

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*

郝翔翔^{1,2} 窦森^{1†} 韩晓增² 李明敏¹ 安丰华¹

(1 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

(2 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 哈尔滨 150081)

摘要 为了揭示生态系统类型对土壤团聚体中腐殖质分子结构的影响, 本研究以黑土区 24 a 长期定位试验处理下的自然草地 (GL)、耕地 (CL) 和裸地 (BL) 土壤为研究对象, 采用湿筛法将土壤团聚体分为 > 2 mm、2 ~ 0.25 mm、0.25 ~ 0.053 mm 和 < 0.053 mm 4 个粒级, 运用元素分析、红外光谱和差热分析技术, 对团聚体中胡敏酸 (HA) 的结构性质进行了研究。结果表明, 生态系统类型对团聚体中 HA 的分子结构产生了影响。耕地各级团聚体中 HA 的 O + S 含量以及 (O + S)/C 比值 (摩尔比) 普遍高于草地相应粒级团聚体, 反映了耕地土壤团聚体中 HA 的氧化程度高于草地; 差热分析中, 耕地和裸地土壤团聚体中 HA 的中温放热量低于草地相应粒级团聚体, 且二者的热量高/中比值均高于草地, 说明耕地和裸地土壤团聚体中 HA 的芳香性/脂族性高于草地; 草地和耕地土壤团聚体中 HA 在 2 920 和 2 850 cm^{-1} 处代表脂族聚亚甲基和末端甲基中 C-H 伸缩振动的吸收峰明显强于裸地, 脂族碳/羧基碳 (2 920/1 720) 以及脂族碳/芳香碳 (2 920/1 620) 比值高于后者。与自然草地相比, 耕地和裸地生态系统会增强土壤团聚体中 HA 的缩合度、氧化度和芳香性, 提高其分子结构的稳定性。

关键词 土壤团聚体; 土壤腐殖质; 元素组成; 红外光谱; 差热分析

中图分类号 S153 **文献标识码** A

土壤团聚体同土壤有机质之间存在着紧密的联系, 有机质可以作为胶结剂直接参与土壤团聚体的形成^[1], 团聚体通过对有机质的物理保护, 可使有机质免受微生物的分解。团聚体中有机质的物理结合及其化学变化是有机碳固定及保护机制的重要内容^[2-3]。腐殖质 (Humus, HS) 作为土壤有机质的主体, 是起团聚作用的重要组分。由于 HS 不易被微生物分解, 具有微生物抗性, 所以它是有机碳库中最具代表的稳定性组分。不同粒级的团聚体中, HS 的含量和性质均不尽相同。目前, 学者们已就团聚体与有机质之间存在的物理过程进行了大量研究^[4-8], 而对于各粒级团聚体内有机质的结构性质研究较少, 且尚无一致结论。有学者认为大粒级微团聚体内的有机质大部分为松结合态有机质及多糖类物质^[9], 而小粒级微团聚体内的有机质腐殖化程度高^[10]。张晓华等^[11]研究发现在红壤性

水稻土中, 胡敏酸 (HA) 的 E4/E6 比值随团聚体粒径的增大而变小, 其芳构化度增强。丁爱芳等^[12]对水稻土团聚体内的 HA 进行了红外光谱分析, 发现各粒径微团聚体内的 HA 具有类似的吸收峰。王旭东和张一平^[13]对壤土的研究表明, 随着团聚体粒径的增大, 其内 HA 的 E4/E6 比值和 $\Delta\log K$ 值变大, RF 值变小, HA 由 A 型向 R_p 型转化, 芳构化度降低, 缩合度下降。Guggenberger 等^[14]研究发现, 团聚体中 HA 烷基碳的百分含量随着粒级的减小而增加。黑土 > 2 mm、2 ~ 0.25 mm、0.25 ~ 0.053 mm 和 < 0.053 mm 粒级团聚体中, > 2 mm 和 2 ~ 0.25 mm 中 HA 的缩合度较低, 芳香性/脂族性比值较小, 结构较简单^[15-16], 而 < 0.053 mm 粒级中的 HA 分子缩合度较高, 芳香性/脂族性比值较大, 结构较复杂^[15, 17]。

生态系统类型在影响土壤团聚体的分布、稳定性及其内部有机质含量等物理性质的同时, 也会对

* 国家重点基础研究发展计划项目 (2011CB100503) 资助

† 通讯作者, E-mail: dousen@tom.com

作者简介: 郝翔翔 (1984—), 男, 山西临汾人, 博士研究生, 主要从事土壤生物化学研究。E-mail: haoxx@neigaeherb.ac.cn

收稿日期: 2013-09-08; 收到修改稿日期: 2013-11-15

土壤及其团聚体中 HS 的结构性质产生影响。Spaccini 等^[18]发现,热带森林土壤经森林砍伐并开垦为农田后,土壤腐殖质的数量减小,且其分子结构的烷基数量和疏水基团均降低。酸性森林土壤有机质的主要成分是烷基碳含量较高的颗粒有机质(POM),而草地和耕地中的土壤有机质主要是与矿物质结合态的有机质,其芳香碳和羧基碳含量相对较高,耕作使土壤有机质数量降低后,会导致土壤有机质分子结构中芳香结构的增强^[19]。赵红等^[20]运用元素分析和红外光谱技术研究了免耕和常规耕作制度下中国东北地区黑土中 HA 的结构性质,发现免耕增加了黑土 HA 的芳香度、脂肪化程度和聚合程度,使腐殖质的结构趋于稳定,而常规耕作增加了黑土 HA 的氧化程度,使腐殖质结构趋于简单。团聚体中腐殖质结构性质的变化特征体现了土壤的固碳机理,虽然已有学者研究了不同施肥和耕作措施下土壤团聚体中有机质的结构性质,然而有关不同生态系统下土壤团聚体中腐殖质结构性质的研究鲜有报道,尤其是对于在我国粮食生产中占据重要地位的黑土团聚体中腐殖质结构性质的研究较缺乏。因此,本研究以黑土区中心地带的自然草地、耕地和裸地 3 种生态系统下的土壤为研究对象,对其团聚体内 HA 的分子结构性质进行研究,期望从团聚体的角度出发,在分子水平上揭示生态系统类型对土壤有机质积累和转换的影响机制,为

