

# 黑土长期不同施肥处理土壤 Hu 的光谱学特征

张久明<sup>1,2</sup>, 刘亦丹<sup>4</sup>, 张一雯<sup>4</sup>, 迟凤琴<sup>1,2\*</sup>, 魏丹<sup>3\*</sup>, 周宝库<sup>1,2</sup>,  
宿庆瑞<sup>1,2</sup>, 匡恩俊<sup>1,2</sup>, 郝小雨<sup>1,2</sup>, 孙磊<sup>1,2</sup>

1. 黑龙江省农业科学院土壤肥料与环境资源研究所, 黑龙江省土壤环境与植物营养重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150086
2. 黑龙江省农业科学院博士后科研工作站, 黑龙江 哈尔滨 150086
3. 北京市农林科学院植物营养与资源研究所, 北京 100097
4. 东北农业大学资源与环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150030

**摘要** 土壤有机质的重要性和复杂性一直是国内外学者研究的热点。土壤腐殖质作为土壤有机质的主体, 是土壤肥力的重要物质基础, 在土壤养分循环和土壤结构方面发挥着重要作用。胡敏素是土壤腐殖质重要组分, 它占土壤有机 C 和有机 N 的绝大部分, 同时也是较稳定的腐殖质组分, 对营养元素(C, N, S 等)固持和有效性, 以及在土壤肥力和生态环境等方面起着重要作用。以黑土长期定位试验(始于 1979 年)为基础, 利用差热分析、红外光谱和核磁共振光谱分析 Hu 分子结构变化特征。结果表明, 各施肥处理可以明显增加土壤有机碳含量, 以有机无机肥配施增加效果最为显著, 各施肥处理土壤 Hu 含量之间有差异, 但不显著。土壤 Hu 的热性质表明, 土壤施入有机肥后具有较高的可分解有机质和脂族结构, 而单施化肥处理具有较高可分解有机质的同时, 芳香结构较多。Hu 的红外光谱也表明, 单施有机肥和有机无机肥配施均可提高土壤 Hu 的 2 920/1 620 比值, 其脂族性增强, 芳香性减弱, 单施有机肥处理增加土壤 Hu 分子中脂族链烃的比例效果高于其他处理。<sup>13</sup>C 核磁共振波谱分析显示, 与 CK 相比有机无机肥配施可以提高土壤有机碳稳定性, 而单施化肥处理有机质分解程度增加, 稳定性降低。

**关键词** 黑土; 长期定位试验; 胡敏素结构特征; 光谱学特征

**中图分类号:** S152.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)07-2194-06

## 引言

土壤腐殖质是土壤有机质的重要组成部分, 作为养分源主要是 C 源和 N 源, 在土壤肥力, 环境保护和农业可持续发展等方面具有重要作用。土壤腐殖物质三组分即胡敏酸(HA)、富里酸(FA)和胡敏素(Hu), 其中 Hu 是与无机矿物紧密结合、任何 pH 条件的水溶液中都不溶解的腐殖物质组分<sup>[1]</sup>。Hu 占有土壤有机碳含量的 50% 以上<sup>[2]</sup>, 在腐殖质中是重要的组成部分, 不论是维持土壤结构、保持土壤养分, 还是调节土壤的营养元素循环, 对营养元素固持和有效性, 以及在土壤肥力和生态环境等方面起着重要作用。差热分析是热分析中最成熟和应用最广泛的技术, 它是一种在程序控制温度下, 测量样品与参比物之间温度差与温度关系的方

法<sup>[3]</sup>。随着现代仪器分析方法及手段的发展, <sup>13</sup>C-核磁共振(<sup>13</sup>C-NMR)波谱、红外光谱、荧光光谱等分析技术更多的运用到腐殖质结构的分析<sup>[4-5]</sup>。以农业部黑龙江耕地保育与农业环境科学观测试验站为平台(39 年黑土定位施肥试验), 结合差热分析、傅里叶变换红外光谱、核磁共振波谱现代分析技术手段, 从物质结构的角度对比分析黑土长期定位试验典型施肥处理土壤 Hu 分子结构变化特征, 为黑土长期培肥提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试验地点基本情况

