

施用化肥对土壤腐殖质结构特征的影响*

张奇春 王光火

(浙江大学环境与资源学院, 杭州 310029)

摘要 应用红外光谱法和¹H-NMR 波谱法初步研究了不同配施化肥处理条件下 HA 和 FA 的化学基团组分,并探讨了不同施肥处理对腐殖质化学基团构成的影响。结果表明:不同配施化肥的处理明显影响了土壤腐殖质分子的结构和含量变化。施用化肥有利于 HA 结构的年轻化、简单化,其影响效果为平衡施肥(NPK) > 不平衡施肥(PK)。¹H-NMR 研究结果表明不同配施化肥处理 FA 样品的谱图形态非常相似,出峰位置基本相同。长期平衡施肥(NPK 配施)FA 中碳水化合物中的 H 及其它与 O、N 相连的 C 上的 H 的相对含量较高,而长期不施 N(施 PK)处理 FA 中烷基链烃中的 H 相对含量较高。

关键词 施肥; 腐殖质; 红外光谱; ¹H-NMR

中图分类号 S143 文献标识码 A

腐殖质是土壤有机质的主要部分,是土壤中所特有的一类有机物。对未开垦的土壤来说,土壤腐殖质与作物产量之间有一种密切的关系^[1]。腐殖质按其在水溶液中的溶解度分为胡敏酸、富里酸和胡敏素。胡敏酸(HA)、富里酸(FA)是土壤腐殖物质的最重要组分,在改善土壤团粒,提高和保持土壤肥力,影响环境等方面有着显著作用。因此对腐殖质的研究在土壤学、环境科学、农业生产上具有重要的意义。因为胡敏酸、富里酸的结构十分复杂,传统的化学分析方法对其进行有效区分与测定比较困难,而且易于改变其固有的性质,所以必须借助于现代仪器来研究。

红外光谱法是利用光学性质测定腐殖质的结构和本性,测定时需样量很少,不破坏样品,测试简单。红外光谱法已广泛应用于腐殖酸的研究中,最常用的是 KBr 压片法。Schnitzer 和 Schuppli^[2]用红外光谱分析表明腐殖质的主要官能团有羧基、羟基和羰基等,用不同提取剂提取的腐殖质在分子量、芳化度和主要官能团方面存在一些差异。Wang 等^[3]发现不同分子量富里酸的红外光谱图很相似,但也存在一些明显的差别。核磁共振(NMR)现象是 Purcell 和 Black 于 1946 年同时发现的,1963 年被首次应用于腐殖质的测定中^[4],以后国内外已先后应用 ¹H 和 ¹³C-NMR 和 CP-MAS-NMR 等对土壤及其它来源的 HA 进行了许多研究^[5~11],并取得了一些引人注目的进展。实践证明,NMR 波谱是研究未知有机化合

物结构的有效手段,与化学分析和色谱相比,它既不破坏样品的结构,也不需要标样。

应用红外光谱法研究了长期不同施肥处理对胡敏酸结构的影响,并且应用¹H-NMR 波谱法对长期不同施肥处理土壤富里酸进行了结构表征,初步探讨了土壤腐殖质的化学基团组成及不同施肥处理对土壤腐殖质化学基团构成的影响,为土壤腐殖质化学的基础研究提供较新的资料。

1 材料与方法

1.1 试验设计

试验区设在浙江省金华市石门农场。供试水稻田土壤为河流冲积型壤土,其基本理化性质见表 1。长期肥料试验自 1998 年晚稻开始。采用裂区设计,小区面积为 45 m²,3 次重复。主区为肥料处理,设有 CK(不施肥)、施 PK、NK、NP、NPK 配施 5 个处理。副区为不同水稻品种:杂交早稻为威优-402,晚稻为协优 46;常规早稻为嘉-293,晚稻为秀水 11。早晚稻插植密度均为 20 cm × 20 cm。氮、磷、钾化肥分别用尿素、过磷酸钙和氯化钾。每季施用量和方法为:早稻氮肥 N 150 kg hm⁻²,晚稻氮肥 N 180 kg hm⁻²,50% 作基肥,25% 在分蘖前期施,25% 在幼穗分化期施;早稻和晚稻磷肥 P 25 kg hm⁻²,全部作为基肥;早稻和晚稻钾肥 K 100 kg hm⁻²,50% 作基肥,50% 在