进一步探讨 HS 与团聚体之间的关系和优化土地利用方式提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

研究区位于黑龙江省海伦市中国科学院海伦国家野外科学观测研究站(N 47°26', E 126°38')长期定位试验区,地处我国东北黑土带的中心区域,属于温带大陆性季风气候区,该区年均气温 1.5 °C,年降雨量 500 ~ 600 mm,年均有效积温 2 450 °C,年日照时数 2 600 ~ 2 800 h,土壤为第四纪黄土状亚黏土发育而成的中厚黑土。

试验始于 1985 年,设为 3 种生态系统:(1)草地(Grassland, GL),1985 年退耕休闲至今,草原化草甸植被自然生态系统;(2)耕地(Cultivated land, CL),即农田生态系统,种植方式为小麦-玉米-大豆轮作,一年一熟制,2009 年种植大豆,施肥量为小麦施 N 120.0 kg hm⁻²、P₂O₅ 55.0 kg hm⁻²,玉米施 N 150.0 kg hm⁻²、P₂O₅ 75.0 kg hm⁻²,大豆施 N 32.3 kg hm⁻²、P₂O₅ 82.4 kg hm⁻²;(3)裸地(Bare land, BL),在植物生长初期定期将植物铲除,模拟无植被覆盖下黑土退化过程。供试土壤于 2009 年 10 月采集,采用多点混合法采集 0 ~ 20 cm 土样,其理化性质见表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性状

Table 1 Chemical and physical properties of the soil for experiment

处理 Treatment	pH (H ₂ O)	有机碳 Organic carbon (g kg ⁻¹)	全氮 Total N (g kg ⁻¹)	碱解氮 Alkali- hydrolyzed N (mg kg ⁻¹)	有效磷 Available P (mg kg ⁻¹)	速效钾 Available K (mg kg ⁻¹)	砂粒 2 ~ 0.02 mm Sand (%)	粉粒 0.02 ~ 0.002 mm Silt (%)	黏粒 <0.002 mm Clay (%)
草地 GL ^①	6.21	30.06	2.31	219.2	34.47	327.5	38.19	26.64	35.17
耕地 CL ^②	5.92	26.75	1.97	198.8	36.86	164.6	36.30	31.85	31.85
裸地 BL ^③	6.10	24.20	1.78	203.3	26.23	206.5	39.60	26.49	33.92

①GL, Grassland; ②CL, Cultivated land; ③BL, Bare land

1.2 分析方法

1.2.1 团聚体的分级 采用湿筛法^[21],称取风干土样 100 g,将其放置在由孔径分别为 2、0.25 和 0.053 mm 组成的自动振荡套筛的最上层,在室温条件下用蒸馏水浸润 5 min 后,以 30 次 min⁻¹的速度筛分 2 min,上下振幅为 3 cm。筛分结束后,将每层筛上的团聚体冲洗到烧杯中,获得 > 2 mm、2 ~

0.25 mm 和 0.25 ~ 0.053 mm 的水稳性团聚体,<0.053 mm 团聚体在桶内沉降 48 h,弃去上清液后转移至烧杯中。将烧杯中的团聚体烘干称重,计算各粒级团聚体的百分含量。

1.2.2 土壤团聚体中腐殖质的提取 用 0.1 mol L⁻¹ NaOH 与 Na₄P₂O₇ 的混合液提取土壤团聚体,将提取液酸化至 pH1.5 得到粗 HA,后经离心、电渗

析、浓缩、冻干等过程后得到 HA 干样,具体步骤见文献[22]。

1.2.3 土壤基本性质的测定 土壤 pH 测定采用电位法(水土比 2.5:1),土壤有机碳含量采用重铬酸钾容量法,全氮采用半微量开氏法;有效磷采用碳酸氢钠浸提-钼锑抗比色法,速效钾采用乙酸铵浸提(火焰光度法);土壤及团聚体碳、氮含量采用元素分析仪进行测定^[23]。

1.2.4 HA 结构性质的测定 土壤团聚体内碳含量及 HA 的元素组成采用 Elementar Vario EL III 型元素分析仪在 C\H\N 模式下进行测定,其中 HA 的 C、H、N 元素含量为实测值,O 和 S 元素含量的总和采用差减法计算获得;差热分析(Differential Thermal Analysis, DTA)运用 Shimadzu TG-60 热重分析仪进行测定,称样量为 3~10 mg,在 200 ml min⁻¹ 的空气流量条件下,以 5 °C min⁻¹ 的升温速度由 25 °C 升至 110 °C,保持 60 min 以确保水分全部蒸发,之后继续以 5 °C min⁻¹ 的升温速度由 110 °C 升至 600 °C,保持 30 min,用 α -Al₂O₃ 作参比进行校正,并通过计算机测量峰面积,计算反应热,进行半定量分析;HA 的傅立叶红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)在 AVATAR 360 傅立叶变换红外光谱仪上测定,采用 KBr 压片法(HA 和 KBr 的重量比例约为 1:250),测试范围为 4 000~

500 cm⁻¹,扫描次数 128 次,分辨率 8 cm⁻¹,采用仪器自带的分析软件对红外谱图进行半定量分析,用每一峰面积的百分比相对地比较峰强度。

1.3 数据处理

文中数据采用 SPSS 15.0 和 Microsoft Office Excel 2007 软件进行数据分析处理,团聚体及其碳含量的差异显著性采用单因素方差分析 LSD 方法进行比较。差热分析和红外光谱图谱分别采用 TA60 version 2.10 和 OMINIC version 6.1 软件处理。

