

## 原子吸收光谱法测定内蒙古典型草原 长期施用有机肥对土壤锰组分影响

符明明<sup>1</sup>, 姜勇<sup>1\*</sup>, 白永飞<sup>2</sup>, 张玉革<sup>3</sup>, 徐柱文<sup>1</sup>, 李波<sup>1</sup>

1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 森林与土壤生态国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110164

2. 中国科学院植物研究所, 植被与环境变化国家重点实验室, 北京 100093

3. 沈阳大学生物与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110044

**摘要** 采用改进的BCR连续提取, 利用原子吸收光谱法测定了内蒙古草地施用羊粪试验11年后土壤中Mn组分。试验设置5个处理, 分别施干羊粪0, 50, 250, 750和1500 g·m<sup>-2</sup>·yr<sup>-1</sup>。结果表明, 以四步加和法与强酸直接消煮法测定的全Mn含量作为回收率, 各处理回收率为91.4%~105.9%, 加标回收率为97.2%~102.9%。长期大量施有机肥可提高0~5 cm土层植物可利用的交换态Mn含量47.89%, 但还原态Mn和全Mn含量显著下降。施肥对0~5 cm土层Mn形态影响大于5~10 cm土层。研究结果对于土壤微量元素形态测定及草地养分管理具有一定的参考价值。

**关键词** 原子吸收光谱; 有机肥; 土壤微量元素; 锰; 温带草原

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)08-2238-04

### 引言

土壤微量元素缺乏与动植物生产关系紧密, 并可导致人类日常膳食结构中的微量元素失衡<sup>[1, 2]</sup>。长期大量施用有机肥可大幅度提升Cu和Zn含量<sup>[3, 4]</sup>以及Fe和Mn有效性<sup>[5]</sup>。施肥影响土壤微量元素全量及有效态含量方面<sup>[6, 7]</sup>, 以往研究偏重全量和生物有效性测定<sup>[8]</sup>, 测定方法以AAS和ICP-AES为主, 注重名特农产品质量分析。Rauret等<sup>[9]</sup>以欧洲沉积物和土壤标准物质(BCR)为对照, 采用改进的三步连续提取法ICP-AES分析与王水消煮测定的微量元素全量具较高相关性, 优点是区分元素赋存形态。本工作利用长期施肥实验, 以Mn为例, 探讨改进的BCR连续提取法在研究土壤微量元素形态的适用性及施肥对土壤微量元素影响, 以期为草地微量元素可持续管理提供科学依据。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和试剂

原子吸收光谱仪为PE Analyst-100型AAS及空心阴极灯。离心管、消煮杯等器皿均采用硼硅酸盐玻璃或聚四氟乙

烯材料, 实验器皿在使用前均用4 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>过夜浸泡清洗, 采用分析纯或光谱纯试剂, 光谱纯Mn标液, Milli-Q高纯水。

#### 1.2 材料

土样取自中国科学院内蒙古草地生态系统研究站长期施肥试验地(43°38'N, 116°42'E)。年平均降水量346 mm, 年均温0.3℃, 暗栗钙土, 主要植被为羊草(*Leymus chinensis*)和针茅(*Stipa gradis*)。2000年设置随机区组施肥试验, 小区面积5 m×5 m, 5个处理6次重复, 分别施干羊粪(Mn含量264.3 mg·kg<sup>-1</sup>)0, 50, 250, 750和1500 g·m<sup>-2</sup>·yr<sup>-1</sup>。2010年10月采集0~5和5~10 cm土层土样, 过0.149 mm筛。实验数据采用SPSS 11.5进行单因素方差分析, 图件制作采用SigmaPlot 11.0。

#### 1.3 测定方法

土壤锰(Mn)的测定采用改进的BCR连续提取法<sup>[9]</sup>。

(1)准确称量1 g土样于100 mL离心管中, 加入40 mL 0.11 mol·L<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub>COOH溶液, 在(22±5)℃下30 r·min<sup>-1</sup>振荡16 h, 3000 r·min<sup>-1</sup>离心20 min, 上清液过滤到聚氟乙烯瓶中, 测定可交换态Mn。残留物中加入20 mL纯水, 振荡15 min, 3000 r·min<sup>-1</sup>离心20 min, 弃去上层液, 残留物备用。

收稿日期: 2012-01-09, 修订日期: 2012-04-02

基金项目: 国家(973计划)课题(2011CB403204)项目和国家自然科学基金项目(31000200)资助

作者简介: 符明明, 1986年生, 中国科学院沈阳应用生态研究所硕士研究生 e-mail: fumingming1234@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: jiangyong@iae.ac.cn

