

土壤中非代换铵的行为

I. 两种测定土壤非代换铵方法优劣的判别

李生秀 张兴昌* 张兴悟* 田霄红** 侯格平**

(农化系)

摘要 迄今已提出 10 多种测定非代换铵的方法,但没有一种方法已被证明是可靠的、准确的,原因在于没有衡量测定方法优劣的标准。本文比较了 Mogilevkina 与 Silva-Bremner 法对西北地区 24 种土壤非代换铵的测定结果,并根据非代换的定义及测定过程中出现的问题,提出土壤粘粒、有机质含量与非代换铵关系的密切程度可以作为判断测定非代换铵方法可靠性和准确性的标准。经过检验,证明所提出的判别标准是可行的。根据这一标准, Silva-Bremner 法优于 Mogilevkina 法。

关键词 非代换铵, Mogilevkina 法, Silva-Bremner 法

中图分类号 S153.1

自 1954 年 Rodrigues^[1]发现一些热带土壤含有相当数量的非代换性晶层固定铵(以下简称非代换铵)以来,测定非代换铵的方法不断问世。迄今已提出 10 多种方法^[2],这些方法大致可分为三类^[3],即 NaOH 和 KOH 分别蒸馏法^[4], HF 处理法^[5~7]及烧灼法^[8]。其中, Silva-Bremner 的 HF 处理法得到广泛应用,而 Mogilevkina 的烧灼法以测定过程简单而受到重视。Mogilevkina 用烧灼法测定了苏联 5 种土壤的非代换铵,结果与 Silva-Bremner 法的测定值类似^[9];而 Nelson et al.测定了美国 8 种土壤,结果烧灼法测定值远低于 Silva-Bremner 法^[10]。这些研究者所用的土壤样本均失之过少,测定结果难以全面反映两种方法测定结果的异同;而且由于没有一个标准来判断测定方法与实际情况的符合程度,对它们的评价只限于数值比较。这是研究非代换铵行为急需解决的理论和实际问题。

本研究采用了有机质、全氮及质地差异较大的 24 种土壤来比较这两种方法的测定结果,并提出了一种判断测定非代换铵方法优劣的标准。

1 供试土壤与方法

1.1 供试土壤

采自青海、宁夏、甘肃、陕西等地具有代表性的 24 种土壤(表 1)。土样采回后,立即风干、混匀、过筛,从中选取均匀样品,按不同分析要求进行处理。

1.2 测定方法

文稿收到日期: 1990-03-22.

