

土壤—根系微区养分状况的研究

I. 微钾玻璃电极的应用

许曼丽 刘芷宇

(中国科学院南京土壤研究所)

生长在土壤中的植物,其根系与土壤接触界面间的养分状况直接反映了两者的需求关系。了解这一微区的养分状况,对探讨养分从土壤向根系转移的机理和有效利用都具有重要意义,有关这方面的研究七十年代以来逐渐引起了重视^[1]。但是,由于微区的研究在很大程度上取决于研究方法,既要求测定范围小,分辨力高,也要求有一定的精确性,同时更重要的是养分状况需要保持原位。因而,测定技术就成为根际微区养分状况研究的限制因素。以往这方面多借助于放射性自显影的方法,定性地观察与估算近根土壤养分的亏缺和累积,或根据土壤粘着在植物根面上紧密和松散的程度人为区分根际,根外微区土壤进行化学分析^[6,4]。六十年代初有人曾用微电极研究土壤微区的电化学性质^[2],主要是用以测定氧化还原电位和 pH 状况。近十多年来离子选择性电极迅速地发展和广泛地应用于各学科领域^[5],特别是微电极的应用,在微域土壤的研究中成为可探讨的测定方法之一,如用微铵和微 pH 玻璃电极直接测定土壤中的 NH_4^+ 和 pH 值^[3]。

本文探讨锥形微钾玻璃电极在根际微区土壤钾素原位测定上的应用及其影响因素。

材料与方 法

供试土壤为含钾丰富的西北黄土高原发育的黄绵土、含钾较低的长江冲积物发育的淀浆白土和河床泛滥物发育的砂土。这三种土壤的有关性质列于表1。交换性钾是用1N醋酸铵(pH7)浸提,水溶性钾和水溶性钠是用水浸提、火焰光度法测定。水溶性铵是水浸提后用奈氏试剂比色法测定。

供试作物为棉花和大麦。作物播种于装有土壤的4×1.5×13厘米的扁形尼龙薄膜框架内,并将其埋入装有6.5公斤土壤的盆钵中进行培育,由于所用尼龙薄膜可以使养分和水分自由通过而限制根系不能外伸,人为地造成膜内根系密集 的根际区与膜外非根际区。当作物生长到一定生育时期时将电极插入根际内,在离根不同的距离和根际外的土壤中进行原位测定。每组试验重复三次,每一距离测定8—10点,计算其平均值。

指示电极为自制的锥形微钾玻璃电极,尖端直径小于1毫米。敏感玻璃组成(克分子%)为: Na_2CO_3 27, Al_2O_3 3, ZnO 3, SiO_2 67。内参比电极为 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极,内参比溶液为0.1N KCl 。指示电极使用前先在 10^{-4} M KCl 溶液中浸泡半天进行活化,然后与带有双液接的饱和甘汞电极连接(外套管中灌注0.1M醋酸锂溶液),用输入阻抗在 10^{11} 欧姆以上能区分1—2毫伏的DD-2B型电极电位仪测定电动势。以 10^{-4} — 10^{-1} M KCl 标

表 1 供试土壤的有关性质*

Table 1 Some properties of soil samples

土壤 Soil	质地名称 Texture	粘粒含量 ($<0.001\text{mm}$) (%) Clay content	pH	K ⁺ (ppm)		水溶性钠 (ppm) Water-soluble sodium	水溶性铵 (ppm) Water-soluble ammonium
				交换性 Exchan- geable	水溶性 Water- soluble		
黄绵土 Yellow cultivated leessial soil	粉土 Silt soil	14	7.2	194	33	67	1.0
流浆白土 White bleaching paddy soil	粉土 Silt soil	20—25	6.4	47	18	48	2.7
砂土 Sandy soil	砂土 Sandy soil	<10	7.4	43	13	48	1.0

* 水:土=10:1 Water:Soil = 10:1.

