

谢嘉霖,林传辉,欧阳童亮. ASI 法同时测定无土栽培基质中有效磷和有效钾的含量[J]. 江苏农业科学,2014,42(4):245-248.

ASI 法同时测定无土栽培基质中有效磷和有效钾的含量

谢嘉霖,林传辉,欧阳童亮

(上饶师范学院化学化工学院,江西上饶 334001)

摘要:将影响 ASI 浸提剂提取无土栽培基质有效磷和有效钾的因素固液比(基质质量:ASI 浸提剂体积)和振荡时间进行 $L_9(3^4)$ 正交试验,方差分析结果表明,有效磷和有效钾的最佳提取条件为:固液比 1 g:20 mL,ASI 浸提液 50 mL,振荡时间 15 min。将 7 种代表性基质分别用改进的 ASI 法和常规方法(Olsen 法和 1 mol/L 中性 NH_4OAc 法)测定有效磷、有效钾,结果表明,虽然改进的 ASI 法与 Olsen 法在有效磷测定中存在极显著差异,但两者之间存在显著的线性关系,其相关方程为 $P_{\text{ASI}} = 2.1413P_{\text{Olsen}} - 8.2386 (r = 0.8394)$;改进的 ASI 法与 1 mol/L 中性 NH_4OAc 法在有效钾测定中没有显著性差异,所以可用改进的 ASI 法来同时测定无土栽培基质中的有效磷和有效钾含量。

关键词:ASI 浸提剂;无土栽培基质;有效磷;有效钾;提取条件优化

中图分类号:S317;S132 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)04-0245-03

ASI 法即土壤养分系统研究法^[1],可测定土壤中的 15 个肥力指标(包括 11 种营养元素),即土壤活性有机质、pH 值、交换性酸、铵态氮($\text{NH}_4^+ - \text{N}$)、硝态氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$)、速效 P、K、Ca、Mg、S、B、Cu、Fe、Mn、Zn。测定土壤中有效磷、有效钾含量的 ASI 法与我国常规化学分析方法(Olsen 法和 1 mol/L 中性 NH_4OAc 法)呈显著相关,同时 ASI 法测定的土壤有效磷、钾含量与作物对这 2 种营养元素的反应有着良好的相关性^[2-9]。无土栽培要求快速、准确地测定基质中养分含量,便于及时指导生产。目前尚无关于无土栽培基质中有效磷、有效钾含量测定的专用方法,一般参照土壤养分含量测定方法。文献[10-11]用几种常用测定方法对无土栽培基质中的有效磷、有效钾含量进行测定,结果表明,ASI 法测定的基质有效磷含量与常规方法(Olsen 法)测定的有效磷含量没有显著性差异;ASI 法测定的基质有效钾含量与常规方法(1 mol/L 中性 NH_4OAc 法)测定的有效钾含量之间存在极显著的相关性,相关方程为 $C_{\text{NH}_4\text{OAc}} = 1.1524C_{\text{ASI}} + 8.7044 (r = 0.9722)$ 。由于无土栽培基质的容重小,所以按 ASI 法称取基质时体积较大。而基质一般吸水性都较好,这样在浸提过程中由于基质的吸水量较大造成浸提剂体积很难控制,从而影响浸提效果。本研究从影响基质养分提取的固液比(基质重量:浸提剂体积)和振荡时间入手,探寻 ASI 浸提剂提取无土栽培基质有效磷、有效钾含量的最佳条件。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 基质 从花卉无土栽培试验中选择 7 种有代表性的基质随机取样,样品带回实验室进行风干,其间经常翻动基质

并挑出其中的植物残体,基质的具体组成见表 1。

表 1 基质的组成

编号	组成(体积比)
1	泥炭:蛭石:珍珠岩=2:1:1
2	稻壳:锯屑=7:3
3	稻壳:泥炭=3:2
4	稻壳:蛭石=4:1
5	稻壳:珍珠岩=3:2
6	稻壳:锯屑:珍珠岩=2:1:1
7	锯屑:炉渣=1:2

1.1.2 仪器和药品 KS 型康氏振荡器(上海跃进医疗器械厂);UV-1201 型单光束紫外可见光度计(北京瑞科分析仪器公司);VARIAN AA240 原子吸收光谱仪(美国瓦里安中国有限公司);ASI 浸提剂 NaHCO_3 0.25 mol/L-EDTA 0.01 mol/L- NH_4F 0.01 mol/L;Olsen 法和 1 mol/L 中性 NH_4OAc 法所需试剂按文献[12]配制,所用药品均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 正交试验设计 试验选用 $L_9(3^4)$ 正交表安排试验,试验因素和水平见表 2。

