

# 石灰性土壤中锰素营养的研究

## II. 土壤有效锰的测定

张维理 张乃凤

(中国农业科学院土壤肥料研究所)

自从 Leeper<sup>[5]</sup> 首先提出用对苯二酚提取土壤易还原态锰评价土壤供锰状况以来,四十多年间各国的土壤农化工作者陆续设计并使用了种类繁多的土壤有效锰的提取剂。将其归纳大致可分为五类。

1. 中性盐溶液: 提取的为土壤代换态锰。
2. 弱还原剂: 可提出土壤中价数较高的氧化锰, 这部分氧化锰易于还原而被作物吸收。
3. 有机络合剂: 可提取土壤中的二价锰以及在提取过程中释放出的一部分结合态的锰。
4. 磷酸或磷酸盐溶液: 可溶解释放土壤中一部分较难溶的锰, 这部分锰可能易于为作物吸收作用
5. 水或 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等酸的稀溶液: 此类提取剂主要用于 pH 较低的酸性土壤, 所提取出的锰易于被作物吸收利用。

在这些提取剂当中, 用 1N 中性 NH<sub>4</sub>Ac + 0.2% 对苯二酚提取土壤易还原态锰是一种为较多的研究人员所肯定的测定方法, 但是他们所采用的临界指标极不一致, 因此使得结果的评价难于把握。1N 中性 NH<sub>4</sub>Ac 也是应用较广的一种提取剂, 很多试验都证实 1N 中性 NH<sub>4</sub>Ac 提取的代换态锰与植株吸锰量显著相关, 不过该法是否适用于石灰性土壤尚待进一步研究。有机络合剂 DTPA, EDTA 近年中越来越多的被用来提取土壤有效锰, 多数试验证实有机络合剂适用于各种类型的土壤, 但也有少数试验所得结论与此相反。据报道, Hoff<sup>[4]</sup> 提出的 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液作为石灰性土壤的有效锰提取剂是较理想的, 但随着原子吸收分光光度分析逐步取代比色分析, 该法是否仍具其优越性尚需验证。本项研究的目的是对八种方法加以比较和评价, 以确定适合我国北方石灰性土壤采用的土壤有效锰的测定方法。

### 一、试验方法

盆栽试验参见参考文献[3]。土壤样本与植株样本的采集同时进行。

测定土壤有效锰的八种方法是:

1. 1N 中性 NH<sub>4</sub>Ac: 土:液 = 5:50 (即 5 克风干土加 50 毫升提取剂), 震荡 30 分钟, 放置 6 小时并时加摇动, 过滤后用原子吸收分光光度计测定。

2. 1N 中性  $\text{NH}_4\text{Ac}$  + 0.2% 对苯二酚; 步骤同 1。
3. DTPA pH7.3: 0.005M DTPA + 0.01M  $\text{CaCl}_2$  + 0.1M TEA, 土:液 = 5:25, 震荡 2 小时过滤后测定。
4. DTPA pH8.5: 0.005M DTPA + 0.01M  $\text{CaCl}_2$  + 0.1M TEA, 其余步骤同 3。
5. EDTA pH7.0: 0.01M EDTA, 土:液 = 5:25, 震荡 2 小时过滤后测定。
6. EDTA pH8.5: 0.01M EDTA + 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 其余步骤同 5。
7. EDTA pH9.3: 0.01M EDTA + 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , 其余步骤同 5。
8. 1M  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ; 土:液 = 5:50, 震荡 2 小时过滤后测定。