2 结果

2.1 土壤团聚体的分布及其碳含量

由表 2 可见,土壤 2~0.25 mm 和 0.25~0.053 mm 粒级团聚体的含量明显高于其他两个粒级,二者的平均含量分别为 42.10% 和 29.42%。不同生态系统下土壤团聚体的分布存在着差异,>2 mm 和 2~0.25 mm 大团聚体的含量为草地>耕地>裸地,且三者差异达显著水平($p < 0.05$);而 0.25~0.053 mm 和 <0.053 mm 微团聚体的分布规律则相反。这表明,草地有利于土壤中大团聚体的形成,裸地则有利于微团聚体的形成,耕地土壤中大、小团聚体的分布介于草地和裸地之间。

表 2 土壤团聚体的含量及其碳含量

Table 2 Proportion and carbon content of various fractions of soil aggregates

粒级 Aggregate size (mm)	团聚体含量 Proportion of aggregate (%)			团聚体碳含量 Carbon content of aggregate (g kg ⁻¹)		
	草地 GL	耕地 CL	裸地 BL	草地 GL	耕地 CL	裸地 BL
	>2	15.07 ± 1.60cA	9.85 ± 1.81cB	2.85 ± 0.98cC	27.46 ± 0.45cB	28.09 ± 0.47aA
2~0.25	59.65 ± 1.89aA	36.76 ± 3.12aB	29.90 ± 1.82bC	29.69 ± 0.23abA	27.03 ± 0.71bB	22.11 ± 0.46bC
0.25~0.053	17.64 ± 0.89bB	33.14 ± 3.09aA	37.49 ± 1.66aA	31.71 ± 0.81aA	26.17 ± 0.25bB	23.05 ± 0.39aC
<0.053	7.65 ± 2.47dC	20.25 ± 2.00bB	29.76 ± 2.40bA	28.88 ± 0.40abA	22.62 ± 0.36cB	20.92 ± 0.28cC

注:同列不同小写字母表示不同粒级团聚体之间差异显著($p < 0.05$);同行不同大写字母表示不同处理之间差异显著($p < 0.05$)。Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference between aggregates at 0.05 level; different capital letters in the same row indicate significant difference between treatment at 0.05 level

不同粒级团聚体内的碳含量存在差异(表 2),草地和裸地以 0.25~0.053 mm 团聚体的碳含量最高,耕地团聚体的碳含量随粒径的减小而降低。不同生态系统下,除 >2 mm 外,草地各级团聚体的碳含量显著高于耕地和裸地。生态系统类型不仅影响着土壤团聚体的碳含量,而且影响着土壤碳在各级团聚体中的分布。

2.2 土壤团聚中 HA 的元素组成

HS 由 C、H、O、N、S 等元素组成。草地和耕地各级团聚体中,0.25~0.053 mm 粒级中 HA 的 C、H 含量最高,O+S 含量最低;裸地团聚体中 HA C、H 含量的最高值以及 O+S 含量的最低值则出现在 >2 mm 粒级。耕地和裸地 2 mm 以下团聚体中 HA 的 H/C、(O+S)/C 比值随粒级的变化呈现出一定

的规律,其中耕地随着粒级的减小而降低,裸地则随着粒级的减小而呈升高趋势(表3)。

不同生态系统下,草地各级团聚体中 HA 的 C、H、N 含量普遍高于耕地和裸地相应粒级团聚体,而 O + S 则表现出相反的规律。从 H/C、N/C 和 (O + S)/C 比值来看,不同生态系统下土壤大团聚体 (>0.25 mm) 中 HA 的 H/C 无明显规律,微团聚体 (<0.25 mm) 中 HA 的 H/C 则表现为草地 > 耕地

> 裸地;除 >2 mm 外,其余 3 个粒级团聚体中 HA 的 N/C 均为草地 > 裸地 > 耕地;微团聚体 (<0.25 mm) 中 HA 的 (O + S)/C 表现为裸地 > 耕地 > 草地,这与 H/C 的规律相反,耕地大团聚体 (>0.25 mm) 中 HA 的 (O + S)/C 高于草地和裸地,草地除 >2 mm 外的其他 3 个粒级团聚体中 HA 的 (O + S)/C 均低于耕地和裸地,耕地各级团聚体中 HA 的 (O + S)/C 均高于草地。

表 3 不同生态系统下土壤团聚体中 HA 的元素组成

Table 3 Elemental composition of HA in soil aggregates under different ecosystems

处理 Treatment	粒级 Aggregate size (mm)	C (g kg ⁻¹)	H (g kg ⁻¹)	N (g kg ⁻¹)	O + S (g kg ⁻¹)	H/C	N/C	(O + S)/C
草地 GL	>2	584.6	43.0	33.4	338.9	0.883	0.049	0.445
	2 ~ 0.25	591.2	45.9	38.4	324.5	0.932	0.056	0.412
	0.25 ~ 0.053	625.4	47.3	39.0	288.2	0.908	0.054	0.346
	<0.053	576.0	45.3	36.9	341.7	0.944	0.055	0.435
耕地 CL	>2	569.6	43.1	33.5	353.8	0.908	0.050	0.466
	2 ~ 0.25	509.5	40.5	28.7	421.3	0.954	0.048	0.620
	0.25 ~ 0.053	583.8	44.0	31.5	340.7	0.904	0.046	0.438
	<0.053	581.1	42.8	32.3	343.7	0.883	0.048	0.444
裸地 BL	>2	587.7	44.8	35.0	332.4	0.915	0.051	0.424
	2 ~ 0.25	562.0	38.7	32.0	367.3	0.826	0.049	0.439
	0.25 ~ 0.053	556.8	38.8	33.2	371.2	0.836	0.051	0.500
	<0.053	581.9	42.2	35.5	340.4	0.870	0.052	0.490

