

不同腐植酸特性比较及其对土壤与作物的影响

罗煜¹, 李晓亮², 张姗姗^{1,3}, 朱明¹, 吕贻忠³,
戴中民⁴, 于家伊⁵, 张玉华^{1*}

(1. 农业部规划设计研究院, 农业部农业废弃物资源化利用重点实验室, 北京 100125;
2. 中国环境管理干部学院环境科学系, 河北 秦皇岛 066004; 3. 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193;
4. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310027; 5. 北京嘉博文生物科技有限公司, 北京 100085)

摘要:以矿物腐植酸和生物腐植酸为研究对象,比较二者之间的性状差异,同时结合不同施入方式,阐述其对土壤性状及植物生长的影响。结果表明与单施化肥相比,施入矿物腐植酸和生物腐植酸可显著提高土壤有机质 11.14% 和 12.03%、提高全氮含量 20.62% 和 22.26%、提高速效钾含量 6.02% 和 9.28%、提高速效磷含量 28.05% 和 29.49%,改善土壤理化性状;较矿物腐植酸,生物腐植酸处理的土壤与作物效果更优。腐植酸的施入能显著增加油菜产量,提高植株中氮、磷、钾含量,经过 60 d 的盆栽种植试验,矿物腐植酸和生物腐植酸可分别显著提高油菜干物质重 9.43% 和 16.38%,与施用相同量的有机肥相比,施用腐植酸处理对作物产品及养分含量的效果更好。相比矿物腐植酸,生物腐植酸具有原料获取容易、可再生等特性,在农业生产、土壤改良等方面具有较为广阔的应用前景。

关键词:矿物腐植酸;生物腐植酸;有机废弃物;特征分析

doi: 10.13304/j.nykjdb.2014.474

中图分类号: S143.1; S155.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-0864(2015)02-0118-08

Characteristics of Different Humic Acid and its Effects on Soil and Crops

LUO Yu¹, LI Xiao-liang², ZHANG Shan-shan^{1,3}, ZHU Ming¹,
LV Yi-zhong³, DAI Zhong-min⁴, YU Jia-yi⁵, ZHANG Yu-hua^{1*}

(1. Key Laboratory of Energy Resource Utilization from Agriculture Residue, Chinese Academy of Agricultural Engineering, Ministry of Agriculture, Beijing 100125; 2. Environmental Management College of China, Hebei Qinhuangdao, 066004;
3. College of Resources and Environmental Sciences, China Agricultural University, Beijing 100193; 4. College of Environmental and Natural Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058;
5. Beijing Jiabowen Biology and Technology Co., LTD, Beijing 100085, China)

Abstract: Based on the different types of humic acids, including mineral-humic acid, bio-humic acid, the study compared the characteristics and the effects of difference humic acid fertilizers on plant growth and soil fertility with the chemical fertilizer and organic fertilizer. The results showed that, compared with the chemical fertilizer, the soil organic matter increased 11.14% and 12.03%, total N concentration in soil increased 20.62% and 22.26%, rapid available K concentration in soil increased 6.02% and 9.28%, rapid available P concentration in soil increased 28.05% and 29.49% of the mineral-humic acid and bio-humic acid fertilizer treatment. Soil physical and chemical properties was also improved. The bio-humic acid fertilizers could achieve a better effect than humic acid and other organic fertilizer with inorganic fertilizer. The humic acid fertilizer could increase the yield of rape, and N, P, K concentration in plant. After 60d pot experiment, the dry matter increased 9.43% and 16.38% of the mineral-humic acid and bio-humic acid fertilizer treatment. Compared with the organic fertilizer, humic acid had better effects on crop nutrient content. Compared with mineral-humic acid, bio-humic acids even had broad prospects in soil

收稿日期: 2014-08-12; 接受日期: 2014-12-01

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(41301250; 41201244); 河北省科技厅项目(13456141) 资助。

作者简介: 罗煜, 讲师, 博士, 研究方向为农业废弃物资源化利用与土壤环境保护。E-mail: Luoyu21@163.com。* 通信作者: 张玉华, 研究员, 研究方向为农业资源环境保护、农业废弃物资源化利用。E-mail: zhagnyuhua@vip.sina.com

remediation and water purification in China, saline alkali soil improvement, for example.

Key words: mineral-humic acids; bio-humic acids; organic waste; characteristics

腐植酸是一种富含天然大分子芳香族、羟基、羧基的混合物,主要元素组成有碳、氢、氧、氮和硫,通常氮含量占 1% 左右^[1]。腐植酸由于具有较大的表面积,同时具有较强的吸附性,施入土壤能显著增加土壤中的养分含量,增加土壤中水稳性团粒结构的含量,改善土壤物理结构,提高土壤的缓冲性能^[2,3]。随着全球肥料产业的发展,尤其肥料产业的不断升级,腐植酸肥料以其特有的优点受到越来越多的关注,在土壤改良以及作物品质提升方面具有极大的应用潜力^[4]。

