

不同土地利用方式下紫色土中铵的容量和强度 (Q/I) 关系*

袁俊吉 彭思利 余祥宇 蒋先军[†] 谢德体

(西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

摘要 研究了4种土地利用方式下(水田、旱地、林地、菜地)紫色土(紫色湿润锥形土)和紫色水稻土(紫色水耕人为土) NH_4^+ 的容量和强度(Q/I)关系。结果表明:紫色土和紫色水稻土 NH_4^+ Q/I 曲线的曲线部分均出现在 NH_4^+ 的活度比 (AR_{NH_4}) 较低时,表明土壤存在非交换性 NH_4^+ (或专性吸附的 NH_4^+) 的释放。紫色土和紫色水稻土 NH_4^+ 的潜在缓冲容量(PBC)为 $71.47\sim 203.7 \text{ cmol kg}^{-1} (\text{mol L}^{-1})^{1/2}$; 土壤活性 NH_4^+ ($-\Delta\text{NH}_4^0$) 为 $0.029\ 5\sim 0.089\ 7 \text{ cmol kg}^{-1}$, NH_4^+ 的平衡活度比 ($\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$) 为 $0.187 \times 10^{-3} \sim 1.255 \times 10^{-3} (\text{mol L}^{-1})^{1/2}$; 土壤专性吸附位点 ($\text{NH}_{4\text{-sas}}$) 为 $0.010\ 6\sim 0.118\ 5 \text{ cmol kg}^{-1}$ 。相关分析和通径分析表明,土壤小于 0.002 mm 黏粒含量与 NH_4^+ PBC 及 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 均呈极显著正相关 ($p<0.01$), 小于 0.002 mm 黏粒对 PBC 的影响主要是间接作用(间接通径系数为 0.585), 但对 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 则有强烈的直接作用; 有机碳与 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 和 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 均呈极显著正相关 ($p<0.01$), 但是有机碳对 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 有较大的直接效应(直接通径系数为 0.966), 而对 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 的影响主要以间接效应为主。土壤 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 与交换性 NH_4^+ 数值接近且呈极显著相关 ($r=0.876\ 4$, $n=8$, $p<0.01$), 而 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 与交换性 NH_4^+ 亦呈极显著相关 ($r=0.983\ 7$, $n=8$, $p<0.01$)。土壤小于 0.002 mm 黏粒和有机碳的差异是导致不同土地利用方式下紫色土交换性 NH_4^+ 以及 Q/I 参数的差异的主要原因, 交换性 NH_4^+ 标志的 NH_4^+ 有效性指标与由 Q/I 关系得到的 NH_4^+ 有效性指标类似。

关键词 紫色土; 容量和强度关系; 非交换性 NH_4^+ ; 通径分析

中图分类号 S153 **文献标识码** A

土壤中 NH_4^+ 的生物和化学有效性及其淋溶过程取决于其占有的交换位点的类型^[1-2]。有些 NH_4^+ 离子位于土壤黏粒表层的吸附位点因而其生物有效性较高, 而有些 NH_4^+ 则处于土壤矿物的层间楔形位点, 导致其生物有效性较低。这种有效性的不同通常用交换能力来表示, 前者称为交换性 NH_4^+ , 后者称为非交换性 NH_4^+ 。 NH_4^+ 有效性的不同显著影响到土壤中 NH_4^+ 的生物氧化速率^[3], 继而影响到氮的生物循环过程。然而, 这种采用交换能力来表示 NH_4^+ 有效性的方法并不能真正反映其有效性, 如 Steffens 和 Sparks 针对德国 Giessen 和 Hungen 的淋溶土和潮湿淋溶土的研究表明, 非交换性 NH_4^+ 亦能从土壤中释放成为缓效氮, 从而对氮循环和环境质量产生影响^[4]。

在农业土壤中, 大量含 NH_4^+ 肥料的施入, 能够增加这类非交换性 NH_4^+ 的但又是缓效态氮的含量。例如 Thompson 等^[5]、Thompson 和 Blackmer^[6] 早春时向 Iowa 的玉米地施入 ^{15}N 标记的氮肥后, 晚春时发现部分氮肥以非交换性 NH_4^+ 的形式存在, 但在接下来的生长季节这部分 NH_4^+ 消失了。因此, 当大量的非交换性 NH_4^+ 在生物和化学过程中变得有效时, 常用的区分土壤 NH_4^+ 的方法变得不再适合^[7]。

容量强度关系 (quantity-intensity relationships, Q/I) 有别于一般的确定土壤 NH_4^+ 有效性的方法, 它能够描述土壤溶液和阳离子交换位点间的均衡状态, 从而可以用来科学地评价土壤的供 NH_4^+ 状况。Q/I 关系大量应用于描述不同土壤以及耕作、施肥等因素对土壤供钾状况的影响^[8-9]。例如张会民等通过该理论研究了长期施肥对土壤 K 素 Q/I 关系的影响^[10-11]。应

* 重庆市自然科学基金项目 (CSTC-2008BA1024)、教育部“新世纪优秀人才计划”项目 (NCET-08-0817)、国家自然科学基金项目 (40871112) 资助

[†] 通讯作者: 蒋先军 (1970-), 男, 博士, 教授, 从事土壤肥力与生态、土壤生物与生物化学的研究。E-mail: jiangxj@swu.edu.cn
作者简介: 袁俊吉 (1985-), 男, 山东寿光人, 硕士研究生, 从事土壤肥力与生态研究。E-mail: yjj_swu@yahoo.com.cn
收稿日期: 2010-09-12; 收到修改稿日期: 2011-05-30