准溶液为校准曲线。此浓度范围适于土壤溶液中钾素含量的范围。

试验结果与讨论

(一) 电极的主要性能

1. 校准曲线 用锥形微钾玻璃电极在室温 (18° — 20°C) 下测得:

电池: 微钾玻璃电极 | KCl 溶液 || 盐桥 (0.1M 醋酸锂) || 饱和甘汞电极, 不同浓度 KCl 溶液的电动势, 结果列于图 1, 表明在 1×10^{-4} — $1 \times 10^{-1}\text{M}$ KCl 的范围内, KCl 浓度与电动势之间呈线性响应。斜率为 55—56, 较理论值 58—59 略为偏低。

2. 选择性系数 微钾玻璃电极对 NH_4^+ 、 Na^+ 离子的选择性系数 $K_{\text{K}^+,\text{NH}_4^+}$ 和 $K_{\text{K}^+,\text{Na}^+}$ 分别为 0.81 和 0.14。此值随标准溶液浓度的大小与电极个体的差异稍有变动。变

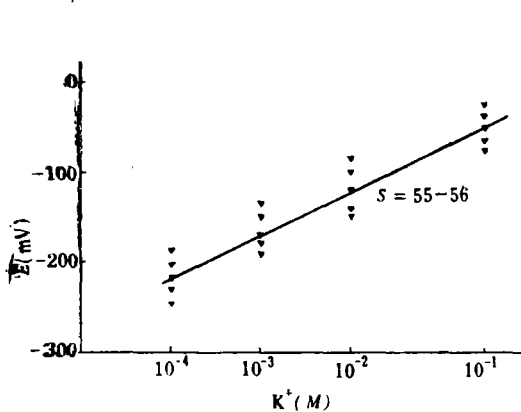


图 1 微钾玻璃电极的校准曲线

Fig. 1 Calibration curve of potassium selective micro-electrodes

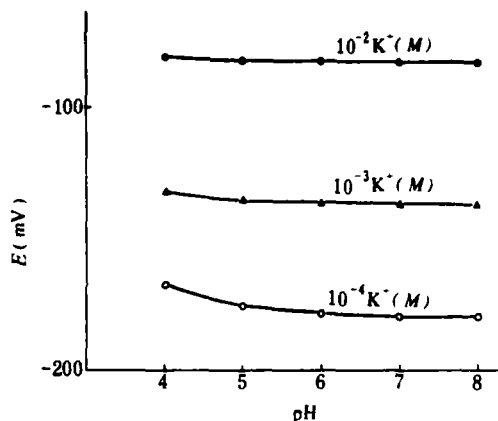


图 2 氢离子浓度对电池电动势的影响

Fig. 2 Effect of H^+ concentration on cell electrodynamic potential

动范围一般为 0.70—0.90 和 0.10—0.18。根据表 1 的结果可以认为, 在所试验的三种土壤中水溶性 NH_4^+ 的影响完全可以忽略不计, 而水溶性 Na^+ 也在允许的选择系数之内, 不产生干扰影响。

3. 抗氢性能 为了鉴定微钾玻璃电极的抗氢性能, 在不同浓度的 KCl 标准溶液 (10^{-2}M 、 10^{-3}M 、 10^{-4}M) 中, 以稀 H_2SO_4 和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 调节 pH 值进行测定。从图 2 结果来看, 可以认为电池电动势的变化与氢离子和钾离子的浓度有关。当 K^+ 离子浓度在 10^{-2}M 时, 溶液 pH 4—8 都没有对 K^+ 的测定出现干扰, K^+ 浓度在 10^{-3}M 时 pH 5 以下对电动势产生影响, 有随 pH 值下降而增高的趋势。而当 K^+ 浓度为 10^{-4}M 时, pH 6 就已开始有影响, 而且在 pH 5 以下干扰更为明显。因此微钾玻璃电极看来不适用于在 pH 和含钾量都低的土壤中进行钾素原位测定。

4. 温度范围 微钾玻璃电极在标准 KCl 溶液中, 室温在 15°C — 20°C 范围内, 温度对电池电动势变化的影响不大, 随温度每增高 1°C 电动势平均增加 1 毫伏。温度低于 15°C 或高于 20°C 时, 电池电动势变化稍大, 约相差 2—3 毫伏, 但对实测斜率的影响不明显 (图 3)。表明为了测定数据之间相互比较的准确性, 需要相对恒定的温度条件进行测定, 否则测定数值将略有偏差, 需要按温度条件作出校正。