* 国际肥料协会 (IFA)、磷钾研究所 (PPI) 和国际钾研究所 (IPI) 资助项目

作者简介:张奇春(1977~),女,在职博士后,主要从事土壤化学与环境研究

收稿日期:2005-06-17;收到修改稿日期:2005-09-04

幼穗分化期施。2003年晚稻收获后,取杂交稻下 PK、CK、NPK 3个处理的土样,分别编号为1、2、3。

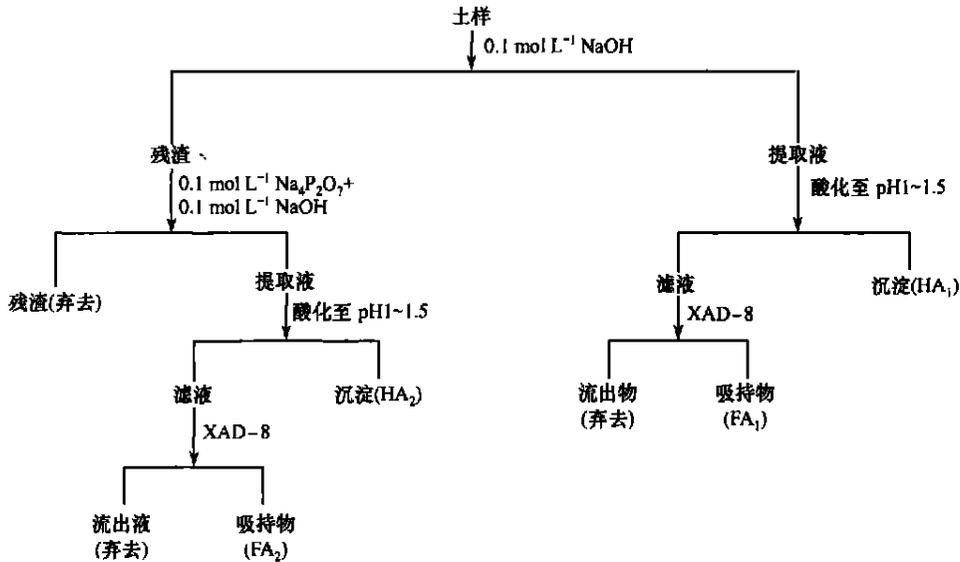
表1 供试土壤的有关基本性质

Table 1 Basic properties of the testing soil

pH (1:1 H ₂ O)	全氮 Total N (g kg ⁻¹)	速效氮 Available-N (mg kg ⁻¹)	有效磷 Olsen's P (mg kg ⁻¹)	速效钾 Available-K (mg kg ⁻¹)	砂粒 Sand (g kg ⁻¹)	粉粒 Silt (g kg ⁻¹)	粘粒 Clay (g kg ⁻¹)
4.8	27.0	123.4	16.5	54.6	278	562	160

分别以 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 和混合液 ($0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$) 为提取剂,采用连续提取法,将土壤有机质分为4个组分。土样先用 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 反复提取(松结态)。至提取液几近无色后,改用混合液 ($0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$) (稳结态)。同样至提取液几近无色。分别按常规法调节各提取液的 pH 至 1~1.5 使

胡敏酸沉淀析出,然后将此去除胡敏酸后的酸液通过 XAD-8 柱以分离富里酸,如此共得到4个有机质组分(松结态胡敏酸 HA₁, 松结态富里酸 FA₁和稳结态胡敏酸 HA₂, 稳结态富里酸 FA₂)。分离出的 HA 和 FA 按常法透析袋纯化,再转入电渗仪中纯化,最后冷冻脱水得到腐殖酸颗粒,其灰分含量小于 20 g kg^{-1} 。各组分提取操作流程简示如下图:



最后得到两种提取剂提取的3个不同施肥处理的6个胡敏酸和富里酸(HA₁₋₁, HA₁₋₂, HA₁₋₃, HA₂₋₁, HA₂₋₂, HA₂₋₃和FA₁₋₁, FA₁₋₂, FA₁₋₃, FA₂₋₁, FA₂₋₂, FA₂₋₃)。

1.2 测定方法

核磁共振 ¹H 谱的测定:所有核磁共振谱图均在 Bruke AMX2-500 型核磁共振波谱仪上测定,磁感强度为 14.7 T,氢核(¹H)在该场强下共振频率为 500 MHz。实验采用 5 mm 样品管,把样品溶于 0.6 ml D₂O 以获得内锁信号。分别对谱图做积分处理。将样品的总面积扣除溶剂峰的积分面积后的总 H 量假定为 100%,将烷基链烃 H、碳水化合物中 H 及其它与 O、N 相连的 C 上的 H 和芳香结构中的 H 的积分范围分别定为 δ= 0.8~ 3.3、3.3~ 6.5 和 6.5~

