

不同腐解期玉米秸秆对垆土胡敏酸基本性质及级分变异的影响

王旭东, 胡田田, 张一平

(西北农林科技大学, 杨凌 712100)

摘要:采用田间腐解试验,在研究不同腐解期玉米秸秆对土壤胡敏酸性质影响的基础上,利用酒精分级沉淀法对土壤胡敏酸进行分级,研究了不同腐解期土壤胡敏酸级分组成及性质变化。结果表明,在整个腐解过程中土壤胡敏酸由 A 型转化为 P 型又转化为 A 型,呈现由复杂到简单又到复杂的变化趋势。不同腐解期土壤胡敏酸的级分组成不同。玉米秸秆更新土壤胡敏酸过程是一个双向过程,一方面使胡敏酸中结构复杂成分(级分 1、2、3)向简单化发展,另一方面一些小分子胡敏酸(级分 6、7)随时间推移按 $R_p \rightarrow P \rightarrow A$ 途径逐渐缩合。

关键词:玉米秸秆;胡敏酸;级分变异

Effect of corn straw on the fraction variation and properties of humic acid in loess soil during different decaying periods

WANG Xu-Dong, HU Tian-Tian, ZHANG Yi-Ping (Northwestern Sci-tech. University of Agriculture and Forestry, Shaanxi Yangling 712100, China)

Abstract: On the basis of studying the properties of humic acid in the soil with application of corn straw in different decaying time, the alcohol precipitation technique was used for classifying soil humic acid into 7 fractions and the fraction composition of humic acids and their properties were researched. The results showed that the type of humic acid changed from type A to B and then to A during the whole decaying periods of corn straw. Humic acid changed from complex to simple and then to complex again. The fractional composition of humic acid differed as the decaying time going on. The process of renewal of humic acid by corn straw has two direction, One was that it made the complex fractions become simple, and the other was that some small molecular humic acid condensed from type R_p to P then to A as the time going on.

Key words: corn straw; humic acid; fractional-variation

文章编号:1000-0933(2001)06-0988-05 中图分类号:S143.92, S153.6 文献标识码:A

植物残体在土壤有机质的更新转化过程中起着重要作用。关于施用有机物料对土壤有机质的影响,国内外就土壤腐殖质含量、构成(H/F)、胡敏酸结构及其性质等进行了不少研究^[1~4]。施用有机肥料使土壤腐殖物质尤其是胡敏酸的结构趋于简单化,成为许多研究者的共识。腐殖物质,即使经过精制的胡敏酸样品在化学性质和分子量上仍是多种分子的混合物^[5,6]。施用有机物料引起胡敏酸性质变化与其组成变化密不可分,但由于胡敏酸的复杂性,至今对土壤胡敏酸组成进行分级研究的还很少。卓苏能、文启孝^[5]1994 年利用酒精分级沉淀法,对长白山暗棕壤土壤胡敏酸进行了分级,认为酒精沉淀法是按芳构化度高低、颗粒分子量大小对胡敏酸进行的分级。本文采用玉米秸秆的田间腐解试验,在研究不同腐解期土壤胡敏酸性质变化的基础上,利用该方法对胡敏酸进行了分级,研究了不同腐解期玉米秸秆对垆土胡敏酸级分变异及性质

基金项目:博士点基金和国家自然科学基金(39800093)资助项目

收稿日期:1999-07-18; **修订日期:**2000-03-19

作者简介:王旭东(1965~),男,河南唐河人,博士,副教授。主要从事土壤有机质研究。

的影响。

1 材料与方法

1.1 玉米秸秆腐解试验

将粉碎玉米秸秆(过 1mm 筛)按 80g/kg(风干土)与垆土耕层土样混合,用尿素调节 C/N=25:1,装入瓦盆中(每盆装风干土 4kg),加水至饱和,上面用多层尼龙网盖严,埋入西北农业大学农场垆土耕层 15cm 以下进行腐解。瓦盆具有一定的透气、透水性,微生物、酶等可通过尼龙网进入盆中,因此,瓦盆埋入土中不仅可保持与田间相似的腐解条件,同时盆中物质又保持相对的独立性(不与环境中的腐殖质过多的发生混合、交换)。当地属半干旱气候,年均气温 13~13.5℃,年均降水量 630mm 左右,冬季寒冷干燥,雨量主要集中在 7、8、9 三个月份。垆土为粘壤土,肥力中等,以冬小麦和夏玉米轮作为主,有灌溉条件。1995-10-05 腐解试验开始(与当地秋玉米秸秆还田时间相对应),分别在 1996-01-05(3 个月),1996-04-05(6 个月),1996-07-05(9 个月),1996-10-05(12 个月),1997-04-05(18 个月)取土样,风干过 1mm 筛,重复 3 次。

