

DOI:10.13869/j.cnki.rswc.2023.01.030.

荣国华, 周景云, 吴鸿宇, 等. 流动分析仪与凯氏定氮仪测定土壤全氮含量之比较研究[J]. 水土保持研究, 2023, 30(1): 204-208.

RONG Guohua, ZHOU Jingyun, WU Hongyu, et al. Comparative Study on the Flow Analyzer and the Kjeldahl Nitrogen Analyzer for Measuring Soil Total Nitrogen[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2023, 30(1): 204-208.

流动分析仪与凯氏定氮仪测定土壤全氮含量之比较研究

荣国华^{1,2}, 周景云^{1,2}, 吴鸿宇^{1,2}, 魏孝荣^{1,2}

(1.西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 杨凌 712100;

2.西北农林科技大学 黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西 杨凌 712100)

摘要:土壤全氮是土壤学、植物营养学、生态学、环境科学等领域研究的重要指标,简单、快速、准确地测定其含量,对于了解土壤供氮能力和肥力具有重要意义。在黄土高原选取9个地点3种典型土地利用方式下的64个土壤样品,比较了流动分析仪和凯氏定氮仪法对土壤全氮含量的测定结果,以确定流动分析仪快速测定土壤全氮的可行性。结果表明:两种方法测定土壤全氮含量结果无显著差异,测定结果之间极显著正相关($p < 0.0001$);而且流动分析仪对全氮含量的测定不受土地利用方式和土壤质地的影响。因此,连续流动分析仪可用于不同管理措施下和不同类型土壤全氮含量的快速测定。

关键词:连续流动分析仪;凯氏定氮仪;土壤全氮;土壤质地;土地利用方式

中图分类号:S151.9⁺5

文献标识码:A

文章编号:1005-3409(2023)01-0204-05

Comparative Study on the Flow Analyzer and the Kjeldahl Nitrogen Analyzer for Measuring Soil Total Nitrogen

RONG Guohua^{1,2}, ZHOU Jingyun^{1,2}, WU Hongyu^{1,2}, WEI Xiaorong^{1,2}

(1.College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Soil total nitrogen is an important indicator for research in soil science, plant nutriology, ecology, and environmental science, and its simple and rapid determination is important for understanding soil nitrogen supply capacity and fertility. In this study, we selected 64 soil samples under 3 typical land uses at 9 sites on the Loess Plateau and compared the results of the flow analyzer and Kjeldahl nitrogen analyzer for the determination of soil total nitrogen content to determine the feasibility of the flow analyzer for rapid determination of soil total nitrogen. The results show that there is no significant difference between the two analyzers in the determination of soil total nitrogen content, and the results of the flow analyzer are highly significant positive with the those of Kjeldahl method ($p < 0.0001$). Moreover, the determination of total nitrogen content by the flow analyzer is not affected by land uses and soil textures. Thus, the continuous flow analyzer can be used for rapid determination of total nitrogen content in different soil types and under different land management practices.

Keywords: continuous flow analyzer; Kjeldahl nitrogen analyzer; soil total nitrogen; soil texture; land use

收稿日期:2021-11-01

修回日期:2021-11-22

资助项目:国家自然科学基金“黄土高原土壤碳氮过程”(41622105),“耕作和侵蚀共同驱动下的土壤退化机理研究”(41977068)

第一作者:荣国华(1991—),女,山西大同人,博士研究生,从事土壤生态研究。E-mail:h1720858781@163.com

通信作者:魏孝荣(1978—),男,陕西武功人,研究员,博士生导师,主要从事土壤物质循环研究。E-mail:xrwei78@163.com

<http://stbcj.paperonce.org>

氮素是植物生长必不可少的营养元素,土壤氮含量是评价土壤氮素供应能力的重要指标之一^[1-2]。土壤全氮主要由有机氮和无机氮组成,有机氮存在于有机质、植物和微生物残体中,并且与无机氮通过固定和矿化过程相互转化^[2-3]。土壤学、植物营养学、生态学、环境科学等不同领域对土壤养分供应、植物养分吸收、温室气体排放等的研究中均需测定土壤全氮含量^[4]。

