

土壤有机培肥后胡敏酸结构 特征变化规律的探讨

I. 胡敏酸的化学性质和热性质

窦 森

(吉林农业大学, 130118)

陈思凤 须湘成 谭世文 张继宏

(沈阳农业大学, 110161)

摘 要

通过在棕壤、草甸土和水稻土上进行的田间和模拟试验表明,土壤有机培肥一般使胡敏酸(HA)的数均分子量、缩合度(C/H)、羧基含量和反应热下降。除草甸土外,土壤有机培肥还能使胡敏酸的氧化度(O/C)和高温与低温放热之比降低。说明胡敏酸变得简单化和年轻化。此外,施用猪粪可以增加胡敏酸的含氮量和降低酚羟基含量,玉米秸秆则相反。

尽管人们目前对土壤肥力的认识不一致,但都不否认有机物料(包括有机肥)对土壤的培肥作用,我们称之为土壤有机培肥(Improving Soil Fertility by Organic Material),简称ISFOM。近年来国内外对土壤有机培肥后土壤一般理化性状和生物学性质的变化研究较多,而对胡敏酸结构特征的变化规律研究则很少^[1]。胡敏酸是土壤有机质中含量较高、较稳定的组分,对土壤肥力有较重要的意义,因此,探明施用有机肥对其结构特征的影响,将有助于深入地揭示土壤有机培肥的实质,为有效地调控土壤肥力提供科学依据。本文拟就土壤有机培肥对胡敏酸化学性质和热性质的影响进行初步的探讨。

一、材料和方法

(一)田间试验 土壤样品采自连续施用有机物料的长期定位试验的棕壤、草甸土和水稻土三个土类。棕壤和草甸土采自耕层0—20 cm,水稻土采自0—15 cm。

1.棕壤,沈阳农业大学试验地。试验于1979年开始,试验前的土壤性质见表1。小区面积为100 m²,重复3次。供试作物的轮作顺序为玉米—大豆—玉米。共选3个处理:对照(CK)为8年不施肥;低量有机肥,每年施用猪粪18.7 ton/ha;高量有机肥,每年施用猪粪37.4 ton/ha。猪粪等有机物料的基本性质见表2。

2.草甸土,辽宁省农科院试验地。试验从1980年开始,小区面积50 m²,重复3次,连作玉米。2个处理:为连续7年不施肥;高量有机肥,每年施猪粪75 ton/ha。

3.水稻土,辽宁省农科院盐碱地所(大洼县)试验地。试验从1978年开始,小区面积为100 m²,重

复 2 次。2 个处理：对照 (CK) 为连续 9 年不施肥；高量有机肥为每年施稻草 3.75 ton/ha。各处理的年平均粮豆产量见表 3。

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Some properties of soils used in the experiment

土壤 Soil	有机质 (g kg ⁻¹) Organic matter	全氮 (g kg ⁻¹) Total N	碱解氮 (mg kg ⁻¹) Hydrilizable N	全磷* (mg kg ⁻¹) Total P	速效磷 (mg kg ⁻¹) Available P	pH(H ₂ O)
棕壤	15.9	0.80	105	0.35	6.1	6.5
草甸土	17.0	0.90	117	0.66	17.2	6.9
水稻土	17.5	1.01	89	0.86	13.2	7.4

*为元素 P。

表 2 供试有机物料的基本性质

Table 2 Some properties of organic materials used in the experiment

有机物料 Organic material	有机碳 (g kg ⁻¹) Organic C	全氮 (g kg ⁻¹) Total N	全磷 (g kg ⁻¹) Total P	C/N	水分 (%) Moisture
猪粪(田间)	60	5.5	0.56	11	22.0
猪粪(模拟)	356	26.7	—	13	—
玉米秸秆	437	7.2	—	61	—
稻草	381	6.4	1.1	59	9.0

表 3 施用有机肥对粮豆年平均产量的影响 (kg ha⁻¹)Table 3 The average grain yield each year as affected by applying organic manure (kg ha⁻¹)

土壤 Soil	对照 CK	低肥 Low rate of organic manure	高肥 High rate of organic manure
棕壤	3064	4196	4395
草甸土	4575	—	7260
水稻土	3823	—	6063

