

土壤固定态铵的影响因素

廖继佩¹ 林先贵¹ 曹志洪¹ 张杨株²

(1 中国科学院南京土壤研究所 南京 210008; 2 湖南农业大学 长沙 410008)

摘 要 本文研究了有机质、全氮、有机氮、粘粒、CEC、溶液中铵浓度、水分、温度等影响土壤固定态铵含量的因素。结果表明,固定态铵与<0.01mm的粘粒呈显著正相关,但与<0.001mm的粘粒、有机质、全氮、有机氮、CEC相关性很差。通过拟合Langmuir方程可知河沙泥的最大固铵量为357.2mgN/kg,这与359mgN/kg相近。无论是潮沙泥还是紫泥田,固定态铵含量均有:30°C>20°C,30°C>40°C。除了黄泥田外,紫泥田,河沙泥和潮沙泥三种土壤的固定态铵含量均有:长期淹水>干湿交替8次>长期干燥。

关键词 固定态铵;粘粒;有机质;温度;水分

中图分类号 S158

土壤固定态铵的含量受粘土矿物类型、 NH_4^+ 浓度、土壤质地、有机质含量、全氮量、 K^+ 及其它阳离子等的影响。粘土矿物固定态铵量和固定外加铵的潜力因土壤类型,以前的管理措施和干湿交替而异^[1]。随着土壤科学的发展,国外土壤科学工作者应用¹⁵N示踪法及X-射线衍射技术对铵的固定机制、影响因子以及有效性等方面进行了研究,取得了不少成果^[2],壤土固定铵的动态变化表现在其固铵量受固定时间、介质温度、溶液中铵浓度等因素的影响^[3]。台湾学者自80年代开展了一些红壤中云母矿物及台湾土壤中膨胀性粘土矿物的干湿效应、温度效应与钾离子对铵固定的影响研究^[4]。可是国内对水分、温度和溶液中铵的浓度等影响固定态铵量的因素研究得很少。本文拟对这些因素进行较系统的研究。

1 材料与方法

1.1 湖南省某些母质类型的稻田土壤

某些供试土壤的一些基本情况和基本理化性质见表1和表2。

1.2 影响铵固定的因素—水分、温度、浓度

1.2.1 水分对铵固定的影响 分别称取紫泥田、河沙泥、潮沙泥、黄泥田土壤(过20目筛)各50.0g,加入一定浓度的氯化铵溶液,使得50.0g土中有铵离子0.9g(水土体积比为1:1),分3个处理:长期淹水:干湿交替8次(室温下用电风扇加速干湿进程);长期干燥。每一处理3次重复。总试验时间为45天。然后将

长期淹水的土壤用滤纸滤去水分,在烘箱中于30°C下烘干,测定其固定态铵含量。

1.2.2 温度对铵固定的影响 分别称取紫泥田、潮沙泥土样50.0g各3份,按上述要求加入已知浓度的氯化铵溶液,静置,保持淹水状态,分别在20, 30, 40 (烘箱中)下培养一周,然后取出干燥,测定固定态铵含量。

1.2.3 铵浓度对铵固定的影响 称取河沙泥耕层土壤(过100目,土壤代号为9808)1.00g 27份,用0.0001, 0.0010, 0.0050, 0.0100, 0.1000, 0.5000, 1.000 mol/L NH_4Cl 20ml处理,每一处理重复3次,振荡24 h,然后离心,测定上层清液中铵离子浓度。倾去上层清液,测定不同处理土壤的固定态铵含量。

1.3 测定项目与方法

1.3.1 固定态铵的测定 采用Silva-Bremner法^[5],其主要步骤为:称取1.00g过100目筛的土样,将其置于200ml高型烧杯中,加入20ml碱性次溴酸钾(KBrO)溶液,并用盖子盖住,摇匀后静置2h。加蒸馏水60ml,在电炉或电热板上煮沸5分钟,冷却,静置(最好过夜)。倾去上层清液,以0.5 mol/L KCl 溶液将土样洗入100ml离心管中,土液体积共80ml,振荡数次,离心(离心速度为1000转/分)共10分钟。然后倾去上层清液,如此再洗1次,将洗净的土样加入20ml 5 mol/L HF-HCl 溶液,振荡24 h。然后放入龙科-A型半微量蒸馏装置中蒸馏(加入15ml 10mol/L KOH),用2%硼酸溶液吸收,以0.01mol/L的 H_2SO_4 滴定。

