

# 不同比例有机无机肥配施土壤腐殖质组分的光谱学特征

仝利红<sup>1</sup>, 祝凌<sup>2</sup>, 赵楠<sup>3</sup>, 吕贻忠<sup>1\*</sup>, 柳夏艳<sup>1</sup>, 蒋珊<sup>1</sup>, 李应心<sup>1</sup>

1. 中国农业大学土地科学与技术学院, 北京 100193
2. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092
3. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275

**摘要** 以16年长期定位试验为基础,探讨不同比例有机无机肥配施对土壤腐殖质特征的影响。通过分离纯化腐殖质中的胡敏酸(HA)和富里酸(FA)组分,并利用元素分析、红外光谱和核磁共振研究分析了F1(70%化肥+30%有机肥)、F2(50%有机肥+50%化肥)和F3(100%有机肥)三种施肥方式下的HA和FA含量及结构变化。结果表明,F3对于提升HA和FA含量的效果优于F1和F2处理,说明有机肥的施用量越高,土壤腐殖质组分的含量就越高。元素分析表明,不同配比的有机无机肥对HA和FA各元素含量及原子比影响不同。F2和F3都提高了HA的缩合度,降低了氧化度和极性,其中F3的效果更加明显;有机肥的施用还能促进HA中含氮化合物的形成,并且在F2中的效果最好;有机肥的施用同样提高了FA的缩合度而降低了氧化度和极性并促进了含氮化合物的形成,尤其在F2处理中尤为明显。腐殖质红外光谱分析表明,与F1相比,F2和F3提高了HA中脂肪族化合物、碳水化合物物质的含量,FA的羧基基团、脂肪基团含量也增加,且在F3处理中表现最为显著;F2处理则降低了HA中脂肪烃物质的含量,FA中的碳水化合物则达到最高。<sup>13</sup>C核磁共振波谱分析显示,在三种处理中,有机肥的施用提高了HA和FA的脂化度而降低其芳化度,其中F2处理中HA官能团变化更加显著,FA在F3处理中则变化更加明显。综上所述,有机肥显著提高了土壤腐殖质组分含量,并且提高了HA和FA的脂化度降低其芳化度,但是不同用量有机肥下HA和FA的形成机制不同。

**关键词** 有机肥;无机肥;胡敏酸;富里酸;红外光谱;元素分析;固态<sup>13</sup>C核磁共振

**中图分类号:** S153.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)02-0523-06

## 引言

土壤有机质是土壤最重要的碳(C)库,其含量变化不仅影响土壤质量,而且影响整个大气系统内C循环,因此提高土壤有机质含量对于提高土壤肥力和生产力、减缓温室效应具有深远意义<sup>[1]</sup>。土壤腐殖质是土壤有机质的主体部分,它是将来源于动物、植物、微生物等前体材料在微生物作用下经过一系列生物化学反应,形成了具有多相分布且结构复杂,含有羧基、羟基、酚基和醌基等官能团<sup>[2]</sup>的一类高分子化合物。由于前体材料类型及环境条件不同,所以土壤中形成的腐殖质具有“特异性”。张玉兰等研究表明,长期施用有机肥或氮磷钾混合施用使土壤腐殖质中小分子糖类物质减少,芳香类物质增加。窦森也指出不同环境条件下形成腐殖

质的结构具有显著差异<sup>[3]</sup>。

土壤腐殖质包括胡敏酸(HA)、富里酸(FA)和胡敏素(HU)。HA和FA统称为腐殖酸,是腐殖质中的活性部分,具有较高的生物可利用性,HA和FA的分子结构之间差异显著,且在微生物作用下可相互转化,其物质组成和结构变化直接影响土壤的碳、氮循环<sup>[4]</sup>。Guo<sup>[5]</sup>研究表明HA和FA由于苯酚、羧酸、羟基等各种官能团的存在,从而促进了植物生长,有利于土壤养分和水分的保持,并且提高了土壤抑制病虫害的能力。因此,研究土壤中有机质的转化过程需要对其腐殖质组分的组成和结构进行研究分析,而单一的腐殖质组分结构的变化可能无法真实的反映有机质的转化机制。不同的施肥方式必然对土壤有机质的影响不同,然而目前关于施肥处理对土壤腐殖质结构的研究主要集中在单一组分结构的研究。

