

0.01molL⁻¹CaCl₂ 作为土壤不同 N 素形态 浸提剂的研究*

邵孝侯 胡霭堂

(河海大学农水系) (南京农业大学)

V. J. G. Houba I. Novozamsky

(荷兰 Wageningen 大学土壤和植物营养学)

摘 要

本文用荷兰 8 种表土测试不同温度下 0.01molL⁻¹ CaCl₂ 提取液和淋滤液中 N 素各形态。试验结果表明温度对 NO₃⁻-N 提取量和淋滤量无影响,但对 NH₄⁺-N、可溶性总 N 和还原态 N 影响显著;可溶性有机态 N 的释放服从一级动力学方程: $N_t = N_0(1 - e^{-kt})$, 非线性最小二乘法能满意地拟合动力学实验结果。测定 0.01molL⁻¹ CaCl₂ 提取液中的可溶性有机态 N 对预测土壤 N 素矿化、合理推荐施肥及防止 N 素污染可能是一个很有前途的指标。

0.01molL⁻¹ CaCl₂ 业已用作评价土壤 N 素有效性的提取剂^[6,7,10,11]。近来 Houba 等(1988)应用 0.01molL⁻¹ CaCl₂ 作为测定土壤 pH、Na、K、Mg、Mn、P 和不同 N 素形态及过量的 Zn、Cd 和 Pb 的通用提取剂取得了令人满意的结果。研究表明 0.01molL⁻¹ CaCl₂ 除了提取无机 NO₃⁻-N 和 NH₄⁺-N 外,还能同时提取活性有机态 N;且大多土壤可溶性有机态 N 接近甚至超过无机态 N₀。

0.01molL⁻¹ CaCl₂ 提取的 N 素和荷兰作为推荐施肥的标准方法及 EUF 所提的 N 素具有良好可比性^[1,6],与盆栽试验的作物产量及 N 素吸收量也相关密切^[1]。CaCl₂ 提取方法具有快速、简便、结果重复性好等优点。

本文探讨温度对 0.01molL⁻¹ CaCl₂ 提取土壤 N 素各形态的影响和可溶性有机态 N 的释放动力学,旨在为用 0.01molL⁻¹ CaCl₂ 方法评价土壤 N 素有效性提供一些理论依据。

一、材料和方法

(一) 供试土壤 选取 8 种荷兰表土(0—25cm),其基本性状如表 1 所示,其中土壤 C 为标准土样,用于检测 0.01molL⁻¹ CaCl₂ 提取方法的准确度。供试土样过 1mm 筛,混匀,贮于室温备用。

(二) 提取试验 量取 30.0ml 0.01molL⁻¹ CaCl₂ 于离心管中,浸于水浴至温度达实验所需,把预先称好的 3.00g 土样准确移入离心管中,即刻振荡,1,2,3 小时后各移取样品,冷却至 20℃,测悬液 pH 后离心,用移液管移取 20—25ml 清液于塑料瓶中,用自动分析仪 (Autoanalyser) 测定 NO₃⁻-N_t。

* 本文承蒙土壤学前辈李庆逵教授审阅斧正,特致谢忱。

表 1 供试土壤的某些理化性质

Table 1 Some selected chemical and physical properties of soils

土 壤 Soils	水浸提 pH pH(H ₂ O)	有机碳(%) Organic C (%)	全氮(%) Total N(%)	交换量 (me/100g土) CEC (NH ₄ Ac) (me/100g土)	土壤机械组成 Soil Fractions (%)		
					<2μm	<50μm	>50μm
Waddinxveen (A)	3.9	15.66	1.2	51.1	13	41	17
Drente (B)	5.4	10.68	0.4	21.9	3	6	83
Droevendaal (C)	5.5	1.51	0.12	6.4	4	14	83
Kloosterb. (D)	7.3	1.12	0.12	9.7	14	43	53
Riverclay (E)	7.3	1.32	0.14	15.5	22	61	34
Löss (F)	6.3	0.49	0.05	8.8	16	87	12
Sevenum (G)	5.6	2.93	0.11	12.6	3	19	76
Wageningen (H)	6.5	0.79	0.06	4.5	5	13	83

