

氮肥施用和秸秆还田对东北地区褐土稳定性有机碳的影响

黄磊, 张然, 陈雅丽, 牛翠云, 翁莉萍, 马杰, 李永涛, 张哲

引用本文:

黄磊, 张然, 陈雅丽, 牛翠云, 翁莉萍, 马杰, 李永涛, 张哲. 氮肥施用和秸秆还田对东北地区褐土稳定性有机碳的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(3): 581–589.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0267>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氮肥深施对免耕稻田土壤有机质化学特性和胞外酶活性的影响

樊代佳, 李成芳, 曹凑贵

农业环境科学学报. 2021, 40(3): 621–630 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1125>

秸秆还田对麦玉系统土壤有机碳稳定性的影响

王学霞, 张磊, 梁丽娜, 宋宁宁, 刘东生, 王甲辰

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1774–1782 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0010>

长期施肥对黄土旱塬农田土壤微生物量碳、氮、磷的影响

李春越, 郝亚辉, 薛英龙, 王益, 党廷辉

农业环境科学学报. 2020, 39(8): 1783–1791 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0240>

玉米秸秆不同还田方式对黑土有机碳组成和结构特征的影响

董珊珊, 窦森

农业环境科学学报. 2017, 36(2): 322–328 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1131>

秸秆和秸秆炭对黑土肥力及氮素矿化过程的影响

朱兴娟, 李桂花, 涂书新, 杨俊诚, 郭康莉, 冀拯宇, 刘晓, 张建峰, 姜慧敏

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2785–2792 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0165>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

黄磊, 张然, 陈雅丽, 等. 氮肥施用和秸秆还田对东北地区褐土稳定性有机碳的影响[J]. 农业环境科学学报, 2024, 43(3): 581–589.

HUANG L, ZHANG R, CHEN Y L, et al. Effects of nitrogen fertilizer application and straw returning on stable organic carbon of cinnamon soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2024, 43(3): 581–589.



开放科学 OSID

氮肥施用和秸秆还田对东北地区褐土稳定性有机碳的影响

黄磊¹, 张然¹, 陈雅丽¹, 牛翠云¹, 翁莉萍^{1*}, 马杰¹, 李永涛², 张哲³

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642; 3. 辽宁省农业科学院/国家农业环境阜新观测实验站, 辽宁 阜新 123100)

摘要:为探究长期施用氮肥和秸秆还田措施下农田土壤总有机碳(TOC)的稳定性,以辽宁省国家农业环境阜新观测实验站连续8 a施肥的定位试验田为研究对象,采用有机质酸碱提取和密度分级实验、金属氧化物形态提取实验、碳14定年和次氯酸钠氧化实验等手段,系统研究了长期施用氮肥和秸秆下农田土壤TOC的含量、化学组成及其年龄特征。结果表明:相对于对照组(不施氮肥),单施氮肥处理组的TOC含量降低了5.5%,而氮肥配施秸秆组则升高了2.8%,但两个处理土壤碳氮比均高于对照。随着氮肥和秸秆的加入,土壤有机质酸碱可提取部分的总占比降低,其中胡敏酸从63.6%降低到49.5%,酸碱不可提取部分(即胡敏素)的占比升高(25.9%~39.0%);各处理间土壤TOC的轻、重组分级没有显著差异,均以重组有机碳为主要成分,占TOC的62.3%±0.4%。同时,重组分中可提取的碳和铁铝的比值非常低,表明重组分里的土壤有机质除了与铁铝氧化物结合之外,很可能大部分以团聚或者包被的形式与黏土结合。碳14定年结果显示,3个处理组中土壤的年龄在距今2 000 a左右,试验区农田土壤以长期稳定有机碳为主。研究表明,氮肥施用和秸秆还田向土壤中增加新有机碳,增加了土壤中矿质结合的胡敏素类有机质;而所产生的激发效应导致土壤中部分原有的稳定有机碳降解,减少了腐植酸类有机质。新增有机碳的不稳定性及激发效应导致的原有稳定有机碳的降解,制约了氮肥施用和秸秆还田对土壤TOC累积的贡献。

关键词:氮肥;秸秆;褐土;稳定性有机碳

中图分类号:S153.6 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2024)03-0581-09 **doi:**10.11654/jaes.2023-0267

Effects of nitrogen fertilizer application and straw returning on stable organic carbon of cinnamon soil

HUANG Lei¹, ZHANG Ran¹, CHEN Yali¹, NIU Cuiyun¹, WENG Liping^{1*}, MA Jie¹, LI Yongtao², ZHANG Zhe³

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China; 3. Liaoning Academy of Agricultural Sciences/Fuxin Agricultural Environment and Farmland Conservation Scientific Observation Experimental Station, Fuxin 123100, China)

Abstract: In this study, the effects of nitrogen(N) fertilization and straw returning on the content, fractions and stability of soil total organic carbon(TOC) were investigated. Soil samples were taken from Fuxin Agricultural Environment and Farmland Conservation Scientific Observatory Experimental Station in Liaoning Province, China, where the treatments were continuously maintained for eight years. The soil samples were analyzed using methods such as acid-base extraction, density separation, metal hydroxide extraction, ¹⁴C dating, and chemical oxidation. The results showed that, in comparison with the control, apply only N fertilization(N1) decreased TOC content by 5.5%, whereas N fertilization in combination with straw returning(NS) increased TOC content by 2.8%. In both the N1 and NS treatment,

收稿日期:2023-04-07 录用日期:2023-06-12

作者简介:黄磊(1998—),男,河北邯郸人,硕士研究生,从事土壤有机碳的稳定性研究。E-mail:756397104@qq.com

*通信作者:翁莉萍 E-mail:liping.weng@wur.nl

基金项目:天津市自然科学基金项目(22JCYBJC00490);农业基础性长期性科技工作国家农业环境数据中心观测监测任务(NAES034AE02)

Project supported: Natural Science Foundation of Tianjin, China (22JCYBJC00490); Observation and Monitoring Task of National Agricultural Environment Data Center for Basic and Long-term Agricultural Science and Technology Work (NAES034AE02)

the carbon and nitrogen ratio was higher than that of the control. Upon N1 and NS, the fraction of acid-base extractable soil organic carbon (SOC) decreased, in which the fraction of humic acid (HA) decreased from 63.6% to 49.5%. Correspondingly, the acid-base non-extractable humin fraction increased by 25.9%–39.0%. There was no significant difference in the proportion of the light and heavy fraction of SOC between treatments. The heavy fraction was dominant, accounting for $62.3\% \pm 0.4\%$ of TOC. The ratios of extractable C to Fe and Al was very low, indicating that, besides oxides bound to Fe and Al, most SOC in the heavy fraction was associated with clay as coagulates and coating. ^{14}C dating showed that the average age of TOC in these soils was around 2 000 years old. Overall, the long-term stable SOC dominated in these soils. Due to the addition of new organic carbon, the application of N and straw increased the mineral-associated humin-like SOC. However, because of the priming effect, a fraction of original stable SOC was decomposed, leading to a decrease of fulvic acid-like SOC. The instability of newly added organic carbon and the degradation of stable SOC stimulated by the priming effect limited the contribution of N1 and NS to TOC accumulation.