黑土肥力长期定位监测试验站 1979 年建立, 位于中国黑龙江省哈尔滨市(E126°51'28", N45°50'37"), 海拔 151 m,

收稿日期: 2018-10-18, 修订日期: 2019-05-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0200407, 2016YFD0300806), 国家自然科学基金项目(41771284), 中央引导地方科技发展专项(ZY18A04, ZY18C08-02), 黑龙江省农业科学院重点基金项目(2018KYJL011)资助

作者简介: 张久明, 1980 年生, 黑龙江省农业科学院土壤肥料与环境资源研究所副研究员 e-mail: zjm\_8049@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: fqchi2013@163.com; wd2087@163.com

属松花江二级阶地。土壤为发育于黄土状母质上的中层黑土,黑土层厚度为 50 cm,质地为壤质。气候属中温带大陆性季风气候,  $\geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  年平均有效积温  $2\ 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 年降雨 533 mm, 无霜期 135 d。试验站共 24 个处理, 本研究选取其中 CK, NPK, M 和 MNPK 四个施肥处理, 3 次重复, 每个小区面积  $36\text{ m}^2$ , 1979 年定位试验之前种植作物为小麦, 基本养分性状见表 1。长期定位试验采用小麦(1980 年)-大豆-玉米

轮作方式, 在不同作物年份施肥用量见表 2。有机肥为纯马粪, 按纯氮量  $75\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$  (约马粪  $18\ 600\text{ kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ ) 施用, 每轮作周期玉米收获后施入。马粪中有机碳(C)、氮(N)、磷( $\text{P}_2\text{O}_5$ )和钾( $\text{K}_2\text{O}$ )含量分别为 163.6, 5.8, 6.5 和  $9.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。氮、磷、钾肥均为秋季施肥(玉米季氮肥 50% 秋施, 50% 于大喇叭口期追肥), 氮肥为尿素(N 46%), 磷肥为重过磷酸钙( $\text{P}_2\text{O}_5$  46%), 钾肥为硫酸钾( $\text{K}_2\text{O}$  50%)。

表 1 供试土壤基本性质(1979 年)

Table 1 Basic properties of soil tested (1979)

有机碳/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	全氮/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	全磷/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	全钾/ ( $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	速效氮/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	速效磷/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	速效钾/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	pH
15.50	1.47	1.07	25.16	151.1	51.0	200.0	7.2

注: 1979 年 9 月采集土样测定结果

Note: Results of soil samples collected in September 1979

表 2 长期定位试验施肥处理及施肥量

Table 2 Fertilization and fertilizer application in long term positioning experiment

处理	施氮量 $\text{N}/(\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{y}^{-1})$			施磷量 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{y}^{-1})$			施钾量 $\text{K}_2\text{O}/$ ( $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ )	有机肥/ ( $\text{t}\cdot\text{hm}^{-2}$ )
	小麦	大豆	玉米	小麦	大豆	玉米		
CK	0	0	0	0	0	0	0	0
NPK	150	75	150	75	150	75	75	0
M	0	0	0	0	0	0	0	18.6
MNPK	150	75	150	75	150	75	75	18.6

注: CK 表示不施肥; NPK 表示施氮磷钾肥; M 表示施有机肥; MNPK 表示有机肥配施氮磷钾肥(下同)

Note: CK means no fertilization; NPK means nitrogen, phosphorus and potassium fertilizers applied; M means organic fertilizer applied; MNPK means organic fertilizer with nitrogen, phosphorus and potassium fertilizers applied (the same below)

