DOI: 10.11766/trxb201608110398

秸秆深还不同年限对黑土腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响*

董珊珊¹ 窦森^{1†} 邵满娇¹ 靳亚双² 李立波¹ 谭岑¹ 林琛茗¹

(1 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

(2 吉林省榆树市恩育乡农机管理服务站, 吉林榆树 130408)

摘要 秸秆深还 (Corn stover deep incorporation, CSDI) 指将作物秸秆深埋于土壤亚表层 20~40 cm 深处, 用以解决秸秆焚烧和土壤肥力退化的可持续利用模式。本文以吉林农业大学玉米连作耕地试验田未施用秸秆和秸秆深还不同年限的土壤为研究对象, 设置 CK、CSDI (2014)、CSDI (2013) 和 CSDI (2012) 共 4 种处理, 分别代表未施入秸秆、2014 年秸秆深还 (深还第 1 年)、2013 年秸秆深还 (深还第 2 年)、2012 年秸秆深还 (深还第 3 年), 研究秸秆深还不同年限对黑土腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响。通过腐殖质组成修改法提取富里酸 (Fulvic acid, FA)、胡敏酸 (Humic acid, HA) 和胡敏素 (Humic, HM), 国际腐殖质协会 (International Humic Substances Society, IHSS) 推荐的方法提取 HA 样品, 通过元素组成、红外光谱和差热分析测定 HA 结构。结果表明: 与 CK 相比, 秸秆深还 1 年后显著提高了土壤和腐殖质各组分有机碳含量, 亚表层累积效果更明显, 其土壤有机碳 (SOC)、HA、FA 和 HM 有机碳含量分别增加了 23.7%、30.5%、27.3% 和 46.1%, 但 PQ 值 (HA 在可提取腐殖物质的比例) 没有显著变化; HA 氧化度和缩合度降低明显, 表层和亚表层 (O+S)/C 比值分别降低 14.31% 和 14.68%, H/C 比值分别增加 27.74% 和 28.86%, 脂族链烃和芳香碳含量增加, 热稳定性降低, HA 结构趋于简单化。随着年限增加, 深还 3 年后 SOC、FA 和 HM 有机碳含量呈下降趋势, HA 有机碳含量呈上升趋势, PQ 值变化显著, HA 缩合度、氧化度呈上升趋势, 脂族性减弱, 芳香性增强, HA 结构趋于复杂化。说明随着年限增加, 秸秆不断矿化分解, 秸秆深还对土壤腐殖质组成和结构特征的影响效果减弱。

关键词 秸秆深还年限; 土壤腐殖质组成; 胡敏酸; 结构特征

中图分类号 S151.9 **文献标识码** A

我国作物秸秆产量巨大, 农民为节约成本便于耕作, 多数选择就地焚烧^[1]。不仅污染环境, 而且不利于建立可持续的农田生态系统。秸秆还田是最简便、最实用的技术措施, 对改善土壤结构和微生物群落, 增加农田土壤有机碳库及促进养分循环具有重要意义^[1]。但现行的秸秆还田多为地表

覆盖和粉碎浅施, 在耕作中易产生地温过低、跑墒漏风、影响出苗、病虫害增加等问题^[2], 难以推广。我们提出的“秸秆深还” (Corn stover deep incorporation, CSDI) 模式^[3], 是将作物秸秆深还于土壤亚表层 20~40 cm, 既解决了秸秆焚烧问题, 又可打破犁底层、增厚耕作层, 增加土壤有机

* 国家自然科学基金项目 (41571231) 和国家重点研发计划项目 (2016YFD0200304) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41571231) and the National Key Research and Development Project of China (No. 2016YFD0200304)

† 通讯作者 Corresponding author: 窦森 (1959—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤有机质研究。E-mail: dousen1959@126.com

作者简介: 董珊珊 (1993—), 女, 硕士研究生, 从事土壤环境与生物化学研究。E-mail: 781344914@qq.com

收稿日期: 2016-08-11; 收到修改稿日期: 2016-09-13; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2016-11-08

