

土壤氮素供应状况的研究

I. 土壤碱解时氨的释放速率作为预测植稻 土壤氮素供应状况的指标*

朱兆良

(中国科学院土壤研究所)

一般說来,耕作土壤在作物生长期間的氮素供应状况是影响产量的最活泼因素之一,在土壤肥力不高、氮肥供应不足的情况下,增加氮肥用量,作物产量也随之相应的增加。过去关于氮肥施用效果的研究多偏重于施肥量与增产的关系,或不同土壤上施用氮肥的效果,在这方面长期以来集中了不少农业化学工作者的注意力。在研究方法方面,除了大量的田间及盆栽試驗外,常用的是室内培养法,即测定土壤氮素供应能力或可矿化氮量。Harmsen 和 Schreven^[12]曾指出,室内培养法所测得的结果与氮肥的增产效果之間的相关性并不稳定,时好时坏,而受到許多因素的影响,例如土壤的物理性状等。关于氮肥增产效果的研究工作的另一方面是确定施用时期,这方面的研究报告也是很多的。但是,在土壤肥沃、氮肥供应充足的情况下争取高产时,这些方面的研究就显得十分不够了。全国水稻劳模陈永康同志在高产施肥技术方面有一套系统的經驗。通过1960年的工作^[1],我們体会到陈永康同志在施肥(以氮肥为主)的措施中所掌握的原则是“看苗施肥”、及“因土制宜”,即苗色“不黄不施”和“肥土黄透再施、瘦土见黄就施”,也就是“在施肥方面,根据水稻生长情况,考虑到土壤和肥料的养分供应数量和速度問題”^[1]。而在这方面已有的研究資料却是十分貧乏的。上述测定土壤氮素矿化力的培养法和其他测定土壤有效态氮的化学方法,由于只有一个总的数量概念,而不能确切地反映氮素供应速度上的特征。为此,迫切要求在已有方法的基础上,寻找新的反映土壤氮素供应状况的方法。这就是本工作的最終目的。本文是在这方面探索的初步結果。

我們把土壤氮素供应状况理解为土壤氮素供应容量、供应强度及其持續時間的綜合反映。这里我們把土壤氮素的供应强度理解为土壤在单位時間內能够提供给作物吸收的氮量,亦即土壤中的矿质态氮量和土壤有机态氮的淨矿化率之和,而这种供应强度所持續的時間的长短理解为氮素供应强度的持續時間,或者說在一段生长期間,土壤氮素供应强度的变化趋势,而土壤氮素供应容量,則視為在土壤中总的有效态氮量,即矿质态氮和能在短期內矿化的氮素总量,从这样的理解出发,显然,在不施肥的情况下,土壤氮素供应容量即主要为土壤中可矿化的有机态氮素的儲量,而不同土壤的供应强度的变化趋势即受

本工作是中国科学院土壤研究所总结陈永康水稻千斤丰产經驗工作的一部分。在工作中得到陈家坊、刘芷宇等同志的帮助,刘芷宇同志并提供了水稻叶片全氮含量的資料(文中图2、3)。

担任本工作土壤分析的有:李兆麟、张志潮等同志。

本文經李庆遠先生审阅、修改。

作者对所有这些帮助和指导深表謝意。

該土壤的氮素供应容量及其淨矿化率的影响;在施肥条件下,土壤氮素供应容量包括了土壤本身的可矿化有机态氮素的儲量和矿质态氮含量,以及加入的矿质态氮和可矿化的有机态氮素的总量,例如,追施速效的硫酸銨,可以理解为土壤氮素的供应容量和供应強度都有明显的增加,但肥效短,即持續時間短;追施肥效慢而长的有机肥料,則可以理解为容量虽然有較大的增长,而強度却相对的增加較少,但其持續時間則較長。

測定土壤氮素供应容量的关键問題是測定土壤中可矿化的有机态氮素的儲量。一般認為培养法是測定土壤中可矿化的有机态氮素儲量的比較好的方法。但是如 Harmsen 和 Schreven^[12] 所指出,由于室內培养时矿化条件与田間很不相同,所測得的結果也只是在适宜的矿化条件下土壤的氮素潛在矿化力。而且这种方法費时过长。并且有机态氮的化学分解的难易性与被微生物分解的难易性并不常常一致,但許多农业化学工作者仍然企图建立一个簡易的化学方法,这方面的資料是很多的,直到最近仍有不少的报告。如 Peterson 等^[16] 对用不同浓度 H_2SO_4 或 HCl 及 $NaOH-KMnO_4$ 水解方法測得的氮量与烟草吸收氮量的相关性进行了比較研究; Cornfield^[18] 用 $N NaOH$ 与土壤一起在康維扩散皿中 $28^\circ C$ 扩散 40—42 小时,以測定土壤的氮素供应能力等。我們采用了 Merli^[15] 的用 CaO 与土壤一起蒸餾的方法,并在此基础上补充了用 $0.5 N NaOH$ 直接蒸餾的一級氮素的測定,同时也試用了 Cornfield^[18] 的方法。無論是 CaO 、 $0.5 N NaOH$ 蒸餾,或 $N NaOH$ 扩散,都进行了不同時間的餾出氮量的連續測定,并計算 NH_3 的餾出速率,以探索其作为土壤氮素供应強度及其变化趋势的指标的可能性。

土壤中矿质态氮量是土壤有机态氮的淨矿化率和作物吸收矿质态氮的速率的动平衡的表現,只有在大量施入矿质态氮的情况下,土壤的氮素供应強度才主要由矿质态氮含量所构成,而可以用矿质态氮的含量作为供应強度的相对量度。在这种情况下,我們試用了 Merli^[15] 的方法,将土壤直接加 MgO 蒸餾 30 分钟。

一、試驗方法

(一) 盆栽試驗

在相同基肥(猪粪)的基础上,利用不同追肥方法,人为地造成不同的土壤氮素供应状况。設置了如下四个处理:

代号	基 肥	追 肥	施 用 方 法	預期造成的土壤氮素供应状况
M	腐熟猪粪鮮重 150克/盆与土 拌勻	腐熟猪粪鮮重 160克/盆	7月26日 一次施于表面	供应容量很大,但供应強度不很大,而持續時間很长
W_1	”	硫酸銨 折 $N 0.5$ 克/盆	”	供应容量很大,供应強度亦很大,但持續時間很短
W_{10}	”	”	从7月26日起的10 天内每天施总量的 1/10, 10次施完	总的供应容量也很大,但每次的供应容量和 供应強度都不大,而持續時間却较长
O	”	不 施	—	在施用基肥的基础上,土壤的供应容量、供应 強度及持續時間,作为对照

供試土壤采自南京馬羣冲田的水稻土——“黃馬肝土”。質地重壤土,中性反应,每盆装土 6 公斤。鮮猪粪含水率 79.8%,全氮 0.580%,折干重含全氮 2.87%。1961 年 6 月 6 日淹水,盆底不滲漏。供試水稻品种为老来青,6 月 9 日移栽,每盆 3 穴,每穴 5 支。移栽

前土壤采样分析结果,全氮 0.122%,有机质 1.56%。上述追肥于 7 月 26 日开始施用,追肥时水稻主茎 12 叶已定型,13 叶为新生叶,于施肥后 1、5、10、15、20、30 天时分别采取 0—3 及 3—10 厘米的土样进行各级氮素测定。

(二) 土壤氮素的测定

新鲜土壤加水调至糊状,通过一毫米筛后用做化学分析。大部分的测定工作都在当天进行,个别的测定使用了冰箱中保存 1—2 天的样品,但此时只供 0.5N NaOH 或 CaO 级氮素的测定用。

1. MgO 蒸馏 N (MgO—N): 称取新鲜土约 20 克(准确至 0.1 克),约折烘干土 10 克,于 500 毫升的 K 氏瓶中,加 MgO (经 550°C 烧灼 2 小时) 1 克,蒸馏水 200 毫升,石蜡油 1 毫升,不通蒸汽,蒸馏 30 分钟,蒸馏速度为每分钟 1—2 毫升(馏出液),用 0.01N H₂SO₄ 吸收,以甲基红—亚甲蓝 (methylene blue) 做指示剂,0.01N NaOH 滴定剩余的 H₂SO₄。另称取新鲜土壤测定水分。将测定结果换算成毫克—N/100 克烘干土。测定标准差 7.5%。

