

土壤养分分析的现代化

李立平 张佳宝 邢维芹 张俊 信秀丽

(中国科学院南京土壤研究所 南京 210008)

摘要 农业生产的发展和人们对环境质量的关注对土壤养分分析提出了更高的要求, 土壤养分分析需要应对更大数量的样品和需要更快的分析速度, 因此现代化成为土壤养分分析的必由之路。本文对近 20 年来联合提取剂(AB-DTPA、0.5 mol/L NaHCO₃ 水溶液、0.01 mol/L CaCl₂ 水溶液、Kelowna 提取剂、镱-柠檬酸提取液、水)、仪器分析技术(流动分析、色谱、毛细管电泳、原子发射光谱、电极法)在土壤养分分析中的应用和土壤采样和分析自动化的发展进行了回顾。总的来说, 土壤养分分析的现代化已取得了相当大的进展, 但是, 在现有自动分析中, 土样混匀和土壤含水量测定仍是土壤养分分析自动化中需要深入研究的问题, 可能的解决途径是在适当降低分析结果的准确性上追求较快的分析速度。

关键词 土壤养分; 分析; 联合提取剂; 仪器分析; 自动化

中图分类号 S151.9

据美国科学家分析^[1], 在未来一段时间后, 土壤肥力评估将以遥感为主, 辅以少量参比土样分析。在该阶段实现以前(约 5~10 年), 由于精细管理(Site specific management, SSM)和变量施肥(Variable rate fertilizer application, VRA)的要求, 将有更加大量的土壤和植物样品需要分析。本文作者认为, 这一情况同样适用于我国。

近 20 年来, 我国经济取得了快速稳定的发展, 导致种植业和环境科学需要更多的土壤养分数据, 以满足肥料施用和环境保护的需要。随着农业生产水平的提高, 在今后一段时间, 这种需求将继续增加。在土壤养分样品数量增加的同时, 社会对分析速度的要求也在提高。经济的发展和“科教兴国”战略的实施, 使得土壤养分分析的自动化水平的提高成为可能。本文从联合提取剂、仪器分析和土壤采样和分析的自动化几个方面对近年来土壤养分分析的发展作了回顾。

1 多元素联合提取剂

通常所说的联合提取剂是指能够提取一个以上可评价土壤肥力或有毒元素毒性水平的元素的试剂^[2]。

养分的快速测定是土壤养分分析发展的要求和方向之一。联合提取剂可节省提取液制备所需的时间, 尤其在多元素分析仪(如 ICP)和流动分析中

更是如此。但目前所用的联合提取剂对 N 的提取能力都较差^[2]。所有联合提取剂都可用于流动注射分析或 ICP 测定。使用 Mehlich-3 和碳酸氢铵-DTPA(AB-DTPA)两种提取剂可测定任何类型土壤的养分^[3]。联合提取剂在国外应用较多, 而国内应用和研究都较少。

1.1 碳酸氢钠提取剂

即 0.5 mol/L NaHCO₃ 水溶液, 可同时提取土壤 N(主要为 NO₃⁻-N, 还有 NH₄⁺-N 和部分有机 N)和 P 和 K。该提取剂对 NH₄⁺-N 的提取不完全, 但通气良好的中性土壤无机 N 以 NO₃⁻-N 为主, 因此仍有一定的适用性。碳酸氢钠对 K 的提取数量随液土比增大而增大。液土比较低时, 碳酸氢钠提取的 K 少于中性醋酸铵, 这主要是由于 Na 离子的水合半径大于铵离子, 交换 K 的能力较小, 因此对 2:1 型矿物的层间 K 提取较少。当液土比增大到 50 以上时, 部分土壤由于 Na 离子对土壤矿物晶格的破坏, 非交换性 K 释放, 碳酸氢钠提取的 K 可能会多于中性醋酸铵法^[4]。

提取液中全 N 可用凯氏法或紫外吸光法测定, NO₃⁻-N 可用铬还原比色法、P 用钼蓝比色法测定, K 可用火焰光度法测定。以上测定方法都可用于流动注射分析。

用紫外吸光法测定的碳酸氢钠提取液中全 N 结

果与玉米的吸 N 量有很好的相关性^[5]。游植舜^[6]用 6 个土样进行的盆栽试验表明,当用碳酸氢钠的液土比为 20:1 时,提取的 K 与中性醋酸铵、Mehlich-3、AB-DTPA 提取结果有很高的相关性,提取数量多于中性醋酸铵法而与 AB-DTPA,与 Mehlich-3 相近。

1.2 碳酸氢铵-DTPA (AB-DTPA)

