

## 土壤中氮素的转化\*

朱兆良

(中国科学院土壤研究所)

农业生产中的土壤氮素问题可以分为:(1)保持和提高土壤氮素的潜在肥力,和(2)调节当季作物的土壤氮素营养状况等两方面,它们的共同理论基础之一是土壤中氮素的转化规律。长期以来,土壤中氮素的转化问题是土壤、农业化学工作者研究的中心课题之一,因而累积了大量的文献。

土壤中氮素的转化途径大致可以分为:(1)土壤中有有机态氮的矿化和矿质态氮的生物固定,(2)土壤中矿质态氮的化学固定和化学固定态氮的释放,(3)氮素的损失,(4)铵态氮的硝化作用和硝态氮的还原作用,及(5)固氮作用等。本文主要是从当季作物的土壤氮素营养状况问题出发,对前四个方面的研究结果加以简略的综合介绍。由于文献极多,我们以已有的综述性文章为基础,着重于近年来国内外的研究报告,而比较老的文章就从略了。

### 一、土壤中有有机态氮的矿化和矿质态氮的生物固定

这里把土壤中有有机态氮分解成  $\text{NH}_4^+$  的作用称为矿化作用,而  $\text{NH}_4^+$  进一步转变成  $\text{NO}_3^-$  的作用则称为硝化作用。将土壤中矿质态氮(包括  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^--\text{N}$  及  $\text{NO}_3^--\text{N}$ ) 被微生物同化而转变成有机态氮的作用称为生物固定作用。我们在讨论矿化作用的同时,也将涉及到硝化作用问题。

土壤中有有机态氮的矿化和矿质态氮的生物固定是土壤中氮素转化途径中最重要的一方面。近年来用  $\text{N}^{15}$  技术进一步证明,土壤中这两个作用是相伴进行的,而总称之为氮素转换作用。影响土壤中矿化和生物固定的因素很多,归纳起来可以分为两个方面:(1)各种因素通过对土壤微生物生命活动的影响,而影响于矿化或生物固定作用,(2)土壤有机质本身的性质和状态。下面将对这两方面分别予以讨论。

### (一)影响土壤中矿化和生物固定作用的环境因素

Harmsen 和 Van Schreven<sup>[48]</sup> 曾进行过总结。能源物质对矿化和生物固定作用的相对速率起有决定性的影响,在沒有过量能源物质时,土壤中矿化速率大于生物固定速率,此时矿质态氮得以累积,称为净矿化。而当能源物质过量存在时,则生物固定速率大于矿化速率,土壤中矿质态氮逐渐减少而转化为有机态氮,称之为净固定。随着能源物质的不断消耗,生物固定速率逐渐降低而接近于矿化速率,当这两个相反过程的速率相等时,称为转折点,此时矿质态氮的固定量称之为最大固定量,在转折点后,土壤即进入净矿化阶段,矿质态氮又得以累积。下面先讨论不加能源物质时的(1—3节)、而后再讨论加入能源物质时的净矿化和净固定作用(第4节),最后谈及植物的影响(第5节)。

1. 物理因素对土壤中有有机态氮净矿化的影响: 很久以来,人们就知道在室内培养条件下,土壤中有有机态氮净矿化和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  硝化作用的最适水分和温度条件,但是水分条件直接影响到土壤的通气状况,而对后一因素的研究却很少,个别资料<sup>[34]</sup>指出,在 0.8%  $\text{O}_2$  时,净矿化率降低,1.9% 时硝化作用殆已停止。因此,脱离通气状况单纯考虑水分的影响是不够的。Hagin<sup>[45]</sup> 在田间持水量的水分条件下,用结构改良剂做成不同粒径的团聚体的土壤进行的盆栽试验指出,颗粒细者不利于作物累积氮素,这可能与颗粒细时通气状况不良有关。此外,Justice<sup>[52]</sup> 指出,温度、湿度在对硝化作用的影响中是互相影响的。因此,不能满足于已有的单因子试验结果,而需要进一步将几个物理因素结合起来研究其共同影响,这样可以使研究结果更接近于实际情况。

\* 本文原稿承李庆远先生审阅;陈家坊、文启孝、阮妙增等同志提出修改意见,谨致谢忱。

土壤經干燥处理后再加水培养,則淨矿化率增加,称为干土效应,室內用干土加水进行的各种培养試驗都包含着干土效应的影响。在生产上运用的晒垡措施,包含着干土效应的效果在內,其效果大小与土壤性质以及干燥程度等因素有关。对水稻土來說,一熟水田和还原性强的,晒垡的效果大于二熟田和无显著沼泽化迹象的水稻土,在某些情况下,晒垡配合磷、鉀肥,則增产效果更大<sup>[3,5,11]</sup>。冻晒垡亦有类同的效果<sup>[1b]</sup>。Birch 等近年来对干土效应进行了一些工作,1960年的报告是他們研究結果的总结<sup>[21]</sup>。他們认为,干土效应的机制除了可能有的部分灭菌作用以外,是由于土壤在脱水干燥时,土壤胶体表面的有机质碎裂等。原田<sup>[11]</sup>的意见与此相似,认为土壤中矿质-有机复合物表面結合的有机质,在干土处理时結合松散或破坏而易遭分解。

渍水土壤排干处理,可能会促进土壤中复杂的有机态氮在复水后的矿化<sup>[69]</sup>,但是还缺乏实验的验证,这种作用与土壤性状等的关系也缺乏研究。水稻生长过程中的烤田引起了一系列土壤性状的变化,如渗透速度、耕层土壤烂软度等<sup>[1c,2,7]</sup>。这些物理性状和环境条件的改变,对土壤中氮素轉化的影响如何也待进一步探討。

2. 化学因素对土壤中有有机态氮淨矿化的影响: 土壤 pH 过低不利于有机态氮的矿化,而对硝化作用的影响更大。因此,酸性土壤中易分解性有机氮和水解性氮相对累积。我国紅壤地区的水稻土耕层土壤的水解性氮占全氮的百分数亦有高于长江中下游地区的趋势<sup>[1a]</sup>。施用石灰、特别是 CaO,可以促进其矿化。土壤的可矿化氮总量(不加石灰时)虽然与土壤 pH 没有什么相关性<sup>[78]</sup>,但是以单位全氮的可矿化氮量(即矿化率)为指标,則在不加石灰时,土壤 pH < 6.5 者比 > 6.5 者高,而且在 pH 6.5 以下的一定 pH 范围内, pH 愈低,矿化率愈高,加石灰以后这种差异更加显著<sup>[38]</sup>。不仅石灰可以促进有机态氮的矿化,而且用稀的 HCl、NaOH 或 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等处理土壤,使 pH 发生一定的变化,即使是这种变化維持的时间很短,也可以收到相同的效果,而統称之为 pH 变换效果<sup>[11]</sup>。

