

锌与磷肥混合方式对土壤中磷、锌有效性的影响

赵丽芳¹, 袁亮¹, 张水勤¹, 赵秉强¹, 林治安¹, 熊启中², 李燕婷^{1*}

(1 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/农业农村部植物营养与肥料重点实验室, 北京 100081;

2 安徽农业大学资源与环境学院/农田生态保育与污染防治安徽省重点实验室, 安徽合肥 230036)

摘要:【目的】研究了锌与磷肥分别以物理混合和反应混合的方式结合后施用对土壤中磷、锌有效性的影响, 为磷肥与锌肥的科学配施及高效利用提供科学依据。【方法】将锌肥 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 分别按 0.5% 和 5% 的质量比与磷酸氢二钾进行物理混合 (P+Zn) 和反应混合 (PZn) 后, 制备含锌磷肥分别为 P+Zn0.5、P+Zn5、PZn0.5 和 PZn5。利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 和核磁共振波谱 (NMR) 分析锌与磷肥以不同方式结合对磷、锌化学结构和形态的影响; 利用土壤培养试验, 研究锌与磷肥以不同方式结合后施用对土壤有效磷和有效锌含量、土壤碱性磷酸酶活性及土壤 pH 的影响。试验设置 8 个处理: 1) 不施任何肥料 (CK 对照); 2) 施用普通磷肥 (P); 3) 单施 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.28 mg/kg (Zn0.5); 4) 单施 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.81 mg/kg (Zn5); 5) 施用含锌磷肥 P+Zn0.5 (P+Zn0.5); 6) 施用含锌磷肥 P+Zn5 (P+Zn5); 7) 施用含锌磷肥 PZn0.5 (PZn0.5); 8) 施用含锌磷肥 PZn5 (PZn5)。其中, 处理 2)、5)、6)、7) 和 8) 的磷用量相同, 处理 3)、5) 和 7) 的锌用量相同, 处理 4)、6) 和 8) 的磷用量相同。【结果】1) 与单施锌肥相比, 锌与磷肥以物理混合 (P+Zn) 和反应混合 (PZn) 两种方式结合后施用均可提高土壤有效锌含量, 4 种含锌磷肥 (P+Zn0.5、P+Zn5、PZn0.5、PZn5) 分别使土壤有效锌含量提高了 2.90%、12.17%、24.64% 和 10.86%, 同样含锌量下反应制备的含锌磷肥 (PZn0.5、PZn5) 的效果比物理混合 (P+Zn0.5、P+Zn5) 的显著高出 21.13%、7.37%。与 PZn5 处理相比, PZn0.5 处理的土壤锌固定率可降低 10.49 个百分点。2) 土壤培养 60 天时, PZn0.5 和 PZn5 处理的土壤有效磷含量较普通磷肥分别提高 5.76% 和 5.70%, P+Zn0.5、PZn0.5 和 PZn5 处理的土壤磷固定率分别降低了 3.33、2.74 和 0.57 个百分点。3) 在培养初始期, PZn0.5、PZn5 处理可提高土壤碱性磷酸酶活性, 以 PZn0.5 处理的效果好于 PZn5 处理, 培养后期 PZn0.5、PZn5 处理可降低土壤 pH, PZn0.5 处理的降幅大于 PZn5 处理。【结论】施用物理混合或反应混合制备的含锌磷肥均可减少土壤对锌的固定, 由于反应生成的含锌磷肥可降低土壤 pH, 其减少锌固定的效果优于物理混合, 而且还可减少磷在土壤中的固定。以添加 0.5% 的硫酸锌反应制备的磷肥效果更好。

关键词: 锌与磷肥混合; 物理混合; 反应混合; 锌有效性; 磷有效性

Effects of combining zinc and phosphate fertilizers using different methods on the availability of zinc and phosphorus in soil

ZHAO Li-fang¹, YUAN Liang¹, ZHANG Shui-qin¹, ZHAO Bing-qiang¹, LIN Zhi-an¹, XIONG Qi-zhong², LI Yan-ting^{1*}

(1 Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences/Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081, China; 2 Anhui Province Key Laboratory of Farmland Ecological Conservation and Pollution Prevention, School of Resources and Environment/ Anhui Agricultural University, Hefei, Anhui 230036, China)

Abstract: 【Objectives】We explored Zn and P availability in the soil amended with phosphate fertilizers resulting from Zn's physical and chemical combination. The aim was to choose a suitable Zn and phosphate combination method for high-efficiency utilization of the nutrients. 【Methods】Zn sulfate heptahydrate of 0.5 and 5 parts by weight were combined with 99.5 and 95 parts by weight of K_2HPO_4 through the physical mixture (P+Zn) and chemical reaction (PZn) methods, respectively. Further, four Zn-containing phosphate fertilizers were

收稿日期: 2021-03-04 接受日期:

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目 (2016YFD0200403)。

联系方式: 赵丽芳 E-mail: zhaolif@163.com; * 通信作者 李燕婷 E-mail: liyanting@caas.cn

prepared, P+Zn0.5, P+Zn5, PZn0.5, and PZn5. The composite structure of Zn and P were observed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). The change in the soil available Zn and P content was studied using a soil culture experiment. The alkaline phosphatase activity and pH of the fluvo-aquic soil were measured simultaneously. **【 Results 】** 1) The combination of Zn and P increased the available Zn content in the soil by 2.90%, 12.17%, 24.64% and 10.86% for P+Zn0.5, P+Zn5, PZn0.5, and PZn5, respectively. PZn0.5 and PZn5 increased soil available Zn content by 21.13% and 7.37% than P+Zn0.5 and P+Zn5. In addition, PZn0.5 reduced Zn fixation rate by 10.49 percentage points than PZn5. 2) Compared with K_2HPO_4 control, the combination of Zn and P ($P < 0.05$) increased soil available P content. At 60 days of cultivation, the soil available P content of PZn0.5 and PZn5 were ($P < 0.05$) higher than P+Zn0.5 and P+Zn5 by 5.76% and 5.70%, respectively. P+Zn0.5, PZn0.5, and PZn5 reduced soil P fixation rates by 1.45, 1.19, and 0.25 percentage points than K_2HPO_4 control. 3) Compared with K_2HPO_4 control, P+Zn0.5 and P+Zn5 increased the soil alkaline phosphatase activity at the beginning of cultivation and the effect of PZn0.5 was better than PZn5. 4) PZn0.5 and PZn5 reduced soil pH at the beginning of cultivation. The reduction was more prominent in PZn0.5 than PZn5. **【 Conclusions 】** The combination of Zn and phosphate fertilizer by the physical mixing and chemical reaction processes could reduce Zn fixation in the soil, and the products obtained from the chemical reaction method performed better. The chemical reaction between Zn and phosphate fertilizer can also reduce P fixation in the soil, similar to soil pH reduction. Adding 0.5% zinc sulfate heptahydrate to phosphate fertilizer through a chemical reaction is recommended.

Key words: combination of zinc and phosphorus; physical mixing; reaction mixing; zinc availability; phosphorus availability

锌是作物生长发育必需的微量元素之一, 在作物的生长发育过程中起着重要的生理生化作用^[1-2]。同时, 锌也是维持人体生长发育必不可少的生命元素^[3-4]。作物吸收锌元素最主要途径是来源于土壤, 然而, 全球至少 60% 的耕地土壤 Zn 含量不足^[5], 我国缺锌耕地土壤面积也达总耕地面积的 51.5%^[6]。此外, 在农作物生产中, 连年高产及大量元素肥料的施用, 也导致农田生产系统中微量元素尤其是锌元素的缺乏^[7]。缺锌已是引起农业生产力下降的一个世界范围内众所周知的问题。因此, 合理施用锌肥已成为保障作物可持续高产的重要农艺措施。

农田施锌的方式主要有叶片喷施与土壤施用两种。叶面喷施, 由于养分在叶面附着时间短, 且易受气候环境条件影响等问题致使补充锌量非常有限, 一般只能作为土壤施用的辅助方式^[8-10]。将锌肥直接施入土壤, 锌用量少, 施用不均匀, 又极易被土壤固定, 有效性下降, 利用率低, 增产效果较差^[11-12]。研究发现, 锌与氮、磷、钾肥配合施用具有协同效应^[13-16], 可以有效地解决锌施用不均匀等问题, 可提高锌肥有效性^[17-22], 改善作物品质^[23]。然而, 传统研究认为, 磷易与多种微量元素发生作用而影响微量元素的应用效果^[24], 如, 磷-锌具有拮抗

