

施用有机肥料对土壤胡敏酸结构特征的影响

——胡敏酸的光学性质

窦 森

(吉林农业大学,130118)

陈恩凤 须湘成 张继宏

(沈 阳 农 业 大 学)

摘 要

本工作通过田间试验和模拟试验研究了施用有机物料对棕壤、草甸土和水稻土中胡敏酸光学性质的影响。结果表明,施用有机物料后使土壤胡敏酸的吸光值(E_{240} 、 E_{260})和相对色度(RF)下降,色调系数($\Delta\log K$)升高,甚致发生类型改变(R_p化)。还使胡敏酸紫外 285 nm 和红外 2920cm^{-1} 吸收增强, 1720cm^{-1} 和荧光强度减弱,激发光谱最大强度波长(λ_{ex})紫移。说明胡敏酸的分子结构变得脂族化,简单化和年轻化。两种有机物料相比,玉米秸秆对胡敏酸的木质素特征作用突出;而猪粪更有利于胡敏酸的脂族化。上述作用一般随有机物料用量的增加而加强。不加有机物料空白培养则使胡敏酸发生“老化”。

关键词 土壤有机培肥,胡敏酸结构,光谱学性质

某一土壤的有机质含量,在一定的生态条件下是一个有限量的平衡值。施用有机肥料的目的不仅仅是为了保持和提高土壤有机质的含量,同时也是为了改善土壤有机质的品质^[1]。在这方面,我们曾报道了施用有机肥料对胡敏酸化学性质的影响^[2]。本文拟进一步探讨施用有机肥料后胡敏酸光谱学性质的变化规律。为阐明土壤有机培肥机理和定向调控土壤肥力提供依据。

一、材料和方法

田间试验、模拟试验土壤的基本性质和胡敏酸样品的制备方法同前文^[1]。测定方法如下:

(一) E_{240} 和 E_{260}

胡敏酸浓度为 $0.05\text{ mol/L NaHCO}_3$ 溶液中含胡敏酸 0.136 g ,在 UV-120 紫外分光光度计上测定。

(二) $\Delta\log K$ 和 RF

用未纯化的样品,按 Simon-Kumada 方法测定^[3]。

(三) 可见-紫外光谱

胡敏酸浓度为 $0.05\text{ mol/L NaHCO}_3$ 溶液中含胡敏酸 0.016 g 。在 UV-365 紫外分光光度计上测定,波长范围 $200\text{--}700\text{ nm}$ 。

(四) 荧光光谱

1) 窦森,1988: 土壤有机培肥后胡敏酸结构性质变化规律的系统研究。沈阳农业大学博士论文,229 页。

胡敏酸浓度为 0.05mol/L NaHCO₃ 溶液中含胡敏酸 0.034g。在 Hitach 850 荧光分光光度计上测定。测定激发光谱 (E_x) 时的扫描波长范围为 270—480nm, 发射波长为 500nm。测定发射光谱 (E_m) 时的扫描波长范围为 380—600nm, 激发波长为 360 nm。扫描速度均为 440 nm/min, 比例为 50 nm/cm。仪器校正好后均以 0.05 mol/L NaHCO₃ 溶液为空白, 测定各个胡敏酸样品的真实光谱。

(五) 红外光谱

用 KBr 压片法在 Niclect 5DX FTIR 分光光度计上测定。并参照 Theng 等^[10]的方法进行了半定量处理^[11]。用某些特征峰的积分面积占总积分面积的百分数来相对比较不同胡敏酸样品之间的结构特征差异。

