长期施肥条件下土壤养分的动态和平衡

Ⅱ. 对土壤氮的有效性和腐殖质氮组成的影响

张夫道

(中国农业科学院土壤肥料研究所,北京 100081)

摘 要

长期施用有机肥、化肥或二者配合施用均增加了土壤全氮、碱解氮、酸解氮和植物吸收氮量,提高了土壤氮的有效性,其后效可保持至第3年;土壤腐殖质的胡敏酸氮减少,富里酸氮增加。富里酸氮易被6mol/L HCl水解,水解氮占71.4%~74.2%;胡敏酸氮比较稳定,水解氮占40%~45%。在水解氮中,氨基氮的比例为2/3~3/4,铵态氮为1/4~1/3。胡敏酸中非水解氮的主要成分是杂环化合物氮(37.5%~52.5%),其次是苯系化合物氮(31%~35.2%)和非苯系化合物氮(10.6%~26.7%)。长期施用有机肥和化肥,杂环氮比例减少,苯系和非苯系化合物氮比例增加。胡敏酸表层氮占1/3左右,核心氮占2/3左右,施用有机肥和化肥,胡敏酸表层氮增加,核心氮降低。

关键词 长期施肥 土壤有效性 腐殖质氮组成

土壤中氮化合物的转化与腐殖质的转化密切相关。前人的研究证明,长期施肥条件下,腐殖质和土壤有机氮的变化同步进行,所以,腐殖质的C/N值很少改变[7,8]。土壤耕作层中有机态氮占总氮量的90%以上,100多年以前Detmer提出土壤有机态氮中有相当一部分为蛋白质氮。之后,国内外众多学者研究了各种土壤中有机氮的组分、比例及其有效性,得出了很有价值的结果。然而,所涉及的有机氮均为可被6mol/L HCl水解的那部分氮。国外不少著名的腐殖质化学家虽然对腐殖质进行了大量的研究[3,4],却很少研究腐殖质中未被盐酸水解的残渣氮,往往把这部分氮列入非酸解性氮或未知态氮。本文将探讨长期施肥条件下土壤氮的有效性和腐殖质氮的形态、分布,并对腐殖质中酸解未知态氮和非酸解性残渣氮进行讨论。

一、材料与方法

(一)试验土壤

选择黑钙土、生草灰化土和脱碱土。在研究土壤腐殖质氮的组成时,用无肥对照与施肥处理相比较,显然是不合理的,因此,本研究选用所取土样的肥料长期定位试验站的荒地作为对照。土壤的农化特性和施肥状况参见"长期施肥条件下土壤养分的动态和平衡研究Ⅰ.对土壤腐殖质积累及其品质的影响"一文(本学报1995,1(3~4):10~21)。

(二)盆栽试验

选用季米里亚农学院(TCXA)和柳别尔采(Liuberec)长期定位试验的生草灰化土0~20CM耕层土

收稿日期:1995-08-15

壤。试验分为施用堆肥和未施堆肥两组。未施堆肥而以PK为基肥的试验表明植物最大限度地从土壤中吸取有效氮；堆肥与PK一起作基肥，可激发土壤氮的有效性。盆钵装土量3kg，按1:1掺混石英砂。所有处理每盆施P_2O_5和K_2O各0.2g；在NPK处理中每盆施N0.2kg。供试作物为大麦。

(三)测定方法

土壤的矿化能力：称取10g土壤置于培养皿中，湿度为田间持水量的60%，于28℃恒温室中培养30天，测定土壤氮的矿化量。

土壤全氮用凯氏法，水解氮用丘林—科诺诺娃法[9]。其中用6mol/L HCl浸提，称为酸解氮，用4mol/L NaOH浸提称为碱解氮。土壤腐殖质中胡敏酸和富里酸的分离按科诺诺娃—别尔切科娃法[10]。腐殖物质的水解用6mol/L HCl在封口的安倍瓶中进行，温度110～120℃，水解20小时；胡敏酸表层氮水解按Orlov法[10]，用6mol/L HCl在安倍瓶中水解10小时；胡敏酸核心氮用差减法求得。由酰胺中释放出来的铵态氮用加MgO方法蒸馏；氨基糖氮用加pH11.2的磷酸—硼砂缓冲液蒸馏。氨基酸态氮的测定方法为：在酸解溶液中加NaOH调节pH，然后加柠檬酸和茚三酮，再加磷酸—硼砂缓冲液，用6mol/L NaOH蒸馏。胡敏酸中杂环化合物氮用Dium提出的高锰酸钾碱性溶液提取[10]。不为高锰酸钾溶液氧化的残渣用95%的乙醇溶解多次，并在70℃水浴上蒸发浓缩至10mL左右，与浓硫酸共同蒸煮，把有机结合态氮转化为硫酸铵，用6mol/L NaOH碱化并蒸馏，所测定氮为苯系芳香族化合物氮。非苯系芳香族化合物氮用非酸解性残渣氮减去杂环化合物氮和苯系化合物氮求得。