作用, 施磷会抑制作物对锌的吸收^[25-28]。这种拮抗作用的产生主要是由于磷和锌会发生化学反应生成沉淀, 影响彼此在土壤中的存在形态而降低各自的生物有效性。且对这种拮抗作用存在两种观点, 一是认为磷锌配合施用可能会在土壤中反应生成磷酸锌沉淀, 从而降低了锌的生物有效性^[29]; 二是有研究者从土壤化学角度分析, 认为施磷或特定形态的磷加强了土壤对锌的吸附作用, 降低了土壤溶液中锌含量, 进而降低了锌的生物有效性^[30]。但近年来也有研究认为, 施磷促进了作物对锌的吸收, 磷-锌关系表现为协同作用^[31-32]。施磷可降低土壤对锌离子的吸附, 促进土壤锌的解吸, 从而提高土壤中锌的有效性^[33-35]。刘忠珍^[36]研究也表明, 在石灰性土壤中, 磷含量提高可降低土壤对锌离子的吸附容量和吸附能力, 增加土壤中有效锌含量, 施锌肥同样也增加了土壤中速效磷的含量, 即磷、锌有效性呈协同关系。此外, 研究发现, 磷、锌关系还受介质中磷浓度^[37]、锌供应水平^[38]、生长介质^[25]及作物生育期^[39]等因素的影响, 但以上观点均需建立在将磷、锌配施后的效果, 而将锌与磷以不同方式结合制备成含锌磷肥产品, 研究其对磷、锌交互作用的影响及机制尚少。

本研究采用土壤培养试验,研究了锌与磷肥分别以物理混合和反应混合两种方式制备的含锌磷肥在土壤中的转化过程,并结合 X 射线光电子能谱和核磁共振波谱分析锌与磷肥结合后各自化学形态与结构组成的变化,探究两者结合反应特征及对磷、锌有效性的影响,以期生产中提高锌肥利用率、开发含锌磷肥新产品提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤取自中国农业科学院德州实验站禹城试验基地连续 3 年以上未施肥匀地试验田 0—20 cm 耕层土,土壤类型为潮土,质地为轻壤。土壤基础化学性质: pH 8.87、有机质 11.10 g/kg、全氮 0.71 g/kg、有效磷 5.30 mg/kg、速效钾 100.00 mg/kg、有效锌 0.87 mg/kg。

1.2 供试肥料

试验肥料制备方法: 1) 普通磷肥,将磷酸与氢氧化钾按一定比例反应(磷酸:氢氧化钾=4.67:5.33,质量比),模拟工业生产条件完全反应制得,其反应产物为磷酸氢二钾^[40],随后立即粉碎研磨过筛(0.85 mm)制得,记为 P; 2) 锌与磷肥物理混合,取一定量的硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),分别与 1) 中的普通磷肥按 0.5% 和 5% 的比例(硫酸锌/普通磷肥,质量比)在室温下充分物理混合均匀,粉碎、研磨、过筛(0.85 mm),制得含锌磷肥混合试验产品,记为 P+Zn0.5 与 P+Zn5; 3) 锌与磷肥反应混合,将硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)分别按 0.5% 和 5% 的比例(质量)加入磷酸和氢氧化钾混合液(磷酸:氢氧化钾=4.67:5.33,质量比)中进行混合反应,冷却后,立即粉碎研磨,过筛(0.85 mm),制得相应的含锌磷肥反应试

验产品,记为 PZn0.5 与 PZn5。

设置锌肥 5% 添加量,是根据田间磷肥用量通常为 375~450 kg/hm²、锌肥以 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 计为 15 kg/hm² 左右,即锌肥约占磷肥用量的 5% 左右,所以,试验中添加 5% 的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 即为生产中锌肥的常规用量比例;设置 0.5% 添加量,是以锌肥低水平用量与常规用量(5%)进行比较,以期锌与磷肥结合可有效提高锌有效性和利用率,实现减肥增效。其中, P+Zn5 和 PZn5 进行 X 射线光电子能谱和核磁共振波谱分析。各供试肥料性质见表 1。

1.3 试验方法

采用土壤培养,将过 2 mm 筛的 100 g 风干土壤装入培养瓶,按田间持水量的 60% 浇足水,然后,用保鲜膜封口(膜上扎 4 个小孔),置于 25℃ 恒温培养箱中进行预培养,3 天后取出。将各施肥处理的供试肥料分别与预培养后的土壤混合均匀,再次装入培养瓶,将各处理土壤含水量调至田间持水量的 60%,之后用保鲜膜封口(膜上扎 4 个小孔),置于 25℃ 恒温培养箱中避光培养。培养期间通过称重法补充各培养瓶损失的水分。每个处理重复 3 次。培养试验土壤中除空白对照外,各处理磷添加量为 P_2O_5 0.3 g/kg,硫酸锌添加量在两个 Zn 0.5% 处理中为 0.28 mg/kg,在两个 Zn 5% 处理中为 2.81 mg/kg。

1.4 样品采集

分别于培养的第 1、3、5、7、14、30 和 60 天取样,每个处理每次所取的土壤样品,一部分鲜样用于测定土壤碱性磷酸酶活性和土壤含水量,另一部分样品风干后测定土壤有效锌含量、有效磷含量和 pH。

1.5 样品测定方法

土壤有效锌含量采用 DTPA 浸提,原子吸收分

表 1 供试肥料产品中硫酸锌添加比例及性质

Table 1 Addition rate of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and properties in each tested fertilizer product

肥料代号 Fertilizer code	锌添加量 Zn addition rate ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ %, w/w)	P_2O_5 (%)	水溶性 Zn Water-soluble Zn (%)	pH
K_2HPO_4	0	34.31		8.29
P+Zn0.5	0.5	33.31	0.10	7.38
P+Zn5	5	33.61	0.98	6.59
PZn0.5	0.5	33.96	0.10	7.38
PZn5	5	33.79	0.96	6.56

注 (Note): P+Zn0.5 和 P+Zn5 代表两种物理混合产物, PZn0.5 和 PZn5 代表两种化学反应产物,且分别含 0.5% 和 5% 重量的硫酸锌
Codes P+Zn0.5 and P+Zn5 represent the two physically mixed products and PZn0.5 and PZn5 represent the two chemical reacting products, containing $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5% or 5% by weight.

光光度计测定; 土壤有效磷含量采用 0.5 mol/L NaHCO_3 浸提—钼锑抗比色法测定^[41]; 土壤磷酸酶活性采用磷酸苯二钠比色法测定^[42-43]; 土壤 pH (土水比 1 : 2.5) 采用电位法测定。肥料样品的 X 射线光电子能谱 (XPS) 采用 ESCALab250 型 X 射线光电子能谱仪 (美国 Thermo Scientific 公司) 测定, 核磁共振波谱采用 JNM-ECZ600R 型核磁共振波谱仪 (日本电子公司) 测定。

1.6 计算公式

锌肥 (Zn) 在土壤中的固定率^[44]:

$\text{Zn 固定率} (\%) = (\text{施入 Zn 量} - \text{土壤有效 Zn 增加量}) \times 100 / \text{施入 Zn 量}$

磷肥 (P) 在土壤中的固定率^[45]:

$\text{磷固定率} (\%) = (\text{施入磷量} - \text{土壤有效磷增加量}) \times 100 / \text{施入磷量}$

其中, 土壤有效锌增加量是指整个培养时期有效锌平均含量与对照 (CK、Zn0.5、Zn5) 土壤的有效锌含量之差; 土壤有效磷增加量是指整个培养时期有效磷平均含量与对照土壤的有效磷含量之差。

1.7 数据处理

采用 Origin 9.0、SPSS 17.0 和 SAS 9.1 进行数据统计分析, 用 Duncan 新复极差法进行多重比较 ($P < 0.05$ 为差异显著)。

2 结果与分析

2.1 锌与磷肥结合对 Zn 表面键能的影响

图 1 为 P+Zn、PZn 的 Zn2p 高分辨 XPS 分峰拟合图。由 Zn2p 高分辨图谱中可以看出, PZn 较 P+Zn Zn2p 的化学位移峰发生了偏移, 说明锌所处的化学环境发生了变化, 可能是 Zn^{2+} 与磷肥发生了络合作用。由 XPS Zn2p 的分峰拟合结果可知, P+Zn 只检测到了结合能为 1021.8 和 1044.8 eV 的 Zn2p, 该锌即为硫酸锌中的锌; 而 PZn 除了检测到一组结合能为 1021.5 和 1045.0 eV 的 Zn 外, 还检测到了结合能为 1022.3 和 1045.4 eV 的 Zn-X, 这两种形态的 Zn 占总锌的比例分别为 55.74% 和 44.26% (由 XPS 分峰拟合图面积计算得出), 可见, 结合能为 1022.3 和 1045.4 eV 处的峰型属于硫酸锌中的锌, 而另一个形态的锌推测则可能是 Zn^{2+} 和磷肥反应后结合的锌 (Zn-X)。