## 二、土壤有效锰测定方法的评价

从表 1 可以看出, 三次采样测定中土壤易还原态锰的含量都与植株吸锰量呈显著正相关。而 DTPA pH7.3 提取的土壤有效锰与植株吸锰量的关系随采样时间、栽培类型的不同呈较大的变化。“7714”网室盆栽 35 天采样相关系数为 0.8173\*\* 达极显著水平, 53 天后采样相关系数降至 0.6269\*, 而在“农大 139”温室盆栽 51 天后采样相关系数仅为 0.2181。EDTA +  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  pH9.3 的情形与 DTPA 一致, 只是较 DTPA 更不稳定。从表 1 还可看出, 1N  $\text{NH}_4\text{Ac}$  pH7.0、EDTA pH7.0、1M  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、EDTA +  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  pH8.5 提取的土壤锰与植株的吸锰量均无正相关性, 而 DTPA pH 8.5 提取的土壤锰与植株吸锰量显著正相关。这说明随着施锰量的增加, 土壤有效锰的供应亦在增加。但适宜的测定方法还应能对施入的不同量的  $\text{MnSO}_4$  进行提取和分辨, 才能正确描述随着施锰量的增加使土壤有效锰供应增加的程度。根据各种方法对施入的  $\text{MnSO}_4$  的提取及其统计分析 (图 1) 可以看出, 八种提取剂对施入的  $\text{MnSO}_4$  的提取和分辨的顺序为: 1N  $\text{NH}_4\text{Ac}$  + 0.2% 对苯二酚 > DTPA pH7.3、DTPA pH8.5 > EDTA pH7.0、EDTA + 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  pH8.5、EDTA + 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  pH9.3、1M  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、1N  $\text{NH}_4\text{Ac}$  pH7.0。

本研究均采用原子吸收分光光度法分析提取液中的锰, 就 AA-610S 型和 Perki-Elmer 5000 型原子吸收分光光度计来说, 当提取液中的含锰量在 0.1—15 ppm 的范围时, 采用乙炔-空气火焰测定待测液中的锰, 其分析结果有较高的精确度和重现性, 超出此范围虽然仍可检出但精确度和重现性较差。八种方法中用 DTPA pH 8.5 提取土壤所得待测液的含锰量低于 0.1 ppm, 因此若不对浸提液进行浓缩就不易保证该法的测定结果有足够的精确度。

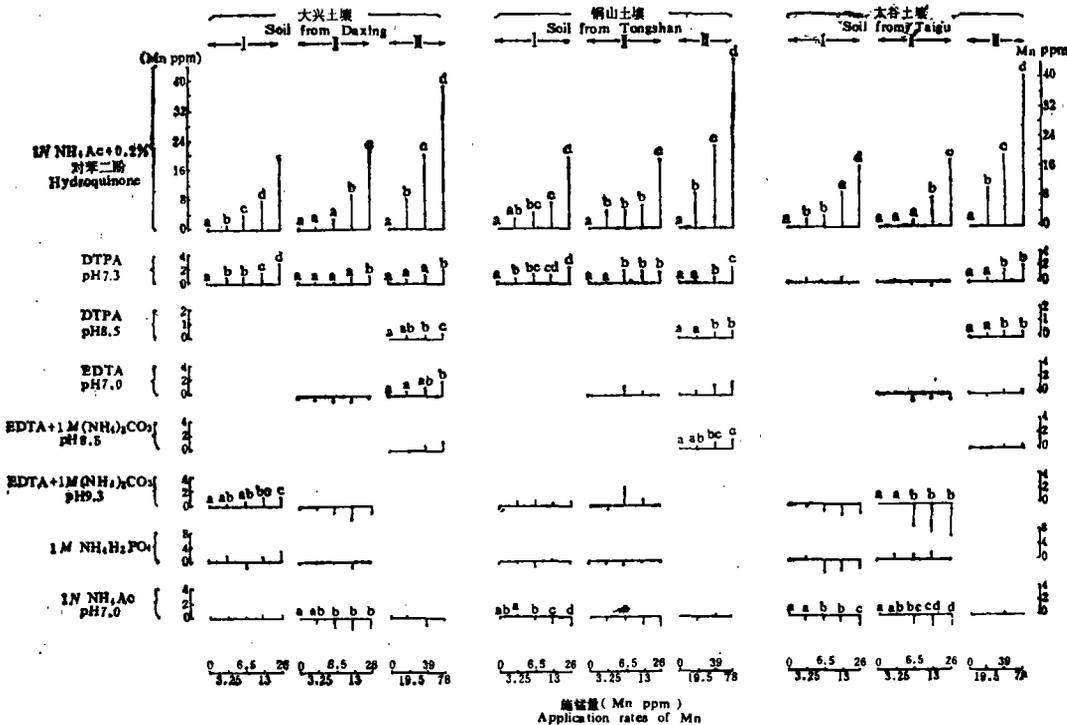
用原子吸收分光光度计测定时使用含高量盐的溶液做提取剂往往产生所谓“基体效应”<sup>[2]</sup>干扰锰的测定, 本项研究中采用 1M  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (含盐 11.6%)、EDTA + 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (含盐 9.6%) 做为提取剂时即出现了这种情况。对磷酸盐来说因磷酸根而产生的“阴离子干扰”对锰的测定也有严重影响。可以认为上述方法均不适用于原子吸收分光光度分析。