表1 供试耕层土壤的基本情况和基本性质
Table 1 Basic soil conditions and properties of test plow layers

土壤代号	土壤名称	成土母质	采样地点	有机质	全 N	粘粒		CEC cmol/kg 土	固定态铵 mg N/kg
				g/kg		<0.01mm	<0.001mm		
						g/kg			
9801	黄泥田	板页岩	长沙县	37.9	1.89	724	265	9.30	316
9806	黄泥田	风化物	资兴市	57.3	3.03	607	360	20.79	251
9802	红黄泥	第四纪	湘阴	29.5	2.06	613	347	6.72	141
9810	红黄泥	红土	醴陵	57.5	2.74	488	69	8.3	197
9803	潮沙泥	河湖	湘阴	40.0	1.94	644	284	17.26	280
9804	河沙泥	沉积物	醴陵	51.6	3.04	574	207	9.33	350
9808	河沙泥	河流冲	醴陵	45.7	2.49	600	218	-	325
9809	紫泥田	积物	醴陵	45.9	3.00	652	306	-	286
9705	紫泥田	紫色板	醴陵	75.7	3.86	648	267	15.11	276
9811	紫泥田	岩风化物	祈东	22.8	1.81	-	-	-	337

表 2 供试剖面土壤的基本情况和基本性质
Table 2 Basic soil conditions and properties of test profiles

土壤 代号	土壤 名称	成土 母质	采样层次 cm	采样 地点	有机质	全 N	粘粒		CEC cmol/kg 土	固定态铵 mg N/kg
					g/kg		0.01mm	<0.001m		
							g/kg			
9801-1	黄	板页岩	0~17	长	37.9	1.89	724	265	9.30	316
9801-2	泥	风化物	17~38	沙	16.2	1.24	734	250	6.72	371
9801-3	田		36~68	县	11.5	0.82	727	239	10.31	319
9801-4			68 以下		16.9	11.4	625	278	9.80	359
9802-1	红	第四纪	0~10	湘	29.5	2.06	613	347	6.72	141
9802-2	泥	红土	10~30	阴	16.8	1.76	598	148	11.22	142
9802-3	田		30~50		10.8	0.98	613	305	10.89	142
9802-4			50 以下		9.2	0.56	632	295	12.86	140
9803-1	潮	河潮沉	0~15	湘	40.0	1.94	644	284	17.26	280
9803-2	沙	积物	15~28	阴	15.5	1.26	700	264	18.80	341
9803-3	泥		28~48		9.4	0.76	664	258	14.68	275
9803-4			48 以下		10.4	1.18	716	300	16.16	281
9812-1	河	河流冲	0~18	醴	45.7	2.17	587	187	-	353
9812-2	沙	积物	18~48	陵	25.5	1.20	585	187	-	354
9812-3	泥		48~108		18.5	1.04	621	185	-	409
9812-4			108 以下		10.3	0.74	667	196	-	385
9813-1	紫	紫红色	0~18	祈	22.8	1.16	696	375	-	317
9813-2	泥	沙页岩	18~38	东	15.5	0.84	691	367	-	285
9813-3	田	风化物	38 以下		6.0	0.63	641	364	-	270

1.3.2 其它 重铬酸钾容量法测定有机质^[6]；吸
管法进行土壤机械分析^[6]；高氯酸-硫酸快速消化，
扩散定氮法测定土壤全N^[6]

