

王火焰,周健民.土壤钾素形态转化机制与测定方法优化的研究进展[J].华中农业大学学报,2023,42(6):35-42.  
DOI:10.13300/j.cnki.hnlkxb.2023.06.006

# 土壤钾素形态转化机制与测定方法优化的研究进展

王火焰<sup>1,2</sup>,周健民<sup>1</sup>

1. 中国科学院南京土壤研究所/土壤与农业可持续发展国家重点实验室,南京210008;
2. 中国科学院大学现代农业科学学院,北京100049

**摘要** 土壤钾素形态转化在土壤钾肥力提升与评价、钾肥高效施用技术和植物钾素营养调控等方面发挥着重要作用。近些年中国科学院南京土壤研究所土壤钾素研究团队在土壤不同钾素形态的区分方法及其含量范围、植物高效利用土壤钾的机制、土壤非交换态钾的释放机制及其影响因素,尤其是土壤非交换态钾的生物有效性评价方法等方面进行了一系列研究。基于强的四苯硼钠法,土壤非交换态钾含量在不同种类的土壤中存在最大值,通过交换和扩散提取的土壤非交换态钾可占土壤全钾的20%~60%。矿物非交换态钾释放主要取决于其他离子含量和环境钾浓度,植物高效吸收非交换态钾也主要取决于根系吸收低浓度钾的能力。证实土壤非交换态钾的形成和释放对土壤保钾能力及土壤钾的生物有效性起重要作用,建立了土壤非交换态钾总量的测定方法、土壤钾素变化测定方法以及土壤有效钾分级测定的方法体系。这些研究结果可为土壤钾素肥力的准确评价、预测和土壤钾素相关研究提供有力的方法手段,并将推动土壤钾素研究由定性、半定量向定量研究方向发展。

**关键词** 非交换态钾;土壤钾素变化;生物有效性分级;四苯硼钠;测定方法

**中图分类号** S153.1 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2023)06-0035-08

钾不仅是农作物生长必需的大量元素之一,也是土壤中含最高的大量营养元素。多数土壤全钾含量处于1%~2%,其中大部分钾不能被作物吸收利用,仅有小部分能够被当季作物吸收利用,施用钾肥已成为当前可持续农业的重要措施。我国地域广阔,从南到北、从东到西各种类型土壤钾素肥力状况差异很大,不仅是土壤钾形态和含量相差较大,外源钾肥施入不同类型土壤后的转化过程和向其他形态钾的转化比例也不同,这些都直接影响当季钾肥的施用效果和作物钾营养供给。了解不同类型土壤钾的形态转化、释放规律及其影响因素,建立不同类型土壤供钾能力评估和测定方法对指导农田钾素肥力培育,提高钾肥施用效果和保障农作物优质高产稳产具有重要的意义。本文就近年来中国科学院南京土壤研究所土壤钾素研究团队(以下简称团队)在土壤钾素形态区分方法及其含量范围、植物钾高效吸收利用土壤钾的机制、土壤非交换态钾释放机制及其影响因素,尤其是土壤非交换态钾生物有效性测定方法等方面取得的研究进展进行总结。

## 1 土壤非交换态钾与矿物钾的区分及其含量范围

土壤钾的形态依据钾在土壤矿物中存在位点和交换特性可分为水溶态钾、交换态钾、非交换态钾和矿物钾。其中水溶态钾和交换态钾的定义与测定方法相对成熟简单,其含量范围也较明确,而相对较为复杂的土壤非交换态钾仍有许多方面不够明确。土壤非交换态钾通常是指存在于层状硅酸盐矿物层间的钾,即那些处在强的吸附点上、不能通过一些盐溶液在短时间内浸提出来的钾<sup>[1]</sup>。也有将非交换态钾定义为易风化含钾矿物晶格内含有的钾和土壤内固钾矿物所固定的钾<sup>[2]</sup>。不同的研究中,非交换态钾也被称作非代换性钾、难交换性固定钾、缓效钾、迟效钾、有效性钾、层间钾等。目前土壤非交换态钾的含量是用1 mol/L硝酸煮沸10 min提取的土壤缓效钾减去1 mol/L醋酸铵法提取的速效钾来计算,并认为其含量占土壤全钾的2%~8%。同时,将土壤中1 mol/L沸硝酸法不能提取的钾归为土壤矿物钾,并

收稿日期:2023-11-02

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFD1500202);国家自然科学基金项目(40201027;40971176);公益性行业项目(201203013)

王火焰,E-mail:hywang@issas.ac.cn

认为其含量占土壤全钾的90%~98%<sup>[1]</sup>。

目前关于非交换态钾的定义和测定方法最大的问题是如何与矿物钾进行区分,团队开展了不同方法提取土壤钾素的机制和钾提取量方面的比较研究<sup>[3]</sup>,着重针对与常规方法提取原理不同的四苯硼钠法开展了系列研究。四苯硼钠法是基于四苯硼钠与溶液中钾形成溶度积较低的四苯硼钾沉淀来提取土壤中的钾。该法提取土壤钾素的量与其提取能力密切相关。该法提取力又取决于提取剂中四苯硼钠浓度、提取剂中添加的盐离子浓度、提取时间和提取温度等因素。在较低的四苯硼钠浓度(0.001~0.003 1 mol/L NaTPB)、不添加其他盐类、室温提取时间较短(如2 min)时,其提取的土壤钾量与土壤中醋酸铵可提取的钾量(连续3次提取累计)相当<sup>[4]</sup>。而较强的四苯硼钠法(0.25 mol/L NaTPB + 1.7 mol/L NaCl + 0.01 mol/L EDTA)可以提取出远高于常规沸硝酸法的土壤钾<sup>[4]</sup>。