组成为 1 mol/L NH_4HCO_3 -0.005 mol/L DTPA 的水溶液, pH=7.6。适用于 $\text{pH}(\text{H}_2\text{O}) > 7.5$ 、但又不含过量 Na 和 Ca 的土壤^[3],可提取 P、 NO_3^- -N 和 K 等。用美国俄克拉荷马的土壤试验表明,AB-DTPA 提取的 P 与 Bray-1、K 与中性醋酸铵法都有很好的相关性^[7]。西班牙的试验表明,AB-DTPA 提取的 K 数量略多于中性醋酸铵法,但二者的结果有很好的相关性^[8]。游植舜^[6]用广东的水稻土研究表明,AB-DTPA 提取的 K 略少于中性醋酸铵法,其提取结果与水稻吸 K 量的相关性好于 Mehlich-3、碳酸氢钠法、中性醋酸铵法。甄清香等^[9]研究表明,AB-DTPA 对 P 的测定结果与 Olsen-P、Mehlich-3 测定结果和春小麦吸 P 量有较好的相关性。

1.3 Mehlich-3 提取剂

Mehlich-3 可能是目前应用最广泛的多元素联合提取剂。其组成为 0.2 mol/L HOAc-0.25 mol/L NH_4NO_3 -0.015 mol/L NH_4F -0.013 mol/L HNO_3 -0.001 mol/L EDTA 的水溶液。适合酸性和石灰性土壤,可用于速效 P、K 和微量元素的提取。游离碳酸盐对 Mehlich-3 的影响小于对 Bray-1 和 Mehlich-1 的影响。

Mehlich-3 提取的 P 比 Mehlich-2^[10,11]、Bray-1 法^[12-14]和 Mehlich-1^[14]多,在美国北达科他州的中性到弱碱性土壤上的提取数量多于 Olsen 法^[15],与这些提取剂的提取结果都有很高的相关性^[10-13,16,17]。对于很多土壤,Mehlich-3 提取的 P 与作物产量有很好的相关性^[9]。

Mehlich-3 提取的 K 比 Mehlich-2 多^[10,11],与中性醋酸铵法相比,两者提取数量的大小关系在不同土壤中不同^[12],在中性到弱碱性土壤上提取的 K 少于中性醋酸铵法^[15],在酸性到中性土壤上的效果与中性醋酸铵法相近^[14],但其提取数量与 Mehlich-2 和中性醋酸铵法都有很高的相关性^[7,10,15]。在弱酸性到中性土壤上的提取效果与 Mehlich-1 相近^[13]或比后者略多^[14]。

同一土样用 Mehlich-3 提取,在不同实验室用不同方法测定其 P 和 K 含量,所得结果基本相同^[18]。

90 年代初在美国和加拿大进行的调查表明,Mehlich-3 的使用并不广泛^[19],但近年来,Mehlich-3 在美国正在代替广泛应用的 Mehlich-1^[13]。

1.4 氯化钙提取剂

即浓度为 0.01 mol/L CaCl_2 水溶液。可测定多种土壤成分(总溶解有机 C、总溶解 N、硝酸根、铵、正磷酸盐、总溶解 P、K、Na、S、重金属等)的含量。0.01 mol/L CaCl_2 提取剂对土壤质地、pH、盐基饱和度、有机质等影响养分提取的土壤性质有广泛的适应性,但对盐基饱和度较低、质地较粘、pH 较低的土壤的提取效果更好^[20]。提取液中 NO_3^- -N、 NH_4^+ -N、P 均可用流动注射分析法测定,K 可用质谱法或火焰光度法测定。土液比影响 CaCl_2 的提取效果。土液比减小,提取的 P 和 K 的数量增大,但不同土液比的提取数量间有较好的相关性^[21,22]。温度升高, NH_4^+ -N 和全 N 的提取数量增大, NO_3^- -N 的数量受土液比和温度变化影响较小^[22,23]。

CaCl_2 提取剂提取的 P 数量小于 Olsen 法,甚至小于水的提取量^[24],但提取结果与植物吸 P 量显著相关,其相关系数小于 Olsen 法^[20]。也有试验证实, CaCl_2 提取的 P 与 Olsen-P 之间存在曲线关系^[25]。在数量上, CaCl_2 提取的 P 在砂质土上与水相同,但粘质土上却比水少 5 倍,原因是提取剂中的 Ca 离子促进了胶体的凝聚^[26]。有些情况下,由于提取液中 P 的浓度过低,会对测定造成困难^[20,27]。该方法提取的 P 在 P 肥用量较少的土壤上不能作为推荐施肥的依据,而适用于 P 肥用量较大的集约农业^[24,27]。

