

柠檬酸提取法测定土壤有效钼的估价

朱端卫 刘雄德

(华中农业大学)

摘 要

盆栽试验和室内化学分析结果表明,采用pH3.3的柠檬酸缓冲溶液对土壤钼的测定值与蔬菜吸钼间取得了良好相关性, $r=0.851^{**}$ ($n=22$) 达到极显著水准。而常用的酸性草酸铵提取法测得的土壤钼与蔬菜增产率之间却相关性不大,原因在于酸性草酸铵提取土壤钼的强度过大,从而夸大了土壤钼的有效量。而柠檬酸提取法避免了这一现象。

多年来,国内外许多学者对土壤有效钼提取剂进行了大量的研究工作,其中有些结果对酸性草酸铵提取土壤钼的效果提出了异议。Gembarzewski 等认为,用酸性草酸铵提取的土壤钼量对提供土壤钼的供应状况的信息并不可靠。Sharma 和 Minhas 通过植物温室试验结果比较,发现热水提取的土壤钼与作物籽实中钼具有较好的相关性,而草酸铵、柠檬酸等提取的钼与作物吸钼无关。Lombin和 Sultana等人的研究结果则认为,酸性草酸铵可作为土壤有效钼的提取剂。青长乐在酸性紫色土小麦盆栽试验中发现,小麦秸秆含钼量与酸性草酸铵提取的土壤有效钼量之间呈极显著正相关。其实,这些不同意见自 Grigg提出用酸性草酸铵作为土壤有效钼的提取剂以来便始终存在着。因此,要判断土壤钼供应状况,就要对不同提取剂的植物钼效应进行研究。为此,我们根据化学分析和盆栽试验的结果,提出了用柠檬酸缓冲溶液作为土壤有效钼的提取剂,以蔬菜作为指示作物,研究了黄棕壤、灰潮土中有效钼存在的状况,并与酸性草酸铵法加以比较,从而确定柠檬酸法的实用性。

一、材料与方法

供试土壤选用武汉市的黄棕壤和灰潮土,这两类土壤在武汉市和长江中游地区广泛分布,其有关农化性质见表1。将土样风干打碎后过3毫米筛,混匀,装钵,每钵装土7公斤,分NPK和NPK+Mo两种处理。NPK处理为硫酸铵(每钵1.05克N),磷酸二氢铵(每钵1.05克 P_2O_5),硫酸钾(每钵1.40克 K_2O),NPK+Mo处理为对照肥底上增施钼酸铵(每钵1.0

表1 供试土壤的有关农化性质

土壤类型	采样地点	pH (水)	粘 粒 (g/kg)	有机质 (g/kg)	活性铁* (mg/kg)	交换酸	交换钙 (cmol/ kg土)	交换 镁	有效养分(mg/kg)				
									N	P	K	M_o^a	M_o^b
黄棕壤	武汉市九峰	5.15	445	24.0	4650	5.17	5.95	2.06	145	7.4	87.1	0.058	0.145
灰潮土	武汉市慈惠	8.35	384	19.0	3600	—	—	—	77.8	28.3	116.0	0.140	0.183

* 用pH3.3酸性草酸铵提取, a. 柠檬酸法提取钼, b. 酸性草酸铵提取钼。

毫克 Mo), 重复 4 次。

盆栽试验为 4 种轮作方式, 按季节种植不同种类蔬菜, 各茬蔬菜施肥量相同, 试验从 1987 年 3 月至 1988 年 2 月, 历时 1 年。所有盆栽均用蒸馏水浇灌。

土壤有效钼用 2 种方法测定: 1. 酸性草酸铵法(简称 Tamm 法); 2. 柠檬酸法^①。

植株全钼用于灰化—示波极谱法测定。

二、结果与讨论

(一)土壤有效钼与蔬菜吸钼的相关分析

在试验期间, 同时用两种测定方法监测各茬对照和施钼处理的盆栽土壤有效钼的变化, 并分析相应蔬菜植株中的全钼量。表 2 列出了土壤有效钼与蔬菜吸钼量的数值, 经统计检验表明, 对柠檬酸法提取的土壤钼与蔬菜吸钼量之间存在下列方程关系:

表 2 土壤有效钼和蔬菜吸钼量 (单位: mg/kg)

土壤类型	测定项目	辣椒	黄瓜	菜豆	番茄	豇豆	红菜苔	小白菜	小萝卜	萝卜	大白菜	包菜	花菜
黄棕壤	植株吸钼	0.23	0.29	0.26	0.26	0.46	0.17	0.21	0.16	0.16	0.11	0.13	—
	土壤柠檬酸法钼	0.058	0.058	0.058	0.058	0.030	0.045	0.030	0.048	0.055	0.040	0.025	—
	土壤 Tamm 法钼	0.145	0.145	0.145	0.145	0.470	0.432	0.400	0.423	0.396	0.377	0.461	—
灰潮土	植株吸钼	1.61	1.10	1.10	1.08	1.40	1.05	1.07	1.35	1.12	1.16	—	0.89
	土壤柠檬酸法钼	0.140	0.140	0.140	0.140	0.096	0.123	0.072	0.092	0.116	0.102	—	0.082
	土壤 Tamm 法钼	0.183	0.183	0.183	0.183	0.347	0.351	0.457	0.423	0.370	0.317	—	0.400

$$y(\text{蔬菜吸钼}) = 10.94 x(\text{柠檬酸法土壤钼}) - 0.173 \quad (n = 22, r = 0.851^{**})$$