原田<sup>[11]</sup>认为, pH 变换效果(包括石灰施用效果)的机制是土壤中矿质-有机复合物的表面結合的有机质因 pH 变化而松散或破坏,因而易于被微生物所分解。但这对解释石灰施用效果似不能

令人滿意。此外, Nömmik<sup>[64]</sup>指出,石灰对土壤有机质及生物固定态氮矿化的促进作用是相同的。

此外,加入中性盐(NaCl 等)、解胶性盐(NaF、有机酸盐类等)也可促进土壤有机态氮的矿化,其机制与矿质-有机复合物的表面結合松散或破坏有关<sup>[11]</sup>。

3. 加入矿质态氮对矿化和生物固定作用的影响: NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 或 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 加入土壤中,即使不加能源物质,也可以产生氮素轉换作用,土壤有机质含量高者,此作用愈强<sup>[51,82]</sup>。将土壤制成含 N<sup>15</sup> 的生物固定态氮后再加 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 或 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 培养,則生物固定态 N<sup>15</sup> 呈矿质态氮的回收量比不加矿质态氮者高<sup>[51]</sup>。Maass<sup>[56]</sup>指出,土壤加 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 培养时,土壤氮素的淨矿化量(扣除加入 N 量后)常比不加 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 者高,但加入 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 时这种作用比較弱,甚至相反。且加入矿质氮对土壤有机氮矿化的促进作用与土壤在不加矿质氮培养时的矿化量呈正相关。Valera 等<sup>[79]</sup>在土壤加 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的培养試驗中也得到了促进矿化的結果。关于矿质氮对土壤有机态氮矿化的促进作用与土壤性状等的关系,尚待研究。

少量矿质态氮加入土壤后培养时,沒有明显的淨固定过程,但加入量高时,則在培养初期为淨固定过程,土壤中矿质态氮总量降低,但至一定时间后則又轉为淨矿化,矿质态氮重新累积<sup>[51]</sup>。这种变化将会影响到土壤的氮素供应状况,因此需要进一步研究不同土壤在不同条件下,不同形态的矿质态氮加入土壤后的氮素矿化和生物固定作用的相对速率以及轉折点。

4. 加入能源物质对矿化和生物固定作用的影响: 加入能源物质(含氮或不含氮)培养时,土壤有机态氮的矿化和矿质态氮的生物固定作用都大大加强,特别是土壤有机质分解程度高的土壤,表明土壤有机质难以分解的原因之一是缺乏微生物活动的能源物质,土壤微生物的生命活动較弱。能源物质对土壤有机质分解的促进作用称为激发效应<sup>[31,32,51]</sup>。但是这种激发效应也不一定經常可以观察到,例如在有机质含量高、且其分解程度低的土壤中。而且激发效应与能源物质的性质有关,易分解的有机物质的促进作用大于难分解者<sup>[50]</sup>。但是,有时加入能源物质会导致相反的结果,这称之为負激发效应<sup>[91]</sup>。关于激发效应的条件及其对土壤有机质(包括氮素)的累积和損失的

影响问题还需进行更多的工作。

有机物质加入土壤后对土壤氮素的净固定速率、净矿化速率和由净固定转入净矿化的时间的影响,与有机物质的分解性和含氮量、加入的矿质态氮种类和数量、以及土壤性状、环境条件等有关。

在长时间培养后,有机物质加入土壤后的氮素净矿化量一般与其 C/N 呈反相关,但是许多作者指出,有机物质分解性的影响很大,木质素等是难分解的,与此结合的氮素的净矿化率很低<sup>[26]</sup>,因此只有对于分解性相同的有机物质, C/N 与净矿化率之间才有良好的正相关<sup>[66]</sup>。

有机物质加入土壤后,迅速进入净矿化的最低含氮量,不同作者所得结果不一致,变动于 1.5—3.0% 之间<sup>[87]</sup>。看来,可能与有机物质中易分解性有机碳含量及环境条件有关。例如,在净固定转入净矿化的转折点时,加入的有机物质分解的残留物的 C/N,对蔗糖来说为 6—6.2,而茎秆则为 13<sup>[17,85]</sup>,土壤 pH 对氮因素和转折点时的 C/N 亦有影响<sup>[51]</sup>。又如,在嫌气条件下,有机物质分解的氮因素显著低于好气者,因而具有较高 C/N 的物质可以用作氮肥,而且含碳高的物质也可以施到渍水土壤中去,而不致有严重的氮的固定<sup>[69]</sup>。当含氮量低的有机物质加入土壤后,培养初期只释放 CO<sub>2</sub> (在好气条件下),土壤处于净固定阶段,至能源物质大量消耗后,CO<sub>2</sub> 释放速率显著降低时,方释放矿质态氮<sup>[4]</sup>,而转入净矿化。因为被微生物固定成细胞体的氮,易于部分的重新矿化出来<sup>[51,64]</sup>,因此在同一土壤和相同培养条件下,净固定速率愈大,则此后的净矿化速率亦愈大<sup>[60,65]</sup>。加入的能源物质愈易分解,则达到转折点的时间愈早,净固定速率愈快,转折点时的最大固定量愈低(当然与幼嫩植物物质含氮量高有关);加入能源物质愈多,最大固定量愈大;同时加入矿质态氮时,则净固定速率加快,且加入量愈多,净固定速率和最大固定量愈大,转折点愈明显<sup>[60,65]</sup>。此外,在生物固定中, NH<sub>4</sub>-N 比 NO<sub>3</sub>-N 易被微生物所同化<sup>[51]</sup>,但是还缺乏直接比较这两种矿质态氮对净固定速率、转折点的时间和最大固定量影响的详细研究。土壤性状和环境因素的影响也研究得很少,土壤 pH 过低或速效磷含量极其贫乏时,由于微生物生命活动受到限制,净固定速率大大降低,转折点显著推迟<sup>[84,85,86]</sup>。此外,培养温度增高时,净固定和净矿化速率都增高,转折点提

早<sup>[65]</sup>。

矿质态氮和有机物质对土壤中净固定速率、净矿化速率以及转折点和最大固定量的影响,直接关系到化学氮肥和有机肥料对土壤氮素供应状况的影响问题,是研究施肥等技术措施中的一个重要方面,还需要结合不同条件、进行详细的试验研究。