(2)向步骤(1)残留物中加入 40 mL 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 盐酸羟胺(NH<sub>2</sub>OHHCl)溶液,在(22±5)℃下 30 r · min<sup>-1</sup> 振荡 16 h,上清液过滤测定可还原态 Mn(铁锰氧化物结合态 Mn)。残留物处理同(1)。

(3)向步骤(2)残留物中加入 10 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (22±5)℃下振荡 1 h, (85±2)℃带盖水浴 1 h, 然后开盖水浴蒸发至近干;向其中加入 50 mL 1.0 mol · L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>OAc, (22±5)℃下振荡 16 h, 上清液过滤测定可氧化态 Mn(有机质结合态及硫化物结合态 Mn)。残留物处理同(2)。

(4)用 HCl+HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>+HF 四酸混合消解(3)中

残留物,按常规测定法测定残渣态 Mn。在对残渣态 Mn 进行消解的同时,准确称量 1 g 土样,四酸混合消解测定各处理土样全 Mn 含量。

采用改进的 BCR 连续提取法测定 Mn 含量的加和量与四酸消解测得总量比计算回收率。采用国家标准土样 GBW07412 和 GBW07413 号作为 QA/QC 标样。各形态 Mn 测定的 AAS 条件为波长 279.5 nm, 灯电流 10 mA, 狭缝 0.2 mm, 空气流量 13.5 mL · min<sup>-1</sup>, 乙炔流量 2.0 mL · min<sup>-1</sup>。土壤 pH 测定土水比为 1 : 2.5, 电极法测定。

**Table 1** Summation of improved BCR results with aqua regia extractable Mn contents/(mg · kg<sup>-1</sup>)

| 施粪量<br>/(g · m <sup>-2</sup> · yr <sup>-1</sup> ) | 0~5 cm 土层  |            |            | 5~10 cm 土层 |            |            |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|   | 四步加和法      | 全量测定       | 回收率/%      | 四步加和法      | 全量测定       | 回收率/%      |
| 0   | 460.2±7.1  | 461.0±17.0 | 95.6~105.9 | 434.2±20.7 | 438.6±19.1 | 94.7~104.7 |
| 50  | 457.6±13.1 | 456.4±25.1 | 93.2~104.5 | 423.9±29.6 | 433.3±34.2 | 91.4~104.8 |
| 250   | 452.0±3.9  | 461.5±21.4 | 93.2~103.5 | 427.3±9.4  | 433.3±21.3 | 91.7~104.8 |
| 750   | 439.2±10.9 | 448.4±29.3 | 93.4~104.5 | 419.7±9.2  | 428.5±20.9 | 93.2~104.5 |
| 1 500   | 424.4±16.1 | 430.0±28.0 | 91.6~104.2 | 419.6±15.3 | 429.1±11.6 | 92.6~105.5 |

Note: Results are the mean values taken by six repeat measurements

## 2 结果与分析

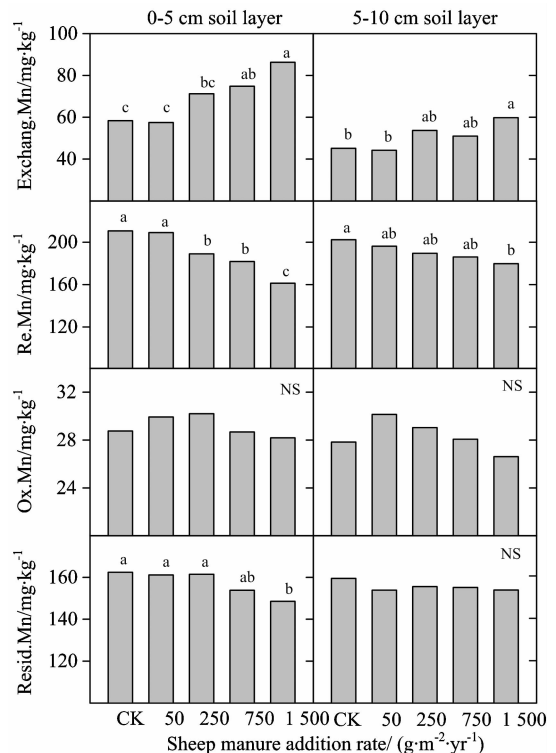
### 2.1 测定值比较

采用改进的 BCR 连续浸提法测定交换态、可还原态、可氧化态及残留态 Mn 含量,四步加和得到全 Mn 含量。与直接用强酸消煮法测定的各处理全 Mn 含量进行比较的结果见表 1。以四步加和法与强酸直接消煮法测定的全 Mn 含量作为回收率,各处理回收率为 91.4%~105.9%。土壤全 Mn 含量测定的加标(GBW07412 和 GBW07413)回收率为 97.2%~102.9%。说明连续提取法测定的 Mn 组分具有较好的准确度和精密度<sup>[8]</sup>。