CaCl_2 提取的 K 只是交换性 K 的一部分,数量小于中性醋酸铵法。土壤质地越粘,提取的交换性 K 越少^[20]。土壤有机质含量越高, CaCl_2 提取 K 的数量也越少^[28]。

总的来说,0.01 mol/L CaCl_2 提取剂是一种提取能力较弱的提取剂,适用于养分含量较高的土壤,土壤提取液适合于检出限较低的仪器分析,而不适合手动分析。

1.5 Kelowna 提取剂

由 Bray-1 法改进而来,是 0.25 mol/L HOAc-0.015 mol/L NH_4F 的水溶液。为了增加对 K 的提取,van Lierop^[29]加入 EDTA 或 DTPA,Qian 等^[30]在改进方案中加入了醋酸铵。可同时提取土壤中的 P、K 和 NO_3^- -N。适用于酸性和石灰性土壤,优点是操作方便(提取时不用加入活性炭,用钼蓝法测 P 时不会出现气泡)^[29]。

1.6 锶-柠檬酸提取剂

组成为 0.02 mol/L SrCl_2 -0.05 mol/L 柠檬酸的水溶液。该提取剂的组成是基于柠檬酸根可强烈络合阳离子并能有效交换被土壤固相吸附的阴离子；Sr 的原子半径与 Ca 相似，因此不需要用抑制离子来消除 ICP 和原子吸收分析中 Al、Ca 的干扰，节约了时间。可用于提取 NH_4^+ -N、 NO_3^- -N、P、K、Ca、Mg 等，对土壤性质适应性广。与 Mehlich-3 相比，提取的离子多了 NO_3^- -N 和 NH_4^+ -N。

该提取剂提取的 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N 与 2 mol/L KCl 结果相关^[31]，与 Mehlich-3、中性醋酸铵相比，不同试验得出的结果不同，对于阳离子代换量 < 15cmol/kg 的土壤，锶-柠檬酸提取剂与作物吸 K 量的相关性好于其他两种方法^[32]。锶-柠檬酸提取剂提取植物速效 P 的效果好于传统方法，提取量大于水、Olsen 法、Bray-1、Mehlich-3、但小于 Bray-2 和 0.1 mol/L HCl；不论是酸性还是中性、碱性土壤，锶-柠檬酸提取的 P 均与 Olsen 法、Mehlich-3 有很好的相关性；与作物吸 P 量的相关性为锶-柠檬酸、Olsen、Mehlich-3 这 3 种方法的相关性最好，与作物产量的相关性以锶-柠檬酸为最好^[33]。

1.7 水

随着仪器分析的发展，水作为一种联合提取剂又重新受到重视^[24,34]。用水作提取剂有利于降低试剂消耗和测定费用。水作为提取剂具有提取量小于电解质溶液的缺点，但现代仪器分析的发展，测定较低浓度的养分已经成为可能^[35]。提取液中电解质浓度低对于某些仪器来说已成为优点，如 Mehlich-3 在运用于某些品牌的原子吸收分光光度计和 ICP 光谱法时发生的盐沉积，而含有高盐浓度的待测液可导致毛细管电泳分析中很多离子不能出峰。

2 仪器分析在土壤养分分析中的应用

2.1 离子色谱法

优点是检出浓度低、需样量小、快速、对不同离子的测定可同时完成，主要用于土壤提取液中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 P 等无机离子的测定，大多数研究者用水作为提取剂，也有用 CaCl_2 作提取剂的，多用电导法检测。

色谱法与比色法或蒸馏滴定法测定的 NO_3^- -N 结果基本相近^[36]。

色谱法可分离和测定土壤提取液中正磷酸盐态 P，并且测定的 P 不包括有机 P，因此结果小于原子

发射光谱法和比色法^[21]，但与比色法的结果有很高的相关性^[21,26]，也有少数研究者的结果表明二者结果相近^[37]。

2.2 毛细管电泳法

可用于水溶液中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N、 PO_4^{3-} 、K、 NH_4^+ 等离子的测定。已有大量研究者探讨了对土壤水提取液中无机离子的测定。最常见的方法是阴阳离子分别测定。最近，Padarauskas 等^[38]又提出了同时测定阴阳离子的方法，即在电迁移进样时毛细管两端都插入样品瓶中，在电压作用下，阴阳离子分别从毛细管的两端进入，在分离电压的作用下，阴阳离子可到达基本处于毛细管中间位置的检测窗口，实现阴阳离子的同时测定。与其他方法相比，毛细管电泳的主要优点表现在快速简便，废液极少；仪器测定费用低；可一次性测定溶液中多种不同离子。

2.3 等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)

