

便携式土壤多参数快速检测仪原位测量东北黑土 pH*

张凤¹, 胡文友^{1,2}, 王亮亮³, 李德成^{1,2}, 张超⁴, 谢恩泽^{1,2}, 严国菁^{1,2}, 姜军^{1,2†}, 徐仁扣^{1,2}

(1. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 南京思摩特传感器有限公司, 南京 211111; 4. 中国农业大学土地科学与技术学院, 北京 100193)

摘要: 土壤 pH 是耕地质量的重要指标之一, 准确快速获取土壤 pH 对数字农业具有重要意义。以我国东北黑土地区耕地土壤为研究对象, 利用便携式土壤多参数快速检测仪 (SHMI2000) 对辽河平原和松嫩平原黑土 pH 进行原位测量调查, 并将结果与实验室电位法 (HJ 962-2018) 测定结果进行比较。结果发现:

(1) 实验室电位法测定我国黑土区表层和亚表层黑土 pH 分别为 4.04~10.09 和 4.01~10.06, 平均值分别为 6.13 和 6.47, 变异系数分别为 19.64% 和 18.37%, 属于中等变异强度。整体上, 黑土呈现西南(黑龙江西部、吉林北部和内蒙古南部地区)偏碱, 东部(三江平原)、北部(松嫩平原)和黑龙江、吉林、辽宁三省南部偏酸的空间分布格局。(2) 利用 SHMI2000 在野外原位测定了表层和亚表层土壤 pH, 与 HJ 962-2018 法测定的 pH 具显著相关, 皮尔逊相关系数 r 达到 0.81 ($P=9.11\times 10^{-52}$) (3) 以 0.2 个单位的原位 pH 为步长, 对两种方法获得的黑土 pH 进行移动平均处理后, 皮尔逊相关系数 r 提高至 0.93。因此, SHMI2000 原位测定黑土 pH 准确可靠, 适合东北黑土 pH 的快速获取。

关键词: 黑土; 土壤 pH; 原位测量; 电位法; 移动平均法

中图分类号: S153.1 **文献标志码:** A

Quick Acquisition of Black Soil pH Values from Northeast China by Portable Soil Multi-parameter Rapid Detection Instrument

ZHANG Feng¹, HU Wenyu^{1,2}, WANG Liangliang³, LI Decheng^{1,2}, ZHANG Chao⁴, XIE Enzhe^{1,2}, YAN Guojing^{1,2}, JIANG Jun^{1,2†}, XU Renkou^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. SmartSensor Co. Ltd., Nanjing 211111, China; 4. College of Land Science and Technology, China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: 【Objective】 Soil pH is a crucial indicator of arable land quality. Therefore, precise and rapid measurement of soil pH is essential for the implementation of digital agriculture. 【Method】 In the present study,

*国家重点研发计划项目(2021YFD1500202)、中国科学院战略性先导科技专项项目(XDA28010100)和国家重点农业科技项目(NK2022180104)资助 Supported by the National Key R&D Program of China (No. 2021YFD1500202), the Strategic Leading Science and Technology Project of Chinese Academy of Sciences (No. XDA28010100), and the National Key Agricultural Science and Technology Project of China (No. NK2022180104)

†通讯作者 Corresponding author, E-mail: jjiang@issas.ac.cn

作者简介: 张凤(1994—), 女, 湖北荆州人, 硕士, 科研助理, 主要从事土壤化学研究。E-mail: fzhang@issas.ac.cn
收稿日期: 2023-04-20; 收到修改稿日期: 2023-07-27; 网络首发日期(www.cnki.net):

pH levels of the black soil in the Liaohe and Songnen plains were determined *in situ* using a self-developed portable soil multi-parameter rapid detection instrument (SHMI2000). The results were compared to those obtained in the laboratory using the potentiometry method (HJ 962-2018). 【Result】 (1) The laboratory observations showed that surface and subsurface soil pH values ranged from 4.04 to 10.09, and 4.01 to 10.06, respectively. The mean values were 6.13 and 6.47, and the variation coefficient values were moderate at 19.64% and 18.37%, respectively. Also, the study also revealed that the soils in the southwest black soil area were predominantly alkaline, whereas the soils in the east (Sanjiang Plain), north (Songnen Plain), and south (particularly in the Southern Heilongjiang, Jilin, and Liaoning Provinces) were acidic in nature. (2) The Pearson correlation analysis showed a strong relationship (correlation coefficient of 0.81, $P=9.11\times 10^{-52}$) between pH values obtained *in situ* and the laboratory. (3) The correlation coefficient increased to 0.93 after the moving average process, using 0.2 pH units as step size. 【Conclusion】 Therefore, the SHMI2000 instrument can accurately and reliably acquire black soil pH values *in situ*.

