

土壤钾释放速率参数的理论计算 及其实际应用*

吕晓男 陆允甫

(浙江农业科学院土肥所, 杭州 310021)

摘要 选用二种电场强度(44.4 V/cm 和 88.8V/cm)研究 20 个低丘红壤玉米田间试验的钾释放速率特性,用二级动力学方程来表征,并求得土壤钾释放的速率方程和钾释放的初始速率(v_0)等参数。在电场强度为 44.4V/cm 和 88.8V/cm 下供试土壤的 v_0 变幅分别在 1.17—1.23 和 1.93—61.58mg/(kg·min) 之间,平均值分别为 5.36 和 9.54mg/(kg·min)。统计结果表明:在电场强度为 44.4V/cm 下, v_0 与玉米籽粒相对产量、总干物质相对产量、无钾处理玉米吸钾量、土壤速效钾、酸溶性钾和缓效钾 6 项参比标准之间的相关性均达极显著水平 ($p = 0.01$), 相关系数分别为 0.6275^{**}、0.5645^{**}、0.6624^{**}、0.7277^{**}、0.7843^{**} 和 0.6299^{**}。而在电场强度为 88.8V/cm 下, v_0 除了与玉米总干物质相对产量之间达显著相关水平 ($p = 0.05$, $r = 0.5445^*$) 外, v_0 与其余 5 项参比标准之间均达极显著相关水平, 相关系数分别为 0.6064^{**}、0.7216^{**}、0.7523^{**}、0.8202^{**} 和 0.6686^{**}。 v_0 能很好地用于评价土壤供钾能力以及钾素肥力诊断指标的划分。

关键词 钾释放速率, 土壤供钾能力, 钾释放动力学

众所周知,全面评价土壤供钾能力需要考虑土壤供钾强度、供钾容量和供钾速率三个要素^[1,2]。因此,土壤钾释放速率是评价土壤供钾能力的重要因素。至今人们对于土壤供钾的强度和容量及其相互关系已作了大量研究^[3,4],然而对土壤钾释放的速率研究却很少,究其原因是由于长期来人们难以用简单的方法获得土壤钾释放速率这一参数。Grimme 曾用电超滤电场力解吸钾技术求得土壤钾释放速率,但对这一参数的适用性缺乏生物试验的验证^[5]。本研究尝试用电超滤恒电场力解吸钾技术,结合动力学理论,通过二级动力学方程从理论上求得土壤钾释放的速率方程及其速率参数,进一步用 20 个玉米钾肥效应田间试验来验证钾释放速率参数的实践意义。

1 材料和方法

1.1 供试土壤和田间试验

20 个玉米钾肥效应田间试验设在浙江省金巨盆地的东阳市、义乌市、金华市、兰溪市和巨州等市,所

* 国家自然科学基金(批准号49301012)和浙江省自然科学基金资助项目。

收稿日期:1996-11-02;收到修改稿日期:1997-09-10

选试验点土壤为发育于第四纪红土母质上的低丘红壤。20个供试田间试验原始土壤的pH(H₂O)为4.97—6.38,平均为5.59。有机质变幅为6.6—20.1g/kg,平均为14.4g/kg。全氮变幅为0.40—1.40g/kg,平均为0.87g/kg。全磷变幅为0.14—0.45g/kg,平均为0.31g/kg。玉米试验设施氮磷钾(NPK)和无钾(NP)二个处理,小区面积为20m²,每小区种植玉米120株,重复4次。施肥量为N187.5kg/ha, P₂O₅75kg/ha和K₂O150kg/ha。表1为各试验点的玉米籽粒产量、总干物产量和无钾处理玉米地上部分(籽粒和秸秆)吸钾量以及土壤钾素养分测定值。

