

文章编号:1001-1498(2005)02-0209-05

森林土壤硝态氮测定中样品采集与保存方法的研究

杨乐苏, 周光益, 邱治军, 王志香, 于 彬

(中国林业科学研究院热带林业研究所, 广东 广州 510520)

摘要:通过对南方花岗岩发育的红壤样品的研究,得出以下初步结论:(1)由于降水对土壤硝态氮尤其对表土硝态氮的影响较强,因此测定土壤硝态氮的样品在采集时应避开降雨等特殊天气,最好在暴雨后1个星期或连续有3~5 d未降雨的情况下进行;(2)误差分析表明:风干、冷藏和冷冻保存平均相对误差分别为-8.16%、-5.18%、0.185%;样品保存方法以-6~-7℃下冷冻效果最好;(3)通过3组对比分析表明:土壤硝态氮提取过程中,样品振荡时间以30 min为宜。

关键词:森林土壤;硝态氮;样品采集与保存;误差分析

中图分类号:S714.5 **文献标识码:**A

Study on the Methods of Sample Collection and Keeping in Forest Soil NO₃-N Determination

YANG Le-su, ZHOU Guang-yi, QIU Zhi-jun, WANG Zhi-xiang, YU Bin

(Research Institute of Tropical Forestry, CAF, Guangzhou 510520, Guangdong, China)

Abstract: Based on the research of red soil sample that developed from granite, the results are as follows: (1) Because the content of NO₃-N in soil, especially the top soil, is infected seriously by the precipitation, soil sample should be collected on the day that avoid special weather such as rain. It is better to collect on the day without raining for 3 to 5 days or 1 week after rainstorm; (2) Three keeping ways of soil sample are taken in the test, that were wind drying, cooling and freezing. Error analysis showed that the average relative error of wind drying, cooling and freezing way were -8.16%, -5.18% and 0.185% respectively. The best keeping way is freezing (in temperature of -6~-7℃). (3) Through three group contrastive experiments, it was found that the best vibrating time of sample testing was 30 minutes.

Key words: forest soil; NO₃-N; sample collection and keeping; error analysis

土壤硝态氮(NO₃-N)既是森林土壤的养分指标,也是重要的土壤环境指标。由于土壤的硝化、矿化作用及其它因素的影响,使森林土壤NO₃-N移动性较大。对林业工作者来说,采集有代表性的土壤NO₃-N测定样品很重要,而其代表性除取样点等因素外,土壤样品采集时机也很关键;样品采集回来后,如何保存更是不能忽视。本文通过比较研究,探索采样时机、样品保存方法、振荡时间等对土壤NO₃-N测定的影响,从而确定森林土壤NO₃-N测定

的最佳方法。

1 样品采集与测定

(1)研究、测试的土壤样品来自南方花岗岩发育的红壤。为定量研究降雨过程中土壤水分条件的变化,在广州龙洞分别选择树龄相同或相近(约15 a)的阔叶林地、相思(台湾相思(*Acacia confuse* Merr.))林地和桉树(尾叶桉(*Eucalyptus urophylla* S. T. Blake))林地,从2004年5月27日开始,在一次历时

收稿日期:2004-08-26

基金项目:国家科技部社会公益项目(编号2000DB50161)及广东省自然科学基金项目(编号032384)

作者简介:杨乐苏(1964—),女,湖南新宁人,实验师,从事分析化学研究和测试工作。

3 h多,雨量为50.7 mm的暴雨过后分别取样。在每一林地分别选3个取样点,土壤取样深度为0~20 cm,20~40 cm。采样时间为:T1(5月27日暴雨后2 h)、T2(5月29日,即5月27日暴雨后24 h)、T3(6月3日,即5月27日暴雨后7 d)、T4(6月10日,即6月5日降雨后5 d)、T5(6月13日,即6月5日降雨后8 d)、T6(6月15日当天小雨后2 h),每次采样都在同一地点同一位置。

