

## 土壤有机质和 pH 对 Olsen 法测定有效磷的影响

王登芝<sup>1</sup>, 任忠秀<sup>2</sup>, 李 寒<sup>3</sup>, 薛思远<sup>3</sup>, 栾亚宁<sup>1\*</sup>

(1. 北京林业大学森林培育与保护教育部重点实验室, 北京 100083; 2. 北京山水云图科技有限公司, 北京 100089; 3. 农业农村部耕地质量监测与保护中心, 北京 100081)

**摘 要:** Olsen 法是测定中性、石灰性土壤有效磷最常用的分析方法。该方法需用无磷活性炭脱去有机质颜色和用 2,4- 硝基酚或对硝基酚酸碱指示剂调节溶液酸度, 这使得操作步骤繁琐而耗时, 危险试剂使用易污染环境。以 Olsen 法为基础, 采用钼蓝-抗坏血酸分光光度法测定两种国家认证标准土壤样品和来自中国北方和西北地区 15 种不同土壤类型的农业表层土壤样品的有效磷 (Olsen-P) 含量, 其中钼锑抗显色剂中含有 5.5 mol/L ( $H^+$ )  $H_2SO_4$ 、10 g/L 钼酸铵、0.5 g/L 酒石酸锑钾和 15 g/L 抗坏血酸。采用标准曲线中添加有机质 (腐植酸) 和指示剂调节溶液酸度对磷 (P) 标准曲线的影响研究, 在此基础上研究活性碳和指示剂对土壤样品 Olsen-P 测定结果的影响。结果表明, 在土壤有机质含量低于 45.6 g/kg 和 pH 在 6.69 ~ 9.07 范围内, 不使用无磷活性炭脱去有机质颜色和不用指示剂调节溶液酸度对 Olsen-P 的测量结果没有显著影响, 相对误差在 -10.9% ~ 8.3%, 并且与常规方法测定结果具有良好的线性相关关系 ( $y=1.0006x$ ,  $R^2=0.9994$ )。因此, 土壤有机质含量和 pH 在一定范围对 Olsen-P 的测量结果没有显著影响, 并且作为干扰因素被消除, 同时优化了 Olsen 法使其测定有效磷更加准确、高效和环保, 从而更好地满足农业和其他行业对土壤有效磷测定的要求。

**关键词:** 土壤有效磷; Olsen 法; 紫外可见分光光谱法; 土壤有机质; 土壤 pH

磷 (P) 是植物生长所必需的大量元素, 在植物的能量代谢和物质运输中起着至关重要的作用。植物可利用的吸附磷和可溶性磷被认为是有效磷。土壤有效磷由于其易被土壤吸附和被土壤中的铁、铝和锰固定而表现缺乏, 导致植物发育迟缓和作物产量损失<sup>[1-2]</sup>。但农业土壤上不适当的施肥会导致磷饱和、磷资源浪费, 甚至水体富营养化等严重的环境问题<sup>[3-5]</sup>。土壤中有有效磷的测定是进行土壤营养诊断和合理施肥, 保证农林土壤肥力和质量的必要手段。

在中性、钙质和碱性土壤中, 有效磷通常采用 Olsen 法<sup>[6]</sup>测定, 国际标准方法 ISO-11263<sup>[7]</sup>是基于 Olsen 法改进的。Olsen 法测定的磷 (Olsen-P) 与植物磷吸收具有相对较高的相关性<sup>[8-10]</sup>, 在许多国家得到了广泛的应用<sup>[10-12]</sup>。Olsen 法用 pH 8.50 的 0.5 mol/L  $NaHCO_3$  碱性溶液提取磷酸根离子是通

过沉淀碳酸钙、氢氧化铝和氢氧化铁来降低  $Ca^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  和  $Al^{3+}$  的浓度, 磷离子释放到溶液中。此外,  $HCO_3^-$  取代吸附在颗粒表面的磷酸盐<sup>[7, 13]</sup>。随后, 溶解的活性正磷酸盐含量通常通过钼蓝-抗坏血酸-分光光度法测定<sup>[6, 13-14]</sup>。

$NaHCO_3$  提取液提取土壤中有有效磷, 同时也提取了可溶有机质而导致溶液呈现黄、棕或褐色, 这种颜色变化会干扰有效磷的比色测定过程。Olsen 方法和 ISO-11263 国际标准方法使用活性炭脱去有机质颜色, 但商用活性炭含有磷酸盐, 因此, 在使用前需用  $NaHCO_3$  溶液和去离子水洗涤数次<sup>[15]</sup>。此外, 2,4- 二硝基酚或对硝基苯酚作为酸碱指示剂 (简称指示剂) 用于调节土壤提取液的 pH, 减少溶液 pH 对显色的影响<sup>[6, 16]</sup>, 但它们属于危险化学品。一些学者, 如 Olsen 等<sup>[6]</sup>和 Watanabe 等<sup>[16]</sup>探究用水提取可溶性磷时, 溶解的有机质没有干扰磷的测定。Rodriguez 等<sup>[14]</sup>研究了磷钼蓝显色的最佳酸度在 0.17 ~ 0.28 mol/L  $H_2SO_4$ 。但  $NaHCO_3$  提取液浸提出的有机质颜色和土壤 pH 对 Olsen-P 测定结果的影响却很少受到关注。各种先进的仪器因其准确性、灵敏度和通用性而被广泛应用于有效磷的测定, 如电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)<sup>[17-18]</sup>、

