

三种 FeSO_4 还原碱解体系在扩散法测定土壤有效氮中的应用

汪晓丽^{1*}, 陈博文¹, 李静怡¹, 陆清泉¹, 盛海君^{1, 2}, 王小兵^{1, 2}

[1. 农业农村部耕地质量监测与评价重点实验室(扬州大学), 江苏 扬州 225127;

2. 江苏省有机固体废弃物资源化协同创新中心, 江苏 南京 210095]

摘要: 还原碱解扩散法是测定旱地土壤有效氮的常规方法, 建立和选择合适的还原碱解体系可提高测定结果的可靠性。通过土样实际测定和加标回收实验, 比较了当前普遍应用的 3 种 FeSO_4 还原碱解体系对土壤 NO_3^- -N 的还原能力, 并探讨了其在土壤有效氮测定中的适用性, 旨在为土壤农化分析工作中有效氮测定方法的研究和应用提供参考。结果表明: 供试土样的还原碱解氮测定值均以 0.2 g-Fe 体系 (0.20 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 1.14 mol/L NaOH) 最低, 1 g-Fe 体系 (1.00 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 1.68 mol/L NaOH) 居中, 1 g-ZnFe 体系 (0.17 g Zn + 0.83 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 1.55 mol/L NaOH) 最高。与对照 (CK, 无还原剂 + 1.00 mol/L NaOH) 相比, 0.2 g-Fe、1 g-Fe 和 1 g-ZnFe 分别使测定值增加了 6.9 ~ 14.0、8.9 ~ 77.6 和 10.2 ~ 169.5 mg/kg。3 种还原碱解体系的 NO_3^- -N 还原率随加标量的增加而降低, 且呈较好的幂函数关系。以回收率 90% 计, 0.2 g-Fe、1 g-Fe 和 1 g-ZnFe 在空白加标实验中可分别还原 26.6、57.8 和 203.5 μg NO_3^- -N, 在样品加标实验中则分别为 29.0、50.3 和 153.2 μg 。由于有土样时的 NO_3^- -N 还原率低于无土样时, 在进行土样实际测定时很可能会低于此估算值。相较于其他两种还原碱解体系, 1 g-ZnFe 具有更强的 NO_3^- -N 还原能力, 更适用于当前的一般旱地农田土壤。在土壤 NO_3^- -N 丰富时, 不建议采用还原碱解法测定土壤有效氮。鉴于碱解氮和 NO_3^- -N 具有不同的土壤肥科学意义, 建议分别测定两者以从不同角度综合反映土壤供氮能力。

关键词: 有效氮; 碱解扩散法; 还原剂; 硝态氮

土壤供氮能力是限制作物生产的重要因素之一。能被当季作物吸收利用的那部分土壤氮, 即土壤有效氮, 是反映土壤供氮能力的重要指标^[1]。土壤有效氮包括起始矿质氮和可矿化氮两部分: 前者是作物播种前土壤中已存在的能被根系直接吸收的无机氮, 主要以硝酸盐和铵盐的形式存在; 后者在作物生长期可通过矿化作用释放出无机氮, 以酰胺、氨基酸、易水解的蛋白质等有机氮存在^[2-3]。由于土壤有效氮的化学形态、转化过程和影响因素较为复杂, 植物有效性与化学提取性之间并无明确联系, 因而建立或选择土壤有效氮的化学测定方法往往是经验性的^[4]。如何准确定量土壤有效氮是科学评价土壤供氮能力和合理施用氮肥的基础, 一直受到土壤肥科学工作者的重视^[5-7]。

土壤有效氮的化学测定方法主要有酸性水解法、碱性水解法、浸提法等, 其中碱解扩散法是我国测定土壤有效氮的常规方法。该方法是 Conway 于 20 世纪 30 年代提出微扩散法的基本原理后^[8-9], 由 Bremner^[10]、Cornfield^[11] 将其应用于土壤氮测定而逐渐建立起来的。我国自 20 世纪 60 年代初开始对该方法进行研究^[12], 因其简便易行, 测定结果的再现性好, 且与作物吸氮量存在一定的相关性, 从而得到了广泛的接受和应用^[5]。该方法测得的氮主要来自土壤交换性铵和易水解的含氮有机物, 也包括部分固定态铵^[13], 但并不包括硝态氮 (NO_3^- -N) 在内。水稻土 NO_3^- -N 含量较低, 测定有效氮时一般忽略不计。 NO_3^- -N 是旱地土壤矿质氮的主要形态, 对有效氮的贡献不应忽略^[6-7]。为解决这一问题并尽量简化操作, 研究者在常规碱解扩散法的基础上, 通过添加还原剂将 NO_3^- -N 还原为铵态氮 (NH_4^+ -N), 从而与碱解氮一并测出。这种改进了的碱解扩散法 (即还原碱解扩散法) 提高了测定结果与作物吸氮量或产量的相关性^[14-15], 已成为目前我国旱地土壤有效氮

收稿日期: 2024-08-29; 录用日期: 2024-10-19

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金项目 (CX203082); 土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放项目 (Y20160017)。

作者简介: 汪晓丽 (1977-), 副教授, 博士, 主要从事植物营养生理和土壤农化分析的教学与研究。E-mail: xlwang@yzu.edu.cn。同时为通讯作者。

的常规分析方法^[2-3, 16]。

还原碱解扩散法的测定结果不仅受到水土比、碱度、培养温度和时间等常规碱解扩散法测定条件的影响，还受到还原剂种类和用量的影响。目前推荐采用的还原剂主要有 FeSO₄^[2-3, 17-19]、Zn-FeSO₄ 混合物^[16, 20-22]、Zn 粉^[23-24]、戴氏合金^[25-26]等，其中以 FeSO₄ 单一或混合还原剂最为常见。由于 FeSO₄ 会消耗碱，因此，需要根据其添加量调整碱的用量，以保证土壤中的含氮有机物能在相当的碱度条件下发生水解。不同来源的方法所使用的还原剂种类、用量和碱度存在差异，对 NO₃⁻-N 的还原能力也就不同，因而测定结果往往会出现较大差别^[20-21, 23-27]，这就给旱地土壤有效氮的分析测定和实际应用造成了一定的困扰。因此，建立合适的还原碱解体系对于提高土壤有效氮测定结果的可靠性具有重要意义。另外，近几十年来由于大量施用氮肥造成 NO₃⁻-N 在农田土壤中逐渐累积^[28]，如何选择合适的还原碱解体系应用于旱地土壤有效氮的测定也就成为了一个亟须探讨的问题。

