

濒危植物长序榆的 FTIR 分析及与土壤元素氮的相关性研究

张志祥¹, 刘 鹏^{1*}, 康华靖¹, 廖承川², 潘成椿², 李成惠²

1. 浙江师范大学植物学实验室, 浙江 金华 321004
2. 九龙山国家级自然保护区管理局, 浙江 遂昌 323300

摘 要 应用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 法测定了 8 个样地长序榆的根、茎、皮、叶的红外光谱, 并对这些红外光谱与土壤元素氮进行了相关分析。结果表明, 根、茎、皮、叶的红外光谱存在一定差异, 其组织器官化学成分含量和土壤氮元素之间存在不同程度的相关关系, 茎中化学成分含量和全氮都呈显著正相关 ($p < 0.05$); 皮在 3365 cm^{-1} 波数时的化学成分含量和全氮呈显著正相关, 根和叶的化学成分含量与全氮呈低度相关。土壤速效氮和长序榆根、茎、皮、叶的化学成分含量之间也存在一定程度的相关性, 但相关性比全氮弱的多, 均未达到统计学意义上的“显著水平”。说明土壤全氮的变化对长序榆植物的化学成分具有一定的影响, 速效氮的影响则相对较低。

关键词 傅里叶变换红外光谱; 全氮; 速效氮; 相关性; 化学成分; 长序榆

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)06-1255-05

引 言

长序榆 (*Ulmus elongata*) 是 1979 年我国发现的一个榆属新种^[1], 隶属于榆科 (Ulmaceae) 总序榆组, 总序榆组全世界共四种, 其中三种产于北美, 而长序榆是该组在东亚的唯一代表, 为我国特有^[2]。因此, 该树种对研究北美和东亚植物地理学具有重要意义。根据现有资料, 仅在浙江遂昌、临安、松阳、庆元、福建南平来舟, 安徽祁门、绩溪, 江西资溪和铅山等地有零星分布^[3]。由于数量极少, 濒临灭绝, 故被列为国家级重点保护植物。土壤氮元素是植物必需的一种元素, 被称为生命元素, 能加速营养器官的生长, 使植株浓绿健壮、茎叶繁茂, 氮元素在植物生命活动中的地位非常重要^[4]。研究土壤元素氮对于了解森林生态系统的生产力、营养循环和氮元素的循环与转化具有重要的意义^[5], 对于濒危植物的就地保护和迁地保护也具有重要的指导作用^[6]。

傅里叶变换红外光谱法 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 是一种基于化合物中功能团和极性键的振动的结构分析技术, 具有操作快速、简单和灵敏度高的特点^[7,8], 已经被广泛应用于许多研究领域。在植物生物学方面也有一定的应用研究, 如中药材的质量鉴别^[9-12], 高等植物的系统分类研究^[13-15], 农作物品质的鉴定^[16-19]。这些相关研究均表明, 红外光谱技术应用于高等植物的研究是可行

的。目前, 应用 FTIR 技术测得植物不同组织器官化学成分的含量, 并研究其与土壤元素的相关性在国内外还未见报道。

本文应用 FTIR 法对采自 8 个不同样地的濒危植物长序榆的根、茎、皮、叶分别进行了直接测定, 采用数值分析方法对长序榆根、茎、皮、叶的化学成分含量差异进行了分析, 并研究了与土壤元素氮的相关性, 以为长序榆群落生态学及营养生态学的进一步研究提供理论依据, 同时也对长序榆种群濒危机制的探索、种群的合理保护和增殖具有重要的理论和现实意义。

1 材料与方 法

1.1 材料来源

用于测定的濒危植物长序榆分别采自浙江遂昌九龙山 (JL) 和浙江松阳县 (SY) 8 个不同的样地, 以尽量消除不同产地植物差异对结果造成的影响。分别采集长序榆的根、皮、茎、叶, 在测试前均置于 50℃ 左右的红外干燥箱中干燥 24 h。

在采集 FTIR 分析所需的长序榆材料的 8 个样地中, 按照土样采集方法在样地 4 个角和中间取等量表土 (0~20 cm) 共 1 kg 左右进行混合均匀, 风干后去除石块、树叶、树根和树皮, 装袋备用。