2. CaO 蒸馏 N (CaO—N): 同 1,以 1 克 CaO (经 850°C 烧灼 2 小时) 代替 1 克 MgO。标准差为 4.4%。

3. 0.5N NaOH 蒸馏 N (NaOH—N): 同 1,用 200 毫升 0.5N NaOH 代替 1 克 MgO 及 200 毫升水;蒸馏结束时体积减少到 130—180 毫升。测定标准差为 3.7%。

在 CaO 及 0.5N NaOH 蒸馏中我们进行了分段收集馏出液以测定 NH₃ 的馏出速率,为了避免加热条件和蒸馏仪器规格不同而带来的许多误差,我们采用恒温 120°C ± 2°C 加热, K 氏瓶、定氮球等也都经过选择,力求一致。

4. N NaOH 扩散测定: 取新鲜土壤 1 克(准确到 0.01 克)于 1 号康维皿中(经 Bremner 和 Shaw 修改后的规格^[1]),加入 1.33N NaOH 2 毫升,按含水量折算,最后的浓度约为 1N。测定风干土时,称土 0.5 克,加 N NaOH 2 毫升。室内用 0.01N H₂SO₄ 吸收,在 27°—30°C 恒温室中扩散,分别于 5、10、15、20、25 小时(个别处理延长到 60 小时)时取出扩散皿用 0.01N NaOH 滴定剩余的 H₂SO₄ 量,用甲基红—亚甲蓝作指示剂。所有结果都换算成毫克—N/100 克烘干土(或风干土)。

二、试验结果和讨论

(一) 结果的计算

分段蒸馏得到的不同时间中 NH₃ 的馏出累积量曲线如图 1,即随蒸馏时间的延长,馏出量逐渐减少。为了计算不同蒸馏时间时 NH₃ 的馏出速率,必须先求出这种图形的经验回归方程式,而这种图形可以有两种数学表示法,即按对数方程式或按具有 $y = \frac{1}{b}$ 渐近线的双曲线方程式进行处理。

1. 按对数方程式进行运算: 我们得到:

$$\log Q_t = \log Q_0 - bt \quad (1)$$

其中 $Q_0 = 30$ 分钟馏出 NH₃ 总量,以毫克—N/100 克烘干土计; $Q_t =$ 不同蒸馏时间后的残余量,即 30 分钟蒸馏总量减去在时间为 t 时已馏出的 NH₃ 量,以毫克—N/100 克烘

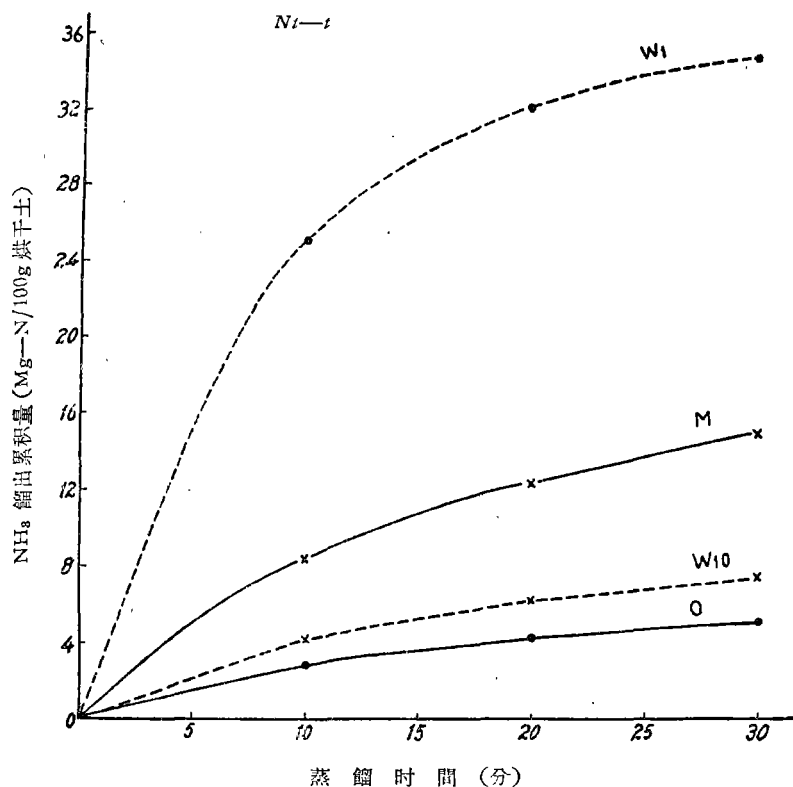


图1 CaO 分段蒸馏 NH₃ 馏出累积量
[7月27日样品(追肥后一天)0—3厘米]

干土計； t 为蒸馏時間，以分計。

用式(1)，我們計算了 CaO、0.5 N NaOH 分段蒸馏曲綫的各段 b 值，如表 1。結果

表 1 分段蒸馏曲綫不同蒸馏時間时的 b 值
(7月27日，追肥处理后一天，0—3厘米，按(1)式計算)

处理	CaO			0.5 N NaOH		
	10 分	20 分	平均	10 分	20 分	平均
M	0.0358	0.0349	0.0354	0.0522	0.0498	0.0510
W ₁	0.0540	0.0541	0.0541	0.0566	0.0563	0.0565
W ₁₀	0.0348	0.0369	0.0359	0.0441	0.0459	0.0450
O	0.0325	0.0337	0.0331	0.0346	0.0390	0.0368

表明，这种蒸馏曲綫可以按照式(1)进行处理。由式(1)我們可以得到：

$$Q_t = \frac{Q_0}{10^{bt}} \quad (2)$$

則在不同蒸馏時間时 NH₃ 的馏出速率

$$V = \frac{dQ_t}{dt} = \frac{2.303 \times b \times Q_0}{10^{bt}} \quad (3)$$

而 NH₃ 馏出速率的变化即为：

$$\frac{dV}{dt} = -b \quad (4)$$

即 NH_3 的馏出速率呈负等加速度而降低, b 值愈大, 降低愈快。

将全部试验过程中的分段蒸馏结果都按式(1)、(3)计算了 b 值及 V_0 (蒸馏开始时的初速率)。计算表明, 一个蒸馏曲线中不同时间时的 b 值间的差异约在 0.01 左右, 说明只能粗略地把蒸馏中 NH_3 的馏出过程按(1)式进行计算。因此我们又按照双曲线方程式进行了计算。

2. 按具有渐近线 $y = \frac{1}{b}$ 的经验公式进行计算: 则有

$$\frac{t}{N_t} = a + bt \quad (5)$$

并由此得到在不同蒸馏时间时 NH_3 的馏出速率 (V)

$$V = \frac{dN_t}{dt} = \frac{a}{(a + bt)^2} \quad (6)$$

而 $t = 0$ 时, 则

$$V_0 = \frac{1}{a} \quad (7)$$

即蒸馏初速率为式(5)中常数 a 的倒数。

而当 $t \rightarrow \infty$ 时, 则

$$N_T = \frac{1}{b} \quad (8)$$

即式(5)中常数 b 的倒数为蒸馏时间无限延长时总共可以蒸出的 NH_3 量 (N_T); 而蒸馏中的加速度为:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{-2ab}{(a + bt)^3} \quad (9)$$

当 $t = 0$ 时,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{-2b}{a^2} \quad (10)$$

即初速率的降低与总蒸馏 NH_3 量成反比, 与蒸馏初速率的平方成正比。

这样的计算方法当然可以避免完全按(1)式计算时所造成的偏差, 但重复之间因蒸馏条件很难完全一致, 所导出的常数 (a, b) 的偏差仍很大, 而且运算也比较繁杂。我们只将部分结果按这个方法进行了计算。

3. N NaOH 扩散法的结果按(1)式处理, b 值的偏差更大, 而必须按(5)式处理。兹将 7 月 27 日追肥处理后一天采样分析的结果与按(5)式统计计算的结果列于表 2。

N NaOH 扩散法由于仪器规格一致, 扩散在恒温室进行, 因此试验条件也易于取得一致。表 2 结果表明, 按式(5)统计得到的结果的标准差都显著低于处理间的差异。

(二) 试验数据的计算结果和讨论

1. 氮素供应强度的指标

在追肥后测定了叶片的含氮量, 结果绘成图 2、3。结果表明, 硫酸铵一次施的处理开

表 2 N NaOH 擴散,不同時間时餾出 NH₃ 的累积量(毫克-N/100 克烘干土)
(7 月 27 日,追肥后一天,0-3 厘米)