(二) 模拟试验 供试土壤为棕壤对照区的耕层土壤，其有机质含量为 15.3 g kg⁻¹，全氮 0.87 g kg⁻¹，C/N 比为 10，pH(水) 6.5。有机物料有猪粪和玉米秸秆两种，性质见表 2。猪粪按 0、30、50 和 70 g kg⁻¹，玉米秸秆按 0、10、30、50 和 70 g kg⁻¹ 用量(有机物料风干重占风干土重的百分含量)加入，使每个处理的土和有机物料重量为 1 kg。玉米秸秆各处理加硫酸铵调 C/N 比为 10:1，猪粪不调 C/N 比。将土壤与有机物料混合均匀，加蒸馏水调至田间持水量的 60% 后装入 3000 ml 水槽中，用可透气的塑料薄膜封口，在 33±2℃ 和 26±2% 含水量条件下培养 180 天。

(三) 胡敏酸样品的制备和测定方法 胡敏酸的提取和纯化：将过 20 目风干土样用水飘浮法除去细根，脱钙(棕壤田间试验地土样未脱钙)后用 0.1 mol L⁻¹ NaOH 提取胡敏酸(田间试验地样品在空

气条件下提取,模拟试验样品在氮气条件下提取),电渗析法纯化¹⁾。

测定方法: 胡敏酸的数均分子量用西德 KNAUER 仪器 VPO 法测定; 元素组成用美国 Perkin Elmer 240C 仪器测定;另称约 0.1g 胡敏酸样品用铂金坩埚测定其含水量(105℃, 24h.)和灰分含量(750℃, 3h.)。总酸度用 Ba(OH)₂ 法测定;羧基含量用醋酸钙法测定;酚羟基含量用差减法计算。胡敏酸的差热分析用岛津 30B 型 DTA 仪测定(空气或氮气气氛)人工模拟分峰,用求积仪测量峰面积,计算反应热。

二、结果与讨论

(一) 土壤有机培肥对胡敏酸化学性质的影响

1. 对数均分子量的影响 国内外关于腐殖酸分子量的研究较多,但可比性较差。其原因是所使用的方法和试验材料均不一致。对于胡敏酸这种聚电解质目前还没有一个准确测定其分子量的方法,但任何一种方法作为相对比较时还是有一定意义的。关于土壤有机培肥后胡敏酸分子量的变化还未见报道。我们用 VPO 法测得的数均分子量(\bar{M}_n),能较好地反映土壤有机培肥的效果。从田间试验结果(图 1)可以看出,土壤有机培肥后胡敏酸的数均分子量降低。棕壤和草甸土胡敏酸的数均分子量较小,土壤有机培肥后其下降的幅度也小。而水稻土胡敏酸的数均分子量较大,培肥后其下降的幅度也大(近 4 倍)。模拟试验也证实了这一点(图 2)。由图 2 可见,随着有机物料用量的提高,胡敏酸的数均分子量减小,猪粪比玉米秸秆的作用更明显,这可能与猪粪本身含有低分子量 HA 有关^[2]。另一方面,不加有机物料空白培养后,胡敏酸的数均分子量由对照的 1355 提高至 1768。这说明胡敏酸可能变得老化以及向土壤中施用有机物料的必要性。

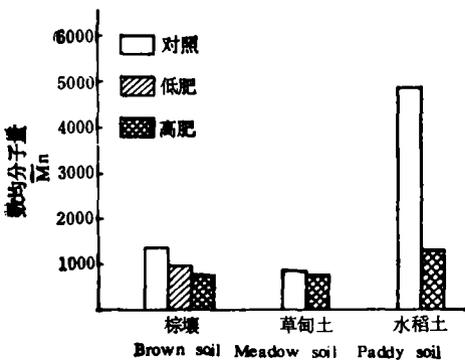


图 1 土壤有机培肥对胡敏酸数均分子量的影响

Fig. 1 Effect of organic materials on the number average molecular (\bar{M}_n) of humic acids

