

DOI: 10.11766/trxb201904030131

陈晓东, 吴景贵, 李建明, 范 围, 李晓航, 朱文悦. 有机物料施用下原生盐碱土胡敏酸结构特征[J]. 土壤学报, 2020, 57(3): 702–709.  
CHEN Xiaodong, WU Jinggui, LI Jianming, FAN Wei, LI Xiaohang, ZHU Wenyu. Structural Characteristics of Humic Acid in Primary Saline-alkali Soil as Affected by Application of Organic Materials[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(3): 702–709.

## 有机物料施用下原生盐碱土胡敏酸结构特征\*

陈晓东, 吴景贵, 李建明, 范 围, 李晓航, 朱文悦

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

**摘 要:** 为研究不同有机物料对原生盐碱土胡敏酸官能团组成的影响, 以吉林省大安市原生盐碱地为研究对象, 设置空白处理 (CK)、颗粒状秸秆处理 (KL)、正常玉米秸秆处理 (JG)、牧草处理 (MC) 和羊粪处理 (YF), 通过红外光谱与主成分分析 (Principal component analysis, PCA) 相结合, 研究不同有机物料施用下土壤胡敏酸红外光谱特征。结果表明, 有机物料各处理与 CK 处理相比增加了土壤胡敏酸中脂肪碳和芳香碳的相对含量, 减少了羧基碳的含量。除 KL 处理外, 其他处理均增加了土壤胡敏酸中氨基化合物的相对含量。同时有机物料的施用增加了土壤胡敏酸的脂族碳/羧基碳和脂族碳/芳香碳比值, 表征有机物料的施用使得土壤胡敏酸结构缩合度和氧化度下降, 脂族性增强, 芳香性降低, 胡敏酸结构趋于脂族化、简单化、年轻化。对比两种秸秆处理, 发现 KL 处理更有利于土壤新形成结构年轻化、简单化、脂族性强的胡敏酸分子。根据 PCA 结果, 有机物料的施用是土壤中脂族性碳、芳香族碳以及氨基化合物的主要来源之一, 为探讨胡敏酸官能团的来源提供依据。通过红外光谱结合 PCA, 发现了土壤胡敏酸官能团组成对有机物料的不同响应, 为研究有机物料的施用对土壤胡敏酸性质的影响机制提供理论依据。

**关键词:** 有机物料种类; 有机物料形态; 土壤胡敏酸; 红外光谱; 主成分分析

**中图分类号:** O657.33; S156.4<sup>+9</sup>      **文献标志码:** A

## Structural Characteristics of Humic Acid in Primary Saline-alkali Soil as Affected by Application of Organic Materials

CHEN Xiaodong, WU Jinggui<sup>†</sup>, LI Jianming, FAN Wei, LI Xiaohang, ZHU Wenyue

(College of Resources and Environmental Sciences, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

**Abstract:** 【Objective】 This study aimed at exploration of effects of application of organic materials on composition of humic acid functional groups in primary saline-alkali soils. 【Method】 A field experiment was carried out in a field of original saline-alkali soil in Da'an City, Jilin Province. The experiment was designed to have CK and four treatments, that is, CK (control without application of any organic material), Treatment KL (application of granular straw), Treatment JG (application of normal corn stalk), Treatment MC (application of forage grass), and Treatment YF (application of sheep manure). Humic acids extracted

\* 吉林省科技发展计划项目 (20190301018NY) 和国家重点研发计划项目 (2018YFD0300203, 2017YFD0201801) 共同资助 Supported by the Science and Technology Development Plan Project of Jilin Province in China (No. 20190301018NY) and the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2018YFD0300203 and 2017YFD0201801)

<sup>†</sup> 通讯作者 Corresponding author, E-mail: E-mail: wujingguiok@163.com

作者简介: 陈晓东 (1995—), 男, 福建人, 硕士研究生, 主要从事土壤有机培肥及盐碱地改良研究。E-mail: 1165765466@qq.com

收稿日期: 2019-04-03; 收到修改稿日期: 2019-06-24; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2019-07-26

