植物营养与肥料学报 2013,19(5):1183-1191
Journal of Plant Nutrition and Fertilizer doi: 10.11674/zwyf.2013.0518

# 增值磷肥对潮土无机磷形态及其变化的影响

李志坚,林治安*,赵秉强,袁亮,李燕婷,温延臣
(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所,耕地培育技术国家工程实验室,北京 100081)

**摘要:** 在实验室条件下制备了海藻酸磷肥、腐植酸磷肥和氨基酸磷肥3种增值磷肥,利用室内土壤培养试验研究增值磷肥对潮土无机磷组分及其变化的影响。结果表明,1)培养180 d后,普通磷肥(磷酸一铵,下同)和增值磷肥均显著提高了土壤速效磷含量,并降低了土壤pH;施用增值磷肥提高土壤速效磷的幅度为34.6～41.92 mg/kg,高于普通磷肥;施用增值磷肥降低土壤pH的幅度为0.23～0.36个单位,高于普通磷肥。2)与普通磷肥相比,增值磷肥明显降低土壤对磷的固定,腐植酸、海藻酸和谷氨酸增值磷肥处理的固定率分别比普通磷肥降低7.32%、7.13%和11.99%。3)培养180 d后,与普通磷肥处理相比,增值磷肥均提高土壤$Ca_2$-P、$Ca_8$-P和Al-P含量,减缓Al-P向Fe-P的转化。

**关键词:** 增值磷肥;潮土;土壤培养;无机磷组分
**中图分类号:** S153.6+1;S143.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-505X(2013)05-1183-09

# Effects of value-added phosphate fertilizers on transformation of inorganic phosphorus in calcareous soils

LI Zhi-jian, LIN Zhi-an*, ZHAO Bing-qiang, YUAN Liang, LI Yan-ting, WEN Yan-chen
(*National Engineering Laboratory for Improving Quality of Arable Land/Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China*)

**Abstract:** In this study, the value-added phosphate fertilizers were made by combining humic acid, alginic acid and glantamic acid with mono-ammonium phosphate (MAP), and the composition and transformation of inorganic phosphorus in calcareous soil were studied under laboratory incubation condition. The results show that the soil available phosphorus contents are significantly increased and soil pH is significantly decreased after 180 days' incubation with the application of phosphate fertilizers, whether they are MAP or the value-added phosphate fertilizers. The soil available phosphorus contents are increased by 34.6 mg/kg to 41.92 mg/kg and soil pH decreased by 0.23 to 0.36 with the application of the value-added phosphate fertilizers. The value-added phosphate fertilizers decrease the P fixation obviously. Compared to the MAP treatment, the P fixation percentages of humic acid phosphate fertilizer, alginic acid phosphate fertilizers and glantamic acid fertilizers are decreased by 7.32%, 7.13% and 11.99%, respectively, and the value-added phosphate fertilizers increase the contents of $Ca_2$-P, $Ca_8$-P and Al-P and retard the transformation from Al-P to Fe-P.

**Key words:** value-added phosphate fertilizer; fluvo-aquic soil; incubation; soil inorganic phosphorus fraction

我国北方地区分布着大面积的石灰性土壤,由于其特有的理化性状和磷酸盐在土壤中独特的化学行为,致使石灰性土壤上的作物对磷肥的利用率过低[1]。目前,我国磷肥的当季利用率比较低,通常情况下只有5%～25%[2-3],造成磷矿资源的严重浪费。近年来,我国磷肥产业的迅速发展,磷矿资源大量消耗。据许秀成2003年推算,若按我国磷矿可采储量37亿t计,仅可开采20年[4]。因此,如何能减

**收稿日期:** 2012-12-17 **接受日期:** 2013-06-04
**基金项目:** 现代农业产业技术体系建设专项经费(CARS-3-2-18);"十二五"国家科技支撑计划课题(2011BAD11B05);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(2013-5)资助。
**作者简介:** 李志坚(1987—),男,江西南昌人,硕士研究生,主要从事增值肥料与肥料增效剂研究。E-mail: lizhijian200@126.com
* 通信作者 E-mail: zhianlin@163.com

少磷的固定、提高磷肥的利用率和肥效一直是当今国内外化肥界和农学界研究的热点和难点。本研究从磷肥改性的角度研究含有增效剂的增值磷肥(增值肥料就是在基本不改变肥料生产工艺的基础上,通过增加简单设备向肥料中添加增效剂如腐植酸类、氨基酸、多元素矿质类、高分子聚合物以及无机酸、海藻素、多肽等生产的肥料增值产品,是增效肥料之一[5-7])对土壤无机磷形态的影响,以期为磷肥的高效利用和磷肥改性研究提供理论依据。在提高化肥利用率方面,有关腐植酸、海藻提取物(海藻酸)、氨基酸等作为肥料的新型增效剂已经得到大量的研究,并取得了肯定的结论[8-17],秦国新等[18]的研究结果表明,改性腐植酸可作为提高磷肥利用率的一种物质使用。增施腐植酸类肥料后,能抑制土壤对水溶性磷的固定,活化土壤固定态磷,减缓有效磷向无效磷的转化,提高作物产量和磷肥利用率;海藻提取物富含蛋白质、氨基酸、多酚及海藻多糖(海藻酸)等多种生理活性物质,能螯合土壤中的钙、镁、铁等金属离子,活化土壤固定态磷,增强磷的有效性[13-14];氨基酸富含氨基和羧基,与磷铵混合可能会增强磷的有效性,从而提高磷肥的利用率。但有关利用上述增效剂制备成增值磷肥后,磷素在土壤中的形态转化、固定及磷的释放特性和机理的研究鲜有报道。

本文利用改性腐植酸、发酵海藻液、聚合谷氨酸作为增效剂,将其添加到磷酸一铵中,制备成增值磷肥试验产品,采用室内土壤培养试验,研究了增值磷肥在室内条件下对土壤性质及无机磷形态转化的影响,以期通过对磷肥的改性,减少磷在土壤中的固定,提高磷素的有效性,从而为磷肥高效利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