Key words: Black soil; Soil pH; *In situ* measurement; Potentiometry method; Moving average process

土壤 pH 通常用来描述土壤酸碱度, 而酸碱度控制着养分和污染物在土壤圈的循环利用及生物有效性, 显著影响土壤生物多样性及其功能发挥^[1-2]。一般而言, 土壤过酸或过碱均会导致土壤物理、化学和生物学性质的恶化, 譬如土壤物理结构破坏^[3], 氮、磷、钾、钙、镁等营养元素有效性降低^[4], 土壤生态系统平衡破坏和结构功能失衡^[5]。

我国东北平原分布着大面积的黑土资源, 涉及黑龙江、吉林、辽宁及内蒙古东部地区, 耕地总面积 3 586.7 万 hm^2 , 粮食产量占全国的 1/4、商品粮的 1/3, 是我国粮食安全的“稳定器”和“压舱石”。近些年由于化学肥料的大量施用和高强度农业利用, 导致黑土发生明显酸化^[6-7]。土壤酸度主要通过土壤 pH 进行表征, 土壤 pH 测定方法主要依据我国农业农村部发布的农业行业标准 NY/T 1377-2007 和生态环境部发布的环境保护标准 HJ 962-2018, 但这两种方法均需将土壤样品采集、风干、磨细后, 在一定土水比悬液中测定, 并不能代表野外田间实际情况, 更不能满足原位 pH 测定需求。

国际上, Nielsen 等^[8]使用玻璃 pH 指示电极和甘汞电极原位测量表层有机土壤 pH; Merl 等^[9]利用光纤 pH 光电二极管代替传统玻璃电极进行土壤 pH 原位检测; 而 Matthiesen^[10]使用固态 pH 电极和专门设计的钢探针将电极引入淹水土壤, 进行考古发掘过程中土壤 pH 的测定。据调研, 我国原位土壤 pH 监测工作尚未大范围系统开展过。基于此, 通过我国黑土区土壤 pH 原位快速检测工作, 所获得的数据对未来数字农业 (包括农业物联网、农业大数据、精准农业和智慧农业)、土壤环境污染快速响应、考古和地质资源调查等工作均具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 研究区概况

我国黑土集中在东北的松嫩、三江、辽河和大兴安岭山前平原, 地形多为山麓平原和山前洪积阶地, 地势平缓辽阔; 位于东亚中纬度地区 ($38^{\circ}43'N\sim 53^{\circ}33'N$, $118^{\circ}53'E\sim 135^{\circ}5'E$), 属于温带大陆性季风气候, 年平均气温 $-2\sim 8^{\circ}\text{C}$, 年均降水量 400~700 mm; 土壤类型主要包括黑土、黑钙土、暗棕壤、棕壤、草甸土和白浆土等。

1.2 样品采集与分析

2022 年 7 月 6 日至 30 日联合中国科学院东北地理与农业生态研究所、中国农业大学、沈阳农业大学和黑龙江黑土保护利用研究院等多家单位, 通过四分法共采集了 700 余组表层 (0~20 cm) 和亚表层 (20~40 cm) 土壤样品, 研究区主要作物为玉米和大豆, 具体采样位点见图 1。土壤样品经自然风干, 磨细过 2 mm 筛, 用电位法 (HJ 962-2018)^[11]实验室测定土壤 pH

(土:水=1:2.5)。

1.3 原位测定土壤 pH

在土壤采样过程中对呈中性-强碱性的辽河平原地区和酸性-强酸性的松嫩平原地区黑土 pH 状况进行了原位观测,观测仪器为中国科学院南京土壤研究所开发的便携式土壤多参数快速检测仪 (SHMI2000),该仪器 pH 的测试量程为 2~14,分辨率 0.01,原位测量精度 ± 0.2 pH 单位^[12]。

1.4 数据处理和统计分析

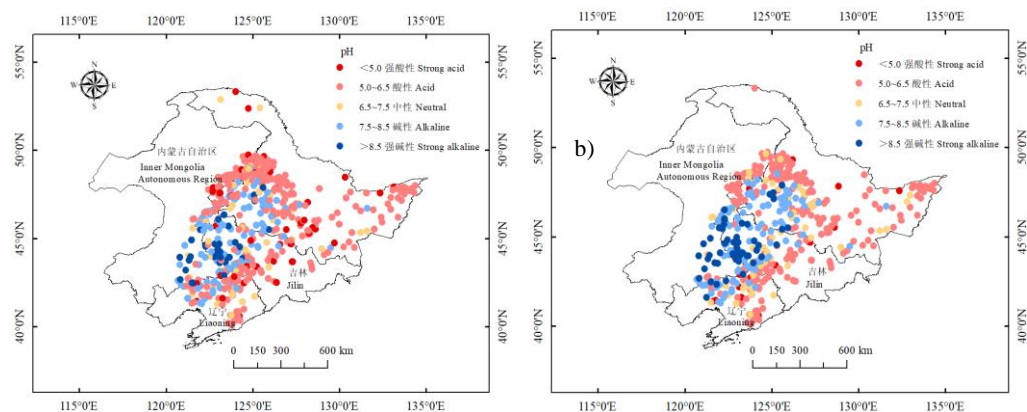
利用 Excel 2016 软件进行数据处理和绘图;SPSS 26 进行实验室 HJ 962-2018 法和原位 pH 测试结果的皮尔逊相关分析,变异系数 (CV) 衡量观测值的变异程度, CV<10%、10%~100% 和大于 100% 分别代表弱、中等和强变异性^[13];利用 ArcMap10.2 绘制土壤 pH 空间分布图。