Keywords: nitrogen fertilizer; straw; cinnamon soil; stable organic carbon

随着人口和经济的增长,大气中二氧化碳浓度逐年升高,温室效应带来的气候变化问题日渐凸显,威胁人类生存环境,因而全球碳循环研究越来越受到重视^[1]。土壤碳库作为陆地生态系统碳库中重要的组成部分,其中约2/3是有机碳,截至21世纪初,碳储量已经超过了大气及植被的碳储量之和^[2]。另外,作为农田土壤质量的重要指标,土壤总有机碳(TOC)含量在保持土壤物理、化学以及生物性质,改善土壤质量和提高作物产量方面具有重要作用^[3]。我国农田耕层土壤TOC含量平均为 $10 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,与欧美发达国家 $25 \sim 45 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的平均水平相比还有很大差距,甚至部分地区的土壤TOC含量还出现逐年下降的趋势^[4]。土壤TOC的含量、组分以及稳定性除了受土壤自身特性和外在环境因子影响之外,人为活动包括田间管理措施也对其有显著的影响^[5]。

肥料施用作为农田中维持作物产量和生产力不可或缺的田间管理措施,在影响土壤理化性质的同时,对土壤TOC的含量及稳定性影响巨大。有研究表明,施用无机肥一般会使土壤中有机碳的含量明显增加^[6–8]。土壤中有机碳累积的变化是有机碳输入和降解速率变化的综合结果。前人指出,施用氮肥可以促进作物生长,进而增加土壤中有机碳的投入^[9]。Yue等^[10]的Meta分析显示,氮肥施用可以增加20.1%植物中的碳。而关于氮肥对有机质的降解影响则有不同观点。有研究认为,氮肥的施用会增加土壤中残留的氮,解除化学计量上对微生物生长的限制,加速有机碳矿化^[11–13]。而另有观点认为,施用氮肥可以抑制土壤微生物对稳定性有机碳中的氮进行挖掘(Nitrogen mining)^[14],或者通过提高有机碳的腐殖化进程来促进有机碳的积累^[6–8]。Yue等^[10]的研究显示,虽然氮肥施用平均增加了8.2%土壤TOC,但导致土壤微生物碳减少。虽然大部分结果显示氮肥最终增加了

土壤TOC的累积,但也有研究指出氮投入降低了土壤TOC含量^[11]。

作为农田固碳减排最有效的措施之一,秸秆还田同样也会对土壤TOC的含量和稳定性产生影响。多数研究发现,秸秆还田提高了土壤TOC的含量^[15–18]。如Zhang等^[8]发现,与单施化肥相比,秸秆还田使土壤TOC含量提高了34%~56%,Li等^[7]也观察到秸秆还田后,土壤TOC的含量和活性碳组分显著增加,这是因为秸秆还田除了增加外源有机物投入,在其进入土壤后还会以胶结物质出现在团聚体的形成过程中,从而增加大团聚体的含量,对土壤团聚体构成和改善发挥重要作用^[6,19]。但也有研究表明,短期秸秆还田影响了微生物活性和铁离子的络合作用,在一定程度上能降低土壤TOC稳定性^[20]。

研究施肥措施对土壤TOC影响机制的有效方法之一是对土壤TOC进行分组研究。前人指出,长期施用化肥或有机无机肥料配施会使土壤中富里酸(FA)、胡敏酸(HA)以及胡敏素(HM)的含量升高^[16]。同时,单施有机肥和化肥有机肥配施可提高土壤轻、重组有机碳的含量^[15],并增加重组有机碳在土壤TOC中的占比^[17]。当前,与土壤矿物的结合通常被认为是减缓土壤TOC降解速率的重要保护机制^[21],一些具有复杂化学结构的有机碳能够与土壤矿物结合,可以阻碍微生物对有机碳的降解,起到长期稳定的作用。因此,土壤中的重组有机碳代表与土壤矿物相结合的稳定性较强的有机碳^[22]。Fe、Al氧化物作为土壤中丰度较大的金属氧化物,具有反应活性强、比表面积大和化学亲和力高等特点,Fe、Al氧化物对土壤中有有机碳的固存有着重要意义^[21,23]。

综上所述,氮肥施用和秸秆还田对土壤碳累积的影响极其复杂,两者在增加有机碳输入的同时,还有可能刺激微生物活性从而促进有机质的分解,与此同

时秸秆的稳定性很弱,在土壤中很难长久存留。因此,本文以辽宁省国家农业环境阜新观测实验站的长期定位施肥试验为依托,通过有机质酸碱提取和密度分级实验、金属氧化物形态提取实验、碳 14 定年和次氯酸钠氧化实验等手段,研究了氮肥和秸秆还田对土壤 TOC 的含量、性质及其稳定性的影响,旨在揭示不同施肥方式对土壤中有机碳含量和稳定性的影响效应和机理,为农田土壤肥力及土壤 TOC 库的管理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集

供试土壤取自辽宁省国家农业环境阜新观测实验站(42°11'N, 121°25'E),该实验站位于阜新蒙古族自治县,当地属温带半干旱大陆性季风气候,是我国典型半干旱区,降水变率较大,旱灾频繁,“十年九旱”是该区域基本气候特征,年降水量 300~500 mm,年平均温度 7~8 ℃,无霜期 135~165 d。该区域种植制度为一年一熟制,土壤属褐土。田间定位试验开始于 2013 年秋季,选择的土壤样品包括 3 个处理,分别为:不施氮肥(CK)、春施氮肥(N1)和春施氮肥+秋季秸秆还田(NS),田间试验施肥处理如表 1 所示,所有处理均施同等数量的磷、钾肥。田间小区试验采用完全随机试验设计,每个小区设 3 个田间重复,每小区面积为 50 m²(5 m×10 m),供试作物为玉米,种植密度为 6×10⁴ 株·hm⁻²,行距为 50 cm、株距为 33.3 cm,玉米平均单产为 6 000 kg·hm⁻²,秋季收获后 NS 处理秸秆经粉碎深埋(0~30 cm)全量还田,还田量约为 9 000 kg·hm⁻²。采样时间为 2021 年 9 月,当年玉米收获前。各小区按照五点取样法采集 0~20 cm 的表层土壤混合为一个样品,将采集的土壤样品风干 2 周,除去石

