

File No. 19

土壤的磷固定与对策

土壤的磷固定是指施用到土壤里的肥料中水溶性磷养分在土壤中变成难溶性的磷酸盐化合物，不能或难以被作物吸收利用的现象，又被称为土壤的磷吸附。土壤的磷固定能力用磷吸附系数来表示，其测定方法是将一定量的风干细土放入烧瓶内，加入一定量的磷酸铵溶液后放置 24 小时过滤，分析滤液中的残留磷酸量就可以求出被土壤吸附了的磷量。土壤的磷吸附系数单位是 mg/100g 干土，该系数越高，证明土壤的磷固定能力越强，施用到土壤里的磷肥更容易变成难溶性磷酸盐化合物，难以发挥应有的肥料效果。

土壤胶体在磷固定中起着非常重要的作用。土壤胶体是粘土矿物，腐殖质和从土壤溶液析出的铁，铝，锰，硅等不溶性氧化物和氢氧化物构成的直径数 nm~数 μm 的微细粒子状物质，主要是粘土矿物和腐殖质以及这 2 种物质的复合体。其中粘土矿物是层状硅酸盐矿物，是含有部分铁的硅铝氧化物的结晶体。

粘土矿物中的铝和铁具有这样的性质，即随着土壤 pH 倾向酸性，溶解到土壤溶液里的可能性增大。这个性质称为铝和铁的活性化，溶出到土壤溶液中的铝和铁成为活性铝离子和活性铁离子。另外，施用到土壤里的水溶性磷也因土壤 pH 的不同而离解成不同的磷酸离子。例如， $\text{pH} < 2$ 时基本上不会离解，维持磷酸 (H_3PO_4) 的状态。 $\text{pH} 2 \sim 7$ 时则有 1 个氢离子 (H^+) 离解，成为 H_2PO_4^- 离子。 $\text{pH} 7 \sim 12$ 时则会有 2 个氢离子离解出来，成为 HPO_4^{2-} 离子。而 $\text{pH} > 12$ 时，所有的 3 个氢离子都离解出来，成为 PO_4^{3-} 离子。图 1 是土壤溶液 pH 对水溶性磷的离子化的影响示意图。

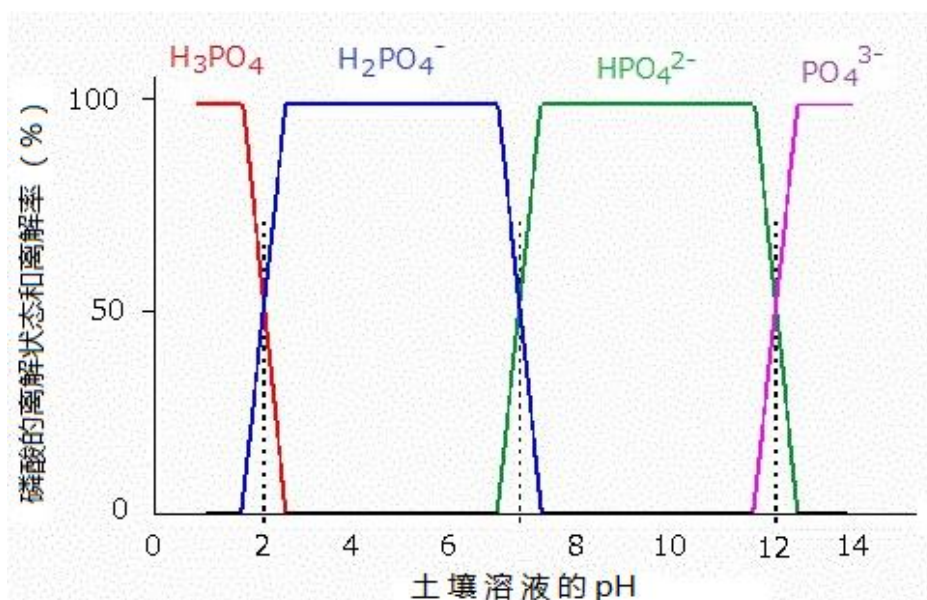
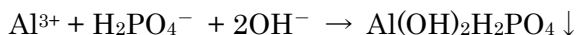