收稿日期:2019-11-20,修订日期:2020-03-18

基金项目:国家“十三五”重点研发项目(2018YFD0500202),国家自然科学基金项目(41571317)资助

作者简介:仝利红,女,1990年生,中国农业大学博士研究生 e-mail: lihongtong@cau.edu.cn

\* 通讯作者 e-mail: lyz@cau.edu.cn

本研究以河北曲周长期定位试验为基础,以不同比例有机无机肥三种施肥方式为研究对象,采用元素分析、红外光谱和固态 $^{13}\text{C}$ NMR 三种分析方法研究不同比例有机无机肥混施对华北地区土壤 HA 和 FA 结构的影响,研究分析不同施肥处理土壤腐殖质组分的性质和结构差异,判断土壤有机质的演变程度,从而为土壤有机碳转化机制和有机培肥土壤提供理论基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试验地点及田间试验设计

试验地点在中国农业大学曲周长期定位实验站( $36^{\circ}52' \text{N}$ ,  $115^{\circ}01' \text{E}$ )内,实验站于 2002 年 3 月建立,位于河北省邯郸市曲周县北部,属温带半湿润季风气候区,年均降雨量 604 mm。试验在进行蔬菜生产的日光温室中开展,日光温室采用拱圆式的钢架结构,长 52 m,宽 7 m,占地面积约 0.04  $\text{hm}^2$ 。温室土壤为盐化潮褐土,砂粒含量 54.11%,粉粒含量 28.45%,粘粒含量 17.44%。试验前土壤有机质 16.94  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,全氮 1.24  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,全磷 1.61  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,pH 为 7.68。

试验设计 3 个处理,共 3 个温室大棚,每个大棚内包括 3 次重复。2018 年温室内采用番茄-芹菜轮作。试验处理如下:(1)F1: 化肥为主(70%),少量施用有机肥(30%),(2)F2: 50%化肥+50%有机肥,(3)F3: 100%有机肥。施肥量为(1)F1, 7  $\text{t} \cdot \text{hm}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$  化学肥料, 26.7  $\text{t} \cdot \text{hm}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$  的生物有机肥,(2)F2: 3.8  $\text{t} \cdot \text{hm}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$  化学肥料, 52.3  $\text{t} \cdot \text{hm}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$  的生物有机肥,(3)F3: 105  $\text{t} \cdot \text{hm}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$  生物有机肥。供试肥料: 试验用化肥为尿素(N 46%)、普通过磷酸钙( $\text{P}_2\text{O}_5$  12%),氯化钾( $\text{K}_2\text{O}$  50%)。生物有机肥为自制(N 1.21%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.6%,  $\text{K}_2\text{O}$  1.58%),其主要原料为牛粪、鸡粪、棉籽饼、农作物秸秆等农业废弃物,经微生物发酵、充分腐熟处理,加工而成。

### 1.2 样品采集

试验地于 2018 年 5 月在大棚内进行土壤样品采集,取样深度为 0~20 cm。取样时按 S 型路线进行取样,每 7 个点为一个混合样。土样取回后,经风干、研磨和过筛后进行测定。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 腐殖质组分提取及纯化

将土壤样品腐殖质组分进行提取并测定其含量。土壤腐殖质组分的提取方法遵循国际腐殖酸协会(IHSS)的标准方法。取 0.25 mm 过筛的风干土样,将 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 和 0.1  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  混合液(pH=13)按照水土比 10:1 震荡、提取 24 h 后,3 000~4 000 转离心 15~20 min,上清液为腐殖酸溶液。收集的上清液使用 0.5  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节 pH 为 1.0~1.5,静置过夜,然后离心进行固液分离,溶液即为 FA,沉淀为胡敏酸。然后将得到的粗胡敏酸和富里酸分别进行纯化并进行红外光谱测定。将沉淀的 HA 置于透析袋内透析一周进行 HA 的纯化,以除去可溶性矿物质;FA 溶液则需要倒入树脂柱,将溶液通过树脂柱并收集滤液,此滤液为纯化后的 FA。最后,将纯化后的 HA 和 FA 进行