2 结果与讨论

2.1 土壤粘粒

对数据进行相关分析（表3）表明，供试土壤
固定态铵含量与<0.1mm的粘粒呈显著正相关（r =

0.412 *，n = 28），但与<0.001mm的粘粒的相关性很
差（r = -0.056，n = 28）。孙艳等^[7]和李忠佩等^[8]也有
相似结论。这说明这些土壤中的固铵基质(2:1型粘土
矿物)主要分布在<0.01 mm的粘粒中。但韩晓日等^[9]
指出，不同施肥处理固定态铵含量与0.001mm 粘粒
含量呈明显正相关，但与0.01~0.001mm粘粒含量之
间没有正相关关系。各土带内各土壤成土母质及成
土年龄的多样性应该是这一差异的原因之一。

表3 固定态铵含量与一些土壤理化性质的相关系数

Table 3 Ammonium fixation rate in relation to some soil physico-chemical properties

固定态铵	有机质	全 N	有机 N	CEC	粘粒	
					<0.01mm	<0.001mm
耕层土壤	0.016	0.1058	0.0368	0.1078	0.412*	-0.056
固定态铵	(n=19)	(n=19)	(n=19)	(n=9)		
表下层土壤	0.0058	0.1089	0.2322	0.0048	(n=28)	(n=28)
固定态铵	(n=24)	(n=24)	(n=24)	(n=13)		

* p<0.05

2.2 全氮、有机质和有机氮

从表3可知,土壤固定态铵含量与耕作层和表下层的有机质、全氮、有机氮含量均无显著相关性。这是因为:(1)虽然土壤固定态铵是土壤全氮的一部分,但是在大多数情况下,土壤固定态铵在土壤全氮中所占比例很小,特别是在耕作条件下,全氮中其它形态的氮与土壤固定态铵的富集机理很不一致,因此,土壤固定态铵与全氮不成正相关;(2)土壤固定态铵的来源并非唯一性,虽然有可能来自土壤有机氮矿化和施入的化肥氮,但有相当一部分可能来自成土母质的先天赋予,而且其可能达到的最大含量也只决定于土壤质地和粘土矿物组成,与有机质和有机氮的含量高低无关;(3)由于这些土壤是稻田土,人们的一切农业措施如施肥将影响着土壤肥力,这些土壤一般很肥沃,从而其固定态铵所占的比例与旱地相比相对较少。所以,土壤固定态铵含量与有机质和有机氮均无显著相关性。这与李生秀等^[10]有相似的结论。

2.3 溶液中铵的浓度

固铵容量,即最大固铵量,是人们经常关心的问题。在某一特定土壤条件下,土壤的最大固铵量主要是溶液中铵浓度的函数。无论是在盆栽还是田间条件下,了解施入肥料(尤其是化学氮肥)后土壤固定态铵含量的多少是十分重要的,此时固铵容量越大越好。由于土壤对铵的固定本身并不是一件坏事,它将起到把土壤介质中过多的铵暂时贮藏起来,从而如同土壤中许多弱酸弱碱对pH起调节作用般地起缓冲作用。这对防止N的流失,调节土壤溶液中铵的浓度和平稳供氮起着积极的作用。从表4可以看出,随着溶液中铵离子浓度增大土壤固定态铵含量也增加。同时,通过对比溶液中铵的初始浓度和平衡浓度可知,当外加溶液中铵的浓度<0.0050 mol/L时,土壤固定态铵就会发生释放。通过拟合Langmuir方程,可得最大固定态铵量为357.2mg N/kg,这与359mg N/kg相近。另外,由于供试土壤

表4 固定态铵含量与溶液中铵离子浓度的关系(河沙泥,20℃)

Table 4 Ammonium fixation rate in relation to ammonium ion content in soil solution (river mud, 20 °C)

铵初始浓度 (mol/L)	铵平衡浓度 (mol/L)	固定态铵 (mgN/kg)
0.0001	0.0009	316 ± 4
0.0010	0.0018	320 ± 5
0.0050	0.0053	334 ± 7
0.0100	0.0091	338 ± 4
0.1000	0.0901	343 ± 3
0.5000	0.4766	346 ± 9
1.0000	0.9660	359 ± 5

