

不同比例有机无机肥配施条件下黑土富里酸荧光光谱特征

李艳¹, 白杨¹, 魏丹^{1,2*}, 王伟³, 李玉梅³, 薛红⁴, 胡钰¹, 蔡姍姍⁵

1. 东北农业大学资源与环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150030
2. 北京市农林科学院植物营养与资源环境研究所, 北京 100097
3. 黑龙江省农业科学院土壤肥料与环境资源研究所, 黑龙江 哈尔滨 150086
4. 黑龙江省农业科学院克山分院, 黑龙江 齐齐哈尔 161000
5. 沈阳农业大学土地与环境学院, 辽宁 沈阳 110866

摘要 富里酸(FA)是土壤腐殖质的重要组成成分,是土壤腐殖化过程中的中间物质,其结构特性对提高土壤有机质具有重要的指示作用。有机无机肥配施是实现土壤培肥、秸秆资源利用、减少无机肥施用的有效措施。为探讨黑龙江省黑土区秸秆有机肥替代无机肥对土壤 FA 的影响,设置不施肥(CK)、单施无机肥(NPK)、有机肥替代无机氮肥 25% (NPKM1)、有机肥替代无机氮肥 50% (NPKM2)、有机肥替代无机氮肥 75% (NPKM3)及有机肥替代无机氮肥 100% (NPKM4)6 个处理,测定土壤有机碳(SOC)和 FA 含量。利用荧光指数(FI)、自生源指数(BIX)表征土壤 FA 的来源,腐殖化指数(HIX)指示土壤的腐殖化程度。采用三维荧光光谱-平行因子分析法,分析土壤 FA 的荧光组分及最大荧光强度(F_{max}),并利用冗余分析(RDA)探讨荧光强度、土壤有机碳和试验处理间的响应关系。结果表明:与 NPK 处理相比,有机无机肥配施处理均显著提高了 SOC 和土壤 FA 含量,其中对 NPKM2 处理影响最大, SOC 含量提高 8.06%, 土壤 FA 含量提高 13.84%。土壤 FA 受自生源和外生源共同作用的影响($FI > 1.4, 0.8 < BIX < 1.0$),呈现强腐殖化和重要的新近自生源特征($1.5 < HIX < 3.0$), NPKM2 处理土壤腐殖化程度最高。土壤 FA 共包含 3 种荧光组分:类富里酸(紫外光区类富里酸和可见光区类富里酸, $E_x/E_m = 275 \text{ nm}, 325 \text{ nm}/410 \text{ nm}$),类胡敏酸($E_x/E_m = 250 \text{ nm}, 350 \text{ nm}/460 \text{ nm}$)和类蛋白质(短波类色氨酸和长波类色氨酸, $E_x/E_m = 275 \text{ nm}, 225 \text{ nm}/340 \text{ nm}$)。随着有机肥比例升高,类富里酸和类胡敏酸的 F_{max} 值先升高后降低,类蛋白质 F_{max} 值逐渐降低。NPKM2 处理类富里酸和类胡敏酸的 F_{max} 值最高,类富里酸的相对百分比最高。RDA 结果表明 NPKM2 处理对 SOC、土壤 FA 含量和 F_{max} 值的影响最大。因此,基于土壤 FA 荧光光谱特性分析可知,为提高土壤有机质含量、增加秸秆利用率、减施无机肥,秸秆有机肥替代无机氮肥 50% 处理为最佳有机无机肥配比。

关键词 黑土; 有机无机肥配施; 富里酸; 三维荧光光谱

中图分类号: S143 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)11-3518-06

引言

随着绿色农业的发展,有机无机肥配合施用是提高土壤肥力、有效利用资源、保持作物高产稳产最有效的施肥方式^[1]。黑龙江省作为我国主要的粮食产地,2019 年秸秆产生量已达到 1.3 亿吨左右^[1],关注农作物产量的同时,秸秆资

源如何被高效利用已成为社会热点。当前,秸秆作为原料生产有机肥对实现农田资源合理利用、秸秆有效还田具有重要意义。

腐殖质是土壤有机质中重要的组成成分,根据其在酸性碱性溶液中的溶解度差异,分为富里酸(FA)、胡敏酸(HA)和胡敏素(HM),其中 FA 是腐殖质组分的中间产物,是形成 HA 的一级物质,也是 HA 的分解产物,FA 对促进矿物

收稿日期: 2020-12-07, 修订日期: 2021-04-06

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0201001 和 2019YFD1100304-03),北京市农林科学院科技创新能力建设专项(KJ CX20200601, KJ CX20190408),黑龙江省农业科学院科研项目(2019CGJL007),黑龙江省肥料工程技术研究中心能力提升项目(ZY18A04)资助

