

土壤交换性钙和镁测定方法的改进研究*

张思文^{1,2}, 陈晓辉^{1,2}, 童 灵^{1,2}, 张 雪^{1,2}, 王 正^{2,3}, 吴良泉^{1,2}, 李学贤^{3**}

(1. 福建农林大学 资源与环境学院, 福建 福州 350002;

2. 福建农林大学 国际镁营养研究所, 福建 福州 350002;

3. 中国农业大学 资源与环境学院, 北京 100193)

摘要:【目的】通过比较不同浸提试剂、离心次数以及振荡时间对土壤交换性钙离子(Ca^{2+})、镁离子(Mg^{2+})含量测定结果的影响, 简化国标测定方法 GB 7865—1987(2)的操作程序, 以适应大批量土壤样品的快速测定。【方法】分别采集中国西北、东北、西南和华南等 4 个地区的代表性土壤, 选取去离子水(H_2O)、氯化钙(CaCl_2)、氯化钾(KCl)、乙酸铵(NH_4OAc)和 Mehlich 3 (Me 3) 等 5 种浸提试剂, 设定不同的浸提-离心次数(1~6 次)和振荡时间(15~60 min), 对比土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量测定结果的差异。【结果】(1) 不同的浸提剂对同一土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量测定结果存在差异, 具体表现为 $\text{Me 3} > \text{CaCl}_2 > \text{KCl} > \text{NH}_4\text{OAc} > \text{H}_2\text{O}$ 。(2) 土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量测定结果与土壤浸提-离心次数呈正相关关系, 增加浸提-离心次数可能会显著提高测定结果。(3) 不同类型土壤需匹配不同的浸提-离心次数, 如江西(标样)、云南和福建 3 种土壤的交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量测定需经 4 次浸提-离心即达到稳定值, 而新疆和黑龙江土壤则需分别经 6 次(Ca^{2+})和 5 次(Mg^{2+})浸提-离心。(4) 土壤经 NH_4OAc 浸提并振荡 60 min 后测定的交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量与国标法无差异, 且振荡法更加适合大批量样品的测定。【结论】不同浸提剂对土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量测定结果存在差异; 相比国标法, NH_4OAc 振荡浸提法测定步骤相对简单、对设备要求较低, 且测定结果稳定, 更适合大批量土壤样品的高效测试需求。

关键词: 土壤交换性钙; 土壤交换性镁; 浸提剂; 振荡时间; 离心次数

中图分类号: S 151.95

文献标志码: A

文章编号: 1004-390X (2020) 06-1081-08

Method Improvement for Determination of Soil Exchangeable Calcium and Magnesium

ZHANG Siwen^{1,2}, CHEN Xiaohui^{1,2}, TONG Ling^{1,2}, ZHANG Xue^{1,2},

WANG Zheng^{2,3}, WU Liangquan^{1,2}, LI Xuexian³

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002,

China; 2. International Magnesium Institute, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

3. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 210008, China)

Abstract: [Purpose] To optimize and simplify the operation procedures of the national standard determination method [GB 7865—1987(2)] for rapid evaluation of large quantities of soil samples by comparing the accuracy and efficiency of different methods in determining the contents of soil exchangeable calcium (Ca^{2+}) and magnesium (Mg^{2+}) in terms of extraction reagents, centrifugation

收稿日期: 2019-12-06

修回日期: 2020-05-09

网络首发时间: 2020-11-10 17:20:50

*基金项目: 国家自然科学基金项目(31772385); 国际镁营养研究所项目(IMI2018-07)。

作者简介: 张思文(1994—), 女, 湖南湘阴人, 在读硕士研究生, 主要从事养分资源综合管理研究。

E-mail: zhangsiwen0820@163.com

**通信作者 Corresponding author: 李学贤(1974—), 男, 山西原平人, 博士, 教授, 主要从事养分高效利用的生理过程研究。E-mail: steve@cau.edu.cn

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/53.1044.s.20201110.1128.001.html>



times, and shaking time. [Method] Representative soils were taken from four regions of Northwest, Northeast, Southwest, and South China, and five extraction reagents deionized water (H_2O), calcium chloride (CaCl_2), potassium chloride (KCl), ammonium acetate (NH_4OAc) and Mehlich 3 (Me 3) were utilized for method comparison at different extraction-centrifugation time (1-6 times) and shaking time (15-60 min). [Result] 1) Exchangeable Ca^{2+} and Mg^{2+} contents for a given soil sample varied with different extractant in the order of $\text{Me 3} > \text{CaCl}_2 > \text{KCl} > \text{NH}_4\text{OAc} > \text{H}_2\text{O}$. 2) Soil exchangeable Ca^{2+} and Mg^{2+} contents were positively correlated with the extraction-centrifugation times, and increasing the extraction-centrifugation times might give rise to significantly higher values. 3) Extraction-centrifugation times depended on soil types. Exchangeable Ca^{2+} and Mg^{2+} contents of soils in Jiangxi (standard sample), Yunnan, and Fujian stabilized after four times of extraction-centrifugation, while the Xinjiang and Heilongjiang soil needed 6 (Ca^{2+}) and 5 (Mg^{2+}) times of extraction-centrifugation, respectively. 4) Concentrations of exchangeable Ca^{2+} and Mg^{2+} determined by 60 min of NH_4OAc extraction and oscillation was comparable to those derived from the national standard method, and the oscillation method was more suitable for large quantities of samples.

