

施用玉米植株残体对土壤富里酸组成、结构及其变化的影响*

吴景贵 王明辉 姜亦梅 吴 江

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘 要 采用元素分析和谱学方法对施入玉米植株残体后的土壤 FA 的变化进行了研究, 结果表明, 施入玉米植株残体后土壤 FA 的 C、H、N 含量均升高, 而 O 的含量降低, 并且 C/H、O/C 和 C/N 比值均降低。土壤中 FA 的羧基含量减少, 芳香碳的含量下降, FA 的氧化程度降低, 芳香度显著下降, FA 的分子结构向更为简单化的方向发展。同时, 酰胺成分增加, 脂族链烃结构成分明显增多。土壤 FA 与无机矿物质的结合能力相对减弱, FA 上的羧基逐渐由羧酸盐的形式向游离的羧基形式过渡。玉米植株残体的加入使 FA 中糖类结构成分增加。对土壤中 FA 的影响, 施入玉米秸秆和根系残体的处理有一定差别。

关键词 玉米植株残体; 土壤富里酸; 组成和结构

中图分类号 S153.6 文献标识码 A

腐殖质是组成土壤的重要物质, 其组成和结构变化与土壤肥力性质改变直接相关^[1], 并显著地影响着土壤养分和污染物质的迁移和归宿^[2,3]。同时, 还会对作物的生长发育产生一系列直接和间接的生物学作用, 这些作用在形态学、生理学、生物化学及遗传学等方面的表现和特征近年已经成为土壤环境化学和植物营养学研究的热点^[4-9]。

玉米植株残体(秸秆和根系) 还田作为培肥土壤的重要措施已经得到广泛推广和应用, 玉米植株残体的施用势必对土壤腐殖质的组成和性质产生很大的影响^[10]。研究表明^[11], 玉米植株残体施入土壤后, 可提高重组有机质含量, 改善重组有机质中腐殖质的结合形态。同时, 土壤中新形成的腐殖质分别进入土壤腐殖质的各组分中, 其中以吸附性松结合态腐殖质组分的含量为高^[12]。经过玉米残体培肥的土壤, 胡敏酸(HA)、富里酸(FA)的含量和腐殖酸总量均明显提高^[13], 活性 HA 和胡敏素的含量也显著增加^[14]。从有机培肥后 HA 的 E₄/E₆ 比值变化研究获知^[15], 施用各种作物残体均显著提高了胡敏酸的 E₄/E₆ 比, 不同的作物残体中, 以玉米秸秆提高的幅度较大。另外, 玉米残体培肥使土壤 HA 的色调

系数($\Delta\log K$) 提高, 相对色度(RF) 下降, 光密度曲线陡度加大^[16], 这说明长期施用玉米植株残体使土壤 HA 缩合度和腐殖化程度变低, HA 分子复杂程度下降。

由此可见, 对于玉米植株残体培肥土壤后, 有关 HA 的研究报道较多, 而对土壤中 FA 的研究却少得多, 尤其是对土壤富里酸组成和结构变化的研究更少。有研究证明, 土壤中的 HA/FA 比值与土壤肥力呈正相关^[15]。而另有研究认为 HA/FA 比值较高表明土壤肥力高的观点是不全面的, 在一定条件下施用有机肥料不仅使 FA 的绝对含量提高, 而且有时使 HA/FA 比值下降^[17]。这说明对 FA 在土壤肥力上的作用目前尚无统一的认识。因此, 对土壤 FA 的作用进行深入、系统研究, 尤其是对有机培肥后土壤 FA 变化和作用加以研究, 将为阐明有机培肥机理, 定向和定量调控土壤肥力提供理论依据。对于施用有机肥料后土壤 FA 结构特征的变化目前还不十分清楚, 本文报道了对玉米植株残体施入土壤后, 土壤 FA 的组成、结构及其动态变化进行的研究, 旨在为阐明玉米植株残体培肥土壤机理作出重要的补充。

* 吉林省科学技术厅项目(吉合字第 20000564 号)、吉林省杰出青年基金项目(2002-4-20-17)、国家自然科学基金项目(40001012)及国家留学基金委员会项目(2282018)资助

作者简介: 吴景贵(1966~), 男, 汉族, 吉林舒兰人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事土壤有机培肥及土壤化学研究。E-mail: jgwu68@sohu.com

收稿日期: 2004-12-20; 收到修改稿日期: 2005-05-12

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土壤和作物残体的前处理、培养试验见文献[18], 富里酸(FA)的提取采用 IHSS 方法^[19]。得到的富里酸采用活性炭吸附和电渗析法纯化^[20]。后将富里酸冷冻干燥备用。

1.2 仪器分析方法

1.2.1 FTIR 光谱的测定

用 KBr 压片法在 BIO-RAD FTS-7 富立叶变换红外光谱仪上测定。将待测有机质样品经真空冷冻干燥后, 粉碎研细到小于 2 μm , 然后分别用微量或半微量天平称取土壤有机质样品和 KBr 粉末, 并以样品: KBr = 1: 200 的比例, 在玛瑙研钵中混磨后压片。以 4 000、2 000 和 860 cm^{-1} 处作为零吸收点, 将通过 3 点的直线作为基线, 进行吸收强度的测定, 并加以比较。测定时, 仪器的分辨率设为 4 cm^{-1} 。

1.2.2 样品的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 测定方法

$^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱用美国 Varian Unity-400 型核磁共振仪测定。

