

氧化/磺化腐殖酸对潮土中 Cu、Zn、Fe、Mn 有效性的影响

孙静悦, 袁亮, 林治安, 张水勤, 赵秉强, 李燕婷*

(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/农业部植物营养与肥料重点实验室, 北京 100081)

摘要:【目的】研究比较改性腐殖酸对潮土微量元素有效性的影响及其作用机理, 以期为开发提高微量元素有效性的专用腐殖酸功能材料提供科学依据。【方法】采用土壤培养法, 将腐殖酸 (HA)、氧化腐殖酸 (YHA) 和磺化腐殖酸 (SHA) 分别按 30、100、300 mg/kg 用量与干土混匀装入培养瓶中, 调节含水量至田间持水量的 60%, 置于 25℃ 人工气候箱中进行恒温培养, 并保持土壤湿度恒定。分别在培养第 3、7、15、30、60 天取样, 测定土壤有效铜、锌、铁、锰含量。【结果】三种腐殖酸对土壤 Cu、Zn、Fe、Mn 有效性的影响大小依次为 HA>YHA>SHA。施用 30~300 mg/kg 腐殖酸 (HA) 可显著提高土壤有效铜含量, 特别是在 15~30 天内, 土壤有效铜含量提升幅度可达 51.3%, 明显优于氧化腐殖酸和磺化腐殖酸; 施用三种腐殖酸 30~300 mg/kg 可在 15 天内增加土壤有效锌含量, 其中以腐殖酸 (HA) 效果最好, 土壤有效锌含量增幅可达 11.8%~20.3%, 优于氧化腐殖酸、磺化腐殖酸; 30~100 mg/kg 用量下, 施用腐殖酸 (HA) 可在 15 天内使土壤有效锰含量提升 5.6%, 效果优于氧化腐殖酸和磺化腐殖酸, 300 mg/kg 用量下, 磺化腐殖酸可使土壤有效锰含量提升 13.6%; 施用 30~300 mg/kg 的腐殖酸 (HA) 一周后, 土壤有效铁含量提高 4.3%~7.2%, 磺化腐殖酸或氧化腐殖酸用量分别在 30 mg/kg 和 300 mg/kg 时可提高土壤铁有效性。【结论】施用腐殖酸可显著提升潮土铜的有效性, 但对潮土锌、锰、铁有效性的影响呈现出阶段性变化, 不同结构腐殖酸对潮土微量元素有效性的影响差异较大, 以 HA 对元素有效性的影响最大。因此, 腐殖酸应用于提升微量元素有效性时, 需考虑腐殖酸本身性质及施用时期等因素。

关键词: 腐殖酸; 氧化腐殖酸; 磺化腐殖酸; 微量元素有效性

Effects of oxidized/sulphonated humic acid on the availability of Cu, Zn, Fe and Mn in fluvo-aquic soil

SUN Jing-yue, YUAN Liang, LIN Zhi-an, ZHANG Shui-qin, ZHAO Bing-qiang, LI Yan-ting*

(*Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences /Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer, Ministry of Agriculture, Beijing 100081, China*)

Abstract: 【Objectives】The paper studied the effects and acting mechanism of humic acids with different structures on the availability of micronutrient elements, which will help choosing proper humic acids to make functional specific fertilizers containing micronutrient elements. 【Methods】Indoor thermostatic incubation method was adopted using fluvo-aquic soil as tested material. The tested humic acids included the original humic acid (HA), oxidized humic acid (YHA) and sulfonated humic acid (SHA), each of them was mixed with dry soil in ratio of 30, 100 and 300 mg/kg, respectively. The soil water content was adjusted to 60% of the field water holding capacity before loaded into a culture bottle. The treated soils were cultured at 25℃ inside an artificial growth chamber. Samples were taken at the 3rd, 7th, 15th, 30th and 60th day of culture to determine the available copper, zinc, iron and manganese contents. 【Results】The effects of three humic acids on the availability of Cu, Zn, Fe and Mn in soil were in order of HA>YHA>SHA. 1) HA of 30–300 mg/kg significantly increased the available Cu content in the soil, especially within 15–30 days it was increased by 51.3%, significantly higher

收稿日期: 2018-11-21 接受日期: 2019-04-12

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFD0200402)。

联系方式: 孙静悦 E-mail: jingyuesun2017@163.com; * 通信作者 李燕婷 Tel: 010-82108664, E-mail: liyanting@caas.cn

than YHA and SHA did. 2) The available Zn content in the soil increased within 15 days of culture, the increase by 30–300 mg/kg HA were 11.8%–20.3%, significantly higher than those by YHA and SHA. 3) HA increased the soil available Mn content by 5.6% within 15 days' culture, and the increase was higher than that by YHA and SHA. SHA increased available Mn by 13.6% when the application rate was 300 mg/kg. 4) After applying 30–300 mg/kg HA, the soil available Fe content was increased by 4.3%–7.2%, and the application of SHA or YHA increased the iron availability of the soil only at 30 mg/kg and 300 mg/kg, respectively.

【 Conclusions 】 The application of humic acid can significantly improve the availability of copper in fluvo-aquic soil, but the effect on the availability of zinc, manganese and iron in fluvo-aquic soil shows a phase change. The effect of different structure humic acids on the availability of micronutrient elements in fluvo-aquic soil is quite different. HA has the greatest influence on the availability of those elements. In view of this, when humic acid is used to enhance the availability of micronutrient elements, factors such as the nature of the humic acid and the application period should be considered.