用 Q/I 关系研究土壤供 NH_4^+ 状况的较少, Pascricha 首次应用该方法研究了水稻土中 NH_4^+ 的状态并找到了非交换性 NH_4^+ 释放的证据^[12]。Evangelou 等应用该方法分析了管理措施(耕作和施肥)对土壤 NH_4^+ 交换选择系数 (K_G , PBC/CEC) 的影响^[13]。农田氮的流失不仅仅带来土壤肥力损失,同时造成水体富营养化以及饮用水的质量问题,因此科学评价土壤的供 NH_4^+ 状况对制定农田施肥策略更加重要^[14-15]。本文以广泛分布于四川盆地的紫色土(紫色湿润锥形土)为研究对象,分析不同利用方式下紫色土的 Q/I 曲线参数及其影响因素,并对两种评价 NH_4^+ 有效性的方法加以比较,以期为提高 NH_4^+ 的利用率和制订最优施肥策略提供参考。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

试验区设在重庆市北碚区西南大学国家紫色土肥力与肥料效益监测基地。该基地地处北纬 $30^\circ 26'$, 东经 $106^\circ 26'$, 海拔 230 m。气候属亚热带湿润季风气候,年平均气温 18.3°C , 年平均降雨量 1 105 mm, 5 月~9 月的降雨量占全年雨量 70%, 年日照 1 277 h, 无霜期年均约 334 d, 属“川东平行岭谷区”北碚向斜的中部。研究区内土地利用类型主要包括水田、旱地、林地和菜地等。旱地主要为玉米-小麦轮作;水田主要为水稻-油菜轮作;林地主要栽培桑树;菜地主要为露天种植各类型蔬菜。土壤为中生代侏罗系沙溪庙组灰棕紫色沙泥岩母质上发育的中性紫色土(紫色湿润锥形土)和紫色水稻土(紫色水耕人为土)。土壤黏土矿物组成以蒙脱石和云母-蒙脱石混层层间矿物为主,水云母次之,此外还含有少量的高岭石和石英^[16]。

1.2 采样与分析

样品的采集于 2009 年 4 月进行。根据研究区域现有土地利用类型,选择水田、旱地、林地和菜地 4 种,各土地利用类型间距 >20 m。每种土地利用类型选择 3 块样地,样地间距 5 m。每个样地挖掘 5 个剖面,采样时,先去除地面凋落物,分别采集 0~20 和 20~40 cm 土壤样品。

土壤基本性质采用土壤农业化学常规分析法测定^[17]。土壤粒径分析采用吸管法;有机碳采用重铬酸钾容量法;全氮采用开氏法;土壤电导率在 1:5 土水质量比下测得;土壤经 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ 浸提后分别通过采用靛酚蓝比色法和紫外分光光度法测定交换性 NH_4^+-N 和 NO_3^--N 含量(表 1)。

表 1 土壤基本性质

Table 1 Basic chemical and physical properties of the test soils

利用方式 Land use	土层深度 Depth (cm)	黏粒 Clay (g kg^{-1})	pH (H_2O)	EC (dS m^{-1})	CEC (cmol kg^{-1})	有机碳 SOC (g kg^{-1})	全氮 TN (g kg^{-1})	交换性 Exchangeable	
								NH_4^+-N (cmol kg^{-1})	NO_3^--N (cmol kg^{-1})
水田 Paddy field	0~20	190.8	7.01	0.418	15.64	18.79	2.03	0.086 3	0.022 9
旱地 Dry land	20~40	200.4	7.12	0.312	15.31	13.68	1.59	0.056 1	0.029 5
林地 Woodland	0~20	225.6	7.69	0.423	17.22	12.45	1.62	0.036 6	0.032 6
菜地 Vegetable plot	20~40	310.8	7.59	0.284	20.85	7.58	1.33	0.026 7	0.046 3
	0~20	206.4	7.09	0.291	16.73	13.04	1.87	0.042 9	0.033 6
	20~40	288.8	7.27	0.216	19.17	8.35	1.44	0.028 9	0.042 0
	0~20	214.5	4.73	0.247	18.41	16.21	1.92	0.062 1	0.167 9
	20~40	352.4	4.66	0.450	22.52	12.08	1.73	0.030 1	0.208 6

1.3 土壤 NH_4^+ Q/I 曲线及参数测定

测定步骤：称取5 g土壤样品（3次重复）置于100 ml的聚苯乙烯离心管中，分别加入含不同浓度 NH_4Cl （0~0.002 mol L⁻¹）和含相同浓度 CaCl_2 （0.005 mol L⁻¹）的溶液25 ml，离心管加塞在25（±1）℃下，以90 strokes min⁻¹恒温震荡6 h，静置24 h，然后在离心机上离心（3000 r min⁻¹）5 min并过滤。用靛酚蓝比色法测定平衡溶液中 NH_4^+ 浓度，原子吸收分光光度计测定平衡溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度。分别测定各平衡溶液的电导率（EC），并推导出离子强度（IS）， $\text{IS}(\text{mol L}^{-1}) = 0.013 \times \text{EC}(\text{dS m}^{-1})$ 。离子活度和活度比为应用Davies方程由离子强度和离子浓度数据计算得出。

计算方法：应用 Beckett 的方法研究土壤中 NH_4^+ 的 Q/I 关系^[8-9]。土壤 NH_4^+ 的活度比（ AR_{NH_4} ）由式（1）计算。

$$\text{AR}_{\text{NH}_4} = \left(\text{NH}_4^+ \right) / \left[\left(\text{Ca}^{2+} \right) + \left(\text{Mg}^{2+} \right) \right]^{1/2} \quad (1)$$