图 1. 土壤 pH 对磷酸的离子化影响

溶出到土壤溶液中的铝离子和铁离子会与离解出氢离子后成为阴离子的磷酸离子结合，生成难溶性的磷酸铝和磷酸铁，从土壤溶液析出沉淀，变成难以被植物吸收利用的形态。铝离

子和铁离子与磷酸离子在土壤中的反应式是：



值得注意的是，粘土矿物的铝和铁溶出量受到 pH 的支配，pH 越低则铝和铁的溶出量越多。即土壤 pH 越低（土壤酸性越强）磷吸附系数就越大，固定的磷就越多。图 2 是土壤的磷固定示意图。

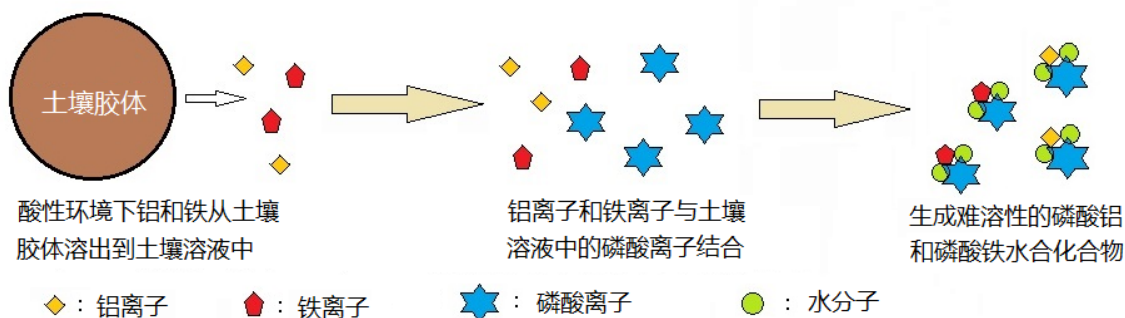
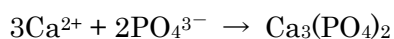


图 2. 土壤的磷固定示意图

另外，在一定的环境下，钙也能够与磷结合生成难溶性的磷酸钙化合物。根据土壤 pH 不同，钙离子与磷酸离子的反应可以生成磷酸一钙（ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ），磷酸二钙（ CaHPO_4 ）和磷酸三钙（ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ）这 3 种磷酸钙化合物。通常，酸性条件下生成的都是磷酸一钙，弱酸性弱碱性条件下生成磷酸一钙和磷酸二钙，强碱性条件下容易生成磷酸三钙。磷酸一钙是水溶性，磷酸二钙是难溶性物质，可以被植物吸收利用，不属于磷固定。与此相比，磷酸三钙则是难溶性物质，若磷与钙结合生成磷酸三钙的话，就难以被植物吸收。生成磷酸三钙的反应式如下：



因此，在过度施用石灰导致土壤 pH 超过了 8.5 的强碱性土壤容易发生钙的磷固定现象。在干旱地区的重盐碱地，容易观察到钙引起的磷固定现象。

表示土壤磷固定能力的磷吸附系数因土壤种类而有很大的差异。冲积土和砂壤土中的粘土矿物少，磷吸附系数低，而火山灰土壤，特别是黑色火山土含有大量的粘土矿物，在酸性环境中溶出的活性铝离子和活性铁离子多，磷吸附系数高。磷吸附系数由土壤自身具有的化学性所决定，要进行改良是非常困难的工作。

