

DOI: 10.11766/trxb202012290640

张艳, 胡亚鲜, 郭胜利. 长期施用微肥条件下微量元素和有机官能团在团聚体中的积累特征[J]. 土壤学报, 2022, 59(5): 1420–1431.  
ZHANG Yan, HU Yaxian, GUO Shengli. Accumulation of Trace Element and Organic Functional Groups in Different Size Fractions of a Loess Topsoil After Long-term Micronutrient Fertilization [J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59(5): 1420–1431.

## 长期施用微肥条件下微量元素和有机官能团在团聚体中的积累特征\*

张 艳, 胡亚鲜<sup>†</sup>, 郭胜利

(西北农林科技大学水土保持研究所, 黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西杨凌 712100)

**摘 要:** 微量元素对作物生长至关重要, 长期施用微肥可能影响微量元素在农田土壤中的分布, 进而影响作物产量及土壤有机碳结构。以渭北旱塬 35 年锌 (Zn)、锰 (Mn)、铜 (Cu) 微肥处理农田为研究对象, 分别测定耕层土壤  $\geq 250$ 、250~125、125~63、63~20、 $\leq 20$   $\mu\text{m}$  粒级中 Zn、Mn、Cu 元素含量, 并通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 测定各粒级有机官能团类型及含量, 以期揭示长期微肥下微量元素积累与有机官能团之间的相互关系。结果表明, 试验区土壤有机碳含量处于较低水平 ( $6\sim 12\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), 长期施用 Zn、Mn、Cu 肥并未显著改善土壤有机碳含量, 但导致 Zn、Cu 元素在表层土壤中明显富集 (幅度分别为 10%、100%以上), 而 Mn 元素无明显富集 (幅度在 10%以内)。三种元素在微小团聚体 ( $\leq 20\text{ }\mu\text{m}$ ) 中的富集程度最高, 但该粒级有机碳抗分解能力最小 ( $0.30\sim 0.32$ ), 这主要因为该粒级不稳定官能团 C-O 含量较高且矿物含量较高, 与有机碳稳定性正相关的 C=O、C=N、C=C 含量少。试验区土壤中 Cu 元素积累与 C-O、C=O、C=N 呈正相关, 而 Zn、Mn 元素与官能团之间无相关性, 这与有机碳丰富的土壤存在较大差异。综上, 长期施用微肥未显著改变试验区表层土壤有机碳含量及结构, 但导致 Zn、Mn、Cu 元素在表层微小团聚体中产生不同程度的积累, 这主要与有机碳总量、有机官能团含量及类型、元素吸附效率有关。

**关键词:** 土壤团聚体; 锌; 锰; 铜; 官能团; 石灰性土壤

中图分类号: S15; S143.7 文献标志码: A

## Accumulation of Trace Element and Organic Functional Groups in Different Size Fractions of a Loess Topsoil After Long-term Micronutrient Fertilization

ZHANG Yan, HU Yaxian<sup>†</sup>, GUO Shengli

(State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau, Institute of Soil and Water Conservation, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** 【Objective】 Trace elements are of vital importance in crop growth. Long-term application of micronutrient fertilizers may affect the distribution of the elements in farmland soil, therefore influencing crop yield and soil organic carbon

\* 国家重点研发计划项目 (2018YFC0507001) 和国家自然科学基金项目 (41701318) 资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2018YFC0507001) and the National Natural Science Foundation of China (No. 41701318)

<sup>†</sup> 通讯作者 Corresponding author, E-mail: huyaxian@nwfau.edu.cn

作者简介: 张 艳 (1996—), 女, 甘肃民乐人, 硕士研究生, 主要从事土壤生态研究。E-mail: YIE@nwfau.edu.cn

收稿日期: 2020-12-29; 收到修改稿日期: 2021-03-01; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2021-04-28

