

DOI: 10.11766/trxb202111290519

陈丽铭, 吴月颖, 李财生, 吴治澎, 黄成, 吉恒宽, 侯正伟, 符传良, 赵屹东, 吴蔚东. 土壤溶解性有机质分子特征对不同来源有机肥分解的响应[J]. 土壤学报, 2023, 60 (4): 1101–1112.

CHEN Liming, WU Yueying, LI Caisheng, WU Zhipeng, HUANG Cheng, JI Hengkuan, HOU Zhengwei, FU Chuanliang, ZHAO Yidong, WU Weidong. Molecular Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter in Response to Decomposition of Organic Fertilizers from Different Sources[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (4): 1101–1112.

土壤溶解性有机质分子特征对不同来源有机肥分解的响应*

陈丽铭¹, 吴月颖¹, 李财生¹, 吴治澎^{1†}, 黄成¹, 吉恒宽¹, 侯正伟¹,
符传良², 赵屹东³, 吴蔚东¹

(1. 海南大学热带作物学院, 海口 570100; 2. 海南省农业科学院农业环境与土壤研究所/农业农村部海南耕地保育科学观测实验站/海南省耕地保育重点实验室, 海口 571100; 3. 中国科学院高能物理研究所软 X 射线实验站, 北京 100049)

摘要: 从有机肥料中提取的溶解性有机质 (DOM) 可为不同的商业有机肥料的潜在应用提供新的见解。选用四种不同来源有机肥 (生物质炭肥, WSB; 羊粪有机肥, SM; 海藻有机肥, SW; 虾肽有机肥, SP) 与昌化矿区周边土壤为研究材料, 进行为期三个月的培养试验, 采用多元光谱分析研究土壤 DOM 分子特征对有机肥分解的响应。与对照组相比, 在培养过程中添加四种有机肥均增加土壤 DOM 的含量, WSB 处理增加量最低, SW 处理增加最高。激发发射矩阵结合平行因子分析 (EEM-PARAFAC) 表明培养过程中添加 WSB 提高了土壤 DOM 中类胡敏酸组分, 减少了类富里酸组分; 添加 SM、SW 和 SP 在 0~45 d 内降低了土壤 DOM 中微生物转化的类胡敏酸组分的比例而提高类富里酸组分, 在 45~90 d 内增加难降解的类胡敏酸组分的比例。二维红外相关分析 (2D-FTIR-COS) 表明 CK 和 SP 处理中土壤 DOM 的芳香性或羧酸碳优先对分解时间发生响应; 而添加 WSB、SW 和 SM 处理组中土壤 DOM 的烯烃或多糖类碳优先对分解时间发生响应; 添加 WSB 和 SP 处理土壤提取液中也出现了 Si-O-Al 等土壤纳米矿物类官能团响应信号。碳近边 X 射线吸收精细结构 (C 1s NEXAFS) 分析结果表明: 培养结束后, 与未添加有机肥处理相比, WSB 处理提高土壤 DOM 中含氧脂肪族碳组分比例, 而减少芳香与酚类碳比例; SW 处理主要增加了芳香碳、羰基碳的比例, 而减少了脂族碳和氧烷基碳含量; SM、SP 处理增加了酚类碳、芳香碳以及脂族碳比例, 减少了羧基碳、氧烷基碳和羰基碳比例。本研究结果可增强对不同来源有机肥分解影响土壤 DOM 分子特征的了解, 对于评估土壤中施用商品有机肥料的生态环境效应至关重要。

关键词: 有机肥; 土壤溶解性有机质; 分子特征; 多元光谱分析

中图分类号: S158.5 **文献标志码:** A

* 海南省基础与应用基础研究计划 (自然科学领域) 高层次人才基金项目 (2019RC022) 和海南省自然科学基金 (322MS017) 资助
Supported by the Natural Science Foundation for High-level Talents from Basic and Applied Basic Research Programs of Hainan Province, China (No. 2019RC022) and the Natural Science Foundation of Hainan Province, China (No. 322MS017)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: peter@hainanu.edu.cn

作者简介: 陈丽铭 (1996—), 女, 广西合浦人, 硕士研究生, 主要从事热带土壤物质循环与土壤定向培肥等方面研究。E-mail: clliming2021@163.com

收稿日期: 2021-11-29; 收到修改稿日期: 2022-04-28; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2022-07-11

Molecular Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter in Response to Decomposition of Organic Fertilizers from Different Sources

CHEN Liming¹, WU Yueying¹, LI Caisheng¹, WU Zhipeng^{1†}, HUANG Cheng¹, JI Hengkuan¹, HOU Zhengwei¹, FU Chuanliang², ZHAO Yidong³, WU Weidong¹

(1. College of Tropical Crops, Hainan University, Haikou 570100, China; 2. Institute of Agricultural Environment and Soil, Hainan Academy of Agricultural Sciences/Hainan Scientific Observation Station of Cultivated Land Conservation of Ministry of Agriculture and Rural Areas/Key Laboratory of Cultivated Land Conservation in Hainan Province, Haikou 571100, China; 3. Soft X-ray Experimental Station, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: 【Objective】 Dissolved organic matter (DOM) derived from organic fertilizers may provide new insights into the potential applications of different commercial organic fertilizers. 【Method】 Herein, four different sources of organic fertilizers (biochar, WSB; sheep manure, SM; seaweed, SW; shrimp peptide, SP) with soils around the Changhua mine site were used to carry out a three-month incubation experiment. The subsequent effect of organic fertilizer amendment on molecular characteristics of soil DOM was investigated using multivariate spectral analysis. 【Result】 Compared to the control, soil DOM concentrations significantly increased in response to organic fertilizers amendment during the whole incubation period, exhibiting the lowest increment in WSB treatment and the highest increment in SW treatment, respectively. The excitation-emission matrix with parallel factor (EEM-PARAFAC) showed that WSB increased the proportion of humic-like fluorophore of soil DOM while fulvic acid-like fluorophore decreased during the whole incubation period. Also, SM, SW and SP amendments lowered the proportion of microbially-transformed humic-like fluorophore and increased the proportion of fulvic-acid like fluorophore during 0-45 days, but increased the proportion of refractory humic-like fluorophore during 45-90 days. Two-dimensional correlation spectroscopy analysis on Fourier-transform infrared (2D-FTIR-COS) spectroscopy revealed that aromatic/carboxylic acid groups of soil DOM in the control and SP treatments and alkene/polysaccharide groups in the added WSB, SW and SM treatments had the fastest responses over time, respectively. In addition, Si-O-Al signals from soil nano-minerals functional groups exhibited a distinct response over time in the added WSB and SP treatments. The carbon near-edge X-ray absorption fine structure (C 1s NEXAFS) analysis showed that compared to control, the added WSB increased the proportion of oxygenated aliphatic fractions but reduced aromatic/phenolic fractions of soil DOM after incubation. Also, SW increased the proportion of aromatic and carbonyl fractions but reduced aliphatic and oxyalkyl fractions while SM and SP increased the proportion of phenolic, aromatic and aliphatic fractions but reduced the proportion of carboxyl, oxyalkyl and carbonyl fractions. 【Conclusion】 The results of this study can enhance our understanding of how the decomposition of different sources of organic fertilisers affects the molecular characteristics of soil DOM. This is essential for assessing the ecological effects of the application of commercial organic fertilisers in soils.

