

李彬彬, 武兰芳, 许艳艳, 等. 秸秆还田土壤溶解性有机碳的官能团特征及其与 CO<sub>2</sub> 排放的关系[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(12): 2535–2543.  
LI Bin-bin, WU Lan-fang, XU Yan-yan, et al. Relationship between functional groups of soil dissolved organic carbon and CO<sub>2</sub> emissions with crop residues incorporation to soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(12): 2535–2543.

## 秸秆还田土壤溶解性有机碳的官能团特征及其与 CO<sub>2</sub> 排放的关系

李彬彬, 武兰芳\*, 许艳艳, 秦越

(中国科学院地理科学与资源研究所生态网络观测与模拟重点实验室, 北京 100101)

**摘要:**土壤溶解性有机碳(DOC)是土壤有机碳的重要组成部分,其含量变化和分子结构组成均会对土壤 CO<sub>2</sub> 气体排放产生影响。为了探讨秸秆还田后土壤 DOC 的结构特征及其与土壤 CO<sub>2</sub> 排放的关系,在连续 4 个小麦生长季,对秸秆还田和不还田土壤 DOC 含量及其官能团特征和土壤 CO<sub>2</sub> 排放通量进行测定分析,结果表明:秸秆还田和还不还田土壤的 DOC 结构中均含有 -C=C-、-CO-NH-和苯环这 3 种官能团;秸秆还田土壤 DOC 含量显著高于无秸秆还田土壤,而且 DOC 组分中的胺类物质(-CO-NH-)和芳香族化合物(-C=C-、苯环)的含量比例也明显增加;土壤 CO<sub>2</sub> 排放通量也表现为秸秆还田土壤显著高于无秸秆还田土壤。土壤 DOC 含量、DOC 官能团结构特征和 CO<sub>2</sub> 排在 4 个小麦生长季内的变化规律基本一致。相关分析显示土壤 CO<sub>2</sub> 排放不但与 DOC 含量具有显著的正相关关系( $r=0.86^*$ ),而且与 DOC 的分子结构特征显著相关( $r_{210}=0.62^*$ ;  $r_{280}=0.73^*$ ),胺类物质和芳香族化合物的含量越高,CO<sub>2</sub> 排放通量越大。

**关键词:** 秸秆还田;溶解性有机碳(DOC);官能团特征;二氧化碳

中图分类号: X511 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2017)12-2535-09 doi:10.11654/jaes.2017-0747

### Relationship between functional groups of soil dissolved organic carbon and CO<sub>2</sub> emissions with crop residues incorporation to soil

LI Bin-bin, WU Lan-fang\*, XU Yan-yan, QIN Yue

(Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

**Abstract:** Dissolved organic carbon is an important component of soil organic carbon. Changes in its content and chemical composition will have a significant effect on the emission of greenhouse gases. The purpose of this study was to explore the change of soil DOC functional group, as well as its effects on CO<sub>2</sub> emission. We carried out a plot experiment in the field to investigate the soil DOC content, DOC functional groups and CO<sub>2</sub> emissions under with and without crop residue treatments. The results showed that crop residues incorporation into soil significantly increased soil DOC content. DOC was composed of amide and aromatic compounds, which consisted of a carbon-carbon double bond, an amido bond, and a benzene ring. Returning crop residue to the soil increased the ratio of the contents of the amido bond and benzene ring. In addition, crop residues incorporation significantly increased the soil CO<sub>2</sub> emission. The changes of the DOC content, DOC functional groups, and CO<sub>2</sub> emission were similar during the four consecutive wheat growing seasons. Based on the correlation analysis, we found both the soil DOC content and its functional group strongly correlated to the CO<sub>2</sub> emissions. The high CO<sub>2</sub> emissions were observed in the soil with high contents of amide and aromatic compounds.

**Keywords:** crop residue; dissolved organic carbon(DOC); functional group characteristics; CO<sub>2</sub>

收稿日期: 2017-05-25 录用日期: 2017-08-23

作者简介: 李彬彬(1985—),女,山东青岛人,硕士,从事农田温室气体排放与过程的研究。E-mail: wudibinbin223@163.com

\* 通信作者: 武兰芳 E-mail: wulf@igsnrr.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(31271675); 国家科技支撑计划课题(2013BAD05B03)

**Project supported:** The National Natural Science Foundation of China(31271675); The National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China(2013BAD05B03)

土壤溶解性有机碳(Dissolved organic carbon, DOC)是指在室温条件下,能溶于水、酸或碱溶液中的分子量大小不同,结构复杂各异、数量不等且能通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜的一系列有机化合物的总称<sup>[1]</sup>,具有易流动、易分解、生物活性高等特点<sup>[2]</sup>,对土壤理化性质和生物学过程具有重要影响,特别是在土壤碳氮循环过程中,DOC的降解与土壤 $\text{CO}_2$ 的排放和土壤养分的有效性密切相关<sup>[3]</sup>,因此,研究DOC降解过程中的含量和结构特征变化对探讨土壤 $\text{CO}_2$ 排放来源具有重要意义。

目前,许多研究对DOC含量和土壤 $\text{CO}_2$ 排放进行了测定分析,李钟佩等<sup>[4]</sup>曾指出,可溶性有机碳含量与有机碳的日矿化量达到极显著的相关性(好气条件相关系数0.942,淹水条件相关系数0.975);陈涛等<sup>[5]</sup>在研究不同施肥处理对水稻土有机碳矿化的影响中指出,土壤水溶性有机碳含量与土壤有机碳矿化量密切相关,相关系数为0.848( $P<0.01$ ),其主要原因是DOC作为土壤微生物生存的重要基质,它的含量高影响了微生物的活性,进而影响了土壤 $\text{CO}_2$ 的排放。上述研究结果表明,DOC的含量与 $\text{CO}_2$ 的排放通量呈正相关<sup>[6-8]</sup>;也有研究指出,土壤DOC分子结构组成会影响DOC的分解<sup>[9]</sup>,因此土壤DOC分子结构组成含量也可能会影响土壤 $\text{CO}_2$ 的排放。

很多学者采用光谱(紫外、红外、荧光光谱法)和核磁共振等方法对DOC的结构特征进行了分析测定,结果表明,土壤DOC主要含有长链烷烃、碳水化合物、氨基酸、多肽类物质、芳香族化合物及含有苯环、羟基、羧基类等官能团<sup>[10-12]</sup>。紫外-可见光谱因其操作简单、灵敏度高、不破坏样品等特点,已成为研究水体、土壤及沉积物中DOC结构特征的有效手段之一<sup>[13]</sup>,研究表明,DOC在紫外波长范围内均有吸收且吸光度值随着波长的增加而降低<sup>[14-15]</sup>,不同波长的吸光度值表征了DOC不同的组成特征、团聚化程度和分子质量的大小。紫外200 nm处的吸光度值表示土壤DOC中有胺类物质的存在<sup>[16]</sup>;  $A_{280\ \text{nm}}$ 代表了土壤DOC的芳构化程度和包括 $\text{C}=\text{C}$ 双键在内的芳香族化合物含量,吸光度值越高,芳香族化合物的含量越大<sup>[17]</sup>;  $A_{250\ \text{nm}}/A_{365\ \text{nm}}$ 则代表了土壤的腐殖化程度和DOC的分子质量,吸光度值越高,表示DOC的分子质量越小<sup>[18]</sup>。这些研究说明,可以用紫外光谱测定土壤DOC的吸光度值,从而探讨DOC的结构特征。