电极在 10^{-1} — 10^{-4}M KCl 溶液中响应时间为 1—2 分钟。电极长时期间断使用, 响应范围和斜率仍保持正常。

(二) 影响电极测定的土壤条件

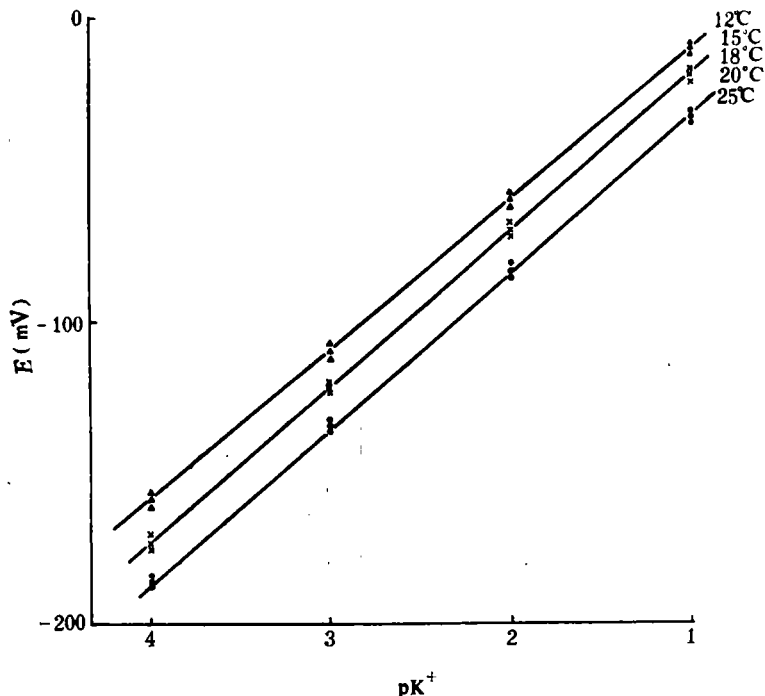


图 3 温度对微钾电极电池电动势的影响

Fig. 3 Effect of temperature on cell electrodynamic potential of potassium selective micro-electrodes

1. 平衡时间 从图 4 可以看出,在含水量高于田间持水量时(黄绵土含水量为干土重的 25%, 淀浆白土为 28%, 砂土为 15%) 电极的平衡时间为 3 分钟左右,在含水量低于田间持水量时(黄绵土含水量为干土重的 17%, 淀浆白土为 20%, 砂土为 10%), 电极平衡时间则需要 5 分钟左右。当电极达到平衡后,10 分钟内读数都很稳定。

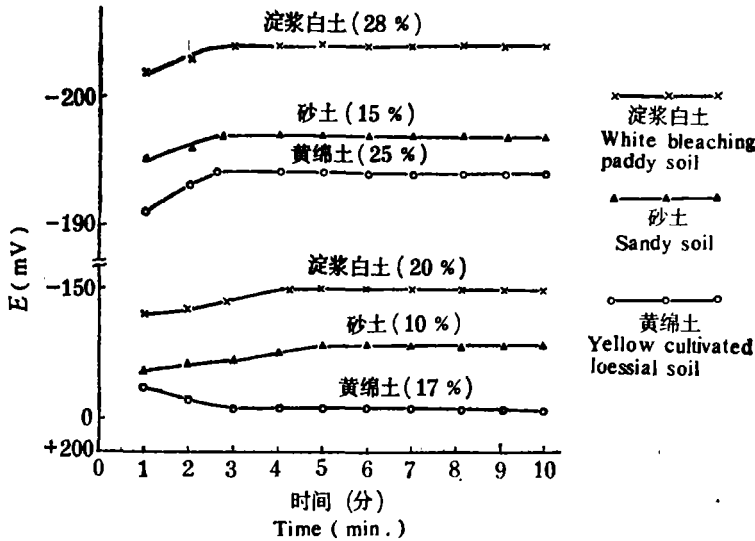


图 4 土壤含水量 (%) 对 pK 测定平衡时间的影响

Fig. 4 Effect of soil moisture content(%) on equilibrium time in pK determination