(2)将同一土壤样品分成数份,采用室内自然风干、冷藏(4~6)和冷冻(-4~-7)3种保存方法;分别在采样当天、7、14、21、42 d后测定其NO₃-N含量。

(3)在土壤NO₃-N提取过程中,样品分别采用

0、5、10、30 min、1、2、3 h连续振荡来测定土壤相同土水比(10 g/50 mL)条件下水相平衡NO₃-N含量。

(4)NO₃-N采用酚二磺酸比色法测定。

2 结果与分析

2.1 样品采集时间对土壤NO₃-N测定结果的影响

硝酸根不为土壤胶体所吸附且易溶于水,很易随水在土壤内部移动,在降雨不产生地表径流时,土壤NO₃-N的变化主要源于土壤水分条件的变化。观测期间(5月27日至6月15日)的日降雨量和各次采样时间见表1,不同采样时间各层土壤NO₃-N的测定值见表2。

表1 观测期间的日降雨量及采样时间

项目	日期(月-日)																	
	05-27	05-28	05-29	05-30	05-31	06-01	06-02	06-03	06-04	06-05	06-06	06-07~09	06-10	06-11	06-12	06-13	06-14	06-15
降雨量/mm	50.7	0	0	0	5	4.5	0	0	0	26.8	2.6	0	0	0	0	0	0	12.0
采样时间	T1		T2					T3					T4			T5		T6

表2 不同采样时间各层土壤NO₃-N的测定值

采样地点	土层深度/ cm	采样时间						mg kg ⁻¹
		T1	T2	T3	T4	T5	T6	
阔叶林-01	0~20	1.786	1.816	2.112	3.015	3.172	2.799	
	20~40	1.145	1.368	1.731	2.113	2.009	1.437	
阔叶林-02	0~20	0.877	1.222	1.260	2.091	2.295	1.724	
	20~40	0.471	0.556	0.533	0.649	0.462	0.299	
阔叶林-03	0~20	0.802	0.690	0.782	1.651	1.641	1.440	
	20~40	0.429	0.319	0.314	0.895	0.401	0.340	
相思林-01	0~20	1.976	1.907	5.119	5.596	5.899	3.438	
	20~40	1.286	1.257	1.560	1.746	1.417	0.391	
相思林-02	0~20	1.708	1.511	2.944	3.649	4.325	3.121	
	20~40	0.785	0.654	0.597	1.126	1.205	0.577	
相思林-03	0~20	2.644	2.642	3.140	3.216	2.547	1.739	
	20~40	1.528	1.265	1.087	1.132	0.810	0.247	
桉树林-01	0~20	2.873	2.970	3.927	7.635 ¹⁾	4.529	3.703	
	20~40	2.332	1.793	1.355	2.024	1.915	1.518	
桉树林-02	0~20	3.050	4.200	3.624	3.804	3.021	2.592	
	20~40	1.260	1.965	1.508	1.719	1.169	1.164	
桉树林-03	0~20	2.688	3.768	3.793	3.775	2.789	3.318	
	20~40	1.289	1.541	2.884	1.415	1.669	1.458	
平均值		1.607	1.747	2.126	2.625	2.293	1.739	

注:1)为统计计算时剔除的数据

通过对表1和表2的对比分析看出,降雨导致土壤NO₃-N含量降低,如5月27日暴雨后2 h(T1)和24 h(T2)采集土壤的NO₃-N含量很低,说明暴雨的雨水入渗到土壤并引起了土壤NO₃-N含量的变

化,其后不下雨时又逐渐恢复;暴雨后7 d(T3)土壤NO₃-N恢复到接近降雨前的水平,虽然其间有2 d下了<5 mm的降雨,但雨量小,并且森林林冠和地被物对雨水的截留和阻挡作用使入渗土壤的水很少,

对土壤 NO₃-N 含量影响不大;6 月 5 日和 6 日分别下了 26.8 mm 和 2.6 mm 的雨,但当天没有采集土壤样品,估计土壤 NO₃-N 会降低,此后的 8 d 中没有下雨,6 月 10 日(T4) 采集土壤的 NO₃-N 与 6 月 3 日(T3)的基本相近,直到 6 月 13 日(T5)都保持相对稳定的量,变化不大;6 月 15 日下了 12.0 mm 的雨,雨后 2 h 采样(T6)分析,土壤 NO₃-N 明显下降。