质含量，达到亚表层培肥的目的。

国内外学者对秸秆还田做了一系列研究，Blanco-Canqui 和 Lal^[4] 研究表明：通过连续 10 年秸秆覆盖，能提高土壤保水能力，减少水分蒸发，增加 0~5 cm 土层的团聚体数量。Thomsen 和 Christensen^[5] 研究表明，连续 18 年每年分别用 4 t hm⁻²、8 t hm⁻² 和 12 t hm⁻² 的麦草秸秆还田，土壤有机碳含量分别提高 12%、21% 和 30%。Malhi 等^[6] 通过对比稻秆移除和稻秆还田表明，长期稻秆还田有利于逐步提高土壤生产力和有机氮利用效率。彭义等^[7] 研究表明，秸秆覆盖有利于有机碳在表层的累积，与无秸秆覆盖土壤相比，具有更高的氨基化合物、脂肪族碳和芳香族碳含量。一些学者将秸秆深还与秸秆覆盖和浅施进行对比表明：秸秆深还更有利于有机质的累积和土壤微生物结构改

善^[1]；降低土壤容重，提高土壤蓄水功能^[2]；使 HA 的缩合度、芳香结构和热稳定性增加，分子结构变复杂^[7]。

现行的秸秆还田模式，秸秆深还优于覆盖和浅施，但是秸秆深还也不宜年年进行，应该采用条带轮耕式富集深还^[3]，本研究的目的是观测秸秆深还的后效，尤其是对腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响，以为合理确定秸秆深还轮耕周期提供依据。

1 材料与方 法

1.1 研究区概况

试验地点选自吉林农业大学试验田（43°48'N，125°23'E），具体见文献[9]。土壤基本性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本性质

Table 1 Basic properties of the soil in the experiment

土壤 Soil	深度 Depth (cm)	pH	有机质 Organic matter (g kg ⁻¹)	碱解氮 Alkalytic N (mg kg ⁻¹)	有效磷 Available P (mg kg ⁻¹)	速效钾 Readily available K (mg kg ⁻¹)
黑土 Black soil	0~20	6.57	20.07	79.84	24.12	88.73
	20~40	6.46	17.74	72.29	18.36	78.25

1.2 试验设计

试验设 CK、CSDI (2014)、CSDI (2013) 和 CSDI (2012) 共 4 种处理，分别代表未施入秸秆常规耕作、2014 年秸秆深还（深还第 1 年）、2013 年秸秆深还（深还第 2 年）和 2012 年秸秆深还（深还第 3 年）。试验于当年秋收后进行，人工挖出上底宽 60 cm、下底宽 40 cm、深 40 cm，截面为倒置等腰梯形的深还沟，下底中央位置对应两垄玉米之间垄沟处。挖沟时，将 0~20 cm 和 20~40 cm 的土壤分开放置。将粉碎后的玉米秸秆均匀平铺至深还沟中，还田量为 12 000 kg hm⁻²，并配施尿素 160 kg hm⁻²。按 20~40 cm、0~20 cm 顺序将土还至沟中，形成大垄，自然沉降。秸秆深还各处理与 CK 进行相同田间耕作。各处理的小区面积为 78 m²，重复 3 次，随机排列。每年种植玉米，品种为中金 368（北京金粒粒金种子有限公司），进行正常田间管理，4 月末播种，10 月初秋收。深还秸秆有机碳为 338.6 g kg⁻¹，全氮为 6.87 g kg⁻¹，C/N 为

49.3 : 1。

于 2015 年 10 月采集各处理表层（0~20 cm）和亚表层（20~40 cm）土壤进行分析测定。

1.3 分析方法

土壤有机碳（Soil organic carbon, SOC）采用重铬酸钾外加热法，碱解氮采用碱解扩散法，有效磷采用碳酸氢钠浸提—钼锑抗比色法，速效钾采用火焰光度计法，pH 采用电位法^[10]。

土壤腐殖质组成提取测定：采用腐殖质组成修改法进行提取^[11]。以 0.1 mol L⁻¹ Na₄P₂O₇+0.1 mol L⁻¹ NaOH 混合液为提取剂从土壤中提取腐殖酸（Humus extracted, HE），用 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ 分离腐殖酸（HE）得到胡敏酸（HA）与富里酸（FA），剩余为胡敏素（HM）。各组分含碳量采用重铬酸钾容量法。

HA 样品提取纯化：采用国际腐殖质协会（International Humic Substances Society, IHSS）推荐的方法^[12]，将风干土样用 0.1 mol L⁻¹ HCl 调

至土水比1:10,用0.1 mol L⁻¹ NaOH溶液碱提得到HE,将HE提取液经6 mol L⁻¹ HCl酸化至pH=1.0得到粗HA,经高速离心、电渗析、旋转蒸发和冻干后得到纯化后的HA样品。