2. 土壤水分 应用电极作原位测定时,土壤水分状况影响很大,不仅影响到电极的平衡时间,而且还影响到原位测定中 K⁺ 的含量。当土壤含水量较低时,测得的钾含量比火焰光度法要高;相反,含水量高时则降低。如图 5 表明土壤含水量为干土重 10% 以下时,

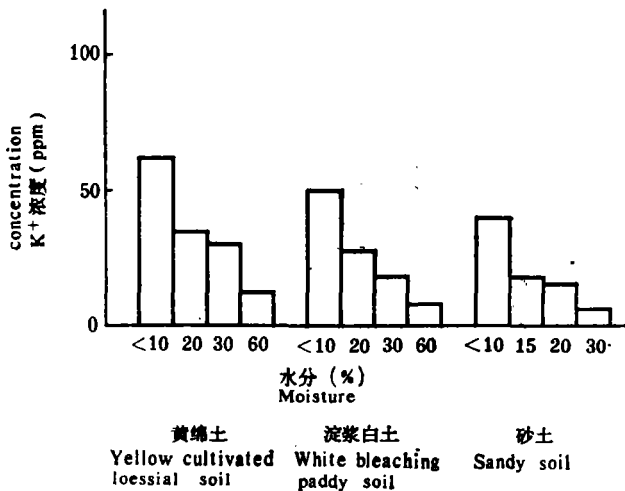


图 5 土壤含水量对 pK 测定的影响

Fig. 5 Effect of soil moisture content on pK determination

电极原位测定 K^+ 的浓度, 黄绵土为 62 ppm, 淀浆白土为 50 ppm 和砂土为 39 ppm。当土壤含水量为干土重的 60% 时, 黄绵土则为 12 ppm, 淀浆白土 < 10 ppm。而土壤含水量各为干土重的 20% 与 30% 时, 黄绵土的 K^+ 浓度则分别为 35 和 29 ppm, 淀浆白土为 27 和 17 ppm。砂土的含水量为干土重的 15—30% 时, 测得含钾量同样有规律的下降。由此可见, 在应用微钾玻璃电极进行原位测定时, 为了取得可比较的结果, 不同的土壤需要一定的含水量范围是必要的。在所试验的条件下可以认为, 黄绵土含水量为干土重的 20—25%, 淀浆白土为 25—30%, 砂土为 15—20% 均略高于田间持水量时, 所得到的电极测定结果与化学方法的结果较为接近。

(三) 电极法与化学法的对比

试验分别用 1N 醋酸铵 (pH7) 和水浸提, 火焰光度法测定了 40 个不同含钾量的黄绵土、淀浆白土与砂土的交换性钾和水溶性钾, 并与微电极原位测定土壤中钾离子活度进行比较。两种方法测得的结果其回归方程式分别为 $Y = 20.3 + 3.65X$ 和 $Y = 1.14 + 1.13X$ 。电极原位法测得的钾离子活度与火焰光度法测得的水溶性钾浓度之间的相关系数, $r = 0.931$, 达到 1% 的显著性。但与交换性钾的测定结果相关性较差, $r = 0.553$ 。由此可见, 微钾玻璃电极的测定结果, 大体上反映土壤溶液中钾的含量。因此, 应用微钾玻璃电极在一定条件下对土壤中速效钾供应状况进行原位测定是有价值的。

在含水量为干土重 30% 的土壤中添加 50 与 250 ppm 的 K 含量, 平衡一天后, 高速离心 (转速 11,500 转/分) 后取出溶液, 用火焰光度法测定钾浓度和用电极法原位测定土壤中钾的活度进行回收。实验结果表明 (表 2), 加入 50 ppm 钾量的土壤回收率很低, 只有