根据表 2 的数据,以连续 7 d 不下雨(T5)测得的土壤 NO₃-N 为依据,将土壤 NO₃-N 划分为 3 个不同 NO₃-N 含量,即: < 1.5, 1.5 ~ 3.0, > 3.0 mg · kg⁻¹。不同 NO₃-N 含量、不同层次(0 ~ 20 cm, 20 ~ 40 cm)的土壤在不同采样时间的 NO₃-N 平均变化规律见图 1、2。从图 1、2 看出:不论森林土壤的 NO₃-N 含量高或低,是表土层还是心土层,在暴雨或较大降雨后的短时间内采集的土壤(T1、T2、T6),其 NO₃-N 含量明显下降,而且 NO₃-N 含量高的土壤或 0 ~ 20 cm 表土层对降水影响的敏感性比低浓度 NO₃-N 的土壤或 20 ~ 40 cm 下层土要高。

鉴于降雨是一种特殊的天气事件,期间测定的 NO₃-N 不具有代表性,因此,土壤 NO₃-N 测定样品的采集应在暴雨后 7 d 或一般降雨停止 3 d 后进行。

另外,由于可能存在着引起土壤样品中无机 N 数量和形态发生变化的快速生物转化过程,从理论上讲,为了获取正确结果,测定无机态 N 所取土壤样品,应当立即进行分析,但对于新鲜土壤样品和没有过 2 mm 颗粒筛的土壤样品,要进行粗粒径校正。任意选取 15 个土壤样品,对其 NO₃-N 的测定结果与其粗粒径校正后的结果(表 3)进行比较发现:南方花岗岩发育的红壤,土壤(未过 2 mm 颗粒筛)直接测定 NO₃-N 的结果比校正后 NO₃-N 的含量要小 2.25 % ~ 11.4 %,平均小 5.26 %。根据 GB7850 - 87《森林土壤硝态氮的测定》误差的要求,在 NO₃-N 测定值 < 10 mg · kg⁻¹时,相对偏差可允许 10 %,所以除个别粗颗粒物较多(> 11.5 %)的样品需要校正外,多数粗颗粒物较少的样品(如本研究测试的森林土壤粗颗粒物含量都小于 11 %) ,这种校正可以忽略。

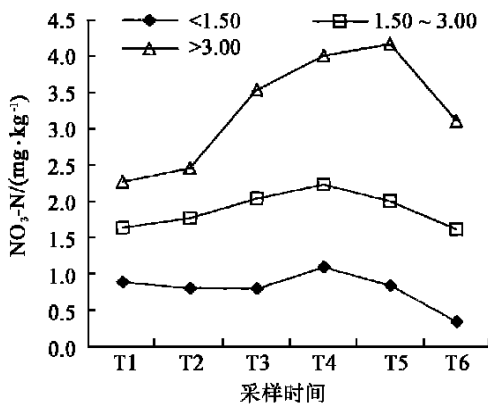


图 1 不同 NO₃-N 含量的森林土壤在不同采样时间的 NO₃-N 平均变化规律

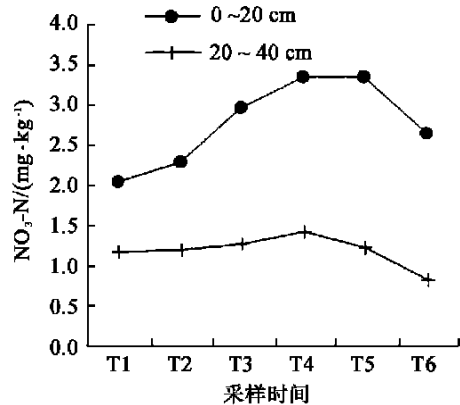


图 2 不同层次的森林土壤在不同采样时间的 NO₃-N 平均变化规律

表 3 粗粒径校正前、后土壤 NO₃-N 含量的比较

项目	样号															平均
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
校正前 NO ₃ -N 含量/(mg · kg ⁻¹)	4.06	1.78	2.74	1.20	3.11	0.98	5.87	2.56	5.00	2.50	4.21	1.23	3.50	1.51	3.32	2.91
粗颗粒物含量 / %	10.2	6.3	5.8	3.2	5.1	6.9	4.5	3.1	2.5	5.9	3.7	2.2	4.5	5.1	5.3	5.0
校正后 NO ₃ -N 含量/(mg · kg ⁻¹)	4.52	1.90	2.91	1.24	3.28	1.05	6.15	2.64	5.13	2.66	4.38	1.26	3.66	1.59	3.51	3.06
比较前增加 / %	11.33	6.74	6.20	3.33	5.47	7.14	4.77	3.12	2.60	6.40	4.04	2.44	4.57	5.30	5.72	5.15

