

# 农学与环境学上磷素测定方法在石灰性潮土中的应用比较

王新民, 侯彦林, 杨信廷, 李见云

(中国科学院生态环境研究中心 中澳土壤环境研究室, 北京 100085)

**摘要:**应用3种农学上土壤有效P的提取法(Bray-1、Olsen和Mehlich-3分别表示为:BP、OP和MP)和3种环境学上土壤中P的提取法(氧化铁试纸法、阴离子交换树脂膜法和蒸馏水直接提取法分别表示为:FP、RP和WP),对30个石灰性潮土土样进行分析测定。结果表明,不同提取剂所测定的土壤P的含量顺序为MP> FP> RP> BP> OP> WP,它们之间是线性相关的,3种农学上土壤P提取法所测定的P含量之间的相关系数( $r^2$ )从0.807到0.869;3种环境学上土壤P提取法所测定的P含量之间的相关系数从0.470到0.817;BP和FP、RP、WP之间的相关系数分别为0.808、0.893和0.953,MP和FP、RP、WP之间的相关系数分别为0.783、0.789、0.857,OP和FP、RP、WP之间的相关系数分别为0.755、0.701、0.761。另外,土壤全P和各提取法所测定的P的含量之间也是线性相关的,相关系数从0.703(MP)到0.811(BP);土壤P饱和度(DPS)和各种提取方法所测定的P的含量之间的相关系数从0.639到0.789。

**关键词:**农学; 环境; 土壤P; 提取方法; 相关系数

**中图分类号:**S151.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2004)05-1030-04

## Comparison of Phosphorus Extracted and Determined by Agronomic and Environmental Methods in Fluvo - Aquic Soils

WANG Xin-min, HOU Yan-lin, YANG Xin-ting, LI Jian-yun

(Department of Soil Environmental Science, Research Center for Eco - Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** Soil P was analyzed by Bray - 1 (BP), Olsen - P (OP), and Mehlich - 3 (MP) agronomic tests methods, and by Fe - oxide impregnated filter paper (FeP), anion - exchange resin membrane (RP), and water (WP) environmental tests methods in 30 fluvo - aquic soils, respectively. We have found that the trends of extracted P contents by different methods were as follows: MP> FP> RP> BP> OP> WP. Relationships between soil P extracted by the tests were linear, trends were similar for all the soil samples. Correlation coefficients ranged from 0.807 to 0.869 among the agronomic test soil P, and from 0.470 to 0.817 among the environmental test soil P. While the correlation coefficients between the BP and the environmental test soil P were 0.808, 0.893 and 0.953 for FeP, RP and WP, respectively. Accordingly, they were 0.783, 0.789 and 0.857 for MP and were 0.755, 0.701 and 0.761 for OP, respectively. Relationships between soil total P and the test P measured by agronomic and environmental methods were also linear, and the correlation coefficients ranged from 0.703 (the lowest for MP) to 0.811 (the highest for BP). Relationships between the degree of the P saturation (DPS) were linear, the correlation coefficients were ranged from 0.639 to 0.789 for Fluvo - aquic soils.

**Keywords:** agronomy; environment; soil phosphorus; extracted methods; correlation coefficient

我国每年从农田进入水体的磷素( $P_2O_5$ )约为19.5 kg·hm<sup>-2</sup>[1],在丹麦约70%的进入水体的磷素来自农田[2]。土壤中磷素积累引起的农业非点源污染的问题已成为中外土壤和环境工作者研究的热点[3-6]。

农学上土壤有效磷的测定方法很多,一般用Olsen(OP)法、Bray-1(BP)法和Mehlich-3(MP)法[7];环境学上评价土壤中磷素的一般方法是氧化铁试纸(FeP)法、阴离子交换树脂(RP)法和蒸馏水提取(WP)法[8,9]。国内关于测定农业土壤中磷的目的大多是从作物营养施肥的角度出发的,而从环境方面考虑的文献不多。本文把农学上土壤有效磷的提取方法和环境学上土壤中磷素的提取方法结合起来,对30个