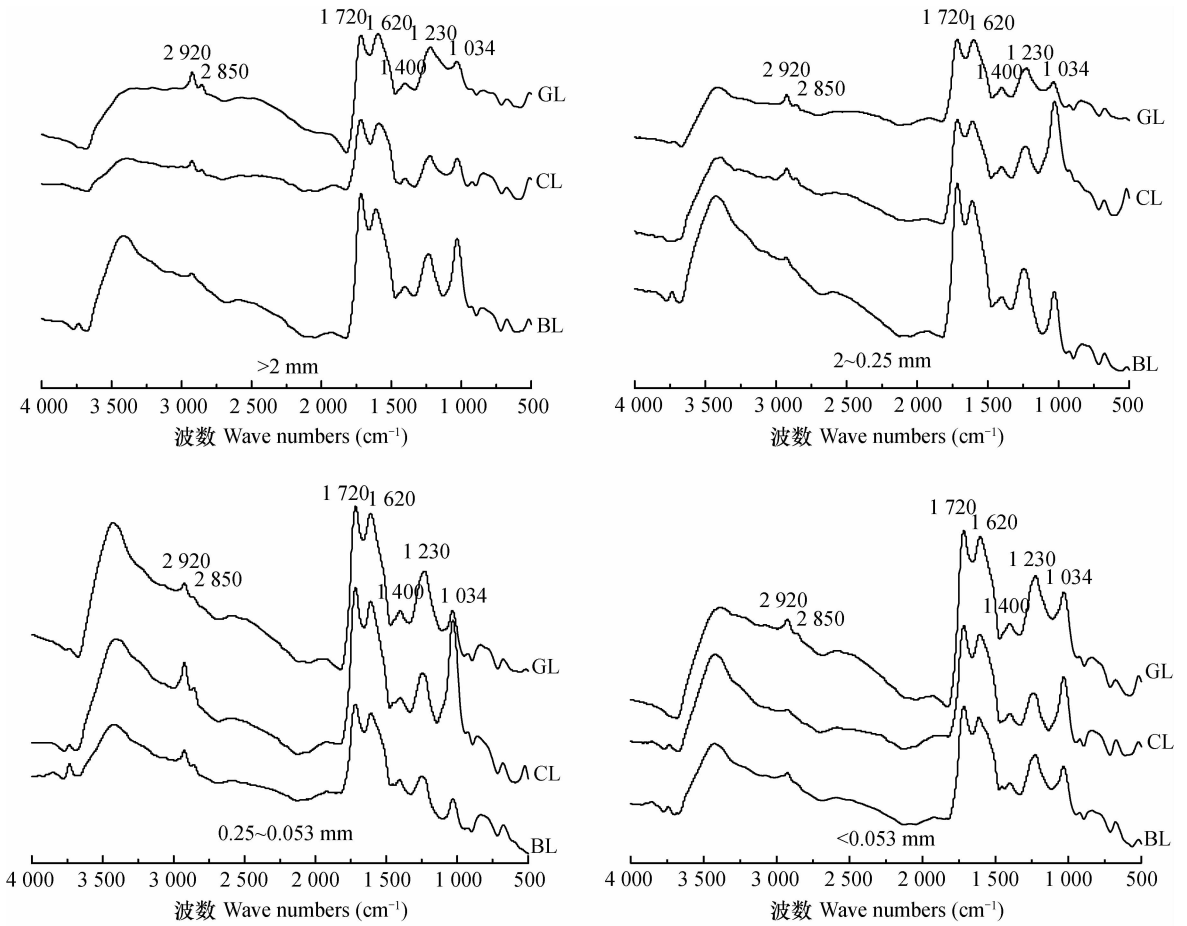
2.3 土壤团聚中 HA 的傅立叶红外光谱图

土壤团聚体中 HA 的红外光谱 (FTIR) 如图 1 所示, HA 的吸收峰主要出现在以下区域: 2 920 cm⁻¹ (不对称脂族 C - H 伸缩振动)、2 850 cm⁻¹ (-CH₂- 对称脂族 C - H 伸缩振动)、1 720 cm⁻¹ (羧基的 C = O 伸缩振动)、1 620 cm⁻¹ (芳香 C = C 伸缩振动)、1 400 cm⁻¹ (脂族 C - H 变形振动)、1 230 cm⁻¹ (羧基中 -OH 的变形振动和 C - O 伸缩振动) 和 1 034 cm⁻¹ (碳水化合物或多糖结构中 C - O 伸缩振动及无机物的 Si - O 伸缩振动)^[24]。由于红外光谱中某一吸收峰越强,其所对应的官能团含量也就越高,因此采用分析软件对各官能团的吸收峰进行了积分,用某一峰的面积占特征峰面积的百分比(相对强度)来相对地反映该峰所对应的官能团的比例,并用 2 920/1 720 和 2 920/1 620 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(表 3)。土壤团聚体中 HA 的 FTIR 图谱形状基本相同,但不同粒级间以及不同生态系统下土壤团聚体中的 HA 在一些特征峰的吸收强度上存在着不同程度的差异。

就团聚体中 HA 在 2 920 和 2 850 cm⁻¹ 处的吸收峰而言,草地大团聚体 (>0.25 mm) 明显强于微团聚 (<0.25 mm) 体,而耕地和裸地均以 0.25 ~ 0.053 mm 粒级吸收峰最强。3 种生态系统下 < 0.053 mm 粒级团聚体中 HA 的 2 920/1 720 和 2 920/1 620 比值普遍较低(表 4)。

由图 1 可见,不同生态系统下,裸地各级团聚体中 HA 在 2 920 和 2 850 cm⁻¹ 处的吸收峰小于草地和耕地,其大团聚体 (>0.25 mm) 中 HA 在 1 720 和 1 620 cm⁻¹ 处的吸收峰较草地和耕地强,而微团聚体 (<0.25 mm) 则相反(图 1)。



