

土壤有效硅测定方法的研究

张效朴 臧惠林

(中国科学院南京土壤研究所)

最近一些研究指出,我国南方某些水稻土上施用硅肥有一定的肥效[1—5],而硅肥的肥效与土壤的供硅水平密切相关[1,6,7]。因此,为预测硅肥是否需要施用,进行土壤有效硅的测定是必不可少的。

测定土壤有效硅的方法很多,主要是提取剂的不同,例如稀矿物质、弱有机酸及弱碱等。早在1958年,今泉吉郎和吉田昌一[6]便提出用pH4的醋酸缓冲液作为土壤有效硅的提取剂,其后该方法在日本、朝鲜和我国台湾等地曾得到较为广泛的使用。但川口桂三等[7]却认为0.2N盐酸提取的硅或硅与铁铝的比率更能反映硅肥效果。山田和雄和山冈 熟[8]用老朽化水田为试样, Nayar, P. K. 等[9]用印度土壤为样本,分别比较了0.025M柠檬酸和pH4醋酸缓冲液等几种提取剂之后,都得出0.025M柠檬酸法与水稻茎叶含硅或水稻吸硅量相关性最好的结论。即使都用pH4醋酸液作提取剂,不同国家或地区的临界指标也不同,在日本为10.5毫克SiO₂/100克土,朝鲜为10毫克,我国台湾定为4毫克[10];我们则提出9.5毫克[1]。这些差别很大,甚至截然相反的结论并不足怪,因为供试土壤性质、地理气候、水稻品种及栽培措施等条件各不相同。因此,在我国广大的水稻土地区这一具体条件下,究竟什么方法最能反映土壤的供硅水平仍值得研究。本文即是在大量田间试验和植株硅素分析的基础上,对几种常用方法以及略加改进的柠檬酸法进行比较,从而提出适合我国南方条件的有效硅测定方法,以供讨论。

一、材料和方法

供试土壤主要采于广东、江西、浙江、江苏等地硅肥试验田的种植前或对照区,包括浅海沉积物、花岗岩、玄武岩、红砂岩、红色粘土和河流冲积物等母质发育的酸性、中性和少量石灰性水稻土。硅肥增产率是田间试验的结果[1]。供分析的植株样品采自各试验田前一季或当季的对照区水稻成熟期。植株硅用重量法分析。供比较的浸提土壤硅的方法如下:

(1) pH4醋酸—醋酸钠缓冲液:土样10克,加1N醋酸钠—醋酸缓冲液(pH4.0)100毫升,摇匀后于40℃平衡5小时。

(2) 0.2N盐酸法:土样5克,加0.2N HCl 100毫升,于40℃平衡18小时;

(3) 修改过的Truog法[11]:5克土,加100毫升0.02NH₂SO₄液(每升中含硫酸铵3克),20℃振荡半小时;

(4) 0.025M柠檬酸法[8]:10克土,加0.025M柠檬酸100毫升,于30℃平衡5小时;

(5) 1%柠檬酸:10克土,加100毫升1%柠檬酸,在平衡温度和平衡时间上又分三种情况,分别为30℃平衡5小时、30℃平衡1小时和15℃振荡半小时平衡半小时(共1小时)。

所有方法的浸提液皆用钼兰比色法测硅:吸滤液1—5毫升(视含硅量而定,使含SiO₂5—50微克)于50毫升容量瓶中,加0.6N H₂SO₄ 5毫升,5%钼酸铵5毫升,摇匀,根据室温情况放置5—20分钟[12],再加5%草酸5毫升,5%硫酸亚铁铵(新配的,直接用6N H₂SO₄溶解)5毫升,定容后放置20分钟,在分光光度计上用700毫微米波长和1厘米比色槽比色测定,同时做0—5ppm SiO₂的标准曲线。