表1 玉米田间试验的主要结果和土壤钾含量

Table 1 Main results of corn field experiments and soil potassium contents

试验 编号 Exp. No.	玉米籽粒产量		玉米总干 物质产量		籽粒相对产量 Relative yield of grain (NP/NPK) ×100%	总干物质 相对产量 Relative yield of total dry matter (NP/NPK) ×100%	无钾处理 速效钾 酸溶性钾 缓效钾 K uptake in NP treatment kg/ha	速效钾 — able K	酸溶性钾 HNO ₃ — sol- uble K	缓效钾 Slowly avail- able K
	Yield of grain kg/ha	Yield of total dry matter kg/ha	NPK	NP						
2-01	4412.3	4076.3	13131.8	9900.0	92.4	75.4	96.5	104	280	176
2-05	4959.8	3815.3	10208.3	9891.8	96.9	85.4	92.3	192	505	313
2-09	5552.3	3709.5	15162.0	11211.8	66.8	73.9	82.3	68	256	188
2-10	4046.5	4002.0	13589.3	12110.3	98.9	89.1	109.4	160	364	204
2-15	6741.0	5697.8	14216.3	11802.2	84.5	83.0	140.7	190	414	224
3-02	6849.8	6363.5	15294.0	13420.5	92.9	87.8	237.3	255	560	305
3-04	5002.5	3577.5	10497.0	7225.5	71.5	68.8	59.3	75	306	231
3-05	4238.3	4050.0	9401.3	8427.0	95.5	89.6	101.1	198	348	150
3-06	4025.3	3769.5	11458.5	10023.0	93.6	87.5	74.7	80	248	168
3-10	5222.3	3654.8	14119.5	8778.8	70.0	62.2	81.2	40	210	170
3-11	5775.0	4520.3	15887.3	12330.5	78.3	77.6	74.6	84	270	186
3-12	3804.8	3280.5	13804.5	11705.3	86.2	84.8	67.5	139	280	141
3-13	6309.0	5819.3	17021.3	14594.3	92.2	85.7	191.7	168	331	163
3-14	4875.0	4200.0	14625.0	13025.3	86.2	89.1	146.9	136	279	143
3-15	3661.5	2918.3	9183.0	7080.8	79.7	77.1	48.9	82	293	211
3-16	5995.5	3440.3	13595.3	7871.3	57.4	57.9	40.5	34	123	89
3-17	4025.3	3450.0	9916.5	8991.8	85.7	90.7	168.8	204	380	176
3-20	5772.8	4216.5	12653.3	9926.3	73.0	78.4	57.3	68	295	227
3-22	5825.3	4100.3	15607.5	11892.0	70.4	76.2	73.3	59	155	96
3-23	4562.3	3375.0	10869.8	8077.5	74.0	74.3	50.6	51	194	143

注:速效钾—用1mol/LNH₄Ac提取;酸溶性钾—用1mol/L HNO₃提取;缓效钾=酸溶性钾—速效钾

1.2 电超滤恒电场解吸钾技术要点

选用德国生产的Vogel-724型电超滤仪,5.00g土壤加入电超滤中室,控制工作温度在25±1℃。选用二种电场强度E₁=44.4V/cm和E₂=88.8V/cm(电超滤正负二级之间电压分别控制在200V和400V,二级之间的距离为4.5cm)连续解吸土壤钾40分钟,每隔5分钟收集一次负极解吸液,用原子吸收测定解吸液中的钾浓度。

2 结果与讨论

2.1 土壤钾释放速率方程及速度参数的理论计算

在电超滤恒电场作用下土壤钾释放特性可用二级动力学方程来表示^[6,7]:

$$\frac{dd}{dt} = K(D - d)^2 \quad (1)$$

式中, D 为土壤钾的最大释放量 mg / kg , d 为时间 t 时土壤钾释放的累积量 mg / kg , t 为解吸时间 min , K 为二级动力学方程的速率常数。