10。用它们各自的积分值占总 H 量的% 来表示它们的相对含量。

红外光谱测定:将制备的胡敏酸样品与 KBr 混合后压片,最后在 Perkin-Elmer model 621 红外光谱仪上记录各样品在 400~ 4 000 cm⁻¹ 波数范围的红外光谱^[12]。

2 结果与讨论

2.1 HA 的红外光谱

腐殖质的红外光谱可以提供其分子结构和官能团等方面大量的信息^[13,14]。对红外光谱的分析可知,每一种官能团都有固定的吸收峰。图 1 是用 NaOH 提取的胡敏酸谱图。从图 1 中可以看出各个 HA 均

在 $3\ 300\sim\ 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ (带羟基 O—H 振动), $2\ 900\sim\ 2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ (脂肪族的 C—H 的伸缩振动), $1\ 650\sim\ 1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ (C=O, N—H 键及芳香 C=C) 和 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 230\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 035\ \text{cm}^{-1}$ 等附近有特征吸收带, 总体谱形与一般胡敏酸谱形相似, 表明不同施

肥处理条件下形成的胡敏酸均具有一般胡敏酸的光谱特征。由此说明不同施肥处理土壤胡敏酸样品具有大致相似的骨架结构, 但是不同施肥处理胡敏酸也存在一些差别, 表现在芳化度和官能团的含量及组成不同。

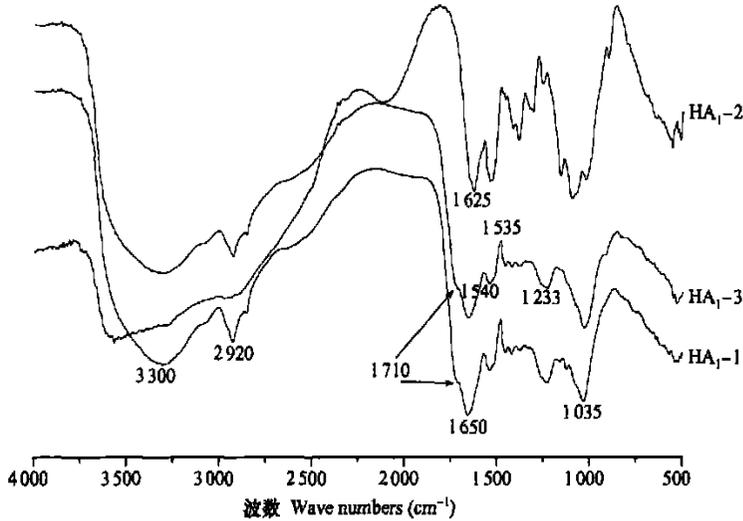


图 1 用 NaOH 提取的不同施肥处理土壤胡敏酸红外光谱图

Fig. 1 Infrared absorption spectrum of HA extracted with NaOH from soils different in fertilization treatment

图 1 表明, HA 在 $3\ 000\sim\ 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 有宽吸收峰, 说明有聚合—OH 存在, 在 $1\ 710\ \text{cm}^{-1}$ 出现了一 C=O 的伸缩振动, 表明有酮类或醛类, 结合 $3\ 000\sim\ 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 的宽峰, 说明羧基存在。从谱图可看出, HA 中含有羧基、羟基等可参与络合的活性官能团。HA₁-1 在 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1\ 230\ \text{cm}^{-1}$ 附近处的吸收带较 HA₁-3 强, 表明与平衡施化肥相比, 长期不平衡施化肥条件下胡敏酸分子的脂肪族 CH₂、CH₃ 基团含量和羧基含量增加。但与 HA₁-2 相比, 施肥处理的脂肪族 CH₂、CH₃ 基团含量和羧基含量都增加, 这与张付申在黄土区研究的结果相同^[15]; 另外, 从图中可看出各施肥处理土壤的芳化度不同, 这表现在 $1\ 620\sim\ 1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收带吸收强度不同, 其强度大小为: HA₁-1 > HA₁-2 > HA₁-3, 说明 PK 处理土壤的胡敏酸芳化度较强。由此可见, 不同化肥配施方式影响土壤胡敏酸分子结构的含量。此外, 据 Domar^[16] 研究指出: 胡敏酸在 $2\ 500\sim\ 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 区域红外光谱曲线的斜度与其聚合程度呈正相关, 斜度越大, 聚合程度越高。图 1 中, 对照处理在 $2\ 700\sim\ 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 曲线的斜率最大, 这似乎表明对照处理的聚合程度相对较大。 $1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ 处归属于多糖类 C—O 键及硅酸盐类 Si—O 键