注: GL代表草地, CL代表耕地, BL代表裸地 Note: GL stands for grassland, CL for cultivated land, BL for bare land

图 1 不同生态系统下土壤团聚体中 HA 的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of HA in soil aggregates under different ecosystems

表 4 不同生态系统下土壤团聚体中 HA 的 FTIR 光谱主要吸收峰的相对强度

Table 4 Relative intensity of the main absorption peaks of FTIR spectra of HA in soil aggregates under different ecosystems

处理 Treatment	粒度 Aggregate size (mm)	相对强度 Relative intensity (%)				比值 Ratio	
		2 920 cm ⁻¹	2 850 cm ⁻¹	1 720 cm ⁻¹	1 620 cm ⁻¹	2 920/1 720	2 920/1 620
草地 GL	>2	7.39	1.91	49.9	40.8	0.148	0.181
	2~0.25	6.87	1.35	44.6	47.2	0.154	0.146
	0.25~0.053	4.06	—	45.3	50.7	0.090	0.080
	<0.053	4.47	0.439	50.0	45.1	0.089	0.099
耕地 CL	>2	4.23	1.16	41.7	53.0	0.102	0.080
	2~0.25	8.29	1.36	47.4	42.9	0.175	0.193
	0.25~0.053	10.1	2.15	44.9	42.8	0.226	0.237
裸地 BL	<0.053	1.51	—	42.0	56.5	0.036	0.027
	>2	2.99	—	50.6	46.5	0.059	0.064
	2~0.25	2.15	—	48.1	49.8	0.045	0.043
	0.25~0.053	6.98	1.29	42.9	48.8	0.163	0.143
	<0.053	2.39	—	49.4	48.2	0.048	0.050

2.4 土壤团聚体中 HA 的差热分析

差热分析(DTA)技术是研究 HS 分子结构的一种有效手段。HS 在升温过程中大致经历低温吸热、中温放热和高温放热三个阶段。其中低温吸热(110 °C 以内)主要是样品失水的过程,中温放热(260 ~ 350 °C)代表 HS 分子中脂族化合物的分解和外围官能团的脱羧等放热反应,而高温放热(350 °C 以上)是 HS 完全氧化和分子内部芳香化合物分解的结果。图 2 显示,各级团聚体中 HA 的中

温放热峰温在 299 ~ 315 °C 之间,其峰型较为平滑,说明中温处的放热反应较平缓;高温放热峰温在 442 ~ 490 °C 之间,其峰型尖锐,说明高温下 HA 分子结构破坏时的放热反应剧烈(图 2)。从不同粒级来看,土壤 > 2 mm 团聚体中 HA 的高/中比最大,其芳香性/脂族性高于其他粒级;草地和裸地 2 mm 以下团聚体中 HA 的高/中比随着粒级的增大而升高;耕地大团聚体(> 0.25 mm)中 HA 的高/中比明显大于微团聚体(> 0.25 mm)(表 5)。

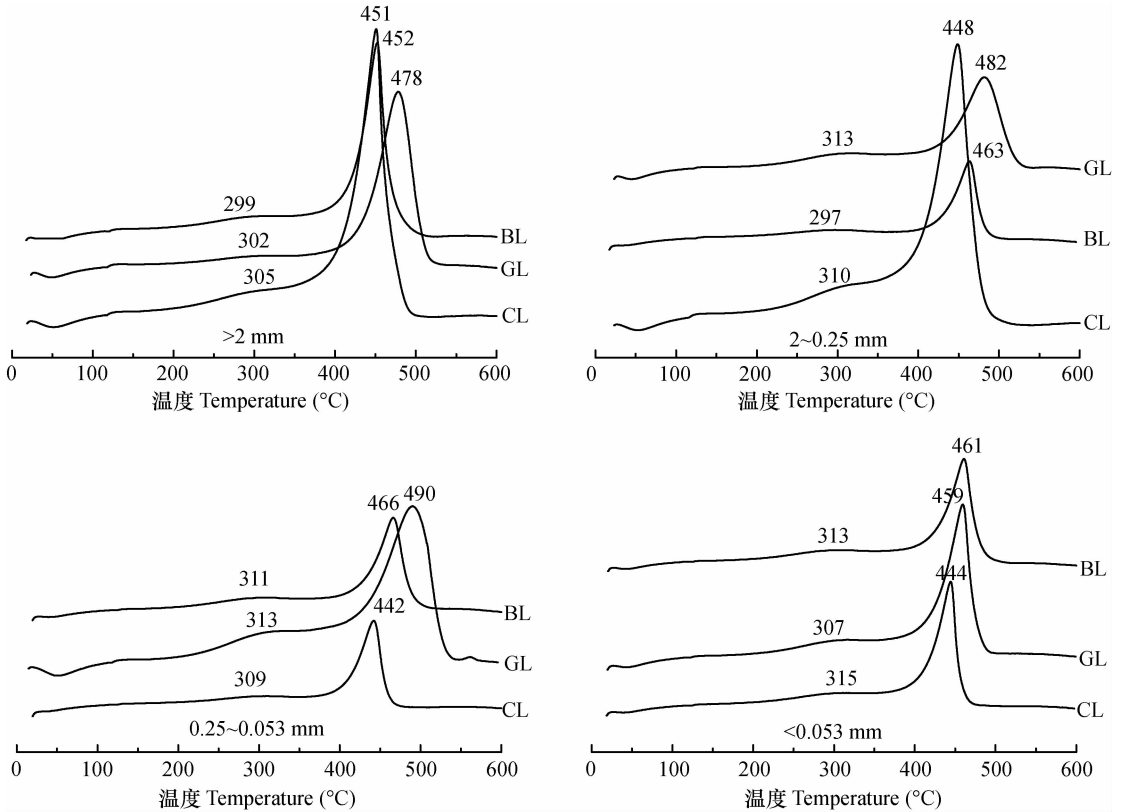


图 2 不同生态系统下土壤团聚体中 HA 的 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curve of HA in soil aggregates under different ecosystems

