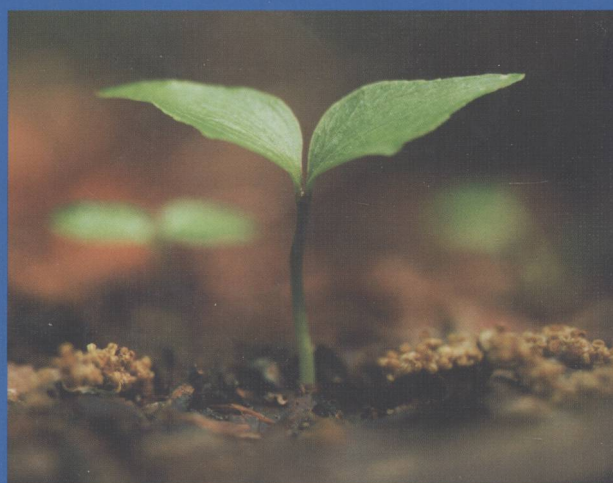


植物营养与施肥论文集

(1963~2006)

林克惠 主编



植物营养与施肥论文集

(1963~2006)

林克惠 主编

贈 母校圖書館

林克惠

华南农学院土化专业一九六六年三月
研究生毕业

编者的话

“得一日闲便是福，作千年计岂非愚。”闲了几年，百无聊赖，深感闲多非福，遂产生出论文集的念头，把我与同事们及研究生们发表的论文装订成册，一来为了回顾与总结，以期抛砖引玉，更重要的是激励我的年青弟子们更加奋发向上，在今后的几十年中做出辉煌的成就，报效祖国。

四十多年前，我的导师——我国老一辈土壤学家谢申教授就谆谆教导我，要老老实实做人，踏踏实实做学问。然而，光阴荏苒，不觉已是两鬓白发。回首几十年来，导师的教诲时刻铭记心中。虽历经十年文革磨难和几经搬迁之苦，而从未放弃对土壤与植物营养学科知识的苦苦追寻与探求。在经费十分紧张、设备条件较为简陋的条件下，进行科学研究的难度可想而知。繁重教学任务和技术推广工作耗去较多的精力和时间，因而安排科学研究的时间也就极为有限。在本论文集中，编者只收集了署名在第一、二位的论文。从论文的数量和质量来看，深感自惭形秽，但确实反映了我和同事们、学生们的一点点劳动成果和真实写照，想到这一点，我也就不再感到不好意思了。

我近年来指导的研究生柴勇、赵平、祖艳群、董艳、王芳以及杜彩琼、聂艳丽，他（她）们当中有的已晋升为教授、副教授，有的正在攻读博士学位，有的已走上领导岗位或成为业务骨干，我热切期望他（她）们在这大好形势下，一如既往，加油鼓劲，更上一层楼。

我来云南工作后，我省老一辈土壤肥料专家叶惠民研究员、李正英研究员、王文富研究员等以及我的同事们，对本人的工作给予了很大的支持和帮助，在此深表谢意。

林克惠

于云南农业大学

2006年10月

目 录

- [1]林克惠. 土壤中磷的固定以及施用石灰和有机质对磷的有效性的影响. 土壤通报,1963,5.
- [2]林克惠. 螯合物在土壤学和农业化学上应用的一些成就. 土壤通报, 1964, 4.
- [3]whitehead, D.C. (林克惠译). 有机质对土壤肥力影响的若干问题. 农业译丛, 1964, 7.
- [4]林克惠. 土壤中磷盐的状态、有效度及提高有效度的一般途径. 土壤通报, 1965, 5.
- [5]林克惠. 新型肥料. 云南农业科技, 1979, 9.
- [6]林克惠. 水稻缺锌与防治. 农学文摘, 1980, 4
- [7]林克惠. 施肥对麦类作物籽粒品质的影响. 云南农业科技, 1981, 5.
- [8]林克惠. 水稻几种养分失调的症状及化学诊断. 国外农学—水稻, 1981, 6.
- [9]林克惠. 水稻不同生育期中土壤养分含量与微生物数量间的相关性. 云南农业大学学报, 1986, 创刊号.
- [10]刘立光, 林克惠, 吴伯志. 保水保土保肥耕作制度研究. 云南农业科技. 1988. 4.
- [11]林克惠, 邓敬宁. 施用镁、锌、硼肥对烤烟品质的影响. 云南农业大学学报, 1988, 3(1).
- [12]林克惠, 邓敬宁, 彭桂芬. 镁、锌、硼肥对烤烟几个生理生化指标、产量和品质的影响. 云南农业大学学报, 1990. 5 (3).
- [13]林克惠, 邓敬宁. Effect of Mg, Zn and B Fertilizers on Some Physiological Biochemical Indices, yield and Quality of Flue-cured Tobacco. 《ISSMM》论文集, 1991.
- [14]林克惠, 毛昆明, 郑毅等. 滤泥复合肥肥效和对土壤性质的影响. 甘蔗糖业, 1992, 6.
- [15]林克惠. Potassium Improve Quality of Flue-cured Tobacco. Better Crop International , 1996.2.
- [16]林克惠, 战以时, 李永梅. 不同施钾量对烤烟烟叶品质的影响. 云南农业大学学报, 1994, 9 (2).
- [17]林克惠, Don Lytton, 毛昆明等. 不同施钾量对冬小麦几个光合特性和产量的影响. 云南农业大学学报, 1994, 9 (3).
- [18]林克惠, 战以时, 李永梅. 不同施钾方法及管理措施对烤烟品质的影响. 现代农业中的植物营养与施肥, 1995, 中国农业科技出版社.
- [19]林克惠. 施肥对农产品品质的影响. 云南农业大学学报, 1996, 11 (2).
- [20]林克惠, Don Lytton, 郑毅等. 钾肥对冬小麦产量和氨基酸含量的影响. 云南农业大学学报, 1996, 11 (4).
- [21]林克惠. 农用化学制品对作物和人体健康的负效应. 云南农业大学学报, 1998,13(4)
- [22]林克惠, 赵平, 何自珍等. Influence of N and K Levels on Cytokinin and Absciscic Acid Levels in Flue-cured Tobacco. Tobacco Research. 1999, 25(2).
- [23]林克惠, 赵平, 何自珍等. 烤烟叶片成熟过程中几种内含物的变化. 云南农业大学学报, 2000, 15 (2).