from the soil of each treatment were analyzed with a fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the principal component analysis technique and infrared spectra obtained were characterized relative to treatment. 【Result】Results show that the treatments increased the relative content of fatty carbon and aromatic carbon in soil humic acid, but reduced the content of carboxyl carbon as compared with CK. With the exception of KL, all the treatments increased the relative content of amino compounds in soil humic acid. In addition, all the treatments increased the ratios of aliphatic carbon/carboxyl carbon and aliphatic carbon/aromatic carbon in soil humic acid, which indicates that the application of organic materials reduces the structural condensation degree and oxidation degree of soil humic acid, while enhancing aromaticity. The structure of humic acid also tended to be aliphatic, simple, and young. Comparison between KL and JG shows that KL was higher than JG in relative content of aliphatic carbon in humic acid, but lower in relative content of carboxy-carbon and aromatic carbon in humic acid. Furthermore, JG increased the relative content of amino compounds in soil humic acid, while KL slightly reduced it. Judging from the ratio of  $I_{2920}/I_{1720}$  and  $I_{2920}/I_{1620}$  in humic acid, KL treatment is more conducive to formation of humic acid, younger, simpler and more aliphatic in structure in the soil. The principal component analysis indicates that the applied organic materials are one of the main sources of aliphatic carbon, aromatic carbon and amino compounds in soil, which provides a basis for exploring sources of humic acid functional groups. Via FTIR infrared spectroscopy, it was found that soil humic acid functional groups varied in composition with treatment or type of the organic material applied. This provided a theoretical basis for studying mechanism of the application of organic materials affecting humic acid properties in the soil. 【Conclusion】In summary, the applied organic materials are one of the major sources of aliphatic carbon, aromatic carbon and amino compounds in the soil. As affected by the application, humic acid in the soil was lowered in structural condensation degree, oxidation degree and aromaticity, while enhanced in aliphaticity. Consequently the humic acid tended to be aliphatic, simple, and young in structure. The effects on composition of humic acid in the soil varied with treatment or type of the organic material applied. As such, granulated straw is more conducive to the formation of humic acid, younger, simpler and more aliphatic in structure in the soil.

**Key words:** Organic material types; Organic material forms; Soil humic acid, Infrared spectrum; Principal component analysis (PCA)

随着我国耕地资源的不断减少, 后备耕地资源的开发与利用显得尤为重要, 而我国盐碱地面积广阔, 被认为是重要的后备耕地资源, 因此, 盐碱地的改良与利用是很有必要的, 其对于保障粮食安全和满足人们对美好生活的需求也具有重要意义<sup>[1]</sup>。同时, 伴随着我国集约化农业的发展, 农业废弃物的量在不断增加。据估算, 通过合理的农业废弃物还田, 每年可实现 100~400 Mhm<sup>2</sup> 的农田土壤有机碳固定<sup>[2]</sup>。腐殖质碳是土壤有机碳库的重要组成部分, 并且在碳截获、土壤理化性状、土壤养分保持、生物化学循环等方面均有十分重要的作用。许多研究表明有机物料的施用可增加土壤有机碳含量<sup>[3]</sup>, 提高土壤有机碳活性<sup>[4]</sup>。胡敏酸作为土壤腐殖质的重要组成部分, 通过研究原生盐碱土胡敏酸结构性质对有机物料施用的响应, 可较直观地反映土壤碳库的变化。

胡敏酸的边缘含有许多官能团如羧基、羟基、甲氧基、氨基等, 这些官能团通常决定胡敏酸的酸

度、吸收容量及其与无机物形成有机-无机复合体的能力<sup>[5]</sup>。目前研究胡敏酸官能团组成常用的分析手段主要有核磁共振、荧光光谱、红外光谱等<sup>[6-8]</sup>, 由于腐殖物质和其衍生物的红外光谱具有专性分子结构特征的谱带, 故利用红外光谱可较好地分析土壤胡敏酸的官能团组成<sup>[9]</sup>。许多学者利用红外光谱技术对土壤有机培肥后胡敏酸特征进行了研究, 张久明等<sup>[10]</sup>通过研究有机无机肥配施下土壤胡敏酸分子结构特征, 发现有机无机肥配施可增加土壤胡敏酸分子脂族碳的含量, 从而增加作物产量, 培肥地力。盖艳双和窦森<sup>[11]</sup>研究不同 CO<sub>2</sub> 浓度培养条件下所获得的玉米秸秆还田对土壤胡敏酸结构的影响, 得出 8%~12% 浓度 CO<sub>2</sub> 处理后的玉米秸秆还田更有利于土壤胡敏酸的形成和稳定, 有利于增加土壤胡敏酸脂族链烃比例。于孝东等<sup>[12]</sup>发现稻草的还田施用可促进土壤胡敏酸氧化程度和芳构化程度的加强, 同时得出土壤胡敏酸的形成是官能团从还原性转化为氧化性的过程。但是目前的研究主要集中于单一的

物料还田或某一物料配施化肥等对土壤胡敏酸性质的影响,对于对比不同有机物料的施用以及不同形态的同种有机物料对土壤胡敏酸性质影响方面的报道却较少。

主成分分析(PCA)技术是将多个变量通过线性变换以选出较少个数重要变量的一种多元统计分析方法,利用PCA技术结合红外光谱可以更加全面、方便地分析土壤胡敏酸的官能团组成<sup>[13]</sup>,二者的结合更有利于表征土壤胡敏酸的结构特征。土壤有机培肥后,测定土壤胡敏酸的含量和化学结构性质常被认为是评价土壤有机质及腐殖质质量、熟化度和稳定性的良好指标<sup>[14]</sup>。