的伸缩, HA₁-2 在 $1\ 032\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰面积最大, 说明不施肥处理胡敏酸可能含有较多的多糖类物质。 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}/1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 的对比值可反映 HA 的氧化程度^[17]。HA₁-3 的 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}/1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 值 (1.184) 小于 HA₁-1 (1.253) 和 HA₁-2 (1.619)。这也说明了在不同施肥处理条件下, 土壤腐殖质的性质和结构产生了差异。

图 2 是用混合液 (Na₄P₂O₇+ NaOH) 提取的不同施肥处理土壤的胡敏酸谱图, 可见其并不完全相同于图 1。从图 2 可见, 不同施肥处理土壤胡敏酸都有极相似的吸收峰, 而且其吸收强度也相差不大。只有在 $2\ 200\sim\ 2\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收强度明显不同, HA₂-1 > HA₂-2 > HA₂-3, 其归属于蛋白类物质^[18,19], 这说明土壤缺 N 越严重, 其 HA 稳态蛋白质组成相对含量越高。分析 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}/1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 值, 其结果与图 1 一致, HA₂-2 (1.074) > HA₂-1 (1.066) > HA₁-3 (1.038)。在 $1\ 541\ \text{cm}^{-1}$ 处各个谱都可以看到一个吸收峰, 这是由氨基的存在引起的^[20]; 另外, $1\ 712\ \text{cm}^{-1}$ 吸收带呈肩状峰存在, 还可能与胡敏酸中存在蛋白质、多肽和氨基酸有关, 因为这些物质中含有羰基, 故有 $1\ 712\ \text{cm}^{-1}$ 肩峰出现。由此可见, 胡敏酸中含有各种含氮物质, 这也说明混合液的提取能力强, 提取

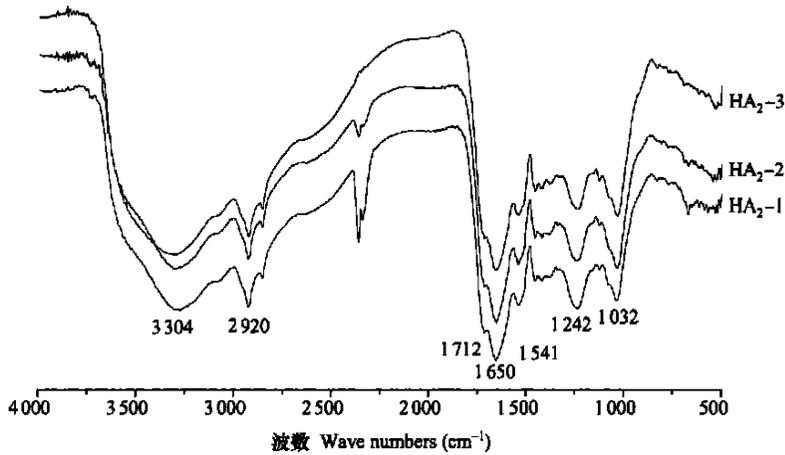


图2 用混合液($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$)提取的不同施肥处理土壤胡敏酸红外光谱图

Fig 2 Infrared absorption spectrum of HA extracted with $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ and NaOH from soils different in fertilization treatment

的HA分子量明显大于用NaOH提取的HA,这与前人的研究结果一致^[17]。

对比两种提取剂NaOH和混合液($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{NaOH}$)提取的胡敏酸IR光谱(见图3)。从图中可以看出,松结态和稳结态的HA具有极相似的骨架结构和官能团组成。稳结态的HA在 1650 cm^{-1} 和 $2980\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ 吸收明显强于用NaOH提取的HA,而在 1030

cm^{-1} 处弱于NaOH提取的HA。 1540 cm^{-1} 吸收峰的存在,表明有碳水化合物及蛋白质的存在。图3表明稳结态的HA含有较多的碳水化合物及蛋白质物质。另外, $2400\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的出现是因为样品中含有蛋白质类物质。用混合液提取的HA在 $2400\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ 有一较强的吸收峰,而用NaOH提取的HA其强度明显减弱,这也说明用NaOH提取的HA中蛋白质含量较低。