5. 植物对土壤中氮素的矿化和生物固定的影响: 这方面的研究资料还很少。根系对氮素的矿化和生物固定作用都有影响。一方面,根系分泌出 H<sup>+</sup> 和某些具有解胶性的有机酸都可能促进土壤有机态氮的矿化<sup>[11]</sup>,而且根际某些微生物富集,如好气性纤维分解菌、氨化菌等,从根际分离出的微生物在培养基中的活性也比从土体中分离出者高(包括氨化作用)<sup>[75]</sup>。因此在种植物情况下,土壤有机态氮的矿化作用可能增强。这种作用当然会受到植物种类、生育期以及环境条件的制约。但是另一方面,在种植物情况下,矿质态氮的生物固定作用亦增强<sup>[48,50]</sup>。因此,在种植物情况下,氮素转换作用增强了<sup>[80]</sup>。但是究竟净矿化量是降低抑或增高了呢? Goring 和 Clark<sup>[43]</sup> 在不同植物的盆栽试验中,测定了土壤中总矿质态氮量及植株地上地下部分总累积氮量之后,计算了土壤总矿化氮量,结果指出,在生长初期,某些植物促进了氮素的矿化,但至生长发育的盛期(第 13 周时),则多数植物降低了土壤氮素的净矿化量,此时总矿化氮量与根系重量及土壤细菌数量成反相关,与根的全氮百分率成正相关。最近 Legg 和 Allison<sup>[54]</sup> 的研究指出,前期氮素营养水平高者,根系含氮量高,将不同氮素营养条件下培养的植物移植于同一 N<sup>15</sup> 营养水平的基质中时,则前期氮素营养水平高者对 N<sup>15</sup> 的吸收量亦高。这些结果表明,根系的 C/N 愈大,微生物分解根系脱落物时需要固定的矿质态氮量也愈多,从而使土壤氮素净矿化量降低,这种效应称为根际效应。这方面的资料还不够充分,如果这种影响是肯定而且显著的,则将室内培养法得到的结果应用于田间条件时,要很好的考虑到植物的影响,而且不同作物、不同生育时期以及不同栽培条件下,植物和根系的活动、根系的 C/N、土壤中根系的密度等都有所不同。因此,在进一步肯定植物对土壤氮素矿化和生物固定作用的影响以后,详细地研究在不同条件下,植物对于土壤氮素的矿化和生物固定作用的影响是很有意义的。

最后,应当指出,在研究土壤中有機态氮的矿化和矿质态氮的生物固定作用中,多未考虑到氮素在土壤中的其他轉化途径,这在某些情况下可能导致不恰当的結論。例如,上述第三节中討論的矿质态氮加入土壤培养时土壤有机态氮的淨矿化率問題,以 Jansson<sup>[51]</sup> 的試驗結果为例,在加入  $\text{NH}_4^+$  培养后測得的土壤矿质态氮总量,扣除了加入氮量以后,都明显的低于不加  $\text{NH}_4^+$  者的矿质态氮总量,但是用他測定的供試土壤的化学固定  $\text{NH}_4^+$  容量加以校正后,則加入  $\text{NH}_4^+$  与否对土壤有机态氮的淨矿化率就沒有明显的影响了。因此,在研究土壤中氮素的矿化和生物固定作用中,需要适当考虑氮素轉化的其他途径。

## (二) 土壤中有機态氮的形态、結合状态与矿化和生物固定的关系

在这方面希望明确的是矿质态氮的生物固定形成什么形态的氮,这种形态的氮在土壤中进一步如何轉化,以及土壤中何种形态和結合状态的有机态氮易于矿化。

矿质态氮經微生物同化形成細胞体,其組成当然主要是蛋白質,但尚含有少量多醣<sup>[39,88]</sup>,这在有机肥料堆制中<sup>[25,57]</sup>以及加入土壤中的矿质态氮的轉化中<sup>[36,77]</sup>都已经得到了証明。这种有机态氮在分解时产生一部分矿质态氮,另一部分則进行腐殖化。关于土壤中有機态氮的形态、結合状态对其分解性的影响,或者說有效态氮的形态或状态基础問題,目前研究得不多,这个問題是十分复杂的。

有机物质加入土壤后都較易分解,但土壤中的有机质則相对地比較稳定。不少工作者指出,蛋白質經与粘土矿物、胶状三氧化二物、胶状二氧化硅、木質素等結合后,分解性就大大降低<sup>[11,41,42,55,68]</sup>,并以此来解释土壤有机质較难分解的原因。Тюляев<sup>[90]</sup>指出,土壤中大部分氮素都含于矿质-有机复合体中;陈家坊等<sup>[6]</sup>在分析了江苏南部地区水稻土的矿质-有机复合体后亦指出, $G_0$ 、 $G_1$ 、 $G_2$ 三組所含的氮量占土壤氮素总儲量的60—90%。而且各組复合体中氮素有效性亦不同<sup>[11]</sup>。因此,改变土壤中矿质-有机复合体的結合状态或結合的牢固程度,都将影响土壤有机态氮的矿化。Birch 等<sup>[21,22]</sup>将土壤經干燥,加水培养,反复处理至204次时,土壤有机碳可以分解达46.4%,有机氮分解达63.5%,认为在每次干燥时,土壤胶体表面的有机质碎裂,增大了暴露面,而易被微生物

所分解,但在加水后裂隙又逐漸闭合,分解性复又降低,因此重新干燥及加水培养时,又可产生干土效应。原田<sup>[11]</sup>指出,干土效应、pH 变换效应、解胶性盐添加效应、中性盐添加效应的机制是土壤矿质-有机复合体的表面結合,由于这些处理而松弛或破坏,使有机质易遭分解,而且不同处理对  $G_1$  或  $G_2$  組复合体的影响是不同的。这种表面結合的有机质可以在用 0.01 N HCl 处理土壤后,被 0.01 N NaOH 溶提出来,而称之为易溶性有机态氮,約占土壤全氮的三分之一。土壤經溶出易溶性有机态氮后,則矿化量和稀碱处理效果、中性盐添加效果等都大大降低,因此这部分氮中包含着土壤中較易矿化的一部分有机态氮。但土壤的解胶性盐添加效果(比干土效应、稀碱处理效果都大)也只相当于易溶性有机态氮的約45%,因此表明易溶性有机态氮中又可区分为易分解性氮和不易分解性氮。进一步的研究指出,前者包括富里酸态氮和腐朽物质态氮,后者包括真正胡敏酸态氮,但这种氮只占易溶性有机态氮的10%<sup>[11]</sup>,因此所謂易分解性氮在矿化时也不是全部能形成矿质态氮,而有相当大的一部分或为难以分解的,或者是在矿化产生矿质态氮的同时,一部分氮又被微生物所同化利用了。因此,土壤中有機质的分解性問題,一方面应考虑到矿质胶体的影响,另一方面也应考虑到有机质本身的腐殖化程度和縮合程度,而且微生物在分解有机质时不仅产生矿质态氮,同时也同化一部分氮以形成其細胞体,因此企图把土壤在一定条件下的可矿化氮量直接作为易分解性有机态氮的含量的量度可能不是完全恰当的,而只是淨矿化率。再从 Birch<sup>[22]</sup>的試驗結果来看,土壤有机质中虽然有約一半在經204次反复干燥加水培养后仍不能分解,但却也表明在一般条件下土壤有机质的矿化率只有百分之几,并不是其上限,約有一半有机质可以通过反复干湿处理而分解的,即这部分有机质的分解性只有相对的难易和先后之分,而不是絕對不能分解的。