为高肥力稻田土壤,土壤有机质、全氮、碱解氮含量均很高,土壤中粘土矿物的固铵位点大多数被铵所占据,因此,土壤中固定态铵含量随溶液中铵浓度升高而增加不多,而对于同一母质发育的低肥力土壤可能又是另一情形。

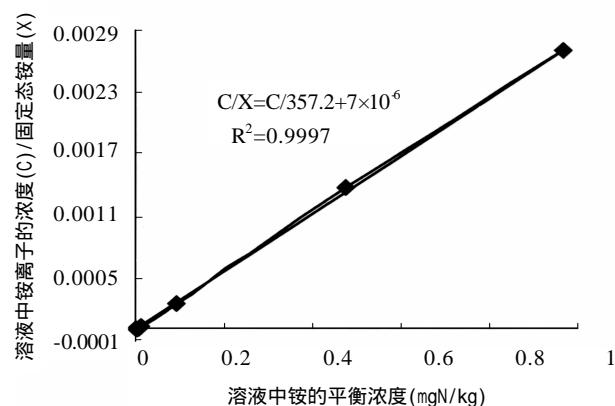


图1 对 Langmuir 方程的拟合

Fig. 1 Fitting of the Langmuir equation

2.4 温度

温度也是一个限制土壤对铵固定的因素。由表5可知,无论是潮沙泥还是紫泥田,均有固定态铵含量:30 > 20, 30 > 40。这与樊小林等^[11]的结论不完全相同。究竟是何原因,还有待于进一步探讨。

表5 不同温度下两种土壤的固定态铵含量(mgN/kg)

Table 5 Effect of temperature on ammonium fixation rates of the two test soils

温度()	潮沙泥	紫泥田
20	373 ± 9	382 ± 12
30	384 ± 13	406 ± 7
30	356 ± 10	355 ± 11

2.5 水分

水分也是影响铵固定的一个重要因素，这对以蒙脱石为主的粘土矿物的土壤来说更是如此。从表6知，除了黄泥田外，其它3种土壤的固定态铵含量有如下规律：长期淹水>干湿交替8次>长期干燥，并且，干湿交替并不显著增加固定态铵含量（与长期干燥相比）。这与Allison^[12]的观点相同。Thompson等^[13]指出，当交换性铵由于硝化作用或其它过程而耗竭时，风干过程将导致固定态铵的释放。长期淹

表6 不同水分条件对固定态铵含量的影响

Table 6 Effect of moisture regime on ammonium fixation rates

土壤名称	固定态铵含量 (mgN/Kg)		
	长期淹水	干湿交替8次	长期干燥
紫泥田	446 ± 6	408 ± 13	398 ± 7
河沙泥	462 ± 9	440 ± 10	428 ± 9
潮沙泥	405 ± 11	386 ± 5	368 ± 10
黄泥田	406 ± 4	456 ± 6	442 ± 12

水室温培养有利于铵与粘土矿物孔穴中的铵达到充分平衡，使得Ca²⁺、K⁺、Na⁺等离子被代换出来。干湿交替过程有利于NH₄Cl的挥发，这将降低溶液中铵的浓度，但干湿交替有利于蒙脱石固定铵离子，长期干燥使得其中2:1型粘土矿物所含的Ca²⁺、K⁺、Na⁺等代换得不完全。这也许是导致潮沙泥、紫泥田和河沙泥在3种不同处理时固定态铵出现上述规律的主要原因。而黄泥田是板岩风化物发育而成的，主要粘土矿物为蒙脱石^[14]，湿润不利于铵的固定，这也许是使得黄泥田出现不同现象的原因。

3 结 语

土壤中固定态铵的影响因素是很复杂的，即包括粘土矿物类型和数量，与固定态铵达到平衡的氮源形态与数量，水分，气候条件，以及土壤pH值，土壤钾的浓度等无机因素，也包括微生物，作物种类与密度等生物因素和人为活动(如耕作，施肥，灌