2.2 锌与磷肥结合对 ^{31}P 核磁的影响

图 2 所示, P+Zn 和 PZn 的核磁谱线中均检测到

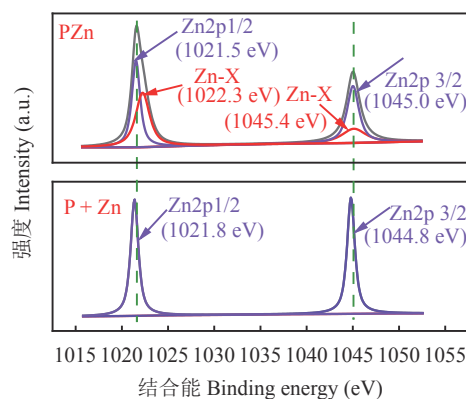


图 1 XPS Zn2p 分峰拟合图

Fig. 1 XPS Zn2p peak fitting spectra of samples

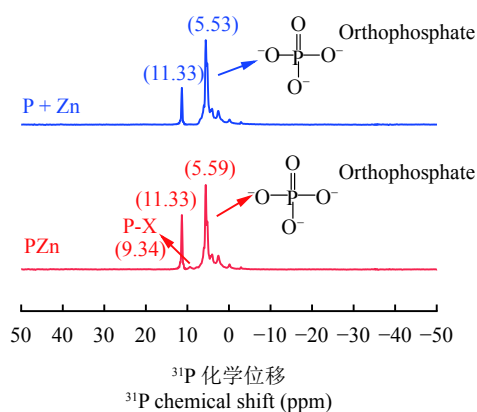


图 2 P+Zn 和 PZn 的固相磷- ^{31}P 核磁共振谱

Fig. 2 Solid-Phosphorus- ^{31}P NMR spectra of P+Zn and PZn

了化学位移分别为 5 和 11 ppm 的峰, 该磷形态属于正磷酸盐。而在 PZn 的核磁谱线中还在化学位移 9.34 ppm 处多出一个明显的峰, 结合 XPS Zn 2p 结果进一步推测, 可能是磷肥中的 P 与 Zn 发生络合作用形成的新物质。

2.3 锌与磷肥结合对土壤有效锌含量及锌固定率的影响

由表 2 看出, 与不施锌处理 (CK 与 P) 相比, 所有施锌处理均不同程度地提高了土壤有效锌的含量, 且施锌量越高, 提高幅度越大。培养 60 天时, 与单施锌 (Zn) 相比, 锌与磷肥反应混合处理可显著提高土壤有效锌含量。

在相同施锌量条件下, 土壤培养 5~60 天, 锌添加量为 0.5% 时, 锌与磷肥物理混合 (P+Zn0.5) 和锌与磷肥反应混合 (PZn0.5) 处理的土壤有效锌平均含量比锌单施 (Zn0.5) 处理分别提高了 2.90% 和 24.64%; 锌添加量为 5% 时, 锌与磷肥物理混合

表 2 锌与磷肥结合对土壤有效锌含量及锌固定率的影响

Table 2 Effects of combining zinc and phosphate fertilizer on soil available zinc content and zinc fixation rate

处理 Treatment	有效锌含量 Available Zn content (mg/kg)								Zn固定率 (%) Zn fixed rate
	1 d	3 d	5 d	7 d	14 d	30 d	60 d	平均 Mean	
CK	0.28 f	0.48 e	0.46 de	0.44 e	0.73 f	0.63 e	0.64 e	0.52	
P	0.33 f	0.39 e	0.34 e	0.44 e	0.64 g	0.61 f	0.69 de	0.49	
Zn0.5	0.56 e	0.72 d	0.59 cde	0.63 d	0.83 e	0.76 d	0.77 de	0.69	60.82
Zn5	3.04 c	3.03 c	3.52 b	3.05 b	3.12 c	2.71 b	2.80 b	3.04	40.53
P+Zn0.5	0.55 e	0.53 e	0.71 cd	0.64 d	0.86 e	0.82 cd	0.85 cd	0.71	57.79
P+Zn5	3.58 a	3.90 a	3.89 a	3.12 b	3.18 b	3.29 a	2.90 b	3.41	31.74
PZn0.5	0.75 d	0.80 d	0.83 c	0.79 c	1.02 d	0.86 c	0.99 c	0.86	22.20
PZn5	3.19 b	3.36 b	3.62 b	3.57 a	3.28 a	3.33 a	3.23 a	3.37	32.69

注 (Note) : P+Zn0.5 和 P+Zn5 代表两种物理混合产物, PZn0.5 和 PZn5 代表两种化学反应产物, 且分别含 0.5% 和 5% 重量的硫酸锌
Codes P+Zn0.5 and P+Zn5 represent the two physically mixed products and PZn0.5 and PZn5 represent the two chemical reacting products, containing ZnSO₄·7H₂O 0.5% or 5% by weight. 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 different small letters indicate significantly different among treatments at 5% probability.

(P+Zn5)、反应混合 (PZn5) 处理土壤有效锌平均含量比锌单施 (Zn5) 分别提高 12.17% 和 10.86%。从锌肥固定率结果来看, 与单施锌 (Zn) 相比, 锌与磷结合 (P+Zn、PZn) 可降低土壤对锌的固定。在相同锌添加量条件下, 锌与磷肥结合方式不同, 对锌有效性的影响不同, 锌以 0.5% 的添加量与磷肥结合时, PZn0.5 处理较 P+Zn0.5 处理土壤有效锌含量平均提高 21.13%, PZn5 处理较 P+Zn5 处理土壤有效锌含量平均提高 7.37%。且 PZn0.5 处理的锌肥固定率比 P+Zn0.5 处理降低 35.59 个百分点。另外, 单施锌肥及锌与磷肥物理混合施用条件下, 施锌量低的处理

固定率高于施锌量高的处理; 但锌与磷肥反应混合施入土壤后, 结果却相反, 施锌量高, 则固定率也高, 与 PZn5 处理相比, PZn0.5 处理的土壤锌固定率可降低 10.49 个百分点。

通过对锌与磷肥结合方式和施锌量对土壤有效锌含量影响的双因素方差分析结果 (表 3) 可以看出, 结合方式、施锌量以及结合方式 × 施锌量对土壤有效锌含量均具有显著影响 ($P < 0.01$)。说明本试验中土壤有效锌含量受磷、锌结合方式及施锌量的影响。磷、锌结合方式与土壤有效锌含量密切相关, 反应混合相较物理混合能够显著提高土壤有效

表 3 锌与磷肥结合方式与施锌量对土壤有效锌含量的影响 (土壤培养 60 天)

Table 3 Effects of phosphorus and zinc combination method and zinc application rate on soil available zinc content on the 60th day

处理 Treatment		土壤有效锌含量 (mg/kg, n=6) Soil available zinc content
结合方式 Combination method	物理混合 Physical mixture	1.87 b
	反应混合 Chemical reaction	2.11 a
施锌量 Zn rate (mg/kg)	Zn0.5%	0.92 b
	Zn5%	3.07 a
F 值 F value		
结合方式 Combination method		288.00**
施锌量 Zinc rate		23040.90**
施肥方式×施锌量 Method × Zn rate		43.56**

注 (Note) : 同一列数据后不同字母表示处理间差异达 5% 显著水平 Values followed by different small letters indicate significant different between treatments at 5% probability level. **— $P < 0.01$.

