

施加有机肥对农田有机质和氮素演化的光谱学分析

潘红卫, 童文彬, 雷宏军*, 杨光, 史利利

华北水利水电大学水利学院, 河南 郑州 450046

摘要 施用有机肥是改善土壤物理结构、提升土壤肥力、调控养分平衡的有效手段之一,但目前有机肥施用对农田有机质和氮素演化的影响尚不清楚。研究了施入有机肥后土壤总有机碳(TOC)、可溶性有机碳(DOC)、无机氮含量的变化特征,并利用三维荧光光谱分析了施加有机肥后土壤 DOM 光谱学特性的变化规律,结合 PARAFAC 分析法分析了施加有机肥后不同时期土壤水溶性有机物(DOM)各组分相对含量的变化,利用 2D-COS 技术分析各荧光组分随时间的变化顺序,此外采用典型相关度分析法研究了 DOM 各组分相对含量与土壤氮素的响应关系,以探究施入有机肥对土壤有机质和氮素演变的影响。结果表明:①施加有机肥提高了土壤总有机碳、水溶性有机碳和硝态氮含量,降低了铵态氮含量;②土壤 DOM 三维荧光光谱图出现了 A 峰(UV 类腐殖酸)、M 峰(UVA 类腐殖酸)、T 峰(类色氨酸),PARAFAC 分析结果显示试验土壤 DOM 主要由陆地源类腐殖酸(C1)、典型类腐殖酸(C2)、类色氨酸(C3)组成。结果还显示,施加有机肥能提高土壤 C1, C2 和 C3 组分的相对含量,试验期间,施加有机肥处理后土壤 C1, C2 和 C3 组分的相对含量均呈现先上升后下降的趋势,第 30 d 达到最大值,不同荧光组分随时间的变动顺序一般表现为 C1 和 C2 组分先增加,然后 C1 和 C2 组合降解促进 C3 形成,为简便起见,可用 C1(C2) \uparrow \rightarrow C3 来描述。类腐殖酸变动幅度较大,施加有机肥对类腐殖酸促进作用更为显著;③施加有机肥能提高土壤的生物可利用性,降低土壤腐殖化程度。试验期间,施加有机肥后 BIX 值呈先上升后下降的趋势,在第 30 d 达到最大值;HIX 值呈先下降后上升的趋势,在第 30 d 达到最小值。BIX 和 HIX 呈显著负相关($R^2=0.732$);④C1, C2 和 C3 相对含量与硝态氮呈正相关,与铵态氮呈负相关,且 C1 和 C2 组分的相对含量对硝态氮和铵态氮含量的影响较大。综上所述,合理施加有机肥可调控土壤有机质和氮素转化,减少农田面源污染。

关键词 土壤有机肥; 三维荧光光谱; 二维相关光谱; 水溶性有机物; 氮素

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3116-08

引言

水溶性有机物(dissolved organic matter, DOM)是指能溶于水、酸或碱溶液并能通过 0.45 μ m 滤膜的有机质总称,它的组成结构较为复杂,一般由有机酸、糖类小分子和大量未知高分子化合物组成。DOM 在土壤有机质中占比很小,但它却是土壤有机碳库中最为活跃的组分之一,在土壤氮碳循环、污染物的迁移、营养元素转化等过程中起着重要的作用^[1]。土壤 DOM 的来源主要有两种途径:一是由土壤自身腐殖质腐解以及微生物活动代谢产生,二是由外界进入土壤,例如施加有机肥、动植物残体分解、排放污染物等^[2]。因此,施加有机肥是改善土壤 DOM 组分结构的重要手段。

已有研究表明,有机肥中含有大量易分解的有机质和植物生长所需的丰富的营养物质^[3],施入土壤后有机肥中的 DOM 会被土壤吸附,同时有机肥中的大分子有机质会在土壤中分解产生大量的 DOM,有效改善土壤 DOM 组分结构^[4]。

目前对于土壤 DOM 组分结构已开展大量的研究,常用的三维荧光光谱技术(3D-EEM)技术利用了 DOM 分子特有的荧光属性可以有效分析出 DOM 分子中有价值的信息,结合 PARAFAC 分析后能够准确识别 DOM 的组成结构以及 DOM 各组成成分的相对含量^[5]。还有学者提出了将 PARAFAC 解析的不同组分的激发载荷结合二维相关光谱(two-dimensional correlation spectroscopy, 2D-COS)技术来识别 DOM 不同组分在时间或空间上的微小变化^[6]。

利用三维荧光激发-发射矩阵光谱(3D-EEM)对施入有

收稿日期: 2021-08-14, 修订日期: 2022-02-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51809095, 52079052)和河南省科技攻关计划项目(212102110032)资助

作者简介: 潘红卫, 1983 年生, 华北水利水电大学水利学院副教授 e-mail: phw103@163.com

* 通讯作者 e-mail: hj_lei2002@163.com

机肥后土壤 DOM 光谱学特性的影响进行了探讨,并结合 PARAFAC 分析法对土壤 DOM 各组分进行定量分析,还利用了 2D-COS 技术来探究施入有机肥后土壤 DOM 各组分随时间的变化顺序。此外,DOM 在土壤氮碳生物地球化学循环中作为参与者或媒介者起着重要的作用,施加有机肥后土壤 DOM 组成结构改变可能会对土壤氮素产生影响。本文主要研究了施加有机肥对土壤铵态氮、硝态氮含量的影响,并采用典型关联度分析了 DOM 组分变化与硝态氮、铵态氮间的响应关系,以期为合理施用有机肥提升土壤肥力、降低面源污染提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试验地点及材料

