

关于供氮指标的研究

II. 评价 EUF 析滤出的矿质氮在反映土壤供氮能力方面的效果

李生秀 贺海香 李和生 郭华

(西北农业大学, 712100)

STUDIES ON INDECES OF SOIL NITROGEN-SUPPLYING CAPACITIES

II. EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF MINERAL N RELEASED BY EUF IN REFLECTION OF SOIL NITROGEN-SUPPLYING CAPACITIES

Li Shengxiu, He Haixiang, Li Hesheng and Guo Hua

(Northwestern Agricultural University, 712100)

关键词 EUF (电超滤法), EUF-N, NH_4^+ -N, NO_3^- -N

为了评价土壤供氮能力,除了广泛应用化学浸取法外,也在探索和使用物理化学方法。近几十年来,在古典的电渗析基础上发展起的电超滤法 (Electro-ultrafiltration),即 EUF 法,是其中之受人注目者。

用 EUF 析滤土壤氮素作为供氮指标,已有不少报道^[4,6,7],但结果不一,解释各异^[5]。本文根据盆栽试验和不同方法浸出的矿质 N 素,论证 EUF 法浸出的矿质 N 素来源,评价在反映土壤供 N 能力方面的效果。

一、试验材料及方法

(一) 供试土壤 采用陕西杨陵 12 种肥力不同的土壤 (表 1)。土壤风干、过筛、混匀,选取分样,用作化学分析;其余用作盆栽试验。

(二) 盆栽试验 采用内径 10cm 的米氏盆,每盆装土 1.5 公斤。以多年生黑麦草作供试作物。每种土壤播种 18 盆,每盆留苗 20 株。播后随灌水加入含 P, S, K, Mg 的无氮混合营养液。生长期采用容量法灌水。灌水前,把渗漏到底盆中的水倾倒在培养盆中。培养盆经常用细铁丝扎孔,防止土壤紧实,通气不良。黑麦草于 6 月 10 日播种,分别在播后 120、265 及 325 天刈割 3 次。每次刈割后测定黑麦草干重及含氮量,并毁掉一些盆子取土,测定土壤中的矿质氮素。

(三) 化学分析 土壤有机质、全氮及植物全氮用常规方法测定,土壤非代换铵采用 Silva-Bre-

表 1 供试土壤的主要性质

土号	采土地点	土壤名称	有机质 (g/kg)	全氮	固定铵 ($\mu\text{g/g}$)	土号	采土地点	土壤名称	有机质 (g/kg)	全氮	固定铵 ($\mu\text{g/g}$)
1	三道源	斑黑油	8.77	0.98	270	7	农化站	红油土	15.56	1.48	286
2	二道源	红油土	8.17	0.77	240	8	校棉田	黑油土	15.31	1.49	250
3	二道源	红油土	6.71	0.79	240	9	夏家沟	红油土	6.71	0.75	240
4	三道源	河淤土	7.57	0.86	260	10	夏家沟	白垆土	3.44	0.32	214
5	夏家沟	黑油土	7.17	0.86	234	11	校农田	红油土	6.88	0.79	261
6	夏家沟	白垆土	6.88	0.68	209	12	寨东	白垆土	6.36	0.64	270

mer 法测定^[2]。EUF-N 采用西德制造的 Uogel EUF 724 型进行析滤。过程是：在中室放置通过 1mm 筛孔的土壤 5 克通电，仪器自动向中室加水 50ml，开始析滤。时间 39 分钟。前 30 分钟，温度为 20℃，电压为 200 伏；后 9 分钟，温度升至 80℃，电压升至 400 伏。每隔 5 分钟（最后一次 4 分）仪器自动由正、负极排出滤液。共收集 8 次。滤液定容后，测定其 NH_4^+-N （负极滤液）及 NO_3^--N （正极滤液）。与此同时，用水及 1mol/L KCl 浸取土壤的 NH_4^+-N 及 NO_3^--N （液土比为 5:1，振荡 30 分钟），以比较 EUF-N 与水及 KCl 浸取 N 之异同。另选 4 种土壤，以 20 和 80℃ 的蒸馏水分别浸取 6 次和 2 次（温度、时间、次数与 EUF 法相同），浸取液分别离心，倾出，定容，然后测定 NH_4^+-N 及 NO_3^--N 。上述各种方法浸取出的 NO_3^--N 及 NO_2^--N ，均用铍、硝连续流动分析仪测定^[1]。