*, ** 分别为土壤农化系 88、89 届学生。

表 1 西北地区 24 种土壤的主要理化性质

土样 编号	土壤 名称	采土地点	有机质 (%)	全氮 (%)	颗粒组成(%)				质地	速效磷 (ppm)	pH (H ₂ O)	代换性 (ppm)	吸脱水 (%)
					粗砂粒 (>2mm)	细砂粒 (2-0.02mm)	粉砂粒 (0.02-0.002mm)	粘粒 (<0.002mm)					
1	草毡土	青海乐都	2.224	0.141	15.4	46.6	30.5	7.5	砂壤	120.0	7.4	16.0	1.7
2	草毡土	青海乐都	2.216	0.151	2.5	42.0	42.5	13.0	壤土	48.4	7.6	16.6	3.2
3	灌淤土	青海西宁	1.595	0.109	6.2	50.3	36.0	7.5	砂壤	57.6	7.7	20.2	2.7
4	灌淤土	宁夏青铜峡	1.509	0.132	0.9	51.1	33.0	15.0	壤土	42.0	7.5	17.3	2.4
5	灌淤土	甘肃靖远	1.186	0.099	17.9	41.6	28.5	12.0	砂壤	29.3	7.7	18.1	1.8
6	灌淤土	甘肃靖远	0.443	0.018	0.0	69.0	22.0	9.0	砂壤	15.7	7.8	13.1	2.0
7	灌淤土	甘肃靖远	1.266	0.064	4.9	45.6	37.5	12.0	壤土	20.1	8.0	13.6	1.7
8	塋土	陕西高陵	1.445	0.116	0.0	32.4	54.6	13.0	粉质壤土	11.2	7.7	14.7	3.1
9	塋土	陕西宝鸡	0.970	0.089	0.0	63.0	25.2	11.8	砂壤	11.2	7.8	18.7	1.9
10	黄褐土	陕西安康	1.613	0.117	1.9	16.6	40.5	41.0	壤质粘土	20.1	7.3	18.1	5.9
11	红壤土	陕西白水	1.233	0.080	1.4	37.6	46.5	14.5	粉质壤土	9.5	7.7	13.9	2.2
12	红壤土	陕西户县	1.372	0.106	4.1	49.9	32.9	13.1	壤土	23.0	7.8	14.2	2.7
13	红壤土	陕西户县	1.563	0.117	6.7	47.3	32.0	14.0	砂壤	38.2	7.5	19.1	3.0
14	红壤土	陕西澄城县	0.862	0.055	0.0	40.0	44.0	16.0	壤土	7.9	7.9	16.5	2.5
15	红壤土	陕西合阳	1.064	0.0721	0.8	33.2	44.0	22.0	粘壤	24.4	8.0	30.1	3.1
16	红壤土	陕西杨陵	0.963	0.113	1.8	28.2	49.5	20.5	粉质粘壤	10.7	7.8	10.5	3.7
17	红壤土	陕西杨陵	1.580	0.116	1.5	31.0	47.5	20.0	粉质粘壤	19.0	7.7	17.1	3.6
18	黑油土	陕西杨陵	1.198	0.104	1.1	36.4	44.5	18.0	粘壤	14.8	7.7	14.4	3.8
19	黑油土	陕西杨陵	0.737	0.050	0.4	33.6	44.0	22.0	粘壤	33.9	7.8	6.8	3.1
20	白垩土	陕西杨陵	1.125	0.098	1.1	36.6	48.9	13.4	壤土	10.6	7.8	11.7	3.3
21	河淤土	陕西杨陵	0.898	0.072	18.3	51.2	22.3	8.2	砂壤	9.8	7.9	7.4	1.8
22	斑黑油土	陕西杨陵	1.365	0.105	0.0	38.9	45.6	15.5	粘壤	17.8	7.8	15.4	3.4
23	红油土	陕西杨陵	1.073	0.096	0.0	43.0	40.0	17.0	粘壤	16.2	7.7	9.1	3.0
24	黑油土	陕西杨陵	1.405	0.103	0.0	38.3	40.2	21.5	粘壤	8.1	7.7	12.6	2.4

1.2.1 供试土壤的基本性质 全氮采用开氏法,以大型试管消解,自动定氮仪滴定;有机质用重铬酸钾—硫酸外加热氧化法;机械组成采用甲种比重计法;速效磷采用 Olsen 法; pH 采用国产 25 型 pH 计测定,代换铵采用 Bremner 法^[3]。

1.2.2 土壤固定铵 分别采用 Silva-Bremner 法^[3]及改进的 Mogilevkina 法。后一方法的操作过程如下:称取通过 0.25mm 筛孔的土壤样品 8.00g,放入直径 5cm 的磁蒸发皿中。蒸发皿置于 400℃ (±20℃) 的马弗炉内,烧灼 48h,将除去有机质及代换性铵的土壤无损地转移到 250mL 的开氏瓶中(用少许蒸馏水反复冲洗),加入 15mL 浓硫酸及含有 K_2SO_4 , $CuSO_4$ 和 Se 粉的混合催化剂 5g,摇匀,加热 5h 左右(视消解完全与否而定),然后加入 40% 的 NaOH 30mL 蒸馏。蒸馏出的氨以硼酸吸收,硫酸滴定。

2 试验结果

2.1 两种方法测定结果的比较

两种方法测定值(表 2)不相同是一个显著特点。本试验所用的 24 种土壤中,只有 6 种土壤的测定值比较接近或类似,其余 18 种皆有较大差异,甚至有成倍之差。有可比性的土壤只占全部土壤的 25%,而 75% 的土壤无可比性,说明了这两种方法测定结果有本质不同,对它们不可等量齐观。

