

不同培肥方式黑土腐殖质形态特征研究*

吴景贵¹ 任 军^{1,2} 赵欣宇¹ 李建明¹

(1 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

(2 吉林省农业科学院农业环境与资源研究中心, 长春 130124)

摘 要 针对吉林省黑土区存在的土壤有机质下降、耕地质量退化等问题, 利用公主岭国家黑土肥力与肥料效益监测基地连续 20 年的长期定位试验, 采用核磁共振波谱分析法 (NMR)、红外光谱分析法 (IR) 等现代分析方法, 研究了不同培肥途径耕层土壤腐殖质的组成、形态结构及动态变化趋势。结果表明: 不同培肥途径对耕层土壤腐殖质特征影响明显。施用玉米秸秆处理 (S + NPK) 和施用有机肥 + 轮作处理 (M + NPK + R) 均显著增加了土壤胡敏酸中脂肪族结构成分, 单施有机肥处理 (M + NPK) 显著增加了土壤胡敏酸中羟基含量, S + NPK 处理游离羧基含量显著增多。S + NPK、M + NPK 及 M + NPK + R 处理, 土壤富啡酸的甲基、亚甲基和次甲基结构成分显著增多, 游离羧基含量也显著增多。单施化肥处理, 浸提的富啡酸中无机碳酸盐和硅酸盐成分明显增多, 化肥长期施用导致土壤中游离富啡酸数量显著减少, 土壤的耗竭式利用, 导致土壤中铁、铜结合态或络合态的富啡酸增加。不同培肥方式对黑土胡敏酸和富啡酸的元素组成影响有较大的差异, 但均可引发胡敏酸 C 含量降低, N 含量增加, 富啡酸 C、N、H 含量增加, O 含量降低, 可通过不同的培肥方式对土壤腐殖质的元素组成进行调节。

关键词 黑土; 培肥方式; 腐殖质特征; 元素组成

中图分类号 S152.7 **文献标识码** A

土壤腐殖质是土壤肥力的重要物质基础, 长期施用有机肥料和化学肥料对土壤有机质变化规律影响明显, 而且土壤有机质的变化因土壤类型、肥料种类与配比、施肥量和作物耕作方式等而异^[1-6]。大量研究表明, 长期单施有机肥或有机肥与化肥配施, 均能明显促进土壤有机质积累。长期单施化肥可使土壤腐殖质分子缩合程度和芳构化度增大, “老化”作用明显^[7]。曾希柏和关光复^[8]的研究结果表明, 土壤有机质含量随着施肥、休闲年限的延长呈现增长趋势, 但增加速率却随时间延长而逐渐减缓。窦森等^[9]研究了施用猪粪及配施化肥对黑土腐殖质及胡敏酸特征的影响, 结果表明, 施用猪粪能明显增加土壤腐殖质含重, 提高腐殖质的松/紧比值和松/稳比值, 并导致胡敏酸 (HA) 的色调系数 ($\Delta \log K$) 升高, 相对色度 (RF) 降低, 而单施化肥时上述作用不明显或相反。吴景贵等^[10-11]采用傅立叶变换红外光谱法和核磁共振波谱法研究

玉米植株残体培肥对土壤胡敏酸的影响, 结果表明, 玉米植株残体可使土壤 HA 烷基链变短且多分支, 降低土壤 HA 芳香度, 减少芳香碳、增加烷基碳和烷氧碳含量, HA 脂肪族特性增强, 氧化程度降低。由此可见, 不同的培肥措施必然对土壤腐殖质的数量、组成、结构及存在形式产生影响, 并使其理化性质发生改变。而黑土中的腐殖质组成和形态特征是黑土肥力的重要组成部分, 不同培肥方式对黑土肥力的影响, 必然通过改变黑土腐殖质的形态特征而形成, 并直接与黑土的可持续利用潜力高度相关, 因此, 了解和明确不同培肥方式下黑土腐殖质形态特征的变化, 是进行黑土高效培育措施制定的前提。本研究采用红外光谱、核磁共振波谱等方法, 针对不同长期定位培肥措施对土壤腐殖质结构和形成特征的影响进行了深入研究, 旨在阐明不同培肥方式对土壤有机质影响的机理, 为高效培肥土壤措施的制定奠定基础。

* 国家“十二五”科技支撑计划项目 (2013BAC09B01, 2012BAD14B05)、吉林省科技厅重点科技成果转化项目 (20130303035NY) 资助
作者简介: 吴景贵 (1965—), 男, 吉林长春人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为土壤环境优化与农业废弃物资源化。E-mail: wujinggui-ok@163.com

收稿日期: 2013-11-27; 收到修改稿日期: 2014-04-15

1 材料与方 法

1.1 试验地概况

本研究在吉林省农业科学院黑土肥力与肥料效益长期定位试验基地进行。该基地位于吉林省公主岭市郊,地理位置为东经 $124^{\circ}88'$,北纬 $42^{\circ}40'$ 。无霜期 130 ~ 140 d,有效积温 $2\ 800 \sim 3\ 000\ ^{\circ}\text{C}$,年平均降水量 500 ~ 600 mm,土壤类型为薄层黑土^[12]。该项定位试验始于 1990 年,已连续进行 20 年。

