

土壤中非代换铵的行为

Ⅱ. 非代换铵含量与其它形态氮素的关系

李生秀 田霄鸿 王喜庆 贺海香 梁花侠

(农化系)

摘 要 研究了西北地区24种、杨陵区12种农田土壤中的非代换铵含量与土壤其它形态氮素的关系。结果表明,土壤中的非代换铵与全氮的密切关系仅是一种表现现象,原因在于全氮包括非代换铵这一因子,扩大了相关系数。如用有机氮计算,这种关系随之消失。非代换铵与 NH_4^+-N 及 NO_3^--N 等矿质氮无关,不管从静态或动态考察,都未能发现它们之间有平衡关系。培养后的可矿化氮与非代换铵无本质联系,而碱解氮却与其显著相关。造成后一现象的原因在于碱解过程中有部分非代换铵释放出来,数量取决于原土壤中的非代换铵含量。

关键词 非代换铵, 全氮, 有机, NH_4^+-N , NO_3^--N , 可矿化氮

中图分类号 S153.1

尽管迄今还没有一个完善的测定非代换铵的方法,不同方法有不同测定值,测定结果是否为这种形态的N素尚难断定,但采用同一方法测定,可为揭示和比较不同土壤中的非代换铵含量提供有用信息。采用Silva-Bremner法测定,土壤中的非代换铵数量较大,变幅也很大。我国一些主要土壤非代换铵含量最低为12,最高为404(单位 $\mu\text{g/g}$,下同)。非代换铵占全氮的百分率低者仅1%,高者达41%。由现有资料看,非代换铵大多占全氮的5%以上。因此,一些研究者指出^[1],以前普遍认为表土中无机氮含量很低,95%以上的氮素以有机态存在的看法需要修改。

土壤的非代换铵含量和土壤中其它形态的氮素有何关系,虽有报道,但结果不一。本文以西北24种及杨陵12种土壤的测定结果,进行分析。

1 供试土壤和方法

1.1 供试土壤

西北地区24种^[2]和杨陵地区12种农田土壤(表1)。

1.2 测定方法

非代换铵用Silva-Bremner法,代换铵及硝态氮用Bremner法浸取^[3],连续流动分

文稿收到日期:1990-11-19,

析仪测定, 可矿化氮分别用 Warning & Bremner 的淹水培养法^[4], 硝化力培养法^[5]及碱解氮法。其它测定见文献^[2]。

表1 杨陵地区12种土壤的主要性质

土 号	采土地点	土壤名称	有机质	全氮	非代 换铵	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	有机氮 占全氮	
			(%)	(%)	(μg/g)	(%)			
1	渭河三道源	斑黑油土	0.877	0.098	270.4	14.9	51.8	65.6	
2	二道源	红油土	0.817	0.077	239.6	14.0	43.0	61.5	
3	二道源	红油土	0.671	0.079	239.6	11.2	49.5	62.0	
4	三道源	河淤土	0.757	0.086	259.8	15.9	31.5	64.3	
5	夏家沟	黑油土	0.717	0.086	234.2	16.1	49.6	65.2	
6	夏家沟	白 土	0.688	0.068	208.8	13.3	38.4	61.7	
7	西农农化站	红油土	1.556	0.148	286.4	22.4	69.7	74.4	
8	西农棉田	黑油土	1.531	0.149	250.3	19.3	37.0	79.4	
9	夏家沟	红油土	0.671	0.075	239.6	15.2	45.1	60.0	
10	夏家沟	白 土	0.344	0.032	214.1	24.2	30.9	15.9	
11	西农大农田	红油土	0.688	0.079	261.0	14.0	38.4	60.3	
12	寨东	白 土	0.636	0.064	270.4	9.9	38.9	50.1	
无机氮占全氮(%)					无机氮占无机氮总量(%)				
土号	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N NO ₃ ⁻ -N	非代换 NH ₄ ⁺ -N	Σ	NH ₄ ⁺ -N	NO ₃ ⁻ -N	NH ₄ ⁺ -N NO ₃ ⁻ -N	非代换 NH ₄ ⁺ -N
1	1.5	5.3	6.8	27.6	34.4	4.4	15.4	19.8	80.2
2	1.8	5.6	7.4	31.1	38.5	4.7	14.5	19.2	80.8
3	1.4	6.3	7.7	30.3	38.0	3.7	16.5	20.2	79.8
4	1.8	3.7	5.5	30.2	35.7	5.2	10.3	15.4	84.6
5	1.9	5.8	7.6	27.2	34.8	5.4	16.5	22.0	78.0
6	2.0	5.6	7.6	30.7	38.3	5.1	14.7	19.8	80.2
7	1.5	4.7	6.2	19.4	25.6	5.9	18.4	24.3	75.7
8	1.3	2.5	3.8	16.8	20.6	6.3	12.1	18.4	81.6
9	2.0	6.0	8.0	31.9	40.0	5.1	15.0	20.1	79.9
10	7.6	9.7	17.2	66.9	84.1	9.0	11.5	20.5	79.5
11	1.8	4.9	6.6	33.0	39.7	4.4	12.3	16.7	83.3
12	1.5	6.0	7.6	42.3	49.9	3.1	12.2	15.3	84.7