综上所述,土壤DOC是土壤有机碳的重要组成部分,其含量变化和分子结构组成均会对土壤 $\text{CO}_2$ 排

放产生影响。目前,关于土壤DOC含量与 $\text{CO}_2$ 排放通量的关系已有较多研究报道,而对于DOC官能团结构特征与土壤 $\text{CO}_2$ 排放的关系却鲜有相关研究报道。

因此,本研究通过设置秸秆还田小区实验,测定分析土壤DOC结构特征、DOC浓度和 $\text{CO}_2$ 排放通量,探讨分析农田土壤DOC结构对DOC含量,特别是土壤 $\text{CO}_2$ 排放的影响,为揭示农田土壤DOC变化与温室气体产生及排放机理提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验地概况

试验在中国科学院禹城试验站进行,该站位于黄淮海平原的鲁西北黄河冲积平原,北纬 $36^{\circ}56'45''$ ,东经 $114^{\circ}36'7''$ ,海拔高度20 m,多年平均降雨量600 mm,降雨量主要集中在7—9月份。土壤母质为黄河冲积物,土壤类型为潮土,表土质地为中轻质壤土,种植制度为冬小麦/夏玉米一年两熟,小麦在每年的10月播种、次年的6月上旬收获,玉米在每年6月播种、当年10月收获。试验前土壤养分状况为:有机质 $12.2\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,全氮 $0.8\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,全磷( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) $2.1\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,全钾( $\text{K}_2\text{O}$ ) $22.9\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,pH 8.4。

### 1.2 试验设计与田间管理

试验开始于2008年10月,设置普通翻耕(CT-)、普通免耕(NT-)、翻耕秸秆还田(CT+)和免耕秸秆还田(NT+)4个处理,每个处理设置3个重复,共12个小区,随机排列,小区面积是 $6.25\ \text{m}^2$ 。本次实验数据选取CT-和CT+两个处理来分析。秸秆还田量为每个小区上一生长季作物收获后所有根、茎、叶的总生物量。玉米秸秆在还田时,将玉米根刨出,和茎叶一样用铡刀切成2~3 cm的小段,均匀撒在地表,小麦播种前用铁锹进行翻埋使其与土壤混合,深度为20 cm左右,小麦播种采用人工开沟撒播,玉米播种在小麦收获后直接点播。小麦和玉米的施肥量与施肥方式和当地大田一致:小麦季施肥量为 $250\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ (纯氮),分为底肥(复合肥)和追肥(尿素),两种肥料按照纯氮量1:1分两次施入,底肥在种植小麦时施入,追肥在返青期浇水前施入,随后浇水;玉米季采用尿素,施肥量为 $250\ \text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ (纯氮),施用尿素,在大喇叭口期降水之后一次性施入。田间杂草人工拔除,病虫害防治等其他农田管理措施与当地大田常规相同。

### 1.3 测定指标及方法

#### 1.3.1 土壤 $\text{CO}_2$ 排放通量的测定

土壤 $\text{CO}_2$ 排放通量的测定采用静态箱气相色谱

法。采样箱采用组合式,由底座和箱体组成,箱体用PVC(Φ25)材料制作,箱体高度为25 cm,底座直径12 cm。在播种前将不锈钢底座插入土壤中,采样时将采样箱放置于底座上,底座凹槽用水密封,在密封后的0、5、10、15 min的时间点用注射器抽取箱内气体5 mL,用三通阀密封后,在气相色谱(安捷伦6890)上测定分析。采样箱内装有温度传感器,用以测量采样时间内箱内气体的温度变化。采样时间为上午的9:00—11:00<sup>[9]</sup>。整个采样期从小麦返青期开始到成熟期结束,每周采集1次,遇到浇水或者降雨的情况,则延期采样,因此每一年小麦季的采集样品次数不相同,采集气体同时采集土壤。

温室气体排放通量的计算方法:气体通量表示单位时间、单位面积观测箱内该气体质量的变化,其计算公式为:

$$F=M/V_0 \times P/P_0 \times T_0/T \times H \times dC_i/dt \quad (1)$$

式中: $F$ 为土壤气体通量(CO<sub>2</sub>通量单位为mg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>); $M$ 为气体的摩尔质量,g·mol<sup>-1</sup>;  $V_0$ 为标准状态下(温度273 K,气压101.3 kPa)气体摩尔体积,22.41 L·mol<sup>-1</sup>;  $T_0$ 和  $P_0$ 分别为标准状态下空气的绝对温度,K和气压,kPa; $P$ 为采样点气压,kPa; $T$ 为采样时的绝对温度,K; $dC_i/dt$ 为观测时间内箱内气体浓度随时间变化的直线斜率,正值表示排放,负值表示吸收; $H$ 为采样箱的高度。

### 1.3.2 土壤 DOC 含量的测定

土壤样品的采集时间和气体采集时间相同,采土深度为20 cm的耕层土壤,鲜土采集后,挑去作物残留物和小石子,过2 mm筛,然后称取10.00 g于白色塑料瓶中,加入50 mL蒸馏水,振荡离心,过0.45 μm的滤膜,所得澄清液为DOC浸提液<sup>[20]</sup>,在Liqui II TOC仪上测定其浓度,同时测定土壤含水量。

### 1.3.3 土壤 DOC 官能团的测定方法

将土壤DOC浸提液在紫外分光光度计(UV-2550,日本岛津)上测定其吸光度,扫描波长为仪器本身范围190~900 nm,扫描波长间隔1 nm<sup>[21]</sup>。

## 1.4 数据分析

数据采用Excel作图,SPSS12.0进行单因素方差分析(LSD最小显著法)和相关性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同处理土壤 DOC 紫外光吸收变化动态

#### 2.1.1 不同处理土壤 DOC 溶液中胺类物质的动态变化

根据土壤DOC浸提液的紫外扫描结果可知,不

同处理的DOC紫外峰值均出现在200~210 nm处,通过对比紫外光谱图可以得出,DOC溶液中含有胺类物质,分子结构以-CO-NH-官能团为主。通过测定2013—2016年不同处理土壤DOC浸提液在200~210 nm的吸光度峰值可以看出(图1),随着小麦生育期的进行,胺类物质呈现先升高后降低的趋势,在灌浆期达到最高,其吸光度值为4.8左右,在小麦成熟后,吸光度值降低,胺类物减少。不同处理的土壤DOC溶液的A<sub>210 nm</sub>值均在2~5之间,通过方差分析可知,CT-<CT+,差异显著( $P<0.05$ ),这充分说明,秸秆施入土壤能增加土壤DOC中的胺类物质含量。