1.2 胡敏酸样品的制备

将不同腐解期土样经过筛,水浮选等方法除去植物残体,用盐酸脱钙至无 Ca^{2+} 反应,再用 0.1mol/L NaOH 溶液反复提取至提取液近于无色。提取出的胡敏酸用玻璃纸半透膜透析至膜外溶液无 Cl^- 离子反应(用 AgNO_3 检验),然后转移到电渗析仪中进行渗析纯化,直到阴极室无酚酞反应。倒出,烘干(50℃)备用。

1.3 胡敏酸分级

采用酒精分级沉淀法^[5],称取胡敏酸样品 7.5g 溶于 1 升 0.2mol/L NaOH 溶液中,向溶液中累加入无水酒精。从 500ml 起,每次累加后酒精体积分别为 500、650、850、1000、1200、1700、2200ml。每加一次,静置过夜,然后离心(7000rpm),将沉淀重新溶于 0.1mol/L NaOH 溶液中,调节 pH 为 8,同胡敏酸一样经渗析、纯化,水浴蒸干(50℃)得到一个级分样本。每次离心后的溶液按上述累加体积加入无水酒精再制备第二个级分样本,直至 7 个样本制备完毕。

1.4 分析方法

胡敏酸色调系数($\Delta\log K$)和相对色度(RF)按 Kumada 法测定^[7], $\Delta\log K = \log K_{400} - \log K_{600}$, K_{400} 和 K_{600} 分别为胡敏酸钠溶液(0.1gHA/L)在波长 400、600nm 处的吸光系数。 $RF = K_{600} \times 1000 / \text{每 30ml 胡敏酸溶液消耗的 } 0.02\text{mol/L KMnO}_4 \text{ ml 数}$ 。其它项目测定采用常规方法^[8]。

2 结果分析

2.1 土壤胡敏酸的化学性质

和土壤中原胡敏酸(CK)相比(见表 1),腐解 90d 时土壤胡敏酸的总酸度略有下降,180d 时达到最小,以后有所增加,但仍低于对照。从总酸度的构成看,羧基的变化趋势与总酸度的一致,说明腐殖质形成过程是一个氧化过程。酚羟基含量以腐解 90d 时为最高,180d 时略有下降,180d 至 540d 变化不大,表明酚羟基的消长已基本达到平衡。羧基/酚羟基比以腐解 180d 时为最小,180d 至 540d 呈上升趋势。胡敏酸的总碳含量以对照为最高,其次是腐解 90d 的,腐解 180d 时最低,180d 以后随时间推移似有增加趋势,但仍低于对照和腐解 90d 的。一般情况下,胡敏酸的芳构化度愈高,含碳量愈大。胡敏酸活化度则以 180d 时最高,180d 以后至 540d 呈下降趋势,但仍高于 CK 和 90d 的。活化度反应了胡敏酸中能被 KMnO_4 氧化的碳占胡敏酸总碳的百分数。在一定条件下 KMnO_4 只氧化胡敏酸的脂肪族侧链碳。因此,该指标从一个侧面反映了胡敏酸脂肪族侧链的多少。活化度高则胡敏酸的芳构化度较低,脂肪族侧链较多,结构较简单,反之则相反。不同腐解期胡敏酸 E_4/E_6 值与活化度变化趋势保持一致。不少资料证实, E_4/E_6 值与胡敏酸的芳构化度和颗粒分子量呈反相关^[9]。这说明玉米秸秆不同腐解期土壤胡敏酸的芳构化度以 180d 时为最低,分子结构最简单。180d 至 540d 胡敏酸分子进一步缩合,结构由简单向复杂发展,芳构化度逐渐升高。但和土壤原胡敏酸相比,540d 时分子结构仍相对较简单。这与“有机培肥使土壤胡敏酸结构相对简单”的结论^[11]一致。

2.2 土壤胡敏酸的级分变异

土壤胡敏酸的基本性质变化,必然与其级分变异有关。胡敏酸分级结果(表 2、图 1)显示,1、2、3 级分及其总量的动态变化基本以 180d 为界;180d 以前随腐解进程所占比例不断减小,180d 以后又渐增加。级分