收稿日期: 2007-01-12, 修订日期: 2007-04-19

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (399277), 浙江省新苗人才计划项目 (2007G60G2030026) 和金华市科技项目 (2005-1-318) 资助

作者简介: 张志祥, 1983 年生, 浙江师范大学生态学在读硕士生 *通讯联系人 e-mail: pliu99@163.com

1.2 测定方法

1.2.1 土样分析

土壤全氮的测定采用重铬酸钾-硫酸消化, 凯氏滴定法, 速效氮的测定采用 20% 氯化钠浸取, 锌-硫酸亚铁还原凯氏滴定法。

1.2.2 FTIR 分析

按照所给定的测试条件(光谱范围 $4\ 000 \sim 650\ \text{cm}^{-1}$, 分辨率 $0.1\ \text{cm}^{-1}$, 扫描累加次数 32 次), 用美国 Nicolet 公司的 NEXUS 670 型傅里叶变换红外光谱仪进行测定。应用 OMNI 采样器直接测定红外光谱, OMNIC E S P. 5. 1 同步智能软件采用, ATR 校正, 每个样品测定前均对背景进行扫描, 得到的红外光谱进行基线校正, 确定峰值和吸光度。

1.3 数据分析

通过测定得到长序榆 8 个样地长序榆的不同组织器官的 FTIR 分析图谱 32 个。根据吸收峰的吸光度值的特点筛选出 20 个比较典型的吸收峰, 比较根、皮、茎、叶之间的差异, 分别选取波数为 $3\ 365, 1\ 530, 1\ 515, 1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 的吸光度值, 以这些波段的吸光度值为指标, 与土壤的全氮和速效氮含量进行相关分析。相关分析所用软件为 SPSS12. 0。

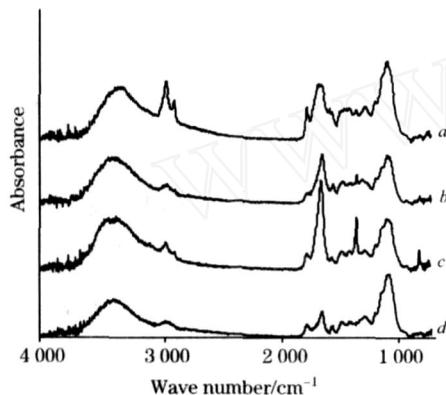


Fig. 1 FTIR spectra of different organs of *Ulmus elongata*
a: Leaf; b: Skin; c: Stem; d: Root

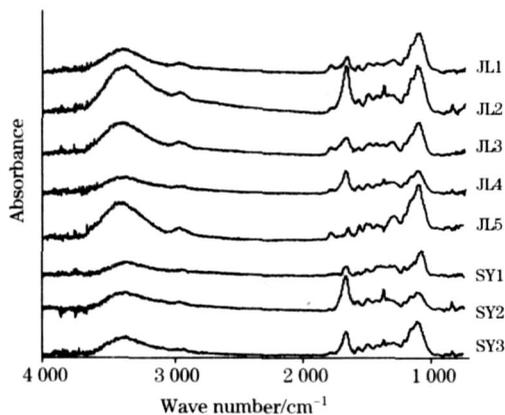


Fig. 2 FTIR spectra of root of *Ulmus elongata* sampling from eight different patterns

2 结果与讨论

2.1 FTIR 谱图的重复性与差异性

图 1~图 5 为长序榆植株不同器官的 FTIR 图谱。

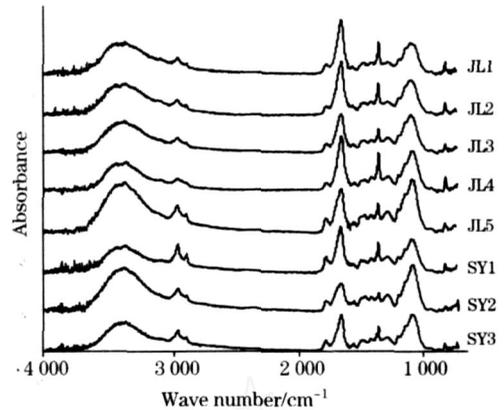


Fig. 3 FTIR spectra of stem of *Ulmus elongata* sampling from eight different patterns