Key words: humic acid; oxidized humic acid; sulfonated humic acid; micronutrient availability

土壤对植物必需营养元素尤其是微量元素的供给, 不仅与土壤中该元素的总量有关, 更取决于其生物有效性, 而营养元素的生物有效性取决于其在土壤中的化学存在形态, 其中, 以溶解态和可交换态存在的元素最易被植物吸收利用, 是土壤中短期内最具生物有效性的组分^[1-3]。我国华北地区的石灰性土壤具有较高的 pH 值和碳酸钙含量, 导致土壤中微量元素的有效性不高^[4-6]。

腐殖酸作为天然有机高分子化合物, 含有羧基、羰基、羟基、醌基等多种官能团, 具有较高的反应活性, 广泛存在于褐煤、风化煤、泥炭等自然资源中^[7-8]。当腐殖酸物质进入土壤后, 能够通过离子交换、吸附、络合、螯合等反应来影响土壤中微量元素的生物有效性^[9-12]。近年来, 国内外学者关于腐殖酸与微量元素有效性方面的研究结论不一, 有研究表明, 腐殖酸能够增加土壤中微量元素的有效性, 促进植株对微量元素的吸收^[13-18], 但也有研究表明腐殖酸能够与微量元素形成沉淀, 从而使微量元素的生物有效性降低^[9, 19-21], 有研究者认为研究结论之所以不一致可能与腐殖酸本身的来源或结构不同有关, 腐殖酸中参与反应的官能团种类、数量和性质上的差异会导致络合稳定性不同^[22], 进而影响微量元素的有效性, 将腐殖酸进行人工改性是获得不同结构腐殖酸的快速手段, 氧化和磺化是较为安全环保的腐殖酸改性方式且不引入杂质^[23]。然而, 改性腐殖酸提高土壤微量元素有效性的效果研究还较少, 鉴于此, 本研究以风化煤腐殖酸为原材料, 通过氧化和磺化技术获得改性腐殖酸, 比较了改性前后的腐殖酸材料对土壤微量元素有效性的影响, 结合腐殖酸的结构特征分析产生这些效果差异的原因, 以

期为开发提高微量元素有效性的腐殖酸功能材料提供科学依据。

1 材料与amp;方法

1.1 供试材料

1.1.1 土壤 供试土壤采自中国农业科学院德州盐碱土改良实验站禹城试验基地连续三年未施用任何肥料的匀地试验场, 土壤类型为潮土, 质地为轻壤。采集 0—20 cm 耕层土壤, 自然风干, 过 1 mm 筛, 混匀备用。其基本理化性质如下: pH 7.98、有机质 10.06 g/kg、有效铜 1.32 mg/kg、有效锌 1.73 mg/kg、有效铁 5.46 mg/kg、有效锰 2.09 mg/kg。

1.1.2 腐殖酸 供试腐殖酸为风化煤腐殖酸(以下简称腐殖酸, HA), 产地内蒙古。采用 4 因素 3 水平正交试验设计进行腐殖酸的双氧水氧化改性及亚硫酸钠磺化改性, 分别获得研究目标产物氧化腐殖酸(YHA)和磺化腐殖酸(SHA)。HA、YHA 和 SHA 的基本性质见表 1。

1.2 试验方法

每个腐殖酸设 30、100、300 mg/kg 三个添加量, 以不施任何腐殖酸为对照, 共 10 个处理。将不同腐殖酸(HA、YHA、SHA)分别按不同用量与 500 g 干土混匀, 装入培养瓶中, 调节含水量至田间持水量的 60%, 置于 25℃ 人工气候箱中进行恒温培养, 并保持土壤湿度恒定, 每个处理重复 3 次。

分别在培养后第 3、7、15、30、60 天采样, 所采土壤样品自然风干, 研磨过 1 mm 筛。土壤 pH(土水比 1 : 2.5) 测定采用电位法; 有机质测定采用

表 1 腐殖酸基本性质
Table 1 Basic characteristic of humic acids

腐殖酸类型 Humic acid type	pH	E4/E6 ratio	元素含量 (% , 以干燥无灰基计)* Elemental content				
			C	H	O	N	S
腐殖酸 Humic acid (HA)	8.60	3.19	51.19	3.74	42.36	1.07	1.11
氧化腐殖酸 Oxidized humic acid (YHA)	8.63	3.73	49.02	3.63	43.85	1.09	1.07
磺化腐殖酸 Sulphonated humic acid (SHA)	8.69	4.00	31.96	2.67	53.62	0.67	10.22

注 (Note): E4/E6 值是指腐殖酸碱溶液在 425 nm 和 625 nm 处吸光值的比值 E4/E6 is the ratio of 425 nm to 625 nm in humic acid solution. *—计算各腐殖酸元素含量时, 扣除灰分后所得各元素百分比 Percentage was calculated after deduction of ashes.

K₂Cr₂O₇-H₂SO₄ 消化法; 土壤有效 Cu、Zn、Fe 用 pH 7.30 的 0.005 mol/L DTPA 浸提剂提取, 有效 Mn 用 1 mol/L 的中性 NH₄OA_c 溶液提取^[24], 各提取液中相应有效元素含量均用电感耦合等离子发射光谱仪 (ICP-AES) 测定。

1.3 数据处理

分别采用 Origin 9.0、SPSS17.0 和 Duncan 新复极差法对数据进行作图和统计分析。

2 结果与分析

2.1 氧化和磺化改性对腐殖酸结构的影响

由图 1 可知, 三种腐殖酸样品的谱线峰型在波数 4000~1250 cm⁻¹ 段整体相近, 在波数 1250~500 cm⁻¹ 段差异较大, 都有以下 4 个主要红外吸收峰: 1) 1580 cm⁻¹ 波长处, 芳烃 C=C 伸缩振动、羧基对称伸缩、N-H 弯曲变形和 C=N 伸展; 2) 1380 cm⁻¹ 波长处, 酚羟基中的 O-H 和 C-O 伸缩、烷烃 -CH₂ 和 -CH₃ 中 C-H 变形和 COO⁻ 的反对称伸缩; 3) 1108 cm⁻¹ 波长处, 饱和醚、多糖或多糖类物质的 C-O 伸