式中，括号内表示的是各离子的活度。

平衡前后溶液中 NH_4^+ 的变化（ ΔNH_4^+ ）为溶液中 NH_4^+ 的初始浓度和平衡浓度的差值。以 AR_{NH_4} 为横坐标，以对应的 ΔNH_4^+ 为纵坐标作图，就得到一条 Q/I 曲线（如图 1）。典型的 Q/I 曲线应该包含一个直线和一个曲线部分。Q/I 曲线直线部分的斜率表示土壤对 NH_4^+ 的缓冲能力，用缓冲容量表示（PBC, $\text{cmol kg}^{-1} (\text{mol L}^{-1})^{-1/2}$ ），是衡量土壤保持一定供 NH_4^+ 强度的能力指标。Q/I 曲线直线部分的延长线在纵轴上的截距是土壤供 NH_4^+ 的容量指标，即活性 NH_4^+ （ $-\Delta\text{NH}_4^0, \text{cmol kg}^{-1}$ ）。直线部分在横轴上的截距是土壤供 NH_4^+ 的强度指标，称为平衡活度比（ $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0, (\text{mol L}^{-1})^{1/2}$ ）表示的是 NH_4^+ 的有效性。Q/I 曲线直线部分和曲线部分在纵轴上的截距之差表示在土壤矿物专性吸附位点上吸附的 NH_4^+ ，可用于估算非交换性的 NH_4^+ ^[18]，用 $\text{NH}_4\text{-sas}$ （ $\text{NH}_4\text{-sas}, \text{cmol kg}^{-1}$ ）表示。对 Q/I 曲线的直线部分进行回归分析，Q/I 曲线参数（PBC, $-\Delta\text{NH}_4^0, \text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ ）由回归方程式得出。

1.4 数据分析

文中所有结果均为3次重复的平均值。数据的显著性检验采用SPSS13.0软件中的单因素方差分析（ANOVA）方法分析，不同处理之间多重比较采用LSD（Least Significant Different）方法，然后进行t检验（ $\alpha=0.05$ ）。4种土地利用方式下0~20和20~40 cm土层参数各自的平均值作相关分析（ $n=8$ ）。

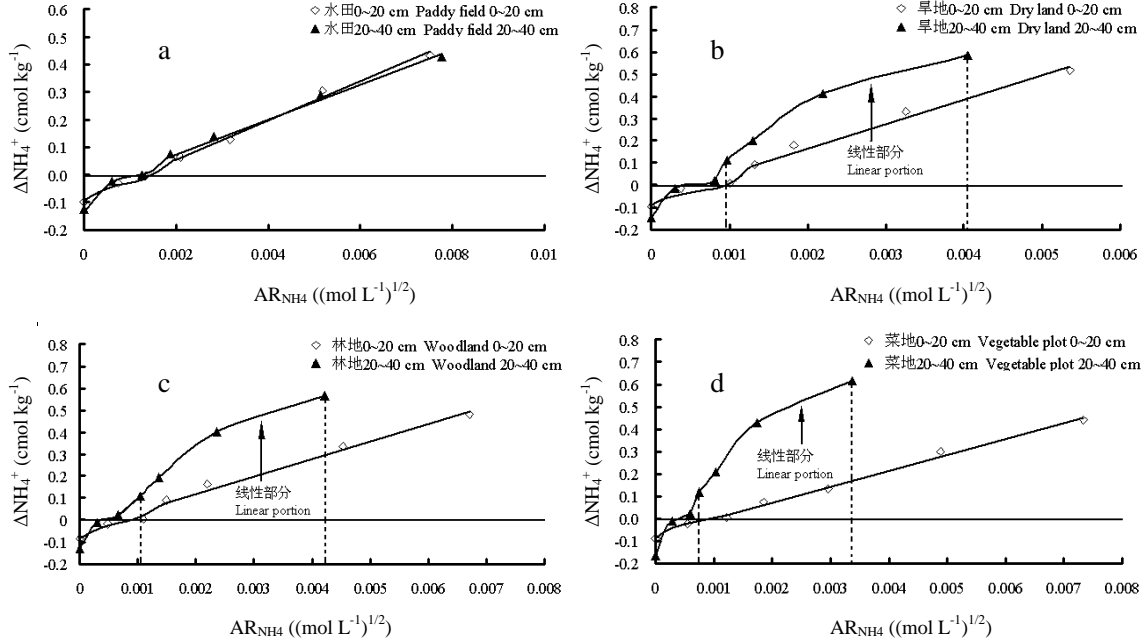
2 结果与讨论

2.1 不同利用方式下紫色土 NH_4^+ 的 Q/I 曲线

不同土地利用方式下，紫色土 NH_4^+ 的Q/I曲线形状类似，即由直线部分（ AR_{NH_4} 较高时）和曲线部分（ AR_{NH_4} 较低时）构成，直线部分主要代表土壤有机质和黏土矿物吸附力较弱的非专性吸附点位吸附的 NH_4^+ ，曲线部分则代表吸附力较强的专性吸附点位吸附的 NH_4^+ 。4种土地利用方式下，紫色土的Q/I曲线的曲线部分均出现在 NH_4^+ 的活度比（ AR_{NH_4} ）较低时（图1），这便意味着土壤有非交换性 NH_4^+ （或专性吸附的 NH_4^+ ）的释放^[9]。土壤中非交换性 NH_4^+ 的数量由 $\text{NH}_4\text{-sas}$ 值计算而来（表2），结果表明研究中涉及的所有土层都存在 NH_4^+ 的专性吸附位点，这些吸附位点的固定容量（0.010 6~0.118 5 cmol kg^{-1} ）远高于Wang和Alva针对砂土的研究结果（0.002 7~0.009 6 cmol kg^{-1} ）^[18]。

