

Mehlich 3 通用浸提剂的研究

刘 肃 李酉开

(北京农业大学, 100094)

摘 要

Mehlich 3 试剂(简称 M3) 是适用于多类土壤、多种大量和微量养分元素测试的通用浸提剂, 但对石灰性土壤尚少与生物相关研究的报道。本文以微钵栽培番茄和甜菜的微量元素吸收量及常用法测试值为参比项, 对 M3-ICP 法用于京、冀石灰性土壤作了较详细的相关研究。结果表明, M3-B、Cu、Fe、K、Mn、P、Zn 值分别与对应的常用法测定值都有极好相关性。M3-B、Cu、Mn、Mo、Zn、Al、Mg、Na 值与两种植物的对应元素吸收量都有好相关; M3-Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Ni 值与一种植物的吸收量有显著相关; M3-Fe、Pb、Ti 值则没有统计学的显著相关性。此外, 该法还有多项其它优越性。同时, 对于 M3 法的机理和问题也作了探索。研究结果打破了我们长期以来关于“酸性浸提剂不适用于石灰性土壤测试”的观念, 为我国土壤测试方法提供了一种统一通用浸提剂的可能性。

关键词 Mehlich 3 浸提剂, 石灰性土壤, 相关研究

土壤测试是监控土壤肥力水平或土壤污染程度, 提出作物合理施肥量或环保措施的有效手段。建立常规的土壤测试系统, 首先必须进行相关研究, 选定最佳土壤浸提剂; 然后订立规范化的操作规程和分析质量控制办法, 保证测试值的质量; 最后再通过田间校验研究或实地调查, 提出作物合理施肥量指标或土壤中有害物质的容许量。我国地域广袤, 土类种多, 各单位使用的测试方法不同, 且操作多不规范, 所得资料难以互比, 甚或引起混淆和错误, 对于全国性综合协作研究项目的执行、国家测试方法标准的制订和土壤信息系统的建立等尤感困难。因此, 探索最佳土壤通用浸提剂实属必要。所谓通用浸提剂, 是指适用于广范围土壤并可同时浸提多种“有效(或有害)”大量和微量元素的单一浸提剂^[1]。这种通用浸提剂如与现代多元素分析仪如 ICP 或 DCP、CFA、FIA¹⁾ 等结合使用, 则可大大提高现代土壤测试实验室的工作效率和社会经济效益。

土壤通用浸提剂的研究已取得很可观的成果。较著名的有如 Morgan-Wolf 试剂, Mehlich 1 试剂, Soltanpour-Swab 试剂和 Mehlich 3 试剂等。最早的 Morgan 试剂(HOAc-NaOAc, pH4.8) 经 Wolf 改进添加 DTPA (二乙三胺五乙酸) 后可用于酸性和中性土壤多种元素的测定。Mehlich 1 试剂(HCl-H₂SO₄) 只适于酸性砂质土壤。Soltanpour-Swab 试剂(NH₄HCO₃-DTPA, pH7.6) 只适于碱性和石灰性土壤, 而且试剂不稳定, P 值相对太小。Mehlich 3 试剂(HOAc-NH₄NO₃-NH₄F-HNO₃-EDTA, pH2.5)

1) ICP 或 DCP 为等离子体发射光谱仪; CFA 为连续流动分析仪; FIA 为流注分析仪。

(简称 M 3) 是 1982 年 A. Mehlich^[3] 在一份备忘录“综合土壤测试方法”中提出的, 其遗作^[6] 发表于 1984 年。该浸提剂广泛适用于酸性和中性土壤多元素的测试, 也可用于碱性和石灰性土壤^[2,3,6,10]。Jones, Jr.^[4] 曾对上述四种浸提方法作了简介, 主张用 M 3 和 $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-DTPA}$ 两试剂分别用于美国各类从碱性到酸性的土壤, 包括有机土壤和无土掺和物中大多数有效大量和微量元素的测试。Sims^[9] 认为 M 3 试剂可选作全美甚或全球各类土壤的通用浸提剂。鉴于 M 3 浸提剂与 ICP 光谱分析结合的技术(M3-ICP) 是当前较理想的高效土壤测试方法, 我们从 1984 年初开始对 M3 试剂的研究^{1,2)}, 本文在研究确立 ICP 的工作条件和测试值的准确度后, 着重探讨 M3-ICP 法对石灰性土壤微量元素测试的适用性。相关研究的参比项是微钵栽培植物的元素吸收量和主要元素常用测试法(参比法)的测定值。

