植物营养与肥料学报 2015,21(2): 396 -403 doi: 10.11674/zwyf.2015.0214
Journal of Plant Nutrition and Fertilizer http://www.plantnutrifert.org

有机物料对白土土壤胡敏酸结构特征的影响

朱青藤, 申连玉, 钱黎慧, 郭世伟, 代静玉*
(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘要:【目的】研究有机物料施入对白土土壤的腐殖质含量组成和胡敏酸(HA)结构特征的影响,为明确不同腐殖质组分对土壤肥力的影响提供理论依据。**【方法】**供试土壤为江苏省溧阳市南渡镇"白土改良大田示范试验核心区"的南方中低产水稻土(白土)。试验设秸秆还田(ST)、施有机肥(OM)和对照(CK,不施有机物)3 个处理,培肥 3 年。同时采集试验田周围相邻的江苏省耕地质量监测点(2007 ~ 2013 年)的每年施化肥(LAF)和长期不施肥(NF)的两种处理土壤进行比对研究。分别测定土壤的基本理化性质及其腐殖质含量的组成,并提取土壤胡敏酸(HA)固体样品利用红外光谱和元素分析来进行结构表征。**【结果】**秸秆还田和施有机肥处理的有机碳、全氮含量明显高于对照;与对照相比,施有机物料土壤 HA 的 E4/E6 比值增加,且秸秆还田 > 施有机肥 > 对照。红外光谱显示,试验区域和耕地监测点的不同处理土壤 HA 均在 1650 cm^{-1}处 (酰胺 I 带)和 1550 cm^{-1}处(1500 ~ 1580 cm^{-1} 酰胺 II 带伸缩振动)有特征吸收。施有机肥和秸秆还田处理土壤 HA 的 2920/1720、2920/1650 比值显著大于对照。在元素组成上,OM、ST 处理的土壤腐殖质(HA)中 C、H、N 的含量比均高于 CK,相对长期施化肥(LAF)和不施肥(NF)的土壤有明显提高,而氧元素的含量呈降低的趋势;OM 和 ST 处理土壤 HA 的[H]/[C]和[O]/[C]原子数比均低于 CK;与 LAF 和 NF 处理相比,试验区域各处理土壤腐殖质的[H]/[C]和[O]/[C]原子数比均有明显降低。**【结论】**有机物料施入土壤后可增加土壤有机碳含量,改善土壤理化性质,提高作物产量和品质,且施入土壤的有机物料可转化为新的腐殖质,降低土壤的腐殖化程度。土壤腐殖质(HA)的红外光谱分析说明,白土土壤 HA 具有明显的酰胺类化合物特征。有机物料施入后使得土壤脂族性增强,羧基量减少,芳香度降低;秸秆还田和施有机肥处理与对照相比,土壤 HA 的[H]/[C]和[O]/[C]比均有下降的趋势,且 HA 的氮素含量明显增加,这显示有机物料施入后白土土壤腐殖质发生"脱水"过程,同时也反映了白土土壤腐殖质形成的特征。

关键词: 秸秆还田; 有机物料; 白土土壤; 土壤腐殖质; 酰胺化合物
中图分类号: S141.4; S153.6+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-505X(2015)02-0396-08

Effects of organic material application on the structures of humic acids in low yield paddy soil

ZHU Qing-teng, SHEN Lian-yu, QIAN Li-hui, GUO Shi-wei, DAI Jing-yu*
(*College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China*)

Abstract:【Objectives】 The effects of organic material application on the composition of humic substances and the structure of humic acids (HA) in low yield white soil is important to reveal the mechanisms of that how different components of humus improve soil fertility. **【Methods】** The "Field experimental study site for enhancing white soil fertility" experiment has been conducted for three years in Nanduzhen, Liyang, Jiangsu Province. Three treatments: straw(ST), swine manure(OM) and no-organic materials (CK, control) were applied. The adjacent soil from the soil monitoring site (2007-2013) in Jiangsu Province with annual fertilizer (LAF) and no fertilizer application (NF) was used for comparisons. Soil physicochemical properties and compositions of soil humus were measured. Humic acids (HA) were extracted and the characteristics of HA were measured using infrared spectroscopy and elemental analysis. **【Results】** Soil organic C (SOC), total N in the straw (ST) and swine