处 理	不同扩散時間(小时)时餾出 NH ₃ 的累积量										計算值 标准差
	5		10		15		20		25		
	D*	E*	D	E	D	E	D	E	D	E	
M	11.9	9.73	13.4	13.5	14.6	15.6	16.2	16.8	18.0	17.7	1.24
W ₁	31.0	31.0	34.9	34.5	35.6	35.8	35.6	35.6	35.1	37.0	1.12
W ₁₀	4.35	4.17	5.86	5.94	7.53	6.91	7.42	7.53	7.64	7.95	0.365
O	3.16	3.28	4.83	4.66	—	5.41	5.97	5.89	6.15	6.21	0.133

* D: 实测值; E: 計算值。

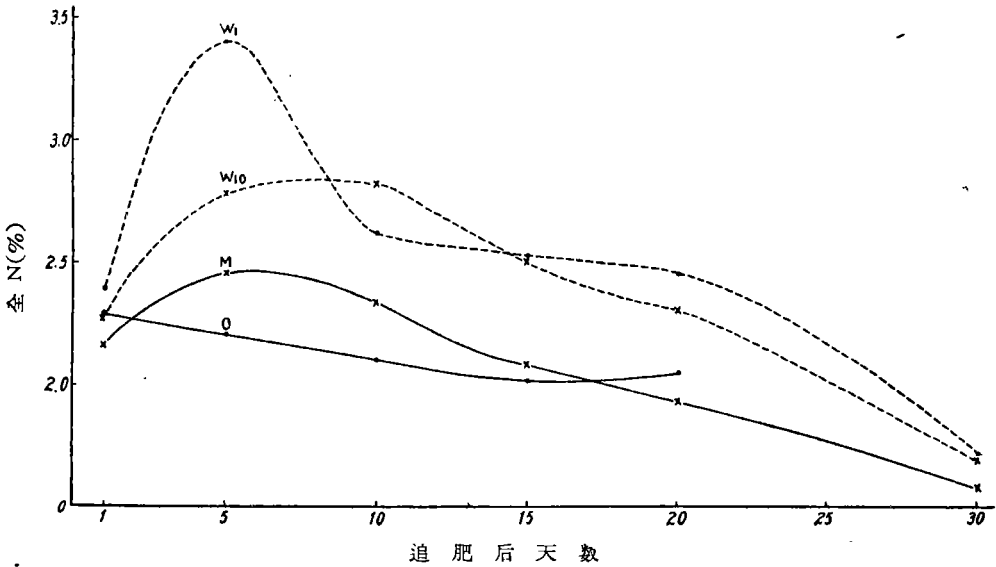


图 2 追肥后不同時間,水稻主莖 14 叶的全 N 变化曲綫

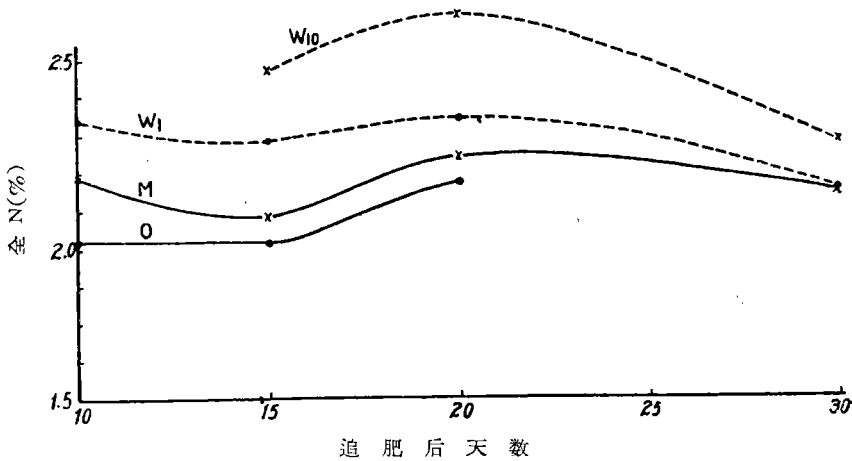


图 3 追肥后不同時間,水稻主莖 16 叶的全 N 变化曲綫

始时供应强度很大，但以后即迅速降低；其次是分十次施的。而施猪粪的处理从追肥后 20 天起，叶片全氮含量的降低速度却低于一次及十次施的处理，表明其供应强度的持续时间较长，即所谓肥效稳而长。

无论分段蒸馏或室温扩散法所测得的 NH_3 馏出初速率可能与土壤中矿质态氮含量及易分解的有机态氮的矿化速率有关。因此蒸馏或扩散的初速率或可作为供应强度的相对量度。兹将追肥后不同时间采 0—3 厘米土样分析测得的 NH_3 馏出初速率绘于图 4、5 (3—10 厘米土样同样进行了分析,其趋势类同,故略去),而分段蒸馏结果按式(5)计算,由于与按(1)式计算在性质上是相同的,就不再另行计算绘图。N NaOH 扩散法测得的各次 NH_3 馏出初速度绘成图 6,并将各次取样测得的 $\text{MgO}-\text{N}$ 绘于图 7。20—30 天时各曲线都很平稳,变化很少,不再绘出。

从图 5 来看, V_0 NaOH 与水稻叶片全氮含量(图 2、3)的变化趋势不太符合,特别是不施追肥(O)和施猪粪(M)的处理。而 $\text{MgO}-\text{N}$ (图 7)及 V_0 CaO(图 4)的结果与水稻叶片中全N的变化趋势(图 2、3)比较一致,其中施猪粪的处理则似为例外。在追肥后第 5、10 天,叶片中的全N都是十次施的大于施猪粪的。但是,追肥后一天时,施猪粪的处理的 $\text{MgO}-\text{N}$ 或 V_0 CaO 都大于 10 次施的,其原因可能是十次施的处理在两次测定期间仍然不断施肥,因此,它的强度不可能以 7 月 27 日追肥后第一天的结果作为指标。当然也可能是施猪粪的处理在 MgO 、 CaO 蒸馏时较易分解的有机态氮也迅速大量地分解所致(参考表 7)。因此,看来 $\text{MgO}-\text{N}$ 及 V_0 CaO 可以在不含大量易分解有机态氮的情况下,用做植稻土壤氮素供应强度的相对指标。

扩散法测得的结果(图 6)比起分段蒸馏的结果来,它与水稻叶片全氮含量的变化趋势更一致些。因为施猪粪的处理在追肥后 5 天时即已低于 10 次施的处理,而不象 V_0 CaO 那样,施猪粪处理的 V_0 反而大于十次施的处理。因此,以用 N NaOH 扩散法测得的 V_0 值用作供应强度的相对指标为最优。

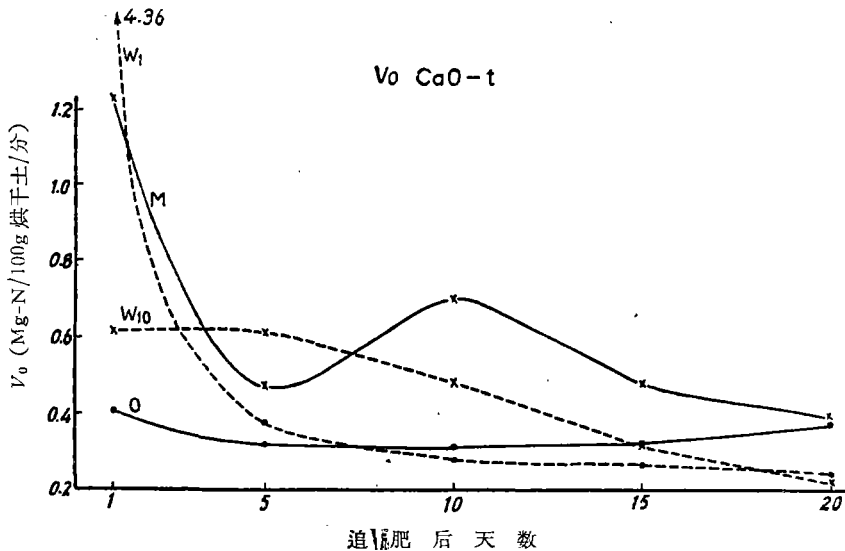


图 4 追肥后不同时间时, CaO 分段蒸馏中 NH_3 的馏出初速率曲线(0—3 厘米)