土壤溶液中的 NH_4^+ 通常会趋向于与交换性的、非交换性的 NH_4^+ 处于一种均衡状态^[19]。因此，土壤中 NH_4^+ 的浓度较高时，会占用大量的潜在非交换性 NH_4^+ 吸附位点。这在水稻土中可能表现尤为明显，因为水稻土由于淹水导致氧气匮乏，使硝化作用进行的速率较慢，从而使较高浓度的 NH_4^+ 持续存在于土壤溶液中，当将此类样品用 NH_4^+ 活度比较低的溶液进行平衡时，便会从非交换性吸附位点上释放。Pascricha首次应用Q/I关系研究了水稻土中 NH_4^+ 的状态并找到了非交换性 NH_4^+ 释放的证据^[12]。Thompson和Blackmer^[7]，Blackmer等^[20]

认为旱地土壤由于硝化作用的影响，土壤溶液中含有的 NH_4^+ 的浓度较低，因此从非交换性吸附位点释放的 NH_4^+ 较少甚至没有。但是本研究的结果表明，紫色土在作为旱地、林地、菜地利用时，均存在在非交换性吸附位点 NH_4^+ 的释放，这与水田类似。因此简单地将非交换性吸附性 NH_4^+ 的释放归因为土壤溶液中 NH_4^+ 的影响似乎缺乏说服力，需要对紫色土矿物组成以及矿物性质做进一步研究后才能做出解释。



注： ΔNH_4^+ 为溶液中 NH_4^+ 初始浓度和平衡浓度的差值； AR_{NH_4} 为溶液中 NH_4^+ 的活度比 Notes: ΔNH_4^+ stands for difference between initial concentration of exchangeable NH_4^+ and concentration at equilibrium, AR_{NH_4} for activity ratio

图1 不同土地利用方式下紫色土 NH_4^+ 的Q/I曲线

Fig. 1 Quantity-intensity plots of ammonium in purple soils different in land use

2.2 不同利用方式下紫色土 NH_4^+ 的Q/I曲线参数

土壤的 NH_4^+ 的Q/I曲线参数主要包括 NH_4^+ 平衡活度比 ($\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$)、土壤活性 NH_4^+ ($-\Delta\text{NH}_4^0$)、土壤 NH_4^+ 缓冲容量 (PBC) 以及 NH_4^+ 专性吸附位点 ($\text{NH}_{4\text{-sas}}$)。不同土地利用方式下紫色土这些参数的变化特征反应了土壤与 NH_4^+ 结合紧密程度的不同并进一步会导致土壤供 NH_4^+ 状况的变化。试验中涉及的土壤的 NH_4^+ 平衡活度比 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 为 $0.187 \times 10^{-3} \sim 1.255 \times 10^{-3} (\text{mol L}^{-1})^{1/2}$ ；PBC为 $71.47 \sim 203.7 \text{ cmol kg}^{-1} (\text{mol L}^{-1})^{-1/2}$ ；土壤活性 NH_4^+ ($-\Delta\text{NH}_4^0$)为 $0.029 \sim 0.089 \text{ cmol kg}^{-1}$ 。这与Lumbanraja和Thompson报道的黏壤土的Q/I曲线参数较为接近^[21]；而与Wang和Alva人报道的砂土的数据相比，紫色土的PBC、 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 、 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 则高出1~3个数量级。另一方面，紫色土的 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ (表2) 则仅为砂土的1/10左右，较低的 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 表明紫色土在平衡状态下的 NH_4^+ 有效性较低。但是紫色土的PBC、 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 、 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 值较高表明其对 NH_4^+ 的固持容量较高^[18]。因此需要对紫色土中组分及组分的性质作进一步的研究，以弄清其在控制 NH_4^+ 的去向方面扮演的角色。

作为反映土壤活性 NH_4^+ 的强度或有效性的指标，紫色土0~20 cm土层 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 由高到低的顺序为水田>菜地 >林地>旱地，20~40 cm土层与0~20 cm顺序相同。这表明水田和菜地 NH_4^+ 的有效性较高。同时表层土壤 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 的显著高于亚表层土壤，表明其活性 NH_4^+ 的强度或有效性较高。土壤活性 NH_4^+ 含量 ($-\Delta\text{NH}_4^0$) 的变化特征与土壤 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 类似，水稻土由于淹水导致硝化作用速率较慢，从而使较高浓度的 NH_4^+ 持续存在于土壤溶液中；而菜地较大的氮

肥施用量导致其活性 NH_4^+ 含量较高。与之相反,除水田外,其他3类土壤的 NH_4^+ PBC亚表层均高于表层,而在表层,旱地土壤的 NH_4^+ PBC显著高于水田、林地、菜地土壤;但是在亚表层4种紫色土的PBC均存在显著差异,其中水田最低,菜地最高,菜地的 NH_4^+ PBC约为水田的3倍。

此外,旱地、林地、菜地3种旱作土壤20~40 cm土层与表层土壤相比,其Q/I曲线的曲线部分的活度比较高。这表明,与其他样品相比,旱地、林地、菜地3种旱作土壤20~40 cm土层的 NH_4^+ 吸附容量对 NH_4^+ 在土壤表面的覆盖范围所达到的程度更加敏感;这就是说, NH_4^+ 的吸附在20~40 cm土层可能较其他土层下降得更快。这3种旱作土壤20~40 cm土层中交换性 NH_4^+ 的含量较少,可能有较多的吸附位点未被 NH_4^+ 占据,因而在吸附试验的初期,这些土层的吸附位点被 NH_4^+ 迅速占据,而随着吸附的进行,这些土层的吸附位点被占据后, NH_4^+ 的吸附便会迅速下降。

表2 Q/I曲线直线部分的方程及土壤 NH_4^+ 的Q/I曲线参数

Table 2 Equations for the linear portion of the quantity-intensity (Q/I) plots and Q/I plot parameters of soil NH_4^+

