

# 土壤中有效性磷測定方法之研究

1. 風乾過程之影響。
2. 季節性變化之影響。
3. 氮、鉀要素之供給與田間有動性磷分佈之影響。

張 秋 松\*

## STUDY FOR THE METHODS OF DETERMINATION OF THE AVAILABLE PHOSPHORUS IN SOIL

1. Effect of drying.
2. Seasonly changing.
3. Effect of nitrogen and potossium application on the ditribution of phosphorus in the field.

by

Chiou-Song Chang

### 一、緒 言

土壤中有効性磷測定之方法，總括如下範圍：(1)化學的方法，(2)物理的方法，(3)生物的方法。其中以化學的方法應用最為廣泛普遍。(2)與(3)方法為隨同位元素普遍應用到農業上後的新方法。茲分述於下：

#### (1) 化學的方法：

一般以某種溶液作為溶劑，在一定條件下，以溶解土壤中一部份的“磷”，稱之為有效性磷，以為土壤供給磷酸予作物多少之指標。所用之溶液性質不一，自酸性反應至鹼性反應均有之，包括下列五種分析系統與方法：

- I 在硫酸系，還原性氯化亞錫磷鉬酸藍法 (Chlorostannous-Reduced molybdophosphoric blue color method in Sulfuric acid system.)
- II 在鹽酸系，還原性氯化亞錫磷鉬酸藍法 (Chlorostannous-Reduced molybdophosphoric blue Colr method in Hydrochloric acid system.)
- III 在硫酸系，還原性鉬磷鉬酸藍法 (Molybdonum-Reduced molybdophosphoric blue color method in sulfuric acid.)
- IV 在高氯酸系，還原性 1, 2, 4-氨基萘硫酸磷鉬酸藍法 (1, 2, 4-aminonaphthol-sulfonic acid Reduced molybdophosphoric blue color method in perchloric acid system.)
- V 在硝酸系，黃色磷鉬酸亞銻法 (Vanodo-molybdophosphoric yellow color method, in nitirc acid system.)

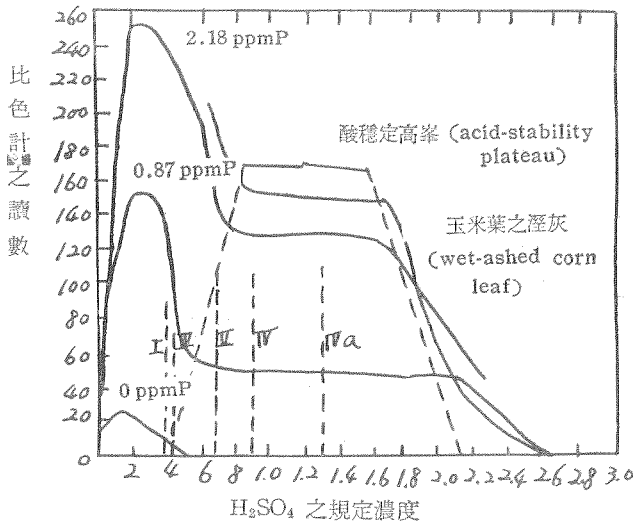
以上五種方法之試劑最適濃度 (Optimum concentration of reagent.) 及敏感度 (Sensitivity) 各不相同。

\* 張秋松 省立中興大學水土保持系助教

A. 最適濃度:

酸，鉬酸鹽 (Molydate)，反應物 (Reductant) 必須達最適濃度，才能使單位磷呈顯最大之顏色。酸之濃度對於磷鉬酸異多色 (Molybdophosphoric Heteropoly color) 之強度 (Intensity) 之影響及適當之酸濃度應用到方法 I II III IV IV<sub>a</sub>，可見於圖一。

圖一，酸濃度對異多磷鉬酸藍之效應 (Effect of acid concentration on molybdoposphoric heteropoly blue color intensity.)。