表 2 ASI 法测定基质土壤中有效磷和有效钾含量的 $L_9(3^4)$ 正交试验的因素水平

水平	A:基质质量(g)/固液比 (g:mL)	B:振荡时间 (min)
1	3.33/(1:15)	5
2	5.00/(1:10)	15
3	2.50/(1:20)	10

1.2.2 浸提液的制备 按表 2 的要求称取一定质量的基质于 250 mL 锥形瓶中,重复 3 次,然后加入少许 ASI 浸提剂湿润样品,再加入 50 mL ASI 浸提剂,在 KS 型康氏振荡器上按表 2 的要求振荡一定时间后,立即过滤到 50 mL 容量瓶中,并用少量 ASI 浸提剂洗涤样品,溶液过滤到容量瓶中,定容,摇匀,即为 ASI 浸提液。

收稿日期:2013-07-16

基金项目:教育部第四批高等学校特色专业建设点资助项目(编号:TS11524)。

作者简介:谢嘉霖(1964—),男,江苏常熟人,高级实验师,研究方向为有机化学试验和无土栽培。E-mail:xjlin0793@163.com。

Olsen 法和 1 mol/L 中性 NH_4OAc 法的浸提液制备按文献[12]进行。

1.2.3 有效磷含量的测定 吸取 ASI 浸提液和 Olsen 法的浸提液 2.00~5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加蒸馏水至溶液体积约 40 mL,加入 5.00 mL 钼酸铵溶液,混匀后加入氯化亚锡甘油溶液 5 滴,混匀,蒸馏水定容,摇匀。用 UV-1201 型单光束紫外可见光光度计在波长 700 nm 处测定吸光度(1 cm 比色皿)。

1.2.4 有效钾含量的测定 吸取 ASI 浸提液 10.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,加入 0.8 mL HCl (1:1),晃动容量瓶以除尽溶液中的 CO_2 ,再用蒸馏水定容,摇匀,即为 ASI-K 测定液。吸取 1 mol/L 中性 NH_4OAc 浸提液 5.00 mL 于 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容,摇匀,即为 NH_4OAc -K 测定液。将 ASI-K 测定液和 NH_4OAc -K 测定液在 VARIAN AA240 原子吸收光谱仪上测定有效钾含量。

2 结果与分析

2.1 正交试验方案及结果

分别对基质 1 和基质 2 按“1.2.2”节的方法制备浸提液,再按“1.2.3”节和“1.2.4”节的方法测定有效磷和有效钾的含量(表 3、表 4)。

2.2 有效磷的提取条件

从表 5 可知,对于基质 1 来说,在显著水平 $\alpha=0.01$ 时,因素 A(固液比)对基质中有效磷的提取有极显著影响,因素 A 的最优水平为 A_3 。综合考虑因素 A、B 间的交互作用可知,

表 3 基质 1 的正交试验方案及结果

试验号	A	B	C	D	含量(mg/kg)	
					有效磷	有效钾
1	1	1	1	1	51.30	254.00
2	1	2	2	2	57.37	102.33
3	1	3	3	3	57.24	115.48
4	2	1	2	3	36.57	39.40
5	2	2	3	1	38.69	121.19
6	2	3	1	2	35.90	303.94
7	3	1	3	2	71.82	393.38
8	3	2	1	3	71.56	394.42
9	3	3	2	1	59.90	358.66

表 4 基质 2 的正交试验方案及结果

试验号	A	B	C	D	含量(mg/kg)	
					有效磷	有效钾
1	1	1	1	1	112.40	140.52
2	1	2	2	2	109.00	105.33
3	1	3	3	3	140.61	137.80
4	2	1	2	3	86.56	143.27
5	2	2	3	1	98.24	195.22
6	2	3	1	2	77.39	206.17
7	3	1	3	2	80.26	261.81
8	3	2	1	3	117.43	327.79
9	3	3	2	1	87.40	337.33

对于基质 1 的有效磷提取的最优水平为 A_3B_1 、 A_3B_2 (表 3)。

表 5 基质 1 有效磷的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	显著性	最优水平	k_1	k_2	k_3	R
A	1 431.13	2	715.565 2	35.48	**	A_3	55.30	37.05	67.76	30.71
B	35.52	2				B_2	53.23	55.87	51.01	4.86
C	33.17	2								
D	52.31	2								
$S_e(S_B+S_C+S_D)$	120.99	6	20.165 7							
St	1 552.12	8								