土壤全氮含量常用凯氏定氮法测定。该方法用浓硫酸和混合加速剂对样品进行消煮分解,将氮素转化为铵离子,通过测定消煮液中铵离子含量计算全氮含量。目前铵离子的定量分析主要采用蒸馏滴定法,凯氏定氮仪可以实现自动蒸馏、滴定等过程^[6],在土壤全氮分析测定中最为常用。此法虽然经典,但测定时间长,蒸馏 1 个样品需 3~5 min,且蒸馏废液中大量的高浓度碱处理不当还会引起环境污染。

连续流动分析仪在铵离子分析测定中具有较高的灵敏度和准确性等优势,被广泛使用并逐渐替代蒸馏滴定方法^[7-9]。该方法基于靛酚蓝反应原理,消煮液在碱性条件(pH≈13.0)下铵和次氯酸根反应生成氯胺,经硝普钠催化,氯胺与水杨酸反应生成蓝绿色络合物,在波长 660 nm 处比色测定^[10-11]。目前使用连续流动分析仪测定土壤全氮的研究也有报道,如宋书会等使用连续流动分析仪测定土壤全氮含量,并与凯氏定氮仪测定结果进行比较,发现两种方法测定结果无显著差异,而且呈现显著的线性相关关系^[12]。其他研究结果也表明,流动分析仪法对植物、土壤、秸秆、肥料中全氮含量的测定结果与凯氏定氮仪法无显著差异,而且流动分析仪稳定性更高^[13-16]。

目前对流动分析仪和凯氏定氮仪法测定土壤全氮的比较研究所选用的样品均来自同一类型,而且不同土地利用方式和质地下的土壤全氮、颗粒组成等性质差异巨大,其对流动分析仪法应用是否会产生影响尚不清楚,从而限制了该方法适用性的评价。本研究在黄土高原从北到南选取 9 个地点 3 种典型土地利用方式下的土壤样品为对象,用连续流动分析仪和凯氏定氮仪测定全氮含量,分析两种测定结果与不同土地利用方式和土壤质地的关系,以确定连续流动分析仪法在黄土高原土壤全氮测定中的适用性。

1 材料与方法

1.1 研究区概况和土壤样品采集

本研究在黄土高原从北到南选取 9 个土壤质地和养分状况差异显著的地点,在每个采样地点选择农

地、林地和草地 3 种土地利用方式为研究对象。9 个采样地点分别位于神木、榆林、米脂、绥德、延安、富县、黄陵、铜川、扶风(表 1)。所选取的采样地点农地主要种植玉米(*Zea mays* Linn)、高粱(*Panicum miliaceum* L.)和大豆(*Glycine max* (Linn.) Merr.);草地的优势种为多年生针茅(*Stipa grandis* P. Smirn.)和紫花苜蓿(*Lotuscorniculatus* L.);林地在神木、米脂、绥德、延安、富县、黄陵、铜川和扶风的主要优势种为松树(*Pinus*)和刺槐(*Robinia pseudoacacia* Linn),在榆林的主要优势种为榆树(*Ulmus pumila* L.)。

表 1 不同地点的土壤质地划分

地点	质地 分类	颗粒组成/%		
		黏粒	粉粒	砂粒
神木(110°49'E,38°84'N)	砂壤土	11.33	23.44	65.22
榆林(109°29'E,37°96'N)		10.27	16.96	72.76
米脂(110°18'E,37°75'N)		11.62	23.8	64.58
绥德(110°26'E,37°50'N)		13.54	26.83	59.63
延安(109°33'E,36°86'N)	黏壤土	16.29	34.29	49.42
富县(109°37'E,35°98'N)		17.71	36.84	45.45
黄陵(109°26'E,35°58'N)		19.13	38.97	41.89
铜川(109°08'E,35°07'N)		19.88	42.25	37.87
扶风(107°90'E,34°38'N)	壤黏土	25.43	44.36	30.21