一、材料、仪器和方法

(一) 供试土壤

共 19 个京、冀石灰性潮土和水稻土的表层土样, 其 $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ 7.0—7.5, CaCO_3 1.0—7.0%, 均值 3.8%, 有机质 0.60—2.52%, 均值 1.43%; Olsen-P、交换性-K、DTPA-Cu、Zn、Fe、Mn 含量均见表 1。

(二) 主要分析仪器

Jarrel-Ash ICAP-9000 型电感耦合氩等离子体光谱仪。

(三) 土壤测试方法

M3 浸提剂的组成为 0.2mol/L HOAc、0.25mol/L NH_4NO_3 、0.015mol/L NH_4F 、0.013mol/L HNO_3 、0.001mol/L EDTA, $\text{pH} 2.5 \pm 0.1$ 。

试剂配制步骤为, 先配 $\text{NH}_4\text{F-EDTA}$ 贮备液: 27.78g NH_4F 溶于约 120ml 水, 加入 14.61g EDTA 用水定容 200ml 贮于塑料瓶保存(在冰箱内可长期使用)。然后配 M3 试剂: 20.0g NH_4NO_3 溶于约 500ml 水, 加 4.0ml 上述贮备液, 再加 11.5ml 冰醋酸(即 17.4mol/L)和 0.82ml 浓 HNO_3 (15.8mol/L), 用水定容至 1L, pH 应为 2.5 ± 0.1 , 贮于塑料瓶备用。最后浸提和定量: 5g 风干土样(1mm) 在塑料浸提瓶中与 50ml M3 浸提剂在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 振荡 5min, 过滤, 滤液承接于聚苯乙烯瓶, 同时做空白试验。用 ICP 定量 Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、S、Ti、Zn 20 个元素。

土壤主要养分元素测试的参比法: 选用 Olsen-P, 1mol/L $\text{NH}_4\text{OAc-K}$ 、Mn (即交换性 K、Mn), Red-Mn (易还原 Mn), DTPA-Cu、Zn、Fe、Mn, HW-B (沸水溶性 B)。测试方法均见文献[1]。其余元素因无公认参比法, 只测 M3 值。

(四) 微钵栽培试验

选用对 B、Zn、Mn 较敏感的番茄和甜菜为供试植物。采用在土壤上直接播种的常用方法。用直径及高度均为 7cm 的微型塑料圆钵, 每钵先装入 50g 石英砂, 插一灌水用的小玻璃管, 然后装入 80g 土样与 40g 石英砂的混匀物, 土样中已施底肥 [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl}$], N、 P_2O_5 、 K_2O 用量分别为 0.2、0.15、0.15g/kg, 不施任何微量元素, 重复 6 次, 分两批收获。每钵灌无离子水约 20ml, 播种已催芽的番茄或甜菜种子 11 粒, 定苗留 5 株。根据生长情况, 番茄苗曾在 77 天和 98 天时各追施一次氮肥

1) 北京农业大学, 1987: 北京农业大学与德国霍夫海姆大学协作研究计划(CIAD), 北京土壤—作物测试系统的建立与施肥建议的研究, 1984—1985 年度报告。

2) 张成勇, 1984: 土壤中几种有效性常量和微量元素的通用浸提剂的研究。硕士论文。北京农业大学。

表 1 Mehlich 3 法和参比法的几种主要元素测定值及其相关性 ($n = 19$)
 Table 1 Ranges and means of some essential element contents determined by the Mehlich 3 method and reference methods and the correlations between the values determined by these two methods ($n = 19$)