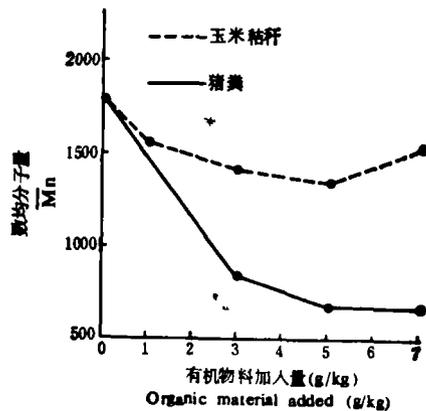


图 2 有机物料加入量对棕壤胡敏酸数均分子量的影响

Fig. 2 Effect of organic materials on the \bar{M}_n of HAs from brown soil

1) 窦 森, 1988: 土壤有机培肥后胡敏酸结构性变化规律的系统研究, 沈阳农业大学博士论文。

土壤有机培肥后胡敏酸数均分子量下降,说明土壤胡敏酸中新形成的胡敏酸组成的比例增加,是胡敏酸年轻化的表现,这有利于提高土壤有机质的活性和对作物的养分供应,也有利于大团聚体的形成。分子量变小这一事实还可以解释土壤有机培肥过程中的许多现象。例如,土壤有机培肥使胡敏酸的 $\Delta \log K$ 升高, RF 下降,光密度曲线陡度加大,活化度提高等^[11]。同时也说明, VPO 法测定数均分子量可以反映土壤有机培肥对胡敏酸的影响。

2. 对元素组成的影响 各土壤及有机培肥后胡敏酸的元素组成基本相似(表4),均在 Schnitzer (1972)^[7]所给出的范围内,这说明土壤胡敏酸在元素组成上具有一致性。但土壤有机培肥后胡敏酸的元素组成在一定的范围内还是呈规律性变化的。一般说来,有机培肥使胡敏酸的含氢量增加,由于含碳量变化不大,因而使 C/H 比下降。胡敏酸中含氮量的变化因有机物料种类而异。施用猪粪使胡敏酸的含氮量增加, C/N 比下降,这可能与猪粪本身含有高氮量胡敏酸有关^[12](猪粪胡敏酸的含氮量为 6.28 g kg^{-1})。但施用

表4 土壤有机培肥对胡敏酸元素组成的影响*

Table 4 Effect of organic materials on the elemental composition of HA_s*

胡敏酸 (HA)		Ash (g kg^{-1})	C (g kg^{-1})	H (g kg^{-1})	N (g kg^{-1})	O + S (g kg^{-1})	C/H	O/C	C/N
棕壤	对照	8.9	554	53.5	61.4	331	0.862	0.448	10.5
	低肥	9.6	565	55.1	60.0	320	0.851	0.425	11.0
	高肥	6.0	564	57.4	64.6	314	0.819	0.417	10.2
草甸土	对照	12.8	581	50.4	50.7	318	0.961	0.410	13.2
	高肥	5.2	557	50.9	53.4	339	0.912	0.456	12.2
水稻土	对照	17.5	593	47.6	48.9	311	1.04	0.393	14.2
	高肥	17.5	608	46.9	47.4	298	1.08	0.367	14.7
模拟 试验	空白	16.6	551	50.3	45.7	353	0.913	0.480	14.1
	猪粪 (30 g kg^{-1} 土)	18.6	588	53.3	51.8	307	0.919	0.391	13.2
	猪粪 (50 g kg^{-1} 土)	12.6	561	53.2	56.1	330	0.879	0.441	11.7
	猪粪 (70 g kg^{-1} 土)	19.7	546	57.2	60.9	336	0.795	0.461	10.5
	玉米秸秆 (10 g kg^{-1} 土)	16.1	556	52.1	42.8	349	0.889	0.462	15.1
	玉米秸秆 (30 g kg^{-1} 土)	16.6	562	52.5	43.8	342	0.892	0.456	15.0
	玉米秸秆 (50 g kg^{-1} 土)	16.9	551	53.5	40.9	355	0.858	0.483	15.9
	玉米秸秆 (70 g kg^{-1} 土)	17.0	539	53.8	36.9	370	0.835	0.375	16.8
	平均	14.1	565	52.5	51.0	331	0.897	0.439	12.9

* 元素比值为摩尔比。

1) 袁 森等,1990: 土壤有机培肥对棕壤胡敏酸光学性质及活化度的影响,土壤通报,待刊。

玉米秸秆和稻草反而使胡敏酸的含氮量减少, C/N 比提高。尽管施用玉米秸秆时已经用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 调 C/N 比至土壤水平 (C/N 比为 10), 这说明胡敏酸中的氮量受有机物料分解时环境中无机氮的影响较小, 而主要受有机物料中有机氮含量及形态的影响。除草甸土外, 含氧量也有减少的趋势, 从而使 O/C 比下降。