2014 年 9 月,在每个地点的每个土地利用方式下布设 3 个 10 m×10 m 小区采集土壤样品。在每个小区随机选择 7 个采样点,用土钻采集 0—10 cm 和 10—20 cm 两个土层土壤样品,构成混合样品。本研究共采集 64 个样品,带回实验室后去除植物残体,风干后分别研磨过 2 mm 和 0.25 mm 筛,用于土壤颗粒组成和全氮含量测定。土壤颗粒组成使用 MS2000 激光粒度仪(Malvern Instruments Ltd. UK)测定^[17]。

1.2 土壤样品消解

土壤样品用硫酸铜—硫酸钾硫酸消解后供全氮测定^[10]。称取 0.500 0 g 土壤样品于消煮管,加入 1.8 g 催化剂(K₂SO₄:CuSO₄:Se=100:10:1)和 5 ml 浓硫酸,摇匀后置于自动消解炉上加热,在 360℃消煮至消解液澄清,同时做空白试验。消解结束后冷却至室温,定容至 100 ml,摇匀以备分析测试。

1.3 凯式定氮仪测定土壤全氮

本研究中凯式定氮法测定土壤全氮所用仪器为全自动凯氏定氮仪(KjelFlexK-360),配置 DL15 型自动滴定仪和 DG115-SC 电极;滴定管容积为 20 ml,分辨率为 1/10000,电位分辨率为 0.1 mV。本方法所用试剂为 40%氢氧化钠、20 g/L 硼酸、0.02 mol/L(1/2 H₂SO₄)标准溶液、0.01 mol/L(1/2 H₂SO₄)标准溶液。测定过程按

照仪器说明和要求操作。

1.4 连续流动分析仪测定土壤全氮

流动分析仪法测定土壤全氮所用的仪器设备为 AA3 型连续流动分析仪(德国布朗—卢比公司生产),配置有 MT7 和 MT82 化学模块,双通道,含 AACE 操作软件。本方法所用试剂为碱性缓冲溶液、水杨酸钠溶液、次氯酸钠溶液、4%硫酸溶液、硫酸铵储备液(1 000 mg N/L)。测定过程按照仪器说明和要求操作。

1.5 数据处理

使用 JMP Pro 13 软件进行数据分布检验、t 检验以及相关性分析。由于土壤全氮含量不可能为 0,因此,对凯氏定氮仪和流动分析仪测定的土壤全氮值

进行线性拟合时,将其截距设为 0。所有图表均采用 Excel 2016 软件绘制。

2 结果与分析

2.1 凯氏定氮仪和流动分析仪测定土壤全氮含量比较

流动分析仪测定的土壤全氮含量范围为 0.24~2.24 g/kg,平均值为 0.89 g/kg,凯氏定氮仪测定的土壤全氮含量范围为 0.28~2.12 g/kg,平均值为 0.87 g/kg。两种分析方法测定结果之间有着极显著正相关关系,回归直线斜率接近 1($p<0.000\ 1$)(图 1);t 检验结果表明,双尾检验 $p>0.05$,两种方法测定的土壤全氮含量无显著差异(表 2)。