元素 Element	Mehlich 3 法 Mehlich 3 method		参比方法 Reference method		回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient (r)	
	范围 Range	均值 Mean	方法-元素 Method-element	范围 Range			均值 Mean
P	11—345	54	Olsen-P	1.5—97	16	M3-P = $-1.0 + 3.323$ Olsen-P Olsen-P = $1.0 + 0.288$ M3-P	0.978 ^a
K	81—194	120	Exc-K	68—216	118	M3-K = $25.8 + 0.798$ Exc-K Exc-K = $-28.2 + 1.218$ M3-K	0.986 ^a
Cu	0.77—9.89	4.07	DTPA-Cu	0.35—6.66	2.11	M3-Cu = $1.084 + 1.419$ DTPA-Cu DTPA-Cu = $-0.59 + 0.664$ M3-Cu	0.971 ^a
Zn	0.56—23.0	2.89	DTPA-Zn	0.23—8.37	1.22	M3-Zn = $-0.42 + 2.710$ DTPA-Zn DTPA-Zn = $0.17 + 0.362$ M3-Zn	0.990 ^a
Fe	77—366	141	DTPA-Fe	6—92	21	M3-Fe = $74.6 + 3.128$ DTPA-Fe DTPA-Fe = $-21.4 + 0.302$ M3-Fe	0.972 ^a
Mn	32—205	109	DTPA-Mn	2.5—15.2	7.3	M3-Mn = $43.1 + 0.658$ Red-Mn Red-Mn = $-21.5 + 1.114$ M3-Mn	0.391 ^d
B	0.34—1.98	1.12	Exc-Mn Red-Mn HW-B	5.2—25.1 17—233 0.17—1.24	10.5 100 0.58	M3-B = $0.26 + 1.481$ HW-B HW-B = $-0.09 + 0.595$ M3-B	0.405 ^d 0.856 ^a 0.938 ^a

注: 相关系数的上标 a 和 d 分别表示 $\alpha < 0.001$ 和 > 0.05 。Exc-K 和 -Mn 为交换性 K 和 Mn; Red-Mn 为易还原 Mn。

(0.1g/kg), 生长至 60 天和 108 天时各收获一批连根的整株; 甜菜苗无需追施氮肥, 生长至 95 天和 128 天时同样分两批收获。植株洗净后烘干、称重、磨细。植物称样干灰化后用 2% HNO₃ 加热溶解、定容、过滤, 用 ICP 定量诸元素。由于土壤已施过 N、P、K、S, 故不必测定这四元素的植物吸收量。

二、结果和讨论

(一) M3 测定值及其与参比法测定值的相关性

19 个石灰性土壤中主要有效养分元素的 M3 法和参比法测定值的变幅和均值以及两法测值间的相关性汇列于表 1。其余元素的 M3 测定值列于表 2 以供参考。从表 1 可见 M3 值一般都比相应参比法值为高: 所试土壤的 M3-P 均值约为 Olsen-P 均值的 3.4 倍; M3-K 值几乎与交换性-K 值相等; M3-Mn 与易还原-Mn 值相近, 但比 DTPA-Mn 和交换性-Mn 值大 10 倍以上; M3-Cu、Zn、B 值为参比法 (DTPA-Cu、Zn 和沸水溶性-B) 值的 1.9 或 2.3 倍; M3-Fe 值与 DTPA-Fe 值之比为 6.7。显然不同测试方法所得同一有效养分的测试值往往差别很大, 表明测试值只是表征土壤中该有效养分含量的一种指数, 决非可供植物吸收的绝对量, 更不能据此直接计算作物需肥量。

表 2 Mehlich 3 法的其它元素测定值 ($n = 19$)

Table 2 Ranges and means of other element contents determined by the Mehlich 3 method ($n = 19$)

元素 Element	变幅 Range (mg/kg)	均值 Mean	元素 Element	变幅 Range (mg/kg)	均值 Mean
Al	72—542	298	Co	0.37—1.63	0.75
Ca	840—8300	4890	Cr	0.22—0.96	0.66
Cd	0.03—0.23	0.11	Mg	125—798	393
元素 Element	变幅 Range (mg/kg)	均值 Mean	元素 Element	变幅 Range (mg/kg)	均值 Mean
Mo	0.23—0.90	0.50	Pb	4.5—27.3	13.3
Na	4—221	69	S	12—139	73
Ni	0.03—1.10	0.56	Ti	0.11—2.69	1.26

从表 1 中 M3 法测定值与参比法测定值的相关性看, 除 M3-Mn 与交换性-Mn 和 DTPA-Mn 无统计学的显著相关以外, 所有主要元素的 M3 值与相应的参比法值 (包含 M3-Mn 与易还原-Mn) 都有极显著的高相关性, 彼此可以按表中的回归方程换算。