本研究中的 3 种 FeSO₄ 还原碱解体系在当前的土壤肥料工作中都有普遍的应用。其中两种采

用的是单一还原剂 FeSO₄，是多部土壤农化分析教材和实验工具书所采用的常规方法，自全国第二次土壤普查便得到了普及^[2-3, 17-19]；另一种采用的是混合还原剂 Zn-FeSO₄，为林业部门制定的行业标准方法^[16]，近年来在农田土壤上也得到了较多推荐^[20-22]。本研究比较了这 3 种 FeSO₄ 还原碱解体系对土壤有效氮测定结果的影响，通过加标回收实验和回归分析探讨了不同还原碱解体系的适用性，旨在为旱地土壤有效氮的化学分析方法研究和应用提供有益的参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采集自江苏省扬州市、太仓市和东台市的小麦田 (D) 和蔬菜地 (S) (表 1)。采回的土样按照 HJ/T 166—2004 进行风干、粉碎、过筛、混匀和保存。为了解供试土壤的基本性状，采用水浸提 -pH 计法、外加热重铬酸钾容量法、半微量开氏法、氯化钾浸提 - 紫外分光光度法、碳酸氢钠浸提 - 钼锑抗比色法、中性乙酸铵浸提 - 火焰光度法分别测定土壤的 pH 值、有机质、全氮、硝态氮、有效磷和速效钾^[2, 29]。

表 1 供试土壤的基本性状

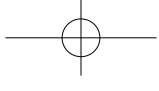
土样编号	土地利用	采样地点	pH 值	有机质 (g/kg)	全氮 (g/kg)	有效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)	NO ₃ ⁻ -N (mg/kg)
D1	小麦田	扬州市沙头镇	7.50 ± 0.05	21.8 ± 0.3	1.23 ± 0.02	22.1 ± 0.5	117 ± 4	28.1 ± 1.3
D2	小麦田	扬州市沙头镇	7.82 ± 0.04	17.2 ± 0.2	1.07 ± 0.03	18.6 ± 0.4	99 ± 2	21.6 ± 0.3
D3	小麦田	扬州大学实验田	6.89 ± 0.04	22.4 ± 0.5	1.35 ± 0.03	26.3 ± 0.3	173 ± 7	36.9 ± 1.6
D4	小麦田	太仓市沙溪镇	7.19 ± 0.04	24.8 ± 0.7	1.43 ± 0.03	13.1 ± 0.3	91 ± 5	26.7 ± 3.7
D5	小麦田	东台市三仓镇	7.78 ± 0.05	15.5 ± 0.6	0.93 ± 0.02	18.3 ± 0.3	161 ± 3	17.3 ± 1.1
D6	小麦田	东台市三仓镇	7.89 ± 0.05	13.5 ± 0.6	0.81 ± 0.02	13.1 ± 0.5	80 ± 4	10.8 ± 0.9
S1	蔬菜地 (露天)	扬州市沙头镇	6.43 ± 0.02	21.2 ± 0.5	1.26 ± 0.03	51.9 ± 1.2	226 ± 5	165.0 ± 3.2
S2	蔬菜地 (大棚)	扬州市沙头镇	5.67 ± 0.04	38.5 ± 0.9	2.15 ± 0.02	81.2 ± 1.7	373 ± 7	345.1 ± 9.5
S3	蔬菜地 (露天)	太仓市沙溪镇	6.63 ± 0.01	30.8 ± 0.7	1.65 ± 0.04	68.4 ± 1.7	285 ± 7	89.6 ± 1.6
S4	蔬菜地 (大棚)	太仓市沙溪镇	5.41 ± 0.02	33.1 ± 0.7	1.70 ± 0.03	135.4 ± 2.7	309 ± 9	418.1 ± 6.2
S5	蔬菜地 (大棚)	东台市三仓镇	6.72 ± 0.02	25.9 ± 0.5	1.62 ± 0.03	48.9 ± 1.3	345 ± 7	285.3 ± 8.3

1.2 实验方法

1.2.1 土壤有效氮的测定方法

参考目前普遍应用的方法^[2-3, 16]统一土壤有效氮的测定条件。风干土样磨碎并过 1 mm 孔径筛后充分混匀，称取 2.00 g (D1 ~ D6) 或 1.00 g

(S1 ~ S5) 均匀平铺于扩散皿外室，加入还原剂并与土样混匀，加入 3.00 mL 20 g/L 硼酸 - 定氮指示剂混合溶液于内室，在外壁的上边缘均匀涂抹一薄层碱性胶液，盖上毛玻璃片并检查气密性，稍推开毛玻璃片后从缺口处向外室加入 10.0 mL



NaOH 溶液, 迅速盖严扩散皿并用橡皮筋固定毛玻璃片, 在 40℃ 恒温箱中放置 24 h。取出扩散皿冷却至室温后, 用 0.005012 mol/L (1/2 H₂SO₄) 标准溶液滴定内室溶液, 由蓝色变为浅红色即为滴定终点。

1.2.2 还原剂和 NaOH 浓度设置

由于 FeSO₄ 会降低测定体系的碱度, 而 Zn 基本无影响^[23, 30], 为使不同还原碱解体系的碱度相当, 参照文献 [14, 25, 27] 方法根据 FeSO₄ 用量确定 NaOH 溶液的浓度 (体积保持 10.0 mL)。对照 (CK) 不添加还原剂, NaOH 浓度为 1.00 mol/L。3 种还原碱解体系分别为: (1) 0.2 g-Fe 体系^[2-3, 19], 以 0.20 g FeSO₄ · 7H₂O 为还原剂, 添加 0.10 mL Ag₂SO₄ 饱和溶液作催化剂, NaOH 浓度 1.14 mol/L; (2) 1 g-Fe 体系^[17-18], 以 1.00 g FeSO₄ · 7H₂O 为还原剂, NaOH 浓度 1.68 mol/L; (3) 1 g-ZnFe 体系^[16, 21-22], 以 0.17 g Zn 粉和 0.83 g FeSO₄ · 7H₂O 为还原剂, NaOH 浓度 1.55 mol/L。FeSO₄ · 7H₂O (沪试, Cat. No. 10012118) 经研磨后过 0.25 mm 孔径筛, 直接用于 0.2 g-Fe 和 1 g-Fe 体系中, 与 Zn 粉 (沪试, Cat. No. 10023760) 按质量比 5:1 充分混匀后用于 1 g-ZnFe 体系中。制备好的还原剂密封保存, 并在一周内使用^[17]。

1.2.3 空白加标回收实验

在扩散皿外室加入 2.00 mL 浓度为 0 ~ 800 mg/L NO₃⁻-N 的 KNO₃ 标准溶液 (CK 加入 2.00 mL 去离子水)。考虑到标准溶液加入体积对体系碱度的影响, 将 CK 和还原碱解体系中的 NaOH 溶液体积调整为 8.00 mL, 同时将浓度设置为 1.2.2 中的 1.25 倍, 即 1.25 mol/L (CK)、1.42 mol/L (0.2 g-Fe)、2.10 mol/L (1 g-Fe) 和 1.94 mol/L (1 g-ZnFe)。其余实验条件同 1.2.2, 每个处理设置 3 个平行。

