

# 瘠土固定态 $\text{NH}_4^+$ 释放动力学的研究

樊小林 张一平

(西北农业大学, 陕西杨陵, 712100)

李玲

(中国科学院西北水保所)

## 摘 要

本文采用好气培养-间歇淋洗法研究了瘠土耕层土壤固定态  $\text{NH}_4^+$  的释放。实验在恒温下共培养 20 周。结果表明,一级扩散动力学方程描述固定态  $\text{NH}_4^+$  的释放最好,其相关系数  $r$  最大,标准误差  $SE$  最小。抛物扩散方程也能较好的描述实验数据,表明固定态  $\text{NH}_4^+$  释放是一扩散控制过程, Elovich 方程的拟合情况和抛物扩散方程相同,零级方程略差,其  $SE$  较大。 $S_{11}$  和  $S_{12}$  土样固定态  $\text{NH}_4^+$  释放速度常数  $k_r$  分别是 0.1097 和 0.8834 / 周,最大释放  $\text{NH}_4^+$  是分别为 98.42 和 85.25mg N / kg,释放  $\text{NH}_4^+$  半时值分别是 6.32 和 7.85 周。

**关键词** 固定态  $\text{NH}_4^+$  释放,一级扩散动力学方程,扩散控制过程, Elovich 方程

据一些研究结果报导,固定态  $\text{NH}_4^+$  和水溶性  $\text{NH}_4^+$ 、代换态  $\text{NH}_4^+$  之间处于动态平衡状态<sup>[5]</sup>。作物吸收后两种形态的  $\text{NH}_4^+$ <sup>[1-3,6]</sup>,或它们的淋失、硝化<sup>[7-12]</sup>能促进固定态  $\text{NH}_4^+$  的释放。大田试验结果,固定态  $\text{NH}_4^+$  的释放率,新固定的为 38.0—70.5%,固有的为 10.4—22.2%<sup>[2]</sup>。好气条件下,通过硝化培养,不同的待培土样 6 周可释放出 6—88% (新固定态)<sup>[10]</sup>。也有研究表明,培养 4 个月期间,固定态  $\text{NH}_4^+$  的平均释放率为 20%<sup>[11]</sup>。固定态  $\text{NH}_4^+$  必须释出后才能为生物所吸收利用。

然而有关土壤固定态  $\text{NH}_4^+$  释放动力学的研究报道很少。而固定态  $\text{NH}_4^+$  释放动力学的研究有助于揭示固定态  $\text{NH}_4^+$  释放机制和进一步了解其生物有效性。本研究的目的在于利用硝化培养法,探讨固定态  $\text{NH}_4^+$  释放的动力学特性,并用一级扩散、抛物扩散、Elovich 和零级方程拟合瘠土耕层土壤固定态  $\text{NH}_4^+$  释放的动力学方程。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土样

供试土样为瘠土耕层(0—20cm)原状土( $S_{11}$ )和除去有机质耕层土( $S_{12}$ )。土样于 1991 年秋,冬小麦播前采自西北农大农作一站农化长期定位试验地的大面积保护区,该保护区作物为小麦、玉米,施氮、磷量同当地水平。本试验前供试土壤固定态铵( $\text{NH}_4^+$ )含量为 302mgN / kg (其中包括固有的和上季施肥后所固定的部分),试验结束即小麦收获期的平均含量是 263mgN / kg 土。

样品采回经风干后贮存备用,其基本性状如下: pH8.30, < 0.001 的粘粒 22%,  $\text{CaCO}_3$  含量

90.9g/kg, 有机质 15.9g/kg, 普通开化法测得的全氮 1143mg/kg。土壤有机质的去除先用 Silva-Bremner 测定固定态  $\text{NH}_4^+$  方法中除有机 N 的步骤处理, 然后用  $\text{H}_2\text{O}_2$  处理至没有明显泡沫为止, 再用普通清水洗涤风干后, 粉碎过 2mm 筛备用。