Key words: Organic fertilizer; Soil dissolved organic matter; Molecular characteristic; Multivariate spectral analysis

将农业和城市有机废弃物加工为有机肥料是处理这些废物的一种具有成本效益和生态友好的方式^[1]。已有研究表明有机(类)肥料的施用显著改变了土壤物理化学性质,如显著增加土壤总孔隙度,促进土壤中大团聚体颗粒的形成;还有改善土壤综合肥力、增加土壤碳固存^[2-3]和修复土壤污染问题等功能^[4]。我国有机肥料的年产量达到 1.63×10^7 t,占整个肥料产业的30%以上^[5]。因此,有机肥已在我国农业生产中发挥着重要作用。

土壤溶解性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)是指土壤中能够溶于水、酸、碱、盐溶液等,并能通过一定孔径滤膜(如 $0.45 \mu\text{m}$),含碳、氮、磷等元素且具有不同结构及分子量大小的有机物的连续体^[6-7]。DOM作为土壤有机质最活跃的组成部分,在土壤养分有效性、温室气体排放以及污染物迁移等方面起着极为重要的作用^[8-9]。施入土壤的有机肥料在分解过程中也深刻影响土壤DOM的含量与组成^[10-11]。早期已有研究表明,施用有机肥能使

土壤 DOM 的含量迅速升高,而后慢慢降低^[12],而且可通过增加土壤 DOM 中复杂芳香化合物的含量,从而显著提高 DOM 的芳香性^[13-14]。此外,生物质炭添加至土壤中可提高土壤 pH,使 DOM 溶解度增加,导致 DOM 吸附物释放至土壤中,从而增加土壤中活性碳通量和 DOM 的生物利用度。这一过程最终会影响污染物的归趋、养分的可利用性以及全球温室气体排放的调节^[15]。但鲜有研究从分子层面解析不同来源有机肥分解对土壤 DOM 分子特征的影响。

各种光谱技术已被应用于确定 DOM 的组成和结构,如傅里叶变换红外光谱 (FTIR)^[16]、激发发射激发矩阵 (EEM) 结合平行因子分析 (PARAFAC)^[4, 17]。但由于来自有机肥料的 DOM 官能团具有高度的异质性和不均匀性,上述光谱方法的可用性也受到限制。近年来,二维相关光谱 (2DCOS) 可通过沿二维扩展光谱来解析重叠峰,从而深入了解 DOM 中分子结构的变化。2DCOS 与 FTIR 结合可提供响应外部扰动的结构变化的相对方向和顺序信息^[18]。此外,碳近边 X 射线吸收精细结构光谱 (C 1s NEXAFS) 在表征有机碳的官能团结构与组成方面具有巨大的优势和潜力^[19]。因此,结合 EEM-PARAFAC、2D-FTIR-COS 和 C 1s NEXAFS 的方法有望深入了解施肥引起的土壤 DOM 分子变化,并有助于解决有机肥分解过程中土壤 DOM 响应的分

子机制,为扩展对商业有机肥料应用潜力的理解提供理论指导。

海南昌江县昌化矿区于 1991 年闭矿后对矿区周边生态环境造成严重破坏,2006 年针对昌化矿区的生态环境修复治理后,周边农田土壤质量得到良好恢复,但土壤有机质等肥力特征依然较低且有轻度的污染。有机肥料的施用可促进土壤中大团聚体颗粒的形成,提升土壤肥力和环境质量^[20]。因此,本研究以昌化矿区周边的土壤为对象,通过室内培养试验,并采用多元光谱分析研究不同来源有机肥不同分解时期土壤 DOM 的含量、分子组成变化,从分子水平解析土壤 DOM 分子特征对不同来源有机肥分解的响应,为进一步理解施入有机肥对土壤碳固存的影响以及修复土壤污染物等问题提供理论指导。

1 材料与amp;方法

1.1 有机肥样品采集及基本理化性质测定

在前期对海南省有机肥市场全面取样调查^[21]的基础上,选择具有代表性的四种不同来源商品有机肥。样品经风干、磨细,过 1 mm 筛,装入自封袋置于阴凉干燥处保存备用。供试有机肥的基本理化性质测试参照有机肥国标 NY525-2012^[22],四种有机肥的具体来源及基本理化性质如表 1 所示。

表 1 四种商品有机肥的基本理化性质

Table 1 Basic properties of tested organic fertilizers

| 来源 | 简称 | 酸碱度 | 有机碳 | 总氮 | 总磷 | 总钾 |
|------------------------------|------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|
| Sources | Name | pH | OC/% | TN/% | TP/% | TK/% |
| 植物来源的海藻有机肥 ^① | SW | 7.29±0.01 | 25.20±0.63 | 2.17±0.18 | 1.30±0.31 | 0.70±0.14 |
| 动物来源的羊粪有机肥 ^② | SM | 7.12±0.00 | 14.85±5.41 | 1.22±0.14 | 1.43±0.19 | 2.41±0.25 |
| 蛋白来源的虾肽有机肥 ^③ | SP | 7.21±0.01 | 14.55±0.97 | 1.09±0.07 | 1.03±0.05 | 2.72±0.08 |
| 小麦秸秆 500℃ 制生物炭肥 ^④ | WSB | 10.40±0.01 | 58.95±0.97 | 0.87±0.12 | 0.45±0.03 | 4.52±0.10 |

① Seaweed, ② Sheep manure, ③ Shrimp peptide, ④ Wheat straw derived biochar.

1.2 土壤样品采集及基本理化性质测定

采集成土母质为花岗岩的海南省昌江县昌化矿区周边 (19°19'38"N, 108°42'0"E) 的表层土壤 (0~20 cm)。采用“S”采样法采集土壤样品,混合均匀后去除大颗粒杂物后自然风干,过 2 mm 筛备用。

供试土壤基本理化性质采用《土壤农化分析》^[23]测试。供试土壤的基本理化性质为:有机质 18.01 g·kg⁻¹,全氮 0.17 g·kg⁻¹,全磷 0.22 g·kg⁻¹,全钾 8.43 g·kg⁻¹,pH 6.18,阳离子交换量 (CEC) 7.77 cmol·kg⁻¹,土壤质地为砂质壤土。

1.3 土壤培养试验

土壤培养试验共设 5 种处理, 分别为 1) 空白对照 (不施有机肥), 记为 CK; 2) 添加 $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的羊粪有机肥, 记为 SM; 3) 添加 $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的海藻有机肥, 记为 SW; 4) 添加 $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的虾肽有机肥, 记为 SP; 5) 添加 $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的生物质炭肥, 记为 WSB; 每个处理重复三次。有机肥与土壤充分混合均匀, 并调节含水量保持在田间持水量的 70%, 在 $(25\pm 5)^\circ\text{C}$ 条件下培养。于培养的第 0、5、15、45、90 天取样, 除去根系与砾石, 部分直接提取 DOM 溶液, 部分在室温下风干后研磨过 2 mm 尼龙筛, 储存在黑暗干燥通风处备用。

1.4 土壤 DOM 溶液的提取及表征

土壤 DOM 溶液的提取参照訾园园等^[24]的方法, 称取 30 g 土壤于离心管中, 加入超纯水 150 mL (w/v, 1:5) 混合。所有样品于 25°C 的恒温振荡箱 ($180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$) 避光振荡 24 h, 然后以 $4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 20 min。上清液使用超滤装置在避光条件下过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜。然后将滤液避光储存于 4°C 的冰箱以进一步分析。有机肥料中 DOM 的浓度通常表示为溶解性有机碳 (DOC), 使用 TOC 分析仪 (TOC-V CPH, 日本岛津) 测定。