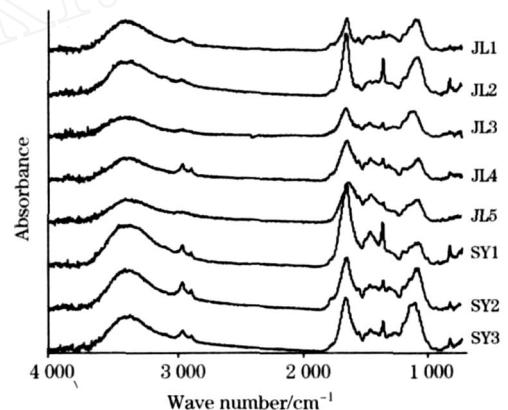


Fig. 4 FTIR spectra of skin of *Ulmus elongata* sampling from eight different patterns

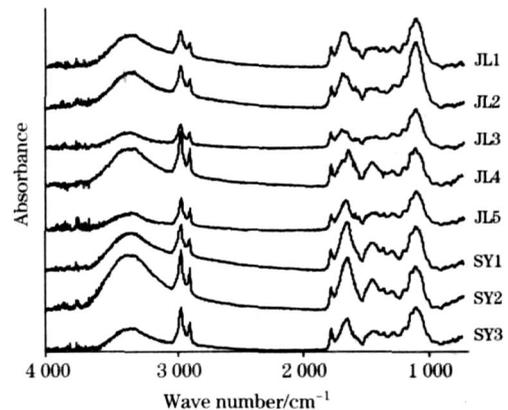


Fig. 5 FTIR spectra of leaf of *Ulmus elongata* sampling from eight different patterns

表 1 为不同样地长序榆根、茎、皮、叶在不同波数下的吸光度值。

Table 1 Absorbance at different wave number of *Ulmus elongata* samples

Samples	Wave number / (cm ⁻¹)	Patterns							
		JL1	JL2	JL3	JL4	JL5	SY1	SY2	SY3
Root	3 365	0.010 5	0.012 4	0.017 3	0.016 5	0.009 1	0.015 8	0.022 8	0.012 0
	1 530	0.005 5	0.008 3	0.002 5	0.005 7	0.005 1	0.004 1	0.007 3	0.003 9
	1 515	0.007 0	0.009 3	0.003 6	0.005 8	0.005 8	0.005 5	0.010 2	0.005 1
	1 420	0.006 4	0.008 7	0.005 4	0.006 0	0.005 7	0.005 9	0.009 3	0.005 1
Stem	3 365	0.015 1	0.023 0	0.014 1	0.026 0	0.016 4	0.017 3	0.016 3	0.017 4
	1 530	0.003 8	0.005 2	0.003 1	0.006 6	0.005 1	0.005 4	0.005 6	0.003 9
	1 515	0.003 5	0.004 8	0.004 4	0.005 8	0.006 0	0.005 1	0.004 2	0.004 0
	1 420	0.005 6	0.008 3	0.006 0	0.009 6	0.007 5	0.007 2	0.006 3	0.006 6
Skin	3 365	0.018 2	0.019 1	0.020 4	0.012 2	0.011 7	0.010 8	0.016 9	0.015 3
	1 530	0.010 7	0.010 8	0.015 7	0.016 1	0.012 1	0.006 7	0.005 6	0.005 9
	1 515	0.010 1	0.010 3	0.011 7	0.013 7	0.010 3	0.006 6	0.005 1	0.007 3
	1 420	0.010 7	0.011 5	0.016 7	0.014 4	0.010 9	0.007 4	0.007 2	0.007 8
Leaf	3 365	0.011 6	0.028 2	0.019 2	0.008 8	0.020 8	0.008 7	0.018 3	0.016 7
	1 530	0.009 7	0.018 3	0.014 4	0.007 0	0.014 1	0.005 0	0.010 0	0.010 0
	1 515	0.006 2	0.008 9	0.008 9	0.006 4	0.008 8	0.005 0	0.008 8	0.008 6
	1 420	0.007 9	0.015 5	0.012 8	0.008 7	0.014 0	0.005 8	0.011 1	0.010 4