基于强的四苯硼钠法,团队分别在25℃和45℃ 2种温度条件下,对来自全国不同区域的9种土壤样品进行了较长时间(1~40 d)的动态提取。发现9种土样随提取时间延长,强四苯硼钠法提取的钾量在初始阶段逐渐增加,但在25℃条件下提取20 d或在45℃条件下提取10 d后,各土样中可提取的钾量基本达到最大值,其后进一步延长提取时间至40 d,各土样中强四苯硼钠法可提取钾量基本保持不变。2种温度下用四苯硼钠法从各土壤中提取的最大钾量基本一致,占全钾的比例介于21%~56%,平均达40%左右<sup>[5]</sup>。通过分析四苯硼钠法提取的最大钾量与土壤全钾、沸硝酸提取钾和醋酸铵提取钾量之间的关系,发现该最大值与上述各项土壤钾指标都没有必然的相关性,说明四苯硼钠法提取出的钾是与常规方法完全不同形态的钾。因而可以得到结论,土壤中非交换态钾存在最大值,是可以与矿物钾进行区分的,并提出土壤非交换态钾最大值的测定方法是采用强的四苯硼钠法在45℃条件下提取10 d或在25℃条件下提取20 d。该方法测定的土壤非交换态钾最大值占土壤全钾的比例可达20%~60%,远高于当前文献中传统方法的2%~8%<sup>[5]</sup>。这一结果进一步证明了土壤非交换态钾的重要性,也解释了长期耗竭条件下作物吸收的钾有相当部分来源于1 mol/L沸硝酸不能提取的钾;在一些固钾能力较强的土壤中施入水溶性钾肥也会有一部分变成1 mol/L沸硝酸不能提取的钾。一些文献中将1 mol/L沸硝酸不能提取的钾直接归为矿物态

钾<sup>[6-7]</sup>,是不正确的。实际上即使是在土壤钾素强耗竭条件下,作物吸收的钾绝大部分仍然是非交换态钾,只是由于测定方法的局限性,人们将相当一部分的非交换态钾与矿物态钾相混淆,并因此妨碍了对土壤非交换态钾总量、作用和特性等方面的更深层认识。基于上述研究结果,团队将土壤非交换态钾定义为吸附于土壤粘土矿物层间的吸附位上、不能通过铵离子交换提取出来但能被四苯硼钠法通过扩散和离子交换作用完全提取出来的土壤钾。

## 2 土壤非交换态钾形成和释放的主要因素与机制

土壤非交换态钾在土壤供钾潜力中起着极其重要的作用。速效钾向非交换态钾的转化也即通常认为的“钾固定”,会暂时降低化肥钾施入土壤后土壤速效钾的供应强度。这一过程主要与土壤矿物特性有关,即土壤中2:1型矿物含量越高,其固钾能力越强。另外,土壤溶液中钾离子和铵离子含量对钾固定有直接的影响。由于钾离子和铵离子水合半径非常接近,一些2:1型矿物在被钾离子或铵离子占据时层间距较为紧密,矿物结构比较稳定,处于类似“锁定”状态。土壤中先前存在的钾离子或铵离子占据层间位点后,其他外源离子包括钾离子或铵离子就难以再进入层间了。因而先施钾肥可阻止后施铵的固定;反之,先施铵态氮肥,也可以降低土壤矿物对后施钾的固定。一些条件下,尽管铵的存在会显著抑制固钾能力强的土壤对外源钾的固定,但由于土壤中的铵随时间延长会逐渐因硝化作用而减少,铵对钾固定的抑制作用会随着时间延长而下降<sup>[8]</sup>。总之,土壤非交换态钾的形成主要与土壤矿物组成有关,也与土壤铵的水平以及层间钾的耗竭程度有关。

由于土壤非交换态钾在土壤钾素肥力中起着重要的作用。生产实践中人们更多关注非交换态钾的释放。一般认为非交换态钾的释放可能是一个与扩散相联系的交换过程<sup>[1]</sup>,另外矿物的溶解(如酸解作用)也会促进其释放,主要受矿物的结构特征和土壤溶液中离子浓度等因素的影响,目前对非交换态钾的释放机制还未完全了解。

通过研究不同溶液环境中黑云母、金云母、白云母、钾长石和蛭石等5种典型含钾矿物的释放特征,发现溶液环境中不同离子种类对不同钾矿物中钾的释放有直接影响。不同离子促进矿物中非交换态钾释放的顺序为: $H^+ \gg Ca^{2+} > Na^+ > H_2O >$