二、结果与讨论

(一) 对胡敏酸 E_{265} 和 E_{465} 的影响

E_{265} 和 E_{465} 是指在指定浓度下胡敏酸分别在紫外区和可见区的吸光值, 它们都可以用来反映胡敏酸的缩合度和分子复杂程度^[9]。在田间试验中(表 1), 不同土壤胡敏酸之间有很大的差异, E_{265} 和 E_{465} 的大小顺序均为草甸土>水稻土>棕壤。连续施用有机肥后, 棕壤和水稻土胡敏酸变化不大。但草甸土胡敏酸的 E_{265} 和 E_{465} 下降, 分别从 CK 的 70.3 和 11.5L/g/cm 下降到 O₂ 的 52.6 和 8.9 L/g/cm, 即分别下降 25% 和 26%。

表 1 施用有机肥料对胡敏酸吸光性的影响
Table 1 Effect of organic manure on the optical properties of HAs

处理 Treatment	E_{265} (L/g/cm)	E_{465} (L/g/cm)	$\Delta\log K$	RF	类型 Type
田间试验	Field experiment				
棕壤 CK	38.2	4.13	0.596	57.3	P
棕壤 O ₁	39.5	4.08	0.605	48.8	P
棕壤 O ₂	40.7	4.63	0.608	47.9	P
草甸土 CK	70.3	11.5	0.560	62.7	P
草甸土 O ₂	52.6	8.90	0.589	54.2	P
水稻土 CK	55.3	9.00	0.600	48.7	P
水稻土 O ₂	57.9	9.01	0.628	43.2	P
模拟试验	Incubation experiment				
玉米秸秆 0%	52.1	9.41	0.610	93.1	A
玉米秸秆 CS 1%	44.9	7.79	0.654	64.4	B
玉米秸秆 CS 3%	45.7	7.05	0.717	42.4	B
玉米秸秆 CS 5%	42.7	6.10	0.782	25.2	Rp
玉米秸秆 CS 7%	40.2	5.43	0.828	18.4	Rp
猪粪 PM 3%	43.9	7.65	0.661	63.1	B
猪粪 PM 5%	54.4	9.04	0.712	49.4	B
猪粪 PM 7%	36.3	5.58	0.723	35.4	Rp

在模拟试验中, 施用玉米秸秆和猪粪均使棕壤胡敏酸的 E_{265} 和 E_{465} 下降, 且下降幅

1) 同前 1)。

度大体上随有机物料用量的增加而增大(表 1)。反之,不加有机物料的空白处理,与培养前的棕壤相比,胡敏酸的 E_{265} 和 E_{465} 分别从 38.2 和 4.19 提高到 52.1 和 9.41 L/g/cm, 分别增加 36% 和 125%。这说明施用有机肥料使胡敏酸的分子结构趋于简单化, 缩合度下降, 不加有机物料培养后则使胡敏酸变得“老化”。相关分析表明, 胡敏酸的 C/H 比值^[1]与 E_{265} 和 E_{465} 的相关系数分别为 0.739** 和 0.687 ($n = 15$)。 E_{265} 是胡敏酸波长 265 nm 处的吸光值。在相同浓度下, 它与 E_{465} 的相关性很好(相关系数为 0.918**, $n = 15$)。即 E_{465} 高时, E_{265} 也高, 二者有平行关系。由于测定 E_{265} 需较贵的仪器, 因此建议一般只测定 E_{465} 一个指标即可。

(二) 对胡敏酸 $\Delta \log K$ 和 RF 的影响

一般认为暗色是腐殖物质最重要的特征之一, 腐殖物质形成的本质是一种颜色逐渐变暗的过程。Kumada 等^[7]根据两项与颜色有关的指标即色调系数($\Delta \log K$)和相对色度(RF)将胡敏酸分为 A, B, P 和 R_p 四个类型。并指出, 从 R_p 到 B, 或从 P 到 A, 或从 B 到 A, 胡敏酸的腐殖化程度加深, C/H 比值提高, 分子结构趋向于复杂和成熟^[6]。但是 Kumada 的研究没有将这两项指标与土壤肥力和培肥联系起来。我们曾以黑钙土和轻度盐化草甸为研究对象, 探讨了 $\Delta \log K$ 和 RF 作为土壤有机培肥指标的可行性^[2]。下面再就棕壤、草甸土和水稻土有机培肥后 $\Delta \log K$ 和 RF 的变化规律及胡敏酸类型变异作进一步的探讨(表 1)。