$^1\text{H-NMR}$ 的共振频率为 400MHz, 称取约 35 mg FA 样品溶于 0.5 mol L^{-1} NaOH- d_1 1 ml(用 D_2O 配制)中, 用微量振荡器溶解 24 h 左右, 离心(16 000 min^{-1} , 30 min)后将 FA 溶液倒入型号为 10 mm 样品管中, 在室温下测定。所有 $^1\text{H-NMR}$ 采用

脉冲重复时间为 6 s 的 90° 脉冲和 D_2O 信号内锁的条件测定, 累加 7 次后调好相位和基线, 分段对谱图做积分处理。

$^{13}\text{C-NMR}$ 的共振频率为 100.58MHz, 称取约 136 mg FA 样品溶于 1.3 ml 3 mol L^{-1} 氘氧化钠(NaOD)中, 其他同 $^1\text{H-NMR}$ 。测试的谱宽为 30 007.5Hz, 采用脉冲重复时间为 0.67 s(其中采样时间为 0.27 s, 脉冲延迟为 0.40 s)的 45° 脉冲, 累加次数为 66 048~69 888 次, 化学位移是相对于 TMS(外标)测定的。

1.2.3 元素分析

元素组成测定用意大利产的 MOD. 1106 型元素分析仪。灰分的测定采用干灰化法(550 $^\circ\text{C}$, 2 h)。

1.2.4 数据处理

采用 SAS 软件(SAS Proc Mixed, SAS Institute, 1997)进行统计分析。

2 结果与讨论

2.1 玉米植株残体施入后对土壤 FA 元素组成的影响

玉米植株残体施入土壤后土壤 FA 元素组成的变化测定结果列于表 1 中, 其中的 O 元素是由差减法算得, 因此, 其含量中包含有 S、P 等含量小于 1% 的元素成分。由表 1 可以看出, 与土壤 HA 相比^[17,21], FA 的 C 含量较低, 而 O 含量则较高; 从元素摩尔比值变化来看(图 1a~ 图 1c), FA 的 C/H 比

表 1 施入玉米植株残体后土壤富里酸元素组成变化(不含灰分和水分)¹⁾

Table 1 Variation of elemental composition of fulvic acids (FA) extracted from soils applied with com plant residues (over dry and ash free basis, g kg^{-1})

处理 Treatment	元素 Elements	培养时间 Incubation time				
		0 d	30 d	60 d	90 d	120 d
玉米秸秆 Com stalk	C	418.7	426.4a	432.7a	439.8a	441.2a
	H	35.9	37.8a	41.2a	43.2a	46.1a
	N	24.6	29.7a	33.1a	34.8a	35.9a
	O	520.8	506.1a	493.0a	482.2a	476.8a
玉米根系 Com root	C	418.7	420.8a	434.1a	438.9a	434.1a
	H	35.9	36.7a	39.8a	41.7a	42.9a
	N	24.6	28.4a	31.1a	32.3a	33.6a
	O	520.8	514.1b	495.0a	487.1a	489.4b
对照 Ck	C	418.7	410.8b	413.1b	410.4b	408.4b
	H	35.9	34.6b	32.7b	30.1b	29.3b
	N	24.6	26.7b	25.8b	27.2b	26.1b
	O	520.8	527.9c	528.4b	532.3b	536.2c

1) 表中不同处理的相同元素的标记字母不同表明二者差异达显著水平($p < 0.05$) Letters following the data in the same column mean significance of difference ($p = 0.05$)

值较低, 而 O/C 比值较高。一般认为 C/H 和 O/C 比值是表征 FA 缩合度和氧化度的指标。因此, 以上结果说明土壤 FA 的缩合程度低于 HA, 而氧化程度则比 HA 高, 其分子结构较 HA 简单。这与已有的研究结果是一致的^[21]。

施入玉米植株残体后的土壤 FA 的 C、H、N 含量

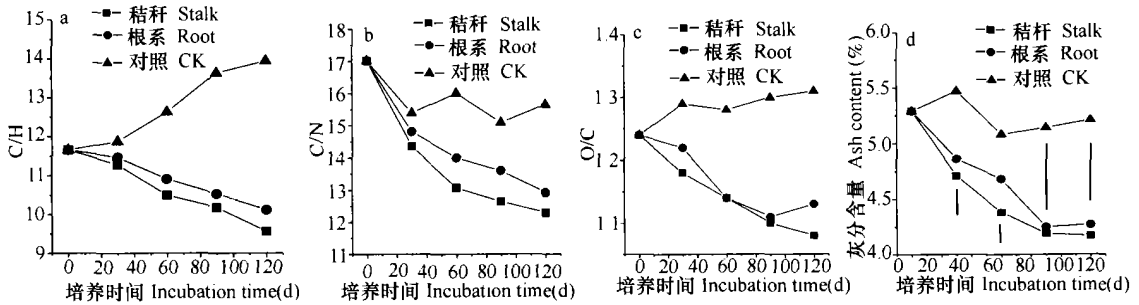


图 1 施入玉米植株残体后土壤富里酸元素比率和灰分组成的变化(图中垂直线段长度为 LSD 0.05)

Fig 1 Variation of element ratios and ash content in FA extracted from soils applied with com plant residues (Vertical bars signify LSD 0.05)