不同生态系统下,草地各级团聚体中 HA 的中温放热量高于耕地和裸地相应粒级,而其高温放热量则低于耕地和裸地,且耕地和裸地团聚体中 HA 的高/中比普遍高于草地;除 0.25 ~ 0.053 mm 粒级外,其他 3 个粒级团聚体中 HA 的高/中比均为耕地 > 裸地(表 5)。

3 讨论

3.1 生态系统类型对土壤团聚体的组成及其碳含量的影响

生态系统类型对土壤团聚体的组成具有一定

的影响,大团聚体的含量表现为草地 > 耕地 > 裸地,这是因为植物根系和菌丝对大团聚体的稳定性起着很重要的作用,草地根圈微生物代谢所产生的大量胶结物质和草根及菌丝体的缠绕作用会对大团聚体的形成产生积极影响;而耕地土壤在人为因素的干扰下,加强了土壤有机质的分解,减少了土壤团聚作用的发生;裸地土壤中缺乏植物根系的活动,生物活性低,团聚体稳定胶结剂的产生受阻,导致大团聚体稳定性降低,并逐渐分解为小粒级团聚体。一些研究表明,耕地大团聚体的碳含量较微团聚体高^[5, 25],本研究的结果亦表明耕地团聚体的碳含量随粒径的减小呈降低趋势,大团聚体的碳含量

表 5 不同生态系统下土壤团聚体中 HA 在差热分析中的放热和失重

Table 5 Exothermic heat and mass loss in differential thermal analysis of HA in soil aggregates under different ecosystems

处理 Treatment	粒级 Aggregate size (mm)	放热量 Exothermic heat (kJ g^{-1})		热量 高/中比	失重 Mass loss (%)		失重 高/中比值
		中温 Moderate temperature	高温 High temperature	Exothermic heat ratio of moderate and high temperature	中温 Moderate temperature	高温 High temperature	Mass loss ratio of moderate and high temperature
草地 GL	>2	1.09	34.7	31.9	16.8	58.3	3.48
	2~0.25	3.09	29.6	9.6	22.9	61.7	2.70
	0.25~0.053	2.98	31.4	10.5	21.8	64.4	2.95
	<0.053	2.42	31.1	12.9	20.0	61.8	3.09
耕地 CL	>2	0.474	42.3	89.3	10.3	67.2	6.49
	2~0.25	0.672	36.0	53.6	13.8	53.5	3.87
	0.25~0.053	2.07	31.5	15.2	19.4	54.3	2.80
	<0.053	1.82	33.0	18.1	18.3	57.8	3.15
裸地 BL	>2	0.594	39.0	65.7	15.3	65.3	4.27
	2~0.25	2.30	26.9	11.7	21.5	58.8	2.73
	0.25~0.053	1.81	30.7	16.9	21.1	61.5	2.92
	<0.053	1.99	34.9	17.5	20.0	60.4	3.02

高,一方面是由于有机质将微团聚体胶结成大团聚体;另一方面,被大团聚体所包裹的根系和菌丝可以增加其碳含量^[26]。裸地 4 个粒级团聚体的碳含量均低于草地和耕地,新鲜有机物在团聚体的形成过程中起重要作用^[4],裸地中长期缺少新鲜有机物的输入,这不仅使团聚体内碳的来源减少,而且使团聚体内已经固定的有机物逐步被微生物所分解。草地植被丰富,土壤中动植物的分泌物以及菌丝体的扩展有助于团聚体内部颗粒有机物(POM)的形成,而耕作加快了大团聚体的更新速度,不利于大团聚体内有机碳的固定^[5]。

3.2 生态系统类型对土壤团聚体中 HA 缩合度和氧化度的影响

H/C 和 (O+S)/C 比值能够用来表征 HA 缩合度和氧化度的强弱,H/C 比值与 HA 的缩合度呈反比,(O+S)/C 比值与 HA 的氧化度呈正比。不同生态系统下微团聚体中 HA 的 H/C 比值表现为草地 > 耕地 > 裸地,而 (O+S)/C 比值则为草地 < 耕地 < 裸地,说明微团聚体中 HA 的缩合度和氧化度均为草地 < 耕地 < 裸地。Oades^[27] 和 Angers^[28] 等指出,微团聚体是在大团聚体内形成的,在团聚体形成过程中,土壤中的新鲜有机物首先进入大团聚体形成团聚体内的粗 POM,大团聚体内粗 POM 进一步分解为细 POM,这些细 POM 可以被矿物质和

微生物产物包裹,形成新微团聚体的核^[5]。在草地中,土壤中新鲜有机物的产生源源不断,为大团聚体中形成新微团聚体所需的细 POM 提供了丰富的来源,微团聚体在形成过程中所包裹的细 POM 有大部分是新鲜有机物所分解而来的,所以草地微团聚体中的腐殖质较为“年轻化”,分子结构较为简单化。耕地团聚体中 HA 的 (O+S)/C 高于草地,说明耕地土壤中 HA 的氧化程度高于草地,耕作会使土壤中易氧化物质如纤维素、半纤维素、氨基酸等大量分解,使腐殖质的活性碳数量减少,同时,还会使土壤 HA 的 C、H 含量降低,O 含量升高^[20]。