本研究以原生盐碱地土壤胡敏酸为研究对象,探讨在不同种类有机物料及不同形态的同种有机物料处理条件下胡敏酸结构特征变化,采用红外光谱及PCA进行研究,评价不同有机物料还田施用下土壤胡敏酸结构与性质的差异性变化,以期更好地理解胡敏酸的分子结构对有机物料施用的响应,为盐碱地土壤有机培肥提供理论依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验地概况

试验地点位于吉林省大安市海坨乡姜家村(45°19'47" N, 124°1'48" E),属于中温带季风气候,四季分明,全年日照时数平均为3 012 h,年均气温

4.3 °C,年均积温2 921 °C,年均降水量413.7 mm。本次试验区面积为1 550 m<sup>2</sup>。供试土壤为原生盐碱土,耕层土壤基本肥力性状如下:有机质2.91 g·kg<sup>-1</sup>,碱解氮11.28 g·kg<sup>-1</sup>,有效磷20.61 g·kg<sup>-1</sup>,速效钾143.3 g·kg<sup>-1</sup>。

### 1.2 试验设计

本次试验始于2016年6月,试验选取未开垦的原生盐碱地,按照随机区组原则,设置颗粒秸秆(KL)、正常玉米秸秆(JG)、牧草(MC)、羊粪(YF)、不施用有机物料的对照(CK)5个处理,每个处理3次重复,共15个试验小区,每个小区面积为30 m<sup>2</sup>(6 m×5 m),各小区单排单灌。有机物料的施入量按照等碳原则计算,以全量还田为标准,有机物料基本性质及各小区施用有机物料量见表1。各有机物料中,正常秸秆(20 cm)、牧草(5 cm)和羊粪(自然风干,呈块状)均取自当地,颗粒秸秆则是由当地正常秸秆经过机器粉碎后,高温高压处理,最后压模出长2 cm、直径0.5 cm的圆柱形颗粒。化肥施用量按正常当地的施用量,其中施N量为270 kg·hm<sup>-2</sup>,施P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量为120 kg·hm<sup>-2</sup>,施K<sub>2</sub>O量为180 kg·hm<sup>-2</sup>,各处理一致。本次试验在稻作条件下以未改良的原生盐碱地为试验田,于土壤表层0~20 cm处均匀施入有机物料后灌水沤田2 d。在进行插秧前对各小区进行耙地搅拌,保证各物料与表层土壤充分混合均匀,使各有机物料均匀分布于小区各处。以后每年除不施用有机物料外,其他操作不变。

表1 有机物料基本性质

Table 1 Basic properties of organic materials

有机物料 Organic materials	有机质 Soil organic matter/ (g·kg <sup>-1</sup> )	全氮 Total nitrogen/ (g·kg <sup>-1</sup> )	全磷 Total phosphorus/ (g·kg <sup>-1</sup> )	全钾 Total potassium/ (g·kg <sup>-1</sup> )	小区施用量 Usage amount of per plot/kg
JG	493.4±2.2	8.33±0.07	1.12±0.02	12.34±0.12	22
KL	493.4±2.2	8.33±0.07	1.12±0.04	12.34±0.12	22
MC	422.4±1.2	9.01±0.11	1.17±0.02	12.66±0.05	30
YF	506.2±2.0	9.82±0.12	3.6±0.06	8.32±0.04	15

注: JG, 正常玉米秸秆处理; KL, 颗粒秸秆处理; MC, 牧草处理; YF, 羊粪处理; 表中数值为平均值±标准差。下同。 Note: JG, application of normal corn stalk; KL, application of granular straw; MC, application of forage grass; YF, application of sheep manure; Values are mean ± standard deviation. The same below.

### 1.3 样品采集与测定

于2018年10月对0~20 cm土层进行取样,各试验小区采取5点取样后用四分法取混合样。将混

合样密封保存,带回实验室自然风干。

从土壤中提取胡敏酸步骤:取风干土适量,调节土壤与水的比例(1:10, 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl),然后

反复碱提 ( $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ ) 得到土壤腐殖质提取液, 将土壤腐殖质提取液经酸化 ( $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ ) 至  $\text{pH}=1.0$  得到粗胡敏酸, 粗胡敏酸经过纯化 (高速离心, 电渗析, 旋转蒸发并冻干) 后得到土壤胡敏酸样品<sup>[15]</sup>。

红外光谱 (FTIR) 分析: 用玛瑙研钵将烘干的土壤胡敏酸样品研磨至细粉状, 加入 KBr 混匀压片, 通过傅里叶变换红外光谱仪 (AVATAR 360, 美国) 测定, 在  $4\ 000\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  范围收集光谱, 测定以 KBr 为空白。