## 1.2 测定方法

固定态  $\text{NH}_4^+$  释放速度用 Stanford 和 Smith 的氮矿化好气培养—间歇淋洗法测定。分别称取 10g 过 2mm 筛土样, 加入等量用 HCl 处理过的石英砂。混合均匀后装入培养管, 于  $35^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$  恒温下好气培养, 每隔两周用 100ml 0.005mol/L  $\text{CaCl}_2$  溶液淋洗, 以洗掉矿质态 N, 然后给  $S_{11}$  土样加 25ml 无 N 营养液, 给  $S_{12}$  土样加入 25ml 含 C 无 N 营养液, 其 C 源为葡萄糖, 含 C 量以土壤有机质含 C 量为准计算, 多余的溶液在 600mmHg 柱压力下抽气排除, 继续培养至 20 周, 以期土壤中固定态  $\text{NH}_4^+$  累积释放量最大。试验采用非无菌培养, 系自然接种。在每两周用  $\text{CaCl}_2$  淋洗后取一次样, 每处理 ( $S_{11}$  和  $S_{12}$ ) 取 3 个管 (3 个重复),  $60^\circ\text{C}$  下烘干并分离石英砂, 土样过 0.25mm 筛, 供测定固定态  $\text{NH}_4^+$  并计算固定态  $\text{NH}_4^+$  释放量, 其值等于培养前后土壤固定态  $\text{NH}_4^+$  含量之差。

土壤固定态  $\text{NH}_4^+$  含量用 Silva-Bremner (1966) 法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固定态 $\text{NH}_4^+$ 释放量和时间的关系

$S_{11}$  和  $S_{12}$  土样经过 0—20 周培养后, 固定态  $\text{NH}_4^+$  的累计释放量和培养时间的关系表明 (图 1), 每条曲线的斜率随时间的延长而逐渐下降。曲线斜率代表固定态  $\text{NH}_4^+$  释放强度, 即单位时间 (周) 释放的固定态  $\text{NH}_4^+$  (mgN/kg 土)。当曲线达最高点, 这点的高度就是固定态  $\text{NH}_4^+$  释放的最大容量, 即最大释放量 ((1) 式中的  $k_0$ )。由实验结果看, 采用好气培养—间歇淋洗法能促使固定态  $\text{NH}_4^+$  释放, 并可期达到最大释  $\text{NH}_4^+$  量。

Martin 和 Sparks<sup>[14]</sup> 证明土壤非代换  $\text{K}^+$  释放和时间的关系服从一级反应速度方程。鉴于非代换  $\text{K}^+$  和固定态  $\text{NH}_4^+$  的释放机制相似<sup>[14]</sup>, 故可认为固定态  $\text{NH}_4^+$  释放量和时间的关系也符合一级反应方程。根据化学动力学原理, 固定态  $\text{NH}_4^+$  释放量和时间成正比, 则固定态  $\text{NH}_4^+$  释放的一级反应动力学方程式如下:

$$\frac{dk_t}{dt} = k_r(k_0^c - k_t) \quad (1)$$

式中  $t$ : 释放时间 (周);  $k_t$ :  $t$  时刻固定态  $\text{NH}_4^+$  的累计释放量 (mgN/kg);  $k_0^c$ : 固定态  $\text{NH}_4^+$  最大释放量, 本文中按 (2) 式的值 (mgN/kg);  $k_r$ : 固定态  $\text{NH}_4^+$  释放速率常数 (周)。

此外, Martin 和 Sparks 的研究还表明, 非代换  $\text{K}^+$  的释放也能用抛物扩散律、Elovich 方程描述。Mortland<sup>[15]</sup> 发现还符合零级反应方程。按此, 固定态  $\text{NH}_4^+$  释放量和时间的关系也可以用抛物扩散律、Elovich 方程和零级方程表达。

关于最大释  $\text{NH}_4^+$  量的确定, 由于随着培养—淋洗时间的延长, 到了后期, 固定态  $\text{NH}_4^+$  的释放愈来愈困难, 曲线渐趋平缓, 释放量趋于最大。此时意味着因硝化作用引起的晶格间层中  $\text{NH}_4^+$  的释放与晶格间层对  $\text{NH}_4^+$  的再固定作用达相持阶段。剩余的固定态  $\text{NH}_4^+$  可能被晶格电荷牢牢吸持, 难于释放。此时的释放量即为最大释  $\text{NH}_4^+$  量。但为

了获得这一最大释 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量, 需要培养相当长时间, 费时较长。然而, 由图 1 可见, 土壤固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 累计释放量随时间增长的关系符合下列 Logistic 生长曲线关系:

$$\ln\left(\frac{A - Y}{Y}\right) = \ln a - k_t \tag{2}$$

式中  $A$  为生长上限, 在本研究中是最大释 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量,  $Y$  为  $t$  时间的增长量, 即  $t$  时的释 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量,  $a, k$  为待定参数。因此, 通过实测数据拟合 (2) 式便可计算出最大释 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量  $A$ , 称之为动力学理论最大释 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量或动力学计算最大释 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量 ( $k_0^c$ )。

