

扩散温度及时间对水解氮测定结果的影响

常 江

(安徽农学院)

测定水解氮的方法很多,常因试剂的种类和浓度以及提取条件的不同,所得的水解氮量相差很大。我国目前大多采用 1mol/LNaOH 水解, $40\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1$ 恒温扩散24小时^[1、2]方法。最早设计提出这一方法的是Cornfield(1960),他采用的是恒温 $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 扩散40—42小时^[3]。也有文献资料使用其它条件。如 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温扩散24小时^[4]; $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温扩散24小时^[5]; 以及室温($19\text{--}22\text{ }^{\circ}\text{C}$)扩散一定时间^[6]等。不管这些条件下所测得的水解氮量与作物的相关性、以及其有效性指标对土壤供氮量的预测如何,就其方法本身而言,有必要弄清多种温度和扩散时间下所测氮量的相对关系及其变化情况,为制定出相对统一的测定条件提供必要的依据,为此我们设计了这一试验。

一、材料与方法

(一)供试土壤 水稻土($\text{pH}4.60$)、黄红壤($\text{pH}5.20$)、砂姜黑土($\text{pH}6.85$)及盐碱土($\text{pH}8.12$)。

(二)操作步骤 按《土壤农业化学常规分析方法》^[1]进行。称取风干土(1mm)2.00克,置于扩散皿外室。取 $3\text{mlH}_2\text{BO}_3$ 指示剂溶液放于扩散皿内室,在外室边缘涂上碱性胶液,盖上毛玻璃,然后通过狭缝迅速加入 $10.0\text{ml}1\text{mol/LNaOH}$ 溶液,盖好后置于恒温控制箱中分别于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下碱解扩散72小时,每隔12小时取出两个重复,用标准酸滴定。同时做回收率测定。即用 $5\text{ml}100\text{mg/kg NH}_4^+$ 代替土样放在扩散皿外室进行碱解^[1]。

二、结果与讨论

(一)碱解氮量与扩散时间的关系 所有的供试土壤在各不同的扩散温度下,均表现出一致的趋势,碱解氮量随扩散时间的增加而增加(表1)。这表明用 1mol/LNaOH 碱解扩散法所得的有效氮量,无论在何种温度下都不是一个恒定的数值,只是个相对量,且与时间存在着一定的相关关系。

根据曲线拟合的结果,所有温度下其扩散量与扩散时间之间均符合方程 $y = x/(a + bx)$ 相关程度达极显著水平(表2)。从表2可以看出不同温度下的无限时间扩散量或极限扩散量, $(\frac{1}{b})$,不同的土壤之间差别很大。是否可以把 $(\frac{1}{b})$ 作为土壤的某种属性参数、或是用它作为土壤氮素的有效性指标,还有待于进一步研究。

(二)碱解氮量与扩散温度的关系 扩散温度对碱解氮量影响很大,温度从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 每下降 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$,其扩散量(占同时时间)约下降25—30%(表3、4)。

经假设测验t检验,表3的平均值可接受75%($t = 2.028 < t_{0.05} = 2.080$);表4可接受70%($t = 1.858 < t_{0.05} = 2.080$)。也就是说,用 1mol/LNaOH 在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下碱解扩散的氮量只占 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下

同时间碱解的有效氮量的75%，20℃下只占30℃下的70%。因此，在不同的温度下、相同的时间内碱解扩散的有效氮量要想得到可比性的数据，必须乘以相应的系数或百分数。

若把40℃下碱解扩散24小时的有效氮量作为相对同一的指标，在各温度下的碱解氮量占其百分率随时间的增加而提高(表5)。

表1 不同温度下碱解氮量随扩散时间的变化 (扩散量单位:mg/kg)

扩散温度(℃)	供试土壤	扩散时间 (小时)					
		12	24	36	48	60	72
40	水稻土	85.0	106	124	138	141	145
	黄红壤	59.3	78.6	89.3	94.8	101	106
	砂姜黑土	67.4	80.7	87.0	95.9	107	116
	盐碱土	20.5	28.8	32.0	34.0	37.8	—
30	水稻土	60.7	84.3	96.9	102	106	111
	黄红壤	41.2	59.5	70.2	78.2	80.9	85.8
	砂姜黑土	47.7	64.9	72.1	78.2	82.4	—
	盐碱土	14.5	21.4	24.4	27.1	28.6	30.8
20	水稻土	43.5	60.5	70.0	78.9	83.0	88.4
	黄红壤	24.8	39.8	49.0	54.4	59.1	64.2
	砂姜黑土	32.8	46.7	54.7	57.3	60.2	63.1
	盐碱土	10.1	13.5	17.0	20.2	21.0	22.8