表 1 是日本代表性土壤的磷吸附系数。

表 1. 日本代表性土壤的磷吸附系数

土壤种类	腐殖质火山灰土壤	火山灰土壤	洪积土壤	冲积土壤
磷吸附系数	>2000	1500~2000	700~1500	<700

关于土壤的磷固定，可以采用以下的方法来减轻其危害。

1. 施用堆肥和腐殖酸类的材料来改良土壤

大量施用堆肥和腐殖酸类材料来改良土壤，可以降低土壤的磷吸附系数。堆肥等有机物可以包含磷离子，减少磷与土壤胶体的接触。另外，堆肥中的有机物在分解时会增殖大量的土壤微生物，这些微生物会将磷吸收到体内用于生长繁殖，构成生物体而成为有机态磷。当微生物死亡后有机态磷分解放出的无机态磷因为有有机物的保护，不易被土壤固定，可以供植物吸收利用。

腐殖酸可以吸附铁，铝，钙离子，生成稳定的化合物。腐殖酸的存在可以减少土壤溶液中铝，铁，钙离子数量，阻碍它们与磷酸离子的结合，减轻磷固定。另外，难溶性磷酸盐与腐殖酸接触后，腐殖酸可以与铁，铝，钙生成络体，将吸附的磷重新变回可被植物吸收利用的状态。

2. 调节土壤 pH，减少活性铝离子和活性铁离子

粘土矿物中的铝离子和铁离子的溶出量受到土壤 pH 的控制，通过调节土壤 pH，可以减少铝离子和铁离子的溶出，降低磷吸附系数。方法是施用适量的石灰或苦土石灰，将土壤 pH 调节到 5.5~6.5 的弱酸性。必须注意石灰或苦土石灰的施用量，不能过量，以免导致土壤变成强碱性，发生钙的磷固定。

3. 通过冠水使难溶性磷酸盐再溶解

在冠水缺氧的情况下土壤呈还原状态，难溶性磷酸铁中的二价铁会被还原成铁，溶解释放出磷酸离子到土壤中。有实验结果证明，同样的土壤经过冠水变成还原状态后，可供性磷的数量要比旱地状态时增加 1.6~6.5 倍。黑色火山土在冠水还原后的可供性磷的增加量约 1.6~3.6 倍，而其他土壤的增加量可达 4 倍以上。这是因为黑色火山土的活性铝离子造成的磷固定较多，受还原状态影响再次溶解释放出来的磷酸离子数量受到抑制，其效果不如其他种类的土壤。在日本，水田采用冬季冠水来减轻土壤的磷固定的耕作方式已经得到利用。

4. 种植可利用难溶性磷酸盐的植物

植物的根会分泌出根酸来帮助吸收养分。某些植物分泌的根酸可以与难溶性磷酸铝和磷酸铁之间产生配体交换反应，形成溶解度高的有机酸-金属螯合络体，释放出磷，让其回复到植物可吸收的状态。例如，豆科植物的羽扇豆 (*Lupinus luteus* L.) 可以分泌出柠檬酸，与难溶性磷酸铁形成磷酸-铁-柠檬酸复合体，可溶解于水后吸收利用。又如热带地区栽培的树豆 (*Cajanus cajan* (L.) Millsp.) 分泌出的番石榴酸可以溶解难溶性的磷酸铁，释放出磷酸离子。还有许多植物可以分泌草酸和丙二酸，它们亦有溶解难溶性磷酸盐的效果。

在休耕地或休耕季节栽培这些能够吸收利用难溶性磷酸盐的植物作为绿肥，其茎叶分解后释放出的磷可以再次被植物吸收利用。

5. 改善施肥方式，减少磷固定

将过磷酸钙和重过磷酸钙与堆肥或腐殖酸混合后施用，可以减轻磷固定。采用侧条深层施肥或下层施肥方式，将磷肥集中施用在作物根系近旁，可以减少磷与土壤的接触面积，降低磷固定。磷吸附系数高的黑色火山土则参考土壤中的有效磷含量和磷吸附系数来决定施用量和施用位置。钙镁磷肥等枸溶性的磷肥不易被固定，施用于磷吸附系数高的黑色火山土上可以表现出较高的肥效。同时含有水溶性磷和枸溶性磷的重烧磷或混合磷肥也适用于磷吸附系数高的土壤。