

氣態氨在粘土礦物表面上之固定作用研究¹⁾

莊作權 陳鴻基 鄭宏寬²⁾

(接受刊載日期：中華民國83年3月2日)

摘要：銨的固定與釋放乃關係著土壤供應作物氮源的重要機制，以往強調土壤溶液中銨離子的固定，現考慮由氮肥施用轉成氨氣，再進一步轉變成銨離子被土壤固定，以減少氮肥揮失為本試驗研究的主要目的。本試驗研究乃探討台灣十二種代表性土壤粘粒對氣態氨的吸附固定情形，並就粘土礦物本身性質和結構上的差異，來討論影響氣態氨吸附固定的關鍵。試驗結果顯示各處理在銨的固定量上，隨著加入銨離子濃度的增加而增加，氨轉變成銨離子被固定的淨值顯然受到粘土礦物的種類和含量、有機質含量、粘粒所佔的比例等特性的影響很大。

關鍵詞：氣態氨吸附固定、粘土礦物

前 言

土壤氮素之供應受到了土壤粘粒對銨的吸附、固定和釋放等因素的影響，而這些效應對作物生長很重要⁽⁶⁾⁽⁷⁾，如土壤粘粒所固定的 NH_4^+ 能當作土壤供應作物氮素的儲存庫，能夠慢慢釋出供作物吸收利用⁽⁸⁾。根據前人的研究，土壤中的銨除了吸附在礦物表面外，一部份則會進入到粘礦層間內被固定成非交換性銨，尤其是膨脹性粘土礦物，因此該種非生物性的銨固定化作用（ammonium fixation）與土壤供氮能力確是有極密切的關係。

以台灣現行耕作型態而言，土壤氮素肥力的補充多半以化學肥料（如尿素、硫酸銨等）為主流，再輔以有機堆肥。這些氮肥轉變成作物所吸收的無機態銨離子後，有些會經由淋洗

、脫氮、揮失、甚至土壤粘粒的吸附固定等途徑損失掉，不但造成經費上的浪費，且會造成環境的污染。有關離子態銨在土壤中被膨脹性粘土礦物吸附固定的機理，以及粘土礦物種類與含量、陽離子種類、溫度、乾濕作用、粘礦表層電荷等效應對銨固定的影響等試驗，本實驗室都已有研究⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾，然而就氣態氨被粘土礦物吸附固定的情形則少有探討。根據Mortland (1958)⁽²⁾，Mortland和Wolcott (1965)⁽²⁾，以及Nommik (1965)⁽⁷⁾指出，土壤有機質能夠將氣態氨吸附固定後形成一種抗生物性分解的複合物質，但粘土礦物對其氣態氨的吸附固定機制則尚未知曉，若土壤中的粘土礦物也能吸附固定相當的氨量，則這對減少土壤氮素肥力的揮失非常重要。

以下僅就前人有關於粘土礦物在氮素之吸附固定上的效應作說明，以期能更加了解其理

1) 本試驗承蒙國科會 NSC 82-0115-C005-01-052B 補助經費，謹申謝忱。

2) 國立中興大學土壤系教授、助教、研究生。

論上的鍵結機制，且實際應用於田間，以提升氮肥的有效性。

一、 NH_4^+ 在粘土礦物上的固定作用：

早期對於 NH_4^+ 在粘土礦物上固定作用的研究乃是參照了 K^+ 固定的模式。Nommik (1965)⁽²⁷⁾指出以 K^+ 和 NH_4^+ 飽和的蛭石及已風化的伊來石類會因 K^+ 和 NH_4^+ 之套入矽酸鹽層際空間，而使層際空間收縮， K^+ 和 NH_4^+ 因此被固定住形成非交換性者。Page和Baver (1940)⁽²⁸⁾曾提出晶格孔洞的理論，指出粘土礦物單位晶格表面暴露的氧原子，其排列成正六角形，當中構成一直徑約 2.8\AA 的孔洞， K^+ 和 NH_4^+ 之直徑恰好符合此 2.8\AA 者，因此能完好地套入孔洞中，且能緊密地被晶格內所帶負電荷所吸引；而具較大直徑的陽離子則無法套入孔洞中，因此其固定鬆散且易受他種陽離子所影響。

一般而言，粘土礦物對於陽離子的固定作用主要是受到了陽離子種類及粘土礦物特性的影響 (Nommik, 1965)⁽²⁷⁾。層際之同構替代作用造成了負電荷，該負電荷程度之大小及來自不同層間電荷來源之貢獻決定層際之鍵結強度，因此影響粘土礦物膨脹、收縮的特性。

早期研究者對於 K^+ 在伊來石類粘土礦物上之交換反應指出包含水溶性鉀、交換態鉀及固定態鉀之不同型態交換位置，其間達到一動態平衡，而 NH_4^+ 的性質與 K^+ 相類似。Nommik (1957)⁽²⁵⁾指出不同型態 NH_4^+ 和 K^+ 的總量彼此間達成平衡；即水溶性 $(\text{NH}_4^+ + \text{K}^+) = \text{交換態}(\text{NH}_4^+ + \text{K}^+) = \text{固定態}(\text{NH}_4^+ + \text{K}^+)$ 。Wiklander (1950)⁽²⁷⁾和Nommik (1957)⁽²⁵⁾，以及Newman和Oliver (1966)⁽²⁴⁾皆曾提出一部份固定態 NH_4^+ 能參與交換的反應。Lamn和Nadafy (1973)⁽¹⁸⁾研究丹麥土壤指出： NH_4^+ 的平衡狀態可表示成水溶性 $\text{NH}_4^+ = \text{交換態}\text{NH}_4^+ = \text{過渡態}\text{NH}_4^+ = \text{固定態}\text{NH}_4^+$ ，其間各階段平衡速率各不相同。