收稿日期: 2024-09-03; 录用日期: 2024-11-24

基金项目: 北京林业大学“卓越实验师”培育专项基金 (BJFUSY 20230005); 鄂尔多斯市科技合作重大专项 (2021EEDSCXQDFZ012)。

作者简介: 王登芝 (1973-), 博士, 高级实验师, 从事土壤与植物营养研究。E-mail: wangdengzhi\_2002@sina.com。

通讯作者: 栾亚宁, E-mail: luanyaning@bjfu.edu.cn。



流动注射分析仪<sup>[19]</sup>或连续流动分析仪<sup>[20-21]</sup>, 这解决了活性炭脱去有机质颜色和指示剂调节溶液 pH 的繁琐步骤。然而, 大型仪器价格昂贵且需要配置特殊试剂, 因此, 实验室中最常用的方法仍然是分光光度法。基于此, 本研究目的是在 Olsen 法浸提-分光光度法的基础上, (1) 确定有机质颜色对 Olsen-P 测量结果的影响; (2) 确定土壤 pH 对 Olsen-P 测定结果的影响。旨在消除影响土壤 Olsen-P 测定的干扰因素, 优化测定方法, 准确测定物理和化学性质变化范围广泛的土壤有效磷。

## 1 材料与方法

### 1.1 土壤样品与分析

两个国家认证标准土壤样品: 潮土 SAS-6, 黑土 ASA-7a-cz。15 个农业土壤耕作层 (0 ~ 20 cm) 样品, 采自中国北方和西北部 11 个省份主要耕作土壤类型。样品放于阴凉处风干, 研磨通过 2 mm 筛并混合均匀, 用于土壤有效磷和 pH 分析, 从过 2 mm 筛土样中取出少部分样品, 通过 0.25 mm 筛用于土壤有机质分析。

土壤 pH 测定: 用酸度计 (型号为 Sartorius PB-10) 通过复合电极在 1:2.5 的土壤/水悬浮液中测量。土壤有机质测定: 用 Walkley 等<sup>[22]</sup>提出的方法获得。土壤 Olsen-P: 使用浓度为 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液 (pH 8.5) 以 1:20 的土壤/溶液提取土壤有效磷, 并添加一定量的活性炭, 将混合物摇动 30 min 并过滤<sup>[6, 23-24]</sup>, 使用钼蓝-抗坏血酸比色法进行分析, 使用 1 cm 光径石英比色杯在紫外-可见分光光度计波长 880 nm 处测量样品溶液的吸光度。

### 1.2 化学试剂和溶液

本研究中使用的所有试剂均为分析级纯度。腐植酸购自 Thermo Scientific, 其他试剂购自上海 Aladdin 生化技术有限公司。根据需要, 使用去离子水稀释磷 (1000 mg/L) 标准试剂以制备实验溶液。

钼锑抗试剂配制<sup>[24]</sup>: 将 10 g 钼酸铵 [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O] 溶解在 450 mL 蒸馏水中, 缓慢加入 153 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 混合并冷却, 然后加入 100 mL 5 g/L 酒石酸锑钾 [K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·1/2H<sub>2</sub>O] 溶液, 混合均匀, 用蒸馏水稀释至总体积 1 L, 混合均匀, 将制备的溶液保存在一个棕色瓶中以避光。将 1.5

g 抗坏血酸 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>) 溶解在 100 mL 钼锑溶液中, 该溶液是在使用当天制备的。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的最终溶液浓度为 5.5 mol/L (H<sup>+</sup>), 钼酸铵为 10 g/L, 酒石酸锑钾为 0.5 g/L, 抗坏血酸为 15 g/L。

### 1.3 土壤有机质和 pH 影响实验

#### 1.3.1 有机质和 pH 对磷标准曲线的影响

有机质 (1.0 g/L 腐植酸) 添加到 P 的标准曲线中, 具体方法如下: 分别将 0.00、0.50、1.00 和 2.00 mL 的有机质添加到所需浓度范围的 4 条标准曲线 (P 0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 μg/mL) 中, 并测量吸光度, 以检测有机质对磷标准曲线的影响。

制备两组 P 标准曲线 (0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 μg/mL), 其中一组使用对硝基苯酚指示剂调节 pH, 另一组不调节 pH, 以检测溶液 pH 对 P 标准曲线的影响。