注: $F_{0.01(2,6)}=10.92$, $F_{0.05(2,6)}=5.14$ 。

从表 6 可知,对于基质 2 来说,因素 A(固液比)和因素 B(振荡时间)对基质中有效磷的提取均无显著影响。综合考

虑因素 A、B 间的交互作用可知,对于基质 2 有效磷提取的最优水平为 A_1B_3 、 A_3B_2 (表 4)。

表 6 基质 2 有效磷的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	显著性	最优水平	k_1	k_2	k_3	R
A	1 822.79	2	911.396 1	3.42		A_1	120.68	87.40	95.03	33.27
B	346.94	2				B_2	93.07	108.22	101.80	15.15
C	226.30	2								
D	1 025.49	2								
$S_e(S_B+S_C+S_D)$	1 593.73	6	266.454 4							
St	3 421.52	8								

注同表 5。

由于基质 1、2 中包含了目前无土栽培常用的几种基质,因此对于无土栽培基质中有效磷含量用 ASI 浸提剂提取的最优水平为 A_3B_2 ,即基质重量为 2.50 g,ASI 浸提液为 50 mL,振荡时间为 15 min。

2.3 有效钾的提取条件

从表 7 可知,对于基质 1 来说,因素 A(固液比)对基质中

有效钾的提取有显著影响,因素 A 的最优水平为 A_3 。综合考虑因素 A、B 间的交互作用可知:对于基质 1 有效钾提取的最优水平为 A_3B_2 、 A_3B_1 (表 3)。

从表 8 可知,对于基质 2 来说,在显著水平 $\alpha=0.01$ 时,因素 A(固液比)对基质中有效钾的提取有极显著影响,因素 A 的最优水平为 A_3 。综合考虑因素 A、B 间的交互作用可知,

表 7 基质 1 有效钾的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i>	显著性	最优水平	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>k</i> ₃	<i>R</i>
A	102 248.24	2	51 124.12	5.94	*	A ₃	157.27	154.84	382.15	227.31
B	4 302.16	2				B ₃	228.93	205.98	259.36	53.38
C	36 108.04	2								
D	11 229.27	2								
<i>S</i> _e (<i>S</i> _B + <i>S</i> _C + <i>S</i> _D)	51 639.47	6	8 606.58							
St	153 887.71									

注同表 5。

表 8 基质 2 有效钾的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	<i>F</i>	显著性	最优水平	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>k</i> ₃	<i>R</i>
A	51 911.97	2	25 955.99	24.30	**	A ₃	127.88	181.55	308.98	181.09
B	3 118.35	2				B ₃	181.87	209.45	227.10	45.23
C	1 584.94	2								
D	1 704.31	2								
<i>S</i> _e (<i>S</i> _B + <i>S</i> _C + <i>S</i> _D)	6 407.60	6	1 067.93							
St	58 319.57									

注同表 5。

对于基质 2 有效钾提取的最优水平为 A₃B₃、A₃B₂(表 4)。

由于基质 1、2 中包含了目前无土栽培常用的几种基质,综合考虑,对于无土栽培基质中有效钾用 ASI 浸提剂提取的最优水平为 A₃B₂,即基质重量为 2.50 g,ASI 浸提液 50 mL,振荡时间为 15 min。

2.4 有效磷、有效钾的提取条件

由于用 ASI 浸提液提取无土栽培基质中有效磷和有效钾的最优水平均为 A₃B₂,即基质重量为 2.50 g,ASI 浸提液 50 mL,振荡时间为 15 min。所以该方法可用于同时提取无土栽培基质中的有效磷和有效钾。

2.5 改进 ASI 法与有效磷、钾常规测定方法的比较

将表 1 中的 7 种基质分别称取 2.50 g 于 250 mL 锥形瓶中,重复 6 次,然后加入少许 ASI 浸提剂湿润样品,再加入 50 mL ASI 浸提剂,在 KS 型康氏振荡器上振荡 15 min 后,立即过滤到 50 mL 容量瓶中,并用少量 ASI 浸提剂洗涤样品,溶液过滤到容量瓶中直到定容,摇匀,即为 ASI 浸提液。表 1 中 7 种基质的 Olsen 法和 1mol/L 中性 NH₄OAc 法的浸提液按文献[12]制备。有效磷含量的测定按“1.2.3”节方法进行,有效钾含量的测定按“1.2.4”节方法进行。