因此,是否可以这样設想:土壤中存在不同結合状态的矿质-有机复合体,不同粘土矿物以及通过不同阳离子与有机质复合后,有机质的分解性是不同的;同一复合体中,有机质与粘土矿物的結合是从晶层間吸附直到外层多分子层吸附,它們的分解性也不一样,暴露于外面的較易分解,而愈接近粘土矿物表面,則結合愈牢固,分解性愈低;并且同一分子层中的有机质,又由于其腐殖化

程度和縮合程度的不同,分解性亦各异。此外,木質素与有机态氮結合后分解性亦降低。

研究土壤有机态氮分解性的另一方面,是引用植物生物化学方法来进行的。一般认为  $6\text{NHCl}$  不水解的氮是很难分解的;不溶性的氧化态氮也难分解<sup>[26,89]</sup>,但这部分氮是否亦属于  $6\text{NHCl}$  不水解的氮則还不明确。而在  $6\text{N HCl}$  可水解的氮中,那一部分氮較易分解問題,文献报告也很少。山根一郎等<sup>[10]</sup>将土壤反复干燥加水培养以后,测定了不同形态氮含量的变化,結果指出,水解液中的  $\text{NH}_4\text{-N}$  (主要是酰胺水解时产生的,氨基酸和氨基糖在水解时也經脫氨基作用产生部分  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,此外,粘土矿物固定态  $\text{NH}_4^+$  也部分被水解出来)和  $\alpha$ -氨基酸(土壤中多肽有机态氮的水解产物)的含量没有什么变化,而水解氮中扣除了这两部分氮后的剩余氮是易矿化的。但 Rendig<sup>[70]</sup>指出,土壤經开垦种作物三年后,酰胺态氮及非基性氨基酸态氮都降低。Cornfield<sup>[37]</sup>的結果亦間接地說明  $\alpha$ -氨基酸較易分解。因此,关于易分解性有机态氮的形态基础的研究結果还不一致。

但是,应该考虑到土壤中死的微生物組織是易于分解的。例如,促进土壤有机态氮矿化中的部分灭菌作用。因此,易分解性有机質中应该包括一部分这种有机态氮。Jansson<sup>[51]</sup>把这部分有机态氮視为参加土壤氮素內循环的一部分氮。这部分氮的組成主要是  $\alpha$ -氨基酸,其次是酰胺和少量氨基糖态氮。因此,易分解性有机态氮不仅存在于矿質-有机复合体表面結合的部分有机質中,而且还有微生物不断更新中产生的蛋白質类物质。但是,因为土壤中同时进行着矿質态氮的生物固定,而所形成的氮也是后一种形态的氮,因此这种形态氮含量的变化,也只能是矿化和生物固定作用的淨結果。至于矿質-有机复合体的有机質中,不同形态的有机态氮的易分解性問題,目前还没有进行过任何研究。

此外,土壤中尚有游离有机态氮,例如氨基酸等,但因其极易分解,在正常土壤中的含量极微<sup>[24,40,67,76]</sup>,它們在易分解性有机态氮中所占的比重估計是极小的。

总之,在研究土壤中矿質态氮的生物固定和土壤有机态氮的矿化时,我們可以採用測定蛋白質态氮的方法,結合  $\text{N}^{15}$  技术的应用,探究前一作用,但是对易分解性有机态氮,我們还只能利用培养法或植物吸收的方法測得其淨矿化量,但这又

是比较繁琐的事情。这对研究土壤中易分解性氮的变化規律带来了许多困难,而我們知道,土壤中易分解性有机态氮的变化直接影响到土壤的氮素供应状况,因此,問題虽然很复杂,研究也很困难,但却是土壤氮素研究中的重要課題之一。

## 二、氮的化学固定和化学固定态氮的释放

化学固定态氮大致可以分为两类,一为粘土矿物固定态氮,一为有机質固定态氮,后者包括鍍态的及氧化态的二种。前一类研究較多,后一类則較少。Mortland<sup>[61]</sup>曾对这方面的部分資料进行过总结。

### (一) 有机質固定态氮

氧化程度低的有机質在  $\text{NH}_3$  的作用下,通过氧化縮合作用将  $\text{NH}_3$  固定成含氮的有机杂环化合物,其分解性甚低。 $\text{NH}_4^+$  与有机質間在土壤 pH 由酸变成中性或碱性的条件下,也可以发生这种固定作用<sup>[35]</sup>。一般  $6\text{NHCl}$  所不能水解出来的氮,即认为主要是这种形态的有机态氮,約占土壤全氮的三分之一<sup>[24]</sup>。在氧的参与下,pH 愈低、有机質含量愈高的土壤,对通入的  $\text{NH}_3$  或  $\text{NH}_4^+$  [同时加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  使 pH 升高]的固定量愈大,而且加入的  $\text{NH}_3$  或  $\text{NH}_4^+$  愈多,固定的絕對量愈高,但占加入氮量的百分率則降低,而在将有机質氧化破坏后,則土壤固定  $\text{NH}_3$  的能力即大大降低<sup>[35,74]</sup>。显而易见,这种固定机制只有在酸性的泥炭腐泥土壤中才具有重要意义;而对于一般土壤,则需要累积关于不水解氮变化規律的資料。

有机質固定加入的矿質态氮的另一机制是形成所謂不溶性氧化态氮<sup>[89]</sup>,約占加入氮量的 5—10%,这种氮的分解性也不高<sup>[26]</sup>,但是关于这种有机态氮的形成条件和性質还不太清楚。

### (二) 粘土矿物固定态氮

$\text{NH}_4^+$  被粘土矿物固定的机制与  $\text{K}^+$  相似,同为进入 2:1 型粘土矿物的层間,而不被对晶层具收縮性的阳离子所代換出来。一般将  $1\text{N KCl}$  淋洗时不能被代換出来的  $\text{NH}_4^+$  即作为粘土矿物固定态  $\text{NH}_4^+$  看待,用  $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{HF-HCl}$  溶液可以将其提取出来,因而被用于測定土壤中粘土矿物固定态氮的含量。但是測定土壤中粘土矿物固定态  $\text{NH}_4$  的方法目前还不很一致<sup>[29,30,71,73]</sup>,Bremner 等<sup>[29,30]</sup>測定的結果指出,表层土壤中这种固定态氮的含量約在 0.5—1.3 毫当量/100 克