一般认为, C/H 比和 O/C 比是表征胡敏酸缩合度和氧化度的指标。新形成的胡敏酸一般具有较低的 C/H 比和 O/C 比, 如猪粪胡敏酸的 C/H 比和 O/C 比分别为 0.66 和 0.29^[2]。土壤有机培肥后 C/H 比和 O/C 比的降低, 说明胡敏酸的分子缩合程度和氧化程度下降, 结构简单化和年轻化, 这与数均分子量下降相吻合。Stephen 等(1980)^[1]也曾报道, Chalmers 土施用污泥后胡敏酸的含氮量增加, C/H 比下降。

表 5 土壤有机培肥对胡敏酸含氧官能团组成的影响
Table 5 Effect of organic materials on the O-containing

胡敏酸 (HA)		总酸度 (cmol kg ⁻¹) Total acidity	羧基 (cmol kg ⁻¹) Carboxyl	酚羟基 (cmol kg ⁻¹) Phenolichydroxyl	羧/酚 Carboxyl / Phenolichydroxyl
棕壤	对照	5.89	3.18	2.71	1.2
	低肥	5.67	3.19	2.48	1.3
	高肥	5.67	2.99	2.68	1.1
草甸土	对照	6.81	3.91	2.90	1.3
	高肥	6.17	3.57	2.60	1.4
水稻土	对照	6.87	3.88	2.99	1.3
	高肥	6.73	3.85	2.89	1.3
模拟试验	空白	7.28	3.83	3.45	1.1
	猪粪 (30g kg ⁻¹)	5.61	2.96	2.65	1.1
	猪粪 (50g kg ⁻¹)	5.06	3.15	1.91	1.7
	猪粪 (70g kg ⁻¹)	5.71	3.75	1.96	1.9
	玉米秸秆 (10g kg ⁻¹)	6.43	3.25	3.18	1.0
	玉米秸秆 (30g kg ⁻¹)	7.47	2.89	4.58	0.6
	玉米秸秆 (50g kg ⁻¹)	6.45	3.01	3.44	0.9
	玉米秸秆 (70g kg ⁻¹)	7.48	3.47	4.01	0.9
	平均	6.35	3.39	2.96	1.1

从表 4 还可以看到, 不加有机物料空白培养与原土相比, C/H 比和 O/C 比均提高, 幅度为 5.9 和 7.1%。说明不向土壤中加入有机物料, 在培养条件下会使土壤胡敏酸老化, 这也与分子量的变化规律一致。

3. 对含氧官能团组成的影响 土壤胡敏酸的含氧官能团种类较多, 但主要是羧基和酚羟基。由表 5 可见, 在田间试验中, 施用有机物料使胡敏酸的总酸度、羧基和酚羟基含量略有下降, 但羧/酚比变化很小(1.1—1.4)。在模拟试验中, 官能团的含量变幅较大, 但波动性也大。从施用猪粪来看, 总酸度、羧基和酚羟基的含量均有较大幅度的下降, 由于羧基下降的幅度比酚羟基大, 使羧/酚比明显提高, 从空白的 1.1 提高到 1.9。施用玉米秸秆也使胡敏酸的羧基含量降低, 但却使酚羟基含量有所提高, 因而使羧/酚比降低。这可能与玉米秸秆本身含有木质素型芳香结构有关。总的来说, 施用有机物料一般使胡敏酸的羧基含量下降, 说明土壤有机培肥使胡敏酸的氧化程度降低, 与前面棕壤 O/C 比的下降是一致的。Stephen 等^[8]也报道, 施用污泥后使土壤胡敏酸的总酸度、羧基和酚羟基含量下降, 并随时间的延长而减少。

总之, 土壤有机培肥一般使胡敏酸的量减小, 缩合度、氧化度和芳香度均有下降的趋势, 分子结构趋于简单化。光谱和波谱学特征的研究结果也与上述结果一致¹⁾。

(二) 土壤有机培肥对胡敏酸热性质的影响

各胡敏酸的差热分析 (DTA) 结果见图 3—5 和表 6。由各图可见, 所有胡敏酸都有吸热峰(51—90℃)、低温放热峰(350—374℃)和高温放热峰(514—560℃), 可能分别代表胡敏酸脱水吸热^[3-5]、胡敏酸中脂族化合物分解及外围官能团脱羧^[2-6]和胡敏酸彻底氧化、

