

石灰性土壤供氮能力几种化学测定方法的评价研究

金发会^{1,2}, 李世清^{1,2*}, 卢红玲¹, 李生秀²

(1 西北农林科技大学, 中国科学院水利部水土保持研究所, 黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西杨陵 712100; 2 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨陵 712100)

摘要: 以采自于黄土高原差异较大的 25 个农田耕层石灰性土壤为供试土样, 以淋洗和未淋洗土壤起始 NO_3^- -N 小麦和玉米两季盆栽试验作物累积吸氮量为参比, 对 8 种反映旱地土壤供氮能力的化学方法进行比较研究。结果表明, 在一定程度上, 可用有密切关系的土壤全氮或有机质, 反映有机氮或全氮存在较大差异的土壤供氮能力, 但其灵敏性较差。石灰性土壤矿质氮, 特别是 NO_3^- -N 与未淋洗土壤起始 NO_3^- -N 作物吸氮量之间有较高相关性 ($r = 0.884$, $P < 0.01$), 而与淋洗土壤起始 NO_3^- -N 作物吸氮量间相关系数仅为 0.472 ($P < 0.05$), 说明矿质氮可反映土壤当前供氮水平, 而不能反映土壤潜在供氮能力; 石灰性土壤起始 NO_3^- -N 对各化学方法与作物吸氮量之间相关性影响较大。酸性高锰酸钾法既可反映土壤潜在供氮能力, 也可反映土壤总供氮能力; 酸性高锰酸钾法的修订方法, 即硫酸—高锰酸钾法提取出的 NH_4^+ -N 值接近于 KCl 水浴法提取出的 NH_4^+ -N 值, 该方法在反映土壤总供氮能力方面与酸性高锰酸钾法相当, 但在反映土壤潜在供氮能力方面不及酸性高锰酸钾法优越。KCl 水浴法在评价石灰性土壤供氮能力方面, 与酸性高锰酸钾法的效果基本相同; 沸水浸取法和 NaHCO_3 -UV 法在评价石灰性土壤供氮能力方面效果较差。总结以上发现, 在以盐类溶液提取法中, 酸性高锰酸钾法、硫酸—高锰酸钾法和 KCl 水浴法可作为反映石灰性土壤供氮能力的化学方法, 其中以酸性高锰酸钾法最优, 其次为 KCl 水浴法和硫酸—高锰酸钾法。这 3 种方法在不包括起始 NO_3^- -N 时, 可反映石灰性土壤潜在供氮能力; 包括起始 NO_3^- -N 后, 可反映土壤总供氮能力(当前供氮能力 + 潜在供氮能力)。

关键词: 土壤供氮指标; 化学测定方法; 可矿化氮

中图分类号: S153.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-505X(2007)06-1040-09

Comparison of the chemical methods for assessing soil N-supplying capacity in calcareous soil

JIN Fa-hui^{1,2}, LI Shi-qing^{1,2*}, LU Hong-ling¹, LI Sheng-xiu²

(1 State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Northwest A & F University, Institute of Soil and Water Conservation, CAS and MOWR, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 College of Resource and Environment Science, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Soil N-supplying capacity is an important parameter to determine the nitrogen application rate. Based on the results from pot experiments treated with leaching soil initial nitrate and native soil, we compared the 8 chemical methods which reflecting soil nitrogen supplying capacity and nitrogen uptake by wheat and maize. 25 different types of calcareous soils with big differentia collected from in ploughing layer in the Loess Plateau were used as tested soils. Among the 8 chemical methods, the H_2SO_4 - KMnO_4 method was a modified acid KMnO_4 method. The results indicated that soil organic matter and total nitrogen can reflect soil nitrogen supplying capacity to a certain extent. However, the sensitivity of these two methods was low. The initial mineral nitrogen, especially soil nitrate, in those calcareous soils, significantly correlated with crop uptake nitrogen with native soil ($r = 0.884$, $P < 0.01$), but did not significant with leaching soil initial ni-

收稿日期: 2006-10-31

修改稿收到日期: 2007-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(90502006), 西北农林科技大学创新团队项目资助。

作者简介: 金发会(1975—), 女, 湖北枣阳人, 硕士研究生, 主要从事土壤—植物氮素营养的科研工作。

* 通讯作者 Tel: 029-87016171, E-mail: sqli@ms.iswc.ac.cn

trate ($r = 0.472$, $P < 0.05$). The results showed that initial mineral nitrogen could reflect soil nitrogen supplying capacity, but insufficiently reflect soil potential nitrogen supplying capacity. The high content of initial soil nitrate affected the correlations between the chemical methods and crop uptake nitrogen. The acid KMnO_4 method reflected both soil potential and total nitrogen supplying capacity. The amount of ammonia-N released by $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ method was similar to that extracted by hot KCl water bath method. The $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ method was similar to acid KMnO_4 method in reflecting soil total nitrogen supplying capacity, but it was inferior to acid KMnO_4 method in reflecting soil potential nitrogen supplying capacity. Hot KCl water bath method was similar to the acid KMnO_4 method in reflecting calcareous soil nitrogen supplying capacity. The boiling water method and NaHCO_3 UV method were not suitable for reflecting calcareous soil nitrogen supplying capacity. We could concluded that the acid KMnO_4 method was the best one in reflecting calcareous soil nitrogen supplying capacity. The hot KCl water bath method and $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ method were also superior to other chemical methods in reflecting soil total nitrogen supplying capacity (with control soil) and soil potential nitrogen supplying capacity (without including soil initial nitrate).