- [24]祖艳群, 林克惠. 硼在植物体中的作用及其对作物产量和品质的影响. 云南农业大学学报, 2000, 15 (4)
- [25]祖艳群, 林克惠. 烤烟叶中 N、K 平衡的初步研究. 西北植物学报, 2000, 20 (5).
- [26]祖艳群, 林克惠. 氮钾营养的交互作用及对作物产量和品质的影响. 土壤肥料, 2000 (2).
- [27]林克惠, 谢小双, 保石全. 马铃薯的营养特性及地膜覆盖的增产效应. 云南农业大学学报, 2001, 16 (1).
- [28]赵平, 林克惠. 钾肥对农作物品质的影响. 云南农业大学学报, 2001, 16 (1).
- [29]林克惠. 提高研究生专业英语水平的认识和体会. 云南农业教育研究, 2001, 4.
- [30]林克惠, 赵平, 祖艳群. 微量元素对作物和人体的毒害作用及其控制. 云南农业大学学报, 2002, 17 (1).
- [31]林克惠, 董艳, 董廷伟等. 保得生物肥在烤烟上的抗病效果及抗病性机理. 中国烟草科学, 2002 (1).
- [32]杜彩琼, 林克惠. 硅素营养研究进展. 云南农业大学学报, 2002, 17 (2).
- [33]祖艳群, 林克惠. 氮、钾营养对烤烟品质的影响. 土壤通报, 2002, 33(6).
- [34]祖艳群, 林克惠. 烤烟氮钾营养及其平衡的变化规律研究. 云南农业大学学报, 2002, 17 (3).
- [35]聂艳丽, 郑毅, 林克惠. 根分泌物对土壤中磷活化的影响. 云南农业大学学报, 2002, 17 (3). (未收录).
- [36]祖艳群, 林克惠. 烤烟的氮、钾含量与土壤氮、钾含量的相互关系及其平衡的研究. 土壤肥料, 2003 (2).
- [37]祖艳群, 林克惠. 氮钾营养对烤烟产量、产值和优质烟比例的影响. 西北植物学报, 2003, 23 (6).
- [38]熊艳, 尹增松, 马艳兰, 林克惠. 蔬菜中硝酸盐污染现状及其防治措施. 云南农业大学学报, 2003, 18 (3) (未收录).
- [39]王芳, 林克惠. 植物硒素营养研究进展. 云南农业大学学报, 2004, 19 (4).
- [40]赵平, 林克惠, 郑毅. 氮钾营养对烟叶衰老过程中内源激素与叶绿素含量的影响. 植物营养与肥料学报, 2005, 11 (3).
- [41]王芳, 林克惠, 刘剑飞等. 不同施钾量对山地烤烟产量和品质的影响. 云南农业大学学报, 2005, 20 (1).
- [42]林克惠, 王芳, 张加鸿等. 烤烟分期氮钾营养对产量和品质的影响 (待刊).
- [43]董艳, 董坤, 林克惠. 微生物肥对几种烤烟病害的影响. 江苏农业科学 (已录用, 未收录).
- [44]林克惠. 1962—1985 年(文革期间中断)在农学文摘、水稻文摘、土壤与植物营养专辑上发表译文约 35 万字 (略)。

土壤中磷的固定以及施用石灰和有机质 对磷的有效性的影响*

林 克 惠

(华南农学院土化系)

高温多雨的华南地区，酸性红壤的面积很大。红壤的生产力低，缺乏有效性磷。而施用磷肥的效果又常常极不显著，尤其是磷矿粉的效果更差，难于推广下去。因此，如何提高土壤中磷的效果，是农业生产中的重要课题。长期的生产实践中和科学研究表明，施用石灰和有机质对于提高磷效都有一定的作用。本文试根据前人研究的一些成果，对此问题作初步的探讨。由于水平关系，错误之处一定不少，敬请同志指正。

