

王丹青,王一鸣,李军营,等. 不同耕作制度及施肥处理下植烟土壤及其胡敏酸的红外光谱特征[J]. 江苏农业科学,2020,48(22):275-282.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2020.22.050

不同耕作制度及施肥处理下植烟土壤 及其胡敏酸的红外光谱特征

王丹青^{1,2}, 王一鸣^{1,2}, 李军营³, 马二登³

(1. 宁夏大学农学院, 宁夏银川 750021; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 江苏南京 210008; 3. 云南省烟草农业科学研究院, 云南昆明 650021)

摘要:为探究轮作、连作 2 种耕作制度下,施用不同肥料对植烟土壤及其胡敏酸官能团组成的影响,以云南省烟草农业科学研究院玉溪试验基地植烟土壤为研究对象,分别对轮作和连作制度下的土壤设置 4 种施肥处理,即施用常规复合肥 1(纯氮用量 5 g/株)、常规复合肥 2(纯氮用量 7.5 g/株)、常规复合肥+农家肥(农家肥为猪粪的堆肥,堆沤 3 个月,农家肥用量为 1 kg/株,按含氮量 0.4% 扣减常规复合肥)以及不施肥处理,利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析不同耕作制度及施肥条件下土壤及其胡敏酸红外光谱特征。结果表明,耕作制度及施肥条件的不同对土壤性质的影响极小,但在一定程度上改变了其官能团组成和数量;与不施肥处理相比,各施肥处理土壤脂肪族、芳香族及含氧化合物含量有所增加,其中以常规复合肥+农家肥的施用效果最为明显。此外,施肥处理也对土壤胡敏酸分子结构及组成产生影响,连作制度下常规复合肥 2、常规复合肥+农家肥的施用均增加了胡敏酸中氨基类及芳香族、脂肪族等有机化合物相对含量;而轮作制度下仅施用常规复合肥+农家肥提高了胡敏酸中这些有机化合物相对含量,常规复合肥 2 的施用则可以基本维持土壤胡敏酸水平,同时常规复合肥 1 的施用提高了胡敏酸结构中羧基碳的含量。通过红外特征吸收峰的半定量分析发现,轮作制度下施用常规复合肥+农家肥增加了土壤胡敏酸脂肪碳吸收强度/羧基碳吸收强度(I_{2925}/I_{1700})、脂肪碳吸收强度/芳香碳吸收强度(I_{2925}/I_{1600})的值,而连作制度下常规复合肥 2、常规复合肥+农家肥的施用也增加该比例,这表征着土壤胡敏酸的缩合度及氧化程度下降,脂肪族性增强,胡敏酸分子结构趋于年轻化、简单化、脂肪族化。同时表明增加纯氮用量能在一定程度上改善土壤连作障碍,而农家肥的施用能够更好地促进连作土壤胡敏酸分子的更新,提升土壤肥力,从而减轻连作障碍。进一步对胡敏酸脂肪碳吸收强度/羧基碳吸收强度、脂肪碳吸收强度/芳香碳吸收强度的比例与土壤基本理化性质进行相关性分析,结果表明,土壤中全氮、全磷及速效磷等的含量与胡敏酸碳转化存在一定相关性,从而影响胡敏酸缩合度、脂肪族性及芳香性。

关键词:耕作制度;施肥;植烟土壤;土壤胡敏酸;红外光谱

中图分类号: S572.06 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2020)22-0275-08

土壤有机质能够吸附和固定养分,其含量是表征土壤肥力的重要指标之一,在有机质分解合成过

程中,产生的多种有机酸和腐殖质能够促进矿物风化,有利于植株有效吸收土壤养分^[1]。腐殖质是土壤有机质中最大的组成部分,占土壤有机质的 60%~80%,对于调控土壤肥力、维持土壤碳平衡等具有重要作用^[2]。根据在酸、碱中的溶解性,腐殖质通常可分为富里酸(FA)、胡敏酸(HA)、胡敏素(HM)^[3]。其中,HA 为土壤腐殖物质的碱溶部分^[4],其含量和结构的变化与土壤的保肥和供肥性

收稿日期:2020-01-22

基金项目:云南省烟草公司科技计划(编号:2017YN06)。

作者简介:王丹青(1991—),女,宁夏吴忠人,硕士,主要从事农业资源利用研究。E-mail:303534518@qq.com。

通信作者:王一鸣,博士,研究员,主要从事废弃物资源化与新型肥料研发相关研究。E-mail:ymwang@issas.ac.cn。

[13] 李国煜,林丽群,罗栋桑,等. 福州市生态用地保护格局的优化途径[J]. 水土保持通报,2019,39(2):234-241.

[14] 李芸,兰安军,秦微. 基于 GIS 的普定县水土保持生态红线划定研究[J]. 贵州科学,2018,36(6):68-73.

[15] 刘佳琦,张保华,栗云召,等. 黄河三角洲湿地生态保护红线区选划研究[J]. 环境科学与管理,2017,42(12):146-150,173.

[16] 孟彩红,梁冬梅,孙大光,等. 长春市生态保护红线划定方法及

方案[J]. 水土保持研究,2018,25(6):408-412.

[17] 吴菲,吴俊锋,凌虹,等. 太湖流域土地利用变化研究[J]. 中国人口资源与环境,2018,28(增刊1):143-145.

[18] 刘薇. 生态环境承载力变化研究——以北京市为例[J]. 价格理论与实践,2018(9):74-77.