二、结果与讨论

(一)不同方法提取硅的能力

对20多种土样用不同方法测得的有效硅含量,连同相应田块的稻草含硅量和硅肥增产率[用对照区(NPK)相对于施硅区(NPK+Si)的产量%表示]等结果一并列表1。结果表明,这几种方法提取硅的能力差别较大。一般地说,对于大多数的酸性、中性、乃至微碱性土壤,都以pH4醋酸法和0.02N H₂SO₄法提取量最低,0.025M柠檬酸的提取量是它们的2—3倍;0.2N HCl法由于酸度高,提取时间长,所以提取量最高,它又是柠檬酸法的2—4倍;同是柠檬酸,1%浓度的(约0.05M)又比0.025M的提硅量高些;同是1%

浓度的柠檬酸,在30℃浸提5小时者要比30℃浸提1小时者高得多,在15℃提取1小时者更少些,后者只接近于pH4醋酸法的浸提量,这主要是因为提取液的不同浓度、不同温度和不同提取时间对浸提量都有很大影响之故。至于说0.025M和1%柠檬酸(30℃提取5小时)的提硅量之所以远高于pH4醋酸法,可能与其酸度较之后者为大,从而溶解铁包膜的能力较强有关。因为酸性土中含有较多的氧化铁,这些氧化铁可能形成铁包膜而包被某些有效硅,pH4醋酸缓冲液一般不能与铁包膜起反应,而柠檬酸却可溶解部分铁包膜,从而提取出较多的硅[9]。

从表1的结果还可看出,几种方法的提硅量大体上有相似的趋势,即某一方法提取量低者,其它方法一

般也只提出了相应较低的硅量,反之亦然。例如,对徐闻的砖红壤性水稻土、江阴的砂壤土等,几种方法都提取出较多的硅,而对花岗岩片麻岩、花岗岩、第三纪红砂岩和浅海沉积物等母质发育的砂质水稻土,浸提量都相对较低。这一方面表明供试的几种方法都能区别这些类型土壤的有效硅水平,另一方面则说明这几种方法之间可能存在一定的关系,经相关统计(表2)即证明了这一点。

此外,对于含CaCO₃较多的碱性土壤,如“桂3”和“桂5”(分别含CaCO₃8%和18.5%),不仅酸度较低的0.02N H₂SO₄不足以中和碱度,因而只提取了极少的硅,就是酸度较高的0.2N HCl法也嫌酸度不足,说明这两种方法不能应用于碱性较强的土壤。pH4

