## 长期定位施肥对土壤腐殖质理化性质的影响

## 史吉平1,张夫道2,林 葆2

(1上海交通大学农学院,上海 201101;2中国农业科学院土壤肥料研究所,北京 100081)

摘要:以潮土、旱地红壤和红壤性水稻土为研究对象,探讨了长期施肥对土壤腐殖质含量与性质的影响。结果表明,长期施肥不仅影响土壤腐殖质的含量与组成,还影响腐殖质的理化性质。施有机肥或有机无机肥配施降低潮土和旱地红壤胡敏酸的  $E_4$  和  $E_6$  值,提高红壤性水稻土胡敏酸的  $E_4$  和  $E_6$  值。单施化肥也能提高红壤性水稻土胡敏酸的  $E_4$  和  $E_6$  值,但对潮土和旱地红壤胡敏酸  $E_4$  和  $E_6$  值影响不大。长期施肥对土壤耕层富里酸可见光谱的影响与胡敏酸不同,施有机肥或有机无机肥配施均能提高 3 种土壤富里酸的  $E_4$  和  $E_6$  值,单施化肥对 3 种土壤富里酸的  $E_4$  和  $E_6$  值基本上没有影响。长期施肥也影响腐殖质的紫外吸收光谱,长期施用有机肥或有机无机肥配施均能提高 3 种土壤胡敏酸和富里酸的紫外吸收光谱值,但这种作用只在短波长方向明显,随着波长的增加影响减小。单施化肥也可以提高富里酸的紫外吸收值,但只能提高潮土胡敏酸的紫外吸收值。长期施用有机肥或有机无机肥配施均能提高 3 种土壤胡敏酸和富里酸的总酸性基,羧基和酚羟基含量,单施化肥对胡敏酸和富里酸含氧功能团含量的影响不大。

关键词:长期定位施肥;土壤腐殖质;潮土;旱地红壤;红壤性水稻土

# Effects of Long-term Located Fertilization on the Physico-che mical Property of Soil Humus

SHI Jir  $ping^1$ , ZHANG Fur dao $^2$ , LIN Bao $^2$ 

(1 Shanghai Jiaotong University, Shanghai 201101; 2 Soil and Fertilizer Institute, CAAS, Beijing 100081)

Abstract: A systematic study concerning the effects of a long-term stationary fertilization on content and property of soil humus in Fluvo aquic soil sampled from Malan Farm, Xinji City, Hebei, and Arid red soil and Paddy red soil sampled from the Institute of Red Soil, Jinxian County, Jiangxi was conducted. The results showed that long-term fertilization affected not only the content and composition of soil humus, but also the physico che mical property of the soil humus. With applying organic manure or applying both organic manure and che mical fertilizer, E4 and E6 values of hu mic acid decreased in the Fluvo aquic soil and the Arid red soil, but increased in the Paddy red soil. E4 and E6 values of humic acid increased with single application of chemical fertilizer. In the Paddy red soil but they changed a little in Fluvo aquic soil and Arid red soil. The effects of long term fertilization on the visible spectroscopic property of fulvic acid were different from that of humic acid. Long term application of organic manure or application of both organic manure and chemical fertilizer could increase E4 and E6 values of fulvic acid in all the three types of soil. Single application of che mical fertilizer had little effect on the E4 and E6. Long-term fertilization could also influence the ultraviolet spectroscopic property of humus. With single application of organic manure or application of both organic manure and che mical fertilizer, the ultraviolet absorbance of humic acid and fulvic acid increased in all the three types of soil. But this effect was obvious only in short wave length and decreased as the wave length increased. With single application of chemical fertilizer the ultraviolet absorbance of fulvic acid increased in all the three types of soil, but that of humic acid increased only in Fluvo aquic soil. Long term application of organic manure or application of both organic manure and che mical

收稿日期:2001-02-27

基金项目:农业部"九五"重点农业高新技术与基础研究项目(农-03)

作者简介: 史吉平(1964-), 男, 山西代县人, 副教授, 植物营养学博士, 主要从事土壤与植物营养研究。现在上海交通大学做博士后研究。 Tel: 021-38730079; Fax: 021-58574130; E-mail: shi-jp @sohu.com

fertilizer increased the contents of total acidic groups, carboxyl groups and phenolic hydroxyl groups of humic acid and fuvic acid in the three types of soil. Single application of chemical fertilizer had little effects on the content of total acidic groups, carboxyl groups and phenolic hydroxyl groups of humic acid and fuvic acid in the three types of soil.