[Conclusion] Different extraction reagents affect final values of soil exchangeable Ca^{2+} and Mg^{2+} contents. Compared with the national standard method, the NH_4OAc oscillation method has relatively less procedures, lower equipment requirements, and reliable results, which is more suitable for high-efficiency testing requirements of large quantities of soil samples.

Keywords: soil exchangeable calcium; soil exchangeable magnesium; extracting reagents; oscillation time; centrifugation times

Ca^{2+} 有助于维持细胞壁结构的稳定性和可扩展性, 缺钙影响植物细胞壁合成, 作物普遍表现出节间缩短、组织柔软等症状^[1-2]。 Mg^{2+} 是构成植物体内叶绿素的主要成分之一^[3], 直接或间接参与光合作用, 以及碳水化合物、脂肪、蛋白质以及核酸合成; 缺镁导致作物叶片脉间失绿, 光合作用受阻, 影响淀粉合成和贮存^[4-5]。因此, 钙和镁作为植物生长的必须矿质营养元素^[4], 其在土壤中的含量是判断土壤肥力和作物生长状况的关键。

不同类型的土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量存在明显差异。中国土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量基本上呈现北高南低的趋势, 主要与成土母质、土壤 pH、土壤有机质、土壤颗粒组成以及区域气候等条件有关^[6-8]。研究表明^[9]: 土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量表现为高有机质土壤大于低有机质土壤, 黏质土壤高于砂质土壤, 中性土壤高于酸性土壤。因此, 在酸性沙质土和红黄壤上更容易发生作物钙、镁缺乏现象, 且土壤质地越粗、酸性越强, 越不利于土壤对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子的固持。综上所述, 土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量直接影响作物根系对钙、镁养分的吸收; 通过测定土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量指导钙、镁肥的合理施用是土壤

培肥改良和实现作物优质高产的一项重要措施^[10-12]。

目前, 关于土壤交换性钙、镁的测定方法并未统一, 且不同的国家对浸提试剂的选择也存在差异。如德国、波兰、斯洛文尼亚和奥地利等东欧国家常采用氯化钙 (CaCl_2) 浸提, 俄罗斯、乌克兰、匈牙利、以及巴尔干等北、中欧国家常采用氯化钾 (KCl) 浸提^[12], 中国则以乙酸铵 (NH_4OAc) 浸提 (GB 7856—1987) 为主^[13-14]。研究表明^[15-16]: 选用不同的浸提试剂, 土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 测定结果存在差异, 且易受土壤类型、浸提时间和离心次数的影响^[17-18]。针对钙、镁含量偏低的土壤, 用中性或弱酸性浸提试剂提取的交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量无明显差异; 而用酸性缓冲性盐类或强酸性浸提剂 (如 Me 3 试剂) 测定的结果则显著高于前者^[19]。因此, 筛选出适用于中国不同类型土壤的交换性钙、镁测定方法显得尤为重要。

中国土壤交换性钙镁的测定通常采用 GB 7856—1987 (NH_4OAc 浸提离心) 方法 (以下简称国标法), 但此方法待测液的提取过程烦琐费时, 浸提试剂量大 (250 mL), 且每批浸提的样品数受离心机孔数的限制 (一般 16 孔), 测定周期耗时

长、成本高^[20], 不适宜大批量样品的高效率测试。其次, 国标法并未针对不同类型的土壤制定配套的离心次数和振荡浸提时间^[13], 不利于测定结果的整合分析。为了进一步优化土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的测定方法, 本研究基于中国不同地区的代表性土壤, 探究不同浸提试剂、振荡时间以及离心次数对土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 测定结果的影响, 旨在为土壤快速诊断施肥提供科学依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

江西红壤 (GBW 07416a) 作为标准土样 (BY), 云南赤红壤 (YN)、福建砖红壤 (FJ)、新疆钙质土 (XJ) 和黑龙江草甸土 (HLJ) 作为供试土样, 基本理化性质见表 1。将土壤样品自然风干, 挑拣杂物后研磨, 过 2 mm 筛, 装袋用于土壤交换性钙、镁测定^[13]。

表 1 土壤样品基本理化性质
Tab. 1 Physical and chemical properties of soil samples

土壤 soil samples	植被类型 vegetation type	pH	有机质含量/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) OM content	阳离子交换量/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) CEC	土壤质地 soil texture	土壤颗粒组成/% particle size composition of the soil		
						黏粒 clay ($<0.002\text{ mm}$)	粉粒 silt ($0.002\sim0.02\text{ mm}$)	砂粒 sand ($>0.02\text{ mm}$)
标样 BY	—	4.7	7.3	657.3	壤质黏土 loamy clay	—	—	—
云南 YN	冬马铃薯 potato	5.2	8.3	1 547.2	黏质土 clay soil	59.4	18.7	21.9
福建 FJ	蜜柚 pomelo	4.4	13.8	310.5	砂质壤土 sandy loam	25.0	35.8	39.2
新疆 XJ	葡萄 grape	8.1	18.3	15 963.1	沙质土 sandy soil	28.9	24.8	46.3
黑龙江 HLJ	水稻 rice	5.3	68.5	7 194.4	壤质土 loamy soil	27.2	39.1	33.8