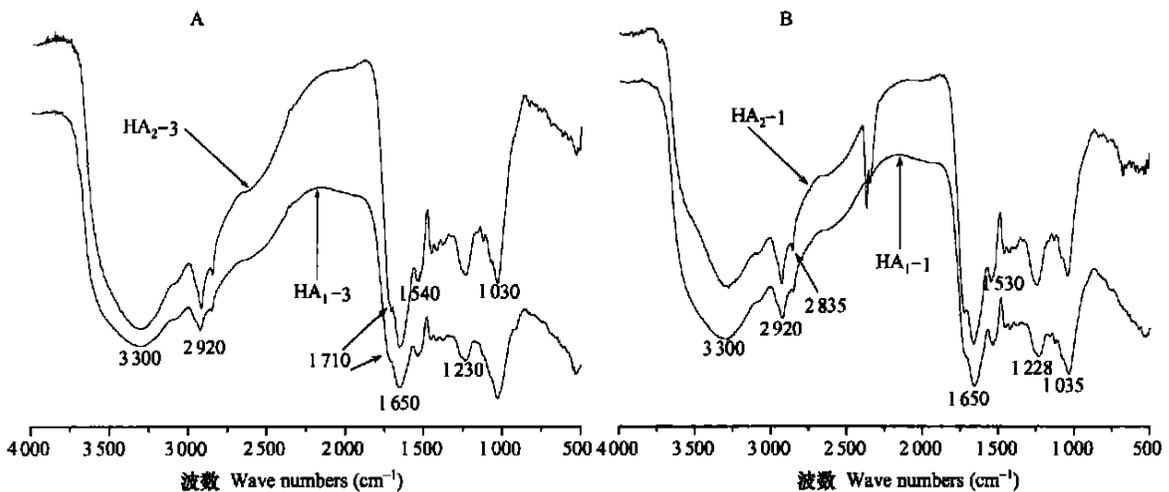


图3 不同提取剂提取胡敏酸的红外光谱图(A:松结态;B:稳结态)

Fig 3 Infrared absorption spectrum of FA extracted with different chemical solutions from the soil (A: Loose combination; B: Stable combination)

2.2 FA ^1H - NMR 谱图分析

有关 ^1H -NMR的研究表明,土壤有机质的H可以分为四个部分:(1)脂肪链烃($\delta = 0.8\sim 3.3$);(2)连氧a碳上的H($\delta = 3.3\sim 5.0$),主要是碳水化合物的贡献;(3)芳香H, δ 在 $6.5\sim 8.1$ 之间;(4)活泼H等, δ 变异很大,能为 D_2O 交换。图4是不同提取剂

提取的FA的 ^1H -NMR谱,除 $\delta = 4.5\sim 5.0$ 为溶剂峰掩区外,出峰位置主要分布于 $\delta = 0.6\sim 4.3$ 区域,说明富里酸的化学基团结构以开链烃为主。 $\delta = 0.85$ 、 $\delta = 0.90$ 处有共振信号归属于末端 CH_3 的吸收, $\delta = 1.0\sim 1.4$ 是系饱和烃中聚亚甲基链 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的贡献^[4]。聚亚甲基($\delta = 1\sim 2$)和末端甲基($\delta = 0.5\sim$

1) 的比例 (n), 以长期施肥处理土壤特别是平衡施肥土壤 FA 最小, 说明其脂族链短而多分枝, 但差异不是很大(表 2)。 $\delta=3.5$ 和 $\delta=3.6$ 的信号主要是碳水化合物中的糖、甲氧基的吸收, $\delta=3.7$ 和 $\delta=3.9$ 分别是 OCH_3 和 $-\text{COOCH}_3$ 的贡献。图中高场部分出现一些单峰说明有较多的末端甲基基团及结构

的多枝叉化, 而在高场与低场之间的多重峰则反映了土壤富里酸化学结构的复杂性。 $\delta=6.5\sim 8.1$ 处少量弱强度峰出现则说明富里酸中芳化 H(A_FH) 的存在, $\delta=6.7$ 和 $\delta=7.2$ 的信号可能主要是分别与 OH 或 OR 等取代基邻、对位的 A_FH 和未取代或与 OH、OR 间位 A_FH 的吸收。