HA结构测定:HA元素组成采用德国Elementar Vario EL III型元素分析仪测定在C/H/N模式下进行测定,其中C、H、N元素含量为实测值,O+S元素含量采用差减法计算;HA红外光谱通过美国AVATAR 360傅里叶变换红外光谱仪测定,采用KBr压片法,测试范围为4 000~500 cm⁻¹,通过OMNIC软件对红外谱图进行特征峰选取,进行半定量分析,对不同波数的特征吸收峰进行峰面积计算,用某一峰面积占各峰总面积的百分比表示其峰强度;运用德国NETZSCH STA 2500热重分析仪进行差热分析,称取样品量为3~10 mg,在60 ml min⁻¹的空气流量条件下,以15 °C min⁻¹的升温速度由35 °C升至600 °C,用仪器自带Proteus Analysis软件分析各样品的差热和热重曲线,测量峰面积,计算反应热,进行半定量分析。

1.4 数据处理

用Microsoft Office Excel 2013对数据进行处理,用SPSS Statistics19.0软件进行显著性差异分析,红外光谱图和热重、差热分析图使用Origin7.5软件进行组图。

2 结果

2.1 秸秆深还不同年限对土壤有机碳的影响

各处理土壤有机碳含量如图1所示,表层和亚表层SOC含量均表现为:CSDI(2014)>CSDI(2013)>CSDI(2012)>CK,差异显著。与CK相比,CSDI(2014)、CSDI(2013)和CSDI(2012)处理下表层SOC分别增加了15.62%、12.57%和8.03%;亚表层SOC分别增加了23.71%、18.95%和12.24%,说明秸秆深还有利于提高土壤有机碳含量,深还1年后亚表层SOC累积效果更显著;随着年限增长,深还3年后SOC含量虽高于CK但呈下降趋势,亚表层较表层土壤有机碳下降幅度更明显。

2.2 秸秆深还不同年限对土壤腐殖质组分的影响

各处理土壤腐殖质组分有机碳含量如表2所示,与CK相比,CSDI(2014)、CSDI(2013)和CSDI(2012)处理下表层HA有机碳含量分别

注:CK为未施用秸秆,CSDI为秸秆深还,数字代表秸秆深还不同年限。下同。小写字母不同代表同一土层不同处理间SOC含量差异显著($p < 0.05$) Note:CK represents no-corn stover incorporated,CSDI represents corn stover deep incorporation,and the number indicates the year when corn stover was deeply incorporated. The same below. Different lower-case letters in the same column mean significant difference at 0.05 level

图1 秸秆深还不同年限对土壤有机碳的影响

Fig. 1 Effect of CSDI with different years on soil organic carbon

增加23.57%、28.21%和32.59%,亚表层分别增加30.45%、39.17%和44.24%;FA有机碳含量表现为:表层和亚表层CSDI(2014)处理增加最多,分别为17.23%和27.39%,CSDI(2012)处理略低于CK;各处理HM有机碳含量变化趋势为:CSDI(2014)>CSDI(2013)>CSDI(2012)>CK。说明秸秆深还有利于土壤腐殖质组分改善,深还1年后对亚表层累积效果更好;随着年限增长,深还3年后HA有机碳含量呈上升趋势,FA和HM与之相反。

PQ值是HA在可提取腐殖物质中所占比例,是反映土壤有机质腐殖化程度的重要指标。从表2可以看出,相比于CK,CSDI(2014)处理下土壤PQ值略有增加,但变化不显著;CSDI(2013)和CSDI(2012)处理下表层PQ值从54.26%分别增加至59.34%和63.26%,亚表层从52.75%分别增加至58.47%和63.84%。随着年限增长,深还3年后土壤PQ值明显增加且变化显著。

2.3 秸秆深还不同年限对土壤HA元素组成的影响

通过对HA元素组成分析,可以简单判断其结构和官能团特征。土壤腐殖质中以H/C和(O+S)/C摩尔比值来表征HA分子结构缩合度和氧化度强弱的指标^[13],H/C比值越小表示腐殖质芳香化程度越高,反之则表示含有的脂肪族化合物越多^[14]。(O+S)/C比值越大则表示腐殖质中含有较多的碳水化合物和羧酸等含氧基团^[15]。

土壤HA元素组成见表3,各处理HA中C、

表2 秸秆深还不同年限对土壤腐殖质组成和PQ值的影响

Table 2 Effects of CSDI with different years on composition and PQ value of soil humus