按 Kumada 等对胡敏酸的划分标准^[7], 田间试验中棕壤、草甸土和水稻土胡敏酸均为 P 型。连续施用有机肥料后虽未能使胡敏酸的类型发生改变, 但 $\Delta \log K$ 升高, RF 降低却是十分明显的($\Delta \log K$ 和 RF 呈反相关, 相关系数为 -0.693**, $n = 15$)。这说明施用有机肥料使胡敏酸的分子复杂程度下降, 与以前的研究结果相一致^[2]。

在模拟试验中, 不加有机物料空白培养使棕壤胡敏酸的 RF 由培养前的 57.3 上升到 93.1, 胡敏酸从 P 型转变为 A 型, 说明胡敏酸的分子结构发生了“老化”。随有机物料用量的增加, $\Delta \log K$ 升高, RF 下降, 胡敏酸逐渐变为 B 型和 R_p 型。R_p 型胡敏酸(RF < 40, $\Delta \log K$ > 0.7)被认为是新生的胡敏酸, 主要存在于腐烂物质及森林土壤的 A₀₀ 层中^[6]。这又一次说明施用有机物料使胡敏酸分子结构变得年轻化和简单化。而不施有机物料则呈相反的变化。这与前文的研究结果^[1]和本文中的 E_{265} 和 E_{465} 的变

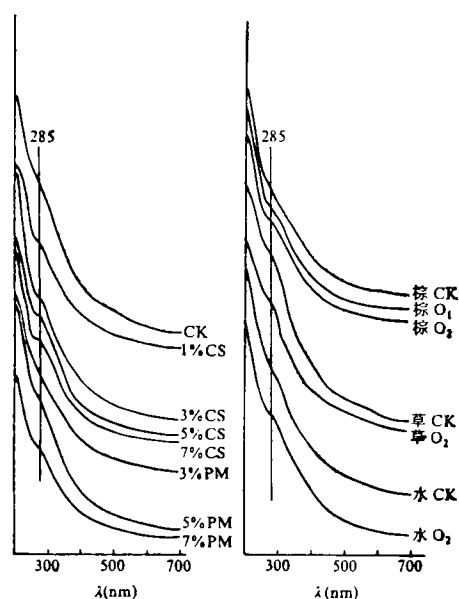


图 1 施用有机肥料对胡敏酸的可见-紫外光谱的影响
(PM 为猪粪, CS 为玉米秸秆)

Fig.1 Effect of organic manure on the UV spectra of HAs
(CS: corn stalk; PM: pig manure.)

化规律是一致的。

(三) 对胡敏酸可见-紫外光谱的影响

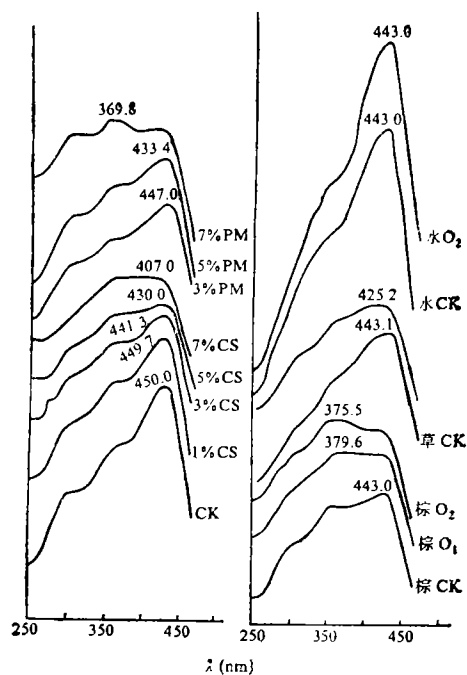
在胡敏酸结构定性方面,可见-紫外光谱中最有意义的信息是 285 nm 左右的类肩吸收。施用有机肥(物)料后,三种土壤胡敏酸在 285nm 的类肩吸收均有所增强(图 1)。