2 结果与讨论

2.1 东北黑土区耕地 pH 分布状况

根据实验室 HJ 962-2018 法获得土壤 pH 将研究区黑土依据酸碱状况分为 5 级:强酸性 (pH<5.0)、酸性 (pH 5.0~6.5)、中性 (pH 6.5~7.5)、碱性 (pH 7.5~8.5) 和强碱性 (pH>8.5)^[14]。从表 1 和图 1 可以看出,所调查的东北黑土区耕地表层和亚表层土壤 pH 变化范围分别为 4.04~10.09 和 4.01~10.06,平均值分别为 6.13 和 6.47。强酸性 (pH<5.0)、酸性 (pH 5.0~6.5)、中性 (pH 6.5~7.5)、碱性 (pH 7.5~8.5) 和强碱性 (pH>8.5) 表层黑土分别占调查点位的 2.35%、70.50%、7.44%、15.54% 和 4.18%;亚表层相应黑土分别占调查点位的 3.67%、61.67%、9.84%、16.89% 和 7.93%。研究区表层和亚表层土壤 pH 的 CV 分别为 19.64% 和 18.37%,属于中等变异强度。Suffolk 郡 (英国) 一 80 hm² 农场南部和北部土壤 pH 的 CV 分别可达 9.03% 和 59.41%^[15];世界范围内耕地、草地和森林土壤 pH 的 CV 分别为 52.4%、20.7% 和 3.6%^[16],上述结果表明土壤 pH 具有弱或中等变异强度。一般认为土壤 pH 变异性主要来源于随机空间变异性,也受仪器漂移、随机测量误差等影响^[17]。

本次采样数据与之前黑土区土壤 pH 状况调查报道的结果一致,譬如高凤杰等^[18]发现哈尔滨海沟河小流域土壤 pH 均值和 CV 分别为 6.72 和 9.91%;2007—2012 年开展的东北三省耕地质量调查与评价结果显示,黑龙江省、吉林省和辽宁省耕地表层土壤 pH 平均值分别为 6.4、6.6 和 6.2^[19];根据 2013 年测土配方施肥项目调查的吉林省农田耕层土壤 pH 的空间变异情况,发现 pH 呈现自西向东逐渐降低的分布特征,西部通榆县最高,样点 pH 介于 3.8~9.1 之间,平均值 6.5^[20]。本研究的调查结果表明,松嫩平原、三江平原和辽河平原南部耕地 pH 较低,而辽河平原北部耕地 pH 较高 (图 1a),该结果与 Liu 等^[21]根据 2009—2019 年国家土壤系列调查和中国土壤系列汇编项目得到的东北地区土壤 pH 分布状况基本一致。



注：该图基于国家测绘地理信息局标准地图服务网站下载的审图号为 GS(2022)1873 号的标准地图制作，底图无修改。下同。Note: These maps were made based on the standard map of No. GS(2022)1873 from the “Standard map service website” of the National Administration of Surveying, Mapping and Geoinformation, and the base map had not been modified. The same below.

图 1 我国东北黑土区耕地土壤 pH 状况 (a. 表层; b. 亚表层)

Fig. 1 The surface (a) and subsurface (b) arable black soil pH distribution in Northeast China

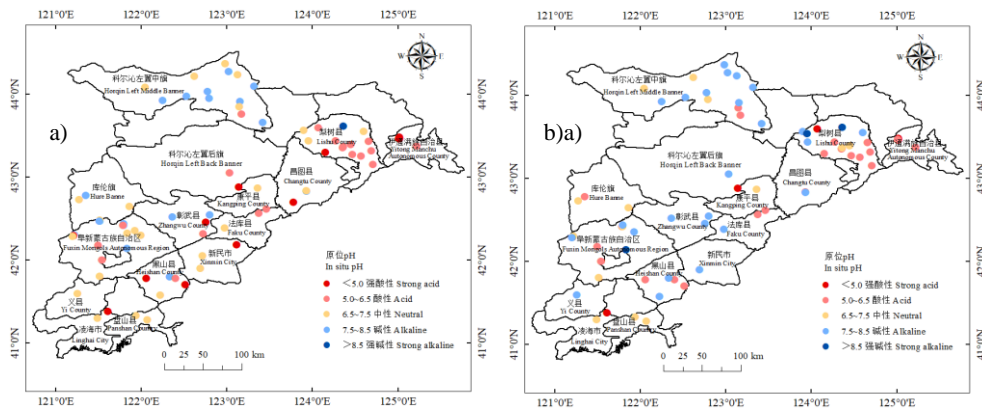
表 1 东北黑土区耕地土壤 pH 概况 (n=1 448)