(註: 方法IV<sub>a</sub>之曲線是以0.4%鉬酸鉍和1,2,4-aminonaphthol-sulfonic acid 還原作用所得)

B. 敏感度

方法 I 到方法 V 之敏感度，酸和鉬酸鹽之最後濃度 (Final concentration) 及其他性質見於表一。

C. 標準磷液 (Standard P) 之濃度範圍:

上述五種方法之適當標準磷液之範圍各不相同，其各別適宜之濃度範圍見於表二。

表一、磷之五種光電比色法之綜合性質:

比較項目	藍色磷鉬酸法之反應物組成				黃色磷鉬
	氯化亞錫酸		還原性的 鉬酸鹽系	1,2,4-Aminonaphthol Sulfonic acid	酸亞鉬法
	在 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 系	在 HCl 系			
	I	II	III	IV (IV <sub>a</sub> )	V
在50%轉移之P濃度 ppm P.	0.4	0.8	0.9	2.2	6
1 ppmP 在 650m $\mu$ 之轉移 %	18	36	50	75	—
符合 Beer's Law 之範圍 ppm P.	0~1.0	0~25	0~4	0~10	0.8~20
操作範圍 ppm P.	0.02~1	0.05~2	0.1~5	0.2~10	0.8~20
顏色產生的時間	5分	5分	30分	15分	5分
顏色損生的溫度	20°~25°C	25°C	100°C	25°C	25°C
穩定度	15分	20分	24時	變化	不定
酸的最後濃度	0.39	0.7	0.44	0.9(1.3)	0.2~1.6
鉬酸鹽之最後濃度	0.1	0.3	0.0506	0.4	0.5
過量鉬酸鹽之影響	微減	微減	微減	不	不
過量反應物之影響	微增	微增	微增	增加	—

表二、分析方法之標準磷液適當濃度範圍

貯存液被取出之體積	貯存液被稀釋到 50c.c. 之最後體積之濃度					轉移 %
	2 ppm 貯存液		20 ppm 貯存液		50 ppm 貯存液	
	I	II	III	IV	V	
ml.	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
0 (Blormk)	0	0	0	0	0	100.0
0.50	0.02	—	0.2	0.2	—	—
1.00	0.04	0.04	0.4	0.4	1.0	—
2.50	0.10	0.10	1.0	1.0	2.5	—
5.00	0.20	0.20	2.0	2.0	5.0	—
7.50	0.30	—	3.0	—	7.5	—
10.0	—	0.40	—	4.0	10.0	—
12.5	0.50	—	5.0	—	12.5	—
15.0	0.60	0.60	—	6.0	15.0	—
20.0	—	0.80	—	8.0	20.0	—
25.0	—	1.0	—	10.0	—	—

(2) 物理的方法:

普通認為作物所吸收之磷，必為附着於土粒表面之磷，故表面磷的測定可指示土壤中有効性之含量。應用放射性  $P^{32}$ ，可測定土壤中之表面磷，其結果較化學方法測定之結果更為精確可靠。以土壤加於含  $P^{32}$  的溶液中，則發生下列作用



當平衡時

$$\frac{[P^{32}(\pm)]}{[P^{32}(\text{溶液})]} = \frac{[P^{31}(\pm)]}{[P^{31}(\text{溶液})]}$$

故得

$$P^{31}(\pm) = \frac{[P^{32}(\pm)]}{[P^{32}(\text{溶液})]} \times P^{31}(\text{溶液})$$

(3) 生物的方法:

自從放射性同位素應用到農業上以來，應用  $P^{32}$  以測定土壤中磷素“A”值 (Available Value)。“A”值為土壤中所含之有效性 P 量，其肥効相當於含有同量 P 之某一特定磷肥。此法在外國應用很廣 Fridem 氏對“A”值之試驗結果如下:

$$A = \frac{B(1-y)}{y} \quad A = \text{土壤有效性磷量。}$$

$B = \text{施用之磷量。}$

$y = \text{植物體中磷來自肥料中之百分數。}$

例如，施用放射性過磷酸石灰，經一時期，收穫作物則，分析作物中之全磷量， $P^{32}$  量，至於作物中之  $P^{31}$  量，則由 (全磷量 -  $P^{32}$  量) 得之。