腐植酸按照来源划分,可分为矿物腐植酸和生物腐植酸。前者是以泥炭、风化煤和褐煤等自然原料所生产的腐植酸,为目前市场上主要的产品^[5]。生物腐植酸近年来备受关注,一般是以工业和农业有机废弃物为原料,在人工控制的条件下,经微生物发酵反应生产的腐植酸^[6]。随着我国农业现代化及新农村建设的快速发展,农业生产及村镇生活中的有机固体废弃物产量高达 40 亿 t/a,而废弃物的利用率仅 30% 左右,大部分被随意丢弃或焚烧,不仅浪费宝贵的有机物资源,还造成严重的环境污染。利用农业有机废弃物生产生物腐植酸,不仅可以大规模地处理有机废弃物从而消除对环境的污染^[7],同时还可以生产高品质生物腐植酸,产品具有改良土壤、抗旱节水、增效节肥、螯合重金属、提高农作物品质和产量、减少二氧化碳排放等多重功能和效果^[8]。

一般说来,矿物腐植酸具有改良土壤、提高化肥利用率、刺激作物生长的效果^[9],生物腐植酸

既具有矿物腐植酸的一般性质和特征,又因其分子量小、渗透力强、生理活性和化学活性强,更容易被作物吸收利用,对作物抗逆能力和品质改善具有更好的效果。但是,目前针对矿物腐植酸与生物腐植酸效果的对比研究还很少,对作物增量提质与土壤改良效果机理对比,如矿物腐植酸与生物腐植酸的理化特征比较尚为空白。本实验选取矿物腐植酸与生物腐植酸,配施有机、无机肥料,采集典型北京地区潮土,通过盆栽试验短期培养与植物样品测定,研究比较不同类型腐植酸对作物产量及其品质的影响,提供矿物腐植酸与生物腐植酸的效果对比,并通过土壤理化性质分析及腐植酸特征分析,探究不同类型腐植酸效果差异的机理。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 土壤 实验土壤取自中国农业大学上庄长期定位实验站,土质为粘砂壤土,取表层 20 cm,去除根系石粒等,过 2 mm 筛备用。其基本性质见表 1。

1.1.2 腐植酸 两种不同原料来源、不同工艺制取的腐植酸:矿物腐植酸(山西太原锦华能源科技有限公司生产),生物腐植酸(北京嘉博文生物科技有限公司生产),腐植酸的基础性质见表 2,其中,矿物腐植酸的胡敏素 21.59%,E4/E6 值为 5.26,显著高于生物腐植酸。而生物腐植酸的胡

表 1 土壤基础理化性状

Table 1 Soil basic physical and chemical properties.

酸碱度 pH	电导率 EC	全氮 Total N	速效 P Available P	速效 K Available K	有机质 Organic matter	无机碳 CaCO ₃	阳离子交换量 CEC
7.80	0.184 mS/cm	810.32 mg/kg	58.21 mg/kg	297.45 mg/kg	10.58 g/kg	1.64%	20.89 cmol/kg

表 2 两种腐植酸基础性质

Table 2 The properties of two humic acid.

腐植酸品种 Types of humic acid	胡敏酸 Humus acid	富里酸 Fulvic acid	胡敏素 Humin	光密度比值 E4/E6
矿物腐植酸 Min-humic acid	9.88%	3.10%	21.59%	5.26
生物腐植酸 Bio-humic acid	24.66%	6.73%	7.66%	0.29

敏酸含量为 24.66%, 显著高于矿物腐植酸。

1.1.3 作物种植及施肥处理 试验共设 5 个处理, 每个处理 5 次重复。其中处理 1 (CK) 为对照, 不施任何肥料; 处理 2 (F) 为单施化肥处理 (N、P、K); 处理 3 (F+O) 为化肥和有机肥施用处理; 处理 4 (F+IH) 为化学肥料和矿物腐植酸施用处理; 处理 5 (F+OH) 为化学肥料和生物腐植酸施用处理。

土壤过 2 mm 筛后, 10 kg 土壤与肥料混匀后装盆, 施用化学试剂, 其中氮肥为尿素 (N% 为 46%), 磷肥为磷酸二氢钠 (P_2O_5 % 为 19%), 钾肥为氯化钾 (K_2O % 为 60%)。有机肥为市面购置常规肥料 (N: P_2O_5 : K_2O 为 2: 3: 1, 有机质含量 >40%)。化肥与有机肥施入量按常规施肥量进行, 其中氮用量为 67 mg/kg 土, 磷为 33 mg/kg 土, 钾用量为 33 mg/kg 土, 腐植酸和有机肥按 50 g/kg 土施用; 试验在温室中采用大盆密植的方式进行, 供试作物为油菜, 每盆 5 株, 种植 60 d 收获。