在研究不同来源胡敏酸的紫外光谱时,我们也发现猪粪和泥炭来源的胡敏酸在 285 nm 的吸收比土壤胡敏酸强得多^[3]。这说明新形成的胡敏酸中含有较多的木质素成分^[3,4]。由此可见,施用有机肥(物)料使土壤胡敏酸中新形成的胡敏酸比例增加,即胡敏酸在组成上发生了所谓的“年轻化”。这与以前的研究结果是一致的^[2]。在不同种类有机物料之间,玉米秸秆比猪粪更能增加 285 nm 类肩吸收的强度,并随玉米秸秆用量的增加吸收增强。这可能与玉米秸秆本身比猪粪含有更多的木质素成分有关^[5]。

由图 1 可见,棕壤胡敏酸是有 285 nm 类肩吸收的,但经过培养 180 天后基本上消失了。说明在不加有机物料空白培养的条件下胡敏酸中的类木质素成分减少,向“老化”的方向发展。这与一般认为随腐殖化过程的加深,胡敏酸中甲氧基含量减少,或新形成的胡敏酸中甲氧基含量比较高也是一致的。田间试验中,由于有机物料的施用量比模拟试验中少得多(<0.25%),故在这方面表现的不如在模拟试验中明显。

(四) 对胡敏酸荧光光谱的影响

由图 2 可见,棕壤胡敏酸的荧光激发光谱(E_x)有三个吸收峰,其中最大吸收强度波



(CS 为玉米秸秆, PM 为猪粪)

图 2 施用有机肥料对胡敏酸荧光激发光谱(E_x)的影响

Fig. 2 Effect of organic manure on the fluorescence excitation spectra (E_x) of HAs (CS:corn stalk, PM:pig manure)

长(λ_{ex})在 370—450 nm。施用有机物料后,胡敏酸的 λ_{ex} 紫移,即向波长减少的方向移动。在模拟试验中,棕壤胡敏酸的 λ_{ex} 在不加有机物料空白培养时为 450 nm,比其原土胡敏酸高(443 nm)。施用有机物料后,胡敏酸的 λ_{ex} 明显降低,其中 7% 猪粪和 7% 玉米秸秆处理中胡敏酸的 λ_{ex} 分别为 370 和 407 nm,下降数十个 nm (表 2)。在田间试验中也是如此,棕壤 CK、 O_1 和 O_2 处理中胡敏酸的 λ_{ex} 分别为 443、380 和 376 nm。草甸土 CK 和 O_2 处理中胡敏酸的 λ_{ex} 分别为 443 和 425 nm,也都下降数十个 nm。水稻土胡敏酸与上述两个土壤不同, E_x 的主峰在 443 nm 特别明显,且不因施用有机物料而紫移。这可能与水稻土的特殊水分状况有关^[6]。

施用有机物料后土壤胡敏酸 λ_{ex} 紫移是一个新的现象。对此可能的解释有以下几个方面。(1) 研究表明,施用有机物料可使胡敏酸的芳香度下降 (^{13}C -

NMR 结果)¹⁾。芳香度的下降意味着胡敏酸中芳香结构的比例减少,π电子离域性减弱,需要用较高的能量来激发电子,从而使 λ_{ex} 紫移。当然胡敏酸中大共轭体系变小(如胡敏酸中稠环比例减少),同样也可导致 λ_{ex} 紫移^[4]。(2) 研究表明,施用有机物料可使胡敏酸的 C/H 比和分子复杂程度下降(前文及此文中的 E_{465} 、 $\Delta \log K$ 和 RF)^[1]。这可能意味胡敏酸中平面网状结构的比例减少,缩合度下降,从而导致 λ_{ex} 紫移。(3) 有机肥料中可能含有酰胺态氮^[3],使胡敏酸芳香环上的酰胺基取代比例增加,体系的共轭度减弱,从而导致 λ_{ex} 紫移。