一、土壤中磷的固定

溶性磷肥施入土壤后，能迅速地转化为植物难于吸收的状态，使磷肥的利用率大大降低。根据武玫玲等人的研究，溶性磷肥加入土壤中二小时后，有 40% 转化为 0.5N HAc 不能溶解的状态，一个月后即达 80% 以上。在他们的另一个试验中，溶性磷肥加入土壤后，即刻有 32% 转化为 0.5N HAc 不能溶解的状态，一天后达 66.4%。Hemwall, J. B. (1957) 的研究表明，在 Al-蒙脱石中，加入磷盐后十五分钟内，就能形成最大量的磷酸铝。可见，在土壤或矿物中，磷酸盐的固定速度是相当快的。形成的难溶性磷酸盐也因土壤条件不同而异。一般认为，酸性土中磷的固定因素为铁、铝的存在。Cole 和 Jackson(1951) 认为，酸性土中形成的难溶性磷盐属于粉红磷铁矿—磷铝铁石—磷铝石类。这些物质在 pH 3-4 时大量产生(铁盐为 pH 3、铝盐为 pH 4)。Swenson 等(1949)在磷酸盐和铁、铝的平衡溶液中有中性盐存在的情况下，加入不同量的 NaOH 溶液使之沉淀，结果发现在 pH 2.5-3.5 间形成最大量的 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ ，而 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$ 则在 pH 3.5-4 时生成最多。在石灰性的土壤中，通常认为是由于二价盐基的沉淀作用，形成溶解度很低的氟磷灰石、碳酸盐磷灰石和氢氧磷灰石等。

关于磷酸盐在土壤中的固定机制¹⁾，还未有一致的看法。有人认为，土壤中的矿物，通过它对磷盐的吸附作用以及磷酸阴离子和矿物中的 OH^- 进行置换作用而将磷

* 本文曾蒙谢中教授指导，谨此致谢。

1) 武玫玲同志有专文论述。

盐固定起来。另一些人则用化学沉淀作用来解释磷盐的固定。他们认为，土壤中的铁、铝、钙、镁和氟、砷等离子都能与磷酸离子作用生成溶解度很低的磷盐，不能为植物吸收。由于新技术的不断发展，为研究磷盐的固定机制提供了更为良好的条件。Kittrick 和 Jackson(1954, 1955)利用电子显微镜和 X 光研究了磷盐的固定。他们认为，磷盐的固定是一个不断溶解—沉淀的过程，并导出了一个磷盐反应的统一理论，为解释磷盐的固定机制提出了新的看法。

根据上述各学者对于磷盐固定机制的不同看法，可将影响磷盐固定的土壤因素归结为如下几个方面。

1、可溶性和交换性盐基的性质和含量：不同的阳离子对磷盐的固定能力以及所形成的化合物的浓度也不同。根据 Perkins (1947)的研究证明，在 pH2.5—9.5 的范围内， Ca^{++} 比 Mg^{++} 能沉淀更多的磷盐。盐基离子的浓度愈大，磷盐的固定量也愈大。当盐基离子的总浓度一定时，则磷盐的固定量取决于盐基离子的组成，即盐基离子的组成愈复杂，磷盐的固定量愈小。

2、土壤粘土矿物的组成，即它们的 $\text{SiO}_2 / \text{R}_2\text{O}_3$ 比率，包括游离的或吸附性的铁、铝氧化物以及晶格上可被置换的 OH^- 数目：许多试验都证明，土壤中铁、铝含量愈高，则磷盐的固定量也愈大。Coleman (1944) 的研究结果证明了粘土中游离铁、铝氧化物的总量和磷盐的固定量有密切的正相关。结果示于表 1：

表 1

粘 粒 种 类	在 pH3 的磷盐溶液中 为 H^+ 粘粒固定的 PO_4 (毫克/克)	粘 土 中 游 离 的		
		R_2O_3 (毫克/克)	Fe_2O_3 (毫克/克)	Al_2O_3 (毫克/克)
Susquehanna 粗粘粒	6.42	74.3	59.2	15.1
Susquehanna 细粘粒*	13.80	140.8	87.0	53.8
Orangeburg 粗粘粒	6.25	63.6	43.6	20.0
Orangeburg 细粘粒**	15.00	157.5	110.0	47.5

表 1 说明，磷盐的固定量取决于铁、铝氧化物的活性和含量。如果从土壤中除去游离 R_2O_3 ，则磷盐的固定量大大降低。Coleman (1944), Truog 和 Ellis (1955), Kanwar 和 Grewal (1960) 等人都证明了这一点，矿物晶格中的 OH^- 数目愈多，就能置换愈多的磷酸离子。Stout 证明，在相同条件下，高岭土、多水高岭土对磷的固定量比澎润土大得多，就是因为前两者比后者具有较多的 OH^- 之故。

3、土壤反应：土壤反应不仅影响到铁、铝的活性，而且还影响到其他因素的作用。pH 不同，磷盐的固定形式也可能不同。Chandler, Mattson 和 Midgley, Scarseth 等人认为，磷盐的固定作用可分为如下三个范围：pH3—5 为铁、铝的固定，pH5—6.5 为粘粒表面的吸附作用，pH 7—10 为钙的沉淀作用。在酸性范围内生成的磷酸铁、铝比磷酸钙、镁更难被作物吸收利用。一般认为，pH 6.5—7.5 范围，磷的有效性最大。

4、影响化学平衡的物理条件，包括温度、时间和水分含量等。

(1) 温度: 根据 Low 和 Black 等人的研究结果证明, 粘土矿物对磷酸盐的固定是属于化学吸附, 它服从于 Freundlich 吸附等温线, 因而, 随着温度的升高, 吸附量也增大。

(2) 时间: 磷盐和土壤或纯矿物接触的时间愈长, 固定量也愈大。但固定速度是最初逐步加快, 到达高峰后, 达到平衡, 有人认为, 这段时间可持续一年以上。Ghani 和 Islam (1946) 的试验表明, 加磷盐于土壤后, 在第 1-2 周内固定量直线上升, 开始时有 43-84% 加入的磷盐被固定, 第六周时的固定量为加入量的 70-90%。Black 也发现, 在 1、10、100ppm 的磷盐溶液中, 为高岭石固定的磷量, 在加入后一个月比 48 小时的数值更大。

