

不同 CO₂浓度对玉米秸秆分解期间土壤腐殖质形成的影响*

窦森 于水强 张晋京

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要 以往人们较多的研究了土壤有机碳与温室气体的源、汇关系问题,却很少研究温室气体对土壤有机碳本身分解转化和各组分性质的影响。为了探讨 CO₂浓度升高对腐殖物质形成转化的作用,本文通过室内人为高浓度 CO₂的培养试验,用腐殖质组成修改法研究了玉米秸秆分解期间(1~180 d)土壤总有机碳(TOC)、水溶性物质(WSS)、碱提取腐殖物质(HE)、胡敏酸(HA)和胡敏素(HM)数量的动态变化规律及不同 CO₂浓度对有机碳各组分形成与转化的影响。结果表明:玉米秸秆分解期间,“新形成”的净 TOC 逐渐降低,净 HE 表现为先增加而后下降的趋势, HM 的绝对数量逐渐下降。可提取腐殖物质中 HA 的比例(PQ)先增加后下降,最终趋于平稳,说明最初富里酸(FA)的形成速度大于 HA,随培养时间的延长,FA 和 HA 经历了一段相互转化的过程,最终达到动态平衡。30% CO₂浓度(V/V)处理的 TOC、WSS、HE 和 HM 数量明显高于 3% CO₂浓度处理和正常 CO₂浓度(0.0375%)处理,其中 WSS 和 HM 反应更为敏感。但 3% CO₂浓度处理与正常 CO₂浓度处理的差异不明显。可提取腐殖物质的 PQ 的顺序是 30% CO₂浓度处理 > 3% CO₂浓度处理 > 正常 CO₂浓度处理,说明 CO₂浓度增加更有利于 FA 而不利于 HA 的形成和稳定。

关键词 二氧化碳浓度;玉米秸秆分解;腐殖质形成;腐殖质组成;胡敏酸比例(PQ);胡敏素;富里酸
中图分类号 S153 **文献标识码** A

土壤腐殖物质是有机物料在微生物、酶的作用下形成的特殊类型的高分子有机化合物的混合物^[1]。它的形成与转化对土壤肥力、土壤固碳和环境解毒有重要意义。土壤施用有机物料,不仅是提高土壤肥力最有意义的途径^[2],也有利于土壤固碳和增加土壤对环境的解毒能力。因此必须探索不同条件下有机物料在土壤中分解、转化以及参与土壤腐殖物质形成的规律。土壤的环境条件决定着腐殖物质的形成是以 HA 为主,还是以 FA 为主^[1],但对于腐殖物质的形成转化和驱动因素还有许多不清楚之处。从热力学的角度,由于任何有机物质都可以由 H₂O、O₂、CO₂这三种物质组成,而且最终又都可以分解成这三种物质^[3],所以空气中 O₂和 CO₂浓度的高低可能对土壤有机质各组分的始态和终态产生影响;从生物化学的角度,空气中 O₂和 CO₂浓度还会影响到土壤微生物活性,进而改变土壤有机质各组分的形成转化过程。同时从温室气体的角度,以往的研究多集中在土壤有机碳与 CO₂的源、汇关系上,关于 CO₂浓度升高对土壤有机质分解与腐殖物质转化

影响的研究报道较少^[4,5]。我们最近报道了 O₂浓度对土壤有机质形成转化的影响^[6],本文则探讨在不同 CO₂浓度的特定培养条件下,玉米秸秆分解期间腐殖物质各组分的数量及组成的动态变化规律,为阐明不同土壤腐殖质组分的固碳潜力、碳截获顺序及其肥力和环境意义提供基础资料。

1 材料与方法

1.1 供试材料

为尽量减少土壤中原有的有机质对试验结果的影响,采用有机质含量较低的风沙土为供试土壤,采自吉林省长岭县腰井子东北师范大学松嫩草地研究站(N44°45′;E123°45′),相当于美国系统分类的石英砂质新成土(Quartipsamment)。土壤基本性状为:pH(H₂O) 8.4;田间持水量 285 g kg⁻¹;有机碳 11.29 g kg⁻¹;全氮 0.96 g kg⁻¹;C/N 11.7。供试有机物料为玉米秸秆,采自吉林农业大学校区区长伊公路东侧试验田,含有机碳 442.3 g kg⁻¹,全氮 5.6 g kg⁻¹,

*国家自然科学基金项目(40271069,40471076)和高校博士点基金项目(20040193002)资助

作者简介:窦森(1959-),男,教授,博士,主要从事土壤有机质研究。E-mail: dousen@tom.com

收稿日期:2006-01-28;收到修改稿日期:2006-05-08

C/N 79。

1.2 试验方法

1.2.1 试验处理 玉米秸秆经风干后粉碎过 100 目筛。称取过 2 mm 筛的风沙土 150 g,按 4% (植物物料风干重占风干土重的百分比)加入玉米秸秆。供试土壤在正常大气条件下进行预培养(不加有机物料,调至田间持水量的 65%)7 d 后,将玉米秸秆和土壤混匀,并加 (NH₄)₂SO₄ 调节土壤的 C/N 约为 20,加蒸馏水至田间持水量的 65%,装入烧杯中,用可透气的塑料薄膜封口,在温度为 25℃,氧气浓度为 21% 条件下培养。共设 4 个处理:(1) CK(正常大气条件下培养,不加秸秆);(2) C0(正常大气条件下培养,加秸秆);(3) C1(3% CO₂ V/V);(4) C2(30% CO₂ V/V)。动态取样时间分别为 1 d、3 d、7 d、15 d、30 d、60 d、90 d、120 d、180 d。设 3 次重复。