1.5 DOM 光谱的表征

在进行三维荧光光谱测定之前, 将各培养期间提取 DOM 滤液中的 DOC 浓度调整为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 以避免内部过滤效应并确保可比性。用配备 150 W 氙弧灯激发源的荧光分光光度计 (F-320, 天津港东科技) 扫描样品, 激发波长 $E_x=200\sim 450 \text{ nm}$, 发射波长 $E_m=230\sim 650 \text{ nm}$ (E_x 和 E_m 的增量均设为 5 nm), 狭缝宽度为 10 nm, 扫描间隔为 1 nm。

红外光谱采用原 DOM 滤液测定, 将 DOM 滤液冷冻干燥, 取冻干的 DOM 样品 (1.0 mg) 与 200 mg 的 KBr 混合并研磨均匀, 压成薄片。使用傅里叶变换红外光谱仪 (Spectrum 65, 珀金埃尔默公司, 美国) 扫描, 扫描波数范围 $4000\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.6 碳近边 X 射线吸收精细结构 (C 1s NEXAFS) 分析

取不同施肥处理培养第 90 天过 2 mm 筛的土壤样品经冷冻干燥后, 用铜胶带固定在样品架上于北京同步辐射装置 (BSRF) 的 4B7B 光束线站收集碳

近边 X 射线吸收精细结构 (C 1s NEXAFS) 光谱, 以分析土壤样品中碳组分的相关信息。该线站储存环的电子能量为 2.5 GeV, 流强为 156~250 mA, 采用全电子产额 (Total Electron Yield, TEY) 的测定模式收集谱线 (设置能量范围 280~310 eV; 能量分辨率 0.05~0.5 eV; X 射线光斑大小为 1 mm^2), 测试样品前需在 10^{-6} Pa 的真空环境下保持 12 h, 并在样品扫描之前使用相同的铜带获得背景光谱。

1.7 最优化分析

本研究基于 MATLAB 2014b 中的 DOM Fluor 工具箱, 采用平行因子分析 (PARAFAC) 对 DOM 样本的 EEM 光谱进行分析。在平行因子分析 (PARAFAC) 建模之前, 根据 Bahran 等^[25]的方案确定最终的正确荧光组分数。

将 FTIR 光谱与 2DCOS 分析相结合, 从而获得 DOM 的组成和结构变化顺序信息。基于 “2D shige” 软件的 2DCOS (关西学院大学, 日本) 分析。

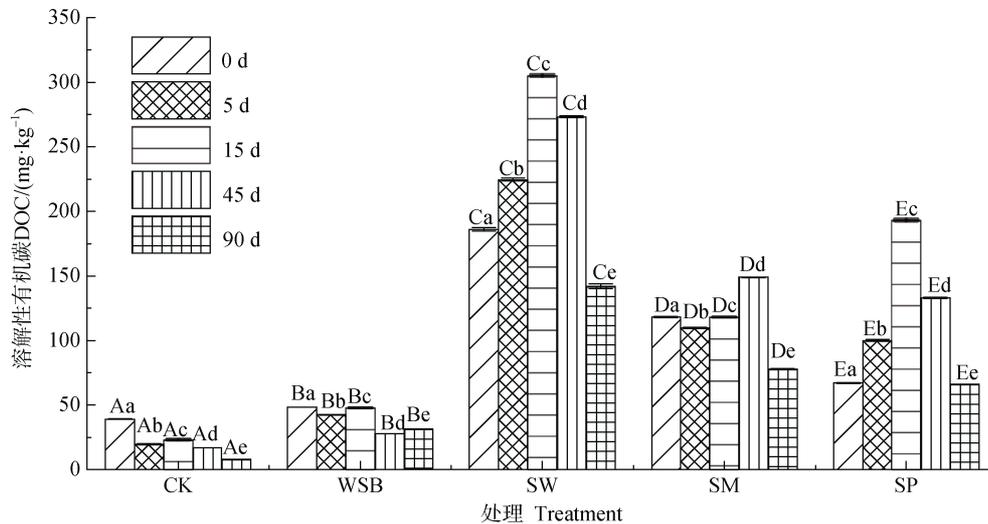
1.8 数据统计分析

应用 SPSS 20.0 进行数据分析, 图表中数据均为 3 次重复的平均值。采用单因素方差分析显著性 ($P<0.05$)。NEXAFS 的所有数据均使用 ATHENA (0.8.056 版) 进行归一化处理, 再用 Origin 9.0 进行分峰拟合, 最后绘制成图片。

2 结 果

2.1 施用不同来源有机肥后土壤 DOM 含量的动态变化

施用不同来源有机肥后, 土壤 DOM 含量随有机肥降解时期的变化如图 1 所示。施用有机肥能显著增加土壤 DOM 的含量, 其中施用海藻 (SW)、虾肽 (SP)、羊粪 (SM) 有机肥的土壤 DOM 含量显著高于对照 (CK) 和施用生物质炭 (WSB) 的。五种处理下土壤 DOM 含量随培养时期变化显著, 其中 CK 和 WSB 处理的 DOM 含量呈波动下降, 而 SW、SM 和 SP 处理的 DOM 含量则整体呈先上升后下降趋势。SW 和 SP 处理的土壤 DOM 含量在第 15 天出现峰值, 而 SM 则在第 45 天时出现峰值。在培养结束 (第 90 天) 时, 所有处理的 DOM 含量均小于培养开始时期 (第 0 天)。



注：CK，对照；WSB，生物质炭肥；SW，海藻有机肥；SM，羊粪有机肥；SP，虾肽有机肥；不同小写字母表示同一处理下不同时期的差异显著 ($P < 0.05$)；不同大写字母表示同一时期下不同处理间的差异显著 ($P < 0.05$)。下同。Note: CK, control; WSB, wheat straw derived biochar; SW, seaweed; SM, sheep manure; SP, shrimp peptide; Different lowercase letters indicate significant differences between different times ($P < 0.05$); Different capital letters indicate significant differences between different fertilizer treatments ($P < 0.05$). The same below.

图 1 各施肥处理下不同降解时期土壤溶解性有机碳 (DOC) 含量

Fig. 1 Soil dissolved organic carbon (DOC) content in different degradation periods under different fertilization treatments