composition. To explore the accumulations of trace elements in different size fractions of loess soil, we collected topsoils from field plots after 35 years of fertilization with Zn, Mn, and Cu. 【Method】 All the soil samples from the treated plots and control plots(CK)were fractionated into 250, 250-125, 125-63, 63-20, and 20  $\mu\text{m}$ . The element contents, availability, and soil organic carbon content(SOC)were determined and compared. Also, the types and contents of organic functional groups in different size classes were determined using Fourier Transform Infrared(FTIR)spectrometer. 【Result】 The results show that the content of SOC in the treated plots was at a low level( $6-12 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )and was not significantly improved after applying Zn, Mn, and Cu fertilizers. Nevertheless, the three trace elements were enriched to different degrees: Zn and Cu fertilizers significantly increased the total contents of Zn and Cu(the degree of enrichment was above 10% and 100% respectively), but no evident Mn enrichment was observed under Mn fertilizer treatment(the degree of Mn was within 10%). The highest concentrations of Zn, Cu, and Mn were observed in the 20  $\mu\text{m}$  fractions, but SOC stability in this fraction was the lowest, ranging between 0.30-0.32. This was mainly because of the greater content of the unstable functional group C-O, but lower contents of C=O, C=N, and C=C that were positively correlated with the recalcitrance of SOC. The functional groups(C-O, C=O, C=N)were positively associated with the accumulation of Cu in the soil. Also, the inconsistent relationships of Zn, Mn, and functional groups observed in the loess soil in this study suggest that the governing principals in this study were distinct from previous reports based on SOC-rich soils. 【Conclusion】 Findings in this study suggest that long-term application of micronutrient fertilizers did not significantly change the content of organic carbon or organic carbon composition in the topsoil of our study area. Nevertheless, it enhanced the accumulation of Zn, Mn, and Cu in the micro-aggregates to varying degrees. This is affected by the total organic carbon, the content of organic functional groups, and the type and efficiency of elements adsorption together.

**Key words:** Soil aggregate; Zn; Mn; Cu; Functional groups; Calcareous soil

土壤微量元素, 如锌(Zn)、锰(Mn)、铜(Cu)等, 可作为酶或辅酶成分参与作物的代谢过程, 是作物体内生长激素等的重要组成成分, 对作物生长发育有重要意义。微量元素对作物的作用具有两面性, 其缺乏或者过量均会影响作物正常生长<sup>[1-2]</sup>。由于各地区土壤性质、母质类型、气候条件不同, 土壤中微量元素的种类和分布存在明显差异<sup>[3]</sup>。我国黄土高原地区因其石灰质土壤特性以及贫瘠的有机质含量, 土壤中大都缺乏微量元素, 致使作物生长和产量受到影响<sup>[4]</sup>。前期研究结果表明, 黄土塬区土壤经大面积施加微肥后作物产量显著提升<sup>[5]</sup>, 且常年施加微肥后, 微量元素在表层土壤中产生了积累<sup>[6]</sup>。进入土壤后的微量元素, 通过吸附、络合、螯和等作用与表层土壤团聚体结合<sup>[7]</sup>, 因此, 团聚体成为微量元素在土壤中分布、迁移及转化的重要场所<sup>[8]</sup>。然而, 长期施微肥条件下黄土塬区表层土壤微量元素如何在不同粒级团聚体中分布、积累以及是否对土壤环境和作物生长存在负面影响, 尚不清楚。

研究<sup>[9]</sup>表明, 微量元素进入土壤后优先向微小团聚体富集, 而另有研究<sup>[10]</sup>表明新输入土壤的微量

元素在大团聚体中也有富集。元素在不同粒级团聚体中的分布或与有机碳含量呈线性相关<sup>[11]</sup>, 而最新研究发现微量元素富集与土壤有机碳的分解状态和有机官能团类型关系更为密切, 如 Li 等<sup>[12]</sup>发现南方淋溶土中最先与 Cu 元素结合的是羧基和烷基, Wu 等<sup>[13]</sup>发现稻麦轮作土壤中易与 Zn 元素形成络合物的是羧基和羟基, 而 Wen 等<sup>[14]</sup>发现湿地环境中的芳香官能团更易与 Zn 元素结合。土壤中有机官能团与微量元素的结合规律并不统一, 主要是由于不同类型土壤中官能团的含量存在明显差异<sup>[15]</sup>, 且官能团具有的共轭稳定性及元素价态也是影响二者结合的重要因素<sup>[16]</sup>。此外, 有研究<sup>[17]</sup>表明有机碳含量较丰富的土壤较贫瘠土壤更易与微量元素发生结合, 而贫瘠土壤中有机官能团如何影响元素分布尚不明确, 且有机无机肥长期配施等施肥措施可能对有机碳结构产生影响<sup>[18]</sup>。因此, 本研究拟选取渭北旱塬农田生态系统长期微肥试验地, 对比研究 Zn、Mn、Cu 三种微量元素在不同粒级团聚体中的分布规律, 并探讨各元素与粒级间有机碳及其结构间的联系, 以期揭示各微量元素在石灰性土壤中的累积现状和赋存原理。

## 1 材料与方 法

### 1.1 研究区概况

本研究选取位于陕西省咸阳市长武县十里铺村塬地的长期微肥处理土壤为研究对象。该区域属于半干旱湿润性季风气候, 多年平均降水量 580 mm, 是典型的旱作雨养农业区<sup>[19]</sup>。土壤为黑垆土, 母质为中壤质马兰黄土, pH 为 7.6~8.7, 0~20 cm 表层土壤以粉粒为主<sup>[20]</sup>。