处理 Treatment	深度 Depth (cm)	胡敏酸 HA (g kg ⁻¹)	富里酸 FA (g kg ⁻¹)	胡敏素 HM (g kg ⁻¹)	PQ值 (%)
CK	0~20	3.16 ± 0.07c	2.67 ± 0.04b	4.66 ± 0.11c	54.26 ± 0.69c
CSDI (2014)		3.90 ± 0.24b	3.13 ± 0.35a	5.97 ± 0.18a	55.53 ± 4.25bc
CSDI (2013)		4.05 ± 0.12ab	2.78 ± 0.06ab	5.71 ± 0.13a	59.34 ± 1.23ab
CSDI (2012)		4.19 ± 0.07a	2.43 ± 0.08c	5.21 ± 0.22b	63.26 ± 1.11a
CK	20~40	2.69 ± 0.08c	2.41 ± 0.24bc	3.86 ± 0.33d	52.75 ± 3.23c
CSDI (2014)		3.51 ± 0.19b	3.07 ± 0.24a	5.61 ± 0.07a	53.38 ± 3.14bc
CSDI (2013)		3.74 ± 0.16ab	2.66 ± 0.21b	5.23 ± 0.07b	58.47 ± 2.92b
CSDI (2012)		3.88 ± 0.11a	2.19 ± 0.06c	4.64 ± 0.17c	63.84 ± 1.02a

注：不同小写字母代表同一土层不同处理间腐殖质组分差异显著 ($p < 0.05$) Note: Different lower-case letters in the same column mean significant difference at 0.05 level

N和H元素含量均高于CK，O+S元素含量则小于CK，说明秸秆深还促进HA中C、N和H元素积累及O元素消耗。与CK相比，CSDI (2014)、CSDI (2013)和CSDI (2012)处理下表层和亚表层HA的(O+S)/C比值均低于CK，其中CSDI (2014)下降最多，为14.31%和14.68%，CSDI (2012)

下降最少，为13.31%和13.54%；H/C比值均高于CK，其中CSDI (2014)增加最多，为27.74%和28.86%，CSDI (2012)增加最少，为0.30%和0.51%。说明秸秆深还使土壤HA缩合度和氧化度下降，深还1年效果更明显；随着年限增长，深还3年后HA缩合度和氧化度呈上升趋势。

表3 秸秆深还不同年限对土壤HA元素组成的影响

Table 3 Effect of CSDI with different years on elemental composition of HA in the soil

处理 Treatment	深度Depth (cm)	C (g kg ⁻¹)	N (g kg ⁻¹)	H (g kg ⁻¹)	O+S (g kg ⁻¹)	C/N	(O+S)/C	H/C
CK	0~20	511.3	36.69	41.92	410.0	16.26	0.601	0.984
CSDI (2014)		530.8	48.83	55.58	364.8	12.68	0.515	1.257
CSDI (2013)		536.9	43.17	49.85	370.1	14.51	0.517	1.114
CSDI (2012)		541.4	37.84	44.54	376.3	16.69	0.521	0.987
CK	20~40	508.9	33.75	41.42	415.9	17.59	0.613	0.977
CSDI (2014)		528.7	47.49	55.49	368.3	12.99	0.523	1.259
CSDI (2013)		534.3	41.40	49.25	375.1	15.06	0.527	1.106
CSDI (2012)		538.5	36.75	44.08	380.7	17.09	0.530	0.982

2.4 秸秆深还不同年限对土壤HA红外光谱的影响

图2为秸秆深还不同年限下土壤HA的FTIR变化。各处理HA均显示2 920 cm⁻¹处代表不对称脂族C-H伸缩振动的峰，2 850 cm⁻¹处代表-CH₂-对称脂族C-H伸缩振动的峰，1 720 cm⁻¹处代表羧基C=O伸缩振动的吸收峰和1 620 cm⁻¹处代表芳香

C=C伸缩振动的吸收峰，说明各处理HA红外图谱形状相似，具有基本一致的结构。但各处理HA在一些关键官能团的吸收峰强度上存在差异，说明秸秆深还不同年限对HA各官能团产生影响。

半定量分析HA主要吸收峰相对强度如表4，各处理表层和亚表层HA在2 920 cm⁻¹、2 850 cm⁻¹

图2 秸秆深还不同年限对HA的FTIR谱图的影响

Fig. 2 Effect of CSDI with different years on FTIR spectra of HA in the soil

和 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰的相对强度均高于CK, $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰的相对强度小于CK, 说明秸秆深还使HA脂肪链烃与芳香碳含量增加, 羧基含量降低。相比于CK, CSDI (2014) 处理表层和亚表层HA的 $2\ 920 / 1\ 620$ 和 $2\ 920 / 1\ 720$ 比值均高于CK; CSDI (2012) 处理表层和亚表层HA的 $2\ 920 / 1\ 620$ 比值