利用方式	土层深度	方程	R^2	$\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$	缓冲容量	$-\Delta\text{NH}_4^0$	$\text{NH}_4\text{-sas}$
Land use	Depth	Equation			PBC		
	(cm)			$(\text{mol L}^{-1})^{1/2}$	$(\text{cmol kg}^{-1} (\text{mol L}^{-1})^{-1/2})$	(cmol kg^{-1})	(cmol kg^{-1})
水田	0~20	$y = 71.47x - 0.0897$	0.9921	1.255×10^{-3}	71.47	0.0897	0.0106
Paddy field	20~40	$y = 63.76x - 0.0542$	0.9881	0.850×10^{-3}	63.75	0.0542	0.0702
旱地	0~20	$y = 110.9x - 0.0489$	0.9732	0.441×10^{-3}	110.9	0.0489	0.0460
Dry land	20~40	$y = 158.1x - 0.0295$	0.9386	0.187×10^{-3}	158.1	0.0295	0.1185
林地	0~20	$y = 77.38x - 0.0464$	0.9742	0.600×10^{-3}	77.38	0.0464	0.0371
Woodland	20~40	$y = 151.9x - 0.0365$	0.9598	0.240×10^{-3}	151.9	0.0365	0.0922
菜地	0~20	$y = 71.80x - 0.0735$	0.9925	1.024×10^{-3}	71.80	0.0735	0.0137
Vegetable plot	20~40	$y = 203.6x - 0.0609$	0.9221	0.297×10^{-3}	203.7	0.0609	0.1076

2.3 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 、 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 与交换性 NH_4^+ 的比较

紫色土活性 NH_4^+ ($-\Delta\text{NH}_4^0$)与交换性 NH_4^+ 的关系如图2所示,活性 NH_4^+ 的含量与土壤中交换性 NH_4^+ 显著相关 ($p < 0.01, n = 8$)。而且从数量上看,虽然试验中涉及的土壤的交换性 NH_4^+ 略低于活性 NH_4^+ ,但是总体看来两者还是较为接近的(表1,表2)。这种现象表明,两种方法分别测得的 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 与交换性 NH_4^+ 可能是紫色土中 NH_4^+ 的同一部分^[7]。虽然图1表明试验中涉及的所有土层均存在非交换性 NH_4^+ 的释放,但是Q/I关系试验中测得的这部分释放的 NH_4^+ 对紫色土 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 的贡献可能较小。从另一个角度来讲,Q/I关系试验虽然能够检测到的非交换性 NH_4^+ 释放,但是本试验检测到的释放的非交换性 NH_4^+ 的数量,可能只占能够释放的非交换性 NH_4^+ 的很小一部分。Steffens和Sparks等针对德国Giessen和Hunguen的淋溶土和潮湿淋溶土的研究表明,能够释放的非交换性 NH_4^+ 占到总非交换性 NH_4^+ 的4%~25%;从数量上讲,这部分释放的非交换性 NH_4^+ 远高于土壤交换性 NH_4^+ ^[4]。

紫色土 NH_4^+ 的平衡活度比 ($\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$)与交换性 NH_4^+ 同样有较好的相关性(图3),达到极显著水平 ($p < 0.01, n = 8$)。这种相关关系可能表明,紫色土中交换性 NH_4^+ 与紫色土 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 是表示土壤 NH_4^+ 有效性的类似指标^[7]。

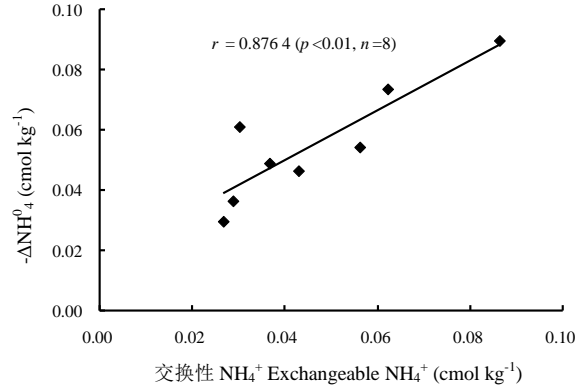


图2 紫色土- ΔNH_4^0 与交换性 NH_4^+ 的关系

Fig. 2 Relationship between labile NH_4^+ and exchangeable NH_4^+

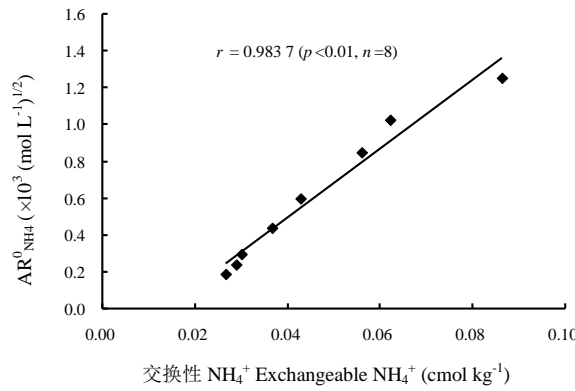


图3 紫色土 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 与交换性 NH_4^+ 的关系

Fig. 3 Relationship between $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ and exchangeable NH_4^+

2.4 Q/I 曲线参数影响因素的分析

为了分析紫色土 Q/I 曲线的影响因素,本研究首先对紫色土的几项基本性质(小于 0.002 mm 黏粒含量、CEC、有机碳、全氮、交换性 NH_4^+)以及紫色土 Q/I 曲线参数(PBC、 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 、 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 、 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$)做相关分析(表 3)。结果表明, PBC 与小于 0.002 mm 黏粒含量、CEC 呈极显著正相关 ($p < 0.01$), 而与有机碳和交换性 NH_4^+ 呈显著负相关 ($p < 0.05$); $-\Delta\text{NH}_4^0$ 与有机碳、全氮、交换性 NH_4^+ 均呈极显著正相关 ($p < 0.01$); $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 与小于 0.002 mm 黏粒含量、CEC 呈显著正相关,与有机碳、全氮、交换性 NH_4^+ 均呈极显著负相关; $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 则与小于 0.002 mm 黏粒含量、CEC 呈显著负相关,与有机碳、全氮、交换性 NH_4^+ 均呈极显著正相关。许多研究^[22-23]表明,有机碳对土壤交换性 NH_4^+ 含量有重要的影响,本试验也证实了这一点。由 Q/I 关系推导的 NH_4^+ 有效性指标同样与有机碳存在显著的相关关系,而小于 0.002 mm 黏粒含量则是决定 PBC 和 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 的主要因素。