数值上无联系是这两种方法测定结果的另一特点。从土壤研究的特点出发,评价两种方法的一致性不仅要考虑它们测定结果的异同,而且也要考虑其在数值上有无联系。就本试验结果来看,两种方法测定值的比率在各个土壤上变动不一,表明了它们之间的数值不成比例。测定值的相关系数甚低 ($r=0.1866$, $n=24$),表明它们之间无数量联系,这从另一个角度揭示了这两种方法的本质不同。

表 2 采用 Mogilevkina 及 Silva-Bremner 法测定的非代换铵

N $\mu\text{g/g}$

土号	Mogilevkina 法	Silva-Bremner 法	土号	Mogilevkina 法	Silva-Bremner 法
1	136.1	138.9	13	275.2	217.7
2	158.0	144.9	14	207.4	134.1
3	154.0	180.3	15	332.7	136.3
4	163.8	173.8	16	241.7	178.9
5	182.3	155.6	17	191.6	227.6
6	103.1	120.6	18	162.0	168.3
7	307.4	157.6	19	167.9	145.4
8	246.8	235.9	20	208.4	175.7
9	145.9	145.3	21	164.3	115.6
10	116.4	271.7	22	306.2	197.1
11	138.0	151.3	23	451.4	205.0
12	195.0	244.2	24	203.0	250.8

另外, Mogilevkina 法的测定值显著高于 Silva-Bremner 法。24 种土壤中只有 7 种土壤低于后者,从 24 种土壤测定的平均值来看,这种趋势更为明显: Mogilevkina 法测定的平均值为 206.6ppm,而 Silva-Bremner 法为 178.0ppm,相差 28.6ppm。这一点与 Nelson 及 Bremner 的比较试验结果相反^[10]。这两位研究者认为,烧灼加热过程中非

代换性铵释放损失和开氏法定氮过程难以全部回收非代换铵, 可能是 Mogilevkina 法测定值偏低的主要原因。本试验出现的烧灼法测定值偏高, 显然不可能归之于这个原因。这是否由于有机质燃烧不完全或代换铵未能完全除去而造成的呢? 可以设想, 如果偏高系由于上述两个原因产生的铵包括于非代换铵的测定值中, 那么这二者的含量愈高, 测定值也会愈高; 它们和燃烧法的测定值或两种方法测定差值必然有关。实际比较和相关分析否定了这种看法: 测定值比 Silva-Bremner 法为低的 7 种土壤, 有机质大多较高; 而测定值偏高的土壤, 有机质反而大多较低。另一方面, 测定值与有机质之间的相关系数仅为 -0.1007 ($n=24$), 两种方法测定差值与有机质之间的相关系数也仅为 -0.2742 。这些均说明, 测定值偏高与土壤有机质总量无关。从代换铵 (表 1) 来看, 也有类似情况。而且, 代换铵数量小, 决不会引起非代换铵数量如此剧增。看来, Mogilevkina 法测定值偏高涉及到这一方法测定的全过程, 很难从某一个方面找出原因。

2.2 两种测定非代换铵方法优劣的判别

上面的讨论仅仅说明了两种方法测定值的差别, 而没有说明两种方法的优劣。Silva-Bremner 法虽然广泛应用, 但对它的正确性至今仍有异议。在测定固定铵的过程中, 铵会由易矿化的有机物 (如酰胺, 胺基酯等) 中产生。Silva-Bremner 法虽有除去这部分氮及代换性铵的措施, 但是否清除完全, 是否剩余的有机物质不会再产生铵, 仍然是个未知数。正因为这样, Freney^[11]甚至认为, 应用 KOH-HF 测定的非代换铵是实验室特有的现象和人为测定过程的产物, 是来自于 HF 浸取土壤过程中不稳定有机物质的分解。当然, Freney 的论断也缺乏根据, 但不同方法有不同测定结果使人不得不对现行测定方法产生怀疑。Silva-Bremner 法之所以广泛应用, 并不在于这种方法已被证明是可靠的、准确的, 而仅在于它的依据似乎比较可信。迄今为止, 尚无任何标准可以用来衡量测定非代换铵方法的可靠性和准确性。这是目前方法不一, 结果混乱、可比性差的主要原因。