2.2 施用不同来源有机肥后土壤 DOM 荧光组分随分解时期的变化

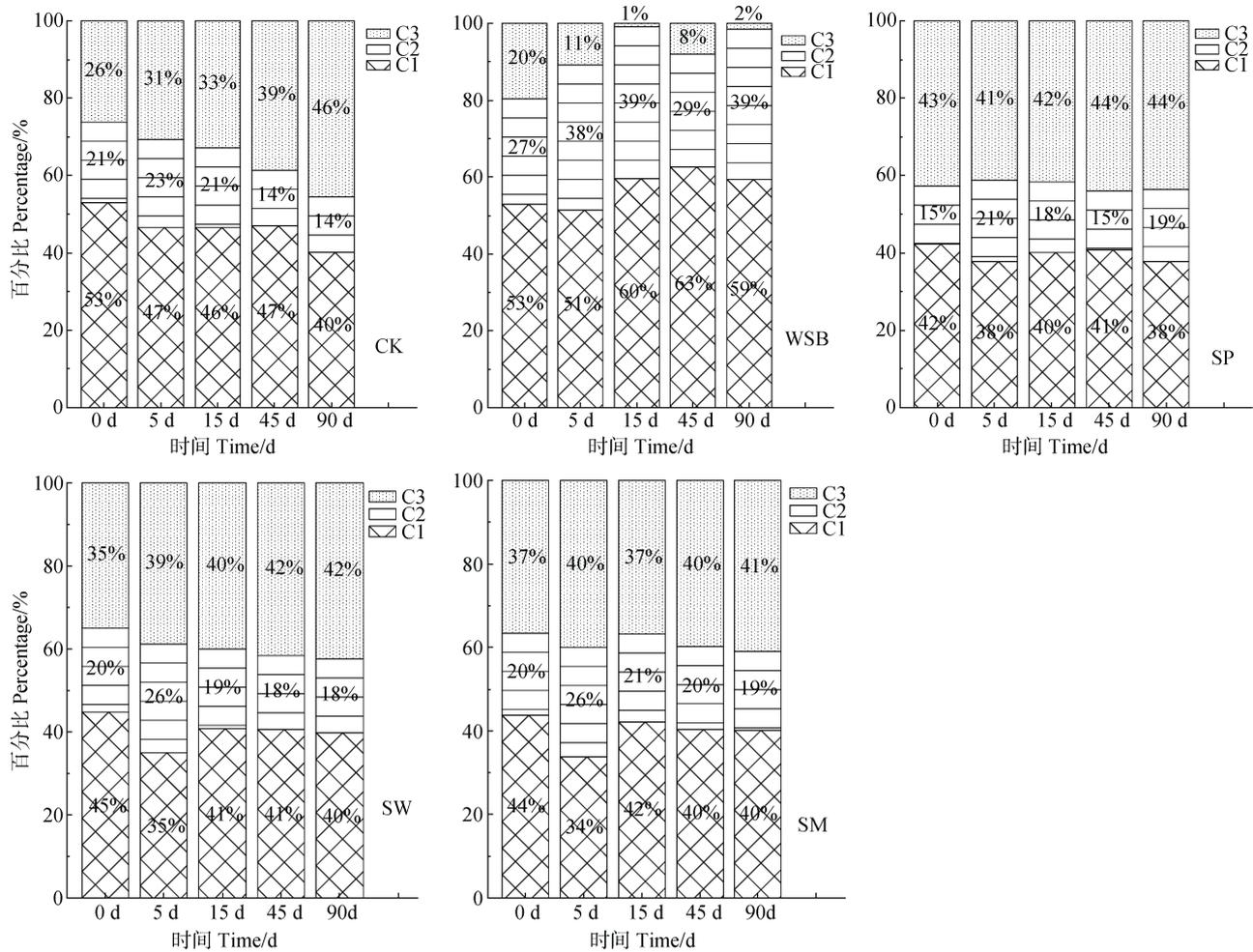
结合 Matlab 平行因子分析, 5 种处理下土壤 DOM 均识别出类似的 3 种组分: C1 (Ex/Em = 330/416): 类胡敏酸荧光组分或是半醌类成分, 或是与微生物转化有关的组分^[26], 或是微生物再加工释放的颗粒态有机物^[27]; C2 (Ex/Em = 380/474): 类胡敏酸荧光组分或是氧化醌类物质^[28], 或是难降解成分^[26]; C3 (Ex/Em = 277/488): 类富里酸荧光组分或是还原半醌类成分, 或是高分子量物质^[29]。

三种荧光组分的百分占比随着分解时期的变化如图 2 所示。所有处理下的土壤 DOM 荧光组分随分解时间发生了明显的变化。除 WSB 处理外, 其他四种处理均以 C1 组分占比最高, 达 40% 以上, 其次是 C3 组分 (30%~40%), C2 组分占比最低 (10%~20%), 并且 C1 和 C2 组分随分解时期波动下降, 而 C3 组分略有升高, 其中以对照 (CK) 变化最为明显。而在 WSB 处理中, 仍以 C1 组分占比最高, 达 50% 以上, 其次是 C2 组分, C3 组分占比最低, 其中 C1 和 C2 组分随分解时期增加而波动升高, 而 C3 组分则波动下降, 在第 15 天 C3 组分占

比最低, 为 1%。培养结束后, 四种有机肥处理与 CK 相比均增加了 C2 组分, 其中 WSB 处理增加最明显, 增加了 25%; 而减少了 C3 组分, WSB 处理减少最明显, 减少了 44%; 而对于 C1 组分, 除 WSB 处理表现出显著增加外, SW、SM 和 SP 处理变化均不明显。

2.3 施用不同来源有机肥后土壤 DOM 的二维相关红外光谱 (2D-FTIR-COS)

五种处理下土壤 DOM 的傅里叶变换红外光谱中各吸收峰位及其归属如表 2 所示, 所列峰在所用样品中均有出现。基于红外光谱结合二维相关分析 (2D-COS) 可更详细地表征五种处理下土壤 DOM 的官能团随分解时期发生的细微变化。各施肥处理下土壤 DOM 随培养时间变化的二维红外光谱 (1800~650 cm^{-1}) 如图 3 所示。CK 的同步光谱图分别在 1200 cm^{-1} (羧基的 C-O 拉伸和 O-H 变形)、694 cm^{-1} (烯烃 CH_2 -伸缩振动) 处出现 2 个主要自动峰, 异步光谱图同时存在正交叉峰和负交叉峰, 分别出现在 1070/694 cm^{-1} 、1280/694 cm^{-1} 、1280/1070 cm^{-1} 、1442/1280 cm^{-1} 、1442/1070 cm^{-1} 、1442/694 cm^{-1} 处, 表明了随着培养时期进行, 土壤



注: C1, 微生物转化的类胡敏酸荧光组分; C2, 难降解的类胡敏酸荧光组分; C3, 类富里酸荧光组分。Note: C1, fluorescent fraction of microbially transformed humic acid-like fractions; C2, difficult to degrade fluorescent fraction of humic acid-like; C3, fulvic acid-like fluorescent components.

图2 各施肥处理下不同降解时期土壤 DOM 荧光组分占比

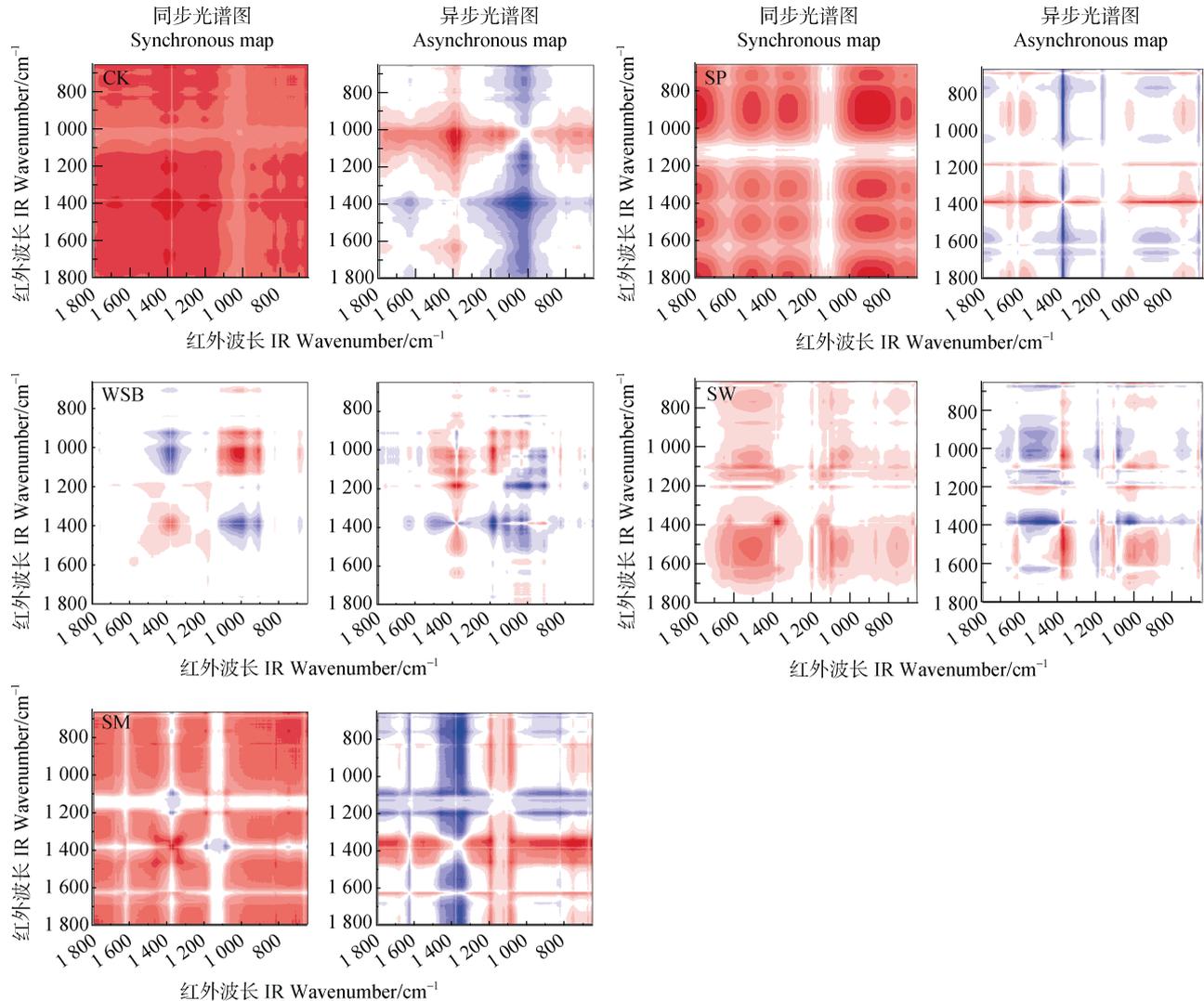
Fig. 2 Percentage of soil DOM fluorescence components in different degradation periods under different fertilization treatments