为了进一步分析土壤的基本性质对紫色土 Q/I 参数的影响,本研究应用途径分析的方法对这类影响进行阐释。途径分析最初由数量遗传学家 Sewall Wright 于 1921 年提出,是将自变量与因变量之间的相关分解为该自变量对因变量的直接影响和通过其他相关的自变量对因变量的间接影响的分析过程,自变量对因变量的直接影响程度用途径系数来度量^[24-25]。在本研究中,土壤小于 0.002 mm 黏粒含量、CEC、有机碳、全氮、交换性 NH_4^+ 对紫色土 Q/I 曲线参数影响的途径分析如表 4 所示。对于 PBC,土壤小于 0.002 mm 黏粒含量和交换性 NH_4^+ 对 PBC 的直接途径系数分别为 0.397 和 0.386,表明两者对 PBC 的直接影响相近,而两者的差异表现在通过 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 对 PBC 的间接影响(分别为 0.960 和 -1.185);与之类似,虽然 CEC 对 PBC 的直

接通径系数较小 (0.025), 但其间接通径系数之和较大 (0.893), 表明CEC对PBC的影响主要是间接效应。对于 $-\Delta\text{NH}_4^0$, 小于0.002 mm黏粒含量对 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 有强烈的直接作用 (直接通径系数为1.727), 但是由于其间接影响多为负, 导致总的通径系数为负 (-0.462)。有机碳对 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 的直接通径系数较大 (0.966), 而通过其他因素对 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 的间接通径系数之和较小 (-0.018), 说明有机碳对 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 有强烈的直接效应。全氮和交换性 NH_4^+ 主要通过影响有机碳影响 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 。对于 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$, 小于0.002 mm黏粒含量和有机碳对 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 的直接通径系数均较大 (分别为2.725和1.394), 表明这两者对 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 有较强的直接作用; 虽然CEC对 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 的直接通径系数为负 (-0.912), 但是由于其间接通径系数较高, CEC与 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 仍呈显著正相关。对于 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$, 全氮和交换性 NH_4^+ 对 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 的直接通径系数较小 (分别为0.028和0.306), 主要通过影响PBC和 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 影响 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$; 虽然有机碳对 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 的直接通径系数为负 (-0.289), 但是由于其影响PBC和 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 间接通径系数较高 (分别为0.528和0.651), 有机碳与 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 仍呈显著正相关。

表3 紫色土基本性质与Q/I曲线参数的相关矩阵

Table 3 Correlation matrix for Clay, CEC, SOC, TN, exchangeable NH₄⁺ and Q/I plot parameters

	黏粒 Clay	阳离子交换量 CEC	有机碳 SOC	全氮 TN	交换性 NH ₄ ⁺ Ex-NH ₄ ⁺	缓冲容量 PBC	-ΔNH ₄ ⁰	NH ₄ -sas	AR ⁰ _{NH4}
黏粒 Clay	1.000								
阳离子交换量 CEC	0.955**	1.000							
有机碳 SOC	-0.695*	-0.587	1.000						
全氮 TN	-0.558	-0.410	0.919**	1.000					
交换性 NH ₄ ⁺ Ex-NH ₄ ⁺	-0.751*	-0.687*	0.924**	0.773*	1.000				
缓冲容量 PBC	0.982**	0.918**	-0.679*	-0.538	-0.755*	1.000			
-ΔNH ₄ ⁰	-0.462	-0.358	0.948**	0.876**	0.876**	-0.447	1.000		
NH ₄ -sas	0.862**	0.715*	-0.861**	-0.836**	-0.808**	0.827**	-0.720*	1.000	
AR ⁰ _{NH4}	-0.796*	-0.704*	0.942**	0.798**	0.983**	-0.815**	0.865**	-0.851**	1.000

注：*，**分别代表在0.05，0.01水平线显著相关，n=8 Note: *，**mean significant correlation under 0.05, 0.01, respectively, n=8

表4 紫色土基本性质对Q/I曲线参数影响的通径分析

Table 4 Path analysis of effects of the basic soil properties of purple soils on Q/I plot parameters.