收稿日期:2004-03-02

基金项目:国家自然科学基金(40071053)

作者简介:王新民(1973—),男,河南商丘人,中国科学院生态环境研究中心博士生,研究方向为生态农业与生态肥料。

E-mail: kirk123@163.com

石灰性潮土土样进行分析测定, 以期为评价农田土壤中磷素对环境的影响提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

2001 年 10 月玉米收获后一周, 于中国科学院禹城综合实验站以及周围农田(包括两处采地), 随机在 30 个地块采集土样, 采样深度为 10 cm, 每个地块取 3 点混合, 风干, 过 20 目筛备用。土壤属于黄河冲积物上发育的石灰性潮土, 质地轻壤, pH8.03~8.36 (1:2.5H<sub>2</sub>O), 含有机质 9.8~17.8 g·kg<sup>-1</sup>, 全 P 0.88~1.65 g·kg<sup>-1</sup>, 速效 P 5.9~25.7 mg·kg<sup>-1</sup>, 速效 K 21.5~125.4 mg·kg<sup>-1</sup>, 碱解 N 22.6~98.5 mg·kg<sup>-1</sup>。

### 1.2 土壤样品分析

#### 1.2.1 土壤基本理化性质测定

土壤 pH 利用 pHS-10B 型数字酸度计测定, 有机质用浓硫酸-重铬酸钾外加加热法, 土壤全 P 采用高氯酸-浓硫酸消煮后用钼蓝比色法测定, 速效 P 用碳酸氢钠法, 速效 K 用火焰光度法, 速效 N 用碱解扩散法<sup>[10]</sup>。

#### 1.2.2 农学上土壤有效 P 测定

Olsen-P 测定即速效 P 测定。Bray-1 法是用 0.03 mol·L<sup>-1</sup>NH<sub>4</sub>F + 0.025 mol·L<sup>-1</sup>HCl 浸提, 振荡 5 min; Mehlich-3 法是用 0.2 mol·L<sup>-1</sup>CH<sub>3</sub>COOH + 0.25 mol·L<sup>-1</sup>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 0.015 mol·L<sup>-1</sup>NH<sub>4</sub>F + 0.013 mol·L<sup>-1</sup>HNO<sub>3</sub> + 0.001 mol·L<sup>-1</sup>EDTA 浸提, 振荡 5 min<sup>[7]</sup>。提取液中 P 含量均用钼蓝比色法测定。

#### 1.2.3 环境学上土壤 P 测定

(1) 无 P 蒸馏水提取法<sup>[11]</sup>。是取 1 g 土样放于 25 mL 蒸馏水中振荡 1 h, 离心过滤, 钼蓝比色法测定溶液中 P 含量。

(2) 氧化铁试纸法<sup>[12]</sup>。是将无灰的滤纸浸泡于 0.37 mol·L<sup>-1</sup>的 FeCl<sub>3</sub> 溶液中, 取出晾干 1 h, 用 2.7 mol·L<sup>-1</sup>NH<sub>4</sub>OH 溶液中和 FeCl<sub>3</sub>, 然后用蒸馏水清洗, 风干后剪成 2 cm × 10 cm 的小块备用。取 1 g 土样于 40 mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup>CaCl<sub>2</sub> 的溶液中与处理后的试纸共同振荡 16 h 后, 取出滤纸, 用蒸馏水冲洗掉滤纸上的土粒, 室温凉干后放入 40 mL 0.1 mol·L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中振荡 1 h, 钼蓝比色法测定溶液中的 P 含量。

(3) 阴离子交换树脂法<sup>[13]</sup>。把 0.57 mm 厚的均质树脂膜剪成 2 cm × 10 cm 的小块, 蒸馏水清洗后用 1 mol·L<sup>-1</sup>NaCl 溶液浸泡 24 h 以上, 用蒸馏水清洗风干备用。取 1 g 土样和处理后的树脂膜放于 20 mL 蒸馏水中浸泡 16 h 后, 取出树脂膜, 用蒸馏水冲洗掉