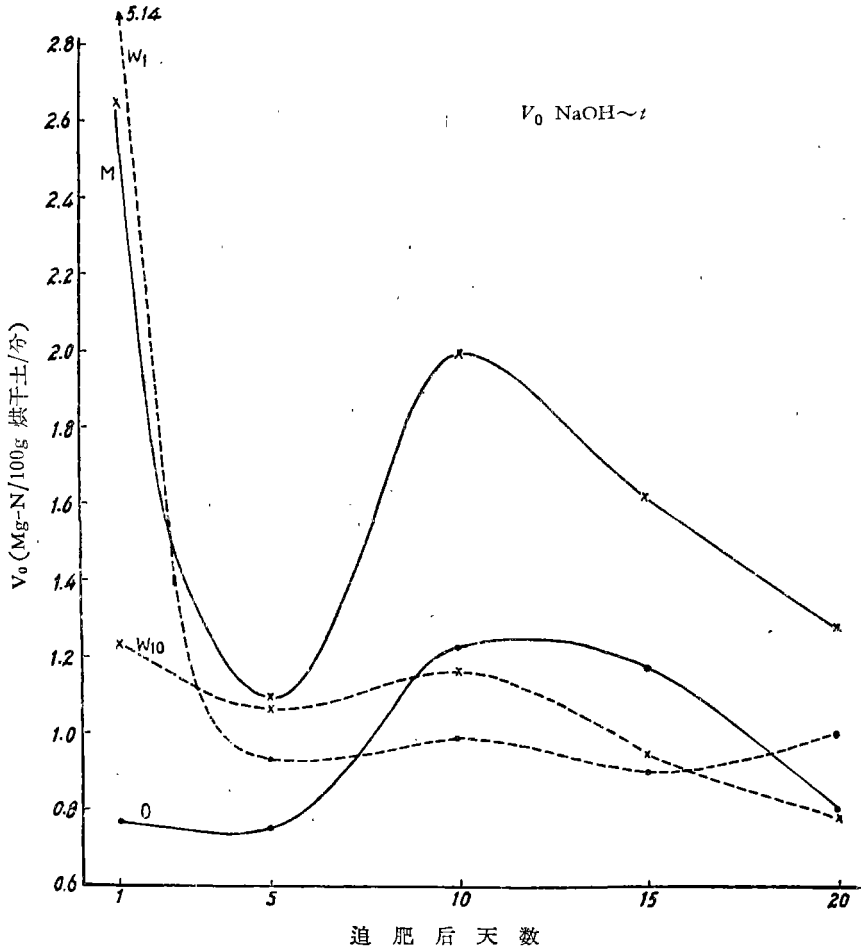


图5 追肥后不同时间时, NaOH 分段蒸馏中 NH_3 的馏出初速率曲线(0-3 厘米)

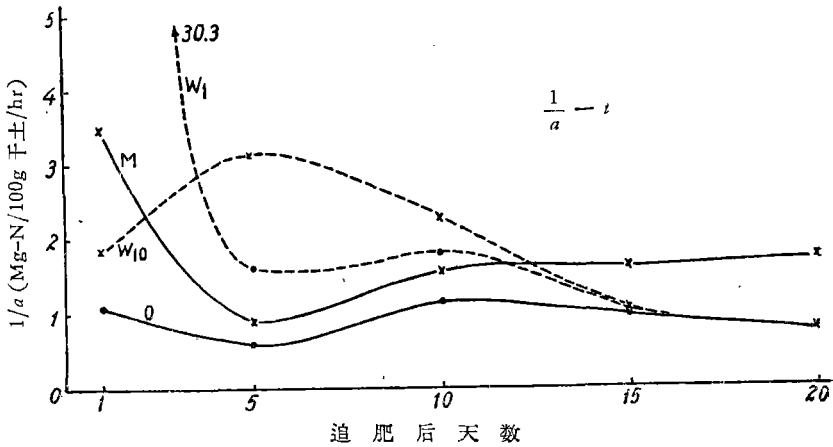


图6 追肥后不同时间时, N.N.OH 扩散中 NH_3 的馏出初速率曲线(0-3 厘米)

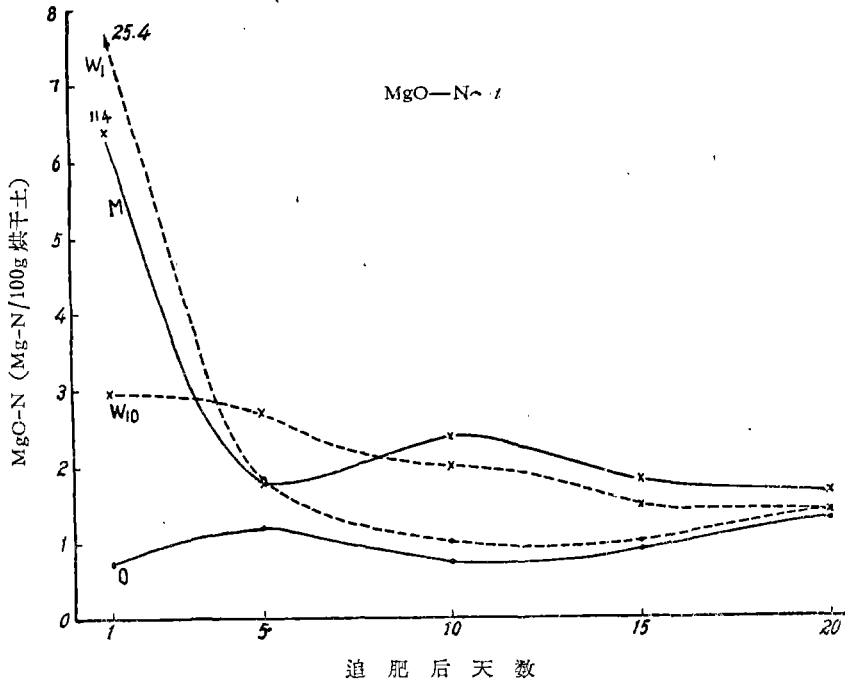


图7 追肥后不同时间时, MgO-N 的变化曲线(0—3 厘米)

2. 供应强度变化趋势的指标

既然碱解时土壤馏出 NH₃ 的初速率与土壤氮素供应强度有一定的相关性, 则碱解中 NH₃ 馏出速率的变化也可能与土壤氮素供应强度的变化趋势有关, 为此将追肥后一天 (7 月 27 日) 采取的 0—3 厘米土样的分段蒸馏的测定结果, 分别按 (3)、(6) 式计算不同蒸馏时间时 NH₃ 的馏出速率, 并绘于图 8、9、10、11, 将同天的扩散法测定结果按式 (6) 计算出不同扩散时间时 NH₃ 的馏出速率, 并绘成图 12。在各图中并将 8 月 5 日十次施处

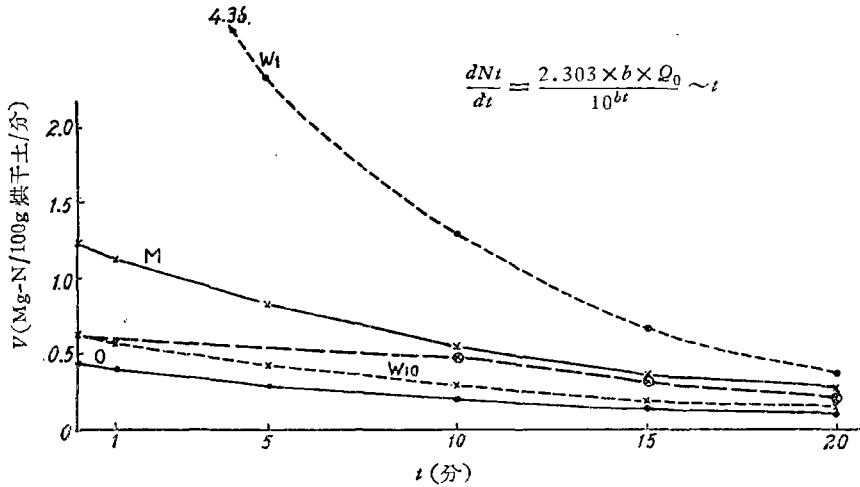


图8 CaO 蒸馏不同时间时, NH₃ 的馏出速率 (7 月 27 日追肥后一天, 0—3 厘米) (⊗ 8 月 5 日十次施追肥终止, 0—3 厘米)