则低于CK。就不同年限而言, 各处理 $2\ 920 / 1\ 620$ 和 $2\ 920 / 1\ 720$ 比值均表现为: CSDI (2014) > CSDI (2013) > CSDI (2012)。说明秸秆深还1年后HA的脂族碳/芳香碳、脂族碳/羧基碳增加; 随着年限增长, 深还3年后HA脂族碳/芳香碳和脂族碳/羧基碳降低, 脂族性减弱, 芳香性增强。

表4 秸秆深还不同年限对土壤HA的FTIR光谱主要吸收峰相对强度的影响

Table 4 Effect of CSDI with different years on relative intensity of the main absorption peaks in the FTIR spectrum of HA in the soil

处理 Treatment	深度 Depth (cm)	相对强度 Relative intensity (%)				比值 Ratio	
		$2\ 920\ \text{cm}^{-1}$	$2\ 850\ \text{cm}^{-1}$	$1\ 720\ \text{cm}^{-1}$	$1\ 620\ \text{cm}^{-1}$	$2\ 920/1\ 720$	$2\ 920/1\ 620$
CK	0 ~ 20	5.232	1.253	7.466	9.046	0.701	0.578
CSDI (2014)		8.449	1.779	5.725	13.01	1.476	0.650
CSDI (2013)		7.681	1.739	6.087	14.59	1.262	0.526
CSDI (2012)		6.807	1.499	6.645	15.76	1.024	0.432
CK	20 ~ 40	4.718	1.180	7.292	10.40	0.647	0.454
CSDI (2014)		8.774	1.970	5.327	12.35	1.647	0.710
CSDI (2013)		7.813	1.776	5.936	13.50	1.316	0.579
CSDI (2012)		6.698	1.454	6.386	15.52	1.049	0.431

2.5 秸秆深还不同年限对土壤HA热稳定性的影响

对各处理土壤HA进行热稳定性分析, 图3为土壤HA的差热曲线(DTA), 是样品在升温过程中发生相变或反应热效应的热量变化; 图4为土壤HA的热重曲线(TG), 是样品随温度/时间的质量变化。从HA的DTA曲线可以看出, 样品在热解过程中表现为中温放热($351 \sim 375\ ^\circ\text{C}$)和高温放热

($498 \sim 521\ ^\circ\text{C}$)。中温放热代表样品结构非核部分脂肪族侧链及氢链的裂解, 高温放热是样品结构分子内部羧基和芳香核裂解^[16]。

通过半定量分析如表5所示, 秸秆深还各处理表层和亚表层HA在中、高温处的放热量和失重均大于CK, 说明秸秆深还使HA中能分解的有机物质含量增加, 分子结构中脂族化合物和芳香化合物

图3 秸秆深还不同年限对HA的DTA曲线的影响

Fig. 3 Effect of CSDI with different years on DTA curve of HA

图4 秸秆深还不同年限对HA的TG曲线的影响

Fig. 4 Effect of CSDI with different years on TG curve of HA

表5 秸秆深还不同年限对HA的放热和失重的影响

Table 5 Effects of CSDI with different years on exothermic heat and mass loss of HA

处理 Treatment	深度 Depth (cm)	放热量Exothermic heat (kJ g ⁻¹)		热量高/中比值 Exothermic heat ratio of moderate and high temperature	失重Mass loss (mg g ⁻¹)		失重高/中比值 Ratio of high and moderate mass loss
		中温Moderate temperature	高温High temperature		中温 Moderate temperature	高温High temperature	
CK	0 ~ 20	0.190	3.591	18.92	190.9	433.7	2.272
CSDI (2014)		0.232	4.244	18.32	240.3	536.3	2.232
CSDI (2013)		0.220	4.637	21.09	220.4	552.5	2.507
CSDI (2012)		0.215	5.093	23.68	214.7	574.9	2.678
CK	20 ~ 40	0.166	3.302	19.94	190.4	419.1	2.201
CSDI (2014)		0.248	4.248	17.14	248.4	531.9	2.141
CSDI (2013)		0.215	4.445	20.64	224.0	542.7	2.423
CSDI (2012)		0.203	4.879	24.06	210.2	577.8	2.749