二、 NH_3 在粘土礦物上的吸附固定作用：

NH_3 在土壤中主要以氣態型式存在 (尿素、氰胺化合物等有機氮素所分解)，也有一部份可溶於土壤溶液中。早期曾有多位學者如Mortland (1958)⁽²²⁾，Mortland和Wolcott (1965)⁽²³⁾，Broadbent和Stevenson (1966)⁽¹⁰⁾，Parr和Papendick (1966)⁽³⁰⁾提出 NH_3 在土壤中被有機質吸附固定的特性：(1)在物理特性上， NH_3 可與土壤有機質以氫鍵結合。藉由擴散之移動和氣相 NH_3 達成動態平衡。(2)在化學特性上， NH_3 可在土壤膠體上特殊吸附位置結合，並在土壤中緩慢移動。 NH_3 結合土壤無機粘粒、腐植質，自其中獲取 H^+ 而轉變為 NH_4^+ ，亦能不可逆地和有機質作用，形成 NH_3 -organic matter complexes。在上述物理化學特性上的描述似可完美闡釋 NH_3 在粘土礦物上被吸附固定的實況，也因此有系統性地建立其反應的機制。

此後，陸續有多位學者如Mattson和Koutler-Andersson (1943)⁽²¹⁾，Scheffer和Ulrich (1960)⁽²¹⁾，Mortland和Wolcott (1965)⁽²³⁾，Lindbeck和Young (1965)⁽¹⁹⁾，以及Flaig (1950)⁽¹³⁾對 NH_3 -organic matter complexes作仔細研究，認為可能是 NH_3 與某些土壤有機質中的木質素、單寧蛋白質、纖維醣醇類等物質的衍生物經化合作用聚合而成。在 NH_3 吸附固定的情況上，Sohn和Peech (1958)⁽³⁴⁾指出所有礦質土壤中，以含大量有機質的酸性土能吸附固定的 NH_3 量最多。Burge和Broadbent (1961)⁽¹¹⁾研究含14%~43%碳量的乾有機質土對 NH_3 之吸附固定量，發現 NH_3 吸附固定量和碳含量呈線性相關。Nommik和Nilsson (1963)⁽²⁵⁾，Young (1964)⁽²⁶⁾，Mattson和Koutler-Andersson (1942, 1943)⁽²¹⁾，Shoji和Matsumi (1961)⁽³²⁾，Nyborg (1969)⁽²⁸⁾亦有從事相同的研究。礦質土所含有機質部份對 NH_3 的

吸附固定作用十分複雜，經過 NH_3 處理之礦質土其全氮含量應包括了被有機質吸附的 NH_3 及被粘粒固定的 NH_4^+ ，縱然已有許多可除去土壤礦質部份干擾的程序已被提出（Sohn和Peech，1958），（Nommik和Nilsson，1963），（Nyborg，1969）⁽³⁴⁾⁽²⁶⁾⁽²⁸⁾，但從土壤全氮含量之增加來推估 NH_3 吸附固定量之多寡並不十分正確，因為經 NH_3 處理的土壤，在pH值升高的同時亦會被氨基化合物、氨基醣類釋出 NH_3 所干擾。Nommik和Nilsson（1963）⁽²⁸⁾建議使用 ^{15}N 標示 NH_3 ，該種追蹤技術改進了 NH_3 吸附固定測定上的缺失，卻是一大突破。因此研究有關氣態氮被台灣不同代表性土類粘粒吸附固定的機制是為本計劃研究的重點。

材料與方法

一、土壤理化性質及粘土礦物分析

採集台灣十二種代表性土壤，經風乾後磨碎，過2 mm篩目後備用，並分離粘粒。其他土壤的一般分析如下：

- (1)粒徑分析：採比重計法。（Gee和Bauder，1986）⁽¹⁴⁾
- (2)pH測定：水土比1：1（v/w）玻璃電極法。（Jackson，1958）⁽¹⁶⁾
- (3)有機質的測定：源自Walkley-Black濕燒法。⁽²⁶⁾
- (4)CEC的測定：醋酸鉍法。（Polemio和Rhoades，1977）⁽³¹⁾
- (5)膨脹性粘土礦物之測定。⁽⁹⁾

二、預備實驗及前處理

將標準粘土礦物（高嶺石、伊來石、蛭石、蒙特石等），用1 N CaCl_2 飽和後，冷凍乾燥，稱取標準粘土礦物1 gm置入10 ml小燒杯內，放入裝有0, 20, 40, 60, 80, 100 ppm NH_4Cl 10 ml及2 N NaOH 10

ml之大三角瓶內，於 $35^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ 下平衡兩天後，利用如下反應：

$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ （揮失被粘土礦物吸附固定）以Silva和Bremner法⁽²⁸⁾測定固定態鉍量。再利用十二種台灣代表性土壤中所抽取出之粘粒，同上步驟進行氮固定試驗。

- 三、固定態鉍的測定方法（J.S. Silva和J.M. Bremner，1966）稱取土壤粘粒0.5 gm置於耐高熱塑膠瓶內，加入20 ml的 KOHBr （隨配隨用，除去0. M和exchangeable NH_4^+ ），搖勻靜置2小時後，加dist. H_2O 定量到50 ml，於 80°C — 100°C 煮沸10分鐘、置冷、離心（2000 rpm，5 min），倒上清液，加0.5 M KCl 定量到50 ml，離心、倒上清液，重複上步驟洗三次，再加入20 ml 5N HF ：1N HCl 持續振盪24小時後，使用Kjeldahl蒸餾法，測定固定態鉍量。