土范围内,平均为 0.7;占土壤全氮的 3—8%,平均为 6%。心土中这种固定态氮的含量约为 0.5—2.2 毫克当量/100 克土,平均约为 1 毫克当量/100 克土;占全氮的 9—44%,平均为 22%,高于表层,并认为 Rendrigues<sup>[71]</sup>的结果偏高。但 Schachtschabel<sup>[72]</sup>又认为 Bremner 方法测得结果偏低。

土壤固定加入的  $\text{NH}_4^+$  的速度是很快的,一般在 1—2 小时内即已接近于最大化学固定量了。固定容量与许多因素有关,变幅较大,高者达 2 毫克当量/100 克土以上,低者则在 0.3 毫克当量/100 克土以下。加入  $\text{NH}_4^+$  量愈多,固定量亦愈大,但占加入量的百分率则降低。提高试验时的温度或加入  $\text{NH}_4^+$  后经冰冻、干燥或加热都增加固定量。土壤固定加入  $\text{NH}_4^+$  的能力与土壤的粘土矿物类型有关,从粘土矿物的固定容量来看,一般蛭石固定量最大,斑脱土、蒙脱石次之,伊利石更少,高岭石几乎不固定  $\text{NH}_4^+$ <sup>[13,14,16,46,47,59,63,81,83]</sup>。阳离子对于土壤固定  $\text{NH}_4^+$  的能力亦有影响,其中  $\text{K}^+$  的影响十分显著,土壤用  $\text{K}^+$  处理后,固定加入  $\text{NH}_4^+$  的能力即相应地降低,而同时加入  $\text{K}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  时,则固定量反而增高,不同阳离子对土壤固定加入  $\text{NH}_4^+$  的能力的影响与离子对晶层的膨胀能力大小有关<sup>[23,51,63]</sup>。表层土壤固定加入  $\text{NH}_4^+$  的能力低于心土<sup>[14]</sup>。

不同阳离子对固定态氮的释放的影响不同,可能亦与离子对晶层的膨胀性有关。 $\text{K}^+$  的影响无论在盐类溶液提取或碱蒸馏固定态  $\text{NH}_4^+$  中的影响都很明显<sup>[19,20,46,47,63]</sup>。固定态  $\text{NH}_4^+$  的硝化率,在一定量  $\text{K}^+$  存在时一般都低于 10%<sup>[13,15]</sup>,而在  $\text{K}^+$  量很低时,硝化率则可相当高<sup>[12,18,83]</sup>。此外,在非固定态  $\text{NH}_4^+$  存在时,固定态  $\text{NH}_4^+$  不被硝化,而当没有非固定态  $\text{NH}_4^+$  存在时,则固定态  $\text{NH}_4^+$  可以硝化约 25%<sup>[51]</sup>。在一定量  $\text{K}^+$  存在下,固定态  $\text{NH}_4^+$  对异养性细菌的有效性很低,而在  $\text{K}^+$  量很少时,则可以被利用<sup>[51,63]</sup>。对植物的有效性亦受到  $\text{K}^+$  的影响<sup>[18,63]</sup>。因此,所谓粘土矿物固定态  $\text{NH}_4^+$  在土壤中并没有严格的界限,它的释放受到许多因素的影响,其中  $\text{K}^+$  的影响是比较明显的。

总之,土壤中化学固定态氮,主要是粘土矿物固定态  $\text{NH}_4^+$  方面,虽然已进行了大量的工作,但是将其作为土壤中氮素转化的途径之一,来研究其对土壤氮素供应状况的影响的工作还很少。当

然在一般情况下,它在土壤的氮素转化中的重要性不及有机态氮的矿化和矿质态氮的生物固定。例如,Cheng<sup>[36]</sup>指出,加入的肥料(硫酸铵)氮约有 90% 转入 6N HCl 可水解的氮中,只有 10% 是呈粘土矿物固定态的。这方面还需进一步累积资料。

### 三、氮素损失

土壤中氮素损失问题,大多是从施肥试验的氮素平衡账中间接提出来的,而又在室内人为条件下,对影响氮素损失的因素进行进一步的研究。损失途径除田间渗漏和径流外,主要有反硝化作用和氨的挥发等。Harmsen 和 Van Schreven<sup>[48]</sup>曾在这方面进行过总结。近几年来,Nõmmik<sup>[62]</sup>以及 Bremner 和 Shaw<sup>[27,28]</sup>又对影响反硝化作用的因素进行了详细的室内研究(培养法)。这里只谈几个问题。

#### (一) 反硝化作用中通气条件的重要影响

一般认为在通气良好的土壤中,反硝化作用是不强烈的,但是在本世纪 40 年代初期,曾从纯培养试验结果提出了在好气条件下亦有强烈的反硝化作用进行的意见。Broadbent<sup>[33]</sup>用土壤进行的研究也得到了这种结论。但是从 Bremner 和 Shaw<sup>[27,28]</sup>的报告看来,在不搅动土壤的情况下淹水培养(相当于薄层土壤培养)时,则无论是在真空、空气或氮气中,加入的  $\text{NO}_3\text{-N}$  的损失(同时加入能源物质)量都相近,损失量达加入量的 80% 左右,只是在纯氧气中损失量少些,而如果每天搅动土壤帮助通气,则在纯氧气中无氮素损失,空气中者损失量也大大降低。Nõmmik<sup>[62]</sup>也指出,在田间持水量湿度下,团聚体粒径大者,可能因氧的扩散受阻而损失氮量大于粒径小者。由此看来,土壤空气容量和氧的比例及其补充速率对反硝化作用的影响是很大的;因此,只注意控制一定的土壤含水量和大气氧压,而脱离开土壤通气状况进行研究是不够的。

稻田中的脱氮问题是众所周知的,并在此基础上提出了铵质化肥深施或全层施肥以提高肥效的意见。但最近陈华癸等<sup>[8,9]</sup>认为,稻田不论氧化层或还原层、根表或距根 5 毫米以外,都有硝化作用进行,而还原层及距根表 5 毫米以外的土壤中反硝化作用的强度又大,因此,无论深施或全层施用铵质氮肥,依然会产生氮素的大量损失,而烤田可削弱反硝化作用的进行。因此关于稻田的脱

氮問題还需要进一步明确。

(二) 能源物质与反硝化作用

一般用培养法进行研究时,都是加入了大量的能源物质,而得出在低氧时 NO<sub>3</sub>-N 大量反硝化損失的結果。在不加能源物质时,NO<sub>3</sub>-N 的反硝化作用大大降低,其損失量与土壤有机碳含量成正相关<sup>[58]</sup>。而在 C/N 小的耕作土壤条件下,几乎没有明显的反硝化損失<sup>[44]</sup>。

(三) 在植物生长条件下氮素的反硝化和 NH<sub>3</sub> 的挥发損失

将室内培养法的结果应用到田间去时,还应考虑到植物的影响,幼苗試驗指出<sup>[49,53]</sup>,即使在很小的幼苗条件下,也可观察到因种植物而損失減輕的結果。