二、结果与讨论

(一)长期施肥对土壤氮积累的影响

长期施用有机肥、化肥或二者配合施用，均提高了土壤中的全氮量、碱解氮量和作物吸收的氮量，但不同类型土壤、不同土壤质地和肥料品种，其效果相差很大。总的趋势是，生草灰化土

表 1 长期施肥对土壤有效N含量的影响

Table 1 Influence of long-term fertilization on available N of soils

土壤 Soil	地点 Site	处理 Treat.	全N Tol.N (%)	碱解N Alk.N (mg/kg)	比对照增加 Increase (%)	作物吸收N N uptaked by crop(mg/kg)	比对照增加 Increase (%)
黑钙土 Chernozem	Mironov	CK	0.226	156	-	59	-
		M	0.231	162	3.85	65	10.17
		NPK	0.230	166	6.41	69	16.95
		M+NPK	0.231	162	3.85	60	1.69
	Belocerkov	CK	0.141	163	-	74	-
		M	0.148	175	7.36	86	16.22
		NPK	0.145	181	11.04	88	18.92
		M+NPK	0.157	186	14.11	96	29.73
生草灰化土 Soddy podzolic	Liuberec	CK	0.042	53	-	49	-
		M	0.063	84	58.49	71	44.90
		NPK	0.046	69	30.19	63	28.57
		M+NPK	0.071	75	41.51	77	57.14
	Salikam	CK	0.059	60	-	47	-
		M	0.073	72	20.0	62	31.91
		NPK	0.066	64	6.67	53	12.77
		M+NPK	0.083	67	11.67	66	40.43

的施肥效果大于黑钙土。在同一土类中，砂壤土的效果大于粉砂壤土。黑钙土养分含量丰富，即使是对照区全氮含量也达1.41～2.26g/kg、碱解氮156～163mg/kg，与相同土壤质地的生草灰化土相比，高出1.3～2.8倍和1.2～2倍，所以，对肥料的反映较迟钝。其中全氮含量仅增加2.2%～11.3%，碱解氮增加3.85%～14.11%，作物吸收氮增加1.7%～29.73%。生草灰化土由于土壤有机质和氮含量均少，施肥效果较好，上述三项的含量分别增加了9.5%～50%、6.7%～58.5%和12.8%～57.10%。有机肥与化肥配合施用的效果(作物吸收氮增加了40.3%～57.1%)>有机肥(增加31.9%～44.9%)>化肥(增加12.8%～28.6%)(表1)。

选择两种土壤质地不同的生草灰化土在好气条件下培养30天(28℃)。结果表明，TCXA粉砂壤土上，NPK处理中的酸解氮和无机氮(NO_3^--N + NH_4^+-N)的增加量高于其它处理，分别比对照增加22.2%和25.0%。柳别尔采砂壤土的施肥效果明显高于TCXA的粉砂壤土。厩肥与氮肥配合处理对全氮、酸解氮和矿质氮积累影响最大，分别比对照增加了66.7%～69%、54.7%～71.7%和105.2%～110.5%；其次是厩肥处理，分别增加了50%、58.5%和84.2%；化肥处理位居第三，分别增加了11.9%～16.7%、30.2%～32%和92.1%～97.4%(表2)。