1.2.4 样品加标回收实验

以 D1 和 S1 为供试土样, 在扩散皿外室加入 2.00 mL KNO₃ 标准溶液, 加标液的 NO₃⁻-N 浓度设置为 50、100 和 250 mg/L, CK 和还原碱解体系设置同 1.2.3, 并在相同的实验条件下进行操作, 每个处理进行 4 个平行。

1.2.5 NO₃⁻-N 回收率和还原率的计算

$$\text{NO}_3^- - \text{N 回收率} = \frac{\text{加标后测得的氮} (\mu\text{g}) - \text{不加标测得的氮} (\mu\text{g})}{\text{NO}_3^- - \text{N 加标量} (\mu\text{g})} \times 100\%$$

$$\text{NO}_3^- - \text{N 还原率} = \frac{\text{加还原剂测得的氮} (\mu\text{g}) - \text{不加还原剂测得的氮} (\mu\text{g})}{\text{NO}_3^- - \text{N 加标量} (\mu\text{g}) + \text{土壤 NO}_3^- - \text{N 含量} (\text{mg/kg}) \times \text{称样量} (\text{g})} \times 100\%$$

1.3 数据分析方法

试验数据采用 Excel 2016 进行基础分析与制图, 采用 SPSS 25.0 进行单因素方差分析和差异显著性检验 (LSD 法)。图表中的数据以平均值 ± 标准差表示, 处理间的差异显著性 ($P < 0.05$) 用小写字母标注。

2 结果与分析

2.1 不同还原碱解体系对土壤有效氮测定结果的影响

常规碱解扩散法是通过化学水解来模拟土壤有机氮的矿化, 其测定值的高低与土壤有机质的种类、含量和熟化程度相关。在不添加还原剂时 (CK), 11 种供试土样的有效氮测定值 (碱解氮) 与有机质含量之间存在较好的相关性 ($r^2 = 0.7161$) (表 1、表 2)。麦田 (D1 ~ D6) 的碱解氮含量相对较低 (52.1 ~ 155.8 mg/kg, 平均 109.5 ± 39.3 mg/kg), 而蔬菜地 (S1 ~ S5) 相对较高 (116.0 ~ 392.6 mg/kg, 平均 224.5 ± 119.0 mg/kg) (表 2)。加入还原剂后, 土壤有效氮测定值 (还原碱解氮) 显著高于 CK, 0.2 g-Fe、1 g-Fe 和 1 g-ZnFe 分别比 CK 高 6.9 ~ 14.0、8.9 ~ 77.6、10.2 ~ 169.5 mg/kg (表 2)。在相同的实验条件和 NO₃⁻-N 水平下, 不同还原碱解体系的测定值反映了其对土壤 NO₃⁻-N 的还原能力。供试土样的还原碱解氮均以 0.2 g-Fe 最低, 1 g-Fe 居中, 1 g-ZnFe 最高, 分别比 CK 高 3.2% ~ 13.3%、12.1% ~ 48.3%、14.4% ~ 143.5%。可见, 1 g-ZnFe 对土壤 NO₃⁻-N 的还原能力最强, 1 g-Fe 居中, 而 0.2 g-Fe 最低。

还原碱解氮与碱解氮之差即为被还原的 NO₃⁻-N 量, 在理想情况下应等于土壤 NO₃⁻-N 含量。然而, 土壤 NO₃⁻-N 的实际还原程度受还原剂、体系碱度、土壤 NO₃⁻-N 含量等因素的影响而存在差异^[14, 20-22]。由表 2 可见, 3 个还原碱解体系对土壤 NO₃⁻-N 的还原程度大体随土壤 NO₃⁻-N 含量的增加而降低, 最高可达 101.3%, 最低仅 3.0%。麦田土壤 NO₃⁻-N 水平相对较低, 0.2 g-Fe、1 g-Fe 和 1 g-ZnFe 对 NO₃⁻-N 的还原率分别为 (41.8 ± 12.0) %、(75.2 ± 6.7) % 和 (90.3 ± 8.1) %; 而蔬菜地的 NO₃⁻-N 水平相对较高,

表 2 不同还原碱解体系对土壤有效氮测定值和 NO₃⁻-N 还原程度的影响

土样编号	碱解氮 (mg/kg)	还原碱解氮 (mg/kg)			NO ₃ ⁻ -N 还原率 (%)		
		0.2 g-Fe	1 g-Fe	1 g-ZnFe	0.2 g-Fe	1 g-Fe	1 g-ZnFe
D1	107 ± 3c	119 ± 2b	130 ± 4a	134 ± 2a	43.2	84.3	96.3
D2	92 ± 2c	100 ± 3b	108 ± 3a	110 ± 1a	37.1	72.5	83.3
D3	152 ± 3d	165 ± 2c	178 ± 3b	183 ± 2a	34.0	70.1	82.5
D4	156 ± 3c	164 ± 1b	175 ± 3a	178 ± 2a	31.3	73.2	84.1
D5	98 ± 3d	105 ± 3c	110 ± 1b	116 ± 2a	40.4	68.5	101.3
D6	52 ± 2b	59 ± 2a	61 ± 2a	62 ± 2a	64.6	82.9	94.4
S1	140 ± 3d	152 ± 7c	194 ± 9b	255 ± 7a	7.1	32.6	69.9
S2	305 ± 4d	317 ± 6c	382 ± 6b	461 ± 6a	3.5	22.5	45.5
S3	169 ± 5d	181 ± 6c	210 ± 6b	239 ± 6a	13.0	45.7	77.5
S4	393 ± 6d	405 ± 5c	466 ± 6b	562 ± 7a	3.0	17.5	40.5
S5	116 ± 4d	130 ± 6c	172 ± 6b	282 ± 7a	4.9	19.6	58.3

注：同一行的不同小写字母表示同一土样的有效氮测定值之间差异显著 ($P < 5\%$)。下同。

还原率分别为 $(6.3 \pm 4.1)\%$ 、 $(27.6 \pm 11.7)\%$ 和 $(58.3 \pm 15.7)\%$ 。有研究认为，通过还原碱解氮与碱解氮之差获得的土壤 NO₃⁻-N 量与紫外分光光度法测定值不一致，是由于后者与经典方法（酚二磺酸比色法）的测定值相比偏高^[20]。从本实验和其他相关资料^[21, 31-32]中两类方法的差异程度来看，这一现象还可能是由于土壤 NO₃⁻-N 未能充分转变为 NH₃-N 所致。也就是说，在常规测定条件下（土液比 1:5、40℃恒温培养 24 h），1 g-ZnFe 能够使相当数量的土壤 NO₃⁻-N 还原为 NH₃-N 进而被测定出，但采用 0.2 g-Fe 时土壤中绝大部分的 NO₃⁻-N 仍未能得到还原。