为了揭示植物不同器官红外光谱图的重复性和差异性,分别对同种植株不同器官(图1)、不同样地植株同一器官(图2~图5)的红外光谱进行对比分析。图1显示,长序榆根、茎、皮、叶红外光谱吸收峰的位置基本一致,但也存在一定的差异,主要体现在1 050~1 735 cm⁻¹, 2 850~2 930 cm⁻¹光谱范围内各特征峰的吸收强度有所变化,其中叶在2 930 cm⁻¹处出现很强的吸收峰,而根、皮、茎的吸收峰相对比较平缓;茎在1 317和1 735 cm⁻¹处也很强的吸收峰。这是与植物各组织器官化学组成上的差异造成的。图2~图5显示,不同样地植株同一器官的红外光谱有一定的差异,各特征峰的吸收强度不尽相同。这可能是由于长序榆种群间的遗传分化引起植株各器官内含物发生改变有关。因此,在应用红外光谱技术研究植物体内化学成分含量与土壤元素的相关性时,应尽量从不同的样地取样,取植物不同器官进行分析,使实验结果更加合理,同时保证了样品的代表性。

为了探讨长序榆植株各器官中化学成分含量与土壤的全氮和速效氮之间的相关性,主要分析与氮元素相关的化学成

分的谱峰,分别为3 365, 1 530, 1 515, 1 420 cm⁻¹四处。图中3 365 cm⁻¹左右宽的谱带是蛋白质、氨基酸、核酸、维生素等物质分子中N—H键的伸缩振动吸收的叠加;1 624和1 530 cm⁻¹左右的吸收峰分别为酰胺化合物的吸收带,其中酰胺带为酰胺中的N—H键的弯曲振动;1 515 cm⁻¹的吸收峰为仲酰胺N—H键的振动吸收;1 420 cm⁻¹为蛋白质分子肽键中的C—N键的伸缩振动吸收。四处谱峰的吸收度值见表1。

2.3 土壤元素的分布

从表2可以看出,长序榆群落土壤全氮含量都比较高,九龙山四号样地的全氮含量最高,达到1.662%,九龙山五号样地次之,为1.318%,松阳三号样地和九龙山三号样地的全氮含量则低很多,分别为0.483%和0.469%。土壤速效氮含量呈现和全氮含量不同的分布性,松阳一号样地含量最高,达到7.02%,松阳二号和三号样地则相对较少,分别为2.68%和2.9%。各样地全氮和速效氮含量出现差异是由于样地群落间的海拔、水分、坡度、坡位、种群密度等引起的。

Table 2 Soil total nitrogen and available nitrogen content of every patterns

Physical and chemical properties	Patterns							
	JL1	JL2	JL3	JL4	JL5	SY1	SY2	SY3
Total nitrogen/ %	0.864	0.857	0.469	1.662	1.318	0.888	0.694	0.483
Available nitrogen/ mg · (100 g) ⁻¹	3.580	6.020	6.380	5.800	3.220	7.020	2.680	2.900

2.4 土壤全氮与组织器官化学成分相关性

从表3可知,长序榆根、茎、皮、叶化学成分含量和土壤全氮之间存在不同程度的相关关系,其中茎的化学成分和全氮都呈显著正相关($p < 0.05$);皮在3 365 cm⁻¹波数时的化学成分含量和全氮成显著正相关,在1 530, 1 515和1 420 cm⁻¹波数时,与全氮有一定的相关性,但不显著。根和叶中的化学成分含量与土壤全氮未达到统计学意义上的“显著水平”。根是植物营养物质的储存器官,叶是合成物质的器官,

这两者中营养物质的含量具有特殊性。这或许也可以表明,由于根和叶在植物营养物质合成、运输和储存上的特殊位置,导致和土壤全氮之间的相关性很微弱。

2.5 土壤速效氮与组织器官化学成分相关性

长序榆植物根、茎、皮、叶化学成分含量和土壤速效氮之间也存在一定程度的相关性(表4),但相关性明显比全氮弱的多,均未达到统计学意义上的“显著水平”。其中除1 530 cm⁻¹处,茎的化学成分和速效氮的相关系数较小及皮