为了考察 FA 与无机矿物质复合的强弱, 对各处理在相同条件下所提的未经纯化 FA 的灰分含量进行了测定(图 1d)。结果表明, 各处理的灰分含量均较高, 皆在 4% ~ 6% 左右。相比较而言, 施入玉米植株残体的土壤所浸提 FA 的灰分含量较低, 施秸秆处理的土壤 FA 的灰分平均含量为 4.55%, 施根系残体处理的土壤 FA 的灰分含量为 4.67%, 而对照处理的土壤 FA 则达到 5.24%, 对照与施用残体处理间的差异达显著水平。可见, 玉米植株残体施入土壤后, 土壤 FA 与无机矿物质的结合能力相对减弱。

2.2 玉米植株残体对 FA 的红外(IR)光谱的影响

图 2 是各处理土壤 FA 的红外光谱。

从图中可见, 所有 FA 的 IR 光谱的谱形很相似, 说明它们具有基本一致的结构。从这些 FA 的 IR 光谱图中, 可以观察到几个较明显的吸收峰, 它们分别为: 3412 cm^{-1} (碳水化合物中 O-H 的伸缩振动)、 2930 cm^{-1} (脂族 C-H 伸缩振动)、 1722 cm^{-1} (COOH 的 C=O 伸缩振动)、 1630 cm^{-1} (离子化或氢键缔合羧基的反对称伸缩振动及芳香族 C=C)、 1410 cm^{-1} (脂族 C-H 变角振动和离子化羧基对称伸缩振动)、 1226 cm^{-1} (COOH 的 O-H 变角振动及醚的 C-O 伸缩)、 1058 cm^{-1} (多糖或类多糖物质的 C-O 伸缩及硅氧化合物的 Si-O)^[22-24]。不同处理 FA 的 IR 光谱在某些特征峰的吸收强度上有一定的差异, 反映

均升高, 而 O 的含量降低, 并且 C/H、O/C 和 C/N 比值均降低。这说明土壤 FA 的缩合度和氧化度均下降, 其分子结构趋于简单化。而相应的对照处理, 除 N 含量的变化与施玉米植株残体土壤 FA 的变化趋势一致外, 其他三种元素皆向相反的方向变化, 即 C、H 的含量降低, 而 O 的含量升高。