2.2 空白加标实验中不同还原碱解体系对 NO₃⁻-N 的还原

在空白加标实验中，NO₃⁻-N 回收率 (y) 随着加标量 (x) 的增加而降低，且呈幂函数关系，相关性系数 (r^2) 达 0.8940 ~ 0.9885（图 1）。根据 DZ/T 0130.3—2006，当被测组分含量为 1 ~ 100 mg/kg 时，加标回收率的允许限为 90% ~ 110%^[33]。以回收率 90% 计，由回归方程得到 0.2 g-Fe、1 g-Fe 和 1 g-ZnFe 可还原的 NO₃⁻-N 量分别为 26.6、57.8 和 203.5 μg，若以土样称取量 2 g 计，则分别相当于土壤 NO₃⁻-N 含量 13.3、28.9 和 101.7 mg/kg。然而，此估算值与进行土样实际测定时的情况有较大偏离。以 1 g-ZnFe 为例，NO₃⁻-N 含量低于 101.7 mg/kg 的供试土样有 7 个（D1 ~ D6

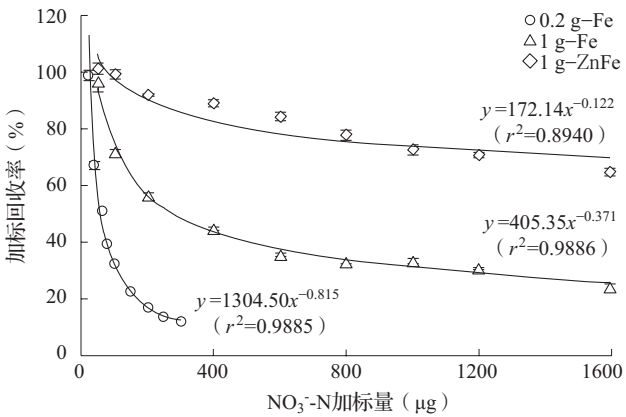


图 1 空白加标实验中不同还原碱解体系的 NO₃⁻-N 加标回收率

和 S3)，但仅有 3 个土样的 NO₃⁻-N 还原率达到了 90% 以上，最低的仅为 77.5%（S3）（表 1、表 2）。2.3 样品加标实验中不同还原碱解体系对 NO₃⁻-N 的还原

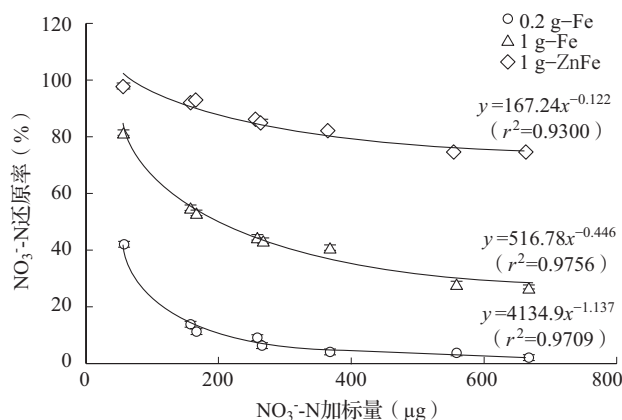
对土样 D1 和 S1 进行加标实验发现，还原碱解氮测定值和 NO₃⁻-N 回收率都表现为 0.2 g-Fe < 1 g-Fe < 1 g-ZnFe（表 3）。以 S1 和加标 200 μg NO₃⁻-N 为例，0.2 g-Fe、1 g-Fe 和 1 g-ZnFe 的测定值分别比不加标时高 -2.4、62.4 和 145.3 μg，即 NO₃⁻-N 回收率分别为 -1.2%、31.2% 和 72.6%。1 g-ZnFe 的 NO₃⁻-N 回收率保持在 68.5% ~ 91.2%，而 0.2 g-Fe 甚至不及 1.5%，与盛海君等^[21]的研究结果接近。

与空白加标实验不同，样品加标实验还涉

表3 样品加标实验中不同还原碱解体系的测定值和 NO_3^- -N 加标回收率

土样编号	NO_3^- -N 加标量 (μg)	还原碱解氮 (μg)			NO_3^- -N 回收率 (%)		
		0.2 g-Fe	1 g-Fe	1 g-ZnFe	0.2 g-Fe	1 g-Fe	1 g-ZnFe
D1	0	238.4 $\pm$ 4.0e	260.5 $\pm$ 5.2b	269.7 $\pm$ 3.7a	—	—	—
	100	239.9 $\pm$ 5.9e	303.3 $\pm$ 6.6b	360.9 $\pm$ 4.6a	1.4	42.8	91.2
	200	240.6 $\pm$ 5.5e	331.8 $\pm$ 13.4b	437.6 $\pm$ 10.2a	1.1	35.6	83.9
	500	242.0 $\pm$ 8.0e	377.3 $\pm$ 12.5b	635.3 $\pm$ 23.0a	0.7	23.4	73.1
S1	0	159.3 $\pm$ 7.1e	228.1 $\pm$ 4.4b	293.7 $\pm$ 6.8a	—	—	—
	100	157.9 $\pm$ 3.1e	256.7 $\pm$ 2.8b	366.5 $\pm$ 5.2a	-1.4	28.6	72.8
	200	156.9 $\pm$ 4.0e	290.5 $\pm$ 2.3b	439.0 $\pm$ 9.8a	-1.2	31.2	72.6
	500	155.5 $\pm$ 4.5e	322.5 $\pm$ 10.3b	636.3 $\pm$ 10.5a	-0.8	18.9	68.5

及了土壤中原有 NO_3^- -N 的还原, 因而相同加标水平下的 NO_3^- -N 还原率与回收率并不一致。有土样存在时, NO_3^- -N 还原率 (y) 和加标后的总 NO_3^- -N 量 (x) 仍可用幂函数进行描述 (图 2)。以还原率 90% 计, 由回归方程得到 0.2 g-Fe、1 g-Fe 和 1 g-ZnFe 可还原的 NO_3^- -N 量分别为 29.0、50.3 和 153.2 μg , 是空白加标实验相应估算值的 108.9%、87.1% 和 75.4%。对比表 2 中的土样测定情况可以发现, 样品加标实验与空白加标实验一样, 也过高估计了 1 g-Fe 和 1 g-ZnFe 适用的土壤 NO_3^- -N 范围。有研究也发现, 还原一定量 NO_3^- -N 所需的还原剂 (戴氏合金) 用量在有无土样存在时相差较大^[26]。

图2 样品加标实验中不同还原碱解体系的 NO_3^- -N 还原率

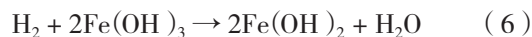
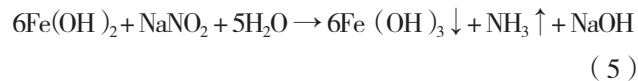
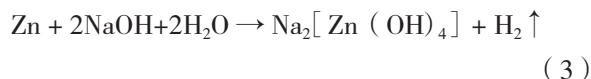
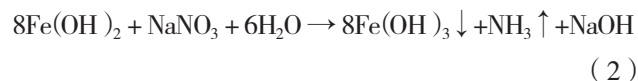
3 讨论