#### 2.1.2 不同处理土壤 DOC 溶液中芳香族化合物的含量动态

254 nm或280 nm波长处的吸收值能较好地反映DOC分子中芳香族化合物包括具有不饱和C=C结构的一类物质,吸光度值越大,芳香族化合物的含量越高,其中含有取代基的苯环和多酚中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁也发生在此处。如图2所示,2014—2016年小麦季土壤DOC的A<sub>280 nm</sub>值变化趋势大致相同,从返青期开始逐渐上升后缓慢降低,在灌浆期最高,为3.7,玉米成熟后,吸光度降低,和返青期大致相同,这也反应了土壤DOC组分中芳香族化合物含量的变化。而2013年的吸光度值出现波动变化,这可能是降水导致的,由于降水次数频繁,每次降水之后采样,土壤水分含量较高,所以出现波动变化。秸秆还田土壤DOC的A<sub>280 nm</sub>值显著高于无秸秆还田土壤DOC的A<sub>280 nm</sub>值( $P<0.05$ ),由此表明,秸秆的施入提高了土壤DOC组分中芳香族化合物所占的比例,芳香族含量升高,2013年增加幅度为22%,2014年为21.8%,2015年为16.8%,2016年为12.2%。

#### 2.1.3 不同处理土壤 DOC 溶液分子质量的动态

250 nm和365 nm处的吸光度值比反应DOC的分子状况,A<sub>2</sub>/A<sub>3</sub>越大,DOC的平均分子量越小,团聚化程度越低。如图3所示,土壤A<sub>2</sub>/A<sub>3</sub>值也是动态变化的,随着小麦生长先升高后降低,在成熟期达到稳定状态,A<sub>2</sub>/A<sub>3</sub>在灌浆期达到最高。通过方差分析可知,2013—2016年小麦季土壤DOC溶液的A<sub>2</sub>/A<sub>3</sub>比值的平均值为:CT->CT+,差异显著( $P<0.05$ ),土壤团聚化程度增加幅度为2013年9%,2014年10%,2015年12.9%,2016年14.9%,由此可以看出,秸秆的加入有利于增大土壤DOC分子量,以结构复杂脂肪侧链较少的大分子物质为主,而且随着年份的增加,土壤中形成的大分子物质越来越多,土壤结构越来越稳定。