缩; 4) 622 cm⁻¹ 波长处, 炔烃 C-H 弯曲振动。进一步分析可知, 同一官能团在不同样品中振动强度存在一定的差异。与腐殖酸 (HA) 相比, 氧化腐殖酸 (YHA) 在 1580 cm⁻¹、1380 cm⁻¹ 波长处振动强度略有增加; 而磺化腐殖酸 (SHA) 在 1108 cm⁻¹、622 cm⁻¹ 波长处吸收峰明显增强, 并在 1193 cm⁻¹ 处产生磺酸基反对称伸缩振动, 在 971 cm⁻¹ 处产生硫氧 S-O 伸缩。由此可见, 氧化和磺化均改变了腐殖酸结构中官能团的数量 (羧基, 酚羟基), 而磺化还增加了官能团的种类 (磺酸基), 总之, 磺化改性对其结构影响较大。

由表 2 可以看出, 所有腐殖酸样品结构中均以芳香碳 (110~145 ppm) 含量最高, 以该种形式存在的碳占全部含碳官能团的 59.40%~63.35%, 烷基碳 (0~63 ppm) 以及和糖、多糖相关的氧烷基碳 (63~110 ppm) 之和占全部含碳官能团的 22.52%~31.72%, 其次为酚羟基和羧基碳 (145~190 ppm), 占全部含碳官能团的 8.88%~15.0%; 酮基/醛基碳 (190~220 ppm) 占全部含碳官能团的比例最小, 在 1% 左右。同一官能团在不同样品中的相对含量也存在较大的差异。HA 经过氧化改性后芳香碳含量降低 4.29%, 烷基/氧烷基碳增加 2.31%, 同时酚羟基碳、羧基碳、酮/醛基碳含量增加; 磺化使腐殖酸芳香碳含量降低 3.95%, 烷基/氧烷基碳增加 9.19%, 而酚羟基碳、羧基碳、酮/醛基碳含量明显减少。总体来看, YHA 与 HA 的结构具有较大的相似性, 而 SHA 与 HA 的结构差别较大。

2.2 不同腐殖酸对潮土 pH 的影响

由表 3 可以看出, 与对照处理相比, 施用 HA 30、100、300 mg/kg, 在培养前期 (3~15 d) 土壤 pH 变化较大, 特别是培养 3 天时, 土壤 pH 显著增加, 较 CK 提高了 0.19~0.34 个单位; 施用 YHA

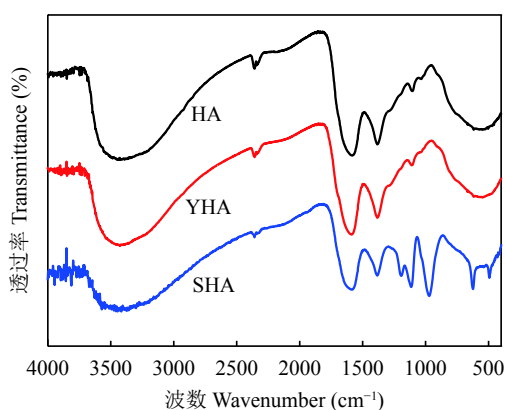


图 1 腐殖酸的傅里叶变换红外图谱
Fig. 1 FTIR spectra of humic acids

表 2 腐殖酸的不同位移区官能团的相对比例 (%)

Table 2 Relative proportions of functional groups in the humic acids in the chemical shift regions

样品 Sample	烷基碳 Alkyl C (0~63 ppm*)	氧烷基碳 O-alkyl C (63~110 ppm)	芳香碳 Aromatic C (110~145 ppm)	酚羟基碳 Phenolic C (145~165 ppm)	羧基碳 Carboxyl C (165~190 ppm)	酮/醛基碳 Ketones/aldehydes C (190~220 ppm)
腐殖酸 HA	9.05	13.47	63.35	5.56	8.31	0.26
氧化腐殖酸 YHA	10.29	14.54	59.06	6.17	8.85	1.08
磺化腐殖酸 SHA	13.36	18.36	59.40	3.29	5.58	0.02

注 (Note): *—核磁共振分析中腐殖酸各官能团的化学位移 Unit of chemical shifts of functional groups in humic acids during NMR analysis.

表 3 腐殖酸对土壤 pH 的影响

Table 3 Effects of humic acids on soil pH

腐殖酸 Humic acid	添加量 (mg/kg) Treatment rate	培养时间 Incubation time (d)				
		3	7	15	30	60
CK	0	7.90 d	7.91 bc	8.05 bc	8.03 de	7.96 d
腐殖酸 HA	30	8.24 a	7.92 abc	8.12 ab	8.08 bc	7.97 cd
	100	8.13 ab	7.95 a	8.12 a	8.12 a	7.97 cd
	300	8.09 abc	7.89 bc	8.04 c	8.03 de	8.01 ab
	300	8.09 abc	7.89 bc	8.04 c	8.03 de	8.01 ab
氧化腐殖酸 YHA	30	8.10 abc	7.88 bc	8.08 abc	8.05 cde	8.00 abc
	100	8.07 bc	7.87 c	8.08 abc	8.07 bc	7.98 bcd
	300	8.07 bc	7.91 bc	8.09 abc	8.09 ab	7.98 bcd
磺化腐殖酸 SHA	30	7.98 bcd	7.92 abc	8.06 abc	8.07 bc	7.98 bcd
	100	7.96 bcd	7.92 abc	8.06 abc	8.07 bc	8.02 a
	300	7.95 cd	7.93 ab	8.04 c	8.07 bc	8.01 ab

注 (Note): 同列数值后不同字母表示处理间差异达 5% 显著水平 Different letters in a column mean significant difference among treatments at the 5% level.