3.1 3种 FeSO_4 还原碱解体系的适用性

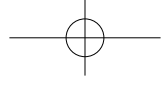
还原碱解扩散法自 20 世纪 70 年代起在我国得到广泛的应用, 当时土壤 NO_3^- -N 含量一般为 0.5 ~ 50 mg/kg^[17], 春播前肥力较低的田块大多在 5 ~ 10 mg/kg, 肥力较高的田块可达 20 mg/kg 以

上^[2]。在此情况下, 0.2 g-Fe^[19] 和 1 g-Fe^[17-18] 得到了较多推荐, 并作为土壤有效氮的常规分析方法沿用至今。近 30 年来 NO_3^- -N 在农田土壤中逐渐累积^[28], 且受施肥、降水、秸秆还田、耕作方式等因素的影响在不同田块、剖面不同深度、作物不同生育期呈现出明显的差异性^[34-37]。以小麦和玉米种植为例, 在常规施肥水平下 0 ~ 20 cm 耕层土壤 NO_3^- -N 含量, 一些田块不足 10 mg/kg^[34], 大多数为十几到几十 mg/kg^[35-36], 少数甚至高达 100 mg/kg 以上^[37]。随着土壤 NO_3^- -N 含量的增加, 还原碱解扩散体系对 NO_3^- -N 的还原程度逐渐降低 (表 2、表 3、图 1、图 2)。因此, 根据土壤 NO_3^- -N 含量建立和选择合适的还原碱解体系, 对准量化土壤有效氮和指导氮肥合理施用具有重要的现实意义。

在 NaOH 溶液中, 单一还原剂 FeSO_4 和混合还原剂 Zn- FeSO_4 主要通过以下反应实现对 NO_3^- -N 的还原 (以 NaNO_3 为例)^[14, 17]:



在采用 FeSO_4 单一还原剂时, NO_3^- -N 的还原主要通过反应 (2) 进行。经计算, 若反应完全进行, 1.0 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 可还原 6.29 mg NO_3^- -N。在空白加标实验中, 0.2 g-Fe 和 1 g-Fe 仅分别最多还原



了 34.8 和 390.8 $\mu\text{g NO}_3^-$ -N, 对应的 NO_3^- -N 回收率也仅为 11.6% 和 24.4% (图 2)。研究发现, NO_3^- -N 还原程度受 FeSO_4 添加量、粒径等因素的影响, 0.2 ~ 1.8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对 1 mg NO_3^- -N 的还原回收率仅为 10.85% ~ 43.87%, 粉剂的还原效果比粒剂好^[27]。0.2 g-Fe 尽管有 Ag_2SO_4 作催化剂, 但由于 FeSO_4 添加量小, 对 NO_3^- -N 的还原能力较为有限, 本实验中仅在 NO_3^- -N 加标量最低 (20 μg) 时的回收率达到了 90% 以上。1 g-Fe 由于 FeSO_4 用量增加, 对 NO_3^- -N 的还原能力明显得到了提高 (表 2、表 3、图 1)。然而, 由于 Fe^{2+} 还原能力有限, 且碱性介质不利于反应 (2) 的进行, 因此, NO_3^- -N 的还原往往并不彻底。在加标量高于 50 μg 时, 1 g-Fe 的 NO_3^- -N 回收率已不及 90% (图 2)。可见, 以 FeSO_4 作为单一还原剂的还原碱解体系只适用于土壤 NO_3^- -N 含量相对较低的情况。从空白加标实验结果来看, 若要使 NO_3^- -N 回收率达到 90% 以上, 0.2 g-Fe 和 1 g-Fe 适宜的 NO_3^- -N 量应分别低于 26.6 和 57.8 μg (图 1)。基于该估算值并以常规称样量 2.00 g 计, 0.2 g-Fe 目前仅适用于少部分土壤 NO_3^- -N 含量较低 ($\leq 13.3 \text{ mg/kg}$) 的农田; 1 g-Fe 适宜的土壤 NO_3^- -N 含量应低于 28.9 mg/kg, 适用于大多数农田。然而, 在采用土样进行实际测定时, 适宜的土壤 NO_3^- -N 最高含量要低于本实验的估算值: 尽管 D6 的土壤 NO_3^- -N 含量低于 13.3 mg/kg, 但 0.2 g-Fe 的还原率仅为 64.6%; 除 D3 外的 5 个麦田土壤 NO_3^- -N 含量低于 28.9 mg/kg, 但 1 g-Fe 的还原率都未达到 90% (表 2)。

采用混合还原剂 Zn- FeSO_4 时, NO_3^- -N 的还原主要通过反应 4 和 5 进行, H_2 使绝大部分 NO_3^- 还原为 NO_2^- , Fe^{2+} 则将 NO_3^- 继续还原为 NH_3 。值得注意的是, 在反应 (5) 和 (6) 中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的反复循环, 可有效保证 Fe^{2+} 的还原能力, 使 NO_3^- -N 能够在碱性条件下得到持续还原^[14, 17]。在本实验中, 1 g-ZnFe 对 NO_3^- -N 的还原能力显著高于 1 g-Fe (表 2、表 3、图 1、图 2)。这与已有的研究结果一致^[14-15, 20]。采用 Zn- FeSO_4 混合还原剂时, 尽管 NO_3^- -N 的还原机理较为复杂, 但 Zn 的加入无疑大大促进了 NO_3^- -N 的还原。Zn 粉、戴氏合金等具有比 Zn- FeSO_4 更强的 NO_3^- -N 还原能力, 并得到了一些研究者的推荐^[23-25], 但由于反应剧烈且生成的大量 H_2 会影响扩散皿的气密性, 且容易使碱液溅入内室的硼酸溶液中造成测定结果异常, 因

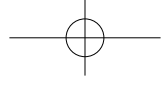
此, 应用此类还原剂必须严格控制用量^[25]。可见, 无论从 NO_3^- -N 的还原机理还是从实验结果来看, Zn- FeSO_4 都是还原碱解扩散法测定旱地土壤有效氮的良好还原剂, 适用于土壤 NO_3^- -N 含量较高的农田。从加标实验结果来看, 若要使 NO_3^- -N 还原率达到 90% 以上, 1 g-ZnFe 适宜的 NO_3^- -N 量应低于 203.5 μg (图 1) 或 153.2 μg (图 2)。为保险起见, 取较低的预测值以估算其适宜的土壤 NO_3^- -N 最高含量, 即 76.6 mg/kg (以常规称样量 2.00 g 计)。通过适当减少称样量还可使其能够用于土壤 NO_3^- -N 含量更高的情况 ($\leq 153 \text{ mg/kg}$, 以称样量 1.00 g 计)。然而, 采用土样进行实际测定时发现, 在 NO_3^- -N 含量低于此估算值的 7 个土样中, 仅 D1、D5、D6 的 NO_3^- -N 还原率达到了 90%, 其余 3 个麦田土样都在 82% 以上, 而蔬菜地土样 S3 则不及 78% (表 2)。相较而言, 1 g-ZnFe 适宜的土壤 NO_3^- -N 范围较宽, 适用于当前的一般农田土壤。