NH₄⁺-N 和可溶性总 N。还原态 N = 可溶性总 N - NO₃⁻-N, 可溶性有机态 N = 可溶性总 N - (NO₃⁻-N + NH₄⁺-N)^[9]。提取实验温度为 20, 50, 80℃, 每一振荡时间及每一实验温度都包括 2 个空白, 重复 2 次。

(三) 动力学试验 称取 25.00g 土样与 50.00g 细石英砂(石英砂经 0.01molL⁻¹ CaCl₂ 和重蒸馏水清洗, 高温电炉 850℃ 干燥处理), 混匀置于干净淋滤管中, 其上下各为 30.00g 和 50.00g 石英砂层, 淋滤管底部加有 0.50g 药棉以免淋溶过程中被砂粒阻塞。缓慢加 250ml 0.01molL⁻¹ CaCl₂ 于淋滤管中, 3 土样和 1 空白在相同条件下淋溶, 用蠕动泵控制淋溶速度为 1ml/min 及补充淋滤管中的 CaCl₂ 溶液, 每隔 15min 收集淋滤液一次, 反应共进行 180min。20℃ 动力学试验在恒温室中进行; 80℃ 则用特制硬质玻璃淋滤管(分内、外室), 把水浴温度控制在 80℃, 热水泵入淋滤管外室, 使内室中的土样和 CaCl₂ 反应在 80℃ 恒温下进行。用自动分析仪测定淋滤液中的 N 素各形态。

二、结果和讨论

(一) 温度对 0.01molL⁻¹ CaCl₂ 提取土壤不同 N 素形态的影响

1. NO₃⁻-N: 提取液温度不改变 CaCl₂ 对 NO₃⁻-N 的提取量(表 2), 表明土壤中 NO₃⁻-N 高度活性, 0.01 molL⁻¹ CaCl₂ 能完全提取土壤中的 NO₃⁻-N。

2. 其它 N 素形态: 从表 2 可以看出, 温度显著影响 CaCl₂ 对土壤 NH₄⁺-N、可溶性总 N、还原态 N 和可溶性有机态 N 的提取量。其原因是随着温度升高, 一方面一些热不稳定的有机态 N 水解进入 CaCl₂ 溶液; 另一方面土壤团聚体易于分散, 固定在粘土矿物晶层结构中的一部分有机态 N(主要是氨基酸)及 NH₄⁺-N 释放出来。各形态的增加量(80℃ 提取量 - 20℃ 提取量)与土壤有机碳存在显著的相关性(NH₄⁺-N 为 0.853*, 可溶性总 N 为 0.920**, 还原态 N 为 0.920**, 可溶性有机态 N 为 0.949**)表明有机态 N 的水解及释放是 NH₄⁺-N、可溶性总 N、还原态 N 和可溶性有机态 N 提取量增加的主导原因。

计算 80℃ 与 20℃ 可溶性有机态 N 的提取比率, 土壤 A 至土壤 H 各为 2.07, 2.88, 3.94, 1.74, 1.88, 1.67, 2.22 和 2.05, 即砂土(C, G, H)、有机土(A, B)比粘土(D, E)和黄土(F)比率为大, 这可能是不同质地土壤间有机质含量及其水解程度不同所致。

(二) 不同温度下 0.01molL⁻¹ CaCl₂ 所提 N 素各形态之间的关系

图 1, 2, 3, 4 所示, 表明 20℃ 和 80℃ 下所提 N 素各形态含量显著相关。若只计算图

表 2 温度对 $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液提取 N 素各形态的影响
 Table 2 Effects of temperature in $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ solution on extractability of different N fractions