冷冻干燥。然后利用重铬酸钾氧化法测定 HA 和 FA 含量。

#### 1.3.2 元素分析

采用 Vario EL III (Hanau, Germany)元素分析仪测定样品中的 C, H 和 N 的含量, O 含量通过差减法得到。

#### 1.3.3 红外光谱测定

将冷冻干燥的土壤腐殖质样品进行红外光谱测定。样品粉碎研细至 0.2  $\mu\text{m}$ ,然后将微量纯样品放在金刚石上压平后测试。所用仪器型号为: Nicolet 750 显微红外仪。测试范围为 4 000~500  $\text{cm}^{-1}$ ,检测器 MCT/A,分束器 KBr,扫描次数 128 次,分辨率为 8  $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 1.3.4 核磁共振

采用 Bruker AV 300 型核磁共振仪测定,运用交叉极化魔角自旋(CP-MAS)技术获得了固体样品的  $^{13}\text{C}$  核磁共振( $^{13}\text{C}$ -NMR)谱。 $^{13}\text{C}$  的共振频率为 75.4 MHz,魔角自旋的频率为 12 kHz,接触时间为 3 ms,循环延迟时间为 5 s。积分面积由机器自动给出,各类型碳的相对含量用某化学位移区间面积比占总面积的比值表示。

#### 1.3.5 数据统计分析

采用 SPSS 20. 统计分析软件对土壤腐殖质碳组分含量进行方差分析。将红外光谱和核磁共振数据利用 Origin 8.0 软件进行绘图。红外光谱数据统一采用 Origin 8.0 软件进行归一化处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同比例有机无机肥配施对土壤腐殖质组分含量的影响

图 1 所示, HA 和 FA 含量均在 F3 处理内最高,分别为 11.01 和 10.51  $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。与 F1 相比, F3 使 HA 提高了 106.01%, FA 提高了 180.22%, F2 则分别提高了 53.55% 和 44.70%(图 1)。我们的研究表明单施有机肥对于提升腐殖质组分含量优于化肥和有机肥混施。有研究表明有机肥对于提高土壤腐殖质组分含量的效果毋庸置疑<sup>[6]</sup>。本研究结果与之相同,有机肥显著提高了土壤腐殖质组分含量,其中高量有机肥的效果最好。也有研究者认为有机肥与化肥配施对于提高土壤腐殖酸含量优于单施有机肥(见本刊 39 卷第三期 845 页),这可能与有机肥的数量密切相关。

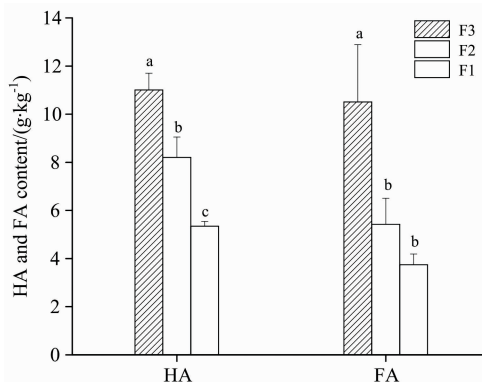


图 1 不同比例有机无机肥配施土壤 HA 和 FA 的含量  
Fig. 1 HA and FA contents of soil under different ratios of organic and inorganic fertilizers