膜上的土粒, 室温凉干后放入 40 mL 0.5 mol·L<sup>-1</sup>HCl 溶液中振荡 1 h, 钼蓝比色法测定溶液中 P 含量。

#### 1.2.4 土壤磷饱和度(DPS)计算<sup>[14]</sup>

0.25 g 土样放于 10 mL 草酸铵缓冲溶液 [1 mol·L<sup>-1</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O + 0.1 mol·L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O] 中, 在暗处振荡 4 h, 离心, 过滤。滤液中的 P(P<sub>ox</sub>), Al(Al<sub>ox</sub>), 和 Fe(Fe<sub>ox</sub>) 用 ICP-OES 测定, 单位是 mol·L<sup>-1</sup>, 用下式计算得到 DPS:

$$DPS = P_{ox} / 0.5(Fe_{ox} + Al_{ox}) \times 100\%$$

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤 P 的测定值

30 个土壤样品 P 测定结果见表 1, 土壤 P 饱和度 DPS 从 18.0% 到 69.6%。对于农学上 3 种 P 的测定值, MP 的值最大 (13.7~112.9 mg·kg<sup>-1</sup>), OP 值很小为 5.9~25.7 mg·kg<sup>-1</sup>, 这可能是由于 MP 提取剂是酸性的缘故<sup>[15]</sup>; 对环境学上 3 种 P 的测定值, FeP 和 RP 的值较大, 且数值相近, 其原因可以从两者吸 P 机制相似来考虑<sup>[3]</sup>, 而 WP 的值最小, 为 1.3~10.5 mg·kg<sup>-1</sup>。

表 1 30 个土壤样品的 P 测定值

Table 1 Soil P contents using several extraction methods in 30 selected soils

P 饱和度及各种提取法	单位	P 测定值范围	平均值	标准偏差
DPS	%	18.0~69.6	39.1	9.7
A <sub>ox</sub> P	mmol·kg <sup>-1</sup>	1.4~12.6	5.0	3.0
BP	mg·kg <sup>-1</sup>	7.5~48.5	24.9	12.1
OP	mg·kg <sup>-1</sup>	5.9~25.7	12.1	5.5
MP	mg·kg <sup>-1</sup>	13.7~112.9	52.8	22.3
FeP	mg·kg <sup>-1</sup>	9.6~65.4	35.8	10.6
RP	mg·kg <sup>-1</sup>	10.5~54.2	34.4	7.8
WP	mg·kg <sup>-1</sup>	1.3~10.5	5.6	2.2

注: DPS, P 饱和度; A<sub>ox</sub>P, 草酸铵提取 P; BP, Bray-1 P; OP, Olsen-P; MP, Mehlich-3 P; FeP, 氧化铁试纸提取 P; RP, 阴离子树脂膜提取 P; WP, 蒸馏水提取 P。下同。

### 2.2 农学上土壤 P 测定值与环境学上土壤 P 测定值的关系

Beauchemin 等<sup>[16]</sup>报道过加拿大森林土壤 WP 值随 OP 值的增加而增加, Van der Zee 等<sup>[17]</sup>发现 FeP 和 WP 有显著的相关性, Lookman 等<sup>[18]</sup>报道了 FeP 和藻类有效 P(algal-available P) 以及水土流失的 P 之间有强的相关性, Barberis 等<sup>[19]</sup>也报道过在欧洲的 12 个过量施肥的土壤上 FeP 和 WP 与 OP 之间的相关性(分别为  $r^2 = 0.62 \sim 0.89$  和  $r^2 = 0.53 \sim 0.88$ )。由图 1、2 和 3 表明, 在石灰性土壤上, 各种提取剂测定 P