Key Words: Long-term located fertilization; Soil humus; Fluvo aquic soil; Arid red soil; Paddy red soil

土壤腐殖质是土壤有机质在土壤中形成的一类特殊的高分子化合物,土壤腐殖质的积累,在很大程度上影响着土壤肥力。腐殖质的作用,在很大程度上取决于腐殖酸表面大量功能团的含量。胡敏酸中较活泼的功能团大部分属于含氧功能团,如羧基、酚羟基和醇羟基等。这些功能团可与土壤中的金属离子、粘土矿物、水合氧化物发生相互作用,对土壤营养元素的保持与释放,以及对土壤中所进行的物理化学和生物化学反应都有着重要影响。胡敏酸甲氧基功能团的含量多寡是衡量土壤腐殖质化的重要指标,胡敏酸甲氧基含量增加,说明土壤有机质腐殖质化程度加剧。

土壤腐殖质的  $E_4$  值和  $E_4$ /  $E_6$  比值可作为判断土壤腐殖质复杂程度的指标,特别是  $E_4$  值和腐殖质的芳化度呈显著正相关[1]。胡敏酸的光密度愈大,则分子的复杂程度愈高,芳香核原子团多,缩合度较

高;相反,较为简单的胡敏酸则芳化度小,脂肪侧键多,其光密度也较小。

虽然土壤腐殖质含氧功能团和光学特性等理化性质的研究已有报道,但多是关于自然土壤条件下或短期施肥条件下的研究[1~3],长期施肥对土壤腐殖质含氧功能团和光学特性的影响研究较少[4~6]。本文以河北省辛集市马兰农场的潮土、江西省进贤县江西省红壤研究所的旱地红壤和红壤性水稻土为研究对象,探讨长期施肥对不同土壤腐殖质理化性质的影响,为科学施肥提供理论依据。

#### 1 材料与方法

#### 1.1 供试土壤

供试土壤分别采自河北省辛集市马兰农场和江 西省进贤县江西省红壤研究所的长期定位试验基 地,每年施肥情况见表1。

表 1 供试土壤每年施肥情况

Table 1 Measures of fertilization of soil used in the experiment(  $kg/\ ha)$ 

| 土壤类型                     | 不施肥 | NP K         |           |                  | 有机肥            | NPK+有机肥             |  |  |
|--------------------------|-----|--------------|-----------|------------------|----------------|---------------------|--|--|
| Soil type                | CK  | N            | $P_2 O_5$ | K <sub>2</sub> O | Organic manure | NPK+ Organic manure |  |  |
| 潮土                       | 0   | 150 + 172 .5 | 150       | 150              | 37500          | 622 .5 + 37500      |  |  |
| Fluvo aquic soil<br>旱地红壤 | 0   | 60 × 2       | 30 × 2    | 60 × 2           | 15000 × 2      | 300 + 30000         |  |  |
| Arid red soil<br>红壤性水稻土  | 0   | 90 × 2       | 45 × 2    | 75 × 2           | 22500 × 2      | 420 + 45000         |  |  |
| Paddy red soil           |     |              |           |                  |                |                     |  |  |

1.1.1 潮土 试验从1980年开始在河北省辛集市马兰农场进行,供试土壤为潮土,质地为轻壤,有机质1.1%,pH7.8,碱解氮、速效磷和速效钾分别为41.0、5.0和87.0mg/kg,阴离子交换量为15.24cmol/kg。试验设 CK(不施肥)、NPK、OM(有机肥)、NPK+OM4个处理。小区面积80.0m²,3次重复,顺序排列。试验采用冬小麦一夏玉米轮作制。1996年小麦品种为冀麦38,玉米品种为7505。肥料品种为尿素、普通过磷酸钙、氯化钾及农家肥。氮肥40%作底肥,60%在小麦起身期追施,其它肥料均一次性基施,玉米生长期再追施375kg/ha尿素。

- 1.1.2 旱地红壤 试验从1986年开始在江西省进贤县江西省红壤研究所进行,供试土壤为旱地红壤,质地为粘土,有机质1.6%,pH6.0,碱解氮、速效磷和速效钾分别为60.3、12.9和102.0 mg/kg,阴离子交换量为7.34 cmol/kg。试验设 CK(不施肥)、NPK、OM(有机肥)、NPK+OM4个处理。小区面积22.22m²,3次重复,随机排列。试验采用早玉米一晚玉米一休闲制。1996年早玉米品种为湘玉7号,晚玉米品种为郑三3号。肥料品种为尿素、钙镁磷肥、氯化钾及猪粪。
- 1.1.3 红壤性水稻土 试验从1981年开始在江西

