

添加玉米秸秆对黑土团聚体富里酸结构特征的影响

关松, 窦森*

(吉林农业大学资源与环境学院, 吉林 长春 130118)

摘要:运用元素分析、红外光谱及热重分析技术研究了培养条件下添加玉米秸秆对黑土及其大团聚体(>2000 和 2000~250 μm)、微团聚体(250~53 μm)和粉-粘粒组分(<53 μm)中富里酸(FA)结构特征的影响。结果表明,在对照(未添加玉米秸秆)土壤中,大团聚体 FA 分子的缩合度、氧化度和芳香性高于微团聚体和粉-粘粒组分。玉米秸秆的添加使全土 FA 分子的 C、H、N 含量增加, O 含量下降, 其 C/H、O/C 和 C/N 摩尔比值分别比对照减少了 18.18%、17.92% 和 19.17%, 高温失重/中温失重的比值低于对照 51.85%, 脂族碳/芳香碳的特征比值比对照增加了 252.47%, 大团聚体和微团聚体中 FA 分子的脂族碳/芳香碳特征比值比对照增加了 34.86%~604.35%, 表明玉米秸秆的添加使土壤 FA 分子的脂族性增强, 缩合度、氧化度及芳香性下降。添加玉米秸秆土壤中, 不同粒径团聚体相比, 大团聚体 FA 分子的氧化度和芳香性高于微团聚体和粉-粘粒组分。与微团聚体、粉-粘粒组分相比, 大团聚体 FA 在化学结构上芳香性较强; 玉米秸秆的添加使黑土 FA 的结构趋于简单化。

关键词:富里酸; 团聚体; 傅里叶变换红外光谱; 元素分析; 热重分析

中图分类号: S153.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2015)07-1333-08 doi:10.11654/jaes.2015.07.015

Structural Characteristics of Fulvic Acids from Aggregates of Black Soil Applied with Corn Stalks

GUAN Song, DOU Sen*

(College of Resource and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: An incubation experiment was conducted to study the effects of corn stalk additions on the structure characteristics of fulvic acid (FA) extracted from the whole soil and the macroaggregates (>2000 and 2000~250 μm), microaggregates (250~53 μm) and silt-clay fractions (<53 μm) in black soil by using element analysis, thermogravimetric (TG) analysis and Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy. Results showed that the degrees of aromaticity, condensation and oxidation were higher in FA from macroaggregates than from microaggregates and silt-clay fractions in the control soil (no corn stalks added soil). Addition of corn stalks increased content of carbon, hydrogen and nitrogen, but decreased oxygen content in FA from the whole soil. Compared with the control soil, the molar ratios of carbon to hydrogen (C/H), oxygen to carbon (O/C), and carbon to nitrogen (C/N) of FA from corn stalks-treated soil reduced by 18.18%, 17.92%, and 19.17%, respectively, whereas the ratio of aliphatic carbon to aromatic carbon (aliphatic-C/aromatic-C) increased by 252.47%. The ratio of mass-lost at high temperature to medium temperature of FA was 51.85% lower in corn stalk treated soil than in the control soil. The aliphatic-C/aromatic-C ratios in FA from macroaggregates and microaggregates in corn stalk treated soil were 34.86%~604.35% more than those from the control soil. The aliphaticity of FA in whole soil increased, whereas the degrees of aromaticity, condensation and oxidation all decreased after corn stalk addition. For aggregate fractions, the degrees of aromaticity and oxidation were higher in FA from macroaggregates than those from microaggregates and silt-clay fractions after applying corn stalk to soil. Overall, FA from macroaggregates was more aromatic than that from microaggregates and silt-clay fractions. These results indicate that addition of corn stalks would make the FA structure become simpler in black soil.

Keywords: fulvic acid; aggregates; Fourier transformed infrared spectroscopy; element analysis; thermogravimetric analysis

收稿日期: 2015-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171188); “973”国家重点基础研究发展计划项目(2011CB100503); 吉林农业大学博士基金项目(201101)

作者简介: 关松(1969—), 女, 辽宁抚顺人, 博士, 副教授, 主要从事土壤环境与生物化学研究。E-mail: guansong8888@163.com

* 通信作者: 窦森 E-mail: dousen1959@126.com

土壤团聚体是土壤有机质保持的场所,土壤团聚过程决定了土壤有机碳被保护的程度^[1],通过二者关系研究有助于揭示土壤固碳机制。土壤有机碳的固定和稳定是物理、化学和生物化学共同作用的过程,土壤有机碳能够被保护而免于分解是通过四种机制:吸附在粘土上(化学保护);进入团聚体内(物理保护);转移和储存在地下,特别是 Bh 层;经过生物化学的转化产物能够抗微生物分解(生化保护)^[2]。其中,土壤有机碳通过物理保护进入团聚体中,关于团聚体与有机碳之间相互关系的研究较多^[3-7]。土壤团聚体也是土壤有机质通过生物化学转化机制形成腐殖物质的场所,腐殖物质富含各种官能团并与矿物表面相互作用,被认为是能抗微生物分解的主要的固碳物质^[8]。腐殖物质只有被禁锢在团聚体中,才能保持其持久性;反过来,由腐殖物质参与形成的团聚体会变得更加稳定,这可能是土壤固碳的最重要机制^[9]。目前,从生物化学保护机制出发,研究腐殖物质与土壤团聚体间关系的较少,主要聚焦于团聚体中胡敏酸的研究^[10-12]。与胡敏酸相比,尽管富里酸(FA)分子量较小,芳化度和缩合程度较低^[13],但因其也富含脂肪族与芳香族的结构,能够抵抗微生物对其分解^[14],在土壤有机碳固定、养分贮蓄和土壤结构的保持方面仍具有重要作用,所以不应忽视土壤团聚体中 FA 的相关研究。