头、草、树根等杂物,并将土壤研磨筛分至粒径小于 2 mm 后待测。

1.2 土壤基本理化性质

土壤 pH 按照水土质量比 10:1 均匀混合后用 pH 计(Seven Excellence, METTLER TOLEDO)测定,TOC 含量采用总有机碳分析仪(TOC-L CPH, Shimadzu)测定,全氮采用全自动定氮仪测定^[24],碳氮比为 TOC 和全氮的比值。此外,土壤的机械组成采用比重法^[25]测定,碳酸钙含量采用中和滴定法^[26]测定,土壤阳离子交换量采用三氯化六氨合钴浸提-分光光度法^[27]进行测定。

分别采用酸性草酸铵(OX)^[28]和连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠(DCB)^[29]两种不同的提取方法提取土壤中的金属氧化物和 P。提取结束后,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)(iCAP 7000, Thermo)测定提取液中 Fe、Al 和 P 的含量。

1.3 土壤 TOC 分级

根据有机碳在酸碱条件下的溶解性差异,将土壤中的有机碳分为 HM、HA、FA 和疏水中性有机质(HON)及亲水性有机酸(Hy),具体的提取步骤参见 Schmidt 等^[30]的报道。采用密度分级法,将土壤置于 1.8 g·mL⁻¹的多聚钨酸钠(SPT)溶液中,采用超声处理破碎土壤团聚体,离心分离后滤除漂浮轻组分,沉淀即为土壤中重组分。重组分有机碳含量通过总有机碳分析仪测定获得,轻组分有机碳含量为土壤 TOC 和重组分有机碳含量的差值,具体的分级方法见 Cerli 等^[31]的报道。两种分级方法的有机碳含量测定均采用总有机碳分析仪(TOC-L CPH)。重组部分采用 OX^[28]、DCB^[29]和连二亚硫酸钠-盐酸(DH)^[32]3 种方法提取 Fe、Al 氧化物,并测定 DH 提取中有机碳的含量。Fe、Al 含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定,DH 提取液中溶解性有机碳(DOC)的含量采用总有机碳分析仪测定。

1.4 土壤 TOC 稳定性

土壤 TOC 的年龄采用放射性碳(¹⁴C)定年法测定。实验前将所需用的石英玻璃管及制样工具放于高温干燥箱中 500 ℃加热 5 h,称取 5 g 过 0.15 mm 筛并通过酸处理去掉碳酸盐的土壤样品,和 20 mg CuO 粉末一同放入石英玻璃管通过加速器质谱仪(3MV TN-4130, HVEE)进行测定。

采用次氯酸钠氧化法^[33]研究土壤 TOC 的化学稳定性。将 5 g 过 0.15 mm 筛的土壤样品和 100 mL 6% NaOCl(pH=8)混合后放入恒温振荡器中振荡 2 h

表 1 田间试验各处理的施肥情况

Table 1 Fertilization of each treatment in field test

处理 Treatment	氮肥(N) Nitrogenous fertilizer/ (kg·hm ⁻²)	磷肥(P ₂ O ₅) Phosphate fertilizer/ (kg·hm ⁻²)	钾肥(K ₂ O) Potassic fertilizer/ (kg·hm ⁻²)	秸秆 Straw/ (kg·hm ⁻²)
CK	0	150	75	0
N1	240	150	75	0
NS	240	150	75	9 000

注:折合成肥料每小区施用过磷酸钙(12%) 6.25 kg,硫酸钾(51%) 7.35 kg,尿素(46%) 2.61 kg。

Note: Converted into fertilizer, 6.25 kg of calcium superphosphate (12%), 7.35 kg of potassium sulfate (51%), and 2.61 kg of urea (46%) are applied per plot.

(25 ℃, 180 r·min⁻¹), 取出后离心 10 min (3 000 r·min⁻¹)。弃掉上清液, 用蒸馏水清洗沉淀至电导率低于 40 μS·cm⁻¹, 将沉淀烘干 (105 ℃, 24 h) 并用碳氮分析仪 (Unicube, Elementar) 分析碳、氮含量。

1.5 数据处理

数据处理采用 Excel 2019, 图形的绘制在 Origin 8.5 软件中完成。

2 结果与讨论

2.1 不同施肥处理下土壤理化性质

不同施肥处理间土壤 pH 在 5.6~5.8 之间, 无显著差异 (表 2)。尿素施用导致土壤酸化的报道屡见不鲜, 尿素施入土壤后先水解生成碳铵, 而后在硝化作用下生成硝态氮并产生 H⁺ 使土壤 pH 降低^[34]; 此外, 植物吸收 NH₄⁺ 后会通过根系释放等量 H⁺ 到土壤中, 进一步降低土壤 pH。秸秆还田后土壤 pH 进一步降低是因为秸秆中的有机质降解时发生了酸化作用^[35], 但是以上结果在统计学上均不显著。对于土壤 TOC 来说, 单施氮肥处理下土壤 TOC 含量略低于对照组 (表 2)。施用氮肥尽管可以促进植物生长^[36], 增加土壤中的有机质, 但也会提高土壤中微生物的丰富度和多样性^[37], 进而促进有机质的分解; 相比于单施氮肥, 额外施入秸秆提高了土壤 TOC 含量, 这与前人报道的结果一致^[38], 即无机肥和有机肥配施更有利于土壤 TOC 的积累, 但是本研究中土壤 TOC 的变化幅度较小, 统计学上并不显著。对于土壤的碳氮比, 不同的施肥处理间存在差异性, 与对照 (17.0±2.6) 相比, 两组处理下土壤的碳氮比均升高, 尽管两组处理增加了氮元素的投入, 但也刺激了植物的生长, 由此增加了土壤中新的有机质, 进而提高了土壤碳氮比^[39]。相比于对照, 两组处理下的土壤黏粒含量升高, 这可以解释两处理高于对照的阳离子交换量 (表 2)^[40]。

利用 OX 和 DCB 两种提取方法对不同施肥处理下土壤中无定型态 (OX 提取) 和游离态 (DCB 提取)