N 素形态 N fractions	温度(°C) Temperature	土壤 Soils							
		A	B	C	D	E	F	G	H
NO_3^- -N (mg/kg)	20	11.3	12.4	34.4	4.9	32.8	8.0	5.1	0.2
	50	11.2	12.0	34.3	4.8	33.6	7.9	5.3	0.2
	80	12.3	12.9	33.8	5.1	33.2	7.8	5.3	0.2
NH_4^+ -N (mg/kg)	20	100	14.9	3.2	7.6	3.1	3.3	6.6	4.4
	50	128	17.4	4.3	8.4	4.3	4.2	8.0	5.8
	80	156	22.4	7.2	11.8	6.2	4.9	10.1	7.9
可溶性总 N (mg/kg)	20	196	46.0	42.8	23.4	45.2	14.6	18.1	10.6
	50	255	53.6	47.8	29.9	50.6	16.4	24.0	14.8
	80	345	89.2	61.5	36.2	56.9	18.2	29.6	20.4
还原态 N (mg/kg)	20	185	33.6	8.4	18.7	12.4	6.6	13.0	10.4
	50	243	47.8	13.5	25.1	17.0	8.5	18.7	14.6
	80	332	76.3	27.7	31.1	23.7	10.4	24.3	20.2
可溶性有 机态 N(mg/kg)	20	85	18.7	5.2	11.1	9.3	3.3	6.4	6.0
	50	115	30.4	9.2	16.7	12.7	4.3	10.7	8.8
	80	176	53.9	20.5	19.3	17.5	5.5	14.2	12.3

中的低值组,相关系数则为 NH_4^+ -N 0.94 ($n=18$),可溶性总 N 0.93 ($n=12$),还原态 N 0.81 ($n=18$),表明 20°C 和 80°C 下 $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ 所提有机物质的化学相似性,在实验室分析中仅用 20°C CaCl_2 提取的 N 素形态即能初步反映土壤 N 素状况。

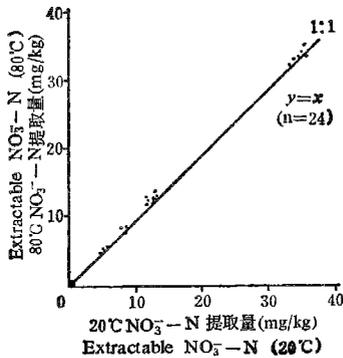


图 1 20°C 和 80°C 所提 NO_3^- -N 的相关性
 Fig. 1 Correlation between NO_3^- -N extracted under 20°C and 80°C

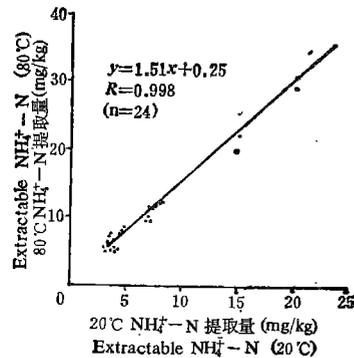


图 2 20°C 和 80°C 所提 NH_4^+ -N 的相关性
 Fig. 2 Correlation between NH_4^+ -N extracted under 20°C and 80°C

从图 5 和图 6 可以看出, $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ 所提取的 NH_4^+ -N 和可溶性有机态 N 存在显著相关性,表明所测的 NH_4^+ -N 中确实包含有一部分可溶性有机态 N。