表 1 不同腐解期胡敏酸的基本性质
Table 1 Properties of soil humic acid with corn straw decaying

腐解时间(d) Decaying periods	总酸度 Total acidity (cmol/kg)	羧基 Carboxyl (cmol/kg)	酚羟基 Phenolic hydroxyl (cmol/kg)	总碳 Total carbon (g/kg)	活化度 Active degree (%)	羧基/酚羟基 Carbo./Phe.	E_4/E_6
CK	7.25	4.16	3.09	571	56.2	1.35	4.35
90	7.13	3.86	3.27	564	56.4	1.18	4.46
180	6.56	3.36	3.20	556	60.4	1.05	5.12
270	6.68	3.47	3.21	559	59.2	1.08	4.80
360	6.83	3.63	3.20	562	58.5	1.13	4.65
540	7.05	3.85	3.20	562	57.5	1.20	4.63

5、6、7 及其总量的动态变化也以 180d 为界,但变化趋势与前 3 个级分相反。级分 4 在整个过程中呈现持续增加趋势。文启孝^[5]研究指出,酒精分级沉淀法是按芳构化度和颗粒分子量对胡敏酸这类高分子聚合物进行的分级。在胡敏酸的碱醇体系中,芳构化度高,颗粒分子量大的组分优先沉淀,随着酒精浓度加大,芳构化度较低的也逐渐沉淀出来,一些结构非常简单的组分仍留在碱醇溶液中。作者^[9]前期研究也已证明,利用酒精分级沉淀法分离的胡敏酸各级分随酒精浓度变大,芳构化度逐渐降低。1 到 3 级分占胡敏酸总量的比例在 180d 以前逐渐减少,这一方面与一些小分子的胡敏酸分子形成有关,另一方面也可能与 1~3 级分随腐解逐渐降解有关。180d 以后 1~3 级分所占比例又有所增加,说明一些小分子的胡敏酸随着时间推移又逐渐缩合,成为结构较复杂的级分。级分 5、6、7 在 180d 以前逐渐增加,180d 以后呈减少的趋势,证实了小分子胡敏酸先增加(由玉米秸秆腐解所形成)后又随时间推移逐步缩合。级分 4 介于大小级分之间,是复杂胡敏酸和简单胡敏酸之间的一个过渡组分,不论是大分子胡敏酸在微生物作用下的降解,还是小分子胡敏酸在微生物作用下的缩合,都可能使该级分的量有所增加,因此,在整个腐解过程中一直趋于增加趋势。

表 2 不同腐解期胡敏酸的级分变异
Table 2 Fraction variation of humic acid with different decaying periods

级分 Fraction	酒精体积 Alcohol volume (ml)	酒精浓度 Concentration (%)	不同腐解期各级分重量百分数(%) Weight percent of the fraction at different decaying period					
			CK	90	180	270	360	540
1	500	33.3	15.03	12.95	4.52	4.86	4.77	5.68
2	650	39.4	23.78	20.52	4.95	4.87	5.95	6.45
3	850	45.9	23.68	21.33	8.89	10.61	15.65	16.33
4	1000	50.0	1.44	2.32	14.47	18.69	25.76	28.96
5	1200	54.5	1.05	2.75	16.52	15.86	8.28	6.34
6	1700	62.9	2.78	4.46	8.22	7.65	7.32	4.25
7	2200	68.8	5.57	7.35	9.61	5.68	3.48	3.23

从各腐解期胡敏酸各级分构成特点看,垆土耕层土壤胡敏酸(CK)以级分 2~3 为主,其次是级分 1,其它级分所占比例较小。腐解 90d 因时间较短加之处于冬季低温阶段(1995-10-05~1996-01-05),玉米秸秆的腐殖化程度较低,对土壤胡敏酸的组成影响较小,基本与对照类同,仍以 1~3 级分为主,4~7 级分略有增加。腐解 180d,胡敏酸组成发生明显的改变,4~5 级分成为主要级分,6~7 级分显著增加,成为各级分变化调整较大的时期。级分分布中心向级分数大的方向移动。而腐解 360d、540d 均以 4、3 级分为主,特别是 4 级分占优势。一些研究认为,植物残体进入土壤 1a 后分解速率即趋于稳定。本研究显示,在此时期,土壤胡敏酸以处于中间级分的胡敏酸分子为主体。