作者简介: 李艳, 1987 年生, 东北农业大学资源与环境学院博士研究生 e-mail: li.yan622@163.com

* 通讯作者 e-mail: wd2087@163.com

分解和养分释放具有重要作用^[2]。

目前, 研究学者多通过土壤理化特性分析有机质提升效果来探讨有机无机肥配施的最佳比例^[1]。随着现代仪器分析方法的发展, 光谱技术(红外光谱法、紫外光谱法、荧光光谱法等)能从物质的分子质量、芳构化程度以及分子聚合度等不同角度评估有机质的腐殖化程度^[3-4]。当前采用光谱技术对土壤有机碳及组分从物质结构的角进行了大量报道, 并对土壤 HA 和 FA 在有机无机肥配施条件下有机化合物组成及分子结构变化进行了分析^[5-6]。

不同比例有机无机肥配施, 尤其是秸秆有机肥进行合理的无机肥替代后, 对土壤 FA 荧光特性变化的研究较少, 合理可行的有机无机肥配施是土壤有机质提升和秸秆资源利用的关键。本试验在黑龙江省齐齐哈尔市黑土区进行, 秸秆有机肥进行不同比例的无机肥替代, 分析土壤有机碳(soil

organic carbon, SOC)及 FA 含量, 通过三维荧光光谱技术结合平行因子分析法对不同处理土壤 FA 荧光特性进行分析, 探讨不同比例有机无机肥配施条件对土壤 FA 荧光组成和结构的影响, 以期提出合理的有机无机肥配施比例建议, 为黑龙江省黑土有机质提升和秸秆资源利用提供科学依据。

1 实验部分

1.1 试验地概况及设置

试验区位于克山县(黑龙江省齐齐哈尔市, E126°01', N47°43')试验农田, 种植作物为玉米。寒温带大陆季风气候, 有效积温 2 400 °C, 年均气温 2.4 °C, 年均降雨量 502.5 mm, 无霜期 120 d, 作物生长期约 120 d。土壤类型为黑土, 基本化学性质如表 1 所示。

表 1 土壤基本化学性质

Table 1 Basic chemical properties of soil

土壤层次/cm	pH	有机碳/ (g·kg ⁻¹)	全氮/ (g·kg ⁻¹)	碱解氮/ (mg·kg ⁻¹)	全磷/ (g·kg ⁻¹)	速效磷/ (mg·kg ⁻¹)	全钾/ (g·kg ⁻¹)	速效钾/ (mg·kg ⁻¹)
0~20	6.36±0.02	17.42±1.05	1.81±0.03	129.12±10.59	1.69±0.10	51.26±2.69	18.92±0.34	202.2±21.74

试验采用秸秆有机肥替代无机肥, 设置不施肥(CK)、单施无机肥(NPK)、有机肥替代无机氮肥 25%(NPKM1)、有机肥替代无机氮肥 50%(NPKM2)、有机肥替代无机氮肥 75%(NPKM3)、有机肥替代无机氮肥 100%(NPKM4)6 个处理, 各处理磷肥、钾肥(化肥和有机肥共同含量)用量相同, 施肥量氮肥为 113 kg·hm⁻², 磷肥(P₂O₅)为 75 kg·hm⁻², 钾肥(K₂O)为 37.5 kg·hm⁻²。试验小区组成随机排列, 共计 18 个小区, 每个小区面积为 6 m×4 m, 设置 3 次重复。无机肥分别是尿素、过磷酸钙和硫酸钾。有机肥由畜禽粪污、玉米秸秆按体积比 4:6 混合, 利用卧式连续生物发酵罐经高温(大于 60 °C)快速腐熟后加工制得, 其基本化学性质如表 2 所示。

表 2 有机肥基本化学性质

Table 2 Basic chemical properties of organic fertilizer

pH	全氮/ (g·kg ⁻¹)	全磷/ (g·kg ⁻¹)	全钾/ (g·kg ⁻¹)	有机碳/ (g·kg ⁻¹)
6.90±0.03	4.68±0.25	2.41±0.12	1.97±0.06	26.62±1.13

1.2 土样采集和试验方法

1.2.1 土样采集

试验开始于 2018 年, 2019 年 9 月对各处理小区土壤进行采集, 采用 S 形取样法, 深度为 0~20 cm。采集样品自然风干后过分样筛(孔径 0.25 mm), 常温保存备用。