1.2.2 培养条件控制 正常大气状态下培养的处理放在试验台上,每 2 天补充 1 次水分,高浓度 CO₂ 处理,放于密封的桶里,桶的上下各扎 1 个孔,分别位于桶的两侧,放上玻璃管及胶管,并用真空酯密封好,以防漏气,底孔用以通气,上孔排气,用 CO₂-O₂ 气体测定仪(CYES-II 型上海市嘉定学联仪表厂)监测桶内 CO₂ 和 O₂ 的浓度。每次取样后分别通入 CO₂ 和 O₂,调节到与以前相同状态,前期培养 12 h 充气 1 次,随培养时间延长,充气间距逐渐放宽(如 1 d、3 d、5 d、7 d)。培养过程中桶内的气体浓度变化如图 1 所示。

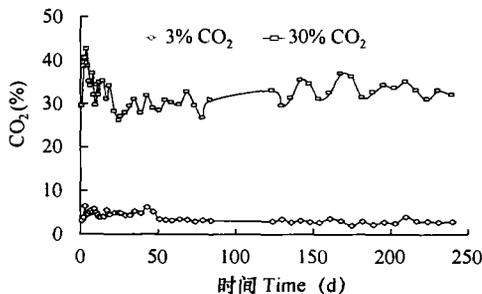


图 1 培养期间充气前后二氧化碳浓度均值的变化

Fig. 1 Change in CO₂ concentration before and after CO₂ input during the incubation experiment

1.2.3 土壤腐殖物质的提取和分组 用腐殖质组成修改法,主要是参照 Kumada 方法,但修改了提取温度和分组方法^[6,7]。有关概念和具体方法如下:

称取过 60 目筛的风干土样 5.00 g 于 100 ml 塑料离心管中,加入 30 ml 蒸馏水,用玻璃棒搅匀,在

恒温振荡水浴上于 70 ± 2℃ 提取 1 h,取下后以 3 500 r min⁻¹ 离心 15 min,将上清液用中速定量滤纸过滤到 50 ml 容量瓶中,再用蒸馏水洗残渣 2 次(每次用 10 ml),上清液合并,用蒸馏水定容。此溶液即为水溶性物质(Water Soluble Substance, WSS),而滤纸上的有机物即为水浮物(Water Floating Substance, WFS)。

将上述提取残渣(离心管中的沉淀),加入 30 ml 0.1 mol L⁻¹ NaOH 和 0.1 mol L⁻¹ Na₂P₂O₇ 混合液(pH 13),加盖后在恒温振荡水浴上于 70 ± 2℃ 提取 1 h,取下后以 3 500 r min⁻¹ 离心 15 min。将上清液过滤到 50 ml 容量瓶中,再用上述 20 ml 混合液洗残渣 2 次(每次用 10 ml),将 2 次离心液合并过滤到 50 ml 容量瓶中定容。此溶液即可提取腐殖物质(HE),离心管中残渣,用蒸馏水洗净盐分后,于 55℃ 烘干,过 60 目筛,即为胡敏素(HM)。

吸取上述碱提取液(HE) 30 ml,加入 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ 调节 pH 为 1.0~1.5。将此溶液于 60~70℃ 下保温 1.5 h,静置过夜,次日将溶液过滤定容于 50 ml 容量瓶中,即为富里酸(FA);滤纸上的沉淀用 0.025 mol L⁻¹ H₂SO₄ 洗涤 3 次,弃去洗涤液,然后将沉淀用温热的(60℃) 0.05 mol L⁻¹ NaOH 溶解到 50 ml 容量瓶中,用蒸馏水定容,即为胡敏酸(HA)。

用重铬酸钾容量法^[8]测定土壤总有机碳(TOC)以及 WSS、HE、HA、HM 组分的碳量,WFS、FA 则用差减法计算。

$$WFS = TOC - (WSS + HE + HM);$$

$$FA = HE - HA。$$

2 结果与分析

2.1 不同 CO₂浓度对土壤总有机碳(TOC)的影响

加玉米秸秆的各处理,土壤总有机碳(TOC)含量均显著增加。随培养时间的延长,各处理 TOC 含量都逐渐下降(表 1),这与大量的研究资料是一致的^[9]。值得注意的是,30% CO₂ 浓度处理(C2)下在不同时间采样的 TOC 含量均增加,特别是培养 15 d 以后的差异更加明显;但 3% CO₂ 浓度处理(C1)没有表现出明显的增加。

如果我们观察 2 个 CO₂ 处理分别与正常气体培养条件处理(C0)之间的差值,同样会看到 30% CO₂ 浓度处理(C2)处理不同时间采样的 TOC 差值为正,而 3% CO₂ 浓度处理(C1)的 TOC 差值正负不定。

表 1 有机物料分解过程中土壤 TOC 的变化

Table 1 Change in soil total organic C during corn stalk decomposition

时间 Time (d)	(g kg ⁻¹)				LSD
	C1	C2	C0	CK	
1	26.36 ±0.13	26.58 ±0.09	26.17 ±0.11	11.45 ±0.10	0.200
3	25.73 ±0.10	25.59 ±0.06	24.44 ±0.07	11.16 ±0.02	0.128
7	24.28 ±0.01	24.61 ±0.08	24.17 ±0.06	11.53 ±0.36	0.347
15	23.01 ±0.08	24.90 ±0.08	22.28 ±0.06	11.15 ±0.03	0.122
30	20.29 ±0.08	23.10 ±0.04	20.43 ±0.05	11.45 ±0.06	0.111
60	17.01 ±0.07	19.53 ±0.07	17.78 ±0.12	11.03 ±0.17	0.215
90	17.30 ±0.03	18.95 ±0.07	17.78 ±0.07	11.27 ±0.08	0.120
120	16.49 ±0.04	18.40 ±0.07	16.97 ±0.11	11.33 ±0.11	0.168
180	16.68 ±0.05	17.92 ±0.10	16.76 ±0.13	10.96 ±0.10	0.186