$\text{NH}_4^+$ 。溶液中铵离子的存在不仅未能促进钾的释放,反而显著抑制了各种矿物中钾的释放<sup>[9]</sup>。铵离子对非交换态钾释放的显著抑制作用(延长提取时间或次数也不能提取更多非交换态钾)解释了常规醋酸铵法可以明确区分提取土壤交换态钾与非交换态钾的原理。而在其他盐类甚至纯水中,矿物中非交换态钾的释放似乎不会停止,随提取时间延长和累计连续提取次数的增加,这些溶液中非交换态钾的释放量可以远远超过铵盐中释放的钾量<sup>[9]</sup>。在不更换上述溶液连续60 d的动态释放条件下,不同含钾矿物非交换态钾在上述不同溶液中的释放随时间延长,开始时溶液中钾浓度逐渐上升,其后都基本达到平衡,钾浓度达到最大值后不再增加,此时溶液钾浓度为矿物中非交换态钾的释放临界浓度<sup>[10]</sup>。这说明矿物中非交换态钾的释放取决于环境溶液中钾浓度与释钾临界值之间的关系。只有环境溶液中钾离子浓度低于释钾临界值时,矿物中非交换态钾才会释放,达到临界值后将不再发生净释放。不同种类矿物中非交换态钾的释放临界值存在显著差异,总体表现为黑云母 > 蛭石 > 金云母 > 白云母 > 钾长石。同种矿物的释钾临界值也显著受环境溶液中的伴随离子的影响,同一矿物中非交换态钾的释放临界值在不同溶液(等物质的量)中的顺序大致为:盐酸 >> 氯化钠 > 氯化钙 > 水 > 铵盐<sup>[10]</sup>。

不同矿物中非交换态钾的释放受环境溶液中其他离子存在的影响,钾释放和钾固定之间的平衡受溶液中钾离子浓度的制约,这说明矿物非交换态钾的释放过程主要是离子交换机制主导的扩散作用。即使是在0.02 mmol/L的盐酸溶液中,不同矿物钾的释放也受释钾临界值的制约,而不是酸溶解作用导致的钾释放随时间延长不断上升<sup>[10]</sup>。这也预示酸性条件下矿物钾释放加速,其机制仍然是氢离子的交换作用机制为主,而非矿物的溶解作用<sup>[10]</sup>。这一结论在强酸提取条件下的相关研究也得到了证实。采用化学分析、X射线衍射、中红外光声光谱以及原子力显微镜等方法研究1 mol/L沸硝酸法(10 min)、2 mol/L热盐酸法(2 h)和0.2 mol/L四苯硼钠法(80 d)提取条件下典型含钾矿物中钾的释放机制,发现沸硝酸和热盐酸提取条件下黑云母和白云母中通过氢离子与层间钾离子交换作用释放的钾占80%以上,而通过矿物溶解作用释放的钾不到20%<sup>[11]</sup>。2种矿物中都是四苯硼钠法提取的钾量远高于2种热酸法提取的钾量,四苯硼钠法提取过程中矿物结构离子铁、铝和硅释放量极低,产生了次生过渡矿物,形成

富硅表层,但均无明显的溶解特征,说明四苯硼钠提取条件下矿物中钾基本是通过层间交换反应来释放的<sup>[11]</sup>。强的四苯硼钠法能够高效提取土壤大量非交换态钾,其机制与矿物非交换态钾释放的机制完全吻合。一方面可以将溶液环境中的钾降到非常低的水平,远低于其释放临界值而促进非交换态钾的大量释放;另一方面提取液中存在大量钠离子,加速了与层间非交换态钾的交换作用而促进钾释放。2种强酸条件下典型矿物中释放的钾仍然是以氢离子交换作用而不是酸溶解作用释放的钾为主,这也预示在多数农田土壤条件下,一些原因(如植物和微生物活动)导致土壤局部酸化、促进土壤矿物中钾的释放并提升土壤钾的有效性,其钾源也主要来自矿物层间的非交换态钾,而不是对矿物的直接溶解作用<sup>[11]</sup>。

### 3 植物高效吸收利用土壤非交换态钾的主要机制

不同种类植物和同类植物的不同品种对土壤钾的吸收利用能力往往不同,其原因既源于不同植物对钾的需求不同,又源于不同植物对土壤中钾的吸收利用能力的差异。明确不同植物高效吸收利用土壤钾的机制对培育钾高效吸收利用品种、提高土壤钾资源和钾肥的利用效率具有重要的指导作用。一般认为,发达的根系、较强的根系吸收能力和根系分泌物对土壤钾的活化以及根际微生物活动对土壤钾的活化等都有可能发挥作用,但哪些机制最关键,目前尚未明确。

采用钾生物有效性不同的几种含钾矿物作为唯一钾源,比较钾吸收能力强的黑麦草和籽粒苋在不同矿物钾源下的钾吸收能力及其生长状况。发现不同含钾矿物中非交换态钾的生物有效性存在显著差异,黑麦草和籽粒苋地上部干物质质量和钾含量均表现为:黑云母 > 蛭石 > 白云母  $\approx$  金云母 > 钾长石<sup>[10,12]</sup>。在蛭石作为钾源条件下,黑麦草生长与正常营养液供钾相比无差异,植株吸钾量较正常供钾仅下降了29%,而籽粒苋生长显著受到抑制,其植株钾含量较正常供钾下降了92%<sup>[10]</sup>。正常供钾条件下,籽粒苋钾含量远远高于黑麦草,但在蛭石供钾条件下,黑麦草含钾量显著高于籽粒苋,这说明黑麦草利用蛭石中非交换态钾的能力远远超过籽粒苋。营养液培养条件下植株根系分泌物的结果表明,黑麦草分泌物中未检出有机酸,而籽粒苋中检出了一定