#### 1.3.2 土壤有机质和 pH 对土壤 Olsen-P 的影响

无磷活性炭购自两个制造商, 分别标记为 AC1 和 AC2, 对其中一个制造商的活性炭进行脱磷处理, 标记为 AC0。将活性炭 (AC0、AC1 和 AC2) 作为 3 种处理添加到空白样品中, 同时进行对照 (CK) 实验。每次处理重复 6 次, 以检测活性炭中的磷含量。用活性炭 (加 AC0 和无 AC0) 和酸碱指示剂 (加指示剂和无指示剂) 处理 2 种标准土壤样品和 15 种土壤样品, 以评估土壤有机质和 pH 对 Olsen-P 测定结果的影响, 所有样品重复实验 4 次。

### 1.4 数据处理与分析

采用 SPSS 24.0 对土壤 Olsen-P 和有机质含量进行汇总统计。采用单因素方差分析 (ANOVA) 和最小显著性差异 (LSD) 检验 ( $P < 0.05$  为显著性水平) 来评估活性炭的效果。 $t$  检验用于评估有机质和酸碱指示剂 2 个因素对 Olsen-P 测定结果的影响。

## 2 结果与分析

### 2.1 有机质和 pH 对磷标准曲线的影响

P 标准曲线浓度 (0.0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 μg/mL) 和吸光度关系如图 1 所示, 当 P 标准曲线分别添加 0.00、0.50、1.00、2.00 mL 有机质 (1.0 g/L 腐植酸) 时, 所有标准曲线始终表现出显著的线性相关性 (图 1a, 表 1)。尽管添加有机质在视觉上影响了磷钼蓝络合物的观察,

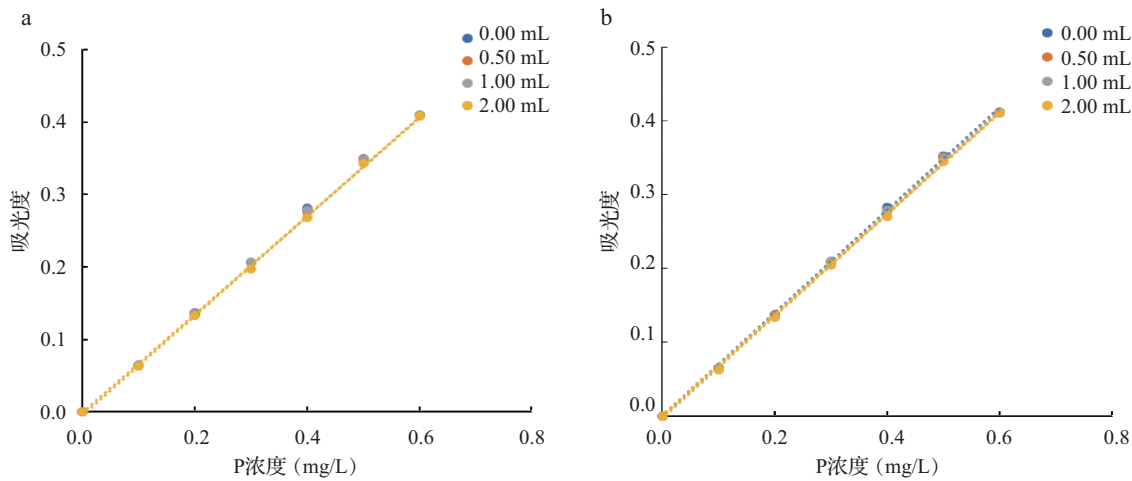


图 1 添加有机质和调节 pH 对 P 标准曲线的影响

注: a 为添加不同量有机质和不调节 pH 的 P 标准曲线; b 为添加不同量有机质和调节 pH 的 P 标准曲线。

表 1 添加有机质和调节 pH 的磷标准曲线方程

| 处理        |     | 方程                    | 相关性            |
|-----------|-----|-----------------------|----------------|
| 加有机质 (mL) | pH  |                       |                |
| 0.00      | 不调节 | $Y = 0.6916 \times X$ | $R^2 = 0.9994$ |
|           | 调节  | $Y = 0.6956 \times X$ | $R^2 = 0.9993$ |
| 0.50      | 不调节 | $Y = 0.6885 \times X$ | $R^2 = 0.9995$ |
|           | 调节  | $Y = 0.6926 \times X$ | $R^2 = 0.9994$ |
| 1.00      | 不调节 | $Y = 0.6875 \times X$ | $R^2 = 0.9995$ |
|           | 调节  | $Y = 0.6910 \times X$ | $R^2 = 0.9994$ |
| 2.00      | 不调节 | $Y = 0.6764 \times X$ | $R^2 = 0.9993$ |
|           | 调节  | $Y = 0.6825 \times X$ | $R^2 = 0.9996$ |

但是标准曲线的吸光度没有随添加有机质的浓度变化而变化,所有标准曲线近乎重叠为一条标准曲线(图 1a,  $P>0.05$ ),这主要是因为有机质在波长 880 nm 处的吸收值非常微弱,由此说明,有机质的颜色对 P 标准曲线的吸光度没有显著影响。