2.5.1 改进 ASI 法与有效磷常规测定方法(Olsen 法)的比较 由于 *t*₍₆₎ > *t*_(0.01,6),所以改进 ASI 法与 Olsen 法之间在基质有效磷测定上存在极显著差异(表 9)。

表 9 基质中有效磷含量

方法	不同基质中的有效磷含量(mg/kg)							平均值 ± 标准差
	基质 1	基质 2	基质 3	基质 4	基质 5	基质 6	基质 7	
改进 ASI	62.36	104.80	55.38	110.32	140.80	88.94	56.52	
Olsen	41.64	49.99	40.83	45.15	65.15	50.18	23.12	
差值	20.72	54.81	14.55	65.17	75.65	38.76	33.40	43.29 ± 22.78

注:*t*₍₆₎ = 5.029;*t*_(0.05,6) = 2.447;*t*_(0.01,6) = 3.707。

从表 10 可知,改进 ASI 法与 Olsen 法测定的有效磷之间有显著的线性相关,其相关方程为 *P*_{ASI} = 2.141 3*P*_{Olsen} - 8.238 6,相关系数 *r* = 0.839 4。

2.5.2 改进 ASI 法与有效钾常规测定方法(1 mol/L 中性 NH₄OAc 法)的比较 由于 *t*₍₆₎ < *t*_(0.05,6),所以改进 ASI 法与 1 mol/L 中性 NH₄OAc 法之间在有效钾含量的测定上不存在

表 10 2 种方法线性回归方差分析

变异源	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>F</i> _{0.05(1,5)}	<i>F</i> _{0.01(1,5)}
回归	4 424.978	1	4424.978	11.93	6.61	16.26
误差	1855.242	5	371.0484			
总和	6280.220	6				

显著差异(表 11)。

表 11 基质中有效钾含量

方法	不同基质中的有效磷含量(mg/kg)							平均值 ± 标准差
	基质 1	基质 2	基质 3	基质 4	基质 5	基质 6	基质 7	
改进 ASI	210.36	174.16	183.06	209.52	97.81	135.12	82.62	
NH ₄ OAc	269.78	154.20	176.80	224.93	110.07	133.89	97.68	
差值	-59.42	19.96	6.26	-15.41	-12.26	1.23	-15.06	-10.67 ± 25.12

注:*t*₍₆₎ = 1.124;*t*_(0.05,6) = 2.447;*t*_(0.01,6) = 3.707。

3 结论

用 ASI 浸提剂同时提取无土栽培基质中的有效磷和有效

钾的最佳条件:基质重量为 2.50 g,ASI 浸提液 50 mL,振荡时间为 15 min。该方法测定的有效磷含量虽然与常规方法(Olsen 法)测定的有效磷含量之间存在极显著差异,但 2 种

王建忠,郭春景,李娜,等.改进的 QuEChERS 方法结合 UPLC-MS/MS 同时快速检测 8 种蔬菜中 77 种农药残留[J].江苏农业科学,2014,42(4):248-252.

改进的 QuEChERS 方法结合 UPLC-MS/MS 同时快速检测 8 种蔬菜中 77 种农药残留

王建忠¹,郭春景¹,李娜²,詹德江¹,任志莹¹

(1. 辽宁省农业科学院开放实验室,辽宁沈阳 110161; 2. 天津市农业质量标准与检测技术研究所,天津 300381)

摘要:采用改进的 QuEChERS 方法,利用 UPLC-MS/MS 检测分析,建立了叶菜类(油菜、芹菜)、甘蓝类(甘蓝)、根茎类(茎用莴苣)、茄果类(辣椒、番茄)和豆类(豇豆)5 大类 8 种蔬菜 77 种农药残留的分析方法。样品用乙腈提取,提取液经盐析后,经氨基粉(NH_2)、 C_{18} 和石墨化炭黑(GCB)的混合粉末净化,采用 UPLC-MS/MS 在正负离子模式下以多反应监测扫描方法进行检测,结果表明:组合净化剂结合乙腈液分配净化可有效去除杂质干扰;以豇豆为首试对象,77 种农药的定量下限(LOQ)范围在 0.001~0.1 mg/kg 之间,在 0.5 LOQ、1 LOQ、2 LOQ、5 LOQ、10 LOQ 和 20 LOQ 的添加水平下,空白添加浓度范围内线性良好($r^2 \geq 0.990$);8 种蔬菜分别在 0.01、0.05、0.1 mg/kg 3 种浓度水平下进行添加回收试验,该方法的平均回收率为 77.4%~100.7%,相对标准偏差为 6.7%~12.4%。结果表明:本方法简便、快速、安全、价格低廉、重现性良好,具有一次处理样品可同时测定 77 种农药残留的特点,适合于不同种类蔬菜中多农药残留的高通量定量检测。