[19] 郭跃,程晓昀,朱芳,等. 基于生态足迹的江苏省生态安全动态研究[J]. 长江流域资源与环境,2010,19(11):1327-1332.

能密切相关^[5]。应用傅里叶变换红外光谱分析技术对土壤及其中的 HA 进行表征,可以鉴定其中的有机组分和官能团组成,并解析出胡敏酸的性质、来源与功能^[4,6]。

土地利用方式的变化可能会使土壤中的腐殖质来源、结构、性质等发生显著性改变,而不同施肥处理则会直接导致土壤营养供给和基本理化性质发生改变,进而可能对腐殖质的性质和结构产生影响^[7],例如长期施肥能够有效提高土壤肥力,这也是一种提高土壤有机质含量的重要农业措施。徐基胜等研究发现,长期施有机肥和化肥(NPK)能够增加潮土 HA 的饱和度、氧化程度和极性,同时降低 HA 的羧基和 $\delta 142-113$ 的芳香碳比例^[8];而此前 Yan 等则研究认为,长期不同的施肥处理并不能改变水稻土有机质的结构^[9]。目前在不同耕作制度及施肥处理对土壤腐殖质的影响研究中,主要关注土壤腐殖质含量的变化,而对其结构特征及性质的研究相对较少。因此,研究不同耕作制度及长期施肥处理下土壤 HA 结构特征的变化具有十分重要的理论和实践意义。

云南省是著名的烟草之乡,烟草也是我国重要的经济作物之一,属于茄科忌连作的作物,但因其具有较高的经济效益而被大量连作种植^[10],目前对于不同耕作及施肥处理下植烟土壤 HA 结构的定量研究少见报道。基于此,本试验以采集自云南省烟草农业科学研究院玉溪试验基地的土壤样品为研究对象,应用红外光谱分析技术,针对不同耕作制度与施肥措施对植烟土壤 HA 结构的影响进行定

量化的深入研究,以期为通过合理施肥提升植烟土壤肥力、减轻连作障碍提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 试验地概况

云南省烟草农业科学研究院玉溪试验基地已连续耕作 19 年,试验区域分为连作和轮作田块,种植的烟草品种为 K326。试验地处低纬度高原区,属于亚热带季风气候,海拔 1 500~1 800 m,年平均气温为 16.4~24.6℃,常年降水量为 787.8~1 000.0 mm,降水多集中在 6—10 月。

1.2 供试土壤与样品采集

供试土壤为云南植烟土壤,土壤类型为红壤。种植制度分为轮作(N)和连作(L),在 2 个种植制度下各设置 4 个施肥处理:处理 1(N1、L1)为对照,施用常规复合肥 1(纯氮用量 5 g/株);处理 2(N2、L2)为加肥处理,施用常规复合肥 2(纯氮用量 7.5 g/株);处理 3(N3、L3)为施用常规复合肥+农家肥处理,农家肥为猪粪的堆肥,堆沤 3 个月,用量为 1 kg/株(按含氮量 0.4%扣减常规复合肥),复合肥用量为纯氮 3 g/株;处理 4(N4、L4)为不施肥处理。每个处理设 3 次重复。施用的常规复合肥为烟草专用复合肥,其 N:P₂O₅:K₂O(质量比)=10:10:25。

土壤样品采集于 2017 年烟季末进行,每个小区利用五点取样法采集耕层(0~20 cm 土层)土壤,混匀后装入自封袋。样品经室温风干后,去除杂物、细根,碾碎并研磨均匀后过 0.15 mm 筛,然后装袋备用。土壤基本理化性质见表 1。

表 1 不同耕作制度及施肥处理下土壤的基本理化性质

处理	pH 值	有机碳含量 (g/kg)	全氮含量 (g/kg)	全磷含量 (g/kg)	速效磷含量 (mg/kg)	速效钾含量 (mg/kg)
N1	6.42±0.07d	15.70±0.47a	0.98±0.33a	0.23±0.01ab	64.32±1.38cd	52.03±0.00c
N2	6.38±0.07d	15.86±0.44a	0.98±0.33a	0.23±0.01ab	64.95±1.17cd	61.49±2.73c
N3	6.40±0.08d	15.39±0.26a	0.99±0.34a	0.21±0.01bc	67.48±1.69cd	55.18±6.87c
N4	6.49±0.18cd	14.72±0.45a	1.01±0.36a	0.21±0.01bc	63.26±0.36d	59.91±4.17c
L1	7.08±0.13ab	12.51±0.15b	1.07±0.33a	0.20±0.01d	75.29±6.23e	124.60±7.88b
L2	6.82±0.15bc	12.87±0.61b	1.04±0.34a	0.22±0.02abc	97.43±5.07b	170.30±12.50a
L3	6.68±0.05cd	16.90±0.57a	1.03±0.34a	0.26±0.00a	108.80±1.27a	162.40±6.31a
L4	7.42±0.04a	13.14±0.60b	1.14±0.37a	0.21±0.00bc	57.36±4.97d	72.53±4.17c

注:数值为平均值±标准差;同一列中字母不同表示处理间具有显著性差异(P<0.05)。

1.3 土壤胡敏酸提取

本试验主要提取腐殖质中的胡敏酸(HA),提取步骤严格按照国际腐殖质协会(IHSS)推荐的方

法^[11]。将得到的胡敏酸沉淀粗品依次用 0.3 mol/L 的 HF 及超纯水洗涤 1 次,然后用渗析法进行纯化,将 HA 置于渗析袋中,在去离子水中渗析 2~3 d 直