用对硝基苯酚指示剂对 P 标准曲线进行 pH 的调节与不调节处理,两种处理对 P 标准曲线没有显著差异(图 1,  $P>0.05$ ),两组标准曲线的斜率近乎一致(表 1)。因此,是否使用指示剂调节 pH 对 P 标准曲线没有显著影响。

添加不同量有机质[分别添加 0.00、0.50、1.00 和 2.00 mL 有机质(1.0 g/L 的腐植酸)]和酸碱指示剂对 pH 调节与不调节时, P 标准曲线的浓度与吸光度之间呈线性关系(图 1)。

2.2 土壤有机质对土壤 Olsen-P 的影响

实验中添加有机质(腐植酸)对 P 标准曲线的吸光度没有显著影响,那么,在不使用活性炭脱去土壤有机质颜色的情况下,不同土壤的有机质含量

是否会影响 Olsen-P 测定的结果? 与原方法进行比较实验,活性炭对空白样品的影响见图 2a,当用两种商业无磷活性炭(AC1 和 AC2)处理的空白值极显著高于 CK 和 AC0 时( $P<0.001$ ),用 AC1 和 AC2 处理的空白值有极显著差异( $P<0.001$ )。AC0 和 CK 处理的空白值之间没有显著差异( $P>0.05$ )。因此,含有一定量磷的活性炭可能会导致空白值高于某些土壤样品值,并导致土壤样品有效磷测定结果的显著误差。结果表明,从不同制造商购买的活性炭对磷测定有影响,如果使用活性炭,需要再次进行脱磷处理。

实验中供试土壤样品有机质的变化范围较大(11.4 ~ 45.6 g/kg)(表 2),但在使用指示剂调节 pH 和无指示剂调节 pH 情况下,加 AC0 和无 AC0 处理 17 个土壤样本的 Olsen-P 测定结果均有较好的一致性(表 3),均分别呈现极显著的线性相关关系(图 2a:  $y=0.9844x$ ,  $R^2=0.999$ ; 图 2b:  $y=0.9966x$ ,  $R^2=0.9996$ ),通过配对样本  $t$  检验均没有显著差异 [ $t=2.082$ ,  $t=-0.156$ ,  $P>0.05$  ( $n=17$ )]。结果表明,实验中土壤有机质含量对 Olsen-P 测定结果的影响没有显著差异。张飞龙<sup>[25]</sup>研究采用 Olsen 法用与不用活性炭脱去有机质颜色,土壤有效磷的测定结果一致,Freiberg 等<sup>[26]</sup>测定碳酸氢钠可提取磷(Olsen-P)没有用活性炭脱去有机质颜色,这可以认为没有脱去有机质颜色对 Olsen-P 的测定影响没有显著差异。因此,土壤有机质含量在一定范围内不添加活性炭脱去有机质颜色测量土壤样品的 Olsen-P 是可行的。