关键词:改进 QuEChERS 方法;UPLC-MS/MS 方法;蔬菜;农药残留;快速检测

中图分类号:S481. *8 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)04-0248-05

农药残留检测方法很多,包括色谱方法、免疫分析法、生物传感器法等^[1],其中的色谱技术是大多数国家规定的技术,但此类方法的样品前处理复杂。随着农药残留监测工作的深入开展,对检测技术的要求越来越高,并向着简单、快速、

灵敏、多残留、低成本和易推广的方向发展。无论是发达国家还是发展中国家,都把如何准确快速地完成检测工作作为农药残留检测技术研究的热点。目前,我国农药残留检测方法主要有两大类:农药残留快速检测法和色谱法。农药残留快速检测法易出现假阳性或假阴性结果^[2]。而色谱法更为精确,其中的液质联用法在色谱法中的应用范围和所起作用日益突出。在农药多残留检测分析中,因农产品的种类非常多,就蔬菜而言,常见的也有上百种,因此,检测过程中的基质影响不可避免,样品净化是分析检测过程中的关键环节,其目的就是最大限度地提取目标物,把干扰降到最低、误差降到最

收稿日期:2013-12-17

基金项目:辽宁省科技攻关(编号:2011215004)。

作者简介:王建忠(1972—),男,江苏连云港人,硕士,研究员,主要从事农产品质量安全检测研究。Tel: (024) 31023348; E-mail: wjz721125@sina.com。

方法间存在显著的线性相关,其相关方程为 $P_{\text{ASI}} = 2.1413P_{\text{Olsen}} - 8.2386$ ($r = 0.8394$)。该方法测定的有效钾与常规方法(1 mol/L 中性 NH_4OAc 法)测定的有效钾之间不存在显著差异,因此可用该方法同时测定无土栽培基质的有效磷和有效钾含量。

参考文献:

- [1] Hunter A H. Laboratory and greenhouse techniques for nutrient survey to determine the soil amendments required for optimum plant growth[R]. Florida: Agro Service International, 1980.
- [2] 杨俐苹,金继运,梁鸣早,等. ASI 法测定土壤有效 P、K、Zn、Cu、Mn 与我国常规化学方法的相关性研究[J]. 土壤通报, 2000, 31(6): 277-279.
- [3] 熊桂云,刘冬碧,陈防,等. ASI 法测定土壤有效磷、有效钾和铵态氮与我国常规分析方法的相关性[J]. 中国土壤与肥料, 2007(3): 73-76.
- [4] 丁英,刘德江,张炎. ASI 法和常规分析法在新疆土壤测试中

- 的应用[J]. 新疆农业科学, 2007, 44(6): 820-823.
- [5] 袁家富,赵书军,张继铭,等. ASI 法与常规法测定湖北旱地土壤有效养分的相关性研究[J]. 湖北农业科学, 2007, 46(3): 374-376.
- [6] 胡德春,李贤胜,杨平,等. ASI 法与常规方法测定土壤养分速效 P、K、Cu、Zn 的相关性研究[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(2): 477-478.
- [7] 冯艳红. 重庆地区测土配方施肥中有效氮磷钾测定方法研究[D]. 重庆:西南大学, 2007: 1-39.
- [8] 吴志鹏,张家侠. ASI 法测定土壤有效磷、有效钾与我国常规方法的相关性研究[J]. 河北农业科学, 2008, 12(5): 151-152.
- [9] 徐燕,徐茜,余鸿燕. Mehlich 3 法、ASI 法与常规方法测定土壤养分的相关性[J]. 江苏农业科学, 2012, 40(3): 296-298.
- [10] 谢嘉霖,吴增华. 无土栽培基质速效磷测定方法的研究[J]. 中国土壤与肥料, 2012(4): 91-94.
- [11] 谢嘉霖,倪新辉,徐磊. 无土栽培基质速效钾测定方法的比较[J]. 中国土壤与肥料, 2011(3): 96-98.
- [12] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社, 2000: 83-108.