### 1.2 样品采集及预处理

自 1984 年起, 试验区土壤施肥方式为固定量普通氮磷肥与微肥同时施加, 其中 N、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 施加量均为 60.00 kg·hm<sup>-2</sup>。本研究共选取四种微肥处理: (1) CK (对照组); (2) Zn (Zn 肥, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 15.00 kg·hm<sup>-2</sup>); (3) Mn (Mn 肥, MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 22.50 kg·hm<sup>-2</sup>); (4) Cu (Cu 肥, CuSO<sub>4</sub>, 15.00 kg·hm<sup>-2</sup>), 每种处理设 3 个试验小区。微量元素肥料均在冬小麦 (目前种植品种为长航 1 号) 播种时 (一般为 9 月) 开沟施入播种行。本研究于 2019 年 11 月 (即连续施微肥 35 年后), 采集 Zn、Mn、Cu 肥以及 CK 试验区 0~20 cm 表层土壤样品, 共 12 组。每个试验区均选取 6 个对称分布采样点, 取样约 1 kg。将各采样点所采集土壤样品充分混合后装入可密封塑料盒内带回, 待自然风干后过 4 mm 筛备用。

### 1.3 土壤团聚体分级

为尽可能减少团聚结构破坏, 本次研究选取沉降速度分级法对采集的土样进行粒径分级<sup>[21]</sup>。简言之, 将土壤样品自沉降管设备顶端投入, 使土壤颗粒在重力作用下沿着静止的直立水柱自上而下沉降, 仅根据颗粒自身的沉降速度差异实现分级。各粒级土壤团聚体的沉降时间依据斯托克定律进行计算 (式 (1)), 详见表 1。具体实验操作如下: 称取 180 g 风干土样置于 600 mL 烧杯内, 加入 250 mL 蒸馏水静置 15 min, 随后利用沉降管装置 (图 1) 将土壤团聚体按沉降速度分为 ≥250、250~125、125~63、63~20、≤20 μm 共 5 个粒级。各粒级土样经静置、晾晒后收集以备后续实验使用。

$$V = \frac{h}{t} = \frac{d^2 g (D_s - D_f)}{18\eta} \quad (1)$$

式中,  $V$  指团聚体颗粒在沉降管末端出口处的沉降速度, m·s<sup>-1</sup>;  $h$  为沉降管管长 (即团聚体沉降的距离), 100 cm;  $t$  为沉降所需时间, s;  $d$  为沉降颗粒的直径, mm;  $g$  为重力加速度, 9.81 N·kg<sup>-1</sup>;  $\eta$  为水在 20℃ 时的黏滞系数, 1×10<sup>-3</sup> Ns·m<sup>-2</sup>;  $D_s$  为固体颗粒平均密度, 2.65×10<sup>3</sup> kg·m<sup>-3</sup>;  $D_f$  为水的密度, 1.0×10<sup>3</sup> kg·m<sup>-3</sup>。

### 1.4 元素含量测定

原土及各粒级土壤有效态 Zn、Mn、Cu 含量采用二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 提取, 用原子吸收分光光度计 (PinAAclic 900F, 美国 PE) 测定; 原土及各粒级土壤 Zn、Mn、Cu 全量则将土壤经微波消解后用电感耦合等离子体质谱仪 (ICAP QC, 赛默飞世尔) 测定。同时, 用有效度指标 (元素有效态含量与全量的比值) 表示各元素在原土及各粒级土壤中的活跃程度或植物可吸收水平<sup>[22]</sup>。

表 1 土壤颗粒沉降时间

粒径 Size classes/μm	沉降时间 Settling times/s
≥250	18
250~125	71
125~63	280
63~20	2 780
≤20	—

注: ≤20 μm 粒级团聚体通过收集沉降管中悬浮液得到。  
Note: The smallest fractions (≤20 μm) were obtained by collecting the suspension in the settling tube.