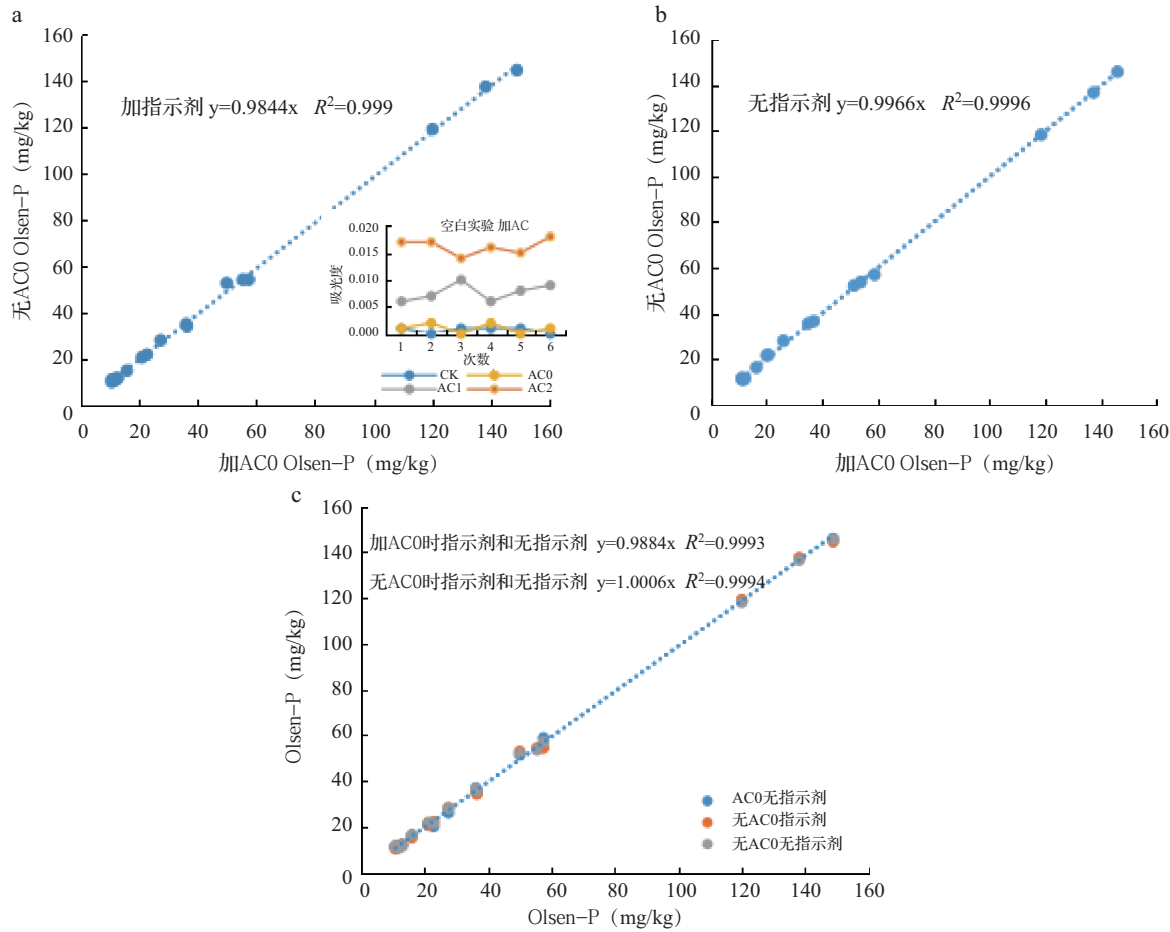


图2 酸碱指示剂调节土壤 pH 和是否添加活性炭对测定土壤 Olsen-P 结果的关系

注: a 和 b 分别为用指示剂和无指示剂的情况下, 加 ACO 和无 ACO 处理测定土壤 Olsen-P 结果的关系。其中 a 的小图为活性炭 (AC) 处理空白实验, 两种商用 AC 分别标记为 AC1 和 AC2; ACO 指 AC1 再次脱磷; CK 为对照。ACO 和 CK 对空白实验无显著影响。c 为 ACO 和指示剂两个因素处理测定土壤 Olsen-P 结果的关系。

表 2 供试土壤样品的 pH 和有机质含量

| 土壤样品 | 土壤类型         | pH (H <sub>2</sub> O) | 有机质 (g/kg) |
|------|--------------|-----------------------|------------|
| 标准土样 | SAS-6 潮土     | 8.50 ± 0.20           | 17.7 ± 2.4 |
|      | ASA-7a-cz 黑土 | 7.10 ± 0.04           | 45.2 ± 1.7 |
| 实际样品 | 潞育水稻土        | 8.02 ± 0.02           | 17.4 ± 0.5 |
|      | 典型潮土         | 7.62 ± 0.06           | 24.6 ± 0.8 |
|      | 盐化潮土         | 7.80 ± 0.03           | 23.6 ± 1.2 |
|      | 石灰性紫色土       | 8.64 ± 0.04           | 12.3 ± 0.0 |
|      | 渗育水稻土        | 8.31 ± 0.01           | 35.2 ± 1.2 |
|      | 典型灌淤土        | 8.20 ± 0.00           | 16.1 ± 1.0 |
|      | 潮灌淤土         | 7.80 ± 0.02           | 22.8 ± 0.9 |
|      | 典型黑垆土        | 9.07 ± 0.08           | 15.1 ± 0.4 |
|      | 灰褐土          | 8.60 ± 0.06           | 15.3 ± 0.7 |
|      | 灰潮土          | 8.33 ± 0.02           | 22.0 ± 0.5 |
|      | 暗黄棕壤         | 8.15 ± 0.05           | 45.6 ± 0.4 |
|      | 潮土           | 8.23 ± 0.06           | 11.4 ± 1.5 |
|      | 脱潮土          | 7.81 ± 0.00           | 15.1 ± 0.9 |
|      | 淋溶褐土         | 6.69 ± 0.00           | 16.9 ± 1.2 |
|      | 石灰性黑钙土       | 7.80 ± 0.05           | 18.1 ± 0.7 |