从表 2 可以看出, 除用 1N  $\text{NH}_4\text{Ac}$  + 0.2% 对苯二酚提取的易还原态锰在三次采样测定中结果较稳定外, 其他方法提取的锰短时间内显著下降。如土培 35 天后三种土壤上 1N 中性  $\text{NH}_4\text{Ac}$  提取的代换态锰的平均值为 5.36 ppm, 86 天后下降到 0.75 ppm, 考虑到植株在 51 天当中的总吸锰量不超过 800 ppm, 而在此期间土壤代换锰的减少量却高达

表 1 不同方法测得的土壤有效锰含量与小麦植株吸锰量的相关系数(r 值)

Table 1 Soil available Mn extracted by different methods in relation to Mn uptake by wheat plants

测定方法 Tested methods	春麦“7714”网室栽培 Spring wheat grown in screen house		冬麦“农大 139”温室栽培 Winter wheat grown in green house
	培养 35 天后采样 Sampling after plants grew for 35 days	培养 53 天后采样 Sampling after plants grew for 53 days	培养 51 天后采样 sampling after plants grew for 51 days
1N NH <sub>4</sub> Ac + 0.2% 对苯二酚 Hydroquinone	0.5979*	0.6545*	0.6640*
1N NH <sub>4</sub> Ac pH7.0	-0.7760	-0.8803	-0.9538
DTPA pH 7.3	0.8173**	0.6269*	0.2181
EDTA + 1M(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pH9.3	0.8065**	0.4026	—
EDTA + 1M(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pH8.5	—	—	-0.7237
EDTA pH7.0	—	-0.8972	-0.8438
1M NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-0.0159	-0.0262	—
DTPA pH8.5	—	—	0.7294*



注: 1. 位于横坐标上的纵线所表示的土壤含锰量系为土壤各施锰处理的浸提测定结果减对照处理的浸提测定结果, 小写字母不同表示不同的处理间某种方法的测定结果 0.05 水平差异显著, 无字母表示无显著差异。  
2. I 为盆栽 35 天后采样; II 为盆栽 53 天后采样; III 为盆栽 86(35+51)天后采样。

图 1 八种方法对施入土壤的锰的提取

Fig. 1 Extraction of Mn applied in soils by eight methods

表 2 土壤天数不同时的土壤样本测定结果(代换态锰: ppm)

Table 2 Exchangeable Mn in soil after different periods of plant culture (ppm)

