

# 几种浸提剂对土壤有效硫测定的相关性探讨

崔岩山 王庆仁 董艺婷 李海峰

(中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

**摘 要** 采用 4 种浸提剂 ( $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (pH=4.0)、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaHCO}_3$  (pH=8.5)), 对采自我国不同区域的 7 种土壤样品及北京近郊昌平西府中科院遗传所试验基地冬小麦不同生育期麦田土壤进行了土壤有效 S 的浸提, 同时对不同区域土壤的有效 S、全 S 和小麦不同生育期植株的含 S 量进行了测定。结果表明, 在土壤有效 S 与植株含 S 量的相关性中, 4 种方法都达到显著或极显著的水平。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 和  $\text{BaSO}_4$  比浊法对  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  浸提的土壤有效 S 进行测定, 二者的结果具有极显著的相关性,  $r$  值达 0.867<sup>\*\*</sup>。二者测定的土壤有效 S 与植株含 S 量的相关性也达到了极显著水平,  $r$  值分别为 0.794<sup>\*\*</sup> 和 0.684<sup>\*\*</sup>, 说明了两种方法都适用于对土壤有效 S 的测定, 但 ICP-AES 法的结果相对更稳定。4 种浸提剂测定重复结果间的变异系数以  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  平均最小, 只有 5.3%,  $\text{NaHCO}_3$  最高, 达 8.3%。根据浸提剂的性质、土壤有效 S 与小麦植株含 S 量的相关性、测定结果重复间的变异系数得出,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  浸提与离子色谱测定是判定土壤有效 S 最稳定的一种方法。

**关键词** 浸提剂; 有效硫; 相关性

**中图分类号** S153.6, S151.9

硫是环境中的有害元素之一, 但它又是植物生态系统中的必需元素。然而无论对于环境或生态系统, 土壤对 S 的吸附固定具有不可忽视的作用。从环境方面, “活化态” S (即可浸提态 S) 的危害较大, 而“钝化态” S (即土壤固定态或强烈吸附态 S) 的危害较小。并且土壤类型及理化性质是决定土壤 S 素形态的关键因素。对植物生态系统而言, 评价土壤的供 S 能力通常采用土壤测试和植株诊断。虽然植株诊断是判断土壤 S 素丰缺状况的一项可靠手段, 但这样诊断出来为时已晚, 不能及时防止作物缺 S 状况, 从而造成作物减产。因此, 对土壤中有效 S 的及时、有效测定是我们能够提前对土壤 S 素状况进行了解和及时了解土壤供 S 能力, 进而指导合理、有效施用 S 肥的最有效途径。由于土壤中不同形态的 S 对植物的供需速率具有明显差异, 合理评价有效 S 状况是人们长期以来一直关注的焦点, 也是研究土壤对植物 S 素供需状况的重要指标之一<sup>[1~3]</sup>。然而, 对于土壤的有效 S 因难以用生物法直接测定, 往往是借助于某种化学浸提剂所提取的结果来间接表征。尽管目前有一些浸提剂可供选择, 但有效 S 含量往往因土壤来源、成土条件、土壤类

型及理化性状等而异, 从而导致了土壤有效 S 测定的复杂性。为此, 为合理评价土壤的供 S 状况, 并进行植株总 S 量与土壤有效 S、植株 S 浓度与土壤有效 S 相关性的定量描述, 本文拟采用 4 种浸提剂 ( $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (pH=4.0)、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaHCO}_3$  (pH=8.5)) 对来自不同区域的土壤及同一地点不同季节的土壤进行土壤有效 S 的测定, 同时结合土壤全 S 及作物 S 浓度和作物全 S 量的测定结果, 探讨各种方法的优缺点, 并对土壤有效 S 和作物 S 浓度、土壤有效 S 和作物全 S 量的相关性作进一步讨论。

## 1 材料与方 法

### 1.1 土壤样品来源

土壤样品的来源分为两部分, 一部分是采自不同我国北方地区的 7 种土壤, 其基本理化性质见表 1。另一部分土壤为采自北京近郊昌平西府中科院遗传所试验基地的同一块冬小麦麦田在不同生育期 (返青期、拔节期、抽穗期和成熟期) 的土壤。其基本理化性质为有机质 16.3g/kg、全 N 630mg/kg、全 P 780mg/kg、有效 P 4.6mg/kg、有效 K 108mg/kg、pH 为 8.12。