1.2 检测方法

1.2.1 腐植酸特征性状分析 腐植酸 E4/E6 值采用 0.05 mol/L $NaHCO_3$ 溶液浸提, 用分光光度计在 465 nm 和 655 nm 下测定光密度; 腐殖质官能团测定取少量样品以 1: 1 000 的质量比与 KBr 混合, 研磨均匀后用压片机制成薄片, 用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Shimadzu, Japan) 测定, 测量范围为 600 ~ 4 000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 通过在红外光谱仪上配备衰减全反射附件 (attenuated total reflectance: ATR), 分析无损样品表面化学结构特征, 测量范围为 55 ~ 4 000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , ATR 的晶体材料为 ZnSe; 腐植酸矿物结构用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert PRO, PANalytical, 荷兰) 检测矿物腐植酸和生物腐植酸中的矿物晶体, 采用 Cu-K α 射线进行衍射, 工作电压为 40 kV, 管流 40 mA, 以 Ni 为滤片, 连续扫描方式采样, 扫描速度为 1 $^{\circ}/min$, 2θ 为 0° ~ 90° 。显著的衍射峰采用 ICDD-PDF 矿物数据库进行对照分析; 腐殖质结构用扫描电镜-能谱分析仪 (SEM-EDS, JSM-6390, JEOL, 日本) 测定, 取 1 g 腐植酸样品, 用 OCT 化合物 (Sakura Finetek, 日本) 涂片, 立即置于液氮中冷却, 在 -150 $^{\circ}C$ 低温下测定表面形态。

1.2.2 土壤及作物样品检测 pH 测定采用电位

法 (水土比 2.5: 1); EC 测定采用无 CO_2 水浸提法 (水土比 2.5: 1); 有机质含量测定采用重铬酸钾-外加热法; Olsen-P 含量测定采用 0.5 mol/L $NaHCO_3$ 浸提-钼锑抗比色法; 速效钾含量测定采用 1 mol/L 中性 NH_4OAc -火焰光度计法; 全氮含量测定采用浓硫酸混合加速剂消煮-半微量蒸馏定氮法^[4]。

取新鲜植株样品称重, 计算单株平均生物量; 新鲜植株地上部在 105 $^{\circ}C$ 杀青 0.5 h, 70 $^{\circ}C$ 烘干至恒重后称重, 计算单株平均生物量干重。烘干样品称重后粉碎; 植株样品采用浓 H_2SO_4 - H_2O_2 消煮后测定植株养分。氮的测定采用 H_2SO_4 - H_2O_2 消煮-凯氏定氮法; 磷的测定采用 H_2SO_4 - H_2O_2 消煮-钒钼黄比色法; 钾的测定采用 H_2SO_4 - H_2O_2 消煮-火焰光度计^[4]。

1.3 统计检验

数据处理采用 SPSS V19.0 计算。结果用烘干质量表示 (105 $^{\circ}C$, 24 h), 为 3 次重复的平均值 ($\pm$ 标准误), 最小显著差数法 (LSD) 进行不同处理间均值的显著性差异比较。

2 结果与分析

2.1 腐植酸特征分析

2.1.1 腐植酸 FTIR 特征比较 远红外光谱图如图 1 所示, 结果表明含氧功能团是最具特征性的基团, 矿物腐植酸与生物腐植酸表面均带有大量的官能团, 主要有酚醛 O-H 键 (3 400 cm^{-1})、C=O 键的羧基 (1 694 cm^{-1})、酮 (1 650 cm^{-1}) 以及芳香族 C=C 键 (1 600 cm^{-1})。生物腐植酸与矿物腐植酸在 1 600 cm^{-1} 处都测到吸收峰, 可能是由氢键结合的羧基引起, 在 1 512 cm^{-1} 和 1 430 cm^{-1} 处出现特征峰, 其峰值主要是由于芳香族 C=C 键的伸缩振动所致。此外, 从 1 100 cm^{-1} 到 1 000 cm^{-1} 处也有强烈吸收, 这主要是 SiO_2 (1 030 cm^{-1}) 的特征峰。相比生物腐植酸, 矿物腐植酸在 450 cm^{-1} 和 660 cm^{-1} 处出现特征峰, 其峰值主要是由于磺基、硫醇基等含硫化合物的伸缩振动所致。生物腐植酸则在酚醛 O-H 键处强烈下降, 并且在 2 900 cm^{-1} 处也有强烈吸收, 表明存在脂族 C-H。

2.1.2 腐植酸表面形态 两种腐植酸表面形态扫描电镜照片如图 2 所示, 矿物腐植酸与生物腐植酸形态特征差异很大。矿物腐植酸基本保持了

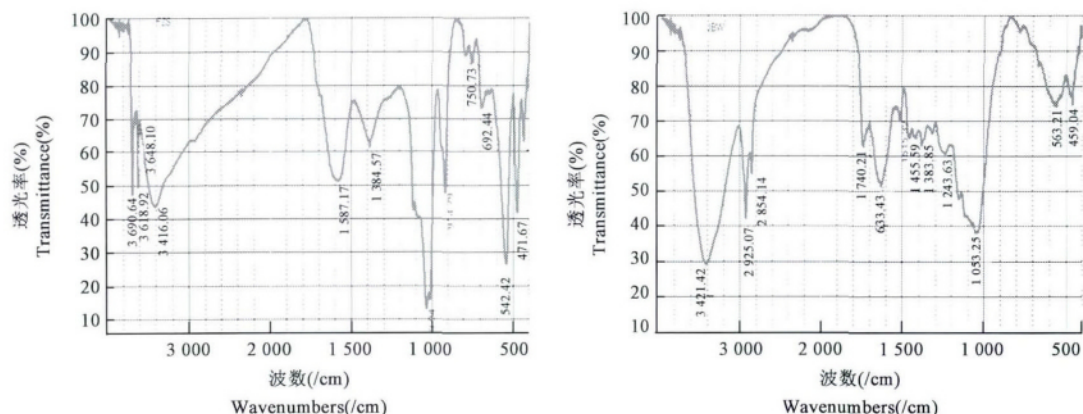


图 1 矿物腐植酸 (A) 与生物腐植酸 (B) 远红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectroscopy image of mineral-humic acids (A) and bio-humic acids (B).