土壤天数 Days	采土地点 Sampling locality	测定方法 Tested methods					
		1N NH <sub>4</sub> Ac + 0.2% 对苯二酚 Hydroqui- none	1N NH <sub>4</sub> Ac pH7	DTPA pH7.3	EDTA + 1M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pH9.3	1MNH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	EDTA pH7
35 天	大兴	77.33	8.60	8.63	11.67	60.33	
	铜山	128.7	4.47	10.87	15.73	79.33	
	太谷	125.7	3.00	12.90	18.73	68.67	
	平均值 Means	110.6	5.36	10.80	15.38	69.44	
53 天	大兴	77.00	7.60	7.57	9.87	58.33	10.27
	铜山	129.0	4.30	8.80	14.40	68.67	8.40
	太谷	129.7	2.67	9.97	16.77	59.67	7.88
	平均值 Means	111.9	4.86	8.78	13.68	62.22	8.85
86(35+51)天	大兴	72.73	1.67	2.48			6.38
	铜山	121.5	0.50	3.27			3.60
	太谷	112.3	0.20	2.28			3.03
	平均值 Means	102.2	0.79	2.68			4.34

表 3 不施锰的盆钵中植株含锰量与土壤代换态锰含量的比较(单位: ppm)

Table 3 Mn contents of plants as compared with exchangeable Mn in soil without application of MnSO<sub>4</sub>

采样时间 Time of sampling	大兴 Daxing		铜山 Tongshan		太谷 Taigu	
	植株含 Mn content of plants	代换态 Mn Exchangeable Mn in soil	植株含 Mn content of plants	代换态 Mn Exchangeable Mn in soil	植株含 Mn content of plants	代换态 Mn Exchangeable Mn in soil
"7714" 盆栽 35 天 "7714" grew for 35 days	49.11	8.60	52.42	4.47	68.43	3.00
"7714" 盆栽 53 天 "7714" grew for 53 days	33.72	7.60	33.59	4.30	40.87	2.67
"农大 139" 盆栽 51 天(土培 时间为 86 天) "Nongda 139" grew for 51 days (cultured for 86 days)	35.17	1.67	67.67	0.50	77.83	0.20

18280 ppm [(5.36 - 0.79) × 4000 = 18280], 可以认为这种下降并非因植株对锰的吸收所引起。表 3 结果则进一步说明三次采样测定中土壤代换态锰的急剧下降与作物的锰素营养状况或者说与土壤供锰状况并无联系。

表 4 风干及新鲜土样有效锰的测定结果

Table 4 Available Mn in fresh and air-dried soil samples

采土地点 Sampling locality	施锰量 (ppm) Mn rates	测定方法 Tested method					
		1N NH <sub>4</sub> Ac pH7			对苯二酚 1N NH <sub>4</sub> Ac + 0.2 Hydroquinone		
		鲜土样 Fresh sample	风干土样 Air-dried sample	风干土样较鲜土样 增加或减少的% Increase or decrease by air-drying(%)	鲜土样 Fresh sample	风干土样 Air-dried sample	风干土样较鲜土样 增加或减少的% Increase or decrease by air drying(%)
大兴 Daxing	0	0.97	1.67	+72.2	70.37	72.13	+3.4
	19.5	0.93	1.67	+79.6	89.30	89.17	-0.2
	39	1.07	1.37	+28.0	116.5	112.0	-3.9
	78	0.93	1.40	+50.5	145.4	148.4	+2.1
	平均值 Mean	0.98	1.53	+56.1	105.4	105.5	+0.2
铜山 Tongshan	0	0.23	0.50	+117.4	122.8	121.5	-1.0
	19.5	0.13	0.40	+207.7	142.3	142.8	+0.4
	39	0.13	0.60	+361.5	163.8	166.2	+1.4
	78	0.20	0.53	+165.0	211.5	210.8	-0.3
	平均值 Mean	0.17	0.51	+200.0	160.1	160.3	+0.1
太谷 Taigu	0	0.17	0.20	+17.6	120.1	112.3	-6.5
	19.5	0.13	0.23	+76.9	139.3	130.1	-6.6
	39	0.23	0.30	+30.4	162.8	155.7	-4.4
	78	0.17	0.30	+76.5	196.8	194.0	-1.4
	平均值 Mean	0.18	0.26	+44.4	154.8	148.0	-4.4
相关系数(r 值) Correlation coefficient		0.9472**			0.9947**		