然而, 将 1 g-ZnFe 应用于施肥水平较高的蔬菜地土壤有效氮测定时应谨慎。据调查, 我国菜田土壤 NO_3^- -N 含量为 0.5 ~ 689.8 mg/kg ($n=1201$), 温室、大棚和露地菜田分别为 144.4 ± 127.0 、 138.5 ± 147.0 、 $56.6 \pm 71.4 \text{ mg/kg}$ ^[38]。宁夏引黄灌区日光温室 0 ~ 20 cm 土层的 NO_3^- -N 含量平均为 100 ~ 300 mg/kg, 最高达 500 mg/kg^[39]。本实验中的 3 个大棚蔬菜地 NO_3^- -N 含量较高 (285.3、345.1、418.1 mg/kg), 在称样量 1.00 g 的情况下, 1 g-ZnFe 的 NO_3^- -N 还原率仅分别为 58.3%、45.5%、40.5% (表 2)。盛海君等^[21]发现, 1 g Zn- FeSO_4 对两种设施土壤的 NO_3^- -N 还原率分别为 63.5% 和 64.8%, 略高于本实验结果, 这可能是由于土样来源和实验条件不同所致。可以推测, 在土壤 NO_3^- -N 极为丰富, 甚至引起次生盐渍化障碍时, 本实验中的 3 种还原碱解体系都不能使 NO_3^- -N 得到充分还原, 仍有相当数量的 NO_3^- -N 未能包含在测定结果中。

3.2 旱地土壤有效氮测定的两个建议

3.2.1 不可忽视体系碱度对还原碱解氮测定的影响

一般认为, 体系碱度越高, 土壤碱解氮测定值越高^[22, 40]。碱浓度较高时, 既有利于土壤有机氮的分解释放, 也有利于土壤矿化氮的快速扩散。但有研究发现, NaOH 溶液以 1 mol/L 为宜, 浓度过高过低都会使 NH_4^+ -N 回收率降低^[24]。由化学方法测得的土壤有效氮仅仅是衡量土壤氮素化学有效性的相对数值, 从化学形态和数量上都不等同于植



物从土壤中获得的那部分氮,因此,只有在相同条件下测得的结果才能用于比较。在常规碱解扩散法(不加还原剂)中,NaOH溶液的加入体积基本一致(10 mL),而普遍使用的浓度有1.0^[2-3, 11, 19]和1.2 mol/L两种^[16-17, 20-21]。研究者在表述实验方法时,常仅以碱解扩散法这一方法名称而概之,忽略了所采用的体系碱度。因此,建议研究者在发表学术论文时能够明确所使用的NaOH浓度和用量,今后最好使用统一的体系碱度以提高实验结果的可比性。

在还原碱解扩散法中,还应考虑还原剂种类和用量对体系碱度的影响。由于FeSO₄消耗NaOH,因此,需要根据FeSO₄用量来调整NaOH浓度,以使反应体系能够维持相当的碱度,保证土壤含氮有机物质的水解和氮的快速扩散。虽然Zn也与NaOH反应,但生成的Na₂[Zn(OH)₄](或Na₂ZnO₂)呈碱性,因而一般不考虑Zn对体系碱度的影响。据研究,1.0 g FeSO₄·7H₂O可使还原碱解体系的碱度由1.2 mol/L降至0.4 mol/L,而0.2~1.0 g Zn基本没有影响^[23, 30]。在还原碱解扩散法中,过高或过低的体系碱度都是不利的,甚至会出现截然相反的实验结果。陆迁树等^[22]以1 g Zn-FeSO₄作还原剂发现,1.8 mol/L NaOH的加入体积应在8 mL以上,15 mL时是否添加还原剂对测定结果无影响,而当NaOH浓度降至1.2 mol/L以下时加还原剂的测定结果低于不加还原剂(该实验以1 g水稻土作为加标实验的基质,其推荐的NaOH用量是否适用于旱地土壤尚需确认)。在一些研究中,相同还原剂对相同加标量的NO₃⁻-N回收率不同,其原因很可能就在于体系的初始碱度的不同。例如,同样是1.0 g FeSO₄·7H₂O作还原剂,本实验对1 mg NO₃⁻-N的回收率为33.5%(图1),略高于周祖澄等^[27]的26.6%,而两者的NaOH浓度分别为1.72和1.35 mol/L。由反应(1)和(3)可以计算出,FeSO₄·7H₂O添加量为1.0 g时,需要将NaOH浓度分别提高0.14和0.68 mol/L(保持体积10 mL不变)。本实验及文献^[2-3, 25, 27]正是采用此方法来设置不同还原碱解体系的碱度。一些研究则在相同的NaOH用量下比较不同用量FeSO₄的还原效果,或在加标实验中未考虑标准溶液体积对体系碱度的影响^[30, 41]。此外,在根据还原剂调整体系碱度时还需要考虑碱度变化对土壤有机氮水解的影响,但这一情况较为复杂,在有机质含量丰富的森林土壤中表现明显^[42],

对一般农田土壤尚有待研究。

3.2.2 分别测定土壤碱解氮和NO₃⁻-N

从本实验结果来看,当蔬菜地土壤NO₃⁻-N含量较高时,目前应用最为普遍的3种还原碱解体系均不能将土壤中的绝大部分NO₃⁻-N还原并测出(表2、表3)。有研究者建议分别测定设施蔬菜地的土壤碱解氮和NO₃⁻-N,并将两者之和作为有效氮^[21],这不失为一个较好的解决方案。判定土壤有效氮的测定方法是否合适,应首先取决于测定结果与作物生长效应是否具有相关性。虽然土壤碱解氮与作物吸氮量或产量相关性的报道不尽一致,但计入土壤NO₃⁻-N可以提高它们的相关性已成为研究者的共识^[4, 43-45]。将土壤碱解氮和起始矿质氮作为两个相对独立的因子,综合分析其与作物生长效应的关系,可以更好地指导氮肥施用和作物生产。