Table 1 pH characteristics of the studied arable black soil (n=1 448)

层次	最小值	最大值	平均值	变异系数
Layer	Minimum	Maximum	Mean	Coefficient Variance
表层 Surface	4.04	10.09	6.13	19.64%
亚表层 Subsurface	4.01	10.06	6.47	18.37%

2.2 SHMI2000 原位测定黑土耕地 pH

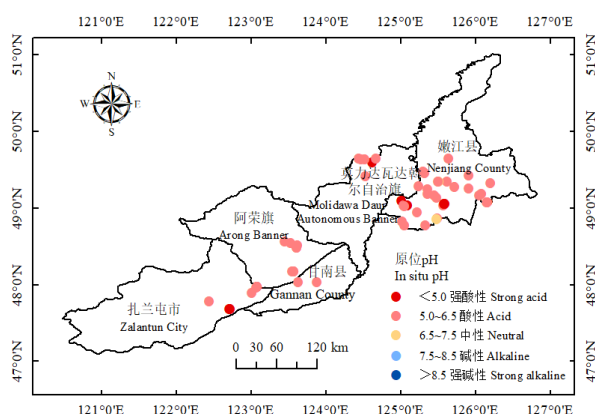
在 2022 年 7 月至 8 月黑土区大范围农田土壤自然属性调查过程中，利用 SHMI2000 重点对呈中性-强碱性的辽河平原地区和酸性-强酸性的松嫩平原地区黑土 pH 状况进行了原位观测，为便于论述，现将这两块区域分别命名为研究区 1（图 2）和研究区 2（图 3）。研究区 1 内涉及科尔沁左翼中旗、梨树县和黑山县等 15 个市县，共计 84 个样点。研究区 1 表层黑土原位测定 pH<5.0、5.0~6.5、6.5~7.5、7.5~8.5 和 pH>8.5 的样点分别占调查点位的 17.86%、26.19%、30.95%、23.81% 和 1.19%；亚表层分别为 10.53%、34.21%、18.42%、32.89% 和 3.95%（图 2）。研究区 2 包括嫩江县、莫力达瓦达斡尔自治旗、阿荣旗、扎兰屯市和甘南县，共计 59 个样点。研究区 2 表层黑土原位测定 pH<5.0、5.0~6.5 和 6.5~7.5 的样点分别占调查点位 15.25%、79.66% 和 5.09%（图 3）。以上结果与本研究在实验室根据 HJ962-2018 法观测到的黑土 pH 分布趋势一致，均表现为辽河平原南部和松嫩平原耕地 pH 较低，而辽河平原北部耕地 pH 较高。



注：研究区 1 包括内蒙古自治区的科尔沁左翼中旗、科尔沁左翼后旗和库伦旗，辽宁省的阜新蒙古族自治县、义县、凌海市、盘山县、黑山县、彰武县、新民市、法库县、康平县和昌图县，吉林省的伊通满族自治县和梨树县。下同。Note: Study area 1 included Horqin Left Middle Banner, Horqin Left Rear Banner, and Hure Banner in Inner Mongolia, Fuxin Mongols Autonomous Region, Yi County, Linghai City, Panshan County, Heishan County, Zhangwu County, Xinmin City, Faku County, Kangping County, and Changtu County in Liaoning Province, Yitong Manchu Autonomous County, and Lishu County in Jilin Province. The same below.

图 2 研究区 1 原位测定的土壤 pH 分布状况 (a. 表层; b. 亚表层)

Fig. 2 The surface (a) and subsurface (b) arable black soil pH in the studied area 1



注：研究区 2 包括内蒙古自治区的扎兰屯市、阿荣旗和莫力达瓦达斡尔自治旗，黑龙江省的甘南县和嫩江县。下同。Note: Study area 2 included Zalantun City, Arun Banner, and Molidawa Daur Autonomous Banner in Inner Mongolia, Gannan County, and Nenjiang County in Heilongjiang Province. The same below.