胡敏酸的荧光发射光谱 (E_m),按理论上应与 E_x 呈镜像关系,但由于胡敏酸是多相分散的混合体系,在测定上未能达到(图3)。另外不同土壤胡敏酸荧光发射光谱的最大吸收强度波长(λ_{em})差异很小,均为 545nm 左右。施用有机物料后也没发现 λ_{em} 有明显反应。其原因还有待于探讨。

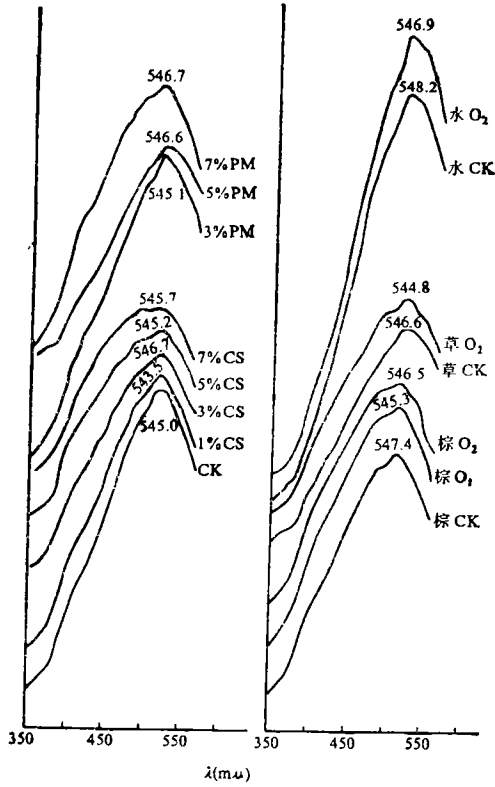
E_x 和 E_m 的强度在模拟试验中变化较规律,除 5% 猪粪处理外,均随有机物料用量的增加而下降(表 2)。在田间试验中除水稻土胡敏酸 E_x 和 E_m 强度提高外,其余处理对有机肥料反应不敏感。从表 2 还可以看出, E_x 和 E_m 强度呈正相关(相关系数为 0.943**, $n=15$)。

目前,对胡敏酸的荧光特征研究的还不多,有许多问题尚需进一步探讨。但似乎可以用 λ_{ex} 来表征土壤有机培肥后胡敏酸结构的某些定性变化,而用 E_x 或 E_m (最好用 E_m , 因为 λ_{em} 较固定) 强度来指示胡敏酸结构的某些数量变化。

(五) 对胡敏酸红外光谱的影响

各胡敏酸的红外光谱见图 4。为了相对比较不同处理的培肥效果,我们尝试性的进行了分峰和积分的半定量处理,结果见表 3。

由图 4 可以看出,一方面所有胡敏酸的谱形相似,说明土壤胡敏酸具有基本一致的结构^[9]; 另一方面不同胡敏酸在某些特征峰的吸收强度上有明显差异,反映了有机培肥处理对胡敏酸结构单元和官能团数量有明显影响。这里我们重点考



(CS 为玉米秸秆, PM 为猪粪)
图 3 施用有机肥料对胡敏酸荧光发射光谱(E_m)的影响

Fig. 3 Effect of organic manure on the fluorescence emission spectra E_m of HAs
(CS:corn stalk, PM:pig manure)

1) 同前 1)