(3) 水分含量: 干燥会使磷的有效性降低, Fried 认为可能是由于土壤溶液中磷的浓度下降, 根系的活动性也减弱, 放出的 CO_2 少, 因而减少了植物根系对磷的吸收和难溶性磷盐的溶解性减小。在水分含量高的水田中形成的磷酸高铁比氧化条件下形成的磷酸高铁更易溶解。

5、有机质含量: 土壤有机质含量愈高, 对磷的保护作用也愈大, 因而固定量也愈小。有机物质还能使某些难溶性磷盐有效化。

二、施用石灰对于磷的有效性的影响

许多试验都证明, 施有石灰能提高酸性土壤中磷的有效性。Alekseeva 用 P^{32} 标记过磷酸钙的盆栽试验表明, 施用石灰能提高过磷酸钙利用率的 17-25%, 玉米的产量也因之增高。武攻玲等证明, 在 pH4.5 以下, 磷酸盐的固定量随 pH 降低而急剧增高, 由于施用石灰而使 pH 提高到 pH 6.5 以上, 则磷盐的固定量随 pH 升高而迅速下降。

关于土壤 pH 和磷的形态间的关系, Karim 和 Khan 总结了前人的文献后得出如下几点:

1. 在酸性土中, 以有机磷的含量最高, 随着 pH 的升高而减少, 在近中性时达到最小值。然后又随 pH 的上升而增加。酸性土中磷酸铁、铝的含量也相当高, 但随 pH 的升高而降低。

2. Bray 和 Kurtz(1945)报导, 在美国的 Illinois 的某些土壤中, pH < 6 时, 吸附性磷大于酸溶性磷(0.1N HCl), 而在 pH > 6 时则正好相反。

3. Birch (1949)在非洲东部的一些土壤中的研究结果证明, pH < 4.9 时, 100% 的磷盐都是吸附态的, 在 pH 8.5 以上则没有吸附态磷, 当 pH 8.8 以上则 100% 都是酸溶性(0.1N HCl)的磷。

在 Karim 和 Khan 的试验中证明, pH 5.3 和 5.5 可以作为临界点, 为 R_2O_3 固定的磷, 由 pH 4.2-5.5 的范围内都是不断增加的。但 pH 5.6 以上则急剧下降, 吸附性磷也有同样的趋势。

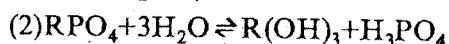
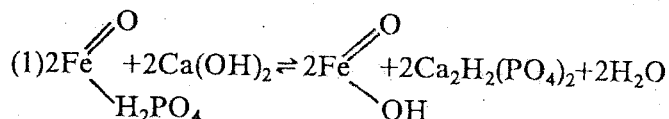
施用石灰对于磷的有效性影响, 大致可综述为下列三方面:

1. 施用石灰改善了微生物的活动条件, 促进了有机质的分解, 增加了矿质养

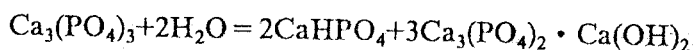
分，而有机态磷也分解为能被植物吸收利用的形态。

2. 施用石灰改善了土壤的酸度条件，减小了铝、锰等毒害元素的活性，增加了许多营养元素的有效性，因而使根系发育良好，增强了它对磷的吸收能力。

3. 施用石灰于酸性土，可以减小铁、铝的活性，因而磷的固定也减少。关于这一点 Truog 认为施用石灰后，土壤中的难溶性磷经过下列的变化：



可见，石灰不仅可把难溶性磷盐转化为易溶的状态。而且，某些磷盐水解后还能放出磷酸。但是，过量的施用石灰会使 $\text{Ca}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$ 首先转变为较难溶的磷酸三钙 $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ ，而它只能在 pH6.4—7.0 的情况下存在，故很快又水解为更难溶的形态，反应式如下：



此外，也还有人报导过因过量施用石灰而降低磷效的事实。鲁如坤等人证明，在土壤 pH5 以上，由于磷酸钙的形成而降低了磷肥的效果。Swenson 和 Sieling 等报导 (1949)，在铁、铝和磷盐的平衡溶液中，pH 增到 6.5 时，有 90% 加入的磷酸盐为铁、铝固定，pH9.0 时，有 70% 的磷盐为铝固定。他们认为这是由于在 pH6.5 以上，含铁化合物中的 OH^- 对于 H_2PO_4^- 的交换非常迅速，形成了难溶性的磷酸铁。

因此说，适量的施用石灰能提高磷的有效性，但过量的石灰可能会有相反的效果。

三、施用有机质对磷的有效性的影响

磷肥与有机质一起施用早已为农业生产中所采用，而在科学上也证明它是一个提高磷效的方法。

Aester 和 Selton (1937)，Midgley 和 Dunkle (1945)，Pierre 等工作者都报导过有机质在提高磷的有效性方面的作用，这些作用为：