锌含量。磷锌反应混合条件下土壤有效锌平均含量为 2.11 mg/kg, 较物理混合方式土壤有效锌含量 (1.87 mg/kg) 显著增加 12.83%。施用锌肥能够提高土壤有效锌含量, 且锌与磷肥以不同比例结合也影响着土壤有效锌含量。锌用量相同时, 锌以 0.5% 的添加量与磷肥结合比锌肥单施土壤有效锌含量增加了 0.15 mg/kg; 锌以 5% 的添加量与磷肥结合比锌肥单施土壤有效锌含量增加了 0.27 mg/kg。虽然 5% 的锌添加量对土壤锌有效性的提高作用优于 0.5% 的添加量, 但锌肥用量增加了 10 倍, 而土壤有效锌含量却并非相应比例的增加。且从表 2 结果来看, 锌肥单施和物理混合施用, 表现为施锌量越高固定率越低, 但反应混合施用后, 结果相反, 锌用量越高, 固定率越高。由此说明, 反应混合后, 低添加量的锌与磷肥结合在降低锌肥用量的同时, 还提高了锌的有效性。

2.4 锌与磷肥结合对土壤有效磷含量及磷固定率的影响

由表 4 可看出, 与不施磷处理 (CK、Zn0.5、Zn5) 相比, 所有施磷处理均不同程度地提高了土壤有效磷含量; 普通磷肥处理 (P) 的土壤有效磷平均含量较 CK 增加了 85.46 mg/kg。相同施锌量条件下, P+Zn0.5 和 PZn0.5 的土壤有效磷平均含量比 Zn0.5 分别增加了 89.82 和 89.04 mg/kg; P+Zn5 和 PZn5 的土壤有效磷平均含量比 Zn5 分别增加了 84.72 和 86.21 mg/kg。其中, 锌与磷肥反应混合处理 (PZn0.5、PZn5) 的增加幅度高于普通磷肥施用后土

壤有效磷含量的变化, 土壤培养 60 天后, PZn0.5 和 PZn5 处理的土壤有效磷含量较普通磷肥分别提高 5.76% 和 5.70%。且从固定率的结果来看, P+Zn0.5、PZn0.5 和 PZn5 处理的土壤磷固定率较普通磷肥分别降低了 3.33、2.74 和 0.57 个百分点。相同加锌方式下, 磷固定率表现为施锌量越高, 磷固定率越高。相同加锌量条件下, 锌与磷肥反应混合和物理混合磷固定率基本相等。

通过对土壤培养第 60 天的锌与磷肥结合方式和施锌量对土壤有效磷含量影响的双因素方差分析结果 (表 5) 可以看出, 结合方式对土壤有效磷含量有显著影响 ($P < 0.01$), 而施锌量和结合方式 $\times$ 施锌量对土壤有效磷含量影响不显著, 说明磷锌结合方式对土壤有效磷含量的影响更大, 而施锌量对其影响不大。磷锌物理混合条件下, 土壤有效磷平均含量为 66.07 mg/kg, 反应混合条件下土壤有效磷平均含量为 69.78 mg/kg, 较物理混合方式土壤有效磷含量显著提高 5.62%。可见, 磷锌反应混合方式较物理混合方式更能够提高土壤有效磷含量。

2.5 锌与磷肥结合对土壤碱性磷酸酶活性的影响

碱性磷酸酶活性高低是评价土壤磷素生物转化方向和土壤磷素肥力的重要指标。图 3 表明, 培养前期 (1~7 天), 锌与磷肥反应混合处理 (PZn0.5、PZn5) 的土壤碱性磷酸酶活性均高于普通磷肥处理 (P)。其中, PZn0.5 处理较 P 处理土壤碱性磷酸酶活性提高了 2.01%~16.81%, 且在第 1、3、7 天差异显著; PZn5 处理较 P 处理土壤碱性磷酸酶活性提高了

表 4 锌与磷肥结合对土壤速效磷含量及磷固定率的影响
Table 4 Effects of combining zinc and phosphate on soil available P content and fixation rate of soil P

处理 Treatment	速效磷含量 Available P content (mg/kg)								磷固定率 (%)
	1 d	3 d	5 d	7 d	14 d	30 d	60 d	平均 Mean	Fixed rate
CK	8.38 d	8.65 d	11.68 e	8.65 d	11.54 e	4.95 c	3.24 c	8.16	
P	109.19 b	103.28 b	92.96 c	99.70 a	99.29 d	84.92 b	66.00 b	93.62	34.71
Zn0.5	8.79 d	8.51 d	11.26 e	6.45 e	9.89 f	5.02 c	2.92 c	7.55	
Zn5	9.34 d	8.51 d	11.13 e	6.17 e	10.44 ef	4.24 c	2.59 c	7.49	
P+Zn0.5	118.13 a	108.09 a	96.81 b	100.80 a	104.38 b	87.40 a	66.00 b	97.37	31.38
P+Zn5	106.30 b	100.11 c	88.84 d	96.13 b	102.73 c	85.25 b	66.14 b	92.21	35.27
PZn0.5	109.60 b	107.27 a	98.74 a	96.54 b	106.58 a	87.60 a	69.80 a	96.59	31.97
PZn5	101.08 c	101.08 bc	99.15 a	91.59 c	107.27 a	85.97 ab	69.76 a	93.70	34.14

注 (Note): P+Zn0.5 和 P+Zn5 代表两种物理混合产物, PZn0.5 和 PZn5 代表两种化学反应产物, 且分别含 0.5% 和 5% 重量的硫酸锌
Codes P+Zn0.5 and P+Zn5 represent the two physically mixed products and PZn0.5 and PZn5 represent the two chemical reacting products, containing ZnSO₄·7H₂O 0.5% or 5% by weight. 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 different small letters indicate significantly different among treatments at 5% probability.

表 5 锌与磷肥结合方式与施锌量对土壤有效磷含量的影响 (土壤培养 60 天)

Table 5 Effects of phosphorus and zinc combination method and zinc application rate on soil available phosphorus content on the 60th day

处理 Treatment		土壤有效磷含量 (mg/kg, n=6) Soil available phosphorus content
结合方式 Combination method	物理混合 Physical mixture	66.07 b
	反应混合 Chemical reaction	69.78 a
施锌量 Zn rate (mg/kg)	Zn0.5%	67.90 a
	Zn5%	67.95 a
F 值 F value		
结合方式 Combination method		185.51**
施锌量 Zinc rate		0.03 ^{ns}
施肥方式×施锌量 Method × Zn rate		0.12 ^{ns}

注 (Note): 同一列数据后不同字母表示处理间差异达 5% 显著水平 Values followed by different small letters indicate significant different between treatments at 5% probability level. **— $P < 0.01$; ns—No significance.

0.18%~5.13%。相同施锌量条件下, 锌以 0.5% 的添加量与磷肥结合时, PZn0.5 处理较 P+Zn0.5 处理土壤碱性磷酸酶活性提高了 0.89%~13.55%, 尤其是在培养的 3~7 和 30~60 天, 差异达显著水平。锌以 5% 的添加量与磷肥结合时, PZn5 处理在培养前期 (3~5 天) 和后期 (30~60 天) 土壤碱性磷酸酶活性均高于 P+Zn5 处理。可见, 锌与磷肥反应混合较物理混合可以提高土壤碱性磷酸酶活性。相同加锌方式下, 反应混合时, PZn0.5 处理整个培养期间土壤碱性磷酸酶活性均高于 PZn5 处理。

由图 4 可以看出, 土壤有效磷随土壤碱性磷酸酶活性的升高而升高, 说明土壤磷酸酶活性越高, 土壤有机磷向无机磷转化就越多, 土壤有效磷含量就越高; 而土壤有效锌含量随着土壤碱性磷酸酶活

性的升高呈现逐渐降低的趋势。

从表 6 可以看出, 结合方式对土壤碱性磷酸酶活性有显著影响 ($P < 0.05$), 而施锌量和结合方式 × 施锌量对土壤碱性磷酸酶活性含量影响不显著。说明土壤碱性磷酸酶活性易受磷锌结合方式的影响, 而施锌量对其影响不大。磷锌物理混合条件下, 土壤碱性磷酸酶活性平均值为 97.46 nmol/(g·h), 反应混合条件下土壤碱性磷酸酶活性平均值为 101.75 nmol/(g·h), 较物理混合方式显著提高 4.40%。可