玉米秸秆还田避免秸秆焚烧,既能减少雾霾、提高空气质量,也能藏碳于土,减少温室气体排放,同时玉米秸秆还田作为增加土壤有机碳和培肥土壤的重要措施已经得到广泛应用,秸秆碳的矿化和腐殖化作用势必对土壤腐殖质的组成和性质产生影响^[15]。

本文从生物化学保护机制出发,通过元素分析、热重分析及其红外光谱分析研究了黑土添加玉米秸秆培养后,土壤及其不同粒级团聚体中 FA 的分子结构特征,为进一步探讨腐殖物质与团聚体之间的关系及土壤团聚体的固碳机制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试黑土(样品黏淀湿润软土)于 2005 年 4 月采自吉林省农业科学院国家黑土肥力与肥料效益监测基地(43°30'N, 124°48'E),在长期定位试验(始于 1980 年)不同施肥处理中的对照处理(不施肥,种植玉米)地块 0~20 cm 土壤,拣出碎石、砂砾和植物残体,风干,部分土样研磨、过筛,用于土壤基本性质测定,其余样品保存待用。取样地所处的气候条件为温带半湿

润大陆性季风气候,年降水 570 mm,年均温 5.6 ℃。土壤基本性质如下:土壤有机质 18.81 g·kg⁻¹,全氮 1.55 g·kg⁻¹,碱解氮 109.40 mg·kg⁻¹,有效磷 42.84 mg·kg⁻¹,速效钾 114 mg·kg⁻¹,pH 6.50。砂粒(2000~20 μm) 39.08%,粉粒(20~2 μm) 29.87%,粘粒(<2 μm) 31.05%,土壤质地为壤质粘土,容重 1.20 g·cm⁻³。

供试玉米秸秆采自吉林农业大学试验田,烘干、粉碎,过 250 μm 筛。该玉米秸秆含有有机碳 442.30 g·kg⁻¹,全氮 5.60 g·kg⁻¹,C/N 为 79。

1.2 培养试验

培养试验开始于 2008 年 8 月,设添加玉米秸秆和对照(未添加玉米秸秆)2 个处理,每个处理 3 次重复。添加玉米秸秆处理为在 1500 g 风干土壤中加入 60 g 玉米秸秆(占风干土质量的 4%)与 7.83 g 硫酸铵(调 C:N=20:1)混合均匀,对照处理为 1500 g 黑土。将对照处理与添加玉米秸秆处理均用蒸馏水调至田间持水量的 70%,称重,定期补水,置于 25 ℃恒温室内培养 360 d。

1.3 团聚体分级

采用湿筛法^[16],称取培养后的风干土样 100 g,置于孔径分别为 2000、250、53 μm 组成的机械自动振荡套筛的最上层(筛子直径:18 cm),在室温条件下用蒸馏水浸润 5 min,以 30 次·min⁻¹ 速度在蒸馏水中振荡 2 min,上下振幅为 3 cm,将筛上的团聚体冲洗到烧杯中,获得>2000、2000~250 μm 大团聚体,250~53 μm 微团聚体。为获取<53 μm 粉-粘粒组分,需在桶内沉降 72 h,弃去上清液后,将团聚体转移至烧杯中。将盛有团聚体的烧杯,置于 50 ℃条件下烘干,称重。土壤团聚体组成及其有机碳含量见文献[17]。

1.4 富里酸提取与纯化

称取一定量的某一粒级团聚体,加入蒸馏水振荡过滤除去水浮物,加入 0.1 mol·L⁻¹ NaOH+Na₄P₂O₇(土:液=1:10),常温下振荡 10 min,静止 24 h,将提取液用虹吸法吸出。用 2.5 mol·L⁻¹ 的 HCl 调节提取液至 pH=1.5,(70±2)℃条件下保温 1~2 h 并静置过夜,离心,上清液为 FA。FA 经活性炭吸附、解吸后转入电渗析仪纯化,然后通过旋转蒸发(50~60 ℃)浓缩后,用 AL-PHA 1-4/2-4 冷冻干燥机冻干,保存在密闭样品瓶中。

1.5 化学分析

元素分析:全土及团聚体内 FA 的 C、H、N 采用德国 VARIO EL-III 型元素分析仪测定,应用 CHN 模式,O 含量采用差减法计算,并用热重分析的灰分和含水量数据进行校正。

热重分析(TGA):用 ShimadzuTG-60 热重分析仪测定,称取样品约 1~3 mg,在 200 mL·min⁻¹ 的空气流量条件下,5 ℃·min⁻¹ 由 25 ℃升至 110 ℃,保持 60 min 以确保水分全部蒸发,然后继续以 5 ℃·min⁻¹,由 110 ℃升至 600 ℃,保持 30 min,用 α -Al₂O₃ 作参比。通过计算机测量峰面积,计算失重量。

傅里叶变换红外光谱(FTIR):应用美国 NICOLET EZ360 红外光谱仪,采用 KBr 压片法测定。将待测 FA 纯化样品经红外灯干燥后,粉碎研磨<2 μ m,与 KBr 粉末以 1:200 的比例在玛瑙研钵中混磨后压片。扫描范围 4000~400 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,32 次扫描重复,扫描间隔为 2 cm⁻¹。峰面积计算使用 Omnic Version 4.1 软件包。