結果與討論

供試土壤之理化性質及粘土礦物含量分析（表一、表二）。供試土壤的粘粒在不同濃度鉍溶液與鹼反應後，氣態氮在粘土礦物表面上吸附，再進一步轉變成鉍離子在粘礦層間被固定的量（表三）。實驗過程控制在 $35^\circ \pm 2^\circ\text{C}$ 的溫度下持續二天以不同濃度鉍溶液與鹼反應所進行的氣態氮吸附固定試驗，不加鉍溶液的處理視為空白試驗，所測得鉍固定量為土壤原有固定態鉍含量。由結果顯示十二種供試土壤粘粒在不同濃度鉍溶液與鹼反應後對氮的吸附固定量都有增加的趨勢（表三），顯示氮在土壤粘粒上的吸附固定作用會隨鉍離子濃度之增加而增加。

圖一～圖四分別是代表十二種供試土壤粘粒在不同鉍濃度與鹼反應後，所能夠固定鉍的

表一：供試土壤之理化性質

Table 1. Physical and chemical properties of the soils used in experiments

土 類	土 系	pH	CEC coml/kg	有機質 %	砂 粒 %	坩 粒 %	粘 粒 %	質 地
砂頁岩老沖積土	坎子頭 Kn	5.2	9.62	0.73	50	34	16	L
砂頁岩新沖積土								
石灰性	岸內 An	7.1	8.75	0.86	53	38	9	SL
非石灰性	柳營 Ly	6.8	11.24	1.32	48	40	12	L
粘板岩老沖積土	五魁寮 (4) Wl	5.6	10.03	2.34	55	20	25	SCL
	五魁寮 (13) Wl	6.1	10.34	1.18	43	36	21	L
粘板岩新沖積土								
石灰結核	二林 Eh	7.2	15.48	2.78	38	30	32	CL
石灰結核	鹿港 Lu	7.0	11.82	2.54	16	35	49	C
砂頁岩粘板岩沖積土								
石灰性	中萬甲 Cw	6.2	12.70	1.16	51	29	20	L
非石灰性	中禮 Cx	5.7	10.79	1.48	52	26	22	SCL
台 灣 粘 土								
石灰結核	善化 Sk	7.3	17.24	1.43	11	51	38	SiL
非石灰性	五甲勢 Wu	6.7	16.61	1.22	12	51	37	SiCL
紅 壤	大埔美 Tf	4.8	10.92	2.19	22	42	36	CL

表二：供試土壤之粘土礦物相對含量

Table 2. Relative amounts of the clay minerals in the soil used in experiments

土 類	土 系	高嶺石	雲母	蛭石	綠泥石	蒙特石	長石	石英
砂頁岩老沖積土	坎子頭		+++	++		+		
砂頁岩新沖積土								
石灰性	岸內	+	+++	++	+	++		
非石灰性	柳營		++	+		+	+	+
粘板岩老沖積土	五魁寮 (4)	++	++++	+	++	+	+	+
	五魁寮 (13)		++	+			+	+
粘板岩新沖積土								
石灰結核	二林	+	++++	+	+	++	+	+
石灰結核	鹿港	+	+++	+	+		+	+
砂頁岩粘板岩沖積土								
石灰性	中萬甲	++	+++	+	++	+	+	
非石灰性	中禮		++	+		+	+	
台 灣 粘 土								
石灰結核	善化		+	+			+	
非石灰性	五甲勢		++	+	+	+	+	
紅 壤	大埔美		+++	++				+

很多量：++++；多量：+++；中量：++；少量：+

表三：供試土壤粘粒在不同銨濃度與鹼反應後氣態氮的固定量

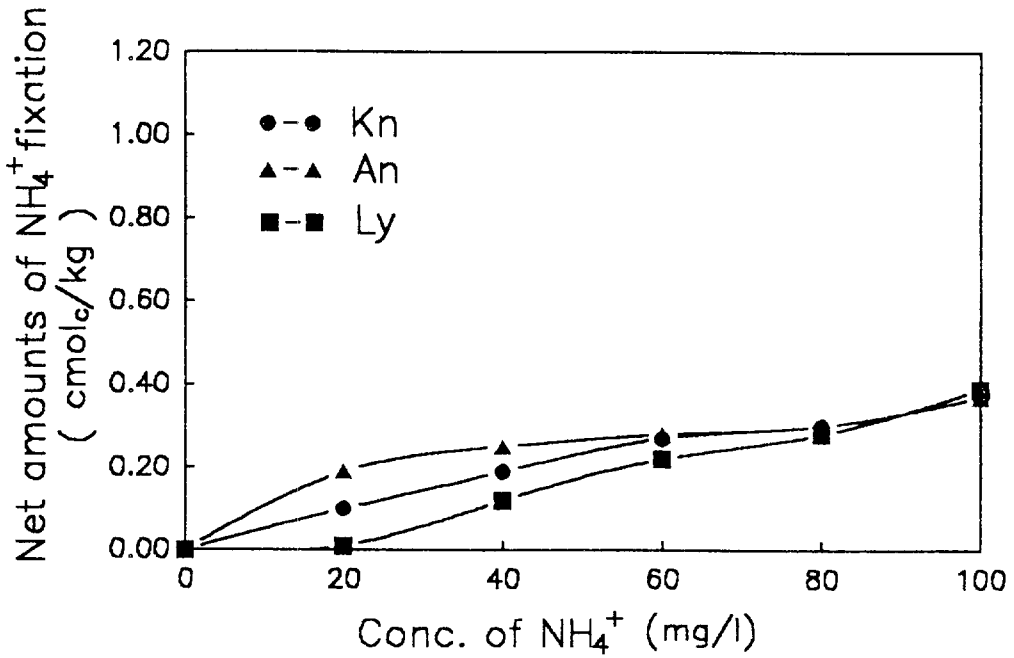
Table 3. Amounts of ammonia fixation on the reaction of different conc. of ammonium and alkali in the soil clays used in experiments