如何衡量非代换铵测定方法的可靠性和准确性呢? 这可由非代换铵的定义和测定过程中出现的问题来寻求答案。按照一般看法, 非代换铵是指存在于 2:1 型粘土矿物晶层中的铵离子 (NH_4^+), 属于这类粘土矿物有伊利石、蒙脱石、蛭石等。在我们所用的供试土壤中, 伊利石是这类矿物的主体^[12]。由于粘土矿物是粘粒的主要部分, 因而, 颗粒组成中的粘粒是这类矿物聚集的主要场地。既然非代换铵的含量取决于 2:1 的粘土矿物, 而后者又聚集于粘粒部分中, 则非代换铵的数量必然和粘粒有一定联系。这就是说, 粘粒含量高的土壤则相应的 2:1 型粘土矿物多, 从而使非代换铵的数量增加。否则, 则相反。因此, 粘粒含量和非代换铵的关系密切程度可以作为衡量测定非代换铵方法可靠性的标准。在测定非代换铵的过程中, 最棘手的问题是有机物质在浸取过程中产生 NH_4^+ , 影响测定结果。影响大小必然和有机氮、有机质的含量有一定关系: 有机质含量越高, 易矿化的有机氮越多, 产生 NH_4^+ 的机率越大。否则, 情况相反。由此出发, 好的测定方法所得结果应当与有机质的含量无关。后者可以用来作为衡量测定方法准确性的标准。

基于以上想法, 我们分别计算了两种方法所测定的非代换铵与有机质及粘粒的相关系数。计算结果, 有机质与 Mogilevkina 法测定值的相关系数为 -0.1007 , 与

Silva-Bremner 法测定值的相关系数为 0.3418, 均达不到统计上的显著水准 ($n=24$ $r_{0.05}=0.404$), 表明两种方法测定值均与有机质无关。但两种方法的测定值与粘粒的关系却大不相同: Mogilevkina 法的相关系数为 0.0437, 数值甚小, 难以达到任何显著水准; Silva-Bremner 法的相关系数为 0.528, 达到 0.01 的显著水准 ($n=24$, $r_{0.01}=0.515$)。由此衡量, Silva-Bremner 法是一个比较理想的方法。

2.3 判别测定方法优劣标准的检验

上面提出的判别测定方法优劣的标准仅涉及到土壤两种性质: 有机质和粘粒。土壤其它性质是否能更好地反映测定方法的优劣, 理论上似无可能, 但并无实际资料加以确证。另外, 上述结果仅由一次试验所得, 稳定性如何, 也不得而知。为此, 需要对上面所提出的判别标准进行检验。

检验从两方面进行。一是研究土壤有机氮 (采用全氮减去矿质氮的差减法求得), 粉粒含量与两种方法测定的非代换铵之间是否有类似关系, 从而了解上述标准是否是唯一的、最好的, 另一是用 Silva-Bremner 法, 测定经过盆栽试验, 连续种植了一年半黑麦草的上述 24 种土壤中的非代换铵 (表 3), 研究其与有机质、粘粒关系的稳定性。前一检验结果, 有机氮与 Mogilevkina 与 Silva-Bremner 测定值之间无关 (相关系数分别为 -0.133 及 0.350), 证明有机质与其无关并非偶

表 3 经盆栽试验后用 Silva-Bremner 法

测定的非代换铵		N $\mu\text{g/g}$	
土号	非代换铵	土号	非代换铵
1	113.4	13	238.4
2	129.3	14	123.6
3	121.4	15	166.6
4	172.7	16	177.1
5	74.8	17	221.7
6	76.3	18	174.6
7	125.6	19	141.8
8	171.1	20	208.3
9	96.1	21	116.5
10	240.8	22	180.8
11	123.4	23	229.9
12	164.8	24	222.9