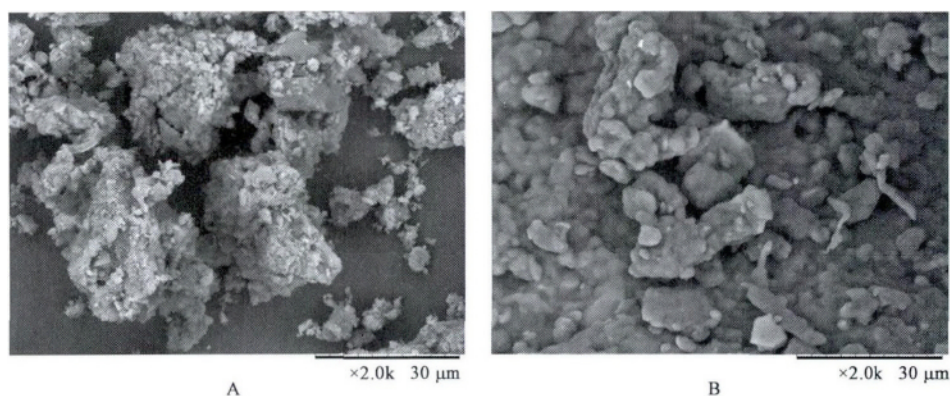


图 2 矿物腐植酸 (A) 与生物腐植酸 (B) 扫描电镜图片

Fig. 2 Scanning electron microscope images of mineral-humic acids (A) and bio-humic acids (B).

粘土矿物类的组织结构,可能主要包括由长石、云母等原生矿物风化形成的高岭石、蒙脱石等,颗粒表面多为无机矿物包被,呈绒球状或粉末状。而生物腐植酸性状则较为均一,多以不规则球体和圆柱状层叠为主。

2.2 腐植酸 XRD 特征比较

XRD 图谱如图 3 所示,结果表明矿物腐植酸与生物腐植酸所含的矿物晶体差异很大。矿物腐植酸在多处出现明显的波峰,表明矿物腐植酸含有一定的矿物,经鉴定最主要的矿物为高岭石,

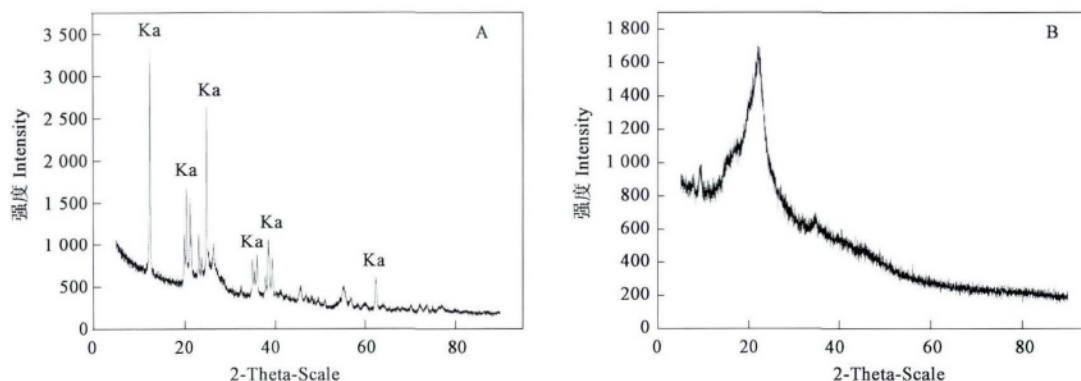


图 3 矿物腐植酸 (A) 与生物腐植酸 (B) XRD 衍射特征图谱

Fig. 3 The XRD fingerprint of mineral-humic acids (A) and bio-humic acids (B).

化学式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 。相比之下,生物腐植酸图谱基本上没有明显的波峰,表明其基本上不含矿物晶体,主要成分以有机质为主。

2.2.1 土壤理化性质 由表 3 可知,腐植酸肥料施入可降低土壤 pH,但变化不大,与空白相比差异并不显著。与化肥施入土壤后提高 EC 值不同,矿物及生物腐植酸降低了土壤 EC 含量,有机肥也降低了土壤的 EC 值,但降低幅度不及腐植酸处理。施用腐植酸提高了土壤田间持水量(WHC),但与对照相比,差异不显著。

2.2.2 不同腐植酸对土壤养分的影响 土壤养分含量结果如表 4 所示。与单施化肥相比,施用矿物腐植酸及生物腐植酸处理的土壤养分含量均有明显的提高,其中,全氮含量分别提高了 20.62% 和 22.26%,速效钾分别提高了 6.02% 和 9.28%,速效磷分别提高了 28.05% 和 29.49%,土壤有机质提高了 11.14% 和 12.03%。有机肥处理的土壤养分也有显著提高,但低于腐植酸处理。其中生物腐植酸处理养分含量均高于矿物腐植酸处理和有机肥处理。

表 3 不同施肥处理后土壤理化性质

Table 3 Soil physical and chemical properties of different treatments.