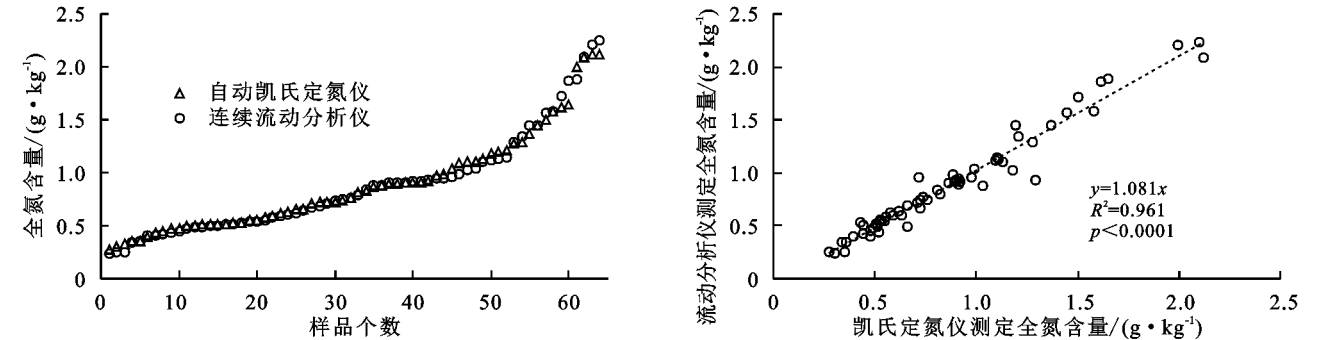


图 1 流动分析仪和凯氏定氮仪测定全氮含量及其线性相关分析

表 2 流动分析仪和凯氏定氮仪测定全氮含量 t 检验

项目	不同土地利用方式			不同土壤质地			所有测定样品
	农地	林地	草地	砂壤土	黏壤土	壤黏土	
流动分析仪测定平均值/(g·kg ⁻¹)	0.58	1.07	0.88	0.61	0.98	1.40	0.89
凯氏定氮仪测定平均值/(g·kg ⁻¹)	0.58	1.05	0.87	0.61	1.00	1.31	0.87
平均值差/(g·kg ⁻¹)	0.00	0.02	0.04	0.01	0.00	0.09	0.02
标准误差	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.04	0.01
95%上限	0.04	0.06	0.09	0.03	0.05	0.17	0.04
95%下限	-0.04	-0.03	-0.01	-0.02	-0.05	0.01	-0.01
样品数	18.00	30.00	16.00	28.00	26.00	10.00	64.00
相关性	0.94	0.97	0.99	0.99	0.96	0.98	0.98
t 比	0.07	0.85	1.68	0.67	0.07	2.47	1.43
自由度	17.00	29.00	15.00	27.00	25.00	9.00	63.00
概率> t	0.95	0.40	0.12	0.51	0.94	0.04	0.16
概率>t	0.47	0.20	0.06	0.25	0.47	0.02	0.08
概率<t	0.53	0.80	0.94	0.75	0.53	0.98	0.92

2.2 土地利用方式对全氮测定结果的影响

流动分析仪和凯氏定氮仪测定的农地、林地和草地的土壤全氮含量分别为(0.58±0.05),(0.58±0.05),(1.07±0.09),(1.05±0.09),(0.88±0.12),(0.87±0.11) g/kg,测定结果接近。两种方法测定结果在农地、林地和草地的相关系数分别为 0.94,0.97,0.99($p<0.01$)(表 2),斜率均接近 1(图 2)。t 检验结果显示,双尾检验 $p>0.05$,两种方法在不同土地利用方式下

测定的全氮含量无显著差异。因此,流动分析仪和凯氏定氮仪对土壤全氮含量的测定结果不受土地利用方式的影响。

2.3 土壤质地对全氮测定结果的影响

通过测定土壤样品颗粒组成,根据国际制土壤质地分级标准,将每个地点的土壤质地划分为砂壤土、黏壤土和壤黏土。流动分析仪和凯氏定氮仪测定的砂壤土、黏壤土和壤黏土全氮含量分别为(0.61±0.02),

(0.61 ± 0.02) g/kg, (0.98 ± 0.03), (1.00 ± 0.03) g/kg, (1.40 ± 0.09), (1.31 ± 0.09) g/kg。两种方法测定的砂壤土、黏壤土和壤黏土全氮含量的相关系数分别为 0.99, 0.96, 0.98 ($p < 0.01$) (表 2), 斜率均接近 1 (图 2)。t 检验结果显示, 双尾检验 $p > 0.05$, 两种方法对不同

质地土壤全氮含量的测定无显著差异 (表 2)。此外, 流动分析仪和凯氏定氮仪测定的全氮差值与土壤黏粒 ($p = 0.1601$)、粉粒 ($p = 0.2018$) 和砂粒 ($p = 0.1789$) 含量无显著的线性关系 (图 3)。因此, 两种仪器的测定全氮含量不受土壤质地的影响。