2.3 土壤胡敏酸及其级分的类型变化

Kumada^[9]认为,色调系数($\Delta\log K$)和相对色度(RF)能够很好地反映出胡敏酸芳构化度的高低: $\Delta\log K$ 愈小, RF 愈大,则胡敏酸芳构化度愈高,结构愈复杂;并依据胡敏酸的色调系数和相对色度将胡敏酸分为 A、B、P、R_p 4 类,由 R_p(或 P)→B→A,胡敏酸的 $\Delta\log k$ 值变小, RF 增大,分子结构趋于复杂,芳构化度增加。不同腐解期土壤胡敏酸总样的类型变化(表 3)显示,对照土壤胡敏酸属于 A 型,腐解 90d 时胡敏酸也为

A 型,但和对照相比,RF 有所减小。腐解 180~360d,胡敏酸均为 P 型。但在该时间段内,随着时间推移, $\Delta\log K$ 值略有减小,RF 增大,说明新形成的胡敏酸分子逐渐缩合。540d 时胡敏酸的 $\Delta\log K$ 值进一步减小,RF 显著增大,胡敏酸由 P 型(360d)又转化为 A 型,分子结构由简单向复杂化发展。但和对照土壤胡敏酸相比,540d 时胡敏酸的 $\Delta\log K$ 略有增大,RF 有明显减小,说明 540d 时胡敏酸的芳构化度仍低于对照。

对照土壤胡敏酸是由 A(前 4 个级分)、P(级分 5、6)和 R_p (级分 7)3 种类型级分构成的混合物。腐解 90d 时,胡敏酸级分仍由 A、P、 R_p 这 3 种类型级分构成,但和 CK 相比,级分 6 由 P 型转化为 R_p 型。 R_p 型胡敏酸是一种新形成的胡敏酸,主要存在于植物残体的腐解物质中,内含类木质素成份较多。可见,腐解 90d 时由于部分秸秆的腐解转化,使该级分增加。腐解 180d 至 360d,胡敏酸也是由 A、P、 R_p 3 种类型构成,但和 90d 相比,级分 4 由原来的 A 型变为 P 型,说明该级分的结构由复杂变为简单;腐解 540d 和 360d 相比,级分 4 由 P 型转变为 A 型,级分 6 由 R_p 型又转变为 P 型,土壤胡敏酸各级分的类型组合基本上与对照相同。这亦证实了试验地区植物残体在 1a 左右腐解过程基本完成的结论。