鉴于以下原因,笔者建议对于一般的旱地农田也分别测定土壤碱解氮和NO₃⁻-N,从而更好地反映土壤供氮状况和指导氮肥施用。一是碱解氮和NO₃⁻-N具有不同的土壤肥料学意义。除了少量氨基酸和酰胺外,土壤有机氮必需通过矿化作用转变为无机氮后才能被植物吸收,因而对正在生长的植物而言,土壤易矿化有机氮实际上是潜在有效氮,反映了近期内的土壤供氮状况。NO₃⁻-N不易被土壤胶体吸附,可随质流到达根系被植物直接吸收,是旱地土壤速效氮的主要形态,反映了当前的土壤供氮状况。一些研究发现,用一定深度土壤的起始NO₃⁻-N可作为当季作物的供氮指标^[6-7]。尽管土壤易矿化有机氮和NO₃⁻-N存在一定的联系,但两者的供氮规律和生物有效性相差较大,分别进行测定有利于从不同角度了解土壤的供氮特征。在施肥水平较高的情况下,NO₃⁻是土壤可溶性盐的重要组成,往往也需要单独进行测定以满足次生盐渍化、农业面源污染等科学问题的需要^[38-39]。二是在当前的土壤肥料工作中,将碱解氮和NO₃⁻-N分别进行测定并不会增加过多的工作量。由常规碱解扩散法到还原碱解扩散法的改进,除使测定结果能够包括土壤NO₃⁻-N外,还有操作简便和设备简单的原因^[17, 25]。测定土壤NO₃⁻-N的传统方法是酚二磺酸比色法和还原蒸馏法,但这两种方法操作繁琐且耗时颇多,不适合大批量样品的分析^[2, 16]。随着土壤农化分析技术的发展,流动注射分析仪、紫外分光光度计等仪器方法测定土壤NO₃⁻-N简便快捷且准确可靠,已逐渐成为常规分析方法^[16, 28-29]。

4 结论

(1) 采用还原碱解扩散法测定了来自小麦田和蔬菜地的 11 种供试土样, 有效氮测定值均以 0.2 g-Fe 最低, 1 g-Fe 居中, 1 g-ZnFe 最高。与 CK 相比, 0.2 g-Fe、1 g-Fe 和 1 g-ZnFe 分别使测定值增加了 6.9 ~ 14.0、8.9 ~ 77.6 和 10.2 ~ 169.5 mg/kg。

(2) 空白加标实验和样品加标实验表明, 3 种还原碱解体系的 NO_3^- -N 还原率随加标量的增加而降低, 且呈较好的幂函数关系。以回收率 90% 计, 0.2 g-Fe、1 g-Fe 和 1 g-ZnFe 在空白加标实验中可分别还原 26.6、57.8 和 203.5 μg NO_3^- -N, 在样品加标实验中则分别为 29.0、50.3 和 153.2 μg 。为保险起见, 各体系取较低的预测值以估算其适宜的土壤 NO_3^- -N 最高含量 (以常规称样量 2 g 计), 即 13.3 mg/kg (0.2 g-Fe)、25.2 mg/kg (1 g-Fe) 和 76.6 mg/kg (1 g-ZnFe)。然而, 在实际的土样测定时很可能会低于此估算值, 因为有土样时的 NO_3^- -N 还原率低于无土样时。

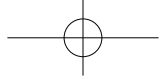
(3) 相较于 0.2 g-Fe 和 1 g-Fe, 1 g-ZnFe 具有更强的土壤 NO_3^- -N 还原能力, 能将土壤中的绝大部分 NO_3^- -N 还原并测出, 更适用于当前的一般旱地农田。然而, 将 1 g-ZnFe 应用于施肥水平较高的蔬菜地土壤有效氮测定时应谨慎。在称样量 1 g 的情况下, 1 g-ZnFe 对两个露天蔬菜地土样中 NO_3^- -N 的还原率不及 80%, 而对 3 个大棚蔬菜地土样则不及 60%。不建议在土壤 NO_3^- -N 含量丰富 (> 153 mg/kg, 以称样量 1 g 计) 时仍采用还原碱解扩散法测定土样有效氮。

(4) 建议研究者们在试验方法中明确碱解扩散法所使用的体系碱度、是否使用还原剂以及还原剂的种类和用量, 并应考虑还原剂种类和用量对体系碱度的影响, 以及今后最好使用统一的体系碱度以提高试验结果的可比性。

(5) 碱解氮和 NO_3^- -N 具有不同的土壤肥料学意义, 分别反映了土壤潜在的和当前的供氮状况。建议在旱地土壤上分别测定两者, 以从不同角度来综合反映土壤供氮特性, 进而指导氮肥的合理施用。

参考文献:

- [1] 陆景陵. 植物营养学 (上册) [M]. 2 版. 北京: 中国农业大学出版社, 2003: 131-136.
- [2] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 39-60.
- [3] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [4] 朱兆良. 土壤氮素有效性指标与土壤供氮量的预测 [J]. 土壤, 1990 (4): 177-180.
- [5] 周鸣铮. 中国的测土施肥 [J]. 土壤通报, 1987 (1): 7-13.
- [6] 叶优良, 张福锁, 李生秀. 土壤供氮能力指标研究 [J]. 土壤通报, 2001 (6): 273-277.
- [7] 杨江龙, 李生秀. 土壤供氮能力测试方法与指标 [J]. 土壤通报, 2005 (6): 145-150.
- [8] Conway E J. Microdiffusion analysis and volumetric error [M]. London: Crosby Lockwood and Son Ltd, 1939.
- [9] Masterson B. Conway's Microdiffusion Analysis: Eighty years on and still counting! [J]. The Biochemist, 2014, 36 (1): 34-39.
- [10] Bremner J G M, Shaw K A. Determination of ammonia and nitrate in soil [J]. The Journal of Agricultural Science, 1955, 46: 320-328.
- [11] Cornfield A H. Ammonia released on treating soils with N sodium hydroxide as a possible means of predicting the nitrogen-supplying power of soils [J]. Nature, 1960, 187 (4733): 260-261.
- [12] 朱兆良. 土壤氮素供应状况的研究 I. 土壤碱解时氮的释放速率作为预测植稻土壤氮素供应状况的指标 [J]. 土壤学报, 1962 (1): 55-72.
- [13] 荆国芳, 钱晓晴, 程传敏, 等. 土壤碱解氮测定中固定态铵的释放 [J]. 土壤, 1998 (6): 332-334.
- [14] 周祖澄, 王洪玉, 金振玉, 等. 旱田土壤供氮能力与氮肥有效施用的研究——I. 旱田土壤碱解氮测定方法的探讨 [J]. 吉林农业大学学报, 1982 (1): 1-7.
- [15] 邵煜庭, 甄清香, 杨菊花. 土壤碱解氮测定中几种还原剂的比较试验 [J]. 土壤肥料, 1991 (2): 45-47.
- [16] 国家林业局. 森林土壤氮的测定: LY/T 1228—2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- [17] 中国科学院南京土壤研究所. 土壤理化分析 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1978: 62-96.
- [18] 全国土壤普查办公室. 第二次土壤普查暂行技术规程 [M]. 北京: 农业出版社, 1979.
- [19] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 79-94.
- [20] 张英利, 马爱生, 杨岩荣, 等. 不同还原剂对土壤碱解氮测定结果的影响 [J]. 干旱地区农业研究, 2002 (2): 39-41.
- [21] 盛海君, 田丽云, 蒋昕, 等. 设施土壤有效氮 (碱解氮) 测定方法探讨 [J]. 实验室研究与探索, 2022, 41 (2): 5-7, 35.
- [22] 陆迁树, 刘振超, 曾仕秀, 等. 基于聚丙烯扩散皿的碱解扩散分离-酸碱滴定法测定土壤中水解性氮 [J]. 岩矿测试, 2023, 42 (1): 156-166.
- [23] 方樟法. 应用扩散法测定土壤碱解氮含量时有关还原剂的选择 [J]. 浙江农业科学, 1987 (4): 168-171.
- [24] 唐树梅, 漆智平. 旱地黄壤有效氮测定方法的探讨 [J]. 热带作物研究, 1995 (4): 41-47.