若

$$\frac{\text{土中 } P^{31} \text{ 量}}{\text{土中 } P^{32} \text{ 量}} = \frac{\text{作物中 } P^{31} \text{ 量}}{\text{作物中 } P^{32} \text{ 量}}$$

則

$$A \text{ 值} = \text{土中 } P^{31} \text{ 量} = \frac{\text{作物中 } P^{31} \text{ 量}}{\text{作物中 } P^{32} \text{ 量}} \times \text{土中 } P^{32} \text{ 量}$$

臺灣目前測定土壤中有効性磷之方法，一般以化學分析方法最為普遍，並認為在臺灣之土壤利用情形下，如水田在適當pH範圍內宜採用 Bray 氏法。旱地土壤宜用緩衝能量較大的抽出液，鹼性土壤宜用 Olsen 氏法。

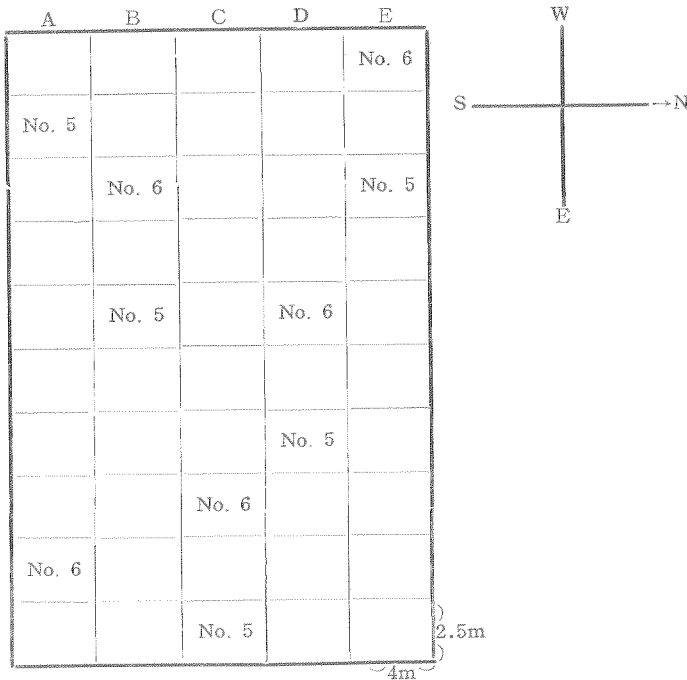
在東南亞地區，水田所佔有之面積與全土壤面積之比例雖小，但水田土壤在整個東南亞農業上却佔有最重要之地位。一般對土壤要素之測定，所採取之土壤樣品，對水田言與田間自然狀態下之情況，相去甚遠，吾人以所測得之數值作為此土壤作物施肥量之依據參考，或當有所出入。水田土壤之測定，土樣風乾與不風乾測值之比較，季節性不同對於土壤中要素有効量之影響，亦值得進一步探討。本試驗之目的即在研究水田土壤中，乾溼狀況及季節性變異與土壤中有効性磷含量之關係，以及有効性磷在水田土壤中分佈之一致性等問題。