2 结果分析

2.1 非代换铵含量

测定结果表明, 西北及杨陵地区的非代换铵含量均甚可观。前者的最高、最低含量、变幅和均值分别为250.8, 115.6, 135.2, 178.0; 后者的分别为286.4, 208.8, 77.6, 247.8。若耕层土壤(20 cm)以 15×10^4 kg计, 则西北24种、杨陵12种土壤亩耕层中平均含26.7及37.2 kg氮素的非代换铵。

非代换铵在土壤全氮及无机氮素组成中占有相当大的比重。其含量分别占全氮的20.8%和32.2%, 占无机氮(NH₄⁺-N, NO₃⁻-N及非代换铵之和)的83.5%和80.7%, 是后者的主部。

非代换铵直接影响到土壤中的碳氮比。耕层土壤的碳氮比大多在10~12的范围内。

越向下层,其值越低^[1]。土壤碳氮比为什么会如此之低?几十年来人们进行了各种解释。非代换铵的发现提供了另一条理由:数量相当高的非代换铵增加了全氮的数量。就西北24种土壤来看,碳氮比的均值为7.89,如果由全氮中扣除非代换铵,则其比值相应地提高到12.1,可较正确地反映土壤中有机质的碳氮组成。

2.2 非代换铵含量与全氮、有机氮的关系

非代换铵是土壤和矿物中存在的一种特殊氮素形式。这种形态的氮素和存在于土壤中其它形态的氮素,特别是全氮有何关系,一直受到人们重视。已有报道^[6],炉土中的非代换铵与全氮有一定的关系。但报道者所用的土壤样本过少,相关系数又不显著,根本无法说明这一问题;而且没有排除非代换铵的影响,真伪莫辨。因此,对这种关系需要重新研究。本研究表明,非代换铵与土壤全氮似乎有一定关系:西北及杨陵土壤中两者之间的相关系数分别为0.495及0.593,均达到0.05的显著水准。但非代换铵本身是全氮的一部分,用整体和部分进行相关计算,整体包括着部分这一因子,会扩大其相关系数,造成假象。后一情况,在“部分”的数值较高时,更易发生。反映后一情况一个事实是,供试土壤的全氮与有机质有密切关系,在西北和杨陵供试土壤中,分别为0.869及0.977,均达到显著水准,表明有机质负载着全氮的信息。但非代换铵却与有机质无关,其相关系数在两地区土壤上分别为0.382及0.520,均不显著。这种不一致的结果,表明非代换铵与全氮之间的相关并不真实。为了揭示其间的本质联系,作者用有机氮(采用全氮减过各种无机氮求得)进行计算。有机氮未包括非代换铵,计算相关系数时不会发生上述弊端;为全氮主体,能够反映土壤全氮水平;稳定,不因环境条件影响而有很大变动。计算结果,两地区供试土壤的有机氮与非代换铵之间的相关系数分别为0.350及0.286,均不显著。这与非代换铵和土壤有机质之间不相关的事实是一致的^[2]。有机质是有机氮的载体。有机质与非代换铵无关,更证明了有机氮与其无关并非偶然现象。非代换铵与土壤的有机质或有机氮无关有两种可能。一是非代换铵并非来源于土壤有机质,而是来源于成土母质和土壤的粘土矿物,是“先天”具有的宝藏,而非“后天”(即成土后)出现的现象。另一可能是,非代换铵来自“后天”,是有机质矿化后“嵌入”的结果。但其数量多少,并不取决于有机质含量,而取决于2:1型粘土矿物晶层之间容纳非代换铵的“空位”多少。当非代换铵达到一定数量,“空位”占满以后,即不再增加,因而含量不随土壤有机氮源的增减而变更。