2 结果与分析

2.1 黑土团聚体中富里酸元素组成

根据表 1,FA 主要由 C、H、O、N 元素组成,全土及团聚体内 FA 分子含 C 355.23~461.13 g·kg⁻¹,含 O 443.90~597.20 g·kg⁻¹,C 含量低于 O 含量。就对照处理而言,各级团聚体中 FA 的 C、H、N 含量随着团聚体粒径的减小呈增加趋势,O 含量表现为递减,构成 FA 元素组成的 C/H、O/C 和 C/N 摩尔比值表现为随着团聚体粒径的减小而递减的趋势。其中,就 FA 的 C/H 摩尔比值而言,>2000 和 2000~250 μ m 大团聚体分别比 250~53 μ m 微团聚体高 20.88%和12.89%,比<53 μ m 粉-粘粒组分高 37.50%和27.50%,表明未添加玉米秸秆土壤中,大团聚体(>2000 μ m 和2000~250 μ m)FA 分子的缩合程度高于 250~53 μ m 微团聚体和<53 μ m 粉-粘粒组分。

与对照相比(表 1),黑土施入玉米秸秆后,全土 FA 中 C、H、N 含量较对照分别增加了 9.04%、33.61%

和 34.88%,O 含量减少了 10.37%;其 C/H、O/C 和 C/N 摩尔比值比对照分别减少了 18.18%、17.92%和 19.17%,表明玉米秸秆的添加使黑土 FA 分子的缩合度和氧化度下降。玉米秸秆的添加对不同粒径团聚体中 FA 的元素组成也产生了影响,各级团聚体中 FA 的 C、H、N 含量较对照相比均呈增加趋势,O 含量与 C/H、O/C、C/N 摩尔比值分别呈下降趋势。特别是 2000~250 μ m 大团聚体和<53 μ m 粉-粘粒组分中 FA 的 H、N 含量较对照提高幅度较大(H 为 37.56%和 21.59%;N 为 34.55%和 17.28%),C 含量提高幅度较小(11.73%和 3.19%)。添加玉米秸秆处理中,对于<53 μ m 粉-粘粒组分而言,其 FA 的 C/H、C/N 和 O/C 摩尔比值均低于其他团聚体,分别低 18.07%~23.60%、11.65%~19.51%和 18.18%~38.46%。

在对照和添加玉米秸秆两种处理中,就 FA 元素组成的 O/C 摩尔比值而言,>2000 μ m 和 2000~250 μ m 大团聚体比 250~53 μ m 微团聚体高 10.22%~40.00%,比<53 μ m 粉-粘粒组分高 22.50%~62.50%(表 1),表明在一定程度上,>2000 μ m 和 2000~250 μ m 大团聚体 FA 的氧化度高于 250~53 μ m 微团聚体和<53 μ m 粉-粘粒组分。

2.2 黑土团聚体中富里酸热重分析

热重分析(TGA)中,20~110 ℃低温阶段为腐殖质中束缚水分损失区域,260~350 ℃中温阶段为腐殖质分子结构中生物可降解成分如非芳香核部分脂肪族侧键与羧基的裂解区域,350 ℃以上高温阶段为芳香核裂解区域^[18]。高温失重与中温失重的比值(高/中)反映 FA 的芳香碳/(脂肪碳+羧基碳)的比值。

根据表 2,FA 除了在 20~110 ℃低温区域水分失重(1.64%~12.33%)外,在高温阶段失重量低于中温阶段,表明 FA 分子结构中芳香结构的比例低于脂肪

表 1 黑土团聚体中富里酸的元素组成(不含水分与灰分)

Table 1 Element composition of fulvic acid from different aggregates in black soil(oven-dry and ash free basis)

处理 Treatment	团聚体 Aggregate/ μ m	C/g·kg ⁻¹	H/g·kg ⁻¹	N/g·kg ⁻¹	O/g·kg ⁻¹	C/N	C/H	O/C
对照 Control	全土 Whole soil	389.16	36.83	26.46	547.55	17.16	0.88	1.06
	>2000	355.23	26.79	20.78	597.20	19.94	1.10	1.26
	2000~250	386.81	31.58	23.47	558.14	19.23	1.02	1.08
	250~53	424.38	38.93	28.45	508.24	17.40	0.91	0.90
	<53	446.88	46.74	32.52	473.86	16.03	0.80	0.80
玉米秸秆 Corn stalk	全土 Whole soil	424.33	49.21	35.69	490.77	13.87	0.72	0.87
	>2000	367.32	34.28	24.44	573.96	17.53	0.89	1.17
	2000~250	432.17	43.44	31.58	557.66	15.97	0.83	0.97
	250~53	428.25	41.56	29.65	500.54	16.85	0.86	0.88
	<53	461.13	56.83	38.14	443.90	14.11	0.68	0.72

族与羧基结构的比例,FA 的芳构化程度较低。在对照土壤中,高温阶段 FA 失重量随着团聚体粒径的减小呈下降趋势,>2000 μm 大团聚体 FA 失重量分别比 2000~250、250~53 和 <53 μm 团聚体高出 45.31%、47.11%和 69.65%,同时,>2000 μm 团聚体 FA 的高/中比值最高,高出其他团聚体 23.91%~42.50%,表明随着团聚体粒径的减小,FA 的芳香性减弱,>2000 μm 团聚体 FA 的芳香性最强。