由于 M3-B 与沸水溶性-B 的相关性报道较少^[8], 更值得我们的重视。为此另选采自全国 28 省、市、区的 28 个土样, 包括酸性、中性、石灰性和质地等差别很大的土壤, 测得其 M3-B 值 (变幅 0.10—7.06mg/kg, 均值 1.42mg/kg) 与沸水-B 值的相关系数高达 0.972 ($n = 28$), 彼此换算的回归方程为:

$$M3-B = 0.09 + 1.731 HW-B$$

$$HW-B = -0.01 + 0.546 M3-B$$

可见在我国广大地区有可能用 M3-B 代替沸水-B 作为土壤有效硼的指数。

(二) M3 测定值与植物吸收量的相关性

从微钵试验的植株外观(照片 1)就能看出不同土壤的微量元素含量水平(施用同量 N、P、K、S)有明显的差异。番茄和甜菜苗分两期收获,其干重和各元素的吸收量见表 3。结果表明,番茄苗的生长速率明显大于甜菜苗,特别在 60 天后长得很快。甜菜苗生长很慢,128 天时的生长量和元素吸收量与 95 天时的都差不多。生长 108 天的番茄苗干重和主要营养元素 B、Ca、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Zn 的吸收量都比生长 128 天的甜菜苗的大

表 3 两期收获番茄和甜菜苗全株的干重和各元素的吸收量 ($n = 19$)

Table 3 Dry weight and element uptake of whole tomato and sugar beet seedlings including roots at two harvest stages

元 素 Element	番 茄 苗 Tomoto seedling				甜 菜 苗 Sugar beet seedling			
	生长 60 天 60 days		生长 108 天 108 days		生长 95 天 95 days		生长 128 天 128 days	
	变幅 Range	均值 Mean	变幅 Range	均值 Mean	变幅 Range	均值 Mean	变幅 Range	均值 Mean
干重 (g/钵) Dry weight (g/pot)								
	0.37—1.46	1.03	0.88—3.25	2.40	0.54—1.39	0.87	0.67—1.32	0.99
元素吸收量 ¹⁾ Element uptake								
Al	52—150	80	51—190	118	69—247	129	59—185	116
B	15—36	26	22—82	50	12—48	28	16—62	38
Ba	22—54	30	33—89	53	33—98	62	32—96	60
Ca ¹⁾	21—42	31	39—80	65	15—26	20	14—32	22
Cd	0.15—1.06	0.43	0.11—1.46	0.59	0.38—1.44	1.09	0.25—1.31	0.87
Co	0.37—1.45	0.92	0—2.81	0.95	0.64—2.14	1.44	0.81—2.89	1.88
Cr	2.2—3.5	2.7	5.9—19.1	9.6	2.7—5.1	4.3	1.5—6.1	4.7
Cu	8—22	14	16—66	33	9—26	15	10—31	17
Fe	524—848	667	572—1480	1050	315—1140	740	397—884	708
Mg ¹⁾	8.2—13.2	10.9	11.7—23.9	19.6	8.3—12.9	11.1	9.1—18.8	14.0
Mn	45—173	86	74—297	151	49—108	74	53—166	112
Mo	2.2—5.9	3.8	3.2—11.4	6.6	1.6—6.4	4.0	2.4—6.1	4.5
Na ¹⁾	0.4—8.0	3.3	0.4—13.9	4.8	0.7—17.9	6.2	1.3—16.4	6.3
Ni	0.5—5.3	2.2	1.8—10.8	5.3	0.9—5.1	3.0	1.6—4.2	2.7
Pb	2.1—11.3	7.6	0—18.9	10.4	6.3—19.6	13.9	4.2—17.2	11.9
Ti	7—13	10	6—21	13	6—33	19	11—33	19
Zn	19—74	33	27—131	53	22—73	36	25—96	37

1) Ca, Mg, Na 的吸收量单位为 mg/钵,其余元素均为 $\mu\text{g}/\text{钵}$ 。

得多。看来用番茄做这类微钵试验比用甜菜较好,生长期则应长一些。

M3 和参比法测定的土壤各元素值与番茄(生长 108 天)和甜菜(生长 128 天)吸收的各元素量之间的线性相关系数列于表 4。表的左方为主要微量元素,右方为其它元素。从表 4 可见 M3-B、Zn、Cu、Mn 四个主要微量元素值对两种植物的元素吸收量都有很好的相关性,近于或甚至优于各自参比法(HW-B, DTPA-Zn、Cu, Red-Mn)值的相关性; M3-Fe 和 DTPA-Fe 值则都没有统计学显著的相关性; M3-Na、Al、Mg、Mo 和 Cr、Co、Cd、Ni、Ca、Ba 值对两种或一种植物的元素吸收量也有很好或显著的相关性(石灰性土壤的 Ca 值因混有 $\text{CaCO}_3\text{-Ca}$,故无植物营养有效性的意义); M3-Ti 和 Pb 值则无显著相关。微钵试验的土壤都因曾施过 N、P、K、S,故本文不能进行这元素的相关研究。但据张成勇的研究结果,华北石灰性土壤的