表 2　长期施肥对土壤氮积累的作用

Table 2　Effect of long-term fertilization on N accumulation of soil

土壤 Soil	处理 Treat.	全N Tol.N (%)	比对照增加 Increase (%)	酸解N Acid.N (mg/kg)	无机N积累(mg/kg)	
					NO_3^- + NH_4^+	比对照增加 Increase(%)
粉砂壤土 TCXA	CK	0.091		72	52	-
	M	0.096	5.49	76	59	13.46
	NPK	0.094	3.30	88	65	25.0
	NPK + Ca	0.111	21.98	72	63	21.5
砂壤土 Liuberec	PK(CK)	0.042	-	53	38	-
	PK + M	0.063	50.0	84	70	84.21
	PK + $NaNO_3$	0.047	11.90	70	75	97.37
	PK + $(NH_4)_2SO_4$	0.049	16.67	69	73	92.10
	PK + M + $NaNO_3$	0.071	69.05	91	80	110.53
	PK + M + $(NH_4)_2SO_4$	0.070	66.67	82	78	105.26

(二)长期施肥对土壤氮有效性的影响

长期施肥的土壤，氮的有效性较高，植物吸收的氮量较多。第1年的盆栽试验表明，TCXA土壤的施肥处理中，植物比对照多吸收了9.7%～21.5%的氮；柳别尔采土壤的植物多吸收了23.6%～47.5%氮，这种差别一直保持至第3年(表3)。三年累计，在粉砂壤土上，施肥处理的大麦比对照多吸收了35.5%～47.4%的氮；在砂壤土上，多吸收了25.7%～46.2%的氮。在所有的试验处理中施用堆肥，激发了土壤氮化合物的有效性，三年期间，所有施肥处理大麦的产量和吸收的氮量均高于对照，特别是施用厩肥和厩肥与化肥配合的处理，生物量分别比对照增加了27.5%～28.1%和41%～52.4%；植株吸收氮量分别增加了25.7%～35.5%和46.2%～47.4%。总的趋势是粉砂壤土的效果大于砂壤土。

在上述两种土壤上，施用不同的肥料和施用量，肥料氮的利用率也不一样的。用^{15}N标记硫铵和^{15}N标记兔粪的盆栽试验结果(表4)表明，粉砂壤土肥料氮当年的利用率高于砂壤土；在

表 3 土壤氮的有效性(盆栽,1987～1989)

Table 3 Effectiveness of soil nitrogen (pot exp.)

处理 Treat.		植株干重[1] Dry wt. of plant (g/kg土)	植株吸N量[1] N uptaked by plant (mg/kg土)	三年累计 Total for 3 year 植株干重(g/kg土) Dry wt. of plant		植株吸N量(mg/kg土) N uptaked by plant	
				M[2]	-M	M	-M
TCXA	CK	14.8	127.8	40.4	39.5	425.6	395.4
	M	15.7	140.2	49.5	48.0	570.5	535.7
	NPK	15.3	150.0	47.0	45.8	600.0	565.5
	NPK+M	17.5	155.3	56.5	55.0	626.8	582.8
Liuberec	CK	15.8	163.5	50.4	47.7	480.3	468.5
	PK+M	16.6	202.0	58.8	56.5	615.5	585.0
	NPK	18.8	227.6	62.6	60.8	690.7	659.8
	NPK+M	21.4	241.2	68.0	65.5	731.8	680.7

1) 1987试验结果。Data from 1987 experiment.

2) M代表有机肥。 M means manure

同一种土壤上,肥料氮施用量越大,其利用率越低。有机肥氮与化肥比较,化肥氮当年利用率高于有机肥料氮;有机肥与化肥配合施用,其利用率低于分别单施,但均比对照高。由于经过长期的试验,对照无论有机质含量还是其它养分含量均亏损较大,虽然对照施了等量的氮,因养分不平衡,氮的利用率仍然较低。

表 4 不同肥料和用量对肥料氮利用率的影响(1990)

Table 4 Influence of different fertilizes and rates on efficiency of N

土壤 Soil	处理 Treat.	施N量 N rate (kg/hm^2)	植物吸N量(kg/hm^2) N uptaked by plant 总量 Total	从肥料 From fertilizer	%	从土壤 From soil	%	肥料N利用率 N efficiency
砂壤土 Sudogod	CK	60	53.6	14.1	26.31	39.8	73.69	23.5
	$N_{50}P_{50}K_{50}$	60	72.6	16.7	23.0	55.9	77.0	27.83
	$N_{100}P_{100}K_{120}$	120	81.6	27.5	33.7	54.1	66.3	22.92
粉砂壤土 Torjok	CK	40	108.4	18.7	17.25	89.7	82.75	46.75
	M	40	159.1	20.9	13.14	138.2	86.86	52.25
	$N_{60}P_{60}K_{60}$	40	155.4	22.7	14.61	132.7	85.39	56.75
	$N_{180}P_{180}K_{180}$	120	222.5	63.7	28.63	158.8	71.37	53.08
	$M+N_{180}P_{180}K_{180}$	120	188.8	59.4	31.46	129.4	68.53	49.50