试验地点在华北水利水电大学农业高效节水试验场微灌试验区(北纬 34°48′、东经 113°50′、海拔 111.1 m)。试验区土壤质地为粉砂壤土,平均容重为 $1.36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,田间持水量为 19%,0~20 cm 土层土壤有机质、全氮、碱解氮、速效磷、速效钾平均含量分别为 0.69%,0.032 9%, $4.2 \times$, $9.7 \times$, $98 \times$ 。试验区种植作物为小麦,试验所用有机肥采用当地新鲜鸡粪经高温腐熟制成。

1.2 样品采集

土地平整后设置两个小区,每个小区面积为 $3 \text{ m} \times 9 \text{ m}$,每个小区之间设置 30 cm 宽的排水沟以去除边缘效应,试验设置对照组(CK)、单施有机肥(CP)两个处理,有机肥按 $45 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 基施。施入有机肥后小区按常规田间管理方式进行灌水。用柱状取土器取土,采样时间分别为施入有机肥后 7,15,30 和 45 d,每个小区按“S”型取样法选取 5 个采样点,每个采样点取 0~20 cm 深度的土壤,每次取土后将同一处理的 5 个采样点等质量混合均匀后迅速带回实验室测定。

1.3 方法

1.3.1 土壤 DOM 提取

将待测土壤自然风干并去除可见的动植物残体后研磨过 100 目筛,称取风干过筛后的土样 5 g 放入三角瓶中,并加入 50 mL 等离子水,在 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速恒温(20℃)振荡后 12 h 后在 $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min,取上清液过 $0.45 \mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜,所得滤液即为土壤 DOM 提取液^[7]。

1.3.2 土壤 DOC 含量测定

土壤可溶性有机碳(DOC)含量采用比色法^[8]测定,在 10 mL 试管中加入待测 DOM 提取液 2.5 mL,用超纯水补充至 5 mL 后加入 2.5 mL $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Mn(III)-焦磷酸和 2.5 mL 浓 H_2SO_4 ,摇匀后常温静置 1 h,于 490 nm 处比色测定。标准曲线制作采用 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸溶液。

1.3.3 土壤 DOM 溶液的三维荧光光谱测定

将土壤 DOM 待测液在 HITAICHI F-4600 荧光分光光度计上进行三维荧光光谱扫描,设置参数为:激发波长(Ex)扫描范围是 250~450 nm,发射波长(Em)扫描范围是 280~550 nm,激发和发射狭缝宽为 5 nm,扫描间隔均为 5 nm,扫描速度为 $12000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,PMT 电压为 400 V,响应时间为 0.004 s。

1.3.4 土壤硝态氮、铵态氮含量测定

取 5 g 过 2 mm 筛的新鲜土样放入三角瓶中,并加入 50 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液在 $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 浸提 1 h 后过滤。硝态氮采用紫外分光光度计法^[9]测定,铵态氮采用靛酚蓝比色法^[10]测定。

1.3.5 土壤总有机碳(TOC)测定

将土壤风干研磨后过 100 目筛,然后采用重铬酸钾外加热法^[11]测定。

1.4 数据分析

数据简单整理采用 Excel 2019;SPSS 26.0 进行典型相关度分析。采用中国地质大学(北京)水资源与环境学院何伟副教授课题组与北京大学城市与环境学院徐福留教授课题组合作开发的处理三维荧光光谱数据的 efc 软件平台^[12-13]对所测得的三维荧光光谱数据进行消除瑞利散射和拉曼散射预处理、三维荧光光谱图绘制、寻找荧光峰、三维荧光参数计算以及 PARAFAC 分析。采用 Origin 2019b 中的 2D Correlation Spectroscopy Analysis 插件对 DOM 各组分的激发波长做同步-异步二维相关光谱,得出不同组分随时间的变动顺序。

2 结果与讨论

2.1 有机肥对土壤化学性质的影响

不同处理土壤的总有机碳(TOC)和可溶性有机碳(DOC)含量的变化特征见表 1。整个试验期间,CK 处理和 CP 处理土壤 TOC 含量呈一直下降的趋势,CK 处理土壤 TOC 含量从 $27.34 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降至 $25.39 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,CP 处理土壤 TOC 含量从 $31.31 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降至 $28.33 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,CK 处理和 CP 处理土壤 TOC 含量一直下降可能是由于土壤有机碳的迁移、流失、分解矿化以及作物吸收而损失,而 CP 处理的 TOC 含量始终高于 CK 处理,说明施加有机肥能够提高土壤有机碳的含量。整个试验期间,CK 处理土壤可溶性有机碳(DOC)含量呈一直下降的趋势,从 $46.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降至 $29.21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而 CP 处理从施入有机肥后的第 7 d 到第 45 d 呈现先上升后下降的趋势,施入有机肥第 30 d,有机肥中大部分有机质被分解,土壤 DOM 含量达最大值 $72.72 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,30 d 后土壤 DOC 含量开始下降,且 CP 土壤 DOC 含量始终高于 CK,说明施加有机肥能提高土壤的 DOC 含量。