注: C0: 正常 CO₂ 浓度, C1: 3 % CO₂ 浓度, C2: 30 % CO₂ 浓度, CK: 正常 CO₂ 浓度但不加秸秆, LSD 法多重比较中, n = 3 Note: C0: normal CO₂ concentration, C1: 3 % CO₂ concentration, C2: 30 % CO₂ concentration, CK: normal CO₂ concentration without corn stalk, In multi-comparison, n = 3

由于原来土壤有机碳的存在,掩盖了玉米秸秆分解过程中“新形成的”有机碳的变化规律。为了只考虑玉米秸秆分解过程中“新形成”的“净”有机碳变化,可以通过 2 个 CO₂ 处理分别与不加玉米秸秆的 CK 之间的差值,来扣除土壤中原有的有机碳的数量(图 2)。随培养时间的延长,TOC 净增量(可以理解为主要是新形成的有机碳的贡献)下降,但 15 d 后, C2 处理一直较 C1 处理的 TOC 净增量高,大约有 4 g kg⁻¹ 的差距。

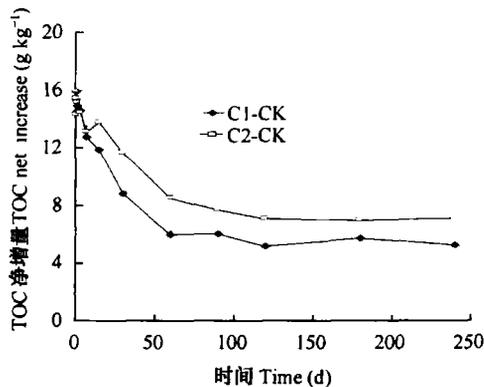


图 2 玉米秸秆分解过程中 CO₂ 处理与 CK 处理之间 TOC 的差值

Fig. 2 Differences between CO₂ treatment and CK in total organic C (TOC) during corn stalk decomposition

分析高 CO₂ 处理有利于土壤有机碳积累的原

因,可能是由于高 CO₂ 抑制了好气性微生物的活性,进而抑制了其分解有机质的能力,故土壤有机碳残留较多。有一些研究表明,CO₂ 浓度的升高会降低植物残体的腐解速率,使土壤 C 贮存增加^[10~12]。Goudriaan^[13]认为,CO₂ 浓度升高会阻碍植物残体和原有土壤有机质的分解,促进土壤有机质积累。而 C1 处理,虽然其 CO₂ 浓度较 C0 处理(即正常大气条件下)高约 80 倍,但反映在土壤中对微生物的影响不大,尤其在大量的土壤有机碳存在的条件下,其产生的差异并不能明显表现出来。Wang 等^[14]进行了短期(5 个月)的 CO₂ 浓度升高的模拟试验,结果表明 CO₂ 浓度倍增对土壤有机碳基本没有产生影响。但这方面的资料还比较少,有待于进一步研究。

2.2 不同 CO₂ 浓度对土壤水溶性物质(WSS)的影响

土壤水溶性物质(WSS)的动态变化如表 2。加入秸秆后 WSS 含量明显增加,且远高于 CK。随培养时间延长,WSS 数量逐渐下降,C0、C1 和 C2 处理的下降幅度比较大,而 CK 的下降趋势较缓。

经测定,玉米秸秆中水溶性物质(WSS)的含量为 26.4 g kg⁻¹,占玉米秸秆总碳量的 6.11%。正是由于玉米秸秆本身含有较多的 WSS,使得培养初期土壤 WSS 量明显提高;随玉米秸秆的分解,WSS 量下降并接近于 CK。这与丁昌濮等^[15]的研究结果都是一致的。也有研究表明,培养 1 年后,大约 20% 的 WSS 存在于腐殖质中,其中一部分以芳香分子的形式存在⁽¹⁾。

(1) 张晋京. 有机物料分解过程中土壤腐殖质数量与特性动态变化研究. 沈阳农业大学博士学位论文, 2001. 45

表 2 玉米秸秆分解过程中土壤 WSS 的数量变化

Table 2 Change in WSS in soils during corn stalk decomposition

时间 Time (d)	(g kg ⁻¹)				LSD
	C1	C2	C0	CK	
1	0.80 ±0.02	1.23 ±0.02	0.78 ±0.08	0.25 ±0.03	0.038
3	0.65 ±0.01	0.67 ±0.02	0.64 ±0.01	0.22 ±0.04	0.045
7	0.51 ±0.00	0.56 ±0.01	0.50 ±0.02	0.21 ±0.02	0.025
15	0.41 ±0.02	0.48 ±0.00	0.37 ±0.00	0.18 ±0.01	0.020
30	0.54 ±0.01	0.61 ±0.01	0.50 ±0.02	0.21 ±0.01	0.026
60	0.36 ±0.01	0.46 ±0.01	0.40 ±0.01	0.18 ±0.01	0.015
90	0.36 ±0.01	0.32 ±0.01	0.33 ±0.01	0.15 ±0.01	0.018
120	0.33 ±0.01	0.40 ±0.01	0.41 ±0.00	0.18 ±0.01	0.016
180	0.28 ±0.02	0.31 ±0.03	0.25 ±0.02	0.16 ±0.02	0.038