注: 1)盆栽试验按原长期定位试验处理,土壤为生草灰化土。

2) ^{15}N标记硫铵的^{15}N丰度为95.0%,^{15}N标记兔粪的^{15}N丰度为15.81%,含N3.27%。

(三)长期施肥对腐殖质氮形态的影响

1. 腐殖酸水解产物中氮的组成和含量 研究结果(表5)表明,三种类型土壤,以黑钙土腐殖质氮含量最高,比其它二种土壤高1～3倍。荒地开垦后,施用有机肥和化肥均提高了土壤腐殖质的含量,脱碱土增加最多(22.7%～23.7%),生草灰化土次之(15.5%～19.3%)黑钙土最少

(6.2%～8.1%)。胡敏酸和富里酸水解氮在各土壤中的绝对含量差别很大，若用占胡敏酸氮或富里酸氮的百分率表示，各类型土壤之间差异较小，但荒地与施肥土壤之间的差异较大。荒地垦植后，胡敏酸水解氮的相对含量减少，三种土壤虽然减少的数量不同，但趋势一致，分别比荒地减少了2.4%～4.8%，黑钙土减少最多。富里酸水解氮相对含量略有增加，其增加顺序为：脱碱土(2.8%～3.2%)＞生草灰化土(1.9%～2.1%)＞黑钙土(0.5%～0.9%)。胡敏酸和富里酸水解难易程度不同，富里酸氮易被6mol/L HCl水解，水解氮占富里酸氮的71.4%～74.2%；胡敏酸氮比较稳定，水解氮占胡敏酸氮的39.9%～44.8%。在黑钙土中，胡敏酸水解氮的绝对含量远远大于富里酸，前者比后者高1～2倍；生草灰化土和脱碱土正好相反，胡敏酸水解氮低于富里酸水解氮含量。

表 5　腐殖质水解产物中氮含量

Table 5　The N content in hydrolysis product of humus

项目 Item		黑钙土 Chernozem			生草灰化土 Soddy podzolic			脱碱土 Solod		
		荒地 Waste	NPK	M	荒地 Waste	NPK	M	荒地 Waste	NPK	M
胡敏酸 Humic acid	含量(%)	0.75	0.76	0.78	0.24	0.25	0.23	0.13	0.14	0.14
	胡敏酸N(mg/kg)	353	345	359	108	119	110	55	60	58
	占胡敏酸(%)	4.71	4.54	4.60	4.50	4.76	4.78	4.23	4.29	4.14
	水解N(mg/kg)	155	135	140	59	51	48	26	26	26
	占胡敏酸N(%)	43.91	39.13	39.00	46.30	42.86	43.63	47.27	43.33	44.83
	非水解N(mg/kg)	198	210	219	58	68	62	29	34	32
	占胡敏酸N(%)	56.09	60.87	61.00	53.7	57.14	56.36	52.73	56.67	55.17
富里酸 Fulvic acid	含量(%)	0.30	0.34	0.31	0.40	0.40	0.38	0.16	0.17	0.17
	富里酸N(mg/kg)	80	115	109	105	135	136	42	59	62
	占富里酸(%)	2.67	3.38	3.52	2.63	3.38	3.58	2.63	3.51	3.65
	水解N(mg/kg)	58	84	80	75	99	100	30	44	46
	占富里酸N(%)	72.5	73.04	73.39	71.43	73.33	73.53	71.43	74.58	74.19
	非水解N(mg/kg)	22	31	29	30	36	36	12	15	16
	占富里酸N(%)	27.5	26.96	26.61	28.57	26.67	26.47	28.57	25.42	25.81