表 1 不同地点 7 种供试土壤的基本性状

Table 1 Properties of the soils in different places

土壤编号	采样地点	土壤类型	有机质	全 N	全 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	有效 P	有效 K	pH
1	内蒙古多伦南山根村(5*)	风沙土	12.1	18.5	233	2.3	45	7.52
2	北京通州永乐店(4)	褐土	15.4	475	650	4.9	85	8.11
3	北京通州上河口乡(5)	褐土	16.2	540	645	4.8	92	8.34
4	内蒙古多伦蔡木山乡(6)	草甸土	27.4	360	750	8.1	146	8.24
5	内蒙古多伦上都河(5)	黑钙土	22.5	345	684	8.5	116	7.95
6	黑龙江大庆林甸县(5)	淋溶黑土	28.5	560	842	8.5	164	6.62
7	内蒙古多伦一家河(5)	泥炭土	25.6	450	720	4.6	85	8.05

\* 样品数。

## 1.2 供试小麦来源

不同生育期的小麦采自北京近郊昌平平西府中科院遗传所试验基地,并且上述平西府的土壤为所采小麦的根部土壤。

## 1.3 浸提剂的选择

土壤有效 S 的浸提采用 4 种方法,即 0.15% CaCl<sub>2</sub>、0.01mol/L Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (pH=4.0)、0.016mol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> (pH=8.5)。

## 1.4 有效 S 的浸提及测定:

称取处理好的土样 10.00g,加浸提液 50ml,20~25 在振荡机上振荡 1h 后,过滤。测定用 BaSO<sub>4</sub> 比浊法<sup>[4-5]</sup>,测定过程中为了得到清亮的溶液,一般还应加入活性炭,以去除溶液中的颜色,避免影响

比浊的效果。用 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 浸提法得到的浸提液除了用 BaSO<sub>4</sub> 比浊法测定外,还采用了电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定<sup>[6]</sup>。

1.5 土壤全 S 的测定采用 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 氧化—BaSO<sub>4</sub> 比浊法<sup>[7]</sup>。

1.6 小麦植株 S 浓度的测定采用硝酸、高氯酸 (3:1) 消化, BaSO<sub>4</sub> 比浊法测定<sup>[4]</sup>。

## 2 结果与分析

## 2.1 几种浸提剂提取的土壤有效 S 与土壤全 S

几种浸提方法提取的不同地点土壤有效 S、土壤全 S 见表 2。提取的同一地点不同季节的土壤有效 S 见表 3。

表 2 几种浸提方法提取的土壤有效 S 与土壤全 S

Table 2 Available S extracted by different extractants and total S

土壤编号	有效S (mg/kg)				土壤全S (mg/kg)
	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	
1	23.08	22.88	13	21.7	191
2	31.61	39.54	26.45	28.05	332
3	20.11	10.59	13.76	21.93	160
4	23.27	15.35	23.68	17.73	72
5	37.57	36.76	28.84	39.91	382
6	26.06	31.21	16.54	32.18	261
7	28.04	15.35	26.05	29.56	78

表 3 几种浸提方法提取的同一土壤不同季节的土壤有效 S

Table 3 Contents of available S extracted by different extractants from the same soil in different seasons

	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
返青期	27.27	25.65	24.26	28.56
拔节期	17.88	15.86	14.24	18.24
抽穗期	14.52	12.85	11.24	15.23
成熟期	12.42	11.25	10.23	14.22

从表 2 及表 3 也可以看出,不同浸提剂提取的土壤有效 S 有很大的差异。NaHCO<sub>3</sub> 和 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 浸提得到的有效 S 相对较高, CaCl<sub>2</sub> 浸提得到的有效 S 最低。如以 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 浸提方法作为浸提土壤有效 S 的标准,通过表 2 结果计算, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、CaCl<sub>2</sub>、NaHCO<sub>3</sub> 与 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 浸提方法测定的不同地点的土壤有效 S 结果具有显著或极显著的正相关, r 值分别达到了 0.784<sup>\*</sup>、0.804<sup>\*</sup>、0.854<sup>\*\*</sup> (n=7)。并且如