## 2.2 不同比例有机无机肥配施土壤腐殖质组分的元素分析

土壤胡敏酸(HA)和富里酸(FA)元素组成中 C 和 O 的占比最大,其次是 H 和 N, HA 中的 C 含量最高, FA 中则 O 含量最高,并且 HA 中 C、H 和 N 的含量远高于 FA,说明 HA 的缩合度较高、分子结构较复杂。不同配比的有机无机肥对 HA 和 FA 各元素含量及原子比影响不同。F3 处理的 HA 中的 C、H 和 N 的含量最高, O 含量最低, H/C、O/C 和 (N+O)/C 的比值最低,说明单施有机肥 HA 中的芳香类物质最多,脂肪烃类物质和羧酸类物质最低。F1 处理中 C 的含量最低, O 的含量最高, H/C、O/C 和 (N+O)/C 的比值最高,说明低量有机肥与化肥配施脂肪烃类和羧酸类物质最多(表 1)。与 F1 相比, F2 和 F3 降低了 H/C、O/C 和 (N+O)/C 的比值,说明有机肥的施用提高了 HA 的缩合度,降低了其氧化度和极性。C/N 的比值在 F2 和 F3 中同样表现增加的趋势,并在 F2 中的值最大,说明有机肥能够促进 HA 中含氮化合物的形成,而有机无机肥配施的效果最好。

三种处理中, F2 和 F3 处理提高了 FA 中 C 和 N 的含量,降低了 H 和 O 的含量,使 FA 的 H/C、O/C 和 (N+O)/C 的比值下降,而 C/N 的比值增加,表明了有机肥的施用同样提高了 FA 的缩合度而降低了氧化度和极性,促进了含氮化合物的形成,并且在 F2 处理中尤为明显(表 1)。研究结果表明,有机无机肥混施对于 FA 结构的影响更加明显。综上所述,虽然有机肥的施用提高了 HA 和 FA 的缩合度,降低了氧化度和极性,然而不同比例有机无机肥配施对 HA 和 FA 的元素含量影响并不相同。

表 1 HA 和 FA 各种元素含量和原子比  
Table 1 Elemental concentration and atom ratio of humic acids and fulvic acid

| 施肥处理 | 元素含量/% |       |      |       | 摩尔比   |      |       |         |      |
|------|--------|-------|------|-------|-------|------|-------|---------|------|
|      | C      | H     | N    | O     | H/C   | O/C  | C/N   | (N+O)/C |      |
| F3   | 51.61  | 5.53  | 5.31 | 37.55 | 1.29  | 0.55 | 11.34 | 0.63    |      |
| HA   | F2     | 49.20 | 5.29 | 5.01  | 40.50 | 1.29 | 0.62  | 11.46   | 0.70 |
| F1   | 48.49  | 5.34  | 5.03 | 41.14 | 1.32  | 0.64 | 11.25 | 0.73    |      |
| F3   | 12.03  | 3.04  | 1.03 | 83.90 | 3.03  | 5.23 | 13.63 | 5.30    |      |
| FA   | F2     | 13.58 | 3.07 | 1.15  | 82.20 | 2.71 | 4.54  | 13.78   | 4.61 |
| F1   | 10.80  | 3.09  | 0.95 | 85.16 | 3.43  | 5.91 | 13.26 | 5.99    |      |

## 2.3 不同比例有机无机肥配施土壤腐殖质组分结构的 FTIR 特征

如图 2 所示,各处理土壤提取的 HA 具有相似的红外图谱,但主要吸收峰的吸收强度在不同处理间有明显差异,说明不同施肥处理对 HA 结构和官能团数量影响显著。3 330  $\text{cm}^{-1}$  代表酚、乙醇和有机酸中的羟基振动吸收,说明形成了以 H 键相连的多聚体,此信号强度在 F1 中最小, F3 中最大,说明有机肥提高了 HA 中脂肪族化合物含量,并且施用量越大含量越高。2 930  $\text{cm}^{-1}$  是脂肪族 C—H 伸缩振动, F2 处理脂肪烃含量最低,说明有机无机肥混施降低了 HA 中的脂肪烃含量。1 630  $\text{cm}^{-1}$  代表芳香 C=O 伸展,三种施肥处理土壤胡敏酸均在 1 630  $\text{cm}^{-1}$  出现了羰基化合物的尖锐且强

