

有机肥和秸秆还田对土壤表面电化学性质的影响

温云杰^{1,3,4}, 张建诚^{2,3*}, 朱晓甜^{1,5}, 杨娜^{2,3}, 李永平^{1,3,4},
史向远³, 王娟玲³, 王秀红^{1,3,4}

(1. 山西农业大学山西有机旱作农业研究院, 太原 030031; 2. 山西农业大学棉花研究所, 运城 044000; 3. 山西农业大学有机旱作农业国家重点实验室(筹), 太原 030031; 4. 国家农业环境晋中观测实验站, 晋中 030600;
5. 山西农业大学资源环境学院, 晋中 030801)

摘要: 研究长期施用有机肥和秸秆还田对土壤表面电化学性质的影响机制, 明确影响土壤表面电化学性质的关键因素, 可为耕地肥力的提升提供理论依据。该研究依托于运城市水头试验基地始于 2007 年的长期定位试验, 设置单施化肥(F)、有机肥+化肥(MF)、秸秆还田+化肥(SF)以及有机肥+秸秆还田+化肥(MSF)4 个处理, 采用物质表面性质联合测定法测定表面电荷数量、比表面积、表面电荷密度、表面电场强度以及表面电位等土壤表面电化学性质, 同时分析土壤机械组成、有机碳组分(可溶性有机碳、颗粒态有机碳以及矿物质结合态腐殖质、富里酸和胡敏酸)和矿物质结合态腐殖质的结构特征。结果表明: 与 F 处理相比, 有机肥和秸秆还田处理(MF、SF 和 MSF)显著提高各土壤表面电化学性质属性($P < 0.05$), 其中以 MSF 处理最高, 表面电荷数量、比表面积、表面电荷密度、表面电场强度以及表面电位分别为 17.07 cmol/kg、67.02 m²/g、0.25 c/m²、 5.12×10^8 V/m 和 -91.14 mV。与 F 处理相比, 有机肥和秸秆还田处理(MF、SF 和 MSF)显著提高土壤总有机碳和各有机碳组分的含量以及胡敏酸/富里酸的比值($P < 0.05$), 其中以 MSF 处理最高; 同时, MSF 处理显著降低了矿物质结合态腐殖质的光密度 E4/E6 和色调系数 $\Delta \lg K$ ($P < 0.05$), 并提高了腐殖质的 C=O/C(O)N 基团的相对含量。土壤总有机碳、各有机碳组分、黏粒含量以及胡敏酸/富里酸的比值与各土壤表面电化学性质属性呈显著的正相关关系($P < 0.05$); 其中以矿物质结合态腐殖质、黏粒含量以及胡敏酸/富里酸的比值对土壤表面电化学性质的影响最为突出, 解释率分别为 67.0%、5.9% 和 4.9%, 并且矿物质结合态腐殖质的 E4/E6 和 $\Delta \lg K$ 以及 C=O/C(O)N 基团与土壤表面电化学性质密切相关($P < 0.05$)。综上所述, 长期有机肥和秸秆还田的培肥措施可通过有机碳组分以及腐殖质化学结构来调控土壤表面电化学性质。

关键词: 表面电化学性质; 秸秆还田; 有机碳; 腐殖质; 结构特征

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202407024

中图分类号: S153.2

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2024)-24-0072-09

温云杰, 张建诚, 朱晓甜, 等. 有机肥和秸秆还田对土壤表面电化学性质的影响[J]. 农业工程学报, 2024, 40(24): 72-80. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202407024 <http://www.tcsae.org>
WEN Yunjie, ZHANG Jiancheng, ZHU Xiaotian, et al. Effect of organic fertilizer and straw returning on soil surface electrochemical characteristics[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(24): 72-80. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202407024 <http://www.tcsae.org>

0 引言

土壤胶体是土壤组成中最为微小、最为活跃的组分, 通常是有机组分与矿物组分相互吸附胶结形成的复合体^[1]。其表面的电化学性质(电荷数量、比表面积、电荷密度以及电场强度)深刻地影响着土壤中离子的吸附解吸、元素的迁移转化以及水动力特征等一系列土壤物理和化学过程, 进而影响到土壤水肥保持、土壤侵蚀、污染防治以及农业面源污染等问题^[2-4]。因此, 深入研

究土壤表面电化学性质对土壤的可持续利用和生态环境保护具有重要意义。

土壤的电化学性质既受气候、环境、植被及施肥方式等诸多外部因素的影响, 又受土壤的矿物组成、有机质、pH 值、黏粒等内部因素的影响^[5-6]。在农田生态系统中, 施用有机肥是提高土壤肥力水平、改善土壤环境的有效措施。有机肥可通过 2 种方式对土壤表面电化学性质产生影响, 一方面, 施用有机肥可以提高土壤结构的稳定性, 促进土壤黏化过程, 减小黏粉颗粒的流失^[7-8], 黏粉粒的富集有效增加土壤的电荷数量和比表面积; 另一方面, 有机肥可提高土壤有机质的含量, 有机质自身带有大量的可变电荷, 可有效地改变土壤表面电化学性质^[9]。当然, 有机肥进入土壤中后会形成颗粒态有机物和矿物质结合态有机物, 颗粒态有机物是未分解或半分解状态的有机残体, 易分解, 生物活性较高; 矿物质结合态有机物多为腐殖化的有机物质, 与土壤矿物相结合, 性质较为稳定^[10]。这些不同组分的有机碳在土壤颗粒的

收稿日期: 2024-07-02 修订日期: 2024-10-30

基金项目: 山西农业大学博士科研启动项目(2021BQ132); 山西省中央引导科技发展资金项目(YDZJSX2023B008); 山西省博士来晋工作奖励资金科研项目(SXBYKY2022088); 山西省基础研究计划项目(202203021212413); 国家重点研发计划项目(2021YFD1901101)

作者简介: 温云杰, 助理研究员, 研究方向为土壤培肥与改良。

Email: wenyunjie@sxau.edu.cn

*通信作者: 张建诚, 研究员, 研究方向为作物栽培与有机旱作技术。

Email: zhangjc@126.com

团聚、有机质的周转、肥力提升等过程中具有重要作用^[11]。相关研究认为,相比与颗粒态有机物,矿物质结合态有机物对土壤表面电化学性质的影响更为重要^[12]。土壤矿物质结合态有机物组分既包含了比表面积和表面电荷数量较大的黏土矿物,还包含了土壤中绝大部分的腐殖物质。并且,这些腐殖物质与黏土矿物相互作用,形成性质各异的有机-无机复合体,进而改变了土壤表面电化学性质^[13]。不同类型的有机物进入土壤后的腐殖化过程以及形成的腐殖物质并不相同,例如腐殖物质的芳香度、官能团种类、有机碳链大小都会直接影响其与黏土矿物的吸附过程以及有机-无机复合体的稳定性^[14],但是关于腐殖物质的特性和官能团类型与土壤表面电化学性质之间的内在关系并不清晰,制约全面了解有机培肥措施对土壤表面电化学性质的影响机制。

本文基于 16 a 的有机肥和秸秆还田的定位培肥试验,分析了土壤表面电化学性质、机械组成、有机碳组分、矿物质结合态腐殖质的光学特性等指标,并利用 X 射线光电子能谱仪分析了腐殖质-矿物复合体表面的官能团组成,揭示施用有机肥和秸秆还田的培肥措施下土壤表面电化学性质的变化,探究土壤环境因子(如 pH 值、EC、机械组成)、有机碳组分以及矿物质结合态腐殖质结构特性对土壤表面电化学性质的影响机制,以期为不同培肥模式措施对土壤电化学的影响机制研究以及合理的培肥方案提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验区概况与试验设计