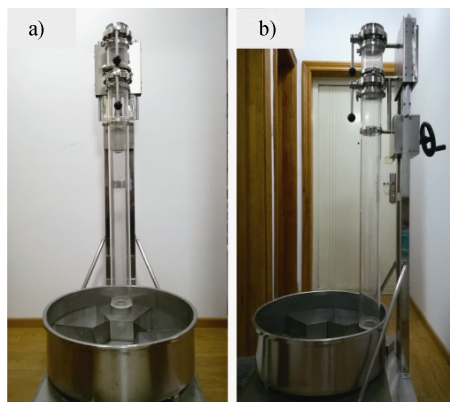


图 1 沉降管装置 (a. 装置正视图; b. 装置侧视图)  
Fig. 1 Settling tube apparatus (a. Front view of the settling tube; b. Side view of the settling tube)

### 1.5 有机碳含量及官能团测定

为研究微量元素在各粒级土壤中的分布规律，原土及各粒级土壤有机碳含量采用重铬酸钾外加热法测定，有机官能团采用傅立叶变换红外光谱仪 (NICOLET IS10, 赛默飞世尔) 进行定性分析。具体操作如下：将土样过 0.15 mm 筛后称取 0.5~2.0 mg，与 KBr (光谱纯) 按照 1:150 的比例混合于玛瑙研钵中经充分研磨后装入模具，在 6~8 t·cm<sup>-2</sup> 压强下压成薄片后迅速置于傅立叶变换红外光谱仪中测定。扫描范围为 400~4 000 cm<sup>-1</sup>，分辨率为 2 cm<sup>-1</sup>，扫描 64 次。本研究选取土壤中的四种有机官能团，对应波数分别为 900~1 200 cm<sup>-1</sup>，代表多糖类物质中的 C-O 键；1 350~1 550 cm<sup>-1</sup>，代表芳香族化合物及羧酸类物质中的 C=O/C=N 键；1 580~1 700 cm<sup>-1</sup>，代表芳香族物质以及蛋白质、酰胺、酮类物质中的 C=O/C=C 键；3 300~3 700 cm<sup>-1</sup>，代表糖类、半纤维素、纤维素中的 O-H 以及蛋白质、氨基酸中的 N-H 键<sup>[23-26]</sup>。采用 R Studio (3.4.2) 中“plyr”、“stringr”、“reshape”程序包以及“approxfun”、“integrate”函数计算各个官能团的峰面积，以表征官能团含量。再通过不易分解官能团峰面积与易分解官能团峰面积的比值得出有机碳的抗分解力 (式 (2))，以此表征有机碳的质量及其稳定程度<sup>[27]</sup>。

$$F = \frac{S_{C=O/C=C} + S_{C=O/C=N}}{S_{C-O} + S_{O-H/N-H}} \quad (2)$$

式中， $F$  为有机碳抗分解力； $S_{C=O/C=C}$  代表 C=O/C=C 官能团峰面积， $S_{C=O/C=N}$  代表 C=O/C=N 官能团峰面积， $S_{C-O}$  代表 C-O 官能团峰面积， $S_{O-H/N-H}$  代表 O-H/N-H 官能团峰面积。

### 1.6 数据分析方法

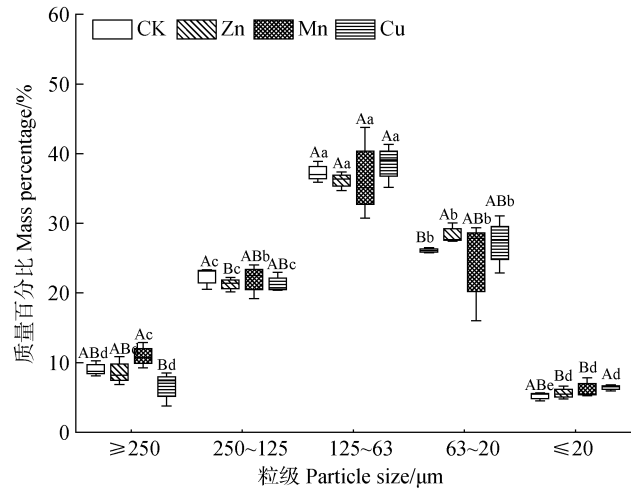
本文部分数据使用 WPS Office 2019、Origin 2018 进行分析并绘制数据图，采用 R Studio (3.4.2) “corrplot”程序包以及“corr.test”函数进行相关性分析。

## 2 结 果

### 2.1 微肥处理下微量元素和有机碳在粒级间的分布特征

四种处理下，各粒级土壤团聚体质量分布具有

相同的趋势 (图 2)，即中间粒级 (125~63 μm) 占比最大，为 30%~40%；最大粒级 (≥250 μm) 和最小粒级 (≤20 μm) 占比最小，为 5%~10%。与对照相比，≥250 μm 粒级中 Cu 处理、250~125 μm 以及 63~20 μm 粒级中 Zn 处理与对照之间差异显著。



注：大写字母表示同一粒级下不同处理之间差异显著 ( $P < 0.05$ )，小写字母表示同一处理下不同粒级之间差异显著 ( $P < 0.05$ )；CK 表示对照，Zn 表示施锌处理，Mn 表示施锰处理，Cu 表示施铜处理。下同。Note: The different upper-case letters represent the significant differences among the four treatments ( $P < 0.05$ ), whereas the different lower-case letters indicate the significant differences among the five size fractions of loess soil ( $P < 0.05$ ). CK represents the control plots, Zn represents plots with zinc fertilizer, Mn represents plots with manganese fertilizer, Cu represents plots with copper fertilizer. The same below.