Key words: soil nitrogen supplying index; chemical method; mineralized N

土壤供氮能力既是评价土壤供氮水平的重要指标,也是确定氮肥用量的重要参数。测定土壤供氮能力的方法大致分为两类:一类是测定土壤全氮或与其密切相关的有机质;另一类是测定土壤中已矿化或易矿化的部分氮素,后者又分为生物方法和化学方法。生物方法通过创造合适的条件,使那些在植物生长期间能将土壤有机氮转变为植物可利用有效氮的微生物充分发挥作用,有合理的依据,常被作为标准方法与其它方法进行比较^[1-2];但是,因其过程复杂在实践中较难应用。化学方法是在生物方法基础上发展起来的测定方法,是利用一些化学试剂浸取在土壤中已矿化或短期内可矿化的氮素,化学方法既简单、方便,又能反映土壤供氮能力,一直受到国内外研究者重视。在化学方法中,碱性高锰酸钾蒸馏法早在 1928 年就作为测定有机肥料中不溶性氮的方法,后被用于测定土壤有效氮^[3];1959 年, Livens^[4]提出了以沸水浸取土壤矿质氮及可溶性有机氮作为土壤供氮指标的方法;1965 年 Bremner^[5]提出的 1 mol/L KCl 浸提法在国际上得到广泛运用;1981 年 Selmer-Olsen 等^[6]提出用 2 mol/L KCl 与土壤在 80℃ 恒温下静置 20 h 的方法;同年, Witehead^[7]提出了 1 mol/L KCl 在 100℃ 煮沸浸提土壤 1 h,并发现该方法适用于酸性和中性土壤有效氮的测定;1986 年, Gianello 与 Bremner^[8]又提出了 2 mol/L KCl 在 100℃ 条件下煮沸浸提土壤 4 h 的方法。普遍认为,因 KCl 煮沸法不会引起土壤性质的巨大变化,能较好反映土壤原来情况而得到广泛应用。李生秀等^[9]多次测定发现,KCl 煮沸法不能直接用在石灰性土壤,其原因在于石灰性土壤浸取液呈碱性,煮沸过程中会发生氨的大量挥发,测出的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 反而

低于直接浸取值,提出了对石灰性土壤应用酸化 KCl 煮沸测定土壤可矿化氮的方法。

对土壤供氮能力虽然已进行了大量的研究,并已提出众多测定土壤供氮能力的方法和指标^[10-11]。但鉴于土壤和微生物高度变异以及生态条件的不同,当针对某一土壤具体情况时,依然很难就研究方法和指标做出选择^[12],迄今还没有一个能被普遍接受的土壤有效氮测定方法。有研究表明,大部分化学提取剂提取的氮素能较好地反映酸性或中性土壤供氮能力,可作为酸性或中性土壤的供氮能力指标,而能否作为石灰性土壤供氮能力指标,还有待进一步研究;另外,缺乏对化学方法在反映当前(土壤矿质氮)、潜在(土壤可矿化有机氮)和总供氮能力(包括当前和潜在)的区分研究。因此,研究和选用适宜的石灰性土壤供氮能力化学测定方法,具有一定理论和实践意义。本研究以采自于黄土高原差异较大的 25 个农田耕层石灰性土壤为供试土样,以包括和不包括土壤起始硝态氮(石灰性土壤的起始矿质氮主要为硝态氮,铵态氮含量低而稳定)的盆栽小麦和玉米两季作物累积吸氮量为参比,对 8 种在反映土壤供氮能力方面具有一定应用前景的化学方法进行比较研究,并通过区分可反映当前、潜在和总供氮能力方法的研究,以筛选较理想的土壤供氮能力测定方法。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

依据黄土高原主要土壤类型采集黄土高原从北(神木县)至南(关中平原)主要农业耕层(0—20 cm)土壤的 25 个石灰性土壤为供试土样(表 1)。采样时间为 2005 年 6 月底至 7 月初。土样采回迅速过 6

mm 筛,充分混匀,备用。取部分混匀的鲜土样过 2 mm 筛,部分放入冰柜中冷藏保存,以测定土壤供氮能力;部分风干,以测定土壤基本性质;其余过 6 mm 筛的土样风干用作盆栽试验。所采土样包括干润砂质新成土、黄土正常新成土、筒育干润均腐土和土垫旱耕人为土等黄土高原主要土壤类型。供试土壤基本性质差异较大(表 2):有机质变化在 7.11~25.58 g/kg 之间,全氮变化在 0.50~1.64 g/kg 之

间;pH 6.0~8.4,平均 8.1 ± 0.5 (除 24 号土样呈酸性外,其余土样均是石灰性土壤)。供试土壤有机质用重铬酸钾容量法(外加热法)测定;全氮用开氏法消解,K2300 型全自动定氮仪测定;有效磷用 0.5 mol/L NaHCO₃ 提取—钼蓝比色法测定;不溶性碳酸盐总量用气量法测定;颗粒分析用英国 Malvern 公司生产的 Mastersizer 2000 型激光粒度仪测定;pH 值用电位法(pH 计)测定。

表 1 试验土样基本情况
Table 1 Location, crops and soil type of soils used

土样号 Soil No.	采样地点 Location	植被 Crop	土壤类型 Soil type	土样号 Soil No.	采样地点 Location	植被 Crop	土壤类型 Soil type
1	神木 Shenmu	玉米 Maize	USE	14	杨凌 Yangling	玉米 Maize	EOA
2	榆林 Yulin	玉米 Maize	USE	15	杨凌 Yangling	玉米 maize	EOA
3	绥德 Suide	玉米 Maize	USE	16	杨凌 Yangling	玉米 Maize	EOA
4	清涧 Qingjian	玉米 Maize	USE	17	杨凌 Yangling	玉米 Maize	EOA
5	延川 Yanchuan	谷子 Foxtail millet	USE	18	杨凌 Yangling	玉米 Maize	EOA
6	安塞 Ansai	玉米 Maize	LOE	19	杨凌 Yangling	猕猴桃 Wiki	EOA
7	延安 Yanan	玉米 Maize	LOE	20	杨凌 Yangling	玉米 Maize	EOA
8	延安 Yanan	玉米 Maize	LOE	21	杨凌 Yangling	玉米 Maize	EOA
9	富县 Fuxian	玉米 Maize	LOE	22	杨凌 Yangling	黄瓜 Cucumber	EOA
10	洛川 Luochuan	玉米 Maize	HUI	23	杨凌 Yangling	玉米 Maize	EOA
11	宜君 Yijun	玉米 Maize	HUI	24	周至 Zhouzhi	玉米 Maize	EOA
12	耀县 Yaoxian	玉米 Maize	HUI	25	武功 Wugong	玉米 Maize	EOA
13	三原 Sanyuan	玉米 Maize	EOA				