试验设在山西省运城市山西农业大学水头试验基地,试验地属暖温带大陆性季风气候,年均气温 13.4℃,年均降雨量 525 mm,雨热同期,日照时长 2040 h,无霜期 212 d,试验区土壤类型为褐土,试验前土壤耕层基础肥力为:有机质含量 10.9 g/kg,速效氮含量 89.6 mg/kg,速效磷含量 13.1 mg/kg,速效钾 167 mg/kg, pH 值为 8.4。试验开始于 2007 年,共设置 4 个施肥处理:单独施用化肥(F)、有机肥+化肥(MF)、秸秆还田+化肥(SF)以及秸秆还田+有机肥+化肥(MSF)。每个施肥处理 3 次重复,小区面积为 60 m²。化肥为尿素(N 46%)和重过磷酸钙(P₂O₅ 46%),施用量分别为 165 N kg/hm²和 150 P₂O₅ kg/hm²;有机肥为腐熟的鸡粪,有机质含量 21%,于小麦播种前施入 MF 和 MSF 处理,施用量为 15 t/hm²。每年 6 月小麦收获后, SF 和 MSF 处理的秸秆粉碎全量还田, F 和 MF 处理的秸秆移除试验田。

1.2 样品采集与分析

1.2.1 土壤样品采集

于 2023 年 6 月小麦收获后五点法采集各小区 0~20 cm 土层的土壤样品,除去可见的石块、植物残渣等杂物,自然风干后过 2 mm 和 0.15 mm 筛,用于土壤理化性质和有机碳分组的测定。

1.2.2 土壤基本理化性质的测定

土壤总有机碳含量采用重铬酸钾氧化-硫酸亚铁滴定

法测定;土壤全氮含量采用半微量凯氏法测定;有效磷含量采用 0.5 mol/L 碳酸氢钠溶液浸提,钼锑抗比色法测定;速效钾含量采用 1 mol/L 乙酸铵溶液浸提,火焰光度法测定;土壤 pH 和电导率采用电极法测定,水土比为 2.5:1;土壤黏粒、粉粒和砂粒含量采用激光粒度分析仪(Mastersizer 2000)测定。

1.2.3 土壤有机碳分组的测定

称取过 2 mm 筛的土壤样品 20 g,加入 100 mL 去离子水,振荡离心,上清液过 0.45 μm 滤膜,滤液采用 TOC 自动分析仪测定含碳量,即为土壤可溶性有机碳的含量。向残留的土壤中加入 100 mL 浓度为 0.5% 的六偏磷酸钠溶液,振荡后过 0.053 mm 的标准筛,残留在筛中的残渣为颗粒态有机碳,采用元素分析仪(vario PYRO cube Elementar Analyser)测定含碳量,过滤的土壤残渣在 45℃ 条件下烘干,即为重组土样。称取 5.0 g 的上述重组土样,加入 50 mL 浓度为 0.1 mol/L 氢氧化钠和 0.1 mol/L 焦磷酸钠的混合溶液,振荡离心,上清液即为腐殖质溶液,调节腐殖质溶液 pH 值,分离获得胡敏酸和富里酸,采用重铬酸钾氧化法测定上述腐殖质、胡敏酸含量,富里酸含量由腐殖质与胡敏酸含量相减获得^[15]。

1.3 土壤表面化学性质测定与计算

1.3.1 土壤表面化学性质测定

根据土壤表面性质联合测定的方法^[16-17],首先制备氢饱和土壤样品,向 200 g 土壤样品中加入 2 L 浓度为 0.2 mol/L 的 HCl 溶液,振荡 24 h,离心弃去上清液,继续重复上述过程 3 次,向离心后的土样中加入 2 L 的去离子水,振荡离心,将离心后的土样在 45℃ 条件下烘干,研磨过 0.25 mm 筛,获得氢饱和土壤样品。然后称取 5 g 上述氢饱和土壤样品,加入 50 mL 浓度为 0.01 mol/L Ca(OH)₂ 和 NaOH 混合溶液,振荡 24 h 后测其 pH 值,根据 pH 值继续加入氢饱和土壤样品或 Ca(OH)₂ 和 NaOH 混合溶液(pH 值>10,加入氢饱和土壤样品;pH 值<9,加入 Ca(OH)₂ 和 NaOH 混合溶液),振荡直至悬浮液 pH 值在 9~10 之间。然后用浓度为 0.1 mol/L 的 HCl 溶液调节土壤悬浮液 pH 值至 7 左右,离心,测定上清液 Ca 和 Na 离子浓度。

1.3.2 土壤表面化学性质计算

表面电位 φ_0 (mV):

$$\varphi_0 = \frac{2RT}{2(\beta_{Ca} - \beta_{Na})F} \ln \frac{a_{Ca}^0 N_{Na}}{a_{Na}^0 N_{Ca}} \quad (1)$$

表面电荷密度 σ_0 (C/m²):

$$\sigma_0 = \text{sgn}(\varphi_0) \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2\pi} (a_{Na}^0 e^{\frac{\beta_{Na} F \varphi_0}{RT}} + a_{Ca}^0 e^{\frac{2\beta_{Ca} F \varphi_0}{RT}})} \quad (2)$$

表面电场强度 E_0 (V/m):

$$E_0 = \frac{4\pi}{\epsilon} \sigma_0 \quad (3)$$

比表面积 S (m²/g):

$$S = \frac{N_{Na} K}{m a_{Na}^0} e^{\frac{\beta_{Na} F \varphi_0}{2RT}} = \frac{N_{Ca} K}{m a_{Ca}^0} e^{\frac{\beta_{Ca} F \varphi_0}{RT}} \quad (4)$$

表面电荷数量 X_{SCN} (cmol/kg):

$$\text{SCN} = 10^5 \frac{S\sigma_0}{F} \quad (5)$$

κ 为德拜参数 (L/dm):

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi F^2 C_0}{\varepsilon RT}} \quad (6)$$

式中 T 为绝对温度, K; R 为理想气体常数, J/(K·mol); F 为法拉第常数, C/mol; β_{Na} 和 β_{Ca} 分别为 Na^+ 和 Ca^{2+} 的有效电荷系数; a_{Na}^0 和 a_{Ca}^0 分别为 Na^+ 和 Ca^{2+} 的活度, mol/L; N_{Na} 和 N_{Ca} 分别为 Na^+ 和 Ca^{2+} 在土壤中的吸附量, mol/g; ε 为水的介电常数, 8.9×10^{-9} , $\text{C}^2/(\text{J} \cdot \text{dm})$; $m = 0.5259 \ln(c_{\text{Na}}^0/c_{\text{Ca}}^0) + 1.992$; c_{Na}^0 和 c_{Ca}^0 分别为溶液中 Na^+ 和 Ca^{2+} 浓度。