此方程表明, 用柠檬酸缓冲溶液提取的土壤钼和盆栽蔬菜吸钼量之间可达到极显著相关, 这一方法提取的土壤钼量可认为供试土壤的有效性钼。在过去的研究中, 虽然酸性草酸铵法与柠檬酸法所提取的土壤钼量之间存在较好的相关性, 但在本试验中, 用酸性草酸铵法提取的土壤钼与作物吸钼量进行统计分析表明, 它们之间并无相关性。作者认为, 这是由于草酸盐对土壤铁、锰氧化物的溶解度过大, 使得土壤中受其包裹的钼素部分得以溶解, 因而土壤钼的提取量偏高。另一方面, 土壤施入无机肥料后, 大量阴离子在 Tamm 试液中, 提取钼时具有一定的协同效应, 夸大了土壤钼的有效性, 所以, Tamm 法提取的土壤钼不能真正反映出土壤供钼的状况。而柠檬酸根交换土壤阴离子的能力和对铁、锰的络合能力均低于草酸根, 对土壤钼的提取量就会低些。表 2 中土壤有效钼的比较可以说明这一点。

(二)土壤柠檬酸提取钼与钼肥效应

盆栽试验结果表明, 施用同等水平的钼素, 黄棕壤上的蔬菜获得了很显著的增产效果, 而灰潮土则否(表 3)。黄棕壤柠檬酸法提取的钼量远远低于灰潮土。从表 3 还可以看出, 黄棕壤施钼后, 小萝卜、黄瓜、红菜苔、番茄的产量基本上接近或超过灰潮土上的水平。这是在克服缺钼的限制因素后, 黄棕壤生产力提高的表现。而小白菜、大白菜等速生作物, 则由

^① 取过 20 目筛土样 2.00 克, 加入 pH3.3 的 0.5mol/L 的柠檬酸缓冲液 20ml, 振荡 1 小时后, 于 25℃ 下放置过夜, 过滤后, 用 H₂SO₄—苯酚—乙酸—氯酸盐体系在示波极谱仪上测定提取液的含钼量。

表3

蔬菜施钼后的增产效应

(产量:克/盆)

土壤类型	项 目	辣椒	红豆	红菜苔	黄瓜	小白菜	萝卜	菜豆	小萝卜	大白菜	蕃茄	包菜	花菜
黄棕壤	对照平均产量	374	155	60	276	35	363	101	133	90	294	143	—
	施钼平均产量	420	215	108	482	58	385	101	226	192	534	347	—
	增产率 (%)	12	39*	80**	75**	68**	6	0	69**	113**	82**	145**	—
灰潮土	对照平均产量	289	115	170	504	230	460	103	258	731	520	—	43
	施钼平均产量	379	140	145	419	246	505	100	278	667	547	—	44
	增产率 (%)	31*	22	-15	-17	7	10	-3	8	-9	5	—	3

* 差异为95%水准, ** 差异为99%水准。

表4

供试土壤对钼的固定试验

(钼, mg/盆)

土壤类型	项 目	红 菜 苔	小 白 菜	萝 卜	小萝卜	大白菜	包 菜
黄棕壤	种植前土壤柠檬酸法钼	1.03	0.41	0.98	0.71	0.79	0.39
	施加钼	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	种植后土壤柠檬酸法钼	1.31	0.98	1.12	0.79	1.15	0.98
	植株全钼量	0.009	0.002	0.010	0.012	0.006	0.010
	土壤固定钼量*/施钼量(%)	71.1	42.8	85.0	90.8	63.4	40.0
灰潮土	种植前土壤柠檬酸法钼	1.65	0.88	1.75	1.19	1.64	—
	施加钼	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	—
	种植后土壤柠檬酸法钼	1.98	1.75	1.97	1.64	1.97	—
	植株全钼量	0.147	0.031	0.056	0.068	0.100	—
	土壤固定钼量*/施钼量(%)	52.3	9.9	72.4	48.2	57.0	—

* 土壤固定钼量 = (种植前土壤柠檬酸法钼 + 施加钼) - (种植后土壤柠檬酸法钼 + 植株全钼)

于土壤有效钙的不足,限制了其产量进一步提高。

(三)土壤柠檬酸提取钼与土壤对钼的固定

土壤钼的有效性与土壤对钼的固定是相互制约的,土壤有效钼含量越低,说明土壤对钼的固定能力越强。通过对施钼土壤在种植蔬菜前后柠檬酸提取钼及作物由土壤中吸收钼的分析,得到了黄棕壤和灰潮土对钼固定的定量数据(表4)。从表中可以知道,就黄棕壤而言,施入土壤中的钼,有65%被土壤固定,而灰潮土只有48%,即灰潮土对钼的固定低于黄棕壤,就单一作物的盆栽结果看,黄棕壤对钼的固定能力始终高于灰潮土,而作物对土壤钼的吸收是灰潮土远远高于黄棕壤。这都说明灰潮土中钼的有效性高于黄棕壤,因此,柠檬酸法测定土壤钼的有效性从化学实验和生物实验上都得到了肯定。