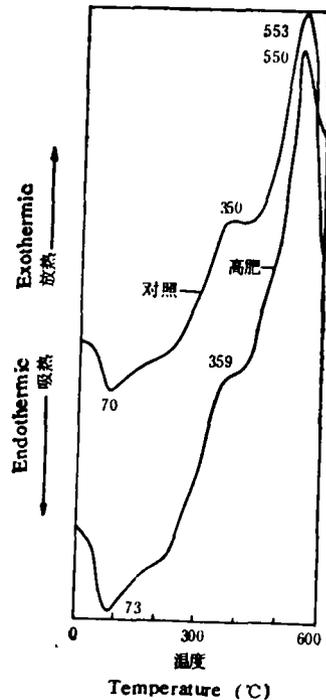
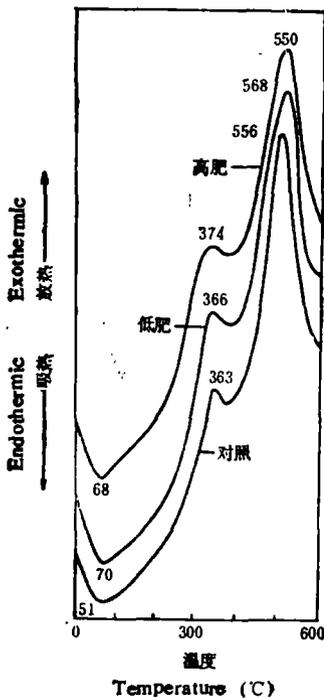


图 3 棕壤胡敏酸的差热分析(空气, 15℃/分)

图 4 水稻土胡敏酸的差热分析(空气, 15℃/分)

Fig. 3 The DTA curve of HAs from brown soil (air, 15°C min⁻¹)

Fig. 4 The DTA curve of HAs from paddy soil (air, 15°C min⁻¹)

1) 袁 森, 1988: 土壤有机培肥后胡敏酸结构性性质变化规律的系统研究。沈阳农业大学博士论文。

分子内部芳香结构分解^[6]。土壤有机培肥后, 尽管胡敏酸的峰温没有明显的变化规律, 但各分反应热和总反应热均下降(表 6)。例如, 水稻土对照的胡敏酸总反应热为 23891 kJmol⁻¹, 施用稻草后降至 5008 kJmol⁻¹, 下降幅度达 89%。草甸土胡敏酸和棕壤胡敏酸也下降 34—48%。用 kJg⁻¹ 作单位时也呈现了同样的规律(表略)。这说明总反应热的下降, 并不仅仅是由于分子量的降低造成的。另外, 土壤有机培肥后胡敏酸的高温放热与低温放热之比(高/低)一般也表现为下降。值得注意的是, 草甸土胡敏酸的高/低比反而提高, 与其 O/C 比也提高相吻合, 这可能与草甸土原土分子量小、分子结构较简单有关, 但这方面还需进行深入的研究。

胡敏酸反应热的下降, 可能说明土壤有机培肥使胡敏酸的内能减少, 能态降低; 或者说新形成的胡敏酸具有较低的内能。这与前面所述胡敏酸经有机培肥后结构年轻化和简单化是一致的。高/低比的下降则可能说明胡敏酸中芳香结构减少, 与酚羟基含量的减少相吻合。

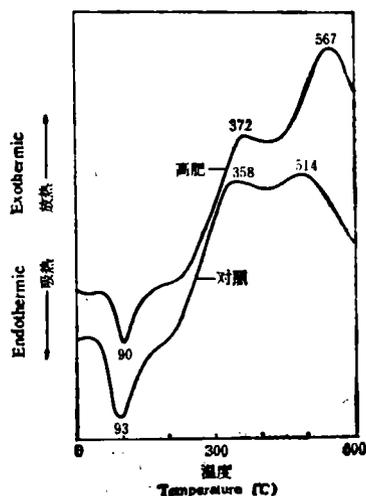


图5 草甸土胡敏酸的差热分析(N₂, 10°C/分)
Fig. 5 The DTA curve of HAs from meadow soil (N₂, 10°C min⁻¹)

表 6 土壤有机培肥对胡敏酸热性质的影响 (kJmol⁻¹)

Table 6 Effect of organic materials on the thermal status of HAs (kJmol⁻¹)

胡敏酸 (HA)		吸热 Endothermic	低温放热 Lower-temperature exothermic (A)	高温放热 Higher-temperature exothermic (B)	总反应热 Reaction heat	高/低 B/A
棕 壤	对照	-799	1759	5895	6511	3.3
	低肥	-473	1453	3245	4287	2.2
	高肥	-511	1273	2571	3400	2.0
草甸土	对照	-909	3538	4350	6980	1.2
	高肥	-234	1784	2935	4484	1.6
水稻土	对照	-3420	5891	21324	23891	3.6
	高肥	-488	1394	4078	5008	2.9