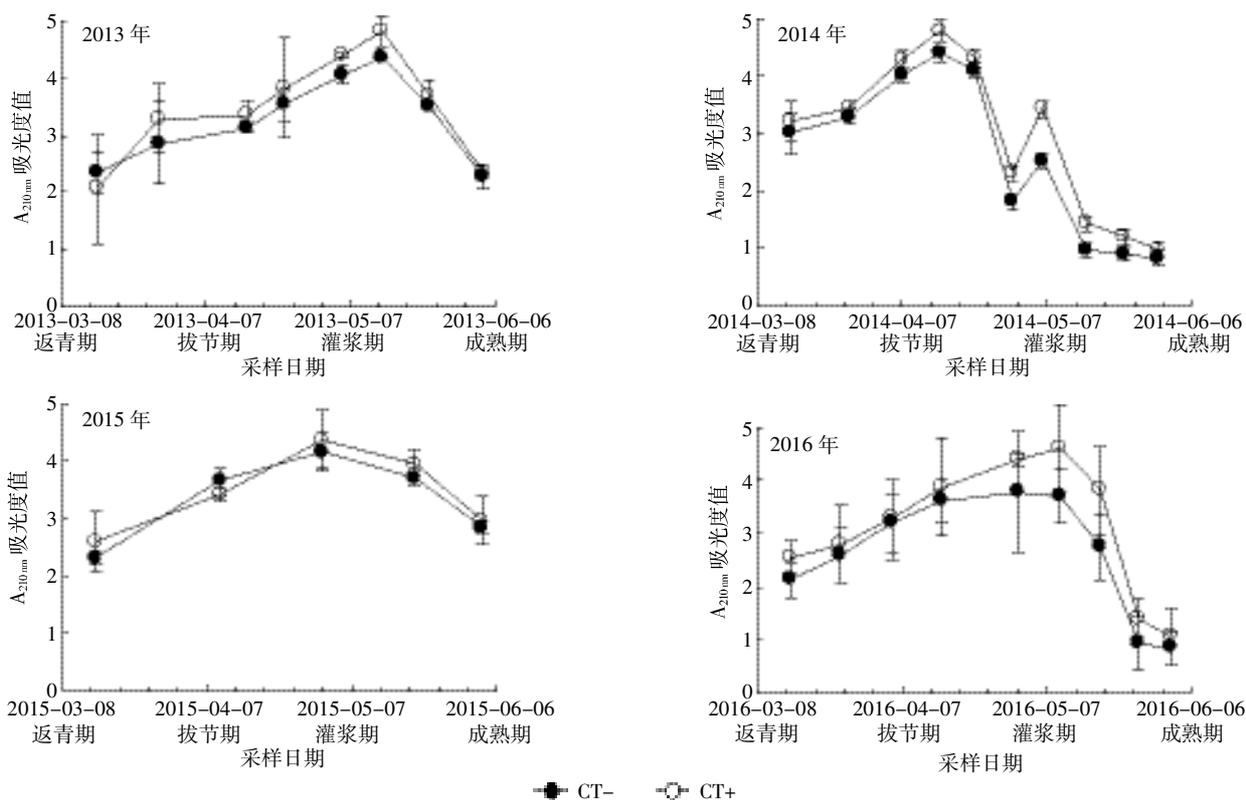


图1 不同处理下土壤 DOC 溶液苯胺类物质的吸光度

Figure 1 Absorbance of aniline in DOC under different treatments

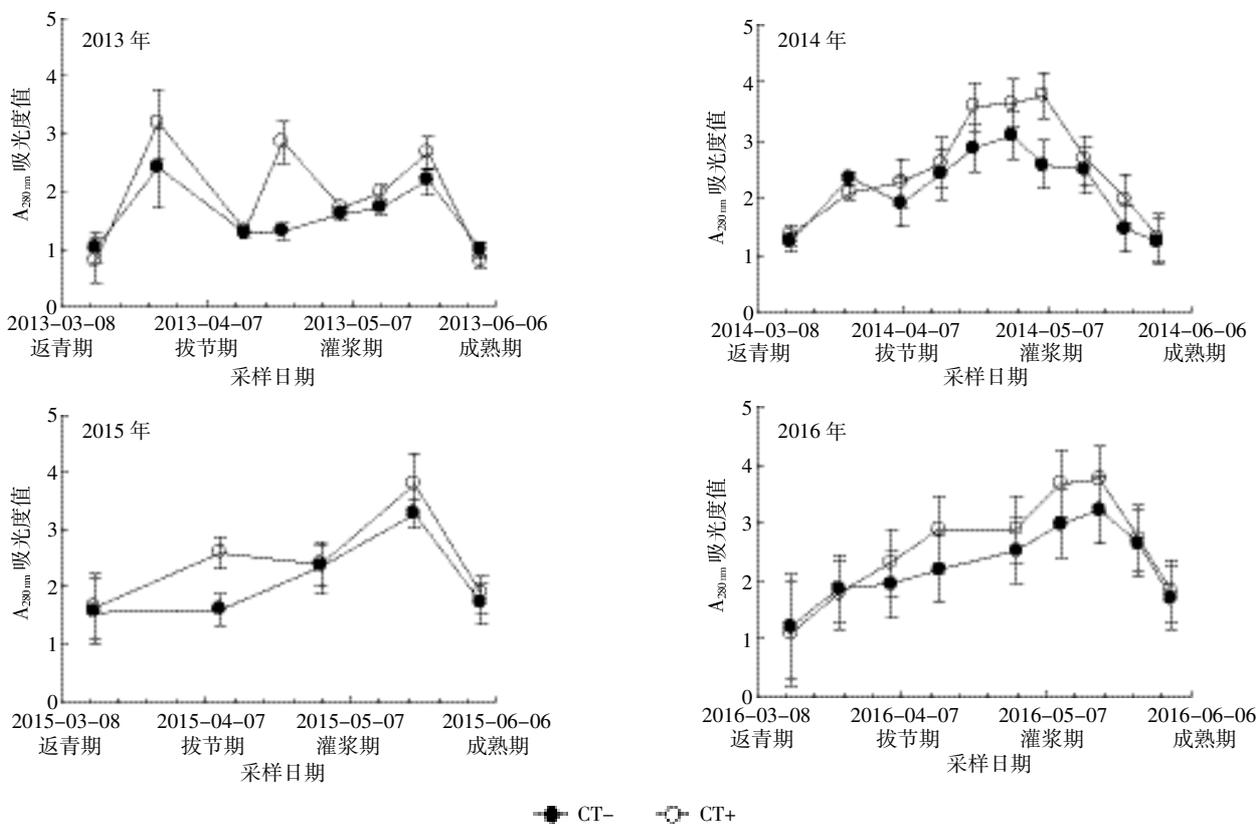


图2 不同处理土壤 DOC 溶液芳香族化合物的吸光度

Figure 2 Absorbance of aromatic compounds in DOC under different treatments

## 2.2 不同处理土壤 DOC 含量和 CO<sub>2</sub> 排放通量的动态

### 2.2.1 不同处理土壤 CO<sub>2</sub> 排放通量的动态

由图4可知,在小麦的整个生育期内,2013—2016年土壤CO<sub>2</sub>排放通量均为先升高后降低的趋势,在小麦灌浆期达到排放顶峰,后逐渐降低。秸秆不还田处理的土壤CO<sub>2</sub>排放总量为:2013年277 888.6 kg·hm<sup>-2</sup>、2014年276 802.2 kg·hm<sup>-2</sup>、2015年285 304.1 kg·hm<sup>-2</sup>、2016年362 917 kg·hm<sup>-2</sup>。最高排放峰值为2016年,其次为2015年、2014年,最小为2013年。秸秆还田处理的土壤CO<sub>2</sub>排放总量分别为:2013年310 166.6 kg·hm<sup>-2</sup>、2014年318 309.9 kg·hm<sup>-2</sup>、2015年340 721.6 kg·hm<sup>-2</sup>、2016年426 500.9 kg·hm<sup>-2</sup>。排放峰值依然是2016年最高,2013年最低,通过比较平均排放通量可知,2013—2016年秸秆还田比不还田土壤呼吸速率分别增加了11%、15%、19%和17%,这充分表明,秸秆施入可以增加土壤CO<sub>2</sub>排放通量,并且随着还田年份的增加,CO<sub>2</sub>排放速率越高,排放总量越大。

### 2.2.2 不同处理土壤 DOC 含量的动态

从图5可以看出,土壤DOC含量随小麦的生长逐渐升高,在灌浆期达到最大,后逐渐降低。2013年

的土壤DOC含量的最高值为:秸秆不还田处理333 mg·kg<sup>-1</sup>、秸秆还田处理355 mg·kg<sup>-1</sup>;2014年最高值为:秸秆不还田处理368 mg·kg<sup>-1</sup>、秸秆还田处理384 mg·kg<sup>-1</sup>;2015年的最高值为:秸秆不还田处理352 mg·kg<sup>-1</sup>、秸秆还田处理398 mg·kg<sup>-1</sup>;2016年的最高值为:秸秆不还田处理364 mg·kg<sup>-1</sup>、秸秆还田处理395 mg·kg<sup>-1</sup>;通过计算和方差分析,与不还田相比,2013年秸秆还田土壤DOC含量增加了25.4%,2014年增加了20.7%,2015年增加了11%,2016年增加了23.3%;由此可以得出,秸秆还田土壤的DOC含量要显著高于不还田土壤。

### 2.3 土壤 CO<sub>2</sub> 排放、DOC 浓度和紫外吸光度值之间的关系

由表1可知,2013—2016年土壤CO<sub>2</sub>排放通量和DOC含量与A<sub>210nm</sub>、A<sub>280nm</sub>、A<sub>2</sub>/A<sub>3</sub>之间有显著相关性( $P < 0.05$ ),其中,DOC含量与CO<sub>2</sub>排放通量系数最高,为0.86( $P < 0.05$ ),这表明CO<sub>2</sub>的排放与DOC含量密切相关;DOC含量与A<sub>280nm</sub>的相关系数为0.78( $P < 0.05$ )、与A<sub>210nm</sub>的相关系数为0.58( $P < 0.05$ ),这表明芳香族化合物和苯胺类物质是DOC组分的重要组成