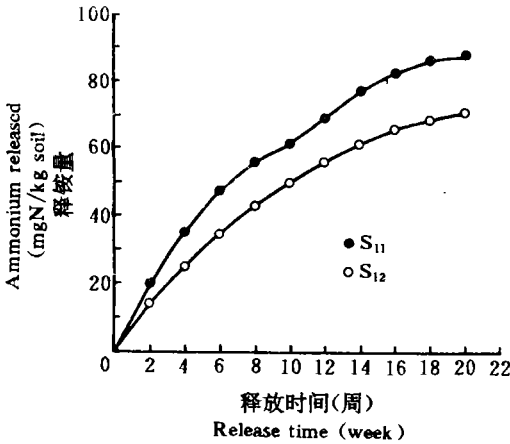


图 1 固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 释放量 ( $k_t$ ) 和时间  $t$  的关系

Fig.1 The relationship between the amount and time of ammonium release

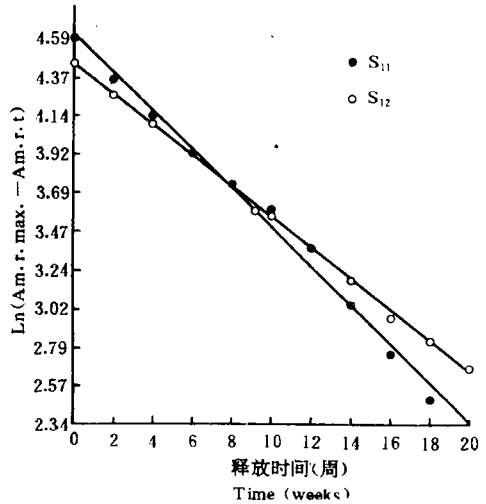


图 2 壤土固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 释放的动力学描述

Fig.2 First-order kinetics of fixed ammonium release from manured loessial soils

由图 1 可见, 培养至 20 周时, 固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 释放量虽然已接近最大, 但是曲线仍有渐升趋势。因此, 在本文拟合固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 释放动力学方程时, 最大释 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量采用  $k_0^c$ 。采用  $k_0^c$  比用 20 周时释 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量作为最大释 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 量拟合的方程应更能反映固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 释放的动力学特性, 同时为缩短培养期, 并为采用好气培养——间歇淋洗法研究土壤固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 释放, 提供一可借鉴方法。本文采用枚举选优法拟合土壤固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 释放的 Logistic 方程。S<sub>11</sub> 和 S<sub>12</sub> 土样的  $k_0^c$  值分别为 98.42 和 85.25mgN / kg 土。

### 2.2 几种描述土壤固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 释放动力学方程的比较

用最小二乘法对几种描述壤土固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 释放的数学模型, 包括 Elovich、抛物扩散率、一级扩散、零级反应方程, 作了回归分析以确定每个方程的相关系数 ( $r$ ) 和标准误 ( $SE$ ), 结果列于表 1。由表可见, 描述壤土固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 释放的几个动力学方程中, 一级扩散方程最好, 其相关系数  $r$  最大,  $SE$  最小。抛物扩散律也能满意的描述测定结果, 这似可以说明固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的释放属扩散控制过程。Elovich 方程也能很好的描述壤土固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 释放。图 2 表明, 固定态 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 的释放量和时间的关系, 更适合于一级动力学方程。尽管零级方程的相关系数也较大, 但是由于它的  $SE$  较大, 所以零级方程描述固定态

$\text{NH}_4^+$  释放略逊于其他 3 个数学模型。

表 1 不同动力学模型与土壤固定态  $\text{NH}_4^+$  释放的相关系数 ( $r$ ) 和标准误 ( $SE$ )

Table 1 Correlation coefficients ( $r$ ) and standard errors ( $SE$ ) of different kinetic models in describing fixed- $\text{NH}_4^+$  released from manured loessial soils

动力学方程 Kinetic equation	土壤样品 Soil sample			
	$S_{11}$		$S_{12}$	
	$SE$	$r$	$SE$	$r$
1. Elovich 方程 $k_t = a + b \ln t$	2.3582	0.9952	2.2913	0.9937
2. 抛物扩散律 $k_t / k_0^c = a + b t^{p/2}$	2.6635	0.9939	2.3982	0.9958
3. 一级扩散 $\ln(k_0^c - k_t) = a - bt$	0.6173	-0.9994	0.4260	-0.9993
4. 零级 $(k_0^c - k_t) = a - bt$	6.0135	-0.9683	4.7025	-0.9733