- [25] 王维进, 李仁岗. 河北平原土壤有效氮测定方法的改进及其相关研究[J]. 河北农业大学学报, 1993 (3): 52-55.
- [26] 韩琅丰, 慕康国, 江荣凤. 直接扩散法测定土壤无机氮[J]. 土壤肥料, 1994 (3): 38-43.
- [27] 周祖澄, 王洪玉, 蔡元定, 等. 吉林省主要旱田土壤有效氮测定方法探讨[J]. 土壤通报, 1981 (6): 23-26.
- [28] Zhou J, Gu B, Schlesinger W H, et al. Significant accumulation of nitrate in Chinese semi-humid croplands [J]. Scientific Reports, 2016, 6 (1): 25088.
- [29] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 土壤 硝态氮的测定 紫外分光光度法: GB/T 32737—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [30] 李忠英. 两种还原剂不同扩散时间对土壤有效氮含量测定的影响[J]. 甘肃农业科技, 2003 (8): 40-41.
- [31] 宋歌, 孙波, 教剑英. 测定土壤硝态氮的紫外分光光度法与其他方法的比较[J]. 土壤学报, 2007 (2): 288-293.
- [32] 苗杰, 李斐, 张加康, 等. 紫外分光光度法测定土壤硝态氮校正因数的优化[J]. 华北农学报, 2019, 34 (S1): 204-212.
- [33] 中华人民共和国国土资源部. 地质矿产实验室测试质量管理规范 第3部分: 岩石矿物样品化学成分分析: DZ/T 0130.3—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [34] 程文龙, 武际, 韩上, 等. 控释尿素对土壤硝态氮含量、氮素利用和小麦产量的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2020, (3): 42-46.
- [35] 李明, 李朝苏, 刘森, 等. 耕作播种方式对稻茬小麦根系发育、土壤水分和硝态氮含量的影响[J]. 应用生态学报, 2020, 31 (5): 1425-1434.
- [36] 姜春霞, 刘化涛, 张伟, 等. 减量施氮对鲜食玉米产量、氮素利用及土壤硝态氮含量的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2022 (12): 61-67.
- [37] 张水清, 岳克, 杜丽君, 等. 不同耕作方式下有机肥施用量对华北潮土性质及作物产量的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2020 (4): 84-89.
- [38] 黄绍文, 王玉军, 金继运, 等. 我国主要菜区土壤盐分、酸碱性和肥力状况[J]. 植物营养与肥料学报, 2011, 17 (4): 906-918.
- [39] 谭军利, 刘昊昊, 王西娜, 等. 宁夏引黄灌区日光温室集约种植区浅层地下水硝态氮含量与耕层土壤硝态氮含量的关系[J]. 土壤通报, 2023, 54 (2): 364-373.
- [40] 胡小凤, 苏胜齐, 王正银, 等. 碱解还原扩散法测定缓释复合肥氮素释放特性研究[J]. 植物营养与肥料学报, 2008 (2): 373-378.
- [41] 陶家声, 李月凤. 用 $\text{Zn-FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 还原测定土壤碱解氮[J]. 宁夏农林科技, 1997 (6): 29-31.
- [42] 郑红, 唐翠, 范金凤. 还原剂对森林暗棕壤碱解氮测定的影响[J]. 东北林业大学学报, 2006 (3): 59-60.
- [43] 李生秀, 付会芳, 袁虎林, 等. 几种反映旱地土壤供氮能力的方法的比较[J]. 土壤, 1990 (4): 194-197.
- [44] 王维进, 李仁岗. 河北平原土壤有效氮测定方法的评价[J]. 土壤通报, 1991 (6): 263-266.
- [45] 叶优良, 李生秀. 石灰性土壤起始 NO_3^- -N 对土壤供氮能力测定方法的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2002 (3): 310-317.

Applicability of FeSO_4 reductant system in the determination of soil available nitrogen with the modified Conway's diffusion method

WANG Xiao-li^{1*}, CHEN Bo-wen¹, LI Jing-yi¹, LU Qing-quan¹, SHENG Hai-jun^{1, 2}, WANG Xiao-bing^{1, 2} (1. Key Laboratory of Arable Land Quality Monitoring and Evaluation of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Yangzhou University, Yangzhou Jiangsu 225127; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Solid Organic Waste Resources Utilization, Nanjing Jiangsu 210095)

Abstract: As a conventional method to determine available nitrogen in dryland soils, the modified Conway's diffusion method should establish and optimize the conditions of alkali hydrolysis and reduction to ensure reliability of determination results. Nitrate reducing capacity and practical applicability of three common-used FeSO_4 reduction systems were compared through soil sample tests and recovery tests, aimed to provide reference for available nitrogen determination methods in the of soil agrochemical analysis. The measured results of available nitrogen in 11 soil samples indicated that 0.2 g-Fe system (0.20 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 1.14 mol/L NaOH) was the lowest, 1 g-Fe system (1.00 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 1.68 mol/L NaOH) was middle and 1 g-ZnFe system (0.17 g Zn, 0.83 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 1.55 mol/L NaOH) was the highest. Compared with CK (no reductant and with 1.00 mol/L NaOH), 0.2 g-Fe, 1 g-Fe and 1 g-ZnFe systems increased the measured results by 6.9-14.0, 8.9-77.6 and 10.2-169.5 mg/kg, respectively. The reduction rate of nitrate nitrogen declined with the increase of spiked level and gave a good power function relationship. Based on a recovery rate of 90%, 0.2 g-Fe, 1 g-Fe and 1 g-ZnFe systems respectively reduced 26.6, 57.8 and 203.5 $\mu\text{g NO}_3^-$ -N in the blank spike test, while 29.0, 50.3 and 153.2 μg in the matrix spike test, respectively. For lower reduction rate in the actual soil sample measurement, these values were likely to be overestimating. With higher efficiency of NO_3^- -N reduction and wider range of application than 0.2 g-Fe and 1 g-Fe, 1 g-ZnFe was more suitable for current farmland soils. Nevertheless, when a large amount of nitrate accumulated in soils, all of the three FeSO_4 reduction systems were not applicable. For alkaline-hydrolyzed nitrogen has a different significance from NO_3^- -N in soil and fertilizer science, it was recommended to separately measure alkaline-hydrolyzed nitrogen and NO_3^- -N in soil and further to integrate both as indicators of soil nitrogen supply capacity.

Key words: available nitrogen; Conway's diffusion method; reductant; nitrate nitrogen