1.4 土壤腐殖质结构特性测定

1.4.1 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测定

对腐殖质提取前的重组土壤颗粒进行 XPS (UIVAC-PHI5000 Versa Probe) 测试, 定量分析土壤颗粒表面有机碳的结构组成。将 1.2.3 中的重组土壤颗粒进行 XPS 扫描, 获取 C(1s) 高分辨光谱, 用脂肪碳 (284.5 eV) 进行校准, C(1s) 结合能的特征为: 287.8 eV 为 C=O/C(O)N, 286.7 eV 为 C-O-C, 286.2 eV 为 C-O/C-N, 285 eV 为 C-C/C-H, 284.4 eV 为 C=C。利用软件 XPS peak 41 对光谱进行分峰拟合, 并获得上述有机官能团的峰面积, 然后根据峰面积计算其相对含量。

1.4.2 土壤腐殖质光学性质的测定

腐殖质的光学特性用色调系数 ($\Delta \lg K$) 和光密度

($E4/E6$) 来表示, 即 $\Delta \lg K$ 和 $E4/E6$ 的值越高, 表明腐殖质的分子量越小, 分子结构越简单^[18]。利用紫外分光光度计 (723 型分光光度计) 测定腐殖质在 400、465、600 和 665 nm 处的吸光值, 并计算 $\Delta \lg K$ 和 $E4/E6$ 值。

$$\Delta \lg K = \lg K_{400} - \lg K_{600} \quad (7)$$

$$E4/E6 = K_{465}/K_{665} \quad (8)$$

式中 K_{400} 、 K_{465} 、 K_{600} 和 K_{665} 分别为在波长 400、465、600 和 665 nm 处的吸光值。

1.5 数据处理

采用 SPSS 24.0 软件单因素方差分析 (One-way ANOVA) 对不同施肥处理之间的土壤基本性质、土壤表面电化学性质、有机碳组分等指标进行显著性比较 (Duncan, $P < 0.05$), 运用 Canoco 5 软件对土壤表面电化学性质和有机碳组分间的关系进行冗余分析, 采用 Origin 2018 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 不同施肥处理对土壤基本理化性质的影响

不同施肥处理对土壤理化性质有显著影响 (表 1)。与不施肥处理 (F) 相比, 有机肥处理 (MF)、秸秆还田处理 (SF) 和有机肥+秸秆还田处理 (MSF) 显著提高了土壤全氮、有效磷、速效钾含量, 其中以 MSF 处理最高。各处理对土壤 pH 值无显著影响, 而 MSF 处理的 EC 值较 F 和 SF 处理分别提高了 31.3% 和 24.1%。各处理对土壤黏粒和粉粒含量无显著影响, 但 MSF 处理的砂粒含量显著低于 F 处理。

表 1 不同施肥处理对土壤基本性质的影响

Table 1 Effects of different fertilization treatments on the basic properties of soils

处理 Treatments	全氮 Total nitrogen/ (g·kg ⁻¹)	有效磷 Available phosphorus/ (mg·kg ⁻¹)	速效钾 Available potassium/ (mg·kg ⁻¹)	pH 值 pH value	电导率 Electrical conductivity EC/(μs·cm ⁻¹)	黏粒质量分数 Clay mass fraction/%	粉粒质量分数 Silt mass fraction /%	砂粒质量分数 Sand mass fraction /%
F	0.97±0.06c	63.1±19.1b	104.3±16.3c	8.2±0.1a	126.7±14.0b	19.6±0.4a	29.1±0.5a	51.3±0.9a
SF	1.62±0.06b	191.4±27.2a	190.7±52.4ab	8.1±0.1a	134.1±14.3b	19.8±0.5a	29.6±0.9a	50.5±0.9ab
MF	1.42±0.25b	68.4±4.1b	152.7±14.5bc	8.2±0.1a	155.7±4.9ab	20.0±0.2a	30.0±0.8a	50.0±0.8ab
MSF	1.80±0.31a	252.5±117.2a	220.7±26.7a	8.2±0.2a	166.4±23.1a	20.4±0.5a	30.3±0.5a	49.3±0.5b

注: 数据为平均值±标准差 ($n=3$), 同列数据后不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$)。F、SF、MF 和 MSF 分别代表单独施用化肥、秸秆还田+化肥、有机肥+化肥以及秸秆还田+有机肥+化肥处理。下同。

Note: The data are means ± standard error ($n=3$). Values followed by different lowercase letters in the same column are significantly different ($P < 0.05$). F, SF, MF, and MSF indicate chemical fertilizer, straw returning + chemical fertilizer, organic fertilizer + chemical fertilizer, straw returning + organic fertilizer + chemical fertilizer, respectively. Same as below.

2.2 不同施肥处理对土壤表面电化学性质的影响

不同施肥处理对土壤表面电化学性质有显著影响

(表 2)。各施肥处理的土壤表面电荷密度变幅为 0.20~0.25 c/m^2 , 其中 SF、MF 和 MSF 处理均显著高于 F 处理。

表 2 不同施肥处理对土壤表面电化学性质的影响

Table 2 Effects of different fertilization treatments on soil surface electrochemical properties

处理 Treatments	表面电荷密度 Surface charge density $\sigma_0/(\text{c} \cdot \text{m}^{-2})$	表面电场强度 Surface electric field intensity $E_0/(10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1})$	比表面积 Specific surface area $S/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	表面电荷数量 Surface charge number $\text{SCN}/(\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1})$	表面电位 Surface potential $\phi_0/(\text{mV})$
F	0.20±0.00b	1.46±0.11 d	57.52±2.85b	11.70±0.46c	-81.40±2.04c
SF	0.22±0.00a	2.58±0.61c	60.61±4.05ab	14.09±1.48b	-86.00±2.10b
MF	0.23±0.00a	4.24±0.39b	62.92±5.12ab	15.14±0.29b	-87.83±1.55ab
MSF	0.25±0.00a	5.12±0.44a	67.02±2.65a	17.07±0.97a	-91.14±1.59a

各施肥处理的土壤表面电场强度变幅为 $1.46 \times 10^8 \sim 5.12 \times 10^8 \text{ V/m}$, 且各处理的表面电场强度大小排序为 MSF、MF、SF、F。各施肥处理的土壤比表面积变幅为 $57.52 \sim 67.02 \text{ m}^2/\text{g}$, 其中 MSF 处理最高, 较 F 处理显著

提高了 16.5%。各施肥处理的土壤表面电荷数量和表面电位的变幅分别为 $11.70 \sim 17.07 \text{ cmol/kg}$ 和 $-81.40 \sim -91.14 \text{ mV}$, 不同处理间均以 MSF 处理最高, 且显著高于 SF 和 F 处理。