试验于2011年11月至2012年5月进行。供试土壤采自中国农业科学院德州实验站禹城试验基地连续三年以上未施用任何肥料的匀地试验田0—20 cm耕层土壤。土壤类型为潮土,质地为轻壤,pH值8.36,有机质含量为13.43 g/kg,全氮0.80 g/kg,速效磷($P_2O_5$)10.91 mg/kg,速效钾($K_2O$)86.70 mg/kg,无机磷分组中$Ca_2$-P为11.09 mg/kg,$Ca_8$-P为116.25 mg/kg,Al-P为18.39 mg/kg,Fe-P为25.80 mg/kg,$Ca_{10}$-P为512.81 mg/kg。

### 1.2 供试肥料

将3种增效剂(改性腐植酸、聚合谷氨酸、发酵海藻液)按一定比例添加到磷酸一铵(普通磷肥,代号P,$P_2O_5$含量为61.13%)中,充分混匀、烘干、粉碎,制备成相应的增效磷肥试验产品。增效剂添加量为:改性腐植酸(H)按固形物的2‰、5‰、10‰;聚合氨基酸(G)按固形物的2‰、5‰、10‰,发酵海藻液(A)按固形物的0.5‰、2‰、5‰。其中改性腐植酸是通过用0.3%的NaOH溶液提取风化煤中的腐植酸,腐植酸含量为10%;聚合氨基酸主要成分为谷氨酸,含量为10%;发酵海藻液主要成分为海藻酸,海藻酸的含量2.5%。供试肥料性质见表1。

表1 供试肥料的性质

Table 1 Properties of the test fertilizers

| 肥料系列 Series of fertilizer | 肥料代号 Code of fertilizer | 磷含量 $P_2O_5$(%) | pH |
|---|---|---|---|
| 磷酸一铵 Monoammonium phosphate(MAP) | P | 61.13 | 4.08 |
| 腐植酸磷肥 Humic acid phosphate fertilizers | H1-P | 61.01 | 4.11 |
| | H2-P | 60.83 | 4.20 |
| | H3-P | 60.52 | 4.31 |
| 海藻酸磷肥 Alginic acid phosphate fertilizers | A1-P | 61.10 | 4.05 |
| | A2-P | 61.01 | 4.13 |
| | A3-P | 60.83 | 4.12 |
| 谷氨酸磷肥 Glutamic acid phosphate fertilizers | G1-P | 61.01 | 4.11 |
| | G2-P | 60.83 | 4.11 |
| | G3-P | 60.52 | 4.11 |

注(Note):1、2和3分别表示腐植酸、海藻酸和谷氨酸的低、中、高三种不同添加量 Suffix 1,2 and 3 represent the low, middle and high adding levels of humic acid, alginic acid and gultamic acid, respectively.

### 1.3 试验设计

按等量化肥磷（$P_2O_5$ 0.30 g/kg，土）投入原则设计试验，将供试肥料（P、H1-P、H2-P、H3-P、A1-P、A2-P、A3-P、G1-P、G2-P 和 G3-P）分别与过 2 mm 筛的 100 g 风干供试土壤混合均匀，装入塑料培养杯。重复 3 次，用重量法调节土壤含水量至 20%，密封培养器，置于 25 ℃人工气候箱恒湿培养，在培养后的第 3 d、14 d、42 d、60 d、97 d、120 d、150 d 和 180 d 分别取样，处理土壤样品，测定土壤速效磷含量、pH 和培养第 3 d、42 d、97 d、180 d 的各形态无机磷含量。试验以不施肥土壤作为对照（CK）。

### 1.4 分析方法

土壤基本理化性状按常规分析方法进行，速效磷测定采用 0.5 mol/L $NaHCO_3$ 浸提，钼锑钪比色法[19]；采用顾益初和蒋柏藩土壤无机磷分级方法分别测定土壤样品的 $Ca_2$-P、$Ca_8$-P、Al-P、Fe-P、$Ca_{10}$-P 等各形态无机磷含量[20]。

磷肥在土壤中的固定指标：

固定率（%）=（施入的 $P_2O_5$-土壤有效磷增加量）×100/施入的 $P_2O_5$ 量

其中，有效磷增加量是指培养 180 d 后施磷肥处理与对照土壤的有效磷之差。

试验数据采用 Excel 和 SAS 软件进行统计分析，Duncan 新复极差法对处理间差异进行多重比较（$P<0.05$）。

## 2 结果与分析

### 2.1 增值磷肥对土壤速效磷含量的影响

由表 2 可知，在整个土壤培养阶段，各处理速效磷含量均随着培养时间延长而逐渐降低，但增值磷肥处理的速效磷含量均高于普通磷肥处理。土壤培养 180 d 后，增值磷肥处理提高速效磷的幅度（34.60～41.92 mg/kg）高于普通磷肥处理（30.74 mg/kg）。在培养 150 d 前，腐植酸增值磷肥处理与普通磷肥差异不显著，但在培养 150 d 和 180 d 的速效磷含量分别比普通磷肥增加了 5.91～8.63 mg/kg和 3.86～9.72 mg/kg，差异达显著水平，这说明腐植酸增值磷肥在后期能增加土壤速效磷含量；整个培养期间，海藻酸增值磷肥处理之间无显著差异，但在培养 150 d 和 180 d 的速效磷含量分别比普通磷肥增加了 8.23～10.99 mg/kg 和 4.80～7.86 mg/kg，差异显著；在前 3 d 的培养中，谷氨酸增值磷肥虽然与普通磷肥之间没有显著差异，但其速效磷含量提高幅度均高于普通磷肥。从培养 42 d 后，氨基酸增值磷肥与普通磷肥处理间有显著差异，尤其在 150 d 后还能保持较高的有效磷含量，培养 150 d 和 180 d 分别比普通磷肥增加 11.50～16.20 mg/kg 和 7.32～11.18 mg/kg。整个土壤培养过程中不同增效剂处理之间差异不显著。由表 2 也看出，培养结束后，腐植酸（H）、海藻酸（A）和谷氨酸（G）增值磷肥处理（低、中、高 3 个增效剂添加量的平均值）的土壤速效磷分别为 44.48、44.31 和 47.19 mg/kg，比对照平均分别增加了 35.57、37.40 和 40.28 mg/kg，以谷氨酸增值磷肥增加土壤速效磷含量的幅度最大。另外，增值磷肥中三种增效剂含量高低对土壤速效磷含量的影响不显著，没有表现出明显规律性。