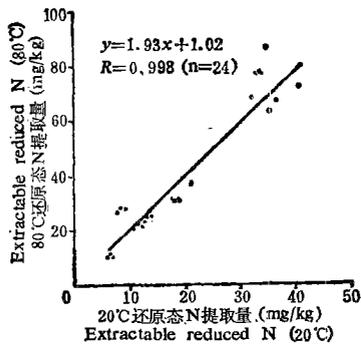


图3 20°C 和 80°C 土壤还原态 N 的相关性

Fig. 3 Correlation between soluble reduced N under 20°C and 80°C

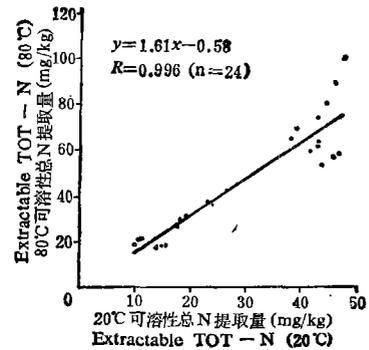


图4 20°C 和 80°C 所提可溶性总 N 之间的相关性

Fig. 4 Correlation between total soluble N extracted under 20°C and 80°C

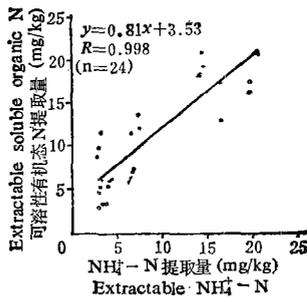
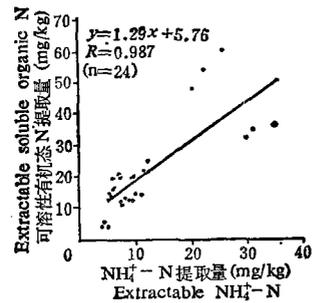
图5 20°C 土壤 NH₄⁺-N 和可溶性有机态 N 的相关性Fig. 5 Correlation between NH₄⁺-N and soluble organic N at 20°C图6 80°C 土壤 NH₄⁺-N 和可溶性有机态 N 的相关性Fig. 6 Correlation between NH₄⁺-N and soluble organic N at 80°C**(三) 0.01 molL⁻¹ CaCl₂ 提取液中 N 素形态区分意义**

表 3 为可溶性总 N、还原态 N 占土壤全 N 的比例, 在 20—80°C 温度范围内 0.01

表 3 可溶性总 N 和还原态 N 与土壤全 N 的比例

Table 3 Percentages of total soluble N and soluble reduced N to soil total N

土壤 Soils	可溶性还原态 N/全 N (%) Soluble reduced N/Total N (%)			可溶性总 N/全 N (%) Total soluble N/Total N (%)		
	20°C	50°C	80°C	20°C	50°C	80°C
A	1.5	2.1	2.8	1.6	2.1	2.8
B	0.8	1.2	1.9	1.2	1.5	2.2
C	0.7	1.1	2.3	3.6	4.0	5.1
D	1.6	2.1	2.6	2.0	2.5	3.0
E	0.9	1.2	1.7	3.2	3.6	4.1
F	1.3	1.7	2.1	3.9	3.3	3.6
G	1.2	1.7	2.1	1.6	2.2	2.7
H	1.7	2.4	3.4	1.8	2.5	2.9

molL^{-1} CaCl_2 能提取占土壤全 N 0.7—3.4% 的还原态 N 和 1.2—5.1% 的可溶性总 N, 其比率和不少研究者所报道的土壤 N 素净矿化率较吻合^[2,3], 似乎 0.01molL^{-1} CaCl_2 所浸提的 N 素可用来估计土壤 N 素的净矿化能力, 而通常用于测定有效 N 的培养试验所获得的 N 素矿化速率一般较田间试验高得多, Stanford (1968) 在 $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ 煮沸或加温加压所浸提的 N 量占土壤全 N 的 16—20%, 其值也仅提供土壤潜在的供 N 能力。

0.01molL^{-1} CaCl_2 方法的最大优点在于能同时浸提和测定无机 N 及可溶性有机态 N, 这部分有机态 N 是易矿化的, 从而能为指导施肥提供更多的信息。许多研究者强调残留 NO_3^- -N 含量作为土壤推荐施用 N 肥的基础, 然而若土壤矿化有机态 N 的能力相差甚远, 仅用 NO_3^- -N 这个指标就显然不够了, Carter (1974, 1976)^[3,4] 和 Stanford (1982)^[11] 证实, 一并考虑无机 N 和从活性有机质释放出来的 N 素可以较好地预测作物对 N 肥的反应和经济推荐施肥。从以上讨论可以看出区分 0.01molL^{-1} CaCl_2 提取液中不同 N 素形态的意义, 还需要通过盆栽试验和大田试验进一步校正 0.01molL^{-1} CaCl_2 提取的土壤 N 素组分和作物吸收 N 素对 N 肥反应之间的关系。

(四) 可溶性有机态 N 的释放动力学

从图 7 的曲线可以看出, 淋溶前期可溶性有机态 N 释放较快, 随之速度逐渐减慢, 温度显著影响可溶性有机态 N 的释放量。可溶性有机态 N 的释放符合一级动力学方程 $N_t = N_0(1 - e^{-kt})$ 。式中 N_t 为 t 时间内可溶性有机态 N 累积释放量; N_0 为可溶性有机态 N 的溶解或释放势; k 为可溶性有机态 N 的释放速率常数。