2.2 土壤 NO₃-N 提取过程中振荡时间对测定结果的影响

土壤样品按土壤 NO₃-N 含量的低、中、高分 3 组进行实验,发现有相似的规律,土壤 NO₃-N 提取中表现为典型的一级动力学过程。样品振荡 10~30 min 后,NO₃-N 含量呈现相对稳定趋势(图 3),所以在测定土壤 NO₃-N 时,样品振荡时间建议采用 30 min。

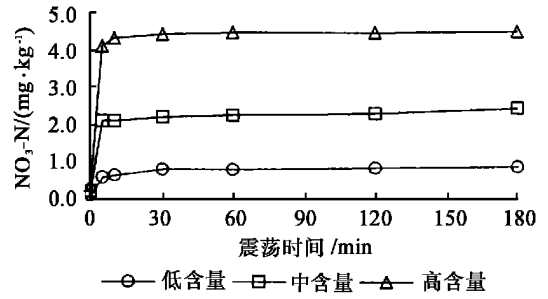


图 3 不同 NO₃-N 含量的土壤样品对振荡时间的反映

2.3 样品保存方法及时间对测定结果的影响

新鲜土壤样品采集后,任选 12 个样,采用 3 种条件保存,即:室内自然风干、冷藏(4~6 °C)和冷冻(-4~-7 °C),并分别在采样当天、7、14、21、42 d 后测定其 NO₃-N 含量(表 4)。从表 4 看出,不同的保存方法之间存在较大的差异,总体来说,冷冻保存比冷藏和室内自然风干保存的效果好,与新鲜样品当天测定的结果接近,相对误差小。风干保存

产生相对误差的绝对值 < 5.0%、5%~10%、10%~20%、> 20% 所占的比例分别为:16.67%、22.92%、41.67%、18.75%;冷藏保存产生相对误差的绝对值 < 5.0%、5%~10%、10%~20%、> 20% 所占的比例分别为:22.92%、35.42%、31.25%、10.42%;而冷冻保存产生相对误差的绝对值 < 5.0%、5%~10%、10%~20%、> 20% 所占比例分别为:52.08%、