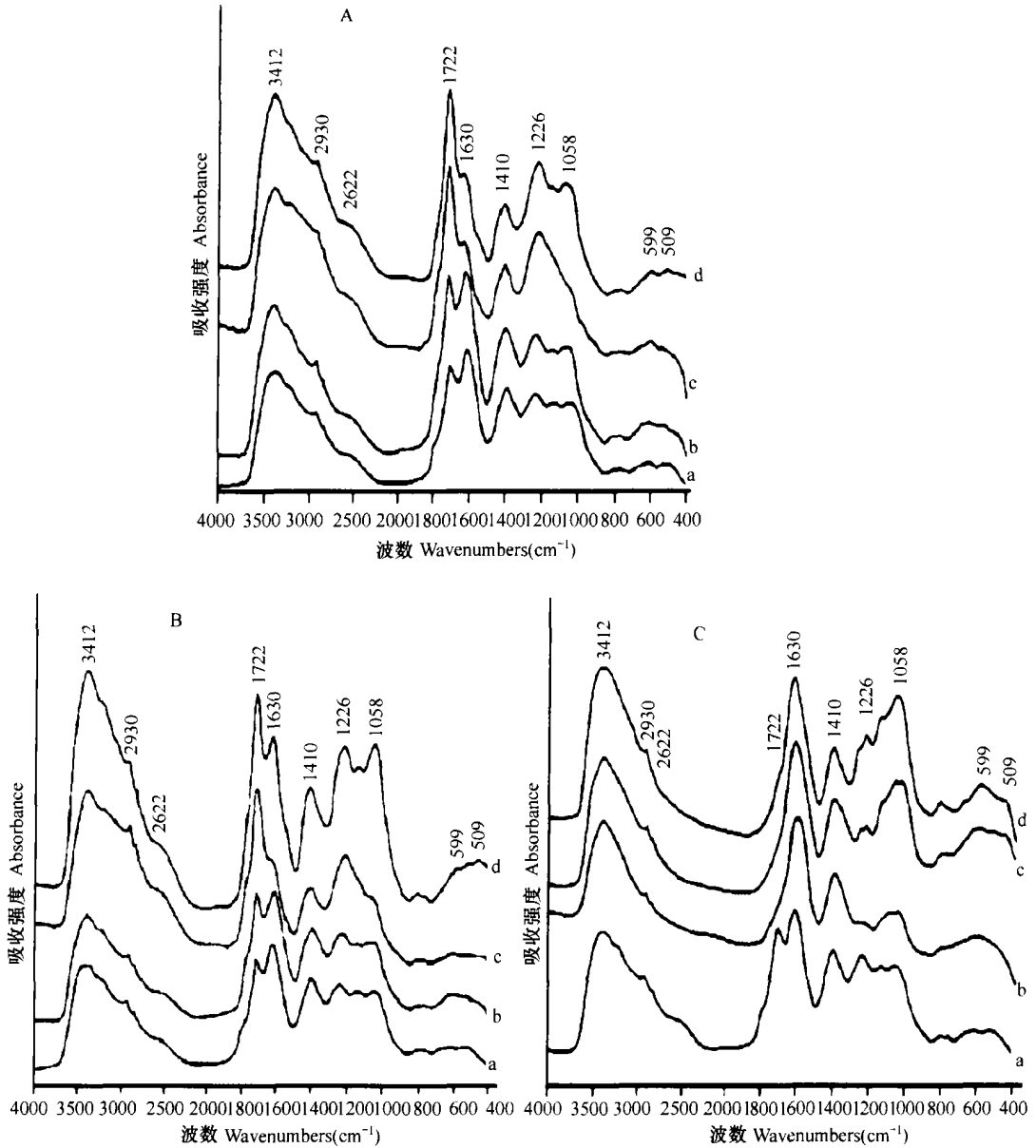
了有机培肥处理对 FA 结构单元和官能团数量有一定的影响。

由各处理土壤 FA 的红外光谱比较可见, 施用玉米植株残体处理(图 2A, 图 2B)的 FA 在 1722 cm^{-1} 处吸收峰逐渐增强, 而 1630 cm^{-1} 处吸收峰逐渐减弱, 表明 FA 中的羧基逐渐由羧酸盐的形式向氢离子饱和的形式过渡, 在 60 d 后, 羧基主要以氢离子饱和的形式存在, 而未施有机残体的对照处理(图 2C), 则以羧酸盐或分子内氢键缔合的形式存在。

为了定量地对施入玉米植株残体后土壤 FA 红外光谱的一些主要吸收峰的相对强度变化进行比较, 我们在进行了基线校正后, 对各谱峰相对强度的比值进行了计算。计算结果表明, 玉米植株残体施入土壤后, I_{2930}/I_{1722} 和 I_{2930}/I_{1630} 的比值显著增加, 对照处理中, I_{2930}/I_{1630} 则无大变化, 这表明, 玉米植株残体的施用, 使土壤 FA 的脂肪族特征增强。所有处理中, I_{3412}/I_{1722} (I_{3412}/I_{1630}) 和 I_{1058}/I_{1630} 皆随时间的变化而逐渐增加, 表明土壤 FA 中的糖类成分皆有所增加, 但施入玉米植株残体处理的 I_{3412}/I_{1722} 和 I_{3412}/I_{1630} 增加幅度远大于对照处理, 而 I_{1058}/I_{1630} 增加幅度相近, 这表明, 施入玉米残体土壤 FA 的糖类成分增加较多, 相应的对照处理, 在糖类成分有所增加的同时, 无机杂质的含量增多了, 这与化学分析结果相一致。另外, 玉米植株残体施入后, 土壤 FA 红外光谱的 I_{1722}/I_{1630} 和 I_{226}/I_{410} 比值逐渐增

大,也标示着FA中游离羧基含量越来越多,同时也表明,FA中酰胺成分增加。施入玉米植株残体后,

土壤FA红外光谱中 1546 cm^{-1} 处肩峰的出现,也是FA中酰胺成分增加的一个标志。



A. 玉米秸秆残体 Applied with com stalk residue; B. 玉米根系残体 Applied with com root residues; C. 对照 Without any organic matters

图2 不同处理土壤富里酸的红外光谱

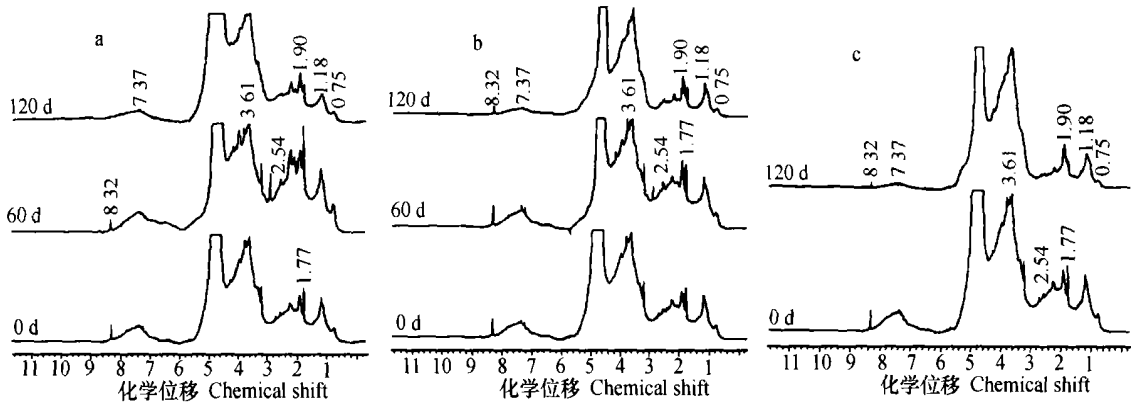
Fig. 2 IR spectra of FA extracted from the soils under different treatments. (a. 0d, b. 30d, c. 60d, d. 120d)

2.3 土壤FA的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱的动态变化

施入玉米植株残体后,各处理不同时期所提取的FA在 NaOH-d_1 溶剂中所测的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱如图3所示。不同时期所提FA的 $^1\text{H-NMR}$ 波谱很相似,说明不同时期土壤FA结构组成单元是相同的。同时,施入玉米植株残体各处理的FA(图3a,图3b),在不同时期,某些共振信号强度有显著变化,这表明

随着玉米植株残体的加入,土壤FA中某些类型质子的相对含量发生了改变。

首先参考相关文献[21, 25]对谱图中不同位移处的共振信号加以归属:在 $\delta = 0.75$ 和 $\delta = 1.18$ 处的共振信号,分别归属于烷基链烃中末端甲基和聚亚甲基中的H,它们的存在表明FA中含有一定数量的 $-(\text{CH}_2)_n$ 结构片段,因此, $\delta = 0.6 \sim 1.5$ 这一区域共



a. 玉米秸秆残体 Applied with com stalk residue; b. 玉米根系残体 Applied with com root residues; c. 对照 Without any organic matters