### 2.2 施有机肥各处理土壤各形态 Mn 含量

采用改进的 BCR 连续提取法测定交换态、可还原态、可氧化态及残渣态 Mn 含量结果见图 1。长期施用羊粪 11 年后,土壤交换态 Mn 含量具有增加趋势,0~5 cm 土层增加幅度高于 5~10 cm 土层,施肥 1 500 g · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup> 处理显著高于不施肥或施肥 50 g · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup> 处理(*p* < 0.05)。可还原态 Mn 含量具有随施肥量增加而降低的趋势,其中两土层中不施肥处理可还原态 Mn 含量显著高于施肥 1 500 g · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup> 处理。不施肥处理和低量施肥处理 0~5 cm 土层残渣态 Mn 含量显著高于施肥 1 500 g · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup> 处理(图 1)。

0~5 cm 土层,采用 BCR 法及四酸消煮法的全 Mn 含量随施肥量增加而降低(表 1),其中不施肥处理和施肥 50 g · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup> 处理的土壤全 Mn 含量显著高于施肥 750 及 1 500 g · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup> 处理,施肥 250 g · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup> 处理显著高于施肥 1 500 g · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup> 处理(*p* < 0.05); 在 5~10 cm 土层,虽然各施肥处理 6 个重复平均值土壤全 Mn 含量低于不施肥



**Fig. 1** Fractionation of Mn in soil analyzed using a modified BCR extraction method

Note: Data in figures are the mean values of six repeated measurements. Different letters represent significantly difference at *p* < 0.05. NS; with no significant difference. The figures from top to bottom are exchangeable Mn, reducible Mn, oxidizable Mn, and residual Mn

处理,但统计检验差异不显著。说明施肥对表层土壤各形态 Mn 含量影响相对较大。

### 3 讨论

土壤全 Mn 含量主要受成土母质和生态系统 Mn 输入和输出量的影响<sup>[7]</sup>。本研究中,土壤全 Mn 含量随施有机肥量的增加而降低。据测定,供试干羊粪中全 Mn 平均含量  $264.3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,仅为不施肥表层土壤的 57.4%,随施肥量增加,土壤容重降低,土层增厚,由于试验前各小区土壤基本理化性质无显著差异,本研究中施用有机肥导致土壤全 Mn 含量降低的主要原因是受有机肥 Mn 含量相对较低的影响。虽然在采样深度内施用有机肥处理土壤全 Mn 含量降低,但草地系统内的 Mn 的输入量随有机肥加入而增加,因此供植物吸收利用的 Mn 含量增加。

土壤各形态微量元素的分配主要受土壤 pH 和氧化还原电位 Eh 的影响<sup>[8-10]</sup>。长期施用有机肥导致土壤 pH 平均上升 0.8 个单位(图 2)。可交换态 Mn 含量与土壤 pH 呈显著的正相关( $p < 0.05$ ),随着土壤 pH 上升,土壤有机质含量和阳离子交换量增加,由土壤有机质和 CEC 吸附的低价 Mn 离子被  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液浸提出,因此土壤可交换态 Mn 含量随有机肥施用量的增加而增加。有机肥连施增强土壤还原势,提供了更多的土壤可还原态 Mn 向下层淋溶的条件,土壤 pH 与可还原态 Mn 及残渣态 Mn 均呈负相关关系( $p < 0.05$ ),因此随有机肥用量的增加,土壤可还原态和残渣态 Mn 含量下降。

不施肥处理和施羊粪  $50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{yr}^{-1}$  处理各形态 Mn 含量基本无显著差异(图 1),说明低量归还有机肥有利于单位体积内土壤 Mn 含量的维持。虽然长期高量施用羊粪导致单位体积土壤全 Mn 含量下降,但植物可利用的交换态 Mn 含量上升,有利于维持草地生态系统 Mn 素肥力。本研究中,草地自然生长,养分自然归还,所以对微量元素肥力水平不