处理 Treatments	pH	电导率(mS/cm) EC(mS/cm)	田间持水量(%) Water holding capacity(%)
CK	7.88 ± 0.10a	0.18 ± 12a	10.79 ± 1.71a
F	7.89 ± 0.12a	0.19 ± 5a	10.83 ± 1.87a
F + OF	7.71 ± 0.12a	0.15 ± 16a	10.95 ± 1.42a
F + IH	7.82 ± 0.15a	0.14 ± 11a	11.66 ± 1.57a
F + OH	7.81 ± 0.11a	0.14 ± 29a	12.00 ± 1.39a

注: 同列中不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

Note: Different letters in the same row indicate significant difference at $P < 0.05$ level.

表 4 不同施肥处理土壤养分情况

Table 4 Soil nutrient content of different treatments.

处理 Treatments	全氮含量(mg/kg) Total N(mg/kg)	速效钾(mg/kg) Available K(mg/kg)	速效磷(mg/kg) Available P(mg/kg)	土壤有机质(g/kg) Organic matter(g/kg)
CK	702.01 ± 20.03 c	281.47 ± 10.65 c	42.10 ± 2.12 c	7.00 ± 0.82 b
F	863.06 ± 14.85 b	328.45 ± 6.78 b	60.74 ± 2.01 b	7.90 ± 0.10 ab
F + OF	1042.09 ± 19.54 a	340.82 ± 9.12 a	76.49 ± 2.51 a	8.99 ± 1.13 a
F + IH	1041.06 ± 11.04 a	348.23 ± 8.23 a	77.78 ± 1.92 a	8.78 ± 0.79 a
F + OH	1055.17 ± 13.71 a	358.94 ± 7.54 a	78.65 ± 1.95 a	8.85 ± 0.54 a

注: 同列中不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

Note: Different letters in the same row indicate significant difference at $P < 0.05$ level.

2.2.3 不同腐植酸对植株生长的影响 不同类型腐植酸对生物质量的影响如表 5 所示。与不施肥和单施化肥相比,施用矿物腐植酸和生物腐植酸后,植株鲜重均有较大的提高,差异达到显著水平;而与施用有机肥相比,施用生物腐植酸处理较施用有机肥鲜重提高 2.35%,而矿物腐植酸鲜重略有下降,但三者差异不显著。干物质重的结果与鲜重类似,施用腐植酸类肥料明显增加了干物质重,且空白与单施化肥处理均达到差异显著水平,与施用有机肥相比,矿物腐植酸和生物腐植酸

处理的干物质重分别增加了 9.43% 和 16.38%。施用化肥可以增加植株中的氮磷含量,腐植酸与化肥配施处理进一步增加了植株体内养分,尤其是植株磷的含量。较不施肥以及单施化肥相比,施用矿物腐植酸、生物腐植酸、有机肥处理的植株养分含量均明显增加,且差异达到显著水平,其中生物腐植酸与化肥配施处理的植株氮磷养分含量最高,高于有机肥及化肥配施处理,但差异不显著。

表 5 不同施肥处理的植株生物量及养分含量

Table 5 Plant biomass and nutrient content of different treatments.

处理 Treatments	鲜重(g) Fresh weight(g)	干物质重(g) Dry weight(g)	含氮量(mg/kg) N concentration (mg/kg)	含磷量(mg/kg) P concentration(mg/kg)
CK	6.16 ± 0.50 c	2.21 ± 0.63 c	100.18 ± 7.82 c	2.76 ± 0.18 c
F	13.86 ± 1.84 b	3.43 ± 0.22 b	106.11 ± 2.31 b	3.28 ± 0.17 b
F + OF	20.67 ± 3.87 a	3.76 ± 0.21 ab	110.96 ± 3.34 a	4.03 ± 0.37 a
F + IH	19.49 ± 1.38 a	4.11 ± 0.63 ab	111.16 ± 2.03 a	4.03 ± 0.21 a
F + OH	21.16 ± 3.85 a	4.37 ± 0.53 a	114.88 ± 3.56 a	4.09 ± 0.12 a

注: 同列中不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。

Note: Different letters in the same row indicate significant difference at $P < 0.05$ level.