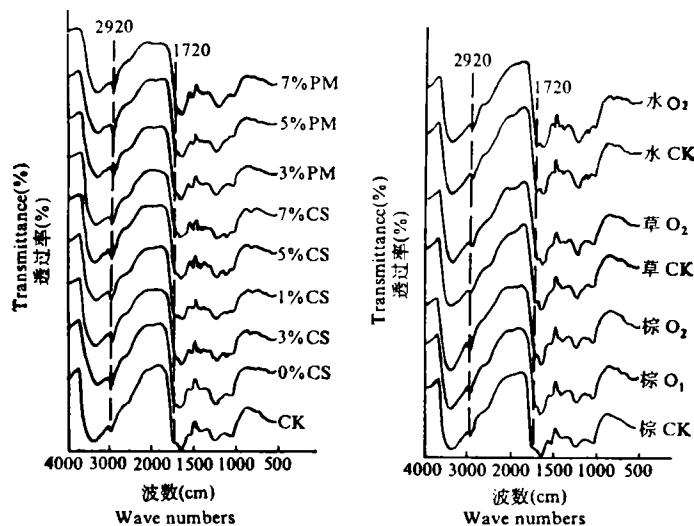
表 2 施用有机肥料对胡敏酸荧光光谱最大吸收强度波长及强度的影响
Table 2 Effect of organic manure on the maximum-intensity wavelengths and the intensity of fluorescence spectra of HAs

处理 Treatment	$\lambda_{ex}(nm)$	强度 E_x -intensity	$\lambda_{em}(nm)$	强度 E_m -intensity
田间试验	Field experiment			
棕壤 CK	443	1.29	547	1.46
棕壤 O ₁	380	1.32	545	1.47
棕壤 O ₂	376	1.25	546	1.34
草甸土 CK	443	1.29	546	1.26
草甸土 O ₂	425	1.22	545	1.29
水稻土 CK	433	2.44	548	2.39
水稻土 O ₂	433	2.82	547	2.60
模拟试验	Incubation experiment			
玉米秸秆 0%	450	1.90	545	1.83
玉米秸秆 CS 1%	450	1.67	544	1.62
玉米秸秆 CS 3%	441	1.32	547	1.30
玉米秸秆 CS 5%	430	1.16	545	1.13
玉米秸秆 CS 7%	407	1.05	546	1.03
猪粪 PM 3%	447	1.71	545	1.80
猪粪 PM 5%	433	1.18	547	1.26
猪粪 PM 7%	370	1.51	547	1.63

表 3 施用有机肥料对胡敏酸红外光谱特征峰强度的影响
Table 3 Effect of organic manure on the absorption intensity in IR spectra of HAs

处理 Treatment/Wavenumber (cm ⁻¹)	2920cm ⁻¹		1720cm ⁻¹		2920/1720
	相对面积 ¹⁾ Relative area*	增减% Change(%)	相对面积 ¹⁾ Relative area*	增减% Change(%)	
田间试验	Field experiment				
棕壤 CK	0.850	—	0.676	—	1.26
棕壤 O ₁	0.957	13	0.618	-9	1.55
棕壤 O ₂	1.129	33	0.609	-10	1.86
草甸土 CK	1.023	—	0.832	—	1.23
草甸土 O ₂	1.233	20	0.813	-2	1.52
水稻土 CK	3.072	—	3.665	—	1.01
水稻土 O ₂	4.204	14	3.793	—	1.11
模拟试验	Incubation experiment				
玉米秸秆 0%	1.623	—	1.007	—	1.60
玉米秸秆 CS 1%	1.605	-1	0.749	-26	2.14
玉米秸秆 CS 3%	1.638	1	0.498	-51	3.29
玉米秸秆 CS 5%	1.636	1	0.513	-49	3.19
玉米秸秆 CS 7%	1.570	-3	0.593	-41	2.65
猪粪 PM 3%	1.853	14	0.701	-30	2.64
猪粪 PM 5%	1.930	19	0.703	-30	2.75
猪粪 PM 7%	2.333	44	0.661	-34	3.53

1) 某峰面积占总面积的%。



(CS: 玉米秸秆, PM: 猪粪)

图4 施用有机肥料对胡敏酸红外光谱的影响

Fig. 4 Effect of organic manure on the IR spectra of HAs (CS:corn stalk, PM:pig manure)