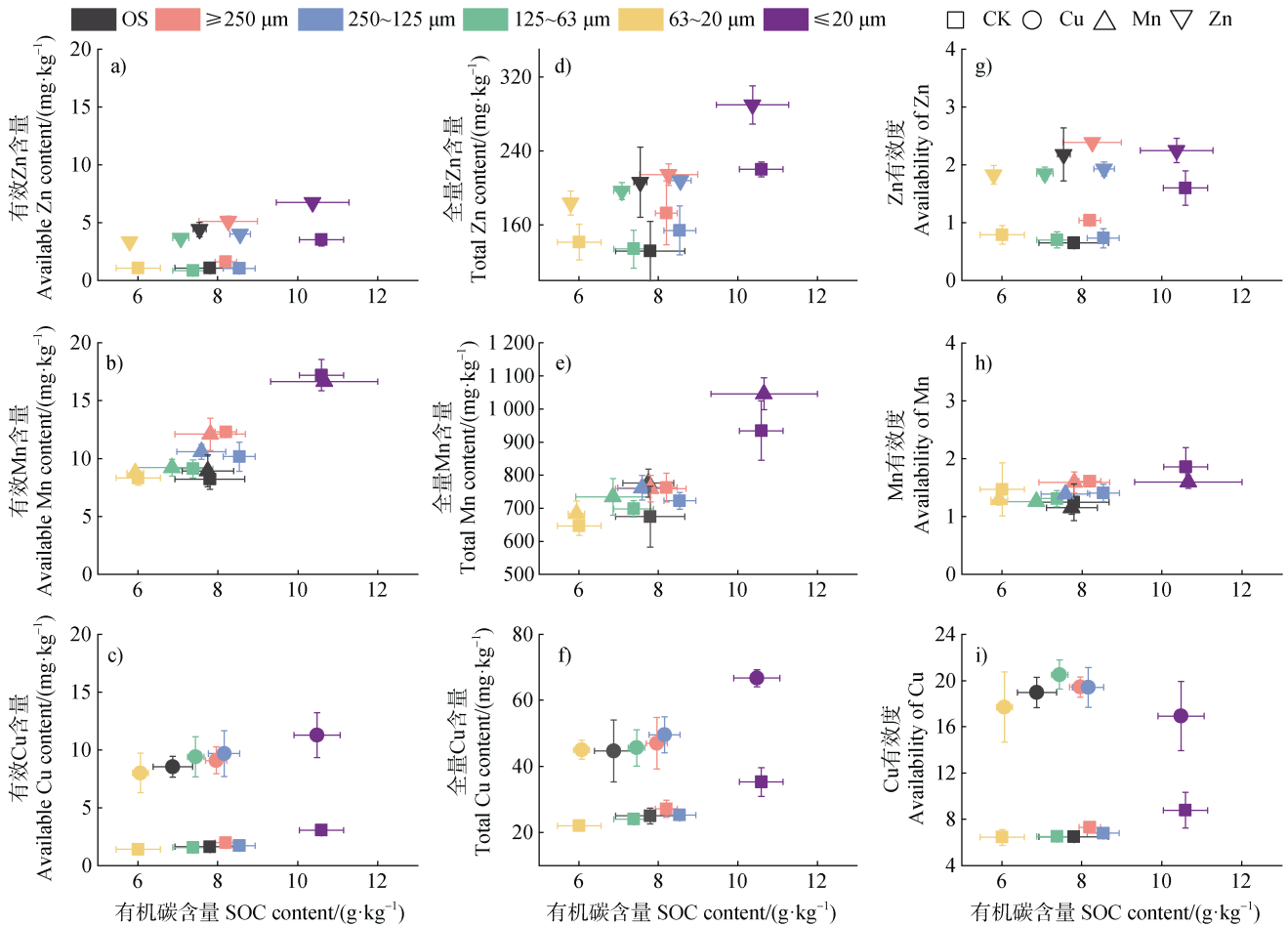
图 2 不同微肥处理下各粒级土壤质量分布

Fig. 2 Size distribution of tested soil treated by Zn, Mn and Cu

团聚体中三种元素含量、有效度以及有机碳含量分布如图 3 所示。试验区土壤有机碳含量普遍偏低 (6~12 mg·kg<sup>-1</sup>)，在任一微肥处理下，最小粒级 (≤20 μm) 土壤有机碳含量最高，而 63~20 μm 粒级有机碳含量最低，施加微肥未能明显增加土壤有机碳含量 (图 3a~图 3f)。元素含量与有机碳含量在每种处理下均呈同步变化趋势，大体呈正相关；仅对照处理下的 Zn、Cu 元素有效度随有机碳含量增加而略增，三种元素有效度在施肥处理下随有机碳变化趋势并不明显。在任一处理下，Mn 元素含量显著高于 Cu 元素和 Zn 元素 (图 3a~图 3f)，Cu 元素的有效度 (>16) 显著高于 Zn、Mn 元素 (1.07~3.42) (图 3g~