省进贤县江西省红壤研究所进行,供试土壤为红壤性水稻土,质地为粘土,有机质 2.8%,pH6.9,碱解氮速效磷、速效钾分别为 150.9.5 和 97.8 mg/kg,阴离子交换量为 11.9c mol/kg。试验设 CK(不施肥)、NPK、NPK+OM 3 个处理。小区面积46.6 m²,3次重复,随机排列。试验采用早稻一晚稻一冬闲制。早晚稻品种组合 5 年一换,1996 年早稻品种为2106,晚稻品种为汕优 64。肥料品种为尿素、钙镁磷肥、氯化钾、紫云英(早稻)和猪粪(晚稻)。

1.1.4 采样时间与方法 潮土采样时间为1996年6月12日,旱地红壤采样时间为1996年7月20日,红壤性水稻土采样时间为1996年7月24日。采样时只采0~20cm耕层土壤,每个处理随机取6个点,取完后混合制样。样品风干后过1mm和0.25mm筛备用。

#### 1.2 测试项目

- **1.2.1** 土壤腐殖质含量测定 根据曹恭(1986)<sup>[7]</sup> 的修改法,将腐殖质分为胡敏酸和富里酸两组。
- 1.2.2 腐殖质含氧功能团测定 总酸性基用氢氧化钡法测定<sup>[8]</sup>;羧基用醋酸钡法测定<sup>[8]</sup>;酚羟基用 差减法测定,即酚羟基含量=总酸性基-羧基含量。 1.2.3 腐殖质紫外吸收光谱特征测定 将纯化好
- 的胡敏酸和富里酸用 0.05 mol/ L Na HCO<sub>3</sub> 分别稀释至含碳量为 0.625 mg/ ml 和 0.678 mg/ ml,然后分别在 200.250 300 350 400 nm 波长下测定光密度,并绘制光谱图<sup>[2]</sup>。
- **1.2.4** 腐殖质可见光谱特征测定 将纯化好的胡敏酸和富里酸用 $0.05~\text{mol/L}~\text{NaHCO}_3$  分别稀释至含碳量为0.136~mg/ml,测定其在465~nm~和~665~nm波长下的光密度 $[^2]$ 。

## 2 结果与分析

#### 2.1 对土壤腐殖质组成与含量的影响

长期施用化肥、有机肥,或有机无机肥配施,均可提高潮土和旱地红壤的腐殖质含量(表 2),其中胡敏酸和富里酸含量均相应地增加,但以有机无机肥配施的效果最好。长期施用化肥对红壤性水稻土腐殖质含量影响不大,但有机无机肥配施可以提高红壤性水稻土的胡敏酸含量,从而提高总腐殖质含量。3种土壤腐殖质的胡/富比值,施肥的比不施肥的土壤中胡/富比值高,且潮土腐殖质的胡/富比值远高于旱地红壤和红壤性水稻土。这是因为北方土壤中的腐殖质以胡敏酸为主,而南方土壤中的腐殖质则以富里酸为主。红壤性水稻土的胡/富比值较

旱地红壤略高一些,说明土壤类型 利用方式和培肥 条件不同,其腐殖质的组成也不相同。

#### 2.2 对腐殖质光谱特征的影响

2.2.1 对腐殖质可见光谱特征的影响 土壤腐殖 质的 E4 值和 E4/E6 比值可作为判断土壤腐殖质复 杂程度的指标,特别是 E4 值和腐殖质的芳化度呈显 著正相关[6]。胡敏酸的光密度愈大,则分子的复杂 程度愈高,芳香核原子团多,缩合度较高;相反,较为 简单的胡敏酸则芳化度小,脂肪侧键多,其光密度也 较小。长期施肥对土壤耕层胡敏酸可见光谱特征的 影响见表 3,从表中数据可以看出,潮土的 E4和 E6 值均显著高于旱地红壤和红壤性水稻土,而 E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> 比值却明显低于旱地红壤和红壤性水稻土,表明潮 土胡敏酸分子的复杂程度远比旱地红壤和红壤性水 稻土高。施有机肥或有机无机肥配施降低潮土和旱 地红壤的 E4 和 E6 值,提高其 E4/E6 比值,单施化肥 对潮土和旱地红壤胡敏酸 E4 和 E6 值及 E4/ E6 比值 影响不大。施肥虽然可以提高红壤性水稻土胡敏酸 的 E<sub>4</sub> 和 E<sub>6</sub> 值,但对其 E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> 比值没有影响。施肥 使潮土和旱地红壤胡敏酸分子的复杂程度趋于降 低,而使红壤性水稻土胡敏酸分子的复杂程度趋于 增高,但施肥对胡敏酸光学性质的影响不如水热条 件的影响大。从旱地红壤和红壤性水稻土不施肥处 理来看,旱地红壤的 E4 值比红壤性水稻土要高一 些,说明旱地红壤的胡敏酸比红壤性水稻土缩合度 高。