含量的草酸和柠檬酸<sup>[10]</sup>。含钾矿物添加有机酸的培养结果表明,高浓度的草酸和柠檬酸对含钾矿物中的非交换态钾有明显的活化作用,而低浓度时作用并不大<sup>[10]</sup>。黑麦草所具有的较强的利用矿物中非交换态钾的能力与有机酸的作用似乎无关。根系吸钾动力学的研究表明,黑麦草最大吸钾速率( $I_{\max}$ )远远高于籽粒苋,其根系吸收溶液钾的临界质量浓度为0.2 mg/L,远低于籽粒苋的26.3 mg/L<sup>[10]</sup>。能高效吸收非交换态钾的黑麦草根在较低的钾浓度时仍然能吸收钾,这与矿物中非交换态钾在低于其释钾临界值时才能释放的机制完全吻合<sup>[10]</sup>。因而不同植物利用土壤矿物中非交换态钾的机制主要取决于其根系吸收溶液中低浓度钾的能力,而根系分泌物的作用相对较小,这一结果可为植物钾高效吸收品种的筛选和培育提供依据。

## 4 土壤非交换态钾的作用与意义

土壤非交换态钾总量很高,其形成和释放对土壤供钾特性、供钾能力、因土施钾策略和钾肥高效施用技术的选择起着决定性作用。众多的研究表明,作物吸收的钾素中有相当一部分来自于土壤非交换态钾。连续种植条件下,作物在整个生育期内吸收的钾会远远超出土壤中交换态钾的含量,土壤交换态钾下降到一定的水平后几乎不再变化,而层间钾则有明显下降<sup>[13-16]</sup>。这些研究表明作物种植季吸收的钾源中,土壤非交换态钾有非常大的贡献。或者说,对于当季作物,通常人们认为的缓效钾(即非交换态钾)可能并不一定就是缓效的,完全有可能与速效钾一样是非常有效的。究其原因,一方面可能是非交换态钾与交换态和水溶态钾之间的转化较快,外源添加的水溶性钾肥在水分适宜的土壤中能较快达到不同形态钾之间的分配平衡,如在固钾能力较强的土壤中经过1 d的培养,约50%以上的外源钾就可以转化为醋酸铵法不能提取的非交换态钾<sup>[8]</sup>。也有研究表明,一些含钾矿物如蛭石和黑云母中非交换态钾的释放速率在纯水中分别可达57和89 mg/(kg·d),在0.01 mol/L氯化钙溶液中分别可达214和448 mg/(kg·d)<sup>[12]</sup>。这些研究结果直接证明土壤非交换态钾与交换态及水溶态钾的平衡速率相对于作物生育期而言是相当快的,并不是那么缓效。另一方面,作物根系吸收的钾是根际土壤溶液中的钾,离根系较远的水溶性钾尚未到达根际之前,随根际土壤溶液钾的耗竭,根际土壤的交换态钾和非交换态钾会相应释放,导致一些条件下根系对根际土壤非交换

态钾的吸收利用会优先于离根远的土壤中的水溶性钾,这也是非交换态钾在当季作物钾吸收中起重要作用的原因。

## 5 土壤钾素测定方法的优化

土壤非交换态钾无论是作为土壤有效钾库的库存主体,还是在当季土壤钾的有效供给方面都发挥着重要的作用。但最常用的土壤速效钾测定方法—中性醋酸铵法由于铵离子对非交换态钾释放的强烈抑制作用而不能提取土壤非交换态钾,因而该方法在准确表征不同类型土壤钾素生物有效性方面仍有所欠缺。另外,在土壤钾素肥力发生变化时,醋酸铵法测定的速效钾(值)的增减通常只能反应土壤钾素实际变化值的一小部分,而非全部。无论是准确反应土壤钾素生物有效性,还是准确指示土壤钾素盈亏等方面,常规土壤速效钾和缓效钾测定方法都存在明显的局限性,其测定结果通常是半定量,反应的多是变化趋势。在生产实践中依据常规土壤钾素测定值来准确预判土壤供钾潜力和土壤钾肥力变化程度仍然面临非常多的不确定性<sup>[17]</sup>,需要综合特定土壤的其他特性,才能得出正确的评估结论。因而建立更加准确的土壤钾素测定方法对推动土壤钾素相关研究非常重要。针对不同的研究目的,团队对土壤非交换态钾总量测定方法、土壤有效钾测定方法、土壤钾素变化测定方法和土壤钾素生物有效性分级方法进行了一系列优化研究,以下对这些研究作简要归纳。

### 5.1 土壤非交换态钾总量的测定方法

采用最强的四苯硼钠提取方法,在45℃连续振荡提取10 d以上,或在25℃连续振荡提取20 d以上。具体操作步骤如下:称取0.500 g土样于80 mL离心管中,加入3 mL混合提取液(0.25 mol/L NaTPB + 1.7 mol/L NaCl + 0.01 mol/L EDTA),25℃振荡提取20 d,或在45℃连续振荡提取10 d以上。振荡结束后加入25 mL混合终止剂(0.14 mol/L CuCl<sub>2</sub> + 0.5 mol/L NH<sub>4</sub>Cl)。沸水浴60 min使沉淀溶解,冷却后以5 000 r/min的转速离心5 min,然后取上清液稀释至适宜的倍数,用火焰光度计测定溶液中钾含量<sup>[5]</sup>。