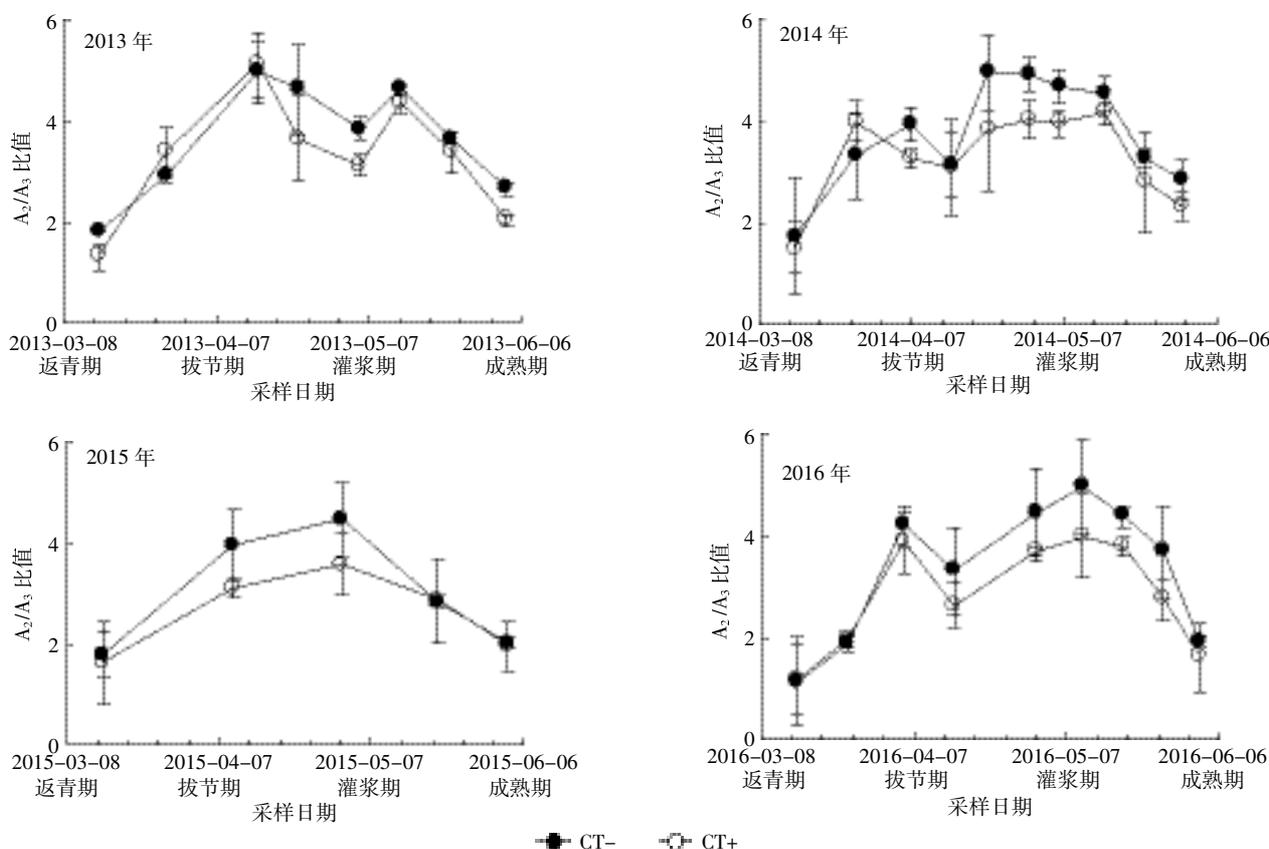


图3 不同处理下土壤DOC溶液分子质量动态变化

Figure 3 Dynamic changes of molecular weight in DOC of soil under different treatments

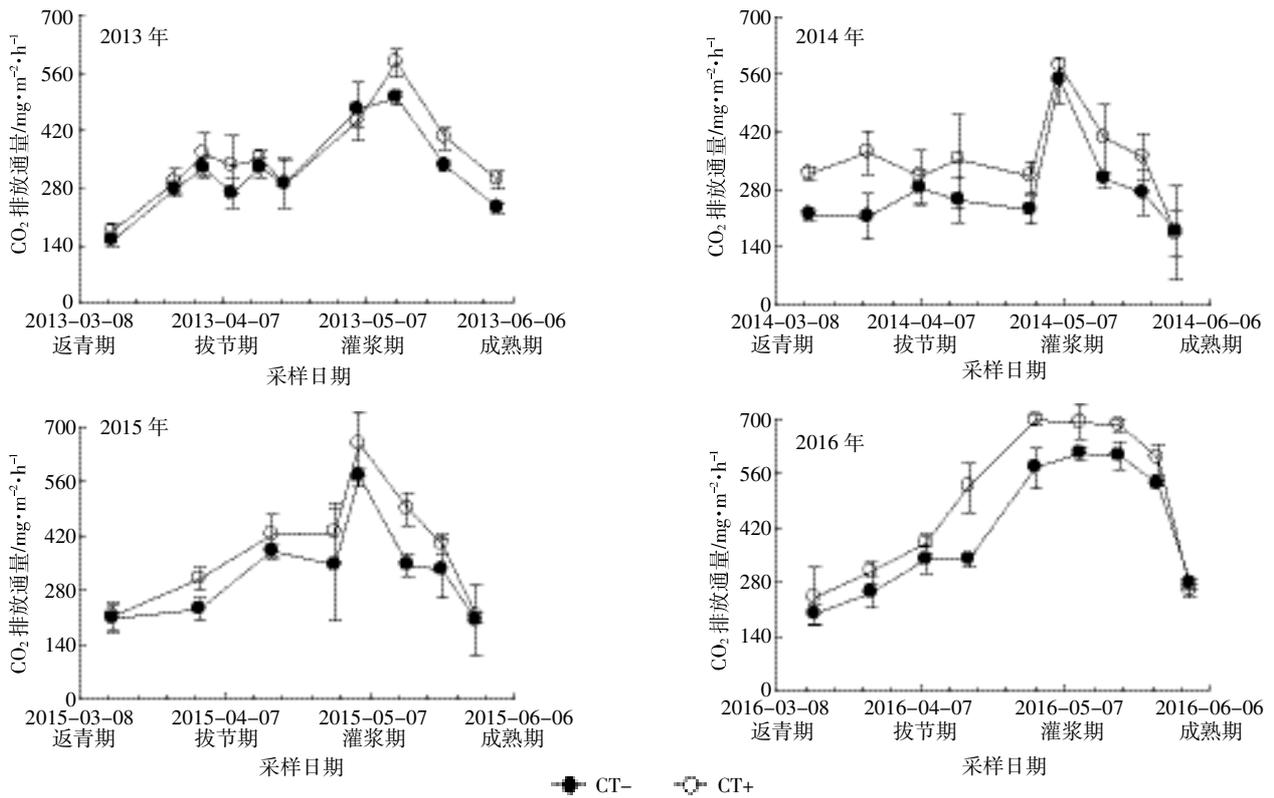


图 4 不同耕作措施下土壤 CO<sub>2</sub> 排放通量动态变化

Figure 4 Dynamic changes of CO<sub>2</sub> emissions from soils under different treatments