以  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  浸提方法作为浸提土壤有效 S 的标准, 通过表 3 结果计算,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaHCO}_3$  与  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  浸提方法测定的同一地点不同季节土壤有效 S 结果具有极显著的正相关, r 值分别达到了 0.999\*\*、0.998\*\*、0.997\*\* (n=4)。

各种浸提方法提取的有效 S 所存在的差异是由各种浸提液的性质决定的。磷酸盐(包括  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 的解吸能力较强, 除了能够提取土壤中水溶性的 S 酸盐外, 还可以提取土壤中大量的吸附态硫酸盐, 因此, 这种方法能较好地反映土壤可浸提态 S 的状况, 适用于大多数土壤有效 S 的分析。

氯化物 ( $\text{CaCl}_2$ ) 的解吸能力相对较弱, 因此对几种土壤的测定的结果往往较低。 $\text{NaHCO}_3$  提取的有效 S 中, 因含有一定的有机 S 组分<sup>[6]</sup>, 而用  $\text{BaSO}_4$  比浊法直接测定只能反映出土壤可浸提态的  $\text{SO}_4^{2-}$ , 所以, 用  $\text{BaSO}_4$  比浊法测定不能很好的反映出  $\text{NaHCO}_3$  提取的 S 量。而且测定出的结果差异也较大。

为了进一步验证这 4 种方法提取的土壤有效 S 的稳定性, 对提取的 7 种不同地区土壤有效 S 在用  $\text{BaSO}_4$  比浊法测定时, 进行了重复间变异系数的计算 (表 4)。

表 4 几种浸提方法提取的不同地区 7 种土壤有效 S 测定结果重复间的变异系数

Table 4 Variation coefficient of the results of the tests using by the different extractants

浸提剂	不同土壤的变异系数 (%)							平均
	1	2	3	4	5	6	7	
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	4.4	5.1	4.8	6.7	5.2	4.7	6.2	5.3
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	5.8	6.9	4.2	6.5	5.9	7.1	6.8	6.2
$\text{CaCl}_2$	7.2	5.2	8.6	7.2	5.9	5.8	7.2	6.6
$\text{NaHCO}_3$	8.5	9.4	4.8	8.3	9.9	9.2	8.2	8.3

通过表中的变异系数可以看出,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  浸提方法提取不同土壤的有效 S 后, 测定的结果重复间的变异系数平均最小, 比较稳定。 $\text{NaHCO}_3$  浸提方法提取不同土壤的有效 S 后, 测定的结果重复间的变异系数平均最大, 这是由于  $\text{NaHCO}_3$  浸提液受土壤性质特别是土壤的 pH 值影响很大, 同时,  $\text{NaHCO}_3$  浸提方法提取土壤有效 S 后, 在比浊法测定时,  $\text{HCO}_3^-$  的去除很重要, 因其干扰  $\text{BaSO}_4$  的沉淀, 而有  $\text{BaCO}_3$  沉淀的形成。因此, 去除  $\text{HCO}_3^-$  的过程中, 加入的酸量一定要足以除去多余的  $\text{HCO}_3^-$ , 这也是干扰  $\text{NaHCO}_3$  浸提方法稳定性的一个重要因素。 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  浸提方法和  $\text{CaCl}_2$  浸提方法提取不同土

壤的有效 S 后, 测定结果重复间的变异系数平均居中。因此, 如果从测定的重复结果的变异系数来看,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  浸提方法最好;  $\text{NaHCO}_3$  浸提方法最差;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{CaCl}_2$  浸提方法居中。

## 2.2 几种浸提剂提取的有效 S 与小麦植株含 S 量的相关性

为了进一步研究这几种浸提法的浸提效果, 对这几种浸提剂提取的有效 S 与小麦植株中 S 含量的相关性进行了分析。小麦在返青期、拔节期、抽穗期和成熟期 4 个不同时期平均含 S 量为 0.18%、0.15%、0.11%、0.10%。几种浸提剂浸提的土壤有效 S 与小麦植株含 S 量的相关性见表 5。

表 5 几种浸提方法提取的土壤有效 S 与小麦含 S 量的相关性 (r)

Table 5 Correlation coefficient between the content of S in the wheat and the content of available S in the soil extracted by different extractants

	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{CaCl}_2$	$\text{NaHCO}_3$
小麦植株含 S 量	0.959**	0.946*	0.937*	0.935*