察了 2920cm^{-1} 和 1720cm^{-1} 的吸收强度(表 3), 它们分别为胡敏酸中脂族 C—H 的伸展和羧基中 C=O 的伸展振动。

在田间试验中, 三种土壤施用有机物料后均使 2920cm^{-1} 处吸收增强, 幅度为 13%—33%; 1720cm^{-1} 处的吸收则有所减弱(水稻土胡敏酸除外)。但从 2920/1720 比值来看, 均因施用有机肥料而提高, 且棕壤和草甸土胡敏酸该比值的提高幅度大于水稻土胡敏酸。由于不同土壤胡敏酸的积分范围不完全相同, 棕壤田间试验与模拟试验中的胡敏酸的积分范围也不相同, 所以各种土壤之间及同一土壤的不同试验组别之间没有比较的意义。

在模拟试验中, 呈现出比田间试验更明显的规律性。施用玉米秸秆和猪粪均能提高胡敏酸的 2920/1720 比值, 幅度为 10%—119%。但猪粪和玉米秸秆增加该比值的途径不同: 猪粪对增加 2920cm^{-1} 处的吸收强度的作用比玉米秸秆明显, 幅度为 14%—44% (随着猪粪用量增加而提高); 而玉米秸秆对增加 2920cm^{-1} 处的吸收强度无明显作用, 但对降低 1720cm^{-1} 处的吸收强度的作用比猪粪明显, 下降幅度为 26%—51%。这说明施用猪粪有利于增加胡敏酸中脂族 C—H 的比例, 使胡敏酸发生脂族化; 而施用玉米秸秆则有利于减少胡敏酸中的羧基含量, 降低胡敏酸的氧化度。据报道, 从猪粪中提取的胡敏酸其脂族碳的含量高达 80 以上^[3], 这可能是猪粪使土壤胡敏酸发生脂族化的原因。总的结果是猪粪比玉米秸秆更能提高胡敏酸的 2920/1720 比值。例如, 同是 7% 用量, 猪粪处理胡敏酸的该比值为 3.53, 比对照提高 119%; 而玉米秸秆处理的胡敏酸为 2.65, 比对照提高 65%。

2920/1720 比值的意义, 从表面上看是指胡敏酸分子结构中脂族 C—H 与羧基中 C=O 的比例, 但实际上它也可反映胡敏酸的腐殖化程度。因为猪粪胡敏酸一般被认为属于新形成的胡敏酸^[3,4], 它的 2920cm^{-1} 处峰面积大, 而 1720cm^{-1} 处峰面积小, 2920/

1720 比值高。而随腐殖化过程的进行,一般是胡敏酸中的 C—H 减少,而 COOH 含量增加,因而导致 2920/1720 比值下降。所以说随胡敏酸腐殖化程度的提高,或者说随着胡敏酸的成熟(是一种老化),其 2920/1720 比值下降。土壤有机培肥,使胡敏酸的该比值提高,恰恰说明了胡敏酸的腐殖化程度下降,是胡敏酸年轻化的表现。这将有利于胡敏酸活性的增强和加速转化。Boyd 等在研究施用污泥后胡敏酸红外光谱时也得到相似的结果^[8]。

三、小 结

通过对胡敏酸光学性质的研究表明,施用有机肥料,可以使胡敏酸的结构特征发生改变。总的趋势是分子结构变得简单,氧化度和缩合度及芳香度下降,木质素特征和脂族结构的比例增加,使胡敏酸向年轻化的方向发展。施用玉米秸秆对加强胡敏酸木质素特征贡献较大,而施用猪粪则更有利于胡敏酸的脂族化。上述作用一般随有机物料用量的增加而加强。不施有机物料空白培养则呈相反的变化,即胡敏酸发生“老化”。我们认为,胡敏酸结构的简单化、脂族化和年轻化,是土壤腐殖物质更新和活化的表现,对土壤肥力有积极作用。而“老化”则意味着腐殖物质胶体功能的减弱和活性降低,不利于土壤肥力作用的发挥。