照片 1 微钵试验番茄苗在微量元素水平不同的三个土壤上生长的外观

Photo. 1 Appearance of tomato seedlings grown on 3 soils with different levels of micronutrients in a micro-pot experiment

表 4 Mehlich 3 法和参比法元素测定值与后期收获植物的元素吸收量的相关系数($n = 19$)

Table 4 correlation coefficients between the element contents determined by the Mehlich 3 method and reference method and the uptake of elements by plant seedlings at harvest stage ($n = 19$)

元素 Element	方法 Method	蕃茄苗吸收量 Uptake by to- mato seedling	甜菜苗吸收量 Uptake by beet seedling	元素 Element	方法 Method	蕃茄苗吸收量 Uptake by to- mato seedling	甜菜苗吸收量 Uptake by beet seedling
Cu	M3	0.628 ^b	0.897 ^a	Al	M3	0.700 ^a	0.720 ^a
	DTPA	0.568 ^c	0.824 ^a		Ba	M3	0.518 ^c
Zn	M3	0.880 ^a	0.960 ^a	Ca	M3	0.528 ^c	0.218 ^d
	DTPA	0.903 ^a	0.959 ^a	Cd	M3	0.404 ^d	0.614 ^b
Fe	M3	0.362 ^d	0.425 ^d	Co	M3	0.001 ^d	0.670 ^b
	DTPA	0.293 ^d	0.424 ^d	Cr	M3	0.124 ^d	0.752 ^a
Mn	M3	0.812 ^a	0.757 ^a	Mg	M3	0.644 ^b	0.716 ^a
	DTPA	0.362 ^d	0.702 ^a	Mo	M3	0.506 ^c	0.816 ^a
B	Exc	0.104 ^d	0.292 ^d	Na	M3	0.996 ^a	0.993 ^a
	Red	0.857 ^a	0.688 ^b	Ni	M3	0.570 ^c	0.249 ^d
	M3	0.956 ^a	0.967 ^a	Pb	M3	0.171 ^d	0.102 ^d
	HW	0.869 ^a	0.914 ^a	Ti	M3	0.207 ^d	0.154 ^d

注: 相关系数的上标 a、b、c、d 分别表示 $\alpha < 0.001$, < 0.01 , < 0.05 和 > 0.05 。

Exc 为 NH_4OAc 交换法; Red 为 NH_4OAc -对苯二酚还原法。

M3-P 和 Olsen-P 值之间有很高相关 ($r = 0.922$, $n = 61$), 与冬小麦成熟期的秸秆及籽粒的相对吸磷量均有高相关,其 r 分别为 0.885 和 0.927 ($n = 33$); M3-K 与交换性-K 值几乎相等, $r = 0.993$ ($n = 61$), 与冬小麦吸钾量的 r 也很相近, 分别为 0.540 和 0.550

($n = 33$)。其它还有虽然没有植物反应的相关研究,但都是关于石灰性土壤 M3-P 与 Olsen-P 有很好相关性的报道^[2,3,9]。

M3 法能对石灰性土壤中如此多的(16个)“有效”元素的供应水平作出很好或较好的评估,打破了长期来关于“酸性浸提剂不宜用于碱性和石灰性土壤测试”的观念,并相信有可能追寻到一种能适用于我国各类土壤“有效”养分测试的通用浸提剂。这与 Sims^[9] 的估量相一致。

(三) M3 法的机理和优点

M3 浸提剂为何能适用于各类土壤多种有效养分的测试, Mehlich^[5]早在 1982 年就概括地阐明了它的机理:试剂中的 0.2mol/L HOAc-0.25mol/L NH_4NO_3 形成了 pH2.5 的强缓冲系统,并可浸提出交换性-K、Ca、Mg、Na、Mn、Zn 等阳离子; 0.015mol/L NH_4F -0.013mol/L HNO_3 可调控 P 从 Ca、Al、Fe 无机磷源的解吸; 0.001mol/L EDTA 可浸出螯合态 Cu、Zn、Mn、Fe 等。