2.3 不同施肥处理对土壤有机碳的影响

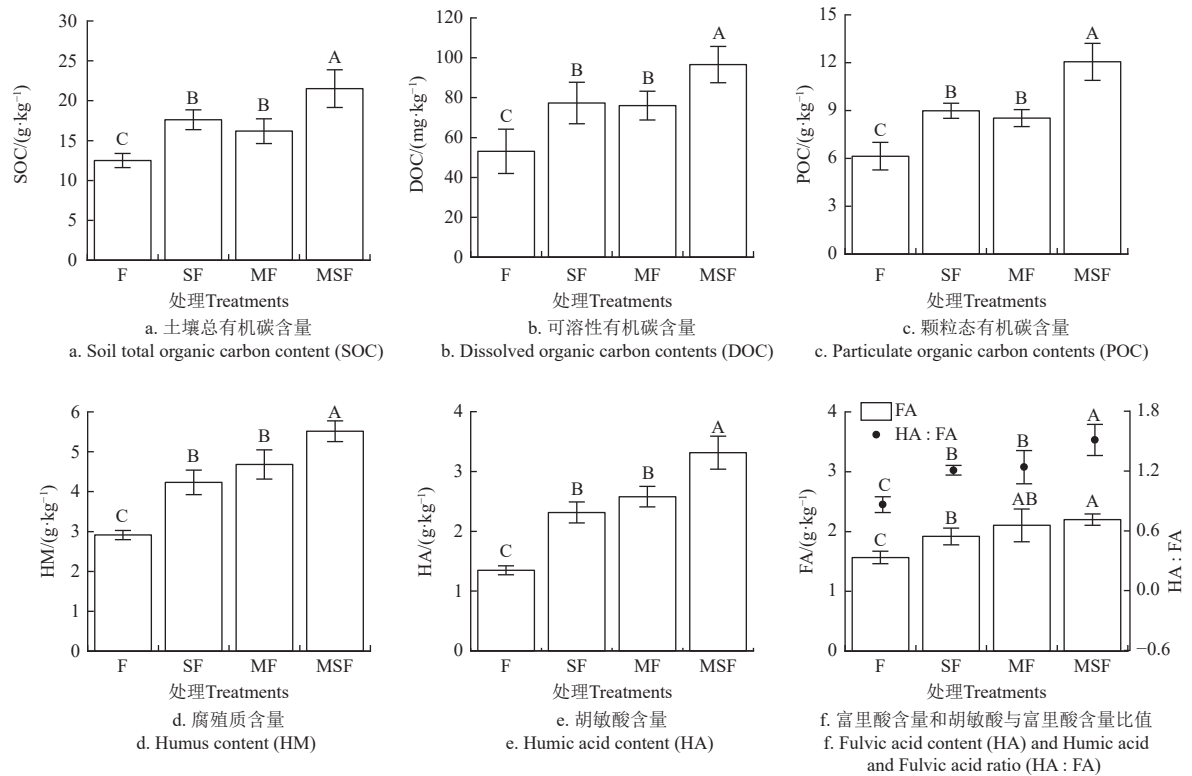
不同施肥处理对各有机碳组分有显著影响（图 1）。对于土壤总有机碳、可溶性有机碳、颗粒态有机碳、腐殖质和胡敏酸含量，不同处理间均以 MSF 处理最高，分别为 21.5 g/kg、96.6 mg/kg、12.1 g/kg、5.51 g/kg 和 3.32 g/kg。MSF 和 MF 处理的富里酸含量分别为 2.20 g/kg 和 2.10 g/kg 显著高于 F 处理。MSF 处理有较高的胡敏酸/富里酸比值，为 1.51，且显著高于 F、SF 和 MF 处理，其中 MF 和 SF 之间无显著差异，但显著高于 F 处理。

2.4 影响土壤表面电化学性质的因素

有机碳组分和土壤质地与土壤表面电化学性质密切相关（表 3）。土壤总有机碳、颗粒态有机碳、腐殖质、胡敏酸、富里酸以及胡敏酸/富里酸比值均与土壤表面电

荷密度、电场强度、比表面积、电荷数量和电位呈显著或极显著的正相关关系；可溶性有机碳与比表面积之间的相关性并不显著，但与其他表面电化学性质呈极显著的正相关关系。土壤黏粒含量与土壤表面电荷密度、电场强度、电荷数量和电位均呈显著正相关关系；粉粒含量仅与表面电荷数量呈显著的正相关关系；砂粒含量则与各土壤表面电化学性质呈显著的负相关关系。

冗余分析结果表明（图 2），RDA1 和 RDA2 对土壤表面电化学性质的解释度分别为 77.97% 和 11.76%，其中腐殖质是影响土壤表面电化学性质的最重要的因素，解释度为 67.0%，其次为土壤黏粒含量（5.9%）和胡敏酸/富里酸比值（4.9%）。



注：不同大写字母表示处理间差异显著（ $P<0.05$ ），误差线表示三个重复测定的标准差，f 图中的点线图为胡敏酸/富里酸比值。下同。
Note: Different capital letters indicate significant differences between treatments ($P<0.05$). The error line shows the standard deviation of the three repeated measurements. The curve in f figure is the ratio of humic acid and fulvic acid content. Same as below.

图 1 不同施肥处理对土壤有机碳组分的影响
Fig.1 Effects of different fertilization treatments on the soil organic carbon fractions

表 3 有机碳组分、土壤质地与表面电化学性质的相关性

Table 3 Correlation analysis between different organic carbon fractions and surface electrochemical properties

参数 Parameter	SOC	DOC	POC	HM	HA	FA	HA:FA	Clay	Silt	Sand
σ_0	0.81**	0.89**	0.87**	0.91**	0.87**	0.93**	0.70*	0.69*	0.45	-0.66*
E_0	0.80**	0.83**	0.84**	0.95**	0.95**	0.84**	0.86**	0.68*	0.50	-0.69*
S	0.60*	0.53	0.65*	0.67*	0.67*	0.58*	0.61*	0.38	0.56	-0.61*
SCN	0.84**	0.86**	0.92**	0.94**	0.91**	0.90**	0.77**	0.64*	0.59*	-0.74**
φ_0	0.86**	0.91**	0.93**	0.95**	0.92**	0.94**	0.76**	0.69*	0.54	-0.73**

注：*和**分别表示在 0.05 和 0.01 水平上显著相关（ $n=12$ ）。SOC、DOC、POC、HM、HA、FA、Clay、Silt、Sand 和 HA:FA 分别表示土壤有机碳、可溶性有机碳、颗粒态有机碳、腐殖质、胡敏酸、富里酸、黏粒、粉粒、砂粒含量和胡敏酸与富里酸的比值； σ_0 、 E_0 、 S 、SCN 和 φ_0 分别代表表面电荷密度、表面电场强度、比表面积、表面电荷数量和表面电位。下同。
Note: * and ** respectively indicate the significant correlation at the 0.05 and 0.01 levels ($n=12$). SOC, DOC, POC, HM, HA, FA, Clay, Silt, Sand and HA/FA respectively indicate soil organic carbon, dissolved organic carbon, particulate organic carbon, humus, humic acid, fulvic acid, clay, silt, and sand contents, and HA : FA ratio. σ_0 , E_0 , S , SCN and φ_0 respectively indicate surface charge density, surface electric field intensity, specific surface area, surface charge number, and surface potential. Same as below.