由表中可以看出, 几种不同的浸提方法, 对同一块冬小麦麦田土壤的有效 S 的提取结果与小麦植株含 S 量有显著或极显著的正相关。说明了这几种方法对间接判定小麦的 S 浓度具有很好的效果。特别是  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  浸提方法, 其浸提的土壤有效 S 与小麦含 S 量的相关性达到了极显著水平, 在这 4 种浸提剂中, 从与作物含 S 量的相关性上来说, 是

最好的一种浸提方法。

## 2.3 ICP-AES 法与 $\text{BaSO}_4$ 比浊法测定 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 浸提土壤有效 S 的相关性

对采自昌平西府不同季节的土壤, 用  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  浸提有效 S, 采用 ICP-AES 法与  $\text{BaSO}_4$  比浊法测定, 二者之间的相关系数达 0.867\*\*, 呈极显著的正相关, 说明了这两种方法在测定土壤有效

S 中都有较好的效果。这两种方法测定的土壤有效 S 与小麦含 S 量之间都呈极显著的正相关(图 1、2)。r 分别达到了 0.794<sup>\*\*</sup>和 0.684<sup>\*\*</sup>(n=20)。但比较起来, ICP-AES 法比 BaSO<sub>4</sub> 比浊法更稳定一些, 测定的土壤有效 S 与小麦含 S 量之间的相关性更好。而且,

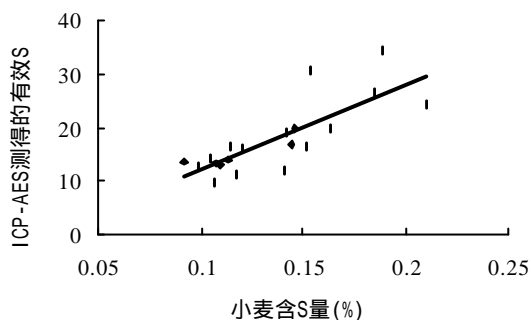


图 1 ICP-AES 测得的土壤有效 S 与小麦含 S 量之间的相关性  
Fig. 1 Correlation coefficient between the content of S in the wheat and the content of available S in the soil determined by ICP-AES

ICP-AES 法测定浸提液中的 S 含量要高于 BaSO<sub>4</sub> 比浊法, 这是由于其测定的是浸提液中的总 S, 浸提液中含有部分的有机 S, 而 BaSO<sub>4</sub> 比浊法则无法测出。

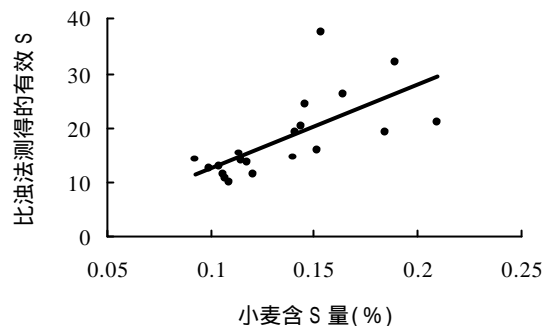


图 2 比浊法测得的土壤有效 S 与小麦含 S 量之间的相关性  
Fig. 2 Correlation coefficient between the content of S in the wheat and the content of available S in the soil determined by turbidimetry

### 3 结论

由于土壤的性质差别很大, 所以, 不同的土壤可以采用不同的有效 S 浸提方法。在本文所采用的这 4 种方法中, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 浸提方法在测定的土壤有效 S 与作物含 S 量有很好的相关性且测定结果具有较好的稳定性, 因此是普遍适用的一种土壤有效 S 的浸提方法。CaCl<sub>2</sub> 浸提方法虽然测得的土壤有效 S 与作物含 S 量相关性显著, 但其测得的结果往往小于其它浸提剂所提取的土壤有效 S。NaHCO<sub>3</sub> 浸提方法由于受 NaHCO<sub>3</sub> 性质的影响, 其稳定性较差, 但由于其浸提的有效 S 与 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 浸提方法浸提的有效 S、作物的含 S 量有很好的相关性, 所以, 这种方法得到的结果, 对于判断土壤 S 素的缺乏, 也是具有重要意义的。KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 浸提方法由于其含有与 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 相同 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, 这种浸提剂解吸能力较强, 除了能够提取土壤中水溶性的硫酸盐外, 还可以提取土壤中大量的吸附态硫酸盐, 因此也能较好的反映土壤有效 S 的状况。在采用 ICP-AES 测定 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 浸提土壤有效 S 时, 比 BaSO<sub>4</sub> 比浊法测定的结果要稳定。