(1) 有机胶体和粗有机质在防止磷盐与铁、铝接触方面起保护作用。

(2) 在分解有机质的过程中，放出的 CO_2 形成 H_2CO_3 ，它能溶解某些难溶性磷酸盐，并能固定活性铁、铝。

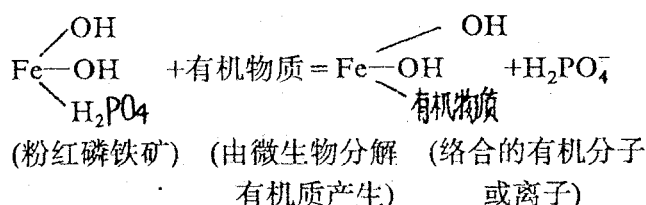
(3) 形成比无机磷更难于为土壤固定的有机磷。

(4) 有机质为微生物活动提供了能源，由于微生物活动的加强，释放了更多能为植物吸收的磷盐。

许多学者都对有机酸和糖类进行了影响铁、铝对磷盐固定作用的研究。大部分都证明了它们的有益效果。Struthers 和 Sieling (1950) 对柠檬酸、苹果酸、草酸等九种有机酸的研究结果指出，这些有机阴离子起作用的 pH 虽然不同，但是它们都

能不同程度地防止铁、铝对磷盐的固定作用，使之有效化。其中最有效的为柠檬酸、酒石酸、苹果酸和丙二酸的阴离子。这些有机阴离子能够在微生物分解有机质中产生。如证明同样有这种效果的糖醛酸和多糖醛酸，在土壤中存在也很多，有时可达有机质的 30% Swenson 和 Sieling (1949) 等人也报导了有机阴离子在这方面的作用。Braley 和 Sieling (1953) 继上述两位工作者研究之后，对几种糖的研究结果表明，果胶物质的分解产物——半乳糖醛酸、半乳糖和阿戊糖对于防止铁、铝沉淀磷盐的效果也很大。

有机阴离子和糖类的上述作用，主要是与铁、铝形成络合物，降低了它们的活性。而且，它们还能络合磷酸铁、铝中的铁和铝，形成比原来的化合物（磷酸铁、铝）更为稳定的络合物，可用下式来表示此作用：



不同的有机物质和 pH 范围，它们所起的作用也有所不同。如在很酸的溶液中 (Struthers 等, 1950)，草酸盐的效果大于丙二酸盐和琥珀酸盐。柠檬酸盐在 pH4-6 时，每毫克分子的此种盐可以从磷酸铁中释放 90% 以上的磷盐。而在此反应范围内，却减小了酒石酸盐的效果。

各种有机物质的上述效果之所以有差异，主要是与它们的本性有关。即取决于它们和铁、铝的配位能力的大小。Struthers 和 Sieling 证明，柠檬酸（三羧酸）比苹果酸（二羧酸）和乳酸（一羧酸）的效果大。这是因为羧基 $\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{smallmatrix}$ 中的 H^+ 能被金属置换而生成盐，显然，羧基数目多的，对铁、铝的络合能力就大。此外，羟基的数目多、碳链短的有机物都具有较大的络合能力。

以上各学者都认为，有机阴离子和糖类之所以能够防止铁、铝固定磷盐，应归诸于稳定络合物的形成。但也有人对此作用机制提出不同的看法，如 Scarseth 提出，有机质使磷盐有效度的增加，是由于铁、铝为分解有机质过程中产生的 CO_2 所固定。同时，腐殖酸离子代换了为铁、铝固定的磷盐。Sieling (1947) 认为，有机阴离子占据了铝的配位价的结果，使磷盐免于为铁、铝固定。但是认为有机物质的主要作用是由于形成有机-金属络合物的说法，为较多学者所拥护。

四、有机质和石灰配合施用对于提高磷效的作用

石灰和有机肥配合施用的重要性已为前人所熟知，而在提高磷效方面也是这样。

如上所述，石灰和有机物质单独施用都能提高磷的有效性。但许多试验证明，将两者配合施用将会得到更大的效果。我们知道，施用石灰的作用，很主要的一个方面是改善酸度条件，使磷效提高。如果从 Struthers 和 Sieling 的研究结果来考虑

的话, 就能看到两者配合的意义。例如, 在没有有机阴离子存在时, pH 从 4 增到 6, 只从磷酸铁中释放 7% 的磷盐, 从基性磷酸铝中释放 < 4% 的磷盐。但在相同的 pH 范围内, 加入柠檬酸盐能把 90—95% 的磷盐释放出来, 加入其他有机盐类也比仅仅提高 pH 的效果好。Bradley 和 Sieling 在糖、酸中的试验也证明了这一点, 例如, 从 pH3 提高到 pH7 时, 未加糖或酸的对照, 为铝固定的磷盐由 0.806 毫克分子下降到 0.686 毫克分子。而加入抗坏血酸的处理则由原来的 0.784 毫克分子降到 0.50 毫克分子, 处理比对照的效果增加了 1.5 倍。在加入葡萄糖的处理也比对照的效果大 40%。苏联学者 O. K. 盖德罗夫-纪赫曼也报导了石灰和厩肥配合施用对于易溶性磷的影响(见表 2)。

试 验 处 理	P ₂ O ₅ 毫克 / 100 克土
对照	5.32
石灰每公顷 6 吨	7.38
厩肥每公顷 20 吨	6.37
厩肥每公顷 20 吨+石灰 6 吨	8.13

O. K. 盖德罗夫-纪赫曼(王统正译): “土壤施用石灰和微量元素的应用”, 科学出版社, 第 214 页, 1961 年。

石灰和有机质的配合施用能更有效地提高磷的利用率的原因, 可能有如下几方面:

1. 微生物的活动需要一定的能源和适当的酸度范围, 能量主要由分解有机质供给, 而施用石灰可以调节土壤的酸度, 两者配合起来就能更好地促进微生物的活动。因而增加了有机酸和糖类等能与铁、铝形成络合物的物质。据发现, 根区的微生物活动较强烈, 同时, 根系又能分泌出有机物质。因此在此范围内磷的有效性较大。

2. 如果仅施石灰而不施有机肥的话, 那么原有的有机质迅速地矿质化, 释放的无机养分(包括磷)迅速地为植物所利用。待有机质消耗殆尽后, 植物的营养给源受到限制, 影响了根系的发育, 这就势必会减弱它对磷的吸收。有机质的保护作用也受到破坏。

3. 如果在极酸的条件下, 即使含有丰富的有机质也不能很好地发挥它对磷的作用。首先是有益微生物活动的减弱, 另方面对其他营养元素的有效性也降低, 影响根系的生长。况且, 根据前人的研究, 许多有机物质都要在微酸性到微碱性时作用更大。因此说, 施用石灰能更好地发挥有机质的作用。

总之, 为了更好地提高磷效, 必须把有机质和石灰适当地配合施用。适量的石灰能为微生物的活动和根系的生长提供良好的条件, 增加有效磷的盘绕和植物的吸收能力。施用有机肥是植物养分、有机阴离子与糖类的来源, 而且还可以增强土壤的缓冲性能, 能减少因过量施用石灰而引起的危害。

五、结语

农业生产是一个复杂的问题。要提高农作物的产量，必须把作物和土壤等因素都综合考虑。本文作者只是初步根据一些文献上报导的资料，从有机质和石灰对磷效的影响来讨论。至于提高磷效的其他措施以及如何适时地满足作物对磷的需求等问题，并未述及。以上的结果也有一定的局限性，仅供参考。

参考文献

- (1) 鲁如坤、于天仁、姚文华：石灰对红壤中磷肥有效性的影响。土壤学报，4卷2期，143-158，1956年。
- (2) 武玫玲、姚文华、鲁如坤：溶性磷盐在红壤中状态转化。土壤学报，5卷2期，305-316，1957年。
- (3) 武玫玲：土壤中磷的固定机制。土壤通报，1958年第2期52-57。
- (4) O. K盖德罗夫-纪赫曼：土壤的施用石灰和微量元素的应用。科学出版社，1961年。
- (5) Kurtz, T., Erneste, Deturk and Bray: Phosphate adsorption by Illinois Soil. Soil Science, 61:111-124, 1946.
- (6) Coleman, R.: The mechanism of phosphate fixation by montmorillonite and Kaolinitic clays. Soil Science Soci. Amer. Proc., 9:72-78, 1944.
- (7) Coleman, R.: Phosphorus fixation by the coarse and fine clay fixations of Kaolinitic and montmorillonitic clay. Soil. Sci., 58:71-77, 1944.
- (8) Ghani, M. O. and Islam, M. A.: Phosphate fixation in acid soils and its mechanism. Soil Sci., 62: 293-306, 1946.
- (9) Davis, T. L.: Retention of phosphates by soils. I. effect of additions & iron and aluminium chloride upon the retention of phosphorus by virgin. Hammond very fine sandy loam. Soil Sci., 56:457-478, 1943.
- (10) Midgley, A. R.: Phosphate fixation in soils—a critical review. Soil Sci. Soci. Amer. Proc., 5: 24-30, 1940.
- (11) Kiterick, J. A. and Jackson, M. L.:Electron-microscope observations of the reaction of phosphate with minerals, leading to a unified theory of phosphate fixation in soils. J Soil Sci., 7: 81-89, 1956.
- (12) Ellis, R. and Truog, E.: Phosphate fixation by momtmorillonite Soil Sci. Soci. Amer. Proc., 19: 451-454, 1955.
- (13) Swenson, R. M., Colc, C. V. and Sieling, D. H.: fixation of phosphate by iron and aluminium and replacemnt by organic and inorganic ions. Soil. Sci., 67:3-22, 1949.
- (14) Braqdley, D. B. and Sieling, P. H.:Effect of organic anions and sugars on phosphate precipitation by iron and aluminium as influcneced by pH. Soil Sci., 76:175-179, 1953.

- (15) Karin, A. and Khan, R. H.: Relationship between pH and different forms of phosphorus in some soils of east pakistan. Soil Sci., 80:229-233, 1955.
- (16) Sterling, R. Olsen and Fried.: Soil Phosphorus and fertility. 美国1957年农业年报土壤专报-(Soil)94-100 页.
- (17) Dunn, L. E.:Effect of lime on availability of nutrients in certain western washington soil. Soil Sci., 56:297-316, 1943.
- (18) Alekseeva: The effect of liming soil on the unilization of phosphorus by plant. Pochvovihenic, No. 10, 38-45.
- (19) Low and Black: Retention of phosphate with kaolinite. Soil Sci., 70-273-290, 1950.
- (20) Perkins, A. T.: Phosphate solubility in relation to Cations and pH: magnesium. Soil Sci. Sodi Amer. Proc., 12: 185-187, 1947.