1.2 试验设计

吉林省农业科学院黑土肥力和肥料效益监测基地于 1987 年开始建设,经过两年的基础设施建设及匀地试验后,监测研究工作自 1990 年正式开始。试验设计采用全国土壤监测技术规程统一设计方案。本文采用的处理为休闲区、空白区、NPK 区、有机肥(M) + NPK 区、秸秆(S) + NPK 区、有机肥(M) + NPK + 轮作(R)区等 6 个处理,有机肥主要由猪粪和马粪组成。试验区面积 $400\ \text{m}^2$,整个地块是平整和地力均一的,并经过肥力校正,未设置重复处理。具体处理如下:(1)休闲区:不施肥料,不种作物,恢复自然植被。(2)空白区:不施肥料,连年种植玉米。(3)NPK 区: $\text{N}\ 165\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$, $\text{P}_2\text{O}_5\ 82.5\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$, $\text{K}_2\text{O}\ 82.5\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$ 。肥料为尿素、磷酸二铵、重过磷酸钙、氯化钾或硫酸钾,总氮 1/3 作底肥、2/3 作追肥,磷钾肥全部作基肥,连年种植玉米。(4)有机肥(M) + NPK 区: $\text{N}\ 165\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$, $\text{P}_2\text{O}_5\ 82.5\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$, $\text{K}_2\text{O}\ 82.5\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$ 。有机肥 $23.09\ \text{t}\ \text{hm}^{-2}$ (含氮 0.5%,折纯 N $115\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$),其余氮肥为尿素、磷酸二铵,其余磷肥为重过磷酸钙,钾肥为氯化钾或硫酸钾。有机肥作基肥,无机氮 1/3 底施、2/3 追施,磷钾肥全部作基肥,连年种植玉米。(5)秸秆(S) + NPK 区: $\text{N}\ 165\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$, $\text{P}_2\text{O}_5\ 82.5\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$, $\text{K}_2\text{O}\ 82.5\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$ 。秸秆用量 $7\ 500\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$ (含氮 0.7%,折纯 N $52.5\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$),其余氮肥为尿素、磷酸二铵,其余磷肥为重过磷酸钙,钾肥为氯化钾或硫酸钾。有机肥作基肥,无机氮 1/3 底施、2/3 追施,磷钾肥全部作基肥,连年种植玉米。(6)有机肥(M) + NPK + 轮作(R):种植方式:玉米 - 玉米 - 大豆。玉米施肥: $\text{N}\ 165\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$, $\text{P}_2\text{O}_5\ 82.5\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$, $\text{K}_2\text{O}\ 82.5\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$ 。有机肥 $23.09\ \text{t}\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$ (含氮量 0.5%,折纯 N $115\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$),化肥为尿素、磷酸二铵、氯化钾或硫酸钾。有机肥作基肥。总氮 1/3 作底肥、2/3 作追肥,磷钾肥全部作基肥。大豆施肥: $\text{N}\ 40\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$, $\text{P}_2\text{O}_5\ 50\ \text{kg}$

hm^{-2} 、 $\text{K}_2\text{O}\ 50\ \text{kg}\ \text{hm}^{-2}$ 。化肥为尿素、磷酸二铵、硫酸钾。总氮 3/4 作底肥、1/4 作种肥,磷钾肥全部作基肥。各处理区施用化肥和有机肥的量每年相同,连年施用。秸秆粉碎翻压还田,有机肥堆腐后散施翻压还田。栽培方式为垄作,田间管理按当地常规操作进行。

1.3 土壤样品采集

2010 年秋收后,在每个试验区采集 3 个土壤样品。具体采集方法如下:将每个试验区分成等面积的 3 个裂区,每个裂区面积为 $133\ \text{m}^2$ 左右,每个裂区按照对角线布点法,选取 6 个采样点,分别采取 0 ~ 20 cm 土层的土壤样品 1 kg,6 个采样点混合后,采用四分法选取土壤样品 2 kg,风干后备用。

1.4 胡敏酸和富啡酸提取

胡敏酸和富啡酸的提取和纯化按照文献[2]进行。

1.5 分析方法

FTIR 光谱测定方法:用 KBr 压片法在 BIO-RAD FTS-7 傅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 $2\ \mu\text{m}$,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,并以样本:KBr = 1:200 的比例,在玛瑙研钵中混磨后压片。以 $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 、 $2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 和 $860\ \text{cm}^{-1}$ 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。仪器的分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$ 。

核磁测定方法:核磁共振波谱仪为 BRUKER AVANCE III 400WB 宽腔固体超导核磁共振波谱仪。测试条件:使用 4 mm 转子,用交叉极化魔角旋转技术(CP/MAS)。转速 12 kHz,金刚烷定标($\delta = 29.5$),延迟时间 6 s,累加次数 1 500 次。

土壤腐殖质营养元素含量测定:采用 Flash EA 1112 元素分析仪分析。

2 结果与讨论

2.1 不同培肥方式对腐殖质中主要营养元素组成的影响

从表 1 可以看出,不同培肥方式胡敏酸 N 含量变化幅度在 3.82% ~ 4.09% 之间,与对照区相比,各处理除施用秸秆外胡敏酸 N 含量均显著升高。这说明,秸秆还田对土壤中胡敏酸 N 含量影响较小,而休闲、轮作、有机肥及化肥处理均可显著改变土壤中胡敏酸 N 含量,其中休闲和轮作处理,对土壤

中胡敏酸 N 含量提高幅度最大。不同培肥方式胡敏酸 C 含量变化幅度在 51.04%~51.97% 之间,与对照区相比,各处理胡敏酸 C 含量除轮作处理外均显著下降。说明轮作处理对土壤中胡敏酸 C 含量没有显著影响,而施用有机肥、施用化肥、休闲和秸秆还田对土壤中胡敏酸 C 含量影响显著,其中休闲和秸秆还田对土壤胡敏酸 C 含量降低的幅度最大。不同培肥方式胡敏酸 H 含量变化幅度在 4.30%~

4.98% 之间,与对照区相比,休闲区土壤胡敏酸 H 含量显著降低,施用化肥处理、轮作和施用有机肥处理胡敏酸 H 含量显著提高,而秸秆处理没有显著变化。不同培肥方式胡敏酸 O 含量变化幅度在 39.30%~40.57% 之间,与对照区相比,施用化肥处理、轮作和施用有机肥处理胡敏酸 O 含量显著降低,而秸秆和休闲处理,土壤胡敏酸中 O 含量有升高的趋势,但差异均未达显著水平。