至无 Cl^- (以 AgNO_3 溶液滴定法检查)。离心后冷冻干燥至小体积,待自然干燥后,研细保存。

1.4 土壤及胡敏酸的红外光谱表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高利仪器公司),以 KBr 压片法测定土壤及胡敏酸样品的红外光谱,以 KBr 作空白扣除背景值。扫描范围为 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4,扫描次数为 32。

应用 Omnic 8.2 红外分析软件对所测得的样品红外光谱图进行平滑与基线校准,然后分析其红外特征吸收峰峰型变化趋势以及峰强大小差异,土壤及胡敏酸的红外特征吸收峰、官能团的鉴定均参考相关文献^[1-5]。

2 结果与分析

2.1 不同耕作制度及施肥处理下土壤傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

应用傅里叶变换红外光谱分析法分析植烟土

壤样品中官能团的特征吸收峰,结果如图 1 所示。相同耕作制度不同施肥处理下的土壤 FT-IR 整体峰型相似,官能团的特征吸收峰位置相似且未发生明显改变。轮作与连作的土壤中官能团组成也相似:波数 $3\,620\text{ cm}^{-1}$ 处有较强的特征吸收峰,表明主要黏土矿物为高岭石,高岭石为 1:1 型硅酸盐,有 4 个高频吸收带,羟基伸缩振动基频模(ν_{OH})分别在 $3\,696$ 、 $3\,667$ 、 $3\,652$ 、 $3\,621\text{ cm}^{-1}$ 附近;波数 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处的氨基($-\text{NH}_2$)转动吸收峰,主要来自于氨基化合物;波数 $1\,032$ 、 536 、 470 cm^{-1} 左右的吸收峰是由 Si—O 伸缩振动以及 C—O—C 伸缩振动产生的,主要来自于黏土矿物及含氧化合物; 694 、 796 cm^{-1} 以及 913 cm^{-1} 处吸收峰由 C—H 转动产生,主要来源于脂肪族、芳香族化合物;中频区($1\,300 \sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$)具有 2 个吸收峰,且左峰明显高于右峰,表明土壤偏酸性^[1,12]。

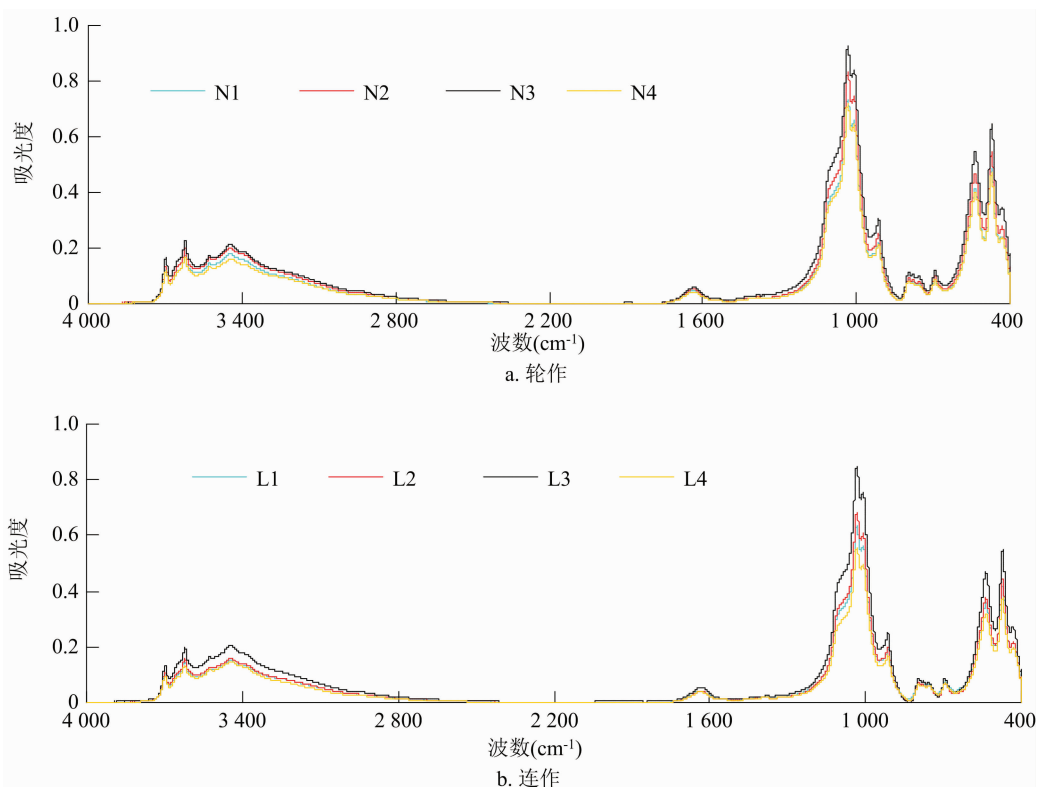


图1 不同耕作制度下不同施肥处理土壤的红外光谱

不同耕作制度相同施肥处理下的土壤 FT-IR 的官能团吸收峰整体变化趋势相似,且峰强的差异较小。其中轮作土壤各处理峰强均略高于连作土壤,且特征吸收峰强在低频区($600 \sim 1\,250\text{ cm}^{-1}$)有较为明显差异,低频区吸收峰主要来源于脂肪族、芳香族中 C—H 的转动和含氧化合物中 C—O—C