图 3i)。与对照处理相比,施 Cu 处理可显著增加土壤 Cu 元素含量及其有效度(增幅均大于 100%),而施 Zn 处理对土壤 Zn 含量、有效度的影响幅度(增幅约 10%~30%)略低于施 Cu 处理,但施 Mn 处理

对土壤 Mn 含量及有效度增加效果不显著(增幅约 2%~10%)(图 3)。各粒径间,三种微量元素含量均表现为 $\leq 20 \mu\text{m}$  粒径最高(图 3a~图 3f),但其元素有效度未表现出最高值(图 3g~图 3i)。



注: OS 表示原土。下同。 Note: OS represents the original soil. The same below.

图 3 各粒径微量元素有效态含量、全量和有效度与有机碳含量分布

Fig. 3 Distribution of SOC, available amount, total content and availability of Zn, Mn and Cu among different size classes

## 2.2 各粒径有机官能团分布特征

如图 4 所示,四种有机官能团中,C=O/C=C(酮类及芳香化合物)峰面积最小,C-O(糖类物质)峰面积最大,且在 $\leq 20 \mu\text{m}$  粒径团聚体中表现出最大峰面积(图 4f)。与对照相比,施加微肥未对官能团所处波峰位置产生影响,而粒径间波峰位置仅存在微小差别(图 4b~图 4f),表明有机碳在微肥处理与对照处理下具有相似化学组成,施加微肥未显著改变土壤有机碳结构。此外,与对照处理相比,施加 Zn、Mn、Cu 微肥可增强原土中的有机官能团峰面积(图 4a);粒径分离后,各处理下的 $\geq 250 \mu\text{m}$

粒径官能团含量较对照处理降低,而其他团聚体中官能团峰面积变化并不统一(图 4b~图 4f)。

基于各有机官能团峰面积得出土壤有机碳抗分解能力(图 5),结果显示,有机碳抗分解力与元素含量之间总体呈负相关。与对照相比,施加微肥后 $\leq 20 \mu\text{m}$ 、 $63\sim 20 \mu\text{m}$  和  $125\sim 63 \mu\text{m}$  粒径团聚体中有机碳抗分解力明显变小,但其对原土有机碳抗分解力的改变有限。不同粒径间, $\leq 20 \mu\text{m}$  粒径团聚体中有机碳抗分解力最小(0.30~0.32),而  $63\sim 20 \mu\text{m}$  粒径最大(0.38~0.40)。仅对照处理下的 Cu 元素有效度随抗分解力减小而呈同步变化,施肥处理