Fe、Al 氧化物的提取结果如表 3 所示。不同施肥处理下各形态 Fe、Al 氧化物的含量几乎无差异。各施肥处理下游离态 Fe 含量均显著高于游离态 Al 含量, 而无定型态 Al 含量高于无定型态 Fe 含量。虽然无定型态的 Fe、Al 氧化物含量较少, 但其较高的比表面积和吸附亲和力使其比晶型 Fe、Al 氧化物更能吸附固定土壤 TOC^[41]。整体上, 不同形态 Fe、Al 氧化物含量的大小分别表现为游离态 Fe>无定型态 Fe 和无定型态 Al>游离态 Al。与 Fe 不同, DCB 提取的总氧化 Al 小于 OX 提取的无定型态 Al, 这是因为 OX 提取是通过草酸根的络合作用, 而 DCB 提取是通过还原 Fe 氧化物释放出 Al^[42], 由于 Al 氧化物无法被还原, 故 DCB 提取的 Al 氧化物量小于 OX 提取量。此外, 就两种方法提取出的 P 含量而言, 虽然单施氮肥和氮肥配施秸秆处理组施入了等量的磷肥, 但是由于植物产量增加可能带走了土壤中更多的 P, 导致这两组处理的土壤 P 含量与对照相比均略有降低 (表 3)。

表 3 土壤中 Fe、Al 氧化物和 P 的含量 (mg·g⁻¹)

Table 3 Contents of Fe, Al oxides and P in soil (mg·g⁻¹)

处理 Treatment	Fe _{DCB}	Fe _{OX}	Al _{DCB}	Al _{OX}	P _{DCB}	P _{OX}
CK	4.71	0.95	0.63	1.00	0.30	0.58
N1	4.64	0.90	0.56	0.96	0.23	0.47
NS	4.61	0.98	0.63	1.05	0.26	0.54

虽然很多研究表明秸秆还田能够提高土壤 TOC 含量, 但本研究显示在连续 8 a 的秸秆还田处理后, 与对照相比土壤 TOC 含量增加幅度较小, 无显著差异。本研究中的秸秆还田量为 9 000 kg·hm⁻², 与表层 30 cm 土壤混匀。若以土壤容重 1.5 g·cm⁻³、秸秆含碳量 50% 计算, 则有机碳施入量 (*A*_{input}) 为 1 mg·g⁻¹·a⁻¹。假设秸秆降解速率常数 (*k*) 为 3.2 a⁻¹^[43], 按照一级降解反应公式计算 (公式 1), 施用 8 a 秸秆后土壤残余秸秆有机碳含量为 0.3 mg·g⁻¹, 该模型计算结果与实验结

表 2 土壤基本理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of soil

处理 Treatment	pH	总有机碳 TOC/ (mg·g ⁻¹)	全氮 TN/ (mg·g ⁻¹)	碳氮比 C:N	阳离子交换量 CEC/(cmol·kg ⁻¹)	黏粒 Clay <0.002 mm/%	粉粒 Silt 0.002~0.02 mm/%	砂粒 Sand >0.02 mm/%
CK	5.8±0.2a	10.9±0.6a	0.6±0.1	17.0±2.6b	20.6	2.0	47.1	50.9
N1	5.7±0.3a	10.3±0.6a	0.4±0.0	23.5±1.0ab	21.6	2.8	48.5	48.7
NS	5.6±0.3a	11.2±0.3a	0.5±0.0	24.7±0.1a	21.7	3.0	51.0	46.0

注: 同列不同字母表示处理间差异显著 (*P*<0.05)。
Note: Different letters in a column indicate significant differences among treatments at *P*<0.05 levels.

果相符(表2),即土壤TOC的增长幅度有限。根据该模型计算得出,即使延长实验时间最终增加的土壤TOC亦为 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与8 a处理接近。由此可见,秸秆的高不稳定性限制了秸秆还田对土壤TOC增加的贡献。如要提高土壤中秸秆有机碳的稳定性,需要研究影响秸秆稳定性的环境及土壤因素,采取相应的土壤管理措施,以达到土壤固碳减排的目的。

$$C(t) = \frac{A_{\text{Input}}(1 - e^{-kt})}{k} \quad (1)$$

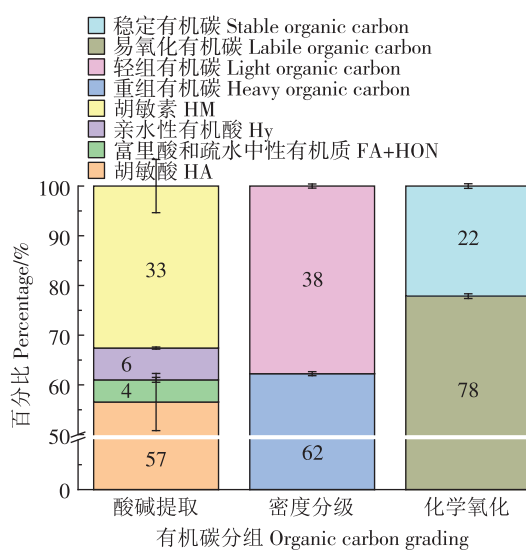
式中: $C(t)$ 为现存的碳量, kg ; t 为时间, a ; A_{Input} 为每年施入的碳量, $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$; k 为降解常数。

2.2 不同施肥处理下土壤有机质分级

如图1所示,不同施肥处理的土壤有机质均以HA为主(49.5%~63.6%),其次是HM(25.9%~39.0%),而FA+HON和Hy占比较少(约10%)。该土壤中HM占比较低,说明其有机质的腐殖化程度较高。各处理相比,对照组HA占比最高,HM占比最低。随着氮肥和秸秆的加入,土壤有机质酸碱可提取部分(HA、FA+HON、Hy)的总占比降低,其中HA从63.6%降低到了49.5%,酸碱不可提取部分(HM)的占比升高。芳香性较强的酸碱可提取腐植酸类有机质随着氮肥和秸秆的添加而减少,表明处理组土壤有机质的腐殖化程度低于对照土壤,这可能与新投入的碳源对原土壤稳定性有机碳降解的激发效应有关。此外,由于HA的碳氮比值低于HM^[44],故单施氮肥和氮肥配施秸秆处理组土壤中HA含量的降低和HM含量的升高与土壤碳氮比值升高相符,进一步解释了这两个处理组中土壤碳氮比值高于对照组。