参 考 文 献

1. 窦森,1992: 土壤有机培肥后胡敏酸结构特征变化规律的探讨, I. 胡敏酸的化学性质和热性质。土壤学报,第 29 卷 2 期,199 页。
2. 窦森等,1988: 土壤施用有机物料后重组有机质变化规律的探讨, II. 对腐殖质组成和胡敏酸光学性质的影响。土壤学报,第 25 卷 3 期,252 页。
3. 窦森,1989: 不同来源胡敏酸的结构表征。吉林农业大学学报,第 11 卷 2 期,56 页。
4. 陈德恒,1985: 有机结构分析。105 页,科学出版社。
5. 彭克明等,1980: 农业化学(总论)。281 页,农业出版社。
6. 熊田恭一(李庆荣等译),1981: 土壤有机质的化学。240 页,科学出版社。
7. Kumada, K., Sato, O., Ohsumi, Y. and Ohta S., 1967: Humus composition of mountain soils in central Japan with special reference to the distribution of P type humic acid. Soil Sci. Plant Nutr., 13:151—157.
8. Boyd, S.A., Sommers, L.E. and Nelson, D.W., 1980: Changes in the humic acid fraction of soil resulting from sludge application. Soil Sci. Soc. Am. J., 44:1179—1186.
9. Stevenson, F.J., 1982: Humus chemistry, John Wiley & Sons, New York, pp443.
10. Theng, B. K. G, Wake, J. R.H. and Posner, A.M., 1967: The humic acids extracted by various reagents from a soil, II. Infrared, visible, and ultraviolet absorption spectra, J. Soil Sci., 18: 349—363.

EFFECT OF APPLICATION OF ORGANIC MANURES ON THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF HUMIC ACIDS IN SOILS—THE OPTICAL PROPERTIES OF HAS

Dou Sen

(Jilin Agricultural University, 130118)

Chen Enfeng, Xu Xiangcheng and Zhang Jihong

(Shenyang Agricultural University)

Summary

This paper deals with the effect of application of organic materials on the optical properties of humic acids (HAs) from brown earth, meadow soil and paddy soil. The results obtained are summarized as follows:

Application of organic materials led to the decrease of E_{265} , E_{465} and RF values and increase of $\Delta \log K$ of HAs. The shoulder-like absorption at 285nm originated from lignin in ultraviolet spectra of HAs from the organic manure amended soil became more apparent as compared with that of the soil without organic manure application. The maximum-intensity wavelengths of fluorescence excitation spectra (λ_{ex}) and the intensity of fluorescence emission excitation spectra of HAs were reduced by application of organic materials. However, the maximum-intensity wavelengths of fluorescence emission spectra (λ_{em}) remained unchanged (about 546nm), no matter whether organic material was applied or not.

In the field experiment, the application of organic materials intensified the absorption of HAs at 2920cm^{-1} and weakened the absorption at 1720cm^{-1} . Thus the ratio of A_{2920}/A_{1720} increased from 1.26, 1.23 and 1.01 of CKs to 1.85, 1.52 and 1.11 of O_2 treatments in brown earth, meadow soil and paddy soil, respectively. In the incubation experiment, this change was more obvious. This indicated that application of organic materials increased the proportion of aliphatic components in HA molecule and decreased the degree of oxidation of HA.

Thus, the HAs from organic materials amended soils tended to become more aliphatic and simpler in structure. The more the organic material applied, the more aliphatic and simpler the HA was. Whereas reversed structural changes were observed for the HA from the incubated soil without organic materials application.

Results also showed that pig manure (PM) was more effective than corn stalk (CS) in raising the proportion of aliphatic components of HAs. On the other hand, CS was more effective in increasing the content of the lignin-type structure in HAs.

Key words Organic manure, Humic acid structure, Spectroscopic properties