上述分析同样适用于说明土培时间不同对 DTPA pH 7.3、EDTA pH 7.0、EDTA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pH 9.3 及 1M NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 几种方法提取结果的影响。由此看来,采用此类方法测定土壤有效锰时若采样时间不一致将会给测定结果的评价和解释带来许多问题。

土壤样本的风干或放置会使水溶态锰和代换态锰含量增加,这一现象已为很多研究者所注意<sup>[7]</sup>。本研究中为保证大量土壤样本分析条件的一致,各种方法均采用风干样本,同时比较了样本风干时 1N NH<sub>4</sub>Ac 及 1N NH<sub>4</sub>Ac + 0.2% 对苯二酚两种方法测定结果的影响(表 4)。从表 4 可以看出对 1N 中性 NH<sub>4</sub>Ac + 0.2% 对苯二酚来说,风干土样与鲜土样的测定结果相差甚微,增减不超过 ±7%,但对 1N NH<sub>4</sub>Ac 来说测定结果变化很大,风干土样较鲜土样测定结果的增长可达两倍以上。由此可见样本风干对此法的影响不容忽视。要避免样本贮放条件对分析结果的影响,唯一的办法是使用保持田间水分的鲜土样并尽量减少贮放时间;但当样本的数量很大时很难一次分析完所有的样本,而湿润样本贮放时间的不同仍会引起样本水分散失量不同而给分析结果带来很大的影响,从这一角度考虑,提取土壤易还原态锰受样本风干的影响很小,因此在实际使用中具有很大的优越性。

对风干样本及鲜土样本测定结果的相关分析说明：本试验中由风干样本和鲜土样本测得的结果所反映出的石灰性土壤上易还原态锰和代换态锰的变化趋势是一致的。

根据前面的讨论,考虑到与植株吸锰量的相关性、对施入的  $MnSO_4$  的提取和分辨、分析方法、采样时间、样本风干的影响等诸方面的因素,以用  $1NNH_4Ac + 0.2\%$  对苯二酚提取出的易还原态锰可较好的反映出石灰性土壤有效锰的供应状况。用易还原态锰对植株吸锰量进行回归,三次采样的测定结果得到的三个回归方程式及其图形参见图 2,可以看出三个方程中  $y$  和  $x$  的相关系数的置信度并不很高,均为 0.05 水平显著,做图时各座标点与回归直线的离散度也较大。

业已了解,作物对锰的吸收不仅与土壤有效态锰的含量有关,而且受到土壤 pH、有机质、 $CaCO_3$  含量等因子的影响。因此,在测定土壤有效态锰的同时也要考虑到上述土壤因子,才能提高预测土壤供锰状况的精确程度。为筛选最优回归方程,排除不必要的因素,可按逐步回归的步骤<sup>[1]</sup>构造多元回归模式。将土壤 pH、 $CaCO_3$  含量、有机质含量、土壤代换量、易还原态锰含量五个因子同时作为对  $y$ (植株吸锰量)可能起作用的自变量,淘汰掉对  $y$  无显著影响的土壤因素,得到的回归方程式及其图形参见图 3。显而易见,回归模式(4)、(5)、(6)的精度大大高于式(1)、(2)、(3),各座标点在三维空间的位置与二元回归方程所表示出的平面十分吻合。

以上结果还说明石灰性土壤中的易还原态锰、 $CaCO_3$  以及有机质含量与作物对锰的吸收有密切关系,而在不同的栽培条件下对作物吸锰量影响最大的土壤条件也不同。温室栽培时温度较高,土壤有机质对植株吸锰量有明显的作用,网室栽培时则温度较低,土壤  $CaCO_3$  显著影响植株对锰的吸收。已知土壤中锰的溶解度受 pH 条件的影响,而在石灰性土壤上土壤 pH 变化主要是由  $CaCO_3$  的水解所决定的。栽培条件下此过程受  $CO_2$  分压控制。从下式可以看出这种关系:

$$\log Ca^{++} + 2pH = 9.74 - \log CO_2(g)^{[6]}$$

土壤温度高时,一方面植物根系和微生物活动旺盛因而  $CO_2$  分压高,  $CaCO_3$  水解程度弱,土壤 pH 较低,此时由于  $CaCO_3$  所引起的对锰的固定作用较弱;另一方面有机态养分的矿质化过程也较强烈,可释放出较多的有机态锰供作物利用。故在温室盆栽中(较高温度的栽培条件下),随着土壤有机质含量的增加作物吸锰量显著提高,而土壤  $CaCO_3$  含量变化并不显著影响作物对锰的吸收。温度低时植物根系和土壤微生物活动弱,  $CO_2$  分

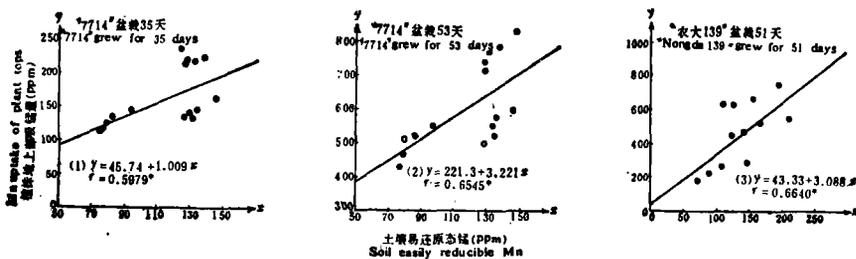
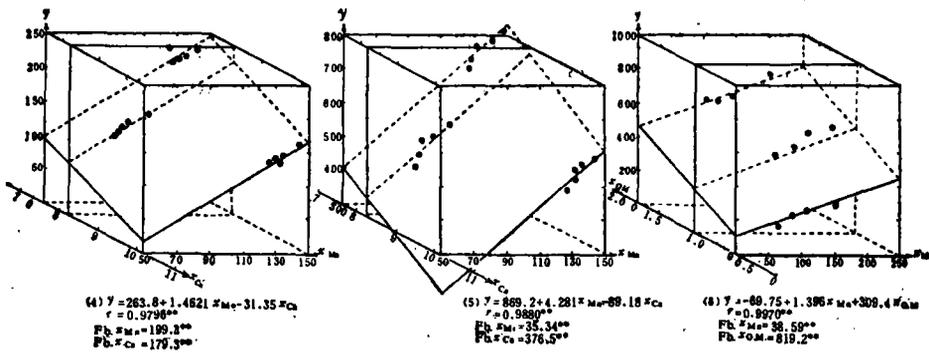


图 2 小麦植株吸锰量与土壤易还原态锰含量的关系  
Fig. 2 Mn uptake by wheat plants in relation to soil easily reducible Mn



$y$ ——植株地上部吸锰量 (ppm);  $x_{Mn}$ ——土壤易还原态锰

图3 小麦植株吸锰量与土壤易还原态锰、土壤碳酸钙及土壤有机质的多元回归

Fig. 3 Multiple regression of Mn uptake by wheat plants with soil easily reducible Mn,  $CaCO_3$ , and organic matter

压低,由  $CaCO_3$  的水解引起的对锰的固定作用较强,此外有机养分的矿质化过程也弱,因而土壤  $CaCO_3$  的含量状况明显影响作物对锰的吸收。

### 三、关于土壤易还原态锰临界指标的讨论

由于缺乏足够的田间试验资料,这里只能根据本试验的结果就土壤易还原态锰的临界指标提出如下看法。前已述及土壤易还原态锰含量、 $CaCO_3$  含量、有机质以及栽培条件与作物吸锰有关。显然,评价土壤供锰状况不宜仅取易还原态锰含量的单一指标,而应考虑到以上诸因子的综合状况。当气温低(如越冬作物或早春播种的作物)、 $CaCO_3$  含量高、有机质含量低时,土壤易还原态锰的临界指标可高一些,反之则低一些。本项研究中,大兴土壤易还原态锰含量为 85ppm,施锰后有一定效果。铜山土壤为 144ppm,但其  $CaCO_3$  含量高,低温栽培条件下作物的锰营养水平低,施锰后有一定效果。温度高时作物锰营养水平高,施锰的效果不明显。太谷土壤有机质含量高、 $CaCO_3$  含量低,虽然其易还原态锰含量(128ppm)低于铜山土壤,在不同栽培条件下作物锰素营养水平均较高,施锰后效果不明显。