#### 1.4 数据处理

使用 Omnic 8 对红外谱图进行处理, 数据差异性统计分析 with 红外数据的 PCA 分析则采用 SPSS 18.0 软件。PCA 分析步骤如下: 通过降维, 以处理样品在所有波段数上的吸光度为变量, 采用主成分分析, 对所有样品数据进行聚类, 将多个指标转化为少数指标, 使个体之间在少数指标内相互独立, 消除多重指标间的相关性, 使其彼此之间具有独立性。最后利用 Excel 2016 和 Origin 9.0 进行数据整理、计算和绘图。

## 2 结 果

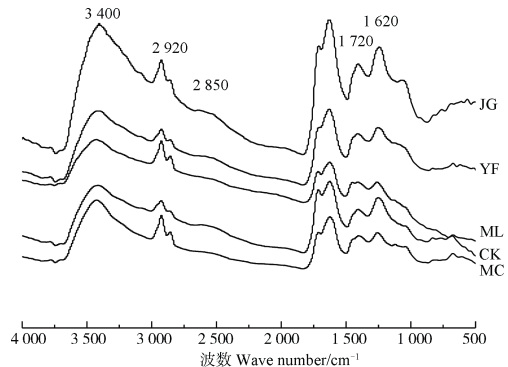
### 2.1 不同有机物料施用下原生盐碱土胡敏酸红外光谱特征

图 1 为原生盐碱地土壤胡敏酸红外谱图, 每个处理的红外光谱在形状上相似, 并且它们的结构基本上是相同的, 但也有一些关键官能团的吸收峰强度存在差异。这些红外光谱吸收峰的相对强度差异性也表明不同的有机物料在盐碱土中的应用存在差异性。其中,  $3\ 400 \text{ cm}^{-1}$  处代表氨基化合物 N-H 伸缩振动峰,  $2\ 920 \text{ cm}^{-1}$  处代表不对称脂族 C-H 伸缩振动峰,  $2\ 850 \text{ cm}^{-1}$  处代表- $\text{CH}_2$ -对称脂族 C-H 伸缩振动峰,  $1\ 720 \text{ cm}^{-1}$  处代表羧基 C=O 伸缩振动的吸收峰,  $1\ 620 \text{ cm}^{-1}$  处代表芳香 C=C 伸缩振动的吸收峰<sup>[16]</sup>。

### 2.2 不同有机物料施用下原生盐碱土胡敏酸红外光谱吸收峰的贡献

PCA 分析结果如表 2。由表 2 可知, 主成分 1 占总的方差贡献率的 86.53%, 主成分 2 占 12.25%, 这两个主成分累计贡献率占总的方差贡献率的 98.78%, 表明利用这两个主成分能够较好地表现原始光谱。图 2a) 可以看出各处理光谱之间差异显著,

不同形态同种有机物料的光谱差异显著, 即 KL 处理和 JG 处理差异显著。其中, 各处理 PC1 得分均为正值, PC2 得分的正值包括 KL 和 MC 处理, PC2 得分的负值包括 CK、YF 和 JG 处理。图 2b) 中 PC1 的主要正值峰为  $3\ 400 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 920 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 620 \text{ cm}^{-1}$ , 分别为氨基化合物、不对称性脂族性碳、芳香族碳的吸收峰; 图 2c) 中 PC2 的主要正值峰为  $3\ 400 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 920 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 850 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 720 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 620 \text{ cm}^{-1}$ , 分别为氨基化合物、不对称性脂族性碳、对称性脂族性碳、羧基、芳香族碳的吸收峰。说明有机物料的施用是土壤中脂族性碳、芳香族碳以及氨基化合物的主要来源之一。



注: CK, 空白对照处理。下同 Note: CK, Control. The same below

图 1 不同有机物料对原生盐碱土胡敏酸红外光谱的影响  
Fig. 1 Effect of application of organic material on infrared spectrum of humic acid in primary saline-alkaline soil relative to type of organic material

表 2 主成分特征值和贡献率

Table 2 Principal component (PC) eigenvalues and contribution rate

主成分	特征值	贡献率	累计贡献率
PC	Eigenvalues	Contribution rate%	Accumulated contribution rate%
PC1	4.327	86.53	86.53
PC2	0.613	12.25	98.78

### 2.3 不同有机物料施用下原生盐碱土胡敏酸红外光谱吸收峰的相对强度变化

为进一步分析各处理的红外光谱, 采用半定量分析<sup>[17]</sup>。通过半定量分析 (表 3) 可知, 在  $3\ 400 \text{ cm}^{-1}$  处各处理吸收峰相对强度顺序为:  $\text{JG} > \text{YF} > \text{MC} > \text{CK} > \text{KL}$ , 这表明除 KL 处理较 CK 处理减少了土壤胡敏酸中氨基化合物的相对含量外, 其他处理增加