1.2.2 FA 提取与纯化

称取试验样品 5.0 g, 加入 50 mL 的 NaOH(0.1 mol·L⁻¹)和 Na₄P₂O₇(0.1 mol·L⁻¹) 1:1 混合溶液(pH 13), 摇匀后水平振荡(180 r·min⁻¹)浸提 24 h, 取出后离心 20min(12 000 r·min⁻¹, 4 °C), 过 0.45 μm 孔径滤膜, 收集上清

液即为 FA 溶液。用 6 mol·L⁻¹ HCl 调节 pH 值至 1.0, 室温静置 12 h 后离心 20 min(12 000 r·min⁻¹, 4 °C), 得上清滤液定容至 50 mL 容量瓶, 溶液通过吸附树脂和交换树脂柱, 即得到纯化的 FA 溶液^[7-8]。

1.2.3 荧光特性测定

利用 multi N/C 2100 型 TOC 分析仪(Aanalytik Jena AG, 德国)测定 FA 溶液浓度, 然后将所有样品的 FA 浓度调至 25 mg·L⁻¹。利用荧光光谱仪(日立 F-7000 型, 日本)测定 FA 溶液样品三维荧光光谱, 参数设置参考文献[6]: 激发波长(Ex)扫描范围: 200~490 nm, 带宽 10 nm; 发射波长(Em)扫描范围: 250~550 nm, 带宽 5 nm, 扫描速度: 1 200 nm·min⁻¹。平行因子(PARAFAC)分析时, 应消除水离子的散射, 消除拉曼散射对荧光数据的影响。

1.3 数据分析

使用 Matlab 进行 PARAFAC 分析, 绘制三维荧光图谱; 利用 Origin 2019b 软件计算荧光指数(FI)^[9]: Ex/Em=370 nm/450 nm, 500 nm; 生物指数(BIX)^[10]: Ex/Em=310 nm/380 nm, 420~435 nm 和腐殖化指数(HIX)^[10]: Ex/Em=254 nm/435~480 nm, 300~345 nm。利用 Microsoft Excel 2007 完成数据计算及图表绘制, 利用 SPSS 19.0 软件进行差异及相关性分析, 运用 Canoco 4.5 软件进行 RDA 分析。

2 结果与讨论

2.1 土壤有机碳及富里酸含量

如图 1 所示, 有机无机肥配施后提高了 SOC 和土壤 FA 含量($p < 0.05$)。CK 处理中 SOC 含量为 14.88 g·kg⁻¹, 单施无机肥和有机无机配施各处理较 CK 处理中 SOC 含量增加 14.14%和 7.13%~23.31%。其中 NPKM2 处理 SOC 含

量为 $18.35 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，比 CK 处理和 NPK 处理的 SOC 含量分别提高 23.31% 和 8.06%。CK 处理土壤 FA 含量为 $2.51 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，单施无机肥和有机无机配施各处理较 CK 处理中土壤 FA 含量增加 52.59% 和 18.33%~73.71%。其中 NPKM2 处理土壤 FA 含量为 $4.36 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，比 CK 处理和 NPK 处理的土壤 FA 含量分别提高 73.71% 和 13.84%。说明 NPKM2 处理，即有机肥替代无机氮肥 50% 对提高 SOC 和土壤 FA 含量效果明显。单施无机肥受作物和土壤环境影响会导致养分转化效率低，有机肥养分活性较高，过量施用会造成浪费，所以合理的有机无机肥配施使土壤养分更均衡，适量添加有机肥会增加土壤微生物群落多样性，对养分有效循环利用、提高土壤有机质起到积极作用，与 Yang 等^[1]研究有机无机肥配施可提高农田土壤有机质含量结果一致。

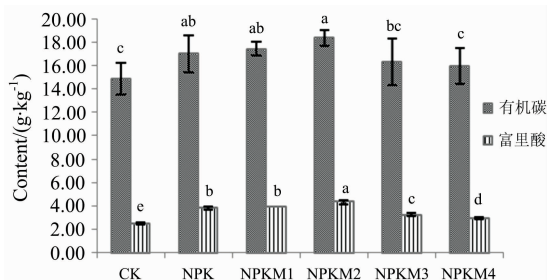


图 1 有机无机肥配施后黑土 SOC 和 FA 含量差异

注：小写字母间代表差异显著 ($p < 0.05$)

Fig. 1 Differences of SOC and FA contents in black soil after combined application of organic and inorganic fertilizers

Note: Lowercase letters represent significant difference ($p < 0.05$)