长期施肥对土壤耕层富里酸可见光谱的影响与 胡敏酸不同,施有机肥或有机无机肥配施均能提高 3 种土壤富里酸的  $E_4$  和  $E_6$  值及  $E_4$ /  $E_6$  比值,且二者的效果相近,单施化肥对 3 种土壤富里酸的光学性质基本上没有影响。潮土的  $E_4$  和  $E_6$  值及  $E_4$ /  $E_6$  比值与旱地红壤接近,且远高于红壤性水稻土,说明潮土和旱地红壤富里酸分子的复杂程度比红壤性水稻土高。从表 3 还可看出,富里酸的  $E_4$  和  $E_6$  值非常低,几乎不到胡敏酸  $E_4$  和  $E_6$  的 1/10。

2.2.2 对腐殖质紫外光谱特征的影响 土壤腐殖 质是一类比较复杂的大分子有机化合物,其分子中含有大量的发色团(如 C=C和 C=O基团)和助色团(如 COH和 C=NH<sub>2</sub>),它们都在紫外光区出现吸收。测定土壤腐殖质的紫外光谱特征,可以了解它们的结构特征及其与土壤肥力的关系。长期施肥对胡敏酸紫外吸收光谱的影响见图 1,从图中曲线可以看出,除潮土 250nm 波长处的吸光值接近甚至略高于200nm处外,3种土壤胡敏酸的紫外吸收光

#### 表 2 各施肥处理土壤耕层腐殖质含量

Table 2 Contents of humus in the topsoil of three kinds of soil under different fertilization (C%)

| 土壤类型                  | 项目          | 施肥处理1) Treat ments of fertilization |                  |                |           |  |  |  |
|-----------------------|-------------|-------------------------------------|------------------|----------------|-----------|--|--|--|
| Soil type             | Ite m       | CK                                  | NPK              | OM             | NPK + OM  |  |  |  |
| 潮土 Fluvo aquic soil   | 总腐殖质        | 0.205 cB                            | 0.233 bB         | 0.220 bB       | 0.300 aA  |  |  |  |
|                       | Total humus |                                     |                  |                |           |  |  |  |
|                       | 胡敏酸         | 0 .1 40 cB                          | 0.160 bB         | 0.151 bcB      | 0.210 aA  |  |  |  |
|                       | Hu mic acid |                                     |                  |                |           |  |  |  |
|                       | 富里酸         | 0.065 cB                            | 0.073 <b>b</b> B | 0.069 bcB      | 0 .090 aA |  |  |  |
|                       | Fulvic acid |                                     |                  |                |           |  |  |  |
|                       | 胡/富比值       | 2 .1 5 b                            | 2.19 <b>b</b>    | 2 .19 <b>b</b> | 2 .33a    |  |  |  |
|                       | HA/FA       |                                     |                  |                |           |  |  |  |
| 旱地红壤 Arid red soil    | 总腐殖质        | 0.296 cB                            | 0.359 <b>b</b> B | 0.313 cB       | 0.393 aA  |  |  |  |
|                       | Total humus |                                     |                  |                |           |  |  |  |
|                       | 胡敏酸         | 0.087 cB                            | 0.110 <b>b</b> A | 0.104 bA       | 0 .133 aA |  |  |  |
|                       | Hu mic acid |                                     |                  |                |           |  |  |  |
|                       | 富里酸         | 0.209 cB                            | 0.248 bA         | 0.210 cB       | 0.260 aA  |  |  |  |
|                       | Fulvic acid |                                     |                  |                |           |  |  |  |
|                       | 胡/富比值       | 0.42 <b>b</b> B                     | 0.44 <b>b</b> B  | 0.50aA         | 0.51 a A  |  |  |  |
|                       | HA/FA       |                                     |                  |                |           |  |  |  |
| 红壤性水稻土 Paddy red soil | 总腐殖质        | 0.525 b                             | 0.520 b          |                | 0 .542 a  |  |  |  |
|                       | Total humus |                                     |                  |                |           |  |  |  |
|                       | 胡敏酸         | 0 .1 73 b                           | 0 .178 <b>b</b>  |                | 0.205 a   |  |  |  |
|                       | Hu mic acid |                                     |                  |                |           |  |  |  |
|                       | 富里酸         | 0.352 a                             | 0.342 a          |                | 0.337 a   |  |  |  |
|                       | Fulvic acid |                                     |                  |                |           |  |  |  |
|                       | 胡/富比值       | 0 .49 <b>b</b> B                    | 0.52 <b>b</b> B  |                | 0 .61 a A |  |  |  |
|                       | HA/FA       |                                     |                  |                |           |  |  |  |