1.2 主要仪器与设备

低速台式离心机型号为 DT5-4B (上海京工实业公司, 中国); 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 型号为 Avio 200 (铂金埃尔默公司, 新加坡), 旋涡仪型号为 VORTEX 3 (上海一恒科学仪器有限公司, 中国), 摇床型号为 HZQ-3 222 (上海一恒科学仪器有限公司, 中国)。

1.3 试验方法

1.3.1 国标法

用 1 mol/L 乙酸铵 (NH_4OAc) 溶液浸提离心作为对照^[13]。称取 2 g 土样放入 50 mL 离心管, 加入 1 mol/L NH_4OAc 溶液, 用橡胶头玻璃棒搅拌, 使其成为均匀泥浆; 加入 1 mol/L NH_4OAc 溶液至 35 mL (总体积), 充分搅拌, 然后用上述 NH_4OAc 溶液清洗玻璃棒, 溶液收入离心管; 将离心管成对放入粗天平的两盘, 用 NH_4OAc 溶液平衡。将离心管对称放入离心机, 设定转速 3 500 r/min, 离心 5 min, 用 250 mL 容量瓶收集上清液; 用 NH_4OAc 溶液重复处理 3~5 次, 并用同样的溶液定容, 过滤待测。

1.3.2 不同浸提试剂的研究

称取土样 2 g, 每种土样按照 5 种浸提试剂

分 5 组 (每组设置 3 个平行土样), 放入 50 mL 离心管, 5 组样品分别加入 40 mL 0.012 mol/L CaCl_2 溶液^[12]、20 mL 1 mol/L KCl 溶液、40 mL 1 mol/L NH_4OAc 溶液、20 mL Mehlich 3 (Me 3) 溶液 (0.2 mol/L 乙酸、0.015 mol/L 氟化铵、0.013 mol/L 硝酸、0.25 mol/L 硝酸铵、0.001 mol/L 乙二胺四乙酸, pH 2.5±0.1)、10 mL 去离子 H_2O , 在 25 ℃ 下, 摇床振荡频率为 180 r/min, 分别振荡 60、60、60、5 和 60 min, 后过滤待测^[11]。

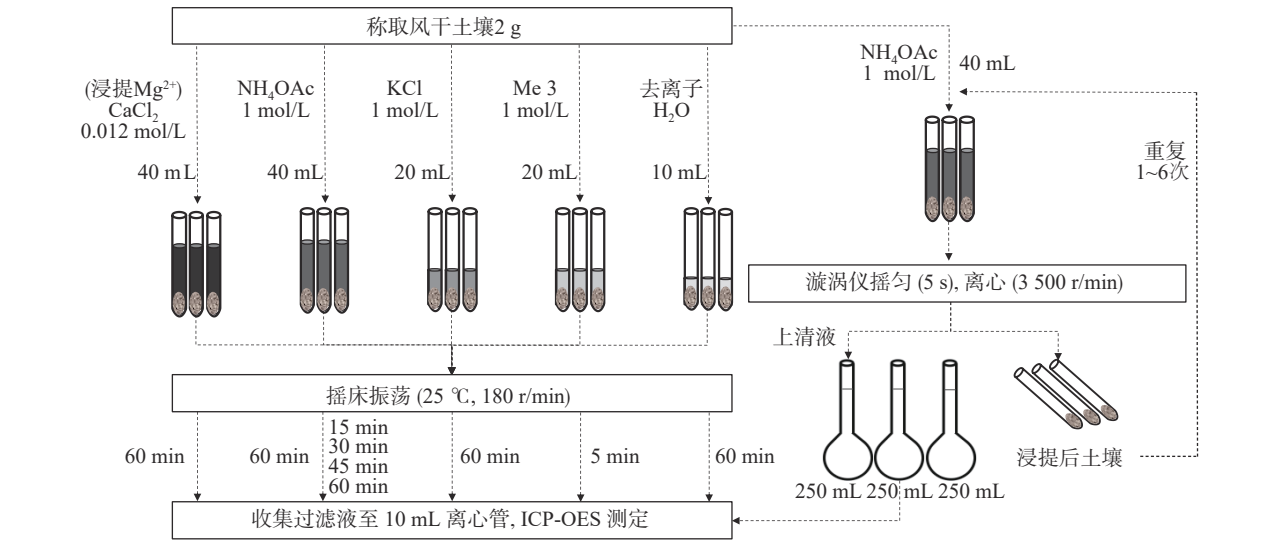
1.3.3 不同离心次数的研究

称取土样 2 g, 每种土样分 6 组 (每组设置 3 个平行土样), 放入 50 mL 离心管中, 分别加入 35 mL 1 mol/L NH_4OAc 溶液, 用涡旋仪振荡 5 s 后放入离心机, 设定离心机转速为 3 500 r/min, 离心 5 min, 将上清液倒入 250 mL 容量瓶中, 6 组土样依次重复浸提、离心 1~6 次, 定容、过滤待测^[13]。