土 類	土 系	銨 離 子 濃 度 (mg l ⁻¹)					
		0	20	40	60	80	100
		—— cmole kg ⁻¹ ——					
砂頁岩老沖積土	坎子頭	1.28	1.38	1.47	1.55	1.58	1.65
砂頁岩新沖積土							
	石灰性 岸 內	1.52	1.71	1.77	1.80	1.82	1.89
	非石灰性 柳 營	2.51	2.52	2.63	2.73	2.79	2.90
粘板岩老沖積土	五魁寮(4)	4.98	5.19	5.21	5.21	5.32	5.34
	五魁寮(13)	1.74	1.90	1.95	1.95	1.97	2.02
粘板岩新沖積土							
	石灰結核 二 林	5.47	5.72	5.79	5.82	5.85	5.91
	石灰結核 鹿 港	6.28	6.78	6.85	6.87	7.09	7.09
砂頁岩粘板岩沖積土							
	石灰性 中 萬 甲	3.75	3.78	3.79	3.82	3.83	4.12
	非石灰性 中 檀	3.98	4.02	4.03	4.04	4.07	4.13
台 灣 粘 土							
	石灰結核 善 化	3.59	3.67	3.77	3.78	3.78	3.85
	非石灰性 五 甲 勢	3.20	3.72	3.87	3.90	3.99	4.37
紅 壤	大 埔 美	2.75	2.77	2.79	2.79	2.85	3.08

續號：TK 185-2

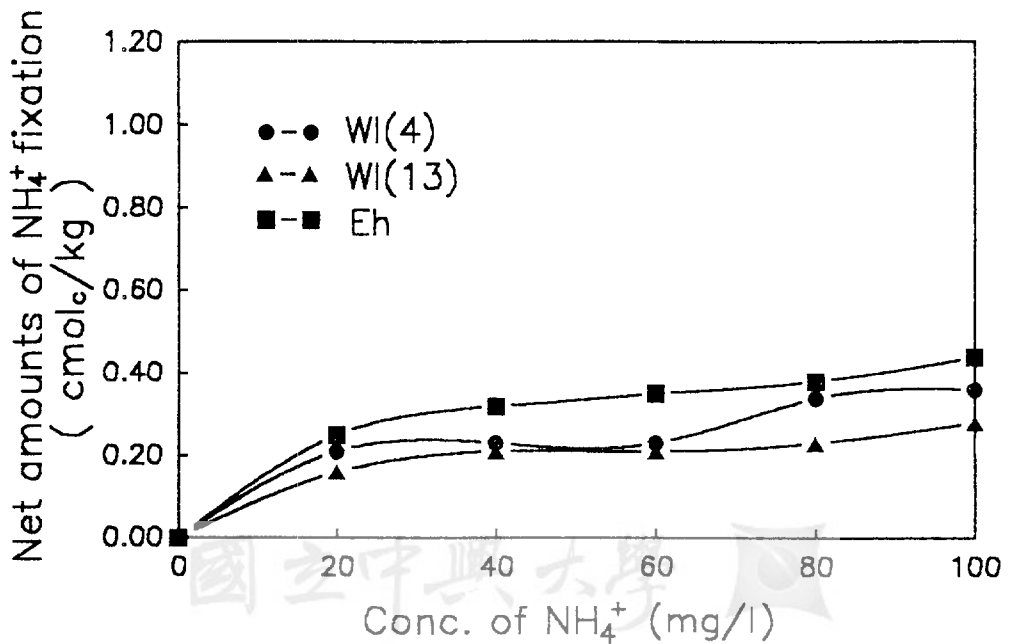
淨固定量。由圖一中得知坎子頭系 (Kn)、岸內系 (An)、柳營系 (Ly) 等三種土壤在不同銨離子濃度與鹼反應後所固定的淨銨量的比較上，於較低銨濃度範圍時三者之銨固定淨值差異較顯著，其固定量大小依次是岸內系 (An) > 坎子頭系 (Kn) > 柳營系 (Ly)。隨著銨濃度的增加可見三者對銨固定的淨固定值逐漸相同，甚至達 80~100 mg/l 的銨濃度時幾乎相接近，此外這三種土壤有一共同的特性，即隨著銨離子濃度增加而在銨固定的淨值上則漸趨於和緩，最後達到一飽和值。由於這三種屬於砂頁岩沖積土的土壤其有機質含量不高 (表一)，三者對銨固定的淨固定值都較小，顯示出三者對氣態氮的吸附固定能力不大。五魁寮系(4) (W1(4))、五魁寮系(13) (W1(13))

、二林系 (Eh) 三種土壤在不同銨離子濃度與鹼反應後所固定的淨固定銨量的情形 (圖二)，可以看出二林系 (Eh) 土壤在銨固定的淨固定值較高，在 0.25~0.44 cmole/kg 之間，五魁寮系(4) (W1(4)) 在 0.21~0.36 cmole/kg 間次之，最小則是五魁寮系(13) (W1(13)) 的 0.16~0.28 cmole/kg，此吸附固定氮量大小之趨勢與三種土壤的有機質含量多寡有關 (表一)，顯示這三種土壤有機質含量對氮的吸附固定作用有影響。另外由表二的粘土礦物含量分析中可知，二林系 (Eh) 和五魁寮系(4) (W1(4)) 含有不少膨脹性粘土礦物 (如蒙特石、蛭石)，可提供更多的吸附位置與比表面積有利於氮的吸附，也是主要原因之一。圖三顯示鹿港系 (Lu)、中萬甲系 (Cw)、中檀系 (Cx) 三