DOM 的各种官能团如多糖、烯醇、羧基、芳香族和羟基等均发生了变化。根据 Noda 定律, CK 处理土壤 DOM 的官能团随培养时间变化的先后顺序依次为: $1\ 280\ \text{cm}^{-1}$ (羧基 C-O 拉伸和 O-H 变形)、 $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$ (芳香族 N=O 拉伸)、 $694\ \text{cm}^{-1}$ (烯醇 CH_2 -伸缩振动)、 $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ (多糖 C-O 拉伸)。而施四种有机肥引起了土壤 DOM 的官能团不同先后顺序的响应, 分别为: WSB 处理的土壤 DOM 官能团随培养时间变化的先后顺序为: $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ (多糖 C-O 拉伸)、 $694\ \text{cm}^{-1}$ (烯醇 CH_2 -伸缩振动)、 $970\ \text{cm}^{-1}$ (Si-O-Al 官能团)、 $1\ 200\sim 1\ 280\ \text{cm}^{-1}$ (羧基 C-O 拉伸和 O-H 变形); SW 处理的依次为:

$694\ \text{cm}^{-1}$ (烯醇 CH_2 -伸缩振动)、 $1\ 170\ \text{cm}^{-1}$ (脂肪族-OH 的 C-OH 拉伸)、 $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ (多糖 C-O 拉伸)、 $1\ 280\ \text{cm}^{-1}$ (羧基 C-O 拉伸和 O-H 变形); SM 处理的依次为: $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ (多糖 C-O 拉伸)、 $1\ 280\ \text{cm}^{-1}$ (羧基 C-O 拉伸)、 $694\ \text{cm}^{-1}$ (烯醇 CH_2 -伸缩振动)、 $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$ (芳香族 N=O 拉伸); 而 SP 处理的依次为 $1\ 442\ \text{cm}^{-1}$ (芳香族 N=O 拉伸)、 $1\ 070\ \text{cm}^{-1}$ (多糖 C-O 拉伸)、 $694\ \text{cm}^{-1}$ (烯醇 CH_2 -伸缩振动)、 $1\ 280\ \text{cm}^{-1}$ (羧基 C-O 拉伸)、 $970\ \text{cm}^{-1}$ (Si-O-Al 官能团振动)。结果分析显示, 四种施肥处理相较于 CK, 同步和异步光谱图中识别的自动峰和交叉峰的数量增加, 表明施肥使土壤 DOM 随时间变化参

与的官能团数量有所增加。且施用有机肥使多糖 C-O 拉伸和烯烃 CH_2 -官能团先于羧基的 C-O 拉伸和

O-H 变形发生变化，这与 CK 的官能团响应顺序恰好相反。



注：红色代表正相关，蓝色代表负相关；颜色强度越高表示正相关或负相关越强。Note: Red represents positive correlations and blue represents negative correlations; higher color intensity indicates a stronger positive or negative correlation.

图 3 从不同培养期不同施肥处理的土壤 DOM 的 FTIR 的 $1800\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 区域生成的同步和异步二维相关光谱 (2D-COS) 图
Fig. 3 Synchronous and asynchronous 2D-COS maps generated from the $1800\sim 650\text{ cm}^{-1}$ regions of soil DOM FTIR spectra of different fertilization treatments in different culture periods

2.4 不同施肥处理下土壤 DOM 的 C 1s NEXAFS 表征

培养结束时 (第 90 天) 5 种不同处理下土壤 DOM 的 C 1s NEXAFS 光谱图如图 4 所示, 土壤主要有机碳官能团的相对含量如表 3 所示。有机碳官能团主要划分为芳香碳、酚类碳、脂族碳、羧基碳、氧烷基碳和羰基碳六类。表 3 显示, 经过 90 d 的培养, 不同处理下有机碳官能团相对含量存在差异。

CK 处理下的土壤有机碳主要以脂族碳和氧烷基碳为主, SW 处理与 CK 相比, 主要增加了芳香碳、羰基碳等碳官能团的相对含量, 减少了脂族碳和氧烷基碳含量; SM 处理增加了酚类碳、脂族碳含量, 减少了羧基碳、氧烷基碳和羰基碳含量; SP 处理增加了芳香碳、酚类碳、脂族碳含量, 减少了羧基碳、氧烷基碳和羰基碳含量; WSB 处理增加了脂族碳、氧烷基碳和羰基碳含量, 减少了芳香碳、酚类碳、