图 3 研究区 2 原位测定的表层土壤 pH 分布状况

Fig. 3 The surface arable black soil pH in the studied area 2

2.3 实验室 HJ962 - 2018 法和 SHMI2000 原位测定 pH 的相关性

2.3.1 所有样点 pH 相关性 将研究区 1 和研究区 2 通过实验室 HJ962-2018 法获得 pH 与 SHMI2000 获得的原位 pH 进行对比，结果列于表 2。可以发现，对同一地区同一层次土壤而言，实验室 HJ962-2018 法测定的数据要高于 SHMI2000 原位测定数据。丹麦 Åmosen 和 Nydam 两地不同层次土壤利用实验室和原位观测两种方法得到的 pH 之间一般相差 0.3~0.8 pH 单位，并且大部分原位观测结果低于实验室结果；120 cm 层次原位湿样品和干样品较实验室观测结果分别高 1.0 和 1.8 pH 单位^[10]。该现象与本研究的观测结果一致。

实验室控制条件下测定得到的土壤 pH 与原位观测数据存在一定差异（表 2），可能的原因在于：（1）对于处于变动的氧化还原条件下的土壤，锰（Mn）、铁（Fe）、硫（S）等元素的氧化还原会产生或消耗质子，造成土壤 pH 下降或上升^[22]；（2）土壤 pH 的测量结果因土壤与溶液的比例而异^[23]；（3）实验室测定土壤 pH 的样品需要在测量之前经过一系列前处理，这些过程会改变 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 PO_4^{3-} 和有机物等性质，从而影响质子活性和土壤 pH^[24]；（4）实验室测定土壤 pH 用的是去 CO_2 水，原位测定土壤 pH 不能控制该条件^[10]；（5）由于土壤颗粒表面带净负电荷，不同 pH 电极由于悬液效应产生的液接（扩散）电位不同，造成电位法测定土壤 pH 存在一定差异^[25]。因此，Nielsen 等^[8]认为通过传统实验室方法确定的土壤 pH 可能是错误的，因为土壤前处理过程会显著影响土壤 pH 测定结果，而原位土壤 pH 才反映土壤酸碱度的真实水平。

表 2 实验室 HJ962 - 2018 法和 SHMI2000 原位测定 pH 结果对比

Table 2 Comparison of pH values using the HJ962-2018 method and *in situ* characterization by SHMI2000

区域	测定方法	层次	最小值	最大值	平均值	变异系数
Area	Method	Layer	Minimum	Maximum	Mean	Coefficient variance
研究区 1 Study area 1 (n=160)	HJ962-2018	表层	4.18	9.43	6.79	21.37%
		亚表层	4.53	9.26	7.01	19.76%
	原位	表层	3.64	9.27	6.43	20.50%
		亚表层	3.05	9.97	6.71	20.71%
研究区 2 Study area 2 (n=59)	HJ962-2018	表层	4.62	6.88	5.48	8.21%
	原位	表层	4.42	7.28	5.58	10.04%
共计 Total (n=219)	HJ962-2018		4.18	9.43	6.51	21.27%
	原位		3.05	9.97	6.30	20.19%

将实验室 HJ962-2018 法测定的 pH 与原位观测数据进行皮尔逊相关分析, 结果表明两种方法获得的黑土 pH 之间存在极显著相关性 ($P=9.11\times 10^{-52}$), 相关系数 $r=0.81$ (图 4a)。堪萨斯州移动平台上的 pH 原位观测与实验室结果比较发现, 两种方法获得的 0~7.5 cm 和 7.5~15 cm 土壤 pH 相关系数 r 分别为 0.63 和 0.74 ($P<0.01$) [26], 本研究的结果与之相似。

从图 4a 发现虽然两种测定土壤 pH 方法得到的结果之间存在极显著相关, 但考虑到土壤 pH 在不同区间数据密度存在显著差异, 聚合数据分析容易导致准确定量两者关系失败 [27], 并且异常值也容易导致预测效果变差 [28], 而移动平均处理可提高大样本二维移动过程中的预测精度 [29]。因此, 本研究以 0.2 个单位的原位 pH 为步长, 对两种方法获得的黑土 pH 进行移动平均处理后, 两种测定方法得到的黑土 pH 相关系数 r 提高至 0.93 (图 4b, $P=2.67\times 10^{-12}$)。

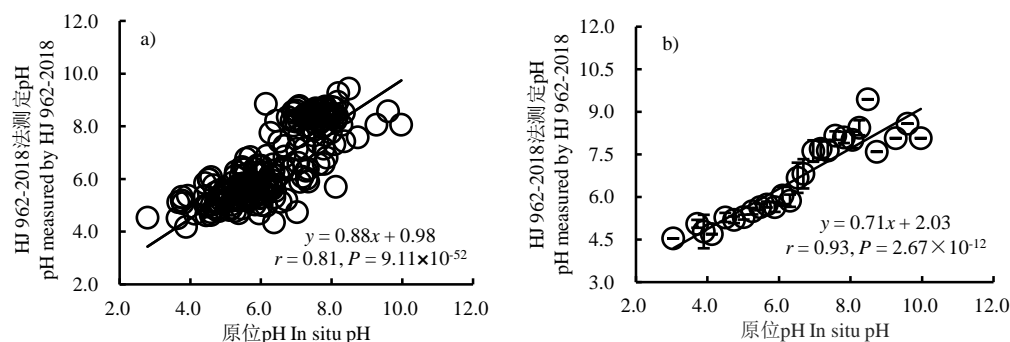


图 4 实验室 HJ962-2018 法和 SHMI2000 原位测定 pH 相关性 (a. 未处理; b. 移动平均)