## 二、樣品之來源與處理

### (一) 樣品之來源：

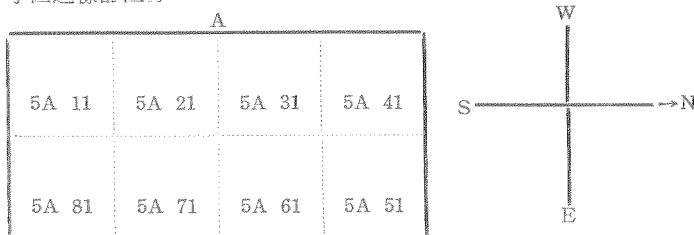
實驗所用之土壤樣品係採自中興大學農場之肥料試驗田，本試驗田在採樣前已經連續四年作水稻氮肥堆肥效果實驗。從九種不同肥料處理，五次重複試驗區中選 No.5, No.6 兩種試級為採樣區。No.5 之施肥量為堆肥4000公斤/公頃，氮肥60公斤/公頃， $P_2O_5$  60 公斤/公頃  $K_2O$  60 公斤/公頃。No.6 之施肥量為堆肥4000公斤/公頃，氮肥 120 公斤/公頃， $P_2O_5$ 60公斤/公頃， $K_2O$  60公斤/公頃。每一小區之面積均等為10平方公尺（長4m×寬2.5m）試驗田之田間情形，如圖二：

圖二：堆肥氮肥之肥効試驗田間設計圖



採樣時，將每一小區作等方格劃分為8（如圖三）依序分別冠以1,2,3,4,5,6,7,8號碼，再依完全隨機採樣法在每一種號碼內採樣，樣品採取土壤之表土（約15公分深）則成為每一小區之樣品來源，每一小區之樣品編號為5A11, 5A21……5A81……等。編號所代表之含義，自左至右，第一字表示肥料處理之種類，第二字表示處理之重複數，第三字表示每一小區內之樣品號數。第四字表示採樣次數。例如5A31表示第五種肥料處理A重複第3號樣品第一次採樣。

圖三、每一小區之樣品區分



## (二) 樣品之處理:

本試驗分兩次採樣，第一次採樣時間在 1965 年 7 月 22 日，第二次採樣時間在 1965 年 11 月 15~16 日。

第一次採樣適值第二期水稻插秧前之水田灌水期，在田間採得之土樣含水量過高，均成糊狀經室內風乾至田間容水量 (field capacity) 時，即將部份樣品裝入塑膠製成之樣品罐內 (圓筒形，加蓋，約可裝上 200 克重) 作為第一次採樣之溼土樣品。其餘則經風乾為第一次乾土樣品。第二次採樣正值第二期水稻收割後之休閒期，田間土壤含水量約為田間容水量之範圍，在田間採樣時，即將部份樣品裝入罐內作為第二次採樣之溼土樣品，餘則經室內風乾後，作為第二次採樣乾土樣品。

## 三、實驗方法

## A. 採用本方法之理由:

本試驗所採用之方法係根據 Bray 氏 No.1 法 (0.025 N HCl+0.03 N NH<sub>4</sub>F)，堆處理過程之操作手續稍有變異，應用離心法以代替一般所採用之過濾法。離心法與過濾法分散度之比較結果，由統計數字顯示離心法之均方小於過濾法之均方。即表示離心法之分散度較小，精確度較高，如下表:

以 5A11 至 5A81 等八個乾土樣品作測定，每一樣品各作二種方法測定，每一方法各作二重複測定結果見表三。

表三、離心法與過濾法測值之均方表

單位: P ppm

方 法	重 復 數	6A11	6A21	6A31	6A41	6A51	6A61	6A71	6A81	總 和	均 方
離心法	1	57.0	69.0	73.8	76.5	81.0	77.9	49.0	70.9	1118.6	24.42
	2	65.0	70.0	72.0	70.0	83.0	80.0	47.5	76.5		
過濾法	1	64.0	72.0	70.0	77.0	80.0	76.0	49.2	71.8	1149.9	96.26
	2	68.0	76.5	79.2	77.0	84.0	81.0	51.0	73.0		