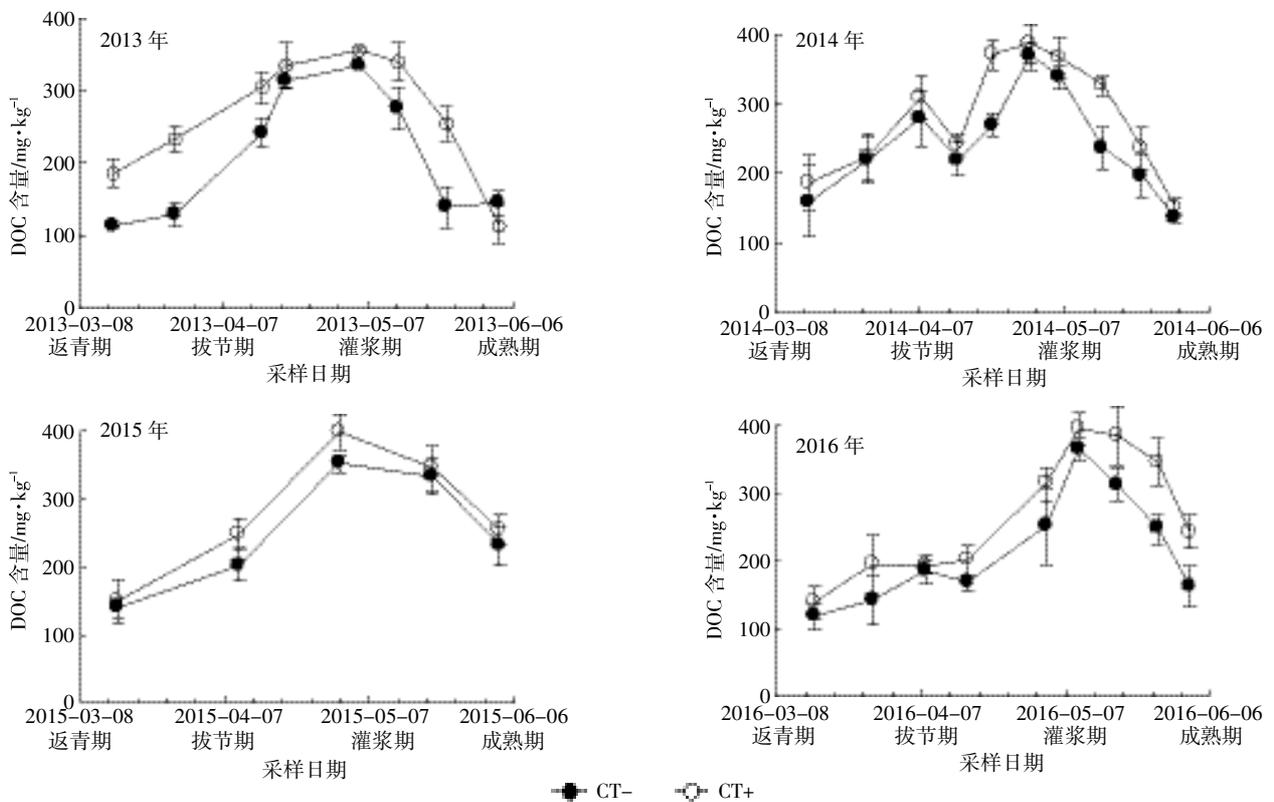


图 5 不同处理下土壤 DOC 含量的排放动态

Figure 5 Dynamic changes of DOC concentrations in soils under different treatments

表1 2013—2016年土壤CO<sub>2</sub>排放通量与紫外吸光度之间的相关性Table 1 Correlation between soil CO<sub>2</sub> emission flux and DOC UV absorbance

<i>r</i>	CO <sub>2</sub>	DOC	A <sub>210 nm</sub>	A <sub>280 nm</sub>	A <sub>2</sub> /A <sub>3</sub>
CO <sub>2</sub>	1				
DOC	0.86*	1			
A <sub>210</sub>	0.62*	0.58*	1		
A <sub>280</sub>	0.73*	0.78*	0.55	1	
A <sub>2</sub> /A <sub>3</sub>	0.63*	0.69*	0.46	0.64*	1

注:\*为显著相关性( $P < 0.05$ )

部分,DOC分子结构中含有苯环和H-N-C=O结构,以苯环结构为主;DOC含量与A<sub>2</sub>/A<sub>3</sub>的相关系数为0.69( $P < 0.05$ ),A<sub>2</sub>/A<sub>3</sub>与A<sub>280 nm</sub>的相关系数为0.64( $P < 0.05$ ),这表明,DOC分子质量与DOC含量密切相关,DOC的分子质量和腐殖化程度取决于DOC分子中芳香族化合物的含量,芳香族化合物含量越高,DOC分子的腐殖化程度越大,分子结构越复杂;CO<sub>2</sub>的排放通量与A<sub>210 nm</sub>、A<sub>280 nm</sub>、A<sub>2</sub>/A<sub>3</sub>均有显著相关性,这表明胺类物质、芳香族化合物会对CO<sub>2</sub>的排放产生重要影响。

### 3 讨论

#### 3.1 秸秆还田对土壤DOC紫外A<sub>210 nm</sub>、A<sub>280 nm</sub>、A<sub>2</sub>/A<sub>3</sub>吸光度值的影响

秸秆还田和不还田土壤DOC溶液均在200~210 nm处出现峰值,其原因是DOC组分中胺类物质(-CO-NH-结构)发生了n→σ\*电子跃迁。有研究表明,施入氮肥可增加土壤DOC组分中胺类物质的含量<sup>[16,22]</sup>,常单娜等<sup>[16]</sup>在研究西北灌漠土长期不同施肥改变土壤可溶性有机质的化学及光谱学特性时指出,化肥和有机肥都可增加土壤DOC中的胺类物质,主要原因是土壤中残留的氮较多;占新华<sup>[22]</sup>在研究污泥堆肥过程中水溶性有机物光谱学变化特征的结果表明,堆肥开始时DOC中含有胺类物质,随着堆肥的进行,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>含量开始减少,芳香族化合物含量开始上升;在本实验中,通过对比不同处理土壤DOC溶液的吸光度峰值可以发现,秸秆还田显著增加了DOC中胺类物质的含量,这与前人研究结果一致<sup>[16,22]</sup>,玉米秸秆作为一种外源性有机质,含有大量的可利用性碳氮,其中的氮元素被微生物分解,一部分形成N<sub>2</sub>O释放到大气中,另一部分则残留在土壤内,与本土有机质重组,形成新的有机质分子,而DOC又是有机质重要组

成部分,因此,秸秆还田土壤的DOC分子中胺类物质显著增加;并且由于每年秸秆还田的施入,土壤中的氮素积累越来越多,DOC分子中的胺类物质含量也越来越高,年限之间也出现显著差异。

DOC在280 nm处的紫外吸光度(A<sub>280 nm</sub>)与其中结构相对复杂的芳香类化合物含量有关<sup>[23]</sup>,A<sub>280 nm</sub>的值越高,DOC分子中芳香族化合物的含量越大,芳构化程度越复杂<sup>[24]</sup>;A<sub>2</sub>/A<sub>3</sub>则表征土壤DOC的平均分子质量和土壤腐殖化程度。在本实验中,A<sub>280 nm</sub>和A<sub>2</sub>/A<sub>3</sub>有显著相关性,即芳香类化合物是土壤腐殖质形成的基础,DOC分子的芳构化程度越大,其分子质量就越大,土壤的腐殖化程度就越大。实验结果表明,2013—2016年的秸秆还田土壤DOC分子的芳香族化合物含量、DOC分子质量和土壤腐殖化程度均高于不还田处理,并且随着还田年限的增加,差异越来越显著,这与前人研究结果一致<sup>[16,23]</sup>,杨秀虹等<sup>[23]</sup>在研究红树植物凋落叶分解对土壤可溶性有机质的影响时指出,凋落叶的输入使得DOM中大分子及芳香类组分增多、团聚化程度增加,DOM的生物可降解性变小;常单娜等<sup>[16]</sup>研究不同施肥对土壤可溶性有机物的化学及结构特征的结果表明,使用有机肥能显著提高土壤DOC分子的芳香性、腐殖化程度和平均分子质量;周江敏等<sup>[25]</sup>研究秸秆施用后土壤溶解性有机质的动态变化的结果表明,秸秆施用增加土壤DOC芳香族化合物含量,而且到腐解后期阶段,木质素多酚类物质降解,芳香族化合物进一步增多,腐殖化程度越来越大。出现这些结果的原因主要与秸秆在土壤中的分解过程有关。秸秆施入土壤后,糖类、氨基酸和蛋白质等易分解物质首先被微生物分解,此阶段称为快速分解阶段,随后,第一阶段的分解产物如多酚、醌以及秸秆中木质素等难分解物质继续被微生物分解,并与本土有机质进行重组,形成新的高分子物质,倪文海等<sup>[26]</sup>曾指出,秸秆腐解到180 d之后时,烷基化合物、有机酸、酰胺成分以及糖类等小分子物质以芳香环为核心发生聚合反应,因此,秸秆还田土壤DOC的芳构化程度和分子质量要高于不还田土壤,秸秆还田更利于土壤腐殖质的形成,分子结构也相对复杂。