表1 几种不同提取剂对土壤硅的浸提量、稻草含硅量及硅肥增产率

采土地点编号	成土母质和质地	土壤pH	不同方法提取土壤硅的数量(SiO ₂ ,毫克/100克土)							稻草含硅(SiO ₂ %)	NPK NPK + Si 产量%
			pH4的醋酸法	0.2N HCl法	0.02N H ₂ SO ₄ 法	0.025M 柠檬酸法	1% 柠檬酸				
							30℃, 5小时	30℃, 1小时	15℃, 1小时		
湛江4	浅海沉积,砂质	5.5	4.5	25.0	4.2	12.0	12.5	5.7	4.8	8.7	94.7*
遂溪1	同上	5.5	7.5	76.0	12.2	20.2	31.0	10.0	7.5	6.75	94.9
遂溪3	浅海沉积,泥炭土	5.8	10.5	115.0	14.6	27.1	36.5	13.0	11.8	6.89	91.0*
遂溪5	浅海沉积,砂质	5.1	3.0	39.0	4.6	11.5	14.0	—	3.6	5.7	91.2*
高州4	花岗岩,砂壤	5.1	5.0	56.5	6.8	13.0	15.2	6.2	5.0	7.3	94.0*
化州1	花岗一片麻,粉砂	5.1	1.5	22.5	2.6	6.5	6.5	2.7	2.0	6.6	94.3
电白6	花岗岩,砂质	5.5	3.5	41.0	6.0	12.0	14.0	—	4.4	7.8	92.2*
电白5	同上	5.6	5.5	57.0	9.6	17.8	21.0	8.7	6.6	8.59	89.9*
徐闻2	玄武岩,粘	6.7	52.5	150.0	37.2	72.5	90.0	50.0	45.0	16.29	—
徐闻3	同上	5.6	28.5	100.0	27.2	48.0	55.0	28.0	24.6	14.5	98.4
刘家站	红砂岩,砂	5.5	6.1	56.5	8.0	17.8	19.0	9.2	7.8	—	82.8*
巨县1	同上	5.5	2.7	44.0	3.0	7.5	8.7	3.5	2.4	4.2	86.2*
巨县2	同上	5.3	4.5	43.5	3.6	9.0	11.0	—	3.5	5.2	81.8*
景德镇	红色粘土,壤	5.5	6.5	64.0	6.2	15.5	17.0	8.6	6.5	7.33	90.0*
金华开13	红色粘土,粉砂	5.2	3.7	46.0	3.6	10.2	13.0	—	3.8	7.02	90.5*
金华开1	红色粘土,粉壤	4.8	5.3	47.0	4.4	11.3	15.0	4.6	4.6	8.94	94.5
金华开4	红色粘土,壤	5.4	4.9	54.0	5.6	10.3	13.0	5.0	3.6	6.63	91.4*
金华开化	红色粘土,粘壤	5.4	8.6	41.0	8.0	13.5	17.0	8.2	7.2	10.64	99.7
金华蒋堂	同上	5.3	13.5	62.0	14.6	26.2	32.0	14.6	12.6	10.50	99.5
上饶	同上	6.2	12.8	63.0	9.6	20.5	25.6	13.5	9.4	11.4	98.0
邵武4	花岗岩,砂壤	5.0	4.8	66.5	4.6	12.0	14.0	—	3.2	—	—
邵武1	同上	5.0	5.5	—	6.2	—	15.5	7.0	4.3	—	—
宜兴1	黄土,粉砂壤	6.2	15.5	107.0	14.2	25.8	31.8	15.8	14.0	—	—
宜兴4	同上	6.0	8.0	—	—	—	—	—	—	7.02	87.1*
常熟	黄土,粘壤	6.1	15.0	125.0	16.8	29.2	37.0	20.0	15.3	—	100.7
江阴	长江冲积,砂壤	7.7	19.4	143.0	20.6	28.8	39.0	25.5	19.2	—	101.9
桂林3	石灰岩,壤粘	8.0	27.0	94.0	6.2	18.0	22.0	21.2	19.0	7.93	—
桂林5	同上	7.9	14.0	10.0	4.4	12.8	15.8	16.2	13.6	7.85	—
平均值			11.0	67.3	9.9	19.6	24.1	13.5	10.0	8.45	92.5