的伸缩振动。

相同耕作制度不同施肥处理下的土壤 FT-IR 整体变化趋势具有相似性,官能团峰强大小差异不明显,且官能团吸收峰位置也未发生明显改变。其中高频区($3\,000 \sim 3\,800\text{ cm}^{-1}$)以及中频区($1\,300 \sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$)的官能团吸收峰位置相似且峰强大小

差异较小;但在低频区($600 \sim 1\,250\text{ cm}^{-1}$)的几处官能团吸收峰的峰强大小差异相对明显。连作土壤各处理之间官能团吸收峰峰强差异更为明显,施肥处理的特征峰吸收强度均高于不施肥处理,吸收峰相对强度顺序为 $L3 > L2 > L1 > L4$ 。这表明,与不施肥处理相比,不同肥料的施用能够在不同程度上增加土壤中脂肪族碳、芳香碳的相对含量。

2.2 不同耕作制度及施肥处理下土壤胡敏酸的傅里叶变换红外光谱分析

如图 2 所示,不同耕作制度及施肥处理下土壤胡敏酸 FT-IR 的官能团特征吸收峰位置均无明显

差异。主要吸收峰位置为:波数 $3\,406\text{ cm}^{-1}$ 处(由碳水化合物中的 O—H 或蛋白质、氨基酸中 N—H 伸缩振动产生); $2\,925$ 、 $2\,851\text{ cm}^{-1}$ 处(由对称及不对称性脂肪族结构中 C—H 的伸缩振动产生,主要来自于细胞膜、细胞壁等组织成分); $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处(由芳基 C=C 伸缩振动吸收、羧酸盐中 COO—的反对称伸缩振动产生); $1\,386\text{ cm}^{-1}$ 处(由脂肪族结构中甲基和亚甲基的变形振动产生); $1\,125\text{ cm}^{-1}$ 处(主要为羧基或酯中 C—O 伸展振动峰); $1\,035\text{ cm}^{-1}$ 处(多糖中 C—O 或 C—C 的特征吸收峰,主要来自于植物、微生物残体中的碳水化合物)^[13-14]。

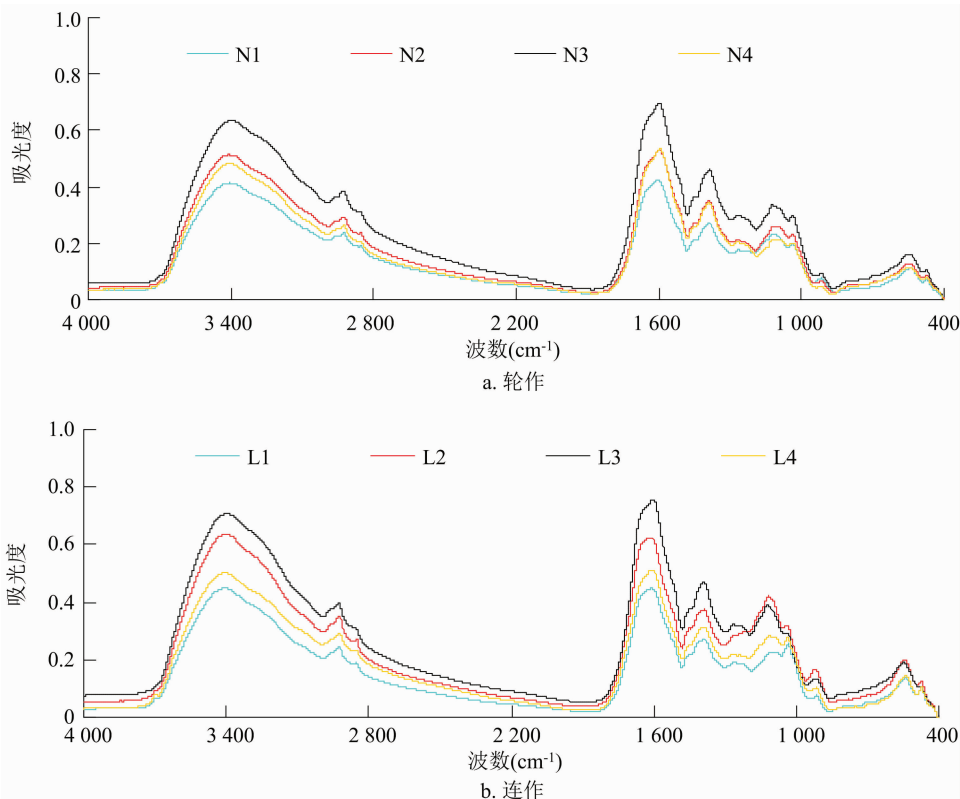


图2 不同耕作制度下不同施肥处理土壤 HA 的红外光谱

2 种耕作制度下相同的施肥处理土壤胡敏酸红外光谱存在峰强大小的差异。整体比较后发现,与轮作耕种制度下各处理土壤胡敏酸各特征吸收峰相对强度相比,连作制度下各处理土壤胡敏酸各官能团特征吸收峰峰强更高。

相同耕作制度不同施肥处理下土壤胡敏酸红外光谱变化趋势相似,但是多数特征吸收峰强度存在较大差异(图 2)。N3、L3 处理土壤胡敏酸特征吸收峰强度大多高于其他处理,总体上各处理特征吸收峰强度顺序为处理 3 > 处理 2 > 处理 4 > 处理 1 ($3\,400 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$)。这表明 2 种制度下与不施