<sup>1)</sup> 小写英文字母表示 0.05 水平差异显著性,大写英文字母表示 0.01 水平差异显著性,下同

The lowercase indicates the significant difference at 0.05 level, and the capital letter indicates the significant difference at 0.01 level. The same as below

表 3 长期施肥对土壤耕层胡敏酸和富里酸可见光谱的影响(消光值)

Table 3 Effect of long term fertilization on the visible spectrum of humic acid and fulvic acid in the topsoil of three kinds of soil(absorbance)

|                   |                             | 施肥处理 Treatments of fertilization |           |                   |                   |                  |                   |          |                  |  |
|-------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|----------|------------------|--|
| 土壤类型<br>Soil type | 波长<br>Wave length<br>(nm) - | 胡敏酸 Humic acid                   |           |                   |                   |                  | Fulvic acid       |          |                  |  |
|                   |                             | CK                               | NP K      | OM                | NPK+OM            | CK               | NPK               | OM       | NPK+OM           |  |
| 潮土                | 465                         | 1 .107 aA                        | 1 .103 aA | 1 .071 <b>b</b> B | 1 .071 <b>b</b> B | 0.136 dB         | 0.161 cB          | 0.233 aA | 0.196 <b>b</b> A |  |
| Fluvo aquic soil  | 665                         | 0.235 a                          | 0.231 a   | 0.220 <b>b</b>    | 0.219 <b>b</b>    | 0.011 cB         | 0.014 <b>b</b> AB | 0.017 aA | 0.015 abAB       |  |
|                   | $E_4/E_6$                   | 4.71 <b>b</b>                    | 4.77 b    | 4.87 a            | 4.90 a            | 12.32 cB         | 11 .91 cB         | 13.71 aA | 13.03 bAB        |  |
| 早地红壤              | 465                         | 0.567 aA                         | 0.475 cB  | 0.501 <b>b</b> B  | 0.490 bcB         | 0.166 <b>b</b> B | 0.189 bAB         | 0.206 aA | 0.196 abA        |  |
| Arid red soil     | 665                         | 0.082 aA                         | 0.069 bB  | 0.069 <b>b</b> B  | 0.064 <b>b</b> B  | 0.010 a          | 0.012 a           | 0.012 a  | 0.011 a          |  |
|                   | $E_4/E_6$                   | 6.96 cB                          | 6.94 cB   | 7.31 bA           | 7 .65 aA          | 16.60 b          | 16.73 <b>b</b>    | 17.90 a  | 17.82 a          |  |
| 红壤性水稻土            | 465                         | 0.507 c                          | 0.527 b   |                   | 0.587 a           | 0.091 <b>b</b>   | 0.087 b           |          | 0.108 a          |  |
| Paddy red soil    | 665                         | 0.083 b                          | 0.086 b   |                   | 0.096 a           | 0.053 b          | 0.052 <b>b</b>    |          | 0.058 a          |  |
|                   | $E_4/E_6$                   | 6.11 a                           | 6.12 a    |                   | 6.12 a            | 1 .72 <b>b</b>   | 1 .68 <b>b</b>    |          | 1 .86 a          |  |

谱的共同特征都是吸收值随波长增加而减少。从图 1 还可看出,潮土胡敏酸的紫外吸收光谱曲线明显高于旱地红壤和红壤性水稻土,旱地红壤 200nm 处的吸收值略低于红壤性水稻土,其余波长处的吸收

值与红壤性水稻土接近。长期施用化肥可以提高潮 土胡敏酸的紫外吸收值,降低旱地红壤的紫外吸收 值,对红壤性水稻土的紫外吸收值影响不大。长期 施用有机肥或有机无机肥配施只能提高3种土壤胡 敏酸在 200nm 处的紫外吸收值,但却降低 250nm 以上波长的紫外吸收值。

长期施肥对富里酸紫外吸收光谱的影响与胡敏酸不同,3种土壤富里酸的紫外吸收值比较接近。长期施用化肥、有机肥或有机无机肥配施均能提高潮土和旱地红壤富里酸的紫外吸收值,但降低红壤性水稻土富里酸的紫外吸收值。从图1还可看出,富里酸的紫外吸收值也随波长的增加而减少,但其递减速率比胡敏酸高。富里酸在200~250nm处的紫外吸收值与胡敏酸接近,但随着波长的增加,富里