从表 2 亦可知，与不施磷肥的 CK 相比，施用普通磷肥和增值磷肥均能明显增加土壤有效磷含量。与普通磷肥相比，含有增效剂的增值磷肥明显增加土壤速效磷含量，腐植酸（H）、海藻酸（A）和谷氨酸（G）增值磷肥处理（低、中、高 3 个增效剂添加量的平均值）的平均有效磷分别比普通磷肥增加 12.24%、14.68% 和 9.17%。与普通磷肥相比，增值磷肥能明显降低土壤对磷的固定，腐植酸（H）、海藻酸（A）和谷氨酸（G）增值磷肥处理（低、中、高 3 个增效剂添加量的平均值）的磷固定率分别比普通磷肥降低 7.32%、7.13% 和 11.99%。

综上所述，与普通磷肥相比，增值磷肥明显提高土壤速效磷含量，增加磷的有效性，减少土壤对磷的固定，从而提高土壤供磷水平。

### 2.2 增值磷肥对土壤 pH 的影响

由表 3 可知，整个土壤培养过程中增值磷肥处理比普通磷肥处理 pH 有所降低，培养结束后，增值磷肥降低土壤 pH 的幅度（0.23～0.36 个单位）高于普通磷肥处理（0.15 个单位）。在培养第 3 d 时，以腐植酸增值磷肥降低土壤 pH 幅度最大。在培养第 180 d 时，腐植酸（H）、海藻酸（A）和谷氨酸（G）增值磷肥处理土壤 pH 均低于普通磷肥处理；与培养第 3 d 相比，腐植酸增值磷肥处理 pH 有所升高，而海藻酸和谷氨酸增值磷肥土壤 pH 有所降低。在整个土壤培养过程中 A3-P 处理对土壤 pH 影响最大。另外，增值磷肥中腐植酸、海藻酸和谷氨酸添加量的高低对土壤 pH 变化影响不显著。含增效剂的

**表2 土壤培养条件下增值磷肥对土壤速效磷含量的影响(mg/kg)**

**Table 2 Effect of different value-added phosphate fertilizers on Olsen-P content during incubation**

| 处理 Treatment | 培养天数 Incubation period (d) | | | | | | | | 平均 Mean | 固定率 Fixed ($P_2O_5$%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3 | 14 | 42 | 60 | 97 | 120 | 150 | 180 | | |
| CK | 10.36 b | 10.32 b | 8.15 d | 8.26 c | 7.34 e | 8.87 c | 5.92 g | 6.91 g | 8.27 | |
| P | 77.48 a | 78.16 a | 57.64 c | 52.07 b | 47.76 d | 39.92 b | 37.68 f | 37.65 f | 53.55 | 71.26 |
| H1-P | 85.40 a | 80.53 a | 66.65 b | 56.99 ab | 53.07 abcd | 46.13 ab | 43.56 e | 41.51 e | 59.23 | 68.31 |
| H2-P | 83.93 a | 72.36 a | 69.78 ab | 62.31 a | 51.06 bcd | 52.84 a | 46.31 cde | 44.57 cd | 60.40 | 65.98 |
| H3-P | 92.14 a | 72.56 a | 71.44 ab | 57.76 ab | 53.73 abc | 45.46 ab | 45.00 e | 47.37 abc | 60.68 | 63.84 |
| A1-P | 90.64 a | 75.19 a | 66.75 b | 55.47 ab | 52.59 abcd | 54.50 a | 45.91 cde | 44.97 bcd | 60.75 | 65.67 |
| A2-P | 89.24 a | 80.46 a | 70.56 ab | 57.17 ab | 54.20 abc | 49.37 ab | 45.92 cde | 45.51 bc | 61.55 | 65.26 |
| A3-P | 92.44 a | 79.36 a | 74.18 a | 58.75 ab | 50.25 cd | 49.37 ab | 48.67 cd | 42.45 de | 61.93 | 67.60 |
| G1-P | 91.21 a | 79.59 a | 71.15 ab | 61.77 a | 56.73 a | 48.43 ab | 49.18 bc | 44.97 bcd | 62.88 | 65.67 |
| G2-P | 89.48 a | 76.81 a | 70.23 ab | 61.49 a | 56.40 ab | 51.94 a | 53.88 a | 47.78 ab | 63.50 | 63.53 |
| G3-P | 84.14 a | 74.55 a | 66.87 b | 60.11 a | 56.12 ab | 50.86 a | 52.71 ab | 48.83 a | 61.77 | 62.73 |

注(Note):表中数据为3次重复平均值 The data are mean of three replication. 同列数据后不同字母表示处理间差异达5%显著水平 Values followed by diffeent letters in a column are significant among treatment at the 5% level.