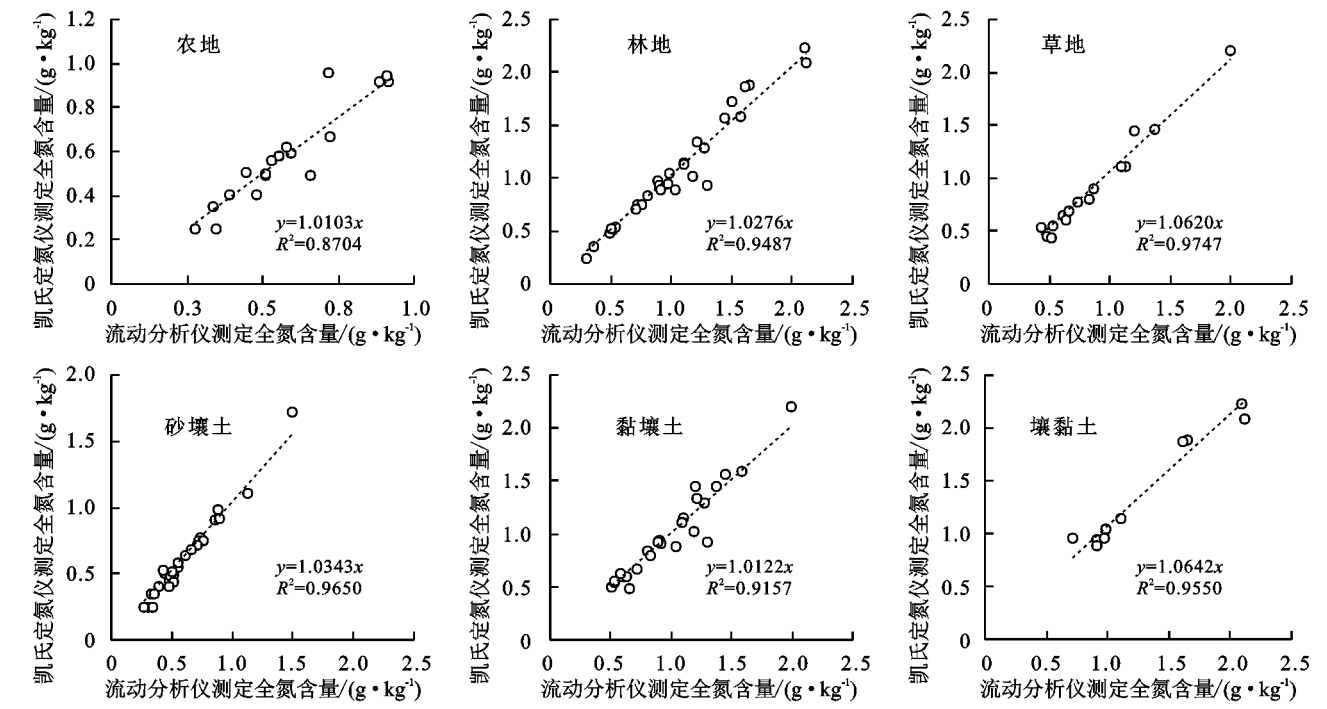


图 2 不同土地利用方式和土壤质地下流动分析仪和凯氏定氮仪测定结果线性相关分析

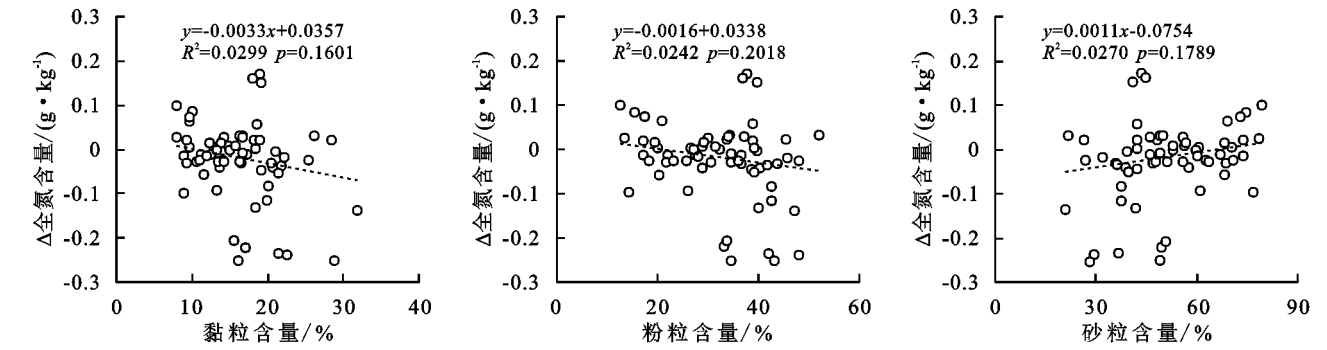


图 3 流动分析仪和凯氏定氮仪测定全氮差值与土壤质地的线性相关分析

3 讨论

流动分析仪法测定的土壤全氮含量与凯氏定氮仪法测定结果无显著差异, 而且极显著正相关, 这与以前的研究结果一致^[12-13]。因此, 流动分析仪法可用于黄土高原土壤全氮含量的测定。另外, 流动分析仪测定全氮含量所用的试剂量远小于凯氏定氮仪, 试剂配制时间和仪器调试时间约需要 2 h, 按照测定速率 50 个/h, 每天可测定 300 样次, 适合于大批量样品的测试。

本研究选取不同土地利用方式和土壤质地的样品进一步检验流动分析仪法的可行性。结果表明, 3 种土地利用方式下两种方法测定的全氮含量呈极显著正相关, 且斜率均接近于 1, 表明流动分析仪测定