## B. 實驗方法:

## a. 溼土之測定方法:

加 5c.c. 蒸餾水於盛有 1 克重土壤之 15c.c. 離心管，搖勻至土粒成完全分散狀態後，再加入 5c.c. 抽出液 (0.06N NH<sub>4</sub>F+0.05N HCl)，立刻以帶有橡膠手套之大姆指壓住離心管口，以無名指握住離心管之另一端，作弧度約為 30 公分長每分鐘約為 100 次之 40 秒搖盪後，靜置於離心管架上，待第八個樣品靜置 40 秒後 (從第一個到第八個之靜止時間須在 40 秒以上到 15 分鐘之範圍內) 以八個為一組離心 5 分鐘 (3000R.P.M.)。

取出澄清液 5c.c. 注入比色管內 (本實驗用 Beckman 比色管) 加 5 滴鉬酸鉍，搖勻，再加五滴 Amino-naphthol-sulfonic acid，再搖勻。放置 30 分鐘，置於光電比色器或分光比色儀器中，比色，根據其透光百分率讀數在標準磷曲線上找出其磷含量。

b. 乾土之測定方法:

乾土之測定大致與溼土測定相同，處理過程中，不同之處有二:

1. 因乾土之土粒均為通過 1 mm 之篩子，土粒易成分散狀態，故直接加入 10c.c. 抽出液 (0.03N  $\text{NH}_4\text{F} + 0.025\text{N HCl}$ )，即刻搖盪 40 秒。

2. 因乾土 1 克之含量均接近於標準磷之最高含量 (10 ppm)，故取 3c.c. 澄清液注入比色管內。再加入 2c.c. 蒸餾水使成 5c.c.。於計算過程中再換算為原來含量。

C. 土壤磷酸含量標準曲線之繪製:

應用 6 支比色管，按照下列表四用有刻度之吸管或滴管吸取抽出液及標準磷酸液。

表四：標準磷之調製表

抽出液 ml	10 ppm 標準磷酸液 ml	溶液濃度 P ppm.	推存於土壤中之 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量	
			ppm	kg/ha
5	0	0	0.00	0.00
4	1	2	18.30	45.80
3	2	4	36.60	91.50
2	3	6	54.90	137.30
1	4	8	73.30	183.30
0	5	10	91.60	229.10

在抽出後，每管中各加 5 滴鉬鉍液，搖勻，再加 5 滴 Amino-nophthol-sulfonic acid 再搖勻，置 30 分鐘後進行測定，光電比色計應用 650m $\mu$  之紅色濾光片，分光儀採用 650m $\mu$  之波長，於是記錄各濃度之透光百分率，將此讀數按照透光百分率及溶液之濃度在方格紙上繪出一標準磷曲線。

### 四、實驗結果

第一次採樣與第二次採樣之乾土溼土樣品各 80 個，合計 320 個，每一樣品做二重複分析，共得 640 個測定值。今將每一區集之 8 個樣品作平均，以平均值來代表此區集之測值列於表五。