土壤TOC的轻、重组分级结果如图2所示。结果

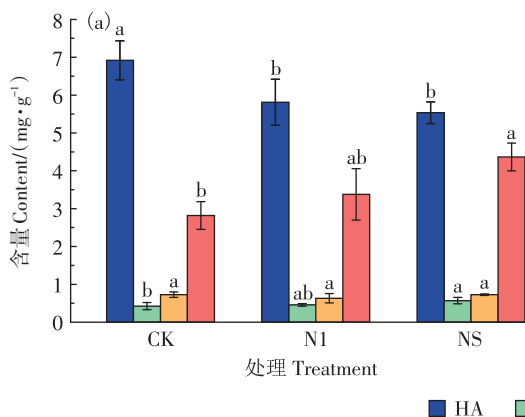
显示,土壤中重组有机碳占TOC的 $62.3\% \pm 0.4\%$,与文献报道的比例范围一致^[45]。虽然酸碱分级显示各处理间有机碳的溶解性有较大差异,但是密度分级显示各处理间轻、重组有机质的占比并无明显差异,表明有机质的酸碱可提取性的变化与其矿质结合态含量的变化没有一一对应关系。轻组部分应该包括未完全分解的植物残渣以及溶解态和胶体态有机质,轻组中植物残渣部分在酸碱分级中由于其不可溶解性将被视为HM。而重组包括高疏水性与矿质结合的有机质,这部分有机质在酸碱分级中将被视为HM。此外,在酸碱分级中占TOC 55%以上的HA组分也将主



结果为CK、N1和NS处理的平均值。
Results are the average values of CK, N1, and NS treatments.

图2 土壤有机碳分组

Figure 2 Soil organic carbon grading results



处理 Treatment

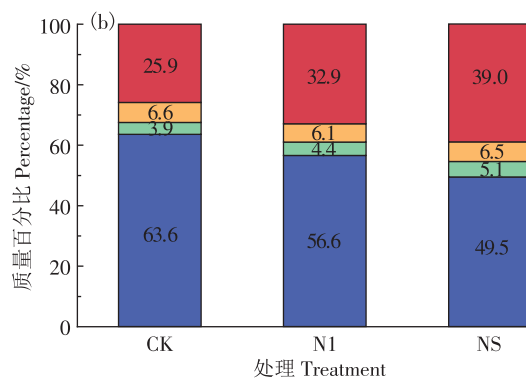
■ HA ■ FA+HON ■ Hy ■ HM

不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)。

Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ($P < 0.05$).

图1 不同施肥处理下土壤有机质各组分含量和占比

Figure 1 Content and proportion of soil organic matter under different fertilization treatments



处理 Treatment

要以矿质结合的形态存在于重组部分。综合土壤总有机质含量分析、酸碱和密度分级结果,虽然单施氮肥和氮肥配施秸秆处理对土壤总有机质含量的影响有限,但是酸碱提取有机质结果却显示土壤有机质的性质有明显改变,其中主要是增加了植物残渣和矿质结合的胡敏素类的有机质而减少了腐植酸类有机质的占比。

尽管纳米粒级的Fe、Al氧化物的密度(水铁矿 $3.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、氢氧化铝 $2.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[46]大于密度分级所采取的溶液密度($1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),但与土壤TOC的结合会极大降低这些纳米级颗粒的质量密度,使其低于 $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。研究认为,重组中的Fe、Al氧化物是由于聚合或者与其他土壤矿物(如黏土矿物)结合增加了其密度^[47]。对重组部分进行DH提取显示,与Fe、Al共同释放的有机碳仅占重组总有机碳的2.2%~2.8%(图3)。如果将DH提取的重组部分的Fe和Al按照摩尔浓度相加,然后根据针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)的分子量($88.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)换算成相当的针铁矿质量,再根据针铁矿的比表面积($100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),计算得出DH提取的Fe、Al氧化物总表面积,则DH提取到的重组部分Fe、Al氧化物有机碳负载量每平方米为0.059~0.077 mg。

与Fe、Al氧化物每平方米通常可吸附0.5~2 mg有机碳的结果相比^[48],DH提取的碳与Fe和Al的比值非常低,这可能是由于Fe、Al氧化物溶解之后所释放的土壤有机质因溶解性较低,可能会重新团聚或与重组中其他土壤成分结合而未能被提取出。虽然很多研究提出有机质与土壤金属氧化物的结合对其在土壤中的长期稳定起重要作用,但是本研究的供试土壤TOC以HA和HM为主,由于这两种土壤有机质自身溶解度较低,即使不与矿质吸附结合也很难溶出,因此重组里的土壤有机质除了与Fe、Al氧化物结合之外,很可能大部分以团聚或者包被的形式与黏土矿物等其他矿物结合,从而达到稳定的结果。

2.3 土壤TOC稳定性

3个处理的碳14年龄均在距今2 000 a左右(表4),处于较高的水平,说明该土壤中有机碳以长期稳定有机碳为主,可能主要是因为该区域环境条件适合土壤有机质的腐殖化进程,有机质腐殖化程度较高,这与酸碱分级所显示的较高的HA与FA含量,相对较低的HM含量相一致。由表4可知,单施氮肥和氮肥配施秸秆处理的碳14年龄较对照组略微下降。如前所述,两种处理下土壤TOC含量略有减少(N)或增