肥处理(处理 4)相比,处理 1 土壤胡敏酸中氨基化合物、脂肪族碳及芳香族碳的含量有所减小,其他处理土壤胡敏酸中这些物质的含量均有所增加,其中以处理 3 增幅最大。在轮作制度下施用常规复合肥 + 农家肥后,土壤胡敏酸中 O—H、N—H、多糖类 C—C 和 C—O、芳香族 C—H 及脂肪族—CH₃ 的特征吸收峰强度高于其他 3 种施肥处理,可能是由于轮作下施用农家肥增加了土壤有机质含量,使羧酸类及芳香族、脂肪族等有机物含量有所提高;但在波数 $1\,125\text{ cm}^{-1}$ 处,处理 1 吸收峰强度高于处理 4,表明施用常规复合肥后增加了土壤胡敏酸羧基的相

对含量;处理 2 与处理 4 在波数 $1\,600 \sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 之间的 2 处特征吸收峰峰强较为接近,表明轮作土壤胡敏酸在加肥处理下芳香族、脂肪族化合物含量可能没有明显的增加。连作制度下在波数 $1\,035 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 之间处理 2 的几处特征吸收峰强度最大,特征吸收峰强度排序总体上表现为处理 2 > 处理 3 > 处理 4 > 处理 1,表明连作制度下施用农家肥后土壤 HA 中多糖类 C—O 和 C—C 含量降低,可能是由于连作土壤在施用农家肥后,以多糖类等物质为碳源的土壤微生物增加,从而消耗了土壤碳水化合物。

$I_{2\,925}/I_{1\,700}$ 、 $I_{2\,925}/I_{1\,600}$ 可表征土壤胡敏酸的缩合度、脂肪族性和芳香性强弱的变化。如表 2 所示,不

同耕作制度同种施肥处理下 $I_{2\,925}/I_{1\,700}$ 、 $I_{2\,925}/I_{1\,600}$ 不同,说明土壤耕作制度不同时在相同施肥条件下肥料作用存在差异。通过比较发现,除处理 4 外,连作土壤在不同施肥处理下的比值均高于轮作,表明长期连作可使土壤中胡敏酸的更新加快。轮作制度下除处理 3 外,施用常规复合肥的 2 种处理(处理 1、处理 2)的比值均低于处理 4;而连作制度下除处理 1 外,其他 2 种施肥处理(处理 2、处理 3)的比值均高于处理 4,表明连作制度下处理 2、处理 3 均能使土壤胡敏酸结构缩合度及氧化程度下降,脂肪族性增强,芳香性减弱,分子结构趋于脂肪族化、简单化。

表 2 不同耕作制度及施肥处理下土壤胡敏酸红外光谱主要吸收峰相对强度的半定量分析

处理	吸收峰相对强度				比值	
	$3\,400\text{ cm}^{-1}$	$2\,925\text{ cm}^{-1}$	$1\,700\text{ cm}^{-1}$	$1\,600\text{ cm}^{-1}$	$I_{2\,925}/I_{1\,700}$	$I_{2\,925}/I_{1\,600}$
N1	38.65	58.25	41.71	37.74	1.400	1.543
N2	30.55	50.88	32.59	29.69	1.561	1.713
N3	23.24	41.25	23.29	20.29	1.770	2.032
N4	33.15	54.57	33.27	29.24	1.640	1.866
L1	35.76	56.95	37.51	35.70	1.517	1.595
L2	23.13	44.43	25.11	23.86	1.769	1.862
L3	19.61	40.18	20.01	17.63	2.007	2.279
L4	31.51	51.45	33.04	29.64	1.557	1.736

注: $I_{2\,925}/I_{1\,700}$ 为波数 $2\,925\text{ cm}^{-1}$ 处吸收强度与 $1\,700\text{ cm}^{-1}$ 处吸收强度之比; $I_{2\,925}/I_{1\,600}$ 为波数 $2\,925\text{ cm}^{-1}$ 处吸收强度与 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 吸收强度之比。下表同。

由表 3 可知,不同耕作制度下,土壤不同理化性质与胡敏酸 $I_{2\,925}/I_{1\,700}$ 、 $I_{2\,925}/I_{1\,600}$ 间的相关性存在较大差异。轮作制度下,2 种比值均只与全氮含量呈显著相关性。但在连作制度下, $I_{2\,925}/I_{1\,700}$ 与有机碳、全氮、速效磷含量呈显著相关性,与全磷含量呈极显著相关性;而 $I_{2\,925}/I_{1\,600}$ 则与有机碳、全磷含量

呈极显著相关性,与速效磷含量呈显著相关性。说明连作制度下胡敏酸 $I_{2\,925}/I_{1\,700}$ 、 $I_{2\,925}/I_{1\,600}$ 变化与多个土壤理化性质相关,表明土壤胡敏酸碳转化与土壤全氮、全磷及速效磷等理化因子含量具有相关性,从而影响胡敏酸缩合度、脂肪族性及芳香性的变化。

表 3 不同耕作制度下胡敏酸 $I_{2\,925}/I_{1\,700}$ 、 $I_{2\,925}/I_{1\,600}$ 比值与土壤基本理化性质相关性分析