等离子体发射光谱法由于设备昂贵而在土壤养分分析方面应用较少。

测定的 P 是提取液中各种形态的 P (无机 P、有机 P、聚磷酸盐) 的总和，因此其结果大于色谱法和比色法，也有少数试验中原子发射光谱法的结果与比色法和色谱法相近^[19]，其中有些原因可能是土壤有机质含量低^[39]，有机 P 含量较少。对 0.01 mol/L CaCl_2 提取液测定浓度范围为 0.06 ~ 10 mg/L^[40]。

Zbiral^[39]用等离子体原子发射光谱法测定 Mehlich-3 提取液中的 K，结果比火焰光度法低 2% ~ 8%。等离子体原子发射光谱法对 0.01 mol/L CaCl_2 土壤提取液中 K 的测定浓度范围为 0.06 ~ 20 mg/L。Na 的干扰可通过加入 Cs 来消除^[41]。

2.4 电极法

离子选择性电极法测定 NO_3^- -N 的缺点是干扰因素多，测定一定数量的样品后，电极需要校正。在较低浓度时读数不稳定，这一缺点可通过标准加入法克服，可使检出浓度达到 0.5 mg/kg^[42]。提取液中 Cl 的干扰可通过加入硝酸银降低^[43]。 NO_3^- -N 也可还原为铵后用氨气敏电极测定^[44]。

镀膜铜丝电极 (Coated wire electrode, CWE): 将季铵氯化物 (Aliquate 336s) 与 NO_3^- -N 交换，之后与双酚 A 混合，镀在铜丝表面制成。可用于土壤水提取液中 NO_3^- -N 的测定。优点是制作容易，费用低^[45]。

Chen 等^[46]描述了一种用铂丝电极流动注射分析土壤提取液中 P 的方法,溶液中的 P 在电极表面反应产生 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀,电极响应与载液邻苯二甲氢钾溶液浓度、载液 pH、流速和注射体积有关,检出限为 $1 \mu\text{mol/L}$,测定浓度范围为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 。

玻璃 K 电极对 K 的选择性较差, Na^+ 、 H^+ 、 NH_4^+ 均可对测定形成干扰, 缬氨霉素 PVC 膜电极大大提高了 K 电极的选择性。但是,用 K 电极测定时提取液仍需要稀释并调节 pH 值,以降低 NH_4^+ 的干扰^[47]。也可用 0.5mol/L BaCl_2 与土壤制成悬液,用电极测定其中 K 的浓度来避免 NH_4^+ 的干扰^[48]。

离子选择性场效应电极 (ISFET): 类似于离子选择性电极,与后者的区别主要在于没有内液,其理论化学响应和离子选择性电极相同,但它比后者体积小、反应快和需样量少。离子场效应电极的测定理论尚不完全清楚,制作工艺也在探索^[49]。ISFET 的缺点是长期漂移 (long-term drift) 和磁滞现象大,与流动注射分析方法结合应用可克服其缺点,并可达到实时测定的目的;而 ISFET 的优点可使流动注射分析仪的体积大大减小。这种二者结合的仪器被称为 ISFET/FIA (Ion-selective field effect transistor/Flow injection analysis),需样量可以少到几个微升^[50],对土壤提取液中 NO_3^- -N 的测定可在 1.25s 内完成^[51]。已有离子选择性场效应电极方法用于 Ca、Na、K、 NO_3^- -N 和 NH_4^+ 测定的报道。

2.5 流动分析

流动分析在土壤养分分析中的应用是土壤分析从人工走向自动化的重要一步,它把人从繁琐的分析工作中解放出来,另一优点是由于分析条件的精确控制使得每个样品的分析都在基本相同的条件下进行,因此测定的精确度大大提高。后一优点为检测低浓度样品提供了可能。

孕育在流动分析中的另一重要思想是“不完全”思想,即用于待测物质定量的反应没有进行完全即可测定。由于有了这一分析基础,使得不完全提取得到的样品也可被准确分析,这样便使得土壤养分的提取和测定过程所需时间大大减少。

因此,流动分析可以看作是在自动控制下的不需人为干预的土壤提取液分析过程。从这一点上说,包含自动进样装置的分析仪器都可看作是流动分析仪器的一种。而传统的分隔流分析只是流动分析发展过程中的一个阶段而已。

目前, N、P 和 K 均可进行流动分析。

3 土壤养分分析的自动化

土壤养分分析自动化的最终目标应当是样品从称量到分析数据给出的整个过程都不需要人为干预的土壤养分分析过程。已被广泛应用的流动分析为这一目标的实现提供了坚实的基础,只需要在流动分析之前嫁接自动称样和土壤提取设备即可实现这一过程。

完整的土壤养分自动分析设备应该自动实现以下几个部分的操作:

- (1) 土样混匀;
- (2) 土壤含水量测定;
- (3) 称样;
- (4) 提取液制备:包括加入提取剂、提取、过滤;
- (5) 测定:可将提取液输送到不同的测定仪器(如 N、P、K 及微量元素的测定仪器)或同一仪器(如 ICP-AES、毛细管电泳仪或离子色谱),这一步骤尚应包括超标样品的自动稀释和再次测定;
- (6) 利用以上各步骤的数据计算结果及输出;
- (7) 前述各步所用设备的清洗、烘干。

以上步骤重复进行即可对大量样品进行连续分析。此外,还应有整合及控制整个系统的软件及硬件设备。以下是新近出现的这方面的研究结果。

Arce 等^[52]在毛细管电泳仪前接一土壤自动提取和加样装置,这一装置主要由以下几部分组成:加入提取剂装置、电磁搅拌装置、插入提取液-土壤混合物吸取滤液的探头(该探头含有滤膜)、输液臂及清洗装置。输液臂末端有一根长针和一根短针,长针用于向毛细管电泳仪样品盘上的样品瓶中加入提取液,短针用于吸出多余液体。土样的称量仍由人工完成。整个装置通过电脑控制。相邻样品提取中间仪器可自动对装置进行洗涤。分析一个样品需要 10min 。

Skotnikov^[53]详细描述了一种土样处理设备的工作过程,并将其命名为土样自动准备和处理单元 (Automated unit for soil sample preparation and processing, AUSSPP)。该设备的主要工作过程如下:标准包装土样袋的打开(袋外有可用于机器自动识别的条形码,用于确定土样的各种信息)、土壤与水混匀成泥浆、泥浆中土壤含量的测定、称样、样品

与提取液混匀、过滤、容器洗涤和干燥。装置主要通过一个固定盘和一个转动盘工作。转动盘周围有一圈小瓶，而固定盘可完成取样、混合、过滤、洗涤和干燥功能。该设备每小时可处理 60 个土样。

Mantylahti^[54]所介绍的土壤自动分析系统是一个土壤自动分析实验室。土样处理过程包括：低温（38℃）下烘干（一般每个样品需要 20 h）、样品磨细、pH 和电导测定、提取、过滤、滤液分析。该系统已经进入实用阶段。

McGrath 和 Skotnikov^[55]曾简单描述了一种由拖拉机牵引的土壤自动采样机，主要工作过程包括：采样、样品包装、样品收集、地面划痕（用于施肥机械确定行走轨迹）。

总的来说，土壤养分自动提取设备的物理实现并不困难。但是反映在土壤自动处理和提取中的一个问题是土壤混匀和含水量测定过程。传统土样处理方法由于采用了室温下风干之后磨细的过程，有利于土壤充分混匀，另外室温下风干养分损失较小，因此测定结果较能真实反映土壤的养分状况。与室温下风干相比，Mantylahti^[54]所采用的 38℃ 下烘干全部土样使干燥时间缩短，土样烘干后也有利于充分混匀。但在这一温度下烘干仍可能导致部分养分的损失，并且 20 h 的烘干时间仍然较长。加入水分使土壤形成泥浆有利于土壤混合均匀，但是测定含水量所用的时间又将增加，与自然湿土相比，土壤形成泥浆后也不易彻底烘干。此外，根据传统做法来看，土壤水分测定应当在 105℃ 烘干 6 h 以上，含水量较大的土壤烘干时间将会更长，这一过程将会大大延迟土壤养分测定数据的获得。

目前看来这一问题的解决只能靠在养分测定的准确性和高速度两者之间折衷解决。本文作者认为，解决途径是适当降低养分测定的准确性，尤其是土壤含水量的准确性，以提高含水量测定的速度。为了保证土样混匀，宜采用在土样中加入水使土样形成泥浆后混匀，再取样测定。此外，泥浆的含水量通过取少量样品快速烘干的方法测定，同时采用其他技术上的辅助措施增加测定的速度和准确性。通过各种措施，使土壤含水量的测定能在 5 ~ 10 min 内完成，测定结果能够处于传统烘干法的(100 ± 10)% 以内，用这一含水量获得或求得的土壤养分测定结果仍然是可以接受的。

此外，应当建立快速测定土壤含水量的方法并

对其进行深入研究，以期建立一套新的基于这种含水量测定方法的土壤养分测定体系，并探讨这种土壤含水量测定方法与传统烘干法的相关关系，以及在土壤含水量、养分快速测定体系下土壤养分测定值、植物养分吸收量之间的关系，以指导肥料施用。相对于传统的土壤含水量的测定方法，一种新的土壤含水量和养分测定方法尚有许多问题有待解决。