1.3.4 不同振荡时间的研究

称取土样 2 g 于 50 mL 离心管中, 按 1 : 20 的土液比例加入 40 mL 1 mol/L NH_4OAc 溶液, 在 25 ℃ 下, 摇床振荡频率为 180 r/min, 分别振荡 15、30、45 和 60 min, 过滤待测^[13]。

以上具体步骤如图 1 所示。



注：试管中不同灰度仅用于区分不同的浸提试剂，并不代表其浸提剂本身颜色。
Note: Different shade of gray in test tubes are only used to distinguish different extraction reagents, and do not represent the reagent color.

图 1 试验步骤示意图

Fig. 1 Schematic test procedure

1.4 数据处理

数据采用 SPSS 19.0 软件进行统计分析，用 Duncan 法检验显著性差异 ($P<0.05$)；图表采用 Microsoft Excel 2016 软件作图。

2 结果与分析

2.1 不同浸提试剂测定土壤 Ca²⁺、Mg²⁺含量的比较

由表 2 可见：采用 Me 3 试剂浸提的土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量值最高，CaCl₂、KCl 与 NH₄OAc 试剂浸提测定的土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量次之，去离子 H₂O 浸提测定的土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量最低。对比 BY 中交换性 Ca²⁺含量 [(320.0±40.0) mg/kg]，KCl 与 NH₄OAc 浸提测定的交换性 Ca²⁺ (353 和 358 mg/kg) 均在标准范围值内，

Me 3 试剂浸提的测定值 (454 mg/kg) 比标准土样值高 94 mg/kg，去离子 H₂O 浸提测定值 (60 mg/kg) 比标准最小值低 300 mg/kg。对比标准土样中交换性 Mg²⁺含量 [(50.4±6.0) mg/kg]，CaCl₂、KCl 与 NH₄OAc 浸提测定的交换性 Mg²⁺ (56、55 和 48 mg/kg) 均在标准范围值内，Me 3 试剂浸提的测定值 (129 mg/kg) 比标准土样的最大值高 73 mg/kg，去离子 H₂O 浸提的测定值 (5 mg/kg) 比标准土样的最小值低 55 mg/kg。不同浸提剂对于 YN、FJ、XJ 和 HLJ 等 4 种不同代表性土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺测定结果的变化趋势与 BY 一致。Me 3 浸提土壤交换性 Ca²⁺含量均高于 KCl 和 NH₄OAc，去离子 H₂O 浸提的结果低于其他 3 种浸提剂的测定结果 (表 2)。同样，CaCl₂、KCl 与 NH₄OAc 浸提 4 种土壤交换性 Mg²⁺结果较

表 2 不同浸提剂对土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量测定结果的影响

Tab. 2 Soil exchangeable magnesium and calcium contents determined by different extraction reagents

土壤 soil samples	交换性 Ca ²⁺ 含量/(mg·kg ⁻¹) exchangeable Ca ²⁺ contents				交换性 Mg ²⁺ 含量/(mg·kg ⁻¹) exchangeable Mg ²⁺ content				
	KCl	NH ₄ OAc	Me 3	H ₂ O	CaCl ₂	KCl	NH ₄ OAc	Me 3	H ₂ O
标样 BY	353	358	454	60	56	55	48	129	5
云南 YN	1223	1101	1549	210	257	254	245	733	6
福建 FJ	82	75	141	12	52	49	48	86	6
新疆 XJ	15936	15930	19246	1052	687	383	375	935	26
黑龙江 HLJ	6647	6532	8340	591	551	512	503	1364	118

注：标准土样 (BY) 中交换性 Ca²⁺、Mg²⁺的含量分别是 (320.0±40.0) mg/kg 和 (50.4±6.0) mg/kg。
Note: The contents of exchangeable Ca²⁺ and Mg²⁺ in the benchmark soil sample (BY) are (320.0±40.0) mg/kg and (50.4±6.0) mg/kg, respectively.

为接近, 3 种浸提剂的结果均低于 Me 3, 高于去离子 H₂O 浸提结果。因此, 国标法与北欧、东欧地区不同方法的浸提试剂具有类似的效果, 可以应用于不同地区土样分析。

表 3 展示了不同浸提剂测定的交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量之间的相关性。去离子 H₂O 浸提与 KCl、

NH₄OAc、Me 3 和 CaCl₂ 浸提测定的土壤 Ca²⁺、Mg²⁺含量没有显著相关性; 而由 KCl、NH₄OAc、Me 3 和 CaCl₂ 浸提测定的土壤 Ca²⁺、Mg²⁺含量之间呈显著或极显著正相关, 相关系数 (R^2) 为 0.878~0.999。

表 3 不同浸提剂测定土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量之间的相关系数

浸提剂 extraction reagents	交换性 Ca ²⁺ 含量/(mg·kg ⁻¹) exchangeable Ca ²⁺ content			交换性 Mg ²⁺ 含量/(mg·kg ⁻¹) exchangeable Mg ²⁺ content			
	KCl	NH ₄ OAc	Me 3	CaCl ₂	KCl	NH ₄ OAc	Me 3
KCl	—			0.914**			
NH ₄ OAc	0.999**	—		0.915*	0.973**		
Me 3	0.999**	0.999**	—	0.878*	0.995**	0.995**	
H ₂ O	0.771	0.774	0.773	0.593	0.682	0.741	0.751

注: “*”表示两指标间存在显著性差异($P<0.05$); “**”表示两指标间存在极显著性差异($P<0.01$); 下同。
Note: “*” indicated significant difference at the 5%; “**” indicated significant difference at the 1%; the same as below.