综上所述, 对于一般的土壤, 用 Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 浸

提方法浸提, ICP-AES 测定是比较理想的一种判定土壤有效 S 的方法。

### 参考文献

- 1 刘崇群, 曹淑卿, 吴锡军. 中国农业中硫的概述. 中国硫资源和硫肥需求的现状和展望国际学术讨论会论文集. 北京, 1993, 154~162
- 2 王庆仁, 林葆. 作物缺硫诊断的研究进展与展望. 土壤肥料, 1998, 3: 12~16
- 3 刘崇群, 曹淑卿, 陈国安, 吴锡军. 中国南方农业中的硫. 土壤学报, 1990, 27(4): 398~404
- 4 Lisle L, Lefroy R, Anderson G and Blair G. Methods for the measurement of sulphur in plants and soil. Sulphur in agriculture, 1994, 18: 45~54
- 5 Anderson G Lefroy R, Chinoim N and Blair G. Soil sulphur test. Sulphur in agriculture, 1992, 16: 6~14
- 6 Zhao F and McGrath SP. Extractable sulphate and organic sulphur in soils and their availability to plant. Plant and Soil, 1994, 164: 243~250
- 7 南京农业大学主编. 土壤农化分析(第二版). 北京: 农业出版社, 1986, 62~64

(下转第 144 页)

## EFFECTS OF TILLAGE ON SOIL PHYSICAL PROPERTIES

Zhang Hailin<sup>1</sup> Qin Yaodong<sup>2</sup> Zhu Wenshan<sup>1</sup>

(1 College of Crop Sciences, China Agricultural University, Beijing, 100094;

2 College of Resources and Environment, China Agricultural University, Beijing, 100094)

**Abstract** The influence of tillage on bulk density of the surface soil (0~20cm) was stronger than on that of the subsoil. Soil infiltration rate varied greatly with the time and tillage. The infiltration rate under conventional tillage was the highest among the treatments in the summer corn growth season, but the differences between the treatments got smaller along with the time. In terms of infiltration rate under different water tension conventional tillage was the highest and non-tillage the second, direct drilling the lowest, and the trend was the same with different growth seasons of the summer corn. The number of macropores under conventional tillage was 65% more than that of non-tillage and direct drilling, reaching the 5% significance level, but the difference between non-tillage and direct drilling not significant. As time went on, the number of macropores reduced and the number of mid-, micropores increased. But the number of macropores under conventional tillage still was the highest, at 5% significance level over that under non-tillage and direct drilling.

**Key words** Tillage, Soil physical properties

\*\*\*\*\*

(上接第 139 页)

## CORRELATION OF DIFFERENT EXTRACTANTS WITH DETERMINATION OF SOIL EXTRACTABLE SULFUR BETWEEN

Cui Yanshan Wang Qingren Dong Yiting Li Haifeng

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

**Abstract** Several soil samples from different areas of China were extracted for plant available sulfur (S) with four extractants, CaCl<sub>2</sub>, Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (pH=4.0), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, and NaHCO<sub>3</sub> (pH=8.5). The total and available S in soils, and S contents in winter wheat in its different growth stages were determined. The results showed that the available S in the soil was significantly related to the contents of S in plants in all of four treatments. The results of using the inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-AES) and turbidimetry to determine soil available S showed extremely significant correlation between the methods with correction coefficient being 0.867<sup>\*\*</sup>. The contents of available S in soil determined by these two methods also had a significant correlation with the contents of S in wheat, with correlation coefficients being 0.794<sup>\*\*</sup> and 0.684<sup>\*\*</sup>, respectively, indicating that both turbidimetry and ICP-AES were applicable to determination of available S in soils. But ICP-AES was better than the turbidimetry in stability. Using the Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> as extractant, the average variation coefficient of the results was 5.3%, the least in the four extractants, while using NaHCO<sub>3</sub>, 8.3%, the largest. Based on the characters of the extractants, the correlation of available S in soils with the S contents in wheat and the variation coefficient, it could be concluded that the Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> extractant and ICP-AES testing method were the best ones to determine the available S in soils.

**Key word** Extractant, Available sulphur, Correlation