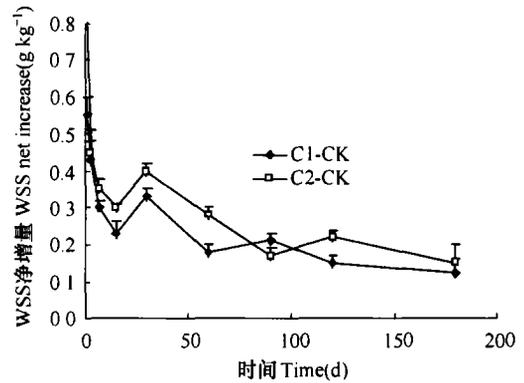
注: C0: 正常 CO₂浓度, C1: 3% CO₂浓度, C2: 30% CO₂浓度, CK: 正常 CO₂浓度但不加秸秆, LSD 法多重比较中, n = 3 Note: C0: normal CO₂ concentration, C1: 3% CO₂ concentration, C2: 30% CO₂ concentration, CK: normal CO₂ concentration without corn stalk, In multi-comparison, n = 3

在不同 CO₂ 浓度培养条件下, 从培养开始一直到 60 d, 各时间点都以 C2 处理 WSS 含量最高, 且与 C1 和 C0 处理差异显著, 但 C1 与 C0 处理之间的差异不明显。说明, 在 1 ~ 60 d 时段内, 高 CO₂ 浓度有利于 WSS 的积累。C2 处理可能增加了土壤微生物的惰性, 减缓了土壤微生物分解利用 WSS 的能力。所以 C2 处理减缓了水溶性有机碳的分解。马红亮等^[16]对 0 ~ 1 cm 层土壤可溶性碳的研究也证实了 CO₂ 浓度升高使土壤可溶性碳增加。60 d 以后, 3 个处理的 WSS 交替变化, 规律性不明显。

从 2 个高 CO₂ 浓度处理与 CK 之间的差值来看 (图 3), 随培养时间延长, 土壤 WSS 净增量 (可以理解为主要是新形成的) 逐渐减少, 从 1 d 的 0.55 ~ 0.98 g kg⁻¹ 到 180 d 的 0.12 ~ 0.15 g kg⁻¹。而且 C2 处理在整个培养过程中基本上高于 C1 处理。

2.3 不同 CO₂ 浓度对土壤可提取腐殖物质总量 (HE) 的影响

植物物料在分解期间, 一方面使本身的构成物质逐渐矿化分解, 而另一方面, 木质素或其分解的中间产物 (多元酚、多元醌、氨基酸等) 经腐殖化作用进一步缩合成为高分子的腐殖物质 (HA、FA、HM)^[11]。腐殖物质含量的多少取决于形成量和分解量的相对大小。研究表明, 各处理 HE 绝对数量先增加而后有所下降, 在 7 d 达到最大值 (表 3), 说明培养初期随玉米秸秆不断分解, HE 的形成速度增加。之后, 随培养时间的延长, 由于分解速度大于形成速度, HE 含量逐渐降低。



注: C1: 3% CO₂浓度, C2: 30% CO₂浓度, CK: 正常 CO₂浓度但不加秸秆 Note: C1: 3% CO₂ concentration, C2: 30% CO₂ concentration, CK: normal CO₂ concentration without corn stalk

图 3 玉米秸秆分解过程中 CO₂ 与 CK 处理 WSS 的差值Fig. 3 Differences between CO₂ treatment and CK in WSS during corn stalk decomposition

观察 2 个高 CO₂ 浓度处理 (C1、C2) 分别与正常 CO₂ 处理 (C0) 之间的 HE 差值, 发现在不同时间点上, C2 - C0 值都为正值, 而 C1 - C0 值趋近于零或为负值。C2 的差值要大于 C1, 且前期 (30 d 以前) 差异显著, 而 30 d 以后差异不明显。

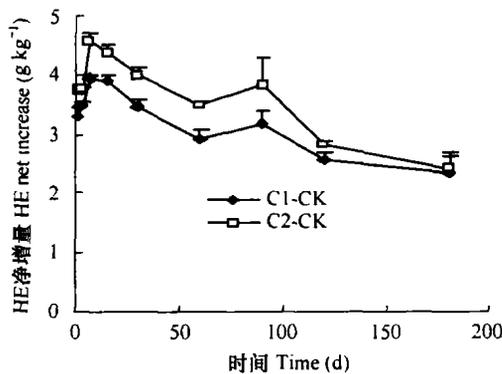
从 2 个高 CO₂ 浓度处理与 CK 之间的 HE 差值来看 (图 4), 随培养时间延长, 土壤 HE 净增量大致呈现“单峰”型, 在 7 d 达到最大值。而且 C2 处理在整个培养过程中一直高于 C1, 但到培养结束, 二者接近。