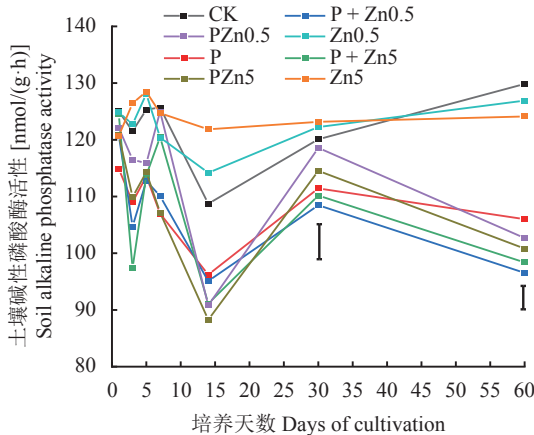


图 3 不同磷锌结合处理对土壤磷酸酶活性的影响

Fig. 3 Effects of phosphorus and zinc-binding on soil phosphatase activity

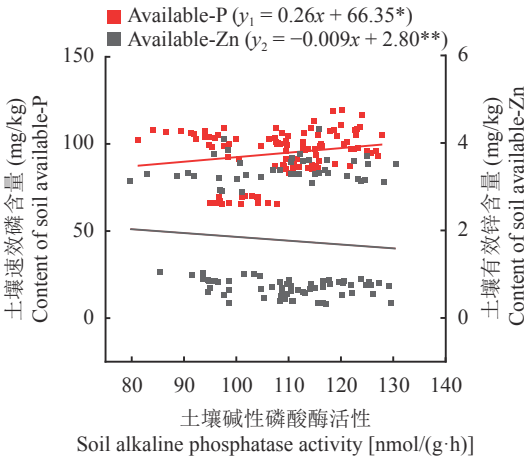


图 4 土壤磷酸酶活性与有效磷及有效锌的线性相关分析

Fig. 4 The analysis of the linear correlation between soil phosphatase activity and available phosphorus, and available zinc

[注 (Note): y_1 为土壤有效磷含量 (mg/kg), y_2 为土壤有效锌含量 (mg/kg); x 为土壤碱性磷酸酶活性 [nmol/(g·h)]。 y_1 is the soil available phosphorus content (mg/kg), y_2 is the soil available zinc content (mg/kg); x is the soil alkaline phosphatase activity [nmol/(g·h)]; *— $P < 0.05$; **— $P < 0.01$.]

表 6 锌与磷肥结合方式与施锌量对土壤碱性磷酸酶活性的影响 (土壤培养 60 天)

Table 6 Effects of phosphorus and zinc combination method and zinc application rate on soil alkaline phosphatase activity on the 60th day

处理 Treatment		土壤碱性磷酸酶活性 [nmol/(g·h)] Soil alkaline phosphatase activity
结合方式 Combination method	物理混合 Physical mixture	97.46 b
	反应混合 Chemical reaction	101.75 a
施锌量 Zn rate (mg/kg)	Zn0.5%	99.60 a
	Zn5%	99.60 a
F 值 F value		
结合方式 Combination method		9.07*
施锌量 Zinc rate		0.00 ^{ns}
施肥方式×施锌量 Method × Zn rate		1.70 ^{ns}

注 (Note): 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 different small letters indicate significant different among treatments at 5% probability.

见, 磷锌反应混合方式较物理混合方式更能够提高土壤碱性磷酸酶活性。

2.6 锌与磷肥结合对土壤 pH 的影响

由图 5 可以看出, 锌与磷肥反应混合处理 (PZn0.5、PZn5) 较普通磷肥处理 (P) 土壤 pH 均有所降低, 且在培养后期 (30~60 天) 差异显著。培养 60 天时, 施用 PZn0.5 和 PZn5 处理土壤 pH 的降低幅度均高于普通磷肥处理。

相同施锌量条件下, 培养后期 (14~60 天), 锌与磷肥反应混合较物理混合土壤 pH 有较明显的降低, PZn0.5 处理比 P+Zn0.5 处理、PZn5 处理比 P+Zn5 处理土壤 pH 分别降低 0.03~0.13 和 0.05~0.07 个单位, 尤其是在培养的 30~60 天, 差异均达

显著水平。相同加锌方式下, 培养后期 (30~60 天), 反应混合时, PZn0.5 处理较 PZn5 处理土壤 pH 降低了 0.01~0.03 个单位, 可见, 与 5% 添加量的锌与磷肥反应混合相比, 低添加量 (0.5%) 的锌与磷肥反应混合在培养后期可降低土壤 pH。

土壤 pH 分别与土壤有效磷和土壤有效锌的线性关系见图 6。可以看出, 土壤速效磷和土壤有效锌含量均随土壤 pH 的升高而降低。

分析培养第 60 天磷锌结合方式和施锌量以及二者交互作用对土壤 pH 的影响 (表 7) 可知, 结合方

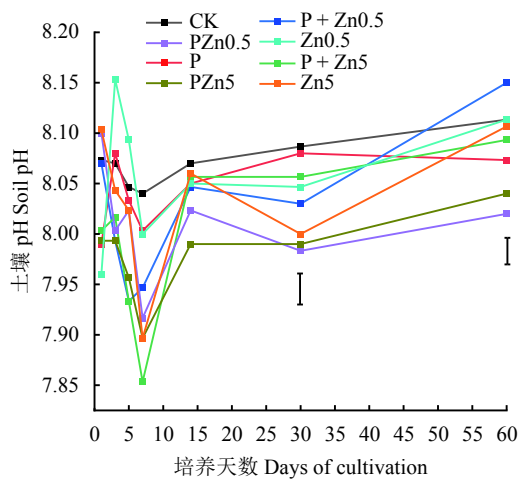


图 5 不同磷锌结合产品对土壤 pH 的影响

Fig. 5 Effects of phosphorus and zinc combination on soil pH

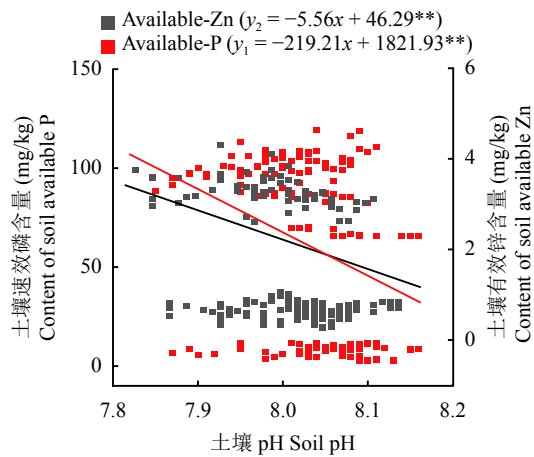


图 6 土壤 pH 与速效磷及有效锌的线性相关分析

Fig. 6 The analysis of the linear correlation between soil pH and available phosphorus, and available zinc

[注 (Note): y_1 为土壤速效磷含量 (mg/kg), y_2 为土壤有效锌含量 (mg/kg); x 为土壤 pH。 y_1 is the soil available phosphorus content (mg/kg), y_2 is the soil available zinc content (mg/kg); x is the soil pH; **— $P < 0.01$.]

表 7 锌与磷肥结合方式与施锌量对土壤 pH 的影响 (土壤培养 60 天)

Table 7 Effect of phosphorus and zinc combination mode and zinc application rate on soil pH on the 60th day

处理 Treatment		土壤 pH Soil pH (n=6)
结合方式 Combination method	物理混合 Physical mixture	8.12 b
	反应混合 Chemical reaction	8.03 a
施锌量 Zn rate (mg/kg)	Zn0.5%	8.09 a
	Zn5%	8.07 a
F 值 F value		
结合方式 Combination method		137.50**
施锌量 Zinc rate		5.50*
施肥方式×施锌量 Method × Zn rate		24.05**

注 (Note): 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 different small letters indicate significant different among treatments at 5% probability.