Table 3 Correlation between chemical composition and soil total nitrogen

Wave number/cm ⁻¹	Root	Stem	Skin	Leaf
3 365	0.189	0.648 *	0.635 *	0.312
1 530	0.277	0.751 *	0.477	0.227
1 515	0.019	0.779 *	0.542	0.360
1 420	-0.072	0.776 *	0.231	0.114

* $p < 0.05$ remarkable level

Table 4 Correlation between chemical composition and soil available nitrogen

Wave number/cm ⁻¹	Root	Stem	Skin	Leaf
3 365	0.134	0.340	-0.031	0.139
1 530	0.196	0.128	0.429	0.043
1 515	0.320	0.320	0.387	0.404
1 420	0.141	0.387	0.462	0.142

3 365 cm⁻¹波数时的化学成分与速效氮呈微弱负相关外,其余波数下的相关系数也在 0.3 ~ 0.5 之间。这表明土壤速效氮与植物茎和皮存在一定的联系,对植物茎和皮化学成分的组成起到一定的作用,但土壤中速效氮含量的多少对植物的直接影响不大。相关分析也表明,长序榆植物根和叶的化学成分含量与土壤速效氮的相关性不明显,仅在波数 1 515 cm⁻¹时的仲酰胺物质含量与速效氮呈一定的相关性,其余波数下时化学成分含量与速效氮的相关性都很微弱。这也可能是根和叶在植物生命活动中的特殊地位所导致的结果。

3 结 论

(1)从长序榆根、茎、皮、叶的红外光谱可以看出,4个器官的红外吸收基本相同,吸收峰所对应的波数相对固定,但各吸收峰的吸收强度有所变化,说明长序榆各组织器官化学成分基本相同,但含量有所差异。

(2)相关分析表明,长序榆茎化学成分含量和土壤全氮呈显著正相关($p < 0.05$),和土壤速效氮呈一定程度的相关(1 530 cm⁻¹除外);根、皮、叶中化学成分含量与土壤全氮、速效氮也存在一定程度的相关性,但均未达到统计学意义上的“显著水平”,说明长序榆的茎比根、皮、叶更能够反映土壤中氮浓度的变化。

(3)相关分析还表明,土壤全氮与长序榆植物组织器官存在线性相关,特别是与茎存在显著相关性,证明植物生长和土壤理化性质是密不可分的,从植物营养学、营养生态学角度说明了植物与土壤的相关关系。

(4)利用傅里叶变换红外光谱法,借助于 OMNI 直接测定植物样品的红外光谱,可以排除萃取法和红外制样时的不确定因素,增大测定的准确性,而且具有简便、快速的特点,因此得到了广泛的应用。本实验采用傅里叶变换红外光谱法分析了濒危植物长序榆不同组织器官的化学成分,并与土壤全氮和速效氮进行了相关分析,其结果对进一步研究长序榆具有参考价值。

参 考 文 献

- [1] FU Li-guo, CHEN Jia-rui, TANG Yan-cheng (傅立国, 陈家瑞, 汤彦承). Acta Phytotaxonomica Sinica (植物分类学报), 1979, 17(1): 45.
- [2] ZOU Gao-shun (邹高顺). China Forestry Science and Technology (林业科技开发), 1995, (1): 2.
- [3] Institute of Botany; Chinese Academy of Sciences (中国科学院植物研究所编). Rare and Endangered Plants in China (中国珍稀濒危植物). Shanghai: Shanghai Education Press (上海: 上海教育出版社), 1989. 351.
- [4] Armesto J J, Pickett S T, McDonnell M J. Spatial Heterogeneity During Succession: A Cyclic Model of Invasion and Exclusion, Ecological Heterogeneity. New York: Springer Verlag, 1991. 256.
- [5] LI Jian-zhou, SHA Li-qing, WANG Jun, et al (李检舟, 沙丽清, 王君, 等). Journal of Mountain Science (山地学报), 2006, 24(2): 186.
- [6] WAN Kai-yuan, CHEN Fang, LI Zuo-zhou, et al (万开元, 陈防, 李作洲, 等). Ecology and Environment (生态环境), 2004, 13(2): 261.
- [7] Griffiths P R, De Haseth J A. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. New York: Wiley-Interscience. 1986.
- [8] LI Yan, WU Ran-ran, YU Bai-hua, et al (李燕, 吴然然, 于佰华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1846.
- [9] ZHAO Hua-rong, WEN Shu-min, WANG Xiao-yan, et al (赵花荣, 温树敏, 王晓燕, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 705.
- [10] JIN Xiang-jun, LI Xiao-ping, LIU Zhi-qiang, et al (金向军, 李晓萍, 刘志强, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(4): 614.
- [11] HONG Qing-hong, CHENG Ze-feng, CHENG Cun-gui (洪庆红, 成则丰, 程存归). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1610.
- [12] ZHANG Chang-jiang, LI Dan-ting, LIANG Jiu-zhen, et al (张长江, 李丹婷, 梁久祯, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 50.
- [13] Kim S W, Ban S H, Cho S, et al. Plant Cell Reports, 2004, 23: 246.
- [14] GUO Shui-liang, LI Pei-ling, FANG Fang, et al (郭水良, 李佩玲, 方芳, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1846.