增加。相比于CK, CSDI (2014) 处理下HA的高/中热量和失重比均小于CK; CSDI (2013) 和CSDI (2012) 则高于CK, 表现为: CSDI (2012) > CSDI (2013) > CK。说明秸秆深还1年后, HA热稳定性下降; 随着年限增长, 深还3年后HA热稳定性增强。

3 讨论

3.1 秸秆深还不同年限对土壤有机碳和腐殖质组成的影响

本研究表明: 秸秆深还有利于提高土壤有机碳含量, 对亚表层累积效果更显著, 这可能是因为秸秆还田加剧了土壤微生物代谢速率^[17], 有机物料在微生物作用下不断矿化分解, 提高了土壤有机碳含量, 亚表层由于少受耕作和根茎落叶影响, 土壤透气性和透水性较低, 秸秆通过缓慢的腐解转化更利于有机质的积累。Tang^[18]和Brahim^[19]等认为农田开垦后土壤有机质含量逐年下降, 有机碳库呈亏损状态, 每年向土壤中输入适量有机物料及其腐解物质是提高土壤含碳量, 维持土壤碳库循环的重要途径。这也可能是本文中随年限增长, 土壤有机碳呈下降趋势的重要原因, 而亚表层由于少受根系残留影响, 土壤有机碳在不断矿化分解过程中下降更明显。

张艳鸿等^[20]研究表明秸秆深还后土壤腐殖质各组分含量显著增加, PQ值略有增加, 但变化不显著, 土壤的熟化程度及肥力状态向适宜的方向转化。本文研究结果与之有所不同, 秸秆深还1年后土壤HA、FA和HM含碳量均显著增加, 因此土壤PQ值变化不显著。随着年限增长, HA有机碳含量呈上升趋势, FA和HM与之相反, 土壤PQ值显著增加, 可能是因为: 在秸秆腐解过程中, FA和HM先形成, 随着深还年限增长, 新形成的FA大量减少, 其在矿化分解的同时又进一步缩合成为结构复杂的HA, 从而使土壤PQ值上升。

3.2 秸秆深还不同年限对土壤胡敏酸结构特征的影响

本文研究表明: 秸秆深还1年后土壤HA氧化度、缩合度和热稳定性显著降低, 脂族链烃和芳香碳增加, HA结构趋于简单化。朱姝等^[9]研究表明, 秸秆深还促使土壤各粒级团聚体中HA缩合度、氧化度和热稳定性下降, 结构简单化、年轻

化。张艳鸿等^[20]认为秸秆深还及秸秆配施化肥均能使HA芳香结构比例增加, 但秸秆深还同时增加了脂族链烃比例。本文试验中得出类似结论可能是秸秆施入亚表层土壤中, 土壤微生物活性增强, 一方面微生物新陈代谢速率提高, 导致土壤中易氧化性碳和腐殖化程度较高的HA被微生物分解^[21], 另一方面秸秆腐解产生大量碳水化合物、脂族碳和芳香碳^[7], 使新形成的HA结构较为年轻, 热稳定性相对较低。

随着年限增加, 土壤HA氧化度和缩合度呈上升趋势, 脂族性减弱, 芳香性增强, 热稳定性增加。于孝东等^[22]研究表明稻草腐解过程中土壤胡敏酸氧化程度和芳构化程度逐渐增强, 土壤胡敏酸的形成是还原性官能团转化成氧化性官能团的过程。本试验结果可能是: 随着培肥时间的延长, 土壤中新形成的结构较为简单、稳定性相对较低的腐殖物质在微生物作用下其易于分解部分被矿化分解生成CO₂、H₂O, 另一部分则作为微生物的代谢产物残存下来, 土壤HA结构进行再缩合过程, 链状结构重组, 通过聚合反应形成新的芳香性强、难分解的高分子化合物^[13, 23]。

4 结论

与CK相比, 秸秆深还1年后土壤和腐殖质各组分有机碳含量显著增加, 亚表层累积效果更明显, 但PQ值变化不显著; HA结构缩合度、氧化度和热稳定性降低, 脂族链烃和芳香碳含量增加, HA结构年轻化。随着年限增加, 3年后秸秆深还效果减弱, SOC、FA和HM有机碳含量呈下降趋势, HA有机碳含量呈上升趋势, PQ值变化显著, HA缩合度和氧化度呈上升趋势, 脂族性减弱, 芳香性和热稳定性增强, HA结构趋于复杂化。说明随着年限增加, 秸秆深还对土壤腐殖质组成改善和结构特征的影响效果减弱。