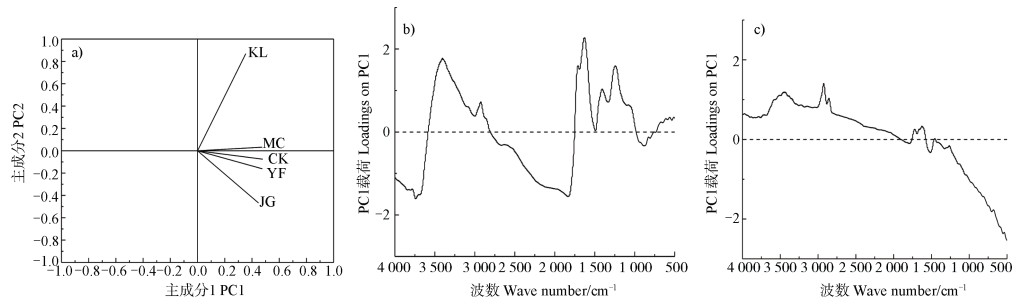


图2 胡敏酸红外光谱的主成分分析

Fig. 2 Principal component analysis of humic acid infrared spectra

表3 不同有机物料施用下原生盐碱土胡敏酸的红外光谱主要吸收峰相对强度的半定量分析

Table 3 Semi-quantitative analysis of relative strength of the main absorption peaks in the infrared spectra of the humic acid in the primary saline-alkaline soil relative to type of organic material

处理 Treatments	相对强度 Relative strength/%					比值 Ratio	
	3 400 cm <sup>-1</sup>	2 920 cm <sup>-1</sup>	2 850 cm <sup>-1</sup>	1 720 cm <sup>-1</sup>	1 620 cm <sup>-1</sup>	$I_{2920}/I_{1720}$	$I_{2920}/I_{1620}$
CK	89.06	3.255	0.475	6.849	8.711	0.475	0.374
MC	92.70	5.748	1.269	2.729	12.08	2.106	0.476
KL	69.04	5.639	1.373	2.481	9.975	2.273	0.565
YF	106.6	4.316	0.66	2.978	10.92	1.449	0.395
JG	198.3	6.121	0.796	5.19	14.34	1.179	0.427

注:  $I_{2920}/I_{1720}$  为 2 920 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰强度与 1 720 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰强度之比;  $I_{2920}/I_{1620}$  为 2 920 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰强度与 1 620 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰强度之比。Note:  $I_{2920}/I_{1720}$  is the ratio of the absorption peak intensity at 2 920 cm<sup>-1</sup> to the absorption peak intensity at 1 720 cm<sup>-1</sup>;  $I_{2920}/I_{1620}$  is the ratio of the absorption peak intensity at 2 920 cm<sup>-1</sup> to the absorption peak intensity at 1 620 cm<sup>-1</sup>.

了土壤胡敏酸中氨基化合物的相对含量,以 JG 处理增幅最高,这也表征着不同形态的同种有机物料对于土壤胡敏酸中氨基化合物的相对含量的影响不同。施用有机物料各处理在 2 920 cm<sup>-1</sup> 吸收峰的相对强度均高于 CK 处理,各处理吸收峰相对强度顺序为: JG>MC>KL>YF>CK。可见有机物料施用提高了土壤胡敏酸中不对称性脂族碳的相对含量,尤其是正常秸秆,其次是牧草,而羊粪对其影响较小。同种有机物料的不同形态对土壤胡敏酸中不对称性脂族碳的相对含量的影响也存在差异性,其中正常秸秆提高的幅度优于颗粒秸秆。2 850 cm<sup>-1</sup> 处各处理吸收峰相对强度顺序为: KL>MC>JG>YF>CK,说明有机物料施用均提高了土壤胡敏酸中对称性脂族碳的相对含量,颗粒秸秆对于对称性脂族碳含量的增幅高于正常秸秆。1 720 cm<sup>-1</sup> 处各处理吸收峰相对强度均小于 CK 处理,各处理吸收峰相对强度顺序为: CK>JG>YF>MC>KL,表征着有机物料的施用减少了土壤胡敏酸中羧基的相对含量,其中颗粒秸

秆降幅最高,其次是 MC 处理,降幅最低的是 JG 处理,而不同形态的同种有机物料差异不同,颗粒秸秆的降幅高于正常秸秆。1 620 cm<sup>-1</sup> 处各处理吸收峰相对强度顺序为: JG>MC>YF>KL>CK,可见有机物料施用增加了土壤胡敏酸中芳香碳的含量,其中正常秸秆处理增幅高于颗粒秸秆处理,也表明不同形态的同种有机物料对于土壤胡敏酸中芳香碳含量作用的差别性。

$I_{2920}/I_{1720}$  和  $I_{2920}/I_{1620}$  比值通常用来反映胡敏酸结构氧化度、脂族性以及芳香性的强弱变化。有机物料施用后各处理的  $I_{2920}/I_{1720}$  及  $I_{2920}/I_{1620}$  均高于 CK 处理,其高低排序均为: KL>MC>JG>YF>CK,说明土壤胡敏酸的脂族碳/羧基碳和脂族碳/芳香碳增加,表征着有机物料的施用使得土壤胡敏酸结构缩合度和氧化度下降,脂族性增强,芳香性降低,胡敏酸结构趋于脂族化、简单化、年轻化。正常秸秆和颗粒秸秆处理的  $I_{2920}/I_{1720}$  和  $I_{2920}/I_{1620}$  的差异性则再次表明不同形态的同种有机物料作用存在差别。