Fig. 4 The relationship between soil pH values obtained using HJ962-2018 method and *in situ* characterization by SHMI2000 without (a) or with moving average processing (b), respectively

2.3.2 不同研究区 pH 相关性 研究区 1 表层和亚表层黑土的实验室 HJ962-2018 法和 SHMI2000 原位测定 pH 相关性分析结果表明, 两种方法获得的黑土 pH 之间极显著正相关, 相关系数分别达到 0.81 和 0.79, 显著水平 P 分别达到 9.21×10^{-21} 和 3.68×10^{-17} (图 5a, 图 5c)。当将数据移动平均处理后, 相关系数 r 进一步分别提高至 0.91 和 0.92, 显著水平 P 分别达到 1.96×10^{-8} 和 2.45×10^{-9} (图 5b, 图 5d)。很明显, 研究区 1 表层和亚表层土壤 pH 变化幅度较大 (表 2, pH 3.64~9.27 和 3.05~9.97), 与聚合数据相比样本量降低, 因此可获得更大相关系数 [30]。

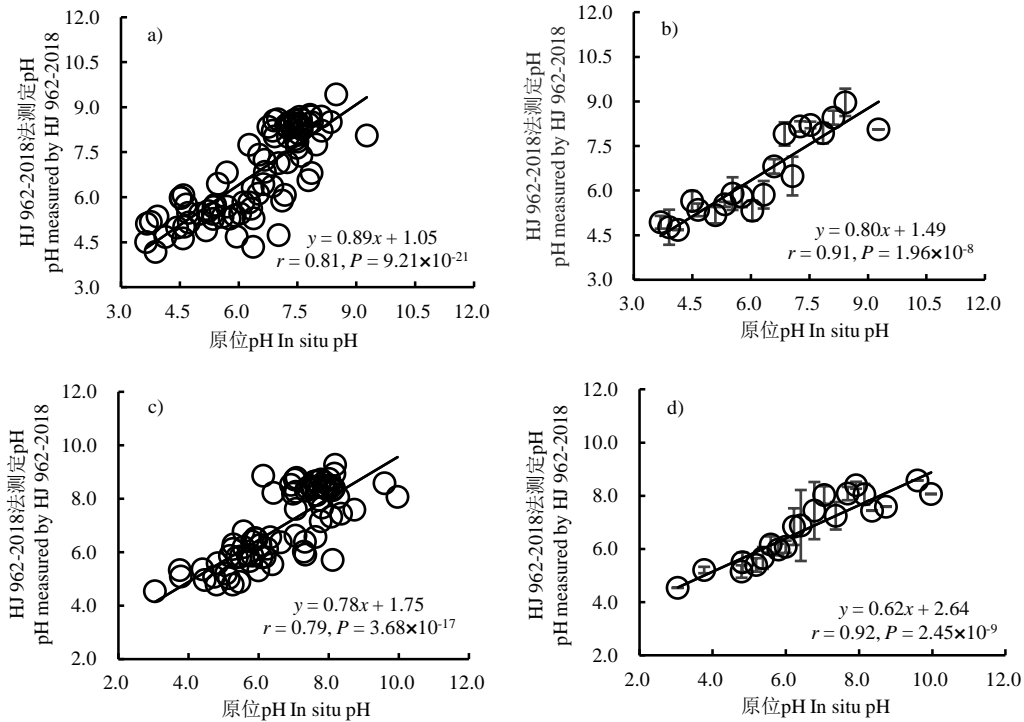


图5 研究区1 实验室 HJ962-2018 法和 SHMI2000 原位测定 pH 相关性 (a. 表层-未处理; b. 表层-移动平均; c. 亚表层-未处理; d. 亚表层-移动平均)

Fig. 5 The relationship between soil pH values in area 1 obtained using HJ962-2018 method and *in situ* characterization by SHMI2000 (The surface soil data without and with moving average processing (a, b); and the subsurface soil data without and with moving average processing (c, d), respectively)

研究区 2 表层黑土的实验室 HJ962-2018 法和 SHMI2000 原位测定 pH 未进行和进行移动平均处理的数据, 皮尔逊相关性分析结果表明, 两种方法获得的黑土 pH 之间极显著正相关, 相关系数 r 分别达到 0.40 和 0.75, 显著水平 P 分别为 0.002 和 0.008 (图 6)。很明显, 研究区 2 表土 pH 变化幅度较研究区 1 更小 (表 2, pH 范围分别为 4.42~7.28 和 3.64~9.27), 而较小数值范围的相关系数也更小^[30], 这是研究区 2 实验室 HJ962-2018 法和 SHMI2000 原位测定 pH 相关性更弱的原因所在。