参考文献

- [1] 赵金花, 张丛志, 张佳宝. 激发式秸秆深还对土壤养分和冬小麦产量的影响. 土壤学报, 2016, 53(2): 438—449
Zhao J H, Zhang C Z, Zhang J B. Effect of straw returning via deep burial coupled with application of fertilizer as primer on soil nutrients and winter wheat yield (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2016,

- 53 (2): 438—449
- [2] 黄毅, 邹洪涛, 闫洪亮, 等. 玉米秸秆深还剂量对土壤水分的影响. 水土保持研究, 2013, 20 (4): 61—63
Huang Y, Zou H T, Yan H L, et al. The effect on soil moisture with the dose of deep placing corn straw (In Chinese). Research of Soil and Water Conservation, 2013, 20 (4): 61—63
- [3] 窦森, 陈光, 关松, 等. 秸秆焚烧的原因与秸秆深还技术模式研究. 吉林农业大学学报, 2016, 38 (5): 1—8
Dou S, Chen G, Guan S, et al. Why burning of corn stover in fields and technical models studies of it's deep incorporation to subsoil (In Chinese). Journal of Jilin Agricultural University, 2016, 38 (5): 1—8
- [4] Blanco-Canqui H, Lal R. Soil structure and organic carbon relationships following 10 years of wheat straw management in no-till. Soil & Tillage Research, 2007, 95 (1/2): 240—254
- [5] Thomsen I K, Christensen B T. Yields of wheat and soil carbon and nitrogen contents following long-term incorporation of barley straw and ryegrass catch crops. Soil Use and Management, 2004, 20 (4): 432—438
- [6] Malhia S S, Nyborg M, Solberg E D, et al. Improving crop yield and N uptake with long-term straw retention in two contrasting soil types. Field Crops Research, 2011, 124 (3): 378—391
- [7] 彭义, 解宏图, 李军, 等. 免耕条件下不同秸秆覆盖量的土壤有机碳红外光谱特征. 中国农业科学, 2013, 46 (11): 2257—2264
Peng Y, Xie H T, Li J, et al. Effect of no-tillage with different stalk mulching on soil organic carbon and mid-infrared spectral characteristics (In Chinese). Scientia Agricultura Sinica, 2013, 46 (11): 2257—2264
- [8] 崔婷婷, 窦森, 杨铁因, 等. 秸秆深还对土壤腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响. 土壤学报, 2014, 51 (4): 718—725
Cui T T, Dou S, Yang Y N, et al. Effect of deep applied corn stalks on composition of soil humus and structure of humic acid (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2014, 51 (4): 718—725
- [9] 朱姝, 窦森, 陈丽珍. 秸秆深还对土壤团聚体中胡敏酸结构特征的影响. 土壤学报, 2015, 52 (4): 747—758
Zhu S, Dou S, Chen L Z. Effect of deep application of straw on composition of humic acid in soil aggregates (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2015, 52 (4): 747—758
- [10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000
Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [11] Kumada K, Sato O, Ohsumi Y, et al. Humus composition of maintain soil in central Japan with special reference to the distribution of P type humic acid. Soil Science and Plant Nutrition, 1967, 13 (5): 151—158
- [12] Kuwatsuka S, Watanabe A, Itoh K, et al. Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method. Soil Science and Plant Nutrition, 1992, 38 (1): 23—30
- [13] 窦森. 土壤有机质. 北京: 科学出版社, 2010
Dou S. Soil organic matter (In Chinese). Beijing: Science Press, 2010
- [14] Hofrichter M, Steinbuchel A. Biopolymers. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [15] Vance E D, Brookes P C, Jenkinson D S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. Soil Biology & Biochemistry, 1987, 19 (6): 703—707
- [16] Ornella F, Daniela M, Paola G. Structural differences of Chernozem soil humic acids SEC-PAGE fractions revealed by thermal (TG-DTA) and spectroscopic (DRIFT) analyses. Geoderma, 2009, 152 (3/4): 264—268
- [17] Cordula V, Doreen B. Establishment of macro-aggregates and organic matter turnover by microbial communities in long-term incubated artificial soils. Soil Biology & Biochemistry, 2014, 79: 57—67
- [18] Tang H J, Qiu J J, Li C S, et al. Estimations of soil organic carbon storage in cropland of China based on DNDC model. Geoderma, 2006, 134 (1/2): 200—206
- [19] Brahim N, Blavet D, Gallali T, et al. Application of structural equation modeling for assessing relationships between organic carbon and soil properties in semiarid Mediterranean region. International Journal of Environmental Science and Technology, 2011, 8 (2): 305—320
- [20] 张艳鸿, 窦森, 董珊珊, 等. 秸秆深还及配施化肥对土壤腐殖质组成和胡敏酸结构的影响. 土壤学报, 2016, 53 (3): 694—702
Zhang Y H, Dou S, Dong S S, et al. Effect of deep incorporation of corn stover in addition to chemical fertilization on composition of soil humus and structure of humic acid in soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2016, 53 (3): 694—702
- [21] Ingo L, Alexandra S H, Sonja B, et al. Aggregate dynamics and associated soil organic matter contents as