表 2 红外光谱吸收峰及其归属

Table 2 FTIR absorption peak and attribution

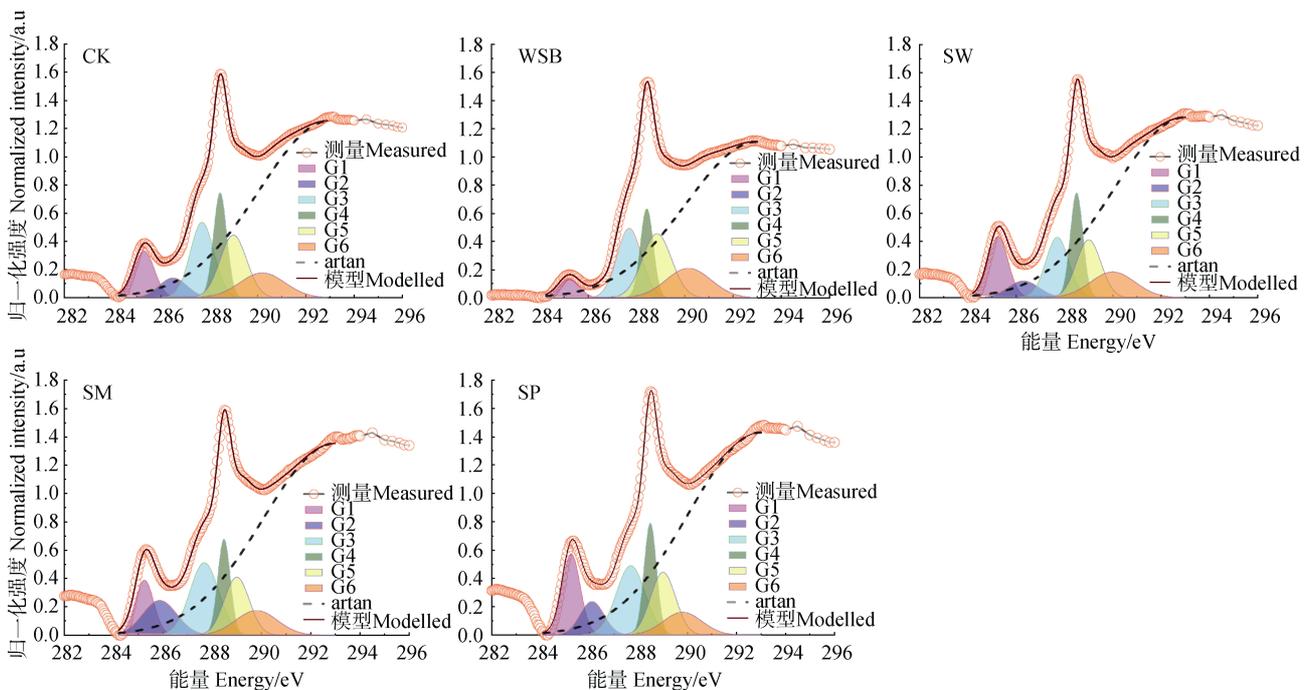
| 吸收峰范围 | 主要归属 |
|--|--|
| Absorption peak range/cm ⁻¹ | Major attribution |
| 570 | Al 八面体振动 |
| 694 | 烯烃 CH ₂ 伸缩振动 |
| 970 | Si-O-Al 振动 |
| 1 000~1 090 | 多糖的 C-O 拉伸 |
| 1 130~1 170 | 脂肪族-OH 的 C-OH 拉伸 |
| 1 200~1 280 | 羧基的 C-O 拉伸和 O-H 变形 |
| 1 380 | 酚基的-OH 变形和 C-O 拉伸 |
| 1 442 | 芳香族 N=O 拉伸 |
| 1 580 | N-H 变形和 C=N 拉伸 (酰胺 II 带) |
| 1 635 | 芳香烃中 C=C 键的振动、烯烃中 C=C 键、羧酸盐中—COO—伸缩 |
| 1 790 | 石英和硅酸盐的组合带 |
| 3 400 | 羟基-OH 的伸缩振动 |

羧基碳含量。综上所述,除 WSB 处理外,其余三种有机肥处理均增加了土壤芳香碳、酚类碳而减少了氧烷基碳和羰基碳。而对于脂族碳,除 SW 处理显示出减少外,其他三种施肥处理均表现为增加。

3 讨论

3.1 不同来源有机肥分解对土壤 DOM 含量的影响

施用有机肥在分解前期能显著提高土壤 DOM 含量,而随着分解的进行土壤 DOM 含量则波动下降。赵海超等^[30]研究表明,施肥不仅是土壤 DOM 的重要来源,同时也通过影响微生物及作物根系活力促进土壤 DOM 的耗损,因此,施肥对土壤 DOM 具有双重作用。王良梅等^[31]的研究结果表明,在腐解前 21 d,绿肥、猪粪处理均能显著提高土壤 DOM 含量;卢萍等^[10]通过田间试验研究发现,在小麦秸秆施用后 2 个月左右,土壤溶液中 DOM 的浓度显著提高,这与本研究结果(图 1)类似。前期,由于有机肥本身含有大量的 DOM,施入土壤中使得



注: G1~G6 分别表示芳香碳、酚类碳、脂族碳、羧基碳、氧烷基碳、羰基碳。下同。Note: G1-G6 represents aromatic carbon, phenolic carbon, alkyl carbon, carboxylic carbon, o-alkyl carbon, carbonyl carbon respectively. The same below.

图 4 不同施肥处理下土壤 DOM 的碳近边 X 射线吸收精细结构光谱图

Fig. 4 Fine structure spectra of carbon near-edge X-ray absorption in soil DOM under different fertilization treatments

表 3 不同施肥处理下土壤 DOM 的碳近边 X 射线吸收精细结构光谱的半定量分析

Table 3 Deconvolution results for fine structure spectra of carbon near-edge X-ray absorption in soil DOM under different fertilization treatments

| 施肥处理 Fertilization treatments | 吸附区域的比例 Proportion of absorption regions/% | | | | | |
|----------------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| | G1 | G2 | G3 | G4 | G5 | G6 |
| CK | 12.81 | 7.33 | 23.82 | 18.70 | 22.35 | 15.00 |
| WSB | 5.96 | 0.00 | 26.59 | 17.56 | 29.21 | 20.68 |
| SW | 17.33 | 7.34 | 19.77 | 18.95 | 20.28 | 16.33 |
| SM | 12.68 | 14.87 | 26.24 | 15.11 | 18.27 | 10.82 |
| SP | 18.09 | 9.91 | 24.60 | 17.21 | 19.32 | 10.86 |

DOM 含量增加;而在后期,DOM 中含有的单糖、多糖、氨基酸等多种有机组分,在土壤中极易受微生物活动的影响而发生生物降解,随着时间的推移,土壤中微生物的新陈代谢,加上一部分被土壤矿物吸持,土壤 DOM 含量即表现为逐渐下降的趋势^[32-33]。而不同处理间 DOM 含量的差异则主要与有机肥自身的种类和性质有关^[34]。

3.2 不同来源有机肥分解对土壤 DOM 荧光组成的影响

DOM 是土壤微生物及作物根系利用的主要有机质形态。研究表明土壤中 DOM 不仅受有机肥和植物残体输入的影响^[35],而且受到土壤微生物的影响。其中,外源增施有机肥能够增强土壤中 DOM 的腐殖化程度和陆源性^[14]。本研究中,5 种处理下的土壤 DOM 均以 C1 组分占比最高(图 2),即微生物转化的类胡敏酸荧光组分含量较高。随着培养时期进行,尤其在第 15 天以后,四种施肥处理下的土壤 DOM 的 C2 组分(难降解的类胡敏酸荧光组分)占比均高于 CK(图 2),原因可能为外源添加有机物料增加了土壤中分子结构相对复杂的芳香族化合物的比例,使土壤 DOM 的芳香性、疏水性、分子量和腐殖化程度增加。以往有研究^[36]表明,施用有机肥能使 DOM 的芳香性及腐殖化程度增高,疏水占比以及分子量增加,DOM 更趋于稳定。高忠霞等^[13]在研究不同培肥处理下土壤 DOM 含量及特性时也发现了化肥配施有机肥或秸秆能够增加土壤 DOM 结构相对复杂的芳香类物质的占比,与本研究结果一致。

结合平行因子分析,本研究中 5 种不同处理后的土壤 DOM 均未识别出类蛋白荧光组分(图 2),产生该现象的原因主要是土壤 DOM 容易与土壤中

的金属离子等形成络合物,络合物中的氢键可能导致荧光物质产生淬灭现象^[24]。本研究中的供试土壤为矿区周边的土壤,铅(Pb)含量较高为 225.6 mg·kg⁻¹,因此,DOM 中的蛋白类物质极大程度上与 Pb 发生了络合,从而导致荧光淬灭,再加上蛋白类组分中的酪氨酸的荧光效率低且易受水的拉曼峰干扰,所以类酪氨酸荧光峰亦不易被检测到^[37]。