- 析), 2005, 25(5): 693.
- [15] HAO Chao-yun, CHENG Cun-gui, LIU Peng (郝朝运, 程存归, 刘 鹏). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(1): 38.
- [16] WEI Liang-ming, JIANG Hai-ying, LI Jun-hui, et al(魏良明, 姜海鹰, 李军会, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1404.
- [17] HONG Qing-hong, LI Dan-ting, HAO Chao-yun(洪庆红, 李丹婷, 郝朝运). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1246.
- [18] CHEN Yun-ping, CHEN Rui-qiang, CHENG Xian-su, et al(陈云平, 陈瑞强, 程贤夔, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1880.
- [19] RUI Yu-kui, HUANG Kun-lun, WANG Wei-min, et al(芮玉奎, 黄昆仑, 王为民, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 219.0

FTIR Spectra of Endangered Plants *Ulmus Elongata* and Its Correlation to Soil Nitrogen

ZHANG Zhi-xiang¹, LIU Peng^{1*}, KANG Hua-jing¹, LIAO Cheng-chuan², PAN Cheng-chun², LI Cheng-hui²

1. Laboratory of Biological Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

2. The Administration Bureau of Dapanshan Natural Reserve, Suichang 323300, China

Abstract *Ulmus elongata*, an endemic species in China, is one of the grade national key conservation rare and endangered plants. The spectra of root, stem, skin and leaf of *Ulmus elongata* sampled from eight different sites were determined by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometry with OMNIC sampler directly, fast and accurately. A positioning technology of OMNIC E. S. P. 5.1 intelligent software and ATR correction was used. The background was scanned before the determination of every example. The peak value and absorbance were ascertained using a method of baseline correction in infrared spectra, and then the relativity between absorption peaks of the spectra and the soil nitrogen was analyzed. Results from the comparison of the spectra showed some differences in their FTIR spectra among root, stem, skin and leaf of *Ulmus elongata* from the same plant. The coefficients of correlation between chemical composition of this four different organs of *Ulmus elongata* and soil nitrogen were positive in different degrees. There was the significantly positive correlation between chemical composition of stem and total nitrogen ($p < 0.05$). When the wave-number was $3\ 365\ \text{cm}^{-1}$, there was a significantly positive correlation between chemical composition of skin and total nitrogen, and a low correlation between root and leaf chemical composition and total nitrogen. There was also a certain extent correlation between chemical composition of this four different organs of *Ulmus elongata* and soil available nitrogen, but the coefficients of correlation was smaller, and the level of the statistic significance was not significant ($p > 0.05$). It was showed that the change in soil total nitrogen has some influence on chemical composition of different organs of *Ulmus elongata*, but the degree of available nitrogen was very smaller. The linear correlation between soil total nitrogen and organs chemical composition of *Ulmus elongate*, not only provided the theoretic basis for plant nutriology and nutrient ecology of *Ulmus elongate*, but also proved that the plants and soil were inseparable. The results also showed that FTIR can be used widely for analysis of the correlation between chemical composition of endangered plants and soil physical and chemical properties in the future, and indicated that the new method has practicability and reliability to a certain degree.

Keywords Fourier transform infrared spectroscopy; Total nitrogen; Available nitrogen; Correlativity; Chemical composition; *Ulmus elongata*

(Received Jan. 12, 2007; accepted Apr. 19, 2007)

* Corresponding author