2.2 不同浸提-离心次数 (NH₄OAc 浸提) 对土壤 Ca²⁺、Mg²⁺测定含量的影响

由于国标法未明确指定土样浸提-离心次数, 本研究进一步具体分析浸提次数对测定结果的影响。随浸提离心次数增加, 测定的土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量显著提高, 最终趋于稳定, 但不同类型土壤达到稳定值所需的浸提-离心次数不同 (图 2)。从图 2 可见: BY、YN 和 FJ 等 3 种土壤的交换性 Ca²⁺含量均在第 4 次离心 (C4) 浸提时达到稳定值 (339、1 098 和 72 mg/kg), XJ 和 HLJ 土壤则在第 6 次离心 (C6) 浸提时趋于稳定 (15 409 和 6 544 mg/kg)。BY、YN 和 FJ 土壤的交换性 Ca²⁺测定值在第 1 次 (C1) 和第 4 次离心时的测定值之差分别为 35、183 和 4 mg/kg, XJ 和 HLJ 土壤的第 1 次离心和第 6 次离心时的测定值之差分别为 10 153 与 1 800 mg/kg。

不同浸提-离心次数对 5 种土壤中交换性 Mg²⁺含量的影响规律与交换性 Ca²⁺结果相似。BY、YN 和 FJ 这 3 种土壤的交换性 Mg²⁺含量均在第 4 次浸提离心 (C4) 时达到稳定值 (45、239 和 46 mg/kg), XJ 和 HLJ 土壤则在第 5 次浸提离心 (C5) 时达到稳定值 (387、530 mg/kg)。BY、YN 和 FJ 土壤在第 1 次浸提离心和第 4 次浸提离心测得的交换性 Mg²⁺含量测定值之差分别为 11、19 和 11 mg/kg。

2.3 不同振荡时间对土壤 Ca²⁺、Mg²⁺含量测定的影响

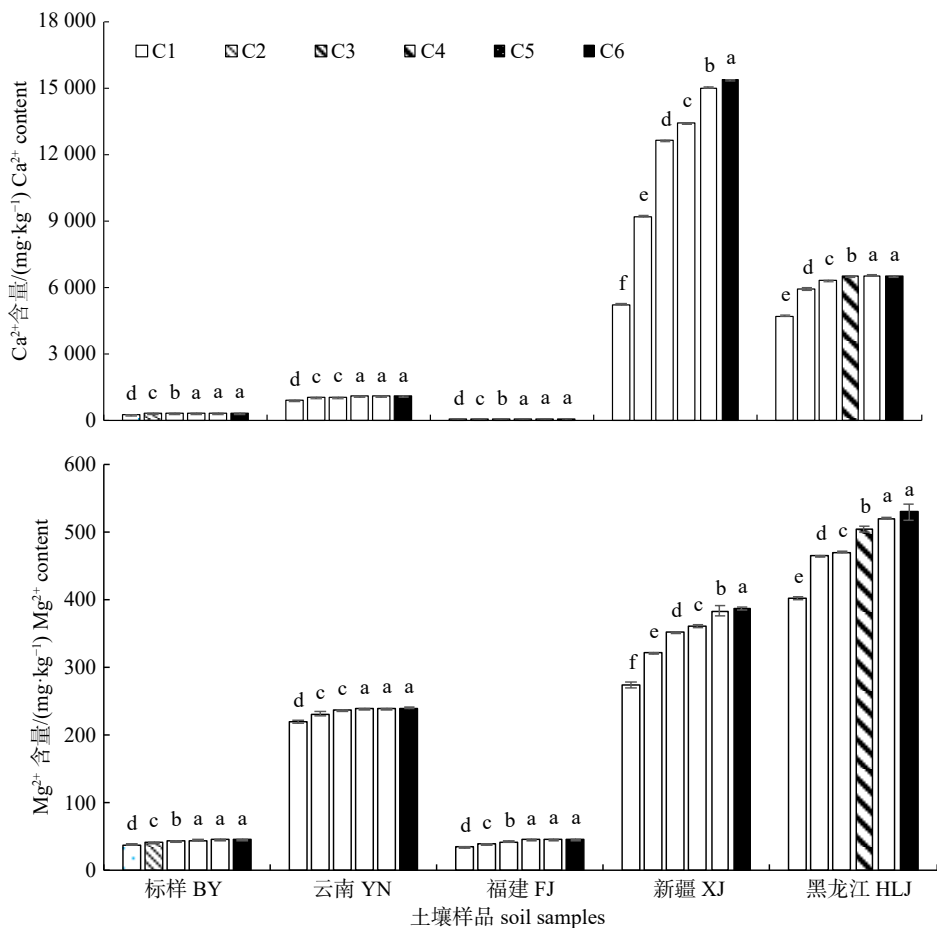
振荡时间攸关离子浸提效果, 但国标法缺乏

相应的量化标准。在相同浸提试剂 (NH₄OAc) 条件下, 不同振荡时间对土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量测定的结果见表 4。随着振荡浸提的时间延长, 所测土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量逐渐接近国标法测定结果。当振荡时间设置为 60 min 时, 结果最为相近, 部分土样测定结果甚至高于国标法。