式、施锌量以及结合方式 × 施锌量对土壤 pH 均有显著影响 ($P < 0.001$ 、 $P < 0.05$ 、 $P < 0.01$), 说明磷锌结合方式和施锌量显著影响土壤 pH, 且以结合方式对土壤 pH 的影响更大。磷锌结合方式与土壤 pH 密切相关, 反应混合较物理混合能够降低土壤 pH。磷锌物理混合处理土壤 pH 平均值为 8.12, 反应混合下土壤 pH 平均值为 8.03, 比物理混合方式显著降低 0.09 个 pH 单位。施锌量也显著影响着土壤 pH。当锌以 0.5% 添加量与磷肥结合时, 土壤 pH 平均值为 8.09, 锌以 5% 添加量与磷肥结合时, 土壤 pH 平均值为 8.07, 较 0.5% 添加量显著降低 0.02 个 pH 单位。

3 讨论

3.1 锌与磷肥结合对土壤有效锌含量的影响

本试验土壤培养条件下, 等锌量投入与锌肥单施相比, 锌与磷肥结合提高了土壤有效锌含量 (表 2)。说明施磷提高了锌的有效性, 这与王海啸等^[35]及张淑香等^[39]的研究结果相似。王海啸等^[35]在石灰性褐土上的研究表明, 当土壤中磷锌营养供应协调时, 即磷用量在 0~50 mg/kg、锌用量在 0~12 mg/kg 范围内任意搭配, 施磷均能促进土壤锌的解吸从而提高土壤有效锌含量, 磷锌表现为协同效应。但也和另外一些研究者的结论相反, 如金彩霞等^[46]在东北碳酸盐草甸土上研究表明, 施磷降低了土壤锌的有效性, 磷锌在土壤中有拮抗作用。可见, 不同的试验条件所得出的结果也不尽相同, 可能是因为土壤理化性质或其他因素不同, 所造成的磷锌交互作用效果不同^[47]; 另外, 土壤中锌的背景值不同及磷锌施用量的比例不同也会产生不一样的效果^[48]。本试验中, 磷锌反应混合减少了土壤对锌的固定, 提高了锌的有效

性。一方面锌与磷肥反应后, 所制成的含锌磷肥中仍有大部分锌以水溶态形式存在 (表 1), 这可能是导致土壤中有效锌含量提高最直接的因素; 另一方面可能是因为磷锌反应后, 锌与磷肥中的磷酸根发生了络合作用, 形成了一种复杂的过渡态络合物 (图 1、图 2), 降低了土壤对 Zn^{2+} 的吸附作用, 从而提高了土壤中锌的有效性。这也是本研究中相同锌用量下, 锌与磷肥采用反应混合方式比物理混合方式可以更有利于降低土壤对锌的固定而提高土壤有效锌含量的重要原因。

3.2 锌与磷肥结合对土壤有效磷含量的影响

土壤有效磷含量是表征土壤供磷能力的重要指标。在本研究中发现, 磷锌结合方式显著影响着土壤速效磷含量 (表 5), 与普通磷肥相比, 锌与磷肥反应混合减少了磷素在土壤中的固定, 提高了土壤速效磷含量 (表 4)。且与 5% 添加量相比, 0.5% 添加量的锌与磷肥反应混合降低磷的固定率效果更明显。刘芳等^[48]在潮土中研究发现, 锌在较低添加量时 (小于 10 mg/kg), 施用锌肥可以提高土壤中有效磷含量, 磷锌表现为协同效应。本试验中锌与磷肥反应混合提高了磷的有效性, 分析原因可能是因为锌与磷酸盐结合形成了络合物 (图 1、图 2), 减缓有效性磷向难溶性磷的转化速度, 从而抑制磷的固定, 提高了土壤中有效磷含量。此外, 磷酸酶活性也是土壤磷有效性最直接的影响因子。土壤有机磷转化受多种因子制约, 尤其是磷酸酶的参与可加速有机磷的脱磷速度^[42]。研究表明, 碱性磷酸酶是磷酸酶中的一种水解性酶, 广泛存在于土壤中, 其活性高低是评价土壤磷素生物转化方向和土壤磷素肥力的重要指

标^[42]; 施入土壤中的 PO_4^{3-} 会抑制土壤碱性磷酸酶活性^[49]。本研究中, 与普通磷肥相比, 锌与磷肥反应结合在培养前期提高了土壤碱性磷酸酶活性(图 3), 其原因可能是由于锌离子是碱性磷酸酶和肽酶催化活性中心的成份, 随着锌离子施入土壤, 使得酶活性升高^[50]。此外, 研究发现, 锌在高浓度下会抑制土壤磷酸酶活性^[51], 这也可能是添加 0.5% 的锌与磷肥反应混合在整个培养期内土壤碱性磷酸酶活性均高于 5% 锌添加量的原因。

3.3 锌与磷肥结合对土壤 pH 的影响

研究表明, 土壤 pH 与土壤有效锌含量呈极显著的负相关关系, 酸度下降会促进锌从难溶态向可溶态转化^[33], 即土壤 pH 降低, 锌有效性增强^[52]。本研究结果中, 锌与磷肥反应混合降低了土壤 pH, 可能是因为锌与磷肥反应后, 所制成的含锌磷肥 pH 较低(表 1), 施入土壤后直接影响了土壤 pH, 这可能是导致土壤 pH 降低最直接的因素。Curtin 等^[53]研究发现, pH 增加一个单位, 土壤溶液锌离子浓度降低 4~10 倍。pH 较高时, 锌在土壤固相上的吸附量和吸附能力增强, 溶解度降低, 有效性差^[54], 而 pH 较低的环境可以起到活化锌的作用, 提高锌的有效性。本研究中, 供试土壤 pH 8.87, 而锌与磷肥反应混合施入土壤后 pH 降低为 8.03, 可能是导致土壤锌有效性提高的原因之一。刘世亮等^[47]在石灰性土壤(pH 8.0)上的研究也表明, 土壤有效锌含量随着施磷量的提高逐渐增加; 王海啸等^[35]在石灰性褐土(pH 8.12)上的研究结果是: 当施锌量在 0~12 mg/kg、施磷量在 0~50 mg/kg 范围内, 用量越高越能够促进土壤锌的解吸, 提高土壤有效锌含量。可见, 土壤 pH 在 8.0~8.2 范围内, 磷锌结合有助于提高土壤锌有效性。

但土壤 pH 过高或过低, 磷锌配施均可能会降低锌的有效性。在 pH 较高的土壤上, 李惠英等^[27]研究发现, 在石灰性沙土(pH 8.9)中磷锌具有拮抗作用, 施磷会抑制作物对锌的吸收; 李鼎新等^[30]研究也认为, 在黄土土壤中(pH 8.4)施磷或特定形态的磷加强了土壤对锌的吸附作用, 降低了土壤溶液中锌含量。在 pH 较低的土壤上, 朱小平等^[55]的研究表明, 在白浆土(pH 6.32)中施用磷肥显著降低了土壤中锌的有效性; 刘鸣达等^[29]研究也发现, 在水稻土(pH 5.5)和棕壤土(pH 5.5)中, 磷锌配合施用可能会在土壤中反应生成磷酸锌沉淀, 从而降低了锌的生物有效性。这均与本研究磷锌结合能够提高土壤锌的有效性结论不一致。究其原因, 可能是不同的土

壤 pH 会对锌的形态或吸附表面对锌的亲和能力产生影响, 进而影响锌的有效性^[56]; 另外, 土壤的其它特性不同也会造成不一样的结果。因此, 以后应进一步开展在不同 pH 土壤上或不同性质土壤上磷锌结合施用效果的研究, 从而探明磷锌交互作用效应与机理。

pH 的降低对于土壤有效磷含量的提高也有一定的促进作用。土壤 pH 可在磷亏缺时起到活化土壤难溶性磷的作用, 从而促进土壤中磷的有效性。研究发现, 施用化学和生理酸化剂能够降低土壤 pH, 从而起到活化土壤磷、提高土壤磷有效性的目的^[57-58]。本试验结果表明, 锌与磷肥反应在一定程度上可降低土壤 pH(图 5), 从而减少磷酸根离子在土壤中的固定, 进而提高了磷的有效性。

本试验条件下, 锌与磷肥结合能够提高土壤中锌、磷的有效性, 然而锌与磷结合在不同类型土壤上的相互作用、田间应用效果, 及其对土壤酶及土壤微生物活性、磷锌在土壤中移动的影响等, 还有待于更全面、深入地探究锌与磷肥的结合效应及机理。

4 结论

锌与磷肥物理混合和反应混合均可减少土壤对锌的固定, 提高土壤有效锌含量, 以反应混合的效果更明显, 因为反应混合生成的锌磷肥能够降低土壤 pH, 提高土壤碱性磷酸酶活性, 减少磷在土壤中的固定, 提高土壤有效磷含量, 以 0.5% 添加量的锌与磷肥反应混合效果最好。

参 考 文 献:

- [1] 李孟华, 王朝辉, 王建伟, 等. 低锌旱地施锌方式对小麦产量和锌利用的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2013, 19(6): 1346-1355.
Li M H, Wang Z H, Wang J W, et al. Effect of zinc application methods on wheat grain yield and Zn utilization in Zn-deficient soils of dryland[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2013, 19(6): 1346-1355.
- [2] 叶廷红, 张赓, 李小坤. 水稻锌营养及锌肥高效施用研究进展[J]. *中国土壤与肥料*, 2019, (6): 1-6.
Ye T H, Zhang G, Li X K. Research advance of zinc nutrition and efficient application of zinc fertilizer in rice[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2019, (6): 1-6.
- [3] 朱会霞. 人体内锌的生物学功能[J]. *生物学教学*, 2009, 34(5): 4-5.
Zhu H X. The biological function of zinc in the human body[J]. *Biology Teaching*, 2009, 34(5): 4-5.
- [4] Gibson R S. Zinc deficiency and human health: Etiology, health consequences, and future solutions[J]. *Plant and Soil*, 2012, 361: 291-299.