2. 腐殖酸水解氮的组成　在腐殖酸的水解产物中，氨基氮的含量高于铵态氮，氨基氮的比例占2/3～3/4；铵态氮占1/4～1/3。在黑钙土中，胡敏酸氨基氮含量比富里酸高1～2倍；在生草灰化土和脱碱土中，胡敏酸氨基氮含量低于富里酸，这与腐殖酸水解氮的分布规律相吻合。如果按占水解氮的百分率计算，胡敏酸氨基氮为69.2%～75.0%，富里酸氨基氮为60%～65.5%。相对而言，富里酸中铵态氮含量较多，这是由于富里酸中不稳定化合物含量较多的缘故。荒地开垦后，施肥可减少富里酸中铵态氮的比例(0.7%～4.4%)，但提高氨基氮的比例。不同的土壤中，生草灰化土施肥效果最大，其次是黑钙土，脱碱土最小。施用NPK化肥的处理，无论在哪种土壤上，富里酸铵态氮比例减少的数量均高于有机肥处理，其原因在于残留于土壤中的化肥氮进入腐殖质后，有40%～42%是以与R_2O_3和粘土矿物结合态存在的，很难被6mol/L HCl水解，而有机肥氮只有30%～35%以这种形态存在，低于化肥氮[1]。施肥对胡敏酸中铵态氮含量的影响取决于土壤肥力，在高肥力的黑钙土上，铵态氮占水解氮的比例略有下降，在低肥力

的生草灰化土和脱碱土上稍有增加，肥力越低，增加更多些(表6)。以上结果表明，荒地开垦后，所施用的有机肥和化肥中的氮直接或间接地参予了土壤腐殖质表层键的更新，从而改变了撩荒地腐殖质的水解氮量和铵态氮与氨基氮的比例。根据Kononova和Aleksandrova、Bromner等[11,5]的研究，胡敏酸水解化合物中铵态氮占胡敏酸氮量的10%～16%。Stevenson[6]认为，富里酸水解产物中铵态氮占水解氮量的30%～40%，本研究与他们的研究结果相近。

表 6 腐殖质水解氮的组成

Table 6 Composition of hydrolyzable N of humuic acid

项目 Item			黑钙土 Chernozem			生草灰化土 Soddy podzolic			脱碱土 Solod		
			荒地 Waste	NPK	M	荒地 Waste	NPK	M	荒地 Waste	NPK	M
胡敏酸 Humic acid	铵态N NH_4^+-N	含N量(mg/kg)	41.00	35.00	35.00	13.00	14.00	13.00	7.00	8.00	8.00
		占胡敏酸N(%)	11.60	10.14	9.75	12.04	11.76	11.82	12.73	13.33	13.78
		占水解N(%)	26.45	25.93	25.00	26.00	27.45	27.08	26.92	30.77	30.77
	氨基N NH_2^--N	含N量(mg/kg)	114.00	110.00	105.00	37.00	37.00	35.00	19.00	18.00	18.00
		占胡敏酸N(%)	32.29	28.99	29.25	34.26	31.09	31.82	34.54	30.00	31.03
		占水解N(%)	73.55	74.07	75.00	74.00	72.55	72.92	73.08	69.23	69.23
富里酸 Fulvic acid	铵态N NH_4^+-N	含N量(mg/kg)	23.00	29.00	29.00	31.00	34.00	36.00	12.00	16.00	17.00
		占富里酸N(%)	29.75	25.22	26.61	29.52	25.19	26.47	28.57	27.12	27.42
		占水解N(%)	39.66	34.52	36.25	41.33	34.34	36.00	40.00	36.36	36.96
	氨基N NH_2^--N	含N量(mg/kg)	35.00	55.00	51.00	44.00	65.00	64.00	18.00	28.00	29.00
		占富里酸N(%)	43.75	47.83	46.79	41.90	48.15	47.06	42.86	47.46	46.77
		占水解N(%)	60.34	65.48	63.75	58.67	65.66	64.00	60.00	63.64	63.04