注(note): USE—干润砂质新成土 Ust Sandic Entisols; LOE—黄土正常新成土 Los Orthic Entisols; HUI—筒育干润均腐土 Hap Ustic Isohumisols; EOA—土垫旱耕人为土 Eum Orthic Anthrosols

1.2 土壤供氮能力测定方法

方法(1):有机质—重铬酸钾容量法(外加热法)^[13]。准确称取过 0.25 mm 筛的风干土样 0.1000~0.5000 g,放入干燥硬质试管中,准确加入 0.2 mol/L K₂Cr₂O₇—H₂SO₄ 溶液 10 mL,摇匀。放入试管架后,在油浴锅内(控温 170~180℃)煮沸 5 min。之后取下冷却。转移,用标准的 0.2 mol/L 硫酸亚铁滴定。

方法(2):全氮—半微量开氏法^[14]。准确称取过 0.25 mm 筛的风干土样 0.5000~1.0000 g,放入干燥的 50 mL 消煮管底部,再加 1.85 g 混合催化剂和 5 mL 浓硫酸,摇匀,盖上小漏斗,置于消煮炉上,在 380℃下消煮 45 min。在消煮土样的同时做两份空白。消煮完毕后用 K2300 型全自动定氮仪测定全氮。

方法(3):矿质氮(Nmin)^[5]。称 10.00 g 鲜土,放入 100 mL 小瓶塑料中,加入 50 mL 1 mol/L KCl 溶液,加塞,振荡 30 min,过滤。用连续流动分析仪分别测定滤液中的 NH₄⁺-N 和 NO₃⁻-N。

方法(4):酸性高锰酸钾法^[2,15]。将 1.00 g 鲜土置于 50 mL 塑料离心管中,并以 25 mL 0.5 mol/L H₂SO₄ 处理。然后将管口塞上,振荡 1 h 并离心。将悬浮液弃去,土样残渣用 25 mL 0.05 mol/L KMnO₄:0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液处理,管口再加塞,振荡 1 h 并离心。悬浮液中 NH₄⁺-N 在加入 10 mL 10 mol/L NaOH 后蒸馏,用 2% 硼酸吸收蒸馏释放的 NH₄⁺-N,并用标准 H₂SO₄ 滴定。

方法(5):硫酸—高锰酸钾法。是对方法(4)的修订方法。将 2.00 g 鲜土置于 100 mL 塑料离心管中,加 50 mL 0.5 mol/L H₂SO₄,然后塞上管口,振荡 1 h 并离心。上清液中 NH₄⁺-N 用 10 mL 10 mol/L NaOH 蒸馏,2% 硼酸吸收,标准 HCl 滴定测定。土样残渣再加 50 mL 0.05 mol/L KMnO₄,振荡 1 h 并离心,上清液中 NH₄⁺-N 用 10 mL 10 mol/L NaOH 蒸馏同上测定释放出的 NH₄⁺-N。

表 2 土壤的基本性质
Table 2 Properties of soils used

土样号 Soil No.	有机质 OM (g/kg)	全氮 Total N (g/kg)	C/N	速效磷 Avai. P (μg/g)	CaCO ₃ (%)	pH (H ₂ O)	颗粒组成 Soil particle(%)		
							砂粒 Sand	粉粒 Silt	粘粒 Clay
1	11.32	0.82	8.02	27.06	4.31	8.0	11.0	73.8	14.9
2	15.47	0.94	9.49	10.64	5.31	8.3	13.2	64.8	21.9
3	7.11	0.50	8.21	13.04	8.30	8.3	10.7	73.2	16.0
4	9.81	0.67	8.48	3.48	9.02	8.2	14.4	68.9	16.7
5	8.42	0.68	7.18	9.57	10.15	8.4	17.8	69.5	12.8
6	12.61	0.82	8.95	4.88	10.38	8.4	18.9	67.4	13.7
7	11.12	1.02	6.34	12.14	8.96	8.1	10.6	74.1	14.8
8	12.29	0.80	8.95	5.22	10.86	8.4	14.2	70.8	15.0
9	20.85	1.02	11.89	6.55	10.24	8.3	12.3	69.9	17.8
10	11.66	0.82	8.27	9.59	5.30	8.4	10.4	70.1	19.4
11	8.47	0.81	6.10	13.89	9.89	8.3	7.1	80.0	12.7
12	7.95	0.58	8.01	7.91	13.28	8.3	6.8	79.4	13.3
13	25.58	1.64	9.05	17.00	12.50	8.3	6.8	77.4	15.6
14	21.87	1.47	8.62	15.11	8.94	8.2	6.7	78.3	14.9
15	15.21	1.17	7.55	18.03	8.05	8.4	12.3	70.6	16.7
16	21.62	1.44	8.68	22.67	9.61	8.1	6.2	77.1	16.5
17	20.53	1.26	5.21	16.43	7.77	8.2	7.3	77.4	15.0
18	18.13	1.33	7.90	62.43	9.77	8.1	5.3	79.7	15.0
19	17.56	1.23	8.29	77.43	8.44	8.2	5.7	79.1	14.9
20	16.78	1.12	8.73	13.15	8.59	8.2	5.2	78.2	16.4
21	21.01	1.52	8.02	9.37	5.95	8.0	6.2	79.0	14.8
22	16.42	1.58	6.04	190.71	9.50	7.8	6.1	77.9	15.6
23	10.26	1.40	4.26	15.95	8.35	8.2	4.7	79.7	15.3
24	17.40	1.29	7.82	12.46	0.29	6.0	8.0	75.3	16.5
25	20.17	1.47	7.95	22.07	7.44	8.2	7.3	77.2	15.2
平均 Avar.	15.18	1.10	7.92	24.7	8.4	8.1	9.4	74.7	15.6