然现象; 粉粒与测定值之间关系不密切 (相关系数分别为 0.242 及 0.359, $n=24$, 达不到统计显著水准), 否定了粉粒与非代换铵之间有着类似于粘粒与代换铵之间的关系。后一检验结果, 栽培作物后 24 种土壤的 Silva-Bremner 法测定值与原土壤的有机质、粘粒的相关系数分别为 0.233 及 0.611, 与未种作物前趋势一样, 进一步肯定了有机质、粘粒与非代换铵之间的关系是稳定的。检验从正反两方面说明了所提出的判别标准是可行的, 有意义的。

3 小 结

本研究表明, Mogilevkina 及 Silva-Bremner 测定非代换铵的方法有本质不同, 测定值不相似, 不相关, 也不成比例。Mogilevkina 法的测定值明显高于 Silva-Bremner 法。根据非代换铵的定义和测定过程中出现的问题, 提出了判别非代换铵测定方法优劣的标准, 即: 合适的方法及测定值应当与粘粒密切相关, 而与有机质无关。验证试验表明, 种植黑麦草前后土壤中的非代换铵 (Silva-Bremner 法测定) 与粘粒、有机质之间的关系稳定; 粉粒与非代换铵含量关系不密切; 有机氮和有机质一样, 与非代换铵无关。这些结果, 从正反两方面肯定了这一标准的意义。按照这一标准衡量, Silva-Bremner 法优于 Mogilevkina 法。

参 考 文 献

- 1 Rodrigues G. Fixed ammonia in tropical soils. *J Soil Sci.* 1954, 5: 264~267
- 2 Young J L, Alday R W. Inorganic forms of nitrogen in soils. In: Stevensen F J ed. *Nitrogen in Agricultural Soils*. Wisconsin: Madison; 1982. 43~66
- 3 Keeney D A, Nelson D W. Nitrogen—inorganic forms. In: Page A L ed. *Method of Soil Analysis*, Part 2. Wisconsin: Madison, 1982. 687~689
- 4 Barshad I. Cation exchange in soils: I. Ammonium fixation and its relation to potassium fixation and to determination of ammonium exchange capacity. *Soil Sci.* 1951, 72: 361~371
- 5 Dhariwal A P S, Stevenson F J. Determination of fixed ammonium of soils. *Soil Sci.* 1958, 86: 343~349
- 6 Bremner J M. Determination of fixed ammonium in soil. *J Agric Sci.* 1959, 52: 147~160
- 7 Silva J A, Bremner J M. Determination and isotope—ratio analysis of different forms of nitrogen in soils: 5. Fixed ammonium. *Soil Sci Soc Am Proc.* 1966, 30: 587~594
- 8 Mogilevkina I A. Content of fixed ammonium in some soil types of the USSR and their NH_4 -fixing Capacity. *Agrokhimiya*, 1964, 7: 26~36
- 9 Mogilevkina I A. Comparison of methods of determining fixed ammonium in the soil. *Sov Soil Sci.* 1969, 16: 229~238
- 10 Nelson D W, Bremner J M. An evaluation of Mogilevkina's method of determining fixed ammonium in soils. *Soil Sci Soc Am Proc.* 1966, 30: 409~411
- 11 Freney J R. An evaluation of naturally occurring fixed ammonium in soils. *J Agric Sci.* 1964, 63: 297~303
- 12 中国科学院南京土壤研究所, 中国土壤, 北京: 科学出版社, 1978, 281~298

The Behaviour of Non-exchangeable Ammonium in Soils

I. Evaluation of Two Methods Determining
Non-exchangeable Ammonium in Soils

Li Shengxiu Zhang Xingchang Zhang Xingwu
Tian Xiaohong Hou Geping

(Department of Soil and Agrochemistry)

Abstract In this study, the non-exchangeable ammonium of 24 soils from Northwest China were determined by Mogilevkina's and Silva-Bremner's methods and a comparison was made to evaluate the results. Based on the definition of non exchangeable ammonium and the problem occurred during the determination, a criterion is proposed for evaluation of these methods using the relationship between clay content and non-exchangeable ammonium for judging the reliability and the relation-ship between organic matter content and non-exchangeable ammonium for judging the accuracy. This criterion was proved to be practicable and stable by further study. According to this criterion, Silva-Bremner's method is better than Mogilevkina's one.

Key words Non-exchangeable ammonium, Mogilevkina's method
Silva-Bremner's method