经积分, 并代入初始条件 $t = 0$ 时, $d = 0$, 得到:

$$d = \frac{Dt}{t + 1 / KD} \quad (2)$$

借用原子衰变中的半衰期 ($t_{1/2}$) 概念(本研究指的是钾解吸半时间), 当土壤钾累积释放量达到最大释放量一半时, 即 $d = 1 / 2D$ 时, 由(2)式得:

$$t_{1/2} = 1 / KD \quad (3)$$

结合(2)和(3)式得到:

$$d = \frac{Dt}{t + t_{1/2}} \quad (4)$$

方程(4)给出了土壤钾释放量 d 与时间 t 之间的定量关系。如果进一步对 t 求导数就可以获得土壤钾释放速率 (v) 与时间 t 之间的定量关系, 即土壤钾释放的速率方程:

$$v = \frac{dd}{dt} = \frac{Dt_{1/2}}{(t + t_{1/2})^2} \quad (5)$$

从方程(5)可知, 只要求得 D 和 $t_{1/2}$ 这二个参数, 就可求得任一时刻土壤钾的释放速率。显然 D 和 $t_{1/2}$ 常数的求得在本研究中是非常重要的。事实上 D 和 $t_{1/2}$ 这二个常数可以由方程(4)经线性变换后得到的线性方程(6)的斜率和截距求得。

$$t / d = t / D + t_{1/2} / D \quad (6)$$

二种电场强度 ($44.4 \text{V} / \text{cm}$ 和 $88.8 \text{V} / \text{cm}$) 作用下 2-01 号土壤钾释放量与时间的关系由图 1 表示。如果钾释放遵循二级动力学方程的话, 那么由图 1 曲线经线性变换后得到的 $t / d = t / D + t_{1/2} / D$ 方程应该是一条直线。图 2 是由图 1 结果经线性变换后得到的 $t / d \sim t$ 方程, 显然是一条拟合程度很好的直线, 在 $E_1 = 44.4 \text{V} / \text{cm}$ 和 $E_2 = 88.8 \text{V} / \text{cm}$ 时, 方程的相关系数分别为 0.9997^{**} 和 0.9995^{**} 。供试土壤钾释放的 $t / d \sim t$ 方程及其相关系数列于表 2, 可见在电场强度分别为 $44.4 \text{V} / \text{cm}$ 和 $88.8 \text{V} / \text{cm}$ 的情况下, 20 个土壤钾释放的线性方程式(6)的相关系数分别落在 $0.9929-0.9999$ 和 $0.9870-0.9999$ 之