## 1.2 土壤样品采集

选取长期定位试验对照不施肥(CK), 有机肥(M), 无机肥氮磷钾配施(NPK), 有机肥与无机肥氮磷钾配施(MNPK)。土壤样品采集于 2012 年秋(玉米), 采用 S 型取样, 共取 5 点, 采集深度为 0~20 cm。

## 1.3 测定项目与方法

### 1.3.1 土壤 Hu 的提取与纯化

称取过 0.25 mm 的风干土样 10 g 于 100 mL 离心管中, 加 80 mL 蒸馏水提取 24 h 离心后弃去上清液, 上述方法进行 2 次。向离心管中加入 80 mL 的  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液, 24 h 后离心得到腐殖质(HE, 可用于提取 FA 和 HA), 重复此方法直至提取液颜色很浅为止。离心管中的残渣依次用体积比为 0.5%, 2.5%, 5%, 10%, 20%, 30% 和 40% 的 HCl-HF 混合液分别处理 7, 7, 11, 6, 4, 2 和 1 次, 每次间隔 12 h。如经过以上步骤处理后还有沙粒没有洗净, 可适当用 20% 的混合酸再洗几次, 最后用蒸馏水洗至无  $\text{Cl}^-$  反应( $\text{AgNO}_3$  检验), 再经冷冻干燥, 得到纯  $\text{Hu}^{[5]}$ 。

### 1.3.2 测试及分析仪器

(1) 固体有机碳采用总有机碳分析仪(TOC)测定。

(2) 红外光谱(IR)分析应用美国 NICOLET-EZ360 红外光谱仪, 扫描范围为  $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ , 采用 KBr 压片法测定。将待测有机质样品经真空冷冻干燥后, 粉碎研细到小于  $2\ \mu\text{m}$ , 然后分别用微量或半微量天平称取土壤有机质样品和

KBr 粉末, 并以样品: KBr=1: 200 的比例, 在玛瑙研钵中混磨后压片。以  $4\ 000, 2\ 000$  和  $860\text{ cm}^{-1}$  处作为零吸收点, 将通过 3 点的直线作为基线, 进行吸收强度的测定, 并加以比较。测定时, 仪器的分辨率设为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。

(3) 热性质分析采用日本岛津 TA-60 型差热分析仪测定, 并应用仪器自带软件对各样品进行差热分析(differential thermal analysis, DTA)和热重分析(thermogravimetric analysis, TG 或 TGA);

(4) 固态  $^{13}\text{C}$  核磁共振波谱采用瑞士 Bruker AV400 型核磁共振仪测定, 运用交叉极化魔角自旋(CPMAS)技术,  $^{13}\text{C}$  共振频率为 400.18 MHz, 魔角自旋频率为 8 kHz, 接触时间为 2 ms, 循环延迟时间为 3 s, 数据点为 3 000 个, 化学位移用外标 2,2-二甲基-2-硅戊烷-5-磺酸钠(DSS)校正, 积分面积由仪器自动给出, 各类型碳相对含量用某化学位移区间积分面积占总积分面积的百分数表示。

### 1.3.3 数据统计分析

红外光谱分析采用 Nicolet Omnic 8.0 专业软件, 核磁共振波谱(CPMAS  $^{13}\text{C}$ -NMR)采用 MestRe Nova 专业软件分析。经过分析提取源数据后采用 Microsoft Office Excel 2010 和 Origin 8.0 软件进行数据分析和绘图, Origin 绘图将“Available Data”中数据以拟合曲线叠加方式进行绘制, SPSS 19.0 统计分析软件对数据进行差异显著性检验(邓肯法)相关分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 长期施肥下黑土腐殖质组分 Hu 碳及有机碳含量