2.5 土壤腐殖质的光学特征及与表面电化学性质之间的关系
不同施肥处理对土壤腐殖质的 E4/E6 和 $\Delta\lg K$ 有显

著的影响（图 3）。MSF 处理的 E4/E6 最低，为 3.90，显著低于 F 和 SF 处理，但与 MF 处理无显著差异。MSF、

MF 和 SF 处理的 $\Delta \lg K$ 无显著差异, 分别为 1.03、1.08 和 1.15, 其中 MSF 处理显著低于 F 处理。

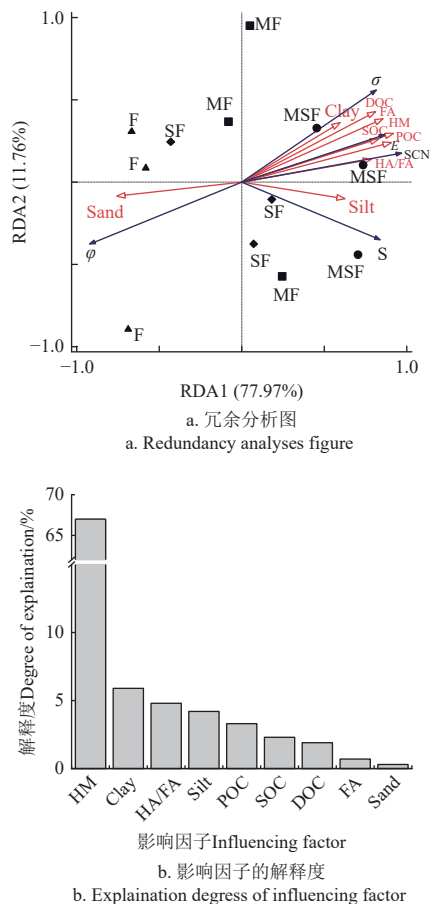


图2 有机碳组分与表面电化学性质的冗余分析

Fig.2 Redundancy analyses (RDA) between different organic carbon fractions and surface electrochemical properties

对腐殖质提取前的重组土壤颗粒进行 XPS 测试, 分析腐殖质的结构组成 (图 4)。各处理 C=C 的相对含量表现为 SF (57.1%) > F (31.4%) > MF (20.7%) $\approx$ MSF (19.6%); C-C/C-H 的相对含量在 F 和 MF 处理中最高, 分别为 54.6% 和 50.6%, 高于 MSF (42.4%) 和 SF (25.2%) 处理; 各处理 C-O 的相对含量在 14.1%~0.4% 之间, 低于其他类型的有机官能团; C-O-C 的相对含量表现为 MF (18.4%) > MSF (11.5%) > SF (8.1%), 在 F 处理并未检测; C=O/C(O)N 的相对含量在 MSF 处理中最高, 为 26.1%, 高于 MF (9.4%) 和 SF (6.0%) 处理。

土壤腐殖质的 $E4/E6$ 、 $\Delta \lg K$ 以及有机官能团的相对含量与表面电化学性质密切相关 (表 4)。

表4 土壤腐殖质的 $E4/E6$ 、 $\Delta \lg K$ 以及 XPS 表征的有机官能团与表面电化学性质的相关性

Table 4 Correlation analysis of $E4/E6$ and $\Delta \lg K$ of soil humus, and organo-functional group measured by XPS with surface electrochemical properties

参数 Parameter	$E4/E6$	$\Delta \lg K$	C=C	C-C/C-H	C-O	C-O-C	C=O/C(O)N
σ_0	-0.79*	-0.49	-0.38	-0.19	-0.18	0.23	0.66*
E_0	-0.69*	-0.37	-0.69*	-0.04	-0.11	0.23	0.89**
S	-0.86**	-0.64*	-0.39	-0.12	0.05	-0.02	0.65*
SCN	-0.75*	-0.66*	-0.45	-0.17	-0.06	0.10	0.77*
φ_0	-0.84**	-0.58*	-0.46	-0.16	-0.09	0.14	0.74*

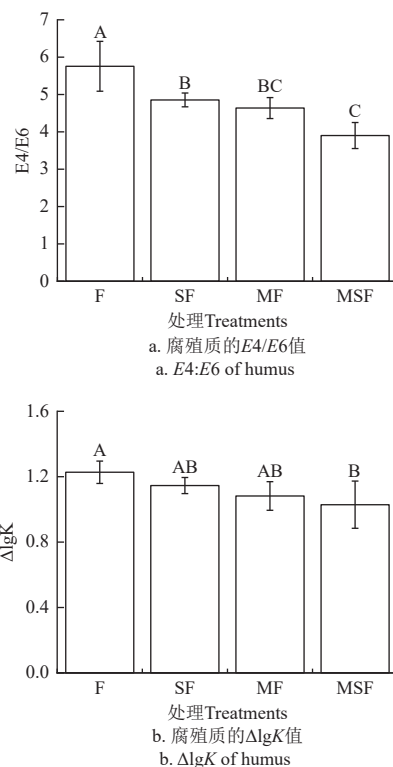


图3 不同施肥处理对土壤腐殖质光密度 $E4/E6$ 和色调系数 $\Delta \lg K$ 的影响

Fig.3 Effects of different fertilization treatments on the optical density $E4/E6$ and chromaticity coefficient $\Delta \lg K$ of soil humus

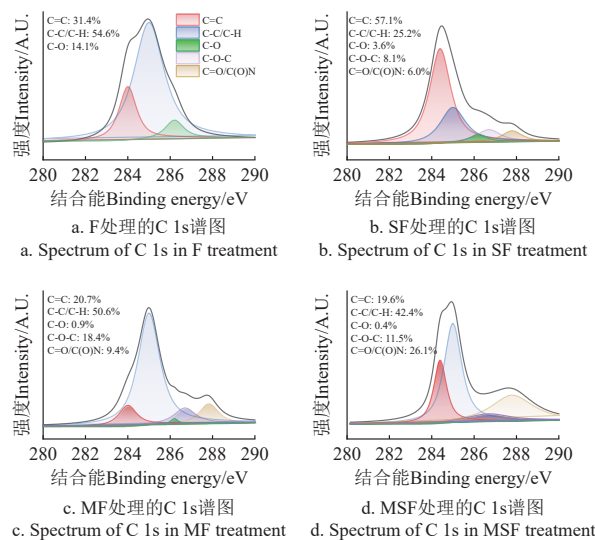


图4 不同施肥处理土壤腐殖质-矿物的 XPS 表征结果

Fig.4 XPS characterization results of soil humus-mineral in the different fertilization treatments

$E4/E6$ 与土壤表面电荷密度、电场强度、比表面积、电荷数量和电位呈显著和极显著负相关关系； $\Delta \lg K$ 则与比表面积、表面电荷数量和电位呈显著的负相关关系，与表面电荷密度和电场强度呈负相关关系，但并不显著； $C=O/C(O)N$ 与土壤表面电荷密度、电场强度、比表面积、电荷数量和电位呈显著的正相关关系； $C=C$ 则与各土壤表面电化学性质指标呈负相关关系。

3 讨 论

3.1 施肥对土壤表面电化学性质的影响

施肥通过改变土壤结构、pH、氧化还原电位、有机碳含量等理化性质^[19]，进而影响土壤表面电化学性质^[20]。秸秆还田和施用有机肥可显著提高土壤表面电荷密度、电场强度、比表面积、表面电荷数量和表面电位（表 2）。这主要是由于秸秆和有机肥腐解过程中形成的有机质对土壤表面电化学属性有较为深刻的影响^[21]，多孔结构的有机质具有较大的比表面积，显著提高土壤颗粒的比表面积，并且其表面富含羧基、羟基等活性有机基团能够提供大量的阳离子交换位点^[5]，同时可以解离 H^+ 使土壤颗粒表面呈负电荷^[22]。丁武泉等^[23] 研究认为，有机质自身带有大量的电荷，随着有机质含量的增加，土壤表面电荷密度、电荷数量以及比表面积显著增加，与本研究结果相一致。另一方面，有机质与黏土矿物颗粒通过吸附、共沉淀等方式相互作用，形成有机无机复合物，稳定土壤团粒结构，减少土壤粘粒的侵蚀流失，从而对土壤表面电化学性质产生间接的影响^[21,24]。并且，秸秆和有机肥在腐解过程中产生的柠檬酸、草酸等有机酸可以促进土壤黏粒矿物的转化^[25]。本研究中，土壤黏粒含量与土壤表面电化学性质之间呈显著的正相关关系（表 3），虽然各处理之间的黏粒含量并无显著差异，但是 MSF 处理的砂粒含量显著低于 F 处理（表 1），表明长期的秸秆还田和施用有机肥可以通过影响土壤的机械组成来影响土壤表面电化学性质。