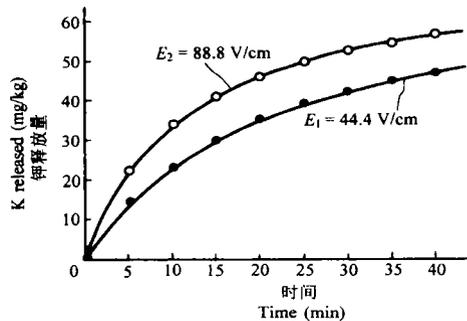


图1 土壤钾释放量与时间的关系

Fig. 1 Relationship between the quantity of K released and time

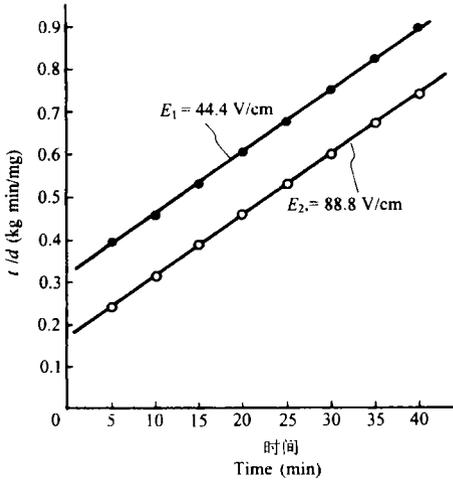


图2 土壤钾解吸的 $t/d \sim t$ 方程

Fig. 2 The $t/d \sim t$ equation for K desorption

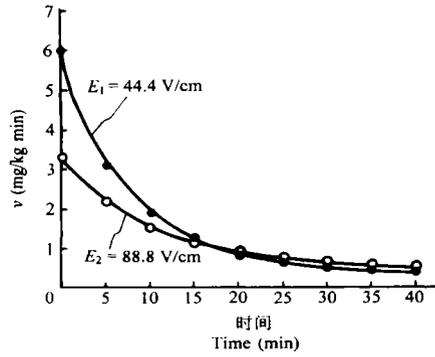


图3 土壤钾释放的速率与时间之间的关系

Fig. 3 Relationship between v and t

表2 恒电场下土壤钾释放的 $t/d \sim t$ 方程及其参数

Table 2 The $t/d \sim t$ equations for K release from soils and their parameters

土壤 编号 Soil No.	电场强度 Field strength 44.4V/cm				电场强度 Field strength 88.8V/cm			
	方程 Equation	$r(n=8)$	D	$t_{1/2}$	方程 Equation	$r(n=8)$	D	$t_{1/2}$
2-01	$t/d=0.3054+0.0147t$	0.9997	68.0	20.8	$t/d=0.1640+0.0143t$	0.9995	69.9	11.5
2-05	$t/d=0.1138+0.0065t$	0.9997	153.8	17.5	$t/d=0.0761+0.0079t$	0.9998	126.6	9.6
2-09	$t/d=0.2476+0.0217t$	0.9995	46.1	11.4	$t/d=0.2851+0.0297t$	0.9955	33.7	9.6
2-10	$t/d=0.2278+0.0079t$	0.9958	126.6	28.8	$t/d=0.2619+0.0082t$	0.9870	122.0	25.8
2-15	$t/d=0.2482+0.0084t$	0.9929	119.0	29.5	$t/d=0.0815+0.0074t$	0.9998	135.1	11.0
3-02	$t/d=0.0471+0.0075t$	0.9998	133.3	6.3	$t/d=0.0163+0.0056t$	0.9999	178.6	2.9
3-04	$t/d=0.2218+0.0182t$	0.9999	54.8	11.9	$t/d=0.1118+0.0199t$	0.9998	50.3	5.6
3-05	$t/d=0.1458+0.0074t$	0.9991	135.1	19.7	$t/d=0.0837+0.0071t$	0.9986	140.8	11.8
3-06	$t/d=0.2099+0.0178t$	0.9999	56.2	11.8	$t/d=0.1244+0.0163t$	0.9999	61.3	7.6
3-10	$t/d=0.3301+0.0357t$	0.9999	28.0	9.2	$t/d=0.2864+0.0336t$	0.9992	29.8	8.5
3-11	$t/d=0.2206+0.0179t$	0.9999	55.9	12.3	$t/d=0.1430+0.0190t$	0.9989	52.6	7.5
3-12	$t/d=0.1666+0.0146t$	0.9988	68.5	11.4	$t/d=0.2110+0.0138t$	0.9998	72.5	15.3
3-13	$t/d=0.1178+0.0063t$	0.9982	158.7	18.7	$t/d=0.0870+0.0075t$	0.9982	133.3	11.6
3-14	$t/d=0.1346+0.0090t$	0.9984	111.1	15.0	$t/d=0.0802+0.0110t$	0.9995	90.9	7.3
3-15	$t/d=0.3171+0.0215t$	0.9974	46.5	14.7	$t/d=0.1958+0.0145t$	0.9999	69.0	13.5
3-16	$t/d=0.4649+0.0459t$	0.9964	21.8	10.1	$t/d=0.4480+0.0451t$	0.9999	222.0	9.9
3-17	$t/d=0.3133+0.0086t$	0.9973	116.3	36.4	$t/d=0.2009+0.0076t$	0.9978	131.6	26.4
3-20	$t/d=0.2625+0.0247t$	0.9994	40.5	10.6	$t/d=0.2043+0.0281t$	0.9978	35.6	7.3
3-22	$t/d=0.8542+0.0268t$	0.9973	37.3	31.9	$t/d=0.5164+0.0340t$	0.9946	29.4	15.2
3-23	$t/d=0.4638+0.0277t$	0.9992	36.1	16.7	$t/d=0.3226+0.0332t$	0.9995	30.1	9.7