- influenced by prolonged arable cropping in the South African Highveld. *Geoderma*, 2011, 162 (3/4) : 251—259
- [22] 于孝东, 唐晓红, 吕家格, 等. 稻草腐解过程中形成胡敏酸的组成和结构研究. *水土保持学报*, 2011, 25 (1) : 224—228
Yu X D, Tang X H, Lü J K, et al. Chemical composition and structure of humic acids from decomposed paddy straw residue (In Chinese) . *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25 (1) : 224—228
- [23] Amir S, Jouraiphy A, Meddich A, et al. Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177 (1/3) : 524—529

Effect of Corn Stover Deep Incorporation with Different Years on Composition of Soil Humus and Structural Characteristics of Humic Acid in Black Soil

DONG Shanshan¹ DOU Sen^{1†} SHAO Manjiao¹ JIN Yashuang² LI Libo¹ TAN Cen¹ LIN Chenming¹
(1 College of Resource and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)
(2 Agricultural Machinery Management Station of Enyu Town, Yushu City, Jilin Province, Yushu, Jilin 130408, China)

Abstract 【Objective】 How to reasonably use of corn stover has become an important topic in the agricultural regions of China. Corn stover incorporation into the field is the best way in corn stover utilization. However, the method of corn stover incorporation used to either overcast the corn stover on the surface of the field like mulching or incorporate the corn stover into the shallow topsoil layer, which would obviously bring about some problems, like impeding rise of soil temperature, seedling growth, favoring incidence of insect pests. Corn stover deep incorporation (CSDI) refers to burying corn stover deeply into the subsoil layer and it is believed to be a sustainable utilization model to solve the problem of burning of corn stover and degradation of soil fertility. But with the days going on, it is not clear that the dynamic change in composition and structural characteristics of soil humus caused by CSDI. This paper mainly deals with the effect of the corn stover applied duration on components of soil humus and structural characteristics of humic acid in the soil, so as to provide some theoretical basis for determining the interval of CSDI. 【Method】 A field experiment was conducted in a mono-cropping corn field of black soil at the Experiment Station of the Jilin Agricultural University, with four treatments, that is, CK (No corn stover incorporated) , CSDI-2014 (One year after the corn stover deep incorporation) , CSDI-2013 (Two years after the corn stover deep incorporation) and CSDI-2012 (Three years after the corn stover deep incorporation) . Humus, including fulvic acid (FA) , humic acid (HA) and humin (HM) with the modified humus component extraction method for analysis of composition and then HA was further extracted with the IHSS method for analysis of element composition, infrared spectrum, thermogravimetry, and structure with differential thermal analysis. 【Result】 Results show that in Treatment CSDI-2014 significantly increases the content of organic carbon by 23.7%, 30.5%, 27.3% and 46.1% in the soil, HA, FA and HM, respectively, and especially in the subsoil; but it did not affect PQ much; however, it reduced condensation degree and oxidation degree of the HA significantly and (O+S) /C ratio by 14.31% and 14.68%, while raising H/C ratio by 27.74% and 28.86% in the topsoil and subsoil. Moreover, it increased the content of aromatic-C and aliphatic chain hydrocarbon, reduced thermal stability and made simpler the structure of HA. The effects, however, varied with the time going on, in Treatment CSDI-2012, organic C decreased in content in the soil, FA and HM, but increased in HA, while PQ changed significantly; HA displayed an increasing trend in condensation and oxidation degrees and became lower in aliphaticity, higher in aromaticity, and more complicated in structure. 【Conclusion】 With

the days going on, the deep-incorporated corn stover in the soil gets mineralized and decomposed steadily, weakening its effects on composition of the soil humus and structural characteristics of the humic acid in the soil.

Key words Years after corn stover deep incorporation; Soil humus composition; Humic acid; Structural characteristics

(责任编辑：卢 萍)