非代换铵在全氮中的比重取决于非代换铵和全氮含量高低。其中,全氮差别大,非代换铵变化小。两区土壤的全氮变幅分别为1 330和1 170 $\mu\text{g/g}$,而相应的非代换铵变幅依次为156.1和77.6。比非代换铵变幅分别大7.5到14.1倍的全氮在很大程度上决定着非代换铵的相对比重。非代换铵数量小,又相对稳定,因而,造成土壤氮素肥力水平差别的主要因素应该是有机氮,而不是非代换铵。例如杨陵地区的12号土壤,系平整土地后的生土。其全氮、有机质均甚低,作物生长不良,但非代换铵含量高达270.4,在12种土壤中位居第2。

2.3 非代换铵含量与代换铵及硝态氮的关系

土壤中主要的矿质氮有 NH_4^+-N , NO_3^--N 。郭鹏程^[7]采用三种不同耕作土壤在60%田间持水量、21℃培养条件下的研究结果表明,非代换铵含量与 NO_3^--N 呈显著负相

关, 与代换铵呈显著正相关, 而代换铵与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 之间呈显著负相关。由此看来, 非代换铵、代换铵及 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 之间有某种相互依赖的关系。对这方面的关系也还有一些推测^[8], 但根据更为不足。因此, 需要从各方面对此进行严格检验。

可以设想, 如果同一土壤不同时期采样所测的非代换铵、代换铵与 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 有一定关系, 那么不同土壤之间这三个变量也会有同样关系。以西北和杨陵土壤中的分析结果计算, 西北土壤的非代换铵与代换铵、硝态氮之间的相关系数分别为 0.017 及 -0.023, 杨陵土壤分别为 -0.443 及 0.170。两地区土壤中的代换铵与硝态氮之间的相关系数分别为 0.063 及 0.119。从以上结果看出, 这三种形式之间的氮素似无这种关系。

上述分析仅限于一次测定结果, 考虑的是某一个测定时期的情况, 因而是静态的。要阐明它们之间的关系, 还应从动态方面进行考察。为此, 我们对杨陵地区未种作物的 12 种土壤 (在密氏盆中培养) 6 次采样分析结果, 分别从同一土壤不同采样时期及同一采样时期不同土壤中这三种形式氮素之间的关系进行了考察, 并比较了不同采样期间的稳定性。结果表明, 同一土壤不同采样时期非代换与代换铵之间的相关系数甚低, 符号正负不一, 无法说明其间有何种联系; 硝态氮与非代换铵之间的相关系数, 除 4 号土为 0.8795, 达到 5% 显著水准外, 其它土壤均不显著。 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 及 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 之间情况类似, 12 种土壤上的相关系数, 无一能达到 5% 的显著水准 (表 2)。同一采样时期 12 种土壤上非代换铵、代换铵及 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的关系也是这样 (表 3): 虽然第 1、6 期采集土样中的非代换铵与 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$, 第 1 期中的非代换铵与 $\text{NH}_4^+ \text{-N} + \text{NO}_3^- \text{-N}$ 之间的相关系数较高, 达到 5% 的显著水准, 但其他次采样, 其它氮素形态之间均无这种关系。从整体来看, 这三种形式氮素之间并无上述关系。这种情况并不难理解: 土壤中的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 及 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 同源, 主要来源土壤有机质的矿化, 但由于适合的铵化条件和硝化条件并不

表2 6次采样时期各土壤3种氮素间的相关系数

土号	铵态氮与 硝态氮	非代换铵 与代换铵	非代换铵 与硝态氮
1	0.3669	0.2415	0.0804
2	0.1449	0.1135	-0.1690
3	0.1228	0.0389	0.8795
4	0.4882	0.6227	0.5503
5	0.6233	0.1021	-0.0835
6	0.7728	0.1062	-0.1292
7	0.5261	0.1473	-0.2721
8	0.6469	-0.0889	0.2661
9	-0.2373	0.3287	0.0096
10	0.5952	-0.5438	-0.1742
11	-0.3043	-0.2912	0.4494
12	0.1335	-0.5039	0.3772