结果表明(表 3), MNPK, M 和 NPK 施肥处理土壤有机碳含量为 14.79, 14.50 和 14.39  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 较 CK 处理分别提高 19.2%, 16.8% 和 16.0%, 各施肥处理与 CK 差异显著 ( $p < 0.05$ )。表明无论是有机无机肥配施还是单施有机肥和单施化肥较不施肥处理均提高土壤有机碳含量, 但以有机无机肥配施增加效果最为显著。黑土不同施肥措施使土壤 Hu 的含量在处理间的高低变化有所不同, 各处理的土壤 Hu 平均含量大小顺序为  $\text{NPK} > \text{CK} > \text{M} > \text{MNPK}$ , 处理之间差异不显著 ( $p < 0.05$ )。土壤 Hu 占有机碳的比值显示, 各施肥处理均较 CK 处理下降, 其中 MNPK 施肥处理最低, NPK 施肥处理高于施有机肥处理。

表 3 不同施肥处理黑土 Hu 碳及有机碳含量

Table 3 Hu carbon and organic carbon content in black soil under different fertilization treatments

年份/土层	处理	Hu 碳提取量/ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	有机碳/ ( $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	占有机碳 /%
2012 年 (2012)	CK	6.65±0.4a	12.41±0.11b	53.59
	NPK	6.88±0.3a	14.39±0.12a	47.81
	M	6.64±0.4a	14.50±0.20a	45.79
	MNPK	6.35±0.3a	14.79±0.18a	42.93

注: 不同小写字母表示不同施肥处理间差异显著 ( $p < 0.05$ ) (下同)

Note: different lower-case letters indicate significant differences among different fertilization treatments ( $p < 0.05$ ) (the same below)

表 4 不同施肥处理黑土 Hu 的反应热

Table 4 Reaction heat of Hu in black soil under different fertilization treatments

年份	处理	低温峰 温/ $^{\circ}\text{C}$	低温吸热/ ( $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ )	中温峰 温/ $^{\circ}\text{C}$	中温放热/ ( $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ )	高温峰 温/ $^{\circ}\text{C}$	高温放热/ ( $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ )	总反应热/ ( $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ )	高温/ 中温值
2012 年 (2012)	CK	65	-0.33	340	2.69	500	7.55	9.91	2.81
	NPK	65	-1.28	345	2.16	485	7.24	10.12	3.35
	M	65	-0.35	340	3.44	490	7.78	10.87	2.26
	MNPK	65	-0.28	345	2.87	485	7.38	9.97	2.57

### 2.3 长期施肥下黑土 Hu 的 FTIR 特征

图 2 所示: 土壤腐殖质组分 Hu 的吸收峰主要在 3400  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}$  游离)、2920  $\text{cm}^{-1}$  (脂肪族中  $-\text{CH}_2-$  的  $-\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动)、2850  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2$ )、1620  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ , 酰胺 II 带)、1520  $\text{cm}^{-1}$  (酰胺 II 带伸缩振动)、1420  $\text{cm}^{-1}$  处 (脂族  $\text{C}-\text{H}$  变形振动)、1240  $\text{cm}^{-1}$  (羧基上的  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动)、1030  $\text{cm}^{-1}$  左右处吸收峰 (糖或脂族  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动) 处。Hu 的 IR 图谱具有相似的特征, 但吸收强度不同。不同施肥处理黑土 Hu 在 2920  $\text{cm}^{-1}$  (脂族聚亚甲基)

### 2.2 长期施肥下黑土胡敏素的热性质分析

土壤 Hu 的差热分析 DTA 曲线显示: 黑土不同施肥处理都出现低温吸热峰, 中温和高温放热峰。低温吸热峰出现在 65  $^{\circ}\text{C}$ , 中温放热峰在 340~345  $^{\circ}\text{C}$  之间, 高温放热峰在 485~515  $^{\circ}\text{C}$  之间。MNPK 和 NPK 施肥处理土壤 Hu 的中温放热峰温较高为 345  $^{\circ}\text{C}$ , 高温放热峰温 M 处理最高为 515  $^{\circ}\text{C}$ , 其次 CK 处理为 500  $^{\circ}\text{C}$ 。