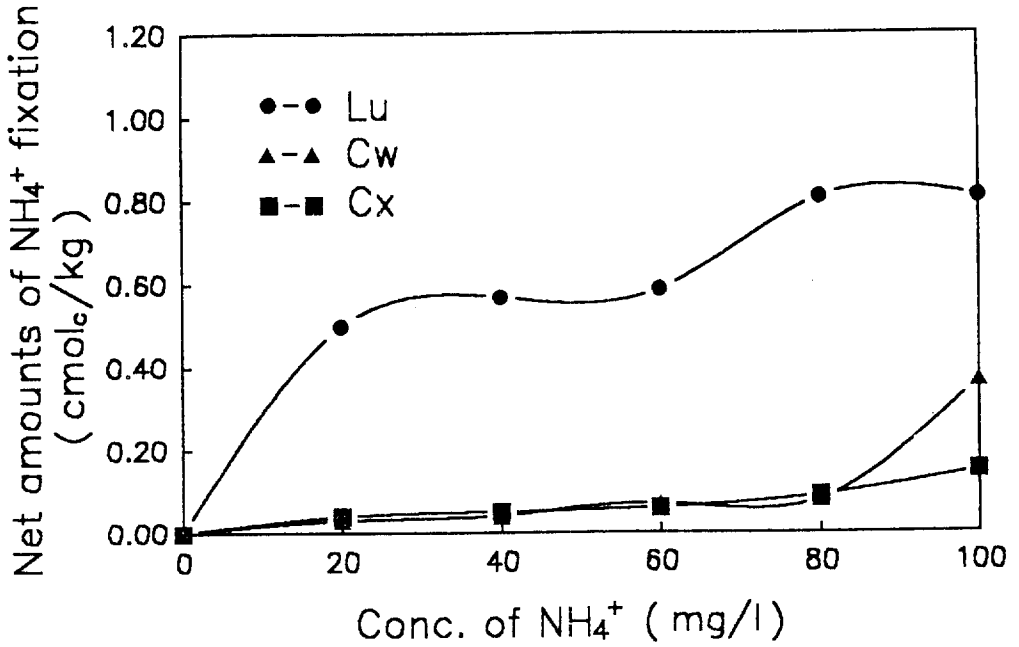
圖一：崁子頭系 (Kn)、岸內系 (An)、柳營系 (Ly) 土壤在不同銨離子濃度與鹼反應後的銨固定淨值變化

Fig. 1. The change of net amounts of NH_4^+ fixation on the reaction of different conc. of NH_4^+ and alkali of Kn, An, and Ly soil clays



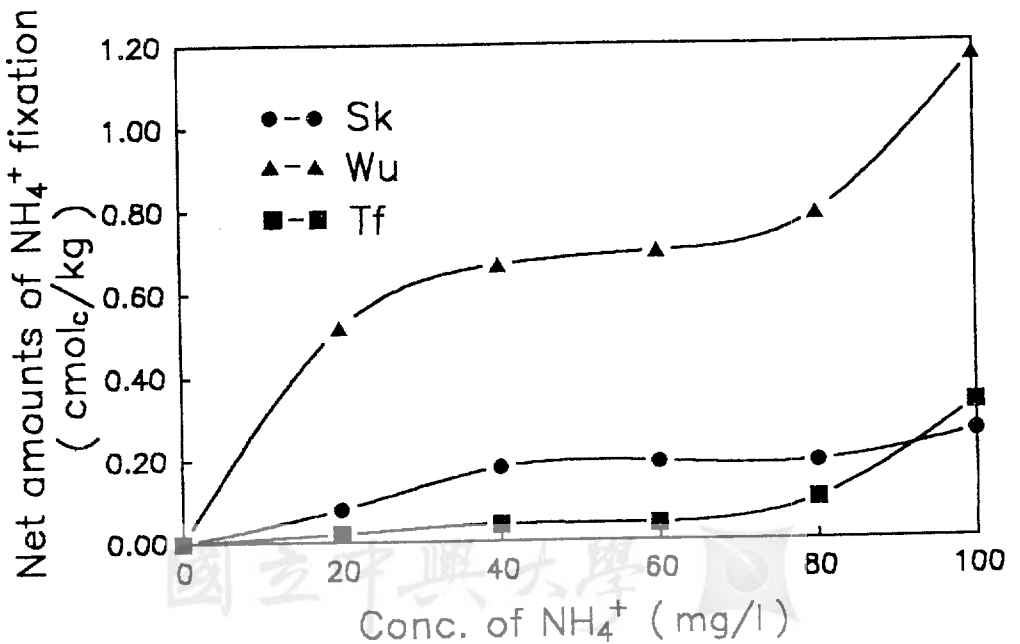
圖二：五魁寮系(4) (WI(4))、五魁寮系(13) (WI(13))、二林系 (Eh) 土壤在不同銨離子濃度與鹼反應後的銨固定淨值變化

Fig. 2. The change of net amounts of NH_4^+ fixation on the reaction of different conc. of NH_4^+ and alkali of WI(4), WI(13), and Eh soil clays