与对照相比,添加玉米秸秆处理中,全土 FA 在中温阶段失重量比对照高 73.62%,高温阶段失重量低于对照 17.89%,失重量的高/中比值低于对照 51.85%(表 2),表明玉米秸秆的施用增加了 FA 的脂族性。与不同粒径的团聚体相比,大团聚体(>2000 与 2000~250 μm)中 FA 的高/中比值高于 250~53 μm 微团聚体和 <53 μm 粉-粘粒组分,高出 32.73%~93.88%,表明大团聚体 FA 的芳香性高于其他粒级。

2.3 黑土团聚体中富里酸红外光谱分析

FA 红外光谱主要吸收峰的峰位及其归属为^[18]: 3400 cm^{-1} 为羟基伸缩振动,2920、2850 cm^{-1} 分别为不对称与对称脂族 C-H 伸缩振动,1720 cm^{-1} 为羧基的 C=O 伸缩振动,1620 cm^{-1} 为芳香 C=C 伸缩振动,1400 cm^{-1} 为脂族 C-H 变形振动,1230 cm^{-1} 为羧基中-OH 的变形振动和 C-O 伸缩振动,1034 cm^{-1} 为多糖或类多糖物质的 C-O 伸缩与硅氧化合物的 Si-O 伸缩振动。采用分析软件对各官能团的吸收峰进行积分,用某一峰的面积占特征峰面积的百分比(相对强度)来相对反映该峰所对应的官能团的比例,并用 2920/1720 和 2920/1620 比值来反映腐殖质分子的脂族碳/羧基碳和脂族碳/芳香碳的比值。

由图 1 可以看出,对照及添加玉米秸秆处理的全

土与各级团聚体 FA 的红外吸收谱形相似,吸收峰在 3400、1034 cm^{-1} 处伸缩振动强烈,在 2920、1720、1230 cm^{-1} 处伸缩振动较强,在 1620 cm^{-1} 处伸缩振动弱,表明 FA 芳化度较低,与 TGA 分析一致,但含有大量的多糖、羧基。

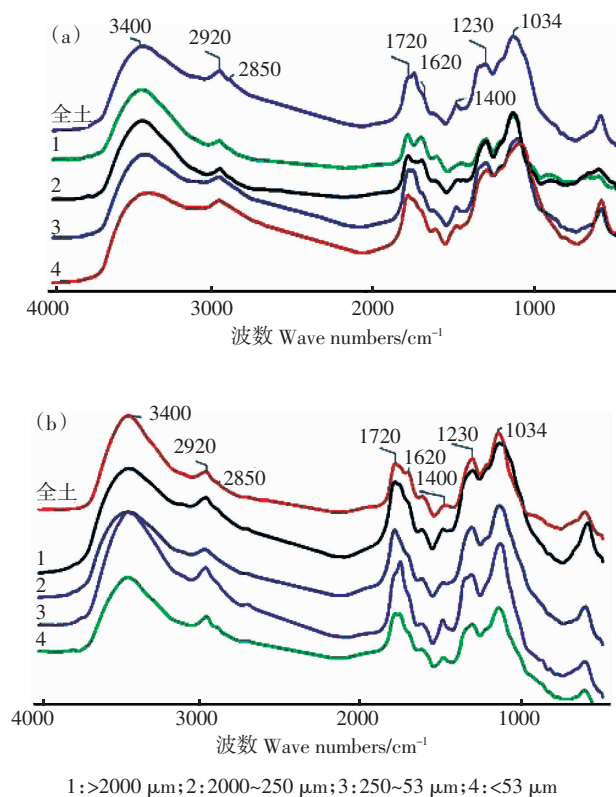


图 1 对照(a)与添加玉米秸秆(b)处理的黑土团聚体中富里酸的傅里叶变换红外光谱

Figure 1 FTIR spectra of fulvic acid from different aggregates in black soil under control(a) and corn stalk(b) treatments

表 2 黑土团聚体中富里酸的热重分析

Table 2 Thermogravimetric analysis of fulvic acid from different aggregates in black soil

处理 Treatment	团聚体 Aggregate/ μm	失重 Mass-loss/%			高/中 Ratio of mass-lost at high temperature to medium temperature
		低温 Low temperature	中温 Medium temperature	高温 High temperature	
对照 Control	全土 Whole soil	7.92	17.02	13.86	0.81
	>2000	12.33	41.66	23.7	0.57
	2000~250	6.45	40.82	16.31	0.40
	250~53	6.67	35.08	16.11	0.46
	<53	11.14	30.47	13.97	0.46
玉米秸秆 Corn stalk	全土 Whole soil	4.01	29.55	11.38	0.39
	>2000	5.71	21.7	20.61	0.95
	2000~250	5.96	30.94	22.48	0.73
	250~53	—	39.14	19.09	0.49
	<53	4.13	31.33	17.31	0.55