表 2

不同方法的浸提量、稻草含硅量及硅肥增产率之间的相互关系

变 量 x	变 量 y	相关系数 r 值	n	回 归 方 程 式
pH4 醋酸法 0.02N H ₂ SO ₄ 法 0.2N HCl法 0.025M 柠檬酸 1%柠檬酸, 30℃, 5小时 1%柠檬酸, 30℃, 1小时 1%柠檬酸, 15℃, 1小时	稻草含硅(SiO ₂ %)	0.801***	21	$y = 6.331 + 0.194x$
		0.829***	21	$y = 5.760 + 0.286x$
		0.574**	21	$y = 5.37 + 0.0511x$
		0.845***	21	$y = 5.39 + 0.161x$
		0.818***	21	$y = 5.51 + 0.126x$
		0.807***	17	$y = 6.18 + 0.209x$
		0.811***	21	$y = 6.13 + 0.238x$
稻草含硅(SiO ₂ %)	$\frac{NPK}{NPK + Si}$ 产量%	0.794***	19	$y = 67.44 + 8.98\sqrt{x}$
pH4 醋酸法 0.02N H ₂ SO ₄ 法 0.2N HCl法 0.025M 柠檬酸 1%柠檬酸, 30℃ 5小时 1%柠檬酸, 30℃ 1小时 1%柠檬酸, 15℃ 1小时	$\frac{NPK}{NPK + Si}$ 产量%	0.619**	21	$y = 84.14 + 3.37\sqrt{x}$
		0.586**	21	$y = 83.83 + 3.27\sqrt{x}$
		0.476*	21	$y = 90.80 + 4.89x^2$
		0.528*	21	$y = 82.34 + 2.69\sqrt{x}$
		0.554**	21	$y = 82.39 + 2.42\sqrt{x}$
		0.579*	17	$y = 89.72 + 0.41x$
		0.593**	21	$y = 83.96 + 3.48\sqrt{x}$
0.02N H ₂ SO ₄ 法 0.2N HCl法 0.025M 柠檬酸 1%柠檬酸, 30℃, 5小时 1%柠檬酸, 30℃, 1小时 1%柠檬酸, 15℃, 1小时	pH4 醋酸法 (SiO ₂ 毫克/100克土)	0.959***	25	$y = 1.25x - 2.67$
		0.782***	24	$y = 0.241x - 6.28$
		0.979***	24	$y = 0.736x - 4.44$
		0.973***	25	$y = 0.584x - 4.08$
		0.986***	20	$y = 1.03x - 1.79$
		0.993***	25	$y = 1.15x - 0.688$

注: 1. 提取量单位为 SiO₂毫克/100克土。

2. *达 5% 显著平准, **达 1% 显著平准, ***达 0.1% 显著平准。

醋酸和柠檬酸法虽可提取这类土壤中的一些硅, 但在比色过程中会生成白色沉淀而影响测定, 要想除去沉淀, pH4 醋酸法比柠檬酸法更麻烦。

我们设想, 若把不同方法的提硅量与水稻的吸硅量相联系也许很有意义。根据水稻产量和稻草、稻谷等的含硅量大致可以计算出水稻的吸硅量。我国南方水稻一般亩产 500—800 斤/季, 稻草产量大致与稻谷相近, 根据我们分析, 稻谷含 SiO₂ 多在 2—4%, 稻根一般又与稻谷含硅量相近, 但根重约只有稻草的 1/3—1/4。据此算得, 在供试土壤上, 每亩水稻每季约吸收 50—100 斤, 平均 70—80 斤 SiO₂。而 pH4 醋酸法和 0.02N H₂SO₄ 法提取的硅, 平均约合每亩耕层 30 斤左右, 比水稻吸硅量低得多; 0.2N HCl 法平均约提取出 200 余斤 SiO₂, 又比水稻吸硅量高得多, 只有 0.025M 和 1% 柠檬酸法 (30℃, 5 小时) 平均分别约提取 60 和 70 余斤, 较为接近水稻一季的吸硅量。

(二) 不同方法的浸提量与稻草含硅及硅肥增产率的关系

衡量一个方法的价值, 主要应看它与植株含硅或

与硅肥反应的相关程度。以往的研究, 往往只考虑前一项指标。我们有较多的田间试验作基础, 所以可在植株含硅及硅肥增产率两方面同时进行相关统计。结果(表 2)表明, 几种方法的提取量与稻草含硅量的相关性都十分高, 除 0.2N HCl 法的 $r = 0.57$, 刚达到 1% 显著平准外, 其余几种方法 r 值都在 0.8 以上, 达到 0.1% 极显著平准, 其中又以 0.025M 柠檬酸法较高, 以下依次是 0.02N H₂SO₄ 法, 1% 柠檬酸法, pH4 醋酸法。特别应当指出的是, 稻草含硅量与硅肥增产率之间相关性也很高 (r 接近 0.8***)。无怪乎许多人认为, 用稻草含硅量作为施用硅肥的指标比土壤有效硅水平更可靠。因此, 我们可以依据上述两项相关值来间接地判断提取方法的优劣。