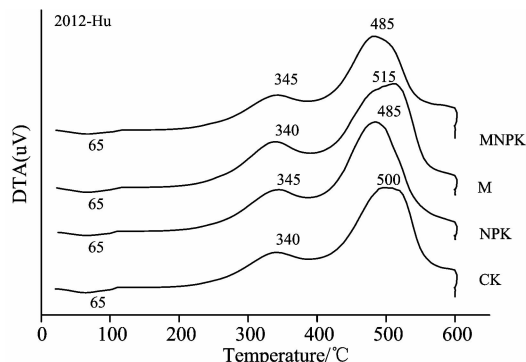


图 1 不同施肥处理黑土 Hu 的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of black soil Hu under different fertilization treatments

从半定量积分数据的结果(表 4)来看, 不同施肥处理土壤腐殖质组分 Hu 反应热存在一定的差异。M, NPK 和 MNPK 施肥处理较 CK 处理总反应热增加, 较 CK 处理分别提高 9.7%, 2.1% 和 0.6%, 因此可以初步说明 M 和 NPK 施肥处理中土壤 Hu 能够分解的有机质含量较高。中温放热值代表土壤 Hu 脂肪族结构含量的高低, M, MNPK 和 NPK 施肥处理较 CK 均有不同程度增加, M 施肥处理增加最多, 提高 27.9%, 其次是 MNPK 施肥处理提高 6.7%; 各施肥处理高温/中温值大小为  $\text{NPK} > \text{CK} > \text{MNPK} > \text{M}$ , 代表 NPK 和 CK 处理土壤腐殖质组分 Hu 分子中的芳香结构较多。

和 1620  $\text{cm}^{-1}$  (芳香类) 处振动最为剧烈, 说明分子中脂族链烃和芳香结构较多。部分施肥处理在 1520 和 1420  $\text{cm}^{-1}$  出现吸收峰, 表明黑土中腐殖质组分胡敏素含有部分氨基化合物和芳香醚、酚。1030  $\text{cm}^{-1}$  出现吸收峰, 表明含有多糖、多糖类物质。红外光谱吸收峰 2920 和 2850  $\text{cm}^{-1}$  代表腐殖质脂肪族成分, 1620  $\text{cm}^{-1}$  代表芳香族成分。为了更好分析土壤 Hu 的结构变化, 以 2920/1620 和 2920/2850 比值代表脂族性和脂族链烃的比例。

从表 5 可看到: 与 CK 处理相比, 2920/1620 其比值的

高低顺序为 MNPK>M>CK> NPK, 表明单施有机肥和有机无机肥配施均可提高土壤 Hu 的 2 920/1 620 比值, 其脂族性增强, 芳香性减弱。不同施肥处理土壤 Hu 的 2 920/2 850 值的高低顺序为 M>NPK>MNPK>CK, 表明施肥可以增加土壤 Hu 分子中脂族链烃的比例, 单施有机肥增加比例最高。

2.4 长期施肥作用下黑土胡敏素的 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR 波谱特征

图 3 为 Hu 的固态 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR 波谱, 可划分为四个主要的共振区, 即烷基 C 区(0~50 ppm)、烷氧 C 区(50~110 ppm)、芳香 C 区(110~160 ppm)和羰基 C 区(160~200 ppm)<sup>[6]</sup>。年际间不同施肥处理中黑土 Hu 的烷基 C 吸收峰主要在 29~30 ppm 最为明显, 是长链烷烃或环烷烃结构中的亚甲基 C。Hu 的烷氧 C 吸收峰主要在 73 ppm 附近, 归属为碳水化合物 C 的吸收。芳香 C 区中, 128~132 ppm 主要是苯