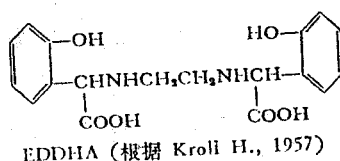
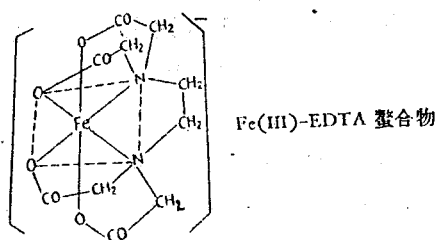
螯合物在土壤学和农业化学上应用的一些成就

林 克 惠

(华南农学院土化系)

一、引言

自从 Morgan (1920) 首先提出了“螯合物”这个名词以来, 随着对它的本性了解的日益深刻, 在土壤和农化方面的应用也愈来愈广泛了。螯合物是指一些金属原子和某些无机或有机分子(称螯合剂)结合而成的环状化合物。在络合物的分类上属内络合物。它比非环状结构的络合物更为稳定。螯合剂和金属原子结合的稳定程度常以稳定常数 K 来表示。各种螯合物的稳定常数除受金属原子和螯合剂本性的影响外, 受环境的 pH 影响最大。如常用的 EDTA (乙二胺四醋酸) 和金属结合的稳定顺序为: $\text{Fe}^{+++} > \text{Cu}^{++} > \text{Zn}^{++} > \text{Fe}^{++} > \text{Mn}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++}$ 。随着 pH 的升高而降低了它们的稳定性。在酸性范围内很稳定的 Fe (III) EDTA, 在碱性时其中的 Fe^{+++} 被沉淀。在碱性条件下则以 (EDDHA¹) (乙二胺二邻羟基苯醋酸) 所成的盐更为稳定。



有人曾用分光光度计测定 Fe(III)EDDHA 的结果表明, 它的稳定常数大于 10^{30} , 比之 EDTA、DTPA(二乙三胺五醋酸)或 HEEDTA²⁾(羟乙基乙二胺三醋酸)和 Fe(III)的稳定性大 10^4-10^6 倍(Kroll, 1957)。

在土壤中也存在很多天然的螯合剂。土壤有机质的分解产物——多糖、木质素、蛋白质、单宁及多酚化合物等含有不同数量和种类的功能基。诸如: 羧基 (—

COOH)、氨基 ($-\text{NH}_2$)、磺基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、羟基 ($-\text{OH}$)、羰基 ($=\text{O}$) 等。已经证明这些基团对金属都有螯合能力。下面讨论的几个问题虽然大多数都是人工合成的螯合物 (剂) 的研究成果, 但土壤中天然存在的螯合剂也可能起着相似的作用。

二、实际应用

(一) 研究土壤的灰化作用 土壤灰化过程的一个重要特征为 Fe、Al 从 A 层向下移动, 并在 B 层积累下来。形成了明显的层次分化。但是, Fe、Al 向下移动和再沉淀的机制, 尚未十分明了。总结起来有下列三种说法:

1. 游离的 Fe、Al 氧化物, 以腐殖质或硅酸保护着的溶胶向下移动。
2. Fe、Al 以可溶性的金属-有机络合物的形态向下移动。
3. 有机质分解的强酸性产物把 Fe、Al 溶解, 然后以阳离子形态向下移动, 由于下层的 pH 较高而把它们沉淀下来。

最近, 螯合剂已被广泛用来研究土壤灰化过程中金属元素 (特别是 Fe、Al) 的移动。Wright and Schnitzer(1963)利用螯合剂淋洗土柱的办法来研究 Fe、Al 的下移。在两个装有等量母质的玻璃色层吸附柱 (glass chromatographic columns) 中, 分别用 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ 的 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液 (pH 4.9) 和蒸馏水淋洗土柱, 每天淋洗 9 小时, 约达 17 个月之久。结果发现, 用 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液淋洗的土柱有明显的 A₂ 和 B 层分化, 而用蒸馏水淋洗的土柱, 上部 1/2 吋的母质呈现棕色。这说明有粘粒 (虽然原来仅含 1.5%) 和含铁氧化物的下移。他们认为 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 的作用是: 在碳酸盐分解后, Ca、Mg 可能以螯合物或离子状态向下移动。在土柱上部, 由于溶液的 pH 及碱金属离子浓度下降, 因而有较大量的 Fe、Al 被螯合, 并向下移动。随着深度的增加, OH^- 的浓度也增大, 因而 Fe、Al 以水化的氧化物形态沉淀下来。

Atkinson and Wright(1957)的研究也得到相似的结论, 并提出 EDTA 对矿物组成的影响问题。因为根据 Perkins and Purvis (1954)报导, 用 EDTA 处理引起了正长石的分解, Al 被螯合, 而又从其中释放出钾。Lunt 等(1956)借助 Fe^{59} 来研究 Fe-EDTA 在土壤中的移动性发现, 在中等和细质地土壤的根区中, 螯合铁的移动性很缓慢。

在讨论到土壤中 Fe、Al 移动的形态时, Wright and Schnitzer (1963)总结了以下几点:

1. 在还原条件下, 很大部分以低铁离子的形态向下移动。
2. 在灰化土中, 可能以 Fe^{+++} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 和氢氧化铁的二聚物迁移, 但在田间条件下, 它们的浓度很低。
3. 以离子态的 Al 迁移多于 Fe 离子的迁移。但有部分 Al 也可以 $\text{Al}(\text{OH})^{++}$ 、