方法(6): KCl 水浴法^[6,16]。称 5.00 g 鲜土于 100 mL 三角瓶中,加 50 mL 1 mol/L KCl,瓶口塞上橡皮塞,80℃ 水浴中放置 20 h 后,移开,冷却至室温,并用手振荡 10~15 s,过滤,用连续流动分析仪测定滤液中的 NH₄⁺-N 及 NO₃⁻-N。

方法(7): 沸水浸取法^[4]。称 10.00 g 鲜土,加 60 mL 水,在 1000W 可调温电炉上加热,回流冷凝 1 h。冷却后加 3 滴 5 mol/L CaCl₂,摇匀,转移至 100 mL 容量瓶中定容,过滤,吸取 25 mL 滤液消解,测定沸水提取的全氮。

方法(8): NaHCO₃-UV 法^[2,17-18]。称 5.00 g 鲜土于 100 mL 小瓶中,加 100 mL 0.01 mol/L NaHCO₃ 溶液,加塞,振荡 15 min。然后用高速离心机在 6000r/min 的转速下离心 20 min 澄清。在 260 nm 波长下测定上清液吸光度。通过测定土壤浸出液中有有机质对紫外光的吸收值,来间接表示土壤有效氮水

平。

1.3 盆栽试验

盆栽试验设包括和不包括土壤起始 NO₃⁻-N 等 2 个土壤处理(即不淋洗和淋洗土壤起始 NO₃⁻-N),3 次重复,共 150 盆。土壤进行淋洗处理后,分别种植冬小麦和夏玉米两茬作物。

1.3.1 小麦盆栽试验 以规格为内径 10.3 cm、高 20 cm 的硬质 PVC 管自制钵为试验钵,并配有底盆(相当于小型米氏盆)。每盆装土 1.9 kg,每个土样装 6 盆,共 150 盆。装土过程中轻轻压实,装好后,土表离盆口 1.5~2.0 cm 左右。

土样装好后,每个土样随机取出 3 盆,淋洗起始 NO₃⁻-N; 其余 3 盆不淋洗。淋洗用蒸馏水,直至土样的淋洗液与硝试粉试剂作用不产生颜色为止,即为淋洗完全。淋洗土壤起始 NO₃⁻-N 的目的在于排除石灰性土壤主要矿质氮,即 NO₃⁻-N 对作物吸氮

量的干扰,以保证作物吸氮量能够充分反映土壤潜在供氮能力。淋洗结束后,给未淋洗的 75 盆各加水 400 mL,以保持淋洗与未淋洗盆钵中土壤含水量一致。于 2005 年 10 月 19 日播种,供试小麦品种为小偃 22,每盆播 10 粒。出苗后及时间苗,每盆定苗 8 株。结合灌水在作物苗期加入无氮营养液[0.002 mol/L $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.002 mol/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.005 mol/L $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.0025 mol/L K_2SO_4 的混合液],以保证除氮以外的其它养分不成为作物生长的限制因子,无氮营养液以 P_2O_5 0.15 g/kg 的量加入。作物生长期间以无氮蒸馏水补充水分,每次灌溉前,先将渗入底盆溶液返回原盆,再适当加水。

为保证小麦安全越冬,于 2005 年 12 月 4 日为盆栽试验小麦搭置简易塑料小拱棚。次年开春天气转暖后,将棚拆去。于 2006 年 5 月 15 日和 18 日分别收获未淋洗和淋洗盆栽小麦地上部分。收获后立即烘干,称重,分析地上部氮素含量,并根据地上部生物量和氮素含量计算作物吸氮量。

1.3.2 玉米盆栽试验 在小麦收获后紧接播种夏玉米,让作物充分利用土壤潜在氮素。夏玉米播种时间为 2006 年 6 月 2 日,供试夏玉米品种为沈单 10 号,每盆播种 3 粒种子,二叶展开后及时间苗,每盆定苗 2 株。管理、收获、生物吸氮量的确定等均同小麦盆栽试验。

1.4 数据分析

以上所有化学与生物方法均重复 3 次,用 Sigmaplot 统计软件对各化学方法所得氮素值与盆栽试验两季作物累积吸氮量进行相关分析。

2 结果与分析

为方便起见,将化学方法测定结果中包含和不含起始 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 或 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 者分别用 $\text{NH}_4^+ - \text{N1}$ 或 $\text{NO}_3^- - \text{N1}$ 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N2}$ 或 $\text{NO}_3^- - \text{N2}$ 表示。化学方法测定结果和盆栽试验两季作物吸氮量分别见表 3 和表 4。

2.1 全氮、有机质作为土壤供氮能力指标

土壤全氮包括可供作物直接利用矿质氮、易矿化有机氮、不易矿化有机氮及粘土矿物晶格固定铵,反映了可矿化氮的库容,因而人们很早试图用全氮作为土壤供氮能力指标。由于有机氮是土壤氮源的主体,含量最高,约占土壤全氮的 70% 以上,因而全氮与有机质之间又有着非常密切的关系,所以研究