由表 5 可见: 振荡 15 min 时测得的土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量与国标法测定值相对误差最大, 振荡 60 min 时相对误差最小。振荡 15 min 测定土壤交换性 Ca²⁺含量的相对误差范围为 19.9%~47.3% (平均 35.2%); 土壤交换性 Mg²⁺含量测定的相对误差范围为 10.1%~41.3% (平均 25.7%)。振荡 60 min 测定土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量的相对误差范围均为 0.2%~3.4% (平均 1.8%)。且相关性分析结果显示 (表 6): 振荡 60 min, 土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量的测定值与国标法相关性最好 ($R^2 = 0.999^{**}$)。

3 讨论

土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量的测定结果受多种因素影响^[12, 19, 21], 本研究结果显示: 对同一土壤使用不同的试剂浸提, 所测定的交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量不同。由于 H₂O 仅能溶解易溶性盐, 如硝酸钙 (镁) 和氯化钙 (镁) 等, 而此类盐浓度在土壤中普遍较低, 因此去离子 H₂O 提取物中土壤交换性 Ca²⁺、Mg²⁺含量最低 (表 2)。相反, Me 3 为强酸性试剂, 相较其他 3 种试剂能溶解更多碳



注：不同柱子上不同小写字母表示相同类型土壤不同离心次数间存在显著差异 ($P<0.05$)。
Note: Different letters on different columns indicated significant differences in the number of centrifuges in the same type of soil ($P<0.05$).

图 2 浸提-离心次数对不同类型土壤交换性 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的影响
Fig. 2 Exchangeable calcium and magnesium contents in different soils determined by different centrifugation times

表 4 不同振荡时间对土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量测定的影响										
Tab. 4 Soil exchangeable magnesium and calcium contents determined by different oscillation time										
土壤 soil samples	交换性 Ca^{2+} 含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) exchangeable Ca^{2+} content					交换性 Mg^{2+} 含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) exchangeable Mg^{2+} content				
	国标 GB (CK)	15 min	30 min	45 min	60 min	国标 GB (CK)	15 min	30 min	45 min	60 min
标样 BY	349	184	277	285	358	47	42	46	49	48
云南 YN	1092	772	1006	1059	1101	244	188	212	240	245
福建 FJ	77	62	67	75	75	47	38	44	48	48
新疆 XJ	15410	9042	13245	15950	15930	383	364	360	345	375
黑龙江 HLJ	6544	4045	5248	6446	6532	486	159	216	443	503

酸钙(镁),故提取物中交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量最高,这与 STAUGAITIS 等^[12]的研究结果一致。使用不同盐类浸提剂(CaCl_2 、 KCl 、 NH_4OAc)所测得的土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 结果之间存在一定的相关性(表 3),数值存在差异(表 2),这主要是因为不同浸提剂中各阳离子的置换能力不同,其大小顺序表现为 $\text{Ca}^{2+}>\text{NH}_4^+>\text{K}^+$ ^[13]。

浸提-离心与振荡既直接影响浸提剂与土壤

颗粒表面电荷接触的充分程度,又在一定程度决定该方法的效率。为优化国标法操作流程,本研究采用国标法浸提剂(1 mol/L NH_4OAc 溶液)首先分析了不同类型土壤的最适浸提-离心次数。随着浸提-离心次数增加或振荡时间延长,所测定的土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量逐渐增加并趋于稳定(图 2、3 和表 4)。国标法一般要求浸提-离心的次数为 3~5 次,而本研究结果表明:针对 Ca^{2+} 、

表 5 国标法与振荡法测定土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量相对误差分析

Tab. 5 Relative error analysis of soil exchangeable calcium and magnesium contents determined by the GB and oscillatory method

土壤 soil samples	交换性 Ca^{2+} 含量 exchangeable Ca^{2+} content				交换性 Mg^{2+} 含量 exchangeable Mg^{2+} content				%
	15 min	30 min	45 min	60 min	15 min	30 min	45 min	60 min	
标样 BY	47.32	20.61	18.24	2.50	10.13	4.00	3.89	2.74	
云南 YN	29.33	7.84	3.02	0.79	19.14	12.98	1.45	0.43	
福建 FJ	19.91	13.42	3.03	2.16	19.91	13.42	3.03	2.16	
新疆 XJ	41.32	14.05	3.50	3.38	41.32	14.05	3.50	3.38	
黑龙江 HLJ	38.19	19.80	1.50	0.18	38.19	19.80	1.50	0.18	

注: 相对误差=(国标法测定值-振荡法测定值)/国标法测定值 $\times 100\%$ 。
Note: relative error=(the GB value-the oscillatory value)/the GB value $\times 100\%$.