图 3 不同处理土壤所提取的 FA 在 NaOD 溶剂中所测的 ¹H-NMR

Fig 3 ¹H-NMR spectra of FAs extracted from soils under different treatments in dilute NaOD solution

振信号所表示的 H 被称为烷基 H (Alk-H)。δ= 1.5~ 3.0 的吸收信号有些报道将其归属为环烷烃中的 H, 因此, 我们将这一区域的 H 称为环烷 H (Ring-H), 另外它还包含与芳香环、羰基相连的 α 甲基或亚甲基上的 H。在本实验所得谱图中, δ= 1.90 和 δ= 2.1 的归属为与芳香环或其他未饱和基团相连的 α-CH₃ 或 α-CH₂ 中的 H 以及蒾满烷中的 β-CH, 而 δ= 2.54 为与羰基相连的 α-CH₃ 或 α-CH₂ 以及蒾满或蒾满上的 α-CH。δ= 3.4~ 4.7 处的宽信号主要为碳水化合物和多糖结构中 O 相连 α-CH 的信号及其他与 C 和 O 相连的 H, 故将其称为碳水化合物 H 或烷氧 H (Car-H)。在位移为 δ= 5.0 左右处的宽吸收峰是由水而引起, 它的存在掩盖了 δ= 4.5~ 5.5

间可能出现的一些信号。但由于我们是进行动态的比较分析, 因此, 在对谱图其他区域官能团的质子含量进行计算时, 将这一区域的吸收设为零, 以利于对所研究 FA 一些结构单元的增减进行判断。在 δ= 6~ 9.0 有一个宽的共振信号带, 其是各芳香 H 和连氧 H (α-H) 的贡献, 故被称为芳香 H (Ar-H)。其中在 δ= 6.7, δ= 6.3 和 δ= 8.1 处有三个比较明显的信号。δ= 6.7 为与 OH 或 OR 等取代基邻、对位的 Ar-H, δ= 6.3 处的信号属于与 OH 或 OR 等取代基间位的 Ar-H, 而 δ= 8.1 处的峰则主要为 COOH 等 α-CH 或与 COOH、-COH、COOR 相连的邻位 Ar-H 的贡献。δ= 8.32 是 NaOH d1 溶剂系统中产生的甲酸离子 (HCOO⁻)。对各区域定量计算的结果列于表 2 中。

表 2 不同时期提取的土壤 FA 中不同质子的分布和变化

Table 2 Distribution and changes of different protons in FAs extracted from soils at various stages

施入残体 Com residues	培养时间 Incubation time(d)	烷基 H Alk-H δ= 0.7~ 1.5	环烷 H Ring-H δ= 1.5~ 3.0	烷氧 H Car-H δ= 3.0~ 4.5	芳香 H Ar-H δ= 6.0~ 9.0	甲酸离子 H HCOO ⁻ -H δ= 8.1~ 8.4	n ¹⁾
玉米秸秆 Com stalk	0	11.65	23.86	53.88	10.23	0.38	7.05
	60	13.83	31.01	46.59	8.35	0.22	6.35
	120	12.02	13.17	71.46	3.35	0.02	4.67
玉米根系 Com root	0	11.65	23.86	53.88	10.23	0.38	7.05
	60	12.84	24.43	54.91	7.40	0.43	7.42
	120	11.90	10.90	73.22	3.90	0.08	5.47
对照 Ck	0	11.65	23.86	53.88	10.23	0.38	7.05
	120	10.30	13.96	71.30	4.32	0.12	9.4

1) n 为 δ= 1.2~ 1.6 区域的积分面积与 δ= 0.6~ 1.2 区域积分面积的比值 n is the ratio of the integral value of δ= 1.2~ 1.6 area to the integral value of δ= 0.6~ 1.2 are

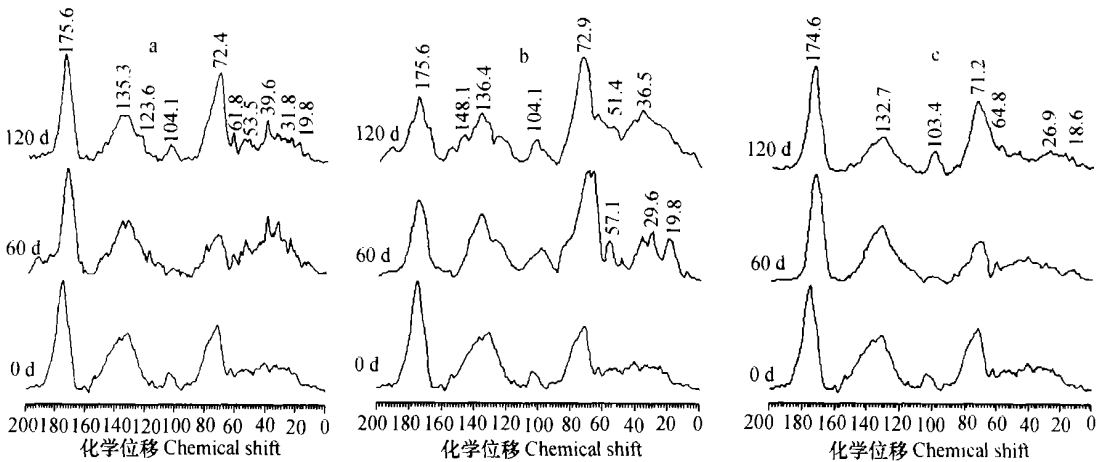
由表中计算数据可见, 施入玉米植株残体后, 土壤 FA 的环烷 H 和芳香 H 相对含量降低, 烷基 H 和