全氮含量不受土地利用方式影响。这是由于土壤样品经硫酸消解后, 有机氮转化为无机氮, 以 NH_4^+ 的形式存在。尽管不同方法测定铵态氮的原理有所不同, 但是由于在标准曲线控制下, 其测定结果无显著差异。即使农地施用化肥, 两种方法测定的全氮结果也无显著差异。因此, 流动分析仪法不受土地利用方式的影响。

在本研究中, 两种方法测定的全氮的差值与黏粒、粉粒和砂粒含量均无显著关系, 表明两种方法测定结果不受土壤质地的影响。尽管不同级别土壤颗粒中氮含量差异较大, 但经过消解后均转化为无机氮。因此, 土壤质地的差异并不会影响到两种方法测定结果。但需要注意的是, 流动分析仪测定 NH_4^+ 最

佳范围为 0~25 mg/L,对于全氮含量较高的土壤样品,在使用流动分析仪测定时需适当稀释。

4 结论

(1) 连续流动分析仪测定土壤全氮时具有分析速度快、消耗试剂少、准确度和精密度较高等优点,对大批量的样品进行检测非常经济、快捷。该方法与凯氏定氮法相比无显著差异,表明这两种测定方法在黄土高原土壤中具有可比性。

(2) 流动分析法对全氮含量的测定不受土地利用方式和土壤质地的影响,可用于不同管理措施和不同类型土壤。

参考文献:

- [1] Stevenson F J. Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients [M]. New York: John Wiley & Sons, Hoboken, 1986.
- [2] Chen B Q, Liu E K, Tian Q Z, et al. Soil nitrogen dynamics and crop residues. A review [J]. *Agronomy for Sustainable Development*, 2014, 34(2): 429-442.
- [3] Mooshammer M, Wanek W, Hammerle I, et al. Adjustment of microbial nitrogen use efficiency to carbon: nitrogen imbalances regulates soil nitrogen cycling [J]. *Nature Communication*, 2014, 5: 1-7.
- [4] Marschner H. mineral nutrition of higher plants[M]. 2nd Edition. London: Academic Press, 1995: 313-404.
- [5] Sáez-Plaza P, Navas M J, Wybraniec S, et al. An overview of the Kjeldahl method of nitrogen determination. Part II. Sample preparation, working scale, instrumental finish, and quality control[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2013, 43(4): 224-272.
- [6] Bremner J M. Methods of soil analysis, part 3: Chemical methods[M]. New York :John Wiley & Sons, 2020.
- [7] McLeod S. Determination of total soil and plant nitrogen using a micro-distillation unit in a continuous flow analyzer [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 266: 113-117.
- [8] 夏倩,刘凌,王流通,等.连续流动分析仪在水质分析中的应用[J].*分析仪器*, 2012(2): 64-68.
- [9] 罗宏德,王沙毅.连续流动分析技术的发展与应用[J].*现代科学仪器*, 2010(5): 131-132.
- [10] 鲍士旦.土壤氨化分析[M].北京:中国农业出版社, 2000.
- [11] 贝美容,罗雪华,杨红竹. AA3 型连续流动分析仪(CFA)同时测定橡胶叶全氮、全磷、全钾的方法研究[J].*热带作物学报*, 2011, 32(7): 1258-1264.
- [12] 宋书会,张金尧,汪洪.连续流动分析仪与自动凯氏定氮仪测定土壤全氮含量比较[J].*中国土壤与肥料*, 2019(5): 207-212.
- [13] 张英利,许安民,尚浩博,等. AA3 型连续流动分析仪测定土壤和植物全氮的方法研究[J].*西北农林科技大学学报*, 2006, 34(10): 128-132.
- [14] 温云杰,李桂花,黄金莉,等.连续流动分析仪与自动凯氏定氮仪测定小麦秸秆全氮含量之比较[J].*中国土壤与肥料*, 2015(6): 146-151.
- [15] 武娟,章明洪.用 AA3 型连续流动分析仪测定复混肥料中氨态氮的方法研究[J].*化肥工业*, 2008, 35(3): 27-31.
- [16] 毛红祥,桂素萍,肖植特. AA3 型连续流动分析仪测定有机肥料全氮含量[J].*中国土壤与肥料*, 2015(3): 116-119.
- [17] 刘雪梅,黄元仿.应用激光粒度仪分析土壤机械组成的试验研究[J].*土壤通报*, 2005, 36(4): 579-582.
- [25] 张超,张海,周旭,等.苹果专用肥对果园土壤理化性质及苹果产量、品质的影响[J].*中国土壤与肥料*, 2017(4): 24-30.
- [26] 赵佐平,高义民,刘芬,等.化肥有机肥配施对苹果叶片养分、品质及产量的影响[J].*园艺学报*, 2013, 40(11): 2229-2236.
- [27] 刘景坤,吴松展,程汉亭,等.食用菌菌渣基质化利用研究进展[J].*热带作物学报*, 2019, 40(1): 191-198.
- [28] 薛进军,辛德惠,吴文良,等.成龄苹果园树盘养蚯蚓的综合效应研究[J].*中国果树*, 1994(1): 20-21, 26.
- [29] 吴迪,刘满强,焦加国,等.不同有机物料接种蚯蚓对设施菜地土壤培肥及作物生长的影响[J].*土壤*, 2019, 51(3): 470-476.
- [30] 温美娟,党娜,翟丙年,等.施肥配合薄膜生草二元覆盖有效提高渭北苹果的产量和品质[J].*植物营养与肥料学报*, 2016, 22(5): 1339-1347.
- [31] 陈倩,刘照霞,邢玥,等.有机无机肥分次配施对嘎啦苹果生长、¹⁵N-尿素吸收利用及损失的影响[J].*应用生态学报*, 2019, 30(4): 1367-1372.
- [32] 田海成,韩明玉,李丙智,等.3 种管理措施对红富士苹果生长发育及品质的影响[J].*西北农林科技大学学报:自然科学版*, 2007, 35(9): 132-136.
- [33] 田歌,李慧峰,田蒙,等.不同水肥一体化方式对苹果氮素吸收利用特性及产量和品质的影响[J].*应用生态学报*, 2020, 31(6): 1867-1874.
- [34] 张艳珍,程存刚,赵德英,等.施氮水平对富士苹果果实钙形态及品质的影响[J].*植物营养与肥料学报*, 2021, 27(1): 87-96.
- [35] 周天华,樊庆忠.有机肥对红富士苹果生长及品质的影响[J].*中国土壤与肥料*, 2008(2): 52-55.
- [36] 程思远,李欢,梅慧玲,等.接种蚯蚓与添加有机物料对茶园土壤结构的影响[J].*土壤学报*, 2021, 58(1): 259-268.