30、100、300 mg/kg 后, 土壤 pH 在培养期内较 CK 增加 0~0.20 个单位; 施用 SHA 30、100、300 mg/kg, 在培养期内较 CK 增加 0.01~0.06 个单位。

2.3 不同腐殖酸对潮土铜有效性的影响

根据试验结果 (图 2), 各腐殖酸的不同用量在不同培养期内对土壤铜有效性影响不同。一周 (7 d) 内, 除 HA 100 及 300 mg/kg 在第 7 天使有效铜含量降低外, 其他处理均增加土壤铜有效性。一周后, 与 CK 相比, 施用 30~100 mg/kg 的 HA 和 YHA 土壤有效铜含量分别提高了 31.2%、28.5%、13.8%、16.4%, 而 SHA 30 及 100 mg/kg 土壤有效铜含量与 CK 无显著差异; 施用 300 mg/kg 的 HA、YHA 和 SHA 均可显著提升土壤铜的有效性, 有效铜含量分别提高了 32.0%、12.9%、15.7%。

2.4 不同腐殖酸对潮土锌有效性的影响

由图 3 可以看出, 腐殖酸对土壤有效锌含量的

影响呈现阶段性变化。7~15 天内, 施用 30~300 mg/kg 三种腐殖酸均可增加土壤有效锌含量, 其中以 HA 效果最佳, 第 15 天土壤有效锌含量增加了 11.8%~20.3%, 与 CK 差异显著, 其次为 YHA, 土壤有效锌含量增加了 3.8%~9.3%。15~60 天, 施用三种腐殖酸显著降低了土壤有效锌含量, 至 30 天时降低了 11.3%~18.6%, 以 HA 对土壤有效锌含量降低作用最大, 但同一用量下不同腐殖酸处理间差异不显著。

2.5 不同腐殖酸对潮土锰有效性的影响

图 4 表明, 在培养期间, 施用腐殖酸 15 天可提高土壤锰有效性, 30~100 mg/kg 用量下, 以 HA 作用最明显, 土壤有效锰含量最多可提高 5.6%, 与 CK 差异显著, 300 mg/kg 用量时, SHA 使土壤有效锰含量较 CK 提高 13.6%, 与 CK 差异显著。15 天后, 施用腐殖酸 HA、YHA、SHA 土壤有效锰含量

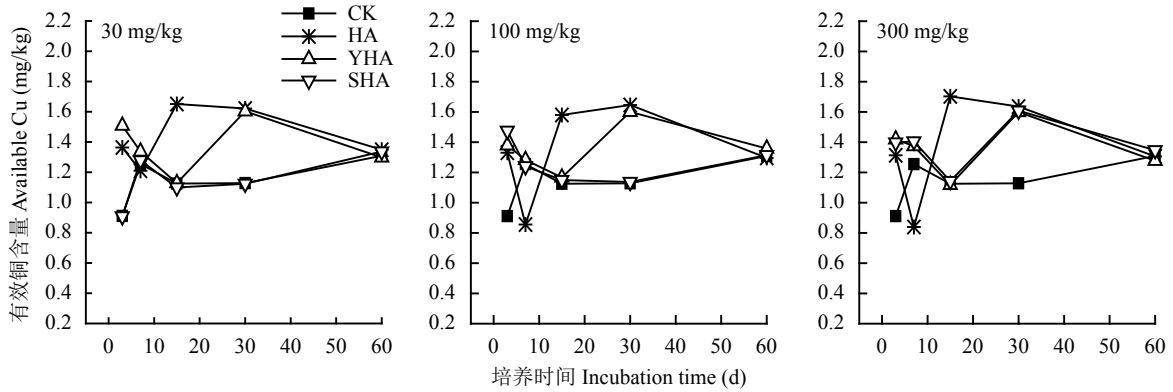


图 2 不同腐殖酸及用量对土壤铜有效性的影响

Fig. 2 Effect of different humic acids and rates on the availability of copper in soil

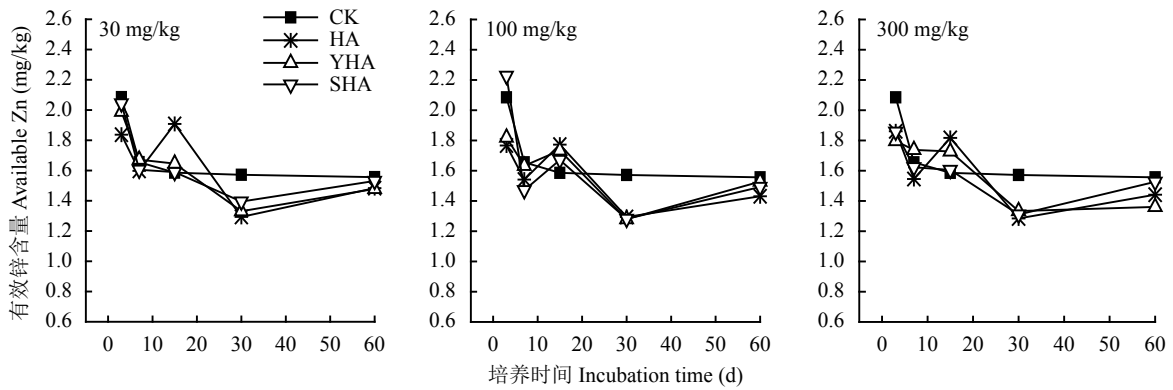


图 3 不同腐殖酸及用量对土壤锌有效性的影响

Fig. 3 Effect of different humic acids and rates on the availability of zinc in soil