3.3 生态系统类型对土壤团聚体中 HA 脂族和芳香结构的影响

草地土壤大团聚体中 HA 在 2 920 和 2 850 cm^{-1} 处代表脂族聚亚甲基和末端甲基中 C-H 伸缩振动的吸收峰明显强于微团聚体,产生以上结果的原因可能与团聚体对有机质的物理保护机制存在着一定的关系,Elliott^[26] 认为,大团聚体较微团聚体包含更多易变的有机质,Six 等^[5-6, 8, 29] 的系列研究证实了大团聚体较微团聚体的周转速度快,土壤中的新鲜有机物能频繁地参与到大团聚体的形成过程中,使得大团聚体内的腐殖质“年轻化”,分子结构趋于简单化,而微团聚体中的腐殖质较大团聚体“老”,是由于更长时间的储存和较少干扰所致。本

研究中 <0.053 mm 粒级团聚体中 HA 的脂族碳/羧基碳 (2 920/1 720) 以及脂族碳/芳香碳 (2 920/1 620) 比值普遍低于其他粒级这一结果亦与以上理论相符。不同生态系统下, 草地和耕地中微生物代谢和植物腐化分解能产生大量的脂肪族化合物, 导致二者在 2 920 和 2 850 cm^{-1} 处代表脂族 C-H 伸缩振动的吸收峰明显强于裸地。

差热分析中, 高温放热与中温放热的比值 (高/中比) 可以反映 HS 芳香性/脂族性比值^[30]。3 种生态系统下土壤团聚体中 HA 的差热分析结果存在着一个共同点, 即 >2 mm 团聚体中 HA 的高/中比在 4 个粒级中最大, 反映了其芳香性/脂族性高于其他粒级, 这与前期的研究结果一致^[17]。草地团聚体中 HA 的中温放热量高于耕地和裸地, 而其高温放热量则低于耕地和裸地, 且其高/中比普遍低于耕地和裸地, 表明同耕地和裸地相比, 草地团聚体中 HA 的脂族性强, 芳香性弱, 因为草地土壤中的动植物以及微生物代谢活动能产生大量的脂肪族化合物。

4 结 论

生态系统类型会对土壤团聚体的分布和团聚体内的碳含量产生影响, 相对而言, 草地有利于土壤大团聚体的形成, 耕作和裸地则有利于微团聚体的形成, 而且, 草地土壤团聚体中碳的积累强度最高, 耕地其次, 裸地最低。土壤各级团聚体中的 HA 具有相似的化学组成和结构特征, 生态系统类型对团聚体中 HA 的结构单元和官能团数量产生了影响。随着粒级的减小, 团聚体中 HA 的分子结构趋于复杂化, 大团聚体较微团聚体内的 HA 更加“年轻”。元素分析证明了耕地土壤团聚体中 HA 的氧化程度高于草地, 微团聚体中 HA 的缩合度和氧化度均为裸地 $>$ 耕地 $>$ 草地; 红外光谱和差热分析显示草地土壤团聚体中 HA 的脂族性强于耕地和裸地, 而其芳香性弱于后二者。

参 考 文 献

[1] Jastrow J D. Soil aggregate formation and the accrual of particulate and mineral-associated organic matter. *Soil Biology & Biochemistry*, 1996, 28(4): 665—676

[2] 郭素春, 郁红艳, 朱雪竹, 等. 长期施肥对潮土团聚体有机碳分子结构的影响. *土壤学报*, 2013, 50(5): 77—85. Guo S C, Yu H Y, Zhu X Z, et al. Effect of long-term fertilization on molecular structure of organic carbon in soil aggregates in fluvo-

aquic soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(5): 77—85

[3] Imbufe A U, Patti A F, Burrow D, et al. Effects of potassium humate on aggregate stability of two soils from Victoria, Australia. *Geoderma*, 2005, 125(3): 321—330

[4] Lugato E, Simonetti G, Morari F, et al. Distribution of organic and humic carbon in wet-sieved aggregates of different soils under long-term fertilization experiment. *Geoderma*, 2010, 157(3/4): 80—85

[5] Six J, Elliott E T, Paustian K. Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: A mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture. *Soil Biology & Biochemistry*, 2000, 32(14): 2099—2103

[6] Six J, Bossuyt H, Degryze S, et al. A history of research on the link between (micro) aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil and Tillage Research*, 2004, 79(1): 7—31

[7] Puget P, Chenu C, Balesdent J. Dynamics of soil organic matter associated with particle-size fractions of water stable aggregates. *European Journal of Soil Science*, 2000, 51(4): 595—605

[8] Kong A Y, Six J, Bryant D C, et al. The relationship between carbon input, aggregation, and soil organic carbon stabilization in sustainable cropping systems. *Soil Science Society of America Journal*, 2005, 69(4): 1078—1085

[9] Beare M H, Hendrix P F, Cabrera M L, et al. Aggregate-protected and unprotected organic matter pools in conventional and no-tillage soils. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58(3): 787—795

[10] Chaney K, Swift R S. Studies on aggregate stability. II. The effect of humic substances on the stability of reformed soil aggregates. *Journal of Soil Science*, 1986, 37(2): 337—343

[11] 张晓华, 杜丽娟, 文启孝. 几种水稻土不同粒级中的有机质含量和组成. *土壤学报*, 1984, 21(4): 418—425. Zhang X H, Du L J, Wen Q X. Content and composition of organic matter in different size aggregates of paddy soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1984, 21(4): 418—425

[12] 丁爱芳, 潘根兴, 李恋卿. 太湖地区几种水稻土团聚体颗粒组中 PAHs 的分布及其环境意义. *环境科学学报*, 2006, 26(2): 293—299. Ding A F, Pan G X, Li L Q. Distribution characters and the environmental significance of PAHs in particle size fractions of selected paddy soils from the Tai Lake region, China (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(2): 293—299

[13] 王旭东, 张一平. 壤土不同粒径团聚体中胡敏酸性质结构研究. *干旱地区农业研究*, 1997, 15(2): 69—72. Wang X D, Zhang Y P. The properties and structure of humic acids in different particle-size aggregates of loess soil (In Chinese). *Agricultural Research in the Arid Areas*, 1997, 15(2): 69—72