酸的紫外吸收值显著低于胡敏酸,这种现象在潮土中尤为明显。

从胡敏酸和富里酸的紫外吸收光谱图中可以看出,无论是胡敏酸还是富里酸,施肥对其的影响只在短波长区明显,随着波长的增加影响减小。同时也说明,土壤腐殖质虽然是一类分子结构比较复杂的有机化合物,但其在土壤中的结构特性还是比较稳定的,施肥等耕作措施对其含量虽然影响较大,但对其结构特性影响较小。

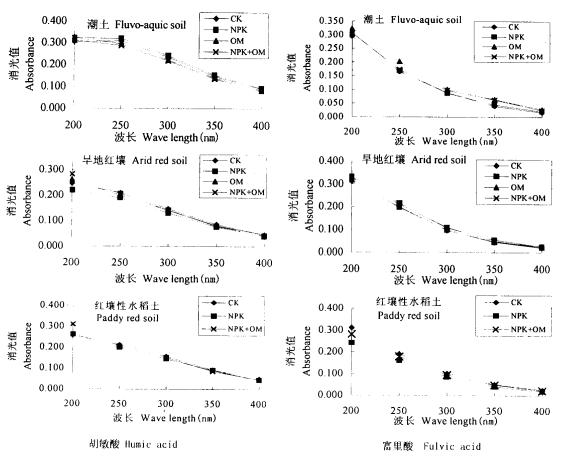


图 1 长期施肥对土壤耕层胡敏酸和富里酸紫外吸收光谱的影响

Fig.1 Effect of long-term fertilization on UV spectra of humic acid and fulvic acid in the topsoil of three kinds of soil

#### 2.3 对腐殖质含氧功能团的影响

胡敏酸结合态较活泼的功能团大部分属于含氧功能团,如羧基、酚羟基和醇羟基等。这些功能团可与土壤中的金属离子、粘土矿物、水合氧化物发生相互作用,对土壤营养元素的保持与释放,以及对土壤中所进行的物理化学和生物化学反应都有着重要影响。长期施肥对胡敏酸含氧功能团的影响见表 4。从表中数据可以看出,潮土胡敏酸的总酸性基和羧基含量均明显高于旱地红壤和红壤性水稻土,酚羟

基含量介于旱地红壤和红壤性水稻土之间,且相差不大。旱地红壤和红壤性水稻土的总酸性基含量虽然相差不大,但二者的羧基和酚羟基含量相差较大,旱地红壤的羧基含量高于红壤性水稻土,而酚羟基含量却低于红壤性水稻土。单施化肥对3种土壤胡敏酸的含氧功能团的影响不大,但施有机肥或有机无机肥配施可以提高3种土壤胡敏酸的含氧功能团含量。从表4中还可看出,胡敏酸的羧基含量显著高于酚羟基,羧基与酚羟基之比约为1~2。

长期施肥对富里酸含氧功能团的影响与胡敏酸相似。潮土的总酸性基、羧基和酚羟基含量均明显高于旱地红壤和红壤性水稻土,后两者的含氧功能团含量相差不大。长期施用有机肥或有机无机肥配施均能提高3种土壤富里酸的含氧功能团含量,单施化肥对富里酸含氧功能团含量的影响不大。富里

酸的羧基含量也远远高于酚羟基,且羧基与酚羟基之比约为6~10,远高于胡敏酸的羧基与酚羟基之比。从表4还可看出,富里酸的总酸性基和羧基含量高于胡敏酸1倍左右,而酚羟基含量却比胡敏酸低近1倍。由于酚羟基在总酸性基中所占比例较低,故富里酸有较高的代换量和移动性。

表 4 长期施肥对土壤耕层胡敏酸和富里酸含氧功能团含量的影响

Table 4 Effect of long-term fertilization on contents of oxygenic functional groups of humic acid and fulvic acid in the topsoil of three kinds of soil (m mol/g•C)