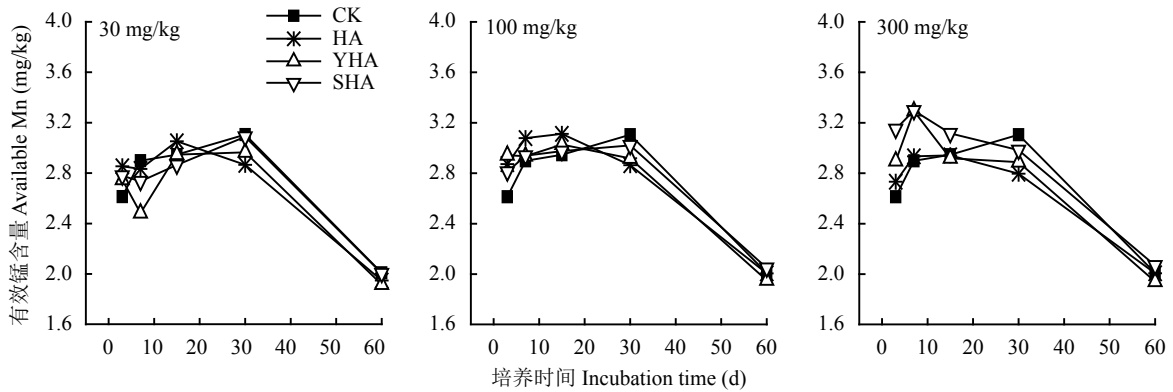


图 4 不同腐殖酸及用量对土壤锰有效性的影响

Fig. 4 Effect of different humic acids and rates on the availability of manganese in soil

较 CK 分别降低 8.5%、5.9%、2.4%，其中 HA 的作用最明显，30~100 mg/kg 用量下，土壤有效锰含量降低了 7.7%~10.0%，与 CK 差异显著。

2.6 不同腐殖酸对潮土铁有效性的影响

由图 5 可知，施用 HA、YHA 和 SHA 三种腐殖酸一周 (7 d) 均降低了土壤中铁元素的有效性；而培养 15 天，土壤铁有效性增加，与 CK 相比，施用

HA30~300 mg/kg 可使土壤有效铁含量增加 4.3%~7.2%，施用 SHA30 mg/kg 土壤铁有效性增加 4.3%，施用 YHA300 mg/kg 土壤铁有效性增加 6.8%；之后，各处理土壤有效铁含量下降，处理间无显著差异。

3 讨论

土壤微量营养元素的移动、积累及其有效性与

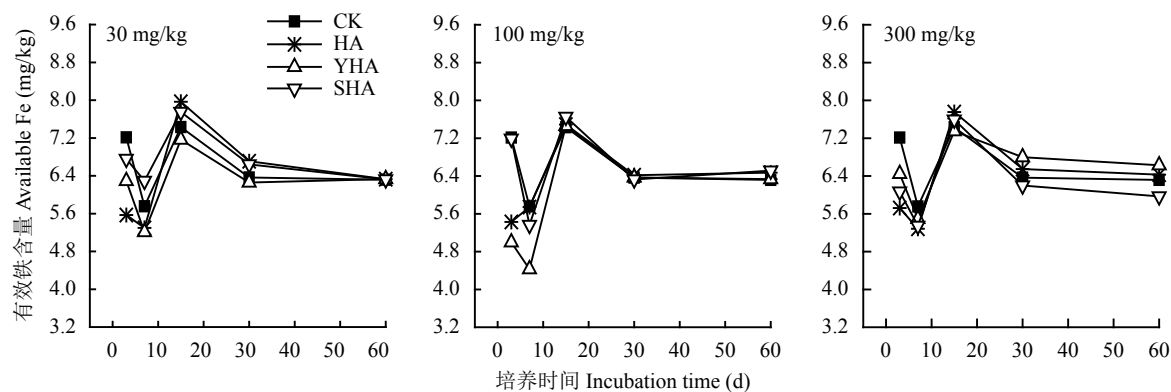


图5 不同腐殖酸及用量对土壤铁有效性的影响

Fig. 5 Effect of different humic acids and rates on the availability of iron in soil

土壤中有机物有很大关系^[25], 腐殖酸作为一种外源有机物添加至土壤中, 由于其结构的复杂性(分子量、官能团), 与土壤中元素反应既能生成可溶性配合物, 也能生成不溶性配合物, 因此, 具有增加或降低其有效性的双重作用, 影响土壤微量营养元素的赋存状态^[26], 不同结构腐殖酸官能团种类、数量和性质上的差异会导致其金属配合物稳定性不同^[27]。

当腐殖酸施入土壤后, 由于存在离子间的竞争作用, 腐殖酸对铜元素有效性的影响大于锌、铁和锰^[27]。施用腐殖酸能够增加土壤中铜的有效性(图2), 这与刘平等^[28-29]的研究结果一致。试验中, 磺化腐殖酸对土壤中有效态铜含量的提升效果弱于其他两种腐殖酸, 可能是由于磺化腐殖酸中羧基和脂族氮配体等能够与铜配位^[30-32]的位点相对减少, 使得其与铜离子形成的配合物不稳定, 容易重新被土壤矿物所吸附^[33-34]。但也有研究认为腐殖酸中磺酸基基团能够与铜强配位^[35], 本试验中, 腐殖酸经过磺化改性后, 磺酸基含量明显增加(图1)使得配位能力随之增加, 但这种较强配合倾向可能使被配合的铜较难释放而失去有效性。由于腐殖酸对微量元素的移动和对植物营养的价值取决于配合物的稳定性, 较弱或较强的配合作用均不利于土壤中有效铜含量的增加, 因此, 腐殖酸(HA)和氧化腐殖酸(YHA)较磺化腐殖酸(SHA)更容易活化土壤中的铜, 在本试验中, 30~100 mg/kg用量下, 腐殖酸(HA)对土壤铜的活化作用明显优于磺化腐殖酸(SHA)。