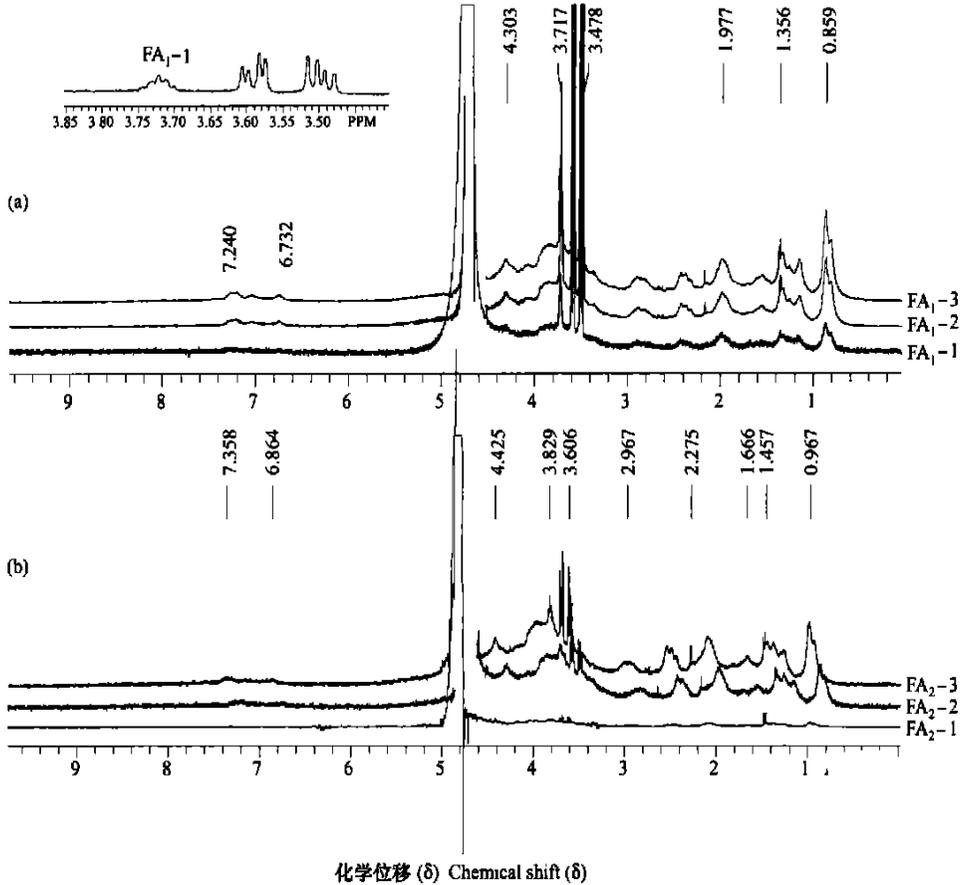


图 4 不同施肥处理土壤富里酸的 ^1H -NMR 谱(a NaOH 提取; b 混合液提取)

Fig 4 ^1H -NMR spectra of FA from paddy soils different in fertilization treatment (a. Extracted by NaOH; b. Extracted by mixed solution)

从图 4 中可以看出, 不同样品的谱图形态非常相似, 出峰位置基本相同。这说明尽管长期施肥处理造成了土壤有机质含量不同, 但富里酸的化学基团构成类型仍十分相似。不同提取剂提取的 FA 的化学基团也十分相似。

虽然各 FA 的波谱形状基本一致, 但上述化学位移的吸收强度有明显差异。这表明 FA 虽具有相似的 H 化学环境, 但其各类 H 原子的相对含量各不相同。由于土壤腐殖质的构成是一个很复杂的体系, 完全弄清其结构组成尚不现实^[21]。各区域积分值列于表 2, 表中数值代表了三种施肥处理土壤富里酸的各种化学基团的相对比例。在连续种植水稻条件下, 缺肥区土壤相应的有效养分消耗很快, 当

表 2 分布在 $\delta=0\sim 10$ 区域不同化学基团相对含量(%)

Table 2 Relative contents of different chemical groups in $\delta=0\sim 10$ area (%)

样品 Sample	$\delta=0.8\sim 3.3$	$\delta=3.3\sim 6.5$	$\delta=6.5\sim 10$	$n^1)$
FA _T -1	72.1	24.3	3.6	2.60
FA _T -2	52.6	44.8	2.7	2.38
FA _T -3	46.6	48.6	4.8	2.23
FA _F -1	56.5	39.7	3.8	2.68
FA _F -2	48.4	47.7	3.9	2.50
FA _F -3	48.1	47.9	4.0	2.30

注: 假定样本中总 H 量为 100%。1) 为 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 中的 n , n 的计算参考文献[11]

Note: Suppose total H content is 100%. 1) indicate n in the $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$, counting on reference [11]