间,均达极显著相关水平($p = 0.01$)。说明二级动力学方程能很好地表达土壤钾的释放特征,方程的斜率就是 $1/D$,而截距为 $t_{1/2}/D$,求得的 D 和 $t_{1/2}$ 一同列于表 2。由表 2 中的 $t/d \sim t$ 方程可知对于特定的土壤,其 D 和 $t_{1/2}$ 是唯一确定的。因此,电场强度固定的情况下, D 和 $t_{1/2}$ 是由土壤本身性质而定的常数。

把 D 和 $t_{1/2}$ 常数代入方程(5)就得到了土壤钾释放的速率方程(表 3),图 3 显示了土壤钾释放的速率与时间之间的关系。从方程可以看出,当 $t = 0$ 时土壤钾释放速率最大(v_{\max}),也就是土壤钾释放的初始速率(v_0),即 $v_0 = v_{\max} = D/t_{1/2}$,而 $v_{1/2} = D/(4t_{1/2}) = v_0/4$ 。在电场强度为 44.4V/cm 时,求得供试土壤的 v_0 在 $1.17\text{—}11.23$ 之间,平均为 $5.36\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{min})$,而在电场强度为 88.8V/cm 时, v_0 在 $1.93\text{—}61.58$ 之间,平均为 $9.54\text{mg}/(\text{kg} \cdot \text{min})$ (表 3)。

表 3 土壤钾释放的速率方程和钾初始释放速率

Table 3 The rate equations and the initial rate of K release

土壤 编号 Soil No.	电场强度Field strength 44.4V/cm		电场强度Field strength 88.8V/cm	
	方程 Equation	v_0	方程 Equation	v_0
2-01	$v=1414.4/(t+20.8)^2$	3.27	$v=830.9/(t+11.5)^2$	6.09
2-05	$v=12691.5/(t+17.5)^2$	8.79	$v=1215.4/(t+9.6)^2$	13.19
2-09	$v=1525.5/(t+11.4)^2$	4.04	$v=323.5/(t+9.6)^2$	3.51
2-10	$v=13646.1/(t+28.8)^2$	4.40	$v=2623.5/(t+26.5)^2$	3.74
2-15	$v=13510.5/(t+29.5)^2$	4.03	$v=1486.1/(t+11.0)^2$	12.28
3-02	$v=1839.8/(t+6.3)^2$	21.23	$v=517.9/(t+2.9)^2$	61.58
3-04	$v=1652.1/(t+11.9)^2$	4.61	$v=281.7/(t+5.6)^2$	8.95
3-05	$v=12661.5/(t+19.7)^2$	6.86	$v=1661.4/(t+11.8)^2$	11.93
3-06	$v=1633.2/(t+11.8)^2$	4.76	$v=465.9/(t+7.6)^2$	8.07
3-10	$v=1257.6/(t+9.2)^2$	3.04	$v=253.3/(t+8.5)^2$	3.50
3-11	$v=1687.6/(t+12.3)^2$	4.54	$v=394.5/(t+7.5)^2$	7.01
3-12	$v=1780.9/(t+11.4)^2$	6.01	$v=1109.3/(t+15.3)^2$	4.74
3-13	$v=12967.7/(t+18.7)^2$	8.49	$v=1546.3/(t+11.6)^2$	11.49
3-14	$v=11666.5/(t+15.0)^2$	7.41	$v=663.6/(t+7.3)^2$	12.45
3-15	$v=1683.6/(t+14.7)^2$	3.16	$v=931.5/(t+13.5)^2$	5.11
3-16	$v=1220.2/(t+10.1)^2$	2.16	$v=219.8/(t+9.9)^2$	2.24
3-17	$v=14233.3/(t+36.4)^2$	3.20	$v=3474.2/(t+26.4)^2$	4.98
3-20	$v=1429.3/(t+10.6)^2$	3.82	$v=259.9/(t+7.3)^2$	4.88
3-22	$v=1189.9/(t+31.9)^2$	1.17	$v=446.9/(t+15.2)^2$	1.93
3-23	$v=1602.9/(t+16.7)^2$	2.16	$v=292.0/(t+9.7)^2$	3.10