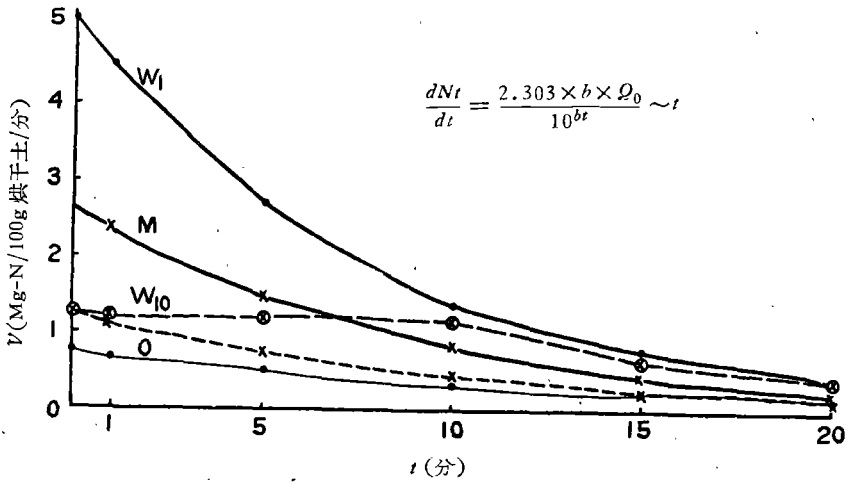


图9 NaOH 蒸馏不同时间时, NH₃ 的馏出速率
(7月27日追肥后一天, 0—3厘米) (⊗ 8月5日十次施追肥终止, 0—3厘米)

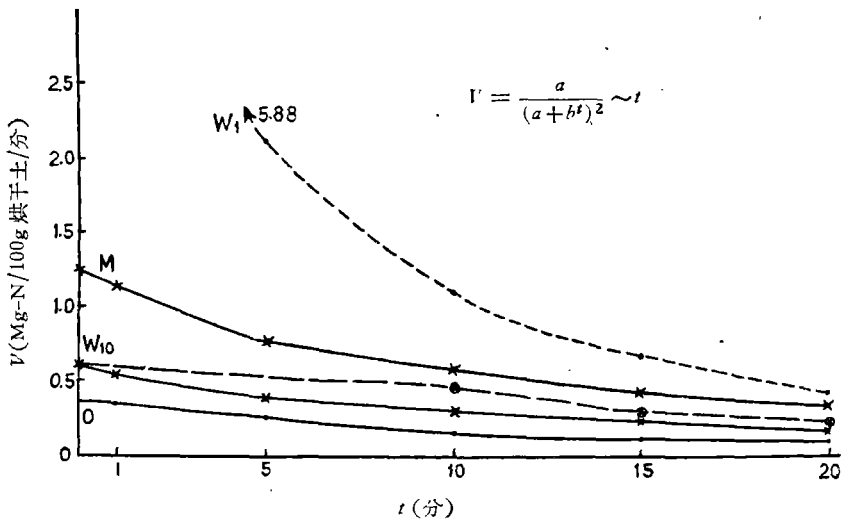


图10 CaO 蒸馏不同时间时, NH₃ 的馏出速率
(7月27日追肥后一天, 0—3厘米) (⊗ 8月5日十次施追肥终止, 0—3厘米)

理追肥终止时采样测定的 NH₃ 馏出速率曲线一并绘出, 以资比较(此时横坐标已右移十个单位)。

将各图与图2、3及7进行比较, 尽管这些图的横坐标是不同的, 但是仍可以看出, N NaOH 扩散法测得的追肥后一天的土壤的 NH₃ 馏出速率变化曲线与水稻叶片含氮量所反映的土壤氮素供应强度在追肥后的变化趋势之间最为吻合。一次施的处理开始的供应强度很大, 以后即迅速降低, 而接近于不施追肥的处理了。但分段蒸馏, 无论是 CaO 或 NaOH, 无论是按式(3)或式(6)进行计算得到的曲线中, 一次施的处理, 虽然 NH₃ 的馏出速率也迅速降低, 但它却始终高于不施及施猪粪的处理, 而与叶片含氮量的变化趋势相反。N NaOH 扩散法中施猪粪处理的 NH₃ 的馏出速率降低较慢, 它的馏出速率在扩散

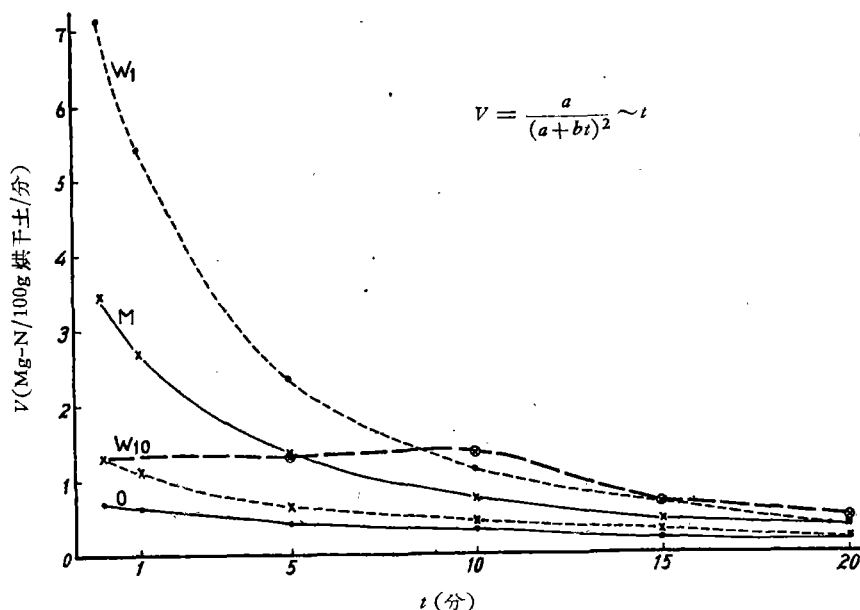


图 11 NaOH 蒸馏不同时间时, NH_3 的馏出速率
(7月27日追肥后一天, 0—3厘米) (⊗ 8月5日十次追肥终止, 0—3厘米)

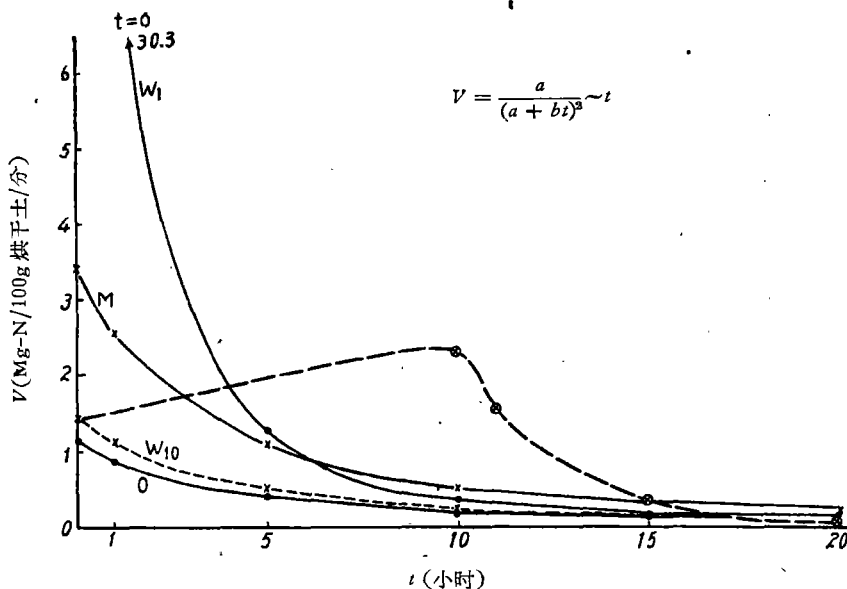


图 12 N NaOH 扩散不同时间时, NH_3 的馏出速率
(7月27日追肥后一天, 0—3厘米) (⊗ 8月5日十次追肥终止, 0—3厘米)

开始后不久即转而高于其他处理, 这与施猪粪的处理水稻叶片全氮在试验后期降低较慢的现象比较吻合。这些结果表明在追肥后一段时期内的土壤氮素供应强度变化趋势可以用追肥后即进行土壤碱解测定得到的 NH_3 馏出速率曲线给以估计和推测, 而以 N NaOH 扩散法更与实际情况相接近。例如, 从图 12 来看, 我们可以得出这样的概念: 一次施的处

理在短暫的時間內土壤氮素的供应強度可以达到很高的数值,但降低也十分快;十次施的处理則供应強度比較平稳,但在停止追肥后,供应強度也将很快降低,而都接近于不施追肥的处理了;追施猪粪的处理,在初期強度的增高不及一次施的大,但降低則較慢,經過一段時間以后,它的供应強度就轉而比其他三个处理都高一些,这与原来的試驗設計基本上是符合的。