表 1 不同培肥方式对腐殖质中胡敏酸主要营养元素组成的影响

Table 1 Effect of fertilization method on major nutrient elements in composition of HAs

处理 Treatment	元素含量 Element content (%)			
	N	C	H	O
F ¹⁾	4.09 ± 0.07a	51.04 ± 0.16cd	4.30 ± 0.09c	40.57 ± 0.35a
CK ²⁾	3.82 ± 0.13c	51.97 ± 0.08a	4.51 ± 0.11b	39.70 ± 0.24ab
NPK ³⁾	3.96 ± 0.09b	51.64 ± 0.12b	4.98 ± 0.21a	39.42 ± 0.31b
M ⁴⁾ + NPK ³⁾	3.97 ± 0.11b	51.72 ± 0.08b	4.86 ± 0.14a	39.45 ± 0.41b
S ⁵⁾ + NPK ³⁾	3.86 ± 0.08c	51.39 ± 0.07c	4.64 ± 0.15b	40.11 ± 0.22a
M ⁴⁾ + NPK ³⁾ + R ⁶⁾	4.08 ± 0.15a	51.81 ± 0.09ab	4.81 ± 0.12a	39.30 ± 0.27b

注:1) F: 休闲;2) CK: 空白;3) NPK: 化肥;4) M: 有机肥;5) S: 秸秆;6) R: 轮作。同一元素各处理中的不同字母表示平均数的差异在 $p < 0.05$ 时达到显著水平。下同 Note: 1) F: Fallow; 2) CK: Control; 3) NPK: Chemical fertilizer; 4) M: Organic manure; 5) S: corn Stalk; 6) R: Rotation. Different letters within the same column indicate significant difference at $p < 0.05$ according to LSD test. The same below

由表 2 可见,不同培肥方式富啡酸 N 含量变化幅度在 3.13%~3.84% 之间,与对照区相比,各处理富啡酸 N 含量均不同程度提高,且轮作处理、有机肥处理和休闲处理的富啡酸 N 含量显著高于对照处理。不同培肥方式富啡酸 C 含量变化幅度在 40.66%~43.71% 之间,与对照区相比,各处理富啡酸 C 含量均不同程度提升。休闲、轮作和施用有机肥处理,富啡酸 C 含量与对照和单施化肥相比,提高达差异显著水平,而秸秆处理差异不显著。不同培肥方式富啡酸 H 含量变化幅度在 3.06%~3.98% 之间,与对照区相比,所有处理的土壤富啡酸 H 含量

均升高,且差异均达显著水平。而与施用化肥处理相比,其他处理对土壤富啡酸 H 含量的提高也均达到了差异显著水平,说明不同的培肥方式,均能显著提高土壤富啡酸 H 含量,但休闲、轮作、秸秆还田及施用有机肥等措施对土壤富啡酸 H 含量的提升显著优于单施化肥。不同培肥方式富啡酸 O 含量变化幅度在 48.70%~53.15% 之间,与对照区相比,各处理富啡酸 O 含量均不同程度降低,且差异均达显著水平。而休闲、轮作及施用有机肥处理的降低幅度显著大于单施化肥和秸秆处理。由此可见,土壤的耗竭种植(对照区),导致了土壤富啡酸 C、H、N

表 2 不同培肥方式对腐殖质中富啡酸主要营养元素组成的影响

Table 2 Effect of fertilization method on major nutrient elements in composition of FAs

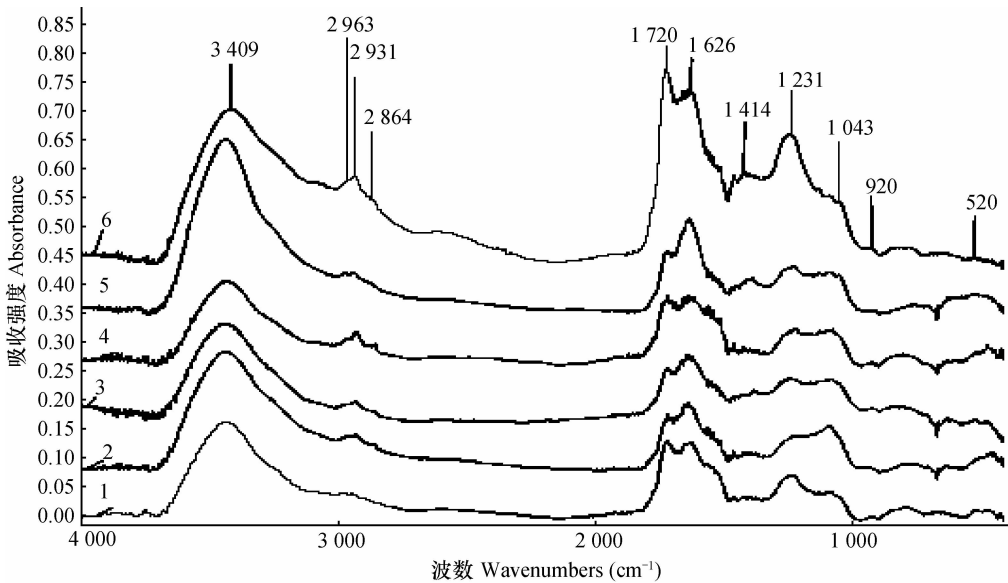
处理 Treatment	元素含量 Element content (%)			
	N	C	H	O
F	3.84 ± 0.05a	43.71 ± 0.98a	3.75 ± 0.08b	48.70 ± 1.56c
CK	3.13 ± 0.11c	40.66 ± 1.02c	3.06 ± 0.11d	53.15 ± 1.47a
NPK	3.46 ± 0.07bc	42.19 ± 0.85b	3.37 ± 0.16c	50.98 ± 1.69b
M + NPK	3.58 ± 0.09b	43.63 ± 1.23a	3.91 ± 0.21a	48.88 ± 1.77c
S + NPK	3.49 ± 0.12bc	41.22 ± 0.91bc	3.94 ± 0.12a	51.35 ± 1.54b
M + NPK + R	3.71 ± 0.13a	43.52 ± 0.78a	3.98 ± 0.15a	48.79 ± 1.82c