值之间也有很好的相关性。农学上3种土壤P测定值之间, BP和MP、OP的相关系数为0.869和0.807, MP和OP之间的相关系数为0.816(图1); 环境学上3种土壤P测定值之间相关系数总体来说要小些(图2), FeP和RP之间相关系数较大为0.817, 其原因可从两者的吸磷机制相似来考虑<sup>[3]</sup>; 环境学上3种土壤

P测定值和农学上3种土壤P测定值之间也是线性相关的(图3), WP和BP的相关性最强( $r^2=0.953$ ), 其次是BP和RP之间, 最差的是OP和RP之间。

### 2.3 全磷(TP)及草酸铵提取P( $P_{ox}$ )和其他提取剂提取P的关系

Van der Zee<sup>[20]</sup>曾报道过荷兰的84个表层土壤的

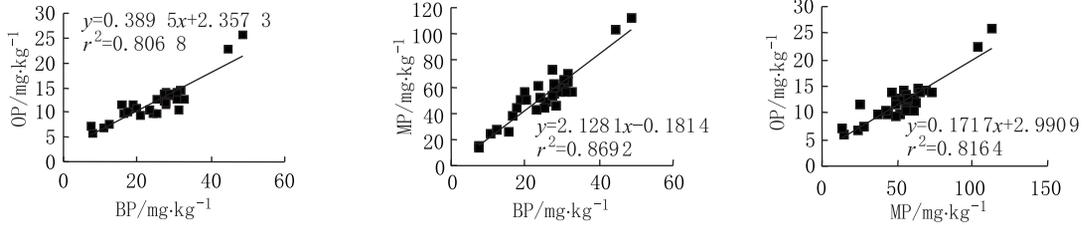


图1 石灰性土壤上3种农学方法P测定值之间的关系

Figure 1 Relationships between soil P extracted by three agronomic tests using fluvo-aquic soil

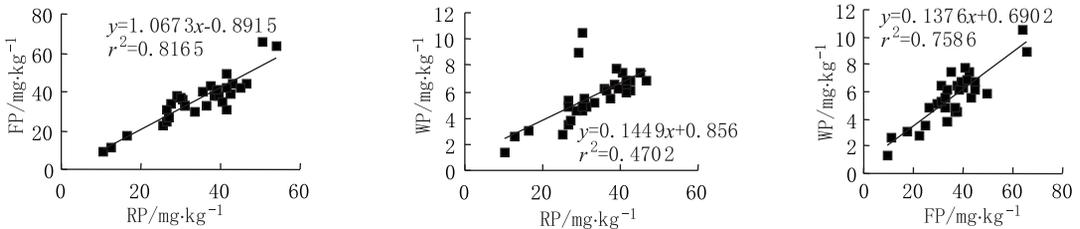


图2 石灰性土壤上3种环境学方法P测定值之间的关系

Figure 2 Relationships between soil P extracted by three environmental tests using fluvo-aquic soil