比較图 8、10 或 9、11, 看来分段蒸餾結果按照(5)式比之按照(1)式进行統計的結果与土壤氮素供应強度的变化趋势更相近一些。例如在图 9 中一次施的处理始終明显地高于其他处理,而在图 11 中則一次施的处理在蒸餾后半段与其他处理的差距就比較小些, CaO 蒸餾的两种計算方法也是如此,从 CaO 蒸餾与 0.5 N NaOH 蒸餾相比来看,則又以后者結果与氮素供应強度的变化趋势比較接近。

这种方法应用到不同土壤上可能会遇到十分复杂的問題。图 13 是这方面的初步嘗試。图中两块田为南京孝陵卫发育于黄土性母質上的水稻土,“馬肝土”,中性反应,1960 年秋收后取样分析,有机質含量分别为 2.80 及 3.80%,全 N 分别为 0.105 及 0.200%。它們在 1960 年晚稻中的施肥情况如表 3。

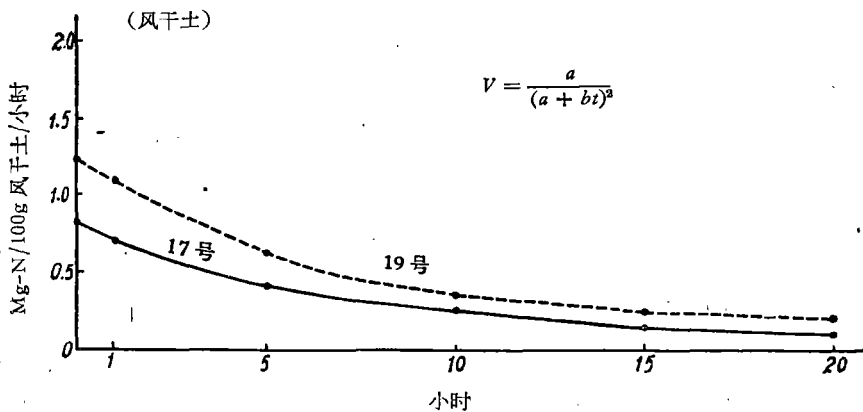


图 13 1960 年 17 号、19 号耕层土壤 N NaOH 扩散中 NH_3 的餾出速率'

表 3 17 号、19 号試驗田 1960 年晚稻施肥情况

田号	基肥(每亩)	追肥(日/月每亩用量)
17 号	泥肥 100 担 (含 N 0.166%)	24/6 人粪尿 28 担, 6/7 干猪粪 13 担, 11/7 硫铵 1.3 斤, 25/7 干猪粪 20 担, 1/8 硫铵 7 斤
19 号	泥肥 50 担	1/7 硫铵 1 斤, 11/7 硫铵 0.5 斤, 30/7 干猪粪 11 担, 3/8 硫铵 1.5 斤

17 号田在 1960 年晚稻生长过程中追肥次数多,但肥效持續時間短,容易落劲。19 号田追肥次数和总量都比 17 号少,肥效反而长,不易落劲,常需采取脱水办法以抑制水稻的生长。晚稻收获后采取的风干土,用 N NaOH 扩散法測得的 NH_3 餾出速率曲线(图 13)也是 19 号高于 17 号。在 1960 年晚稻生长过程中,这两块田的 $\text{NH}_4\text{-N}$ (NaCl 提取, NaOH 蒸餾)动态变化趋势(图 14)也与此相符。

这两块田 1960 年秋播种麦,1961 年夏又繼續种晚稻,17 号仍比 19 号施肥多,如表 4, MgO—N 动态測定結果为 17 号高于 19 号(图略),我們在 7 月 26 日采样用新鮮土

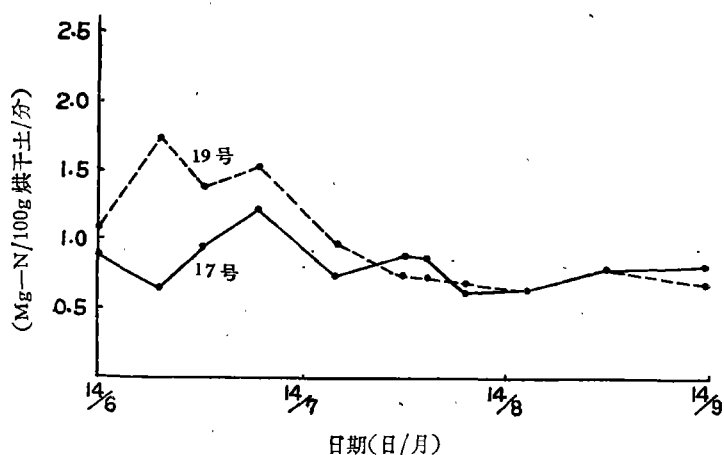
图 14 1960 年 17 号、19 号晚稻試驗田 $\text{NH}_4\text{-N}$ 动态变化

表 4 17 号、19 号試驗田 1961 年晚稻施肥情况

田号	基肥(每亩)	追肥(日/月 每亩用量)
17 号	猪厩肥 44 担	16/6 硫铵 11 斤, 26/6 硫铵 11.5 斤, 3/7 硫铵 3.3 斤, 8/7 硫铵 2.2 斤, 20/7 猪厩肥 20.5 担
19 号	猪厩肥 28 担	16/6 硫铵 8 斤, 26/6 硫铵 9 斤, 8/7 硫铵 5.5 斤, 20/7 猪厩肥 25 担, 30/7 硫铵 1.5 斤, 15/8 硫铵 2.1 斤

进行了扩散法测定,并计算了不同扩散时间时 NH_3 的馏出速率,如表 5,表中同时列出了 1960 年秋收后采样风干土的测定计算结果(即图 13)以资比较。结果表明,如果在相同施肥情况下,1961 年 17 号及 19 号两块田氮素供应强度之间的差距,可能比 1960 年者小,田间生长情况和施肥措施也与 1960 年不同,19 号田追肥数量增多,而与 17 号相近,此与扩散法测得的两年结果的差异相符。但扩散法测得的 19 号 NH_3 馏出速率仍高于 17 号,此与田间水稻生长情况和测得的 MgO-N 动态变化的趋势相反,这可能是因为在两块田的土壤氮素供应状况的差别小于 1960 年的基础上,17 号又比 19 号追肥多的缘故。

表 5 17 号、19 号試驗田 N NaOH 扩散时不同时间 NH_3 的馏出速率

$$\left(V = \frac{a}{(a + bt)^2}, \text{毫克-N/100 克干土/小时} \right)$$

扩散时间 (小时)	1960 年秋收后取样,风干土		1961 年 7 月 26 日晚稻拔节期取样,新鲜土	
	17 号	19 号	17 号	19 号
0	0.833	1.29	0.457	0.694
1	0.710	1.10	0.415	0.624
5	0.420	0.643	0.301	0.426
10	0.255	0.360	0.214	0.287
15	0.170	0.237	0.159	0.209
20	0.121	0.183	0.124	0.157

3. 土壤氮素供应强度变化的定量预测问题

上面谈的是对土壤氮素供应强度变化趋势的估计,是否能够在此基础上进行定量预

測又是一個頗感興趣的問題。但是這個問題更加複雜，它不僅取決於土壤中可礦化態氮的貯量，而且更受當時的土壤礦化條件所制約；在大量施用銨質氮肥的情況下，又有微生物利用 $\text{NH}_4\text{-N}$ 以合成其軀體的作用，如 Geretsen^[9] 所指出的，在種植作物的情況下，這種作用是相當強烈的。同時也可能有 NH_4^+ 的化學固定和氮的損失等。

我們把 CaO-N 減去 MgO-N 或 0.5N NaOH-N 減去 MgO-N 含量假設為在一段時間內可礦化氮的數量，在相同的礦化條件下，它們的數量為當時 MgO-N 的倍數 (N) 將可能直接影響到一定時間後土壤中 MgO-N 的變化幅度 (M)。這樣，我們進行了這兩個變量的相關性的統計，結果如表 6。統計結果表明，這種相關性是存在的，但是從 M 值的估計值標準差來看，未免失之過大，在 MgO-N 變幅不大時，估計值的誤差將大於處理間的差異。計算表明，在一次施或施豬糞後對第四天或第九天 MgO-N 的估計值與實測值之間的偏差是十分大的（即以 7 月 27 日的測定結果，預測 7 月 31 日或 8 月 5 日的 MgO-N 量），其中一次施的處理估計值大於實測值達 300% 以上。這可能是前述的消耗 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的各種因素所造成的結果。