表 3 玉米秸秆分解过程中土壤 HE 的变化

Table 3 Change in soil HE during corn stalk decomposition

时间 Time (d)	(g kg ⁻¹)				LSD
	C1	C2	C0	CK	
1	7.79 ±0.01	7.87 ±0.07	8.30 ±0.02	4.55 ±0.09	0.106
3	8.08 ±0.04	8.14 ±0.03	8.39 ±0.04	4.63 ±0.01	0.059
7	8.85 ±0.04	8.87 ±0.02	9.52 ±0.05	4.92 ±0.05	0.073
15	8.47 ±0.04	8.69 ±0.07	9.17 ±0.09	4.77 ±0.03	0.117
30	7.83 ±0.04	7.85 ±0.03	8.38 ±0.04	4.36 ±0.09	0.103
60	6.96 ±0.84	7.16 ±0.09	7.73 ±0.02	4.23 ±0.04	0.813
90	7.66 ±0.12	7.25 ±0.16	7.90 ±0.40	4.05 ±0.04	0.334
120	6.68 ±0.07	6.60 ±0.11	6.86 ±0.04	4.03 ±0.03	0.128
180	5.93 ±0.04	6.27 ±0.07	6.33 ±0.08	3.92 ±0.22	0.236

注: C0: 正常 CO₂ 浓度, C1: 3% CO₂ 浓度, C2: 30% CO₂ 浓度, CK: 正常 CO₂ 浓度但不加秸秆, LSD 法多重比较中, n = 3 Note: C0: normal CO₂ concentration, C1: 3% CO₂ concentration, C2: 30% CO₂ concentration, CK: normal CO₂ concentration without corn stalk, In multi-comparison, n = 3



注: C1: 3% CO₂ 浓度, C2: 30% CO₂ 浓度, CK: 正常 CO₂ 浓度但不加秸秆 Note: C1: 3% CO₂ concentration, C2: 30% CO₂ concentration, CK: normal CO₂ concentration without corn stalk

图 4 玉米秸秆分解过程中 CO₂ 与 CK 处理 HE 的差值

Fig. 4 Differences between CO₂ treatment and CK in HE during corn stalk decomposition

以上 HE 的变化说明, 腐殖物质的形成与转化可能是一个氧化过程^[1, 17]。高 CO₂ 浓度处理可能抑制了微生物参与的氧化过程, 不利于 HE 的分解。

2.4 不同 CO₂ 浓度对土壤可提取腐殖物质中 HA 相对比例 (PQ) 的影响

通常用 HA/FA 比值或 PQ 描述土壤腐殖物质的组成状况, 但有时由于 FA 测定误差较大 (差减法计算), 数值又较小, 使 HA/FA 比值变幅较大。PQ 为可提取腐殖物质中 HA 的比例, 克服了这一缺点, 因此我们选用 PQ 作为腐殖化程度化的指标^[9]。根据 PQ 的变化, 可以了解特定土壤或特定培养条件下 HA、FA 形成的相对速度及其相互转化关系。

由表 4 可以看出, 加入玉米秸秆后, 各处理的 PQ 值均有所降低, 随培养时间的延长, PQ 值不断增加, 这可能是由于玉米秸秆迅速分解使其含有的类 FA 以及新形成的 FA 大量减少所致; 另一方面, PQ 值的增加也表明新形成的 FA 以及一些小分子组分在矿化分解的同时又进一步缩合成为结构复杂的 HA, 使 HA 的形成速度增加。这与最近我们用 ¹³C 法研究短期培养实验中腐殖物质的形成规律一致^[18]。PQ 在 3 d 或 15 d 达到最大值, 之后有所下降并趋于平稳, 说明 HA、FA 的形成速度达到了一个动态平衡的状态, 即 HA、FA 数量处于交替上升的阶段。张夫道等^[19]研究表明: 秸秆分解初期, FA 含量明显高于 HA。在秸秆腐殖化过程中非结构产物 (如各种有机酸、氨基酸和核酸的分解产物及其分子基团等) 首先形成, 随秸秆分解时间的延续, 其中有 52.2% ~ 57.5% 的非结构产物先转化为 FA 或被微生物分解成 CO₂, 然后, FA 再转化为 HA, 这种过程是动态的, 既有分解, 又有合成。目前, 人们对 HA、FA 形成的时间顺序还只是停留在推测阶段^[17], 而由此可以看出, HA 和 FA 因环境条件不同其优势互为消长, 从而导致不同时期和不同条件下 PQ 值的变化。

2 个 CO₂ 处理的 PQ 分别与正常气体培养条件处理 (C0) 之间的差值, 高 CO₂ 浓度处理 (C2) 不同时间点上的 PQ 差值为负, 而低 CO₂ 浓度处理 (C1) 不同时间点上 PQ 差值正负不定。高 CO₂ 可能是微生物活动的一个限制因子, 不利于有机质分解的中间产物 (多元酚、多元醌等) 合成 HA, 因此, C2 处理 HA