该法提取的土壤非交换态钾量非常高,其含量主要与土壤相应含钾矿物的种类和特性有关。由于提取时间较长,该法将主要用于科学研究,可探讨土壤钾的库存形态、含量及其与土壤类型和土壤矿物之间的关系。对于生产实践而言,这一方法不具备

实用性。

## 5.2 包括易释放非交换态钾的土壤有效钾测定方法

目前常规醋酸铵法提取的土壤速效钾和沸硝酸法提取的缓效钾不能很准确地反映不同类型土壤或矿物中钾的生物有效性。其原因是植物吸收的土壤或矿物钾主要由两部分组成,其一是易释放的水溶态和交换态钾,其二是易于释放的非交换态钾,后者用常规方法难以准确评价。团队采用不同方法表征植物栽培前土壤中的钾素生物有效性,与其后1~8茬黑麦草的吸钾量进行比较和相关性分析,发现不加氯化钠提取时间为60 min的四苯硼钠法(简称1 h弱四苯硼钠法)可以很好地表征土壤钾素生物有效性。该法提取的不同类型土壤有效钾量不仅与第1、2茬,还与后面6茬黑麦草的吸钾量都有极显著的相关性,其表征土壤钾素有效性的准确性和在不同类型土壤上的通用性远远超过了常规的醋酸铵法<sup>[4]</sup>。该法具体操作步骤如下:称取0.500 g土样于80 mL离心管中,加入3 mL混合提取液(0.2 mol/L NaTPB + 0.01 mol/L EDTA),25 °C准确振荡提取60 min。振荡结束后加入25 mL混合终止剂(0.14 mol/L CuCl<sub>2</sub> + 0.5 mol/L NH<sub>4</sub>Cl)。沸水浴60 min使沉淀溶解,冷却后5 000 r/min离心5 min,然后取上清液稀释至适宜的倍数,用火焰光度计测定溶液中的钾含量<sup>[4]</sup>。

该方法提取的土壤有效钾量兼顾了全部醋酸铵法提取的速效钾和部分容易释放的非交换态钾,在不同类型的土壤上有较好的通用性,可以替代常规醋酸铵法用于一些富含2:1型黏土矿物的土壤有效钾的测定。对于与黑麦草吸钾能力类似的作物而言,土壤有效钾临界值可以暂定为200 mg/kg。土壤有效钾水平高于临界值时指示土壤钾供应充足或适量,低于该值可能存在缺钾风险<sup>[4]</sup>。未来针对特定作物,基于该法来评估土壤钾素肥力,还需要开展研究来建立新的评价指标体系。与黑麦草相比,吸钾能力更强或对钾需求更低的作物,采用该法的土壤有效钾临界值可能会低于200 mg/kg,反之可能会高于200 mg/kg。

## 5.3 土壤钾素变化测定方法

在土壤钾素肥力评价研究领域,土壤钾素变化测不准的问题一直未能解决。在固钾能力稍强的土壤中,增加或减少已知量的水溶性钾后,如何通过测土的方法较准确地测定出这一变化量?我国一些长期定位试验不施钾处理土壤到底耗竭了多少钾,到

目前为止尚无合适的测定方法来测土得到较准确的结果。测定土壤全钾量的变化在理论上可以解决这一问题,但土壤全钾量通常基数太大,当钾素变化量仅占全钾量的几个百分点时,土壤全钾测定过程中的取样或测定误差即可掩盖土壤钾的变化量。对于同一土壤,常规速效钾与缓效钾的变化可以部分反映该土壤钾的增减量,但并不是土壤钾的变化总量,其结果反映土壤钾素变化多属定性或半定量<sup>[17]</sup>。只有尽可能多地提取土壤中易变化的非交换态钾才有可能准确测定土壤钾素变化。团队通过在不同类型的土壤中外源添加不同量的钾肥,经干湿交替培养后,选取不同方法,并筛选四苯硼钠法提取剂组成和提取参数,计算和比较不同方法测定的外源钾的回收率及其误差范围,最终确定了可用于测定土壤钾素变化的方法。具体如下:取初始土壤和钾素变化后的同一田块土壤样品,在同等条件下,采用以下提取和分析方法进行测定,其差值基本可以反映同一田块土壤钾素耗竭或实际增加的钾量。取0.500 g过0.85 mm筛风干土壤,置于50 mL离心管,依次加入2 mL 2.5 mol/L NaCl+0.015 mol/L EDTA,1 mL的0.75 mol/L的四苯硼钠溶液,置于25 °C涡旋式恒温振荡器以200 r/min的转速连续振荡,依土壤钾素变化预计值的大小,提取时间1~24 h,土壤钾素变化较小时提取1 h,钾素变化较大时提取时间为8 h或更长。所有土样在同等条件下准确提取同等时间后,加入25 mL终止剂(0.5 mol/L NH<sub>4</sub>Cl+0.14 mol/L CuCl<sub>2</sub>)终止反应,然后置于沸水浴内煮沸60 min,沸水浴60 min使沉淀溶解,冷却后以5 000 r/min的转速离心5 min,然后取上清液稀释至适宜的倍数,用火焰光度计测定溶液中钾含量<sup>[18-19]</sup>。