- [5] Cakmak I. Plant nutrition research: Priorities to meet human needs for food in sustainable ways[J]. *Plant and Soil*, 2002, 247(1): 3–24.
- [6] 张素素, 齐英杰, 沈彦辉, 等. 我国中微量元素肥料应用现状与前景分析[J]. *磷肥与复肥*, 2019, 34(1): 41–42, 52.
Zhang S S, Qi Y J, Shen Y H, *et al.* Application status and prospect analysis of medium and trace element fertilizer in China[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2019, 34(1): 41–42, 52.
- [7] Khoshgofarmanesh A H, Schulin R, Chaney R L, *et al.* Micronutrient-efficient genotypes for crop yield and nutritional quality in sustainable agriculture. A review[J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2010, 30(1): 83–107.
- [8] Alloway B J. Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2009, 31(5): 537–548.
- [9] 庞丽丽, 邹春琴. 主要粮食作物生产体系中锌肥的合理利用[J]. *中国农学通报*, 2011, 27(27): 12–17.
Pang L L, Zou C Q. Reasonable utilization of zinc fertilizer in main food crops production system[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2011, 27(27): 12–17.
- [10] 张洪全, 畅延青. 中微量元素肥料及其螯合化[J]. *青岛化工学院学报*, 1989, (2): 119–124.
Zhang H Q, Chang Y Q. Medium and trace element fertilizers and their chelation[J]. *Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology*, 1989, (2): 119–124.
- [11] 贾舟, 陈艳龙, 赵爱青, 等. 硫酸锌和EDTA-Zn不同施用方法对第二季小麦籽粒锌和土壤锌有效性的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2016, 22(6): 1595–1602.
Jia Z, Chen Y L, Zhao A Q, *et al.* Effects of different application method of ZnSO_4 and EDTA-Zn on wheat grain zinc biofortification and soil zinc availability in the next year[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2016, 22(6): 1595–1602.
- [12] 王子腾, 耿元波. 国内外主要粮食作物对施用锌肥响应的研究进展[J]. *植物营养与肥料学报*, 2018, 24(3): 805–816.
Wang Z T, Geng Y B. Research advances on the response of main food crops to zinc fertilization at China and abroad[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2018, 24(3): 805–816.
- [13] Cakmak I, Kalayci M, Kaya Y, *et al.* Biofortification and localization of zinc in wheat grain[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(16): 9092–9102.
- [14] Cakmak I, Pfeiffer W H, McClafferty B. Biofortification of durum wheat with zinc and iron[J]. *Cereal Chemistry*, 2010, 87: 10–20.
- [15] Kutman U B, Yildiz B, Ozturk L. *et al.* Biofortification of durum wheat with zinc through soil and foliar applications of nitrogen[J]. *Cereal Chemistry*, 2010, 87: 1–9.
- [16] Shi R L, Zhang Y Q, Chen X P, *et al.* Influence of long-term nitrogen fertilization on micronutrient density in grain of winter wheat (*Triticum aestivum* L.)[J]. *Journal of Cereal Science*, 2010, 51: 165–170.
- [17] 常红. 小麦氮锌配施效应研究[J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2013, 35(11): 49–53.
Chang H. Study on the effect of combined application of nitrogen and zinc in wheat[J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2013, 35(11): 49–53.
- [18] 黄文川, 李录久, 李文高. 小麦氮锌配施效应及增产机理研究[J]. *核农学报*, 2000, 14(4): 225–229.
Huang W C, Li L J, Li W G. Effect of applying nitrogen combined with zinc on wheat yield[J]. *Journal of Nuclear Agriculture Sciences*, 2000, 14(4): 225–229.
- [19] 张永清, 吴俊兰. 石灰性褐土小白菜优质高产与氮、锌、锰肥配施[J]. *植物营养与肥料学报*, 2003, 9(3): 348–352.
Zhang Y Q, Wu J L. Study on the effect of N, Zn and Mn combined application on yield and qualities of Chinese cabbage in calcareous cinnamon soil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2003, 9(3): 348–352.
- [20] 杨清, 刘新保. 小麦氮、磷与锌配合施用的研究[J]. *中国农业科学*, 1995, 28(1): 15–24.
Yang Q, Liu X B. A study of coordinate application of N, P and Zn fertilizers on wheat[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 1995, 28(1): 15–24.
- [21] 唐新莲, 顾明华, 潘丽梅, 等. 氮、磷、钾、锌配施对小白菜产量和品质的效应[J]. *中国土壤与肥料*, 2007, (3): 47–51.
Tang X L, Gu M H, Pan L M, *et al.* Effect of combined application of N, P, K and Zn on the yield and quality of pakchoi[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2007, (3): 47–51.
- [22] 何忠俊, 华路. 氮锌交互作用对白菜三叶草叶片活性氧代谢和叶绿体超微结构的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2005, 24(6): 1048–1053.
He Z J, Hua L. Effect of the interaction between N and Zn on active oxygen metabolism and chloroplast ultrastructure of white clover leaves[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(6): 1048–1053.
- [23] Guo J X, Feng X M, Hu X Y, *et al.* Effects of soil zinc availability, nitrogen fertilizer rate and zinc fertilizer application method on zinc biofortification of rice[J]. *Journal of Agricultural Science*, 2015, 154(4): 1–14.
- [24] Mousavi S R, Galavi M, Rezaei M. The interaction of zinc with other elements in plants: A review[J]. *International Journal of Agriculture and Crop Sciences*, 2012, 4(24): 1881–1884.
- [25] Ova E A, Kutman U B, Ozturk L, *et al.* High phosphorus supply reduced zinc concentration of wheat in native soil but not in autoclaved soil or nutrient solution[J]. *Plant and Soil*, 2015, 393: 147–162.
- [26] Zhang W, Liu D Y, Li C, *et al.* Zinc accumulation and remobilization in winter wheat as affected by phosphorus application[J]. *Field Crops Research*, 2015, 184: 155–161.
- [27] 李惠英, 朱永官. 不同磷钾施肥量对小麦产量及其吸收的影响[J]. *中国生态农业学报*, 2002, 10(4): 51–53.
Li H Y, Zhu Y G. The effects of different levels of phosphorus and zinc fertilizers on productions and absorption in two barley species[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2002, 10(4): 51–53.
- [28] 练春兰, 鲍士旦, 史瑞和. 大麦磷钾相互关系的研究[J]. *土壤学报*, 1992, 29(3): 282–289.
Lian C L, Bao S D, Shi R H. Study on relationship between phosphorus and zinc in barley[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1992, 29(3): 282–289.
- [29] 刘鸣达, 王耀晶, 李艳利, 等. 不同磷浓度对土壤吸附锌特性的影响[J]. *土壤肥料*, 2005, (6): 12–14.