**表3 土壤培养条件下增值磷肥对土壤pH的影响**

**Table 3 Effect of different value-added phosphate fertilizers soil on pH during incubation**

| 处理 Treatment | 培养天数 Incubation period (d) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3 | 14 | 42 | 60 | 97 | 120 | 150 | 180 |
| CK | 8.28 a | 8.34 a | 8.20 a | 8.23 a | 8.24 a | 8.26 a | 8.26 a | 8.28 a |
| P | 8.07 b | 8.13 b | 8.05 b | 8.10 b | 8.13 b | 8.14 b | 8.03 b | 8.13 b |
| H1-P | 7.99 cde | 8.06 c | 8.01 c | 8.07 b | 8.10 bc | 8.07 c | 8.02 bc | 8.05 c |
| H2-P | 7.98 de | 7.93 h | 7.99 cd | 8.00 c | 8.05 d | 8.04 cd | 7.98 cd | 8.00 d |
| H3-P | 7.97 ef | 7.99 ef | 8.00 cd | 8.05 b | 8.06 d | 8.06 c | 7.98 d | 7.97 de |
| A1-P | 8.02 cd | 8.02 d | 8.01 c | 8.06 b | 8.12 b | 8.04 c | 7.98 cd | 7.96 de |
| A2-P | 8.04 bc | 8.00 de | 8.00 cd | 8.06 b | 8.08 cd | 8.00 de | 7.99 bcd | 7.97 de |
| A3-P | 7.94 f | 7.98 efg | 7.92 e | 7.93 e | 7.94 f | 7.94 f | 7.98 d | 7.97 de |
| G1-P | 8.00 cde | 7.97 fg | 7.97 d | 7.96 de | 7.99 e | 7.97 ef | 7.98 d | 7.98 de |
| G2-P | 8.02 cd | 7.97 fg | 7.99 cd | 7.98 cd | 7.98 e | 7.95 f | 7.97 d | 7.92 f |
| G3-P | 8.02 cd | 7.95 gh | 8.00 cd | 7.99 cd | 7.98 e | 7.95 f | 7.97 d | 7.96 e |

注(Note):表中数据为3次重复平均值 The data are mean of three replication. 同列数据后不同字母表示处理间差异达5%显著水平 Values followed by diffeent letters in a column are significant among treatment at the 5% level.

增值磷肥处理的平均 pH 均低于普通磷肥，其中含谷氨酸磷肥处理土壤 pH 降低最为明显，其次是含海藻酸磷肥，最后是含腐殖酸磷肥。综上所述，在石灰性潮土上施用增值磷肥在一定程度上可降低土壤 pH，这可能是其提高磷肥有效性的原因之一。

### 2.3　不同增值磷肥对无机磷组成变化的影响

根据蒋柏藩、顾益初关于石灰性土壤无机磷形态分级体系[14]，将石灰性土壤中的无机磷划分为磷酸二钙盐类（$Ca_2$-P）、磷酸八钙盐类（$Ca_8$-P）、磷酸十钙盐类（$Ca_{10}$-P）、磷酸铝类（Al-P）、磷酸铁盐类（Fe-P）和被难溶性金属氧化物包裹的可溶性磷酸盐（O-P）。这一分级体系为石灰性土壤无机磷形态转化规律研究开辟了新的途径。经过 20 余年的研究，普遍认为 $Ca_2$-P 为速效性磷源，$Ca_8$-P、Al-P 和 Fe-P 为缓效性磷源，可以随着作物对磷的吸收和土壤有效磷含量的降低而逐渐释放，而 $Ca_{10}$-P 和 O-P 为无效态的潜在性磷源，短时期内很难转化释放。本研究的土壤培养中，由于不同处理土壤 $Ca_{10}$-P 和 O-P 变化甚微，本文未予讨论，下面仅就不同增值磷肥对土壤 $Ca_2$-P、$Ca_8$-P、Al-P 和 Fe-P 的影响进行比较，为了得到磷肥在土壤中不同时间后转化为不同形态磷的数量，把施磷肥土壤中各形态的含量分别减去对照不施磷肥的土壤中各形态含量，即为磷肥在土壤中转化为各形态磷的含量[1]。

2.3.1 不同增值磷肥对土壤 $Ca_2$-P 变化的影响　由表 4 看出，与普通磷肥相比，增值磷肥处理都显著提高了 $Ca_2$-P 含量。在前 3 d 培养中，增值磷肥处理提高土壤 $Ca_2$-P 的幅度（58.86 ～ 85.63 mg/kg）高于普通磷肥（54.49 mg/kg）。腐植酸（H）、海藻酸（A）和谷氨酸（G）增值磷肥处理土壤 $Ca_2$-P 含量平均值分别为 64.87、73.30 和 83.36 mg/kg，其中以含谷氨酸磷肥处理土壤 $Ca_2$-P 含量提高幅度最大，比普通磷肥增加 52.98%。不同增效剂处理之间差异不明显。随着培养时间的延长，各处理 $Ca_2$-P 含量均降低，但增值磷肥降低幅度明显减缓。在培养 180 d 时，含腐植酸（H）、海藻酸（A）和谷氨酸（G）增值磷肥处理的土壤 $Ca_2$-P 含量平均值分别为 51.64、46.17 和 45.93 mg/kg，均高于普通磷肥处理（41.70 mg/kg），其中以含腐植酸增值磷肥增加 $Ca_2$-P含量幅度最大，比对照增 39.48 mg/kg，比普通磷肥提高了 23.82%。腐植酸（H）、海藻酸（A）和谷氨酸（G）增值磷肥（低、中、高 3 个增效剂添加量的平均值）$Ca_2$-P 的平均转化量分别比普通磷肥增加 25.22%、27.95% 和 42.18%，其中以谷氨酸增值磷肥 $Ca_2$-P 转化幅度最大，其次是含海藻酸和含腐殖酸增值磷肥。表明培养 180 d 后，三种增值磷肥均能促进 $Ca_2$-P 的转化，保持土壤中 $Ca_2$-P 较高含量。另外，增效剂添加比例对 $Ca_2$-P 含量的影响没