二、试验结果

（一）EUF-N 与黑麦草吸氮量的关系

EUF-N 与黑麦草吸氮量之间的关系密切程度与析滤出来的氮素形态及析滤次数有关（表 2、3、4）。就形态来看， NO_3^--N 能较好地反映土壤的供氮水平，其总量与黑麦草吸氮总量间的相关系数为 0.745 ($n = 12$)，达到 1% 的显著水准；而 NH_4^+-N 则不能，相关系数仅为 -0.160，统计上不显著，两者之和与吸氮总量间的相关系数 (0.687, $n = 12$) 虽然达到 5% 的显著水准，但比仅用 NO_3^--N 计算者反而降低。就不同次数析滤的 NO_3^--N 与黑麦草吸氮量的关系来看，前 3 次与黑麦草吸氮量的相关系数比较稳定，也与 8 次析滤总量与吸氮量之间的相关系数无明显差异，均达到了 5% 的显著水准；以后析滤值与黑麦草吸氮量的相关系数不断下降，且多不显著。以上结果表明，用 EUF-N 作土壤的供氮指标，只要测定 NO_3^--N ，析滤 3 次即可。

（二）EUF-N 与黑麦草不同刈割期吸氮量的关系

如果在 200 伏电压、20℃ 温度下析滤出来的是土壤中原有的 NO_3^--N ，在 400 伏电

表 2 EUF 析滤的 NO_3^--N 及 NH_4^+-N ($\mu\text{g/g}$)

氮素形态	浸取次数	土壤编号											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
NO_3^--N	前 6 次	40.8	46.9	36.8	25.6	42.5	31.4	61.9	27.2	39.3	29.1	28.7	31.5
	后 2 次	3.2	4.5	2.0	3.8	3.7	2.0	4.5	2.0	4.3	3.3	1.7	2.6
NH_4^+-N	前 6 次	7.1	6.3	5.5	9.0	6.9	6.8	5.8	4.8	8.5	6.7	8.1	5.7
	后 2 次	4.0	4.5	3.5	4.4	4.2	3.8	3.2	3.5	4.1	4.3	4.5	4.3

表 3 不同收获期黑麦草吸收的 N 素 (mg/盆)

收获期	土壤编号											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
第 1 次	15.5	19.7	20.3	18.3	13.3	18.8	49.9	13.5	19.1	5.7	17.6	10.1
第 2 次	13.2	14.5	14.5	16.5	14.1	14.4	29.2	10.2	13.7	4.3	12.5	10.1
第 3 次	5.2	8.9	8.6	10.5	8.7	9.1	16.8	8.1	8.3	4.7	9.2	6.7

表 4 不同收获期黑麦草吸氮量与不同次数浸取的 EUF-N (NO_3^- -N, NH_4^+ -N 及 NO_3^- -N + NH_4^+ -N) 之间的相关系数

浸取次数	NO_3^- -N				NH_4^+ -N				NO_3^- -N + NH_4^+ -N			
	第 1 收获期	第 2 收获期	第 3 收获期	1—3 期之和	第 1 收获期	第 2 收获期	第 3 收获期	1—3 期之和	第 1 收获期	第 2 收获期	第 3 收获期	1—3 期之和
1—6	0.775	0.775	0.604	0.755	0.135	0.006	0.032	0.082	0.682	0.719	0.568	0.656
7—8	0.384	0.435	0.341	0.398	-0.591	-0.515	0.480	-0.561	0.124	0.197	0.124	0.147
1—8	0.762	0.749	0.593	0.745	-0.273	-0.148	-0.160	-0.222	0.656	0.699	0.553	0.687

$n = 12$; $r(0.05) = 0.576$; $r(0.01) = 0.708$.