在石灰性土壤中, 由于高pH值和CaCO₃含量, 腐殖酸与锌、锰的配合物具有低稳定性^[36], 当腐殖酸施入土壤后, 腐殖酸中小分子组分的酚羟基和弱酸性的羧基首先与锌、锰元素以较弱的键形成可溶性配合物, 减少了锌、锰元素离子在土壤表面的

吸附, 提高了其有效性^[37-38]。随着时间的延长, 配合物重新被土壤矿物吸附, 而且腐殖酸中大分子组分的强酸性羧基能够以稳定的形式吸附锌、锰, 形成较强的配位键^[39], 从而使土壤中锌、锰元素有效性降低, 这可能是试验培养期间各腐殖酸处理土壤中锌、锰有效态含量波动较大且具有阶段性(图3、图4)的原因之一, 具体表现为腐殖酸并非总是活化或者钝化土壤中的微量元素, 在培养15天, 腐殖酸对土壤锌和锰有活化作用, 而之后则起到钝化作用, 这与前人的研究结果^[17,40-41]类似。腐殖酸(HA)和氧化腐殖酸(YHA)由于具有较多的羧基、酚羟基等含氧官能团(表2), 配位能力增强, 因此, 在培养后期其对锌、锰元素的钝化作用要强于磺化腐殖酸(SHA)。腐殖酸对土壤中锌、锰元素的作用相似, 也可能与腐殖酸和锌、锰的亲合力相似^[17,42]有关。

试验中, 不同腐殖酸对土壤铁有效性的影响虽然也呈现出阶段性, 但规律不明显, 这可能是土壤pH与腐殖酸加入共同作用的结果。石灰性土壤中铁的有效性受pH值影响较大, 每升高1个pH值单位, 铁的溶解度将降低1000倍^[43], 培养初期(0~7天)各腐殖酸处理土壤有效铁含量的大量降低可能与土壤pH升高有关。另外, 许多研究表明, 腐殖酸与铁的配合作用可能与其分子量大小和羧化程度有关, 羧基是铁的主要结合位点^[44-46], 具有高羧化度的化合物作为铁的强配体, 而具有较低羧化度的化合物将作为较弱的配体^[47-48]。因此, 培养0~30天, 腐殖酸(HA)和氧化腐殖酸(YHA)由于具有较多的羧基基团, 易与铁形成相对稳定的配合物, 而磺化腐殖酸(SHA)由于羧基含量减少(表2)以及分子量降低, 易与铁形成不稳定的配合物, 随着时间的延长, 在培养后期(30~60天), 由于磺化腐殖酸(SHA)与铁形成

的配合物中的铁可能会重新被土壤矿物吸附^[17,49]。因此在不同的培养期, 腐殖酸对土壤铁的有效性不同。由于铁元素为变价元素, 有机铁配合物稳定性也易受土壤氧化还原作用的影响^[50], 在本试验中, 不同种类腐殖酸对土壤铁有效性的影响规律不明显可能与此有关。

另外, 在本试验条件下, 通过磺化改性所得到的磺化腐殖酸 (SHA) 与腐殖酸 (HA)、氧化腐殖酸 (YHA) 在元素含量上差异较大, 特别是碳含量相对降低较多 (表 1), 可能是由于在磺化改性过程中引入了较多的硫和氧元素所致, 傅里叶变换红外光谱分析结果也表明, 磺化腐殖酸分别在 1193 cm^{-1} 、 971 cm^{-1} 处产生较强的磺酸基反对称伸缩振动和硫氧 (S-O) 伸缩振动 (图 1)。但限于本试验研究方法和测试手段, 磺化改性后的腐殖酸结构组成尚不能明确, 这将在后续研究中进一步探究。

4 结论

在本试验条件下, 腐殖酸 (HA)、氧化腐殖酸 (YHA) 和磺化腐殖酸 (SHA) 三种不同结构腐殖酸对潮土中同一微量元素有效性的影响不同, 总体来说, 对铜元素有效性的影响大于锌、锰和铁。

三种腐殖酸对潮土锌、锰有效性的影响类似且呈现阶段性变化, 可在施用 15 天之内提高土壤锌和锰的有效性, 其中, HA 的效果明显优于 YHA 和 SHA。

因此, 在生产中应用腐殖酸提高潮土微量元素有效性时, 需结合腐殖酸特性和养分元素种类选择其用量与施用时期。

参 考 文 献:

- [1] Ge Y, Murray P, Hendershot W H. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107(1): 137–144.
- [2] White J G, Zasoski R J. Mapping soil micronutrients[J]. *Field Crops Research*, 1999, 60(1–2): 11–26.
- [3] Maiz I, Arambarri I, Garcia R, et al. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 110: 3–9.
- [4] 林玉锁, 薛家骅. 锌在石灰性土壤中的吸附[J]. *土壤学报*, 1987, 9(2): 135–141.
Lin Y S, Xue J H. Adsorption of zinc in calcareous soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1987, 9(2): 135–141.
- [5] 施卫明. 石灰性土壤中生物有效性及其影响因素[J]. *土壤*, 1990, (2): 75–77.
Shi W M. Bioavailability of iron in calcareous soil and its influencing factors[J]. *Soils*, 1990, (2): 75–77.
- [6] 马义兵, 夏荣基. 河北省石灰性土壤中锰的形态研究[J]. *华北农学报*, 1989, 4(1): 120–125.
Ma Y B, Xia R J. Study on the forms of manganese in calcareous soils in Hebei Province[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 1989, 4(1): 120–125.
- [7] 马红梅, 洪坚平, 谢英荷. 腐殖酸绿色肥效机理浅析[J]. *江苏农业科学*, 2009, (6): 392–394.
Ma H M, Hong J P, Xie Y H. Analysis on the mechanism of humic acid green fertilizer[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2009, (6): 392–394.
- [8] 马秀欣, 赵宏波. 我国泥炭、褐煤和风化煤的资源优势及其应用领域[J]. *中国煤炭*, 2004, 30(9): 47–50.
Ma X X, Zhao H B. Resource advantages and application fields of peat, brown coal and weathered coal in China[J]. *China Coal*, 2004, 30(9): 47–50.
- [9] 陆晓辉, 黎成厚, 涂成龙. 有机物料对黄壤性质及外源铜有效性的影响[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(6): 2613–2616.
Lu X H, Li C H, Tu C L. Effects of organic materials on the properties of yellow soil and the availability of exogenous copper[J]. *Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(6): 2613–2616.
- [10] Aşık B B, Turan M A, Çelik H, et al. Effects of humic substances on plant growth and mineral nutrients uptake of wheat (*Triticum durum* cv. Salihli) under conditions of salinity[J]. *Asian Journal of Crop Science*, 2009, 1(2): 87–95.
- [11] Garcia-Mina J M, Antolin M C, Sanchez-Diaz M. Metal-humic complexes and plant micronutrient uptake: a study based on different plant species cultivated in diverse soil types[J]. *Plant & Soil*, 2004, 258(1/2): 57–68.
- [12] 王擎运, 赵炳梓, 张佳宝, 等. 胡敏酸和柠檬酸对铜在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(2): 583–589.
Wang Q Y, Zhao B Z, Zhang J B, et al. Effects of humic acid and citric acid on adsorption-desorption behavior of copper in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2): 583–589.
- [13] Chand M, Randhawa N S, Sinha M K. Effect of gypsum, pressmud, fulvic acid and zinc sources on yield and zinc uptake by rice crop in a saline-sodic soil[J]. *Plant and Soil*, 1980, 55(1): 17–24.
- [14] Olmos S, Esteban E, Lucena J J. Micronutrient extraction in calcareous soils treated with humic concentrates[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1998, 21(4): 687–697.
- [15] Sharif M, Khattak R A, Sarir M S. Effect of different levels of lignitic coal derived humic acid on growth of maize plant[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2002, 33(19–20): 3567–3580.
- [16] 孙志梅, 李伟, 社会英, 等. 不同来源风化煤对土壤中铁的活化效果研究[J]. *腐植酸*, 2003, (4): 11–14.
Sun Z M, Li W, Du H Y, et al. Study on the activation effect of weathered coal from different sources on iron in soil[J]. *Humic Acid*, 2003, (4): 11–14.
- [17] Turkmen C, Sungur A. Influence of humic acid on availability of Zn, Cu, Mn, Fe in soils[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2014, 26(13): 3977–3980.
- [18] 何杰, 张强, 王斌, 等. 风化煤对苏打盐化土中微量元素有效性的影