2.2 土壤 FA 荧光光谱指数分析

采用荧光光谱指数 FI, BIX 和 HIX 表征不同处理条件下土壤 FA 的特征, FI 可反映腐殖质来源^[9], BIX 可衡量自生源有机质所占比例^[10], HIX 表征有机质腐殖化程度^[10]。

如表 3, 各处理 FI 均大于 1.4, 小于 1.9^[9], 说明土壤腐殖质中 FA 来源受自生源和外生源共同作用的影响, 既有来自于土壤有机质转化过程中自身产生的 FA, 亦有有机肥施入土壤后通过微生物分解而新近产生的 FA; FI 大小依次为: NPKM2 > NPKM4 > NPKM3 > NPKM1 > NPK > CK。相比 CK 处理和 NPK 处理, 有机无机肥配施后, 土壤 FA 受自生源影响更大, 其中 NPKM2 处理中 FA 受自生源影响最大, FI 为 1.71 ± 0.03 。有机无机肥配施条件下, 因有机肥养分含量高、微生物群落丰富, 在与土壤中土著微生物共同作用的基础上, 加快了土壤腐殖质物质间的转化速度, 提高了腐殖化速率。

BIX 表征处理间土壤 FA 均呈现出重要的新近自生源特征 ($0.7 < \text{BIX} < 0.8$ ^[10]), 其影响依次为: NPKM2 > NPKM4 > NPKM3 > NPKM1 > NPK > CK, 土壤腐殖化是个漫长的过程^[10], 因此自生源有机质处理间差异不显著。

HIX 表征处理间 FA 均呈现腐殖质特征和重要的新近自生源 ($1.5 < \text{HIX} < 3.0$ ^[10]), 腐殖化大小依次为: NPKM2 > NPKM4 > NPKM3 > NPKM1 > NPK > CK; 有机肥的施入显

著提高了土壤腐殖化程度 ($p < 0.05$), 新近自生源物质可能是由于有机肥施入分解产生新的 FA, 合理的有机无机肥配施比例, 加快了土壤中物质的相互转化^[1]; NPKM2 处理 HIX 为 2.94 ± 0.41 , 比 CK 处理和 NPK 处理提高 44.12% 和 24.58%, 其腐殖化程度最高。

综上所述, FI, BIX 和 HIX 表征处理间差异结果一致, NPKM2 处理即有机肥替代无机氮肥 50%, 土壤微生物代谢能力强, 土壤有机质物质间转化快, 土壤腐殖化程度高, 增加新生的生物利用物质, 对土壤培肥有积极的效果。

表 3 土壤 FA 荧光光谱指数

Table 3 Fluorescence spectrum indices of soil FA

处理	FI	BIX	HIX
CK	$1.63 \pm 0.04\text{b}$	$0.70 \pm 0.02\text{a}$	$2.04 \pm 0.28\text{c}$
NPK	$1.65 \pm 0.04\text{ab}$	$0.72 \pm 0.03\text{a}$	$2.36 \pm 0.16\text{b}$
NPKM1	$1.67 \pm 0.02\text{ab}$	$0.74 \pm 0.02\text{a}$	$2.51 \pm 0.29\text{ab}$
NPKM2	$1.71 \pm 0.03\text{a}$	$0.75 \pm 0.05\text{a}$	$2.94 \pm 0.41\text{a}$
NPKM3	$1.67 \pm 0.06\text{ab}$	$0.74 \pm 0.06\text{a}$	$2.58 \pm 0.31\text{ab}$
NPKM4	$1.70 \pm 0.03\text{ab}$	$0.75 \pm 0.04\text{a}$	$2.78 \pm 0.51\text{a}$

注：表中所列数据为平均值 ± 标准差；小写字母代表差异显著 ($p < 0.05$)

Note: The values are mean ± standard deviation; Different lowercase letters represent significant difference ($p < 0.05$)

2.3 土壤 FA 荧光组分特征

采用平行因子法分析不同处理条件下土壤 FA 的三维荧光光谱数据, 参考文献[11-13], 得到 3 种荧光组分, 荧光组分的三维荧光光谱分布见图 2。

组分 C1 为类富里酸, 包含 2 个激发峰和 1 个发射峰 ($\text{Ex}/\text{Em} = 275 \text{ nm}, 325 \text{ nm}/410 \text{ nm}$), 分别代表紫外光区类富里酸和可见光区类富里酸, 分别对应着传统的 A 峰 ($\text{Ex}/\text{Em} = 230 \sim 260 \text{ nm}/370 \sim 460 \text{ nm}$) 和 C 峰 ($\text{Ex}/\text{Em} = 310 \sim 360 \text{ nm}/370 \sim 480 \text{ nm}$), 两类物质均属于陆源类腐殖酸, 指示外源输入。组分 C1 峰值位置较传统峰发生红移, 说明类富里酸物质相对分子质量大, 生物可降解性低, 其中 A 峰荧光强度值高于 C 峰, 这可能与土壤 FA 分子中存在的羰基和羧基相关^[13], 也与外源输入有机肥物质组成有关, 通常 C1 组分可体现肥料的供肥能力, 对土壤培肥起到重要作用。