度最大的 C=O 伸缩振动峰。1 030  $\text{cm}^{-1}$  代表碳水化合物或多糖结构中的 C—O 伸展以及硅酸盐 Si—O 伸缩振。F1 处理 1 030  $\text{cm}^{-1}$  吸收强度均低于 F2 和 F3,说明有机肥增加了 HA 中碳水化合物和多糖类物质的含量。

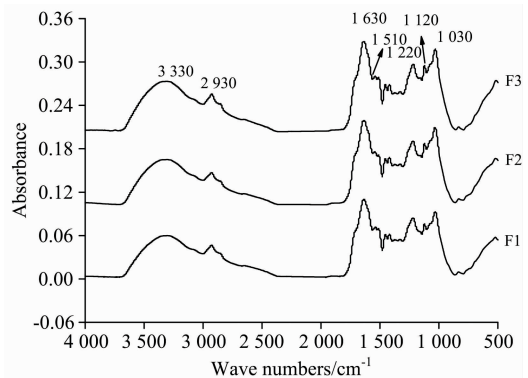


图 2 不同比例有机无机肥混施土壤 HA 的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of HA under different ratios of organic and inorganic fertilizers

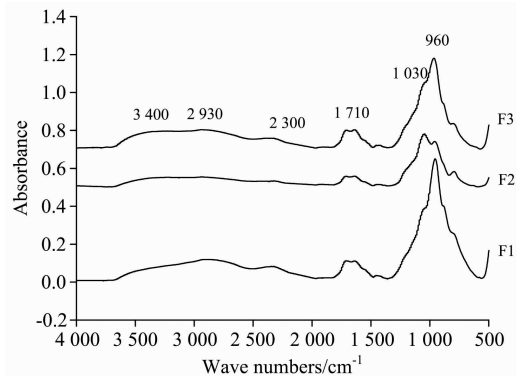


图 3 不同比例有机无机肥混施土壤 FA 的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of FA under different ratios of organic and inorganic fertilizers

与 HA 红外光谱图相比较, FA 红外光谱的吸收峰相对较少。如图 3 所示,在 2 930  $\text{cm}^{-1}$  (脂肪族 C—H 伸缩振动)、1 710  $\text{cm}^{-1}$  (羧基中的 C=O 伸展)、1 030  $\text{cm}^{-1}$  (糖或脂肪族 C—O 伸缩振动)处有明显吸收峰,表明 FA 和 HA 具有相似的骨架结构和官能团组成,但是主要吸收峰的位置及官能团数量不同。F2 和 F3 处理的 2 930 和 1 710  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰强度均高于 F1 处理,说明有机肥的施用增加了 FA 的羧基基团和脂肪基团。这表明有机肥的施用不仅提高了土壤 FA 的含量,还通过增加其结构中羧基基团和脂肪基团的方式提高了 FA 的稳定性,有研究表明,长期施用化学肥料降低了 FA 腐殖化程度,其结构趋于简单化,而有机肥与化肥混施显著增加了 FA 的芳香化程度,结构趋于复杂化。1 030  $\text{cm}^{-1}$  受施肥方式影响显著, F2 和 F3 在该处的吸收峰强度明显高于 F1,特别是 F2 处理增加的效果尤为显著,说明高量有机与无机肥混施对于 FA 中的碳水化合物,多糖类和醇类物质增加更为明显。

表 2 不同比例有机无机肥配施土壤 HA 和 FA 红外光谱主要吸收峰的吸光度比值

Table 2 Ratio between main absorbance peaks of IR spectra of HA and FA under different ratios of organic and inorganic fertilizers

| 处理 | HA    |       |       |       | FA    |       |       |      |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
|    | 3 330 | 2 930 | 1 630 | 1 030 | 2 930 | 1 710 | 1 030 | 960  |
| F1 | 0.53  | 0.41  | 1.00  | 0.84  | 0.17  | 0.16  | 0.60  | 1.00 |
| F2 | 0.54  | 0.38  | 1.00  | 0.91  | 0.19  | 0.20  | 0.95  | 1.00 |
| F3 | 0.56  | 0.42  | 1.00  | 0.91  | 0.21  | 0.21  | 0.74  | 1.00 |