3.3 不同来源有机肥分解对土壤 DOM 分子官能团的影响

本研究评估了 2D-FTIR-COS 在 1 800~650 cm⁻¹ 范围内的 DOM 最有用信息出现的位置^[18]。2D-FTIR-COS 结果表明,施入不同来源有机肥使得土壤 DOM 官能团数量增多,且随培养时间变化的先后顺序也不同(图 3),这可能与有机肥本身材料的性质有关。已有研究^[34]表明,来源于陆地植物材料、牲畜粪便、海藻和骨粉的不同有机肥料释放的 DOM 具有典型的分子特征。具体而言,在 WSB、SP 处理中均出现了硅铝酸盐等土壤纳米矿物类官能团的响应信号(图 3 和表 2),可能是激发了土壤纳米矿物与有机官能团的结合。添加 WSB、SW 和 SM 处理中土壤 DOM 的烯烃或多糖类碳先于芳香性或羧酸碳对分解时间发生响应(图 3),这与 CK 和 SP 处理中土壤 DOM 的芳香性或羧酸碳先于烯烃与多糖类碳组分发生响应不同。这可能是施用 WSB、SW 和 SM 给土壤 DOM 带来大量的不稳定有机物,包括多糖类物质和不饱和脂肪族等,从而优先被降解或转化^[38]。而且 DOM 的芳香性和羧酸碳已被证明易与土壤中的矿物络合而被吸持在矿物上暂时保存起来^[39],随着分解时期的进行,在特定条件下部分被释放出来。

土壤 DOM 的 C 1s NEXAFS 结果(图 4 和表 3)

显示,除 WSB 处理外,其余三种施肥处理与 CK 对比均增加了土壤芳香碳、酚类碳的相对百分比而减少了氧烷基碳和羰基碳。对于脂族碳,除了 SW 处理显示出百分比减少外,其他三种施肥处理均表现为增加。彭义等^[40]研究发现,免耕施肥处理有利于土壤芳香碳和脂肪族碳的积累;陈曦等^[41]的研究结果也表明长期秸秆还田能显著提高土壤有机质中芳香碳含量,本研究结果与其类似。C 1s NEXAFS 结果与 EEM-PARAFAC 结果(图 2)一致,即施用有机肥能增加土壤 DOM 中结构相对复杂的芳香类物质,免于被生物或微生物降解,从而保存于土壤中。

4 结 论

本研究通过多元光谱分析阐述了土壤 DOM 在四种来源有机肥不同分解阶段的分子组成差异。EEM-PARAFAC 结果表明,培养结束后四种有机肥处理与对照相比增加了土壤 DOM 中难降解的类胡敏酸组分,减少了类富里酸物质,使土壤 DOM 的芳香性和腐殖化程度有所增加。C 1s NEXAFS 与 EEM-PARAFAC 结果均表明施用有机肥增加了土壤 DOM 中结构相对复杂的芳香类物质。2D-FTIR-COS 分析表明 WSB 和 SP 处理出现了铝硅酸盐等土壤纳米矿物类官能团响应信号;且添加 WSB、SW 和 SM 处理组中土壤 DOM 的烯烃或多糖类碳先于芳香性或羧酸碳组分对分解时间发生响应;与 CK 和 SP 处理中土壤 DOM 的芳香性或羧酸碳先于烯烃与多糖类碳组分发生响应不同。上述结果可增强对不同来源有机肥分解影响土壤 DOM 分子特征的了解,为进一步理解施入有机肥对土壤碳固存的影响、修复土壤污染物等问题提供理论指导。

致 谢 感谢中国科学院高能物理研究所软 X 射线实验站(BSRF, BL4B7B)的工作人员赵晓娟、李嘉良等在 C 1s NEXAFS 光谱测量工作中给予的帮助。

参考文献 (References)

- [1] National Bureau of Statistics of the People's Republic of China. China statistical yearbook[R]. Beijing: China Statistics Press, 2004. [中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴[R]. 北京: 中国统计出版社, 2004.]
- [2] Miao S J, Zhou L R, Qiao Y F, et al. Organic carbon

mineralization and carbon contribution in aggregates as affected by long-term fertilization [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46 (6): 1068—1075. [苗淑杰, 周连仁, 乔云发, 等. 长期施肥对黑土有机碳矿化和团聚体碳分布的影响[J]. *土壤学报*, 2009, 46 (6): 1068—1075.]

- [3] Xiao X J, Xia J G, Yu Z Y, et al. Effects of biochar of tea residue on soil aggregates and their organic carbon distribution in tea gardens [J]. *Soils*, 2021, 53 (3): 594—601. [肖欣娟, 夏建国, 于正义, 等. 茶渣生物炭对茶园土壤团聚体及其有机碳分布的影响[J]. *土壤*, 2021, 53 (3): 594—601.]
- [4] Vera M L, Cruz S, Boleda M R, et al. Fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis as a dissolved organic monitoring tool to assess treatment performance in drinking water trains[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, s584/585: 1212—1220.
- [5] Fu C H, Shan G F. Development of organic fertilizer industry in China and market outlook[J]. *Chemical Fertilizer Industry*, 2017, 44 (1): 9—12, 30. [符纯华, 单国芳. 我国有机肥产业发展与市场展望[J]. *化肥工业*, 2017, 44 (1): 9—12, 30.]
- [6] Osburn C L, Handsel L T, Mikan M P, et al. Fluorescence tracking of dissolved and particulate organic matter quality in a river-dominated estuary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (16): 8628—8636.
- [7] Zsolnay Á. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions[J]. *Geoderma*, 2003, 113(3/4): 187—209.
- [8] Chen T B, Chen Z J. Dissolved organic matter and its effects on adsorption and desorption of pollutants in soils[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1998, 4 (3): 201—210. [陈同斌, 陈志军. 土壤中溶解性有机质及其对污染物吸附和解吸行为的影响[J]. *植物营养与肥料学报*, 1998, 4 (3): 201—210.]
- [9] Yang J B, Zeng X B. Behavior and environmental impact of soil dissolved organic matter[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2007, 15 (5): 206—211. [杨佳波, 曾希柏. 水溶性有机物在土壤中的化学行为及其对环境的影响[J]. *中国生态农业学报*, 2007, 15 (5): 206—211.]
- [10] Lu P, Shan Y H, Yang L Z, et al. Effect of wheat straw incorporation into paddy soil on dissolved organic matter in soil solution[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(5): 736—741. [卢萍, 单玉华, 杨林章, 等. 秸秆还田对稻田土壤溶液中溶解性有机质的影响[J]. *土壤学报*, 2006, 43 (5): 736—741.]
- [11] Sun J, Zhou T, Guo X N, et al. Effects of biochar and straw on soil organic carbon and fractions of active carbon in aeolian sandy soil [J]. *Soils*, 2021, 53 (4): 802—808. [孙娇, 周涛, 郭鑫年, 等. 添加秸秆及生物炭对风沙土有机碳及其活性组分的影响[J]. *土壤*, 2021, 53 (4): 802—808.]