圖三：鹿港系 (Lu)、中萬甲系 (Cw)、中禮系 (Cx) 土壤在不同銨離子濃度與鹼反應後的銨固定淨值變化

Fig. 3. the change of net amounts of NH₄⁺ fixation on the reaction of different conc. of NH₄⁺ and alkali of Lu, Cw, and Cx soil clays



圖四：善化系 (Sk)、五甲勢系 (Wu)、大埔美系 (Tf) 土壤在不同銨離子濃度與鹼反應後的銨固定淨值變化

Fig. 4. The change of net amounts of NH₄⁺ fixation on the reaction of different conc. of NH₄⁺ and alkali of Sk, Wu, and Tf soil clays

種土壤在不同銨離子濃度與鹼反應後所固定銨量淨固定值的情形，得知鹿港系（Lu）土壤在銨固定的淨固定值量甚多，0.50~0.81 cmol./kg，這在（表一）土壤理化性質分析中可以看出其有機質含量2.54%，有機質含量高導致鹿港系（Lu）土壤有很強的氮吸附固定能力。中萬甲系（Cw）及中檀系（Cx）土壤在銨固定的淨固定值上差異並不大，顯示這二種同屬砂頁岩粘板岩沖積土的土壤具有類似的土壤理化特性，至於在這二種土壤所含粘土礦物種類及含量分析上可知，二者所含層狀矽酸鹽類粘土礦物的量較少，而中萬甲系（Cw）雖含中量的綠泥石類礦物，但由綠泥石與蒙特石交互累積之礦物只略具膨脹性質，不具有蒙特石類對銨固定的特色，造成它們對氮的吸附固定並無顯著的差異。在圖四中善化系（Sk）、五甲勢系（Wu）、大埔美系（Tf）三種土壤在不同銨離子濃度與鹼反應後對銨固定淨固定值的情形。其中五甲勢系（Wu）土壤在銨固定量的淨固定值相當高，0.52~1.17 cmol./kg，但在各銨離子濃度所測得的總固定態銨量卻不是很高（表三），其有機質含量亦非很高的條件下，是否因其他離子或離子交換位置的改變而增進銨的固定作用有待進一步探討。善化系（Sk）土壤所含膨脹性粘土礦物並不多（表三），有機質含量上也並非很多（表一），使得銨固定的淨值增加有限。另外的大埔美系（Tf）土壤，因屬紅壤的性質，其所含氧化鐵、氧化鋁等晶性不良礦物會阻礙了氮轉變成銨離子的固定，因此在各銨離子濃度與鹼反應後，銨固定量的淨值很小，0.02~0.33 cmol./kg。

一、供試土壤之基本理化性質對氮吸附固定的影響：

- (1)有機質含量：由表一及表三可以得知，氮的吸附固定量與有機質含量大致呈正

相關的關係；亦即有機質含量越多則氮的吸附固定量越大。有關氮被有機質吸附固定的情況，可用物理及化學上的觀點來加以解釋，在物理觀點方面，由於構成有機質的有機極性分子多具有許多官能基，氮能夠與這些官能基以氫鍵結合而被固定。另外在化學觀點方面，氮與氫離子結合形成銨離子之後，有機質可進行特殊性吸附（specific adsorption），在特殊吸附位置（bonding sites）上將氮緊密地固定住。

- (2)CEC值上的影響：Feigin和Yaalon（1974）⁽¹²⁾證實土壤粘粒佔有的比例為影響固定性銨含量的重要因素之一。一般而言，粘粒含量較高的土壤，通常擁有較大的比表面積和CEC值可供吸附反應之進行，因此在氮的吸附量上也應較大，然而在實驗結果顯示氮的吸附固定量並非完全隨CEC值作規則性的變化（表一、表三），這或許是受其他外在條件，如膠結游離氧化物、所含鹽類、pH值等因素的影響所致。因此在探討土壤對氮的吸附固定能力時，除了上述土壤基本理化性質的影響外，還需考慮覆蓋在粘粒表面上的一些晶性不良物對氮吸附固定的影響，或是對其他如離子種類的改變、土壤環境系統中氧化還原狀態的改變等多種影響因素作更深入的探究。
- (3)粘土礦物的種類及含量：供試土壤所含粘土礦物種類及含量的變化，如表二所示，在氮吸附固定的程度上大致可得到一個結果，即土壤所含膨脹性粘土礦物（蒙特石、蛭石）比例較高者，能吸附較多量的氮。這不僅牽涉到膨脹性粘土礦物在結構上通常擁有較大的比表面積，可提供較多的吸附位置；同時更有來

自不同層面電荷之貢獻而影響氨的吸附固定作用。至於其他如雲母類、高嶺石類或者他種矽酸鹽礦物對氨的吸附固定相較之下就小得多，另外有些物質（碳酸鹽類、游離氧化物）可和粘粒緊密結合或覆蓋在粘粒表面因而阻礙氨的吸附固定，其影響也不容忽視。

二、可能影響氨揮失的土壤條件：

- (1)土壤質地：土壤質地對於許多土壤物理化學作用的反應影響很大。一般而言，土壤粒子的大小可以反映出氨被吸附量的多寡，即土壤質地越細則氨的吸附量越大，而粗質地土壤則氨較易揮失。此乃因細的土壤粒子比表面積較大，因而在吸附位置（bonding sites）及吸附能量（bonding energy）上都表現出較具活性的效果。
- (2)土壤深度及銨態氮濃度：隨著土壤深度的增加，氨的揮失情況會減少，此乃因氨在揮失的過程中有更多機會接觸到粘粒或有機質而被吸附固定。此外若因施入太高濃度的銨鹽，則氨的揮失更為顯著。
- (3)土壤pH值：土壤pH值對於氨的揮失影響極為顯著。當銨鹽施加在土壤中後，由於 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ ，基於此反應之結果，顯見土壤環境pH值變化確為氨揮失的主要因素。根據Steenbjerg（1944）⁽⁸⁵⁾實驗指出，施加銨態肥料在非石灰質土壤表土下6公分處，於4週後氨的揮失量可從pH 6的5%到pH 8的60%。
- (4)溫度：土壤環境所在溫度亦能影響氨的揮失，通常在溫度較高的狀況下，氨的揮散速率較快，揮失量也較大。
- (5)水分狀況：Jackson和Chang（1947）⁽¹⁶⁾