#### 2.4 不同比例有机无机肥配施土壤腐殖质组分结构的 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR 波谱特征

一般将腐殖质的 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR 波谱分为 5 个主要的共振区, 分别是烷基 C 区( $\delta 0 \sim 50$ )、烷氧 C 区( $\delta 50 \sim 110$ )、芳香 C 区( $\delta 110 \sim 165$ )、羧基 C 区( $\delta 165 \sim 190$ )和羰基 C 区( $\delta 190 \sim 230$ )<sup>[7]</sup>。图 4 为 HA 的固态 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR 波谱, 不同施肥处理的 HA 在 30 ppm 处吸收峰明显并且在不同处理间的差异较大, 30 ppm 则代表长链烷烃或环烷烃结构中的亚甲基 C。HA 的烷氧 C 的峰主要在 55 ppm 处, 归属为甲氧基 C 和碳水化合物 C 的吸收。芳香 C 区中, 130 ppm 主要是被羧基和羧甲基取代的芳香 C; 150 ppm 代表的是酚羟基 C。羰基 C 区中, 170 ppm 的峰代表的是羧基 C。羰基 C 中, 220 ppm 处较弱的吸收峰代表的主要是醛基和酮基<sup>[8]</sup>。三种处理相对比, F2 和 F3 处理提高了 HA 中烷基 C 和烷氧基 C 的含量, 降低了芳香 C、羧基 C 和羰基 C 的含量, 从而提高了 HA 的脂化度而降低了芳化度, 特别是在 F2 处理中烷氧 C 的含量达到了最高, 而芳香 C 的含量最低(表 3)。与 F1 相比, F3 使脂化度提高了 3.21%, 芳化度降低了 6.42%, F2 则分别为 14.26% 和 28.54%, 说明 F2 和 F3 都能提高 HA 的脂化度, 降低其芳化度, 但 F2 处理对于 HA 官能团的影响更加显著。

FA 与 HA 核磁共振图谱分区相同, 可划分为 5 个主要共振区(图 5)。在烷基 C 区中, 20~30 ppm 处吸收峰代表了支链和短链烷基 C<sup>[9]</sup>。烷氧 C 区中, 71 ppm 为碳水化合物 C 的吸收峰。126 ppm(芳香 C 区)附近主要是被羧基或羧甲基取代的芳香 C 的吸收峰, 176 ppm(羧基 C 区)代表的是羧酸、酯和酰胺 C 的吸收峰。羧基 C 区中, 225 ppm 较弱的吸收峰

表 3 不同比例有机无机肥配施 HA 和 FA 的 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR 图的各官能团面积相对比例

Table 3 Intensity distribution in the CPMAS <sup>13</sup>C-NMR spectra of HA and FA under different ratios of organic and inorganic fertilizers

| 处理 | 烷基 C<br>$\delta 0 \sim 50$ | 烷氧 C<br>$\delta 50 \sim 110$ | 芳香 C<br>$\delta 110 \sim 165$ | 羧基 C<br>$\delta 165 \sim 190$ | 羰基 C<br>$\delta 190 \sim 230$ | Aliphaticity | Aromaticity |       |
|----|----------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|-------------|-------|
|    |                            |                              |                               |                               |                               |              |             |       |
| HA | F3                         | 31.45                        | 24.37                         | 25.29                         | 14.55                         | 4.34         | 68.82       | 31.18 |
|    | F2                         | 30.90                        | 35.9                          | 20.87                         | 7.64                          | 4.69         | 76.19       | 23.81 |
|    | F1                         | 29.85                        | 22.65                         | 26.23                         | 16.03                         | 5.24         | 66.68       | 33.32 |
| FA | F3                         | 37.05                        | 22.38                         | 21.59                         | 13.27                         | 5.71         | 73.35       | 26.65 |
|    | F2                         | 29.45                        | 28.59                         | 21.36                         | 13.36                         | 4.24         | 73.10       | 26.90 |
|    | F1                         | 36.19                        | 21.08                         | 23.06                         | 12.58                         | 7.10         | 71.29       | 28.71 |