3 讨论

3.1 腐植酸与常规肥料对土壤及作物影响的比较

本实验结果表明,与单施化肥相比,施用腐植酸肥料处理的产量与品质均有较大幅度的提高。大量研究表明腐植酸能提供并活化土壤养分^[8,9]、提高肥效^[10,11]、增加产量^[2]和提高品质^[12~14],增强土壤酶活性^[15~17]。王斌等^[14]指出施用腐植酸能增加土壤中速效磷的含量,研究结果发现,施用腐植酸后土壤速效养分均处于较高水平,例如土壤速效磷的增幅显著,达到 20 mg/kg。许多结果认为腐植酸对土壤养分活化的机理与土壤理化性质改善有关,例如腐植酸施入土壤后通过增加土壤的缓冲性能,使其偏向于中性^[17]。本研究结果显示腐植酸能够降低碱性土壤 pH,这可能是腐植酸自身所带羧基类酸性功能团所致,另外,土壤有机质的提升也能够提高土壤中草酸、乳酸以及柠檬酸的含量,从而导致土壤 pH 下降^[18],此外,土壤 EC 含量过高会对蔬菜生长产生影响^[19]。本研究中,腐植酸处理可以降低土壤 EC 含量,这可能是由于腐植酸与土壤溶液 Na^+ 、 OH^- 等离子发生交换反应所致^[20]。一般认为有机肥配施无机化肥效果优于单施无机肥料,本实验结果显示腐植酸作为有机肥料的一种,在作物增产提质方面的效果更优于常规有机肥。

3.2 不同类型腐植酸对土壤及作物影响的比较

本实验中采用的腐植酸主要有矿物腐植酸与生物腐植酸两类,施入土壤后均促进了油菜生长以及土壤养分的提高。但是,不同类型腐植酸对

植株生长及土壤的影响有所不同,这与腐植酸理化性质的差异有关^[21]。实验结果可以看出与矿物腐植酸相比,尽管统计上没有显著性差异,但生物腐植酸在作物增产、提质、土壤质量提升方面都有着更好的效果。从理化特征结果分析,矿物腐植酸与生物腐植酸理化性质存在差异。与施用化肥相比,施用腐植酸可以活化土壤养分,促进植株对于养分的吸收,增加油菜产量,提高油菜养分含量,腐植酸直接为土壤提供养分的同时,还能提高土壤有机质含量,改善土壤 pH、EC 和田间持水量等理化性质。

从电镜图片分析,可以观察到生物腐植酸形态较为均一,与原料餐厨废弃物相差很大,而矿物腐植酸含有大量的次生矿物,并基本保持了自身的原始形态,这可能是由于矿物腐植酸含有大量的次生矿物,受到光化学反应和微生物作用较小的原因。XRD 图谱也表明矿物腐植酸含有大量的高岭石,生物腐植酸则主要以有机质为主。可以推测生物腐植酸加入土壤后能更有效地促进土壤团聚体的形成,并提高土壤水分的保持能力,并促进作物生理活性,提高作物养分含量^[22]。从养分贡献来看,生物腐植酸处理的植物及土壤样品中的氮磷含量最高,这可能与腐植酸直接养分供给能力有关。一般认为氮、磷、钾存在于复杂有机高分子结构中,无机阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 等营养物质存在于有机无机复合物表面^[8],因此可以推测生物腐植酸可能释放更多的磷、硫及微量元素,而矿物腐植酸则主要贡献碱基离子。此外,相比矿物腐植酸,生物腐植酸含有更多的含氧功能团,而这些基团能增加土壤的阳离子交换能力^[23],促进土壤中铵盐、碱金属盐、磷酸盐、矿物质微量元素、稀有元素等形成各种可溶或不溶性

的盐以及稳定程度不同的有机-无机复合物,功能团结构还能对水分具备更强的吸持能力。

不同类型腐植酸之间的效果存在一定差异,由有机物料制取的生物腐植酸对土壤作物的效果优于矿物腐植酸,这可能与生物腐植酸自身物理形态、功能团结构、化合物组成和养分含量等特征有关。本研究中 E4/E6 比值表明生物腐植酸的芳香化程度更高,表明其化学稳定性更强,其对作物土壤的效果更为持久,但矿物腐植酸含有更多的矿物成分,具有更强的化学和微生物惰性,因此生物腐植酸及矿物腐植酸加入土壤后,其作用效果、矿化速率^[24]、最终去向^[25]等问题,还需要通过长期实验及同位素标记法深入研究^[26,27]。

3.3 生物腐植酸研究及应用前景

生物腐植酸产品研究目前还处于起步阶段,大多集中在农业领域内,并主要关注生物腐植酸类产品的短期效果,实际效果缺少长期观察数据,且采用新方法针对生物腐植酸特征研究较少^[28]。此外,针对土壤中腐植酸的研究较多,而外源填入的生物腐植酸在土壤中的作用及转换过程还不清楚^[29-31]。与矿物腐植酸不同的是,无论在形成过程还是矿化周转上,生物腐植酸周期都更短,那么,其土壤固碳速率和对温室气体的间接减排数量也有待进一步研究^[32]。

我国有机废弃物资源丰富,其中,农作物秸秆年产量约 7 亿 t,废弃农膜等塑料制品 2.5 万 t,蔬菜废弃物 1 ~ 1.5 亿 t,生活垃圾和人粪便等 2.5 亿 t,餐厨废弃物不低于 6 000 万 t^[33]。利用以上工农业废弃物为原料,研发生物腐植酸生产技术与产品,不仅开拓了一条资源化治污的新路,安全有效处置了工农业有机废弃物,而且把废弃物转化为一种极有价值的新资源^[34]。较矿物腐植酸相比,生物腐植酸含有更多的羧基、酚羟基、醇羟基、羰基、甲氧基、醚基等基团,其活性与数量更多,对作物增产土壤改良的效果更优。不过生物腐植酸产业标准目前仍为空白,虽然已制订了产品生产标准,但缺乏行业统一标准,这给我国生物腐植酸在产品登记、产品质量检测、产品运输以及出口优惠等方面造成了很大不便,不利于生物腐植酸的销售推广。今后,应针对不同类型的问题土壤,利用不同原料和不同工艺,开发具备相应特点功能的生物腐植酸,满足植株、土壤的差异性