採樣時期	N 肥施量	樣品處理	分析重複數		1	2	3	4	5
			1	2					
夏	60 公斤/公頃	溼土	1	2	8.8135	10.1733	5.2166	4.6570	6.9459
			1	2	5.927	6.2886	4.2386	6.8895	13.2226
			平均	7.8132	8.2309	4.7276	5.7732	10.0847	
	120 公斤/公頃	乾土	1	2	8.9629	10.1372	6.1377	3.5804	5.8128
			1	2	6.6178	6.1943	4.6176	4.2993	6.7278
			平均	7.7403	8.1657	5.3776	2.9398	6.2073	
冬	60 公斤/公頃	溼土	1	2	7.8534	7.1616	6.3424	6.2827	5.3451
			1	2	5.7356	4.6041	3.6048	10.0237	8.9050
			平均	6.7945	5.9015	4.9236	8.1532	7.1250	
	120 公斤/公頃	乾土	1	2	9.6273	7.4136	6.5484	4.5522	4.2714
			1	2	5.5918	4.9317	3.7741	5.3327	5.4200
			平均	7.6095	6.1726	5.1612	4.9474	4.8457	
冬	60 公斤/公頃	溼土	1	2	7.1724	7.4524	4.7189	4.2656	5.8888
			1	2	6.2483	6.9363	5.7220	4.1324	6.4271
			平均	6.7103	7.1943	5.2204	4.1990	6.1579	
	120 公斤/公頃	乾土	1	2	7.3042	7.9262	6.0132	4.5476	6.0079
			1	2	6.2264	6.6805	4.6293	2.9009	5.0396
			平均	6.7653	7.3038	5.3212	9.7142	5.5237	
冬	60 公斤/公頃	溼土	1	2	7.8756	5.9040	4.5314	6.8854	5.2635
			1	2	7.3731	5.4278	4.7668	6.8011	4.9009
			平均	7.6243	5.6659	4.6491	6.8432	5.0822	
	120 公斤/公頃	乾土	1	2	5.5708	6.3516	6.0838	6.4476	5.5133
			1	2	7.3594	5.8225	3.4102	4.9243	3.8910
			平均	6.4651	6.0870	4.7470	5.6859	0.7021	

### 五、結果與討論

A. 氮肥施量之不同與土壤乾溼間之各種效應測定：

此試驗為複因子試驗，氮肥之兩試級為60公斤/公頃，120公斤/公頃。土壤處理又有乾土與溼土之兩試級。本試驗之主要目的在於瞭解乾土與溼土間及氮肥施量間對土壤中有効性磷量是否有顯著之差異存在。

表六：不同氮肥施量及乾溼土壤有効性磷之測值。

單位：P ppm.

變因		1	2	3	4	5	總和
N量 60公斤/公頃	乾土	7.2528	7.7347	5.3494	3.8270	5.8970	30.0609
	溼土	7.2617	7.7126	4.9990	4.9661	8.1213	33.0607
N量 120公斤/公頃	乾土	7.0373	6.1298	4.9547	5.3166	5.5018	28.9396
	溼土	7.2094	5.7837	4.7863	7.4982	6.1036	31.3812
總和							123.4424

表七：氮肥施量與乾溼效應之變方分析表

變因	自由度	平方和	均方	實測 F 值	理論 F 值
處理	3	1.8890	0.629	0.70131	F (0.05 V <sub>1</sub> =3, V <sub>2</sub> =16) = 3.24
機差	16	26.5501	1.659		F (0.01 V <sub>1</sub> =3, V <sub>2</sub> =16) = 5.29
總和	19	28.4391			

B. 採樣時期之不同與土壤有効性磷含量之關係：

本節為進一步討論採樣時期之不同與土壤中有効性磷含量之關係。試驗進行之步驟如下：

1.  $\bar{x}_1$  由族群  $\mu_1$  而來， $\bar{x}_2$  由族群  $\mu_2$  而來。因肥料處理相同，採樣單位相同，可假設  $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma^2$ ， $\mu_1 = \mu_2$  平均差數的分布為常態分布。今測驗之主要擬說為  $\mu_1 - \mu_2 = 0$ 。

2. 代替擬說： $\mu_1 - \mu_2 < 0$  或  $\mu_1 - \mu_2 > 0$ 。

3. 測驗介值：以 t 值測驗。

4. 棄却限界： $t \frac{V=18}{P=0.05} = -2.01 > t > t \left( \frac{V=18}{P=0.01} \right) = 2.01$