Aliphaticity =  $C\%(\delta 0 \sim 110) / C\%(\delta 0 \sim 165)$ ; Aromaticity =  $C\%(\delta 110 \sim 165) / C\%(\delta 0 \sim 165)$

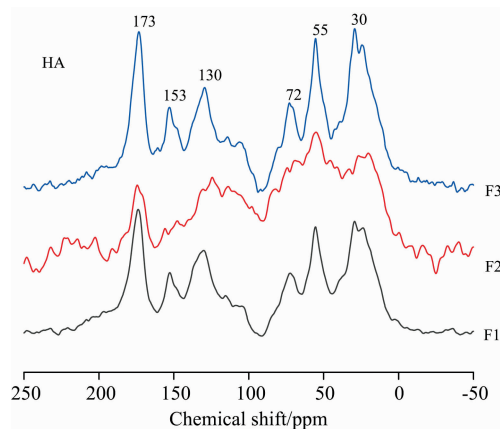


图 4 不同比例有机无机肥配施土壤 HA 的 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR 波谱

Fig. 4 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR spectra of HA under different ratios of organic and inorganic fertilizers

主要是酮, 醌或乙醛。如表 3 所示, 相较于 F1 处理, F3 处理提高了 FA 的烷基 C、烷氧 C 和羧基 C 的含量, 降低了芳香 C 和羰基 C 的含量, F2 处理则增加了烷氧 C 和羧基 C 的含量, 而降低了烷基 C、芳香 C 和羰基 C 的含量。在三种处理中, F3 和 F2 处理都提高了 FA 的脂化度而降低了其芳化度。

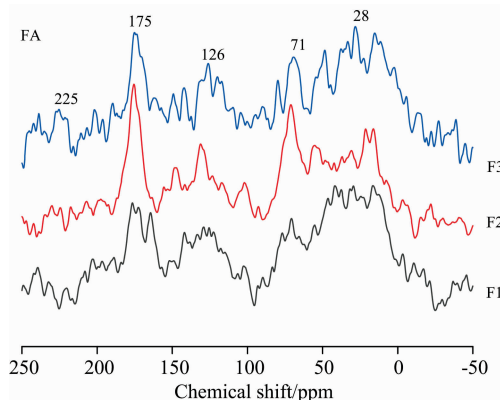


图 5 不同比例有机无机肥配施土壤 FA 的 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR 波谱

Fig. 5 CPMAS <sup>13</sup>C-NMR spectra of FA under different ratios of organic and inorganic fertilizers

在 F2 和 F3 处理中, 脂化度分别提高了 2.89% 和 2.54%, 芳化度则分别降低了 7.18% 和 6.30%, 说明 F3 处理对于提高 FA 的脂化度, 降低其芳化度的效果更优。综上所述, 有机肥的施用能够提高 HA 和 FA 的脂化度降低其芳化度, 但是不同施用量有机肥土壤 HA 和 FA 的形成机制不同。

### 3 结 论

有机肥的施用能显著提高土壤腐殖质组分含量, 且施用量越大, 含量越高。通过对腐殖质组分多种光谱分析结果表明, 不同比例有机无机肥混施中 HA 和 FA 的形成机制不同。不同比例有机无机肥混施 HA 和 FA 元素含量变化不

同。与低量有机肥与化肥混施处理相比, 高量有机肥与化肥混施和单施有机肥处理都提高了 HA 中脂肪族化合物、碳水化合物物质的含量, FA 的羧基基团、脂肪基团含量也增加, 并且在单施有机肥处理中表现最为显著; 高量有机肥与化肥混施则降低了 HA 中脂肪烃物质的含量, FA 中的碳水化合物则达到最高。<sup>13</sup>C 核磁共振波谱分析显示, 随着有机肥的施用 HA 和 FA 的脂化度增加而芳化度下降, 其中 HA 官能团变化在高量有机肥与化肥混施中更加显著, FA 则在单施有机肥处理中变化更加明显。综上所述, 有机肥显著提高了土壤腐殖质组分含量, 并且提高了 HA 和 FA 的脂化度降低其芳化度, 但是不同用量有机肥下 HA 和 FA 的形成机制不同。