表 6 国标法与振荡法测定土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的相关系数

Tab. 6 Correlation coefficient analysis of soil exchangeable calcium and magnesium contents determined by the GB and oscillatory method

项目 item	国标法 GB	振荡法 oscillatory method			
		15 min	30 min	45 min	60 min
交换性 Ca^{2+} 含量 exchangeable Ca^{2+} content	1	0.730	0.827	0.998**	0.999**
交换性 Mg^{2+} 含量 exchangeable Mg^{2+} content	1	0.997**	0.998**	0.998**	0.999**

Mg^{2+} 含量较低的南方土壤 (如福建、云南和江西), 浸提-离心 4 次就可达到测定稳定值, 这与国标法要求的离心次数相一致。而针对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量较高的北方土壤 (如新疆和黑龙江) 则需至少离心 5~6 才能达到稳定值。因此, 本研究在国标法的基础上明确了针对不同类型土壤样品的浸提次数; 采用国标法测定土壤 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量, 需根据待测土样所处区域的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量背景值确定浸提-离心次数。此外, 本研究中采用自动漩涡仪, 取代国标法的橡胶头玻璃棒搅拌, 不仅操作简单方便, 而且可以减少手动搅拌所致的人为误差。测定南方酸性土壤^[18]交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时, 振荡 10 min 即可将土样中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 完全浸出; 对石灰性土壤^[20], 振荡 45 min 测定的土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 结果与国标法相关性最佳。本研究结果显示: 振荡 60 min 测定的土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量与国标法测定的结果最相近, 这与姜丽平等^[21]的研究结果一致。然而, 石灰性土壤属于盐基饱和土壤, 交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量极高, 且土壤中含有大量的碳酸盐, 如完全延用酸性或中性土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的测定方法则会过多溶解土壤中碳酸盐, 使测定结

果偏高。有研究^[22-26]表明: 可通过抑制土壤碳酸盐的溶解改良石灰性土壤交换性盐基离子的测定方法, 但测定结果未必适用于大 (多) 区域宏观尺度上土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的整合分析。

土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量与土壤质地和土壤 pH 有关, 一般砂质土壤中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量较低, 而黏质土壤中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量则相对较高, 且土壤 pH 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量呈正相关关系^[12], 本研究也证实了这一规律。云南赤红黏壤 (黏粒含量 59.4%) 的交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量明显高于福建砖红砂壤 (平均为 9.2 倍), 且高 pH 土壤 (新疆和黑龙江) 的交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量平均为低 pH 土壤 (云南和福建) 交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的 31.2 倍 (表 1、2)。因此土壤的交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的测定应充分考虑浸提条件, 包括浸提温度、振荡时间、振荡频次、离心次数和离心机转速等。

本研究中的振荡法与国标法所用浸提试剂一致 (NH_4OAc), 但是相比国标法, 振荡法减少了浸提试剂的总用量、缩短了测试时间、对设备要求较低, 且测定结果稳定, 更适合大批量土壤样品高效低成本测试的需求。同时本文针对不同类型的土壤进一步明确了国标法的浸提-离心次数, 可为土壤中测定交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量提供理论参考。

4 结论

(1) 国标法浸提剂与国外不同方法的浸提剂对同一土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量测定结果存在差异, 但与北欧和东欧地区的方法效果一致, 可以适用于更广泛地区的土样测试。不同土壤选择不同的浸提剂, 其测定值均能反应土壤交换性

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的高低趋势, 但具体结果只有在同等条件下才具有可比性。

(2) 浸提-离心的次数影响土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的测定结果。国标法 3~5 次的浸提-离心次数不尽完善, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量较低的酸性土壤至少需经 4 次浸提-离心, 而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量较高的中性、碱性土壤浸提-离心次数应不少于 6 次。此外, 本研究由自动涡旋取代国标法的手动搅拌, 提高操作效率、减少人为误差。

(3) 振荡法 (60 min) 可同时前处理更多的样品, 且步骤相对简单、测定结果稳定, 而国标法需要多次反复浸提离心, 土壤测定效率低。因此, 推荐振荡法进行大批量样品土壤交换性 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的测定。

[参考文献]