| 土壤类型<br>Soil type | 含氧功能团<br>Oxygenic -<br>functional<br>groups - | 施肥处理<br>Treat ments of fertilization |                    |                  |           |                  |                   |                    |             |  |
|-------------------|---|--------------------------------------|--------------------|------------------|-----------|------------------|-------------------|--------------------|-------------|--|
|                   |   |                                      | 胡敏酸                | Hu mic acid      |           | 富里酸 Fulvic acid  |                   |                    |             |  |
|                   |   | CK                                   | NPK                | OM               | NPK+OM    | CK               | NPK               | OM                 | NPK+OM      |  |
| 潮土                | 总酸性基  | 14.64 cB                             | 15.46 bcB          | 16.46 bAB        | 17.80 aA  | 27 .65 dB        | 29 .12 cB         | 31 .08 <b>b</b> AB | 33 .09 aA   |  |
| Fluvo aquic soil  | Total acidic groups<br>羧基                     | 9 .84 cB                             | 10.44 bcB          | 10.88 <b>b</b> В | 12.10 aA  | 23 .95 cB        | 25 .25 bAB        | 26 .95 bAB         | 28 .68 aA   |  |
|                   | Carboxyl groups<br>酚羟基                        | 4 .80 bB                             | 5 .02 <b>b</b> AB  | 5 .58 aA         | 5 .70 aA  | 3.70 c           | 3 .87 c           | 4.13 <b>b</b>      | 4.41 a      |  |
| 旱地红壤              | Phenolic hydroxyl groups<br>总酸性基              | 11 .80 cB                            | 11 .20 cB          | 13 .20 bA        | 14.40 aA  | 21 .73 cB        | 22 .53 bc AB      | 25 .23 aA          | 24 .72 ab A |  |
| Arid red soil     | Total acidic groups<br>羧基                     | 7 .34 cB                             | 7.01 cB            | 8.11 <b>b</b> AB | 8 .86 aA  | 18.87 <b>b</b> B | 19.58 <b>b</b> B  | 22 .16 aA          | 21 .54 aA   |  |
|                   | Carboxyl groups<br>酚羟基                        | 4 .46 cB                             | 4.22 cB            | 5.09 bA          | 5 .54 aA  | 2.86 с           | 2.95bc            | 3.07 ab            | 3 .18 a     |  |
| 红壤性水稻土            | Phenolic hydroxyl groups<br>总酸性基              | 10 .54 cB                            | 11 .87 <b>b</b> AB |                  | 13 .28 aA | 20 .05 bB        | 21 .31 <b>b</b> B |                    | 24 .82 aA   |  |
| Paddy red soil    | Total acidic groups<br>羧基                     | 5 .33 b                              | 5 .30 b            |                  | 6.12 a    | 17.72 bB         | 18.76 <b>b</b> B  |                    | 21 .85 aA   |  |
|                   | Carboxyl groups<br>酚羟基                        | 5 .68 cB                             | 6.57 bAB           |                  | 7 .16 aA  | 2.33 cB          | 2.55 bB           |                    | 2 .97 aA    |  |
|                   | Phenolic hydroxyl groups                      |                                      |                    |                  |           |                  |                   |                    |             |  |

### 3 讨论

土壤中有机物质的种类很多,但对土壤肥力影响最大的是腐殖质。土壤腐殖质是土壤有机质在土壤中形成的一类特殊的高分子化合物,土壤腐殖质的积累,在很大程度上影响着土壤肥力。本研究表明,长期施用化肥、有机肥,或有机无机肥配施,均能提高潮土、旱地红壤和红壤性水稻土的腐殖质含量,其中胡敏酸和富里酸含量均相应地增加,但以有机无机肥配施的效果最好。这与前人的研究结果相似[4,6,9~11]。施有机肥或有机无机肥配施还能增加腐殖质中胡敏酸的比例,降低富里酸的比例,即提高土壤腐殖质的胡/富比值。单施化肥对土壤胡/富比值的影响因土而异,单施化肥可以提高旱地红壤的胡/富比值,降低红壤性水稻土的胡/富比值,对潮土的胡/富比值影响不大。

腐殖质的作用在很大程度上取决于腐殖酸表面 大量功能团的含量。胡敏酸中较活泼的功能团大部 分属于含氧功能团.如羧基、酚羟基和醇羟基等。这 些功能团可与土壤中的金属离子、粘土矿物、水合氧 化物发生相互作用,对土壤营养元素的保持与释放, 以及对土壤中所进行的物理化学和生物化学反应都 有着重要影响。胡敏酸甲氧基功能团的含量多寡是 衡量土壤腐殖质化的重要指标,胡敏酸甲氧基含量 增加,说明土壤有机质腐殖质化程度加剧。本研究 表明,长期施用有机肥或有机无机肥配施均能提高 3 种土壤胡敏酸和富里酸的总酸性基、羧基和酚羟 基含量,单施化肥对胡敏酸和富里酸含氧功能团含 量的影响不大。但张夫道(1995)<sup>[4]</sup>和 • евцова 等 (1989)[6]的研究表明,有机肥或化肥均可提高胡敏 酸的酚羟基和甲氧基含量,降低羧基含量。这可能 与土壤类型、定位试验的时间长短、肥料种类以及施 肥量的多少有关。本研究还表明,富里酸的总酸性基和羧基含量高于胡敏酸 1 倍左右,而酚羟基含量却比胡敏酸低近 1 倍。这与彭福泉等(1985)<sup>[1]</sup>和Schnitzer(1977)<sup>[3]</sup>的研究结果相似。由于酚羟基在总酸性基中所占比例较低,故富里酸有较高的代换量和移动性。