4 结 语

比较各种不同土壤养分分析仪器，以流动分析最为成熟、成本适中、并且测定速度也较快。在自动土壤提取液制备设备之后连接测定不同元素的流动分析仪器，如测定 N、P 的流动分析仪、测定 K 的火焰光度计及测定微量元素的原子吸收分光光度计，应当是未来一段时间内土壤养分分析自动化应用的选择。研究、开发土壤养分自动提取设备并将其与以上流动分析设备整合为一套有机的土壤养分自动化分析系统，并且探讨自动分析数据与传统方法及土壤养分状况、植物养分吸收之间的关系，是土壤养分分析自动化的研究方向。

土壤养分分析的现代化在我国仍有较多问题尚待解决。以联合提取剂为例，在国内的应用研究结果仍较少^[56, 57]。近年来，对土壤养分分析方法的探讨论文也有减少之势。土壤养分分析是土壤科学研究的基本分析方法和手段的重要组成部分，没有土壤养分分析的现代化，就没有土壤科学的现代化。

参考文献

- 1 Hergert GW. A futuristic view of soil and plant analysis and nutrient recommendations. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1998, 29: 1441 ~ 1454
- 2 van Raij B. New diagnostic techniques, universal soil extractants. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1994, 25: 799 ~ 816
- 3 Jones JB Jr. Universal soil extractants: their composition and use. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1990, 21:1091 ~ 1101
- 4 Simonis AD. Effect of pH and solvent/soil ration on extraction of Potassium by various extracting solutions compared to neutral molar ammonium acetate. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1996, 27: 919 ~ 934
- 5 Fox RH, Piekielek WP. A rapid method for estimating the Nitrogen-supplying capability of soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*

- 1978, 42: 751 ~ 753
- 6 游植彝. 土壤速效钾测定方法的比较研究. 土壤肥料, 1992, (4): 45 ~ 48
- 7 Hanlon EA, Johnson GV. Bray/Kurtz, Mehlich III, AB/D ammonium acetate extractions of P, K and Mg in four Oklahoma soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1984, 15: 277 ~ 294
- 8 Lucena JJ, Bascones I. AB-DTPA cation extraction in Spanish soil samples. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1993, 24: 2427 ~ 2440
- 9 甄清香, 邵煜庭, 李增凤, 张仁陟. 四种测定有效磷方法在灌漠土上相关性的研究. 土壤, 1988, 20 (5): 247 ~ 250
- 10 Zbiral J, Nemeč P. Comparison of Mehlich II and Mehlich III extraction for determination of available Phosphorus, Potassium, Magnesium and Calcium in soils of the Czech Republic. *Rostlinna Vyroba*, 1999, 45 (1): 1 ~ 7
- 11 Zbiral J, Nemeč P. Integrating of Mehlich 3 extractant into the Czech soil testing scheme. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2000, 31: 2171 ~ 2182
- 12 Eckert DJ, Watson ME. Integrating the Mehlich 3 extractant into existing soil test interpretation schemes. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1996, 27: 1237 ~ 1249
- 13 Mylavarapu RS, Sanchez JF, Nguyen JH, Bartos JM. Evaluation of Mehlich 1 and Mehlich 3 extraction procedures for plant nutrients in acid mineral soils of Florida. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2002, 33: 807 ~ 820
- 14 Gartley KL, Sims JT, Olsen CT, Chu P. Comparison of soil test extractants used in mid-Atlantic United States. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 2002, 35: 873 ~ 895
- 15 Schmisek ME, Cihacek LJ, Swenson LJ. Relationships between the Mehlich 3 soil test extraction procedure and standard soil test methods in North Dakota. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1998, 29: 1719 ~ 1729
- 16 刘肃, 李酉开. Mehlich 3 通用浸提剂的研究. 土壤学报, 1995, 32 (2): 132 ~ 141
- 17 邵煜庭. 石灰性土壤速效磷测定方法的比较. 土壤肥料, 1988, (1): 44 ~ 46
- 18 Tucker MR, Hight PT. A comparison of the results from three soil testing laboratories using the Mehlich 3 extractant on southeastern coastal plain soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1990, 21: 2197 ~ 2208.
- 19 Jones JB Jr, Kalra YP. Soil testing plant analysis activities: The United States and Canada. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1992, 23: 2015 ~ 2027
- 20 Simonis AD, Setatou HB. Assessment of available Phosphorus and Potassium in soils by the calcium chloride extraction method. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1996, 27: 685 ~ 694
- 21 Hylander LD, Svensson H, Siman G. Comparison of different methods for determination of Phosphorus in calcium chloride extracts for prediction of availability to plants. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1995, 26: 913 ~ 925
- 22 van Erp PJ, Houba VJG, Beusichem MLV. One hundredth molar calcium chloride extraction procedure. Part I: A review of soil chemical, analytical, and plant nutritional aspects. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1998, 29: 1603 ~ 1623
- 23 邵孝侯, 胡霏堂, Houba VJG, Novozamsky I. 0.01 mol/L CaCl₂ 作为土壤不同 N 素形态浸提剂的研究. 土壤学报, 1991, 28 (1): 32 ~ 39
- 24 卜玉山, Madoff FR. 十种土壤有效磷测定方法比较. 土壤学报, 2003, 40 (1): 140 ~ 146
- 25 Humphreys J, Tunner H, Duggan P. Soil Phosphorus determination using three extraction procedures, the effect of sampling depth and comparison of Phosphorus fertilizer recommendations for grassland. *Irish Journal of Agricultural and Food Research*, 1998, 37: 29 ~ 38
- 26 Hylander LD, Svensson H, Siman G. Different methods for determination of plant available soil Phosphorus. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1996, 27: 1501 ~ 1512
- 27 Fotyma M, Gosek S, Szewczyk M. Preliminary experience with calcium chloride method in Poland. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1996, 27: 1387 ~ 1401
- 28 Baier I, Baierova V. Hundredth molar calcium chloride extraction procedure. Part IV: Calibration with conventional soil testing methods for Potassium. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1998, 29: 1641 ~ 1648
- 29 van Lierop W, Gouch NA. Extraction of Potassium and Sodium from acid and calcareous soils with the Kelowna multiple element extractant. *Can. J. Soil Sci.*, 1989, 69: 235 ~ 242
- 30 Qian P, Schoenaru JJ, Karamanos RE. Simultaneous extraction of available P and K with a new soil test: A Modification of Kelowna extraction. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1994, 25: 627 ~ 635
- 31 Simard RR, Deschenes M. Strontium chloride - citric acid