的积累量比 C0 和 C1 处理要少。另外一个原因也可能是

在高 CO₂浓度处理条件下 FA 的稳定性较高, 不利于 FA 氧化缩合成 HA。而低 CO₂或正常大气状态下, 则有利于 HA 的形成与积累。

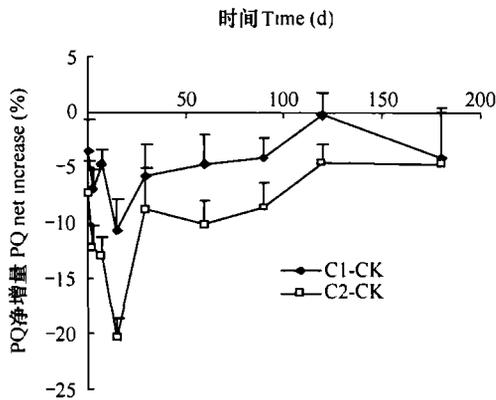
表 4 玉米秸秆分解过程中土壤 PQ 的变化

Table 4 Change in PQ during corn stalk decomposition

时间 Time (d)	PQ (g kg ⁻¹)				LSD
	C1	C2	C0	CK	
1	50.87 ±0.66	47.30 ±0.62	43.46 ±0.79	50.80 ±2.16	2.33
3	62.95 ±0.71	58.45 ±0.76	53.11 ±1.03	65.34 ±0.93	1.63
7	57.82 ±0.56	55.82 ±0.57	47.59 ±0.84	60.50 ±0.88	1.37
15	62.45 ±0.75	60.75 ±1.69	51.10 ±0.62	71.43 ±1.14	2.12
30	57.24 ±0.78	57.53 ±0.93	54.50 ±1.86	63.32 ±2.03	2.83
60	56.89 ±0.88	57.43 ±0.82	51.98 ±0.30	62.07 ±1.83	2.74
90	57.78 ±0.23	58.05 ±0.86	53.55 ±1.32	62.11 ±0.92	1.73
120	57.63 ±1.12	57.39 ±0.92	53.10 ±0.55	57.61 ±1.07	1.77
180	60.08 ±1.16	57.45 ±1.13	56.88 ±1.32	61.51 ±3.31	3.69

注: C0: 正常 CO₂浓度, C1: 3% CO₂浓度, C2: 30% CO₂浓度, CK: 正常 CO₂浓度但不加秸秆, LSD 法多重比较中, n = 3 Note: C0: normal CO₂ concentration, C1: 3% CO₂ concentration, C2: 30% CO₂ concentration, CK: normal CO₂ concentration without corn stalk, In multi-comparison, n = 3

2 个 CO₂处理分别与不加玉米秸秆的 CK 之间的差值均为负值, 但 C2 处理表现更为明显(图 5)。这也说明高 CO₂不利于 HA 的形成。



注: C1: 3% CO₂浓度, C2: 30% CO₂浓度, CK: 正常 CO₂浓度但不加秸秆 Note: C1: 3% CO₂ concentration, C2: 30% CO₂ concentration, CK: normal CO₂ concentration without corn stalk

图 5 玉米秸秆分解过程中 CO₂与 CK 处理 PQ 的差值

Fig. 5 Differences between CO₂ treatment and CK in PQ during corn stalk decomposition

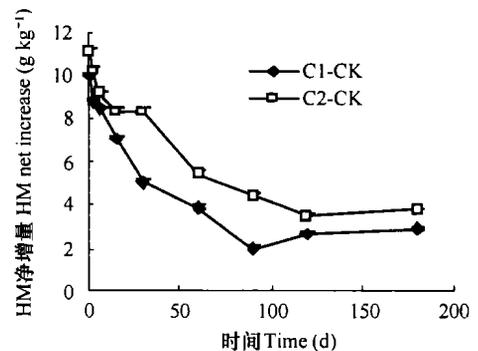
2.5 不同 CO₂浓度对土壤胡敏素(HM)的影响

HM 的数量变化见表 5。加入秸秆后, 使 HM 数量迅速增加。随玉米秸秆不断分解, 无论何种培养条件, HM 的数量均随时间的延长逐渐下降, 但各处理 HM 的数量仍明显高于 CK。

从 2 个 CO₂处理分别与正常气体培养条件处理

(C0) 之间的差值同样会看到 C2 处理在不同时间点上 HM 的差值为正, 而 C1 处理不同时间点上 HM 差值正负不定。统计检验表明 C2 处理与 C0 和 C1 处理有显著差异, 而 C0 处理与 C1 处理之间差异不显著。表明高 CO₂浓度有利于 HM 的积累。

2 个 CO₂处理分别与 CK 之间的差值见图 6, C2 处理在不同时间点上均高于 C1 处理, 二者相差 1~2 g kg⁻¹。也表明高 CO₂浓度有利于 HM 的积累。



注: C1: 3% CO₂浓度, C2: 30% CO₂浓度, CK: 正常 CO₂浓度但不加秸秆 Note: C1: 3% CO₂ concentration, C2: 30% CO₂ concentration, CK: normal CO₂ concentration without corn stalk

图 6 玉米秸秆分解过程中 CO₂与 CK 处理 HM 的差值

Fig. 6 Differences between CO₂ treatment and CK in HM during corn stalk decomposition

3% CO₂浓度对 TOC、WSS、HE 和 HM 的影响一般不明显, 平均变化幅度分别为 0.25%、1.51%、

表 5 有机物料分解过程中土壤 HM 的变化
Table 5 Change in soil HM during corn stalk decomposition

时间 Time (d)	(g kg ⁻¹)				LSD
	C1	C2	C0	CK	
1	16.35 ±0.06	16.04 ±0.06	17.14 ±0.01	6.06 ±0.10	0.122
3	15.56 ±0.06	14.62 ±0.10	16.03 ±0.10	5.85 ±0.09	0.167
7	14.38 ±0.04	14.22 ±0.03	14.91 ±0.06	5.72 ±0.01	0.069
15	12.42 ±0.07	12.40 ±0.05	13.68 ±0.08	5.34 ±0.07	0.128
30	9.58 ±0.03	10.16 ±0.04	13.39 ±0.09	5.11 ±0.10	0.128
60	9.11 ±0.05	8.95 ±0.04	10.53 ±0.09	5.11 ±0.09	0.134
90	7.69 ±0.07	6.93 ±0.08	9.39 ±0.08	5.00 ±0.07	0.139
120	7.44 ±0.06	7.65 ±0.04	8.45 ±0.08	4.97 ±0.02	0.101
180	8.28 ±0.06	7.76 ±0.06	8.64 ±0.03	4.88 ±0.05	0.099