本文结果中, M3-B 值与两种植物反应都有极高的相关性(表 4: 甚至稍高于 HW-B 的相关性,但 t 测验表明 r 之间的差异不显著),这可能是由于 M3-B 不仅包括水溶性、酸溶性和 EDTA 螯溶性硼,而且还有因 F^- 在酸性条件下与硼配合生成 BF_4^- 配离子,以及 F^- 的强电负性能破坏硼酸与土壤矿物结合的氢键而释出的硼。M3-Mn 值与易还原-Mn 值有高相关性(表 1); 两法的 Mn 值对两种植物吸收 Mn 量也都有相似的好相关(表 4),而 DTPA-Mn 和交换性-Mn 对植物吸 Mn 量的相关性则较差或很差,似乎在 M3-Mn 中除了水溶性、交换性、酸溶性和螯溶性锰以外,还可能有一些其它有效形态,例如易还原态等的锰在内。

根据上述相关研究结果和浸提机理,可归结 M3 法的优点如下: M3 浸提剂不仅适用于各类酸性和中性土壤,在一定范围内也可用于碱性和石灰性土壤中多种“有效”大量和微量元素的浸提;在同一浸出液中测定的多元素值,与植物反应有很好的相关性,可以表征土壤中这些有效养分含量的水平; M3 浸提剂本身很稳定,便于配制和长期贮存;浸提反应迅速,仅需在室温振荡 5min 即可完成;易于取得清亮的浸出液,因土壤有机和无机胶体在酸性介质中被絮凝滤去; M3 浸提剂若与多元素分析仪联用,更可大大提高土壤测试工作效率;用 ICP 或 AAS (原子吸收分光光度计)定量各元素时不留“盐疤”,无基质影响,干扰因子较少; M3 测定值一般较高,各土壤间的变幅较宽,便于养分水平的分级或施肥量建议的提出;此外酸性土壤的 M3-Ca、Mg、K、Na 值可当作交换性阳离子量与交换性- Al^{3+} 、 H^+ 值之和,可计算“实际阳离子交换量”-ECEC 等参数。

(四) M3 法几个问题的探索

1. M3 浸出液的 pH 值上升 M3 浸提剂虽具有较好的缓冲性,但用于石灰性土壤时,由于土壤 CaCO_3 会消耗一部分酸而致浸出液的 pH 值上升。实测所试土壤浸提前后的 pH 差值 (ΔpH),除二个 CaCO_3 含量为 1% 左右的土壤其 ΔpH 很小(仅为 0.5 单位)外,其余土壤的 ΔpH 在 1.0—1.3 单位之间; ΔpH 与土壤 $\text{CaCO}_3\%$ 之间有显著的中度正相关 ($r = 0.557$, $n = 19$)。

土壤 CaCO_3 含量高(如 >10%),或土壤间的 ΔpH 差异大,可能因 M3 浸提剂对各土壤的浸提能力不一致而影响各土壤测定值的可比性。为此我们曾设计一种“改进”的

M3 浸提剂 (M3A), 即在 M3 组成以外再加 0.25mol/L NH_4OAc 。M3A 试剂的 pH 值为 4.7, 缓冲容量较大, 浸提所试土壤前后溶液的 ΔpH 仅 0.07 单位, 与土壤 $\text{CaCO}_3\%$ 没有显著相关性 ($r = 0.370, n = 19$)。测定各土壤的 M3A-元素值, 除 Mo 和 S 值以外, 都小于或远小于对应元素的 M3 值。供试土壤主要元素的 M3A 值与 M3 值及对应的参比法值都有极高的相关性; 与植物吸收元素量的相关性, 除 Fe 以外也都很好(表 5)。然而与

表 5 Mehlich 3A 主要元素值及其与 Mehlich 3 值、参比法值和植物吸收元素量的相关系数 ($n = 19$)

Table 5 Ranges and means of Mehlich-3A(M3A) values of some essential elements and the correlation coefficients between M3A values and Mehlich 3 (M3) and reference method values and the uptake of elements by plant seedlings ($n = 19$)