通过上面的分析推理,由二级动力学方程及其一系列衍生方程,建立土壤钾释放的速率方程,并可求得任一时刻土壤钾释放速率,其中比较重要的有 v_0 (或 v_{\max}) 和 $v_{1/2}$ 参数,提出的这种动力学方法求土壤钾释放速率,这在理论上是有重要意义的。

2.2 土壤钾释放速率参数的实践意义

判断土壤钾释放速率参数在生产上的实用性就要看其同作物生长及其土壤钾素养分之间是否有密切的相互关系。选用表 1 玉米田间试验结果和土壤钾素养分测定值 6 项参比标准来检验土壤钾释放速率参数的适用性,其中玉米籽粒相对产量、总干物质相对产量和玉米吸钾量是玉米对钾肥的效应,其值大小取决于土壤钾素肥力状况。而土壤速效钾、酸溶性钾和缓效钾本身反映了土壤钾素肥力的高低,是常用的评价土壤钾肥力的参比标准。统计结果(表 4)表明:当电场强度为 44.4V/cm 时, v_0 与 20 个玉米试验籽粒相对产量、总干物质相对产量、玉米吸钾量、土壤速效钾、酸溶性钾和缓效钾之间均达极显著相关水平。而在电场强度为 88.8V/cm 时, v_0 与玉米籽粒相对产量、玉米吸钾量、土壤速效钾、酸溶性和缓效钾之间达到极显著相关水平,而与总干物质相对产量之间达到显著相关水

表4 土壤钾释放速率参数(v_0)和参比标准之间的关系

Table 4 Relationship between K release rate and reference standards

参比标准 Reference standards	电场强度Field strength 44.4V/cm		电场强度Field strength 88.8V/cm	
	回归方程Regression equation	$r(n=20)$	回归方程Regression equation	$r(n=20)$
籽粒相对产量(%)	$y=66.46+27.44lgv_0$	0.6275**	$y=65.42+20.74lgv_0$	0.6064**
总干物质相对产量(%)	$y=67.14+19.61lgv_0$	0.5645**	$y=67.70+14.79lgv_0$	0.5445**
无钾处理吸钾量(kg/ha)	$y=16.93+129.49lgv_0$	0.6624**	$y=10.40+110.32lgv_0$	0.7216**
土壤速效钾(mg/kg)	$y=5.604+176.90lgv_0$	0.7277**	$y=2.917+143.04lgv_0$	0.7523**
土壤酸溶性钾(mg/kg)	$y=104.12+311.71lgv_0$	0.7843**	$y=97.02+254.96lgv_0$	0.8202**
土壤缓效钾(mg/kg)	$y=98.52+134.81lgv_0$	0.6299**	$y=94.11+111.91lgv_0$	0.6686**

平。这表明 v_0 既能很好地反映玉米的钾肥效应及生长情况又能很好地反映土壤钾素肥力水平。因此, v_0 可以用于评价土壤供钾能力。

通过上述研究在一定程度上解决了长期以来难以获得土壤钾释放速率的问题,而且进一步把钾释放速率同作物生长和土壤钾素肥力状况密切地联系起来,这不仅使得用土壤钾释放速率来评价土壤供钾能力成为现实,而且还可以用钾释放速率来解决或解释一些农业实际问题。