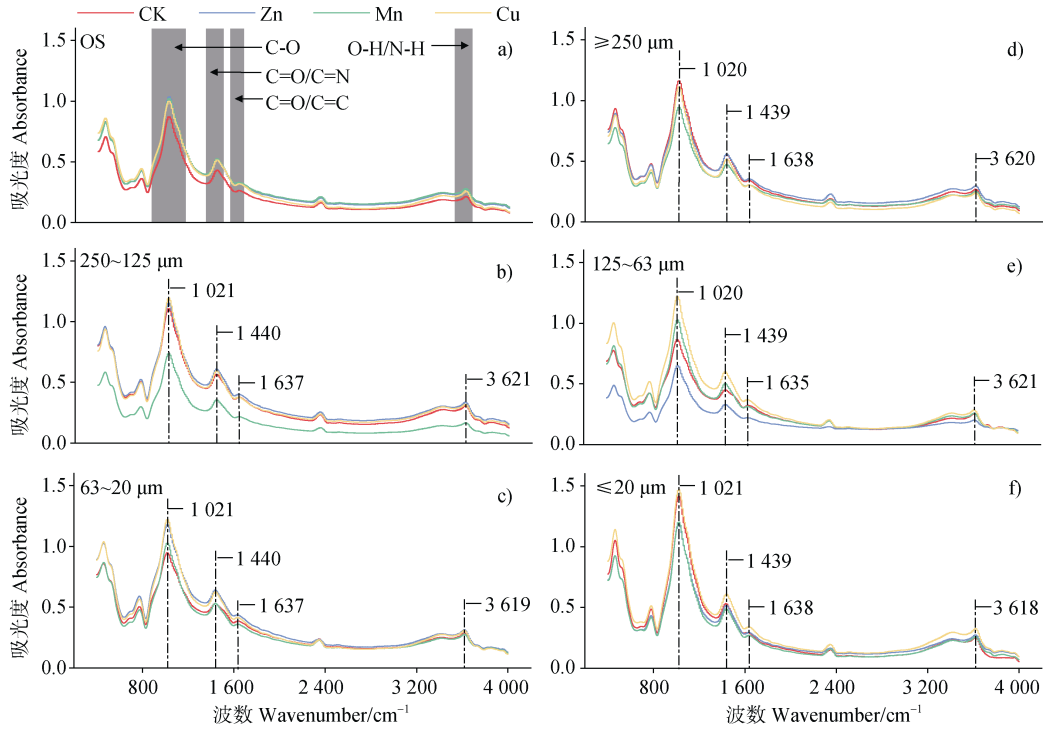


图 4 不同微肥处理下各粒级土壤官能团红外光谱图

Fig. 4 FTIR spectrum of different size classes fractionated from soils treated with Zn, Mn and Cu