的含量降低,而 O 的含量升高,即土壤富啡酸的氧化程度增强。各培肥方式均能提升土壤富啡酸 C、N、H 含量及降低 O 含量。与施用化肥相比,秸秆还田除对土壤富啡酸中 H 素的提高有显著的作用外,对 C、O、N 的含量没有显著影响。而休闲、轮作及施用有机肥处理对土壤富啡酸中 C、H、O、N 的调节要显著优于施用化肥处理。

2.2 不同培肥方式耕层土壤腐殖质红外光谱表征

从图 1 可见,不同培肥方式土壤 HA 红外光谱相似,表明不同培肥方式土壤 HA 结构相似,具有一致性。但不同处理 HA 的某些特征吸收峰强度有明显差异,这表明,不同培肥方法能够引起土壤 HA 各结构单元或官能团在数量上发生变化。不同培肥方式土壤 HA 发生变化的红外光谱吸收峰主要为: $3\ 409\text{ cm}^{-1}$ (碳水化合物中的-OH 形成的氢键的伸缩振动)、 $2\ 931\text{ cm}^{-1}$ (脂肪族结构中 C-H 的伸缩振动)、

$2\ 600\text{ cm}^{-1}$ (羧基的倍频吸收)、 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ (羧基的 C=O 伸缩振动)、 $1\ 626\text{ cm}^{-1}$ (羧酸盐中 COO-的反对称伸缩振动)、 $1\ 558\text{ cm}^{-1}$ (氨基酸的 N-H 变形振动)、 $1\ 414\text{ cm}^{-1}$ (脂族结构中甲基和亚甲基的变形振动)、 $1\ 401\text{ cm}^{-1}$ (羧酸盐中 COO-的变形振动)、 $1\ 231\text{ cm}^{-1}$ (羧基中-OH 的变形振动和 C-O 伸缩振动)、 $1\ 043\text{ cm}^{-1}$ (碳水化合物或多糖结构中 C-O 伸缩振动及无机物的 Si-O 伸缩振动)及 471 cm^{-1} (无机矿物的 Si-O 变形振动),以上谱图归属均参考文献[10]。为比较各吸收峰相对吸收强度变化趋势,将 $3\ 540\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 820\text{ cm}^{-1}$ 和 860 cm^{-1} 处吸收量作为零吸收点,经三点所作直线为基线,同时将 $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 480\text{ cm}^{-1}$ 处吸收低谷作为强度不变的吸收点(因二者为吸收低谷,因此,其他吸收峰强度变化对这两点相对吸收强度的影响应该是最低,故将其作为强度不变吸收点,利于判断其他吸收峰强度的相对增减)。



注: 1: 空白; 2: 休闲; 3: 化肥; 4: 有机肥+化肥+轮作; 5: 有机肥+化肥; 6: 秸秆+化肥。下同 Note: 1: CK; 2: F; 3: NPK; 4: M+NPK+R; 5: M+NPK; 6: S+NPK. The same below

图 1 不同培肥方式土壤 HA 红外光谱比较

Fig. 1 Fourier infrared spectra of soil humic acids as affected by fertilization method

在 20 年定位试验条件下,不同培肥方式对胡敏酸中不同官能团的影响是不同的。与对照相比, $3\ 409\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 931\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 626\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 414\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 043\text{ cm}^{-1}$ 和 520 cm^{-1} 处的吸收峰皆增加,而 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 250\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰除施用玉米秸秆的处理外,其他区吸收强度皆降低。上述吸收峰强度的变化表明,不同培肥方式能增加土壤 HA 中碳水化合物成分、氨基酸化合物成分及烷烃成分;同时,羧酸盐含量也显著增加。不同培肥方式效果

比较表明,施用玉米秸秆处理和施用有机肥 + 轮作处理均显著增加了土壤胡敏酸中脂肪族结构成分 ($2\ 864\text{ cm}^{-1} \sim 2\ 963\text{ cm}^{-1}$),单施有机肥处理则显著增加了土壤胡敏酸中羟基 ($3\ 409\text{ cm}^{-1}$) 含量,而施用玉米秸秆处理显著增加了游离羧基含量。这表明,不同种类有机肥及不同栽培模式对土壤胡敏酸结构的影响差异显著。与无机肥料需要诊断施肥相同,有机肥料的施用也需要根据土壤腐殖质的组成状况进行诊断施用,而在一定处理条件下,胡敏酸

游离羧基和羟基含量可作为一个诊断指标。除化肥处理外,施用有机肥和玉米秸秆处理 $400\text{ cm}^{-1} \sim 520\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的相对吸收强度皆增加,这表明土壤 HA 中无机成分含量不断增多。由于所有 HA 提取皆是在严格相同条件下进行。因此,无机成分增加表明,有机肥使土壤 HA 与土壤无机微粒间结合力增强,这将有利于土壤团聚体的形成,进而使土壤形成良好结构。这与李楠等的研究结果一致^[10]。

从图 2 可见,施用秸秆、轮作和休闲处理土壤富啡酸 $2\ 826\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 926\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 943\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 的吸收强度显著增强,而单施化肥处理 $1\ 060\text{ cm}^{-1}$ 和 471 cm^{-1} 处吸收峰显著增强。这表明,不同培肥方式对土壤富啡酸结构特征影响极为明显。首先,施用有机物料(秸秆、轮作、有机肥)土壤富啡酸中