环基碳 C, 单宁和木质素; 羰基 C 区中, 主要信号出现在 170~172 ppm, 为酯和酰胺 C 的吸收<sup>[7]</sup>。

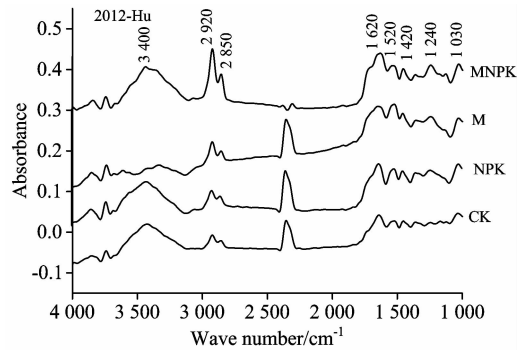


图 2 不同施肥处理黑土 Hu 红外光谱

Fig. 2 Hu infrared spectra of black soil under different fertilization treatments

表 5 不同施肥处理黑土 Hu 的 IR 光谱主要吸收峰的相对强度/cm<sup>-1</sup> (半定量)

Table 5 The relative intensity of the main absorption peaks of IR spectra of Hu in black soil treated with different fertilizers (cm<sup>-1</sup>) (semi quantitative)

年份	处理	2 920	2 850	1 620	1 520	1 420	1 240	1 030	2 920/1 620	2 920/2 850
	CK	1.075	0.620	3.729	0.903	0.702	0.211	2.191	0.455	1.734
2012 年	NPK	0.433	0.220	3.832	1.072	0.625	1.305	0.862	0.170	1.968
(2012)	M	1.356	0.455	3.718	1.471	0.508	1.720	0.773	0.487	2.980
	MNPK	4.367	2.495	4.106	0.815	0.671	1.210	1.007	1.671	1.750

注: 2 920/1 620 比值为 2 920+2 850 处面积与 1 620 处面积的比值; 2 920/2 850 比值为 2 920 处面积与 2 850 处面积的比值

Note: the value of 2 920/1 620 is the ratio of (2 920+2 850) area to 1 620 area; the value of 2 920/2 850 is the ratio of 2 920 area to 2 850 area

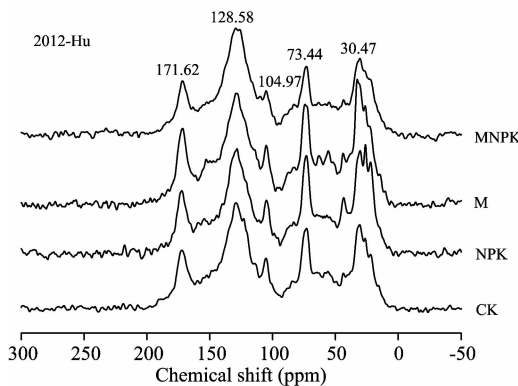


图 3 不同施肥处理黑土腐殖质组分 Hu 的 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR 波谱

Fig. 3 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR spectra of humus fractions Hu from black soil under different fertilization treatments

烷氧碳主要来源于半纤维素、纤维素、聚合和非聚合的碳水化合物或类乙醇物质, 代表易被微生物代谢利用的碳水化合物, 即易分解碳。通常烷基 C/烷氧 C 比值是评价土壤有机碳分解程度的敏感指标, 可用来反映腐殖物质烷基化程度的高低, 其比值越小说明有机质的分解程度越低。芳香碳主要来源于木质素、软木质、多肽类或黑碳等带有苯环类的物

质, 也可能来源于微生物代谢产物或植物体经过高热产生的物质, 它常和烷基碳一起, 用来表征难被微生物利用的碳水化合物, 即难分解碳。为了更简明阐述土壤 Hu 的结构变化, 将各类型 C 的比值进行分析, 结果表明(表 6), 不同施肥处理较 CK 土壤 Hu 的烷基碳/烷氧 C 比值均增加, NPK 施肥处理提高 30.3%, 幅度最大。各施肥处理中土壤 Hu 的疏水 C/亲水 C 比值 MNPK 施肥处理提高 6.6%, 幅度最大; NPK 施肥处理土壤 Hu 的疏水 C/亲水 C 比值较 CK 降低。施入有机肥处理明显增加土壤 Hu 的疏水 C/亲水 C 比值, 以 MNPK 施肥处理最高, NPK 施肥处理最低, 差异显著。说明有机无