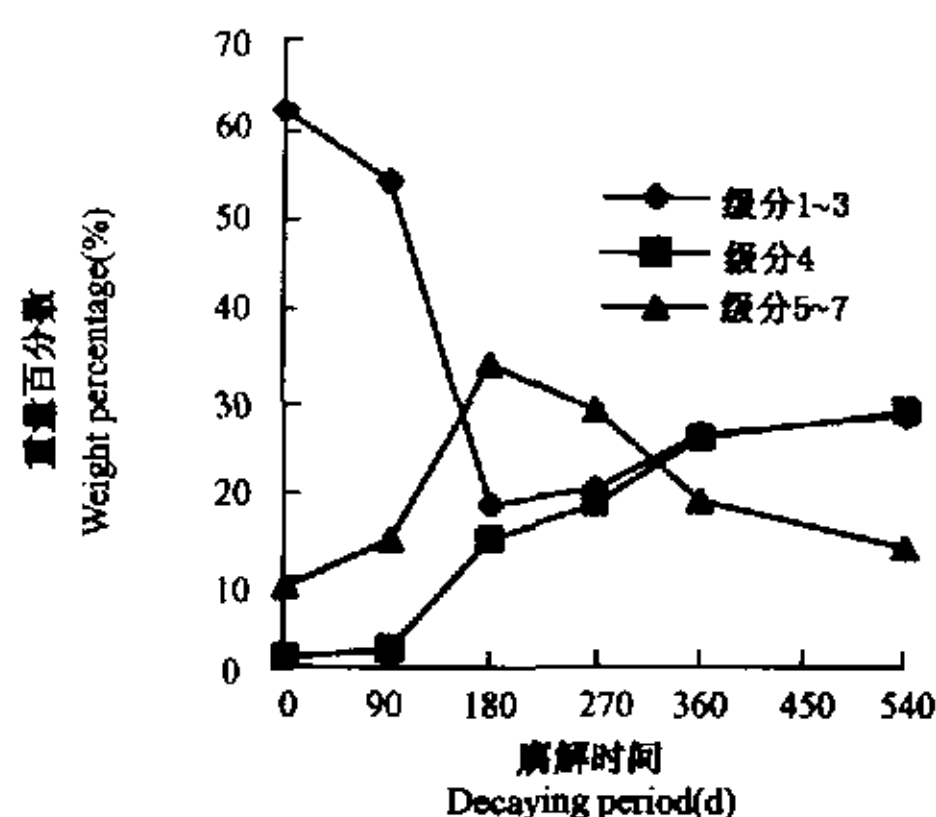


图 1 不同腐解期胡敏酸级分变异

Fig. 1 Variation of humic acid fractions with different decaying periods

表 3 土壤胡敏酸及其级分的类型划分

Table 3 Type of humic acid and its fraction with different decaying periods

腐解时间 Decaying period (d)	项目 Item	HA 总样 HA sample	HA 级分/HA Fractions						
			1	2	3	4	5	6	7
CK(0)	$\Delta\log K$	0.602	0.543	0.561	0.579	0.583	0.596	0.665	0.875
	RF	92.8	138.6	107.9	90.6	86.8	60.1	45.4	38.3
	类型 Type	A	A	A	A	A	P	P	R_p
90	$\Delta\log K$	0.604	0.544	0.563	0.580	0.585	0.598	0.708	0.894
	RF	90.6	137.1	106.5	90.2	85.6	58.5	38.4	36.7
	类型 Type	A	A	A	A	A	P	R_p	R_p
180	$\Delta\log K$	0.615	0.547	0.566	0.584	0.596	0.618	0.721	0.922
	RF	56.4	134.6	104.5	86.5	58.4	54.6	35.6	30.2
	类型 Type	P	A	A	A	A	P	R_p	R_p
270	$\Delta\log K$	0.612	0.549	0.569	0.587	0.597	0.614	0.719	0.910
	RF	57.2	130.2	101.5	82.6	58.1	56.5	36.4	32.6
	类型 Type	P	A	A	A	P	P	R_p	R_p
360	$\Delta\log K$	0.608	0.551	0.572	0.588	0.590	0.610	0.714	0.908
	RF	60.6	128.6	98.3	80.6	59.6	58.5	38.2	33.4
	类型 Type	P	A	A	A	P	P	R_p	R_p
540	$\Delta\log K$	0.606	0.553	0.571	0.586	0.588	0.605	0.690	0.901
	RF	82.5	124.8	98.8	82.3	81.6	60.2	39.2	36.4
	类型 Type	A	A	A	A	A	P	P	R_p

胡敏酸各个级分随腐解进程其类型特征亦有变异。1~3 级分胡敏酸整个腐解期虽为 A 型,但从 90d 到 360d,其 $\Delta\log K$ 值逐渐增大,RF 值逐渐减小,说明芳构化度呈下降趋势。证实了前述关于 1~3 级分胡敏酸有降解趋势的论判。180d 后 5~7 级分的 $\Delta\log K$ 之减小,RF 值增大。表明其分子结构趋于复杂。级分 4 是处于 A 和 P(R_p) 型级分之间的过渡态级分,随腐解进程呈现 A→P→A 型的变化过程。依据级分 4、5、6、7 的数量变化和类型变化可以看出,玉米秸秆腐解首先形成小分子胡敏酸,增加胡敏酸中的 R_p 、P 型级分;随时间推移(180d 以后)小分子胡敏酸按 R_p →P→A 途径逐步缩合。这说明施用有机肥料在更新土壤有机质的过程中,一方面使土壤胡敏酸中结构复杂的成分降解,分子变小,老化的胡敏酸得到活化;另一方面有机物料分解形成新的小分子胡敏酸,这些小分子胡敏酸随着时间推移又逐渐缩合,但在短时间内(540d)