再从提取量与硅肥增产率的关系来看。经电子计算机优选最佳回归方程, 结果同样也以 0.2N HCl 法的 r 值最低, 只勉强达到 5% 显著平准; 其它几种方法, 虽 r 值的高低次序与上述一项统计结果不尽相同, 但它们都达到或将近达到 1% 显著平准。其顺序是: 以 pH4 醋酸法稍高, 1% 柠檬酸法和 0.02N H₂SO₄ 法居

中, 0.025 M 柠檬酸法稍低。诚然, 由于在田间条件下影响产量的因素太多, 致使该项数值不如稻草含硅与硅肥增产率的相关程度高, 但它却是衡量提取方法好坏的最直接的尺度, 因而应给予必要的重视。

(三) 供试方法的应用价值及临界指标

综上所述, 柠檬酸法, 包括 1% (30℃, 5 小时) 和 0.025 M 的柠檬酸法的特点是, 它们与稻草含硅量相关程度很高, 与增产率的相关也较好, 其提取量更接近于水稻一季的吸硅量, 适应土壤种类较其它方法更广, 在配制溶液和操作上也较简便, 因此认为柠檬酸法是值得提倡的土壤有效硅的测定方法。

pH4 醋酸缓冲液法在本试验中表现出它与硅肥增产率的相关程度最高, 与稻草含硅的相关也较好, 对于酸性和中性土壤都可应用, 加上提出较早, 使用的人较多, 且在一些国家和地区已经提出了各自的临界指标, 因此认为它仍应作为测定有效硅的基本方法。

0.02 N H₂SO₄ 法是经过改进的 Truog 法。Fox 认为该法既可用于测定甘蔗田的有效硅, 又已被广泛应用于测定红壤区的有效磷。本试验用它作比较方法之一的目的, 也就是看它能否同时测定水稻田的硅和磷两种养分。结果表明, 对测硅, 它的几项指标都达到或超过 pH4 醋酸法, 对测磷, 经与最近被推荐用于酸性土壤的 0.5 M 碳酸氢钠法 [13] 比较, 其相关系数达 0.877**, $y_{(NaHCO_3)} = 12.25 + 0.205x_{(0.02N H_2SO_4)}$ 。看来, 在酸性和微酸性土壤上, 当测定有效硅和速效磷

两种养分时, 此法有其他方法所不具备的好处。而 0.2 N HCl 法, 相比之下在几个方面都未显出有什么优越性。

不同方法必须有各自的临界指标才有实际指导意义。目前除 pH4 醋酸法外, 柠檬酸法及 0.02 N H₂SO₄ 法等都未见有临界指标的报导。根据本试验的结果, 从它们的提取量与硅肥增产率的回归方程式计算, 增产 5% 的临界值分别约为: pH4 醋酸法在 10 毫克 SiO₂/100 克土左右, 0.02 N H₂SO₄ 法是 11 毫克, 0.025 M 的柠檬酸法为 21 毫克, 1% 柠檬酸 30℃ 提取 5 小时者在 26 毫克左右, 1% 柠檬酸在 15℃ 提取 1 小时者也约为 10 毫克。这些初步拟订的临界指标, 是根据 20 多对试验数值获得的, 因此, 仅供有关人员在根据当地条件选用上述方法时, 判断是否施用硅肥的参考。

(四) 温度和浸提时间对提取量的影响

为试验浸提时间对浸提量的影响, 特用 1% 柠檬酸为提取剂, 在 30℃ 下对几种有代表性的土壤分别提取 1, 5, 24, 72 小时, 结果绘于图 1。该图表明, 随着浸提时间的增长, 浸提量逐渐增加, 几种土壤大致呈相同的趋势, 其中尤其以 1—5 小时内浸提量的增长较快。这是与山田氏的结果基本一致的。考虑到浸提时间过长将影响工作量, 且 5 小时的提取量更接近水稻一季的吸硅量, 所以认为用 1% 和 0.025 M 柠檬酸为提取剂时, 以在 30℃ 平衡 5 小时较为适宜。