组分 C2 为类胡敏酸, 包含 2 个激发峰和 1 个发射峰 ($\text{Ex}/\text{Em} = 250 \text{ nm}, 350 \text{ nm}/460 \text{ nm}$), 代表类胡敏酸, 属于腐殖质类物质, 对应传统 F 峰 ($\text{Ex}/\text{Em} = 250 \sim 370 \text{ nm}/430 \sim 530 \text{ nm}$)。张久明等^[5], He 和 Hur^[13] 研究结果均显示类胡敏酸分子量较大、芳构化程度高, 主要含有一些分子量较大的芳香基团, 由于生物直接利用率低, 可提高土壤的腐殖化程度。组分 C2 峰值较传统 F 峰稍有红移, 说明类胡敏酸组分对有机无机肥配施措施提高土壤腐殖质有重要作用。

组分 C3 为类蛋白质, 包含 2 个激发峰和 1 个发射峰 ($\text{Ex}/\text{Em} = 275 \text{ nm}, 225 \text{ nm}/340 \text{ nm}$), 均指示类色氨酸, 与羧基官能团有关, 分别对应指示短波类色氨酸的 T 峰 ($\text{Ex}/\text{Em} = 225 \sim 230 \text{ nm}/320 \sim 350 \text{ nm}$) 和指示长波类色氨酸的 T1 峰 ($\text{Ex}/\text{Em} = 275 \text{ nm}/340 \text{ nm}$)。通常类色氨酸类物质被认为

是细菌降解的代谢产物，易与大分子蛋白结合^[14]。组分 C3 较传统峰值发生红移现象，说明有机肥的施入后，加快了土壤中物质的转化，同时微生物的代谢作用增加了酶或生物残

体，芳香环氨基酸被游离或分解出来，导致类蛋白质物质含量升高，与谷思玉等^[6]研究结果一致。

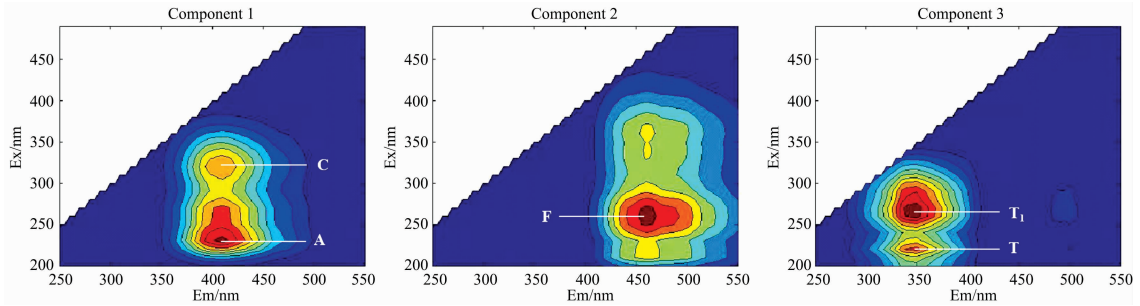


图 2 不同处理条件下土壤 FA 三维荧光组分

A 峰：紫外光区类富里酸；C 峰：可见光区类富里酸；F 峰：类胡敏酸；T 峰：短波类色氨酸(类蛋白质)；T1 峰：长波类色氨酸

Fig. 2 Three dimensional fluorescence components of soil FA in different treatments

Peak A: fulvic-acid-like in UV region; Peak C: fulvic-acid-like in visible region; Peak F: humic-acid-like;

Peak T: short wave tryptophan-like (protein-like); Peak T1: long wave tryptophan-like