收稿日期: 2014-01-11 **接受日期:** 2014-05-07 **网络出版日期:** 2015-02-03
基金项目: 农业部公益性行业(农业)科研专项(201003016)资助。
作者简介: 朱青藤(1991—),女,安徽枞阳人,硕士研究生,主要从事土壤污染控制方面的研究。E-mail: 2012103052@njau.edu.cn
* 通信作者 Tel: 025-84396208, E-mail: daijy@njau.edu.cn

manure (OM) treatments were significantly higher than those in the no-organic materials treatment (CK). The E4/E6 ratio in HA is in the order of straw > swine manure > control. According the infrared spectroscopy, the HA from different treatments in both study sites have the characteristic absorptions at 1650 cm^{-1} (amide I band) and 1550 cm^{-1} (1500-1800 cm^{-1} amide II band stretching) and the ratio of 2920/1720 and 2920/1650 of HA from the swine mature and straw treatments were significantly higher than those of the control. C, H and N contents of the HA in the swine mature and the straw treatments were also significantly higher than those in the control treatment and in the monitoring site with annual fertilizer and no fertilizer, however, oxygen contents of HA in the swine manure and the straw treatments were lower than those in the control. [H]/[C] and [O]/[C] ratios of the HA in the swine manure and the straw treatments were also significantly lower than those in the control treatment and the ratios in the experimental study site were lower than those in the monitoring site with annual fertilizer and no fertilizer treatments. **【Conclusions】** Organic material applications in soils increase soil organic carbon content, improve soil physical and chemical properties, and increase the yield and quality of crops. The formation of new humic substances with the organic material application in the soils can lower humification degree. The infrared spectroscopy of HA in different treatments showed that the HA in paddy soils had obvious characteristic of amides compounds. Organic material application in the paddy soils couldenhance the aliphatic group, reduce the carboxyl and aromatic groups, and decrease [H]/[C] and [O]/[C] ratios in the organic material treatment and straw treatment, while the nitrogen content in the HA increased significantly. The results indicate that dehydrating processes have occurred in the humus and new humus has formed in the paddy soils after the addition of organic materials.

Key words: straw incorporation; organic material; paddy soil; soil humus; amide compounds

白土发育于下蜀黄土母质,主要分布在江淮之间的波状平原地区。白土的形成主要是由于耕层粘粒及铁、锰等物质大量流失而导致耕层粘粒含量减少,粉砂含量相对增高,土壤脱色呈浅灰色,质地松散,结构性很差,肥力低下。低产白土的改良措施主要是增施有机质、深耕、客土和施肥等手段,其中提高土壤有机质含量的措施最为常用。

土壤有机质的数量与质量变化是土壤肥力及环境质量状况的最重要表征,是制约土壤理化性质的关键因素,保持土壤中较高的有机质数量和质量水平是土地持续利用和作物高产稳产的先决条件,此外有机物质进入土壤后在微生物的作用下转化形成土壤腐殖质,土壤腐殖质的组成和性质对土壤的物理化学及生物学特性等都有重要影响,也反映了土壤肥力的高低变化。土壤有机质是土壤的重要组成成分[1],是衡量土壤肥力的重要指标[2]。腐殖物质(HS)是土壤有机质的最重要组分之一,为深色,是非均质的化合物[3]。而胡敏酸(HA)是土壤腐殖质中的活跃物质,其组成结构和性质的变化与土壤的保肥和供肥性能相关[4]。长期以来,人们在分析土壤肥力与土壤有机质的相互关系时也非常重视腐殖质的组成性质及其变化情况。吴景贵等人[5]的研究表明,玉米秸秆腐解过程中形成的胡敏酸与土壤胡敏酸相比,其碳水化合物的结构成分显著增加,羧基含量较低,芳香性成分则显著下降。而有机肥与化肥结合施用26 年的棕壤腐殖酸红外光谱研究结果表明,与对照(CK)相比,氮、磷、钾肥配施以及其与有机肥配施后,多糖类等小分子化合物减少,而羧基类、芳族类化合物增加,说明其腐殖质的芳香化程度增加,活性较高,且施有机肥处理的腐殖质芳构化程度效果显著[6]。可见在不同土壤类型上施入有机物料后土壤腐殖质发生的变化不尽相同,施有机物料是改良中低产白土的重要手段之一,目前这方面的研究更侧重于提高白土土壤有机质含量与作物产量方面,而对腐殖质的组成和结构特征的变化方面的研究尚不足。为此,本研究以改良措施实施 3 年的水稻土(中低产白土)为研究对象,探讨土壤经改良后腐殖物质的组成、胡敏酸结构特征的变化,为明确不同腐殖质组分对土壤肥力的影响提供理论依据。

1　材料与方法

1.1　试验设计

试验地位于江苏省溧阳市南渡镇“白土改良大田示范试验核心区(面积共 66.7 hm^2)”,土壤为培肥试验 3 年(2011 ～ 2013 年)的南方低产水稻土

(白土)。试验设对照(CK,不施有机肥),秸秆还田(ST)和有机肥(猪粪)(OM)3个处理。具体实施方法:对照处理(CK),翻耕10 cm+施化肥,面积为22.3 hm^2;秸秆还田处理(ST),翻耕20 cm+化肥+秸秆(干)200 kg/hm^2,面积22.3 hm^2;有机肥处理(OM),翻耕20 cm+化肥+畜禽粪肥(鲜)1500 kg/hm^2,面积20 hm^2。各处理施化肥氮(N)、磷(P)、钾(K)总量的比例均为54.34∶11∶11.2。用棋盘法在每个处理地块采集5个点,样品混合均匀,土样风干过0.841 mm(20目)筛。每个处理两次重复。同时采集试验田周围相邻的江苏省耕地质量监测点(2007～2013年)每年施化肥(LAF,翻耕10 cm+化肥,用量与前3个处理相同)和长期不施肥(NF,翻耕10 cm)两个处理的土壤样品作为对比处理。