耕作制度	红外光谱半定量分析的比值		pH 值	有机碳含量	全氮含量	全磷含量	速效磷含量	速效钾含量
轮作	$I_{2\,925}/I_{1\,700}$	相关系数	0.035	-0.217	-0.601 *	-0.469	-0.018	0.202
		P 值	0.914	0.499	0.039	0.124	0.956	0.530
	$I_{2\,925}/I_{1\,600}$	相关系数	-0.004	-0.315	-0.706 *	-0.490	0.142	0.050
		P 值	0.991	0.319	0.010	0.106	0.660	0.876
连作	$I_{2\,925}/I_{1\,700}$	相关系数	-0.524	0.629 *	-0.587 *	0.818 **	0.611 *	0.503
		P 值	0.080	0.028	0.045	0.001	0.035	0.096
	$I_{2\,925}/I_{1\,600}$	相关系数	-0.510	0.783 **	-0.392	0.888 **	0.674 *	0.534
		P 值	0.090	0.003	0.208	0.000	0.016	0.074

注:* 在置信度(双侧)为 0.05 时,相关性是显著的;** 在置信度(双侧)为 0.01 时,相关性是显著的。

3 讨论

对比不同耕作制度及施肥处理下的土壤红外光谱图后发现,相同耕作制度各施肥处理下土壤的红外光谱谱形基本相似,说明不同施肥条件下土壤具有基本一致的结构;另外,不同处理下土壤在某些特征峰吸收强度上有不同程度的差异,反映了不同施肥处理对土壤的结构单元及特征官能团数量有明显的影响,其中连作制度下低频区($600 \sim 1\,250\text{ cm}^{-1}$)几处吸收峰强度差异最为明显,各施肥处理特征吸收峰均高于不施肥处理(处理4),且处理3的峰强最高,说明不同施肥处理能够影响土壤中脂肪族、芳香族及含氧化合物的含量,其中常规复合肥+农家肥的施用最有利于土壤脂肪类、芳香族及含氧化物含量的增长。轮作土壤各施肥处理下官能团峰强差异不明显,说明轮作制度下土壤的基本结构更加稳定;而连作土壤在施用农家肥后低频区官能团峰强明显高于其他处理,表明连作条件下农家肥的施用能够为作物种植土壤提供更多所需碳源物质。杨宇虹等研究云南省烟草农业科学研究院玉溪试验基地烟田在连作机制下不同施肥处理对植烟土壤微生物多样性的影响时发现,施用农家肥最有利于连作土壤中微生物的生长,减轻连作对烟草生长的影响,其主要原因是农家肥的施用提供了大量土壤微生物生长所需脂肪族、糖类等碳水化合物,促进微生物新陈代谢,从而有效克服连作障碍。

2种耕作制度下各处理土壤胡敏酸的红外光谱峰形整体相似,但不同施肥条件下土壤胡敏酸红外光谱的某些特征官能团吸收峰峰强存在明显差异,说明施肥条件的不同影响胡敏酸分子结构和官能团的数量;另外,在相同施肥条件下,连作土壤胡敏酸中各官能团吸收峰峰强大多高于轮作土壤,主要原因可能为不同耕作制度下,作物产生和残留在土壤中的根系分泌物不同;长期连作导致土壤中酚酸类、多糖类等碳源物质累积,并且轮作制度下土壤微生物丰度及多样性高于连作土壤,因而土壤中碳水化合物被大量消耗^[15-17]。

胡敏酸作为土壤腐殖质的重要组成部分,不仅与土壤的供肥、保肥能力及理化性质结构等密切相关,同时也能够表征腐殖质的新老程度^[18]。王旭东等研究不同施肥条件下西北地区土壤胡敏酸特征时发现,长期施用厩肥可有效提高土壤有机质含量

及胡敏酸活化度,同时发现,长期施用化肥增加了土壤胡敏酸的羧基碳含量^[19]。陈晓东等的研究表明,有机物料的施用能够使吉林地区土壤胡敏酸的分子结构趋于年轻化^[20]。曲成闯等研究生物有机肥的施用对江苏省如皋市农业科学研究所温室蔬菜大棚中黄瓜连作土壤有机碳库的持续影响时发现,连作条件下施用生物有机肥可明显增加土壤总有机碳含量以及活性碳库、缓效碳库、惰性碳库的有机碳含量^[21]。Xu等的研究也表明,有机肥的施用能够降低河南封丘地区潮土胡敏酸的羧基碳比例,使其脂肪性增强^[22]。本研究发现,南方红壤地区的烟田土壤胡敏酸变化情况也呈现相似规律。在连作制度下常规复合肥+农家肥及常规复合肥2(纯氮用量 7.5 g/株)的施用使连作土壤胡敏酸中氨基类及芳香族、脂肪族等有机化合物含量有所提高,而轮作制度下仅施用常规复合肥+农家肥能够增加胡敏酸中这些有机化合物含量,常规复合肥2(纯氮用量 7.5 g/株)的施用可以基本维持土壤胡敏酸水平。可能是由于长期施用农家肥能够为土壤提供大量碳源物质和养分,施用常规复合肥2(纯氮用量 7.5 g/株)能够提供足够碳源物质及养分,但由于连作制度下受连作机制的影响,碳源物质及养分未得到充分利用和吸收。施用常规复合肥2(纯氮用量 7.5 g/株)时,2种耕作制度下土壤胡敏酸中羧基类化合物含量均高于不施肥处理($1\,100 \sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$),且连作下土壤胡敏酸中羧基类化合物含量总体高于施用常规复合肥+农家肥处理,说明连作制度下农家肥的施用使更多的多糖类物质逐渐减少形成了结构稳定的芳香族物质^[23];但常规复合肥1(纯氮用量 5 g/株)施用时代仅在轮作制度下使胡敏酸的羧基类化合物含量高于不施肥处理,可能是由于常规复合肥处理纯氮用量不足,导致没有有效改善连作机制对土壤微生物活性及碳源物质利用的影响^[15,24]。