### 3 讨 论

胡敏酸作为土壤腐殖质的重要组成部分之一，通常可以表征土壤腐殖质新老程度，也与土壤的肥力性状、物理结构等息息相关。本研究有机物料的施用使得土壤胡敏酸结构缩合度和氧化度下降，脂族性增强，芳香性降低，胡敏酸结构趋于脂族化、简单化、年轻化。许多研究也得出了类似的结果：徐基胜等<sup>[18]</sup>研究水稻秸秆还田，结果表明稻草还田后提高了土壤胡敏酸的脂类、芳香族物质，使其分子结构简单化、年轻化。Fan 等<sup>[19]</sup>利用玉米秸秆进行田间有机培肥，认为玉米秸秆有机培肥增加了土壤有机碳（SOC）、土壤可浸提腐殖质碳（HEC）、土壤腐殖酸碳（HAC）和富里酸碳（FAC）。脂肪族碳/芳香族碳的比例增加，表明秸秆还至土壤中使土壤胡敏酸结构变得脂族化、简单化、年轻化。本研究得出类似的结论其主要原因可能是有机物料的施用向土壤中归还了大量的碳源物质，经过腐解以后新形成大量的胡敏酸分子<sup>[20]</sup>，另一方面，有机物料的施用增加了土壤微生物的丰度及其活性，促进了土壤微生物的新陈代谢，有研究认为土壤微生物残体含有大量的碳源物质，与胡敏酸的形成息息相关<sup>[21]</sup>，同时土壤微生物也积极参与有机物料的分解，大大加快物料分解这一进程。胡敏酸分子结构的改变进一步改善土壤有机碳库的质量，研究<sup>[22]</sup>表明，土壤腐殖质结构中如脂族链烃的增加有利于增加其结构活性，对农田固碳和土壤培肥具有重要影响。不同有机物料施用后，每个处理的红外光谱在形状上相似，但在一些关键官能团的吸收峰强度略有差别，但是整体趋势一致（图 1），其中官能团含量的不同主要是由于不同物料的性质结构不同，其在土壤中的分解速度也不同所引起的<sup>[23]</sup>。

此外，本研究对比了不同形态的同种有机物料作用的差别，发现二者对土壤胡敏酸分子结构的作用差异显著。孟安华等<sup>[24]</sup>发现同一种牛粪经过不同处理后，以不同形态还田施用，其对于土壤胡敏酸分子组成的影响产生差异性，也说明了不同形态的同种物料作用存在差异性。本次试验得出类似的结果主要原因可能是，一方面在秸秆粉碎过程中，秸秆表层难分解的木质部和韧皮部被破坏，使其较正常秸秆相比更易分解<sup>[25]</sup>，另一方面，颗粒秸秆通过被粉碎后压密造粒，当其吸水后会膨胀形成疏松的

多孔结构，增加了接触面积，为微生物创造了更好的生长发育条件，极大地促进了微生物的活性，有利于微生物对于颗粒秸秆的分解与转化<sup>[26]</sup>。

PCA 被认为是建立最小数据集的重要方法，通过对红外数据的主成分分析，本研究发现有有机物料的施用是土壤中脂族性碳、芳香族碳以及氨基化合物的主要来源之一，该结果与半定量分析一致。这也表明利用 PCA 技术对土壤胡敏酸红外光谱进行分析的可行性，利用该技术可以有效便捷的分析土壤红外光谱。朱青藤等<sup>[27]</sup>发现有机肥以及秸秆在白土上施用，可使得土壤的脂族性增强；同时张葛等<sup>[28]</sup>发现玉米秸秆生物碳的还田是土壤中脂族性碳、芳香族碳的来源之一，这与本研究一致。

### 4 结 论

不同有机物料施用下土壤胡敏酸光谱特征研究表明，有机物料的施用，改变了土壤胡敏酸的官能团组成。通过主成分分析，发现有有机物料的施用是土壤中脂族性碳、芳香族碳以及氨基化合物的主要来源之一。有机物料的施用增加了土壤胡敏酸中脂肪碳和芳香碳的相对含量，减少了羧基碳的含量。除颗粒状秸秆处理外，其他处理均增加了土壤胡敏酸中氨基化合物的相对含量。有机物料的施用使得土壤胡敏酸结构缩合度和氧化度下降，脂族性增强，芳香性降低，胡敏酸结构趋于脂族化、简单化、年轻化。不同形态的同种有机物料对土壤胡敏酸官能团组成影响存在差别，总体而言，颗粒秸秆更有利于土壤新形成结构年轻化、简单化、脂族性强的胡敏酸分子。红外光谱结合主成分分析，可以较好地研究有机物料的施用对土壤中胡敏酸官能团的影响。