根据 v_0 与玉米籽粒相对产量之间的关系,由 Cate-Nelson 提出的划分作物反应临界值的简易十字图解法,求得电场强度为 88.8V/cm 时 v_0 的临界值大约为 4.4mg/(kg·min),再根据浙江省红壤地区玉米生产的实际情况,确定相对产量 90% 所对应的 v_0 作为玉米生长基本满足水平,据此把土壤钾素肥力情况大致分为三级: $v_0 > 13.0$ 钾素肥力高, $v_0 = 4.4 \sim 13.0$ 钾素肥力中等, $v_0 < 4.4$ mg/(kg·min) 钾素肥力低。同理求得电场强度为 44.4V/cm 时钾素肥力分级情况为: $v_0 > 8.0$ 钾素肥力高, v_0 在 3.2~8.0 之间钾素肥力中等, $v_0 < 3.2$ mg/(kg·min) 钾素肥力低。

参 考 文 献

1. 史瑞和. 土壤钾素供应和植物钾素营养. 见: 土壤养分、植物营养与合理施肥. 农业出版社, 1983. 137—146
2. 谢建昌. 土壤钾素研究的现状和展望. 土壤学进展, 1981, (1): 1—16
3. 吕晓男, 陆允甫. 浙江低丘红壤供钾强度和容量关系及其应用. 植物营养与肥料学报, 1996, 2(1): 49—57

4. 金继运, 高广领, 王泽良, 张乃凤. 温度对土壤钾容量和强度(Q/I)关系的影响. 土壤学报, 1992, 29(2): 138—141
5. Grimme H. K desorption in an external electric field as related to clay content. Plant and Soil, 1982, 64: 49—54
6. Grimme H. The use of rate equations for a quantitative description of K desorption from soils in an external electric field. Z. Pflanzennaehr. Bodenk, 1979, 142: 57—68
7. Lu Xiao-Nan, Lu Yun-Fu. Comparative study on the kinetic equations of potassium release from soils. Pedosphere, 1993, 3(4): 371—376

THEORETICAL CALCULATION OF K RELEASE RATES FROM SOILS AND THEIR APPLICATION

Lü Xiao-nan Lu Yun-fu

(Soil and Fertilizer Institute, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021)

Summary

Potassium release rate characteristics of twenty low-hilly red soils under electric field strength of 44.4 V/cm and 88.8 V/cm were described with a second-order kinetic equation. The rate equations of K release and the initial K release rates (v_0) were calculated from the second-order equations. The values of v_0 ranged from 1.17 to 21.23 and from 1.93 to 61.58, with an average of 5.36 and 9.54 $\text{mg}(\text{kg} \cdot \text{min})^{-1}$ at the electric field strength of 44.4 and 88.8 V/cm, respectively. The relative grain yield, relative total dry matter yield and K uptake in NP plots of 20 corn experiments and the available K, HNO_3 -soluble K and slowly available K of soils were used as reference standards to assess the practical applicability of v_0 . The correlation analysis showed that v_0 was very significantly correlated ($p = 0.01$) with the above six reference standards, with the correlation coefficients of 0.6275**, 0.5645**, 0.6624**, 0.7277**, 0.7843** and 0.6299**, respectively, at electric field strength of 44.4V/cm. v_0 was significantly correlated with relative total dry matter yield ($p = 0.05$, $r = 0.5445$ **) and very significantly correlated with the other five reference standards, with the correlation coefficients of 0.6064**, 0.7216**, 0.7523**, 0.8202** and 0.6686**, respectively, at the field strength of 88.8V/cm. It was suggested that v_0 could be used to estimate the supplying power of soil K and to characterize K status in soils.

Key words K release rate, Kinetics, Soil K release, Soil K-supplying power