不同处理下土壤硝态氮和铵态氮含量的变化特征见表 1。整个试验期间,CK 处理土壤硝态氮含量呈一直下降的趋势,从 $24.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降至 $15.31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而 CP 处理从施入有机肥后的第 7 d 到第 45 d 呈现先上升后下降的趋势,施入有机肥第 30 d,土壤硝态氮含量达最大值 $34.71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,30 d 后土壤硝态氮含量开始下降,且 CP 处理土壤硝态氮含量始终高于 CK 处理,说明施加有机肥能提高土壤的硝态氮含量。CK 处理土壤铵态氮含量呈先下降后上升的趋势,在第 15 d 达到最小值 $3.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而 CP 处理从施入有机肥后的第 7 d 到第 45 d 呈现先下降后上升的趋势,施入有机肥第 30 d,土壤铵态氮含量达最小值 1.71

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 30 d 后土壤铵态氮含量开始上升, 且 CP 处理土壤铵态氮含量始终低于 CK 处理, 说明施加有机肥能降低土壤的铵态氮含量。

表 1 不同处理下土壤的化学性质的变化特征

Table 1 Changes of soil chemical properties under different treatments

处理	时间 /d	TOC 含量/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	DOC 含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	硝态氮含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	铵态氮含量/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
CK	7	27.34	46.56	24.10	3.71
	15	26.52	39.25	20.10	3.01
	30	26.38	30.25	18.73	4.29
	45	25.39	29.21	15.31	5.43
CP	7	31.31	46.59	21.6	3.11
	15	30.28	66.25	33.28	2.88
	30	29.99	72.72	34.71	1.74
	45	28.33	64.52	32.16	2.51

2.2 有机肥对土壤 DOM 的影响

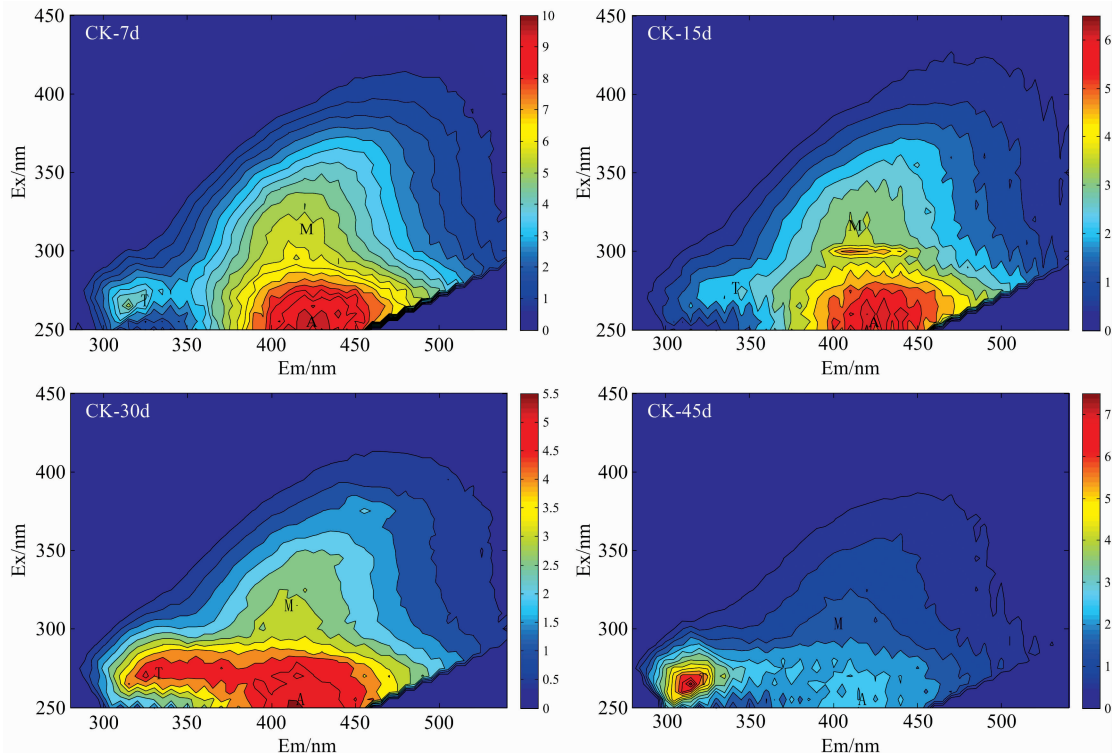
2.2.1 施加有机肥后土壤 DOM 三维荧光光谱图变化特征

不同时期不同处理土壤 DOM 三维荧光光谱图如图 1 所示。用 efc 软件对荧光光谱数据进行平滑处理以去除杂峰, 寻找在 Ex 和 Em 两个波长下都是峰值的位置以及荧光峰强度。寻峰结果显示, 不同时期不同处理土壤 DOM 的各荧光光谱形状及荧光峰的位置基本相似, 有 3 个较为明显的荧光峰。根据文献[14], Peak T(Ex 250~300 nm, Em 330~380 nm)为类色氨酸物质, 主要来源于土壤微生物活动, Peak A(Ex 250~300 nm, Em 330~380 nm)为 UV 类腐殖酸, 主要来源于植物源有机质; Peak M(Ex 300~370 nm, Em 420~