1.2 测定项目与方法

1.2.1 土壤基本理化性质的测定 pH采用电位法测定(水土比2.5∶1);有机碳含量采用重铬酸钾-浓硫酸外加热法;总氮采用半微量开氏法;有效磷采用Olsen法测定[7]。

1.2.2 胡敏酸(HA)的样品制备 采用国际腐殖物质学会推荐的方法(IHSS),即土壤经稀硫酸洗涤后,用NaOH调整pH值至13左右,用0.1 mol/L的NaOH在氮气氛围下常温浸提过夜、离心分离、反复操作直至上清液呈淡黄色或无色为止;收集上清液并加入过量的K_2SO_4静止一段时间后高速离心分离,获得的上清液加入4 mol/L H_2SO_4调节pH值为1.2～1.5,放置过夜后离心分离,反复操作直至上清液为无色为止,上清液为富里酸(Fulvic acid, FA),沉淀的部分为胡敏酸(Humic acid, HA);再进行纯化处理,即利用HF-HCl反复处理以除去无机矿物、透析膜透析以除去游离的金属离子和小分子物质,阳离子交换以除去结合在腐殖酸上的金属离子后冷冻干燥获得纯净的HA样品。

1.2.3 腐殖物质组成的测定 提取的腐殖物质(HS)和胡敏酸的含量采用重铬酸钾比色法测定,富里酸含量采用差减法得到。该方法是用强氧化剂重铬酸钾在强酸介质中将腐植酸分子中的碳氧化为二氧化碳,根据重铬酸钾的消耗量和腐植酸的碳系数来计算腐植酸含量[8]。HA的E4/E6使用分光光度计法,即在465 nm和665 nm处分别测定吸光度,记为E4和E6值,并计算E4/E6值。

1.2.4 HA样品的红外光谱和元素分析测定 HA样品的红外光谱采用KBr压片法在NEXUS 870 FT型红外光谱仪上测定,扫描模式为4000～400 cm^{-1}。对谱线选取特征峰,并对相应的官能团进行半定量分析。元素分析采用Vario MICRO元素分析仪测定,在750℃下灰化4 h,称重确定灰分含量。其中C、H、N元素含量为实测值,O元素含量采用差减法计算获得。

1.3 数据处理

试验数据用Excel 2003处理,采用SPSS 16.0进行统计分析并作差异显著性检验。HA的红外光谱数据和元素分析分别用Sigmaplot软件和Excel进行作图。

2 结果与分析

2.1 培肥3年后的土壤基本理化性状

从表1可以看出,试验地土壤经过3年培肥后,秸秆还田(ST)和施有机肥(OM)的土壤有机碳、全氮含量均高于对照(CK)。与对照(CK)相比,对比研究的长年施化肥(LAF)处理的土壤的有机碳含量略有增加,不施肥(NF)处理的土壤有机碳含量却明显降低。ST、OM处理的pH值与CK相比略有降低;LAF处理的pH低于NF。CK、ST和OM处理的土壤pH值显著低于LAF和NF,而速效磷含量则呈相反的变化趋势。这种差异的产生可能来源于试验区域土壤与耕地质量监测点土壤的培养时间和处理的差异。且对试验区水稻的产量调查结果显示,施有机肥和秸秆还田处理的产量高于对照处理。我们推测有机物料的施用可能改变了白土土壤腐殖质的组成与性状,进而提高了土壤养分的供给能力,因此,通过进一步分析不同处理的土壤腐殖质组成与性状来探讨有机物料对低产白土土壤的改良效果。

2.2 土壤腐殖质的组成

从化学本质上来讲,土壤有机质可分为腐殖物质(HS)和非腐殖物质,其中HS是土壤有机质的主体[9]。HS与SOC(土壤有机碳)的比值为土壤的碳回收率。其中土壤HS按照其提取方法主要可分为胡敏酸(HA)和富里酸(FA)。从表2可以看出,ST处理土壤的胡敏酸(HA),富里酸(FA)的含量均低于CK处理,而OM处理土壤的HS、HA、FA含量与CK的差异不明显。与CK相比,ST和OM处理的PQ值分别为有微小变化和增加;ST和OM处理的土壤碳回收率(HS/SOC)比CK均显著降低。PQ值为胡敏酸(HA)占腐殖酸(HS)的比率,主要反映培肥过程中HS组成成分含量的变化,影响这种变化的原因比较复杂,与原土的腐殖化程度、腐殖质储量、有机物料种类及其分解时的环境条件有关。一