**表 4　土壤培养条件下不同增值磷肥对 $Ca_2$-P 含量的影响（mg/kg）**

**Table 4　Effect of different value-added phosphate fertilizers on $Ca_2$-P content during incubation**

| 处理 Treatment | 第 3 天 Third day | P 转化量 P turnover | 第 97 天 $97^{th}$ day | P 转化量 P turnover | 第 180 天 $180^{th}$ day | P 转化量 P turnover | 平均 P 转化量 Mean P turnover |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CK | 11.09 d | | 7.59 c | | 12.16 e | | |
| P | 54.49 c | 43.4 | 39.13 b | 31.54 | 41.70 d | 29.54 | 34.83 |
| H1-P | 58.86 bc | 47.77 | 45.89 ab | 38.3 | 50.03 ab | 37.87 | 41.31 |
| H2-P | 63.61 bc | 52.52 | 44.46 ab | 36.87 | 54.22 a | 42.06 | 43.82 |
| H3-P | 72.14 abc | 61.05 | 45.16 ab | 37.57 | 50.66 ab | 38.5 | 45.71 |
| A1-P | 78.18 ab | 67.09 | 46.91 ab | 39.32 | 52.05 a | 39.89 | 48.77 |
| A2-P | 66.80 abc | 55.71 | 41.52 b | 33.93 | 43.75 dc | 31.59 | 40.41 |
| A3-P | 74.91 abc | 63.82 | 46.74 ab | 39.15 | 42.71 d | 30.55 | 44.51 |
| G1-P | 85.63 a | 74.54 | 51.61 a | 44.02 | 43.09 d | 30.93 | 49.83 |
| G2-P | 85.61 a | 74.52 | 51.98 a | 44.39 | 45.98 bcd | 33.82 | 50.91 |
| G3-P | 78.83 ab | 67.74 | 46.70 ab | 39.11 | 48.73 abc | 36.57 | 47.81 |

注（Note）：表中数据为 3 次重复平均值 The data are mean of three replication. 同列数据后不同字母表示处理间差异达 5% 显著水平 Values followed by diffeent letters in a column are significant among treatment at the 5% level.

有明显的规律性。

2.3.2 不同增值磷肥对土壤 $Ca_8$-P 变化的影响 由表5可知,前3 d培养中,含腐植酸(H)、海藻酸(A)和谷氨酸(G)增值磷肥处理的土壤 $Ca_8$-P 含量平均值分别为129.19、126.91和170.04 mg/kg,均高于普通磷肥处理,以谷氨酸增值磷肥提高幅度最大,比普通磷肥增加了39.23%。三种增值磷肥均表现为增效剂高量添加量对土壤 $Ca_8$-P 影响效果较中、低添加量明显,其中以G3-P处理的土壤 $Ca_8$-P 含量最高。在培养180 d时,腐植酸(H)、海藻酸(A)和谷氨酸(G)增值磷肥处理土壤 $Ca_8$-P 含量平均值分别为160.25、171.98和166.67 mg/kg,均高于普通磷肥平均值(149.71 mg/kg),分别比对照提高了53.35%、64.57%和59.49%。与普通磷肥相比,增值磷肥促进土壤中 $Ca_8$-P 的转化,提高了土壤中 $Ca_8$-P 的含量。腐植酸(H)、海藻酸(A)和谷氨酸(G)增值磷肥(低、中、高3个增效剂添加量的平均值) $Ca_8$-P 的平均转化量分别比普通磷肥提高23.3%、49.3%和37.5%,其中以海藻酸增值磷肥提高 $Ca_8$-P 的幅度最大。综上所述,增值磷肥对土壤 $Ca_8$-P 有一定的增效作用。

**表5 土壤培养条件下不同增值磷肥对 $Ca_8$-P 的影响(mg/kg)**

**Table 5 Effect of different value-added phosphate fertilizers on $Ca_8$-P content during incubation**

| 处理 Treatment | 第3天 Third day | 转化量 P turnover | 第97天 97th day | 转化量 P turnover | 第180天 180th day | 转化量 P turnover | 平均转化量 Mean P turnover |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CK | 116.25 d | | 111.47 e | | 104.50 e | | |
| P | 122.12 d | 5.87 | 161.90 bcd | 50.43 | 149.71 cd | 45.21 | 33.84 |
| H1-P | 125.31 d | 9.06 | 173.20 abcd | 61.73 | 149.38 cd | 44.88 | 38.56 |
| H2-P | 115.15 d | -1.10 | 180.85 a | 69.38 | 144.71 d | 40.21 | 36.16 |
| H3-P | 147.10 bc | 30.85 | 176.61 abc | 65.14 | 186.66 a | 82.16 | 59.38 |
| A1-P | 125.63 d | 9.38 | 178.85 ab | 65.15 | 180.49 ab | 75.99 | 50.17 |
| A2-P | 124.98 d | 8.73 | 158.90 cd | 65.16 | 155.57 cd | 51.07 | 41.65 |
| A3-P | 130.12 cd | 13.87 | 164.29 abcd | 65.17 | 179.88 ab | 75.38 | 51.47 |
| G1-P | 160.20 ab | 43.95 | 175.29 abc | 65.18 | 165.64 bc | 61.14 | 56.76 |
| G2-P | 171.05 a | 54.80 | 156.81 d | 65.19 | 169.70 abc | 65.20 | 61.73 |
| G3-P | 178.86 a | 62.61 | 164.52 abcd | 65.20 | 164.68 bcd | 60.18 | 62.66 |

注(Note):表中数据为3次重复平均值 The data are mean of three replication. 同列数据后不同字母表示处理间差异达5%显著水平 Values followed by diffeent letters in a column are significant among treatments at the 5% level.