甲基、亚甲基和次甲基的结构成分显著增多,游离羧基含量也显著增多。其次,单施化肥处理,浸提得到的富啡酸中无机碳酸盐和硅酸盐成分明显增多,化肥长期施用导致土壤中游离富啡酸含量显著减少,土壤中存在的富啡酸大部分是与矿质黏粒牢固结合的。而对照处理提取的 FA,这种有机无机复合特征更明显,即在 $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 处,没有明显的吸收峰存在,说明提取出的物质虽然经过纯化,但仍有部分结合牢固的无机物质未能去除掉,表明土壤的耗竭式利用,导致土壤中游离和松结合态的富啡酸已经消失殆尽,存在的富啡酸主要是稳结合态和紧结合态^[1]。从本文的结果看,这种状况可通过土地休闲、秸秆还田及轮作加有机肥施用实现调整,但单纯施用有机肥效果不大。

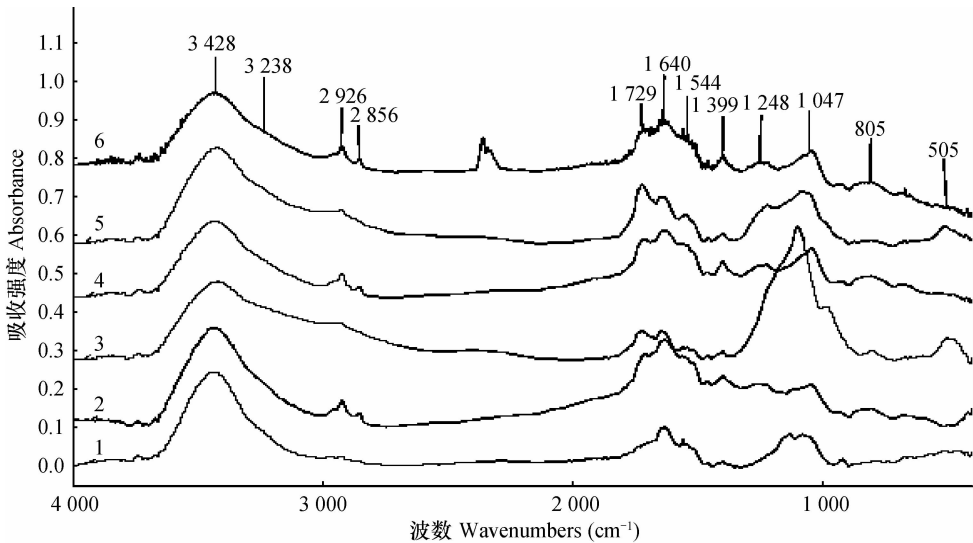


图 2 不同培肥方式土壤 FA 红外光谱比较

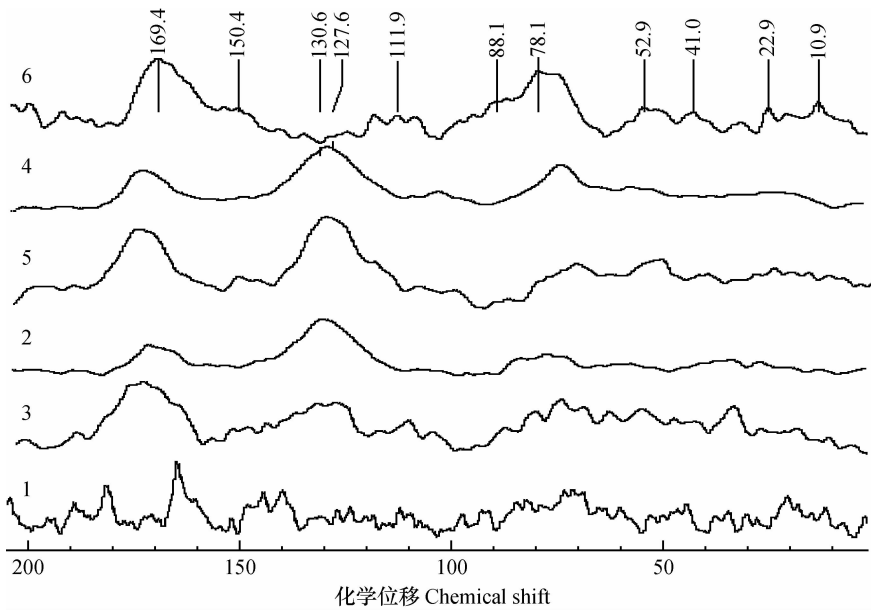
Fig. 2 Fourier infrared spectra of soil fulvic acids as affected by fertilization method

2.3 不同培肥方式土壤腐殖质特征的核磁共振波谱

土壤 FA $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱可清晰分为 4 个共振区域,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)。其中主要峰位归属如下^[11]: 烷基 C 区中,在 $\delta = 10$ 、 22 、 41 处有较明显吸收峰,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 $\delta = 62$ 、 78 、 88 和 105 处观察到有较明显的吸收峰,其中, $\delta = 62$ 的信号为甲氧基 ($-\text{OCH}_3$) 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; $\delta = 105$ 的信号是多糖中双氧 C (半缩醛) 的吸收。芳香 C 区中,在 $\delta = 111$ 、 118 、 127 、 136 、 142 和 160 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 $\delta = 175$ 吸收峰最为明显,而 $\delta = 190 \sim 200$ 属于醛、酮类化合物的羧基 C。

由图 3 可见,不同定位培肥处理所提取的土壤 FA 波谱形状具有一定差别。其中,休闲、轮作和有机肥处理的 FA 波谱相似,但上述化学位移峰的吸收强度有明显差异。这表明上述处理土壤 FA 具有相似的碳骨架,只是各类碳原子相对含量各不相同,即三种处理下,土壤中富啡酸变化具有相似的变化趋势。而对照处理土壤 FA 波谱峰的信噪比非常差,说明其中含有铁、铜等顺磁性物质,进而影响了匀场和谱图质量。这进一步证明了土壤的耗竭式