表3 12种土壤同一采样时期3种
氮素间的相关系数

采样 时间	非代换铵 与代换铵	非代换铵 与硝态氮	非代换铵与 铵、硝和	代换铵与 硝态氮
原始土壤	-0.241	0.205	-0.182	0.119
第1次	0.341	0.623*	0.581*	0.400
第2次	0.239	-0.090	0.168	-0.424
第3次	0.044	0.115	-0.117	-0.098
第4次	-0.349	0.463	0.181	0.463
第6次	0.310	0.656*	0.422	0.111

相同, 两个过程并不同步同速; 即使同步同速, 所形成的 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 及 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 也会有不同的命运和归宿。作物和微生物选择吸收, $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 的挥发和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的反硝化都会影响这两种形态的氮素含量。它们之间不相关, 正好反映了土壤氮素形态变化的复杂性。代换铵和 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 之间的关系如此, 代换铵、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和非代换铵之间的关系也是如此。这两种

形态氮素和非代换铵之间是否有着平衡关系存在,尚无有力证据。但可以设想,即使有这种平衡也仅是一种趋势,实际上难以有平衡的结果出现。原因在于, NH_4^+-N 及 NO_3^--N 变动不居,趋向平衡的过程处于不断打破之中。某一瞬间的测定值决不可能是平衡的结果,而仅仅是平衡过程中的暂时现象。

2.4 非代换铵与土壤可矿化氮的关系

可矿化氮是土壤矿质氮的直接来源。其含量多少,在很大程度上决定着土壤的供氮能力和土壤的氮素平衡。可矿化氮素与非代换铵有何关系,迄今未见报道。为了阐明这一问题,我们用不同方法测定了西北地区24种土壤中的可矿化氮(表4)。测定结果表明,非代换铵与两种培养方法所测定的可矿化氮无任何关系(硝化力法培养后的矿化氮总量、矿化量,淹水培养一周后的铵态氮总量、铵态氮矿化量与非代换铵的相关系数分别为-0.0084、-0.0457、-0.1551及-0.1701),但与碱解出来的可矿化氮却有密切的线性相关($r=0.499$)。为什么非代换铵和碱解氮有这样密切的关系呢?为了查明这一问题,我们采用了6种土壤,测定了原土壤和经过碱解以后土壤中的非代换铵(表5)。测定结果表明,经过碱解以后,4个土壤中的非代换铵显著减少,2个土壤反而增加。

表4 西北地区24种土壤中可矿化氮

$\mu\text{g/g}$

土壤 编号	NO_3^--N	碱解 氮	硝化力氮		淹水培养		
			Σ	矿化量	培养前	培养后	差值
1	67.8	85	349.5	298.8	26.2	70.8	44.6
2	20.1	95	120.0	97.3	26.1	99.7	73.6
3	16.2	76	105.3	80.5	34.2	63.8	29.6
4	109.3	64	972.5	871.0	27.3	66.9	39.6
5	54.9	63	309.4	267.0	14.4	69.6	55.2
6	4.5	25	31.7	23.5	18.8	20.8	2.0
7	10.0	60	77.2	68.0	11.6	51.5	39.9
8	18.6	76	113.3	102.6	12.3	36.9	24.6
9	4.7	65	140.7	115.3	11.6	57.3	46.7
10	13.2	94	106.0	40.5	19.6	34.2	14.6
11	2.8	54	33.7	23.7	14.5	23.4	8.9
12	9.4	71	81.9	57.1	14.5	37.3	22.7
13	8.7	86	68.5	6.4	11.6	40.7	29.1
14	6.0	34	27.0	21.9	19.9	32.4	12.4
15	5.7	50	33.3	32.4	18.1	68.1	50.0
16	15.8	68	99.3	90.1	4.9	53.3	48.5
17	18.7	71	104.6	93.3	36.7	53.0	16.3
18	15.7	65	97.9	76.3	8.1	48.9	40.5
19	20.7	16	96.6	87.4	2.9	9.0	6.1
20	17.7	55	105.9	92.6	10.0	53.6	43.6
21	7.8	49	59.1	48.9	17.2	41.8	24.5
22	10.7	65	83.9	74.7	6.2	37.5	31.3
23	14.5	54	83.9	72.2	10.9	45.2	34.3
24	29.6	59	172.9	149.1	11.5	44.3	32.8