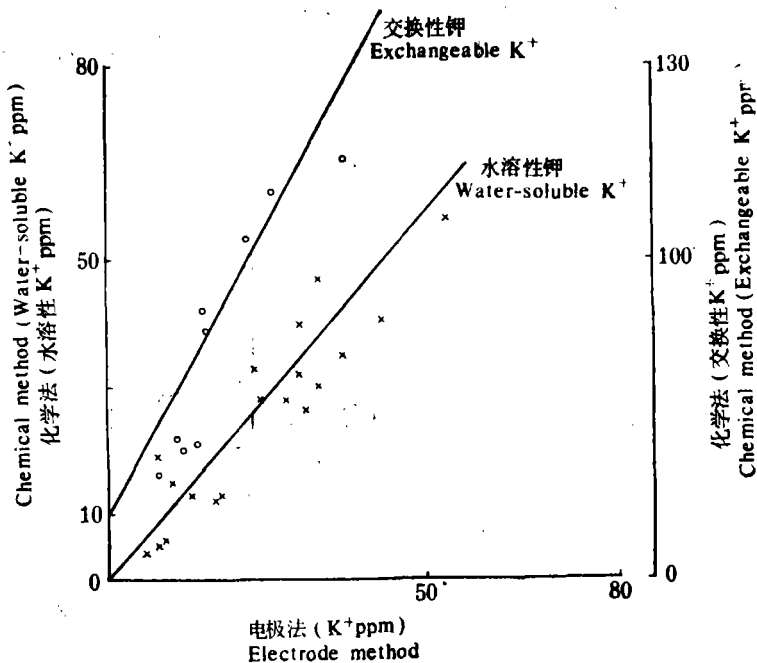


图 6 电极法与化学法比较

Fig. 6 The comparison between electrode method and chemical method

表 2 K⁺回收的试验结果*
Table 2 The experiment of K⁺ recovery

土 壤 Soil	水溶 K ⁺ 含量 (ppm) Water-soluble K ⁺ content	外加 KCl (ppm) Additional KCl	原位测定结果 (ppm) Soil determination in situ	回收率 (%) Rate of K ⁺ recovery	火焰光度法测定抽 滤液结果 (ppm) The determination of soil filtrate with flame photometric method	回收率 (%) Rate of K ⁺ recovery
黄 绵 土 Yellow cultivated loessial soil	33	50	23.5	28.3	27.2	32.8
		250	254	89.8	268	94.7
淀 浆 白 土 White bleaching paddy soil	18	50	21.1	31.0	26.4	38.8
		250	254	94.9	240	89.6
砂 土 Sandy soil	13	50	21.1	33.5	19.2	30.5
		250	227	86.2	209	79.5

* 两次重复的平均值。 * Average of two replications.

30% 左右,而加入 250 ppm 钾量的回收率可达 90% 左右,它们与土壤中原有速效钾含量有关,含量越低回收率也低。可以理解在外加低量钾时由于土壤的吸附作用,水溶性钾的回收率将明显减低,而外加高量钾时影响则很小。然而,从三种土壤的火焰光度法检验土壤溶液的回收率与原位测定的回收率相比较时数值极为接近,相关系数 $r = 0.985$, 达到极显著的水平。