480 nm)为高激发波长(UVA)类腐殖酸, 主要为微生物源有机质, 主要来源于微生物的腐殖化作用, 相对分子结构较 UV 类腐殖酸更为复杂。CK 处理 Peak T 的荧光峰强度在试验第 7 d 内要低于 Peak M 和 Peak A 的荧光峰强度, 随着时间的推移, Peak T 的荧光峰强度逐渐高于 Peak M 和 Peak A 的荧光峰强度, 可能是由于 CK 处理无外源有机质的补充, 类腐殖酸被微生物利用分解产生了类色氨酸物质, 并且由图可以看出 Peak M 和 Peak A 出现了明显的蓝移, 土壤 UV 和 UVA 类腐殖酸物质出现了明显的降低。CP 处理 Peak T, Peak A 和 Peak M 的荧光峰强度出现了先上升后下降的趋势, 在第 30 d 达到最大值, 可能是由于有机肥施入土壤后分解促进了 UV 和 UVA 类腐殖酸物质生成, 而随着有机肥在土壤被大量分解, 土壤中 UV 和 UVA 类腐殖酸含量在第 30 d 达最大值。由图 1 还可知, 在试验期间, CP 处理 Peak M, A 和 T 的荧光峰强度始终高于 CK 处理的, 说明施加有机肥能够提高土壤类色氨酸、UV 类腐殖酸和 UVA 类腐殖酸含量。

2.2.2 有机肥对土壤 DOM 三维荧光光谱指数影响

BIX 可以表示土壤 DOM 自生源的特征, 也可体现 DOM 的生物可利用性, 一般用 Ex 在 310 nm 下, Em 在 380 和 430 nm 处荧光强度的比值表示^[15]。BIX 指数为 0.6~0.7 表示 DOM 中自生成分较少, 生物可利用性低; BIX 在 0.7~0.8, DOM 具有中度新近自生源特征, 生物可利用性一般; BIX 在 0.8~1.0, DOM 具有新生自生源较多, 生物可利用性较好; 而 BIX>1.0 则表示 DOM 具有强烈的自生源特征, 微生物对 DOM 组分影响显著且生物利用性很高。由图 2 可知, 施入有机肥后 30 d 内, CP 处理和 CK 处理土壤 DOM 的 BIX>1, 说明该试验区土壤 DOM 的生物可利用性都很高, 具有强