不同处理以及不同粒级团聚体中 FA 的某些特征峰的吸收强度存在着差异。根据表 3,就对照土壤团聚体 FA 而言,大团聚体(>2000 和 2000~250 μm)中,1720、1620 cm^{-1} 伸缩振动强于微团聚体(250~53 μm)与粉-粘粒组分(<53 μm),2920、1034 cm^{-1} 伸缩振动分别弱于微团聚体和粉-粘粒组分(图 1a),同时,大团聚体中 FA 的 2920/1720 和 2920/1620 特征比值均低于微团聚体和粉-粘粒组分,分别低 53.00%~75.94%、70.91%~96.20%。这表明大团聚体 FA 的脂族碳/羧基碳和脂族碳/芳香碳特征比值低于微团聚体和粉-粘粒组分,羧基碳和芳香碳含量高于微团聚体和粉-粘粒组分,脂族碳与多糖碳含量低于微团聚体和粉-粘粒组分。

与对照相比,黑土添加玉米秸秆培养 360 d 后,全土 FA 在 2920 cm^{-1} 处的吸收峰强较对照有所增加(11.49%),但在 1620 cm^{-1} 处吸收峰强比对照减少了 68.32%,其 2920/1620 特征比值比对照增加了 252.47%(表 3),表明玉米秸秆的添加使黑土 FA 分子脂族性增强,芳香性减弱。

就添加玉米秸秆处理而言,全土及各级团聚体中 FA 在 1720 cm^{-1} 处伸缩振动比对照增强,其增幅达 40.92%~93.90%(图 1a、图 1b,表 3),1230 cm^{-1} 处吸收峰强较对照有所加强(2.55%~34.24%),而 1034 cm^{-1} 吸收峰强度比对照减少 16.58%~40.94%,2920/1720 特征比值较对照减少 27.66%~86.10%(表 3)。除 250~53 μm 微团聚体外,其他粒级团聚体 FA 在 2920 cm^{-1} 处的吸收峰强均分别高于各自对照 21.02%~27.99%;除<53 μm 粉-粘粒组分外,其他三个粒级 FA 在 1620 cm^{-1} 处吸收峰强分别比对照减小 47.62%~81.78%,2920/1620 特征比值分别比对照增加 34.86%~

604.35%(表 3)。

在添加玉米秸秆处理中,不同粒级团聚体 FA 的红外光谱相比,大团聚体(>2000 μm 和 2000~250 μm)中 FA 在 1620 cm^{-1} 处吸收峰强比微团聚体(250~53 μm)与粉-粘粒组分(<53 μm)高 26.59%~46.97%(图 1b,表 3),微团聚体与粉-粘粒组分中 FA 的 2920/1620 特征比值比大团聚体高 36.17%~92.28%(表 3),表明微团聚体与粉-粘粒组分中 FA 的脂族碳/芳香碳的比值高于大团聚体。

3 讨论

3.1 添加玉米秸秆对黑土及其团聚体中富里酸的缩合度与氧化度的影响

在元素分析中,C/H、O/C 的摩尔比值是表征腐殖物质缩合程度和氧化程度的指标,C/H、O/C 的摩尔比值分别与缩合程度和氧化程度呈正比^[18]。与对照相比,玉米秸秆的施用在一定程度上提高了全土 FA 的 C、H、N 含量,但 O 含量有所减少,C/H、O/C 和 C/N 的摩尔比值分别较对照减少(表 1),表明黑土中玉米秸秆的施用使 FA 的含氮基团有所增加,但缩合程度与氧化程度有所下降,FA 的分子结构趋于简单化,与吴景贵的研究结果一致^[15]。Jindaluang 等^[19]研究表明 C/N 比值减小的有机质更易分解。对于<53 μm 粉-粘粒组分而言,其 FA 的 C/H、O/C 和 C/N 的摩尔比值均分别低于其他粒径团聚体,表明<53 μm 粉-粘粒组分的 FA 的缩合程度和氧化程度低于其他团聚体,但含氮基团高于其他团聚体。Galantini 等^[20]对南美草原土壤通过荧光光谱分析也证实了其粉粒与粘粒中的 FA 是以低缩合度与弱腐殖化程度为特征的,而且粉粒与粘粒中 N 含量占土壤中全 N 含量的

表 3 黑土团聚体中富里酸红外光谱主要吸收峰的相对强度(%)

Table 3 Relative intensity of main absorption peaks of FTIR spectra of fulvic acid from different aggregates in black soil(%)

处理 Treatment	团聚体 Aggregate/ μm	2920 cm^{-1}	2850 cm^{-1}	1720 cm^{-1}	1620 cm^{-1}	1400 cm^{-1}	1230 cm^{-1}	1034 cm^{-1}	2920/1720	2920/1620
对照 Control	全土 Whole soil	5.22	0.31	8.85	3.22	3.43	19.77	52.39	0.59	1.62
	>2000	5.02	0.17	11.05	10.87	4.50	18.70	49.69	0.45	0.46
	2000~250	5.90	0.19	12.52	4.86	2.00	24.06	50.48	0.47	1.21
	250~53	7.60	0.00	4.05	1.83	3.84	25.65	57.03	1.87	4.16
	<53	6.18	0.00	6.17	0.51	2.94	18.44	65.76	1.00	12.11
玉米秸秆 Corn stalk	全土 Whole soil	5.82	0.21	17.16	1.02	4.45	26.54	42.60	0.34	5.71
	>2000	6.42	0.24	25.63	1.98	3.16	23.95	38.60	0.25	3.24
	2000~250	7.14	0.00	21.19	1.73	1.94	25.89	42.11	0.34	4.12
	250~53	5.87	0.25	22.27	1.05	6.77	26.32	37.47	0.26	5.61
	<53	7.91	0.71	21.74	1.27	4.68	24.87	38.84	0.36	6.23