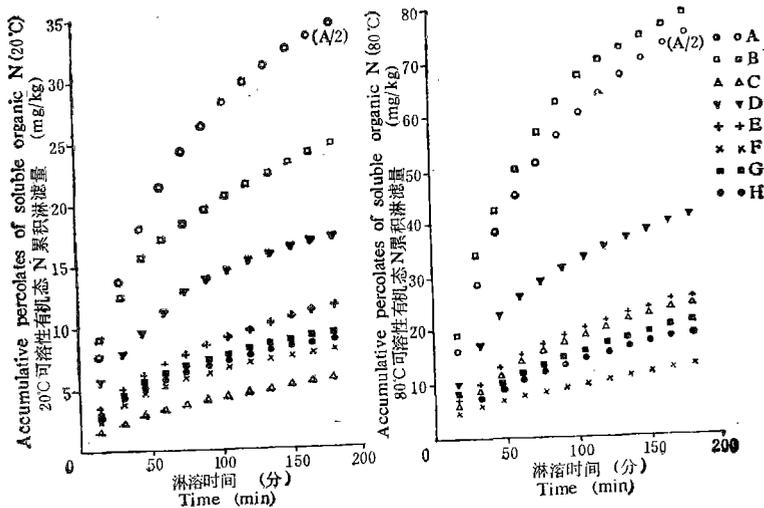


图 7 可溶性有机态 N 释放累积量时间曲线

Fig. 7 Relationships of accumulative soluble organic N vs t

表 4 为非线性最小二乘法拟合一级动力学方程计算所得的 N_0 。k 为释放一半可溶性有机态 N 所需的时间 $t_{1/2}$ 。表中:

$$\text{MSE} = \text{误差方差/自由度 (df)},$$

$$\text{R-squared} = 1 - \text{MSE/总平方和},$$

这二者用于表征非线性最小二乘法拟合方程的优化程度。供试土壤 R-squared 都超过了 0.99, 表明非线性最小二乘法能满意地拟合实验结果。

表 4 方程 $N_t = N_0(1 - e^{-kt})$ 计算的土壤可溶性有机态 N 释放势 (mg/kg), 释放速率常数 (min^{-1}) 和 $t_{1/2}$ (min)

Table 4 The soil soluble organic N potential N_0 (mg/kg), and release constant k (min^{-1}) and half release time $t_{1/2}$ (min) for the equation: $N_t = N_0(1 - e^{-kt})$

参数 Parameters	土壤 Soils							
	A	B	C	D	E	F	G	H
	20°C							
N_0	183	23.6	5.99	17.4	11.9	7.96	9.10	8.63
k	0.014	0.023	0.013	0.018	0.015	0.018	0.018	0.021
$t_{1/2}$	49.5	30.1	53.3	38.5	46.2	38.5	38.5	33.0
MSE	0.201	1.247	0.041	0.295	0.196	0.103	0.175	0.135
R-squared	1.000	0.997	0.998	0.999	0.998	0.998	0.997	0.998
	80°C							
N_0	411	81.5	26.8	41.8	25.4	12.9	22.4	20.1
k	0.013	0.016	0.012	0.017	0.016	0.017	0.013	0.014
$t_{1/2}$	53.3	43.3	57.8	40.8	43.3	40.8	53.3	49.5
MSE	2.017	1.170	0.516	0.910	0.474	0.877	2.139	0.367
R-squared	1.000	1.000	0.999	0.999	0.999	0.992	0.993	0.998

从表 4 还可以看出, 土壤间 k 值差别不大 (20°C 为 $0.018 \pm 0.002 \text{min}^{-1}$, 80°C 为 $0.015 \pm 0.002 \text{min}^{-1}$), $t_{1/2}$ 也无显著差异。 k 值和土壤质地、有机碳含量及全 N 量也未表现出相关性, 且不受淋溶温度的影响。

N_0 随温度升高而增加, 其增加幅度有机土、砂土比粘土、黄土明显, 这个结果和提取试验颇为一致。 N_0 值 (y) 和提取试验中还原态 N 含量 (x) 之间具有显著的相关性, 其回归方程为 20°C: $y = 0.995x - 2.41$ ($r = 0.998, n = 8$); 80°C: $y = 1.220x - 4.08$ ($r = 0.99, n = 8$)。 N_0 值和土壤 Kurmies 碳含量没有相关性, 和土壤全 N 相关性亦不佳 (20°C, $r = 0.40$; 80°C, $r = 0.66, n = 6$), 表明 $0.01 \text{molL}^{-1} \text{CaCl}_2$ 释放的是一小部分活性的有机碳和有机氮, 用这部分 N 表征土壤 N 素的有效性是适宜的。