烷氧 H 相对含量升高。同时 n 值亦随着腐解的进行而下降,表明土壤 FA 烷基链变短且多分支。不施有机残体的对照处理(图 3c)中除烷基 H 的相对含量有所降低和 n 值略有变大外,其他类型 H 的变化与施玉米植株残体处理相似,表现出相同的变化规律,这表明,土壤中 FA 的组成是很易变化的。这是由于 FA 的分子量较小,且其易溶于水,因此,FA 与其他有机质的相互作用更容易进行,同时,供试土壤本身有机质的含量较高,可能这部分物质分解转化更易于生成 FA,因此,即使在不施有机物的情况下,土壤 FA 的组成更迭也较快。

2.4 土壤 FA 的 ^{13}C -NMR 波谱的研究

玉米植株残体施入土壤后 3 个不同时期所提取 FA 的 ^{13}C -NMR 波谱列于下图 4 中,分别为施入玉米秸秆、根系残体和不施任何有机物料的对照处理。土壤 FA 的 ^{13}C -NMR 波谱的谱图可清晰地地区分为 4 个共振区域,它们分别为 $\delta = 0 \sim 50$ (烷基 C)、 $\delta = 50 \sim 110$ (烷氧 C)、 $\delta = 110 \sim 160$ (芳香 C)、 $\delta = 160 \sim$

200(羧基 C)。其中主要峰位的归属如下^[21,26]: 烷基 C 区中,在 $\delta = 20$ 、 $\delta = 27$ 、 $\delta = 32$ 、 $\delta = 37$ 和 $\delta = 40$ 处有较明显的吸收峰,这些吸收峰为与芳香环相连的 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}-$, 脂环中的 $-\text{CH}_2-$ 或与氨基酸相连的烷基 C, 聚亚甲基链以及末端甲基 C 的吸收。烷氧 C 区中,可以在 $\delta = 51$ 、 $\delta = 53$ 、 $\delta = 59$ 、 $\delta = 62$ 、 $\delta = 65$ 、 $\delta = 73$ 、 $\delta = 78$ 和 $\delta = 104$ 处观察到有较明显的吸收峰,其中, $\delta = 50 \sim 60$ 为甲氧基($-\text{OCH}_3$) C 的吸收; $\delta = 60 \sim 65$ 和 $\delta = 65 \sim 90$ 分别为碳水化合物中伯醇和仲醇基 C 的吸收; $\delta = 103$ 的信号峰是多糖中双氧 C(半缩醛)的吸收。芳香 C 区中,在 $\delta = 124$ 、 $\delta = 133$ 、 $\delta = 136$ 、 $\delta = 148$ 和 $\delta = 156$ 处可以看到有较明显的吸收峰,其中, $\delta = 110 \sim 134$ 为未被取代的芳香 C 的信号; $\delta = 134 \sim 160$ 为与 O、N 相连的芳香 C 的吸收。羧基 C 区的信号主要集中在 $\delta = 160 \sim 185$, 并以 $\delta = 175$ 的吸收峰最为明显,而 $\delta = 190 \sim 200$ 属于醛、酮类化合物的羧基 C。



a. 玉米秸秆残体 Applied with corn stalk residue; b. 玉米根系残体 Applied with corn root residues; c. 对照 Without any organic matters

图 4 不同处理土壤所提取的 FA 的 ^{13}C NMR 波谱的变化

Fig. 4 Changes in ^{13}C NMR spectra of FAs from the soils under different treatments

在玉米植株残体施入土壤后,不同时期所提取的土壤 FA 波谱形状基本一致,但上述化学位移峰的吸收强度有明显差异。这表明不同处理土壤 FA 虽具有相似的碳骨架,但其各类碳原子的相对含量各不相同,并随有机残体施入而发生变化。施用玉米植株残体后, $\delta = 19 \sim 50$ 、 $\delta = 51 \sim 57$ 、 $\delta = 61 \sim 78$ 和 $\delta = 104$ 的吸收增强, $\delta = 112 \sim 165$ 和 $\delta = 165 \sim 185$ 的吸收减弱,而 $\delta = 185 \sim 200$ 有所增加。说明 FA 结构中烷基 C、甲氧基 C、醇羟基 C 和双氧 C 含量增加,

芳香 C 和羧基 C 含量减少,同时,醛、酮类结构的羧基 C 相对含量则有所增加,但增加的幅度较小,因此在定量计算中将其归入羧基碳中。

表 3 是由 ^{13}C -NMR 波谱计算的土壤 FA 不同官能团碳相对含量的变化。由表中计算结果可见,施用玉米植株残体后,烷基碳和烷氧碳皆显著增加,芳香碳和羧基碳的相对含量皆下降。不施玉米植株残体处理,其烷氧碳也大幅度增加,而烷基碳有所下降,这与红外光谱和 ^1H -NMR 波谱所测得的结果相

吻合,表明玉米秸秆残体的施入增加了土壤 FA 中的烷基成分。对糖类结构成分的增加,与对照相比并无显著的差异。但玉米植株残体的加入,使土壤 FA 中羧基含量降低,相应的对照处理则呈增加趋势。

腐殖物质的芳香度是研究土壤腐殖酸的较重要的性状参数,根据目前对 FA 土壤的溶液¹³C-NMR 的

研究,其芳香度范围为 10%~40%^[27]。从本研究结果来看,供试土壤 FA 的芳香度较大,达到 41%,但随着玉米植株残体的加入,FA 的芳香度显著下降。由表 3 可以看出,FA 的芳香 C 含量仍小于脂族 C 含量,这与认为腐殖物质是以脂族 C 为主而非芳香本性的看法是一致的^[27, 28]。