- [12] Wang F H, Huang R, Gao M, et al. Effect of combined application of biochar and straw on organic carbon content in purple soil aggregates[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56 (4): 929—939. [王富华, 黄容, 高明, 等. 生物质炭与秸秆配施对紫色土团聚体中有机碳含量的影响[J]. *土壤学报*, 2019, 56 (4): 929—939.]
- [13] Gao Z X, Zhou J B, Wang X, et al. Effects of different fertilizer treatments on content and characteristics of dissolved organic carbon in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47 (1): 115—121. [高忠霞, 周建斌, 王祥, 等. 不同培肥处理对土壤溶解性有机碳含量及特性的影响[J]. *土壤学报*, 2010, 47 (1): 115—121.]
- [14] Xie J, Zhao Y N, Chen X J, et al. Effect on soil DOM content and structure characteristics in different soil layers by long-term fertilizations[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38 (7): 2250—2255. [谢军, 赵亚南, 陈轩敬, 等. 长期不同施肥对土壤溶解性有机质含量及其结构特征的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38 (7): 2250—2255.]
- [15] Benner R. Biosequestration of carbon by heterotrophic microorganisms[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2011, 9 (1): 75.
- [16] Tang J F, Li X H, Luo Y, et al. Spectroscopic characterization of dissolved organic matter derived from different biochars and their polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) binding affinity[J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 399—406.
- [17] Huang M, Li Z W, Huang B, et al. Investigating binding characteristics of cadmium and copper to DOM derived from compost and rice straw using EEM-PARAFAC combined with two-dimensional FTIR correlation analyses[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 539—548.
- [18] Chen W, Habibul N, Liu X Y, et al. FTIR and synchronous fluorescence heterospectral two-dimensional correlation analyses on the binding characteristics of copper onto dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49 (4): 2052—2058.
- [19] Heymann K, Lehmann J, Solomon D, et al. C 1s K-edge near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for characterizing functional group chemistry of black carbon[J]. *Organic Geochemistry*, 2012, 42 (9): 1055—1064.
- [20] Zhang Z L, Yuan J P, Wu D, et al. Pollution evaluation and spatial distribution characteristic of heavy metals in lead-zinc abandoned mine in Hainan Changhua[J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2016, 55 (12): 3031—3035. [张振磊, 袁建平, 吴丹, 等. 海南昌化铅锌矿废弃地重金属污染评价及其空间分布特征[J]. *湖北农业科学*, 2016, 55 (12): 3031—3035.]
- [21] Pan Y Z, Lan T, Zhao W, et al. Research on composition and nutrient status of commercial organic fertilizer in Hainan Province[J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2017, 30 (4): 853—860. [潘运舟, 兰天, 赵文, 等. 海南省商品有机肥的组成与养分状况研究[J]. *西南农业学报*, 2017, 30 (4): 853—860.]
- [22] Cui Y, Yang F, Li R, et al. Organic fertilizer: NY525-2012[S]. The Ministry of Agriculture of the People's Republic of China, 2012. [崔勇, 杨帆, 李荣, 等. 有机肥料: NY525-2012[S]. 中华人民共和国农业部, 2012.]
- [23] Bao S D. Soil and agrochemical analysis[M]. 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2000. [鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000.]
- [24] Zi Y Y, Kong F L, Xi M, et al. Three dimensional fluorescent characteristics of soil dissolved organic matter (DOM) in Jiaozhou Bay coastal wetlands, China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2016, 27 (12): 3871—3881. [冀园园, 孔范龙, 郗敏, 等. 胶州湾滨海湿地土壤溶解性有机质的三维荧光特性[J]. *应用生态学报*, 2016, 27 (12): 3871—3881.]
- [25] Bahran M, Bro R, Stedmon C, et al. Handling of Rayleigh and Raman scatter for PARAFAC modeling of fluorescence data using interpolation[J]. *Journal of chemometrics*, 2006, 20 (3/4): 99—105.
- [26] Wu Z, Wu W, Lin C, et al. Deciphering the origins, composition and microbial fate of dissolved organic matter in agro-urban headwater streams[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 659: 1484—1495.
- [27] Wu H Y, Zhou Z Y, Zhang Y X, et al. Fluorescence-based rapid assessment of the biological stability of landfilled municipal solid waste[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 110: 174—183.
- [28] Ohno T, Bro R. Dissolved organic matter characterization using multiway spectral decomposition of fluorescence landscapes[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70 (6): 2028—2037.
- [29] Ishii S K L, Boyer T H. Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: A critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (4): 2006—2017.
- [30] Zhao H C, Liu J H, Zhao B P, et al. Effect of fertilization on soil dissolved organic matter under different yield levels of spring corn[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23 (8): 1286—1291. [赵海超, 刘景辉, 赵宝平, 等. 施肥对不同肥力春玉米田土壤溶解性有机质的影响[J]. *生态环境学报*, 2014, 23 (8): 1286—1291.]
- [31] Wang G M, Zhou L X, Huang H Z. Adsorption of dissolved organic matter in soil and dissolved organic matter effect on the copper precipitation in high pH range[J]. *Environmental Science*, 2006, 27 (4): 754—759. [王良梅, 周立祥, 黄焕忠. 水溶性有机物在土壤中的

- 吸附及对 Cu 沉淀的抑制作用[J]. 环境科学, 2006, 27 (4): 754—759.]
- [32] Ma L, Yang L Z, Ci E, et al. Effects of long-term fertilization on distribution and mineralization of organic carbon in paddy soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46 (6): 1050—1058. [马力, 杨林章, 慈恩, 等. 长期不同施肥处理对水稻土有机碳分布变异及其矿化动态的影响[J]. 土壤学报, 2009, 46 (6): 1050—1058.]
- [33] Baham J, Sposito G. Adsorption of dissolved organic carbon extracted from sewage sludge on montmorillonite and kaolinite in the presence of metal ions[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23 (1): 147—153.
- [34] Wang Y Y. Effect of decomposition processes of organic fertilizers on adsorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} in liquid phase[D]. Haikou: Hainan University, 2019: 81. [王雨阳. 有机肥分解过程对液相中铅镉吸附的影响[D]. 海口: 海南大学, 2019: 81.]
- [35] Xu H. Effects of dissolved organic matter (DOM) on environmental behaviors of pollutants in soil[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37 (3): 1315—1316, 1318. [徐慧. 溶解性有机质对土壤中污染物环境行为的影响[J]. 安徽农业科学, 2009, 37 (3): 1315—1316, 1318.]
- [36] Chen W R, Liu Q, Yu H S, et al. Fractions and characteristics of dissolved organic matter in long-term fertilization paddy soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24 (6): 111—116. [陈武荣, 刘勤, 禹洪双, 等. 长期不同施肥处理水稻土溶解性有机质组分含量及其特性研究[J]. 水土保持学报, 2010, 24 (6): 111—116.]
- [37] Li W, Wu F C, Wang J, et al. Tracing the transport of dissolved organic matter in a river-lake system[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2012, 25 (2): 133—139. [黎文, 吴丰昌, 王静, 等. 河流-湖泊系统中溶解有机质的示踪及迁移[J]. 环境科学研究, 2012, 25 (2): 133—139.]
- [38] Yu Z, Liu X M, Zhao M H, et al. Hyperthermophilic composting accelerates the humification process of sewage sludge: Molecular characterization of dissolved organic matter using EEM-PARAFAC and two-dimensional correlation spectroscopy [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 274: 198—206.
- [39] Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 2012, 483 (7388): 198—200.
- [40] 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.]
- [41] Chen X, Zhang J Z, Zhang Y J, et al. Effect of continuous wheat and maize straw incorporation on soil nitrogen and fourier transform infrared spectroscopic (FTIR) characterization of soil organic matter[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2015, 23 (8): 973—978. [陈曦, 张敬智, 张雅洁, 等. 小麦-玉米秸秆连续还田对土壤有机质红外光谱特征及氮素形态的影响[J]. 中国生态农业学报, 2015, 23 (8): 973—978.]

(责任编辑: 陈荣府)