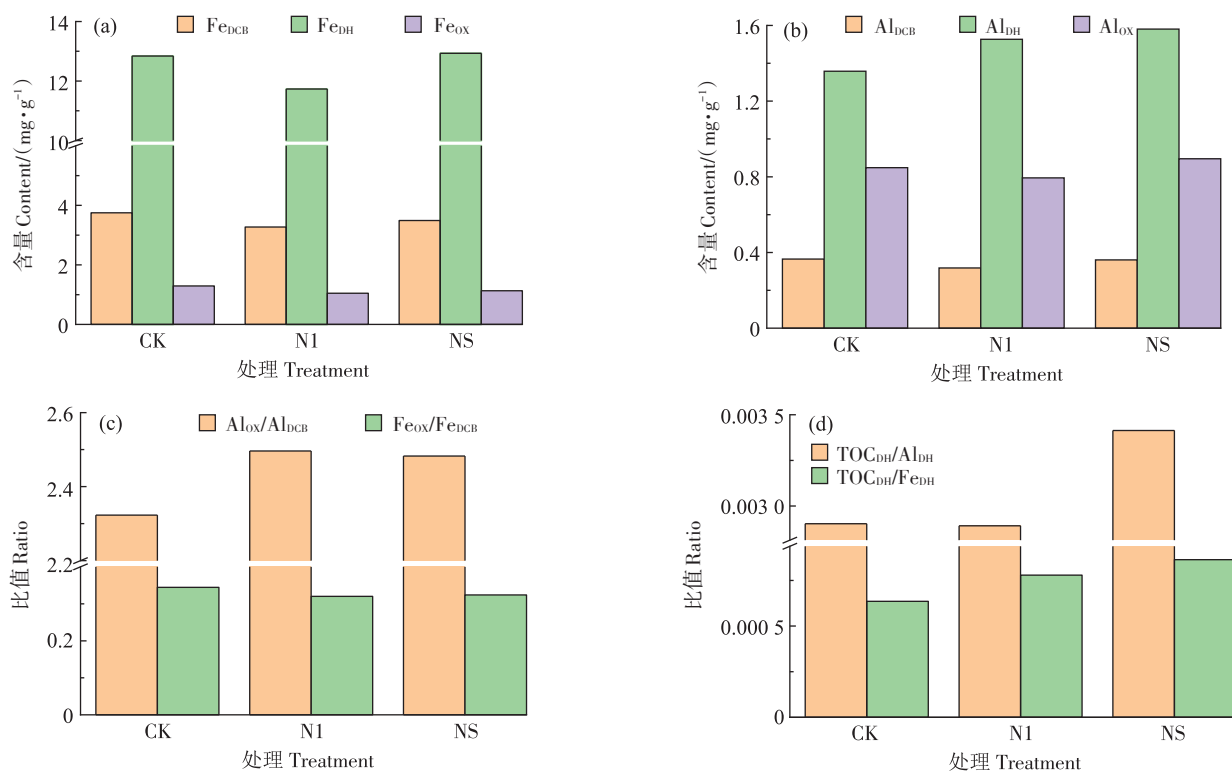


图3 重组部分Fe、Al元素含量、OX提取与DCB提取的Fe和Al的比值以及DH提取的有机碳与Fe或Al元素质量比值

Figure 3 Fe element content, Al element content, ratio of Fe and Al extracted by OX and DCB, and mass ratio of organic carbon extracted by DH to Fe or Al element in the heavy fraction

表4 土壤碳14年龄
Table 4 Soil carbon 14 age

处理 Treatment	石墨量 Graphite content/mg	现代碳比值 Modern carbon ratio	$\Delta^{14}\text{C}$	碳14年龄 ^{14}C age/a	稳定性碳 Stable carbon/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	新增有机碳 Increased organic carbon/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
CK	1.00	0.765 3 $\pm$ 0.002 2	-241.3 $\pm$ 2.2	2 150 $\pm$ 25	10.9	
N1	1.00	0.785 7 $\pm$ 0.002 3	-221.1 $\pm$ 2.3	1 935 $\pm$ 25	9.3	1.0
NS	1.00	0.777 7 $\pm$ 0.002 0	-229.1 $\pm$ 2.0	2 020 $\pm$ 25	10.5	0.7

加(NS),但碳氮比增加显著,同时土壤中HM增加,HA减少,结合碳14年龄分析可以判断,氮肥和秸秆的施用向土壤中增加了新的有机碳,同时新有机碳加入刺激了土壤微生物的生长,产生了激发效应,导致土壤中部分原有的稳定有机碳降解^[49]。但3个处理间碳14年龄整体无显著差异,可能是因为该区定位试验田的处理年限较短所致。假设土壤中原有稳定有机碳的碳年龄等于对照组的碳年龄(2 150 a),而新增有机碳的碳年龄与试验持续时间相同(8 a),根据处理组的碳年龄测定值,可以计算N和NS处理土壤中原有稳定性和新增有机碳的含量(表4)。结果显示,单施氮肥土壤原有有机碳降低量高于氮肥和秸秆配施,可能是秸秆的加入起到了氮施用激发条件下保护稳定性有机碳的作用。

另外,除了采用碳14定年,本研究还利用NaClO氧化法将土壤TOC分为易氧化有机碳和稳定有机碳。结果显示,在实验条件下,不同处理的土壤TOC均以易氧化有机碳为主,占比均约78%(图2)。虽然化学氧化法是一种快捷的代替生物降解研究土壤TOC稳定性的实验手段,但它的敏感性与有机碳年龄的相关性仍存在不确定性,因此如何解释化学氧化法的结果还有待进一步探讨。

3 结论

(1)单施氮肥和氮肥配施秸秆处理对研究区土壤总有机碳(TOC)含量的影响有限;尽管无机肥和有机肥配施,即氮肥配施秸秆更有利于土壤TOC的积累,但秸秆的高不稳定性,限制了秸秆还田对土壤TOC增加的贡献。

(2)随着氮肥和秸秆的加入,土壤有机质酸碱可提取部分的总占比降低,其中胡敏酸从63.6%降低到了49.5%,酸碱不可提取的胡敏素部分的占比升高;不同处理组均以重组有机碳为主要成分,占TOC的62.3%,且不同处理组间的重组和轻组有机碳占比并无明显差异。整体上看,施用氮肥和秸秆主要增加了土壤中的植物残渣和矿质结合的胡敏素类有机质,减

少了腐植酸类有机质。

(3)重组中利用连二亚硫酸钠-盐酸提取的有机碳和Fe、Al的比值非常低,可能是由于Fe、Al氧化物溶解之后所释放的土壤有机质溶解性较低,因此可能会重新团聚或与重组中其他土壤成分结合。因此重组里的土壤有机质除了与Fe、Al氧化物结合之外,很可能大部分以团聚或者包被的形式与黏土矿物等其他矿物结合。

(4)3个处理组土壤中的有机碳均以长期稳定有机碳为主,单施氮肥和氮肥配施秸秆处理的碳14年龄较对照组略微下降,但各处理间的碳14年龄无显著差异。

参考文献:

- [1] 焦念志, 梁彦韬, 张永雨, 等. 中国海及邻近区域碳库与通量综合分析[J]. 中国科学: 地球科学, 2018, 48(11): 1393-1421. JIAO N Z, LIANG Y T, ZHANG Y Y, et al. Carbon pools and fluxes in the China seas and adjacent oceans[J]. *Scientia Sinica Terrae*, 2018, 48(11): 1393-1421.
- [2] 周莉, 李保国, 周广胜. 土壤TOC的主导影响因子及其研究进展[J]. 地球科学进展, 2005, 20(1): 99-105. ZHOU L, LI B G, ZHOU G S. Advances in controlling factors of soil organic carbon[J]. *Advance in Earth Sciences*, 2005, 20(1): 99-105.
- [3] 刘世梁, 傅伯杰, 刘国华, 等. 我国土壤质量及其评价研究的进展[J]. 土壤通报, 2006, 37(1): 137-143. LIU S L, FU B J, LIU G H, et al. Research review of quantitative evaluation of soil quality in China[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(1): 137-143.
- [4] FAN M S, CHRISTIE P, ZHANG W J, et al. Crop production, fertilizer use and soil quality in China[J]. *Advanced in Soil Science: Food Security and Soil Quality*, 2010, 1: 87-108.
- [5] 廖洪凯, 龙健, 李娟. 土地利用方式对喀斯特山区土壤养分及有机碳活性组分的影响[J]. 自然资源学报, 2012, 27(12): 2081-2090. LIAO H K, LONG J, LI J. Effects of different land use patterns on soil nutrients and soil active organic carbon components in karst mountain area[J]. *Journal of Natural Resources*, 2012, 27(12): 2081-2090.
- [6] 徐国鑫, 王子芳, 高明, 等. 秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响[J]. 环境科学, 2018, 39(1): 355-362. XU G X, WANG Z F, GAO M, et al. Effects of straw and biochar return in soil on soil aggregate and carbon sequestration[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(1): 355-362.

- [7] LI Y, NIU S L, YU G R, et al. Effects of straw carbon input on carbon dynamics in agricultural soils: a meta-analysis[J]. *Global Change Biology*, 2014, 20(5):1366–1381.
- [8] ZHANG M, CHENG G, FENG H, et al. Effects of straw and biochar amendments on aggregate stability, soil organic carbon, and enzyme activities in the Loess Plateau, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24:10108–10120.
- [9] NIU S L, MING Y W, YI H, et al. Nitrogen effects on net ecosystem carbon exchange in a temperate steppe[J]. *Global Change Biology*, 2010, 16(1):144–155.
- [10] YUE K, DARIO A F, YANG W Q, et al. Influence of multiple global change drivers on terrestrial carbon storage: additive effects are common[J]. *Ecology Letters*, 2017, 20(5):663–672.
- [11] 王楠. 氮素用量对玉米田土壤微生物学特性及有机碳组分特征的影响[D]. 长春: 吉林农业大学, 2015:11–13. WANG N. Effect of nitrogen application on soil microbiological characteristics and organic carbon component characteristics in corn fields[D]. Changchun: Jilin Agricultural University, 2015:11–13.
- [12] 毛霞丽. 长期施肥下稻麦轮作土壤TOC稳定性及磷形态的变化特征研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2015:1–5. MAO X L. Study on the characteristics of soil organic carbon stability and phosphorus forms in rice wheat rotation under long-term fertilization[D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2015:1–5.
- [13] STERNER R W, ELSER J J. Ecological stoichiometry: the biology of elements from molecules to the biosphere[M]. New Jersey: Princeton University Press, 2003:254–281.
- [14] MOORHEAD D L, SINSABAUGH R L. A theoretical model of litter decay and microbial interaction[J]. *Ecological Monographs*, 2006, 76(2):151–174.
- [15] 焦欢, 李廷亮, 高继伟, 等. 培肥措施对复垦土壤轻重有机碳氮的影响[J]. 水土保持学报, 2018, 32(5):208–213. JIAO H, LI T L, GAO J W, et al. Effects of fertilization on light and heavy fractions organic nitrogen in reclaimed soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2018, 32(5):208–213.
- [16] 李凯, 窦森, 韩晓增, 等. 长期施肥对黑土团聚体中腐殖物质组成的影响[J]. 土壤学报, 2010, 47(3):579–583. LI K, DOU S, HAN X Z, et al. Effects of long-term fertilization on composition of humic substances in black soil aggregates[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(3):579–583.
- [17] 廖敏, 彭英, 陈义, 等. 长期不同施肥管理对稻田土壤TOC库特征的影响[J]. 水土保持学报, 2011, 25(6):129–133. LIAO M, PENG Y, CHEN Y, et al. Effect of long-term different fertilizer management on soil carbon stock characteristics in paddy soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(6):129–133.
- [18] 王朔林, 杨艳菊, 王改兰, 等. 长期施肥对栗褐土活性有机碳的影响[J]. 生态学杂志, 2015, 34(5):1223–1228. WANG S L, YANG Y J, WANG G L, et al. Effect of long-term fertilization on labile organic carbon in cinnamon soil[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2015, 34(5):1223–1228.
- [19] 王碧胜, 于维水, 武雪萍, 等. 添加玉米秸秆对旱作土壤团聚体及其有机碳含量的影响[J]. 中国农业科学, 2019, 52(9):1553–1563. WANG B S, YU W S, WU X P, et al. Effect of straw addition on the formation of aggregates and accumulation of organic carbon in dryland soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2019, 52(9):1553–1563.
- [20] 王学霞, 张磊, 梁丽娜, 等. 秸秆还田对麦玉系统土壤TOC稳定性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(8):1774–1782. WANG X X, ZHANG L, LIANG L N, et al. Effects of straw returning on the stability of soil organic carbon in wheat-maize rotation systems[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2020, 39(8):1774–1782.
- [21] 刘淑霞, 黄丹丹, 高强, 等. 耕作方式对黑土中钙、铁/铝氧化物及结合有机碳的影响[C]. 中国植物营养与肥料学会2016年学术年会论文集. 济南: 中国植物营养与肥料学会, 2016. LIU S X, HUANG D D, GAO Q, et al. Effects of tillage methods on calcium, iron/aluminum oxides, and bound organic carbon in black soil[C]. Proceedings of the 2016 Academic Annual Meeting of the Chinese Society of Plant Nutrition and Fertilizers. Jinan: Chinese Society of Plant Nutrition and Fertilizers, 2016.
- [22] 彭新华, 张斌, 赵其国. 土壤TOC库与土壤结构稳定性关系的研究进展[J]. 土壤学报, 2004, 41(4):618–623. PENG X H, ZHANG B, ZHAO Q G. A review on relationship between soil organic carbon pools and soil structure stability[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(4):618–623.
- [23] HECKMAN K, LAWRENCE C R, HARDEN J W. A sequential selective dissolution method to quantify storage and stability of organic carbon associated with Al and Fe hydroxide phases[J]. *Geoderma*, 2018, 312:24–35.
- [24] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 三版. 北京: 中国农业出版社, 2000:25–38. BAO S D. Soil agrochemical analysis[M]. 3rd Edition. Beijing: China Agricultural Publishing House, 2000:25–38.
- [25] 国家林业局. 森林土壤颗粒组成(机械组成)的测定: LY/T 1705—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999. State Forestry Administration. Determination of particle composition (mechanical composition) of forest soil: LY/T 1705—2007[S]. Beijing: China Standards Publishing House, 1999.
- [26] 郁慧福. 碳酸盐测定方法现状及方法比较[J]. 海洋地质动态, 2007(1):35–39. YU H F. Current situation and comparison of carbonate determination methods[J]. *Marine Geology Letters*, 2007(1):35–39.
- [27] 庞春燕, 蔡伊莎, 夏亮, 等. 分光光度法测定石灰性土壤阳离子交换量的相关探讨[J]. 绿色科技, 2022, 24(18):206–210. PANG C Y, CAI Y S, XIA L, et al. Related discussion of determination of cation exchange capacity (CEC) in calcareous soil by spectrophotometry[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2022, 24(18):206–210.
- [28] MCKEAGUE J A, DAY J H. Dithionite- and oxalate-extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1966, 46:13–22.
- [29] MEHRA O P, JACKSON M L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system buffered with sodium bicarbonate[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1960, 7:313–317.
- [30] SCHMIDT M W I, RUMPEL C, KOGEL-KNABNER I. Evaluation of an ultrasonic dispersion procedure to isolate primary organomineral complexes from soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 1999, 50(1):87–94.