这一方法适用于测定原始土壤样品与当前样品之间的土壤钾变化值,或测定土壤背景一致的长期定位试验不同处理间土壤钾的变化值。在测定土壤钾含量变化值后,通过测定土壤容重、土壤体积而计算出土壤中实际耗竭或者积累的钾量。

## 5.4 土壤非交换态钾生物有效性分级定量测定方法

土壤非交换态钾的转化及其生物有效性评价一直是土壤钾素研究的热点,常规土壤有效钾测定方法难以考虑土壤非交换态钾分级及其定量测定问题。原因是研究人员对土壤非交换态钾的含量及其作用认识不够充分,另外寻找非交换态钾生物有效性分级的依据和合适的方法具有一定的难度。强四苯硼钠法长时间提取土壤钾的结果证实土壤非交换

态钾总量非常高,但土壤中高含量非交换态钾对作物的有效性并不一样。一部分非交换态钾可以迅速向速效钾转化而对作物有较高的有效性,其他的只是在土壤钾素逐渐耗竭时才可能为作物所利用,甚至还有相当部分非交换态钾可能偶尔参与土壤钾素的转化平衡,实际上难以被作物利用。从非交换态钾的释放机制和规律可以推定其生物有效性主要与其释放速率有关。这一推测在不同矿物钾的生物有效性试验中得到了验证。5种含钾矿物在水、0.01 mol/L CaCl<sub>2</sub>、0.02 mol/L NaCl和0.02 mol/L HCl中释放60 d,其非交换态钾累计释放量和平均释放速率均表现为:黑云母 > 蛭石 > 金云母 > 白云母 > 钾长石,这也与矿物供钾条件下黑麦草和籽粒苋生长表征钾的生物有效性顺序一致<sup>[10]</sup>。

基于适宜提取力的四苯硼钠法可以高效地提取土壤中不同量的非交换态钾,其机制与植物根系对土壤钾的吸收较为类似。因而团队采用生物耗竭法和四苯硼钠化学浸提法对我国14种典型土壤有效钾的释放特性及其生物有效性进行了深入研究。结果表明,我国不同类型土壤有效钾含量差异极大,其释放过程均分为快速释放和稳定释放2个阶段。常规强度和高强度2种不同钾耗竭速率的盆栽试验结果表明,在累计释钾量高且释放速率快的土壤上,不施钾处理黑麦草累计生物量、总吸钾量和相对含钾量较高,表现出强的供钾能力,而累计释钾量低且释放速率慢的土壤上,其各项指标偏低,供钾能力较弱。根据黑麦草相对生物量(不施钾处理与正常供钾处理生物量的百分比)和不施钾处理黑麦草钾素丰缺系数的相关关系、高强度耗竭情况下黑麦草的生物量、含钾量和吸钾量改变的拐点确定生物耗竭条件下的土壤有效钾分级为高效钾、中效钾和低效钾的指标,并计算不同类型土壤相应等级的有效钾量。另外采用0.2 mol/L的四苯硼钠法对14种典型土壤的原始土进行不同时间段的非交换态钾提取,计算不同时间段对应的非交换态钾释放速率和相应速率对应的释放量。将四苯硼钠浸提条件下不同类型土壤中有效钾释放速率和释放量的结果与黑麦草生物耗竭实验的结果进行比对和拟合,建立了基于四苯硼钠法的土壤钾素生物有效性分级方法体系。四苯硼钠化学法测定的土壤高效钾量与黑麦草耗竭生物法得到的高效钾量,14种土壤线性方程拟合度 $R^2$ 达0.92,斜率为0.94,2种方法得到的土壤有效钾量线性方程拟合度 $R^2$ 达0.75,斜率为1.02,土壤有效钾总量线性方程拟合度 $R^2$ 达0.86,斜率为1.16<sup>[20]</sup>。上述

结果表明采用四苯硼钠法来进行土壤有效钾的生物有效性分级具有与黑麦草生物耗竭法非常类似的效果,其结果可以较准确地反映土壤库存的不同生物有效性的有效钾等级及相应含量。四苯硼钠法提取条件下钾的释放速率分级如下:高效钾,释放速率 $>12$  mg/(kg·min);中效钾,释放速率介于0.4~12 mg/(kg·min);低效钾,释放速率 $<0.4$  mg/(kg·min)。

具体方法介绍:同一土样称取若干份,每份0.500 g土样置于80 mL离心管中,加入3 mL混合提取液(0.2 mol/L NaTPB + 0.01 mol/L EDTA),25 °C分别振荡提取不同时间(5 s、10 min、30 min、4 h、24 h);另取土壤样用于测定土壤有效钾总量,加入3 mL较强的混合提取液(0.2 mol/L NaTPB + 1 mol/L NaCl),25 °C振荡提取1 h。每份样品提取时间准确控制(加提取剂开始计时,加终止剂结束计时),结束后加入25 mL混合终止剂(0.14 mol/L CuCl<sub>2</sub> + 0.5 mol/L NH<sub>4</sub>Cl)。沸水浴60 min使沉淀溶解,冷却后5 000 r/min离心5 min,然后取上清液稀释至适宜的倍数,用火焰光度计测定溶液中钾含量。(1)高效钾:用10 min 0.2 mol/L NaTPB提取的钾减去5 s 0.2 mol/L NaTPB提取的钾,若其值小于120 mg/kg,则0.2 mol/L NaTPB提取5 s的钾素为高效钾;若其值大于120 mg/kg,则用30 min 0.2 mol/L NaTPB提取的钾减去10 min 0.2 mol/L NaTPB提取的钾,若其值小于240 mg/kg,则0.2 mol/L NaTPB提取10 min的钾素为高效钾,若其值大于240 mg/kg,则0.2 mol/L NaTPB提取30 min的钾素为高效钾。(2)中效钾:用4 h 0.2 mol/L NaTPB提取的钾减去高效钾,若其值小于92 mg/kg,则4 h 0.2 mol/L NaTPB提取的钾减去高效钾。(3)低效钾:用1 h 0.2 mol/L NaTPB + 1 mol/L NaCl提取的钾(即有效钾总量)减去高效钾和中效钾。(4)无效钾:用全钾减去高效钾、中效钾和低效钾<sup>[20]</sup>。

