷量的平均值为94.8%。各级磷按其含量排列顺序为:

表1 金一列法与张一杰法无机磷分级测定结果比较

金一列法(Ginzburg-Lebedera法)

	Ca-P _I		Ca-P _{II}		Al-P		Fe-P		Ca-P _{III}		五级P之和	
	P. ppm	%	P. ppm	%	P. ppm	%	P. ppm	%	P. ppm	%	P. ppm	%
1	66.0	8.3	86.0	10.9	21.0	2.7	27.0	3.4	373.0	47.1	574.0	72.5
2	67.0	10.4	87.0	13.5	20.0	3.1	29.0	4.5	297.0	46.1	500.0	77.5
3	77.0	13.5	89.0	15.5	18.0	3.1	27.0	4.7	229.0	39.9	440.0	76.5
4	26.0	4.5	35.0	60.0	6.0	1.0	17.0	2.9	418.0	72.5	502.0	87.0
5	95.0	12.2	118.0	15.1	29.0	3.7	24.0	3.1	357.0	45.9	623.0	80.1
6	67.0	9.9	50.0	7.4	22.0	3.3	31.0	4.6	391.0	57.9	561.0	83.0
7	77.0	12.7	101.0	16.7	27.0	4.5	31.0	5.1	253.0	41.8	499.0	80.4
平均值	67.9	10.2	80.7	12.2	20.5	3.1	26.6	4.0	332.9	49.9	541.6	79.3
r	0.92**		0.72 [†]		0.88**		0.534		-0.18			

张一杰法(chang-Jackson法)

	NH ₄ Cl-P		Al-P		Fe-P		Ca-P		R-P		全部浸提P	
	P. ppm	%	P. ppm	%	P. ppm	%	P. ppm	%	P. ppm	%	P. ppm	%
1	10.0	1.3	64.0	8.1	25.0	3.2	463.0	58.5	152.0	19.1	714.0	90.1
2	5.0	0.8	54.0	8.4	24.0	3.7	405.0	62.8	140.0	21.7	628.0	97.4
3	13.0	2.3	58.0	10.1	26.0	4.5	309.0	53.8	128.0	22.2	543.0	94.6
4	4.0	0.7	11.0	1.9	6.0	1.0	445.0	77.1	108.0	18.1	574.0	99.5
5	45.0	5.6	84.0	10.8	20.0	2.6	427.0	54.8	133.0	17.1	709.0	91.1
6	13.0	1.9	42.0	6.2	30.0	4.4	443.0	65.6	133.0	20.4	666.0	98.7
7	14.0	2.3	74.0	12.2	30.0	5.0	338.0	55.7	116.0	19.1	572.0	94.4
平均值	14.8	2.2	55.3	8.3	23.0	3.4	404.4	60.9	130.8	19.7	629.4	94.8
r	0.86*		0.84*		0.618		-0.07		0.62			

r值为各级P与小麦相对吸P量的相关系数

+ $\alpha_{0.10}=0.669$

* $\alpha_{0.05}=0.745$

** $\alpha_{0.01}=0.874$

两法t检验结果	NH ₄ Cl-P与Ca-P _I t=9.59**	Al-P与Al-P	Fe-P与Fe-P t=2.59*
		t=5.39**	

* $t_{0.05}=2.45$

** $t_{0.01}=3.71$

$Ca-P > R-P > Al-P > Fe-P > NH_4Cl-P$ 。两种方法均可浸出石灰性土壤中的Al-P、Fe-P、Ca-P。金一列法提取这三级磷总量为土壤全磷量的79.3%；张一杰法则为75.0%。说明两法提这三级磷的总量较为接近，但两法分别对各级磷的浸出量有所差异。

2. 金一列法提取的Al-P量平均值为20.5 ppm，小于张一杰法提取的Al-P量（平均值为55.3 ppm）。而金一列法提取的Ca-P_I量平均值为67.9 ppm，接近张一杰法中疏松结合态磷（平均值为14.8 ppm）的5倍。经t检验两法上述测定值的差异均达1%显

著水平。说明两法提取Al—P组成不同，由于在张一杰分级过程中，NH₄F除提取Al—P外，同时也浸出相当于金—列法中Ca—P I组分的各种易溶性磷酸盐，主要为磷酸一、二钙（镁），造成其Al—P量的增加，因此金—列法提取的Al—P量能较真实地反映石灰性土壤的Al—P量。

3. 金—列法浸出的Fe—P量平均值为26.6ppm，大于张一杰法浸出Fe—P量的平均值（23.0ppm），经t检验，二者差异达5%显著水平。说明金—列法提取过程可能一定程度地抑制石灰性土壤中CaCO₃对浸出Fe—P的再沉淀反应。由于Ca—P I、Ca—P II在酸性条件下浸提，同时也降低了土壤中CaCO₃量，这有待于进一步的研究。另外Ca—P I、Ca—P II浸提剂中钼酸铵在酸性条件下与浸出磷形成不易解离的络合物，亦可防止土壤固相对浸出磷的再沉淀作用。

4. 金—列法将Ca—P分为Ca—P I、Ca—P II、Ca—P III三级，为系列CaCO₃与磷形成的溶解度不同的无机磷化合物。如磷酸一、二钙，磷酸八钙和磷灰石类等。而张一杰法将这些不同形态Ca—P分为一级，其Ca—P量平均为404.4ppm，接近于金—列法中Ca—P I、Ca—P II量之和（其平均值为413.6ppm）从两种方法各无机磷量与小麦相对吸磷量的相关分析可看出，金—列法中，Ca—P I与小麦相对吸磷量呈极显著正相关。Ca—P II的相关系数达19%显著水平，Ca—P III则与之相关不显著。张一杰法中，NH₄Cl—P与小麦相对吸磷量呈显著正相关，Ca—P则与之相关不显著，说明金—列法将Ca—P按不同溶解度分为三级，有利于说明不同形态Ca—P的有效性。

(二) 金—列法的精密度和准确度

1. 精密度：选择含磷量不同的4个土样用金—列法进行无机磷分级测定，6次重复，4个土样各级磷重复之间的CV%分别为：Ca—P I 2.98—5.70%，平均3.85%；Ca—P II 0.80—6.22%，平均3.36%；Al—P 2.94—5.04%，平均3.76%；Fe—P 3.78—11.51%，平均7.49%；Ca—P III 2.40—3.55%，平均2.90%。除个别土样Fe—P的CV%稍大外，其余的CV%均较小（低于5%），其精密度符合实验要求。

2. 准确度：用金—列法对16个石灰性土壤进行无机磷分级测定。将计算所得的土壤总磷量（包括浸出的五级无机磷总量与用(HClO₄+H₂SO₄)法测得的残留磷量之和）与土壤全磷量进行比较，计算磷的复合率，用以衡量方法的准确度。

$$\text{磷的复合率} \% = \frac{\text{无机磷总量} + \text{残留磷量}}{\text{土壤全磷量}} \times 100\%$$

16个土样磷的复合率为93—108%，平均100.5%。说明土壤无机磷分级测定结果与土壤全磷量比较吻合。其准确度达到实验要求。

小 结

从以上两种方法的对比试验中，可以初步表明：在石灰性土壤上应用金—列法能较真实地反映土壤的Al—P量，在一定程度上抑制土壤CaCO₃对浸出磷的次生沉淀作用，有利于说明土壤不同形态Ca—P的有效性。对研究石灰性土壤磷素的形态、转化及其与作物磷素营养之间的关系，指导合理施用磷肥有重要意义。金—列法的精密度、准确度亦符合实验要求，是石灰性土壤上较为适宜的无机磷分级方法。