- Liu M D, Wang Y J, Li Y L, *et al.* Zn sorption characteristics of soil under different P levels[J]. *Soil and Fertilizer*, 2005, (6): 12–14.
- [30] 李鼎新, 党廷辉. 在MAF和DAP体系中土壤锌吸附的初步研究[J]. *土壤学报*, 1991, 28(1): 24–31.
- Li D X, Dang T H. Primary study on zinc adsorbed by soil in system of MAF and DAP[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28(1): 24–31.
- [31] Huang H G, Wang K, Zhu Z Q, *et al.* Moderate phosphorus application enhances Zn mobility and uptake in hyperaccumulator *Sedum alfredii*[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(5): 2844–2853.
- [32] 孙琴, 倪吾钟, 杨肖娥, 等. 磷对超积累植物—东南景天生长和积累锌的影响[J]. *环境科学学报*, 2003, 23(6): 818–824.
- Sun Q, Ni W Z, Yang X E, *et al.* Effects of phosphorus on the growth, zinc absorption and accumulation in hyperaccumulator — *Sedum alfredii* Hance[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(6): 818–824.
- [33] 张淑香, 王小彬, 金柯, 等. 干旱条件下氮、磷水平对土壤锌、铜、锰、铁有效性的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2001, 7(4): 391–396.
- Zhang S X, Wang X B, Jin K, *et al.* Effect of different N and P levels on availability of zinc, copper, manganese and iron under arid conditions[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2001, 7(4): 391–396.
- [34] 刘忠珍, 介晓磊, 刘世亮, 等. 石灰性褐土中磷锌交互作用及磷对锌吸附-解吸的影响[J]. *环境化学*, 2010, 29(6): 1079–1085.
- Liu Z Z, Jie X L, Liu S L, *et al.* Interaction of phosphorus with zinc and effects of phosphorus on the adsorption & desorption of zinc in calcareous cinnamon soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6): 1079–1085.
- [35] 王海啸, 吴俊兰, 张铁金, 等. 山西石灰褐土的磷锌关系及其对玉米幼苗生长的影响[J]. *土壤学报*, 1990, 27(3): 241–248.
- Wang H X, Wu J L, Zhang T J, *et al.* Studies on interaction between P and Zn and their influence on growth of corn seedlings on calcareous soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1990, 27(3): 241–248.
- [36] 刘忠珍. 石灰性土壤中磷与重金属(锌、镉)交互作用研究[D]. 郑州: 河南农业大学硕士学位论文, 2004.
- Liu Z Z. Study on interaction of phosphorus and heavy metal (zinc, cadmium) in calcareous soils[D]. Zhengzhou: MS Thesis of Henan Agricultural University, 2004.
- [37] 王岩. 磷、锌拮抗影响玉米锌营养状况作用研究[D]. 重庆: 西南大学硕士学位论文, 2018.
- Wang Y. Effects of phosphorus and zinc antagonism on the nutrition of maize zinc[D]. Chongqing: MS Thesis of Southwest University, 2018.
- [38] 索炎炎, 张翔, 司贤宗, 等. 磷锌配施对花生不同生育期磷锌吸收与分配的影响[J]. *土壤*, 2020, 52(1): 61–67.
- Suo Y Y, Zhang X, Si X Z, *et al.* Effects of combined application of phosphorus and zinc on phosphorus and zinc absorption and distribution in peanuts at different growth stages[J]. *Soils*, 2020, 52(1): 61–67.
- [39] 武际, 尹恩, 郭熙盛. 不同磷锌组合对小麦磷锌含量、积累与分配的影响[J]. *土壤通报*, 2010, 41(6): 1444–1448.
- Wu J, Yin E, Guo X S. Effects of different rates of P and Zn combination on phosphorus and zinc content, absorption and distribution of wheat[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2010, 41(6): 1444–1448.
- [40] 李伟, 袁亮, 张水勤, 等. 中低分子量腐殖酸提高冬小麦磷吸收和产量的机理[J]. *植物营养与肥料学报*, 2020, 26(11): 2043–2050.
- Li W, Yuan L, Zhang S Q, *et al.* Mechanism of middle and low molecular weight humic acids in promoting phosphorus fertilizer uptake efficiency and yield of winter wheat[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2020, 26(11): 2043–2050.
- [41] 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.
- [42] 关松荫. 土壤酶及其研究法[M]. 北京: 农业出版社, 1986.
- Guan S Y. Soil enzymes and their research methods[M]. Beijing: Agriculture Press, 1986.
- [43] 赵兰坡, 姜岩. 土壤磷酸酶活性测定方法的探讨[J]. *土壤通报*, 1986, (3): 138–141.
- Zhao L P, Jiang Y. Discussion on the determination method of soil phosphatase activity[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1986, (3): 138–141.
- [44] 李志坚, 林治安, 赵秉强, 等. 增值磷肥对潮土无机磷形态及其变化的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2013, 19(5): 1183–1191.
- Li Z J, Lin Z A, Zhao B Q, *et al.* Effects of value-added phosphate fertilizers on transformation of inorganic phosphorus in calcareous soils[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2013, 19(5): 1183–1191.
- [45] 沈欣, 李燕婷, 袁亮, 等. 氨基酸与锌配合喷施提高小白菜生物量、品质及锌利用效率[J]. *植物营养与肥料学报*, 2017, 23(1): 181–188.
- Shen X, Li Y T, Yuan L, *et al.* Effects of combined foliar application of amino acids with Zn increase the biomass, quality and zinc use efficiency of Chinese cabbage[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 2017, 23(1): 181–188.
- [46] 金彩霞, 韩晓增, 王守宇, 等. 碳酸盐草甸土玉米配合施用磷锌效应研究[J]. *农业系统科学与综合研究*, 2003, 19(2): 138–141, 144.
- Jin C X, Han X Z, Wang S Y, *et al.* Study on the effect of using phosphorus and zinc on maize in carbonate meadow soil[J]. *System Sciences and Comprehensive Studies in Agriculture*, 2003, 19(2): 138–141, 144.
- [47] 刘世亮, 刘忠珍, 刘芳, 等. 石灰性土壤中磷锌对小麦生长及锌吸收分配的影响[J]. *生态环境*, 2008, 17(1): 363–367.
- Liu S L, Liu Z Z, Liu F, *et al.* Effect of P and Zn on wheat growth, Zn absorption and distribution in calcareous soil[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(1): 363–367.
- [48] 刘芳, 刘忠珍, 刘世亮, 等. 磷锌配施对石灰性土壤磷锌有效性及小麦对其吸收分配的影响[J]. *土壤通报*, 2012, 43(4): 929–933.
- Liu F, Liu Z Z, Liu S L, *et al.* Effect of combined application of P and Zn fertilizers on P and Zn availability and their absorption and distribution by wheat in calcareous soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(4): 929–933.
- [49] Juma N G, Tabatabai M A. Effects of trace elements on phosphatase activity in soils[J]. *Soil Science Society America Journal*, 1977, 41: 343–346.
- [50] 宋福行, 焦念志. 锌离子对肽酶和碱性磷酸酶活性影响的初步研究

- [J]. *海洋科学*, 2003, 27(3): 64–65.
- Song F H, Jiao N Z. Preliminary study on the effect of Zn^{2+} on the activities of peptidase and alkaline phosphatase[J]. *Marine Science*, 2003, 27(3): 64–65.
- [51] 武苗苗. 黄土高原黄绵土-紫花苜蓿中的磷锌交互作用[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学硕士学位论文, 2020.
- Wu M M. Interaction between phosphorus and zinc in a loessial soil-alfalfa system on the loess plateau[D]. Yangling, Shaanxi: MS Thesis of Northwest A&F University, 2020.
- [52] 刘合满, 张兴昌, 苏少华. 黄土高原主要土壤锌有效性及其影响因素[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(3): 898–902.
- Liu H M, Zhang X C, Su S H. Available zinc content and related properties of main soil in the loess plateau[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3): 898–902.
- [53] Curtin D, Smillie G W. Soil solution composition as affected by liming and incubation[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1983, 47(4): 701–707.
- [54] 张会民, 吕家珑, 徐明岗, 等. 土壤性质对锌吸附影响的研究进展[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2006, 34(5): 114–118.
- Zhang H M, Lü J L, Xu M G, *et al.* Advances in soil properties effect on zinc adsorption[J]. *Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition)*, 2006, 34(5): 114–118.
- [55] 朱小平, 王义炳, 曹翠玉, 等. 白浆土磷锌关系的研究[J]. *南京农业大学学报*, 1995, 18(2): 69–73.
- Zhu X P, Wang Y B, Cao C Y, *et al.* Interaction of phosphorus and zinc in albic soil[J]. *Journal of Nanjing Agricultural University*, 1995, 18(2): 69–73.
- [56] Msaky J J, Calvet R. Adsorption behavior of copper and zinc in soils: Influence of pH on adsorption characteristics[J]. *Soil Science*, 1990, 150(2): 513–522.
- [57] 黄致华. 酸化剂对土壤磷及玉米养分吸收的影响[D]. 新疆石河子: 石河子大学硕士学位论文, 2017.
- Huang Z H. Effect of acidulant on soil phosphorus availability and nutrient uptake of maize[D]. Shihezi, Xinjiang: MS Thesis of Shihezi University, 2017.
- [58] 赵红华, 危常州, 候建伟, 等. 滴灌下酸性物质对石灰性土壤磷有效性及作物吸收的影响[J]. *土壤*, 2015, 47(5): 847–852.
- Zhao H H, Wei C Z, Hou J W, *et al.* Acidic materials on mobilization of phosphorus in calcareous soil and its impact on phosphorus uptake of drip-irrigated cotton[J]. *Soils*, 2015, 47(5): 847–852.