压、80℃ 温度下析滤出来的是能反映土壤供氮潜力的低分子有机氮化物在阳极上的氧化产物,那么随着刈割次数增加,原有的 NO_3^- -N 减少,释放出来的后一部分氮素便会与以后收获物中吸收氮素的关系越来越密切。但计算表明, EUF 析滤的 NO_3^- -N 与黑麦草不同刈割期吸氮量之间的相关系数(表 4)均随析滤次数增加而下降。后 2 次,即在 400V、80℃ 温度下,析滤出来的 NO_3^- -N 与后 2 期吸氮量之间的相关系数,并未比第 1 期吸氮量明显提高。利用 1mol/L KCl 浸取第 1、2 期收获后土壤中的 NO_3^- -N 及 NH_4^+ -N,结果表明,第 1 期收获后,土壤中的 NO_3^- -N 几乎消耗净尽;第 2 期收获后,土壤中的 NH_4^+ -N 也残存不多。这证明高温、高电压情况下析滤出来的 NO_3^- -N 与黑麦草吸氮量无关,并非由于土壤残留较多的矿质氮素,使其作用未能发挥出来,而只能说明析滤的这部分硝态氮无法反映土壤的供氮潜力。

用 EUF 法析滤出来的 NH_4^+ -N 与第 2、3 期收获物中的氮量仍不相关,趋势与第 1 期收获物完全一样。即使在 80℃、400V 条件下也不例外。这表明,高温、高电压条件下析滤出来的 NH_4^+ -N 也不能反映土壤的供氮潜力。值得注意的是,第 1 次析滤出来的 NH_4^+ -N 与 3 期收获物中氮素的相关系数均为正,其它各次大多为负,而高温、高电压析滤出来的 NH_4^+ -N 与黑麦草吸氮量之间的负相关系数还接近或达到 5% 的显著水准。为什么会出现这种现象呢? Harrach 等人^[3]认为, EUF 析滤出的 NH_4^+ -N 既肩负着固定铵释放的信息,也提供了易矿化有机氮分解的信息。释放和分解会随着温度、电压升高而增加。因此,高温、高电压下析滤出来的 NH_4^+ -N 应当来自这两种氮源或其中之一。相关分析表明,这部分 NH_4^+ -N 与晶格固定的代换铵无关,相关系数仅为 0.120; 而和有机质之间的相关系数为 -0.689,达到 5% 的显著水准。进一步分析表明,与有机质的负相关系数高完全是由于 7、8 号土壤有机质高,而析滤的 NH_4^+ -N 较低所致。如果抽掉这两个土样,则其相关系数降低至 -0.029。由此可见,固定铵和有机氮这两种氮库都不是 EUF 析滤出来的 NH_4^+ -N 的直接来源。一个可能的解释是,高温、高电压条件下析滤出

来的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 仍来自土壤的代换性铵。相关分析证实了这种想法: 以 20°C 、 200V 条件下浸取的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 之和作代换铵看^[3], 这部分 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与其相关系数为 0.591, 达到 5% 的显著水准, 且不因抽掉某几种土样而发生显著变动。这种显著性和稳定性, 表明了它的可靠性, 代换铵难以反映土壤的供氮水平^[4], 因而其中的这一部分与黑麦草吸氮量间出现了负相关的异常现象。

(三) EUF-N 与 KCl 浸出氮之间的关系

EUF 法析滤出来的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 总量与 KCl 浸取值(表 5)虽较接近, 程度却因氮素形态而不同。析滤出的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 与 KCl 浸取者互有高低, 前者平均为 40.0, 后者为 $43.7\mu\text{g/g}$, 不管从绝对值或相对值(即差数占某种浸取值的百分数)来看, 差别均不很大, 两种方法浸取值间的相关系数为 0.856 ($n = 12$), 回归方程 ($y = 0.93x - 0.109$, y, x 分别为 EUF 及 KCl 析浸出的硝态氮)中的常数项很小, 回归系数接近于 1, 又从另一方面证明了 EUF 析滤土壤 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的能力类似于 KCl 的浸取, 并无其它特殊功能, 结合高温、高电压条件下析滤出来的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 不但与第 1, 也与第 2、3 期收获物中的氮素无关, 可以看出, Németh 等人关于 EUF 析滤出来 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 包括着一部分易矿化的有机氮, 能反映供氮潜力的论断是缺乏根据的。

表 5 用 KCl 及水浸取出来的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 及 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ($\mu\text{g/g}$)