表 1　试验土壤理化性质

Table 1　Physical and chemical properties of soils

处理 Treatment	pH	土壤有机碳 Organic carbon (g/kg)	全氮 Total N (g/kg)	速效磷 Available P (mg/kg)
CK	5.34 ±0.01 c	14.40 ±0.58 b	1.48 ±0.00 a	59.88 ±6.28 a
ST	5.26 ±0.01 c	18.77 ±1.04 a	1.55 ±0.02 a	43.20 ±8.28 a
OM	4.98 ±0.06 d	18.00 ±0.05 a	1.55 ±0.01 a	59.71 ±17.07 a
LAF	6.21 ±0.13 b	15.30 ±0.05 b	1.29 ±0.00 a	17.85 ±0.00 b
NF	6.47 ±0.02 a	8.95 ±0.02 c	1.69 ±0.83 a	16.88 ±0.04 b

注(Note): CK—不施有机肥 No-organic materials (control); ST—秸秆 Straw; OM—有机肥 Organic manure; LAF—每年施化肥 Long-term annual fertilizer; NF—长期不施肥 No fertilizer. 同列数据后不同字母表示不同处理间差异达到 5% 显著水平 Values followed by different letters in the same column are significantly different among the treatments at the 5% level.

表 2　施加有机肥和秸秆后土壤腐殖质组成和含量变化

Table 2　Changes of composition and content of HS after adding organic fertilizer and straw

处理 Treatment	腐殖质 HS (g/kg)	胡敏酸 HA (g/kg)	富里酸 FA (g/kg)	E4/E6	PQ 值(%) PQ value	回收率(%) HS/SOC
CK	4.23 ±0.06 a	1.40 ±0.48 ab	2.83 ±0.54 a	3.85 ±0.00 b	0.33 ±0.12 a	0.29 ±0.01 b
ST	2.72 ±0.62 c	0.90 ±0.40 b	1.82 ±0.22 b	4.41 ±0.15 a	0.32 ±0.07 a	0.14 ±0.03 d
OM	3.72 ±0.45 ab	1.49 ±0.56 ab	2.23 ±0.11 ab	4.30 ±0.07 a	0.39 ±0.10 a	0.21 ±0.03 c
LAF	3.39 ±0.06 bc	1.53 ±0.10 a	1.86 ±0.04 b	3.65 ±0.01 b	0.45 ±0.02 a	0.22 ±0.00 c
NF	3.03 ±0.19 bc	1.35 ±0.12 ab	1.69 ±0.07 b	3.79 ±0.03 b	0.44 ±0.01 a	0.34 ±0.02 a

注(Note): CK—不施有机肥 No-organic materials (control); ST—秸秆 Straw; OM—有机肥 Organic manure; LAF—每年施化肥 Long-term annual fertilizer; NF—长期不施肥 No fertilizer. HS—腐殖质 Humus; HA—胡敏酸 Humic acid; FA—富里酸 fulvic acid; PQ—为 HA 占可提取腐殖质的比例(HA/HS) PQ is the HA percentage of extractable humus; SOC—土壤有机碳 Soil organic carbon. 同列数据后不同字母表示不同处理间差异达到 5% 显著水平 Values followed by different letters in the same column are significantly different among the treatments at the 5% level.

些长期定位试验结果表明,施有机物料会导致土壤腐殖酸含量和 PQ 值等的显著变化[10]。另外与 LAF 和 NF 处理相比,试验区 3 个处理的土壤 PQ 值、碳回收率均有降低的趋势。可能是试验区进行深耕处理,将土壤下层的粘粒、矿质 Mn、Fe 颗粒与有机物料进行混合形成了结合形态的腐殖质,而本试验采用的国际腐植酸协会推荐的提取方式—NaOH 作为提取液,提取的腐殖酸主要是以游离态(或松结合态)为主,所以使试验区土壤的 PQ 值和碳回收率有所降低。土壤腐殖质按其存在的状态可分为游离态和结合态两种类型,一般土壤中,游离态腐殖质数量不多,绝大部分为结合态腐殖质,即以与 Mn,Fe 等矿质颗粒形成有机—无机复合体的形式存在[9]。

虽然 3 年施肥试验对于腐殖酸含量指标的影响尚不明显,但从 HA 的 E4/E6 比值来看,ST 和 OM 处理均高于 CK 处理,且表现为 ST、OM > CK、LAF 和 NF。E4/E6 值能反映腐殖物质分子的复杂程度。E4/E6 值越高,说明腐殖物质的分子结构越简单。表明有机物料的施用会提高 HA 的 E4/E6 值,施入土壤的有机物料转化为新的腐殖质,降低了胡敏酸分子的复杂程度。