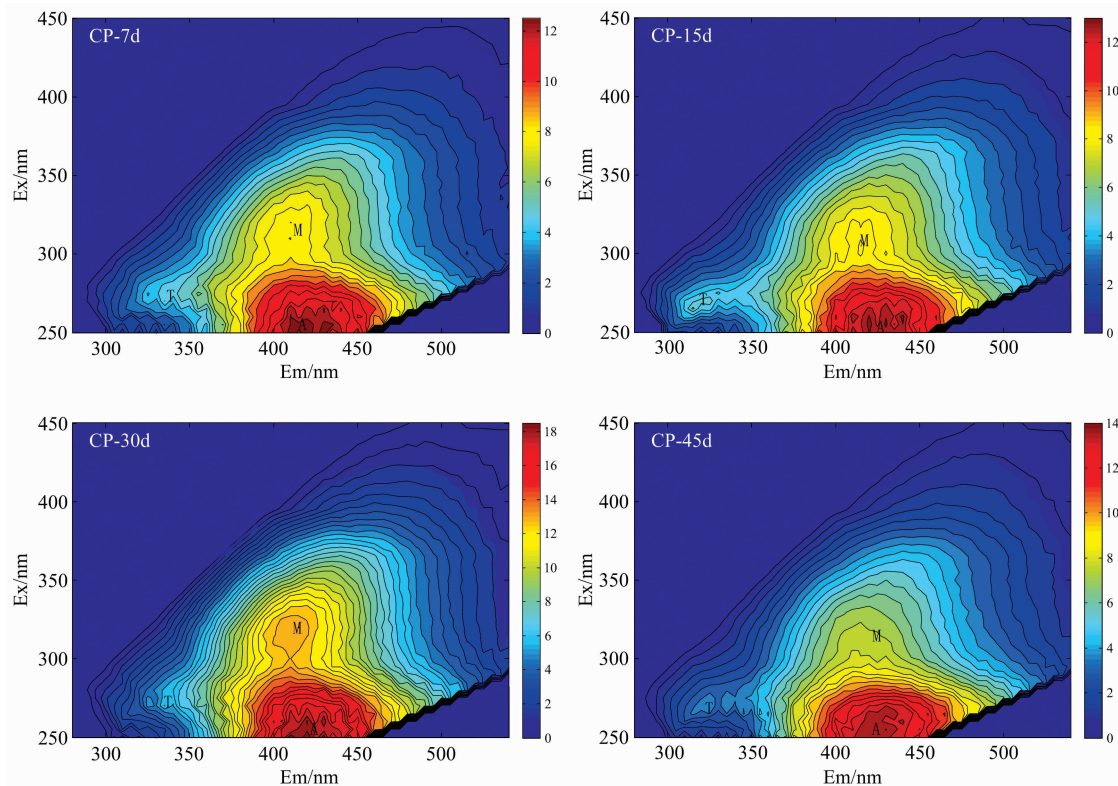


图 1 土壤 DOM 三维荧光光谱图
Fig. 1 3D fluorescence spectra of soil DOM

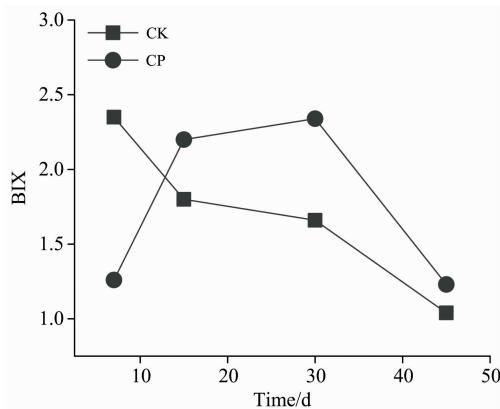


图 2 土壤 DOM 的 BIX 的变化规律
Fig. 2 BIX changes of soil DOM

烈的自生源特征，对微生物活动具有促进作用。分析图 1 还能发现施加有机肥后土壤 DOM 的 BIX 值先上升后下降，而不施加有机肥的土壤的 BIX 始终呈下降的趋势。施加有机肥第 7 d，CP 土壤 DOM 的 BIX 值小于 CK，这可能是由于 CP 处理使用的有机肥经过堆肥腐熟，被土壤吸附以及自身分解所形成的 DOM 组分较为稳定，有机肥分解较慢，自生成分较 CK 的少，生物可利用性低于 CK；施加有机肥第 15 d，随着有机肥的分解，可利用的碳源增加，微生物活性增加，自生成分增多，DOM 受微生物活动影响显著，BIX 值增幅较大；随着时间的推移，有机肥有效成分逐渐被分解和利用，

导致 BIX 值增长减缓，施加有机肥 30 d 后，BIX 呈下降的趋势，且施加有机肥第 15 d 到 45 d，CP 的 DOM 的 BIX 值始终高于 CK，这说明施用有机肥可以提高土壤 DOM 的生物可利用性。

HIX 反映的是土壤 DOM 的腐殖化程度，HIX 越高则代表土壤 DOM 的腐殖化程度越高，土壤 DOM 的稳定性越高，一般用 Ex 在 254 nm，Em 在 435~480 nm 的荧光强度积分面积与 330~345 和 435~480 nm 的荧光强度积分面积之和的比值表示^[15]。由图 3 可知，不施加有机肥土壤 DOM 的腐殖化程度是逐渐升高的，土壤 DOM 在种植过程中逐渐趋于稳定；而施加有机肥后，土壤 DOM 腐殖化程度呈现先下降后

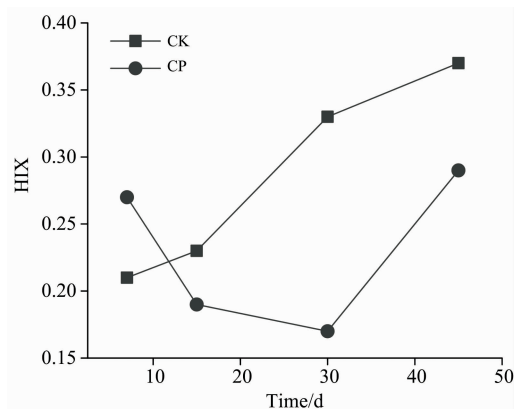


图 3 土壤 DOM 的 HIX 的变化规律
Fig. 3 HIX changes of soil DOM

上升的趋势,与施加有机肥后生物可利用性变化趋势恰好相反。这可能是由于施加有机肥后,土壤 DOM 自生源成分增加会促进土壤中大分子有机质分解为微生物可利用的小分子有机质,导致土壤 DOM 的腐殖化程度降低。对 HIX 和 BIX 进行相关性分析,如图 4 所示,结果表明 HIX 和 BIX 呈负相关($R^2=0.732$),这也很好地证实了这一结论。

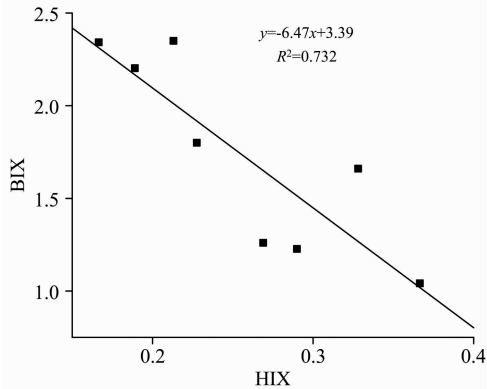


图 4 土壤 DOM 的 BIX 与 HIX 的相关性分析
Fig. 4 Correlation analysis between Bix and Hix of soil DOM

2.2.3 PARAFAC 分析有机肥对土壤 DOM 荧光组分的影响

为了更好地反映施加有机肥后土壤 DOM 荧光组分的变化,对不同时期不同处理土壤 DOM 三维荧光光谱图进行 PARAFAC 分析,通过误差平方和比较、对半检验比较以及核一致性比较确定 DOM 的组分数。PARAFAC 分析结果得出土壤 DOM 中共有 3 个组分(C1—C3,如图 5 所示)。C1 出现两个峰(主峰 Ex/Em 255/410,次峰 Ex/Em 320/410),鉴定为陆地源类腐殖酸,植物源特征显著^[16];C2 也出现两个峰(主峰 Ex/Em 260/455,次峰 Ex/Em 355/455),鉴定为典型类腐殖酸,微生物源特征显著^[17];C3(Ex/Em 270/455),鉴定为类色氨酸,主要成分是类蛋白质,主要来源于微生物活动代谢产物^[4]。C1 和 C2 对应 DOM 三维荧光光谱图中的 A 和 M 峰,均为类腐殖酸,但 C2 的荧光峰 Ex 的波长要高于 C1,说明 C2 较 C1 的分子结构更为复杂,C3 对应 DOM 三维荧光光谱图中的 T 峰。以荧光强度表征土壤 DOM 各组分的相对含量,结果见表 2。CK 处理 C1 和 C2 含量在整个试验期间是呈下降的趋势,而 C3 则呈现先下降后上升的趋势,在第 30 d 达到最小值。而 CP 处理 C1, C2 和 C3 含量均呈现先上升后下降的趋势,且都在第 30 d 达到最大值。比较 CK 和 CP 处理的荧光组分含量发现,CP 处理 C1, C2 和 C3 组分的含量均高于 CK 处理。由此可见施加有机肥能够提高土壤类腐殖酸和类色氨酸含量。