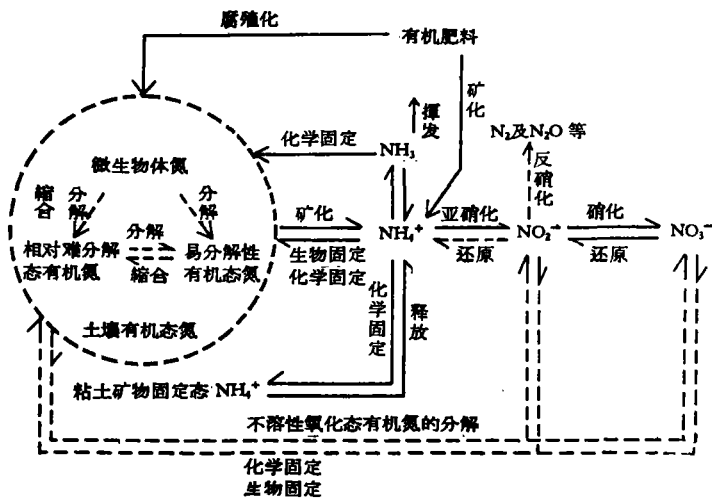
综合上述各点,在一般田间情况下,反硝化和 NH<sub>3</sub> 的挥发所造成的氮素損失可能不占重要地位。当然,稻田施用硝酸盐肥料,或氨水表施时其損失量较大自不待言。

(四) 硝酸盐的还原条件

为什么在低氧时,NO<sub>3</sub>-N 經还原成 NO<sub>2</sub>-N 后会大量反硝化損失,而不再进一步还原成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 或轉变成生物固定态氮呢?这个问题目前还不清楚。Nõmmik<sup>[62]</sup>指出,在低氧压下,增高土壤 pH 时,NO<sub>3</sub>-N 还原成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的量增多(但也只达 10%); Broadbent 和 Stojanovic<sup>[34]</sup>指出,在低氧下,在不同氧压和有机质情况下, N<sup>15</sup>O<sub>3</sub>-N 还原成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和生物固定态氮的量都很少,但是从結果来看,稈秆存在时, N<sup>15</sup>O<sub>3</sub>-N 反硝化損失量比玉米叶者少,而还原成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和轉化为生物固定态氮的比例則增大。Jansson<sup>[51]</sup>曾用稈秆加 N<sup>15</sup>H<sub>4</sub>-N 培养制成了含生物固定态 N<sup>15</sup> 的土壤。因此,在低氧压下,NO<sub>3</sub>-N 的还原与 pH、有机物质的分解性等有关,但是資料太少且零碎,需要进行更多的工作。

四、結 語

现将上述各节归纳成简单的示意图。



土壤中氮素轉化示意图

- 說明: 1. 虛線表示尚有許多問題是不清楚的,例如土壤有机态氮的分組問題,或表示該作用在正常条件下的土壤氮素轉化中的重要性还不清楚。  
 2. 植物对于各个轉化途径都有影响,不再一一示出。  
 3. 没有包括滲漏径流損失和固氮作用。

土壤氮素轉化問題研究的最終目的,当然是为了保持和提高土壤的氮素潛在肥力,合理地調节作物生长过程中的土壤氮素供应状况,为获得增产和更大经济效益的耕作施肥制度和技术措施

提供理論依据。目前关于土壤中氮素轉化的各个途径虽然都积累了不少的文獻,土壤的氮素平衡、氮肥品种、施肥技术等方面也都进行了大量的工作,但是为了使后一方面的研究能够更深入,更有

成效,把上述二方面結合起来研究是必要的,但是目前这样的研究报告还不多,这使得上述后一方面的研究成果,在因地因土制宜地应用方面受到了不同程度的限制,当然将二方面的研究很好結合起来,也不是沒有困难的。因此,看来,今后的

研究途径应该是在繼續补充和探明土壤中氮素轉化規律的同时,結合当地的具体問題,以土壤中氮素轉化作为手段进行研究,才能更好地为增产做出贡献。

### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院农业丰产研究丛书編輯委员会: 1961. 水稻丰产的土壤环境. 科学出版社.  
a. 第九章, 水稻土中养分供应的特点. 243 (表9—2); b. 第十一章, 水稻土的深耕和生土熟化. 385—387;  
c. 第十二章, 水分管理对土壤性状的影响及其意义. 399—405.
- [2] 中国科学院土壤研究所常熟工作组: 1959. 水分管理对土壤性状的影响及其意义. 土壤学报, 7: 203—217.
- [3] 沈梓培、黄东迈、白綱义、段秀泰: 1959. 水稻土晒干措施的增产效果及其与土壤性质的关系. 土壤学报, 7: 124—134.
- [4] 席承藩: 1950. 碳氮率对于有机物分解与硝酸氮生成之影响. 中国土壤学会会志, 1: 197—216.
- [5] 黄东迈、张柏森: 1957. 水稻田干耕及湿耕对土壤中氮素轉化及水稻产量的影响. 土壤学报, 5: 223—233.
- [6] 陈家坊、楊国治: 1962. 江苏南部几种水稻土的有机—矿质复合体性质的初步研究. 土壤学报, 10: 183—192.
- [7] 陈家坊: 陈永康水稻高产經驗中“以水調肥”論点的初步分析. 土壤, 1962年 第4期, 1—6.
- [8] 陈华癸、周 启: 1961. 水稻田土壤中的硝化作用和硝化微生物的研究: I. 水稻田土壤中的硝化作用. 土壤学报, 9: 56—63.
- [9] 陈华癸、周 启: 1961. 农业技术措施对水稻田土壤中微生物生命活动的影响及其丰产意义: I. 烤田对土壤微生物区系变化的影响. 土壤学报, 9: 133—139.
- [10] 山根一郎、佐藤和夫、浜田竜之介: 1961. 黑泥土壤的加水分解性窒素と炭素. 日本土壤肥科学雜誌, 32: 360—363.
- [11] 原田登五郎: 1959. 水田土壤の有机态窒素の无机化とその机构に関する研究. 农业技术研究所报告 B(化学) No. 9, 123—185.
- [12] 青峯重範、東俊雄: 1953. 土壤のアンモニウム固定について. VI. 固定アンモニウムの硝化. 日本土壤肥科学雜誌, 23: 185—188.
- [13] Allison, F. E., Doetsch, J. H., Roller, E. M.: 1951. Ammonium fixation and availability in Harpster clay loam. Soil Sci., 72: 187—200.
- [14] Allison, F. E., Kefauver, M., Roller, E. M.: 1953. Ammonium fixation in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 17: 107—110.
- [15] Allison, F. E., Doetsch, J. H., Roller, E. M.: 1953. Availability of fixed ammonia in soils containing different clay minerals. Soil Sci., 75: 373—381.
- [16] Allison, F. E., Roller, E. M.: 1955. Fixation and release of ammonium ions by clay minerals. Soil Sci., 80: 431—441.
- [17] Allison, F. E., Klein, C. J.: 1962. Rates of immobilization and release of nitrogen following additions of carbonaceous materials, and nitrogen to soil. Soil Sci., 93: 383—386.
- [18] Axley, J. H., Legg, J. O.: 1960. Ammonium fixation in Soils and the influence of potassium on nitrogen availability from nitrate and ammonium sources. Soil Sci., 90: 151—156.
- [19] Barshad, I.: 1951. Cation exchange in soils. I. Ammonium fixation and its relation to potassium fixation and to determination of ammonium exchange capacity. Soil Sci., 72: 361—371.
- [20] Barshad, I.: 1954. Cation exchange in micaceous minerals. II. Replaceability of ammonium and potassium from vermiculite, biotite, and montmorillonite. Soil Sci., 78: 57—76.
- [21] Birch, H. F.: 1960. Soil drying and Soil fertility. Trop. Agric., 37: 3—10.
- [22] Birch, H. F.: 1961. Resistance of humus to decomposition. Nature, 191: 731—732.
- [23] Bower, C. A.: 1950. Fixation of ammonium in difficulty exchangeable form under moist conditions by some Soils of semi-arid regions. Soil Sci., 70: 375—382.
- [24] Bremner, J. M.: 1952. The nature of soil-nitrogen complexes. J. Sci. Food Agric., 3: 497—500.
- [25] Bremner, J. M.: 1955. Transformations during the biological decomposition of straw composted with inorganic nitrogen. J. Agric. Sci., 45: 469—475.
- [26] Bremner, J. M., Shaw, K.: 1957. The mineralization of some nitrogenous materials in soil. J. Sci. Food Agric., 8: 341—347.