65%~90%^[19]。

3.2 添加玉米秸秆对黑土及其团聚体中富里酸的脂肪族与芳香族结构的影响

热重分析(TGA)是重要的热分析方法,是指在程序控温下,测量待测样品的质量与温度变化关系的一种热分析技术^[18],是广泛应用于无机、有机、特别是高分子聚合物等方面的物质受热时质量下降的热分析技术^[21]。因此,把TGA技术应用到土壤学研究领域,是研究腐殖物质分子结构的一种有效手段。FA在中温阶段的失重量高于高温阶段(表2),反映了在FA分子结构中芳香结构的比例低于脂肪族与羧基含量的总和,芳构化程度较低,与窠森等^[22]研究一致。玉米秸秆的添加使FA的高/中比值低于对照(表2),FA的脂族性得到提高,芳香性下降。不同粒径的团聚体之间相比,大团聚体(>2000 μm 与2000~250 μm)中FA的高/中比值比微团聚体(250~53 μm)与粉-粘粒组分(<53 μm)高32.73%~93.88%,表明大团聚体FA的芳香性高于微团聚体与粉-粘粒组分。

与对照相比,土壤添加玉米秸秆后,全土及各级团聚体FA在1720、1230 cm^{-1} 处红外吸收峰振动较对照有所加强,说明玉米秸秆的施用使FA的羧基由羧酸盐形式向氢离子饱和的形式过渡,同时游离的羧基增加^[15]。玉米秸秆的添加使全土FA在2920 cm^{-1} 处较对照有较强的吸收峰,1620 cm^{-1} 峰强较对照减弱,2920/1620特征比值有较大幅度的增大(表3),表明玉米秸秆的施用能提高土壤FA的脂族性,但芳香性减弱,与TGA分析一致。吴景贵等^[15]研究表明土壤施入玉米根系与玉米秸秆提高了FA的脂肪族特征。Demyan等^[23-24]研究发现,施用有机肥后土壤有机质的红外光谱在2920 cm^{-1} 处较不施有机肥土壤有更强吸收峰,证实有机肥的施用增加了土壤有机质的脂族性。元素分析表明玉米秸秆添加在一定程度上降低了FA的缩合度、氧化度和C/N比值,TGA及红外光谱分析结果反映了土壤施入玉米秸秆后,FA的脂族性得到提高。总之,玉米秸秆的添加使土壤FA的结构趋于简单化。

土壤添加玉米秸秆对不同粒径团聚体中FA的某些特征峰的红外吸收产生了影响(表3),除250~53 μm 微团聚体FA在2920 cm^{-1} 处不对称脂族C-H伸缩振动减弱外,其他粒级团聚体均较对照有所增强,表明玉米秸秆的添加增加了>2000 μm 和2000~250 μm 大团聚体与<53 μm 粉-粘粒组分中FA的脂族碳含量。这种结果或许与不同粒径团聚体对有机质的物

理、化学保护机制有关,对于大团聚体(>2000 μm 和2000~250 μm)而言,Gryze等^[25]研究表明土壤中的新鲜有机物能频繁的参与到大团聚体形成过程中。Yamashita等^[3,26]通过玉米同位素标记手段证实了>250 μm 大团聚体中含有来源于标记玉米植株的新碳含量较高。由于大团聚体包含了微团聚体和大团聚体内的胶结物质-粗有机质,通常大团聚体比微团聚体包含更高的土壤有机碳含量,主要是由木质素衍生物和其他的大分子如脂类、壳多糖、软木脂、微生物多糖及长链直的碳氢化合物组成的,这些进入大团聚体中的粗有机质大部分被微生物分解,部分未被彻底分解成 CO_2 的有机碳可能通过腐殖化过程被转化成脂族碳含量较高的腐殖物质^[14]。而<53 μm 组分由粉粒与粘粒组成,具有较大的比表面积和较高的永久表面电荷,能够吸附和稳定有机碳,可能有利于在<53 μm 粉-粘粒组分中形成的FA富含脂族碳。

就不同粒径团聚体而言,两种处理的大团聚体FA的2920/1620特征比值均低于微团聚体与粉-粘粒组分(表3),表明大团聚体FA的芳香性高于微团聚体与粉-粘粒组分,脂族性低于微团聚体与粉-粘粒组分,与TGA分析结果一致。此结果或许可归因于不同粒径团聚体拥有不同尺度大小的多级孔隙单元,Lugato等^[27]研究表明,在<53 μm 粉-粘粒中,富含<0.2 μm 孔径孔隙,细菌难以进入;250~53 μm 微团聚体是由土壤矿物颗粒在有机质和氧化物等胶结物质作用下形成的,富含微小的孔隙;许多微团聚体在生物和物理因素作用下进一步形成较大的团聚体,在微团聚体之间产生更大、更多的孔隙^[28]。因此,不同粒径大小的团聚体具有不同孔隙度的多级孔隙,土壤孔隙大小分布控制气体扩散、水势和微生物的活动,强烈影响土壤有机碳的数量、重新分配及质量^[27]。大团聚体中有机质的木质素成分在好气条件下通过微生物的作用缓慢降解,增加的酚基参与到腐殖物质的形成中^[29],与富含超微细孔隙的微团聚体相比,大团聚体可能更有利于所形成FA的芳香碳含量高于微团聚体。Verchot等^[30]研究发现,微团聚体(20~53 μm)有机质比其他团聚体(>212 μm 和53~212 μm)倾向于有较低的羧基碳和芳香碳,与本研究结果相似。