2.2.4 2D-COS 分析施加有机肥后土壤 DOM 组分变化顺序

为了进一步探究施加有机肥后 C1, C2 和 C3 组分的变动顺序,对 PARAFAC 分析的施加有机肥后土壤 DOM 各组分的激发波长做同步二维相关光谱图和异步二维相关光谱图,见图 6。DOM 各荧光组分二维相关光谱分析结果见表 3。由表 3 可知,在同步二维相关光谱中 C1 和 C2 呈正相关,在

异步二维相关光谱中 C1 与 C2 呈负相关。因此,土壤施加有机肥后随着时间的推移土壤 DOM 各组分的变化顺序为: C1 (C2) $\uparrow \rightarrow$ C3,表明类腐殖酸变动幅度较大,施加有机肥对类腐殖酸的促进作用更为显著。

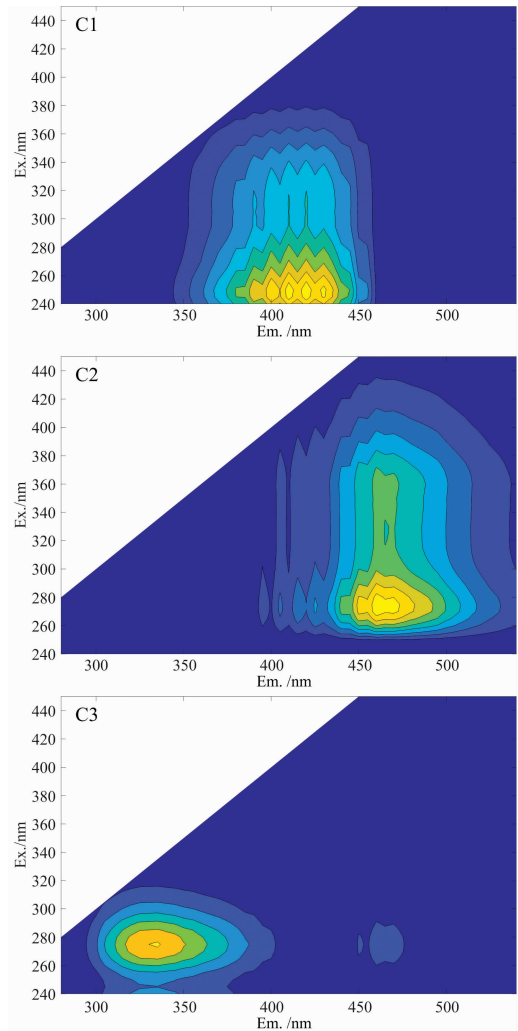


图 5 DOM 中(C1, C2, C3)3 个 PARAFAC 模型荧光组分图
Fig. 5 Fluorescence components(C1, C2, C3) of DOM identified by PARAFAC model

表 2 不同处理下土壤的 DOM 荧光组分的变化特征
Table 2 Changes of soil DOM fluorescentce components under different treatments

处理	时间/d	C1/(A. U.)	C2/(A. U.)	C3/(A. U.)
CK	7	5.31	6.41	3.09
	15	3.25	4.21	2.16
	30	2.78	3.32	2.01
	45	1.09	1.67	2.48
CP	7	8.40	7.32	3.82
	15	8.79	8.62	4.54
	30	13.11	10.82	4.60
	45	7.60	9.032	4.26

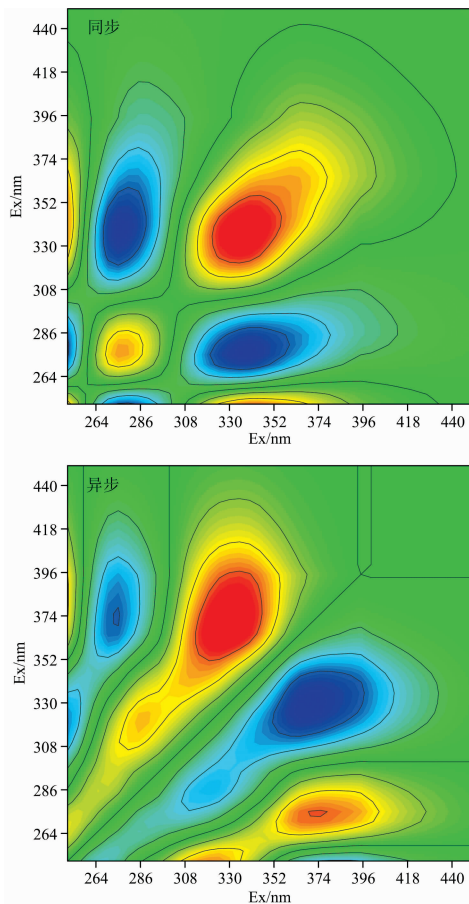


图 6 DOM 的各荧光组分的同步-异步二维相关光谱

Fig. 6 2D-COS and hetero 2D-COS maps of fluorescence components of DOM

表 3 DOM 各荧光组分二维相关光谱分析结果

Table 3 Results of 2D-COS analysis of DOM fluorescence components

	C2	C3
C1	+(-)	-(+)
C2		-(+)