该方法体系对土壤有效钾库进行了完整分级,可以对土壤钾素肥力有一个较全面准确的评估。高效钾的有效性基本与化肥钾有效性类似。中效钾的释放速率有限,在高效钾供应不足而主要依赖中效钾为钾源时,作物可能处于缺钾或潜在缺钾状态。未来还需要针对不同作物对土壤中效钾的吸收利用能力进行更多的研究。

## 6 小 结

土壤钾素肥力评价是一个传统的研究领域。由于常规化学分析方法的局限性,研究者对土壤有效

钾库主体-非交换态钾的认识仍不是十分清楚。本文对近些年来土壤非交换态钾总量、释放机制、土壤钾素变化及有效钾分级测定方法等方面的研究进展进行了简要总结。明确了土壤非交换态钾存在最大值,非交换态钾释放主要受环境溶液陪伴离子种类、浓度以及钾离子浓度的影响,植物高效吸收土壤钾的机制主要取决于其根系高亲和力钾通道在低钾浓度时的吸钾能力,以及非交换态钾的生物有效性主要取决于其释放速率等科学问题;建立了土壤非交换态钾总量测定方法,较醋酸法更适合不同类型土壤的土壤有效钾测定方法;构建了土壤钾素变化测定方法以及土壤非交换态钾的生物有效性分级测定方法体系。期望有助于研究者对土壤钾素形态转化、土壤钾素有效性的深入理解,并能促进相关成果在土壤钾素肥力培育、钾肥高效施用、提高钾资源利用效率和提升农产品产量与质量方面发挥更大的作用。

## 参考文献 References

- [1] 谢建昌. 钾与中国农业[M]. 南京:河海大学出版社,2000. XIE J C. Potassium in Chinese agriculture[M]. Nanjing: Hohai University Press, 2000(in Chinese).
- [2] 黄绍文,金继运. 土壤钾形态及其植物有效性研究进展[J]. 土壤肥料,1995(5):23-29. HUANG S W, JIN J Y. Research progress on soil potassium forms and their plant availability[J]. Soils and fertilizers, 1995(5):23-29(in Chinese).
- [3] 刘宏鸽,王火焰,周健民,等. 不同有效钾提取方法的原理与效率比较[J]. 土壤,2012,44(2):242-252. LIU H G, WANG H Y, ZHOU J M, et al. Comparing principles and efficiency of different methods for available potassium extraction[J]. Soils, 2012,44(2):242-252 (in Chinese with English abstract).
- [4] WANG H Y, SUN H X, ZHOU J M, et al. Evaluating plant-available potassium in different soils using a modified sodium tetraphenylboron method [J]. Soil science, 2010, 175 (11) : 544-551.
- [5] WANG H Y, CHENG W, LI T, et al. Can nonexchangeable potassium be differentiated from structural potassium in soils? [J]. Pedosphere, 2016, 26(2):206-215.
- [6] 黄凤球,李明德,郑圣先,等. 湖南省主要旱地土壤钾素释放特性与钾肥效应研究[J]. 湖南农业科学, 1994(2):38-40. HUANG F Q, LI M D, ZHENG S X, et al. Study on potassium release characteristics and potassium fertilizer effect of main dryland soils in Hunan Province [J]. Hunan agricultural sciences, 1994(2):38-40(in Chinese).
- [7] 黄绍文,金继运,王泽良,等. 北方主要土壤钾形态及其植物有效性研究[J]. 植物营养与肥料学报,1998,4(2):156-164. HUANG S W, JIN J Y, WANG Z L, et al. Native potassium forms and plant availability in selected soils from northern China [J]. Plant nutrition and fertilizer science, 1998, 4 (2) : 156-164(in Chinese with English abstract).
- [8] 王火焰. NPK肥料在土壤中的交互作用与养分的形态转化 [R]. 南京:中国科学院南京土壤研究所. 2001. WANG H Y. Interaction of N, P, K fertilizers and their influences on nutrients transformation in soils [R]. Nanjing: Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, 2001 (in Chinese with English abstract).
- [9] 沈钦华,王火焰,周健民,等. 含钾矿物中钾的释放及其与溶液环境中离子种类的关系[J]. 土壤,2009,41(6):862-868. SHEN Q H, WANG H Y, ZHOU J M, et al. Dynamic release of potassium from potassium bearing minerals as affected by ion species in solution [J]. Soils, 2009, 41(6) :862-868 (in Chinese with English abstract).
- [10] WANG H Y, SHEN Q H, ZHOU J M, et al. Plants use alternative strategies to utilize NEK in minerals [J]. Plant and soil, 2011, 343: 209-220.
- [11] LI T, WANG H Y, ZHOU Z J, et al. A nano-scale study of the mechanisms of non-exchangeable potassium release from micas [J]. Applied clay science, 2015, 118:131-137.
- [12] 沈钦华. 含钾矿物中钾的释放及植物有效利用机制研究[D]. 北京:中国科学院大学,2009. SHEN Q H. Study on the release of potassium from potassium-bearing minerals and the effective utilization mechanism of plants [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2009 (in Chinese with English abstract).
- [13] 金继运. 土壤钾素研究进展[J]. 土壤学报,1993,30(1):94-101. JIN J Y. Advances in soil potassium research [J]. Acta pedologica sinica, 1993, 30(1) :94-101 (in Chinese with English abstract).
- [14] 陈防,鲁剑巍,万运帆,等. 长期施钾对作物增产及土壤钾素含量及形态的影响[J]. 土壤学报,2000,37(2):233-241. CHEN F, LU J W, WAN Y F, et al. Effect of long term potassium application on soil potassium content and forms [J]. Acta pedologica sinica, 2000, 37(2):233-241 (in Chinese with English abstract).
- [15] RAO C S, RAO A S, RUPA T R. Plant mobilization of soil reserve potassium from fifteen smectitic soils in relation to soil test potassium and mineralogy [J]. Soil science, 2000, 165(7) : 578-586.
- [16] PRAKASH V, KUNDU S, GHOSH B, et al. Yield response of soybean (*Glycine max*) and wheat (*Triticum aestivum*) to potassium and changes of potassium status in soil after long-term sequential cropping [J]. Indian journal of agricultural sciences, 2002, 72:514-518.
- [17] 王火焰,朱树国,周健民,等. 常规方法准确测定土壤有效钾素变化可能性的探讨[J]. 土壤通报,2006,37(5):954-960. WANG H Y, ZHU S G, ZHOU J M, et al. A discussion on the possibility of accurate quantifying the variation of available K