注: 数值为平均值 ± 标准偏差 (n=3)。

2.3 土壤 pH 对 Olsen-P 测定结果的影响

土壤 Olsen-P 用对硝基苯酚酸碱指示剂调节土壤提取液的 pH，确保在显色前土壤溶液 pH 的一致性，但目前还没有关于土壤提取液 pH 对 Olsen-P 测定影响的研究，因此，用指示剂调节提取液 pH 与否进行比对实验。在加 AC0 和不加 AC0 情况下，加指示剂和无指示剂测量 Olsen-P 的结果均有较好的一致性（表 3），并且分别呈现极显著的线性相关性（加 AC0 时： $y=0.9884x$ ， $R^2=0.9993$ ；无 AC0 时： $y=1.0006x$ ， $R^2=0.9994$ ）（图 2c）。通过配对样本  $t$  检验，在加 AC0 和无 AC0 的情况下，加指示剂和无指示剂处理的土壤 Olsen-P 测定结果没有统计学差异 [ $t=1.872$ ， $t=-0.949$ ， $P>0.05$  ( $n=17$ ) ]。尽管不同土壤类型的中性、钙质和碱性土壤的 pH 变化范围大（pH 6.69 ~ 9.07）（表 2），但土壤提取液的显色通常需要在一定的酸度范围内（ $H^+$  0.35 ~ 0.55 mol/L），根据配制的钼锑抗试剂，其酸度约为 0.45 mol/L<sup>[24]</sup>。这一结果与 Olsen 等<sup>[6]</sup> 在《Methods of Soil Analysis》（第 2 部分）中提到的一致，即通过用硫酸中和碳酸氢钠提取液直至 pH 达

到 5，显色溶液的酸度为 0.42 mol/L（1/2  $H_2SO_4$ ）。因此，实验研究的中性、钙质和碱性土壤本身的 pH 对 Olsen-P 的测定影响无显著差异。这一建议与 Ivanov 等<sup>[17]</sup> 关于 ICP-OES 和 Mehlich-3 比色测定的有效磷结果之间的差异不能归因于土壤 pH 的结果一致。因此，可以在不使用指示剂调节提取液 pH 的情况下测定土壤样品的 Olsen-P。

用 AC0 是否脱去有机质颜色和用指示剂是否调节 pH，4 种处理测量了土壤样品的 Olsen-P 含量，结果呈现出极显著的线性相关关系（图 2），4 种处理的结果呈现良好的一致性，2 个标准土壤样品的测量值在允许认定值的误差范围内，相对误差分别为 -0.8% 和 -10.2%，15 个实际土壤样品，尽管有机质（11.4 ~ 45.6 g/kg）和 pH（6.69 ~ 9.07）存在较大的变化范围，但测量结果与原方法比较，相对误差在 -10.9% ~ 8.3%（表 3），且与常规方法测定结果呈现极显著的线性相关（ $y=1.0006x$ ， $R^2=0.9994$ ）。结果表明，土壤有机质含量和 pH 在一定范围内对 Olsen-P 的测定结果无显著影响。

表 3 用活性炭 AC0 和酸碱指示剂处理土壤 Olsen-P 测定的结果

| 土壤样品      | 加 AC0 (mg/kg) |             | 无 AC0 (mg/kg) |             | 相对误差 (%) |
|-----------|---------------|-------------|---------------|-------------|----------|
|           | 指示剂           | 无指示剂        | 指示剂           | 无指示剂        |          |
| SAS-6     | 36.5 ± 2.9    | 35.0 ± 2.5  | 34.3 ± 2.8    | 35.6 ± 2.4  | -0.8     |
| ASA-7a-cz | 138.2 ± 1.5   | 137.3 ± 1.9 | 137.5 ± 1.6   | 136.5 ± 1.4 | -10.2    |
| 潯育水稻土     | 27.5 ± 0.5    | 26.1 ± 0.4  | 28.3 ± 0.5    | 28.0 ± 0.5  | 1.8      |
| 典型潮土      | 12.9 ± 1.5    | 12.3 ± 0.9  | 12.0 ± 1.9    | 11.5 ± 0.5  | -10.9    |
| 盐化潮土      | 10.8 ± 0.3    | 11.4 ± 0.2  | 10.3 ± 0.2    | 11.3 ± 0.6  | 4.6      |
| 石灰性紫色土    | 10.8 ± 0.9    | 11.2 ± 1.1  | 11.3 ± 0.7    | 11.7 ± 0.8  | 8.3      |
| 潯育水稻土     | 21.1 ± 0.5    | 20.7 ± 0.3  | 20.9 ± 0.4    | 21.8 ± 0.5  | 3.3      |
| 典型灌淤土     | 148.9 ± 6.3   | 146.0 ± 9.3 | 144.6 ± 9.2   | 145.6 ± 4.3 | -2.2     |
| 潮灌淤土      | 50.0 ± 0.9    | 51.4 ± 0.5  | 52.9 ± 1.0    | 52.1 ± 1.1  | 4.2      |
| 典型黑垆土     | 22.8 ± 0.9    | 20.1 ± 0.8  | 22.1 ± 2.1    | 21.6 ± 1.9  | -5.3     |
| 灰褐土       | 55.5 ± 3.6    | 53.9 ± 2.9  | 54.4 ± 1.9    | 53.7 ± 2.3  | -3.2     |
| 灰潮土       | 57.5 ± 5.2    | 58.8 ± 6.6  | 54.4 ± 6.9    | 56.9 ± 5.8  | -1.0     |
| 暗黄棕壤      | 36.2 ± 5.1    | 36.9 ± 5.5  | 35.3 ± 6.2    | 36.5 ± 6.0  | 0.8      |
| 潮土        | 11.9 ± 2.0    | 11.1 ± 2.2  | 10.9 ± 2.7    | 11.4 ± 2.1  | -4.2     |
| 脱潮土       | 120.1 ± 3.5   | 118.6 ± 2.5 | 119.2 ± 3.0   | 118.1 ± 2.4 | -1.7     |
| 淋溶褐土      | 16.0 ± 2.2    | 16.4 ± 2.0  | 15.2 ± 2.6    | 16.3 ± 2.8  | 1.9      |
| 石灰性黑钙土    | 12.0 ± 0.5    | 11.6 ± 0.7  | 11.8 ± 1.0    | 10.9 ± 1.7  | -9.2     |