3. 非水解残渣氮的组成　根据Orlov[12]的研究，非水解残渣氮全部是芳香族化合物，它的最基本特点是环状的，常见的有五员、六员或七员环。由于氢化热和燃烧热低，不起通常不饱和化合物特有的加成反应，而像苯那样起亲电取代反应，所以腐殖质中的碳、氮更新均是亲电取代反应。为了测定非水解残渣各组分中的氮量，按照芳香族化合物的性质将其分为三类，即杂环化合物、非苯系化合物和苯系化合物。这三类化合物的性质共性很多，但差异也很大。杂环化合物是芳香族化合物的中间产物，是氧基团的取代基，易被高锰酸钾碱性溶液氧化，饱和五员环和六员环杂环化合物在波长200nm以上没有吸收带，而芳香族化合物才有吸收。苯系和非苯系芳香族化合物不被高锰酸钾碱性溶液氧化，所以，可首先提取杂环化合物氮。苯系化合物溶于乙醇，非苯系化合物不溶于乙醇，当然，一部分杂环化合物也溶于乙醇，由于已被分离，可不予考虑。此外，苯系氮化合物和非苯系氮化合物对光谱的吸收有差别，苯系化合物包括苯、取代苯和缩合环苯系含氮化合物，苯的强吸收带为180～184nm，取代苯为204～272nm，缩合环苯系化合物为480～580nm；非苯系芳香族含氮化合物在230～700nm段有几个强吸收带，如芳庚酚酮及其衍生物在220～270nm和290～400nm有吸收；萘及其衍生物在270～280nm有强吸收带。根据它们对紫外和可见光的吸收性质可加以区分。表7结果表明，在胡敏酸未水解残渣中，杂环化合物氮占37.5%～52.5%，非苯系化合物氮占10.6%～26.7%，苯系化合物氮占31%～35.2%，以杂环化合物氮含量最高。不同的土壤含量也不一样，黑钙土大于生草灰化土和脱碱土。荒地开垦

后在施肥的影响下，在非水解氮的组成中，杂环氮化物的比例减少，苯系和非苯系氮化物增加，这意味着一部分杂环氮转化为非苯系和苯系化合物氮。从表7中还可看出，在三种不同的土壤中，荒地的苯系化合物氮处于同一数量级的水平上(31%～34.8%)。众所周知，这三种不同类型土壤的背景、发生学特征和演化过程完全不一样，土壤肥力也相差很大，然而苯系化合物氮的比例却相差不多。这可以认为，苯系化合物是土壤腐殖质最核心的组成成分，尽管土壤类型不同，"腐殖质核"中的碳、氮含量是相对稳定的。有不少肥料长期定位试验已有100多年的历史，但对照的产量、土壤腐殖质和氮含量下降至一定的水平后基本稳定，从另一个侧面证明了土壤腐殖质"核"的相对稳定性。

在土壤有机质或腐殖质水解过程中，有一类氮化物尚未被认识，过去，学者们把它列为酸解未知态氮。Bremner[13]认为，这类氮化物为类黑素氮，或称氨基酸缩合氮。它并不是腐殖质非水解残渣的固定组成成分，而是在酸解的影响下生成的。土壤有机质或腐殖质中含有大量的碳，特别是与糠醛联结的氨基酸(例如色氨酸)，在水解过程中，由于温度的不均匀性，氨基酸发生缩合作用，生成溶胶状的产物。测定结果(表7)，氨基酸缩合氮含量并不高，占非水解残渣氮的2%～3.2%。其绝对含量以黑钙土最高，生草灰化土次之，脱碱土最低，与土壤胡敏酸含量多少趋势吻合。

表 7　胡敏酸非水解氮各组分的含量

Table 7　Composition of unhydrolyzable N of humic acid

项目 Item		黑钙土 Chernozem			生草灰化土 Soddy podzolic			脱碱土 Solod		
		荒地 Waste	NPK	M	荒地 Waste	NPK	M	荒地 Waste	NPK	M
杂环化合物 Heterocyclic N	含N量(mg/kg)	104	98	100	26	26	24	13	13	12
	占胡敏酸N(%)	29.46	28.41	27.86	24.07	21.85	21.82	23.64	21.67	20.69
	占非水解N(%)	52.52	47.14	45.66	44.83	38.23	38.71	24.83	38.24	37.50
非苯系化合物 Non-Benzene N	含N量(mg/kg)	21	32	41	11	17	16	6	9	8
	占胡敏酸N(%)	5.95	9.28	11.42	10.19	14.29	14.55	10.91	15.00	13.79
	占非水解N(%)	10.61	15.24	18.72	18.97	25.00	25.81	20.69	26.47	25.00
苯系化合物N Benzene N	含N量(mg/kg)	69	74	72	19	23	20	9	11	11
	占胡敏酸N(%)	19.55	21.45	20.06	17.59	19.33	18.18	16.36	18.33	18.97
	占非水解N(%)	34.85	35.24	32.88	32.76	33.82	32.26	31.03	32.35	34.38
类黑麦N Melanoid N	含N量(mg/kg)	4	4	6	2	2	2	1	1	1
	占胡敏酸N(%)	1.13	1.74	1.67	1.85	1.68	1.82	1.64	1.67	1.72
	占非水解N(%)	2.02	2.86	2.74	3.45	2.94	3.23	3.45	2.94	3.13