图3 不同处理土壤 FA¹³C-NMR 波谱变化Fig. 3 Soil FA ¹³C-NMR spectra as affected by treatment

利用,导致土壤中铜结合态或络合态的富啡酸增加。由¹³C-NMR 波谱计算的土壤 FA 不同官能团碳相对含量变化(见表 3),计算结果可见,与单一施用化肥相比,长期玉米秸秆还田处理区 $\delta = 19 \sim 50$ 、 $\delta = 51 \sim 57$ 、 $\delta = 61 \sim 78$ 和 $\delta = 111$ 的吸收增强,而 $\delta = 112 \sim 165$ 和 $\delta = 160 \sim 185$ 的吸收减弱, $\delta = 185 \sim 200$ 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,而芳香 C 和羰

基 C 含量减少;同时,醛、酮类结构羰基 C 的相对含量则有所增加,但增加幅度较小。因此,在定量计算中将其归入羧基碳中。而轮作、有机肥和休闲处理 $\delta = 0 \sim 50$ 和 $\delta = 185 \sim 200$ 的吸收减弱,而 $\delta = 50 \sim 110$ 和 $\delta = 160 \sim 185$ 的吸收增强,表明土壤中 FA 烷基碳成分和羧基成分降低,而糖类和芳香性组分皆有增加。这说明,不同培肥措施对土壤中 FA 组成的影响具有差异性。

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 carbon contents (%) of different functional groups of soil FA calculated by ¹³C-NMR spectra

处理 Treatment	烷基碳 Alkyl-C $\delta = 0 \sim 50$	烷氧碳 Alkyl-O-C $\delta = 50 \sim 110$	芳香碳 Aromatic-C $\delta = 110 \sim 160$	羧基碳 Carboxyl-C $\delta = 160 \sim 200$	芳香度 Aromaticity
休闲 Fallow	12.26c	30.46b	41.47a	15.81c	49.26a
对照 Blank	22.55a	24.88ed	26.93b	25.64b	36.22c
NPK	18.82b	21.75d	30.79b	28.64b	36.14c
M + NPK	12.17c	26.52c	36.92ab	24.39b	43.13b
S + NPK	11.20c	39.92a	5.98c	42.90a	10.42d
M + NPK + R	12.33c	33.83b	39.42a	14.42c	46.06ab

腐殖物质芳香度是研究土壤腐殖酸比较重要的性状参数,根据目前对土壤 FA 的¹³C-NMR 研究结果表明,其芳香度范围为 10%~40%。从本研究结果来看,空白和施用化肥区土壤 FA 的芳香度分别为 36.22% 和 36.14%,施用粪肥、休闲以及轮作

处理 FA 芳香度显著增高,休闲土壤可达到 49.26%。而随着玉米植株残体的加入,FA 芳香度显著下降。由表 1 可以看出,FA 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。不同培肥方式黑土

HA 的¹³C-NMR 波谱见图 4。与土壤 FA 的波谱图相同,所测得的谱图按化学位移皆可清晰地分为 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)。从不同处理胡敏酸波谱图可以看出,不同时期所提取的土壤 HA 波谱形状基本一致,但上述共振吸收峰强度有明显差异。这表明 HA 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。

表 4 是由¹³C-NMR 波谱计算的土壤 HA 不同官能团碳的相对含量的变化,由计算结果可见,不同培肥方式土壤胡敏酸组成差别较大。与对照和单施化肥处理相比,所有处理 HA 芳香族 C 皆下降,且差异均达到显著水平,下降幅度高低顺序为:秸秆 > 有机肥 > 休闲 > 轮作;而烷基碳相对含量则显著增加,增加幅度高低顺序是:秸秆 > 轮作 > 有机肥 > 休闲。而烷氧碳变化无规律性。各处理 HA 芳香度与对照和施用化肥相比也显著降低。

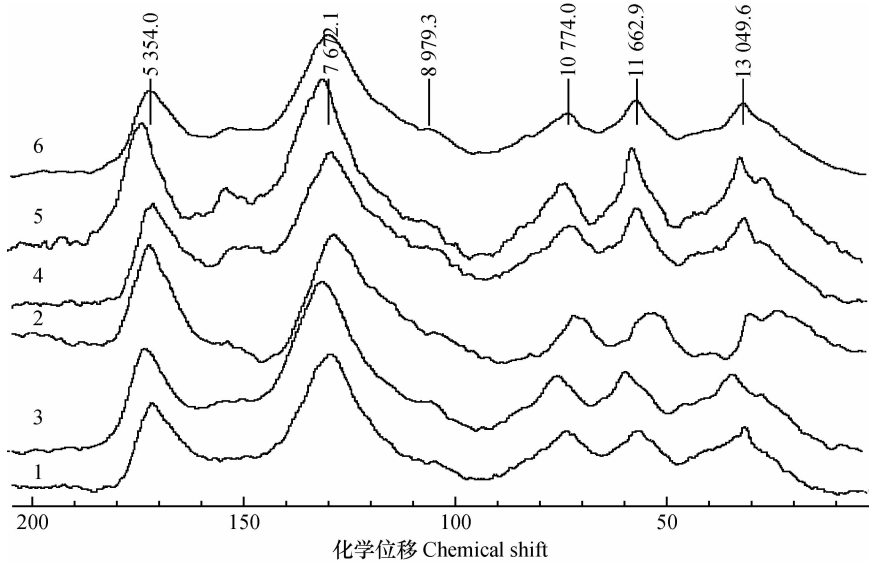


图 4 不同处理土壤所提取的 HA 的¹³C-NMR 波谱的变化

Fig. 4 Soil HA ¹³C-NMR spectra as affected by treatment

表 4 由¹³C-NMR 波谱计算的土壤 HA 不同官能团碳相对含量变化

Table 4 Relative carbon contents (%) of different functional groups of soil HA calculated by ¹³C-NMR spectra