因变量 Dependent variable	自变量 Independent variable	黏粒 Clay	阳离子交换量 CEC	有机碳 SOC	全氮 TN	交换性 NH ₄ ⁺ Ex-NH ₄ ⁺	缓冲容量 PBC	-ΔNH ₄ ⁰	NH ₄ -sas	AR ⁰ _{NH4}	总影响 Total effect
PBC	黏粒 Clay	0.397▲	0.024	0.161	0.000	-0.290	—	-0.334	0.065	0.960	0.982
	阳离子交换量 CEC	0.379	0.025▲	0.136	0.000	-0.266	—	-0.259	0.054	0.849	0.918
	有机碳 SOC	-0.276	-0.014	-0.232▲	-0.001	0.357	—	0.687	-0.065	-1.135	-0.679
	全氮 TN	-0.222	-0.010	-0.213	-0.001▲	0.298	—	0.635	-0.063	-0.962	-0.538
	交换性 NH ₄ ⁺ Ex-NH ₄ ⁺	-0.298	-0.017	-0.214	0.000	0.386▲	—	0.635	-0.061	-1.185	-0.755
-ΔNH ₄ ⁰	黏粒 Clay	1.727▲	-0.586	-0.671	0.150	-0.024	-0.212	—	-0.582	-0.262	-0.462
	阳离子交换量 CEC	1.648	-0.614▲	-0.567	0.110	-0.022	-0.198	—	-0.483	-0.232	-0.358
	有机碳 SOC	-1.200	0.360	0.966▲	-0.246	0.030	0.146	—	0.582	0.310	0.948
	全氮 TN	-0.964	0.251	0.888	-0.268▲	0.025	0.116	—	0.565	0.263	0.876
	交换性 NH ₄ ⁺ Ex-NH ₄ ⁺	-1.297	0.422	0.893	-0.207	0.032▲	0.163	—	0.546	0.324	0.876
NH ₄ -sas	黏粒 Clay	2.725▲	-0.879	-0.969	0.226	-0.120	-0.603	0.602	—	-0.120	0.862
	阳离子交换量 CEC	2.601	-0.921▲	-0.818	0.166	-0.110	-0.564	0.467	—	-0.106	0.715
	有机碳 SOC	-1.894	0.540	1.394▲	-0.372	0.148	0.417	-1.236	—	0.142	-0.861
	全氮 TN	-1.522	0.377	1.281	-0.405▲	0.124	0.330	-1.142	—	0.121	-0.836
	交换性 NH ₄ ⁺ Ex-NH ₄ ⁺	-2.047	0.633	1.288	-0.313	0.160▲	0.464	-1.142	—	0.149	-0.808
AR ⁰ _{NH4}	黏粒 Clay	0.133▲	0.082	0.201	-0.016	-0.230	-0.763	-0.317	0.114	—	-0.796
	阳离子交换量 CEC	0.127	0.085▲	0.170	-0.012	-0.210	-0.713	-0.246	0.095	—	-0.704
	有机碳 SOC	-0.092	-0.050	-0.289▲	0.026	0.283	0.528	0.651	-0.114	—	0.942
	全氮 TN	-0.074	-0.035	-0.266	0.028▲	0.236	0.418	0.602	-0.111	—	0.798
	交换性 NH ₄ ⁺ Ex-NH ₄ ⁺	-0.100	-0.059	-0.267	0.022	0.306▲	0.587	0.602	-0.107	—	0.983

注：“▲”表示直接通径系数，其余为间接通径系数 Note: “▲” denotes direct path coefficients, others denote indirect path coefficients

3 结 论

1) 紫色土的Q/I曲线的曲线部分均出现在 NH_4^+ 的活度比(AR_{NH_4})较低时,这意味着土壤存在非交换性 NH_4^+ (或专性吸附的 NH_4^+)的释放,因此在制定最优施肥策略时需要对此类可释放的非交换性 NH_4^+ 予以考虑。

2) 紫色土 NH_4^+ 的PBC、 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 、 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 较高, $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 较低,表明紫色土对 NH_4^+ 的固持容量较高,而在平衡状态下的有效性较低。土壤小于0.002 mm黏粒和有机碳的差异是导致不同土地利用方式下紫色土Q/I参数的差异的主要原因。小于0.002 mm黏粒含量对PBC影响较大且主要为间接影响;小于0.002 mm黏粒含量和有机碳对 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 和 $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ 有强烈的直接作用,但由于间接影响的不同导致最终影响差异较大;有机碳和全氮主要通过影响PBC和 $-\Delta\text{NH}_4^0$ 间接作用于 $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ 。

3) 应用Q/I关系测得的 NH_4^+ 的有效性指标与交换性 NH_4^+ 数值接近且显著相关,表明这种表示紫色土 NH_4^+ 有效性的指标是类似的。

参 考 文 献

- [1] Avnimelech Y, Laher M. Ammonium volatilization from soils: Equilibrium considerations. *Soil Sci Soc Am J*, 1977, 41: 1 080-1 084
- [2] Fenn L B, Datcha J E, Wo E. Substitution of ammonium and potassium for added calcium in reduction of ammonium loss from surfaced-applied urea. *Soil Sci Soc Am J*, 1982, 46: 771-776
- [3] Kai H, Harada T. Studies on the environmental conditions controlling nitrification in soil. II. Effects of soil clay minerals on the rate of nitrification. *Soil Sci Plant Nutr*, 1969, 15: 1-10
- [4] Steffens D, Sparks D L. Kinetics of nonexchangeable ammonium release from soils. *Soil Sci Soc Am J*, 1997, 61: 455-462
- [5] Thompson T L, Blackmer A M, Sanchez C A. Fixed ammonium in fields treated with ^{15}N -labeled anhydrous ammonia. *Agronomy Abstracts*, 1988, 226
- [6] Thompson T L, Blackmer A M. Exchangeable and nonexchangeable ammonium in fields treated with ^{15}N -labeled anhydrous ammonia. *Agronomy Abstracts*, 1991, 302
- [7] Thompson T L, Blackmer A M. Quantity-intensity relationships of soil ammonia in long-term rotation plots. *Soil Sci Soc Am J*, 1992, 56: 494-498
- [8] Beckett P H T. Studies on soil potassium. II. The immediate Q/I relation of labile potassium in the soil. *J Soil Sci*, 1964, 15: 9-23
- [9] Beckett P H T. Potassium-calcium exchange equilibria in soils: Specific adsorption sites for potassium. *Soil Sci*, 1964, 97: 376-383
- [10] 张会民, 徐明岗, 吕家珑, 等. 长期施肥对水稻土和紫色土钾素容量和强度关系的影响. *土壤学报*, 2009, 46(4): 640-645. Zhang H M, Xu M G, Lü J L, et al. Effect of long-term fertilization on potassium quantity-intensity relationship in paddy and purple soils (In Chinese). *Acta Pedol Sin*, 2009, 46(4): 640-645
- [11] 张会民, 徐明岗, 王伯仁, 等. 小麦-玉米种植制度下长期施钾对土壤钾素Q/I关系的影响. *植物营养与肥料学报*, 2009, 15(4): 843-849. Zhang H M, Xu M G, Wang B R, et al. Effect of long-term potassium application on Q/I relationship of potassium in soil under wheat-corn cropping system (In Chinese). *Plant Nutr Fert Sci*, 2009, 15(4): 843-849
- [12] Pasricha N S. Exchange equilibria of ammonium in some paddy soil. *Soil Sci*, 1976, 121: 267-271