三、结 论

1. $0.01 \text{molL}^{-1} \text{CaCl}_2$ 提取液温度对土壤 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的提取量无影响, 然而显著影响对其它 N 素形态的提取能力, 影响的主导原因是较高温度下有机态 N 的水解。

2. 可溶性有机态 N 的释放符合一级动力学方程 $N_t = N_0(1 - e^{-kt})$ 。非线性最小二乘法求得的 N_0 和提取试验的还原态 N 含量高度相关, 与土壤有机碳、全氮相关性不佳, 表明 $0.01 \text{molL}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液提取和释放活性的有机态 N。

3. $0.01 \text{molL}^{-1} \text{CaCl}_2$ 提取或释放的可溶性 N 量仅占土壤全 N 的很小一部分, 同时提取和测定土壤无机态 N 和活性的有机态 N 将更好地指导 N 肥施用。

参 考 文 献

- [1] Appel, Th., und Steffens, D., 1988: Vergleich von Elektroultrafiltration (EUF) und Extraktion mit 0.01 molarer CaCl_2 Lösung zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren stickstoffs in Boden. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 151: 127—130.
- [2] Campbell, C. A., 1978: Soil organic carbon, nitrogen and fertility. in "Soil Organic Matter; development in soil science 8" pp. 173—271.
- [3] Carter, J. N., etc., 1974: Determing N fertilizer needs for sugarbeets from residual nitrate and mineralizable N. Agron. J., 63: 319—323.
- [4] Carter, J. N. etc., 1976: Sugar beet yield and quality as affected by N level. Agron. J., 68: 49—55.
- [5] Dowdell, R. J. etc., 1984: A lysimeter study of the fate of fertilizer N in spring kale crop grown on shallow soil overlying chalk: crop uptake and leaching losses. J. Soil Sci., 35: 169—181.
- [6] Fox, R. H. and Piekielek, W. P., 1978a: Field testing of several N availability indexes. Soil Sci. Soc. Amer. J., 42: 747—750.
- [7] Fox, R. H. and Piekielek, W. P., 1978b: A rapid method for estimating the N suppling capacity of a soil. Soil Sci. Soc. Amer. J., 42: 751—753.
- [8] Houba, V. J. G., etc., 1986: Comparison of soil extraction by 0.01 M CaCl_2 , by EUF and by some conventional extraction procedures. Plant Soil, 96: 433—437.
- [9] Houba, V. J. G. etc., 1988: Soil and Plant Analysis, Part 5. Soil Analysis Procedures. Dept. Soil Sci. Plant Nutri, Agric. Univ., Wageningen.
- [10] Stanford, G., 1968: Extractable organic N and N mineralization in soil. Soil Sci., 106: 345—461.
- [11] Stanford, G., 1982: Assessment of soil N availability. in "Nitrogen in Agricultural Soils" (Stevenson, F. J. ed) pp. 651—688. Am. Soc. Agron. Madison. Wisconsin.

ASPECTS OF THE STUDY OF $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ AS EXTRACTING SOLUTION FOR DIFFERENT N FRACTIONS IN SOILS

Shao Xiaohou

(Hohai University)

Hu Aitang

(Nanjing Agricultural University)

V. J. G. Houba I. Novozamsky

(Wageningen Agricultural University, The Netherlands)

Summary

Eight Dutch surface soils were used in this study to analyse different N fractions in $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ extracts and percolates at different temperatures. The results obtained showed that:

(1) The temperature of $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ extracting and percolating solution had no influence on amount of NO_3^- -N, the extractability of other N fractions (NH_4^+ -N, total soluble N and reduced N), however, was evidently affected by the temperature in $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ solution. The hydrolysis of organic N was the predominant reason for this influence.

(2) The release of organic soluble N obeyed the first order kinetics. A nonlinear least square method could bestfit the experimental data into the model $N_t = N_0(1 - e^{-kt})$ with R-squared being higher than 0.99.

(3) The kinetic values N_0 were highly consistent with the soluble reduced N in extraction experiment. The $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ solution extracted and released the labile organic N fraction. The determination of soluble organic N in $0.01\text{molL}^{-1}\text{CaCl}_2$ solution looked promising as a property for prediction of N mineralization, N fertilization and N pollution.