5. 實測 t 值計算及顯著性之測定：

(t) 實測 t 值之計算及顯著性之測定：

表八：實測 t 值之計算表

5 溼	第一次採樣	8.81	5.91	10.17	6.29	5.22	4.24	4.66	6.89	6.95	13.22	$\bar{x}_1 = 7.24$ $S_1^2 = 593.02$	t = 0.412
	第二次採樣	7.18	6.25	7.45	6.94	4.72	5.72	4.23	4.13	5.89	6.43	$\bar{x}_2 = 5.90$ $S_2^2 = 360.46$	
5 乾	第一次採樣	8.96	6.62	10.14	6.19	6.14	4.62	3.58	4.30	5.81	6.73	$\bar{x}_1 = 6.31$ $S_1^2 = 434.06$	t = 0.380
	第二次採樣	7.30	6.23	2.93	6.68	6.01	4.63	4.55	2.90	6.01	5.04	$\bar{x}_2 = 5.23$ $S_2^2 = 468.44$	
6 溼	第一次採樣	7.85	5.74	7.16	4.64	6.34	3.61	6.28	10.02	5.35	8.91	$\bar{x}_1 = 6.59$ $S_1^2 = 468.44$	t = 0.203
	第二次採樣	7.88	7.37	5.90	5.43	4.53	4.77	6.89	6.80	5.26	4.90	$\bar{x}_2 = 5.97$ $S_2^2 = 369.37$	
6 乾	第一次採樣	9.63	5.59	7.41	4.93	6.55	3.77	4.55	5.33	4.27	5.42	$\bar{x}_1 = 5.75$ $S_1^2 = 357.03$	t = 0.766
	第二次採樣	5.57	7.36	6.35	5.82	6.08	3.41	6.45	4.92	5.51	3.89	$\bar{x}_2 = 5.54$ $S_2^2 = 319.29$	

## 乾土與溼土分散度 (Dispersion) 之探討:

本試驗之目的，為更進一步了解乾土與溼土測值分散度之大小，見於表九：

表九、溼土與乾土分散度比較

溼 土	7.81	6.80	8.23	5.90	4.73	4.92	6.77	8.15	10.09	7.13	Range: 10.09-4.20=5.89	mean Square: (均方) $S_1^2=2.2086$
乾 土	7.74	7.61	8.17	6.17	5.38	5.16	3.49	6.27	4.85	6.77	Range: 8.17-3.49=4.68	mean Square: $S_2^2=1.6289$

## 六、摘要與結論

- 一、在中興大學農場之水稻肥料效應連續試驗田，當其他要素（磷鉀）施量相同（ $P_2O_5$ 60公斤/公頃， $K_2O$ 60公斤/公頃）時，而氮肥施量不同（分60公斤/公頃與120公斤/公頃兩試級）時，對於土壤中有効性磷之含量影響不顯著。
- 二、在水田作為土壤要素含量測定之土壤樣品，濕土土樣（在田間含水量左右）與風乾土土壤所測得之測值接近，未達顯著差異。
- 三、水稻田在第二期水稻插秧前與第二期水稻收穫，後土壤中有効性磷含量之差異，未達顯著差異水準。
- 四、水田土壤作為有効性磷測定之土樣，風乾土土樣之測值分散變小於溼土土壤之測值。
- 五、水田土壤有効性磷含量之測定，以風乾之土樣為宜。

## 參 考 資 料

1. 張守敬 (1963)：土壤磷素，臺灣省土壤肥料學會土壤肥料教材特刊(-)。
2. 張守敬 (1956)：臺灣水田土壤之肥力及其管理 臺灣銀行經濟研究室臺灣研究叢書第50種臺灣之土壤。
3. 王接皇、林鴻淇、莊作權等 (1965)：臺灣土壤與作物磷素問題，土壤肥料通訊第179期。
4. 曾憲鼎 (1963)：土壤速測之方法與應用，臺灣土壤肥料學會土壤肥料教材特刊(-)。
5. 葉樹藩 (1964)：試驗設計學第一部份生物統計學，國立臺灣大學農學院生物統計研究室。
6. 張魯智 (1963)：試驗技術講義，國立臺灣大學。
7. 俞其海 (1961)：現代統計學，省立中興大學農藝學系。
8. Jackson. M. L. 1958: Soil chemical analysis, Prentice-Hall, Engle Wood, N. J.