者多用其中一项来衡量土壤供氮能力。

相关分析表明(表 5),有机质、全氮与淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量相关系数分别为 0.425 和 0.509,分别达到 5% 和 1% 显著水平。说明在一定程度上,可用有密切关系的土壤全氮或有机质其中一项来反映有机氮或全氮存在较大差异的土壤供氮能力。而有机质、全氮与未淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量相关系数分别仅为 0.311 和 0.331,未达到 5% 显著水平,这主要是作物吸氮量受起始硝态氮干扰所致,因为土壤矿质氮含量变化差异较大,而有机质、全氮变异性相对较小。有机质或者全氮在一定程度上能够反映土壤潜在供氮能力,但不利于反映包括矿质氮在内的总供氮能力。

2.2 土壤矿质氮(Nmin)作为供氮能力指标

石灰性土壤矿质氮包括 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 等。其中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 含量低而稳定;而 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 是易发生变化的主要矿质氮形态,是石灰性土壤中不可忽视的作物可直接吸收利用的氮库,一直受到研究者的重视^[19],被普遍地用作土壤当前供氮指标^[20-21]。

相关分析表明(表 5),土壤起始硝态氮与硝、铵态氮总和与未淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量均有很高的相关性,相关系数分别为 0.874 和 0.884 ($P < 0.01$),而与淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量的相关性显著降低,相关系数分别仅为 0.463 和 0.472 ($P < 0.05$),说明对作物可直接吸收利用的矿质氮,在土壤中有较高含量时,与未淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量有较高的相关性。当石灰性土壤起始矿质氮,特别是 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量高时,可用起始矿质氮作为当前供氮指标,但该指标难以反映土壤潜在供氮能力。

2.3 盐类溶液提取法作为供氮能力指标

相关分析结果表明(表 5),酸性高锰酸钾法所得可矿化氮与淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量有较高相关性,相关系数为 0.675,达 1% 显著水平;而与未淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量相关性较差,相关系数为 0.527,该方法测定结果包含起始硝态氮时相关系数增加到 0.874,达 1% 显著水平。显然,该法在不包括起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 时,能够较好反映土壤潜在供氮能力,包括 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 后,能够较好反映土壤总供氮水平。因此,酸性高锰酸钾法可作为一种较好的石灰性土壤供氮指标测定法。

表 3 化学方法所得的氮素值
Table 3 Nitrogen values obtained by chemical methods

土样号 Soil No.	化学方法 Chemical Methods										A
	(3)		(4)	(5)		(6)		(7)		(8)	
	NO ₃ ⁻ -N _I (μg/g)	NH ₄ ⁺ -N _I (μg/g)	Σ (μg/g)	NH ₄ ⁺ -N ₂ (μg/g)	NH ₄ ⁺ -N _I (μg/g)	NH ₄ ⁺ -N ₂ (μg/g)	NO ₃ ⁻ -N _I (μg/g)	NH ₄ ⁺ -N _I (μg/g)	Σ (μg/g)	NH ₄ ⁺ -N _I (μg/g)	
1	77.7	4.0	81.7	113.1	4.4	14.9	78.8	21.7	100.5	121.8	0.21
2	38.8	4.3	43.2	86.8	1.2	16.6	42.3	21.2	63.6	93.5	0.32
3	55.0	4.0	58.9	57.5	2.4	9.0	62.5	15.5	78.0	94.3	0.29
4	35.7	4.5	40.2	85.8	5.9	10.7	40.4	19.3	59.7	77.6	0.20
5	38.8	4.5	43.2	75.9	6.0	11.9	42.9	19.4	62.3	69.3	0.28
6	22.8	4.5	27.2	92.9	2.2	16.3	30.5	17.9	48.4	59.5	0.38
7	45.4	4.4	49.8	119.0	4.7	23.4	51.7	22.3	74.0	64.3	0.42
8	38.9	5.0	43.9	92.5	2.8	16.8	42.9	20.4	63.3	63.2	0.49
9	83.5	4.5	88.0	102.7	4.1	23.9	92.9	21.7	114.5	61.1	0.32
10	15.5	4.8	20.3	68.3	3.2	13.5	23.5	19.7	43.2	33.8	0.46
11	22.6	4.5	27.1	68.5	3.7	10.8	31.4	12.9	44.3	19.4	0.76
12	18.5	5.2	23.7	61.4	2.5	6.1	26.3	14.7	41.0	18.5	0.46
13	28.7	4.6	33.3	135.8	3.2	26.3	35.7	32.9	68.6	59.3	0.39
14	33.7	5.1	38.8	136.4	6.6	24.3	37.8	35.0	72.7	72.1	0.51
15	16.5	4.5	21.0	70.5	2.4	14.8	22.3	23.3	45.6	37.0	0.50
16	21.6	4.5	26.1	126.3	7.5	22.8	28.1	31.0	59.2	34.9	0.65
17	20.9	4.8	25.7	136.3	4.8	19.9	27.6	32.9	60.5	43.8	0.51
18	28.1	5.1	33.1	129.4	5.5	20.6	35.3	27.7	63.0	44.7	0.47
19	34.4	4.7	39.1	117.2	11.6	25.1	41.3	24.3	65.6	47.7	0.53
20	23.2	4.5	27.7	102.6	5.5	21.0	30.4	27.4	57.9	61.5	0.82
21	29.9	7.3	37.2	126.5	1.9	21.0	36.0	33.9	69.9	79.2	0.67
22	94.9	6.8	101.7	146.8	10.3	31.3	108.9	32.6	141.5	77.6	0.30
23	22.7	6.8	29.5	118.4	5.0	24.3	28.6	28.5	57.1	52.2	0.65
24	32.7	13.4	46.2	99.1	15.4	18.6	43.8	26.8	70.6	35.2	1.05
25	16.2	7.3	23.5	119.6	11.4	21.9	24.2	29.9	54.1	46.3	0.52
Mean	35.9	5.3	41.2	103.6	5.4	18.6	42.6	24.5	67.2	58.7	0.49
S	21.2	1.9	21.1	26.5	3.5	6.1	21.7	6.4	22.6	24.2	0.2
CV(%)	59.0	36.3	51.3	25.6	65.1	33.0	50.9	26.3	33.7	41.2	41.0