3.2 有机碳对土壤表面电化学性质的影响

将土壤有机碳分为可溶性有机碳、颗粒态有机碳以及矿物质结合态腐殖质等组分，每个有机碳组分在土壤环境中具有不同功能^[26]。本研究中，虽然上述各组分有机碳与土壤表面电化学性质均呈显著的正相关关系（表 3），但是通过冗余分析发现矿物质结合态腐殖质是影响土壤表面电化学性质最主要的因素（图 2）。这主要是由于腐殖质表面含有丰富的有机官能团，可以通过官能团的解离产生大量的负电荷，增加土壤表面电荷数量^[27]。并且腐殖质的比表面积巨大，约为 $800 \sim 900 \text{ m}^2/\text{g}$ ，是无机矿物的 10 倍，因此腐殖质含量增加，土壤颗粒比表面积增加^[22]。张晓媛^[12] 研究认为，与颗粒态有机碳相比，矿物质结合态有机碳包含了土壤中绝大部分腐殖物质，是引起土壤表面电位、电荷数量以及比表面积变化的根本原因。在本研究中，胡敏酸/富里酸比值与土壤表面电化学属性呈显著的正相关关系（表 3），是影响土壤表面电化学性质的另一重要因素（图 2）。胡敏酸/富里酸比值

是反应腐殖质品质的重要指标之一^[28]，有机肥的投入可提高土壤胡敏酸/富里酸比值，有利于分子量较大且以杂环结构为特征的胡敏酸的积累，加速土壤腐殖化进程，使腐殖质内结构复杂化，增强有机质的稳定性^[29]，从而对土壤表面电化学性质产生更为持久的影响。可见，腐殖质的结构特征与土壤表面电化学性质密切相关。同时，本研究发现腐殖质的 $E4/E6$ 和 $\Delta \lg K$ 值与各土壤表面电化学性质属性之间呈显著的负相关关系（表 4），说明腐殖质的分子量越大，分子结构越复杂，对土壤表面电化学性质的影响越显著。土壤中多数腐殖质是与矿物表面的金属离子相互作用，形成“腐殖质-金属离子-矿物”复合物^[14]。腐殖质的分子量可影响其与金属离子的作用效果，大分子量的腐殖质与土壤金属离子络合形成更为稳定的复合物^[30-31]，从而对土壤表面电化学性质的影响更为持久。并且，腐殖质的分子量主要是由疏水键和氢键的决定^[32]，而这些键能的强弱又受腐殖质表面的电化学性质的影响。可见，腐殖质的结构特征与土壤表面电化学存在密切的联系。

腐殖质含有大量的羧基、酚羟基、氨基等多种官能团^[33]，并且不同分子量的腐殖质的官能团组成也有较大差异^[34]。这些丰富的有机官能团可以与多种阴阳离子相互作用，进而调节土壤表面电化学性质^[35-36]。对腐殖质-矿物复合物进行 XPS 扫描，结果发现有机肥处理（MF 和 MSF）中腐殖质-矿物复合物含有更丰富的 $C=O/C(O)N$ 基团（图 4），且与各表面电化学属性成显著的正相关关系（表 4）。这可能是由于有机肥自身腐质化程度较高，腐解过程中释放更多富含芳香族的含氮有机基团，容易在土壤矿物中累积^[37]。而富含氮素的有机基团可以与被固持在矿物表面的有机官能团通过共价键或者电子交换的方式相互吸附^[38]。腐殖质的芳香族、脂肪族等化合物会产生含有大量羧酸、醌类的有机小分子，增加纳米颗粒的稳定性，去质子化后可以大量增加土壤颗粒表面的负电荷数量^[39-40]。并且，腐殖质中的有机链存在芳香环之间相互作用，可以将有机链中未与土壤黏土矿物结合的部分约束起来，在土壤胶体表面形成稳固的有机层^[41]，从而影响胶体表面的电化学性质。

4 结 论

1) 秸秆还田配施有机肥的措施可显著提高表面电荷数量、比表面积、表面电荷密度、表面电场强度以及表面电位，其值分别可达 17.07 cmol/kg 、 $67.02 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 0.25 C/m^2 、 $5.12 \times 10^8 \text{ V/m}$ 和 -91.14 mV ，这主要是因为有机肥和秸秆还田显著提高了土壤各组分有机碳含量（总有机碳、可溶性有机碳、颗粒有机碳以及矿物质结合态腐殖质、胡敏酸和富里酸），降低了土壤砂粒含量。

2) 土壤矿物质结合态腐殖质对土壤表面电化学性质的影响效果最强。并且，腐殖质的光密度 $E4/E6$ 和色调系数 $\Delta \lg K$ 值以及 $C=O/C(O)N$ 基团的含量与各土壤表面电化学性质属性呈显著的正相关关系，说明腐殖质化学特性与土壤表面电化学性质密切相关。研究结果阐释了

长期施用有机肥、秸秆等有机物对土壤表面电化学的影响机理,对于耕地质量提升和健康土壤培育具有重要意义。

[参 考 文 献]