表 3 由¹³C NMR 波谱计算的土壤 FA 不同官能团碳相对含量变化(%)

Table 3 Relative contents of various function group carbons in soil FA calculated on the basis of ¹³C NMR spectra

处理 Treatment	培养时间 Incubation time (d)	烷基碳 Alkyl C δ= 0- 50	烷氧碳 Alkyl O- C δ= 50- 110	芳香碳 Aromatic C δ= 110- 160	羧基碳 Carboxyl C δ= 160- 200	芳香度 Aromaticity
秸秆 Stalk	0	13.59	29.10	30.45	26.86	41.63
	60	17.05	28.59	30.99	23.37	40.44
	120	16.96	32.54	27.80	22.69	35.96
根系 Root	0	13.59	29.10	30.45	26.86	41.63
	60	13.68	32.45	31.29	22.58	40.42
	120	15.50	34.31	31.72	18.47	38.91
对照 Ck	0	13.59	29.10	30.45	26.86	41.63
	60	13.61	28.72	30.27	27.40	41.69
	120	11.07	31.91	28.45	28.57	39.83

由此可见,施用玉米植株残体后,土壤中 FA 的羧基含量下降,芳香碳含量也下降,说明土壤 FA 氧化程度降低了,分子的复杂程度也下降了,即 FA 的分子结构向更为简单化方向发展。同时,与对照相比烷氧碳和烷基碳皆有所增加,并以后者增加的最为显著,说明 FA 分子中的脂族链烃含量明显增多,这一变化主要是由于玉米植株残体施入而引起。玉米植株残体的加入对糖类结构成分增加也有作用,但与对照相比,玉米根系残体对糖类结构增加显著,而秸秆残体的作用不明显。这些结果与前面元素组成、IR 光谱及¹H NMR 波谱的分析是一致的。

3 小 结

通过供试土壤施入玉米植株残体后 FA 化学组成、红外光谱、核磁共振波谱的研究表明,施入玉米植株残体后土壤 FA 的 C、H、N 含量均升高, O 的含量降低, C/H、O/C 和 C/N 比值均降低。土壤中 FA 的羧基含量减少,芳香碳含量下降,FA 的氧化程度降低,芳香度显著下降,FA 的分子结构向更为简单化方向发展。同时,同对照相比酰胺成分增加,烷氧碳和烷基碳皆有所增加,并以后者增加的最为显著,

即 FA 分子中的脂族链烃含量明显增多。土壤 FA 与无机矿物质的结合能力相对减弱,FA 中的羧基逐渐由羧酸盐的形式向游离的羧基形式过渡。玉米植株残体的加入对糖类结构成分的增加也有作用。对土壤中 FA 的影响,玉米秸秆和根系残体有一定差别。

参 考 文 献

- [1] Stevenson F J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: John Wiley & Sons, 1994. 123~ 239
- [2] Schlautman M A, Morgan J J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials. Environmental Science and Technology, 1993, 27: 961~ 969
- [3] Murphy E M, Zachara J M. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. Geoderma, 1995, 67: 103~ 124
- [4] Ferrara G, Loffredo E, Senesi N. Antimutagenic and antitoxic actions of humic substances on seedlings of monocotyledon and dicotyledon plants. In: Chabbour E A, Davies G. eds. Humic Substances: Structures, Models and Functions. Cambridge: Royal Society of Chemistry Press, 2001. 361~ 371
- [5] Clapp C E, Chen Y, Hayes M H B, et al. Plant growth promoting activity of humic substances. In: Swift R S, Sparks K M. eds. Understanding and Managing Organic Matter in Soils, Sediments, and Waters. St. Paul, MN: International Humic Substances Society, 2001. 243~ 255