(四) 电极原位测定法在根际微区土壤中的应用

在棉花的蕾铃期与大麦的分蘖期用微钾玻璃电极直接插入根际区离根不同距离的土

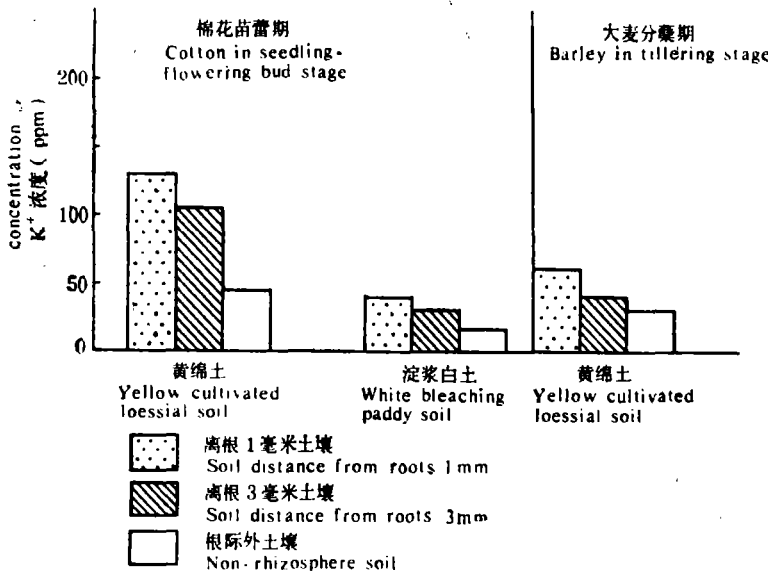


图 7 根际微区 K⁺ 的分布

Fig. 7 Distribution of K⁺ in rhizosphere

壤和根外土壤中进行原位测定,表明可以区分根际微区内距根 1 毫米与 3 毫米土壤的钾离子浓度,从图 7 可以看出在根际微区内距根 1 毫米土壤中的 K^+ 浓度大于 3 毫米土壤,根际外土壤中的浓度更低,出现向根方向的钾离子富集趋势。而这一特点在试验的三种土壤和两种作物的根际中都有表现。如苗蕾期棉花根际的测定结果表明,含钾量高的黄绵土的富集趋势比含钾量低的淀浆白土要明显。大麦分蘖期也有着同样的趋势,但根际与根外土壤的差异,在栽培条件相同的情况下比棉花要小得多。当然,根际微区内养分的富集与亏缺是受着多种因素的影响,这里只从方法研究的角度检测其在一定条件下对微区 K^+ 浓度的分辨能力,以及说明该种电极用于根际研究中 K^+ 分布的可能性。

从上述结果中可以看出,微钾玻璃电极在一定条件下可以区分离根不同距离土壤微区内的钾素状况。但是需要掌握电极的主要性能,土壤 NH_4^+ 、 Na^+ 含量应在选择系数的范围之内,在土壤有效钾含量低时还应注意 H^+ 的干扰,此外,测定时需要有一定的平衡时间,特别是要注意调整测定时的土壤含水量范围。当然,目前所应用的电极从根际微区这一要求出发直径还不够细,因此,微区的划分上还较粗放,有待于进一步改进。

参 考 文 献

- [1] 刘芷宇, 1980: 土壤—根系微区养分环境的研究概况。土壤学进展, 第 3 期, 1—11 页。
- [2] 刘志光、于天仁, 1963: 土壤电化学性质的研究, II. 微电极方法在土壤研究中的应用。土壤学报, 第 11 卷 2 期, 160—170 页。
- [3] 季国亮、王敬华, 1978: 用微电极研究碳铵粒肥在水稻土中的释放扩散问题。土壤学报, 第 15 卷 2 期, 182—186 页。
- [4] Barber, S. A., 1978: Nutrient flux at the soil-root interface. Intern. Soc. Soil Sci. 11th Cong., 3:45—58.
- [5] Eisenman, G., 1967: Glass Electrodes for Hydrogen and other cations. Marcel, New York.
- [6] Riley, D. and Barber, S. A., 1970: Salt accumulation at the soybean root-soil interface. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc., 34: 154—155.

THE NUTRIENT STATUS OF SOIL—ROOT INTERFACE

I. THE APPLICATION OF POTASSIUM SELECTIVE MICRO-ELECTRODE

Xu Man-li and Liu Zhi-yu

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica Nanjing*)

Summary

The present article deals with the determination of potassium content in soil of rhizosphere in situ by the potassium selective micro-electrode.

It was found that the equilibrium potential was established within 3 minutes in the soils with higher moisture content. While under lower moisture content, it was delayed up to 5 minutes. Similarly, the equilibrium in the soil with higher K^+ concentration was established more quickly than that in soil with lower K^+ concentration.

Forty samples collected from yellow cultivated loessial soil, white bleaching paddy soil and sandy soil with different K^+ content had been studied. The results showed that good correlation was found between the K^+ concentration determined by the electrode method and the concentration of water-soluble K^+ determined by the flame photometric method ($r = 0.931$). Generally speaking, the electrode method may be a useful method for estimation of K^+ concentration in situ.

Electrode method has been used to estimate the change of K^+ concentration in the soils with a distance of 1 mm, 3 mm and more than 5 mm from root surface during the flowering and bolling stage of cotton and tillering stage of barley. In the experiment, it was found that K^+ ions tended to be accumulated in the soil of a thickness of 1—2 mm on the root surface.