2.4 荧光强度及 RDA 分析

土壤 FA 不同组分的荧光强度及贡献率如表 4 所示，各组分的 F_{max} 值反映其相对含量，可用来表征土壤 FA 结构变化情况。随着有机肥替代量的增加，C1 和 C2 组分荧光强度先增强后减弱，C3 组分荧光强度逐渐减弱。其中 NPKM2 处理 C1 组分 F_{max} 值最高，为 $(2\ 127.42 \pm 124.08)$ R. U.，比 CK 和 NPK 分别升高 28.44% 和 22.57%；C2 组分 F_{max} 值同样最高，为 (906.28 ± 94.36) R. U.，比 CK 处理和 NPK 处理分别升高 32.19% 和 35.90%；C3 组分 F_{max} 值相对其他处理较低，为 (535.28 ± 283.05) R. U.。有机无机肥配施处理的土壤 FA 荧光组分中类富里酸、类胡敏酸和类蛋白质含

量明显增加；其荧光强度值与 FA 的结构和官能团相关，类富里酸与类胡敏酸物质因芳构化程度较高，含有羟基、氨基、甲氧基等荧光强度较高的基团；类蛋白质物质相对分子量较大，含有羧基、羰基等荧光强度较低电子基团^[15-16]。大分子物质相对含量增加，小分子物质相对含量减少，芳香度的提高对提高土壤腐殖化程度，提升土壤有机质有积极作用。总荧光强度 $(C1 + C2 + C3)$ F_{max} 值 $NPKM2 > NPK > NPKM1 > NPKM3 > NPKM4 > CK$ ，NPKM2 处理的 F_{max} 值最高，为 $(3\ 568.98 \pm 167.03)$ R. U.，比 CK 和 NPK 分别升高 24.37% 和 1.07%，所以 NPKM2 处理土壤 FA 相对含量最高。

表 4 土壤 FA 荧光组分荧光强度及相对百分比

Table 4 Fluorescence intensity and relative percentage of soil FA fluorescence components

处理	C1 (R. U.)	C2 (R. U.)	C3 (R. U.)	C1+C2+C3	相对百分比/%		
					C1	C2	C3
CK	1 656.87±181.18c	685.59±91.36c	527.13±59.03b	2 869.58±331.57c	57.74	23.89	18.37
NPK	2 082.61±37.51ab	874.87±79.68ab	573.75±50.47ab	3 531.23±167.66a	58.98	24.78	16.25
NPKM1	2 060.98±105.37ab	831.19±69.77b	603.27±82.66a	3 495.44±257.80a	58.96	23.78	17.26
NPKM2	2 127.42±124.08a	906.28±94.36a	535.28±283.05b	3 568.98±167.03a	59.61	25.39	15.00
NPKM3	1 884.82±105.92bc	704.97±199.71c	535.42±109.46b	3 125.21±415.09b	60.31	22.56	17.13
NPKM4	1 779.44±180.66c	727.67±167.62bc	490.93±24.85c	2 998.05±373.13b	59.35	24.27	16.38

注：荧光组分数据为平均值±标准差；小写字母代表差异显著 ($p < 0.05$)

Note: The fluorescence component values are mean±standard deviation; Different lowercase letters represent significant difference ($p < 0.05$)

不同处理条件下，C1 组分相对百分比 $NPKM3 > NPKM2 > NPKM4 > NPK > NPKM1 > CK$ ，C2 组分相对百分比 $NPKM2 > NPKM4 > NPK > NPKM1 > CK > NPKM3$ ，C3 组分相对百分比 $CK > NPKM1 > NPKM3 > NPKM4 > NPK > NPKM2$ 。从土壤 FA 荧光组分的组成角度分析，类富里酸、类胡敏酸相对百分比越高，类蛋白质相对百分比越低，FA 芳构化程度越高，土壤腐殖化程度也就越高^[17-18]。有

机无机肥配施显著提高了 C1 和 C2 组分百分比 ($p < 0.05$)，可在一定程度上提高土壤腐殖化程度，其中 NPKM2 处理中土壤 FA 荧光 C3 组分百分比最低，C1 组分相对百分比最高，与荧光强度值表征结果一致，说明有机肥替代无机氮肥 50% 处理可显著提高土壤 FA 含量。

不同处理条件下 F_{max} 值、SOC、土壤 FA 进行 RDA 分析，第一、二排序轴解释总变量的 88.0%，如图 3 所示，各

组分 F_{\max} 值与第一排序轴成负相关, SOC 和土壤 FA 与第二排序轴成正相关。SOC、土壤 FA 与不同组分 F_{\max} 值均成正相关, F_{\max} 值与 SOC、土壤 FA 相关性大小依次为 C1>C2>C3。类富里酸、类胡敏酸组分因芳构化程度高, 结构稳定, 在 SOC 和土壤 FA 组成物质中具有维持有机质稳定性的重要作用^[6, 13]。有机无机肥配施条件下, 不同处理对 SOC、土