浸取剂	氮素形态	土 壤 编 号											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
KCl	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	51.8	43.0	49.5	31.5	49.6	38.7	69.7	37.0	45.1	30.9	38.4	38.9
	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	14.9	14.0	11.2	15.9	16.1	13.3	22.4	19.3	15.2	24.2	14.0	9.9
	Σ	66.7	57.0	60.7	47.7	65.7	51.7	91.4	56.3	60.3	55.1	52.4	48.8
水	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	43.8	37.9	39.5	23.3	43.8	29.2	69.3	31.4	38.2	21.0	26.1	27.0
	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	2.7	3.4	2.7	3.6	3.5	2.8	2.3	6.4	3.1	3.1	1.7	2.1
	Σ	46.5	41.3	42.2	26.9	47.3	32.0	71.6	37.8	41.3	24.1	27.8	29.1

Σ 指 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 之和。

EUF 析滤出的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 显然比 KCl 浸取值低: 12 个土壤的平均值分别为 10.8 和 $15.9\mu\text{g/g}$ 。Németh 等人^[5]用 NH_4NO_3 试验, NH_4^+ 移动到负极后, 会获得电子, 变成 NH_3 气挥发, 造成 20% 左右的损失。如果把损失的 20% 包括在内, 则 EUF 析滤的 12 个土壤的平均值为 $13.5\mu\text{g/g}$, 与 KCl 浸取值相近。这为 EUF 所析滤的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 来自代换铵提供了另一证据。但 EUF 析滤出来的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与 KCl 浸取的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 并不相关 ($r = 0.115$, $n = 12$), 原因在于 7, 8, 11 号土壤中的 KCl 浸取值高, 而 EUF 析滤值偏低。抽掉这三种土壤, 则其相关系数为 0.790 ($n = 9$), 超过 1% 显著水准。这三种土壤异常的原因可能在于 EUF 未能把代换铵含量高的土壤中这类铵态氮完全析滤出来, 也可能在于析滤过程中有较多损失。

KCl 浸取的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与黑麦草吸氮量无关, 而 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 与其关系比 EUF 的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 有过之而无不及(表 6)。由此可见, 用 KCl 直接浸取的矿质氮至少与 EUF 法有同样的价值, 而简单方便又为 EUF 法所不及。

表 6 KCl 浸取出来的矿质氮与黑麦草吸氮量的相关系数

黑麦草吸氮量	土壤中 NO_3^- -N	土壤中 NH_4^+ -N	土壤中铵、硝态氮
第 1 期收获	0.802	0.204	0.778
第 2 期收获	0.793	0.106	0.749
第 3 期收获	0.614	0.221	0.630
总吸氮量	0.783	0.180	0.766