- [13] Evangelou V P, Karathanasis A D, Blevins R I. Effect of soil organic matter accumulation on potassium and ammonium quantity-intensity relationships. *Soil Sci Soc Am J*, 1986, 50: 378-382
- [14] 陶春, 高明, 徐畅, 等. 农业面源污染影响因子及控制技术的研究现状与展望. *土壤*, 2010, 42(3): 336-343. Tao C, Gao M, Xu C, et al. Research status and prospect on influential factors and control technology of agricultural non-point source pollution: A review (In Chinese). *Soils*, 2010, 42(3): 336-343
- [15] Wei Y P, Chen D L, Davidson B, et al. Bio-economic strategy to combat non-point pollution in China. *Pedosphere*, 2005, 15: 156-163
- [16] 何毓蓉. 中国紫色土: 下篇. 北京: 科学出版社, 2003: 47-91. He Y R. Purple soils in China (2) (In Chinese). Beijing: Science Press, 2003: 47-91
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. Lu R K. Analytical methods for soil and agricultural chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [18] Wang F L, Alva A K. Ammonium adsorption and desorption in sandy soils. *Soil Sci Soc Am J*, 2000, 64: 1 669-1 674
- [19] Nommik H, Vahtras K. Retention and fixation of ammonium and ammonia in soils// Stevenson F J. Nitrogen in agricultural soils. *Agron Monogr* 22. Madison, WI: ASA, CSSA, and SSSA, 1982: 123-171
- [20] Blackmer A M, Pottker D, Cerrato M E, et al. Correlations between soil nitrate concentrations in late spring and corn yields in Iowa. *J Prod Agric*, 1989, 2: 103-109
- [21] Lumbanraja J, Evangelou V P. Binary and ternary exchange behavior of potassium and ammonium on Kentucky subsoilks. *Soil Sci Soc Am J*, 1990, 54: 698-705
- [22] Márton L. Effect of precipitation and fertilization on the changes in soil organic carbon (SOC). *Cereal Res Commun*, 2008, 36: 611-622
- [23] Schnier H F, Dattal S K, Mengel K. Dynamics of ¹⁵N-labeled ammonium sulfate in various inorganic and organic soil fractions of wetland rice soils. *Biol Fert Soil*, 1987, 4: 171-177
- [24] Miller R M, Jastrow J D. Hierarchy of root and mycorrhizal fungal interactions with soil aggregation. *Soil Bio Bioch*, 1990, 22: 579-584
- [25] Jastrow J D, Miller R M, Lussenhop J. Contributions of interacting biological mechanisms to soil aggregates stabilization in restored prairie. *Soil Bio Bioch*, 1998, 30: 905-916

Quantity-Intensity Relationship of Ammonium in Purple Soils Different in Land Use

Yuan Junji Peng Sili Yu Xiangyu Jiang Xianjun[†] Xie Deti

(College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract Quantity-intensity (Q/I) relationships of NH_4^+ in purple soils and purple paddy soils different in land use (paddy field, dry land, woodland and vegetable plot) were studied. It was found that in both 0~20 cm and 20~40 cm layers of the two soils the curve of NH_4^+ Q/I relationships were observed only when NH_4^+ activity ratios in the soils were low, suggesting release of nonexchangeable (or specifically adsorbed) NH_4^+ in the soils. NH_4^+ in the two soils ranged from 71.47 to 203.7 cmol kg^{-1} (mol L^{-1})^{-1/2} in potential buffering capacity (PBC), from 0.029 5 to 0.089 7 $\text{cmol}_e \text{ kg}^{-1}$ in labile NH_4 ($-\Delta\text{NH}_4^0$), from 0.187×10^{-3} to 1.255×10^{-3} (mol L^{-1})^{1/2} in equilibrium activity ratio ($\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$) and from 0.010 6~0.118 5 cmol kg^{-1} in specific adsorption sites ($\text{NH}_{4\text{-sas}}$). Correlation analysis and

path analysis indicate that the content of clay (<0.002 mm) is in extremely significant positive relationship with both PBC and $\text{NH}_{4\text{-sas}}$ ($p<0.01$). The effect of clay (<0.002 mm) is mainly indirect on PBC (indirect path coefficient, 0.585), but strong and direct on $\text{NH}_{4\text{-sas}}$. Positive linear relationships were observed of organic C with $-\Delta\text{NH}_4^0$ and $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ in all soil samples. The effect of organic C is high and direct on $-\Delta\text{NH}_4^0$ (direct path coefficient, 0.966), but indirect on $-\Delta\text{NH}_4^0$. The concentration of exchangeable NH_4^+ is positively related to $-\Delta\text{NH}_4^0$ ($r=0.876$ 4, $n=8$, $p<0.01$) and they are approximate in value. Moreover, exchangeable NH_4^+ is also positively related to $\text{AR}_{\text{NH}_4}^0$ ($r=0.983$ 7, $n=8$, $p<0.01$). This study clearly demonstrates that differences between the soils in clay and organic C are the main reason for the differences in exchangeable NH_4^+ and Q/I parameters between purple soils different in land use. The use of exchangeable NH_4^+ as indicator of NH_4^+ availability has a similar effect as the use of Q/I relationships.

Key words Purple soil; Quantity-intensity relationships; Nonexchangeable NH_4^+ ; Path analysis