2.3　胡敏酸的元素和红外光谱分析

2.3.1 元素分析　为探讨胡敏酸的结构变化,本试验进一步分析了胡敏酸的元素组成。通过对胡敏酸的元素组成及变化分析施有机物料对腐殖质分子结构特征的影响。从 HA 的元素组成(表 3)可以看出,施有机肥、秸秆还田处理的土壤 HA 中 C、H、N 的含量比均高于对照,相对 LAF 和 NF 处理也有明显提高,而氧元素的含量呈降低的趋势;施有机肥、秸秆还田处理的土壤 HA 的[H]/[C],[O]/[C]原子数比均低于对照;与 LAF 和 NF 处理相比,试验区域 3 个处理的土壤 HA 的[H]/[C],[O]/[C]原子数比均明显降低。一般来说腐殖质的主体是由羧基 –COOH 羟基 –OH 取代的芳香族结构,烷烃、脂肪

酸、碳水化合物和含氮化合物结合于芳香结构环上[11]。腐殖质中的[H]/[C]、[O]/[C]原子个数比在一定程度上能反映有机物的结构、官能团特征。有机质中[H]/[C]原子个数比值越小则芳香性越强,反之则说明含有更多的脂肪族的化合物[12]。而[O]/[C]原子个数比越大表示有机物中含有更多的羧基酚基官能团或者碳水化合物[13]。为了了解不同处理的土壤元素组成特征,将胡敏酸的[H]/[C]与[O]/[C]作图(范氏图,图1)。

表3 不同处理土壤中HA的元素组成

Table 3 Elemental composition of different treatment soil HA

处理 Treatment	C	H	N	O	原子数 Atoms				原子数比 Atoms ratio	
	(%)				[C]	[H]	[N]	[O]	[H]/[C]	[O]/[C]
CK	42.20	5.450	4.360	47.99	0.070	0.109	0.006	0.060	1.550	0.853
ST	56.73	6.530	5.860	30.89	0.095	0.131	0.008	0.039	1.380	0.408
OM	58.80	6.700	6.100	28.40	0.098	0.134	0.009	0.036	1.367	0.362
LAF	35.83	5.040	3.780	55.36	0.060	0.101	0.005	0.069	1.687	1.159
NF	40.39	5.260	4.140	50.21	0.067	0.105	0.006	0.063	1.564	0.932

注(Note):CK—不施有机肥 No-organic materials (control);ST—秸秆 Straw;OM—有机肥 Organic manure;LAF—每年施化肥 Long-term annual fertilizer;NF—长期不施肥 No fertilizer.

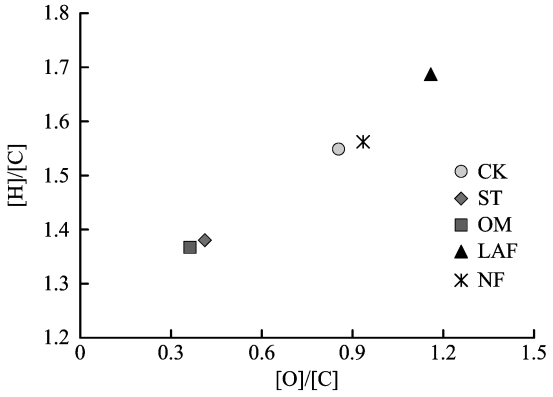

图1 不同处理土壤的[H]/[C]—[O]/[C]图

Fig.1 [H]/[C] ratio—[O]/[C] ratio of different treatment soil

[注(Note):CK—不施有机肥 No-organic materials (control);ST—秸秆 Straw;OM—有机肥 Organic manure;LAF—每年施化肥 Long-term annual fertilizer;NF—长期不施肥 No fertilizer.]

由图1中可以看出,施有机肥和秸秆还田处理的土壤HA与对照相比[H]/[C]和[O]/[C]均逐渐减少,表明有机物料施入土壤后,土壤HA显示出"脱水"的趋向,试验区的OM、ST和CK 3个处理与LAF和NF处理相比也有相同的趋向。这种变化意味着HA的缩合度增加,尤其是[H]/[C]的降低,这与有机物料施入土壤后HA的E4/E6提高有矛盾。[H]/[C]的降低虽然可作为碳上的质子不饱和程度增加的指标,但并非绝对,因为碳上的质子被其他元素取代也能造成这种状况。本试验中,元素分析的结果显示,施有机物料的土壤HA的氮素含量明显高于对照,表明碳原子上的质子被氮原子取代而导致土壤HA的[H]/[C]和[O]/[C]均降低的可能性。进一步结合HA的E4/E6比和元素组成的变化情况,对于[H]/[C]比降低的原因,我们更倾向于后者。为了探讨这种现象,进一步借助红外光谱分析HA的基团组成。