元 素 Element	M3A 元素值 M3A element value (mg/kg)		M3A 值与下列各变数间的相关系数 Correlation coefficients between M3A value and the following variables			
	变 幅 Range	均 值 Mean	M3 元素值 M3 element value	参比法 Ref. method value	番茄吸收量 Uptake by tomato	甜菜吸收量 Uptake by sugar beet
P	5—16	26	0.994 ^a	0.980 ^a		
K	62—190	117	0.992 ^a	0.988 ^a		
Cu	0.28—7.40	2.62	0.998 ^a	0.977 ^a	0.605 ^b	0.890 ^a
Zn	0.25—16.9	1.94	0.999 ^a	0.991 ^a	0.879 ^a	0.958 ^a
Fe	16—149	52	0.980 ^a	0.962 ^a	0.444 ^d	0.501 ^c
Mn	19—92	53	0.967 ^a	0.811 ^a	0.776 ^a	0.760 ^a
B	0.09—1.26	0.65	0.956 ^a	0.867 ^a	0.932 ^a	0.921 ^a

注: 参比法: Olsen-P; 交换性-K; DTPA-Cu, Zn, Fe; 易还原-Mn; 沸水溶性-B。
相关系数的上标 a, b, c, d 分别表示 $\alpha < 0.001, < 0.01, < 0.05$ 和 > 0.05 。

M3 值的各相应的相关性(表 1, 4) 比较则并无改善。这一事实表明, M3 浸提剂用于 CaCO_3 含量在 7% 以下的所试土壤时, 浸提前后溶液的 ΔpH 虽在各土壤间不一致, 但所测 M3 元素值仍可互比, 没有必要修改 M3 浸提剂的组分。对于 CaCO_3 含量更高的土壤是否适用还需另行研究; 若按 M3 试剂中的 HOAc 量和浸提的土液比计算, 则土壤 CaCO_3 不应高于 10%; 但情况复杂, 难以预料。

2. M3 浸出液的颜色 M3 法的土壤浸出液常带颜色, 从淡黄至橙黄或红色, 深浅不一, 因土而异。溶液的颜色对 ICP 和 AAS 定量各元素虽无影响, 但若用比色法定量 P 和 B 等则有干扰。张成勇¹⁾认为颜色是由某些浸出的有机物质所造成, 活性炭能有效地脱色, 但易引入 Zn 污染。我们研究 M3-Mn 时发现五个 Mn 值最高的土壤浸出液都呈红色, 这红色与 Mn 有关。最近江荣风²⁾在研究 M3-B 时, 由于浸出液红色深, 无法用比色法定量 B, 并遂进一步探索这红色物质的来源, 他认为浸出液的颜色主要是有色金属离子如锰等与试剂中的螯合剂螯合而加深其颜色的结果; 他测定了十三个石灰性土壤

1) 张成勇, 1984: 土壤中几种有效性常量和微量元素的通用浸提剂研究。北京农业大学, 硕士论文。

2) 江荣风, 1992: 石灰性土壤有效态浸提剂的选择及甲亚胺-CFA 法测定砷的研究。北京农业大学, 硕士论文。

M3 浸出液在 420nm 处的吸光度(反映红色强度)与液中 Mn 浓度有极显著的正相关, ($r = 0.930, n = 13$); 但另一个土壤浸出液的红色最深而 Mn 浓度并非最高, 可见浸出液的颜色问题较复杂, 还有待进一步研究。

3. M3 法的丰缺指标 土壤测试值的丰缺指标和作物合理施肥量的建议, 应该在各地区通过长期田间校验研究分别确定。若无此条件或为节约起见, 可试用另一简便的间接办法^[7,9,10]; 在已确立某常用土壤测试方法的丰缺指标(或测土施肥的模式)时, 可用该常用法和 M3 法同时测定该地区多处土壤的有效养分值, 如两法测定值之间有显著且很高的相关性 ($r > 0.84$, 决定系数 r^2 须在 0.7 以上), 即可根据其回归方程由原用法的当地丰缺指标换算得 M3 法的试用指标; 过去用原法已测的土壤测试值也同样可换算为 M3 值。如根据表 1 中一些元素值的回归方程, 可从北京地区常用法的试拟指标, 换算并化整得本地区可参考试用的 M3 法丰缺指标(表 6)