4. 胡敏酸外层和核心部分氮的分布　进一步测定胡敏酸外层和核心部分氮的含量(表8)看出，外层氮约占胡敏酸氮的1/3，核心氮约占2/3。用衍射光谱分析，外层氮含量比用6mol/LHCl水解的高，可能是由于HCl水解的仅是表层氮，衍射光谱测定的层次更深些，但趋势是一致的，均是核心氮含量大于表层。土类之间差别较大，黑钙土含量最高，外层氮比生草灰化土和脱碱土

高1.6～6.5倍，核心氮高2.0～5.5倍，但在胡敏酸中占的比例，三种类型的土壤基本相近。施用有机肥和化肥，在三种类型的土壤上，表层氮增加，核心氮略有下降。由此说明，施肥对土壤腐殖质氮的更新主要发生在表层，与施用有机肥和化肥对土壤腐殖质更新的规律[2]是一致的。

表 8 胡敏酸氮的分布

Table 8 Distribution of N in humic acid

项目 Item		HCl 水解 Hydrolyze by 6 mol/L HCl				衍射光谱分析 Diffraction analysis			
		外层 In suface		核心 In core		外层 In suface		核心 In core	
		含N量 N Cont. (mg/kg)	占胡敏酸N (%) % of HA-N	含N量 N Cont. (mg/kg)	占胡敏酸N (%) % of HA-N	含N量 N Cont. (mg/kg)	占胡敏酸N (%) % of HA-N	含N量 N Cont. (mg/kg)	占胡敏酸N (%) % of HA-N
黑钙土	荒地	118	33.43	235	66.57	138	39.09	215	60.91
	NPK	120	34.78	225	65.22	145	42.03	200	57.97
	M	127	35.38	232	64.62	161	44.85	198	55.15
生草灰化土	荒地	38	35.19	70	64.82	45	41.67	63	58.33
	NPK	46	38.66	73	61.34	56	47.06	63	52.94
	M	42	38.18	68	61.82	54	49.09	56	50.91
脱碱土	荒地	17	30.91	38	69.09	22	40.00	33	60.00
	NPK	21	35.00	39	65.00	26	43.33	34	56.67
	M	22	37.93	36	62.07	25	43.10	33	56.90

三、结 论

1. 长期施用有机肥、化肥或二者配合均提高了土壤中的全氮、碱解氮和作物吸收氮量。室内好气培养结果，粉砂壤土的NPK处理水解氮和无机氮($NO_3^-+NH_4^+$-N)增加量高于有机肥和有机无机配合处理；砂壤土上，有机无机配合处理效果最佳。

2. 长期施用有机肥和NPK化肥提高了土壤氮的有效性，其后效可保持至第3年。三年累计，效果最好的是厩肥+NPK处理，大麦的生物量和吸收氮量比对照分别增加了41%～52.4%和46.2%～47.4%。肥料品种和施用量不同，肥料氮当年利用率相差很大。等N量条件下，NPK化肥高于有机肥和有机无机配合，粉砂壤土高于砂壤土，施肥量越大，氮利用率越低。

3. 有机肥和化肥氮施入土壤后，土壤腐殖质的胡敏酸氮减少，富里酸氮增加。富里酸氮易被6mol/L HCl水解，水解氮占富里酸氮的71.4%～74.2%；胡敏酸氮比较稳定，水解氮占胡敏酸氮40%～45%。

4. 在水解氮中，氨基氮含量高于铵态氮，其比例为2/3～3/4，铵态氮占1/4～1/3。相对而言，富里酸铵态氮比例大于胡敏酸。荒地开垦后施肥可减少富里酸中铵态氮的比例，但提高氨基氮的比例。其中NPK处理富里酸铵态氮减少量高于有机肥处理。