- 响[J]. *山西农业科学*, 2015, 43(8): 976–980.
- He J, Zhang Q, Wang B, *et al.* Effect of weathered coal on the availability of trace elements in soda saline soil[J]. *Shanxi Agricultural Sciences*, 2015, 43(8): 976–980.
- [19] Kreij C D, Basar H. Effect of humic substances in nutrient film technique on nutrient uptake[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 1995, 18(4): 793–802.
- [20] 李剑超, 王果. 有机物料影响下土壤溶液铜形态及其有效性研究[J]. *农业环境科学学报*, 2002, 21(3): 197–200.
- Li J C, Wang G. Study on the form and availability of copper in soil solution under the influence of organic materials[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2002, 21(3): 197–200.
- [21] 郝佳丽, 卜玉山, 贾峥嵘, 等. 不同有机物料与外源锌对土壤锌形态及生物有效性的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2015, (3): 263–268.
- Hao J L, Bu Y S, Jia Z R, *et al.* Effects of different organic materials and exogenous zinc on soil zinc form and bioavailability[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2015, (3): 263–268.
- [22] Stevenson F J, Ardakani M S. Organic matter reactions involving micronutrients in soils[J]. *Micronutrients in Agriculture*, 1972, 1(4): 333–343.
- [23] 周孝菊, 易芸, 何志艳, 等. H₂O₂氧解对褐煤腐殖酸及含氧官能团的影响[J]. *应用化工*, 2016, 45(10): 1869–1872.
- Zhou X J, Yi Y, He Z Y, *et al.* Effects of H₂O₂ oxygen solution on lignite humic acid and oxygenated functional groups[J]. *Applied Chemical Industry*, 2016, 45(10): 1869–1872.
- [24] 李酉开. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 132–151.
- Li Y K. A routine analysis method for soil and agricultural chemistry[M]. Beijing: Science Press, 1983: 132–151.
- [25] 武长宏, 李京淑. 腐殖酸的金属螯合作用及其对植物养分吸收的影响[J]. *核农学通报*, 1981, (1): 54–60.
- Wu C H, Li J S. Metal chelation of humic acid and its effects on plant nutrient absorption[J]. *Nuclear Agronomy Bulletin*, 1981, (1): 54–60.
- [26] 王开峰, 彭娜, 王凯荣, 等. 长期施用有机肥对稻田土壤重金属含量及其有效性的影响[J]. *水土保持学报*, 2008, 22(1): 105–108.
- Wang K F, Peng N, Wang K R, *et al.* Effects of long-term application of organic manure on heavy metal content and its availability in paddy soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2008, 22(1): 105–108.
- [27] 朱熾婉, 陆长青. 腐殖酸-锌络合物稳定性的研究[J]. *土壤学报*, 1982, 19(1): 55–61.
- Zhu Y W, Lu C Q. Study on the stability of humic acid-zinc complex[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1982, 19(1): 55–61.
- [28] 刘平, 王辉, 董元华, 等. 有机肥施用对土壤铜形态的影响研究[J]. *土壤*, 2013, 45(5): 910–917.
- Liu P, Wang H, Dong Y H, *et al.* Effects of organic fertilizer application on soil copper speciation[J]. *Soils*, 2013, 45(5): 910–917.
- [29] Wu J, West L J, Stewart D I. Effect of humic substances on Cu(II) solubility in kaolins and soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 94(3): 223–238.
- [30] 保学明. 螯合作用在土壤学中的应用[J]. *土壤学进展*, 1986, (1): 14–18.
- Bao X M. Application of chelation in soil science[J]. *Progress in Soil Science*, 1986, (1): 14–18.
- [31] Martha G P, Pablo V T, Luiz A C, *et al.* ¹³C NMR and FTIR spectroscopy characterization of humic acids in spodosols under tropical rain forest in southeastern Brazil[J]. *Geoderma*, 2008, 146(3–4): 425–433.
- [32] Lakatos B, Tibai T, Meisel J. EPR spectra of humic acids and their metal complexes[J]. *Geoderma*, 1977, 19(4): 319–338.
- [33] Petruzzelli G, Guidi G, Lubrano L. Processing and use of organic sludge and liquid agricultural wastes[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1986.
- [34] Koukal B, Guéguen C, Pardos M, *et al.* Influence of humic substances on the toxic effects of cadmium and zinc to the green alga *Pseudokirchneriella subcapitata*[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(8): 953–961.
- [35] Baham J, Ball N B, Sposito G. Gel filtration studies of trace metal-fulvic acid solutions extracted from sewage sludges1[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1978, 7(2): 181.
- [36] Obrador A, Alvarez J M, Fernández M D, *et al.* Changes with time of zinc forms in an acid, a neutral, and a calcareous soil amended with three organic zinc complexes[J]. *Soil Research*, 2002, 40(1): 137–148.
- [37] 陕红, 李书田, 刘荣乐. 秸秆和猪粪的施用对土壤镉有效性的影响和机理研究[J]. *核农学报*, 2009, 23(1): 139–144.
- Shan H, Li S T, Liu R L. Effects of straw and pig manure application on soil cadmium availability and its mechanism[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2009, 23(1): 139–144.
- [38] An J, Jho E H, Nam K. Effect of dissolved humic acid on the Pb bioavailability in soil solution and its consequence on ecological risk[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286(9): 236–241.
- [39] 华璐, 陈世宝, 白玲玉, 等. 土壤腐殖酸与¹⁰⁹Cd、⁶⁵Zn及其复合存在的络合物稳定性研究[J]. *中国农业科学*, 2001, 34(2): 187–191.
- Hua L, Chen S B, Bai L Y, *et al.* Stability of complexes of soil humic acid with ¹⁰⁹Cd, ⁶⁵Zn and their complexes[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2001, 34(2): 187–191.
- [40] Mandal M, Naik S K, Das D K. Effect of boron and sulfur interaction on some important biological indices in an inceptisol[J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2018, 41(2): 197–209.
- [41] 徐丽娜, 李忠佩, 车玉萍. 淹水厌氧条件下腐殖酸对红壤中铁异化还原过程的影响[J]. *环境科学*, 2009, 30(1): 221–226.
- Xu L N, Li Z P, Che Y P. Effects of humic acid on iron alienation and reduction process in red soil under flooding anaerobic conditions[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(1): 221–226.
- [42] Stevenson F J. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by modified potentiometric titration method[J]. *Soil Science*, 1977, 123(1): 10–17.
- [43] 刘斌, 黄玉溢, 陈桂芬. 桑园土壤铁素状况及桑树铁营养研究进展[J]. *现代农业科技*, 2009, (21): 230–231.
- Liu B, Huang Y Y, Chen G F. Research progress on soil ferrite status and mulberry iron nutrition in mulberry garden[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2009, (21): 230–231.
- [44] Byler D M, Gerasimowicz W V, Susi H, *et al.* FTIR spectra of soil constituents: fulvic acid and fulvic acid complex with ferric ions[J]. *Applied Spectroscopy*, 1987, 41(8): 1428–1430.

- [45] Karlsson T, Persson P. Coordination chemistry and hydrolysis of Fe(III) in a peat humic acid studied by X-ray absorption spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(1): 30–40.
- [46] Kung K H, McBride M B. Adsorption of para-substituted benzoates on iron oxides[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1989, 53(6): 1673–1678.
- [47] Bundy R M, Abdulla H A N, Hatcher P G, *et al.* Iron-binding legends and humic substances in the San Francisco Bay estuary and estuarine-influenced shelf regions of coastal California[J]. *Marine Chemistry*, 2015, 173(20): 183–194.
- [48] Nuzzo A, Antonio S, Fontaine B, *et al.* Conformational changes of dissolved humic and fulvic superstructures with progressive iron complexation[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 129: 1–5.
- [49] 张又弛, 唐晓达, 罗文邃. 淹水还原条件下红壤中葡萄糖及腐殖酸对铁锰形态的影响[J]. *土壤学报*, 2014, (2): 270–278.
- Zhang Y C, Tang X D, Luo W S. Effects of glucose and humic acid on the morphology of iron and manganese in red soil under waterlogged and reduced conditions[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, (2): 270–278.
- [50] 保学明. 铁锰络合物的稳定常数与有机络合剂的分子量的关系[J]. *土壤学报*, 1987, (4): 313–317.
- Bao X M. The relationship between the stability constant of iron-manganese complex and the molecular weight of organic complexing agent[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1987, (4): 313–317.