注: C0: 正常 CO₂ 浓度, C1: 3% CO₂ 浓度, C2: 30% CO₂ 浓度, CK: 正常 CO₂ 浓度但不加秸秆, LSD 法多重比较中, n = 3 Note: C0: normal CO₂ concentration, C1: 3% CO₂ concentration, C2: 30% CO₂ concentration, CK: normal CO₂ concentration without corn stalk, In multi-comparison, n = 3

0.66% 和 -2.05%, 其原因可能是 3% CO₂ 浓度处理实际上不一定比土壤中(特别是封闭培养罐, 尽管按时通气)高 80 倍, 也可能微生物在此 CO₂ 浓度下反应不敏感。下一步的研究将设置 5% ~ 7% 的 CO₂ 浓度取代 3% CO₂ 浓度处理。

30% CO₂ 浓度对 TOC、WSS、HE、HM 的影响较明显, 平均幅度分别为 6.89%、20.69%、6.33% 和 11.25%。玉米秸秆在土壤中的分解高峰一般在一个月左右, 此时 30% CO₂ 浓度对 TOC、WSS、HE 和 HM 影响的幅度分别为 13.7%、22%、6.33%、7.02% 和 39.77%。从上述结果可以看出, WSS 对 CO₂ 浓度升高的响应最明显, 其次是 HM。可能是由于 CO₂ 浓度升高抑制了微生物的活性, 从而使玉米秸秆的水溶物质和残留物质的分解速度降低。30% CO₂ 浓度和 3% CO₂ 浓度对 PQ 影响的平均幅度分别为 -11.15% 和 -2.58%, 同样是 30% CO₂ 浓度影响显著, 相对有利于 FA 的形成。

3 小 结

玉米秸秆分解期间, TOC、WSS 的数量逐渐降低, 到培养结束时接近 CK。而 HE、PQ 都表现为先增加而后下降的趋势。不同 CO₂ 浓度培养, 使 TOC、WSS 和 HM 的残留数量增加的顺序是 C2 > C1。加入玉米秸秆后, PQ 值降低, 说明最初 FA 的形成速度大于 HA, 随培养时间的延长, PQ 值先增加后下降, 最终趋于平稳, 表明 FA 和 HA 经历了一段相互转化的过程, 而后达到一种动态平衡。高 CO₂ 浓度

更有利于 FA 稳定。

参 考 文 献

- [1] Stevenson F J. Humus Chemistry. USA: John Wiley & Sons, 1982. 195 ~ 220
- [2] 龚森, 李超, 张继宏, 等. 持续发展农业与土壤有机培肥. 见: 张继宏, 颜丽, 龚森主编. 农业持续发展的土壤培肥研究. 沈阳: 东北大学出版社, 1995. 19 ~ 25. Dou S, Li C, Zhang J H, *et al.* Sustainable and developmental agriculture and improving soil fertility by organic materials (In Chinese). In: Zhang J H, Yan L, Dou S. eds. A Study on Building up Soil Fertility for Sustainable Development of Agriculture. Shenyang: Northeast University Press, 1995. 19 ~ 25
- [3] 龚森. 土壤有机质热力学稳定性研究方法. 见: 沈阳农业大学主编. 中国农业资源与环境可持续发展的探讨. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1998. 94 ~ 100. Dou S. Study on the method of thermodynamics stability of soil organic matter (In Chinese). In: Shenyang Agricultural University. ed. Study on the Sustainable Development in Chinese Agricultural Resources and Environment. Shenyang: Liaoning Sci. and Tech. Press, 1998. 94 ~ 100
- [4] Weigel H J, Pacholski A, Burkart S, *et al.* Carbon turnover in a crop rotation under free air CO₂ enrichment (FACE). *Pedosphere*, 2005, 15(6): 728 ~ 738
- [5] Wang S P, Zhou G S, Gao S H, *et al.* Soil organic carbon and labile carbon along a precipitation gradient and their responses to some environmental changes. *Pedosphere*, 2005, 15(5): 676 ~ 680
- [6] 于水强, 龚森, 张晋京, 等. 氧气浓度对腐殖质形成分解的影响. 吉林农业大学学报, 2005, 27(5): 528 ~ 532. Yu S Q, Dou S, Zhang J J, *et al.* Effect of different oxygen concentrations on formation of humic substances during corn stalk decomposition (In Chinese). *J. of Jilin Agricultural Univ.*, 2005, 27(5): 528 ~ 532
- [7] Kumada K, Sato O, Ohsumi Y, *et al.* Humus composition of maintain soil in central Japan with special reference to the distribution of P