4 结论

培养条件下黑土及添加玉米秸秆黑土团聚体中,大团聚体(>2000 μm 和2000~250 μm)FA分子的氧化度高于微团聚体(250~53 μm)和粉-粘粒组分(<53

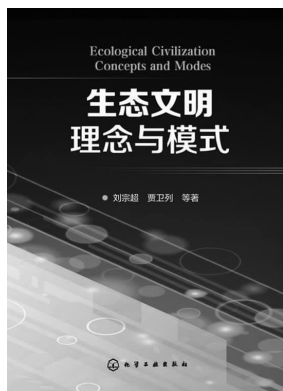
μm),脂族碳/芳香碳比值低于微团聚体和粉-粘粒组分,与微团聚体和粉-粘粒相比,大团聚体FA分子在化学结构上芳香性较强。

黑土中玉米秸秆的添加使黑土FA分子的脂族性增强,芳香性减弱,缩合度和氧化度下降,FA分子结构趋于简单化。

参考文献:

- [1] Oades J M, Waters A G. Aggregate hierarchy in soils[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1991, 29(6):815-828.
- [2] Sarkhot D V, Comerford N B, Jokela E J, et al. Aggregation and aggregate carbon in a forested southeastern coastal plain spodosol[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71(6):1779-1787.
- [3] Yamashita T, Flessa H, John B, et al. Organic matter in density fractions of water-stable aggregates in silty soils: Effect of land use[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2006, 38(11):3222-3234.
- [4] Wang H, Guan D S, Zhang R D, et al. Soil aggregates and organic carbon affected by the land use change from rice paddy to vegetable field[J]. *Ecological Engineering*, 2014, 70:206-211.
- [5] Choudhury S G, Srivastava S, Singh R, et al. Tillage and residue management effects on soil aggregation, organic carbon dynamics and yield attribute in rice-wheat cropping system under reclaimed sodic soil[J]. *Soil & Tillage Research*, 2014, 136:76-83.
- [6] Cheng M, Xiang Y, Xue Z J, et al. Soil aggregation and intra-aggregate carbon fractions in relation to vegetation succession on the Loess Plateau, China[J]. *Catena*, 2015, 124:77-84.
- [7] Smith R, Tongway D, Matthew Tighe M, et al. When does organic carbon induce aggregate stability in vertosols?[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2015, 201:92-100.
- [8] Albert U I, Antonio F P, Burrow D. Effects of potassium humate on aggregate stability of two soils from Victoria, Australia[J]. *Geoderma*, 2005, 125(3/4):321-330.
- [9] 潘根兴,周萍,李恋卿,等. 固碳土壤学的核心科学问题与研究进展[J]. 土壤学报, 2007, 44(2):327-337.
PAN Gen-xing, ZHOU Ping, LI Lian-qing, et al. Core issues and research progresses of soil science of C sequestration[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(2):327-336.
- [10] 李凯, 窦森. 玉米秸秆和化肥配施对团聚体中胡敏酸数量和红外光谱的影响[J]. 吉林农业大学学报, 2009, 31(3):273-278.
LI Kai, DOU Sen. Effects of chemical fertilizer combined corn stalk application on the quantity and infrared spectra of humic acids in soil aggregates[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2009, 31(3):273-278.
- [11] 仇建飞, 窦森, 邵晨, 等. 添加玉米秸秆培养对土壤团聚体胡敏酸数量和结构特征的影响[J]. 土壤学报, 2011, 48(4):781-787.
QIU Jian-fei, DOU Sen, SHAO Chen, et al. Effects of corn stalk application on quantity and structural characteristics of humus acid in soil aggregates[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(4):781-787.
- [12] 郝翔翔, 窦森, 韩晓增, 等. 典型黑土区不同生态系统下土壤团聚体中胡敏酸的结构特征[J]. 土壤学报, 2014, 51(4):824-833.
HAO Xiang-xiang, DOU Sen, HAN Xiao-zeng, et al. Structure of humic acid in soil aggregates under different ecosystems in typical black soil region of Northeast China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(4):824-833.
- [13] 卓苏能, 文启孝. 核磁共振技术在土壤有机质研究中的应用的新进展(上)[J]. 土壤学进展, 1994, 22(5):46-52.
ZHUO Su-neng, WEN Qi-xiao. New advances of nuclear magnetic resonance technology in application research of soil organic matter (First volume)[J]. *Progress in Soil Science*, 1994, 22(5):46-52.
- [14] Simonetti G, Francioso O, Nardi S, et al. Characterization of humic carbon in soil aggregates in a long-term experiment with manure and mineral fertilization[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2012, 76(3):880-890.
- [15] 吴景贵, 王明辉, 姜亦梅, 等. 施用玉米植株残体对土壤富里酸组成、结构及其变化的影响[J]. 土壤学报, 2006, 43(1):133-141.
WU Jing-gui, WANG Ming-hui, JIANG Yi-mei, et al. Effects of corn plant residues on composition and structure of fulvic acids in soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(1):133-141.
- [16] Cambardella C A, Elliott E T. Carbon and nitrogen distribution in aggregates from cultivated and native grassland soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57(4):1071-1076.
- [17] 关松, 窦森, 胡永哲, 等. 添加玉米秸秆对黑土团聚体碳氮分布的影响[J]. 水土保持学报, 2010, 24(4):187-191.
GUAN Song, DOU Sen, HU Yong-zhe, et al. Effects of application of corn stalk on distribution of C and N in black soil aggregates[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(4):187-191.
- [18] 窦森. 土壤有机质[M]. 北京: 科学出版社, 2010:116, 153.
DOU Sen. Soil organic matter[M]. Beijing: Science Press, 2010:116, 153.
- [19] Jindaluang W, Kheoruenromne I, Suddhiprakarn A, et al. Influence of soil texture and mineralogy on organic matter content and composition in physically separated fractions soils of Thailand [J]. *Geoderma*, 2013, 195/196:207-219.
- [20] Galantini J A, Senesi N, Brunetti G, et al. Influence of texture on organic matter distribution and quality and nitrogen and sulphur status in semiarid Pampean grassland soils of Argentina[J]. *Geoderma*, 2004, 123(1/2):143-152.
- [21] 成青. 热重分析技术及其在材料领域的应用[J]. 广东化工, 2008, 35(12):50-81.
CHENG Qing. The application of thermogravimetry analytical technology in polymer materials[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2008, 35(12):50-81.
- [22] 窦森, 陈恩凤, 须湘成, 等. 施用有机肥料对土壤胡敏酸结构特征的影响 II 胡敏酸的光学性质[J]. 土壤学报, 1995, 32(1):41-49.
DOU Sen, CHEN En-feng, XU Xiang-cheng, et al. Effect of application of organic manures on the structural characteristics of humic acids in soils the optical properties of HAS[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1995, 32(1):41-49.
- [23] Demyan M S, Rasche F, Schulz E, et al. Use of specific peaks obtained by diffuse reflectance Fourier transform mid-infrared spectroscopy to study the composition of organic matter in a Haplic Chernozem[J]. *European Journal of Soil Science*, 2012, 63(2):189-199.