- [27] Bremner, J. M., Shaw, K.: 1958. Denitrification in soil. I. Methods of investigation. *J. Agric. Sci.*, 51:22—39.
- [28] Bremner, J. M., Shaw, K.: 1958. Denitrification in soil. II. Factors affecting denitrification. *J. Agric. Sci.*, 51:40—52.
- [29] Bremner, J. M.: 1959. Determination of fixed ammonium in Soil. *J. Agric. Sci.*, 52:147—160.
- [30] Bremner, J. M., Harada, T.: 1959. Release of ammonium and organic matter from soil by hydrofluoric acid and effect of hydrofluoric acid treatment on extraction of soil organic matter by neutral and alkaline reagents. *J. Agric. Sci.*, 52:137—146.
- [31] Broadbent, F. E.: 1948. Nitrogen release and carbon loss from soil organic matter during decomposition of added plant residues. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 12:246—247.
- [32] Broadbent, F. E., Norman, A. G.: 1946. Some factors affecting the availability of the organic nitrogen in soil—a preliminary report. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 11:264—267.
- [33] Broadbent, F. E.: 1951. Denitrification in some California soils. *Soil Sci.*, 72:129—137.
- [34] Broadbent, F. E., Stojanovic, B. J.: 1952. The effect of partial pressure of oxygen on some soil nitrogen transformations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 16:359—363.
- [35] Broadbent, F. E., Burge, W. D., Nakashima, T.: 1960. Factors influencing the reaction between ammonia and soil organic matter. *Trans. 7th Inter. Congr. Soil Sci.*, II: 509—516.
- [36] Cheng, H. H.: 1961. Chemical distribution of added nitrogen in soils. *Diss. Abs.*, 22:1376.
- [37] Cornfield, A. H.: 1957. Effect of 8-years fertilizer treatment on the “protein-nitrogen” content of four cropped soils. *J. Sci. Food Agric.*, 8:509—511.
- [38] Cornfield, A. H.: 1959. Mineralization, during incubation, of the organic nitrogen compounds in soils. as related to soil pH. *J. Sci. Food Agric.*, 10:27—28.
- [39] Cumminus, C. S., Harris, H.: 1956. The chemical composition of cell wall in some gram-positive bacteria and its possible value as a taxonomic character. *J. Gen. Microbiol.*, 14:583—600.
- [40] Dadd, C. C., Fowden, L., Pearsall, W. H.: 1953. An investigation on the free amino-acids in organic soil types using paper partition chromatography. *J. Soil Sci.*, 4:69—71.
- [41] Ensminger, L. E., Pearson, R. W.: 1950. Soil nitrogen. *Advances in Agron.*, 2:83—111.
- [42] Estermann, E. F., Peterson, G. H., McLean, A. D.: 1959. Digestion of clay-protein, lignin-protein, and silica-protein complexes by enzymes and bacteria. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 23:31—36.
- [43] Goring, C. A. I., Clark, F. E.: 1949. Influence of crop growth on mineralization of nitrogen in the soil. *Ibid.*, 13:261—266.
- [44] Greenwood, D. J.: 1962. Denitrification in some tropical soils. *J. Agric. Sci.*, 58:227—233.
- [45] Hagin, J.: 1956. Utilization of fertilizer nitrogen by plants in soils of different structure. *Plant & Soil.*, 8:33—41.
- [46] Hanway, J. J., Scott, A. D.: 1956. Ammonia fixation and release in certain Iowa Soils. *Soil Sci.*, 82:379—386.
- [47] Hanway, J. J., Scott, A. D., Stanford, G.: 1957. Replaceability of ammonium fixed in clay minerals as influenced by ammonium or potassium in the extracting solution. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 21:29—34.
- [48] Harmsen, G. W., Van Schreven, D. A.: 1955. Mineralization of organic nitrogen in soil. *Advances in Agron.*, 7:299—398.
- [49] Hauk, R. D., Melsted, S. W.: 1956. Some aspects of the problem of evaluating denitrification in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 20:361—364.
- [50] Hilbold, A. E., Bartholomew, W. V., Werkman, C. H.: 1951. The use of tracer techniques in the simultaneous measurement of mineralisation and immobilization of nitrogen in soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 15:166—173.
- [51] Jansson, S. L.: 1958. Tracer studies on nitrogen transformation in soil with special attention to mineralization-immobilization relationship. *Kungl. Lantbrukshögskolans Annaler.* 24:101—361.
- [52] Justice, J. K.: 1961. Moisture and temperature effects on the transformation of nitrogen from applied ammonium sulfate in a calcareous soil. *Diss. Abs.*, 22:1783.
- [53] Kresge, C. B., Satchell, D. P.: 1960. Gaseous loss of ammonia from nitrogen fertilizers applied to soils. *Agron. J.*, 52:104—107.
- [54] Legg, J. O., Allison, F. E.: 1960. Role of rhizosphere microorganisms in the uptake of nitrogen by plants. *Trans. 7th Inter. Congr. Soil Sci.*, 2:545—550.
- [55] Lynch, D. L., Cotneir, Jr. L. J.: 1956. The influence of clay minerals on the breakdown of certain