- type humic acid. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1967, 13 : 151 ~ 158
- [8] 劳家桢. 土壤农化分析手册. 北京: 农业出版社, 1988. 203 ~ 298. Lao J S. *Analytical Handbook of Soil and Agricultural Chemistry* (In Chinese). Beijing: Agriculture Press, 1988. 203 ~ 298
- [9] 窦森, 姜岩. 土壤施用有机物料后重组有机质变化规律的探讨. 腐殖质组成和胡敏酸光学性质研究. *土壤学报*, 1988, 25 (3) : 252 ~ 261. Dou S, Jiang Y. Effect of organic materials application on soil organic matter in heavy fraction. II. Humus composition and optical properties of humic acids (In Chinese). *Acta Pedagogical Sinica*, 1998, 25 (3) : 252 ~ 261
- [10] Entry J A, Runion GB, Prior S A, *et al.* Influence of CO₂ enrichment and nitrogen fertilization on tissue chemistry and carbon allocation in longleaf pine seedlings. *Plant and Soil*, 1998, 200 : 3 ~ 11
- [11] Grissen A. Elevated CO₂ evokes quantitative and qualitative changes in carbon dynamics in a plant/ soil system: Mechanism and implications. *Plant and Soil*, 1998, 197 : 289 ~ 298
- [12] van GJ H, Grissen A, van VJ A. Carbon and nitrogen allocation in *Lolium perenne* in response to elevated atmospheric CO₂ with emphasis on soil carbon dynamics. *Plant and Soil*, 1997, 188 : 299 ~ 308
- [13] Goudriaan J. Plant growth in response to CO₂ enrichment at two levels of nitrogen and phosphorus supply I. Dry matter, leaf area, and development. *Neth J. Agric. Sci.*, 1983, 31 : 157 ~ 169
- [14] Wang S P, Zhou GS, Gao S H. Soil organic carbon along a precipitation gradient and their responses to some environmental changes. *Pe-dosphere*, 2005, 15 (5) : 676 ~ 680
- [15] 丁昌濮, Ceccanti B, Nobili MD, 等. 紫云英和稻草在分解过程中水溶性有机物质的变化. *土壤*, 1991, 23 (1) : 19 ~ 23. Ding C P, Ceccanti B, Nobili MD, *et al.* The changes of water-soluble organic substances in the decomposition of *Astragalus* L. and rice straw (In Chinese). *Soils*, 1991, 23 (1) : 19 ~ 23
- [16] 马红亮, 朱建国, 谢祖彬, 等. 开放式空气 CO₂浓度升高对水稻土壤可溶性 C、N 和 P 的影响. *土壤*, 2004, 36 (4) : 392 ~ 397. Ma H L, Zhu J G, Xie Z B, *et al.* Effect of FACE on soluble C, N and P of paddy soil (In Chinese). *Soils*, 2004, 36 (4) : 392 ~ 397
- [17] 窦森. 土壤有机质. 见: 李学垣主编. *土壤化学*. 北京: 高等教育出版社, 2001. 1 ~ 56. Dou S. Soil organic matter (In Chinese). In: Li X Y. ed. *Soil Chemistry*. Beijing: High Education Press, 2001. 1 ~ 56
- [18] 窦森, 张晋京, Lichtfouse E, 等. 用 ¹³C 方法研究玉米秸秆分解期间土壤有机质数量动态变化. *土壤学报*, 2003, 40 (3) : 328 ~ 334. Dou S, Zhang J J, Lichtfouse E, *et al.* Study on dynamic change of soil organic matter during corn stalk decomposition by ¹³C method (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40 (3) : 328 ~ 334
- [19] 张夫道, Fokin A D. 作物秸秆碳在土壤中分解和转化规律的研究. *植物营养与肥料学报*, 1994 (1) : 27 ~ 38. Zhang F D, Fokin A D. Study on the decomposition and transformation of crop straws C in soils (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizers Science*, 1994 (1) : 27 ~ 38

EFFECTS OF CARBON DIOXIDE CONCENTRATION ON HUMUS FORMATION IN CORN STALK DECOMPOSITION

Dou Sen Yu Shuiqiang Zhang Jinjing

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

Abstract People used to focus on the relationship between the greenhouse gases in the atmosphere and the soil organic carbon (SOC) as mutual source or sink, and little has been done on effect of greenhouse gases on decomposition and transformation of SOC per se, and properties of its fractions. SOC can be divided into humic acid (HA), fulvic acid (FA), humin (HM) and non-humic substances. Formation, decomposition and transformation of SOC (HA, FA and HM) are all known mainly to be soil biochemical processes, which, however, belong to the issue of thermodynamic stability, if they are addressed from the aspect of energy changes from the initial to the final states of SOC. There are a number of factors that affect SOC stability in soil. However, as long as thermodynamic stability is concerned, only the following three, i. e. water activity, partial pressures of oxygen and carbon dioxide, may do, when the temperature is set to be 25 °C. This is based on the understanding that any kind of organic matter is made of water, oxygen and carbon dioxide and can be decomposed eventually to the three substances. In order to explore effect of CO₂ concentration on formation and transformation of SOC, an indoor incubation experiment with organic material added but no crop planted is conducted under controlled conditions varying in CO₂ concentration. Dynamic changes in amounts of total organic carbon (TOC), water soluble substances (WSS), extracted humic substances (HE), HA and HM in the soil were determined, and contents of water floating substances (WFS) and FA in the corn stalks under incubation for 180 days, calculated with the revised humus composition method. Results show that the "newly formed" net TOC decreased in amount gradually with corn stalk decomposing, and the net HE increased in the first 7 days, and then decreases. The absolute amount of HM, however,

decreased gradually. The proportion of HA to HE (PQ) exhibited an increasing trend in the beginning, and then leveled off, indicating that the formation of FA is faster than that of HA in the initial stage of incubation. HA and FA transformed reciprocally for a period of time, and reached dynamic balance finally with the incubation going on. The contents of TOC, WSS, HE and HM in the treatment 30% in CO₂ concentration (V/V) were significantly higher than in the treatment 3% in CO₂ concentration and normal in CO₂ concentration (0.037 5%), and WSS and HM were more sensitive to CO₂ concentration, but the difference between treatments 3% and normal CO₂ concentration was not significant. The three treatments are in the order of 30% CO₂ > 3% CO₂ > normal CO₂, in terms of PQ of extractable humus, suggesting that high CO₂ concentration is beneficial to the formation and stability of FA rather than HA.

Key words CO₂ concentration; Corn stalk decomposition; Humus formation; Humus composition; Humic acid proportion (PQ); Humin; Fulvic acid