### 四、小 结

用八种方法提取三个石灰性土壤上五种锰肥处理的小麦盆栽试验土壤,比较了各种方法与植株吸锰量的相关性、对施入土壤的  $MnSO_4$  的提取和分辨、分析方法、土培时间、土壤样本的风干对测定结果的影响。结果表明:  $1N NH_4Ac + 0.2\%$  对苯二酚提取出的易还原态锰可较好反映出土壤供锰状况。而 DTPA pH 7.3、DTPA pH 8.5、EDTA pH 7.0、

EDTA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pH8.5、EDTA + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pH9.3、1MNH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>以及 1NNH<sub>4</sub>Ac pH7 似均不适用于石灰性土壤有效锰的测定。在一定的栽培条件下, 根据土壤易还原态锰、CaCO<sub>3</sub> 或有机质含量的综合状况预测土壤锰素养分供应的丰缺程度, 可做出较为准确的判断。

### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院数理所数理统计组, 1974: 回归分析方法。科学出版社, 114—116 页。
- [2] 南开大学化学系, 1978: 仪器分析(上册), 人民教育出版社。155—162 页。
- [3] 张维理、张乃凤, 1984: 石灰性土壤中锰素营养的研究 I. 小麦对锰肥的吸收与锰肥肥效。土壤学报, 第 21 卷 1 期, 37—44 页。
- [4] Hoff, D. J. and Mederski, H. J., 1958: The chemical estimation of plant available soil Mn. Soil Sci. Soc. Proc., 22: 129—132.
- [5] Leeper, G. W., 1935: Mn deficiency of cereals, Plot experiments and a new hypothesis. Proc. Roy. Soc. (Victoria) 47(11): 225—261.
- [6] Lindsay, W. L., 1979: Chemical equilibria in soils. p. 98, New York, John Wiley and Sons.
- [7] Sherman, G. D. and Harmer, P. M., 1942: The manganese-manganic equilibrium of soils, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 7: 398—405.

# STUDY ON NUTRITION OF Mn IN CALCAREOUS SOILS

## II. SOIL TESTS FOR AVAILABLE Mn

Zhang Weili and Zhang Naifeng

*(Institute of Soil and Fertilizer, Academy of Agricultural Science, Beijing)*

### Summary

Studies were made for eight methods of extracting available Mn from three calcareous soils which received  $MnSO_4$  at 5 rates to evaluate their correlations with Mn uptake of plants, their abilities to extract amounts of applied Mn, and their applicabilities to atomic absorption spectrography. The influences of the duration of plant growth and air drying of soil samples on soil tests were also studied.

Of the eight methods investigated, the extraction of soil Mn with 1N  $NH_4Ac$ +0.2% hydroquinone at pH 7.0 can well indicate plant available Mn status of the soil. All the other methods, i.e. DTPA+CaCl<sub>2</sub>+TEA at pH 7.3, DTPA+CaCl<sub>2</sub>+TEA at pH 8.5, EDTA at pH 7.0, EDTA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at pH 8.5, EDTA+(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at pH 9.3, 1M  $NH_4H_2PO_4$  and 1N  $NH_4Ac$  at pH 7.0 are unsuitable for estimating plant available Mn in calcareous soils.

Multiple regression analysis which involves extraction of soil Mn with  $NH_4Ac$ +hydroquinone and several soil factors demonstrated that in given cultural conditions, inclusion of soil CaCO<sub>3</sub> of organic matter in the equation can improve Mn uptake predictability.