2.3.2 红外光谱 不同处理土壤HA的FTIR光谱图如图2所示。由上往下HA样品依次为CK、ST、OM、LAF和NF处理。各不同处理的HA图谱峰型基本一致,均显示出3360 cm^{-1}左右处的宽峰(酚羟基或脂肪族OH上的-OH伸缩振动)、2920 cm^{-1}左右处的峰(脂肪族中$-CH_2-$的-C-H的伸缩振动)、1720 cm^{-1}处的吸收峰(酯酮类C=O)、1650 cm^{-1}处的峰(酰胺基C=O伸缩振动,C=C伸缩振动)、1550 cm^{-1}处的峰(1500～1580 cm^{-1}酰胺II带伸缩振动)、1460 cm^{-1}处(脂族C-H变形振动)、1230 cm^{-1}(羧基上的C-O伸缩振动)、1020 cm^{-1}处(糖或脂族C-O伸缩振动)[14]。

从图2可以看出,OM处理的土壤HA组分在2920 cm^{-1}(脂族C-H)、1460 cm^{-1}处(脂族C-H变形振动)振动吸收峰较强。ST的土壤HA在1550 cm^{-1}处(酰胺II带)、1460 cm^{-1}处(脂族C-H)振动最为剧烈。另外,所有不同处理的土壤HA红外

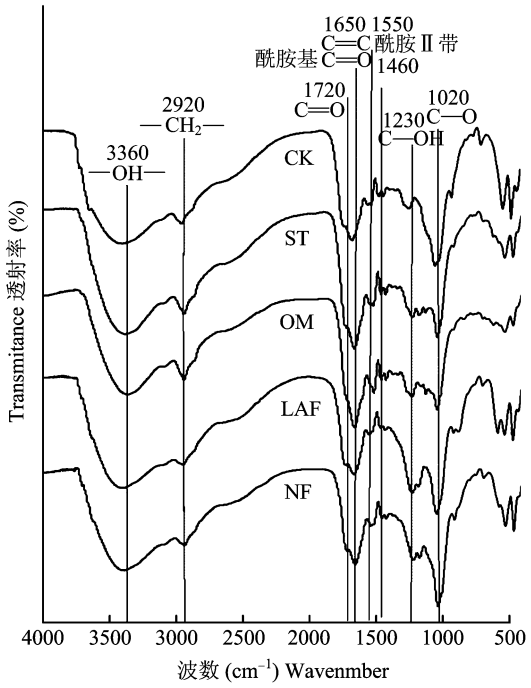

图 2　不同处理土壤 HA 的 FTIR 光谱图

Fig. 2　FTIR spectra of different treatments of soil HA

[注(Note): CK—不施有机肥 No-organic materials (control); ST—秸秆 Straw; OM—有机肥 Organic manure; LAF—每年施化肥 Long-term annual fertilizer; NF—长期不施肥 No fertilizer.]

图谱均显示出 1650 cm^{-1}酰胺基 C = O 伸缩振动(酰胺 I 带)和 1550 cm^{-1}酰胺 II 带伸缩振动,说明该类土壤 HA 具有明显的酰胺类化合物特征。胺类与糖类缩合过程是腐殖质形成的重要途径之一,形成具有暗褐色高分子物质——蛋白黑素类物质,这种特征有别于黑土、褐土等的胡敏酸[14-16];大量研究均认为 HA 具有较强的芳香性,如黑土 HA 更多地出现 1610 cm^{-1}左右处的芳香碳的 C = C 伸缩振动,草甸土在 1620 cm^{-1}(1590 ~ 1625 cm^{-1})处有特征吸收[16-17],但在本试验中土壤胡敏酸芳香性的 C = C (1610 cm^{-1}附近)的吸收振动不明显,可能主要是由于 1650 cm^{-1}[酰胺 I 带(C = O),C = C]处伸缩振动较强,两个振动峰重叠所致。由半定量计算红外光谱各个吸收峰的相对强度(表 4)可以看出,施有机肥和秸秆还田的土壤 HA 的 2920/1720 值分别为 1.443、1.547,远大于对照 1.078,也高于其他处理的土壤 HA,表明施用有机物料后土壤 HA 中的脂肪基团高于羧基团,这与元素分析的结果一致;有施机肥与秸秆还田处理的土壤 HA 的 2920/1650 值分别为 3.520、5.447,也显著大于对照 1.493 及其他处理土壤,这表明有机物料施用后土壤 HA 的脂肪族基团多于芳香族。并且有机物料施入后 E4/E6 比值增加,这预示着有机物料施入后使得土壤 HA 的脂族性增强,芳香性相对减弱。

表 4　不同处理土壤中 HA 的 IR 光谱主要吸收峰的相对强数(半定量)

Table 4　Relatively strong of the IR spectra main absorpion peak in several different soil HA