- organic substrates. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 20:367—370.
- [56] Maass, G.: 1962. Untersuchungen über den einfluss von ammoniak- und nitratdünger auf den gehalt an mineralischem stickstoff im Boden. *Z. 2. Pflanzenernähr. Düng. Böden.*, 98:146—154.
- [57] Mattingly, G. E. G.: 1954. Studies on composts prepared from waste materials. II. The fraction of organic nitrogen. *J. Sci. Food Agric.*, 5:353—364.
- [58] McGarity, I. W.: 1961. Denitrification studies on some South Australian Soils. *Plant & Soil*, 14:1—21.
- [59] Mela, Mela P.: 1962. Fixation of ammonium by clay minerals in relation to some probable effect on the vegetative development of Plants. *Soil Sci.*, 93:189—194.
- [60] Munsen, R. D., Pesek, J. T.: 1958. The influence of corn residue, nitrogen, and incubation on nitrogen release and subsequent nitrogen uptake by oats: a quantitative evaluation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 22:543—547.
- [61] Mortland, M. M.: 1958. Reactions of ammonia in soils. *Advances in Agron.*, 10:325—348.
- [62] Nömmik, H.: 1956. Investigation on denitrification in soil. *Acta Agric. Scand.*, 6:191—228.
- [63] Nömmik, H.: 1957. Fixation and defixation of ammonium in soils. *Acta Agric. Scand.*, 7:395—436.
- [64] Nömmik, H.: 1961. Effect of the addition of organic materials and lime on the yield and nitrogen nutrition of oats. Pot experiments. *Acta Agric. Scand.*, 11:211—226.
- [65] Nömmik, H.: 1962. Mineral nitrogen immobilization and carbon dioxide production during decomposition of plant straw in soil as influenced by temperature. *Acta Agric. Scand.*, 12:81—93.
- [66] Owen, O., Winsor, G. W., Long, M. I. E.: 1950. Effect of carbon-nitrogen ratio upon the formation of nitrate and ammonium from amino-acids in soil. *Nature*, 166:152.
- [67] Payne, T. M. B., Rouatt, J. W., Katznelson, H.: 1956. Detection of free amino acids in soil. *Soil Sci.*, 82:521—524.
- [68] Pinck, L. A., Dyal, R. S., Allison, F. E.: 1954. Protein-montmorillonite complexes, their preparation and the effects of Soil microorganisms on their decomposition. *Soil Sci.*, 78:109—118.
- [69] F. N. 彭拉姆帕魯馬(刘志光、刘芷宇譯): 淡水土壤的化学与水稻生长的关系。45 頁, 科学出版社, 1959 年。
- [70] Rendig, V. V.: 1951. Fractionation of soil nitrogen and factors affecting distribution. *Soil Sci.*, 71:253—267.
- [71] Rodrigues, G.: 1954. Fixed ammonia in tropical Soils. *J. Soil Sci.*, 5:264—274.
- [72] Schachtschabel, P.: 1960. Fixierter Ammoniumstickstoff in Löß-und Marschböden. *Trans. 7th Inter. Congr. Soil Sci.*, 2:22—27.
- [73] Schachtschabel, P.: 1961. Bestimmung des fixierten ammoniums in Boden. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Böden.*, 93:125—136.
- [74] Sohn, J. B., Peech, M.: 1958. Retention and fixation of ammonia by soils. *Soil Sci.*, 85:1—9.
- [75] Starkey, R. L.: 1958. Interrelations between microorganisms and plant roots in the rhizosphere. *Bacteriol. Rev.*, 22:154—172.
- [76] Stevensens, I. L.: 1956. Some observations on the microbial activity in remoistened air-dried soil. *Plant & Soil*, 8:170—182.
- [77] Stewart, B. A.: 1961. Immobilization and mineralization of nitrogen in organic fractions of soil. *Diss. Abs.*, 22:1394.
- [78] Tompson, L. M., Black, C. A., Zoelles, J. A.: 1954. Occurrence and mineralization of organic phosphorus in soils, with particular reference to associations with nitrogen, carbon, and pH. *Soil Sci.*, 77: 185—196.
- [79] Valera, C. L., Tilo, S. N., Seminao, E. N.: 1961. Nitrification in Cocunut soils. *Philip. Agric.*, 44:216—222.
- [80] Walker, T. W., Adams, A. F. R., Orchiston, H. D.: 1956. Fate of labeled nitrate and ammonium nitrogen when applied to grass and clover grown separately and together. *Soil Sci.*, 81:339—351.
- [81] Walsch, L. M., Murdock, J. T.: 1960. Native fixed ammonium and fixation of applied ammonium in several Wisconsin soils. *Soil Sci.*, 89:183—193.
- [82] Walunjkar, G. W., Bartholomew, W. V., Waltz, W. G.: 1959. Nitrogen interchange in soil as affected by soil type, Source and rate of nitrogen addition, moisture and time of incubation. *Indian Soc. Soil Sci.*, 7:65—72.
- [83] Welch, L. F., Scott, A. D.: 1960. Nitrification of fixed ammonium in clay minerals as affected by added potassium. *Soil Sci.*, 90:79—85.
- [84] Winsor, G. W., Pollard, A. G.: 1956. Carbon nitrogen relationships in soil. I. The immobilization

- of nitrogen in the presense of carbon compounds. *J. Sci. Food Agric.*, 7:134—141.
- [85] —————, II. Quantitative relationships between nitrogen immobilized and carbon added to the soil. *Ibid.*, 7:142—149.
- [86] —————, III. Comparison of immobilization of nitrogen in a range of soils. *Ibid.*, 7:613—618.
- [87] Winsor, G. W.: 1958. Mineralization and Immobilization of nitrogen in soil. *Ibid.*, 9:792—801.
- [88] Work, E., 1957. Biochemistry of the bacterial cell wall. *Nature*, 179:841—847.
- [89] Турчин, Ф. В., Берсенева, З. Н., Корицкая, И. А., Жидких, Г. Г., Лобюкова, Г. А.: 1960. Превращение Азота в почве по данным исследований с применением изотопа И 15. Док. Сов. Поч. к VII Междунар. Конгр. в США. 197—201.
- [90] Тюлин, А. Ф.: 1958. Органо-минеральные коллоиды в почве, их генезис и значение для корневого питания высших растений. АН СССР. Москва.
- [91] Bingeman, C. W., Warner, J. E. and Martin, W. P.: 1953. The effect of the addition of organic materials on the decomposition of an organic soil. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 17:34—38.