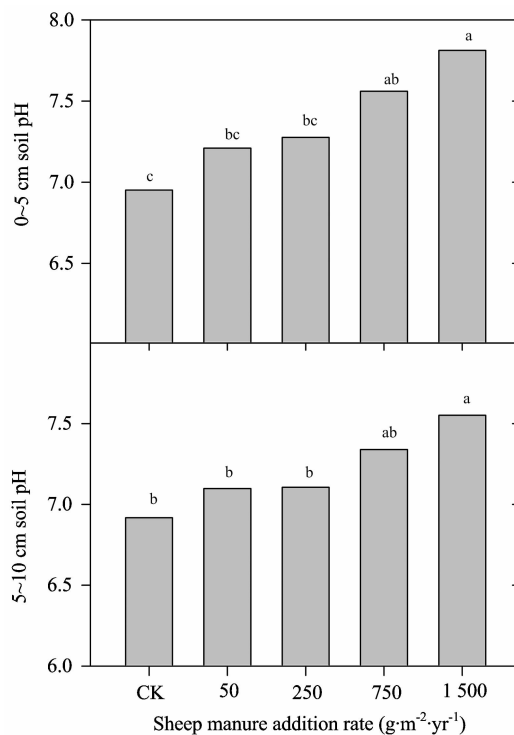


Fig. 2 Soil pH under different sheep manure addition rate

Note: Data are the mean values of six repeated measurements, different letters represent significantly difference at  $p < 0.05$

会产生显著影响。实验证明,采用改进的 BCR 连续浸提法,利用乙炔火焰 AAS 法可有效测定施肥等人为活动对土壤 Mn 的全量和各形态 Mn 分配的影响,利用本方法还可同时测定 Fe, Cu, Zn 等微量元素的状况,研究结果对于土壤微量元素形态测定及草地养分管理具有一定的参考价值。

### References

- [1] Yang X E, Chen W R, Feng Y. Environmental Geochemistry and Health, 2007, 29(5): 413.
- [2] Kabata-Pendias A, Mukherjee A B. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. 1.
- [3] Jiang Y, Liang W J, Wen D Z, et al. Science in China Series C-Life Sciences, 2005, 48: 82.
- [4] Edmeades D C. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2003, 66(2): 165.
- [5] Li B Y, Zhou D M, Cang L, et al. Soil & Tillage Research, 2007, 96(1-2): 166.
- [6] Miao Y, Stewart B A, Zhang F. 2011. Agronomy for Sustainable Development, 2011, 31(2): 397.
- [7] Jiang Y, Zhang Y G, Zhou D, et al. Plant Soil and Environment, 2009, 55(11): 468.
- [8] Alvarez J M, Lopez-Valdivia L M, Novillo J, et al. Geoderma, 2006, 132(3-4): 450.
- [9] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, et al. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1: 57.
- [10] Jiang Y, Zhang Y G, Liang W J, et al. Pedosphere, 2005, 15(3): 341.

## Variation in Soil Mn Fractions as Affected by Long-Term Manure Amendment Using Atomic Absorption Spectrophotometer in a Typical Grassland of Inner Mongolia

FU Ming-ming<sup>1</sup>, JIANG Yong<sup>1\*</sup>, BAI Yong-fei<sup>2</sup>, ZHANG Yu-ge<sup>3</sup>, XU Zhu-wen<sup>1</sup>, LI Bo<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Forest and Soil Ecology, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110164, China
2. State Key Laboratory of Vegetation and Environmental Change, Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100093, China
3. College of Biological and Environmental Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China

**Abstract** The effect of sheep manure amendment on soil manganese fractions was conducted in a 11 year experiment at inner Mongolia grassland, using sequential extraction procedure in modified Community Bureau of Reference, and determined by atomic absorption spectrophotometer. Five treatments with dry sheep manure addition rate 0, 50, 250, 750, and 1 500 g · m<sup>-2</sup> · yr<sup>-1</sup>, respectively, were carried out in this experiment. Results showed that the recovery rate for total Mn was 91.4% ~ 105.9%, as the percentage recovered from the summation of the improved BCR results with *aqua regia* extractable contents, and it was 97.2% ~ 102.9% from Certified Soil Reference Materials. Plant available exchangeable Mn could be enhanced by 47.89%, but reducible and total Mn contents decreased significantly under heavy application of manure at depth of 0~5 cm. The effect of manure amendment on Mn fractions was greater in 0~5 cm than in 5~10 cm soil layer. The results are benefit to micronutrient fractions determination and nutrient management in grassland soils.

**Keywords** Atomic absorption spectrophotometer; Sheep manure; Soil micronutrient; Manganese; Temperate grassland

(Received Jan. 9, 2012; accepted Apr. 2, 2012)

\* Corresponding author