还不致于缩合到和土壤原胡敏酸相同的芳构化程度。

3 讨论

胡敏酸是由木质素、多元酚、多元醌等在微生物、酶的作用下与氨基酸等缩合而形成的高分子缩聚物,其结构特征为:中心是1个或多个芳核结构,外边连着多个活性功能团,如胺基、羧基、酚羟基、甲氧基等。秸秆腐解过程木质素、或其分解的中间产物(多元酚、多元醌)经腐殖化作用可形成腐殖物质(胡敏酸、富里酸)。新形成的胡敏酸,分子结构简单,氧化程度低,羧基含量较低,酚羟基含量较高(因木质素中含酚羟基较多),脂肪族侧链较多,再加上土壤微生物、酶活性的提高,使土壤原胡敏酸结构也有所断裂,从而使土壤胡敏酸(土壤原胡敏酸和新形成胡敏酸的混合物)的结构趋于简单化。芳构化度降低,活化度提高。随腐殖化的进行,新形成的胡敏酸进一步氧化,羧基增加,酚羟基减少,总酸度增大,结构趋于复杂,呈现出缩合的趋势。但在短时间(540d)内还不至于缩合到土壤原胡敏酸(CK)的复杂程度。因此和土壤原胡敏酸相比,秸秆还田后土壤胡敏酸结构相对简单,芳构化度降低,羧基和总酸度减小,酚羟基相对增多。这和国外许多研究结论一致^[10,11]。结构相对简单的胡敏酸活性较强,所含养分(N、P、S)易于矿化释放,养分供应强度大;生理活性强,对作物的刺激作用较大;和金属离子络合后,金属离子的溶解性和移动性较大,可提高金属离子的生物有效性(不至于因络合物结构太复杂而影响其有效性)。另外,新形成的胡敏酸芳构化度较低,脂肪族侧链较多,通过氢键与粘土矿物结合,有利于有机-无机复合体以及微团聚体的形成,对土壤结构具有重要调节功能,但也可能因络合能力下降使以胡敏酸-金属离子-粘土矿物为结合方式而形成的团聚体的稳定性下降。详细情况需进一步分析。

壤土胡敏酸是由A、P、R_p三种类型级分构成的混合物。玉米秸秆腐解过程更新土壤胡敏酸是一个双向过程:一方面使土壤胡敏酸中结构复杂成分(级分1、2、3)向简单化发展,另一方面,一些小分子胡敏酸随时间推移按R_p→P→A途径又逐渐缩合,因此,随腐殖化进行,胡敏酸的中间级分愈来愈多。不同类型胡敏酸级分在土壤中的作用不同,A型级分为结构非常复杂的胡敏酸组分,和土壤矿质紧密结合在一起,活性较低,对于维持土壤结构有一定作用,而对土壤养分的调节功能较弱(一方面自身所含养分难以释放出来,另一方面,与金属离子络合形成复杂稠环螯合物而降低金属离子的有效性)。R_p型级分,为植物残体分解过程新形成的胡敏酸组分,结构相对简单,活性较高,易于矿化分解,有利于养分释放,但对土壤养分的保持不利;与金属离子络合能力较低,络合态金属离子稳定性较小,也不利于提高金属离子的生物有效性。玉米秸秆腐解一定时间后,使土壤胡敏酸的中间级分相对增多,既能保持对金属离子有适当的络合能力,提高金属离子的有效性,维持土壤的结构,也不会因矿化速率太快而造成土壤养分损失,这可能正是秸秆还田改良土壤结构、培肥土壤的机理所在。

参考文献

- [1] 袁 森,陈恩凤,须湘成,等. 土壤有机培肥后胡敏期结构特征变化规律探讨. 土壤学报,1992,29(8):199~207.
- [2] 赵高侠,张一平,白锦麟,等. 不同施肥条件与年限对土壤胡敏酸能态及热分解特性的影响. 土壤学报,1995,32(3):284~290.
- [3] 程励励,文启孝,吴顺全,等. 植物物料的化学组成和腐解条件对所形成腐殖质的影响. 土壤学报,1981,18(4):360~367.
- [4] Stepher A. Changes in humic and fraction of soil resulting from sludge application. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, (44):1179~1186.
- [5] 卓苏能,文启孝. 胡敏酸的酒精分级沉淀法分级. 土壤学报,1994,31(3):251~258.
- [6] 熊田恭一著. 土壤有机质化学. 北京:科学出版社,1984. 66~71.
- [7] Kumada. On the fractionation of humic acid by a fractional precipitation technique. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1968, (14):198~200.
- [8] Chen L, Senesi N, Schnitzer M. Information provide on humic substances by E₄/E₆ ratios. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 1977, (41):352~358.
- [9] 王旭东,张一平. 不同施肥条件土壤胡敏酸级分变异及性质的研究. 土壤学报,1998,35(3):404~411.
- [10] Dell Abnola, Ferrari G. Characteristics of laboratory prepared humified organic matter as affected by the composition of starting material. *Soil Sci.*, 1979, 128(2):105~109.
- [11] Kononova M M. Formation of humic acid during plant residue humification and their nature. *Geoderma*, 1973, (9):157~164.