### 2.3 塋土固定态 $\text{NH}_4^+$ 释放的动力学方程

上述已指出, 塋土固定态  $\text{NH}_4^+$  释放动力学方程式为 (1) 式所示。故此塋土固定态  $\text{NH}_4^+$  释放动力学方程可以通过  $k_0^c$ 、释放时间  $t$  和该时刻的释  $\text{NH}_4^+$  量  $k_t$  拟合, 耕层原状土样和去除有机质耕层土样固定态  $\text{NH}_4^+$  释放动力学方程如下:

$$S_{11} \text{ 土样: } \ln(98.42 - k_t) = 4.5946 - 0.1097t \quad (3)$$

$$r = -0.9994^{**}, SE = 0.6173$$

$$S_{12} \text{ 土样: } \ln(85.25 - k_t) = 4.4463 - 0.08835t \quad (4)$$

$$r = -0.9993^{**}, SE = 0.4260$$

### 2.4 土壤有机质对固定态 $\text{NH}_4^+$ 释放的影响

由上述结果可见,  $S_{11}$  和  $S_{12}$  土样固定态  $\text{NH}_4^+$  最大释放量  $k_0^c$  和释放速率常数  $k_r$  均以未除去有机质的土样  $S_{11}$  为高。  $S_{11}$  土样的拟合  $k_r$  为 0.1097, 即每周释放出的固定态  $\text{NH}_4^+$  量占该周开始时固定态  $\text{NH}_4^+$  可释放量的 10.97%,  $S_{12}$  的  $k_t$  为 0.08834, 即每周释放的固定态  $\text{NH}_4^+$  占该周开始时土壤固定态  $\text{NH}_4^+$  可释放量的 8.83%。由此可见, 未除去有机质的土样中, 固定态  $\text{NH}_4^+$  的释放强度大于去除有机质的。固定态  $\text{NH}_4^+$  释放半时值 ( $t_{1/2}$ ), 即固定态  $\text{NH}_4^+$  释放量达到最大释放量的一半时的时间(周), 也能说明这一点,  $S_{11}$  的  $t_{1/2}$  为 6.32 周,  $S_{12}$  的为 7.85 周。

未除去有机质土样的实测释放容量, 即培养结束时固定态  $\text{NH}_4^+$  最大释放量是 87.67mgN/kg 土, 其释放率(释放容量占培养前土样固定态  $\text{NH}_4^+$  含量)为 29.03%; 去除有机质土样的释放容量和释放率分别是 70.33mgN/kg 土和 23.29%。  $S_{11}$  的释放率是  $S_{12}$  的 124.2%, 这一结果恰好和上述释放强度的计算结果相吻合。用  $t$  检验对  $S_{11}$  和

$S_{12}$  各采样期  $k_r$  的统计分析结果表明, 差异达 1% 极显著水平 ( $t=6.78, t_{0.01}=3.17, n=10$ )。同理, 对  $S_{11}$  和  $S_{12}$  各采样期  $k_r$  的  $t$  检验结果也表明差异达 1% 极显著水平 ( $t=14.74, t_{0.01}=3.25, n=9$ )。这足以说明土壤有机质影响固定态  $\text{NH}_4^+$  的释放。

Hinman<sup>[16]</sup>和 Borter and Stewart<sup>[17]</sup>也作了关于有机质影响土壤  $\text{NH}_4^+$  固定和释放的报道, 但对其影响机制仅作推测。本研究中, 虽然给去除有机质土样  $S_{12}$  所加无 N 营养液中补充了有机 C 源, 但从实验结果分析, 它并不能取代土壤有机质的作用。可见, 土壤有机质对固定态  $\text{NH}_4^+$  释放的作用不仅仅在于给硝化细菌提供能源, 激发其活性。至于有机质影响  $\text{NH}_4^+$  固定, 释放的方向 (促进或抑制)、作用和机理如何, 还有待于今后深入探讨。