- [24] 罗璐, 周萍, 童成立, 等. 长期施肥措施下稻田土壤有机质稳定性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(2):692-697.
LUO Lu, ZHOU Ping, TONG Cheng-li, et al. Study on mechanism of SOM stabilization of paddy soils under long-term fertilizations[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(2):692-697.
- [25] Gryze S D, Six J, Brits C, et al. Quantification of short-term macroaggregate dynamics: Influences of wheat residue input and texture[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2005, 37(1):55-66.
- [26] Angers D A, Giroux M. Recently deposited organic matter in soil water-stable aggregates[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, 60(5):1547-1551.
- [27] Lugato E, Morari F, Nardi S, et al. Relationship between aggregate pore size distribution and organic-humic carbon in contrasting soils[J]. *Soil & Tillage Research*, 2009, 103(1):153-157.
- [28] 李文昭, 周虎, 陈效民, 等. 基于同步辐射显微 CT 研究不同施肥措施下水稻土团聚体微结构特征[J]. 土壤学报, 2014, 51(1):67-74.
LI Wen-zhao, ZHOU Hu, CHEN Xiao-min, et al. Characterization of aggregate microstructures of paddy soils under different patterns of fertilization with synchrotron radiation micro-CT[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51(1):67-74.
- [29] 李志洪, 赵兰坡, 窦森. 土壤学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 42.
LI Zhi-hong, ZHAO Lan-po, DOU Sen. Soil science[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 42.
- [30] Verchot L V, Dutaur L, Shepherd K D, et al. Organic matter stabilization in soil aggregates: Understanding the biogeochemical mechanisms that determine the fate of carbon inputs in soils[J]. *Geoderma*, 2011, 161(3/4):182-193.



生态文明理念与模式

刘宗超、贾卫列 等著

本书分十二篇对生态文明理论和生态文明建设的实践进行了阐述。开篇系统介绍了生态文明的基本理论, 在后十一篇中分别就当代生态文明相关的重大问题, 先从理论上进行阐述, 然后分别用两个在生态文明建设实践中取得成功的案例, 说明生态文明建设对建设美丽中国、实现中华民族伟大复兴永续发展的重要意义。可供从事生态文明建设和环境保护工作的科研人员和管理人员参考, 也供高等院校相关专业师生参阅。

※书号: 9787122227034

※定 价: 68.0 元

※开本: 16

※出版日期: 2015 年 3 月



城镇和农村污水处理适用新技术及工程应用

周岳溪 等编著

本书为提升新农村建设生活污水污染控制水平, 统筹利用城乡污水处理资源, 针对城郊及城乡结合部地区农村人口集中, 生活污水易于收集等特点, 介绍了城乡生活污水共处理关键技术; 针对南方丘陵地区农村居住分散、生活污水难于收集等特点, 介绍了分散式污水处理关键技术; 针对华北地区水资源短缺等特点, 介绍了适合村落聚集区的生活污水节能处理和分质回用关键技术; 针对东北寒冷地区生活污水和养殖废水污染严重等特点, 介绍了适合当地冬季低温条件的低成本污水处理和综合利用技术; 分别在上述典型区域进行技术集成和关键装备开发, 并开展工程示范。

※书号: 9787122222206

※定 价: 85.0 元

※开本: 16

※出版日期: 2015 年 7 月

如需更多图书信息, 请登录 www.cip.com.cn

服务电话: 010-64518888, 64518800(销售中心)

网上购书可登录化学工业出版社天猫旗舰店: <http://hxgycbs.tmall.com>

邮购地址: (100011) 北京市东城区青年湖南街 13 号 化学工业出版社

如要出版新著, 请与编辑联系, 联系电话: 010-64519525。