- [1] MAURICE D, CLAUDINE M, MICHEL T. Calcium and the cell wall[J]. *Plant Cell & Environment*, 1984, 7(6): 441. DOI: [10.1111/j.1365-3040.1984.tb01434.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.1984.tb01434.x).
- [2] HEPLER, P K. Calcium: a central regulator of plant growth and development[J]. *Plant Cell*, 2005, 17(8): 2142. DOI: [10.1105/tpc.105.032508](https://doi.org/10.1105/tpc.105.032508).
- [3] GRANSEE A, FÜHRS H. Magnesium mobility in soils as a challenge for soil and plant analysis, magnesium fertilization and root uptake under adverse growth conditions[J]. *Plant and Soil*, 2013, 368(2): 5. DOI: [10.1007/s11104-012-1567-y](https://doi.org/10.1007/s11104-012-1567-y).
- [4] MARSCHNER H. Mineral nutrition of higher plants[M]. New York: Academic Press San Diego, 1995.
- [5] 党宏波. 钙、镁元素对马铃薯产量和品质的影响[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2018.
- [6] 白由路, 金继运, 杨俐苹. 我国土壤有效镁含量及分布状况与含镁肥料的应用前景研究[J]. *中国土壤与肥料*, 2004(2): 3. DOI: [10.11838/sfsc.20040201](https://doi.org/10.11838/sfsc.20040201).
- [7] 李丹萍, 刘敦一, 张白鸽, 等. 不同镁肥在中国南方三种缺镁土壤中的迁移和淋洗特征[J]. *土壤学报*, 2018, 55(6): 219. DOI: [10.11766/trxb201802130616](https://doi.org/10.11766/trxb201802130616).
- [8] 王芳, 刘鹏, 徐根娣. 土壤中的镁及其有效性研究概述[J]. *河南农业科学*, 2004(1): 33.
- [9] 丁群英. 安徽江淮地区土壤交换性镁含量及镁对大豆营养的影响[J]. *安徽农学通报*, 2002, 8(6): 60.
- [10] ORLOVIUS K, MCHOUL J. Effect of two magnesium fertilizers on leaf magnesium concentration, yield, and quality of potato and sugar beet[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2015, 38(13): 2044. DOI: [10.1080/01904167.2014.958167](https://doi.org/10.1080/01904167.2014.958167).
- [11] ROEMHELD V, KIRKBY E A. Magnesium functions in crop nutrition and yield[J]. *Nawozy I Nawozenie (Fertilisers and Fertilization)*, 2009, 34: 163.
- [12] STAUGAITIS G, JONAS M, DONATAS Š. Comparison of magnesium determination methods as influenced by soil properties[J]. *Zemdirbyste-agriculture*, 2011, 97(3): 105. DOI: [10.3906/tar-0911-59](https://doi.org/10.3906/tar-0911-59).
- [13] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [14] GB 7856-1987. 森林土壤速效钾的测定[S].
- [15] FOTYMA M, DOBERS E S. Soil testing methods and fertilizer recommendations in Central-Eastern European countries[J]. *Fertilizer and Fertilization*, 2008, 30(2): 6.
- [16] JORDAN M L, RUBAEK G H, EHLERT P A I, et al. An overview of fertilizer-P recommendations in Europe: soil testing, calibration and fertilizer recommendations[J]. *Soil Use & Management*, 2012, 28(4): 419. DOI: [10.1111/j.1475-2743.2012.00453.x](https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2012.00453.x).
- [17] 刘雪鸿, 王京平, 陈万明, 等. 酸性、中性土壤交换性钙镁测定方法的探讨[J]. *湖南农业科学*, 2004(3): 26.
- [18] 冯建军, 陈丽芝, 张玉珠. 酸性土壤交换性钙、镁测定方法的探讨[J]. *内蒙古农业科技*, 2008(5): 76.
- [19] METSON A J, GIBSON E J, LEE R. Magnesium in New Zealand soils. VI. Summary of data on magnesium fractions and on some interrelationships in the main soil groups[J]. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 1977, 18(4): 317. DOI: [10.1080/03015521.1974.10427689](https://doi.org/10.1080/03015521.1974.10427689).
- [20] 杨乐苏, 于彬, 王志香. 南方酸性土壤交换性钙、镁和钾测定方法的探讨[J]. *热带林业*, 2005, 33(3): 21. DOI: [10.3969/j.issn.1672-0938.2005.03.008](https://doi.org/10.3969/j.issn.1672-0938.2005.03.008).
- [21] 姜丽丽, 李絮花, 王川, 等. 土壤交换性钙镁测定方法的改进研究[J]. *湖南农业科学*, 2011(5): 41.
- [22] 红梅, 郑海春, 魏晓军, 等. 石灰性土壤交换性钙和镁测定方法的研究[J]. *土壤学报*, 2014, 51(1): 82. DOI: [10.11766/trxb201304100167](https://doi.org/10.11766/trxb201304100167).
- [23] 董健京, 王玮, 梁聪杰. 石灰性土壤中交换性钙镁测定方法比较[J]. *山西科技*, 2013, 28(4): 35. DOI: [10.3969/j.issn.1004-6429.2013.04.014](https://doi.org/10.3969/j.issn.1004-6429.2013.04.014).
- [24] 李淑棉. 石灰性土壤交换性盐基组成测定方法的改进[J]. *宁夏农林科技*, 2000(2): 58.
- [25] 潘根兴, 卢朝晖. $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 浸提法测定石灰性土壤阳离子交换量的实验[J]. *土壤通报*, 1995, 26(4): 192.
- [26] 袁斌, 杨剑虹, 卢扬, 等. $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-KCl}$ 法快速测定石灰性紫色土壤阳离子交换量[J]. *西南农业大学学报 (自然科学版)*, 2005, 27(6): 914. DOI: [10.3969/j.issn.1673-9868.2005.06.041](https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-9868.2005.06.041).

责任编辑: 何承刚