2.3.3 不同增值磷肥对土壤 Al-P 变化的影响 由表6看出,在第42 d培养时,腐植酸(H)、海藻酸(A)和谷氨酸(G)增值磷肥处理土壤 Al-P 含量平均值分别为40.75、37.79和43.07 mg/kg,均比普通磷肥的51.24 mg/kg低,以海藻酸增值磷肥降幅最大。可能是在前期培养中,增值磷肥促进铝磷向其他形态转化。培养97 d后,与普通磷肥比较,增值磷肥提高了土壤中 Al-P 含量。到培养结束时,三种增值磷肥处理土壤 Al-P 含量平均值分别为48.73、57.19和55.55 mg/kg,均高于普通磷肥处理的平均值(46.49 mg/kg),分别比对照增加了37.85%、61.87%和57.14%,其中腐植酸和海藻酸增值磷肥以增效剂高添加量表现最佳,而谷氨酸增值磷肥以中量添加量效果最好。到培养42 d时,增值磷肥处理的土壤中 Al-P 转化量均低于普通磷肥,而培养97 d后,增值磷肥处理的土壤中 Al-P 含量高于普通磷肥。腐植酸(H)、海藻酸(A)和谷氨酸(G)增值磷肥 Al-P 的平均转化量(低、中、高3个增效剂添加量的平均值)分别比普通磷肥增加12.03%、41.12%和56.84%,其中以谷氨酸增值磷肥的处理效果最佳。

表 6　土壤培养条件下不同增值磷肥对 Al-P 的影响（mg/kg）

Table 6　Effect of different value-added phosphate fertilizers on Al-P content during incubation

| 处理 Treatment | 第 42 天 $42^{th}$ day | P 转化量 P turnover | 第 97 天 $97^{th}$ day | P 转化量 P turnover | 第 180 天 $180^{th}$ day | P 转化量 P turnover | P 平均转化量 Mean P turnover |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CK | 31.77 d | | 33.16 cd | | 35.35 e | | |
| P | 51.24 a | 19.47 | 29.85 d | -3.31 | 46.49 bcde | 11.14 | 9.10 |
| H1-P | 42.39 abc | 10.62 | 35.20 bcd | 2.04 | 42.33 de | 6.98 | 6.55 |
| H2-P | 46.83 ab | 15.06 | 42.57 abcd | 9.41 | 43.94 cde | 8.59 | 11.02 |
| H3-P | 33.04 cd | 1.27 | 49.90 ab | 16.74 | 59.91 a | 24.56 | 14.19 |
| A1-P | 32.54 cd | 0.77 | 42.96 abcd | 9.80 | 60.32 a | 24.97 | 11.85 |
| A2-P | 40.23 bcd | 8.46 | 47.07 abc | 13.91 | 50.70 abcd | 15.35 | 12.57 |
| A3-P | 40.60 bcd | 8.83 | 41.45 abcd | 8.29 | 60.55 a | 25.20 | 14.11 |
| G1-P | 42.21 abcd | 10.44 | 35.55 bcd | 2.39 | 55.41 abc | 20.06 | 10.96 |
| G2-P | 41.84 abcd | 10.07 | 46.30 abc | 13.14 | 58.41 ab | 23.06 | 15.42 |
| G3-P | 45.17 ab | 13.40 | 51.55 a | 18.39 | 52.84 abcd | 17.49 | 16.43 |

注(Note)：表中数据为 3 次重复平均值 The data are mean of three replication. 同列数据后不同字母表示处理间差异达 5% 显著水平 Values followed by diffeent letters in a column are significant among treatments at the 5% level.

2.3.4 不同增值磷肥对土壤 Fe-P 变化的影响　由表 7 可知,在第 42 d 时,与普通磷肥相比,腐植酸、海藻酸和谷氨酸增值磷肥处理均提高了土壤 Fe-P 含量。在培养 42 d 时腐植酸(H)、海藻酸(A)和谷氨酸(G)增值磷肥处理土壤 Fe-P 含量平均值分别为 48.34、58.77 和 47.34 mg/kg,以海藻酸增值磷肥处理 Fe-P 增幅最大。随着培养时间的延长,各处理土壤 Fe-P 含量呈下降趋势。到培养结束时,三种增值磷肥 Fe-P 含量平均值分别为 40.16、38.57 和 35.21 mg/kg,腐植酸增值磷肥比普通磷肥增加 1.21 mg/kg,而海藻酸和谷氨酸增值磷肥比普通磷肥平均降低 0.38 mg/kg 和 3.74 mg/kg。腐殖酸、海藻酸和谷氨酸增值磷肥对 Fe-P 转化量的影响效果不如其他三种形态磷,腐植酸(H)和谷氨酸(G)增值磷肥(低、中、高 3 个增效剂添加量的平均值)Fe-P 的平均转化量低于普通磷肥,海藻酸增值磷肥(低、中、高 3 个增效剂添加量的平均值)Fe-P 的平均转化量略高于普通磷肥。可见,培养开始时增值磷肥增加了土壤中 Fe-P 含量,而到培养后期则表现为降低土壤中 Fe-P 含量,以谷氨酸增值磷肥表现最为明显。

## 3　结论与讨论

前人对腐植酸与磷肥复混的研究较多,本研究选用中国农业科学院农业资源与农业区划研究所最新研制的改性腐植酸增效剂,将其添加到磷肥中,制备成腐植酸磷肥。王曰鑫等[22]研究认为腐植酸通过活化土壤中 $Ca_8$-P、Al-P 和 $Ca_{10}$-P 而减少磷的固定,提高磷的有效性;李丽等[23]研究认为腐植酸与磷酸盐反应形成不易被固定的有机-无机复合物而减少磷的固定;Weir 和 Soper、Sinha、Martine[17,24-26]等的研究认为有机物特别是腐植酸和富啡酸能溶解难溶性磷,通过形成络合金属元素形成腐植酸-金属-磷酸盐增加磷的移动性,从而减少磷的固定。通过室内土壤培养试验研究得出,与普通磷肥比较,腐植酸增值磷肥显著提高了土壤速效磷含量,减少土壤对磷的固定,提高土壤 $Ca_2$-P、$Ca_8$-P 和 Al-P 含量,显著降低土壤 pH。