- [1] 熊毅. 土壤胶体的组成及复合[J]. 土壤通报, 1979, 3(5): 1-28. XIONG Yi. Composition and recombination of soil colloid[J]. Chinese Journal of Soil Science, 1979, 3(5): 1-28. (in Chinese with English abstract)
- [2] 黄学茹, 李航, 李嵩, 等. 土壤电场与有机大分子的耦合对土壤团聚体稳定性的影响[J]. 土壤学报, 2013, 50(4): 734-742. HUANG Xueru, LI Hang, LI Song, et al. Effect of coupling of electric field and organic macromolecular on soil aggregate stability[J]. Acta Pedologica Sinica, 2013, 50(4): 734-742. (in Chinese with English abstract)
- [3] YU Z H, LI H, LIU X M, et al. Influence of soil electric field on water movement in soil[J]. *Soil and Tillage Research*, 2016, 155: 263-270.
- [4] HU F N, LIU J F, XU C Y, et al. Soil internal forces initiate aggregate breakdown and splash erosion[J]. *Geoderma*, 2018, 320: 43-51.
- [5] LIU J F, WANG Z L, HU F N, et al. Soil organic matter and silt contents determine soil particle surface electrochemical properties across a long-term natural restoration grassland[J]. *Catena*, 2020, 190: 104526.
- [6] 涂坤, 胡斐南, 许晨阳, 等. 小麦秸秆及其生物炭添加对黄绵土表面电化学性质的影响[J]. 水土保持学报, 2022, 36(1): 360-367. TU Kun, HU Feinan, XU Chengyang, et al. Effect of wheat straw and its biochar addition on surface electrochemical characteristics of loessal soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2022, 36(1): 360-367. (in Chinese with English abstract)
- [7] 黄璐, 赵国慧, 李廷亮, 等. 秸秆还田对黄土旱塬麦田土壤团聚体有机碳组分的影响[J]. 农业工程学报, 2022, 38(13): 123-132. HUANG Lu, ZHAO Guohui, LI Tingliang, et al. Effects of straw returning on the organic carbon components of soil aggregates in wheat fields on the loess plateau[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(13): 123-132. (in Chinese with English abstract)
- [8] WANG H, ZHANG G H, LI N N, et al. Soil erodibility influenced by natural restoration time of abandoned farmland on the Loess Plateau of China[J]. *Geoderma*, 2018, 325: 18-27.
- [9] GRUBA P, MULDER J. Tree species affect cation exchange capacity(CEC)and cation binding properties of organic matter in acid forest soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511: 655-662.
- [10] 余健, 房莉, 卞正富, 等. 土壤碳库构成研究进展[J]. 生态学报, 2014, 34(17): 4829-4838. YU Jian, FANG Li, BIAN Zhengfu, et al. A review of the composition of soil carbon pool[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(17): 4829-4838. (in Chinese with English abstract)
- [11] 张维理, KOLBE H, 张认连. 土壤有机碳作用及转化机制研究进展[J]. 中国农业科学, 2020, 53(2): 317-331. ZHANG Weili, KOLBE H, ZHANG Lianren. Research progress of SOC functions and transformation mechanisms[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2020, 53(2): 317-331. (in Chinese with English abstract)
- [12] 张晓媛. 不同有机改良剂对土壤团聚体和溅蚀的影响及机制[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2024. ZHANG Xiaoyuan. Effect and Mechanism of Different Organic Amendments on Soil Aggregates and Splash Erosion[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2024. (in Chinese with English abstract)
- [13] 王磊, 应蓉蓉, 石佳奇, 等. 土壤矿物对有机质的吸附与固定机制研究进展[J]. 土壤学报, 2017, 54(4): 805-818. WANG Lei, YING Rongrong, SHI Jiaqi, et al. Advancement in study on adsorption of organic matter on soil minerals and its mechanism[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54(4): 805-818. (in Chinese with English abstract)
- [14] 李少博, 徐英德, 高晓丹, 等. 离子界面行为在土壤有机无机复合体形成中的作用[J]. 中国生态农业学报, 2018, 26(11): 1682-1691. LI Shaobo, XU Yingde, GAO Xiaodan, et al. The role of ionic interfacial behaviors in formation of soil organic-inorganic complexes[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2018, 26(11): 1682-1691. (in Chinese with English abstract)
- [15] 王庆阳, 曹殿云, 王迪, 等. 长期施用生物炭对棕壤养分及腐殖质组分的影响[J]. 中国农业科学, 2024, 57(13): 2612-2622. WANG Qingyang, CAO Dianyun, WANG Di, et al. Effects of long-term application of biochar on nutrients, fractions of humic in brown soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2024, 57(13): 2612-2622. (in Chinese with English abstract)
- [16] LI H, HOU J, LIU X M, et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(6): 2128.
- [17] 马任甜, 胡斐南, 刘婧芳, 等. 黄土高原植被恢复过程中土壤表面电化学性质演变特征[J]. 土壤学报, 2020, 57(2): 392-402. MA Rentian, HU Feinan, LIU Jingfang, et al. Evolution of soil surface electrochemical characteristics with vegetation restoration on Loess Plateau in Ziwuling area[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(2): 392-402. (in Chinese with English abstract)
- [18] 唐晓红, 罗友进, 赵光, 等. 长期垄作对水稻土腐殖质特性的影响[J]. 中国农学通报, 2010, 26(20): 106-112. TANG Xiaohong, LUO Youjing, ZHAO Guang, et al. Impacts of long-term ridge culture on humus substances properties in paddy soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(20): 106-112. (in Chinese with English abstract)
- [19] 孟庆英, 邹洪涛, 韩艳玉, 等. 秸秆还田量对土壤团聚体有机碳和玉米产量的影响[J]. 农业工程学报, 2019, 35(23): 119-125. MENG Qingying, ZOU Hongtao, HAN Yanyu, et al. Effects of straw application rates on soil aggregates, soil organic carbon

- content and maize yield[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2019, 35(23): 119-125. (in Chinese with English abstract)
- [20] 王菲, 谷守宽, 袁婷, 等. 化肥和缓释复合肥对中性 and 微碱性土壤表面电化学性质的影响[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(增刊 1): 107-113.
WANG Fei, GU Shoukuan, YUAN Ting, et al. Effects of chemical fertilizer and slow-release compound fertilizer on surface electrochemical properties in neutral and slight alkaline soils[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2017, 33(Supp.1): 107-113. (in Chinese with English abstract)
- [21] 赵楚, 盛茂银, 李雨萱, 等. 喀斯特生态系统土壤表面电化学特征及其影响因子[J]. *土壤学报*, 2022, 59(3): 756-766.
ZHAO Chu, SHENG Maoyin, LI Yuxuan, et al. Characteristics of soil electrochemical properties and soil environmental impact factors in karst ecosystem in south west China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59(3): 756-766. (in Chinese with English abstract)
- [22] 丁武泉, 何家洪, 刘新敏, 等. 有机质对三峡库区水体中土壤胶体颗粒凝聚影响机制研究[J]. *水土保持学报*, 2017, 31(4): 166-171.
DING Wuquan, HE Jiahong, LIU Xinmin, et al. Effect of organic matter on aggregation of soil colloidal particles in water bodies of Three Gorge Reservoir Region[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2017, 31(4): 166-171. (in Chinese with English abstract)
- [23] 丁武泉, 李强, 李航. 表面电荷性质对离子在土壤胶体界面扩散的影响[J]. *土壤学报*, 2010, 47(5): 896-904.
DING Wuquan, LI Qiang, LI Hang. Effect of surface charge properties on ion diffusion in soil colloid interface[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(5): 896-904. (in Chinese with English abstract)
- [24] LALONDE K, MUCCI A, OUELLET A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 2012, 483(7388): 198-200.
- [25] 刘智杰, 黄丽, 李峰, 等. 长期施肥对土壤颗粒粘粒矿物组成及其演变特征的影响[J]. *矿物学报*, 2018, 38(5): 563-571.
LIU Zhijie, HUANG Li, LI Feng, et al. Effect of long-term fertilization on the composition and evolution of clay minerals in soil particles[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2018, 38(5): 563-571. (in Chinese with English abstract)
- [26] 薛旭杰, 康晓晗, 石小霞, 等. 长期施肥和秸秆还田对设施蔬菜土壤有机碳的影响[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(增刊): 98-105.
XUE Xujie, KANG Xiaohan, SHI Xiaoxia, et al. Effects of long-term fertilization and straw returning on soil organic carbon in plastic-shed vegetable production[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(supp.): 98-105. (in Chinese with English abstract)
- [27] 杨亚楠, 刘均阳, 王佩佩, 等. 黄土高原典型植被群落对土壤表面电化学性质的影响及其空间差异[J]. *水土保持学报*, 2022, 36(3): 345-351.
YANG Yanan, LIU Junyang, WANG Peipei, et al. Effects of typical vegetation communities on soil surface electrochemical properties and their spatial difference on the loess plateau[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2022, 36(3): 345-351. (in Chinese with English abstract)
- [28] 孙莹, 侯玮, 迟美静, 等. 氮肥与有机肥配施对设施土壤腐殖质组分的影响[J]. *土壤学报*, 2019, 56(4): 940-952.
SUN Ying, HOU Wei, CHI Meijing, et al. Effect of combined application of nitrogen fertilizer and organic manure on soil humus composition in greenhouse[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56(4): 940-952. (in Chinese with English abstract)
- [29] 王维, 吴景贵, 李蕴慧, 等. 有机物料对不同作物根系土壤腐殖质组成和结构的影响[J]. *水土保持学报*, 2017, 31(2): 215-220.
WANG Wei, WU Jinggui, LI Yunhui, et al. Effects of organic materials on the composition and structure of humus substances in the rhizosphere soil of different crops[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2017, 31(2): 215-220. (in Chinese with English abstract)
- [30] 秦晴晴, 张琢, 宋子文. 腐殖质来源、特征及其与土壤中重金属作用机制的研究进展[J]. *环境化学*, 2023, 42(6): 1899-1910.
QIN Qingqing, ZHANG Zhuo, SONG Ziwei. Research progress on sources, characteristics of humus and mechanism of interaction with heavy metals in soil[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(6): 1899-1910. (in Chinese with English abstract)
- [31] ZHAO K Q, YANG Y, PENG H, et al. Silicon fertilizers, humic acid and their impact on physicochemical properties, availability and distribution of heavy metals in soil and soil aggregates[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 822: 153483.
- [32] PICCOLO A. The supramolecular structure of humic substances[J]. *Soil Science*, 2001, 166(11): 810-832.
- [33] YANG X Y, YAN R X, LI S Q, et al. Soil drives humus formation during composition of wheat straw and cattle manure[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(4): 113271.
- [34] IKEYA K, SLEIGHTER R L, HATCHER P G, et al. Characterization of the chemical composition of soil humic acids using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 153: 169-182.
- [35] 胡良, 杜伟, 常博焜, 等. 不同磷水平壤土的表面性质及其对磷素流失特征的影响[J]. *土壤学报*, 2023, 60(2): 424-434.
HU Liang, DU Wei, CHANG Bokun, et al. The surface properties of loess soil with different phosphorus levels and their effects on the loss of phosphorus[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(2): 424-434. (in Chinese with English abstract)
- [36] 陈翔, 唐志伟, 翁颖, 等. 不同秸秆还田技术模式对冬小麦强弱势粒灌浆特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2024, 40(12): 128-137.
CHEN Xiang, TANG Zhiwei, WENG Ying, et al. Effects of straw returning modes on the superior/inferior grain filling of winter wheat[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2024,