以及Martin和Chapman（1951）⁽²⁰⁾曾做過類似的實驗指出，在完全乾燥的土壤其氨的揮失幾乎完全不發生，而當土壤含有約25%的水分時，氨的揮失量可為最大。土壤本身具有緩衝的能力以維持銨態氮損失量與水分減少量的比值，當水分減少時，銨離子便能藉由氨的揮失以調整其比值之恆定。

三、氨的吸附固定在農業上的重要性：

在評估施肥的效果上，養分能被作物利用的量實有賴於適合的氣候條件、肥料肥培管理與土壤性質間的配合、耕作制度的適宜，以及作物種類和品種的適當選擇等等，然而或因處理上的缺失，白白浪費了寶貴的資源，實在非常可惜。就以供應作物氮肥的例子而言，氮素可經由不同的途徑損失，其中氨的揮失便是一個顯著的例子，此氮素的損失在田間極為可觀。在本實驗的探討研究中，就台灣十二種代表性土壤對氨吸附固定以減少氨揮失並提升氮肥肥效上提供幾點值得注意的事項：

- (1)氨揮失主要受pH值、溫度、水分含量、氮素型態及其濃度、土壤特性等因素所影響，可針對易於發生氨揮失的環境加以改善，相信能獲得很大的效果。
- (2)土壤對於氨的吸附固定因不同土壤條件而有差異，尤其是與有機質含量的相關性最大，因此或許可選擇施加有機質的方式幫助土壤中可固定銨離子的粘土礦物對氨的吸附量提高，以儲存氮源供作物生長持續性利用。

結 論

氨在土壤中被吸附固定的作用，有助於了解當氮素肥料（如尿素）水解後的氣態氮除了

揮失之外，能夠再被土壤固定而使氮素損失減少，這在作物養分供應的觀點而言是非常重要的。由於氮經由轉變成銨離子被土壤固定後，能緩慢釋放出來供作物吸收，因此土壤對氮的吸附固定能力可作為施肥推薦量的指標，以及作為土壤供應作物生長持續利用氮源的參考。

參考文獻

1. 青峰重範、莊作權。1978。台灣水稻田土壤之銨吸附性質及氮素供應能力之研究。(一)水田土壤中銨離子之吸附與移動。科學發展月刊6：1174—1183。
2. 莊作權、譚鎮中。1981。台灣水稻田土壤之銨吸附性質及氮素供應能力之研究。(二)水田狀態下銨吸附量之估計及受pH之影響。中國農作會誌19：137—143。
3. 莊作權、譚鎮中。1990。土壤中膨脹性粘土礦物乾濕效應對銨固定之研究。中國農化會誌27(4)：505—514。
4. 莊作權。1990。台灣水稻田土壤之銨吸附性質及氮素供應能力之研究。(六)土壤中膨脹性粘土礦物之鑑定與估算其對銨固定之影響。興大農林學報38(2)：129—138。
5. 莊作權、陳鴻基。1991。膨脹性粘土礦物中的層面電荷在銨固定作用上的影響。中國農化會誌29(4)：427—438。
6. Allison, F.E., J.H. Doetsch, and E.M. Roller. 1953 a. Availability of fixed ammonium in soils containing different clay minerals. *Soil Sci.* 75: 373-381.
7. Allison, F.E., M. Kefauver, and E.M. Roller. 1953 b. Ammonium fixation in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 17: 107-110.
8. Aomine, S., and T. Higashi. 1953 a. Studies on the fixation of ammonium in soils. V. Availability of fixed ammonia by crops. *J. Sci. Soil Manure, Japan* 23: 105-108.
9. Bower, C.A., and J. O. Goertzen. 1959. Surface area of soils and clays by an equilibrium ethylene glycol method. *Soil Sci.* 87: 289-292.
10. Broadbent, F.E., and F.J. Stevenson. 1966. Organic matter interactions. p. 169-187. In McVickar et al. (ed.) *Agricultural Anhydrous Ammonia. Technology and Use.* Proc. Symp. St. Louis, Mo., 29-30 Sept. 1965. Agric. Ammonia Inst., Memphis, Tenn.; Am. Soc. of Agron., and Soil Sci. Soc. of Am., Madison, Wis.
11. Burge, W.D., and F.E. Broadbent. 1961. Fixation of ammonia by organic soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 25: 199-204.
12. Feigin, A., and D.H. Yaalon. 1974. Non-exchangeable ammonium in soils of Israel and its relation to clay and parent materials. *Journal of Soil Science.* 25: 384-397.
13. Flaig, W. 1950. Comparative chemical investigations on natural humic compounds and their model substances. *Sci. Proc. R. Dublin Soc., Ser. A.* 1: 149-162.
14. Gee, G.W., and J.W. Bauder. 1986. Particle-size analysis In Klute (ed.) "Methods of Soil Analysis", Part I. *Soil Sci. Soc. Amer., Madison, Wis.*