三、小 结

土壤有机培肥一般使胡敏酸的均分子量、C/H 比、O/C 比、羧基含量、酚羟基含量、总酸度、反应热和高/低比降低, 胡敏酸的结构趋于简单化和年轻化。这对于提高土壤有机质的活性和改善土壤肥力状况是有利的。上述某些结构特征很可能作为土壤有机培

肥的指标。不同有机物料对胡敏酸的影响有差异,猪粪比玉米秸秆更有利于提高胡敏酸的含氮量,降低分子量、C/H 比、O/C 比和酚羟基含量,即施用猪粪更有利于胡敏酸的简单化和年轻化。

参 考 文 献

- [1] 赛 森等, 1988: 土壤施用有机物料后重组有机质变化规律的探讨 II. 对腐殖质组成和胡敏酸光学性质的影响。土壤学报, 第 25 卷 3 期, 252—261 页。
- [2] 赛 森等, 1989: 不同来源胡敏酸的结构表征。吉林农业大学学报, 第 11 卷 2 期, 50 页。
- [3] Holder, M. B., et al., 1983: Some characteristics of humic materials in caribbean vertisols. *Can. J. Soil Sci.*, 63:151.
- [4] Kallianou, CH. S., 1987: Characterization of humic substances obtained from calcareous soils from greece with various extractants. 11. Physical characterization. *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.*, 150:113.
- [5] Kodama, H., et al., 1970: Kinetics and mechnusm of the thermal decomposition of fulvic acid. *Soil sci.* 109:265.
- [6] Satoh, T., 1984: Organo-mineral complex status in soil. 11. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 30:95.
- [7] Schnitzer, M., et al., 1972: Characterization of humic substances by chemical methods. In: *Humic substances in The environment*. Marcel Dekker, Inc. New York. pp. 29—51.
- [8] Stephen, A., et al., 1980: Changes in humic acid fraction of soil resulting from sludge application. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44:1179.

EFFECT OF IMPROVING SOIL FERTILITY BY ORGANIC MATERIAL APPLICATION (ISFOMA) ON STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF HUMIC ACIDS IN SOILS

I. THE CHEMICAL AND THERMAL PROPERTIES OF HAs

Dou Sen

(Jilin Agricultural University, 130118)

Chen Enfeng, Xu Xiangcheng, Tan Shiwen and Zhang Jihong

(Shenyang Agricultural University)

Summary

This paper deals with the effect of organic material application on the chemical and thermal properties of HAs from brown soil, meadow soil and paddy soil in the field and incubation experiments. The results obtained are summarized as follows:

In the field experiment, the number-average molecular weight (\bar{M}_n) of HAs were markedly decreased by applying organic materials. For example, the \bar{M}_n of HAs of CK, 18.7 (O_1) and 37.4 T/ha (O_2) of pig manure (PM) in brown soil were 1332, 835 and 578 respectively. The same changes were found in other soils. PM was more effective than corn stalk (CS) in decreasing \bar{M}_n of HAs in the incubation experiment. With the increase of the rate of organic materials applied, \bar{M}_n of HAs decreased greatly. The \bar{M}_n of HA in the incubated soil without application of organic material went up to 1768.

Results of elemental analysis showed that applying PM could increase the N content of HAs but decrease the degree of oxidation (O/C) and condensation (C/H) of HAs. This effect became more obvious with the increase in the amount of PM added. For instance, the N content, O/C and C/H of HA in the incubated soil without adding organic material were 4.57%, 0.48 and 0.913 respectively, whereas the corresponding figures of incubated soil treated with 7% PM were 6.09%, 0.461 and 0.795 respectively. The same results were obtained in the incubated soils treated with CS, except for the N content of HAs.

The functional group analysis also showed that the contents of carboxyl, phenolic hydroxyl and total acidity of HAs were lower in the soils to which organic materials were applied. It suggested that the oxidation degree and aromaticity of HAs dropped after the application of organic materials.

The thermal status and nature of HA in soils was studied by differential thermal analysis (DTA) method. The results showed that all the HAs had both lower and higher exothermic peaks at about 360°C and 560°C. The reaction heat of all the HAs was 3400—23891 kJ/mol. The reaction heat and the ratio of higher to lower exothermic peak were decreased by application of organic materials. It is considered that the new-formed HA have lower energy level, which might be related to its lower aromaticity.