注：数值表示为平均值 ± 标准偏差（ $n=4$ ）。相对误差中，标准土样 SASA-6 和 ASA-7a-cz 有效磷的认定值分别为（35.9 ± 5.23）和（152 ± 21）mg/kg，相对误差为无 AC0 无指示剂处理测定值与标准土样认定值之间的相对误差；实际土样的相对误差为无 AC0 无指示剂处理测定值与加 AC0 加指示剂处理测定值之间的相对误差。



### 3 结论

对中国北方和西北方 15 个不同土壤类型的农业耕作层土壤样品, 通过与原方法比较进行土壤有机质和 pH 对 Olsen-P 测量结果的影响研究。研究中 15 种不同土壤类型的有机质含量低于 45.6 g/kg 和 pH 在 6.69 ~ 9.07, 确定钼锑抗试剂中  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、钼酸铵、酒石酸锑钾和抗坏血酸浓度分别为 5.5 mol/L ( $\text{H}^+$ )、10 g/L、0.5 g/L 和 15 g/L 时, 磷钼蓝显色液的最佳酸度 ( $\text{H}^+$ ) 范围在 0.35 ~ 0.55 mol/L, 土壤样品的有机质和 pH 对 Olsen-P 的测定结果没有显著影响, 相对误差在 -10.9% ~ 8.3%。因此, 土壤有机质含量和 pH 在一定范围内可以不用活性炭脱去有机质颜色和不用指示剂调节溶液酸度测定土壤中的 Olsen-P。本研究消除了一些测定土壤 Olsen-P 的干扰因素, 优化了 Olsen-P 方法, 更加方便和环保。

### 参考文献:

- [1] Dana C, Drangert J O, White S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought [J]. *Global Environmental Change*, 2009, 19 (2): 292-305.
- [2] Xia S T, Jiang J, Liu F C, et al. Phosphorus addition promotes plant nitrogen uptake mainly via enhancing microbial activities: A global meta-analysis [J]. *Applied Soil Ecology*, 2023, 188: 104927.
- [3] Jalali M, Jalali M. Relation between various soil phosphorus extraction methods and sorption parameters in calcareous soils with different texture [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 566-567: 1080-1093.
- [4] Xu M Z, Wang Y H, Nie C E, et al. Identifying the critical phosphorus balance for optimizing phosphorus input and regulating soil phosphorus effectiveness in a typical winter wheat-summer maize rotation system in North China [J]. *Journal of Integrative Agriculture*, 2023, 22 (12): 3769-3782.
- [5] 王宏, 姚莉, 张奇, 等. 施肥和秸秆覆盖对成都平原区农田氮和磷流失的影响 [J]. *环境科学*, 2023, 44 (2): 868-877.
- [6] Olsen S R, Sommers L E. Phosphorus, in: Page A L, Miller R H, Keeney D R, Eds. *Methods of soil analysis (Part 2), chemical and microbiological properties*, 2nd edn [M]. Wisconsin: ASA SSSA, Madison, WI, 1982.
- [7] ISO 11263-1994. Soil quality-Determination of phosphorus - Spectrometric determination of phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution [S].
- [8] Zehetner F, Wuenscher R, Peticzka R, et al. Correlation of extractable soil phosphorus (P) with plant P uptake: 14 extraction methods applied to 50 agricultural soils from Central Europe [J]. *Plant Soil and Environment*, 2018, 64: 192-201.
- [9] Song S H, Wen Y J, Zhang J Y, et al. Rapid spectrophotometric measurement with a microplate reader for determining phosphorus in  $\text{NaHCO}_3$  soil extracts [J]. *Microchemical Journal*, 2019, 146: 210-213.
- [10] Silva R G, Menezes J F S, Berti M P D S, et al. Phosphorus extractors in soil under no-tillage system with 19 years of swine manure applications [J]. *Heliyon*, 2024, 10 (1): e23598.
- [11] Renneson M, Barbieux S, Colinet G. Indicators of phosphorus status in soils: significance and relevance for crop soils in southern Belgium. A review [J]. *Biotechnologie Agronomie Society Et Environment*, 2016, 20: 257-272.
- [12] 杨俐苹, 白由路, 王磊, 等. 基于常规土壤有效磷 (Olsen 法) 分析的高效测试技术研究 [J]. *中国土壤与肥料*, 2011 (3): 87-91.
- [13] Braun S, Warrinnier R, Börjesson G, et al. Assessing the ability of soil tests to estimate labile phosphorus in agricultural soils: evidence from isotopic exchange [J]. *Geoderma*, 2019, 337: 350-358.
- [14] Rodriguez J B, Self J R, Soltanpour P N. Optimal conditions for phosphorus analysis by the ascorbic acid-molybdenum blue method [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58: 866-870.
- [15] Amini M, Antelo J, Fiol S, et al. Estimation of phosphate extractability in flooded soils: Effect of solid-solution ratio and bicarbonate concentration [J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 3.
- [16] Watanabe F S, Olsen S R. Test of an ascorbic acid method for determining phosphorus in water and  $\text{NaHCO}_3$  extracts from soil [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1965, 29: 677-678.
- [17] Ivanov K, Zaprianova P, Petkova M, et al. Comparison of inductively coupled plasma mass spectrometry and colorimetric determination of total and extractable phosphorus in soil [J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2012, 71-72: 117-122.
- [18] 王俊杰, 王巧环. 基于 Olsen 法下电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定土壤中的有效磷 [J]. *中国土壤与肥料*, 2023 (9): 245-248.
- [19] Kortazar L, Alberdi S, Tynan E, et al. An adapted flow injection analysis method of phosphate for estuarine samples avoiding matrix effects [J]. *Microchemical Journal*, 2016, 124: 416-421.
- [20] Nagul E A, McKelvie I D, Kolev S D. The use of on-line UV photoreduction in the flow analysis determination of dissolved reactive phosphate in natural waters [J]. *Talanta*, 2015, 133: 155-161.
- [21] 唐思宇, 张丽萍, 王久荣, 等. 连续流动分析仪测定碳酸氢钠提取土壤有效磷的方法优化与研究 [J]. *中国土壤与肥料*, 2024 (5): 232-239.
- [22] Walkley A, Black I A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of