## 参 考 文 献

1. 樊小林、李昌纬、K. Mengel. 1989 壤土非代换铵和冬小麦生长的关系。土壤通报, 6: 249—251。
2. 樊小林、李昌纬、K. Mengel. 1990 壤土中非代换铵 (固定态) 的有效性。土壤学报, 第 27 卷 3 期, 301—308 页。
3. 文启孝、张晓华、杜丽娟、吴顺龄等, 1988: 太湖地区主要土壤的固定态铵及其有效性。土壤学报, 第 25 卷 1 期, 22—30 页。
4. 袁可能编著, 1983: 植物营养元素的土壤化学。科学出版社, 86 页。
5. Nommik, H and K. Vahtras; 1982: Retention and fixation of ammonium and ammonia in soils. In Stevenson. F. J. (ed) Nitrogen in Agricultural Soils. Agronomy, 22: 130.
6. Mengel, K and H. W. Scherer, 1981: Release of nonexchangeable (fixed) soil-ammonium under field conditions during the growing season. Soil Sci. 131: 226—232.
7. Bower, C. A. 1951: Availability of ammonium fixed in difficulty exchangeable form by soils of semiarid region. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 15: 119—122.
8. Allison, F. E., E. M. Roller and J. H. Doetsch 1953: Ammonium fixation and availability in vermiculite. Soil Sci. 75: 173—180.
9. Axley, J. H. and J. O. Legg, 1960: Ammonium fixation in soils and the influence of potassium on nitrogen availability from nitrate and ammonium sources. Soil Sci 90: 151—156.
10. Blasco, M. L., and A. H. Carfield, 1966: Fixation of added ammonium and nitrification of fixed ammonium in soil clays. J. Sci. Food Agri. 17: 481—484.
11. Lutz, J. A. 1966: Ammonium and Potassium fixation and release in selected soils of southeastern United States. Soil Sci. 102: 366—372.
12. Nommik, H. 1966: Particle size effect on the rate of nitrification of nitrogen fertilizer materials with special reference to ammonium-fixed soil. Plant Soil 22: 181—200.
13. Stanford, G., and S. T. Smith, 1972: Nitrogen mineralization potential in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 36: 465—472.
14. Martin, H. W. and D. L. Sparks, 1983: Kinetics of nonexchangeable potassium release from two coastal plain soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 47: 883—887.
15. Mortland, M. M. 1958: Kinetics of potassium release from biltite. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 22: 503—508.
16. Hinman, W. C. 1966: Ammonium fixation in relation to exchangeable k and organic matter content of two Saskatchewan Soils. Can. J. Soil Sci. 46: 223—225.
17. Porter, L. K. and B. A. Stewart. 1970: Organic interferences in the fixation of ammonium by soils and clay minerals. Soil Sci. 100: 229—233.

## KINETICS OF FIXED AMMONIUM RELEASE FROM MANURED LOESSIAL SOIL

Fan Xiaolin and Zhang Yiping

(Northwestern Agricultural University, Shanxi Province, Yangling, 712100)

Li Ling

(Northwestern Institute of Soil and Conservation, Academia Sinica)

### Summary

The kinetics of fixed ammonium release from plough layer of manured loessial soil (expressed as  $S_{11}$ ) and the soil where organic matter (OM.) was destroyed by oxidation (as  $S_{12}$ ) in Shaanxi Province of China were investigated using aerobic incubation-intermittent leaching method. The incubation was lasted up to 20 weeks to reach the maximum  $\text{NH}_4^+$  release. The kinetics of fixed  $\text{NH}_4^+$  release were evaluated using the Elovich, parabolic diffusion law, first-order diffusion and zero-order equations. The first-order equation described the  $\text{NH}_4^+$ -release kinetics best as evidenced by the highest correlation coefficient ( $r$ ) and the lowest value of the standard error of the estimate ( $SE$ ). The parabolic diffusion law also described the data satisfactorily, indicating that fixed  $\text{NH}_4^+$  release was a diffusion-controlled process. Although the Elovich equation was also suitable to fit the  $\text{NH}_4^+$ -release, the zero-order one was not as good as above ones, as shown by higher  $SE$  values than those found with the other equations. fixed  $\text{NH}_4^+$ -release rate coefficient ( $k_r$ ) was 0.1097 / week and 0.08834 / week, and maximum  $\text{NH}_4^+$ -release amount 98.42mgN / kg soil and 85.25mgN / kg soil as well as the half time values of  $\text{NH}_4^+$ -release ( $t_{1/2}$ ) 6.32 weeks and 7.85 weeks for  $S_{11}$  and  $S_{12}$  respectively. Both nitrification and soil organic matter affected fixed- $\text{NH}_4^+$  release.

**Key words** Fixed- $\text{NH}_4^+$  release, First-order diffusion kinetics, Diffusion-controlled process, Elovich equation