2003年取样时,PK处理消耗土壤氮素大于CK处理,这在我们以前的研究中已有报道^[22]。可以推断,在缺N最为严重的PK处理的烷基链烃中的H的相对含量($\delta=0.8\sim 3.3$)增加,导致FA脂族化,而碳水化合物中的H及其他与O、N相连的C上的H($\delta=3.3\sim 6.5$)的相对含量明显减少,长期NPK配施和不施肥处理均可使其FA中碳水化合物中H及其他与O、N相连C上H($\delta=3.3\sim 6.5$)的相对含量保持较高水平。长期平衡施用化肥使得富里酸碳水化合物和芳香族物质增加,而脂族物质减少。表明不同施肥处理影响了富里酸的各种化学基团组成的相对比例。

从表2的积分值表明¹H-NMR中芳香族的H在2.7%~4.0%之间,这明显小于前人的研究结果^[8,9],这可能有几种原因引起的:一是本文富里酸样品在测定前经过透析袋透析,这样可能造成了小分子芳香物质透析走^[23];二主要是芳香环上的H被非H取代^[24,25],龚森等已研究表明HA加D₂O后A-H减少,而活泼H增加($\delta=3\sim 6$),说明HA中可能存在着一些酚酸结构单元来源的酮醇互变异构而与D₂O进行重H交换所致,但对FA芳香族的H被D₂O交换的现象,其原因是否与HA一样,以后还需进一步研究。

3 结论

本试验结果表明,长期不同化肥配施处理影响土壤腐殖质分子的结构和含量,尤其是对腐殖质结构中的脂肪族、芳香族、羟基和羧基的影响。¹H-NMR结果表明,长期平衡施用化肥(NPK)有利于提高富里酸中碳水化合物中的H,而长期不平衡施肥(PK)却有利于提高FA中烷基链中的H。

土壤腐殖质的骨架结构不仅受有机肥料影响,而且受无机化肥的影响。土壤腐殖质是一个多组分体系,要对其进行确切的分析,还需要对腐殖质结构作进一步深入的研究。

参考文献

[1] 夏荣基主编. 土壤有机质研究. 北京: 科学出版社, 1982: 9~15. Xia R J. ed. Study of soil organic matter (In Chinese). Beijing: Science Press, 1982. 9~15

[2] Schnizer M, Schuppli P. Division S-3-Soil microbiology and biochemistry: Method for the sequential extraction of organic matter from soils and soil fractions. Soil Sci. Soc., Am. J., 1989, 53: 1418~1424

[3] Wang Z D, Part B C, Langford C H. Spectroscopic and structural characterization of a Laurentian fulvic acid: Notes on the origin of the color. Anal. Chimica Acta, 1990, 232: 43~49

[4] Preston C M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: History and prospects. Soil Sci. 1996, 161: 144~146

[5] Xing B S, Liu J D, Liu X B, et al. Extraction and characterization of humic acids and humin fractions from a black soil of China. Pedosphere, 2005, 15 (1): 1~8

[6] Wen Q X, Zhuo S N, Cheng L L. ¹⁵N NMR spectroscopic study on nitrogen forms in humic substances of soils. Pedosphere, 2001, 11(1): 1~10

[7] 龚森, Lichtfouse E, Mariotti A. 土壤胡敏酸的水解和分组方法. 土壤通报, 1998, 29(5): 206~208. Dou S, Lichtfouse E, Mariotti A. The hydrolysis and grouping method of soil humic acid (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 1998, 29 (5): 206~208

[8] Zu Y T, Jin Z, Jian J Z. Characterization and differentiation of humic acids and fulvic acids in soils from various regions of China by nuclear magnetic resonance spectroscopy. Analytica Chimica Acta, 1999, 13 (1): 199~203

[9] Wilson M A, Collin P J, Tate K R. ¹H-nuclear magnetic resonance study of a soil humic acid. Journal of Soil Science, 1983, 34: 297~304

[10] Cheng L L, Wen Q X, Chen B Y. Characterization of humic fractions in a ¹⁵N-labelled soil by solid state ¹³C and ¹⁵N NMR. Pedosphere, 2001, 11 (2): 151~157

[11] Wilson M A, Collin P J, Tate K R. ¹H-NMR study of a soil humic acid. J. of Soil Sci., 1983, 34: 297~304

[12] 文启孝. 土壤有机质研究法. 北京: 农业出版社, 1984. 125~133. Wen Q X. The Method of Soil Organic (In Chinese). Beijing: Agriculture Press, 1984. 125~133

[13] 牛灵安, 郝晋珉. 盐渍土熟化过程中腐殖质特性的研究. 土壤学报, 2001, 38(1): 114~122. Niu L A, Hao J M. Characteristics of humus in maturing salt-affected soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2001, 38 (1): 114~122