- extraction procedure for agricultural and environmental purposes. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1992, 23: 2207 ~ 2223
- 32 Simard RR, Zizka J. Evaluating plant available Potassium with strontium citrate. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1994, 25: 1779 ~ 1789
- 33 Simard RR, Tran TS, Zizka J. Strontium chloride-citric acid extraction evaluated as a soil-testing procedure for Phosphorus. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1991, 55: 414 ~ 421
- 34 Lin C. Characteristics of Phosphorus in some eastern Australian acid sulfate soils. *Pedosphere*, 2002, 12(3): 229 ~ 234
- 35 Houba VJG, Novazamsky I, van Der Lee JJ. Status and future of soil and plant analysis. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1994, 25: 753 ~ 765
- 36 Nieto KF, Frankenberger WT Jr. Single column ion chromatography I. Analysis of inorganic anions in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1985, 49: 587 ~ 592
- 37 Karlson U, Frankenberger WT Jr. Single column ion chromatography III. Determination of orthophosphate in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, 51: 72 ~ 74
- 38 Padaruskas A, Olsauskaite V, Paliulionyte V. Simultaneous determination of inorganic anions and cations in waters by capillary electrophoresis. *J Chromat. A.*, 1998, 829: 359 ~ 365
- 39 Zbiral J. Analysis of Mehlich III soil extracts by ICP- AES. *Rostlinna Vyroba*, 2000, 46(4): 141 ~ 146
- 40 Novozamsky I, van Dijk D, van Der Lee JJ, Houba VJG. Automated determination of trace amounts of phosphate in soil extracts using malachite green. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1993, 24: 1065 ~ 1076
- 41 Mazafar A, Oertli JJ, Tuor D, Roesch T. Calibration of ICP to reduce the interference of Na with the determination of K. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1990, 21: 1607 ~ 1617
- 42 Li S, Smith KA. The rapid determination of nitrate at low concentrations in soil extracts: comparison of ion-selective electrode with continuous-flow analysis. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1984, 15(12): 1437 ~ 1451
- 43 van Lierop W. Soil nitrate determination using the Kelowna multiple element extractant. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1986, 17: 1311 ~ 1329
- 44 Munter RC. Advances in soil testing and plant analysis analytical technology. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1990, 21: 1831 ~ 1841
- 45 Goodroad LL, Shuaman LM. Nitrate-N determination in soils using coated wire electrodes. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1990, 21: 1559 ~ 1567
- 46 Chen ZL, Adams MA, Grierson P. Direct determination of phosphate in soil extracts by potentiometric flow injection using a Cobalt wire electrode. *Ana. Chim. Acta.*, 1998, 363 (2 ~ 3): 191 ~ 197
- 47 Farrell RE, Scott AD. Ion-selective electrode determinations of exchangeable Potassium in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1987, 51: 594 ~ 598
- 48 Wang JJ, Scott AD. Determination of exchangeable potassium in soil using ion-selective electrodes in soil suspension. *European J. Soil Sci.*, 2001, 52: 143 ~ 150
- 49 Birrell SJ, Hummel JW. Membrane selection and ISFET configuration evaluation for soil nitrate sensing. *Transactions of the ASAE*, 2000, 43(2): 197 ~ 206
- 50 Haemmerli A, Janata J, Brown HM. A flow injection system for measurement of chemical response time of micro electrodes. *Ana. Chim. Acta.*, 1982, 144, 115 ~ 121
- 51 Birrell SJ, Hummel JW. Real-time multi ISFET/FIA soil analysis system with automatic sample extraction. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2001, 32, 45 ~ 67
- 52 Arce L, Rios A, Valcarcel M. Direct multiparametric determination of anions in soil samples by integrating on-line automated extraction/filtering with capillary electrophoresis. *Fresenius J Anal Chem.*, 1998, 360: 697 ~ 701
- 53 Skotnikov A. Automated unit for soil sample preparation and processing. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1998, 29: 2015 ~ 2033
- 54 Mantylahti Y. Automatic soil analysis system in Finland. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1996, 27: 513 ~ 517.
- 55 McGrath D, Skotnikov A. Possibility of different soil sampling techniques with automated soil sampler. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1996, 27: 1779 ~ 1794
- 56 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000, 573 ~ 579
- 57 李立平, 张佳宝, 邢维芹, 唐立松. 土壤速效氮磷钾测定进展, *土壤通报*, 2003, 34 (5): 483 ~ 488