需求,突出生物腐植酸可再生、低碳、环保的优点^[35]。生物腐植酸具有可再生特性,并可通过原料选取、工艺设定等途径量身订造具备不同理化特征及功能的产品,在农业、环境治理等领域将具备广阔的应用潜力。

参 考 文 献

- [1] 曾完成,成绍鑫. 腐植酸的主要类别 [J]. 腐植酸, 2002, 2: 4-7.
- Zeng X C, Cheng S X. The types of humic acid [J]. Humic Acid, 2002, 2: 4-7.
- [2] 陈伏生,曾德慧,陈广生,等. 风砂土改良剂对白菜生理特性和生长状况的影响 [J]. 水土保持学报, 2003, 17(2): 152-155.
- Chen F S, Zeng D H, Chen G S, et al. Effects of peat and weathered coal on physiological characteristics and growth of Chinese cabbage on aeolian sandy land [J]. J. Soil Water Conserv., 2003, 17(2): 152-155.
- [3] 彭正萍. 油菜施用腐植酸复合肥的综合效应与机理研究 [D]. 河北保定: 河北农业大学, 硕士学位论文, 2001.
- Peng Z P. Study of the synthetic effect and mechanism of HA compound fertilizer applied in rape [D]. Hebei Baoding: Hebei Agricultural University, Master Dissertation, 2001.
- [4] 茹铁军,王家盛. 腐植酸与腐植酸肥料的发展 [J]. 磷肥与复肥, 2007, 4: 51-53.
- Ru T J, Wang J S. The development of humic acid and humic acid fertilizer [J]. Phosph. Comp. Ferti., 2007, 4: 51-53.
- [5] Liao Z W, Mao X Y, Liu K X, et al. Production and application of environmentally friendly fertilizer or sustainable development [A]. In: Proceeding of Global Perspective on Resources Recycling for Sustainable Agriculture [C]. Satoshi Ishii, Dairy Japan Co. Ltd. Tokyo, 2005, 45-54.
- [6] Plaza C, D'Orazio V, Senesi N. Copper(II) complexation of humic acids from the first generation of EUROSOILS by total luminescence spectroscopy [J]. Geoderma, 2005, 125: 177-186.
- [7] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [8] 张树清,刘秀梅,冯兆滨. 腐植酸对氮、磷、钾的吸附和解吸特性研究 [J]. 腐植酸, 2007, 2: 15-21.
- Zhang S Q, Liu X M, Feng Z B. Study of nitrogen phosphate and potassium absorption-desorption dynamic by humic acid [J]. Humic Acid, 2007, 2: 15-21.
- [9] 陈清,张福锁. 蔬菜养分资源综合管理理论与实践 [M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2006.
- Chen Q, Zhang F S. Theory and Practice of Vegetable Nutrient Resource Management [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2006.
- [10] 王斌,马兴旺,许咏梅. 腐植酸对灰漠土棉田土壤无机磷形态的影响 [J]. 新疆农业科学, 2007, 44(3): 312-317.
- Wang B, Ma X W, Xu Y M. Effects of humic acids on inorganic phosphorus forms in gray desert soil and soil of cotton field [J]. Xinjiang Agric. Sci., 2007, 44(3): 312-317.
- [11] Koopmans G F, Chardon W J, McDowell R W. Phosphorus movement and speciation in a sandy soil profile after long-term animal manure applications [J]. J. Environ. Quality, 2007,