表 6 不同施肥处理黑土 Hu 的固态 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR 不同类型 C 分布

Table 6 Solid state CPMAS <sup>13</sup>C-NMR C distribution in black soil Hu under different fertilization treatments

处理	烷基 C/烷氧 C	疏水 C/亲水 C
CK	0.76±0.01b	1.51±0.05c
2012 年		
NPK	0.99±0.05a	1.49±0.12c
M	0.94±0.02a	1.55±0.09b
MNPK	0.89±0.03b	1.61±0.11a

注: 疏水 C/亲水 C=(烷基 C+芳香 C)/(烷氧 C+羧基 C)

Note: Hydrophobic C/hydrophilic C=(alkyl C+aromatic C)/(alkoxy C+carboxyl C)

机肥配施可以提高土壤有机碳稳定性, 而单施化肥处理有机质分解程度增加, 稳定性较 CK 降低。

### 3 结 论

以往学者对土壤腐殖质组分结构的研究从单一的方法, 逐渐向多种光谱学技术的联合应用进行发展, 随着现代仪器分析方法及手段的运用,  $^{13}\text{C}$ -核磁共振 ( $^{13}\text{C}$ -NMR) 波谱、红外光谱、荧光光谱等分析技术更多的运用到腐殖质结构的分析当中<sup>[8]</sup>。土壤腐殖质的研究更多的是关注土壤和水污染修复<sup>[9-10]</sup>, 以及分析不同类型土壤或某一时间不同施肥方式对土壤腐殖质组分含量和组分结构的变化, 但系统轮作条件下长期施肥后腐殖质 Hu 组分含量和结构变化规律研究较少。

热性质分析可以表征土壤 Hu 可分解有机质含量多少, 本研究结果显示, M 和 NPK 施肥处理中土壤 Hu 能够分解

的有机质含量较高。红外光谱可以定性分析其脂族性强弱, 结果显示 M 和 MNPK 处理均可提高土壤 Hu 的 2 920/1 620 比值, 其脂族性增强, 芳香性减弱。 $^{13}\text{C}$  核磁共振波谱可以半定量分析其各类型碳含量, 结果显示有机无机肥配施可以提高土壤有机碳稳定性, 而单施化肥处理有机质分解程度增加, 稳定性较 CK 降低。虽然不同施肥方式可以增加土壤 Hu 碳含量, 但占土壤总有机碳比重降低。表明土壤总有机碳增加是由于土壤腐殖质不同组分相互累加而导致, 不是受土壤腐殖质单一组分变化决定。

本研究表明有机无机肥配施可以最大程度提升土壤碳库容量, 土壤 Hu 的脂族性增强, 提高土壤有机碳稳定性, 并同时证明多种光谱学技术的联合应用可以更加准确的反应腐殖质组分结构的变化特征。

### References

- [ 1 ] Mylotte R, Sutrisno A, Farooq H, et al. *Organic Geochemistry*, 2016, (98): 155.
- [ 2 ] Brigitte N, Leif P. *Plant and Soil*, 2012, 218: 173.
- [ 3 ] ZHU Shu, DOU Sen, GUAN Song, et al(朱 姝, 窦 森, 关 松, 等). *Acta Pedologica Sinica(土壤学报)*, 2016, 53(1): 127.
- [ 4 ] Zhao Yue, Wei Yuquan, Zhang Yun, et al. *Ecological Indicator*. 2017, 72: 473.
- [ 5 ] Zhang J, Wang J, An T, et al. *PLOS ONE*, 2017, 12(11): 1.
- [ 6 ] Abdulla H A N, Minor E C, Dias R F, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(13): 3815.
- [ 7 ] LI Chang-ming, WANG Xiao-yue, SUN Bo(李昌明, 王晓玥, 孙 波). *Soils(土壤)*, 2017, 49(4): 658.
- [ 8 ] Cui H, Shi J, Qiu L, et al. *Environment Science and Pollution Research*, 2016, 23: 10058.
- [ 9 ] Yang L, Wei Z G, Zhong W H, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016.
- [ 10 ] Celeste Q R, Marcos G P, Andrés C G, et al. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2016, 216: 34.