### References

- [1] Menšík L, Hlisenikovsky L, Pospisilova L, et al. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(8): 2813.
- [2] Guo X B, Huang J H, Lu Y Y, et al. *Bioresource Technology*, 2016, 219: 169.
- [3] DOU Sen, LI Yan, GUAN Song, et al(窦森, 李艳, 关松, 等). *Acta Pedologica Sinica(土壤学报)*, 2016, 53(4): 821.
- [4] Song X Y, Liu S T, Liu Q H, et al. *Journal of Integrative Agriculture*, 2014, 13(3): 562.
- [5] Guo X X, Liu H T, Wu S B. *Science of The Total Environment*, 2019, 662: 501.
- [6] Brunetti G, Plaza C, Clapp C E, et al. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, 39(6): 1355.
- [7] Abdulla H A N, Minor E C, Dias R F, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(13): 3815.
- [8] Vergnoux A, Guiliano M, Di Rocco R, et al. *Environmental Research*, 2011, 111(2): 205.
- [9] Santin C, Gonzalez-Perez M, Otero X L, et al. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2008, 79(3): 541.

## Spectroscopic Characteristics of Soil Humus Components Under Different Proportions of Organic and Inorganic Fertilizers

TONG Li-hong<sup>1</sup>, ZHU Ling<sup>2</sup>, ZHAO Nan<sup>3</sup>, LÜ Yi-zhong<sup>1\*</sup>, LIU Xia-yan<sup>1</sup>, JIANG Shan<sup>1</sup>, LI Ying-xin<sup>1</sup>

1. College of Land Science and Technology, China Agricultural University, Beijing 100193, China

2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

3. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

**Abstract** This study explored the effects of different proportions of organic and inorganic fertilizers on soil humus characteristics based on the 16-year long-term localization experiment. The humic acid (HA) and fulvic acid (FA) components in the humus are separated and purified, and studied the changes of HA and FA contents and structure utilized chemical analysis and various spectroscopy techniques under three fertilization of F1 (70% chemical fertilizer + 30% organic fertilizer), F2 (50% organic fertilizer + 50% chemical fertilizer) and F3 (100% organic fertilizer). The results showed that the effect of F3 on improving HA and FA content was better than that of F1 and F2 treatments, indicating that the higher application rate of organic fertilizer, the higher content of soil humus components. Elemental analysis showed that different ratios of organic and inorganic fertilizers had different effects on the content and atomic ratio of HA and FA. F2 and F3 both increase the degree of HA condensation, reduce the degree of oxidation and polarity, and the effect of F3 is obvious; the application of organic fertilizer can also promote the formation of nitrogen compounds in HA, and the effect is the best in F2; The application of organic fertilizer also increased the degree of condensation of FA, reduced the degree of oxidation and polarity, and promoted the formation of nitrogen-containing compounds, especially in the F2 treatment. Infrared spectroscopy analysis of humus showed that compared with F1, F2 and F3 increased the content of aliphatic compounds and carbohydrates in HA, and the carboxyl group and fat group content of FA also increased, and it was the most significant in F3 treatment. F2 treatment reduced the content of fatty hydrocarbons in HA, and the carbohydrates in FA reached the highest. <sup>13</sup>C NMR spectroscopy analysis showed that the application of organic fertilizer increased the degree of aromatization of HA and FA and decreased the degree of aromatization in the three treatments, and the

change of HA functional group in F2 treatment was significant, FA changed more obvious in F3 treatment. In summary, organic fertilizer significantly increased the content of soil humus components and increased the degree of aromatization of HA and FA, but the formation mechanism of HA and FA under different amounts of organic fertilizer was different.

**Keywords** Organic fertilizer; Inorganic fertilizer; Humic acid; Fulvic acid; Infrared spectroscopy; Elemental analysis; Solid  $^{13}\text{C}$ -NMR

(Received Nov. 20, 2019; accepted Mar. 18, 2020)

\* Corresponding author