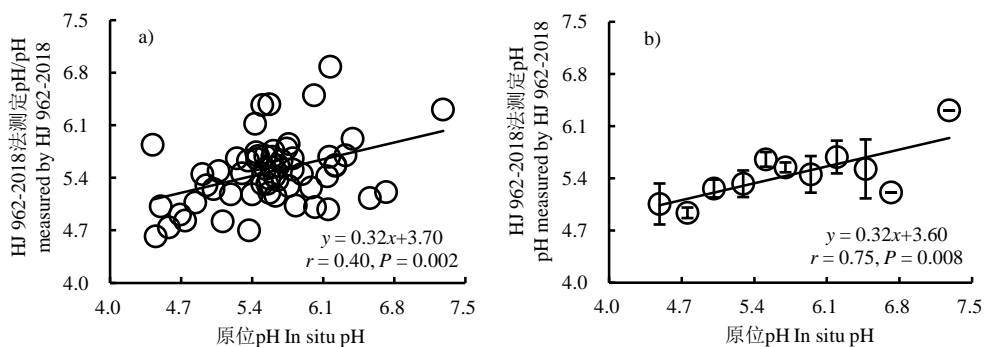


图6 研究区2 实验室 HJ962-2018 法和 SHMI2000 原位测定 pH 相关性 (a. 未处理; b. 移动平均)

Fig. 6 The relationship between soil pH values in area 2 obtained using HJ962-2018 method and *in situ* characterization by SHMI2000 without (a) or with moving average processing (b), respectively

3 结论

通过我国东北黑土区土壤酸碱状况调查,以及对实验室电位法(HJ 962-2018)和SHMI2000原位获得的黑土pH进行比较,得出以下结论:(1)东北黑土区酸性(pH5.0~6.5)和碱性(pH7.5~8.5)土壤分别占调查点位的70.50%和15.54%;(2)实验室HJ 962-2018法和SHMI2000原位获得的pH数据之间存在极显著相关,大变异范围的辽河平原相关性更强;(3)移动平均处理可进一步提高大样本二维移动过程中的预测精度。

参考文献(Reference)

- [1] Tibbett M, Gil-Martinez M, Fraser T, et al. Long-term acidification of pH neutral grasslands affects soil biodiversity, fertility and function in a heathland restoration[J]. *Catena*, 2019, 180: 401-415.
- [2] Silveira M L, Kohmann M M. Maintaining soil fertility and health for sustainable pastures[M]. Elsevier, 2020.
- [3] Paradelo R, van Oort F, Chenu C. Water-dispersible clay in bare fallow soils after 80 years of continuous fertilizer addition[J]. *Geoderma*, 2013, 200: 40-44.
- [4] Jiang B, Wang S T, Sun Z B, et al. Available contents of soil macronutrients and their influencing factors in Weifang[J]. *Soils*, 2023, 55(1): 218-223. [姜冰,王松涛,孙增兵,等.潍坊市土壤大量营养元素有效量及其影响因素[J]. *土壤*, 2023, 55(1): 218-223.]
- [5] Vithana C L, Ulapane P A K, Chandrajith R, et al. Acid sulfate soils on the west coast of Sri Lanka: A review[J]. *Geoderma Regional*, 2021, 25: e00382.
- [6] Yao D H, Pei J B, Wang J K. Temporal-spatial changes in cultivated land quality in a black soil region of Northeast China[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2020, 28(1): 104-114. [姚东恒,裴久渤,汪景宽.东北典型黑土区耕地质量时空变化研究[J]. *中国生态农业学报*, 2020, 28(1): 104-114.]
- [7] Meng H Q, Liu J, Xu M G, et al. Evolution of pH in topsoils of typical Chinese croplands under long-term fertilization[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(6): 1109-1116. [孟红旗,刘景,徐明岗,等.长期施肥下我国典型农田耕层土壤的pH演变[J]. *土壤学报*, 2013, 50(6): 1109-1116.]
- [8] Nielsen K E, Irizar A, Nielsen L P, et al. In situ measurements reveal extremely low pH in soil[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2017, 115: 63-65.
- [9] Merl T, Rasmussen M R, Koch L R, et al. Measuring soil pH at in situ like conditions using optical pH sensors (pH-optodes) [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2022, 175: 108862.
- [10] Matthiesen H. In situ measurement of soil pH[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2004, 31(10): 1373-1381.
- [11] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil determination of pH-potentiometry: HJ962- 2018 [S]. Beijing: China Environment Press, 2019.[中华人民共和国生态环境部.土壤pH值的测定-电位法:HJ962- 2018 [S].北京:中国环境出版社,2019.]
- [12] Hu W Y, Wang L L, Jiang J, et al. The method for using a portable soil multi-parameter in-situ measurement and calibration device: CN.202010267647.6 [P]. 2022-07-01. [胡文友,王亮亮,姜军,等.一种便携式土壤多参数原位测定及校准装置的使用方法:CN.202010267647.6 [P]. 2022-07-01.]
- [13] Rosemary F, Vitharana U W A, Indraratne S P, et al. Exploring the spatial variability of soil properties in an Alfisol soil catena[J]. *Catena*, 2017, 150: 53-61.
- [14] Hsung Y, Li Q K. Chinese soils[M]. Beijing: Science Press, 1987. [熊毅,李庆逵,中国土壤[M].北京:科学出版社,1987.]
- [15] Webster R, Lark R M. Analysis of variance in soil research: Examining the assumptions [J]. *European Journal of Soil Science*, 2019, 70(5): 990-1000.
- [16] Wardle D A. Controls of temporal variability of the soil microbial biomass: A global-scale synthesis [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1998, 30(13): 1627-1637.