表 6 植稻土壤氮素供應強度的變幅 (M) 與土壤中 $\frac{\text{CaO-MgO N}}{\text{MgO-N}}$ 或

$\frac{\text{NaOH-MgO N}}{\text{MgO-N}}$ (N) 的相關性

	M	N	r	回 歸 方 程	M 值估計標準差
對五天(或四天)後 MgO-N 變幅的估計	$\frac{\text{MgO-N}(t_5)}{\text{MgO-N}(t_0)} \sim \frac{\text{CaO-MgO N}(t_0)}{\text{MgO-N}(t_0)}$		0.815*	$M_5 = 0.203 + 0.237 N$	0.232
	$\frac{\text{MgO-N}(t_5)}{\text{MgO-N}(t_0)} \sim \frac{\text{NaOH-MgO N}(t_0)}{\text{MgO-N}(t_0)}$		0.750*	$M_5 = 0.220 + 0.102 N$	0.264
對十天(或九天)後 MgO-N 變幅的估計	$\frac{\text{MgO-N}(t_{10})}{\text{MgO-N}(t_0)} \sim \frac{\text{CaO-MgO N}(t_0)}{\text{MgO-N}(t_0)}$		0.695**	$M_{10} = 0.363 + 0.194 N$	0.281
	$\frac{\text{MgO-N}(t_{10})}{\text{MgO-N}(t_0)} \sim \frac{\text{NaOH-MgO N}(t_0)}{\text{MgO-N}(t_0)}$		0.792**	$M_{10} = 0.241 + 0.103 N$	0.238

* 1% 幾率時相關系數最低值 0.487。

** 1% 幾率時相關系數最低值 0.505。

按照式(4)將 b 值作為指示供應強度降低程度的量度，但統計結果表明它與 MgO-N 的變幅之間相關性更差。

由此看來，要對土壤氮素供應強度在短時間內的變幅做出定量的估計，比之對其變化趨勢的估計更為複雜，而需要進行更多的探索工作。

4. 土壤氮素供應容量的指標

在上述各種測定方法中，可以考慮用作容量相對量度的有 CaO 及 0.5N NaOH 蒸餾 30 分鐘的 NH_3 餾出總量，或按式(5)計算出當 $t \rightarrow \infty$ 時 N NaOH 擴散法中的 N_T 等。Merli^[15] 把 MgO 蒸餾得到的結果看作 $\text{NH}_4\text{-N}$ 量，而 CaO 蒸餾則包括 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及酰胺態氮，但 Harper^[13] 早已指出，在 MgO 蒸餾條件下，酰胺將分解，我們用一部分有機氮化物和含氮有機物質用上述三種鹼解蒸餾的方法測定了氮素回收率(如表 7)。此外，用天門冬氨酸及谷氨酸試驗結果表明，在上述鹼解條件下它們都沒有氮的回收。結果表明

表 7 碱解蒸馏 30 分钟不同含氮有机物质中氮的回收率(%)

供试物质	MgO	CaO	0.5N NaOH	备 注
天门冬酰胺	6.32	15.6	65.2	以酰胺态氮计算回收率
谷氨酰胺	27.1	77.0	94.3	以酰胺态氮计算回收率
氨基葡萄糖 盐酸盐	37.7	90.4	91.5	C. P. 规格, 以理论全 N 含量 6.49% 计算
几丁质	0.30	2.60	7.58	制法见(3)用水洗至无游离 NH_4^+ 全 N 3.37%
细菌体	0.54	3.16	6.03	土壤研究所微生物室供给, 芽孢杆菌 411 号, 用水洗至无 NH_4^+ 为止, 全 N 6.56%

MgO 蒸馏时有相当的酰胺态氮及氨基葡萄糖氮分解, 而这种氮化物加入土壤后, 都是很容易分解的物质^[5,7]。用 Bremner 和 Shaw^[6] 的方法测定了一部分样品的 $\text{NH}_4\text{-N}$, 在多数情况下, MgO—N 都高于 $\text{NH}_4\text{-N}$ 量, 另外用 N NaOH 代替 Bremner 和 Shaw 的方法中的 MgO 进行土壤提取液的扩散试验 ($27^\circ\text{--}30^\circ\text{C}$, 24 小时), 则 NaOH 扩散出的 N 量也多高于 MgO 扩散的结果, 表明植稻土壤中存在易于分解的可被 MgO 蒸馏所部分分解的有机态氮, 因为 N NaOH 在 $27^\circ\text{--}30^\circ\text{C}$ 条件下碱解时将酰胺及氨基葡萄糖分解出 NH_3 。如 Warner 和 Cannan^[17] 指出的, N NaOH $25^\circ\text{--}35^\circ\text{C}$ 扩散法可以测定蛋白质中的酰胺态氮; 又根据我们的试验, 用 N NaOH 在 27°C 扩散 24 小时, 氨基葡萄糖的氮回收达 21.7%。因此, 植稻土壤的 MgO—N 包括 $\text{NH}_4\text{-N}$ 及一部分易分解的简单有机态氮。

CaO 蒸馏时, 酰胺态氮及氨基葡萄糖态氮分解量显著增多。但前者回收还不完全, 同时并有很少量的几丁质和细菌体的氮分解而回收。而用 0.5 N NaOH 蒸馏 30 分钟, 则前二种简单氮化物的氮基本上都可以全部回收, 但复杂些的有机氮分解量也增多。

上述各种含氮有机物质在土壤中的存在状态问题是比较复杂的, 也不是本文所讨论的范围。但是从上面的结果看来, CaO—N 做为土壤氮素供应容量的指标可能会偏低, 而 0.5 N NaOH—N 虽然包括了少量的复杂形态的有机氮, 但酰胺态氮的回收并未完全, 因此, 测得的氮量作为土壤氮素供应容量的量度, 可能比 CaO—N 要好些。前面已经提到在 N NaOH $27^\circ\text{--}30^\circ\text{C}$ 条件下扩散时, 酰胺态氮及氨基葡萄糖态氮将显著地分解。因此, 依据式(8)计算出的 N_T , 估计将包括了这两种形态氮的总量, 而在这种较低的温度条件下, 复杂形态氮分解出 NH_3 的量可能是很少的。因此, N NaOH 扩散法测得的 N_T 做为土壤氮素供应容量的指标, 将会比 CaO—N 或 0.5 N NaOH—N 更确切一些。

兹将用 CaO、0.5 N NaOH 蒸馏 30 分钟及 N NaOH 扩散法推算得到的 N_T 列于表 8, 以资比较。结果表明, 0.5 N NaOH 蒸馏 30 分钟的馏出总 N 量与 N NaOH 扩散法推算得到的 N_T 值非常接近, 即作为氮素供应容量的指标, 这两种方法都是一样的。用 0.5 N NaOH 蒸馏法测定了江苏南部的十个代表土壤耕层的氮素供应容量(代表了起源于黄土性物质的水稻土, 老冲积物上发育的水稻土, 及沼泽土起源的水稻土), 结果为土壤氮素供应容量占土壤全氮的 7.78—13.9%, 这与 Jansson^[14] 用 N^{15} 法测定土壤中参加氮素内循环的氮量占全氮量的 10—15% 的结果是相近的。

表 8 不同方法测得的土壤氮素供应容量的相对指标
(7月27日, 0—3厘米)

处 理	CaO—N	0.5N NaOH—N	N NaOH 扩散 N
O	5.33	9.02	8.00
M	15.1	22.4	22.2
W ₁	35.1	39.5	38.9
W ₁₀	7.5	11.8	10.3

但是这些方法都没有包括氨基酸态氮, Bremner^[4]指出, 土壤中游离氨基酸的量是很微的, 但是 Greenwood 和 Lees^[10]指出在嫌气条件下, 加入到土壤中的游离氨基酸比好气条件下分解慢得多, 因此, 推测植稻土壤中可能会有游离氨基酸的存在, 但这方面尚缺乏资料, 因此不能从这方面对上述方法进行讨论。但是这些方法并未能确切的包括土壤中蛋白态氮的可矿化部分。

土壤氮素供应容量问题比较复杂, 这里不拟进行详细的讨论, 从上述结果看来, N NaOH 扩散法的 $N_T(t \rightarrow \infty)$ 和 0.5N NaOH 蒸馏 30 分钟馏出的氮量作为容量的相对量度都是比较好的。