浸提温度对浸提量的影响也是用 1% 柠檬酸进行

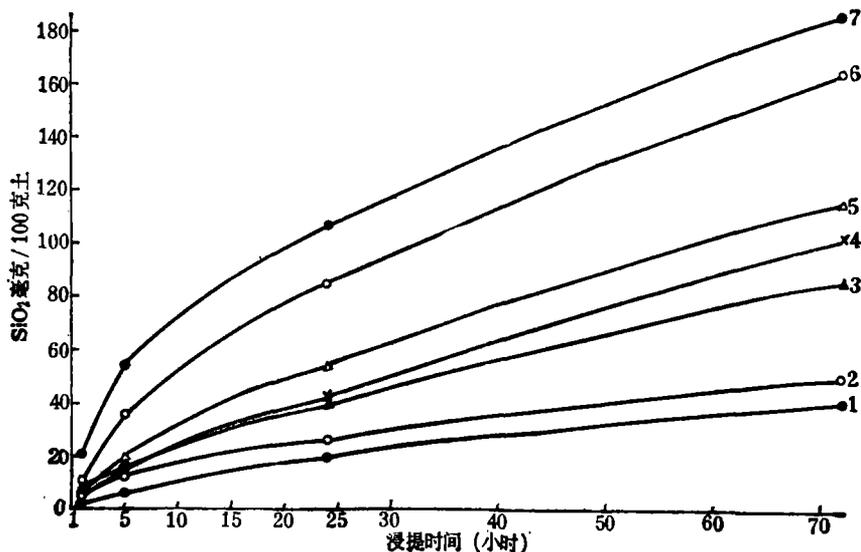


图 1 浸提时间对土壤硅浸提量的影响

- | | |
|------------------|-----------------|
| 1: 粉砂泥田——花岗岩片麻岩; | 5: 沙泥田——第三纪红砂岩; |
| 2: 砂泥田——浅海沉积物; | 6: 黑泥田——浅海沉积物; |
| 3: 淤浆土——第四纪红色粘土; | 7: 红泥田——玄武岩。 |
| 4: 砂泥田——花岗岩; | |

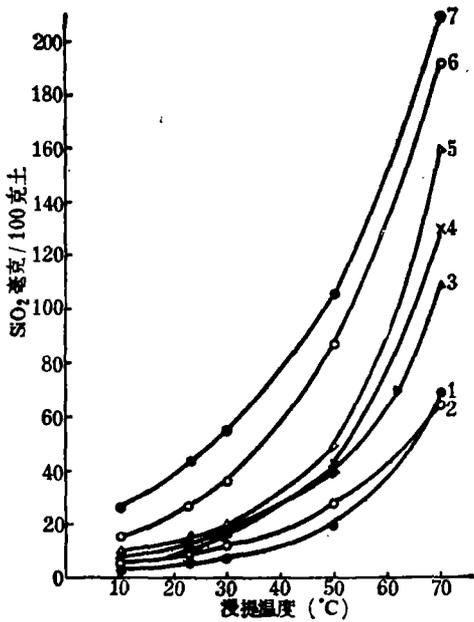


图2 浸提温度对土壤硅浸提量的影响
(1—7所示土壤同图1)

的。对20多个土壤样品分别在10°、23°、30°、50°、70°C下浸提5小时，其中7种有代表性的土壤的测定结果绘于图2。图2显示，在试验温度范围内，所有的土壤浸提量都是随着温度的增高而增加，温度每增加20°C，浸提量大约增加一倍或更高些，大致呈指数曲线变化，可见温度对浸提量的影响之大。因此，所供试的方法都要求在规定的温度下恒温提取。但实际上，有些实验室恒温条件往往达不到要求，从而测得的数值偏差较大。为此，特对温度影响的校正值作了探讨。