### 参考文献 (References)

- [1] Liu X J. Reclamation and utilization of saline soils in water-scarce regions of Bohai Sea[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2018, 26 (10): 1521—1527. [刘小京. 环渤海缺水地区盐碱地改良利用技术研究[J]. 中国生态农业学报, 2018, 26 (10): 1521—1527.]
- [2] Lal R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security[J]. Science, 2004, 304 (5677): 1623—1627.
- [3] Guan L Z, Jiang X N, Zhang G C, et al. Effects of rice straw-derived biochar on organic carbon activity in coastal saline paddy soil[J]. Soils, 2019, 51 (1):

- 205—209. [关连珠, 姜雪楠, 张广才, 等. 添加稻草生物质炭对滨海水稻土有机质活性的影响[J]. 土壤, 2019, 51 (1): 205—209.]
- [ 4 ] Gao X Z, Zhang C Z, Zhang J B, et al. Comparison of biochar, straw and manure in improving Shajiang black soil[J]. *Soils*, 2016, 48 (3): 468—474. [高学振, 张丛志, 张佳宝, 等. 生物炭、秸秆和有机肥对砂姜黑土改性效果的对比研究[J]. 土壤, 2016, 48 (3): 468—474.]
- [ 5 ] Lü Y Z, Cong W W, Li L J. Effects of different degradation degrees and artificial restoration methods on humic acid structure in grassland soils[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37 (9): 2954—2960.
- [ 6 ] Xu J S, Zhao B Z, Zhang J B. Effects of long-term application of organic manure and chemical fertilizer on structure of humic acid in fluvo-aquic soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54 (3): 647—656. [徐基胜, 赵炳祥, 张佳宝. 长期施有机肥和化肥对潮土胡敏酸结构特征的影响[J]. 土壤学报, 2017, 54 (3): 647—656.]
- [ 7 ] Li Y, Zhou C C, Dai L X, et al. Ultraviolet-visible and three-dimensional fluorescence spectroscopy characteristics of soil active humus and its main compositions at Dianchi Lake basin[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37 (3): 1098—1106. [黎烨, 周聪聪, 戴零星, 等. 滇池流域土壤活性腐殖质及其主要组分的紫外-可见与三维荧光光谱特性[J]. 环境科学学报, 2017, 37 (3): 1098—1106.]
- [ 8 ] Shao M J, Dou S, Xie Z B. Effects of corn straw and its humified and carbonized materials applying to the black soil with an equal mass of carbon on soil humus[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37 (10): 2202—2209. [邵满娇, 窦森, 谢祖彬. 等碳量玉米秸秆及其腐解、炭化材料还田对黑土腐殖质的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37 (10): 2202—2209.]
- [ 9 ] Hao X X, Han X Z, Zou W X. Studies on composition of soil organic matter by Fourier transform infrared spectroscopy differential analysis[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46 (4): 616—622. [郝翔翔, 韩晓增, 邹文秀. 示差红外光谱在土壤有机质组成研究中的应用[J]. 分析化学, 2018, 46 (4): 616—622.]
- [ 10 ] Zhang J M, Zhou B K, Wei D, et al. Spectroscopic characteristics of HA structure in black soil with organic and inorganic fertilizer[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39 (3): 845—850. [张久明, 周宝库, 魏丹, 等. 有机无机肥配施黑土胡敏酸结构光谱学特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39 (3): 845—850.]
- [ 11 ] Gai Y S, Dou S. Effects of different CO<sub>2</sub> concentrations on humus composition and structural characteristics of humic acid under long-term corn stalk incubation[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2018, 40 (6): 716—721. [盖艳双, 窦森. 不同 CO<sub>2</sub> 浓度长期培养玉米秸秆对土壤腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响[J]. 吉林农业大学学报, 2018, 40 (6): 716—721.]
- [ 12 ] Yu X D, Tang X H, Lv J K, et al. Chemical composition and structure of humic acids from decomposed paddy straw residue[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25 (1): 224—228. [于孝东, 唐晓红, 吕家格, 等. 稻草腐解过程中形成胡敏酸的组成和结构研究[J]. 水土保持学报, 2011, 25 (1): 224—228.]
- [ 13 ] Peng Y, Xie H T, Li J, et al. Effect of No-tillage with different stalk mulching on soil organic carbon and mid-infrared spectral characteristics[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2013, 46 (11): 2257—2264. [彭义, 解宏图, 李军, 等. 免耕条件下不同秸秆覆盖量的土壤有机碳红外光谱特征[J]. 中国农业科学, 2013, 46 (11): 2257—2264.]
- [ 14 ] Daouk S, Hassouna M, Gueye-Girardet A, et al. UV/vis characterization and fate of organic amendment fractions in a dune soil in Dakar, Senegal[J]. *Pedosphere*, 2015, 25 (3): 372—385.
- [ 15 ] Guan S, Dou S, Ma L N, et al. Effects of long-term application of horse manure on quantity and quality of humic substance in aggregates of dark brown soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54 (5): 1195—1205. [关松, 窦森, 马丽娜, 等. 长施马粪对暗棕壤团聚体腐殖质数量和质量的影响[J]. 土壤学报, 2017, 54 (5): 1195—1205.]
- [ 16 ] Dong S S, Dou S, Shao M J, et al. Effect of corn stover deep incorporation with different years on composition of soil humus and structural characteristics of humic acid in black soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54 (1): 150—159. [董珊珊, 窦森, 邵满娇, 等. 秸秆深还不同年限对黑土腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响[J]. 土壤学报, 2017, 54 (1): 150—159.]
- [ 17 ] Dong S S, Dou S. Effect of different ways of corn stover application to soil on composition and structural characteristics of organic carbon in black soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36 (2): 322—328. [董珊珊, 窦森. 玉米秸秆不同还田方式对黑土有机碳组成和结构特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36 (2): 322—328.]
- [ 18 ] Xu J S, Zhao B Z, Zhang J B. Advanced <sup>13</sup>C NMR analysis of humic acid after long-term rice straw incorporation into paddy soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36 (1): 116—123. [徐基胜, 赵炳祥, 张佳宝. 长期稻草还田对胡敏酸化学结构的影响——高级 <sup>13</sup>C NMR 研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36 (1): 116—123.]
- [ 19 ] Fan W, Wu J G, Li J M, et al. Comparative effects of different maize straw returning modes on soil humus composition and humic acid structural characteristics in Northeast China[J]. *Chemistry and Ecology*, 2018, 34 (4): 355—370.
- [ 20 ] Meng F R, Dou S, Yin X B, et al. Effect of maize stalk biochar on humus composition and humic acid structure