- [17] Laslett G M, Mcbratney A B. Estimation and implications of instrumental drift, random measurement error and nugget variance of soil attributes - A case-study for soil-pH[J]. *Journal of Soil Science*, 1990, 41(3): 451-471.
- [18] Gao F J, Ju T N, Wu X, et al. Spatial variability and autocorrelation analysis of pH in a mollisol tillage area of northeast China[J]. *Soils*, 2018, 50(3): 566-573. [高凤杰, 鞠铁男, 吴啸, 等. 黑土耕作层土壤 pH 空间变异及自相关分析[J]. *土壤*, 2018, 50(3): 566-573.]
- [19] Liu Y Y, Pei J B, Wang J K. Spatial distribution and relationship between organic matter and pH in the typical black soil region of northeast China[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2019, 36(6): 738-743. [刘忆莹, 裴久渤, 汪景宽. 东北典型黑土区耕地有机质与 pH 的空间分布规律及其相互关系[J]. *农业资源与环境学报*, 2019, 36(6): 738-743.]
- [20] Wang Y, Zhang X Y, Gao Q, et al. Temporal and spatial variability of soil pH in cropland of Jilin Province[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2017, 48(2): 387-391. [王寅, 张馨月, 高强, 等. 吉林省农田耕层土壤 pH 的时空变化特征[J]. *土壤通报*, 2017, 48(2): 387-391.]
- [21] Liu F, Wu H Y, Zhao Y G, et al. Mapping high resolution National Soil Information Grids of China[J]. *Science Bulletin*, 2022, 67(3): 328-340.
- [22] Jiang J, Xu R K, Pan J J, et al. Dynamics of pH and Eh of Gleyi-Stagnic Anthrosols subjected to wetting and drying alternation and their causes[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(5): 1056-1061. [姜军, 徐仁扣, 潘经健, 等. 宜兴乌栅土干湿交替过程中土壤 pH 与 Eh 的动态变化及原因初探[J]. *土壤学报*, 2012, 49(5): 1056-1061.]
- [23] Ding C F, Du S Y, Ma Y B, et al. Changes in the pH of paddy soils after flooding and drainage: Modeling and validation [J]. *Geoderma*, 2019, 337: 511-513.
- [24] Blake L, Goulding K W T, Mott C J B, et al. Temporal changes in chemical properties of air-dried stored soils and their interpretation for long-term experiments[J]. *European Journal of Soil Science*, 2000, 51(2): 345-353.
- [25] Xuan J X, Yu T R. Studies on electrochemical properties of soils IV. Causes of the suspension effect[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1964, 12(3): 307-319. [宣家祥, 于天仁. 土壤电化学性质的研究 IV. 悬液效应的产生原因[J]. *土壤学报*, 1964, 12(3): 307-319.]
- [26] Staggengborg S A, Carignano M, Haag L. Predicting soil pH and buffer pH in situ with a real-time sensor[J]. *Agronomy Journal*, 2007, 99(3): 854-861.
- [27] Evans G F, Soliman E Z. Happier countries, longer lives: An ecological study on the relationship between subjective sense of well-being and life expectancy[J]. *Global Health Promotion*, 2019, 26(2): 36-40.
- [28] Ru Y D, Lv X F, Guo J K, et al. Real-time prediction model of coal and gas outburst[J]. *Mathematical Problems in Engineering*, 2020: 2432806.
- [29] Joarder A H, Omar M H. On the moments of sample covariance from a bivariate normal population[J]. *Journal of Applied Statistical Science*, 2012, 19: 261-272.
- [30] Gregory S D L, Lauzon J D, O'Halloran I P, et al. Predicting soil organic matter content in southwestern Ontario fields using imagery from high-resolution digital cameras[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 2006, 86(3): 573-584.

(责任编辑 : 陈荣府)