表 4 不同保存方法和保存时间的土壤 NO₃-N 含量及误差分析

项目	样号	鲜样	7 d			14 d			21 d			42 d			合计		
			风干	冷藏	冷冻	风干	冷藏	冷冻	风干	冷藏	冷冻	风干	冷藏	冷冻	风干	冷藏	冷冻
NO ₃ -N 含量/ (mg kg ⁻¹)	1	2.80	3.04	2.63	3.15	2.96	2.83	3.24	3.19	3.34	3.02	2.46	2.06	2.70	2.91	2.72	3.04
	2	3.33	2.69	3.01	3.08	2.88	2.94	3.26	3.28	2.54	3.27	3.00	3.05	3.10	2.96	2.89	3.18
	3	1.11	0.83	1.22	1.36	1.02	1.14	1.07	1.09	1.00	1.11	0.82	1.09	0.98	0.94	1.11	1.13
	4	6.03	4.54	6.04	6.06	5.42	6.35	5.83	5.85	6.56	5.86	5.54	5.68	5.87	5.34	6.16	5.91
	5	5.14	4.17	5.10	5.00	5.21	5.38	5.12	5.68	5.51	4.82	4.70	5.14	5.01	4.94	5.28	4.98
	6	2.53	2.58	2.72	2.48	2.81	2.52	2.88	2.87	2.74	2.98	2.30	2.25	2.50	2.64	2.56	2.71
	7	4.25	3.73	3.65	4.28	4.66	3.94	4.50	4.33	4.72	4.34	3.74	4.41	4.21	4.12	4.18	4.33
	8	7.19	5.99	6.69	6.82	5.17	7.36	7.10	7.56	6.83	7.37	7.67	6.61	9.12	6.60	6.87	7.60
	9	4.06	3.37	3.84	4.04	3.48	3.99	3.80	3.98	3.54	4.48	2.96	3.49	3.59	3.45	3.71	3.98
	10	4.16	3.20	3.28	3.41	3.51	3.43	3.59	3.37	3.81	3.58	3.08	3.78	3.50	3.29	3.57	3.52
	11	1.54	1.20	1.29	1.78	1.70	1.33	1.62	1.72	1.80	1.67	1.25	1.15	1.51	1.47	1.39	1.65
	12	3.29	2.37	2.91	3.20	2.89	2.52	3.10	3.33	3.12	3.29	2.96	2.81	3.15	2.89	2.84	3.18
平均	3.79	3.14	3.53	3.72	3.48	3.64	3.76	3.85	3.79	3.82	3.37	3.46	3.77	3.46	3.61	3.77	
相对误差 e 的范围/%		-28.0	-21.2	-18.0	-28.0	-23.5	-13.7	-19.1	-23.7	-14.0	-26.5	-26.4	16.0	-28.0	-23.7	-26.4	
		~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~	~
平均相对误差/%		8.54	9.74	22.9	11.2	5.48	15.6	13.7	19.3	18.0	6.68	3.78	26.9	13.7	19.3	26.9	
		-16.3	-6.19	1.12	-5.31	-4.99	0.38	2.48	0.55	2.09	-13.5	-10.1	-2.85	-8.16	-5.18	0.185	
不同误差所占的比例/%	相对误差绝对值平均/%	18.10	9.12	7.58	11.64	7.67	6.35	7.11	11.44	6.22	14.58	10.72	7.33	12.9	9.74	6.87	
	e < 5%	8.33	16.67	50.00	8.33	50.00	50.00	50.00	0.00	50.00	0.00	25.00	58.34	16.67	22.92	52.08	
	5% < e < 10%	8.33	50.00	16.67	25.00	16.67	25.00	8.33	41.67	25.00	50.00	33.33	8.33	22.92	35.42	18.75	
	10% < e < 20%	41.67	25.00	25.00	58.33	25.00	25.00	41.67	50.00	25.00	25.00	25.00	25.00	41.67	31.25	25.00	
	e > 20%	41.67	8.33	8.33	8.33	8.33	0.00	0.00	8.33	0.00	25.00	16.67	8.33	18.75	10.42	4.17	

18.75%、25.00%、4.17%;风干、冷藏和冷冻保存平均相对误差分别为:-8.16%、-5.18%、0.185%。以相对误差的绝对值<10%为界限,风干保存样品 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的测定结果中只有39.59%的数据误差<10%,而冷藏和冷冻保存样品的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 测定结果分别有58.34%和70.83%的数据误差<10%。

前人研究发现,在-15℃条件下保存的土样, $\text{NO}_3\text{-N}$ 变化很小^[5],本研究得出的结果也证实了前人的结论。

3 结语与讨论

(1)测定土壤 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的样品采集时应避开降雨等特殊天气事件,应该在暴雨后1星期或在连续有3~5d未降雨的情况下进行。

(2)实验室分析最好直接采新鲜样品立即进行,若不能立即分析,可采用冷冻方法保存,应尽量避免

土壤水分损失。

(3)新鲜土壤样品水分含量和大于2mm颗粒物含量可通过辅助实验(土壤含水量测定及残渣中大于2mm颗粒物测定)加以校正。

(4)土壤 $\text{NO}_3\text{-N}$ 样品测定中,提取 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的过程以连续振荡30min为宜。

参考文献:

- [1] 孟盈,沙丽清. 风干烘干对不同热带森林土壤样品 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 测定结果的影响[J]. 农业环境保护, 2001, 20(5):366~367,369
- [2] [日]土壤标准分析法委员会. 土壤标准分析方法[M]. 北京:北京大学出版社,1988:66~72
- [3] 中国土壤学会农业化学专业委员会. 农业化学常规分析法[M]. 北京:科学出版社,1989:91~93
- [4] 南京农业大学. 土壤农化分析(第二版)[M]. 北京:农业出版社,1986:33~34
- [5] 于天仁,王振权. 土壤分析化学[M]. 北京:科学出版社,1988:32~33