- in black soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35 (1): 122—128. [孟凡荣, 窦森, 尹显宝 等. 施用玉米秸秆生物质炭对黑土腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35 (1): 122—128.]
- [ 21 ] Li Y, Dou S, Liu Y L, et al. Effects of different microorganisms on humification of corn stover incorporated in dark brown soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5): 931—939. [李艳, 窦森, 刘艳丽, 等. 微生物对暗棕壤添加玉米秸秆腐殖化进程的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35 (5): 931—939.]
- [ 22 ] Zhang Y H, Dou S, Dong S S, et al. Effect of deep incorporation of corn stover combined chemical fertilizer on composition of soil humus and structure of humic acid in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53 (3): 694—702. [张艳鸿, 窦森, 董珊珊, 等. 秸秆深还及配施化肥对土壤腐殖质组成和胡敏酸结构的影响[J]. *土壤学报*, 2016, 53 (3): 694—702.]
- [ 23 ] Hu J, Wu J G, Qu X J, et al. Effects of organic wastes on structural characterizations of humic acid in semiarid soil under plastic mulched drip irrigation[J]. *Chemosphere*, 2018, 200: 313—321.
- [ 24 ] Meng A H, Zhang Z D, Wu J G. Effect of cow dung on elemental composition and structural characteristics of soil humus in soybean continuous cropping field[J]. *Journal of Northwest A & F University ( Natural Science Edition)*, 2016, 44 (10): 141—149. [孟安华, 张振都, 吴景贵. 不同处理牛粪对大豆重茬土壤腐殖质组成和结构特征的影响[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2016, 44 (10): 141—149.]
- [ 25 ] Bremer E, van Houtum W, van Kessel C. Carbon dioxide evolution from wheat and lentil residues as affected by grinding, added nitrogen, and the absence of soil[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 1991, 11 (3): 221—227.
- [ 26 ] Garnier P, Cambier C, Bousso M, et al. Modeling the influence of soil-plant residue contact on carbon mineralization: Comparison of a compartmental approach and a 3D spatial approach[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2008, 40 (11): 2754—2761.
- [ 27 ] Zhu Q T, Shen L Y, Qian L H, et al. Effects of organic material application on the structures of humic acids in low yield paddy soil[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizer*, 2015, 21 (2): 396—403. [朱青藤, 申连玉, 钱黎慧, 等. 有机物料对白土土壤胡敏酸结构特征的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 2015, 21 (2): 396—403.]
- [ 28 ] Zhang G, Dou S, Xie Z B, et al. Effect of biochar application on composition of soil humus and structural characteristics of humic acid[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36 (2): 614—620. [张葛, 窦森, 谢祖彬, 等. 施用生物质炭对土壤腐殖质组成和胡敏酸结构特征影响[J]. *环境科学学报*, 2016, 36 (2): 614—620.]

(责任编辑: 陈荣府)