尚未查阅到有关海藻酸和氨基酸对磷肥改性及改性后的磷肥在土壤中形态转化方面的研究报道,仅有的关于海藻提取物对土壤磷影响的研究,也得出了海藻提取物能提高土壤 $Ca_2$-P 和 Al-P 含量、

表7 土壤培养条件下不同增值磷肥对Fe-P的影响(mg/kg)

Table 7 Effect of different value-added phosphate fertilizers on Fe-P content during incubation

| 处理 Treatment | 第42天 $42^{th}$ day | P转化量 P turnover | 第97天 $97^{th}$ day | P转化量 P turnover | 第180天 $180^{th}$ day | P转化量 P turnover | P平均转化量 Mean P turnover |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CK | 42.63 d | | 41.79 ab | | 33.35 d | | |
| P | 44.11 cd | 1.48 | 43.66 a | 1.87 | 38.95 bc | 5.60 | 2.98 |
| H1-P | 45.35 cd | 2.72 | 37.90 abc | -3.89 | 38.87 bc | 5.52 | 1.45 |
| H2-P | 54.59 b | 11.96 | 36.18 bcd | -5.61 | 37.86 bc | 4.51 | 3.62 |
| H3-P | 45.07 cd | 2.44 | 38.90 abc | -2.89 | 43.75 a | 10.40 | 3.32 |
| A1-P | 59.25 ab | 16.62 | 36.91 bcd | -4.88 | 42.03 ab | 8.68 | 6.81 |
| A2-P | 55.23 b | 12.60 | 34.26 cd | -7.53 | 35.98 cd | 2.63 | 2.57 |
| A3-P | 61.84 a | 19.21 | 35.70 bcd | -6.09 | 37.70 bcd | 4.35 | 5.82 |
| G1-P | 48.43 c | 5.80 | 40.20 abc | -1.59 | 34.63 cd | 1.28 | 1.83 |
| G2-P | 44.84 cd | 2.21 | 33.96 cd | -7.83 | 35.38 cd | 2.03 | -1.20 |
| G3-P | 48.74 c | 6.11 | 30.67 d | -11.12 | 35.63 cd | 2.28 | -0.91 |

注(Note):表中数据为3次重复平均值 The data are mean of three replication. 同列数据后不同字母表示处理间差异达5%显著水平 Values followed by diffeent letters in a column are significant among treatment at the 5% level.

降低土壤磷的固定,从而提高土壤中磷的有效性的结论[13-14]。本研究结果表明,海藻酸增值磷肥和谷氨酸增值磷肥显著提高土壤速效磷含量和土壤 $Ca_2$-P、$Ca_8$-P、Al-P含量,显著降低土壤pH。

磷酸一铵为水溶性肥料,施入土壤后肥料中的磷容易与土壤中的 $Al^{3+}$、$Fe^{3+}$、$Ca^{2+}$、$Mn^{2+}$ 等阳离子发生络合反应生成沉淀,降低有效磷含量,影响作物根系对磷的吸收而导致磷肥利用率降低。从本研究看,利用三种增效剂制备增值磷肥后,与普通磷肥相比,均能显著提高土壤速效磷含量,减少土壤对磷的固定。其原因可能是一方面增值磷肥活化土壤中的 $Ca_8$-P和Al-P,促进土壤中难溶性磷酸盐的溶解,使之向其他有效性较高的无机态磷转化,减缓Al-P向Fe-P的转化;另一方面是增值磷肥施入土壤后,增效剂通过改善土壤环境,进而减少了土壤对磷的固定。增效剂与磷酸一铵复混改性后,降低了土壤pH,减少磷酸根离子被土壤中的阳离子固定,提高了磷的有效性。此外,腐植酸中的羰基、羧基、醇羟基、酚羟基等多种活性官能团或发酵海藻中的糖类特别是海藻酸具有较强的络合能力,能络合土壤中铜、锰、镁、铁、钙等阳离子。

本研究还发现,培养结束后,与普通磷肥比较,每百克土壤增值磷肥能增加 $P_2O_5$ 0.84～2.56 mg。可见,增值磷肥的应用对减少磷肥使用量和保护磷矿资源具有重要意义。

## 参考文献:


[1] 朱荫湄,鲁如坤,顾益初,等. 磷肥在土壤中的形态转化[J]. 土壤,1981,13(4):130-133.
Zhu Y M, Lu R K, Gu Y C *et al*. Morphological transformation of phosphorus fertilizer in soil[J]. Soils, 1981, 13(4): 130-133.

[2] 熊毅,李庆逵. 中国土壤[M]. 北京:科学出版社,1990. 492-495.
Xiong Y, Li Q K. China soils[M]. Beijing: Science Press, 1990. 492-495.

[3] 王庆仁,李继云. 论合理施肥与土壤环境的可持续性发展[J]. 环境科学进展,1999,(2):117-125.
Wang Q R, Li J Y. Fertilizer proper use and sustainable development of soil environment in China[J]. Environmental Science, 1999, (2): 117-125.

[4] 许秀成. 更新观念,重新审议磷矿加工的合理性[J]. 云南化工,2003,(3):5-9.
Xu X C. Updating conception and reconsideration of rationality for the process of phosphorite[J]. Yunnan Chem. Technol., 2003, (3): 5-9.

[5] 赵秉强,杨相东,李燕婷,等. 我国新型肥料发展若干问题的探讨[J]. 磷肥与复肥,2012,27(3):1-4.
Zhao B J, Yang X D, Li Y T *et al*. Discussions on development of new type fertilizer in China[J]. Phos. & Comp. Fert., 2012, 27(3): 1-4.