#### 3.2 土壤CO<sub>2</sub>排放通量与DOC结构特征官能团组分之间的关系

目前,很多学者研究了土壤CO<sub>2</sub>排放通量和土壤DOC含量之间的相关性,结果表明,CO<sub>2</sub>排放通量与DOC含量显著相关<sup>[5,27]</sup>;也有学者在研究DOC结构特征时发现,DOC浓度和芳香族化合物含量呈显著正

相关<sup>[9,28]</sup>,杨玉盛等<sup>[14]</sup>在研究森林凋落物林中的有机物紫外光谱特征指出, $A_{200\text{nm}}$ 处的吸光度值可用来估算 DOC 浓度( $R^2>0.9$ ),周焱等<sup>[29]</sup>在研究武夷山不同海拔土壤 DOC 浓度及紫外光谱特征时指出, $A_{230\text{nm}}$ 可估测 DOC 的浓度值;通过分析以上研究的结果,DOC 的官能团浓度和  $\text{CO}_2$  排放通量之间也存在一定的相关性,本次实验结果也得出此结论。在本次实验中, $\text{CO}_2$  排放通量不仅和 DOC 含量呈显著正相关,并且与 DOC 组分中的胺类和芳香族化合物的含量也显著相关,这充分说明土壤  $\text{CO}_2$  的排放与 DOC 组分中的芳香族化合物和胺类物质密切相关。出现此种现象是由芳香族化合物的结构特征导致的,芳香族化合物主要是指含有  $\text{C}=\text{C}$  双键的物质,有研究表明 DOC 中含有大量的碳水化合物、芳香族碳和含氮物质(有机胺、氨基酸、多肽等),并且某些含氮物质的官能团是以取代基的方式连接到碳链上的<sup>[12]</sup>。在小麦生长季内,由于氮肥的施入和温度的升高,土壤原有有机质被微生物分解,释放出大量的  $\text{CO}_2$ ,此时被分解的原土有机质中的 DOC 也会被分解,芳香族碳结构会改变,可能此时释放出的  $\text{CO}_2$  就来源于芳香族碳,由于此时处于有机质的分解阶段,因此,土壤中总的 DOC 含量、芳香族化合物和胺类物质升高,分子质量减小;到了小麦生长后期,土壤呼吸逐渐减弱,DOC 含量减低,芳香族碳和胺类物质减小,此时,土壤有机质处于重组阶段,DOC 的平均分子质量增大;从长期秸秆还田的效果来看,由于秸秆的施入增加了土壤有机碳的积累,因此  $\text{CO}_2$  排放通量、DOC 含量以及芳香族碳和胺类物质的含量均增加,这与常单娜等研究结果一致<sup>[16]</sup>,但是  $\text{CO}_2$  中的碳分别来源于芳香族碳和胺类物质的比例还需要对其进行标记测定。

#### 4 结论

(1)不管秸秆还田土壤还是不还田土壤,其 DOC 分子结构中含有  $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$  和苯环这 3 种官能团。

(2)秸秆还田土壤 DOC 组分中的胺类物质( $-\text{CO}=\text{NH}-$ )和芳香族化合物(苯环、 $-\text{C}=\text{C}-$ )的比例要高于不还田土壤,并且 DOC 的平均分子质量、团聚化程度和结构的复杂性也高于不还田土壤。

(3)土壤的  $\text{CO}_2$  排放通量与 DOC 含量及官能团的吸光度值有显著的正相关性,DOC 组分中胺类物质和芳香族化合物的含量是影响  $\text{CO}_2$  排放的重要因素,其含量越高, $\text{CO}_2$  排放通量越大。

#### 参考文献:

- [1] Kalbitz K, Solinger S, Park J H, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review[J]. *Soil Science*, 2000, 165(4): 277-304.
- [2] 李玲,仇少君,刘京涛. 土壤溶解性有机碳在陆地生态系统碳循环中的作用[J]. *应用生态学报*, 2012, 23(5): 1407-1414.  
LI Ling, QIU Shao-jun, LIU Jing-tao. Roles of soil dissolved organic carbon cycling of terrestrial ecosystems: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2012, 23(5): 1407-1414.
- [3] 高忠霞,周建斌,王祥,等. 不同培肥处理对土壤溶解性有机碳含量及特性的影响[J]. *土壤学报*, 2010, 47(1): 115-121.  
GAO Zhong-xia, ZHOU Jian-bin, WANG Xiang, et al. Effects of different fertilizer treatments on content and characteristics of dissolved organic carbon in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(1): 115-121.
- [4] 李忠佩,张桃林,陈碧云. 可溶性有机碳的含量动态及其与土壤有机碳矿化的关系[J]. *土壤学报*, 2004, 41(4): 544-552.  
LI Zhong-pei, ZHANG Tao-lin, CHEN Bi-yun. Dynamics of soluble organic carbon and its relation to mineralization of soil organic carbon[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(4): 544-552.
- [5] 陈涛,郝晓晖,杜丽君,等. 长期施肥对水稻土土壤有机碳矿化的影响[J]. *应用生态学报*, 2008, 19(7): 1494-1500.  
CHEN Tao, HAO Xiao-hui, DU Li-jun, et al. Effects of long-time fertilization on paddy soil organic carbon on mineralization[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008, 19(7): 1494-1500.
- [6] Li M, Peng C, Wang M, et al. The carbon flux of global rivers: A re-evaluation of amount and spatial patterns[J]. *Ecological Indicators*, 2017, 80: 40-51.
- [7] Hagedorn F, Machwitz M. Controls on dissolved organic matter leaching from forest litter grown under elevated atmospheric  $\text{CO}_2$ [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, 39(7): 1759-1769.
- [8] Nóbrega G N, Ferreira T O, Siqueira Neto M, et al. Edaphic factors controlling summer (rainy season) greenhouse gas emissions ( $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ ) from semiarid mangrove soils (NE-Brazil)[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 542: 685-693.
- [9] Vignudelli S, Santinelli C, Murrù E, et al. Distributions of dissolved organic carbon (DOC) and chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in coastal waters of the northern Tyrrhenian Sea (Italy)[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2004, 60(1): 133-149.
- [10] Magee B R, Lion L W, Lemley A T. Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of pheanthrene in porous media[J]. *Environ Sci & Tec*, 1991, 25(2): 323-331.
- [11] 周江敏,代静玉,潘根兴. 应用光谱分析技术研究土壤水溶性有机质的分组及其结构特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(9): 1060-1065.  
ZHOU Jiang-min, DAI Jing-yu, PAN Gen-xing. Fractionation and spectroscopic property of dissolved organic matters in soils[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 24(9): 1060-1065.
- [12] 代静玉,秦淑平,周江敏. 土壤中溶解性有机质分组组分结构特征研究[J]. *土壤学报*, 2004, 41(5): 721-727.  
DAI Jing-yu, QIN Shu-ping, ZHOU Jiang-min. Structural characteris-