壤 FA 及各组分 F_{\max} 值影响大小依次为 NPKM2>NPKM1>NPK>NPKM3>NPKM4>CK。通过从土壤 FA 荧光特性角度分析, 有机肥替代无机氮肥 50% 这一施肥比例, 增加土壤有机质结构中的大分子物质, 使其复杂化, 促进土壤环境改善, 对提高 SOC 和土壤 FA 含量, 协调土壤供肥能力具有重要意义。

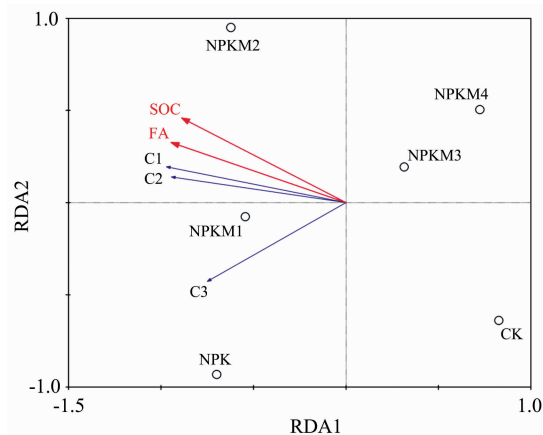


图 3 不同处理条件、荧光强度和土壤碳含量三者的 RDA 分析

Fig. 3 RDA of different treatments, fluorescence intensity and soil carbon content

3 结论

有机无机肥配施提高了 SOC 和土壤 FA 含量, 其中有机肥替代无机氮肥 50% 对提高 SOC 及土壤 FA 含量效果明显, 比 CK 和 NPK 的 SOC 含量分别提高 23.31% 和 8.06%, 土壤 FA 含量分别提高 73.71% 和 13.84%。有机无机肥配施条件下土壤 FA 受自生源和外生源共同作用的影响, 呈现强腐殖质和重要的新近自生源特征, 其中有机肥替代无机氮肥 50% 条件下土壤腐殖化程度最高。不同处理条件下土壤 FA 包含 3 种荧光组分: C1 组分为类富里酸(紫外光区类 FA 和可见光区类 FA), C2 组分为类胡敏酸, C3 组分为类蛋白质(短波类色氨酸和长波类色氨酸)。随有机肥比例升高, NPKM2 处理类富里酸和类胡敏酸 F_{\max} 值最高, 类富里酸的相对百分比最大, 对 SOC、土壤 FA 和各组分 F_{\max} 值影响最大, 秸秆有机肥替代无机氮肥 50% 的施用比例可作为黑土有机质提升的施肥指导。

References

- [1] Yang Q L, Zheng F X, Jia X C, et al. Journal of Soils and Sediments, 2020, 20(5): 2395.
- [2] ZHANG Wei-li, Kolbe H, ZHANG Ren-lian(张维理, Kolbe H, 张认连). Scientia Agricultural Sinica (中国农业科学), 2020, 53(2): 317.
- [3] Lehmann J, Kleber M. Nature, 2015, 528(7580): 60.
- [4] Zhang P, Huang P, Xu X J, et al. Science of the Total Environment, 2020, 708: 134619.
- [5] ZHANG Jiu-ming, LIU Yi-dan, ZHANG Yi-wen, et al(张久明, 刘亦丹, 张一雯, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(7): 2194.
- [6] GU Si-yu, HE Xin, NIE Yan-long, et al(谷思玉, 何鑫, 聂艳龙, 等). Research of Environmental Sciences(环境科学研究), 2016, 29(5): 724.
- [7] Rubén L S, Guillermo G C, Rigoberto E V, et al. Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas, 2014, 5: 1397.
- [8] MA Lian-gang, XIAO Bao-hua(马连刚, 肖保华). Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry (矿物岩石地球化学通报), 2011, 30(4): 465.
- [9] Li S Y, Li M, Wang G X, et al. Chemical and Biological Technologies in Agriculture, 2019, 6(1): 20.
- [10] Gao X T, Tan W B, Zhao Y, et al. Environmental Science and Technology. 2019, 53: 3653.
- [11] Gu N T, Song Q B, Yang X L, et al. Environmental Pollution, 2020, 258: 113807.
- [12] Li W T, Chen S Y, Xu Z X, et al. Environmental Science and Technology, 2014, 48(5): 2603.
- [13] He W, Hur J. Water Research, 2015, 83: 217.
- [14] ZHANG Bo, WANG Shu-hang, JIANG Xia, et al(张博, 王书航, 姜霞, 等). Journal of Lake Sciences(湖泊科学), 2018, 30(1): 102.
- [15] QIAN Cheng, GUI Xiao-fan, PENG Yu-mei, et al(钱承, 桂晓凡, 彭玉梅, 等). Anhui Agricultural Science Bulletin(安徽农学通报), 2020, 26(17): 123.
- [16] Song F H, Wu F C, Feng W Y, et al. Journal of Environmental Sciences, 2018, 74(12): 116.
- [17] DOU Sen(窦森). Soil Organic Matter(土壤有机质). 1st ed. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2010.
- [18] Wei Z M, Wang X Q, Zhao X Y, et al. International Biodeterioration and Biodegradation, 2016, 113: 187.