处理 Treatment	波数 Wavenumber(cm^{-1})									
	3360	2920	1720	1650	1550	1460	1230	1020	2920/1720	2920/1650
CK	7.605	13.258	12.303	8.879	18.434	20.107	16.643	2.771	1.078	1.493
ST	7.079	15.364	9.932	2.820	19.425	22.059	13.773	9.548	1.547	5.447
OM	12.034	16.756	11.615	4.760	15.765	16.032	11.615	11.424	1.443	3.520
LAF	8.170	13.732	13.148	11.294	20.288	21.696	7.415	4.257	1.044	1.216
NF	9.113	14.376	12.962	10.436	18.316	19.609	11.489	3.699	1.109	1.378

注(Note): CK—不施有机肥 No-organic materials (control); ST—秸秆 Straw; OM—有机肥 Organic manure; LAF—每年施化肥 Long-term annual fertilizer; NF—长期不施肥 No fertilizer. 表中样品数据排列顺序与上图红外图谱保持一致 Sort sample data table with the chart-infrared spectra consistent.

3　讨论

依据 HA 的光学性状分析可以看出,与对照相比,秸秆还田和施有机肥处理的 E4/E6 比值增加,说明施入有机物料后土壤腐殖化程度降低。这与魏自民等[18]所研究的结果一致。但从 HA 的元素组成看,秸秆还田和施有机肥与对照相比,HA 的[H]/[C]和[O]/[C]均呈下降的趋势,显示有机物料施入土壤后腐殖质发生了“脱水”的现象,而这与腐殖化程度降低是矛盾的。HA 的[H]/[C]降低可以解释为碳素的缩合,也可以认为是碳原子上的质子被其他元素所取代造成的。从元素含量的比值

看,有机物料施用的土壤 HA 的氮素含量均明显增加,意味着氮素取代了碳原子上的 H、O,从而造成土壤 HA 的[H]/[C]和[O]/[C]均降低的可能性,因此,使用有机物料处理的土壤 HA 表现出的"脱水"现象,不一定是碳原子间缩合造成的,可能是 N 的取代引起的;这种取代势必引起胡敏酸官能团组成的变化。利用红外光谱分析 HA 的基团组成发现,不同处理的土壤 HA 均在 1650 cm^{-1}处(酰胺 I 带酰胺基 C = O 伸缩振动,C = C 伸缩振动),1550 cm^{-1}处(酰胺 II 带伸缩振动)有特征吸收,这与黑土等土壤培肥试验中的土壤 HA 有差异,黑土胡敏酸更多的出现 1610 cm^{-1}处的芳香碳的 C = C 伸缩振动。而白土土壤 HA 的红外光谱特征意味着白土 HA 可能含有胺类与糖类缩合而成的蛋白黑素类物质。土壤腐殖质形成的主要途径有多酚氧化形成、木质素形成以及糖 - 胺缩合等方式,白土土壤 HA 的红外光谱特征表现出该土壤腐殖质的形成受到糖 - 胺缩合方式影响的可能性较大;红外半定量分析中,HA 的 2920/1650、2920/1720 吸收峰比值的变化趋势表明有机物料的施入使得白土土壤 HA 呈现脂族性增强,芳香性相对减弱、羧基含量降低的现象,这与多数有机物料培肥土壤的研究结果一致[19]。

4 结论

1)白土土壤经不同处理培肥 3 年后,秸秆还田和施有机肥处理的有机碳、全氮含量明显高于对照,说明有机物料施入土壤后,增加了有机碳含量,改善了土壤理化性质。

2)与对照相比,秸秆还田和施有机肥处理的土壤胡敏酸的 E4/E6 比值增加,且秸秆还田 > 施有机肥 > 对照。说明施入土壤的有机物料转化为新的腐殖质,降低了土壤的腐殖化程度,使富里酸(FA)缩合成胡酸酸(HA)的作用减弱。

3)土壤胡敏酸(HA)的红外光谱分析显示出有机物料施入后使得土壤脂族性增强,羧基量减少,芳香度降低。秸秆还田和施有机肥与对照相比,土壤 HA 的[H]/[C]和[O]/[C]均呈下降的变化趋势,且 HA 的氮素含量明显增加,这显示有机物料施入后白土土壤腐殖质发生"脱水"的过程。而"脱水"的原因不一定是碳原子间缩合造成的,猜测也可能是长期施入的生物质中的糖类 - 胺类物质发生聚合而形成的蛋白黑素类物质而引起的,这还有待继续研究,同时这也显示白土土壤腐殖质形成的特征。

参 考 文 献:

[1] Schnitzer M. Soil organic matter-the next 75 years[J]. Soil Science, 1991, 151: 41-58.

[2] Doran J W, Safley M. Defining and assessing soil health and sustainable productivity[A]. Pankhurst C, Doube B M, Gupta V V S R *et al*. Biological Indicators of Soil Health [C]. Willingford, Oxon, UK: CAB International, 1997.