处理 Treatment	烷基碳 Alkyl-C $\delta = 0 \sim 50$	烷氧碳 Alkyl-O-C $\delta = 50 \sim 110$	芳香碳 Aromatic-C $\delta = 110 \sim 160$	羧基碳 Carboxyl-C $\delta = 160 \sim 200$	芳香度 Aromaticity
休闲 Fallow	17.22b	26.42ab	41.93c	14.43c	49.00c
对照 Blank	10.96c	25.44b	46.82a	17.00a	55.42a
NPK	11.78c	27.68a	43.46b	17.08a	52.40b
M + NPK	18.52ab	25.15b	40.37d	15.96b	48.03c
S + NPK	19.68a	26.40ab	39.61d	14.31c	46.22d
M + NPK + R	18.73ab	24.67b	42.02c	14.57c	49.19c

从土壤腐殖质的结构特征看,不同培肥方法能够引起土壤腐殖质各结构单元或官能团在数量上发生变化。主要表现为土壤 HA、FA 中碳水化合物成分、氨基酸化合物成分及烷烃成分及羧酸盐含量的增加,同时,也引起土壤胡敏素的烷基碳、烷氧

碳、芳香碳和羧基碳的显著变化。这种差异,一方面是由耕作和栽培原因形成:不同的耕作栽培措施,对土壤的通气性、土壤的水分状况、氧化还原状况、微生物种群、有机质的分散状态以及土壤无机和有机成分的复合作用等均会产生作用^[13],因而

影响到土壤有机质的腐殖质化过程和矿质化过程,进而影响到最终形成腐殖质的组成特征。另一方面则是由外援加入的有机质本身特性引起:不同来源的有机物料由于本身组成的差异,在土壤中分解和转化的过程也必然存在差异^[14],同时,其本身存在的一些生物酶、微生物种类、抗生素类等物质^[15-16],也会影响到有机物料的最终归趋。笔者的前期工作已经证明不同的有机物料对土壤理化性质的影响存在很大差异^[1-2,5],尤其是对于土壤腐殖质组成和结构的影响,不同来源的有机物料间是不同的^[17-18]。

3 结 论

不同培肥方式对黑土胡敏酸和富啡酸的元素组成影响有较大的差异。各培肥方式均引发胡敏酸 C 含量降低, N 含量增加, 富啡酸 C、N、H 含量增加, O 含量降低。休闲和轮作处理, 对土壤中胡敏酸 N 含量的提高作用最大, 而对土壤胡敏酸 C 含量降低幅度最大的是休闲和秸秆还田处理。休闲处理土壤胡敏酸 H 含量显著降低, 施用化肥、轮作和施用有机肥处理土壤胡敏酸 H 含量显著提高。不同培肥方式均降低了土壤富啡酸的氧化程度。不同培肥方式可增加土壤胡敏酸中碳水化合物成分、氨基酸化合物成分、烷烃成分, 同时, 羧酸盐含量也显著增加。就不同培肥方式比较而言, 秸秆和轮作处理均显著增加了土壤胡敏酸中脂肪族结构成分, 单施有机肥处理显著增加了土壤胡敏酸中羟基含量, 秸秆处理游离羧基含量显著增多。施用有机物料处理(秸秆和有机肥)及轮作处理, 土壤富啡酸的甲基、亚甲基和次甲基结构成分显著增多, 游离羧基含量也显著增多。化肥长期施用导致土壤中游离富啡酸数量显著减少, 而土壤的耗竭式利用, 导致土壤中铁、铜结合态或络合态的富啡酸增加。