- [6] Varanini Z, Pinton R. Direct versus indirect effects of soil humic substances on plant growth and nutrition. In: Pinton R, Varanini Z, Nannipieri P. eds. *The Rhizosphere*. Marcel Dekker, 2001. 141~158
- [7] Nardi S, Pizzeghello D, Muscolo A, *et al.* Physiological effects of humic substances on higher plants. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, 34: 1 527~ 1 536
- [8] De Marco A, De Simone C, Raglione M, *et al.* Influence of soil characteristics on the clastogenic activity of maleic hydrazide in root tips of *Vicia faba*. *Mutation Research*, 1995, 344: 5~ 12
- [9] Ferrara G, Loffredo E, Senesi N. Aquatic humic substances inhibit clastogenic events in germinating seeds of herbaceous plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49: 1 652~ 1 657
- [10] Jiang Y, Tian S Z, Zhao L P, *et al.* Effect of undecomposed organic materials on the fertility of soils. *Transactions of the 14th International Congress of Soil Science*. Vol. II. Kyoto, Japan. 1990. 420~ 421
- [11] 关连珠, 张佰泉, 颜丽, 等. 有机肥料配施化肥对土壤有机质组分及生物活性影响的研究. *土壤通报*, 1990, 21(4): 180~184. Guan L Z, Zhang B Q, Yan L, *et al.* Effects of application of organic manure reinforced by chemical fertilizers on composition of organic matter and biological activity in soil (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 1990, 21(4): 180~ 184
- [12] 姜岩, 奚森. 土壤施用有机物料后重组有机质变化规律的探讨. *土壤学报*, 1987, 24(2): 97~ 104. Jiang Y, Dou S. Effect of application of organic materials on the properties of humic substances in organo-mineral complexes of soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1987, 24(2): 97~ 104
- [13] van Veen J A, Merckx R, van de Geijn S C. Plant and soil related controls of the flow of carbon from roots through the soil microbial biomass. *Plant and Soil*, 1989, 115: 179~ 188
- [14] 邱凤琼, 丁庆堂. 有机物对土壤碳、氮性状的影响. *土壤通报*, 1986, 17(2): 62~ 63. Qiu F Q, Ding Q T. The effects of organic matter on soil carbon and nitrogen characters (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 1986, 17(2): 62~ 63
- [15] 张夫道. 长期施肥条件下土壤养分的动态平衡. *植物营养与肥料学报*, 1995, 1(3/4): 10~ 21. Zhang F D. Dynamic and balance of soil nutrients under long term fertilization conditions (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1995, 1(3/4): 10~ 21
- [16] 奚森, 陈恩凤, 须湘成, 等. 施用有机物料对土壤胡敏酸结构特征的影响- 胡敏酸的光学性质. *土壤学报*, 1995, 32(1): 41~ 49. Dou S, Chen E F, Xu X C, *et al.* Effect of application of organic manures on the structural characteristics of humic acids in soils the optical properties of HAs (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1995, 32(1): 41~ 49
- [17] 奚森, 姜岩. 土壤施用有机物料后重组有机质变化规律的探讨. *土壤学报*, 1988, 25(3): 252~ 261. Dou S, Jiang Y. Effect of application of organic materials on the properties of humic substances in organo-mineral complexes of soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1988, 25(3): 252~ 261
- [18] 吴景贵, 席时权, 姜岩, 等. 玉米植株残体还田后土壤胡敏酸理化性质变化的动态研究. *中国农业科学*, 1999, 32(1): 63~ 68. Wu J G, Xi S Q, Jiang Y, *et al.* Dynamic changes of physical and chemical properties of humic acid in soil applied with corn plant residues (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 1999, 32(1): 63~ 68
- [19] Kuwatsuka S, Watanabe A, Itoh K, *et al.* Comparison of Two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1992, 38(1): 23~ 30
- [20] 熊毅编著. *土壤胶体 II 土壤胶体研究法*. 北京: 科学出版社, 1985. 62~ 380. Xiong Y. ed. *Soil colloids II. Methods Researching Soil Colloids* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1985. 62~ 380
- [21] Schnitzer M. Soil organic matter ? the next 75 years. *Soil Science*, 1991, 151(1): 41~ 58
- [22] Ellerbrock R H, Gerke H H. Characterizing organic matter of soil aggregate coatings and biopores by fourier transform infrared spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, 2004, 55: 219~ 228
- [23] 吴景贵, 席时权, 姜岩. 红外光谱在土壤有机质研究中的应用. *光谱学与光谱分析*, 1998, 18(1): 52~ 57. Wu J G, Xi S Q, Jiang Y. Infrared spectroscopy application in soil organic matter (In Chinese). *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1998, 18(1): 52~ 57
- [24] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Division S-3 soil microbiology and biochemistry: Humic substances formed during the composting of organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 1 316~ 1 323
- [25] Wilson M A, Collin P J, Tate K R. ¹H-nuclear magnetic resonance study of a soil humic acid. *J. Soil Sci.* 1983, 34: 297~ 304
- [26] Schnitzer M, Preston C M. Analysis of humic substances by solution and solid state carbon 13 nuclear magnetic resonance. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1986, 50: 326~ 331
- [27] 卓苏能, 文启孝. 核磁共振技术在土壤有机质研究中的应用的新进展(上). *土壤学进展*, 1994, 22(5): 46~ 52. Zhuo S N, Wen Q X. Recent advances in the use of NMR technique in soil organic matter studies (part 1) (In Chinese). *Progress in Soil Science*, 1994, 22(5): 46~ 52
- [28] 奚森. 核磁共振波谱在土壤有机质研究中的应用. *土壤通报*, 1988, 19(5): 237~ 239. Dou S. Application of nuclear magnetic resonance spectrum in soil organic matter study (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*. 1988, 19(5): 237~ 239

EFFECTS OF CORN PLANT RESIDUES ON COMPOSITION AND STRUCTURE OF FULVIC ACIDS IN SOILS

Wu Jinggui Wang Minghui Jiang Yimei Wu Jiang

(College of Resource and Environment Sciences, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract Spectroscopic measurement (Fourier transform infrared differential spectroscopy, Carbon 13 nuclear magnetic resonance spectrometry, Matrix assisted laser desorption/ionization-time of flight mass spectrometry) and elemental analysis were performed of fulvic acids (FA) extracted from soils applied with corn plant residues. The results show that after corn plant residues were applied into the soil, C, H and N contents increased, O content decreased, and ratios of C/H, O/C and C/N all declined in soil FA. The carboxyl groups and aromatic carbon were comparatively lower, suggesting a low degree of oxidation and a low aromaticity of FA. Structural changes in soil FA showed a trend of becoming simpler in structure and smaller in molecule size. At the same time, amide, alkyl C and O-alkyl C contents increased significantly. Combining capacity of soil FA with inorganic minerals was getting weaker. Carboxylic groups in soil FA were turning from carboxylates into free carboxyls. Polysaccharide components in FA also increased. The changes in composition and structure of FA varied from treatment to treatment.

Key words Corn plant residue; Soil fulvic acid; Composition and structure