[6] 汪少华. 聚γ-谷氨酸增效复合肥产业化开发及应用前景[J]. 磷肥与复肥,2009,24(6):52-53.

Wang S H. Industrial development and application prospects of high efficiency compound fertilizer with poly γ-glutamic acid[J]. Phos. & Comp. Fert., 2009, 24(6): 52-53.

[7] 许秀成，汤建伟，李荫萍，等. 全球环境压力下的增值肥料发展策略[J]. 磷肥与复肥，2008，23(6)：5-8.
Xu X C, Tang J W, Li D P *et al*. Tactics for development of value-added fertilizers under the global environmental pressure [J]. Phos. & Comp. Fert., 2008, 23(6): 5-8.

[8] 刘可星，代明，王艳，等. 腐植酸类活化剂对磷铵、钙镁磷肥的促释增效研究[J]. 腐植酸，2010，(3)：14-16,21.
Liu K X, Dai M, Wang Y *et al*. Effects of humic acid activator on promoting-release and enhancing-efficiency of ammonium phosphate and fused calcium magnesium phosphate[J]. Humic Acid, 2010, (3): 14-16,21.

[9] 杨凯，关连珠，颜丽，等. 外源腐殖酸对三种土壤磷吸附与解吸特性的影响[J]. 生态学杂志，2009，(7)：1303-1307.
Yang K, Guan L Z, Yan L *et al*. Effects of humic acids on the characteristic of sorption and desorption of inorganic phosphorus in three soils[J]. Ecology, 2009, (7): 1303-1307.

[10] 李丽，武丽萍，成绍鑫. 腐植酸磷肥的开发及其作用机理研究进展[J]. 磷肥与复肥，1999，14(3)：60-63，80.
Li L, Wu L P, Cheng S X. Research on synergistic effect of humic acid on phosphate fertilizer[J]. Phos. & Comp. Fert., 1999, 14(3): 60-63, 80.

[11] 李丽，武丽萍，成绍鑫. 腐植酸对磷肥增效作用的研究概况[J].腐植酸，1998，(4)：1-6.
Li L, Wu L P, Cheng S X. Effects of humic acid on phosphorus synergistic[J]. Humic Acid, 1998, (4): 1-6.

[12] 冷一欣，蒋俊杰. 肥料增效剂聚天冬氨酸的应用效果研究[J]. 安徽农业科学，2002，30,(3)：412-413.
Leng Y X, Jiang J J. Study on POLY aspartic acid as fertilizer synergist[J]. Anhui Agric. Sci. Bull., 2002, 30(3): 412-413.

[13] 周红梅. 海藻提取物对石灰性土壤磷及小油菜品质的影响[D].北京：中国农业科学院硕士学位论文，2006.
Zhou H M. Effects of seaweed extract on phosphorus in calcareous soil and rape quality[D]. Beijing: Ms thesis of Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2006.

[14] 刘红芳. 海藻提取物对红壤磷的形态和有效性的影响[D]. 北京：中国农业科学院硕士学位论文，2007.
Liu H F. Effect of seaweed extract on inorganic-P forms and phosphorus availability in red soil[D]. Beijing: Ms thesis of Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2007.

[15] Delgado A, Madrid A, Kassem S *et al*. Phosphorus fertilizer recovery from calcareous soils amended with humic and fulvic acids[J]. Plant Soil, 2002, 245(2): 277-286.

[16] Bangar K C, Yadav K S, Mishra M M. Transformation of rock phosphate during composting and the effect of humic acid[J]. Plant Soil, 1985, 85(2): 259-266.

[17] Martinez M T, Romero C, Gavilan J M. Solubilization of phosphorus by humic acids from lignite[J]. Soil Sci., 1984, 138(4): 257-261.

[18] 秦国新，朱靖蓉，马兴旺，等. 改性腐植酸对土壤磷素的激活效应[J]. 新疆农业科学，2009，45(6)：1048-1051.
Qin G X, Zhu J R, Ma X W *et al*. Activation effects of modified humic acids on soil fixed phosphorus[J]. Xinjiang Agric. Sci., 2009, 45(6): 1048-1051.

[19] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京：中国农业科技出版社，2000.
Lu R K. Analytical methods of soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.

[20] 蒋柏藩，顾益初. 石灰性土壤无机磷分级体系的研究[J]. 中国农业科学. 1989，22(3)：58-66.
Jiang B F, Gu Y C. A suggested fractionation scheme of inorganic phosphorus in calcareous soils[J]. Sci. Agric. Sin. 1989, 22(3): 58-66.

[21] 鲁如坤，时正元，钱承梁. 磷在土壤中有效性的衰减[J]. 土壤学报，2000，(3)：323-329.
Lu R K, Shi Z Y, Qian C L. Decline of phosphorus availability with time in soils[J]. Acta Pedol. Sin., 2000, (3): 323-329.

[22] 王曰鑫，程刚. 腐植酸缓释磷肥的试验研究[J]. 腐植酸，2006，(2)：33-38.
Wang Y X, Cheng G. Study on slow-release phosphate fertilizer containing humic acid[J]. Humic Acid, 2006, (2): 33-38.

[23] 李丽，武丽萍，成绍鑫. 腐植酸钾与速效磷肥结合形态对磷的有效性影响[J]. 土壤肥料，2000，(3):7-9.
Li L, Wu L P, Cheng S X. Influence of potassium humate and available phosphorus combined application on availability of phosphorus[J]. China Soils Fert., 2000, (3): 7-9.

[24] Sinha M K. Organo-metallic phosphates IV. The solvent action of fulvic acids on insoluble phosphates[J]. Plant Soil, 1972, 37(3): 457-467.

[25] Sinha M K. Organo-metallic phosphates[J]. Plant Soil, 1971, 35(1): 471-484.

[26] Weir C C, Soper R J. Interaction of phosphates with ferric organic complexes[J]. Canadian J. Soil Sci., 1963, 43(2): 393-399.