注：+(-)表示同步二维相关光谱中组分交叉峰为正值，异步二维相关光谱中组分交叉峰为负值；-(+)表示同步二维相关光谱中组分交叉峰为负值，异步二维相关光谱中组分交叉峰为正值

Note: +(-) indicates that the component cross peak in synchronous 2D-COS is positive, and that in asynchronous 2D-COS is negative; -(+) indicates that the component cross peak in synchronous 2D-COS is negative and that in asynchronous 2D-COS is positive

2.3 水溶性有机物和氮素变化响应关系

为探究水溶性有机物与氮素的响应关系，对 DOM 的各荧光组分的相对含量与硝态氮、铵态氮含量进行典型关联度分析。

2.3.1 典型相关系数

DOM 荧光组分相对含量与硝态氮、铵态氮含量间的典

型相关系数见表 4。由表 4 可以看出，DOM 荧光组分相对含量与硝态氮、铵态氮含量之间的第 1 组的典型相关系数就达到了 0.971，所解释的信息达到了 95.31%，表明 DOM 荧光组分相对含量与硝态氮、铵态氮含量之间有较强的正相关关系。

表 4 DOM 荧光组分相对含量与硝态氮、铵态氮含量间的典型相关系数

Table 4 Typical correlation coefficients between the relative content of DOM fluorescence components and nitrate and ammonium nitrogen contents

典型相关系数	特征值	贡献率	概率值
0.971	16.56	95.31%	<0.01

2.3.2 典型变量构成

DOM 荧光组分相对含量与硝态氮、铵态氮含量之间的 1 对典型变量设置为

$$U = 0.201 \times C1 \text{ 相对含量} + 0.221 \times C2 \text{ 相对含量} + 0.03 \times C3 \text{ 相对含量}$$

$$V = 0.523 \times \text{硝态氮含量} - 0.519 \times \text{铵态氮含量}$$

U 中 C1 和 C2 相对含量的系数较大、C3 的系数较小，V 中硝态氮和铵态氮含量均较大。由此可见，土壤 C1、C2 和 C3 含量增加能提高硝态氮含量、降低土壤铵态氮含量，尤其是 C1 和 C2 组分对铵态氮和硝态氮含量的影响较大。而本试验中，施加有机肥后 C1 和 C2 组分相对含量较 CK 有了显著的提升，因此，可以通过施加有机肥来提高土壤硝态氮含量、降低土壤铵态氮含量。

3 结论

(1) 相较未施加有机肥处理，施加有机肥提高了土壤总有机碳、水溶性有机碳和硝态氮含量，降低了铵态氮含量。施加有机肥后土壤总有机碳、水溶性有机碳含量呈先上升后下降的趋势，在第 30 d 达到最大值。

(2) 分析三维荧光光谱图得出试验土壤 DOM 主要由 UVA 类腐殖酸、UV 类腐殖酸和类色氨酸组成。施加有机肥后随着时间的推移，类色氨酸物质荧光峰强度无明显变化，UV 类腐殖酸和 UVA 类腐殖酸荧光峰强度呈先上升后下降的趋势，在第 30 d 达到最大值。整个试验期间，施加有机肥处理类色氨酸、UV 类腐殖酸和 UVA 类腐殖酸荧光峰强度始终高于未施加有机肥处理。PARAFAC 分析结果显示，土壤 DOM 可分为 3 个荧光组分，C1 为陆地源类腐殖酸，植物源特征显著，C2 为典型类腐殖酸，微生物源特征显著，C3 为类色氨酸，主要来源于微生物代谢产物，C2 结构比 C1 要复杂。施加有机肥后 C1、C2 和 C3 的相对含量始终高于未施加有机肥处理，且施加有机肥后 C1、C2 和 C3 的相对含量均呈现先上升后下降的趋势，在第 30 d 达到最大值。2D-COS 结果显示，不同荧光组分的变动顺序为：C1(C2) ↑ → C3，类腐殖酸变动幅度较大，施加有机肥对典型类腐殖酸和陆地源类腐殖酸的促进作用更为显著。

(3) 施加有机肥能提高土壤的生物可利用性, 降低土壤腐殖化程度。试验期间, 施加有机肥后 BIX 值呈先上升后下降的趋势, 在第 30 d 达到最大值; HIX 值呈先下降后下上升的趋势, 在第 30 d 达到最小值。BIX 和 HIX 呈显著负相关