- in the soils by common methods[J].Chinese journal of soil science, 2006, 37 (5) : 954-960 (in Chinese with English abstract).
- [18] 程炜. 土壤钾素变化的定量测定方法与有效钾库容量研究[D]. 南京:中国科学院南京土壤研究所, 2006. CHENG W. Study on quantification of variation of available K in soil and pool of soil non-exchangeable K[D].Nanjing: Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, 2006(in Chinese with English abstract).
- [19] 王火焰, 朱树国, 周健民, 等. 运用四苯硼钠法准确测定土壤有效钾素变化的初步探讨[J]. 土壤, 2007, 39(2): 231-237. WANG H Y, ZHU S G, ZHOU J M, et al. Accurate quantification of variation of available K in soil with NaBPh<sub>4</sub> extraction method [J].Soils, 2007, 39(2): 231-237 (in Chinese with English abstract).
- [20] LI T, WANG H Y, ZHOU Z J, et al. A new grading system for plant-available potassium using exhaustive cropping techniques combined with chemical analyses of soils[J/OL].Scientific reports, 2016, 6: 37327 [2023-11-02]. <https://doi.org/10.1038/srep37327>.

## Progress on transformation mechanism of potassium forms and optimization of methods for measuring potassium in soil

WANG Huoyan<sup>1,2</sup>, ZHOU Jianmin<sup>1</sup>

1. *Nanjing Institute of Soil Science/State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;*  
 2. *College of Advanced Agricultural Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

**Abstract** The transformation of potassium (K) forms in soil plays an important role in the improvement and evaluation of potassium fertility in soil, efficient fertilization techniques of potassium, and regulation of potassium nutrition in plants. In recent years, the team of studying potassium in soil at Nanjing Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, has carried out a series of studies on the differentiation method and content range of different forms of potassium in soil, the mechanism of efficient utilization of potassium in soil by plants, the release mechanism of non-exchangeable potassium (NEK) in soil and its influencing factors, especially the method of evaluating the bioavailability of non-exchangeable potassium in soil. The content of non-exchangeable potassium in soil had a maximum value in different types of soil based on the results of soil K extraction with a strong sodium tetraphenylboron (NaTPB) method. The non-exchangeable potassium extracted through exchange and diffusion can account for 20% to 60% of the total potassium in the soil. The release of non-exchangeable potassium from minerals mainly depends on the content of other ions and the concentration of potassium in environment, and the efficient absorption of non-exchangeable potassium by plants depends on the ability of root systems to absorb potassium at low concentrations as well. It has been confirmed that the formation and release of non-exchangeable potassium in soil play an important role in the soil holding capacity and bioavailability of potassium in soil. The new methods for measuring the total amount of non-exchangeable potassium in soil, determining changes of potassium in soil, and grading plant-available potassium in soil have been established. It will provide powerful methods and means for accurately evaluating and predicting the potassium fertility in soil, and studies related to soil potassium, which will facilitate the transition of studying potassium in soil with the qualitative and semi-quantitative methods to the quantitative methods.

**Keywords** non-exchangeable potassium (NEK); changes of potassium in soil; grading of bioavailability; sodium tetraphenylboron (NaTPB); method for determination

(责任编辑:张志钰)