参 考 文 献

- [1] 李建国, 吴景贵, 王利辉. 不同有机物料对黑土腐殖质结合形态影响差异性的研究. 农业环境科学学报, 2011, 30(8): 1608—1615. Li J M, Wu J G, Wang L H. Effects of the different organic materials on the combined states of humus in black soil (In Chinese). Journal of Agro-Environment Science, 2011, 30(8): 1608—1615
- [2] 李建国, 吴景贵. 不同有机物料对黑土腐殖质元素组成的影响. 水土保持学报, 2011, 25(5): 238—241, 246. Li J M, Wu J G. Elemental composition of humus in black soil applied with different organic materials (In Chinese). Journal of Soil and Water Conservation, 2011, 25(5): 238—241, 246
- [3] Katterer T, Bolinder M A, Andrén O, et al. Roots contribute more to refractory soil organic matter than above-ground crop residues as revealed by a long-term field experiment. Agriculture, Ecosystems and Environment, 2011, 141: 184—192
- [4] Bastida F, Jindo K, Moreno J L, et al. Effects of organic amendments on soil carbon fractions, enzyme activity and humus-enzyme complexes under semi-arid conditions. European Journal of Soil Biology, 2012, 53: 94—102
- [5] 李建国, 吴景贵. 不同有机物料对黑土及其复合胶体比表面积和电荷性质的影响. 中国生态农业学报, 2012, 20(7): 850—854. Li J M, Wu J G. Effect of different organic materials on specific surface area and charge property of black soil colloid (In Chinese). Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2012, 20(7): 850—854
- [6] Roya S, Arunachalama K, Duttat B K, et al. Effect of organic amendments of soil on growth and productivity of three common crops viz. *Zea mays*, *Phaseolus vulgaris* and *Abelmoschus esculentus*. Applied Soil Ecology, 2010, 45: 78—84
- [7] 刘登魁, 曾宪军. 土壤有机质演变规律研究进展. 湖南农业科学, 2006(5): 61—63. Liu D K, Zeng X J. Progress on evolution law of soil organic matter (In Chinese). Hunan Agricultural Sciences, 2006(5): 61—63
- [8] 曾希柏, 关光复. 稻田不同耕作制下有机质和氮磷钾的变化研究. 生态学报, 1999, 19(1): 90—95. Zeng X B, Guan G F. The change of organic, nitrogen, phosphorus and potassium nutrient in the different cropping system (In Chinese). Acta Ecologica Sinica, 1999, 19(1): 90—95
- [9] 窦森, 徐冰, 孙宏德. 黑土有机培肥与腐殖质特性. 吉林农业大学学报, 1995, 17(1): 46—51. Dou S, Xu B, Sun H D. Organic material improving soil fertilizer in black soil and humus character (In Chinese). Journal of Jilin Agricultural University, 1995, 17(1): 46—51
- [10] 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. 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 corn plant residue by fourier transform infrared spectroscopy (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2007, 13(5): 974—978
- [11] 吴景贵, 王明辉, 姜亦梅, 等. 核磁共振波谱法研究玉米植株残体培肥对土壤胡敏酸的影响. 农业环境科学学报, 2005, 24(5): 892—898. Wu J G, Wang M H, Jiang Y M, et al. Effects of corn plant residues on the soil humic acids by nuclear magnetic resonance spectrometry (In Chinese). Journal of Agro-Environment Science, 2005, 24(5): 892—898
- [12] 任军, 朱平, 边秀芝, 等. 不同施肥制度对黑土磷、硫含量及空间变异特性的影响. 水土保持学报, 2010, 24(3): 105—108. Ren J, Zhu P, Bian X Z, et al. Effect of different fertilization systems on content and space variance of P and S in the black soil (In Chinese). Journal of Soil and Water Conservation, 2010, 24(3): 105—108
- [13] Liu M Q, Hu F, Chen X Y, et al. Organic amendments with reduced chemical fertilizer promote soil microbial development and

- nutrient availability in a subtropical paddy field: The influence of quantity, type and application time of organic amendments. *Applied Soil Ecology*, 2009, 42: 166—175
- [14] Lyimo H J F, Pratt R C, Mnyuku R S O W. Composted cattle and poultry manures provide excellent fertility and improved management of gray leaf spot in maize. *Field Crops Research*, 2012, 126: 97—103
- [15] Moeskops B, Buchan D, van Beneden S, et al. The impact of exogenous organic matter on SOM contents and microbial soil quality. *Pedobiologia*, 2012, 55: 175—184
- [16] Zhang Q C, Shamsi I H, Xu D T, et al. Chemical fertilizer and organic manure inputs in soil exhibit a vice versa pattern of microbial community structure. *Applied Soil Ecology*, 2012, 57: 1—8
- [17] Li J M, Wu J G. Compositional and structural difference of fulvic acid from black soil applied with different organic materials: Assessment after three years. *Journal of Integrative Agriculture*, 2013, 12(10): 1865—1871
- [18] Li J M, Wu J G, Shao C, et al. Effect of different organic materials on the structure of humus in black soil revealed by thermal (TG-DTA) analyses. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2013, 7(4): 504—508

MORPHOLOGY OF HUMUS IN BLACK SOIL AS AFFECTED BY FERTILIZATION METHOD

Wu Jinggui¹ Ren Jun^{1,2} Zhao Xinyu¹ Li Jianming¹

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

(2 Research Center of Agricultural Resource and Environment, Jilin Academy of Agricultural Sciences, Changchun 130124, China)

Abstract To tackle the problems, such as declining soil organic matter content and degrading farmland quality in the black soil region of Jilin Province, soil samples were collected from a 20-year long-term stationary field experiment on fertilization at the Gongzhuling National Black Soil Fertility and Fertilization Efficiency Monitoring Base for analysis of composition and morphological structure of soil humus by means of modern analytical methods, like NMR Spectroscopy and IR Spectroscopy and exploration of their dynamic variation as affected by fertilization method. It was found that fertilization methods had some significant effects on characteristics of soil humus in cultivated layers. In the field experiment, the component of aliphatic structure in soil humic acid (HA) increased significantly in Treatment S + NPK (conventional NPK plus incorporation of corn stalks) and Treatment M + NPK + R (conventional NPK plus organic manure and crop rotation); the content of oxhydryl in soil HA increased obviously in Treatment M + NPK (conventional NPK plus organic manure) the content of free carboxyl increased too in Treatment S + NPK; the component of methyl, methylene and methenyl structures in fulvic acid (FA) increased obviously and free carboxyl did too in Treatments S + NPK, M + NPK and M + NPK + R; and inorganic carbonate and silicate increased in the FAs exacted from the soil of Treatment NPK, which means long-term application of chemical fertilizer may cause reduction of free FAs and exhaustive utilization of soil may lead to increase in FA of iron-and copper-bounded or complexed form. Obviously, fertilization methods vary in effect on elemental composition of HA and FA in black soil, and nevertheless all of them reduce HA C content and increase HA N content and FA C, FA N and FA H contents and reduce FA O content. Treatments F (fallow) and M + NPK + R increased soil HA N content the most significantly, while Treatments F and S + NPK reduced soil HA C content the most significantly. Compared with CK, Treatment F reduced soil HA H content markedly, while all the other treatments increased the content markedly. F fertilization, regardless of method, reduced of oxidation degree of soil FAs. Obviously Treatments F, M + NPK + R, M + NPK were better than treatment NPK in adjusting C, H, O and N components in soil FAs. It is, therefore, concluded that elemental composition of soil humus can be regulated by using different fertilization methods.

Key words Black soil; Fertilization method; Humus characteristics; Elemental composition

(责任编辑:陈德明)