- the chromic acid titration method [J]. Soil Science, 1934, 37: 29–37.
- [23] Carter M R, Gregonch E G. Soil Sampling and methods of analysis, second edition [M]. Boca Ratom: CRC Press, 2007.
- [24] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [25] 张飞龙. Olsen 法测定土壤中有效磷的方法优化及检测研究 [J]. 西藏农业科技, 2016, 38 (4): 33–37.
- [26] Freiberg Y, Fine P, Levkovitch I, et al. Effects of the origins and stabilization of biosolids and biowastes on their phosphorous composition and extractability [J]. Waste Management, 2020, 113: 145–153.

**Determination of available phosphorus by Olsen method as influenced by soil organic matter and pH**

WANG Deng-zhi<sup>1</sup>, REN Zhong-xiu<sup>2</sup>, LI Han<sup>3</sup>, XUE Si-yuan<sup>3</sup>, LUAN Ya-ning<sup>1\*</sup> (1. The Key Laboratory for Silviculture and Conservation of Ministry of Education, College of Forestry, Beijing Forestry University, Beijing 100083; 2. Beijing Shanshui Yuntu Technology Co., Ltd., Beijing 100089; 3. Cultivated Land Quality Monitoring and Protection Center, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100081)

**Abstract:** The most widely used method for determination of available phosphorous (P) in neutral, calcareous and alkaline soils was Olsen method. It was cumbersome operation by using activated carbon to remove organic matter color and indicator (2,4-Nitrophenol or p-nitrophenolic acid) to adjust acidity. In this study, available P of two national certified standard soils and agricultural topsoil samples of fifteen different soil types chose from northern and northwestern China were determined by Olsen method, base on molybdenum blue-ascorbic acid, in which contained 5.5 mol/L (H<sup>+</sup>) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 g/L ammonium molybdate, 0.5 g/L potassium antimony tartrate and 15 g/L ascorbic acid. Adding organic matter (humic acid) and adjusting acidity had little effect on the result of P standard curve, and on the basis of this, the experiments were conducted to investigate the influences of whether adding AC0 and adjusting acidity on the results of measuring Olsen-P in soil samples. The results demonstrated that whether using AC0 to remove organic matter color and indicator to adjust the acidity of solution had no influence on the measurement results of Olsen-P with soil organic matter content below 45.6 g/kg and pH range of 6.69–9.07. The relative error was between –10.9%–8.3%, and had a good relationship ( $y=1.0006x$ ,  $R^2=0.9994$ ) with the conventional method. So organic matter and pH of soils had no significant effect on the measurement results of Olsen-P, and which as interference factors were eliminated. It simultaneously showed Olsen-P method was optimized with convenient and environmentally friendly, and could better meet the requirements of agriculture and other industries for determination of soil available phosphorus.

**Key words:** soil available phosphorus; Olsen method; UV-vis spectroscopy; soil organic matter; soil pH