[14] 梁重山, 刘丛强, 党志. 现代分析技术在土壤腐殖质研究中的应用. 土壤, 2001, 33(3): 154~158. Liang C S, Liu C Q, Dang Z. Application of modern instruments on soil humus research (In Chinese). Soils, 2001, 33(3): 154~158

[15] 张付申. 黄土区长期施肥对胡敏酸结构特性的影响. 植物营养与肥料学报, 1996, 3(2): 243~249. Zhang F S. Effect of long-term fertilization on huangtu distribution soil humic characteristics (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 1996, 3(2): 243~249

[16] Satoh T. Organic-mineral complex status in soils I. Thermal analytical characteristics of humus in the soils. Soil Sci. Plant Nutr., 1984, 30(1): 1~12

[17] 李学垣主编. 土壤化学. 北京: 高等教育出版社, 2001. 33~40. Li X Y. ed. Soil Chemistry (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2001. 33~40

[18] 张雪英, 黄焕忠, 周云祥. 堆肥处理对污泥腐殖物质组成和光谱学特性的影响. 环境化学, 2004, 23(1): 96~101. Zhang X Y,

- Huang H Z, Zhou Y X. The changes of fractionation and spectroscopic characterization of humic substances before and after sewage sludge composting (In Chinese). *Environmental Chemistry*, 2004, 23 (1): 96~ 101
- [19] 林水水, 吴平平, 周文敏, 等. 实用付里叶变换红外光谱学. 北京: 中国环境科学出版社, 1991. 322~ 323. Lin S S, Wu P P, Zhou W M, *et al.* Practical Infrared Spectroscopic (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press, 1991. 322~ 323
- [20] 蒋疆, 王果, 陈芳育, 等. 草炭溶解态有机物质与 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 络合稳定性的研究. *土壤与环境*. 2002, 11(2): 116~ 120. Jiang J, Wang G, Chen F Y, *et al.* Chelation relationship between Cu^{2+} , Cd^{2+} and dissolved organic matter of peat (In Chinese). *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11 (2): 116~ 120
- [21] 罗湘宁, Randall E W. 长期规律耕作土壤腐殖质的高分辨核磁共振研究. *分析测试学报*, 1997, 16(5): 51~ 53. Luo X N, Randall E W. Study of humic of nuclear magnetic resonance spectroscopy on a long-term cultivation (In Chinese). *Journal of Instrumental Analysis*, 1997, 16 (5): 51~ 53
- [22] 王光火, Dobemann A, Witt C, 等. 浙江金华地区水稻土养分供应能力研究. *中国水稻科学*, 2001, 15 (3): 201~ 205. Wang G H, Dobemann A, Witt C, *et al.* Analysis on the indigenous nutrient supply capacity of rice soils in Jinhua, Zhejiang Province (In Chinese). *Chinese J. Rice Sci.*, 2001, 15 (3): 201~ 205
- [23] Wilson M A. Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soil organic matter. *J. of Soil Sci.*, 1981, 32: 167~ 186
- [24] 奚森, 华士英. 施用有机肥对胡敏酸结构特征的影响—胡敏酸的 ^1H -核磁共振波谱. *土壤学报*, 1997, 34(3): 225~ 234. Dou S, Hua S Y. Effect of organic manure application on structural characteristics of humic acids— ^1H -NMR spectra of humic acids (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1997, 34 (3): 225~ 234
- [25] 奚森, 陈恩凤, 须湘成. 不同来源胡敏酸的结构表征. *吉林农业大学学报*, 1989, 11(2): 50~ 56. Dou S, Chen A F, Xu X C. The characteristics of soil humic acid from different source (In Chinese). *Journal of Jilin Agricultural University*, 1989, 11 (2): 50~ 56

EFFECT OF CHEMICAL FERTILIZER ON STRUCTURE OF SOIL HUMUS

Zhang Qichun Wang Guanghuo

(College of Environmental and Natural Resources Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract Components of chemical groups in soil humic acids(HA) and fulvic acids(FA) isolated from soils different in fertilization treatment were studied with the aid of infrared spectrum(IR) and ^1H nuclear resonance spectroscopy(NMR), and effects of different fertilization treatments on chemical group structure of the humus were explored. The results show that fertilization affected structure and content of soil humus, and aromatization degree and fraction of simple organic molecules in HA isolated from fertilized soils. The effect was greater in Treatment NPK than in Treatment PK. The ^1H NMR results show that the relative content of carbohydrate H of FA is the highest in the treatment of long balanced fertilization (NPK treatment), while the relative content of aliphatic H is higher in Treatment PK.

Key words Fertilization; Humus; IR; ^1H -NMR