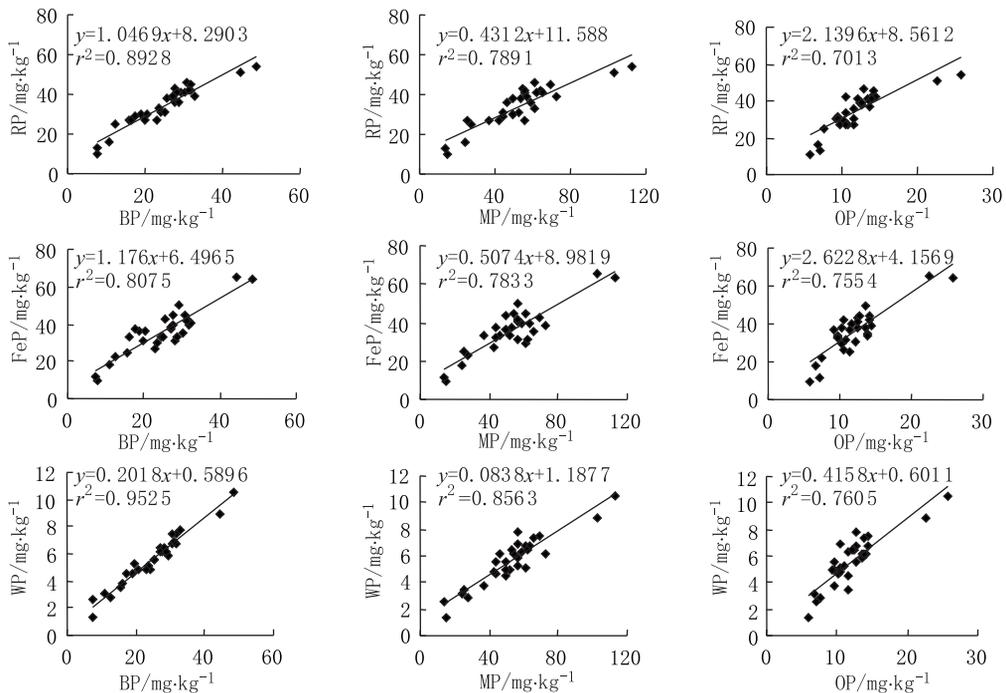


图3 石灰性土壤上3种农学和3种环境学方法P测定值之间的关系

Figure 3 Relationships between soil P extracted by all methods using fluvo-aquic soil

TP 和草酸铵提取的 P 有很强的相关性 ( $r^2 = 0.93$ )。由表 2 知, 土壤全 P(TP) 及草酸铵提取 P( $A_{ox}P$ ) 和其他提取剂提取的 P 之间也是显著相关的。TP 和其他

提取剂提取的 P 之间相关系数比  $A_{ox}P$  和其他提取剂提取的 P 要大些, BP 和 TP 的  $r^2$  值最大 (0.811), FP 和  $A_{ox}P$  的  $r^2$  值最小 (0.639);

表 2 全磷(TP)及草酸铵提取 P( $P_{ox}$ )和其他提取剂提取 P 的关系

Table 2 Single variable regression equations of total P and Pox related with several STP and corresponding correlation coefficients (R2)

各种提取剂测定的 P	TP 对 STP		STP 对 $A_{ox}P$		样品数
	回归方程	相关系数 $r^2$	回归方程	相关系数 $r^2$	
BP	0.080x - 21.91	0.811	3.027x + 9.71	0.78	30
OP	0.033x - 7.53	0.755	1.321x - 5.43	0.79	30
MP	0.169x - 46.66	0.703	6.615x - 19.61	0.71	30
FP	0.098x - 22.06	0.723	3.588x - 17.77	0.64	30
RP	0.084x - 14.95	0.733	3.044x - 19.08	0.64	30
WP	0.016x - 3.88	0.77	0.596x - 2.62	0.71	30
$A_{ox}P$	0.024x - 9.29	0.891	—	—	30

注:STP(指土壤测定的磷量),其他提取剂提取 P。下同。

#### 2.4 P 素饱和度 (DPS) 和其他提取剂提取 P 的关系

DPS 反映土壤吸持 P 的能力, 可作为评价土壤 P 向水体潜在流失的指标<sup>[21]</sup>, 被认为是在田间条件下预测土壤 P 流失或者淋洗的快速可行方法<sup>[16, 21]</sup>, 一般 DPS 值大于 25% 的土壤就可以认为有 P 流失的危险。本次实验对 DPS 和其他提取剂提取 P 的关系进行了线性回归, 结果如表 3, DPS 和其他提取剂提取 P 的  $r^2$  值小于 TP 及  $P_{ox}$  和其他提取剂提取 P 的  $r^2$  值, DPS 和 BP 之间  $r^2$  值最大 (0.691), 和 MP 之间的  $r^2$  值最小 (0.583), 由于 DPS 受土壤的粘粒含量、草酸铵提取的铁和铝及有机质的影响较大, 所以其值变动也较大, 相应地  $r^2$  值较小<sup>[5]</sup>。

表 3 磷素饱和度 (DPS) 和其他提取剂提取 P 的关系

Table 3 Corresponding coefficient (R2) of single variable regression equations related with DPS to several STP variables

STP	BP	OP	MP	FP	RP	WP
相关系数/ $r^2$	0.691	0.665	0.583	0.592	0.616	0.613

#### 参考文献:

[1] FAO: Prevention of water pollution by agricultural and relate activation [M]. Water Rep. 1. FAO, Rome, 1993. 223 - 245.