$\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 和氢氧化铝的多聚物向下移动。

在灰化土中，有机质可与上述各种形态的铁铝进行作用，因而增加了它们（尤其铁离子）的迁移速度。

（二）螯合物对植物营养有效性的影响 利用螯合物来提高植物营养的有效性方面，作了许多工作，特别是用它来作为植物铁素的供应者。现就对几种元素的作用分述如下。

1. Fe 植物需要 Fe 的量虽然不多，但由于它的溶解度低，所以常常使植物因缺铁而患黄化病。这种植物除了表现叶子发黄外，有人 (Dekock and Stremiecki, 1954) 认为，植株中的全磷和全铁的比率，可以作为植物中 Fe 素状况的指标。患黄化病的植物比率高，而受 Fe 毒害的植物比率低。可以这样来解释上述现象：叶子中大部分的 Fe 位于叶绿体中，并被磷酸根连结到磷酰上，其中少量的游离 Fe 呈二价状态，在生理上是有效的。但当叶子的 Fe 素供应减少时，游离 Fe 的含量迅速下降，因而磷/铁比率增大。为什么土壤中有效的 Fe 浓度会这么低呢？根据文献报导 (Wallace, 1963)，在溶液栽培中，植物约需要 10^{-5}M 浓度的可溶性 Fe。而从 Fe 的溶度积推算，pH5 时 Fe(III) 的浓度为 10^{-9}M ，pH6 时为 10^{-12}M 。这些浓度太低，以至不能满足植物的需要。Fe(II) 的溶解度虽较 Fe(III) 大，但在通气状况下，又易氧化为 Fe(III)，所以在石灰性土壤中尤其易使植物患黄化病。目前，对于植物如何从土壤中吸收 Fe 问题，尚未彻底查明。Wallace(1963)总结了前人的如下几种看法：

- (1)植物分泌的 H^+ 溶解土壤中 Fe；
- (2)根呼吸作用放出的 CO_2 形成的 H_2CO_3 ，把土壤中的 Fe 溶解后吸收；
- (3)植物根分泌的有机酸溶解土壤中的 Fe；
- (4)根表的还原机构把土壤中的 Fe(III)还原为较易溶解的 Fe(II)；
- (5)土壤颗粒和根系的直接接触和交换；
- (6)根系分泌的螯合物对 Fe 的螯合作用。

循着根吸收土壤中 Fe 的机制的一些线索，许多工作者都用合成的螯合物(剂)来为植物供应 Fe 素，并收到良好的效果。

Stewart and Leonard(1952)在酸性土中栽培的桔树每株按 10—15 克 Fe-EDTA 计量施于土壤中，能使黄化的叶子很快转绿，叶子中的含 Fe 量也由原来的 40ppm 增到 85—100ppm，而施用 2500 克硫酸亚铁的则效果极小(见表 1)。施用 EDTA 的 K 或 Na 盐也有一定的效果。

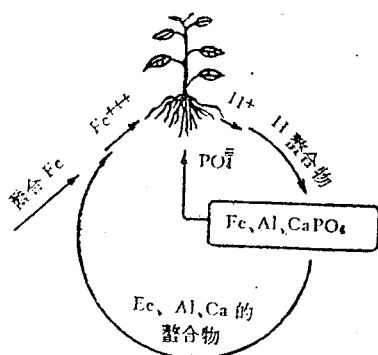
表 1 用整合铁和 FeSO_4 处理后桔树叶子中的含 Fe 量
(Stewart and Leonard, 1952)

每株树施用的 Fe(克)	形 态	含 Fe 总量 ppm(干重计)
对照	—	40
10	整合铁	100
20	同 上	85
30	同 上	86
40	同 上	85
50	同 上	90
2500	硫酸亚铁	50

Wallace、Mueller 等(1955)用蚕豆作试验发现,在钙质土中,Fe-138(芳族胺-138 的铁盐)及 CDTA¹⁾(环己环-1, 2-二胺四醋酸)也能有效地供应植物铁素,并使产量增加。Kroll (1957) 证明,在碱性土中,施用 Fe-EDDHA 能有效地矫正植物的黄化病。此外,DeKock and Mitchell (1957)、Lunt 等(1956)也发现,施用整合铁能减少植物的黄化病,且能增加其中的含铁量。整合物之所以能够有效地供应铁素的原因为:(1) 稳定的整合铁,不易被水解和微生物分解,Fe 受整合剂的保护而呈有效状态;(2) 有些整合物能整合土壤中难溶性的铁,而被作物吸收利用,如 $\text{FeX} + \text{整合 Zn} = \text{整合 Fe} + \text{ZnX}$;(3) 能促进铁进入植物体内及影响体内铁的运转。

2. P 磷在土壤中常呈难有效的状态。许多农业化学工作者试图用整合物(剂)来提高磷效。他们假定,加入整合剂后能发生这样的反应:整合剂 + $\text{AlPO}_4 \rightarrow \text{整合 Al} + \text{PO}_4^{3-}$,势必能释放出难有效磷盐中的磷酸。要发生这个反应,必须通过两个途径:(1) 整合剂和 Fe、Al 形成的整合物比之磷酸铁、铝更为稳定;(2) 在植物根上,阳离子 (Fe、Al 等) 和整合剂分离开来,使整合剂游离,以便再整合土壤中其他阳离子。这个过程可用图 1 来表示。

图 1



(引自 DeRemer E. D. and Smith R. L. 1961)

Tiffin and Brown (1959)用向日葵研究吸收整合铁后发现,随着植物对 Fe 的吸收,栽培液中 Fe 的浓度下降,根系分泌的 Fe 增加,溶液的整合能力也增加 7 倍。这说明整合剂未被吸收而残留于溶液中。在他们的另一篇报告中认为,在根的代谢