- 36:305–315.
- [12] 陈伏生, 王桂荣, 张春兴, 等. 施用泥炭对风砂土改良及蔬菜生长的影响 [J]. 生态学杂志, 2003, 22(4): 16–19.
Chen F S, Wang G R, Zhang C X, *et al.*. Effects of adding peat on amelioration of aeolian sandy soil and vegetable growth [J]. Chin. J. Ecol., 2003, 22(4): 16–19.
- [13] 王彪. 腐植酸有机肥对蔬菜产量和品质影响的研究 [D]. 吉林延吉: 延边大学, 硕士学位论文, 2011.
Wang B. Influence of vegetable yield and quality by humic acid fertilizer [D]. Jilin Yanji: Yanbian University, Master Dissertation, 2011.
- [14] 何生丽, 徐万里, 马海刚, 等. 施用腐植酸肥料对洋葱产量和品质的影响 [J]. 新疆农业科学, 2010, 47(6): 1178–1181.
He S L, Xu W L, Ma H G, *et al.*. The impact of humic acid fertilizer on yield and quality of onion [J]. Xinjiang Agric. Sci., 2010, 47(6): 1178–1181.
- [15] 陆欣, 王贵. 煤炭腐植酸对石灰性土壤磷酸酶活性的影响 [J]. 腐植酸, 1989, 3: 41–44.
Lu X, Wang S G. Influence of limy soil phosphatase activity by coal humus acid [J]. Humic Acid, 1989, 3: 41–44.
- [16] 王瑞霞. 腐植酸与土壤酶活性 [J]. 腐植酸, 1988, 3: 27–28.
Wang R X. Humic acid and soil enzyme activity [J]. Humic Acid, 1988, 3: 27–28.
- [17] 彭正萍, 门明新, 薛世川. 腐植酸复合肥对土壤养分转化和土壤酶活性的影响 [J]. 河北农业大学学报, 2005, 28(4): 1–4.
Peng Z P, Men M X, Xue S C, *et al.*. Effects of humic acid (HA) compound fertilizer on the conversion of soil nutrient and activities of soil enzyme [J]. J. Hebei Agric. Univ., 2005, 28(4): 1–4.
- [18] Stajmatiadis M S, Werner M B. Field assessment of soil quality as affected by compost and fertilizer application in a broccoli field (San Benito County California) [J]. Appl. Soil Ecol., 1999, 12(3): 217–225.
- [19] 王美英. 宁波市郊菜地土壤障碍因子研究与治理 [J]. 宁波农业科技, 2005, 4: 26–28.
- [20] 赵东彦, 王海平. 玉米秸与风化煤配施对土壤结构性的影响 [J]. 山西农业大学学报, 1999, 19(2): 135–137.
Zhao D Y, Wang H P. Influence of soil structure by maize straw and weathering coal application [J]. J. Shangxi Agric. Univ., 1999, 19(2): 135–137.
- [21] Allard B. A comparative study on the chemical composition of humic acids from forest soil, agricultural soil and lignite deposit: Bound lipid, carbohydrate and amino acid distributions [J]. Geoderma, 2006, 130: 77–96.
- [22] 武丽萍, 曾完成. 煤炭腐植酸与土壤腐植酸性能对比研究 [J]. 腐植酸, 2012, 3: 1–7.
Wu L P, Zeng X C. Comparison of coal humic acid and soil humic acid properties [J]. Humic Acid, 2012, 3: 1–7.
- [23] 成绍鑫, 孙淑和, 李善祥, 等. 腐植酸和硝基腐植酸的结构研究 [J]. 燃料化学学报, 1983, 11(2): 26–39.
Cheng S X, Sun S H, Li S X, *et al.*. Study the structure of humic acid and nitrohumic acid [J]. J. Fuel Chem., 1983, 11(2): 26–39.
- [24] Cheng C H, Lehmann J, Thies J, *et al.*. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes [J]. Organic Geochem., 2006, 37(11): 1477–1488.
- [25] Major J, Lehmann J, Rondon M, *et al.*. Fate of soil-applied black carbon: Downward migration, leaching and soil respiration [J]. Global Change Biol., 2010, 16(4): 1366–1379.
- [26] Bird M, Ascough P. Isotopes in pyrogenic carbon: A review [J]. Organic Geochem., 2012, 42(12): 1529–1539.
- [27] Glaser B. Compound-specific stable-isotope ($\delta^{13}\text{C}$) analysis in soil science [J]. J. Plant Nutr. Soil Sci., 2005, 168: 633–648.
- [28] Aboul E M Y Z, Wells M J M. Assessing the trihalomethane formation potential of aquatic fulvic and humic acids fractionated using thin-layer chromatography [J]. J. Chromatog. A, 2006, 1116: 272–276.
- [29] Smernik R J. Solid-state ^{13}C NMR spectroscopic studies of soil organic matter at two magnetic field strengths [J]. Geoderma, 2005, 125: 249–271.
- [30] Solomon D, Lehmann J, Kinyangi J, *et al.*. Carbon K-edge NEXAFS and FTIR-ATR spectroscopic investigation of organic carbon speciation in soils [J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 2005, 69: 107–119.
- [31] Terhoeven-Urselmans T, Michel K, Helfrich M, *et al.*. Near-infrared spectroscopy can predict the composition of organic matter in soil and litter [J]. J. Plant Nutr. Soil Sci., 2006, 169: 168–174.
- [32] Liang B Q, Lehmann J, Sohi S P, *et al.*. Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil [J]. Organic Geochem., 2010, 41(2): 206–213.
- [33] 叶水英, 于晓南, 赵玉娟, 等. 生化腐植酸肥料的研究与制备 [J]. 中国农业科技导报, 1999, 1(2): 76–78.
Ye S Y, Yu X N, Zhao Y J, *et al.*. Study and manufacture of Biochemically-Humic acid fertilizer [J]. J. Agric. Sci. Technol., 1999, 1(2): 76–78.
- [34] 艾平, 张衍林, 李善军, 等. 农业废弃物处理技术的分析 [J]. 环境整理, 2010, 1: 59–63.
Ai P, Zhang Y L, Li S J, *et al.*. Analysis of agricultural waste treatment technology [J]. Environ. Control, 2010, 1: 59–63.
- [35] Gu C, Karthikeyan K G, Sibley S D, *et al.*. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid [J]. Chemosphere, 2010, 1: 59–63.