增减数量和土壤非代换铵有密切关系($r=0.865$, 达到0.05的显著水准)。因此碱解氮的多少在一定程度上反映了非代换铵的水平

3 小 结

研究表明, 西北及杨陵地区供试土壤的非代换铵含量很高, 平均值分别为178及247.8 $\mu\text{g/g}$, 在全氮及无机氮组成中占有相当大的比重。

非代换铵和全氮有密切关系。但这种关系是由非代换铵含量高、在全氮中有较大的份额所致。把非代换铵由全氮中扣除, 仅用有机氮与其进行相关分析, 则无这种密切联系。

无机氮(NH_4^+-N 及 NO_3^--N)与非代换铵无关。不管从静态, 着眼于同时所有土壤的测定结果; 也不管从动态, 着眼于一个土壤不同时期测定值, 均是如此。这说明至少在表现上它们之间并没有平衡关系。

非代换铵与培养方法所测得的矿化氮无任何联系, 但与碱解氮有显著相关。主要原因在于碱解过程中, 非代换铵含量高的土壤会释放出部分非代换铵, 而含量低的土壤会固定部分碱解出来的铵态氮, 从而使其在一定程度上反映出原来土壤中的非代换铵含量。

参 考 文

- 1 Young J L, Aldag R W. Inorganic forms of nitrogen in Soil. In: S, ed. frank J Nitrogen in agricultural soils. Madison, Wisconsin, 1982: 44~55
- 2 李生秀, 张兴昌, 张兴悟等. 土壤中非代换铵的行为 I. 两种测定非代换铵方法优劣的判别. 西北农业大学学报, 1991; 19(1); 7~12
- 3 Bremner J M. Nitrogen availability Indexes. In: Black C A. ed. Methods of soil analysis. Madison, Wis, Am Soc Agron, 1965; 1324~1345
- 4 Warning S A, Bremner J M. Ammonium production in soil under water-logged conditions as an index of nitrogen availability. *Nature*, 1964; 201, 951~952
- 5 Вернандер Н В. Подвижность азота и нитрификационная способность почв. УССР почвоведение 1946; 2
- 6 孙艳, 吴守仁. 垆土中固定态铵的含量及其对作物的有效性. 土壤通报, 1989; 20(5); 205~207
- 7 郭鹏程. 铵态氮肥在不同土壤中被粘土矿物固定的研究. 沈阳农学院学报, 1983; (2); 1~9
- 8 樊小林, 李昌锦. 垆土非代换铵和冬小麦生长的关系. 土壤通报, 1989; 20(6); 249~251
- 9 文启孝, 张晓华, 杜丽娟等. 太湖地区主要土壤中的固定态铵及其有效性. 土壤学报, 1988; 23(1); 22~31

表5 解前后土壤中非代换铵的变化

土号	有机质 (%)	全氮 (%)	非代换铵($\mu\text{g/g}$)	
			原土壤	碱解后
1	1.98	0.179	232.3	163.6
2	1.48	0.154	196.9	181.5
3	0.20	0.068	187.9	221.2
4	1.03	0.134	192.1	207.5
5	1.83	0.280	259.9	215.1
6	0.62	0.166	253.6	180.3

The Behaviour of Non-exchangeable

Ammonium in Soils

II. The relationship between non-exchangeable ammonium and other N forms

Li Shengxiu Tian Xiaohong Wang Xiqing He Haixiang

Liang Huaxia

(*Department of Soil and agrochemistry*)

Abstract The relationships between non-exchangeable ammonium and other N forms were investigated using 24 soils sampled from Northwest China and 12 soils from Yangling. The results obtained show that the close correlation between non-exchangeable ammonium and total N was not true but only apparent situation. The reason is that the non-exchangeable ammonium was a part of the total N. When a part and the whole were used to calculate their relationship, the correlation coefficients would be increased. If, however, organic N was used instead of total N, the close relationship disappeared. The non-exchangeable ammonium correlated neither with organic N nor with mineral N, including NH_4^+-N and NO_3^--N . Viewed from either static or dynamic situations, the equilibria amongst non-exchangeable ammonium, exchangeable ammonium and nitrate were hardly found. Also, there was no correlation between mineralized N obtained by incubation methods and non-exchangeable ammonium. However, the released N by NaOH-hydrolysis was well correlated with non-exchangeable ammonium, which was caused by the release of non-exchangeable N during the NaOH-hydrolysis and the amounts of which were determined by non-exchangeable ammonium contents.

Key words Non-exchangeable ammonium, Total N, Organic N, NH_4^+-N , NO_3^--N , Mineralisable N