- tics of dissolved organic matter fractions extracted from soils different in land use[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(5):721-727.
- [13] 蒋友如, 盛浩, 王翠红, 等. 湘东丘陵区4种林地深层土壤溶解性有机碳的数量和光谱特征[J]. *亚热带资源与环境学报*, 2014, 9(3):61-67.
- JIANG You-ru, SHENG Hao, WANG Cui-hong, et al. Dissolved organic carbon in deep forest soil horizon in eastern Hunan Province: Amount and ultraviolet-visible spectroscopic features[J]. *Journal of Subtropical Resources and Environment*, 2014, 9(3):61-67.
- [14] 杨玉盛, 林瑞余, 李庭波, 等. 森林凋落物淋溶中的溶解有机物与紫外-可见光谱特征[J]. *热带亚热带植物学报*, 2004, 12(2):124-128.
- YANG Yu-sheng, LIN Rui-yu, LI Ting-bo, et al. Ultraviolet-visible spectroscopic characteristics of dissolved organic matter released from forest litterfall[J]. *Journal of Tropical and Subtropical Botany*, 2004, 12(2):124-128.
- [15] 张甲坤, 曹军, 陶澍. 土壤水溶性有机物的紫外光谱特征及地域分异[J]. *土壤学报*, 2003(1):118-122.
- ZHANG Jia-kun, CAO Jun, TAO Shu. Spatial variation of UV-VIS spectroscopy of water soluble organic carbon in eastern China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003(1):118-122.
- [16] 常单娜, 曹卫东, 包兴国, 等. 西北荒漠土长期不同施肥改变土壤可溶性有机质的化学及光谱学特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(1):220-225.
- CHANG Dan-na, CAO Wei-dong, BAO Xing-guo, et al. Long-term different fertilization changed the chemical and spectrum characteristics of DOM of the irrigation-desert soil in north-western China[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(1):220-225.
- [17] 李鸣晓, 何小松, 刘骏, 等. 鸡粪堆肥水溶性有机物特征紫外吸收光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010(11):3081-3085.
- LI Ming-xiao, HE Xiao-song, LIU Jun, et al. Study on the characteristic UV absorption parameters of dissolved organic matter extracted from chicken manure during composting[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(11):3081-3085.
- [18] Li D, He X, Xi B. Study on UV-visible spectra characteristic of dissolved organic matter during municipal solid waste composting[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 878:840-849.
- [19] 秦越, 李彬彬, 武兰芳. 不同耕作措施下秸秆还田土壤CO<sub>2</sub>排放与溶解性有机碳的动态变化及其关系[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(7):1442-1449.
- QIN Yue, LI Bin-bin, WU Lan-fang. Dynamics and interrelationship of CO<sub>2</sub> emissions and dissolved organic carbon in soils with crop residue retention under different tillage practices[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(7):1442-1449.
- [20] Dz Y, Dj W, Rj S, et al. N mineralization as affected by long-term N fertilization and its relationship with crop N uptake[J]. *Pedosphere*, 2006, 16:125-130.
- [21] 魏自民, 席北斗, 赵越, 等. 生活垃圾微生物堆肥水溶性有机物光谱特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 21(4):735-738.
- WEI Zi-min, XI Bei-dou, ZHAO Yue, et al. Study on fluorescence characteristics of dissolved organic matter during municipal solid wastes composting with inoculation microbes[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 21(4):735-738.
- [22] 占新华, 周立祥, 沈其荣, 等. 污泥堆肥过程中水溶性有机物光谱学变化特征[J]. *环境科学学报*, 2001, 21(4):470-474.
- ZHAN Xin-hua, ZHOU Li-xiang, SHEN Qi-rong, et al. The spectroscopic changes characterizations of dissolved organic matter during composting sludge[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21(4):470-474.
- [23] 杨秀虹, 彭琳婧, 李适宇, 等. 红树植物凋落叶分解对土壤可溶性有机质的影响[J]. *生态环境学报*, 2013, 22(6):924-930.
- YANG Xiu-hong, PENG Lin-jing, LI Shi-yu, et al. Effect of mangrove leaf litter decomposition on soil dissolved organic matter[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(6):924-930.
- [24] Kalbitz K, Schmerwitz J, Schwesig D, et al. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties[J]. *Geoderma*, 2003, 113(3/4):273-291.
- [25] 周江敏, 陈华林, 唐东民, 等. 秸秆施用后土壤溶解性有机质的动态变化[J]. *植物营养与肥料学报*, 2008, 4(14):678-684.
- ZHOU Jiang-min, CHEN Hua-lin, TANG Dong-min, et al. Dynamic changes of dissolved organic matter in the soils amended with rice straw[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2008, 4(14):678-684.
- [26] 倪文海, 刘欢, 刘振涛, 等. 水稻秸秆腐解过程溶解性有机质红外光谱研究[J]. *土壤*, 2013, 45(2):220-226.
- NI Wen-hai, LIU Huan, LIU Zhen-tao, et al. Study on Fourier-transform infrared spectra of dissolved organic matters extracted from rice straw at different decay stages[J]. *Soil*, 2013, 45(2):220-226.
- [27] 李永夫, 姜培坤, 刘娟, 等. 施肥对毛竹林土壤水溶性有机碳氮与温室气体排放的影响[J]. *林业科学*, 2010, 46(12):165-170.
- LI Yong-fu, JIANG Pei-kun, LIU Juan, et al. Effect of fertilization on water-soluble organic C, N, and emission of greenhouse gases in the soil of *Phyllostachys edulis* stands[J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2010, 46(12):165-170.
- [28] 陈武荣, 刘勤, 禹洪双, 等. 长期不同施肥处理水稻土溶解性有机质组分含量及其特性研究[J]. *水土保持学报*, 2010, 24(6):111-116.
- CHEN Wu-rong, LIU Qin, YU Hong-shuang, et al. Fractions and characteristics of dissolved organic matter in long-term fertilization paddy soils[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(6):111-116.
- [29] 周焱, 傅丽娜, 阮宏华, 等. 武夷山不同海拔土壤水溶性有机物的紫外-可见光谱特征[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2008, 32(4):23-27.
- ZHOU Yan, FU Li-na, RUAN Hong-hua, et al. Ultraviolet-visible spectroscopic characteristics of soil water-soluble organic matter with an elevation gradient in Wuyi Mountain[J]. *Journal of Nanjing Forestry University(Natural Sciences Edition)*, 2008, 32(4):23-27.