- [31] CERLI C, CELI L, KALBITZ K, et al. Separation of light and heavy organic matter fractions in soil: testing for proper density cut-off and dispersion level[J]. *Geoderma*, 2012, 170:403-416.
- [32] MENDEZ J C, VAN EYNDE E, HIEMSTRA T, et al. Surface reactivity of the natural metal(hydr)oxides in weathered tropical soils[J]. *Geoderma*, 2022, 406: 115517.
- [33] MIKUTTA R, TORN M, JAHN R. Stabilization of soil organic matter: association with minerals or chemical recalcitrance?[C]. Horticulture & Forestry XXXI Giosta-cigr V Congress. Hohenhei: Information Technology, 2005.
- [34] SAMAD M S, GANASAMURTHY S, HIGHTON M P, et al. Urea treatment decouples intrinsic pH control over N₂O emissions in soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2021, 163:108461.
- [35] 赵佳秀. 秸秆全量还田模式对稻麦轮作体系土壤肥力的影响[D]. 扬州:扬州大学, 2022. ZHAO J X. The impact of the full straw return model on soil fertility in a rice-wheat rotation system[D]. Yangzhou:Yangzhou University, 2022.
- [36] 任立云, 董慧颖, 韦继光. 土壤不同肥力对黄瓜体内可溶性有机物组成及棕榈蓟马发生的影响[J]. 植物医学, 2022, 1(5):79-87. REN L Y, DONG H Y, WEI J G. Effects of different soil fertility on soluble organic matter composition in cucumber and occurrence of palm thrips[J]. *Phytomedicine*, 2022, 1(5):79-87.
- [37] 胡启良, 杨滨娟, 黄国勤. 绿肥混播下不同施氮量对水稻产量、土壤碳氮和微生物群落的影响[J]. 华中农业大学学报(自然科学版), 2021, 41(6):16-26. HU Q L, YANG B J, HUANG G Q. Effects of application rates of nitrogen on rice yield, carbon and nitrogen, microbial community in soil under mixed sowing of green manure [J]. *Journal of Huazhong Agricultural University*, 2021, 41(6):16-26.
- [38] 兰宇, 韩晓日, 杨劲峰, 等. 长期施肥对棕壤有机碳储量及固碳速率的影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1):264-270. LAN Y, HAN X R, YANG J F, et al. Effect of long-term fertilization on total organic carbon storage and carbon sequestration rate in a brown soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(1):264-270.
- [39] 胡云, 李明, 李登明, 等. 秸秆覆盖还田对黄瓜土壤碳氮比和微生物的影响[J]. 北方园艺, 2016(19):180-183. HU Y, LI M, LI D M, et al. Effect of straw coverage on C/N and microorganisms of cucumber soil[J]. *Northern Horticulture*, 2016(19):180-183.
- [40] 陈忠柳. 喀斯特山区土壤阳离子交换性能对土地不同利用方式的响应[D]. 贵阳:贵州大学, 2020:27-33. CHEN Z L. Responses of soil cation exchange performance to different land use patterns in karst mountainous areas[D]. Guiyang: Guizhou University, 2020: 27-33.
- [41] HUANG X, JIANG H, LI Y, et al. The role of poorly crystalline iron oxides in the stability of soil aggregate-associated organic carbon in a rice-wheat cropping system[J]. *Geoderma*, 2016, 279:1-10.
- [42] LALONDE K, MUCCI A, OUELLET A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 2012, 483(7388):198-200.
- [43] 信彩云, 王瑜, 赵庆雷, 等. 稻田肥料减施对小麦秸秆腐解规律的影响[J]. 中国农学通报, 2021, 37(13):8-13. XIN C Y, WANG Y, ZHAO Q L, et al. Effects of rice field fertilizer reduction on wheat straw decomposition[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2021, 37(13):8-13.
- [44] 易彩霞, 王帅, 吉凡, 等. 黑钙土胡敏素结构特征及对 Cu²⁺ 吸附热力学研究[J]. 吉林农业大学学报, 2019, 41(5):577-584. YI C X, WANG S, JI F, et al. Structural characteristics and Cu²⁺ adsorption thermodynamics of humin isolated from chernozem[J]. *Journal of Jilin Agricultural University*, 2019, 41(5):577-584.
- [45] WU T, SCHOENAU J J, LI F, et al. Influence of cultivation and fertilization on total organic carbon and carbon fractions in soils from the Loess Plateau of China[J]. *Soil and Tillage Research*, 2004, 77(1):59-68.
- [46] XU Y, BAI Y, HIEMSTRA T, et al. Resolving humic and fulvic acids in binary systems influenced by adsorptive fractionation to Fe-(hydr)oxide with focus on UV-Vis analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389:124380.
- [47] BRIEDIS C, SÁ J CARLOS, CAIRES E F, et al. Soil organic matter pools and carbon-protection mechanisms in aggregate classes influenced by surface liming in a no-till system[J]. *Geoderma*, 2012, 170:80-88.
- [48] 宋祥云. 作物源碳的土壤固定机制:四种土壤培养实验研究[D]. 南京:南京农业大学, 2011:18-35. SONG X Y. Soil fixation mechanism of crop source carbon: experimental study on four soil cultures [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011:18-35.
- [49] KUZUYAKOV Y, FRIEDEL J, STAHR K. Review of mechanisms and quantification of priming effects[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32(11/12):1485-1498.

(责任编辑:李丹)