溉)因素。只有全面地研究固定态铵的影响因素，才能找出影响固定态铵含量的主导因素，从而为建立数学模型来预测土壤固定态铵数量，这样就可以为合理施肥和提高肥效服务。

参考文献

- 1 Kowalenk C.G. and Solution Yu S., exchangeable and clay-fixed ammonium in south coast British Columbia soils. Can. J. Soil Sci., 1996, 76: 473~483
- 2 Yough J. L. and Aldag R.W., Inorganic forms of nitrogen in soil. In: Stevenson F.J. Nitrogen in agricultural soils. Agronomy, 1982, 22: 43~66
- 3 樊小林, 张一平等. 壤土固定铵动力学的研究. 西北农业大学学报, 1994, 22(3): 87~91
- 4 庄作权, 陈鸿基等. 台湾土壤铵固定的研究. 西北农业大学学报, 1997, 25(4): 33~37
- 5 Silva j.A. and Bremner J. M. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils. 5: fixed ammonium. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1961, 30: 587~594
- 6 中国科学院南京土壤研究所主编. 土壤理化分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1978, 67~532
- 7 孙艳, 吴守恒. 壤土中的固定态铵. 土壤通报, 1996, 27(2): 63, 封3
- 8 李忠佩, 程励励等. 黄淮海平原土壤中的固定态铵. 土壤通报, 1992, 3(5): 200~202
- 9 韩晓日, 郭鹏程等. 长期施肥对土壤固定态铵含量及其有效性影响. 植物营养与肥料学报, 1998, 41(1): 29~36
- 10 李生秀, 田霄鸿等. 土壤中非代换铵的行为. II. 非代换铵含量与其它形态N素的关系. 西北农业大学学报, 1991, 9(4): 18~24
- 11 Fan X L, ZHANG Y P, Juang T C Thermodynamics properties of NH₄ fixation in manured loess soil in Shaanxi province, China. Pedosphere, 1997, 7(1): 49~58
- 12 Allison E.E., Roller E M. and Janet H.D.. Ammonium fixation and availability in vermiculite. Soil Sci., 1953a, 75: 187~200
- 13 Thompson T.L. and Blackmer A M. Fixation and release of N-15 labeled ammonium during soil drying. Commun. Soil Sci. Plant Anal., 1993, 24: 613~622
- 14 湖南省农业厅编. 湖南土壤. 北京: 农业出版社, 1987. 327~346

FACTORS AFFECTING SOIL-FIXED AMMONIUM

Liao Jipei¹ Lin Xiangui¹ Cao Zhihong¹ Zhang Yangzhu²

(1 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Science, Nanjing 210008*; 2 *Hunan Agricultural University, Changsha 410008*)

Abstract Some factors affecting soil-fixed ammonium, such as organic matter, total N, organic N, clay, CEC, ammonium content in soil solution, moisture and temperature, were studied. The results indicate that soil-fixed ammonium is positively related to <0.01 mm clay content, but not much related to <0.001 mm clay, organic matter, total N, organic N or CEC. Fitting of the Langmuir equation reveals that the maximum ammonium-fixation by river mud is 357.2 mgN/kg, quite close to 359 mgN/kg, and that no matter whether tidal mud or Zhinitian, their ammonium fixation rates show a trend of $30 > 20$ and $30 > 40$. Besides Huangnitian, ammonium-fixation rates of Zhinitian, river mud and tidal mud all have a similar trend of long-term inundation > 8 times dry and wet alternation $>$ long-term drought.

Key words Soil fixed ammonium, Clay, Organic matter, Temperature, Moisture.

(上接第 35 页)

GUARANTEE SYSTEM FOR PRODUCTION OF HAZARD-FREE AGRICULTURAL PRODUCTS

Li Yijian

(*Zhangjiangang Agriculture Bureau, Zhangjiangang 215600*)

Abstract In the process of the production of hazard-free agricultural products, there are some major links and limiting factors that call for special attention. It is essential to set up a sound guarantee system to stimulate development of the production of hazard-free agricultural products.

Key words Limiting factors, Guarantee system, Hazard-free, Agricultural products