表 4 两季作物(小麦与玉米)吸氮量(g/pot)
Table 4 Nitrogen uptake by crops(wheat and maize)

土样号 Soil No.	吸氮量 N uptake		土样号 Soil No.	吸氮量 N uptake		土样号 Soil No.	吸氮量 N uptake	
	淋洗	未淋洗		淋洗	未淋洗		淋洗	未淋洗
	Leaching	No-leaching		Leaching	No-leaching		Leaching	No-leaching
1	0.138	0.241	10	0.067	0.096	19	0.075	0.125
2	0.092	0.160	11	0.049	0.083	20	0.069	0.120
3	0.068	0.151	12	0.057	0.077	21	0.093	0.147
4	0.085	0.132	13	0.133	0.186	22	0.136	0.339
5	0.075	0.123	14	0.126	0.182	23	0.067	0.104
6	0.067	0.101	15	0.081	0.109	24	0.088	0.158
7	0.091	0.157	16	0.081	0.136	25	0.095	0.113
8	0.089	0.146	17	0.101	0.151			
9	0.073	0.219	18	0.081	0.126			

表 5 作物吸氮量与化学方法所得结果之间关系的相关系数(r)和决定系数(R^2)

Table 5 Correlations between the results of chemical methods and nitrogen uptake by crops

化学方法 Chemical Methods		作物吸氮量(未淋洗) N uptake(no-leaching)		化学方法 Chemical Methods		作物吸氮量(淋洗) N uptake (leaching)	
		r	R^2			r	R^2
(1)	OM	0.311	0.097	(1)	OM	0.425	0.240
(2)	TN	0.331	0.109	(2)	TN	0.509	0.259
(3)	$\text{NO}_3^- - \text{N}_1$	0.874	0.765	(3)	$\text{NO}_3^- - \text{N}_1$	0.463	0.215
	$\text{NH}_4^+ - \text{N}_1$	0.092	0.008		$\text{NH}_4^+ - \text{N}_1$	0.087	0.008
	Σ	0.884	0.781		Σ	0.472	0.223
(4)	$\text{NH}_4^+ - \text{N1}$	0.527	0.278	(4)	$\text{NH}_4^+ - \text{N2}$	0.675	0.456
	$\text{NO}_3^- - \text{N1} + \text{NH}_4^+ - \text{N1}$	0.874	0.765				
(5)	$\text{NH}_4^+ - \text{N1}$	0.500	0.250	(5)	$\text{NH}_4^+ - \text{N2}$	0.522	0.272
	$\text{NO}_3^- - \text{N1} + \text{NH}_4^+ - \text{N1}$	0.922	0.851				
(6)	$\text{NO}_3^- - \text{N1}$	0.878	0.771	(6)	$\text{NO}_3^- - \text{N1}$	0.435	0.189
	$\text{NH}_4^+ - \text{N1}$	0.392	0.154		$\text{NH}_4^+ - \text{N2}$	0.628	0.394
	Σ	0.954	0.911		Σ	0.589	0.347
(7)	TN	0.581	0.338	(7)	TN	0.544	0.296
(8)	A	-0.354	0.125	(8)	A	-0.299	0.089

$r_{0.05} = 0.369$; $r_{0.01} = 0.505$, $n = 25$

硫酸—高锰酸钾法测得可矿化氮与淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量相关系数为 0.522 ($P < 0.01$); 与未淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量相关系数为 0.500 ($P < 0.05$), 其测定值在包含起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 后相关系数提高到 0.922 ($P < 0.01$) (表 5)。硫酸—高锰酸钾法提取出的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 值接近于 KCl 水浴法提取出的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 值, 而且省去了水浴 20 h 的繁琐手续, 且与淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量之间相关性也较好。特别是在包括起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 后与未淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量的相关系数高达 0.9 以上, 说明该方法在反映土壤总供氮能力方面与酸性高锰酸钾法相当。但该方法在反映石灰性土壤潜在供氮能力方面不及酸性高锰酸钾法优越。

许多试验资料表明^[22], 用 KCl 等中性盐类加热土壤, 提取有效氮的方法, 由于不会引起土壤性质的巨大变化, 能较好地反映土壤原来的情况而得到了广泛的应用。本研究表明, KCl 水浴法所得可矿化氮与淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量的相关系数为 0.628, 达 1% 显著水平; 其测定值在包含起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 后, 与未淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量的相关系数为 0.954 ($P < 0.01$)。可见, KCl 水浴法可作为石灰性土壤较好的供氮指标。KCl 水浴法测定值在不包括起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 时可反映土壤潜在供氮能力; 包括起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 后, 可反映总的供氮能力。

2.4 沸水浸取的氮素作为土壤供氮能力指标

沸水浸取的全氮与淋洗土壤起始 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 作物吸氮量相关系数为 0.544, 达到 1% 显著水平 (表 5), 相关性较高, 说明沸水浸取的全氮可作为一种较好的石灰性土壤供氮指标。但沸水浸取液中全氮测定费时, 同时与其它方法和作物吸氮量的相关性相比, 相关系数较低。因此, 该法并不是理想方法。