[3] Vergnoux A, Guiliano M, Di Rocco R *et al*. Quantitative and mid-infrared changes of humic substances from burned soil[J]. Environment Research., 2011, 111(2): 205-214.

[4] Shindo H, Yoshida1 M, Yamamoto A *et al*. $\delta^{13}C$ values of organic constituents and possible source of humic substances in japanese volcanic ash soils[J]. Soil Science, 2005, 170 (3): 175-182.

[5] 吴景贵, 王明辉, 万忠梅, 等. 玉米秸秆腐解过程中形成胡敏酸的组成和结构研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(3): 443-451.
Wu J G, Wang M H, Wang Z M *et al*. Chemical composition and structure of humic acid from composted corn stalk residue[J]. Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(3): 443-451.

[6] 张玉兰, 孙彩霞, 陈振华, 等. 红外光谱法测定肥料施用 26 年土壤的腐殖质组分特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(5): l210-1213.
Zhang Y L, Sun C X, Chen Z H *et al*. Analysis of soil humus and components after 26 years fertilization by infrared spectroscopy method[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(5): l210-1213.

[7] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社. 2005.
Bao S D. Soil agricultural chemistry analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2005.

[8] 高凤玲. 腐殖质类肥料中腐植酸含量测定方法的评价[D]. 北京: 中国农业大学硕士学位论文, 2005.
Gao F L. Evaluation on the test method of humic acid in humic fertilizer [D]. Beijing: Ms Thesis of China Agricultural University, 2005.

[9] 窦森. 土壤有机质[M]. 北京: 科学出版社, 2010. 71-83.
Dou S. Soil organic matter[M]. Beijing: Science Press, 2010. 71-83.

[10] 王薇, 李絮花, 章燕平. 长期定位施肥对盐化潮土土壤腐殖质组分的影响[J]. 山东农业科学, 2008, (3): 65-67.
Wang W, Li X H, Zhang Y P. Effect of long-term located fertilization on humus compositions in salinized fluvo-aquic soil [J]. Shandong Agricultural Sciences, 2008, (3): 65-67.

[11] 张万儒, 许本彤. 森林土壤定位研究方法[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996. 17-55.
Zhang W R, Xu B T. Methods of researches on forest soil positioning[M]. Beijing: China Forestry Press, 1996. 17-55.

[12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999. 106-109.
Lu R K. The analysis method of soil agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999. 106-109.

[13] Vance E D, brookes P C, jenkinson D S. An extraction method for measuring soil microbial biomas C[J]. Soil Biology and Biochemistry, 987, 19(6): 703-707.

[14] 高春丽. 长期不同施肥对棕壤腐殖酸组成及其红外光谱特征的研究[D]. 沈阳：沈阳农业大学硕士学位论文, 2005.
Gao C L. Study of long-term different fertilization of humic acid composition and the characteristics of infrared spectrum[D]. Shenyang: Ms Thesis of Shenyang Agricultural University, 2005.

[15] 赖庆旺, 李荼苟, 黄庆海. 红壤性水稻土无机肥连施与土壤结构特性的研究[J]. 土壤学报, 1992, 29(2): 168-174.
Lai Q W, Li C G, Huang Q H. Effect of continuous application of inorganic fertilizer on soil structure properties of paddy soil derived from red soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 1992, 29(2): 168-174.

[16] 李楠, 吴景贵, 夏海丰. 傅立叶变换红外光谱法表征玉米秆茬培肥土壤胡敏酸的变化[J]. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(5): 974-978.
Li N, Wu J G, Xia H F. Study on humic acids of the soil applied with cornplant residue by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science. 2007, 13(5): 974-978.

[17] 肖彦春, 窦森. 土壤腐殖质各组分红外光谱研究[J]. 分析化学研究报告, 2007, 35(11): 1596-1600.
Xiao Y C, Dou S. Study on infrared spectra of soil humus fractions[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(11): 1596-1600.

[18] 魏自民, 周连仁, 王连军. 有机物料培肥对风沙土腐殖质中胡敏酸含量与 E4/E6 的影响[J]. 黑龙江农业科学, 2003, (4): 18-20.
Wei Z M, Zhou L R, Wang L J. Effect of organic manure on humic acid and E4/E6 of Humus in wind blown soil[J]. Heilongjiang Agricultural Sciences, 2003, (4): 18-20.

[19] 吴景贵, 王明辉, 姜亦梅, 等. 玉米秸秆还田后土壤胡敏酸变化的谱学研究[J]. 中国农业科学, 2005, 38(7): 1394-1400.
Wu J G, Wang M H, Jiang Y M *et al*. Study on humic acids in the soil applied with corn stalk by spectroscopy measurements [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2005, 38(7): 1394-1400.