5. 非水解残渣氮由杂环化合物氮、非苯系化合物氮和苯系化合物氮组成，占非水解氮的比率分别为37.5%～52.5%、10.6%～26.7%和31%～35.2%，以杂环氮含量最高。长期施用有机肥和化肥，杂环氮比例减少，苯系和非苯系化合物氮比例增加。研究表明，酸解未知态氮为类黑素氮或称氨基酸缩合氮，不是非水解氮的成分，而是与糠醛联结的氨基酸在水解过程中缩合

的产物。

6. 胡敏酸表层氮占1/3左右，核心氮占2/3左右。施用有机肥和化肥，胡敏酸表层氮增加，核心氮含量降低，说明施肥对胡敏酸氮有活化作用。

参 考 文 献

1 张夫道，1995：有机氮和无机氮在土壤中的转化。土壤肥料，2：1～4.

2 张夫道，1994：作物秸秆碳在土壤中分解和转化规律的研究。植物营养与肥料学报，1：27～38

3 Broadbent F E, 1968: Turnover of nitrogen in soil organic matter. Pontificiae Acad. Scient. Scipta 32: 61～68.

4 Kononova M M, 1975: Humus of virgin and cultivated soils. In: Soil components I. Organic components. J. E. Gieseking (Ed), Spring-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin, 475～526.

5 Bremner J M, 1955: Studies on soil humic acid I. The Chemical nature of humic nitrogen. J. Agric. Sci. Vol. 46, No. 2

6 Stevenson T S, 1960: Chemical nature of nitrogen infulvic fraction of soil organic matter. Soil, Sci. America, proc., Vol. 24 No. 6.

7 Воробьев Ф К, Смирнов П М: Влияние систематического применения удобрений на превращение азота в дерново-подзолистых почвах. Об. Научных трудов по агрохимии, ТСХА.

8 Лыков А М, 1963: Общий и минеральный азот в почвах длительного опыта ТСХА. Доклады ТСХА, вып. 89.

9 Кауричев И С 1972: Практикум по почвоведению, гроскомиздат

10 Орлов Д С 1972: Практикум по биохимии гумуса Изд. МГУ

11 Кононова М М, Александрова И В, 1956: Применение метода распределительной хроматографии на бумаге при изучении форм азота гумусовых веществ. Почвоведение No.5.

12 Орлов Г С и ДР., 1966: Различные формы соединений азота в сероземе, черноземе и дерново-подзолистой почве, Агрохимия No. 1.

13 Бремнер Д Ж, 1968: Органический азот в почвах, с-х за рубежом, растениеводство No. 1

DYNAMIC AND BALANCE OF SOIL NUTRIENTS UNDER LONG-TERM FERTILIZATION CONDITIONS

Ⅱ. Effect on N availability and composition of humus N

Zhang Fudao

(Soil and Fertilizer Institute, CAAS, Beijing, 100081)

Summary

Long term application of organic manure, or inorganic fertilizers, or combination. of the two forms increased total nitrogen (N), alkali-hydrolyzed N and acid-hydrolyzed N in the soil, stimulated soil N availability and plant uptake. Its residual effect could be found in the third years after fertilization. As the soil humus, humic acid-N reduced, while fulvic acid-N increased due to fertilization. The fulvic acid-N can be easily hydrolyzed in 6mol/L HCl solution, 71.4%～74.2% of the total fulvic acid-N was hydrolyzed. The humc acid-N is more stable than fulvic acid-N, only 40%～45% of humic acid-N can be hydrolyzed in the HCl solution. As the form of hydrolyzed N, 2/3～3/4 was amino-N while 1/4～1/3 was NH_4-N. The majority of the unhydrolyzed N in the humic acid was heterocyclic compound-N (37.5%～52.5%), followed by benzene compound-N (31.0%～35.2%) and non-benzene compound-N (10.6%～26.7%). Due to long term application of organic manure and inorganic fertilizers, the portion of N in heterocyclic compound was reduced, while benzene and non-benzene compound was increased. About 1/3 of humic acid-N was on the surface, while 2/3 was in core. Application of organic and inorganic fertilizers increased the amount of N on humic acid surface, and reduced that in core of the humic acid.

Key wards Long-term fertilization Soil N availability N composition in humus