- 40(12): 128-137.
- [37] KEILUWEIT M, BOUGOURE J J, ZEGLIN L H, et al. Nano-scale investigation of the association of microbial nitrogen residues with iron (hydr)oxides in a forest soil O-horizon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 95(15): 213-226.
- [38] POSSINGER A R, ZACHMAM M J, ENDERS A, et al. Organo-organic and organo-mineral interfaces in soil at the nanometer scale[J]. *Nature Communication*, 2020, 11: 6103.
- [39] LOVLEY D R, COATES J D, BLUNT-HARRIS E L, et al. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. *Nature*, 1996, 382 (6590): 445-448.
- [40] UYGUNERDEMIREL C S, BEKBOLET M. Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation[J]. *Chemosphere*, 2011, 84: 1009-1031.
- [41] ISLAM M F, ROJAS E, BERGEY D M, et al. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water[J]. *Nano Letters*, 2003, 3: 269-273.

Effect of organic fertilizer and straw returning on soil surface electrochemical characteristics

WEN Yunjie^{1,3,4}, ZHANG Jiancheng^{2,3*}, ZHU Xiaotian^{1,5}, YANG Na^{2,3}, LI Yongping^{1,3,4},
SHI Xiangyuan³, WANG Juanling³, WANG Xiuhong^{1,3,4}

(1. Shanxi Academy of Organic Dryland Agriculture, Shanxi Agriculture University, Taiyuan 030031, China; 2. Cotton Research Institute, Shanxi Agricultural University, Yuncheng 044000, China; 3. State Key Laboratory of Sustainable Dryland Agriculture (in Preparation), Shanxi Agricultural University, Taiyuan 030031, China; 4. National Agricultural Environment Jinzhong Observation Experiment Station, Jinzhong 030600, China; 5. College of Resources and Environment, Shanxi Agricultural University, Jinzhong 030801, China)

Abstract: Minute particles within the soil can normally possess charges and predominantly concentrate on the soil colloids. These charges on the soil surface can contribute to a variety of physical, chemical, and physiochemical characteristics of the soil. Key property parameters of soil colloidal particles can include the surface potential, surface charge density, surface electric field intensity, specific surface area, and surface charge number. The objective of this study was to investigate the impacts of prolonged utilization of organic fertilizer and straw on these electrochemical characteristics of the soil surface. Furthermore, the primary influencing factors were determined to enhance the fertility of arable land. A long-term experiment was conducted at the Shuitou experimental base in Yuncheng City, Shanxi Province since in 2007. Four treatments were set as the exclusive application of chemical fertilizer (F), a combination of organic and chemical fertilizer (MF), the integration of straw returning with chemical fertilizer (SF), and a comprehensive application of organic fertilizer, straw returning, and chemical fertilizer (MSF). The electrochemical properties of the soil surface were examined, including surface potential, surface charge density, surface electric field intensity, specific surface area, and surface charge number. Additionally, organic carbon fractions were also analyzed, such as soluble organic carbon, particulate organic carbon, mineral-associated humus, fulvic acid, and humic acid. Furthermore, the investigation was conducted on the structural characteristics of mineral-associated humus. The results indicated that the application of organic fertilizer and straw returning treatments (MF, SF, and MSF) was substantially enhanced the electrochemical characteristics of the soil surface, compared with the F treatment ($P < 0.05$). Among them, the MSF treatment exhibited the highest values, with the respective measurements of 17.07 cmol/kg, 67.02 m²/g, 0.25 c/m², 5.12×10^8 V/m, and -91.14 mV in surface potential, surface charge density, surface electric field intensity, specific surface area, and surface charge number, respectively. Compared with the F treatment, the MF, SF, and MSF treatments were significantly enhanced the quantities of total soil organic carbon and organic carbon fractions, including the soluble organic carbon, particulate organic carbon, mineral-associated humus, fulvic acid, and humic acid. Additionally, there was also an increase in the ratio of humic acid to fulvic acid ($P < 0.05$). Specifically, the MSF treatment exhibited the highest contents and ratio. Meanwhile, the organic fertilizer and straw returning treatments were resulted in the a significant reduction in the $E4/E6$ and $\Delta \lg K$ values of mineral-associated humus ($P < 0.05$). There was the an increase in the relative abundance of C=O/C(O)N group within the mineral-associated humus. The comprehensive analysis revealed that there was the a significant positive correlation between soil surface electrochemical characteristics and various factors, including the total soil organic carbon, organic carbon fractions, clay content, and the ratio of humic acid to fulvic acid. Notably, there were the most substantial influences on the soil surface electrochemical characteristics by the mineral-associated humus, clay content, and the ratio of humic acid to fulvic acid, with the interpretation rates of 67.0%, 5.9%, and 4.9% respectively. And the $E4/E6$, $\Delta \lg K$, and C=O/C(O)N groups of humus were strongly associated with the soil surface electrochemical characteristics. In summary, the prolonged use of organic fertilizer and straw were substantially enhanced the electrochemical properties of the soil surface, in terms of the soil organic carbon fraction and the structural characteristics of humus. Consequently, these findings can also provide the theoretical foundation for the microscopic and macroscopic processes in soil.

Keywords: surface electrochemical characteristics; straw returning; organic carbon; humus; structural characteristics