从图2看出，所有这些曲线当在30°C以下时大致接近于直线，而且有较为近似的斜率，于是进行了归纳统计。根据20个酸性和微酸性土壤的结果，在10°—30°C范围内，若以10°C时的测定值为100%，换算其他温度时的相对百分数并计算其斜率，得斜率的平均值

为： $b = 6.2\% \pm 1.6\% (n = 20)$ 。也就是说，温度每增加1°C，浸提量将增加 $x \times 6.2\%$ （ x 代表某温度下的测定值）。据此即可对温度的影响进行校正。例如，若某样品在27°C的测定值为15毫克SiO₂/100克土，则30°C（方法要求的温度）的测定值应为 $x + x \times 6.2\% \times (30 - 27) = 15 + 15 \times 6.2\% \times 3 = 15 + 2.79 \approx 17.8$ （毫克/100克土）。应当说明，该值只能应用于图中所列的各类酸性及微酸性的土壤，而不适用于碱性土壤，因为据三个碱性土的结果计算，其斜率要比酸性土低得多。

参考文献

- [1] 臧惠林、张效朴、何电源，我国南方水稻土供硅能力的研究。土壤学报，19(2)：131，1982。
- [2] 何电源、臧惠林、张效朴，炉渣作为硅肥在红壤性水稻土上的效应。土壤学报，17(4)：355，1980。
- [3] 秦遂初，硅肥对水稻抗病增产效果的研究。浙江农业科学，第1期，12—15页，1979。
- [4] 范业成、陶其襄，硅肥在水稻上施用效果的研究。土壤肥料，第6期，34—37页，1979。
- [5] 张效朴、臧惠林等，湛江地区土壤的供硅水平与粉煤灰硅钙肥的肥效。广东农业科学，第6期，29—31页，1981。
- [6] 今泉吉郎、吉田昌一，农业技术研究所报告B，第8号，261—304页，1958。
- [7] 川口桂三等，日本土壤肥科学杂志，第28卷，493—496页，1958。
- [8] 山田和雄、山冈 熟，日本土壤肥科学杂志，第30卷，393—396页，1959。
- [9] Nayar, P.K., A.K. Misra and S. Patnack, Plant and Soil, 47: 487—494. 1977.
- [10] International Rice Research Institute, «Soils and Rice» P 537—538, Los Banos, Philippines, 1978.
- [11] Fox, R. L. et al., Proc. Soil Sci. Soc. Amer., 31: 775—779, 1967.
- [12] 中国科学院南京土壤研究所，二氧化硅的测定。土壤理化分析，第388—393页，上海科技出版社，1978。
- [13] 史陶钧、朱荫溥、鲁如坤，酸性水稻土有效磷测定方法的研究。土壤学报，16(4)：409，1979。

(上接第187页)

这部分土壤(面积占56%)。它的要点可概括为开沟、客土、深松、分层施肥、集中用肥，在沟内种植适生作物。

(三)“丰产沟”用于砂地，玉米产量能提高约5—9倍；用于红土梯田增产16.1—53.4%，用在黄绵土上增产玉米22.7—52.3%，洋芋增产68.2%。玉米产量“丰产沟”单行种植>双行种植>对照，高粱和玉米不同，这与生物学特性有关。

(四)“丰产沟”只经过一年，就能使梯田生土的有机质、全氮、全磷、速效磷、速效钾及盐基代换量达到或超过老梯田土壤的水平。

(五)这种耕作法改变了土壤的物理性质，且增加田间土壤蓄水量。土壤在玉米拔节、抽雄、灌浆等各阶段的含水量均高于对照。玉米收获后，在0—45厘米深的“丰产沟”土层中蓄水量显著大于对照田同样土层中的蓄水量。这能促进根系向下伸展，调用深层水分，故有抗旱能力。