[2] Heckrath G, Brookes P C, Poulton P R, Goulding K W T. Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk experiment[J]. *J Environ Qual*, 1995, 24:904 - 910.

[3] 高超, 张桃林. 面向环境的土壤磷素测定与表征方法研究进展[J]. *农业环境保护*, 2000, 19(5):282 - 285.

[4] 刘方, 黄昌勇, 何腾兵, 等. 长期施肥下黄壤旱地磷对水环境的影响及其风险评价[J]. *土壤学报*, 2003, 40(6):838 - 843.

[5] Sharpley A N, Daniel T C, Sims J T, et al. Determining environmentally sound phosphorus levels[J]. *J Soil Water Conserv*, 1996, 51: 160 - 166.

[6] McDowell R W, Sharpley A N. Soil phosphorus fractions in solution: influence of fertilizer and manure, filtration and method of determination [J]. *Chemosphere*, 2001, 45: 737 - 748.

[7] Mehlich A. Mehlich - 3 soil test extractant: A modification of Mehlich - 2 extractant[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1984, 15: 1409 - 1416.

[8] Pote D H, Daniel T C, Nichols D J, et al. Relationship between phosphorus levels in three ultisols and phosphorus concentrations in runoff [J]. *J Environ Qual*, 1999, 28: 170 - 175.

[9] Atia A M, Mallarino A P. Agronomic and environmental soil phosphorus testing in soils receiving liquid swine manure[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2002, 66: 1696 - 1705.

[10] 南京农业大学主编. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 1996.

[11] Pote D H, Daniel T C, Sharpley A N, et al. relationship extractable soil phosphorus to phosphorus losses in runoff[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1996, 60: 855 - 859.

[12] Sharpley A N. An innovative approach to estimate bioavailable phosphorus in agricultural runoff using iron oxide - impregnated paper[J]. *J Environ Qual*, 1993, 22:597 - 601.

[13] Cooperband L R, Logan T J. Measuring in situ changes in labile soil phosphorus with anion - exchange membranes[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1994, 58: 105 - 114.

[14] Kleinman P J A, Bryant R B, Reid W S. Development of pedotransfer functions to quantify phosphorus saturation of agricultural soils[J]. *J Environ Qual*, 2000, 28:2026 - 2030.

[15] Sharpley A N, Smith S J. Nitrogen and phosphorus forms in soils receiving manure[J]. *Soil Sci*, 1995, 159:253 - 258.

[16] Beauchemin S, Simard R R. Soil phosphorus saturation degree: review of some indices and their suitability for P management in Quebec[J]. *Canada J Soil Sci*, 1999, 79: 615 - 625.

[17] Van der Zee S E A T M, Fokkink L G J, Van Reimsdijk W H. A new technique of reversibly adsorbed phosphate[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1987, 51: 599 - 604.

[18] Lookman R, Jansen K, Merchx R, et al. Relationship between soil properties and phosphate saturation parameters, a transect study in northern belgium[J]. *Geoderma*, 1996, 69: 265 - 274.

[19] Barberis E, Marsan F A, Scalenghe R, et al. European soils over - fertilized with phosphorus : I. Basic properties[J]. *Fert Res*, 1996, 45: 199 - 207.

[20] Van der Zee S E A T M, Van Riemsdijk W H. Model for long - term phosphate reaction kinetics in Soil[J]. *J Environ Qual*, 1988, 17: 35 - 41.

[21] Hooda P S, Rendell A R, Edwards A S. Relating soil phosphorus indices to potential phosphorus release to water[J]. *J Environ Qual*, 2000, 29: 1166 - 1171.