此外,本研究通过对胡敏酸几处特征吸收峰峰强进行半定量分析和比较发现,与不施肥处理(处理4)相比施用常规复合肥+农家肥后土壤胡敏酸的脂肪性增强,芳香性降低,分子结构趋于脂肪族化、简单化。其他研究者也有类似结论,Mao等研究表明,不论是游离态还是钙结合的HA,长期施用粪肥后其中的芳香族物质含量均降低,其原因可能是微生物活性的增加加剧了类木质素物质的降解^[25]。张玉兰等研究肥料配施对安徽天柱山土壤腐殖质

的影响时发现,不同肥料配施下土壤腐殖质红外特征吸收峰峰强均高于无肥处理,腐殖质结构中脂肪类化合物增多,芳构化程度增加,也说明土壤中胡敏酸结构趋于简单化^[23,25]。脂肪碳吸收强度/芳香碳吸收强度的增加,表示肥料的施用促使土壤胡敏酸结构趋向于脂肪族化和年轻化。本研究与其他不同类型土壤的研究结果^[23,25]相类似,推测可能是因为不同类型土壤的胡敏酸具有相似结构和性质,同时施用有机肥后,有机质转变为胡敏酸的过程也具有相似性:农家肥的施用增加了土壤微生物的丰度及活性,土壤微生物丰度的增加加快了有机物质的分解,提高了胡敏酸分子活性,降低了其氧化程度^[26];另外农家肥的施用直接向土壤提供了丰富的碳源物质,这些碳源物质经腐解后能够形成更多新的胡敏酸分子^[22,24,27]。轮作制度下 2 种长期单施常规复合肥处理的土壤胡敏酸脂肪碳吸收强度/羧基碳吸收强度、脂肪碳吸收强度/芳香碳吸收强度低于不施肥处理,表明单施常规复合肥后轮作土壤胡敏酸分子没能得到很好的更新,氧化度较高,这与前人研究结果^[19,28]一致。虽然连作土壤在施用常规复合肥 1 后胡敏酸脂肪碳吸收强度/羧基碳吸收强度、脂肪碳吸收强度/芳香碳吸收强度同样低于不施肥处理,但在常规复合肥 2 的施用下胡敏酸中脂肪碳与羧基碳、脂肪碳与芳香碳吸收强度比值却高于无肥处理,表明施用常规复合肥时增加纯氮用量能够促进连作土壤胡敏酸分子更新,减轻连作机制的影响^[15]。

对土壤基本理化性质与胡敏酸 I_{2925}/I_{1700} 、 I_{2925}/I_{1600} 进行相关性分析,所得结果表明,土壤中全氮、全磷、速效磷等的含量与胡敏酸碳转化存在一定的相关性,从而对胡敏酸缩合度、脂肪族性和芳香性具有一定的作用及影响。其他研究者也有类似结论,邱凤琼等研究东北黑土有机质和土壤肥力的关系时发现,黑土的腐殖物质及其组分与土壤的物理、化学及生物化学性质有显著的相关性,这表明它们对氮、磷等营养物质的转化、供应及贮存起着重要的作用^[29]。刘红梅研究氮添加水平对贝加尔针茅草原土壤理化因子及碳氮转化的影响,结果表明,土壤碳氮转化过程相互影响,且土壤微生物生物量碳(MBC)、土壤微生物生物量氮(MBN)含量对草地土壤有机碳的转化有显著影响^[30]。隋跃宇等在分析黑龙江省双城市农田黑土机械组成与土壤理化因子及养分相关性时发现,土壤全碳含量

与全磷含量呈显著正相关关系^[31]。

4 结论

不同耕作制度及施肥处理下土壤及胡敏酸红外光谱特征的研究结果表明,不同施肥处理对土壤中特征官能团结构组成的影响极小,但可改变土壤官能团的数量,并且不同的施肥处理也改变了土壤胡敏酸官能团组成,其中常规复合肥+农家肥的施用效果最为明显,明显增加了土壤中脂肪类、芳香族及含氧化合物的含量,同时使土壤胡敏酸中脂肪类、多糖类等物质含量也有明显提高。通过胡敏酸红外半定量分析进一步确定,常规复合肥+农家肥的施用能使胡敏酸分子结构趋于脂肪族化、年轻化、简单化,促进新的胡敏酸分子的形成;轮作制度下,长期单施常规复合肥 1、常规复合肥 2 均不利于土壤胡敏酸分子的更新,氧化程度较高;但在连作制度下,施用常规复合肥 2,即增加纯氮用量可以使胡敏酸分子结构趋于脂肪族化、年轻化、简单化。土壤中全氮、全磷及速效磷等的含量与胡敏酸碳转化存在一定相关性,可影响胡敏酸缩合度、脂肪族性和芳香性。综上,对于云南省烟草农业科学研究院玉溪试验基地的红壤烟田,农家肥的施用作用最大,能够促进土壤胡敏酸分子更新,提升土壤肥力,有利于改善土壤连作障碍,从而减轻长期连作对烟草生长的不利影响。

参考文献:

- [1] 杜昌文. 土壤红外光声光谱原理及应用[M]. 北京:科学出版社,2012:100-102.
- [2] Schaeffer A, Nannipieri P, Kästner M, et al. From humic substances to soil organic matter - microbial contributions. In honour of Konrad Haider and James P. Martin for their outstanding research contribution to soil science[J]. Journal of Soil & Sediments, 2015, 15:1865-1881.
- [3] Stevenson F J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions [M]. 2nd ed. Wiley, 1994.
- [4] 窦森. 土壤有机质[M]. 北京:科学出版社,2010.
- [5] 朱青藤,申连玉,钱黎慧,等. 有机物料对白土土壤胡敏酸结构特征的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2015, 21(2):396-403.
- [6] Yang L Y, Han D H, Lee B M, et al. Characterizing treated wastewaters of different industries using clustered fluorescence EEM-PARAFAC and FT-IR spectroscopy: implications for downstream impact and source identification[J]. Chemosphere, 2015, 127:222-228.
- [7] Muscolo A, Sidari M, Nardi S. Humic substance: relationship between structure and activity. Deeper information suggests univocal findings

- [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 129: 57–63.
- [8] 徐基胜, 赵炳梓, 张佳宝. 长期施有机肥和化肥对潮土胡敏酸结构特征的影响[J]. 土壤学报, 2017, 54(3): 647–656.
- [9] Yan X, Zhou H, Zhu Q H, et al. Carbon sequestration efficiency in paddy soil and upland soil under long-term fertilization in southern China[J]. Soil and Tillage Research, 2013, 130: 42–51.
- [10] 晋 艳, 杨宇虹, 段玉琪, 等. 烤烟轮作、连作对烟叶产量质量的影响[J]. 西南农业学报, 2004(增刊1): 267–271.
- [11] Lamar R T, Olk D C, Mayhew L, et al. A new standardized method for quantification of humic and fulvic acids in humic ores and commercial products[J]. Journal of AOAC International, 2014, 97(3): 721–730.
- [12] 杜昌文, 周桂勤, 邓 晶, 等. 基于中红外光谱的土壤矿物表征及其鉴定[J]. 农业机械学报, 2009, 40(增刊1): 154–158.
- [13] 顾志忙, 王晓蓉, 顾雪元, 等. 傅里叶变换红外光谱和核磁共振法对土壤中腐殖酸的表征[J]. 分析化学, 2000, 28(3): 314–317.
- [14] 张 桐, 何小松, 李 猛, 等. 开垦和长期施肥下青海黑钙土中腐殖质的光谱特征[J]. 土壤学报, 2019, 56(2): 398–407.
- [15] 杨宇虹, 陈冬梅, 晋 艳, 等. 不同肥料种类对连作烟草根际土壤微生物功能多样性的影响[J]. 作物学报, 2011, 37(1): 105–111.
- [16] Hu J, Wu J G, Qu X J, et al. Effects of organic wastes on structural characterizations of humic acid in semiarid soil under plastic mulched drip irrigation[J]. Chemosphere, 2018, 200: 313–321.
- [17] Li W T, Xu Z X, Wu Q, et al. Characterization of fluorescent-dissolved organic matter and identification of specific fluorophores in textile effluents[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22(6): 4183–4189.
- [18] 范如芹, 周运来, 李 赞, 等. 秸秆发酵还田提升土壤腐殖质含量与品质[J]. 江苏农业学报, 2019, 35(5): 1095–1101.
- [19] 王旭东, 张一平, 吕家珑, 等. 不同施肥条件对土壤有机质及胡敏酸特性的影响[J]. 中国农业科学, 2000, 33(2): 75–81.
- [20] 陈晓东, 吴景贵, 李建明, 等. 有机物料施用下原生盐碱土胡敏酸结构特征[J]. 土壤学报, 2020, 57(3): 702–709.
- [21] 曲成闯, 陈效民, 张志龙, 等. 施用生物有机肥对黄瓜连作土壤有机碳库和酶活性的持续影响[J]. 应用生态学报, 2019, 30(9): 3147–3154.
- [22] Xu J, Zhao B, Li Z, et al. Demonstration of chemical distinction among soil humic fractions using quantitative solid-state ^{13}C NMR[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(29): 8107–8118.
- [23] 张玉兰, 孙彩霞, 陈振华, 等. 红外光谱法测定肥料施用 26 年土壤的腐殖质组分特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(5): 1210–1213.
- [24] 张笑宇, 段宏群, 王闷灵, 等. 轮作与连作对烟田土壤微生物区系及多样性的影响[J]. 中国土壤与肥料, 2018(6): 84–90.
- [25] Mao J D, Olk D C, Fang X W, et al. Influence of animal manure application on the chemical structures of soil organic matter as investigated by advanced solid-state NMR and FT-IR spectroscopy[J]. Geoderma, 2008, 146(1): 353–362.
- [26] 李 艳, 窦 森, 刘艳丽, 等. 微生物对暗棕壤添加玉米秸秆腐殖化进程的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(5): 931–939.
- [27] 孟凡荣, 窦 森, 尹显宝, 等. 施用玉米秸秆生物质炭对黑土腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(1): 122–128.
- [28] 吕家珑, 张一平, 王旭东, 等. 长期单施化肥对土壤性状及作物产量的影响[J]. 应用生态学报, 2001, 12(4): 569–572.
- [29] 邱凤琼, 周礼恺, 陈恩凤, 等. 东北黑土有机质和酶活性与土壤肥力的关系[J]. 土壤学报, 1981, 18(3): 244–254.
- [30] 刘红梅. 氮沉降对贝加尔针茅草原土壤碳氮转化及微生物学特性的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019: 13–26.
- [31] 隋跃宇, 王振波, 焦晓光, 等. 双城市农田黑土机械组成与土壤全碳和全氮磷钾养分含量的相关性分析[J]. 农业系统科学与综合研究, 2007, 23(1): 42–44.