[14] Guggenberger G, Zech W, Haumaier L, et al. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soils: II. CPMAS and solution ^{13}C NMR analysis. *European Journal of Soil Science*, 1995, 46(1): 147—158

[15] 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. 土壤学报, 2011, 48(4): 781—787. Qiu J F, Dou S, Shao C, et al. Effects of corn stalk application on quantity and structural characteristics of humus acid in soil aggregates (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2011, 48(4): 781—787
- [16] 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. 吉林农业大学学报, 2009, 31(3): 273—278. Li K, Dou S. Effects of chemical fertilizer combined corn stalk application on the quantity and infrared spectra of humic acids in soil aggregates (In Chinese). Journal of Jilin Agricultural University, 2009, 31(3): 273—278
- [17] 郝翔翔, 窦森, 安丰华, 等. 不同利用方式下土壤团聚体腐殖质组成及胡敏酸结构特征. 水土保持学报, 2010, 24(5): 248—252. Hao X X, Dou S, An F H, et al. Humus composition and structural characteristics of humic acid in soil aggregates under different utilization of land (In Chinese). Journal of Soil and Water Conservation, 2010, 24(5): 248—252
- [18] Spaccini R, Mbagwu J, Conte P, et al. Changes of humic substances characteristics from forested to cultivated soils in Ethiopia. Geoderma, 2006, 132(1): 9—19
- [19] Helfrich M, Ludwig B, Buurman P, et al. Effect of land use on the composition of soil organic matter in density and aggregate fractions as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. Geoderma, 2006, 136(1): 331—341
- [20] 赵红, 郑殷恬, 吕贻忠. 免耕与常规耕作下黑土腐殖酸含量与结构的差异. 生态环境学报, 2010, 19(5): 1238—1241. Zhao H, Zheng Y T, Lü Y Z. The difference of black soil humus content and structure in no-tillage and plowing tillage (In Chinese). Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(5): 1238—1241
- [21] Cambardella C A, Elliott E T. Carbon and nitrogen distribution in aggregates from cultivated and native grassland soils. Soil Science Society of America Journal, 1993, 57(4): 1071—1076
- [22] 肖彦春, 窦森. 土壤腐殖质各组分红外光谱研究. 分析化学, 2007, 35(11): 1596—1600. Xiao Y C, Dou S. Study on infrared spectra of soil humus fractions (In Chinese). Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(11): 1596—1600
- [23] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [24] Solomon D, Lehmann J, Kinyangi J, et al. Long-term impacts of anthropogenic perturbations on dynamics and speciation of organic carbon in tropical forest and subtropical grassland ecosystems. Global Change Biology, 2007, 13(2): 511—530
- [25] Puget P, Chenu C, Balesdent J. Total and young organic matter distributions in aggregates of silty cultivated soils. European Journal of Soil Science, 1995, 46(3): 449—459
- [26] Elliott E T. Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils. Soil Science Society of America Journal, 1986, 50(3): 627—633
- [27] Oades J M. Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. Plant and Soil, 1984, 76(1/3): 319—337
- [28] Angers D A, Recous S, Aita C. Fate of carbon and nitrogen in water-stable aggregates during decomposition of $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ -labelled wheat straw in situ. European Journal of Soil Science, 1997, 48(2): 295—300
- [29] De Gryze S, Six J, Merckx R. Quantifying water-stable soil aggregate turnover and its implication for soil organic matter dynamics in a model study. European Journal of Soil Science, 2006, 57(5): 693—707
- [30] 窦森. 土壤有机质. 北京: 科学出版社, 2010. Dou S. Soil organic matter (In Chinese). Beijing: Science Press, 2010

STRUCTURE OF HUMIC ACID IN SOIL AGGREGATES UNDER DIFFERENT ECOSYSTEMS IN TYPICAL BLACK SOIL REGION OF NORTHEAST CHINA

Hao Xiangxiang^{1,2} Dou Sen^{1†} Han Xiaozeng² Li Mingmin¹ An Fenghua¹

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

(2 Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Harbin 150081, China)

Abstract To explore effects of ecosystems on molecular structure of humus (HS) in soil aggregates, soil samples were collected from plots of grass land (GL), cultivated land (CL), and bare land (BL) in a long-term (24 years) field experiment in the black soil region of Northeast China for fractionation of soil aggregates into four particle-size fractions (>2 mm, 2~0.25 mm, 0.25~0.053 mm and <0.053 mm) with the wet sieving method and further for analysis of structural properties of humic acid (HA) in aggregates with element analysis, infrared spectroscopy (FTIR) and differential thermal analysis (DTA) methods. Results show that the type of an ecosystem has some effects on molecular structure of the HA in soil aggregates. The HA in soil aggregates from CL was higher than that from GL in O+S content and (O+S)/C ratio, which indicates that the HA in soil aggregates from CL is higher than that from GL in oxidation degree. The DTA analysis reveals that the HA in soil aggregates from CL and BL was lower than that from GL in thermal discharge under

moderate temperature, but higher in high to moderate heat ratio, suggesting that the former is higher than the latter in aromaticity/aliphaticity ratio. The HA in soil aggregates from GL and CL displays higher peaks than that from BL did at 2 920 and 2 850 cm^{-1} , representing C-H stretching vibration of asymmetric and symmetric aliphatic (CH_3 and CH_2), and the former was also higher than the latter in aliphatic-C/carboxylic-C (2 920/1 720) and aliphatic-C/aromatic-C (2 920/1 620) ratios. Compared with GL, the ecosystems of CL and BL both increased condensation, oxidation and aromaticity of HA in soil aggregates, thus enhancing stability of the molecular structure of HA in soil aggregates.

Key words Soil aggregate; Humus; Element composition; Infrared spectroscopy; Differential thermal analysis

(责任编辑:卢 萍)