$n = 12, r(0.05) = 0.576, r(0.01) = 0.708$

(四) EUF 析滤出来的氮素与蒸馏水浸取出来氮素的关系

水是 EUF 析滤土壤氮素的介质。与水不同之处在于, 施加电压, 给予不同温度处理。为了解电压和温度对于氮素析滤的影响, 我们选出 4 种供试土壤, 模拟 EUF 析滤, 以 20 和 80°C 的热水进行浸取, 结果表明(表 7), NO_3^- -N 以第 1 次(20°C)浸取出来的数量最多, 第 2 次微量, 此后基本上无浸出, 即使 80°C 的热水也不例外。 NH_4^+ -N 以第 3 次浸出最多; 其它次, 量微而变化不大, 80°C 的热水亦未能增加。不管 NO_3^- -N 或 NH_4^+ -N, 均比 EUF 析滤出来的数量为小, 似乎表明了电压的作用。然而, 这种数量上的差别, 究竟是由于人工搅动不同于 EUF 中室的翻动, 而未能把土壤中的矿质 N 素完全浸取出来, 还是由于电压作用, 尚不能断定。为查明这一问题, 我们给 12 种供试土壤加入 5 倍的 15°C 蒸馏水, 采取类似于中室翻动的振荡(30 分钟), 然后过滤, 分别测定铵、硝态氮。结果(表 5), 除个别土壤, 两者浸出的 NO_3^- -N 数量相当接近, 测定值高度相关, 就 12 个土壤浸取的平均数来看, 30 分钟的水浸值与 30 分钟的 EUF 析滤值非常一致, 分别为 35.9 及 36.8 $\mu\text{g/g}$, 而略低于 39 分钟的析滤值(40.0 $\mu\text{g/g}$), 就其关系来看, 水浸值与 30 分钟析滤值之间的相关数为 0.924, 与 39 分钟析滤值之间的相关系数为 0.939, 均达到 0.01 的显著水准。但是水浸的 NH_4^+ -N 既低于 EUF 析滤值, 也低于不同温度热水分次浸取值; 两者的测定结果亦无关系 ($n = 12, r = 0.227$)。以上结果说明, 水温和电压对 NO_3^- -N 的浸取基本无影响, 对 NH_4^+ -N 的影响相当于 KCl 的作用。EUF 析滤无机氮素的功用突出地表现在这一方面。析滤出来的这部分氮素虽高于用水浸取的数值, 但由于 NH_4^+ -N 与黑麦草吸氮量无关, 因而 EUF 法的这种唯一功能也无什么实际意义。值得提出的是, 用水浸取的确态氮虽低于用 KCl 浸取的结果, 但与后者的关系非常密切 ($n = 12, r = 0.9820$)。而且, 用水浸取的 NO_3^- -N 与黑麦草 3 期收获物中吸氮量之间的相关系数分别为 0.824, 0.823 及 0.668, 比 EUF 法析滤的 NO_3^- -N 更密切。从这一点衡量, EUF 法甚至不及用水直接浸取。

表 7 蒸馏水分次浸取的 NO_3^- -N 及 NH_4^+ -N ($\mu\text{g/g}$)

土壤编号	NO_3^- -N				NH_4^+ -N				NO_3^- -N + NH_4^+ -N			
	1-3	4-6	7-8	1-8	1-3	4-6	7-8	1-8	1-3	4-6	7-8	1-8
1	26.4	0.1	0.0	26.7	3.8	1.3	0.9	6.0	30.2	1.4	0.9	32.7
11	17.2	0.1	0.0	17.3	1.1	2.5	1.6	9.2	21.8	2.6	1.6	26.5
9	19.2	0.1	0.1	18.4	3.1	1.5	1.1	5.8	22.4	1.6	1.2	24.2
12	22.4	0.1	0.0	22.5	3.1	1.0	0.6	4.7	25.5	1.1	0.6	27.2

$n = 12, r(0.05) = 0.576, r(0.01) = 0.708$ 。

参 考 文 献

1. 李生秀, 1990: 关于土壤供氮指标的研究。1. 对几种测定土壤供氮方法的评价。土壤学报, 第 27 卷 3 期, 233—240 页。
2. Bremner, J. M., 1965: Nitrogen availability indexes, In C. A. Black (ed.) *Methods of Soil Analysis*. Madison, Wisconsin. pp. 1324—1345.
3. Harrach, T., K. Nemeth and K. Werner, 1982: Effect of soil properties and soil management on the EUF-N fractions in different soils under uniform climatic conditions. *Plant and Soil*. 64: 55—61.
4. Houba, V. J. G., I. Novozamsky, A. W. M. Huybregts and J. J. Van Der Lee, 1986: Comparison of soil extractions by 0.01M CaCl₂ by EUF and by some conventional extraction procedures. *Plant and Soil*. 96:433—437.
5. Jankovic, M. and L. Wiklicky, 1980: Einfluss langjährig gesteigerter K- und P-Düngung auf die K- und die P-Dynamic im Boden sowie auf den Ertrag. *Landwirtsch. Forsch.* 32:283—291.
6. Németh, K. und L. Wiklicky, 1980: Erfahrungen mit der EUF Methode bei der Dungeberatung. *Kali-Briefe (Buntehof)*. 15(1).
7. Németh, K., I. Q. Makhum, K. Koch and H. Beringer, 1979: Determination of categories of soil nitrogen by electro-ultrafiltration (EUF). *Plant and Soil*. 53:445—453.
8. Smith, K. A. and Albert Scott, 1983: Continuous-Flow and Discrete Analysis. In K. A. Smith (ed.) *Soil Analysis*. pp. 115—164.