MODERNIZATION OF SOIL NUTRIENT ANALYSIS

LI Li-ping ZHANG Jia-bao XING Wei-qin ZHANG Jun XIN Xiu-li

(*Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008*)

Abstract Development of agriculture and the need for better environment require more soil samples being analyzed in shorter time for soil nutrient information, as a result, modernization of soil nutrient analysis is the way we must choose. This paper reviewed progress in application of universal extractants (such as AB-DTPA, 0.5 mol/L sodium bicarbonate, 0.01 mol/L calcium chloride, Kelowna, strontium-citric acid solution and water), application of instrumental analysis (such as flow analysis, capillary electrophoresis, liquid chromatography, atomic emission spectrometry and electrode) for soil nutrient analysis, and automation of soil sample collection and analysis in the last 20 years. However, mixing of soil sample and soil moisture determination are still two problems in the automation of soil nutrient analysis. To compromise between the analysis speed and the accuracy is recommended as the solution.

Key words Soil nutrient, Analysis, Universal extractant, Instrumental analysis, Automation

(上接第 234 页)

- | | |
|---|---|
| <p>3 湖南省国土管理局. 湖南省土地利用总体规划. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1993, 39 ~ 41</p> <p>4 黄祖明, 周年发. 湖南农业生态环境的主要问题原因与对策. 见: 湖南省土壤肥料学会编. 土壤科学与农业可持续发展. 长沙: 湖南地图出版社, 2001, 35 ~ 40</p> <p>5 欧阳海. 耕地质量是食品安全的基础. 见: 湖南省土壤肥料学会编. 土壤科学与农业可持续发展. 长沙: 湖南地图出版社, 2001, 7 ~ 8</p> <p>6 湖南省国土管理局. 湖南省土地利用总体规划. 长沙:</p> | <p>湖南科学技术出版社, 1993, 217 ~ 239</p> <p>7 谢炳庚, 谢光辉. 开展土地整理是合理利用和保护土地资源的战略措施——以湖南为例. 农业现代化研究, 2001, 22 (4): 216 ~ 219</p> <p>8 刘新卫, 黄大鹏, 蔡爱民. 安徽省耕地资源持续利用研究, 土壤, 2001, 33 (6): 300 ~ 304</p> <p>9 赵其国, 周炳中, 杨浩, 刘世亮. 中国耕地资源安全问题及相关对策思考, 土壤, 2002, 34 (6): 293 ~ 302</p> |
|---|---|

PROTECTION AND SUSTAINABLE UTILIZATION OF CULTIVATED LAND RESOURCE IN HUNAN PROVINCE

LIU Hai-jun TAN Kun LUO Zun-chang

(*Hunan Soil and Fertilizer Research Institute, Changsha 410125*)

Abstracts According to the intensified contradiction between population and cultivated land in Hunan Province, the current situation, problems and their cause were analyzed. The countermove and measure adopted to realize sustainable utilization of land resource were put forward in the respects of policy and law, land leveling, management, monitoring and preservation, correlated ecosystem protection, and adjusting of agricultural structure.

Key words Cultivated land resource, Protection, Sustainable utilization, Hunan Province