($R^2 = 0.732$)。

(4) C1, C2 和 C3 相对含量与硝态氮呈正相关, 与铵态氮呈负相关, 且 C1 和 C2 组分的相对含量对硝态氮和铵态氮含量的影响较大。

References

- [1] QIN Ji-hong, WANG Shu, LIU Chen, et al(秦纪洪, 王 姝, 刘 琛, 等). China Environmental Science(中国环境科学), 2019, 39(10): 4321.
- [2] HAO Rong, XU Zhao-yu, SHEN Ci-fu, et al(郝 蓉, 徐召玉, 沈祠福, 等). Ecology and Environmental Sciences(生态环境学报), 2019, 28(6): 1127.
- [3] ZHANG Qiang, XI Bei-dou, YANG Jin-jin, et al(张 强, 席北斗, 杨津津, 等). China Environmental Science(中国环境科学), 2021, 41(2): 763.
- [4] MIAO Chuang-he, LÜ Yi-zhong, YU Yue, et al(缪闯和, 吕贻忠, 于 越, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(12): 3832.
- [5] HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, et al(黄廷林, 方开凯, 张春华, 等). Environmental Science(环境科学), 2016, 37(9): 3394.
- [6] CUI Bing, GAO Hong-jie, ZHENG Zhao-pei, et al(崔 兵, 高红杰, 郑昭佩, 等). Journal of Ecology and Rural Environment(生态与农村环境学报), 2021, 37(3): 369.
- [7] MIAO Chuang-he, LÜ Yi-zhong(缪闯和, 吕贻忠). Soils(土壤), 2021, 53(1): 168.
- [8] SHENG Hao, SONG Di-si, WANG Cui-hong, et al(盛 浩, 宋迪思, 王翠红, 等). Soils(土壤), 2015, 47(6): 1049.
- [9] SONG Ge, SUN Bo, JIAO Jian-ying(宋 歌, 孙 波, 教剑英). Acta Pedologica Sinica(土壤学报), 2007, (2): 288.
- [10] ZHOU Guang-wei, ZHANG Wen, MIN Wei, et al(周广威, 张 文, 闵 伟, 等). Journal of Plant Nutrition and Fertilizers(植物营养与肥料学报), 2015, 21(2): 413.
- [11] YANG Zhen-qi, QIN Fu-cang, LI Long, et al(杨振奇, 秦富仓, 李 龙, 等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2019, 35(17): 154.
- [12] Zepp R G, Sheldon W M, Moran M A. Marine Chemistry, 2004, 89(1): 15.
- [13] He W, Hur J. Water Research, 2015, 83: 217.
- [14] He W, Jung H, Lee J, et al. The Science of the Total Environment, 2016, 547: 1.
- [15] HE Wei, BAI Ze-lin, LI Yi-long, et al(何 伟, 白泽琳, 李一龙, 等). Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报), 2016, 36(2): 359.
- [16] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Marine Chemistry, 2003, 82(3-4): 239.
- [17] Lapiere J F, Frenette J. Aquatic Science, 2009, 71(1): 15.

Spectral Analysis of the Effect of Organic Fertilizer Application on the Evolution of Organic Matter and Nitrogen in Farmland

PAN Hong-wei, TONG Wen-bin, LEI Hong-jun* , YANG Guang, SHI Li-li

School of Water Conservancy, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China

Abstract Organic fertilizer is an effective means to improve soil physical structure, enhance soil fertility and regulate nutrient balance. However, the effects of organic fertilizer application on the evolution of organic matter and nitrogen in farmland are still unclear. This paper studied the changes of TOC, DOC and inorganic nitrogen contents in soil after applying organic fertilizer. The changes of DOM spectral characteristics of soil after applying organic fertilizer were analyzed using three-dimensional fluorescence spectroscopy. PARAFAC was used to analyze the changes in the relative contents of the fluorescent components in soil DOM in different periods after applying organic fertilizer, and 2D-COS was used to analyze the change sequence of the fluorescent components with time. In addition, the response relationship between the relative content of DOM components and soil nitrogen was studied using the typical correlation analysis method to explore the effects of organic fertilizer application on the evolution of soil organic matter and nitrogen. The results showed that: ① The application of organic fertilizer increased the content of total organic carbon, water-soluble organic carbon and nitrate nitrogen but decreased the content of ammonium nitrogen. ② Three-dimensional fluorescence spectra of soil DOM showed a peak (UV humic acid), M peak (UVA humic acid) and T peak (tryptophan). PARAFAC analysis showed that soil DOM was mainly composed of terrestrial humic acid (C1), typical humic acid (C2) and tryptophan (C3). The results showed that applying organic fertilizer could increase the relative contents of soil C1, C2 and C3 components. The relative contents of C1, C2 and C3 in the soil treated with organic fertilizer increased initially and then decreased, reaching the maximum on the 30th day. The change order of different fluorescence components with time was C1(C2) \uparrow \rightarrow C3, and humic acid-like changed greatly, and the promotion of humic acid-like by organic fertilizer was significant. ③ The application of organic fertilizer can improve the bioavailability of soil and reduce the degree of soil humification. BIX value increased first and then decreased after applying organic fertilizer and reached the maximum on the 30th day; The HIX value decreased at first and then went up and reached the minimum on the 30th day. BIX and HIX were negatively correlated ($R^2 = 0.732$). ④ The relative contents of C1, C2 and C3 were positively correlated with nitrate nitrogen and negatively correlated with ammonium nitrogen, and the relative contents of C1 and C2 had a great influence on the contents of nitrate nitrogen and ammonium nitrogen. In conclusion, reasonable application of organic fertilizer can control the transformation of soil organic matter and nitrogen reducing the non-point source pollution of chemical fertilizer.

Keywords Soil; Organic fertilizer; Three-dimensional fluorescence spectrum; Two-dimensional correlation spectroscopy; Dissolved organic matter; Nitrogen

(Received Aug. 14, 2021; accepted Feb. 19, 2022)

* Corresponding author