2.5 碱提取法作为土壤供氮能力指标

$\text{NaHCO}_3 - \text{UV}$ 法, 是用 0.01 mol/L NaHCO_3 溶液提取土样, 通过在 260 nm 波长下测定土壤浸出液中有机质对紫外光的吸收值, 来间接表示土壤有效氮水平^[18]。210 nm 波长下测定土壤浸出液的吸光度主要用以计算 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 含量的高低, 但由于方法 (3) 中直接测定了 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 因而本研究仅测定了在 260 nm 下的吸光度, 以反映浸提液中溶解性有机质的供氮能力。该方法测定吸光度值在 0.20 ~ 1.05 之间 (表 3), 说明该方法测定结果变化范围较大。相关分析表明 (表 5), 该方法测定值与作物吸氮量呈一定的负相关性关系 ($P > 0.05$)。可能是因为土壤间较大的碳氮比差异性, 以及土壤浸提液中的无机组分的差异性对吸光度造成影响。而且此方法浸提液不易澄清, 需高速离心, 不宜于作为存在较大差异性条件下的石灰性土壤供氮能力的测定方法。

3 小结

土壤供氮能力既是评价土壤供氮水平的重要指

标,也是确定氮肥用量的重要参数。为了更准确评价各种化学方法在估计土壤供氮能力方面的作用和效果,在本研究中将土壤供氮能力区分为当前供氮能力、潜在供氮能力和总供氮能力。当前供氮能力主要包括可浸取态矿质氮,潜在供氮能力主要指土壤中易矿化的有机氮,这一部分氮在作物生长期间经过矿化,形成可被作物吸收利用的矿质态氮;总供氮能力是当前供氮能力和潜在供氮能力的总和。一般以盆栽试验植物吸氮量作为参比标准,对其化学方法好坏进行判断,过去所进行的盆栽试验一般包括起始矿质氮在内,因此,作物吸氮量同时受起始矿质氮(即当前供氮能力)和潜在供氮能力的影响,对化学方法是否能够有效估计土壤潜在供氮能力,难以进行准确评价。鉴于这种情况,根据石灰性土壤矿质氮主要是 NO_3^- -N 这一特点(表 3 中的方法 3),本研究将盆栽试验分为两种情况:一是淋洗除去土壤起始 NO_3^- -N,一是不淋洗土壤起始 NO_3^- -N,前者的作物吸氮量可反映土壤潜在供氮能力,可作为不包括土壤起始 NO_3^- -N 在内的土壤可矿化氮(即潜在供氮能力)的评价指标;后者可反映土壤总供氮能力。因此,本试验分别以两种情况下的作物吸氮量作为参比,对各种化学方法进行评价。理想的化学方法是既能够反映土壤潜在供氮能力,也能够反映土壤总供氮能力。

土壤全氮在一定程度上能够反映土壤总供氮能力(表 5),与作物吸氮量具有较高的相关性,但由于矿质氮和可矿化氮所占全氮比例较低,因此,用全氮作为土壤供氮能力,灵敏度较低,同时难以用全氮作为估计施氮量的参数,因此一般不以全氮作为土壤供氮能力指标。

土壤矿质氮(一般用 KCl 浸取)反映当前土壤供氮能力。对于石灰性土壤由于铵态氮很快转化为硝态氮^[21],因而铵态氮含量低而稳定,大部分土壤变化在 $4 \mu\text{g/g}$ 左右;而硝态氮不仅含量高,而且在不同土壤中存在较大差异(表 3 中的方法 3),因此,石灰性土壤硝态氮可作为土壤当前供氮能力。本研究看出,当石灰性土壤在包括 NO_3^- -N 的情况下,用盆栽试验的作物吸氮量很难作为参比标准和对其它化学方法测定的潜在供氮能力做出判断;同时也进一步说明 NO_3^- -N 可作为石灰性土壤的当前供氮指标^[20-21]。

在盐类溶液提取法中,酸性高锰酸钾法所得氮素值与作物吸氮量相关性达 1% 显著水平,能很好地反映出土壤潜在供氮能力和总供氮能力,可作为

评价石灰性土壤供氮能力较好的指标。硫酸-高锰酸钾法提取出的 NH_4^+ -N 值接近于 KCl 水浴法提取出的 NH_4^+ -N 值,同时与淋洗土壤起始 NO_3^- -N 作物吸氮量之间也有很好的相关性,特别是在包括起始 NO_3^- -N 后与未淋洗土壤起始 NO_3^- -N 作物吸氮量的相关系数高达 0.9 以上,说明该方法在反映土壤总供氮能力方面与酸性高锰酸钾法相当,但在反映石灰性土壤潜在供氮能力方面,不及酸性高锰酸钾法优越。KCl 水浴法在评价土壤供氮能力方面,与酸性高锰酸钾法基本相同。沸水浸取出的全氮与淋洗土壤起始 NO_3^- -N 作物吸氮量相关性虽然达到极显著水平(表 5),但与作物吸氮量的相关性低于其它方法。由于 NaHCO_3 -UV 法测定的水溶性有机质含量的相对高低与作物吸氮量间无显著相关性,说明该方法不宜于作为石灰性土壤供氮能力的测定方法。

综上所述,酸性高锰酸钾法、硫酸-高锰酸钾法和 KCl 水浴法可作为反映石灰性土壤供氮能力测定的化学方法,其中以酸性高锰酸钾法最优,其次为 KCl 水浴法和硫酸-高锰酸钾法。这 3 种方法在不包括起始 NO_3^- -N 时,可反映石灰性土壤潜在供氮能力;包括起始 NO_3^- -N 后,可反映包括土壤当前和潜在供氮能力在内的总供氮能力。

参 考 文 献:

- [1] Stanford G, Smith S J. Nitrogen mineralization potential of soil[J]. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1972, 36: 465-472.
- [2] Gianello C, Bremner J M. Comparison of chemical methods of assessing potentially available organic nitrogen in soil[J]. Commun. in Soil Sci. Plant Anal., 1986, 17(2): 215-236.
- [3] Verstraten I M, J K Vlassk, J Livens. Factors affecting the determination of available soil nitrogen by chemical methods I. Comparison of extractable with mineralized nitrogen[J]. Soil Sci., 1970, 110: 299-305.
- [4] Livens J. Studies concerning ammoniacal and organic soil nitrogen soluble in water[J]. Agriculture, 1959, 7: 519-532.
- [5] Bremner J M. Nitrogen availability indexes[A]. Black C A(ed). Methods of soil analysis(Part 2)[M]. Madison, Wisconsin: Am. Soc. Agron., 1965. 1324-1345.
- [6] Selmer-Olsen A R, Oien A, Baetrug R, Lyngstad I. Evaluation of a KCl-hydrolyzing method for available nitrogen in soil by pot experiments[J]. Acta Agric. Scand, 1981, 31: 251-255.
- [7] Whitehead D C. An improved chemical extraction method for predicting the supply of available soil nitrogen[J]. Sci. Food. Agric., 1981, 32: 359-365.
- [8] Gianello C, Bremner J M. A simple method of assessing potentially available organic nitrogen in soil[J]. Commun. Soil Sci. Plant

- Anal., 1986, 17(2): 195-214.
- [9] 李生秀, 晋艳, 高小妮. KCl 煮沸法浸取石灰性土壤可矿化氮存在问题及改进[J]. 西北农业大学学报, 1992, 20(1): 11-16.
- Li S X, Jin Y, Gao X N. The problem of extracting potential mineralizable N in calcareous soil by boiling KCl and its improvement[J]. Acta Univ. Agric. Boreali-occident., 1992, 20(1): 11-16.
- [10] 叶优良, 张福锁, 李生秀. 土壤供氮能力指标研究[J]. 土壤通报, 2001, 32(6): 273-277.
- Ye Y L, Zhang F S, Li S X. Study on soil nitrogen supplying indexes[J]. Chin. J. Soil Sci., 2001, 32(6): 273-277.
- [11] 杨江龙, 李生秀. 土壤供氮能力测试方法与指标[J]. 土壤通报, 2005, 36(6): 959-964.
- Yang J L, Li S X. Methods and indices of soil nitrogen supplying capacity[J]. Chin. J. Soil Sci., 2005, 36(6): 959-964.
- [12] 刘育红, 吕军. 稻田土壤氮素矿化的几种方法比较[J]. 土壤通报, 2005, 36(5): 675-678.
- Liu Y H, Lü J. The comparison of several experiment methods for nitrogen mineralization of paddy soils[J]. Chin. J. Soil Sci., 2005, 36(5): 675-678.
- [13] Nelson D W, Sommers L E. Total carbon, organic carbon, and organic matter[A]. Sparks D L *et al* (eds.). Methods of soil analysis, Part 3: Chemical methods[M]. Madison, Wis., USA: Soil Sci. Soc. Am. Inc., Am. Soc. Agron., 1996. 961-1010.
- [14] Bremner J M. Nitrogen-total[A]. Sparks D L *et al* (eds.). Methods of soil analysis, Part 3: Chemical methods[M]. Madison, Wis., USA: Soil Sci. Soc. Am. Inc., Am. Soc. Agron., 1996. 1085-1122.
- [15] Stanford G, Smith S J. Oxidative release of potentially mineralizable soil nitrogen by acid permanganate extraction[J]. Soil Sci., 1978, 126: 210.
- [16] Oien A, Selmer-Olsen A R. A laboratory method for evaluation of available nitrogen in soil[J]. Acta Agric. Scand, 1980, 30: 149-159.
- [17] Fox R H, Piekielek W P. A rapid method for estimating the nitrogen supplying capability of a soil[J]. Soil Sci. Soc. Am., 1978, 42: 751-753.
- [18] 陈同斌, 杨守春. 一种测定土壤有效氮的快速方法[J]. 土壤肥料, 1990, (4): 45-47.
- Chen T C, Yang S C. A rapid method of assessing potentially available nitrogen in soil[J]. Soils Fert., 1990, (4): 45-47.
- [19] 叶优良, 李生秀. 石灰性土壤起始 NO_3^- -N 对土壤供氮能力测定方法的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2002, 8(3): 310-317.
- Ye Y L, Li S X. Influence of initial nitrate-nitrogen on methods of measuring soil nitrogen supplying capacity in calcareous soils[J]. Plant Nutr. Fert. Sci., 2002, 8(3): 310-317.
- [20] 李生秀, 付会芳, 肖俊璋, 袁虎林. 几种测氮方法在反映旱地土壤供氮能力方面的效果[J]. 干旱地区农业研究, 1992, 10(2): 72-81.
- Li S X, Fu H F, Xiao J Z, Yuan H L. The effectiveness of several methods determining soil available or potentially available N in reflecting dryland soil N supply-capacities[J]. Agric. Res. Arid Areas, 1992, 10(2): 72-81.
- [21] 胡田田, 李生秀, 郝乾坤. 旱地土壤矿质氮和可矿化氮与土壤供氮能力的关系[J]. 水土保持学报, 2000, 14(4): 83-86.
- Hu T T, Li S X, Hao Q K. Relationship between soil mineralized N, mineralizable N and soil nitrogen-supplying capacity[J]. J. Soil Water Conserv., 2000, 14(4): 83-86.
- [22] Smith K A, Li S X. Estimation of potentially mineralizable nitrogen in soil by KCl extraction[J]. Plant Soil, 1993, 157: 167-174.