总的看来, 土壤碱解时 NH_3 的释放速率和释放量可以做为植稻土壤氮素供应状况的相对指标, 其中以 N NaOH 扩散法为最优。Harmsen 和 Lindenbergh^[11]曾认为, 从培养法得到的矿化曲线的斜率, 作为判断土壤氮素供应水平能否满足作物生长之需的指标, 比之用矿化出的总矿质氮量为优, 但他们没有企图从矿化曲线求得不同时间的氮素矿化速率。实际上, 如果不将矿化产生的矿质氮及有机物质的分解产物移除, 而使之在土壤中不断累积, 则有机态氮的进一步矿化可能受阻, 或者有机态氮素的净矿化速率降低, 而不能得到在不同时间时土壤氮素矿化速率和可矿化氮总量的正确结果。在好气培养时, 矿化的最终产物—— $\text{NO}_3\text{—N}$ ——可以用淋洗法除去, 如 Harmsen 和 Schreven^[12]在文献综述中所指出, 淋洗培养法测得的可矿化氮量高于不淋洗者, 但在嫌气培养时, 矿化产生的 $\text{NH}_4\text{—N}$ 还没有什么方法可以将其从土壤中除去。上述碱解法其机制虽然与培养法完全不同, 但它却没有这种限制因素, 从而可以得到在不同时间时 NH_3 的馏出速率, 而这样得到的结果又可以给出关于土壤在当时的氮素供应强度以及此后的变化趋势的总概念。

综上所述, 碱解法是有其一定的形态基础的, 它和土壤中可矿化的有机态氮量及其矿化速率之间存在着一定的内在联系。

三、结 论

在用追肥的方法所造成的不同氮素供应状况的情况下, 进行了土壤氮素供应容量、强度及其变化趋势的指标的研究。在对试验数据进行了数学分析的基础上, 得到了以下几点概念:

1. 土壤碱解时, NH_3 的释放速率与土壤氮素供应强度及其变化趋势有一定的相关性, 其中以 N NaOH 扩散法为最佳。将土壤与 N NaOH 一起在 $27^\circ\text{—}30^\circ\text{C}$ 恒温条件下

进行扩散,测得的 NH_3 释放初速率和 NH_3 释放速率曲线,以及扩散时间无限延长时释放出的 NH_3 总量,可以分别做为植稻土壤氮素的供应强度及其变化趋势和供应容量的相对指标。

2. 用 MgO 与植稻土壤样品一起蒸馏 30 分钟测得的氮量,在不合大量的易分解有机态氮的情况下,可以做为植稻土壤氮素供应强度的相对指标。

3. 用碱解法测得的土壤氮素供应容量来定量地估计供应强度的变幅,则产生的偏差较大,而有待进一步的探索。

参 考 文 献

- [1] 陈家坊、程云生、刘芷宇: 1961. 陈永康的水稻高产措施和理论的初步总结。土壤, No. 8, 6—16。
- [2] 薛仲三: 1950. 普通统计学。商务印书馆, 上海。
- [3] Adkins, H. 主編: 1946. Organic Synthesis. Vol. 26. p. 36. John Wiley and Sons. New York.
- [4] Bremner, J. M.: 1952. The nature of soil-nitrogen complexes. J. Sci. Food Agric. 3:497—500.
- [5] Bremner, J. M. and Shaw, K.: 1954. Studies on the estimation and decomposition of amino-sugars in soil. J. Agric. Sci. 44:152—159.
- [6] Bremner, J. M. and Shaw, K.: 1955. Determination of ammonia and nitrate in Soil. J. Agric. Sci. 46:320—328.
- [7] Conrad, J. P.: 1941. Retention by soils of the nitrogen of several amides. J. Amer. Soc. Agron. 33:800—810.
- [8] Cornfield, A. H.: 1960. Ammonia released on treating soil with N NaOH as a possible means of predicting the nitrogen supplying power of soils. Nature Lond. 187:260—261.
- [9] Geretsen, F. C.: 1950. Microbiological transformation of nitrogen and its influence on nitrogen availability in the soil. Trans. 4th. Intern. Congr. Soil Sci. Amsterdam 2:114—117.
- [10] Greenwood, D. J. and Lees, H.: 1960. Studies on the decomposition of amino acid in soils. II. The anaerobic metabolism. Plant & Soil. 12:69—80.
- [11] Harmsen, G. W. and Lindenbergh, D. J.: 1949. Investigation on the nitrogen nutrition of plants. I. A new method for the determination of nitrogen-requirement of soils. Plant & Soil, 2:1—29.
- [12] Harmsen, G. W. and Schreven, D. A.: 1955. Mineralization of organic nitrogen in Soil. Advanc. in Agron. VII. 299—398.
- [13] Harper, H. J.: 1924. The determination of ammonia in Soil. Soil. Sci., 18:409—418.
- [14] Jansson, S. L.: 1958. Tracer studies on nitrogen transformation in soil with special attention to mineralization-immobilization relationships. Kungl. Lantbrukshögskolans annaler. 24:101—361.
- [15] Merli, G.: 1955. Organic nitrogen of unstable linkage in soil. Annu. Sper. Agr. 9(n.s). Suppl. 5:67—75. (见于 C. A. 1956. 3692f.)
- [16] Peterson, L. A., Attoe, O. J. and Ogden, W. B.: 1960. Correlation of nitrogen soil tests with nitrogen uptake by tobacco plant. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24:205—209.
- [17] Warner, R. C. and Cannan, K. K.: 1942. The formation of ammonia from proteins in alkaline solution. J. Biol. Chem. 142:725—739.

INVESTIGATION OF NITROGEN SUPPLYING REGIME OF SOILS (I) RATE OF LIBERATION OF AMMONIA IN ALKALINE HYDROLYSIS AS AN INDEX FOR PREDICTING NITROGEN SUPPLYING STATUS OF RICE FIELD

CHU CHAO-LIANG

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

(SUMMARY)

To soils of pot culture experiment, having top-dressed with manures and ammonium sulphate, the rate of liberation of ammonia during hydrolysis in different alkaline mediums was measured by distillation with MgO, CaO and 0.5 N NaOH, and by replacement of N NaOH solution at room temperature (Conway's diffusion method). Soil samples were taken at intervals of 1, 5, 10, 15, 20 and 30 days after fertilization. Variations of nitrogen content in plant leaves at different stage of growth were also determined. Through mathematical analysis from the data involving rate and capacity of the liberation of ammonia in alkaline mediums, the writer endeavors to predict nitrogen supplying status of paddy soils through out the growing season of rice.

Except soils received stable manures, the amount of nitrogen from MgO distillation gives good correlation with the V_0 , initial rate of liberation of ammonia of N NaOH diffusion method and distillation methods. Figures obtained in MgO distillation are higher than the ammonical nitrogen in soils. The increment is induced by the partial hydrolysis of amides.

Increase the alkalinity at distillation accelerates the rate of hydrolysis of nitrogenous compounds: Glucosamine-N were almost entirely recovered in CaO distillation, and 2/3 or more of amide-N (asparagine and glutamine) and a small part of protein and chitin have been also liberated in 0.5 N NaOH distillation.

The amount of nitrogen distilled over by 0.5 N NaOH in 30 minutes approximately equals the $N_{T\alpha}$ value of NaOH diffusion method, and is suggested as an indication for the total easily hydrolysible nitrogen in soils.

Good correlations were found between the initial rate of ammonia liberation in alkaline hydrolysis of soils determined at different intervals after top-dressing and the total nitrogen content in plant leaves of the corresponding times. The curves of ammonia liberating rate of soil obtained by various methods of alkaline hydrolysis taken just after top-dressing are correlated with the changes of total nitrogen content in plant leaves from different intervals after topdressing, and may be used to predict the nutritive levels of soil nitrogen throughout the growing period of rice plant. In this regard, best correlation exists with N NaOH diffusion method. (Determinations of the changes of ammonical nitrogen in paddy soils from field plot also show good correlation with the curves of ammonia liberating rate from diffusion method of soil samples taken after harvest.)

With the results deduced by mathematical equation from nitrogen supplying capacity and nitrogen supplying rate, it is tried to predict the nutritive levels of soil nitrogen quantitatively throughout the growing period of rice plant. Notwithstanding the significant correlation coefficients of such predictions, rather great deviations were, however, still found between the estimated figures and actual values.