15. Jackson, M.L., and S.C. Chang. 1947. Anhydrous ammonia retention by soils as influenced by depth of application soil texture, moisture content, pH value and tilth. *J. Am. Soc. Agron* 39: 623-633.
16. Jackson, M.L. 1958. "Soil Chemical Analysis". Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J.
17. Kiely, P.V., and M.L. Jackson. 1965. Quartz, feldspar, and mica determination for soils by sodium pyrosulfate fusion. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 29: 159-163.
18. Lamm, C.G., and M.H. Nadafy. 1973. Plant nutrient availability of fixed potassium. *Agrochimica* 17: 435-444.
19. Lindbeck, M.R., and J.L. Young. 1965. Polarography of intermediates in the fixation of nitrogen by p-quinone-aqueous ammonia systems. *Anal. Chim. Acta* 32: 73-80.
20. Martin, J.P., and H.D. Chapman. 1951. Volatilization of ammonia from surface fertilized soils. *Soil Sci.* 71: 25-34.
21. Mattson, S., and E. Koutler-Andersson. 1943. The acidbase condition in vegetation, litter and humus: VI. Ammonia fixation and humus nitrogen. *Lantbrukshogsk. Ann.* 11: 107-134.
22. Mortland, M.M. 1958. Reaction of ammonia in soils. *Adv. Agron.* 10: 325-348.
23. Mortland, M.M., and A.R. Wolcott. 1965. Sorption of inorganic nitrogen compounds by soil materials. In W.V. Bartholomew and F.E. Clark (ed.) *Soil Nitrogen. Agronomy* 10: 150-197. Am. Soc. of Agron., Madison, Wis.
24. Newman, A.C., and S. Oliver. 1966. Isotopic exchange of fixed ammonium. *J. Soil Sci.* 17: 159-174.
25. Nommik, H. 1957. Fixation and defixation of ammonium in soils. *Acta Agric. Scand.* 7: 395-436.
26. Nommik, H., and K.O. Nilsson. 1963a. Nitrification and movement of anhydrous ammonia in soil. *Acta Agric. Scand* 13: 205-219.
27. Nommik, H. 1965. Ammonium fixation and other reactions involving a nonenzymatic immobilization of mineral nitrogen in soil. In W.V. Bartholomew and F.E. Clark (ed.) *Soil Nitrogen. Agronomy* 10: 198-258. Am. Soc. of Agron., Madison, Wis.
28. Nyborg, M. 1969. Fixation of gaseous ammonia by soils. *Soil Sci.* 107: 131-136.
29. Page, J.B., and L.D. Bayer. 1940. Ionic size in relation to fixation of cations by colloidal clay. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 4: 150-155.
30. Parr, J.F., and R.I. Papendick. 1966. Retention of ammonia in soils. p. 213-236. In McVickar et al. (ed.) *Agricultural Anhydrous Ammonia. Technology and Use. Proc. Symp. St. Louis, Mo., 29-30 Sept. 1965. Agric. Ammonia Inst. Memphis, Tenn.; Am. Soc. of Agron., and Soil Sci. of Am., Madison, Wis.*
31. Polemio, M., and J.D. Rhoades. 1977. Determining cation exchange capacity: A new procedure for calcareous and gypsiferous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41: 524-528.
32. Scheffer, F., and B. Ulrich. 1960. *Humus und Humusdung-ung.* Ferdinand Enke, Verlag,

Stuttgart. p. 39-125.

33. Shoji, S., and S. Matsumi. 1961. Chemical characteristic of peat soils. 2. Non-biological fixation of ammonia by peat soils and availability of the fixed ammonia. Res. Bull. Hokkaido Natl. Agric. Exp. Stn. 76:37-41.
34. Silva, J.A., and J.M. Bremner. 1966. Determination and isotope-ratio analysis of different forms of nitrogen in soils. 5. Fixed ammonium. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30: 587-594.
35. Sohn, J.B., and M. Peech. 1958. Retention and fixation of ammonia by soils. Soil Sci. 85: 1-9.
36. Steenbjerg, F. 1944. Ammonia loss from nitrogen containing commercial fertilizers when applied to top soil. Tidsskr. Planteavl 48: 516-543; Chem Zentr. II. 574.
37. Wei R.R. 1986. "A Laboratory Manual for General Soils". Ginn Press. Massachusetts, USA.
38. Wiklander, L. 1950. Fixation of potassium by clays saturated with different cations. Soil Sci. 69: 261-268.
39. Young, J.L. 1964. Ammonia and ammonium reactions with some Pacific soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 28: 339-345.

Studies on Ammonia Fixation on the Surfaces of Clay Minerals¹⁾

T.C. Juang H.J. Chen H.K. Jeng²⁾

(Accepted for publication: Mar 2, 1994)

Summary

The fixation and release of ammonium are important mechanisms that are related to sources of nitrogen in soil supplied to crop. The main objective of this experiment is to study whether ammonia gas can be fixed by the soil during the transformation of nitrogenous fertilizer and volatilization of ammonia. This experiment deals with ammonia fixation on the clay surfaces of twelve representative Taiwan soil clays. Furthermore, how ammonia fixation affected structure and properties of clay minerals. The results show that amounts of ammonia fixation increases with increasing ammonium concentration. The net amounts of ammonium fixation converted from ammonia are affected significantly by the kinds and contents of clay minerals and organic matter in soils.

Key Words: Ammonia fixation, Clay minerals.

國立中興大學 

-
- 1) This experiment is conducted under the support of a grant from NSC 82-0115-C005-01-052B.
 - 2) Professor, Teaching Assistant, and Graduate Student of Department of Soil Science, National Chung-Hsing University, Taiwan, R.O.C.