长期施肥也影响土壤腐殖质的光学性质。施有机肥或有机无机肥配施降低潮土和旱地红壤的  $E_4$ 和  $E_6$ 值,提高红壤性水稻土胡敏酸的  $E_4$ 和  $E_6$ 值。单施化肥也能提高红壤性水稻土胡敏酸的  $E_4$ 和  $E_6$ 值,但对潮土和旱地红壤胡敏酸  $E_4$ 和  $E_6$ 值影响不大。长期施肥对土壤耕层富里酸可见光谱的影响与胡敏酸不同,施有机肥或有机无机肥配施均能提高3种土壤富里酸的  $E_4$ 和  $E_6$ 值,单施化肥对3种土壤富里酸的  $E_4$ 和  $E_6$ 值,基本上没有影响。Ndayeyamiye等(1989)[5]的研究表明,长期施用农家肥和猪粪液的土壤腐殖质的相对数量虽然无显著差异,但农家肥处理的土壤胡敏酸中的有机碳含量和  $E_4/E_6$ 比值均高于猪粪液处理。

长期施用有机肥或有机无机肥配施均能提高 3 种土壤胡敏酸和富里酸的紫外吸收光谱值,但这种 作用只在短波长方向明显,随着波长的增加影响减 小。单施化肥也可以提高富里酸的紫外吸收值,但 只能提高潮土胡敏酸的紫外吸收值。

施肥虽然影响土壤腐殖质的含氧功能团含量和光学性质,但施肥的影响不如土壤类型的影响显著。说明土壤腐殖质虽然是一类分子结构比较复杂的有机化合物,但其在土壤中的结构特性还是比较稳定的,施肥等耕作措施对其含量虽然影响较大,但对其结构特性影响较小,土壤腐殖质的结构和特性主要与土壤的水热状况有关[2]。

#### References:

- [1] Peng F Q, et al. Study on properties of soil humus in China. Acta Pedologica Sinica, 1985, 22(1):64 74. (in Chinese) 彭福泉,等. 我国几种土壤中腐殖质性质的研究. 土壤学报, 1985, 22(1):64 74.
- [2] Yan C S. Research Method of Soil Fertility. Beijing: Agricultural Press, 1988.(in Chinese) 严昶升. 土壤肥力研究方法,北京:农业出版社,1988.
- [3] Schnitzer M, et al. Determination of acidity in soil organic matter, Soil Sci. Amer. Proc. 1965, 29:274 277.
- [4] Zhang F D. Dynamic and balance of soil nutrients under long term fertilization conditions. I. The effects of fertilization on accumulation of soil humus and its qualities. Plant Nutrition and Fertilizer Sciences, 1995, 1(3-4):10-21. (in Chinese) 张夫道. 长期施肥条件下土壤养分的动态和平衡. I. 对土壤腐殖质积累及其品质的影响. 植物营养与肥料学报, 1995, 1(3-4):10-21.
- [5] Ndayeyamiye A, et al. Effect of long-term pig slurry and solid cattle manure application on soil chemical and biological properties. Canadian Journal of soil science, 1989, 69(1):39 - 47.
- [ 6 ] Шевцова. Гумусное состояние черноземных почв при длите льном прменении удобрений. Агрохимия, 1989, (12): 41-47.
- [7] Cao G. Opinions of amendment on the analysis method of soil humus. Soils and Fertilizers,1986,(2):46-47.(in Chinese) 曹 恭. 对土壤腐殖质分析方法的改进意见. 土壤肥料,1986,(2):46-47.
- [8] Schnitzer M. Recent findings on the characterization of humic substances extracted from soil from widely differing climatic zones, in proc. symposium on soil organic matter studies, braunschweig, International Atomic Energy Agence, Vienna, 1977: 117-131
- [9] Zhou G Y, et al. Research on long-term fertilization of Dark Loessial Soils in rainfed area. Soils and Fertilizers, 1991,(1):10-13.(in Chinese)
  周广业,等.旱塬黑垆土肥料长期定位研究.土壤肥料,1991,
- [10] Lai Q W,et al. Effects of successive application of inorganic fertilizer on the content of organic matter in red paddy soil. Soils and Fertilizers, 1991, (1):4-7. (in Chinese) 赖庆旺,等.无机肥连施对红壤性水稻土有机质消长的影响. 土壤肥料, 1991, (1):4-7.
- [11] Черников. Изменение качественного состава гумуса дерновоподзо листой почвы при длительном прменении у добрений. Известия ТСХА, 1988, (4):52 - 57.