表2 不同温度下碱解氮量与扩散时间的回归方程

扩散温度(℃)	供试土壤	回归方程 $[y = x / (a + bx)]$	相关系数(r)	极限扩散量 $(\frac{1}{b})$ mg/gk
40	水稻土	$y = x / (0.07813 + 0.00579x)$	0.9987**	173
	黄红壤	$y = x / (0.11304 + 0.00799x)$	0.9993**	125
	砂姜黑土	$y = x / (0.11953 + 0.00736x)$	0.9880**	136
	盐碱土	$y = x / (0.33386 + 0.02152x)$	0.9970**	46.5
30	水稻土	$y = x / (0.10341 + 0.00761x)$	0.9997**	131
	黄红壤	$y = x / (0.18148 + 0.00918x)$	0.9996**	108
	砂姜黑土	$y = x / (0.13338 + 0.00998x)$	0.9997**	100
	盐碱土	$y = x / (0.52767 + 0.02566x)$	0.9989**	39.0
20	水稻土	$y = x / (0.17885 + 0.00897x)$	0.9990**	112
	黄红壤	$y = x / (0.34953 + 0.01089x)$	0.9991**	91.8
	砂姜黑土	$y = x / (0.20184 + 0.01310x)$	0.9995**	76.3
	盐碱土	$y = x / (0.91125 + 0.03178x)$	0.9937**	31.5

表3 30℃下碱解氮量占同时间40℃下的百分率(%)

供试土壤	扩散时间 (小时)					
	12	24	36	48	60	72
水稻土	71.4	79.5	78.2	73.8	72.3	76.8
黄红壤	69.5	75.7	78.6	82.5	80.3	81.0
砂姜黑土	70.8	80.4	82.9	81.5	76.9	—
盐碱土	70.7	74.3	76.3	79.7	75.7	—

表 4

20℃下碱解氮量占同时间30℃下的百分率(%)

供试土壤	扩 散 时 间 (小时)					
	12	24	36	48	60	72
水 稻 土	71.7	71.8	72.2	77.4	81.5	79.4
黄 红 壤	60.2	66.9	69.8	69.6	73.1	74.8
砂 姜 黑 土	68.8	72.0	75.9	73.3	73.1	—
盐 碱 土	69.7	63.1	69.7	74.5	73.4	—

表 5

不同温度各扩散时间下占40℃扩散24小时水解氮量的百分率(%)

扩散温度(℃)	供试土壤	扩 散 时 间 (小时)					
		12	24	36	48	60	72
30	水 稻 土	57.3	79.5	91.4	96.1	99.9	105.1
	黄 红 壤	52.4	75.7	89.3	99.5	102.9	109.1
	砂 姜 黑 土	59.1	80.4	89.3	96.9	102.1	—
	盐 碱 土	50.3	74.3	84.7	94.1	99.3	107.0
20	水 稻 土	41.0	57.1	66.0	74.4	78.3	83.4
	黄 红 壤	31.5	50.6	62.3	69.2	75.2	81.7
	砂 姜 黑 土	40.6	57.9	67.8	71.0	74.6	78.2
	盐 碱 土	35.1	46.9	59.0	70.1	72.9	79.2

表 6

不同温度不同扩散时间下的氮素回收率(%)

扩散温度(℃)	扩 散 时 间 (小时)					
	12	24	36	48	60	72
20	83.6	96.1	98.4	99.9	100.1	99.9
30	90.5	97.5	98.0	99.8	100.1	—

由表5可知,在30℃下恒温扩散,要想达到40℃扩散24小时的水解氮量,则需60小时左右,最少不得小于48小时;而20℃下扩散,在本次试验的时间范围内(72小时),各种土壤均不能达到40℃、24小时的扩散量。由此认为水解氮的测定扩散温度不应低于20℃,否则很难扩散完全。但氮素回收率的测定表明,在20℃下36小时内其扩散量可达98%以上(表6)。

由此可见,仅仅根据氮素回收率的测定来决定土壤中水解氮扩散完全与否是不恰当的。这可能是因为纯溶液与土壤溶液中氮素扩散途径的难易不同;或是因为土壤中水解氮的分解需要一定的能量(如简单的有机氯化物的分解)。

综上所述,可得出如下结论:

1. 1mol/LNaOH碱解扩散法测水解氮随着水解时间的延长而增加,水解氮量与扩散时间存在着相关关系,符合方程 $y = \frac{x}{a + bx}$, 以1/b为渐近线,并视为无限时间下的扩散量。

2. 碱解氮量随扩散温度的升高而增加。从40℃每下降10℃大约降低25—30%。

3. 扩散温度低于40℃一般需时较长。30℃下扩散应不小于48小时;扩散温度低于20℃,很难达到40℃、24小时的碱解氮量。建议水解氮的测定其扩散温度不应低于30℃,也不宜在室温下碱解扩散。(参考文献略)