## Spectroscopic Characteristics of Hu in Black Soil under Different Long-Term Fertilization Treatments

ZHANG Jiu-ming<sup>1,2</sup>, LIU Yi-dan<sup>4</sup>, ZHANG Yi-wen<sup>1</sup>, CHI Feng-qin<sup>1,2\*</sup>, WEI Dan<sup>3\*</sup>, ZHOU Bao-ku<sup>1,2</sup>, SU Qing-rui<sup>1,2</sup>, KUANG En-jun<sup>1,2</sup>, HAO Xiao-yu<sup>1,2</sup>, SUN Lei<sup>1,2</sup>

1. Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences Institute of Soil Fertility and Environmental Resources Heilongjiang Province, Harbin 150086, China
2. Key Laboratory of Plant Nutrition and Soil Environment, Harbin 150086, China
3. Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences Institute of Plant Nutrition and Resources, Beijing 100097, China
4. Resources and Environment College, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

**Abstract** The importance and complexity of soil organic matter have been a hot topic both at home and abroad. As the main body of soil organic matter, soil humus is an important material foundation of soil fertility and plays an important role in soil nutrient cycling and soil structure. Humus is an important component of soil humus, which accounts for the majority of soil organic C and organic N. It is also a relatively stable humus component. Humus plays an important role in the fixation and availability of nutrient elements (C, N, S, etc.), soil fertility and ecological environment. Based on the long-term localization test of black soil (which began in 1979), the variation characteristics of Hu molecular structure were analyzed by differential thermal analysis, infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The results showed that all fertilization treatments could significantly increase the content of soil organic carbon, and organic and inorganic fertilizers had the most significant effect. There were differences in Hu content among different fertilization treatments, but not significant. The thermal properties of soil Hu showed that the decomposable organic matter and aliphatic structure were higher when organic manure was applied, while the

decomposable organic matter and aromatic structure were higher when chemical fertilizer was applied alone. The infrared spectra of Hu also showed that the ratio of Hu in soil increased by 2 920/1 620 with the application of organic fertilizer and organic-inorganic fertilizer alone, and the aromaticity of Hu was weakened. The effect of applying organic fertilizer alone on increasing the ratio of aliphatic chain hydrocarbons in Hu in soil was higher than that of other treatments.  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy analysis showed that compared with CK, organic and inorganic fertilizers could improve the stability of soil organic carbon, while the decomposition degree of organic matter increased and the stability decreased under the single chemical fertilizer treatment.

**Keywords** Black soil; Long term positioning test; Structural characteristics of Humin; Spectroscopic characteristics

(Received Oct. 18, 2018; accepted May 5, 2019)

\* Corresponding authors

---

## 本 刊 声 明

近期以来, 一些不法分子假冒《光谱学与光谱分析》期刊社名义, 以虚假网站等形式欺骗广大作者、读者。这些虚假网站公然假冒《光谱学与光谱分析》期刊名义进行大肆的征稿并骗取作者的审稿费和版面费。经部分作者及读者举报, 现有关部门已就此介入调查。本刊将通过法律途径向假冒者追究相应的责任, 维护本刊权利。

本刊官方网站已正式开通, 网址为

<http://www.gpxygpx.com/>

在此郑重声明, 本网址为《光谱学与光谱分析》期刊唯一开通运行的官方网站。本刊从未授权任何单位或个人以任何形式(包括网上网下)代理本刊征稿、审稿等业务。

希望广大读者和作者切实维护好自身的合法权益, 防止受骗上当。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2019年3月15日