Fluorescence Spectrum Characteristics of Fulvic Acid in Black Soil Under Different Ratios of Organic-Inorganic Fertilizers Combined Application

LI Yan¹, BAI Yang¹, WEI Dan^{1,2*}, WANG Wei³, LI Yu-mei³, XUE Hong¹, HU Yu¹, CAI Shan-shan⁵

1. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China

2. Institute of Plant Nutrition, Resources and Environment, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing 100097, China

3. Institute of Soil, Fertilizer and Environmental Resources, Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Harbin 150086, China

4. Keshan Branch of Heilongjiang Academy of Agricultural Sciences, Qiqihar 161000, China

5. College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China

Abstract Fulvic acid (FA) is an important component of soil humus. As an intermediate substance in soil humification, the structural characteristics of FA play an important role in indicating the improvement of soil organic matter. The combined organic and inorganic fertilizers are an effective measure for soil fertility improvement, straw resource utilization and inorganic fertilizer reduction. In order to explore the effect of straw organic fertilizer instead of inorganic fertilizer (nitrogenous fertilizer) on soil FA in the black soil region of Heilongjiang Province, six treatments were set up, including no fertilization (CK), a single application of inorganic fertilizer (NPK), 25% of organic nitrogen fertilizer (NPKM1), 50% (NPKM2), 75% (NPKM3), and 100% (NPKM4). The contents of soil organic carbon (SOC) and FA were determined. The source of soil FA was characterized by fluorescence index (FI) and biological index (BIX), and the degree of soil humification was analyzed by humification index (HIX). Three-dimensional fluorescence spectrum parallel factor analysis method was used to analyze the fluorescence components and maximum fluorescence intensity (F_{\max}) of soil FA, and redundancy analysis (RDA) was used to explore the response relationships among fluorescence intensity, soil organic carbon and different treatments. The results showed that compared with NPK treatment, the contents of SOC and soil FA increased significantly in the treatments of combined application of organic and inorganic fertilizers, the greatest impact on NPKM2 treatment, SOC and soil FA content increased by 8.06% and 13.84%. Soil FA was affected by both autochthonous and terrestrial sources ($FI > 1.4$, $0.8 < BIX < 1.0$), showing vital hummus and important neo-autochthonous sources characteristics ($1.5 < HIX < 3.0$), and NPKM2 treatment had the highest degree of soil humification. Soil FA contained three fluorescent components: fulvic-acid-like (fulvic-acid-like in ultraviolet region and fulvic-acid-like in visible light region, $Ex/Em = 275 \text{ nm}, 325 \text{ nm}/410 \text{ nm}$), humic-acid-like ($Ex/Em = 250 \text{ nm}, 350 \text{ nm}/460 \text{ nm}$) and protein-like (short wave tryptophan and long wave tryptophan, $Ex/Em = 275 \text{ nm}, 225 \text{ nm}/340 \text{ nm}$). With the increase of organic fertilizer ratio, the F_{\max} values of fulvic-acid-like and humic-acid-like first increased and then decreased, and the F_{\max} value of protein-like gradually decreased. The F_{\max} values of fulvic-acid-like and humic-acid-like were the highest, and the relative percentage of humic-acid-like was the highest. The results of RDA showed that NPKM2 treatment had the greatest effect on the content of SOC and soil FA. Therefore, based on the analysis of soil FA fluorescence spectrum characteristics, in order to improve the content of soil organic matter, increase straw utilization rate and reduce the application of inorganic fertilizer, the treatment of straw organic fertilizer replacing inorganic nitrogen fertilizer by 50% was the best organic-inorganic fertilizer ratio.

Keywords Black soil; Organic-inorganic fertilizer combined application; Fulvic acid; Three-dimensional fluorescence spectrum

(Received Dec. 7, 2020; accepted Apr. 6, 2021)

* Corresponding author