表 6 Mehlich 3 法测定值的丰缺指标(试拟)

Table 6 Diagnostic criteria of element values determined by Mehlich 3 method (draft)

方法-元素 Method-element	很 低 Very low	低 low	中 Medium (mg/kg)	高 High	临界值 Critical value
Olsen-P	<5	5—10	10—20	>20	8
M3-P	<15	15—30	30—65	>65	25
Exc-K	<60	60—100	100—150	>150	80
M3-K	<70	70—110	110—150	>150	90
DTPA-Zn	<0.5	0.5—1.0	1.0—2.0	>2.0	0.5
M3-K	<1.0	1.0—2.0	2.0—5.0	>5.0	1.0
HW-B	<0.25	0.25—0.5	0.5—1.0	>1.0	0.5
M3-B	<0.6	0.6—1.0	1.0—1.8	>1.8	1.0

参 考 文 献

1. 中国土壤学会农业化学专业委员会, 1983: 土壤农业化学常规分析方法. 99—101 页, 115—116 页, 132—158 页, 科学出版社。(1989 第 3 次印刷)。
2. 邵煜庭, 1988: 石灰性土壤速效磷测定方法的比较. 土壤肥料, 第 1 期, 44—46 页。
3. 段秀泰, 1984: 土壤速效磷三种测定方法的比较. 江苏农业科学, 第 3 期, 35—37 页。
4. Jones, Jr., J. B., 1990: Universal soil extractants: Their composition and use. Commun. S. S. P. A., 21(13—16): 1091—1101.
5. Mehlich, A., 1982: Comprehensive methods in soil testing. Mimeo 1—82, Agron. Division, N. C. D. A.
6. Mehlich, A., 1984: Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. Commun. S. S. P. A., 15(12): 1409—1416.
7. Michaelson, G. J., et al., 1987: Correlation of Mehlich 3, Bray 1, and ammonium acetate extractable P, K, Ca and Mg for Alaska agricultural soils. Commun. S. S. P. A., 18(9): 1003—1015.
8. Shuman, L. M., et al., 1992: Comparison of Mehlich-1 and Mehlich-3 extractable soil boron with hot-water extractable boron. Commun. S. S. P. A., 23(1—2): 1—14.
9. Sims, J. T., 1989: Comparison of Mehlich 1 and Mehlich 3 extractants for P, K, Ca, Mg, Mn, Cu, and Zn in Atlantic Coastal Plain soils. Commun. S. S. P. A., 20(17—18): 1707—1726.
10. Tran, T. S., et al., 1990: Evaluation of Mehlich-3 extractant to estimate the available P in Quebec soils. Commun. S. S. P. A., 21(1—2): 1—28.

STUDY ON UNIVERSAL SOIL EXTRACTANT OF MEHLICH 3

Liu Su and Li Youkai

(*Beijing Agricultural University, 100094*)

Summary

Mehlich 3 (M3) reagent is applicable to a wide range of soils for the determination of both available macro- and micro-nutrients, perhaps to serve as an universal soil extractant. However correlation between M3 value of soil nutrient and plant response to nutrient in field or pot experiment of calcareous soils was scarcely studied.

Using the micronutrient uptake of tomato and sugar beet seedlings cultured in a micro-pot experiment and the relevant conventional soil test values as reference terms, the correlations between M3-ICP values of the calcareous soils in Beijing and Hebei and the reference terms were studied in the present work. The results indicated that there were significant correlations between the values of M3-B, -Cu, -Fe, -K, -Mn, -P and -Zn and the values of corresponding conventional methods. Significant correlations were also found between the values of M3-B, -Cu, -Mn, -Mo, -Zn, -Al, -Mg and -Na and the corresponding nutrients uptake of the seedlings for both the two plants; and between the values of M3-Ba, -Ca, -Cd, -Co, -Cr and -Ni and the corresponding uptake of the seedling for one plant; but no statistically significant correlation was obtained for values of M3-Fe, -Pb and -Ti. Furthermore, M3-ICP method had many other advantages when it served as an universal soil extractant. Mechanisms and the several relevant problems are also discussed. The concept of acidic extractant being not used as a good soil extractant on calcareous soil should be questioned, and M3 reagent possibly could be used as an universal extractant of acid, neutral and alkaline (calcareous) soils in China.

Key words Mehlich 3 universal soil extractant, Calcareous soil, Correlation study