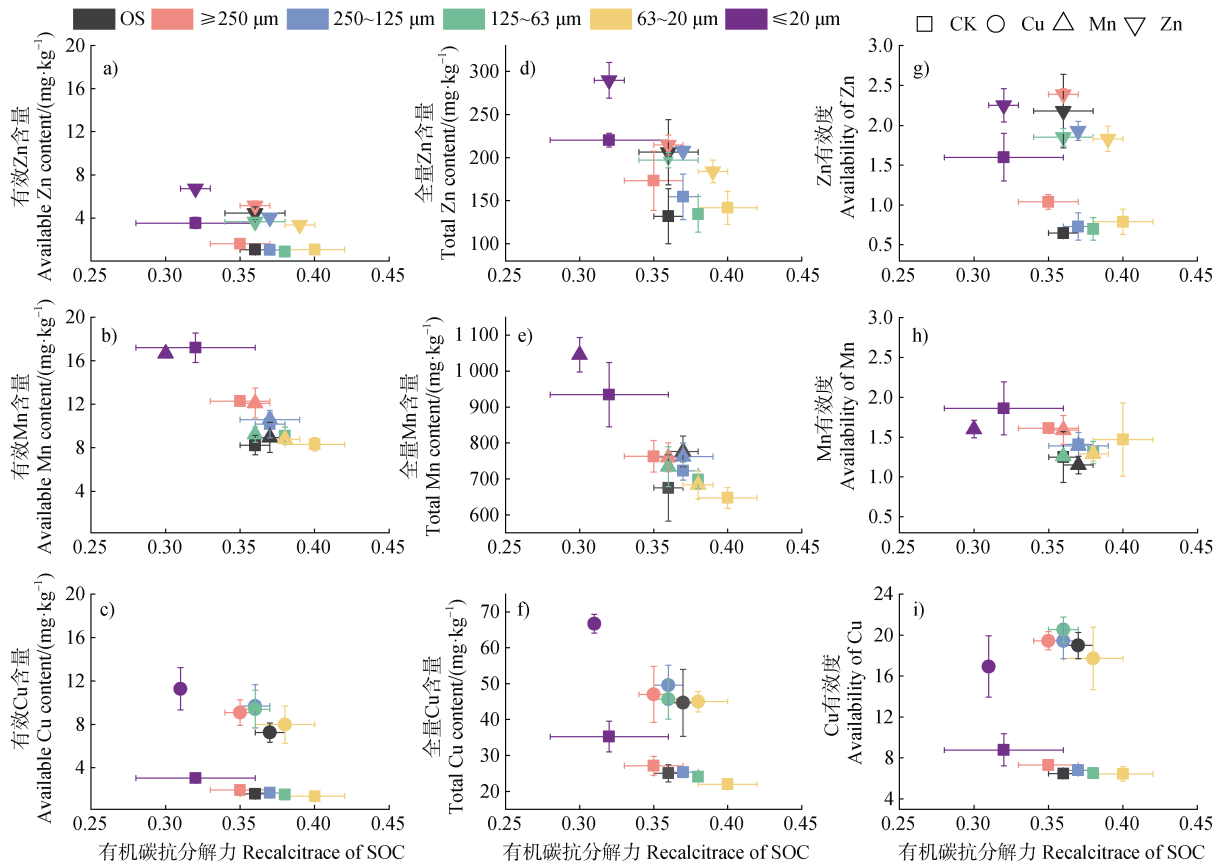


图 5 各粒级微量元素有效态含量、全量和有效度与抗分解力分布

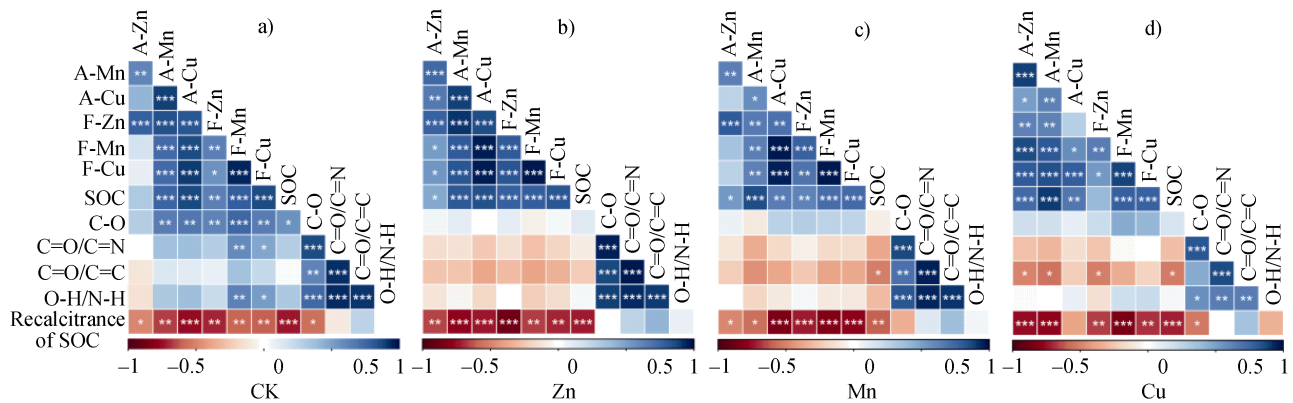
Fig. 5 Distribution of SOC recalcitrance, available amount, total content and availability of Zn, Mn and Cu among different size classes

下的三种元素有效度并未随抗分解力变化而产生明显变化。

### 2.3 元素含量与有机碳含量等指标的相关性

不同微肥处理下, 微量元素含量与有机碳含量、官能团峰面积、有机碳抗分解力等指标的相关性如图 6 所示。施加微肥前后, 元素含量与有机碳含量均呈显著正相关, 表明有机碳对元素积累有正向意义。而在施微肥后, 元素与官能团峰面积之间的相关性由正变负, 表明施加微肥减弱了官能团与元素之间的相互影响, 具体表现为, 施微肥前存在除 C=O/C=C 外的其余官能团与 Mn、Cu 元素之间以及 Zn 元素与 C-O 之间的正相关关系 (图 6a), 而施微肥后仅存在 C=O/C=C 与 Zn、

Mn 元素之间的负相关关系 (图 6d)。元素与有机碳抗分解力之间的相关性在施加微肥前后均呈负相关, 表明研究区土壤中不稳定官能团有利于元素积累, 而稳定官能团不利于元素积累。施加微肥导致土壤中的无机成分 (Mn 氧化物) 与元素的相关性也产生了变化。与对照相比, 施加 Zn 肥导致全量 Mn 与有效态 Zn 含量之间的相关性增加, 施加 Cu 肥导致全量 Mn 与有效态 Cu 含量之间的相关性减弱, 表明 Zn、Cu 元素与 Mn 氧化物的结合存在差异; 而施加 Mn 肥并未影响全量 Mn 与有效态 Zn 含量之间的相关性, 但导致全量 Mn 与有效态 Cu 含量之间的相关性增加, 表明 Cu 元素活跃度较 Zn、Mn 元素高。



注: A-代表元素有效态含量, T-代表元素全量含量; SOC 代表有机碳含量; C-O、C=O/C=N、C=O/C=C、O-H/N-H 分别代表相应官能团的峰面积; F 为有机碳抗分解力; \*表示  $P < 0.05$ , \*\*表示  $P < 0.01$ , \*\*\*表示  $P < 0.001$ 。下同。Note: A-represents the available amount of trace elements, T-represents the total content of trace elements; SOC represents the content of SOC; C-O, C=O/C=N, C=O/C=C and O-H/N-H represent the peak area of corresponding functional groups, respectively; \*represents  $P < 0.05$ , \*\*represents  $P < 0.01$ , \*\*\*represents  $P < 0.001$ . The same below.

图 6 不同微肥处理下微量元素与有机碳含量及各官能团之间的相关性

Fig. 6 Correlations between the content of trace elements and different index under different treatments

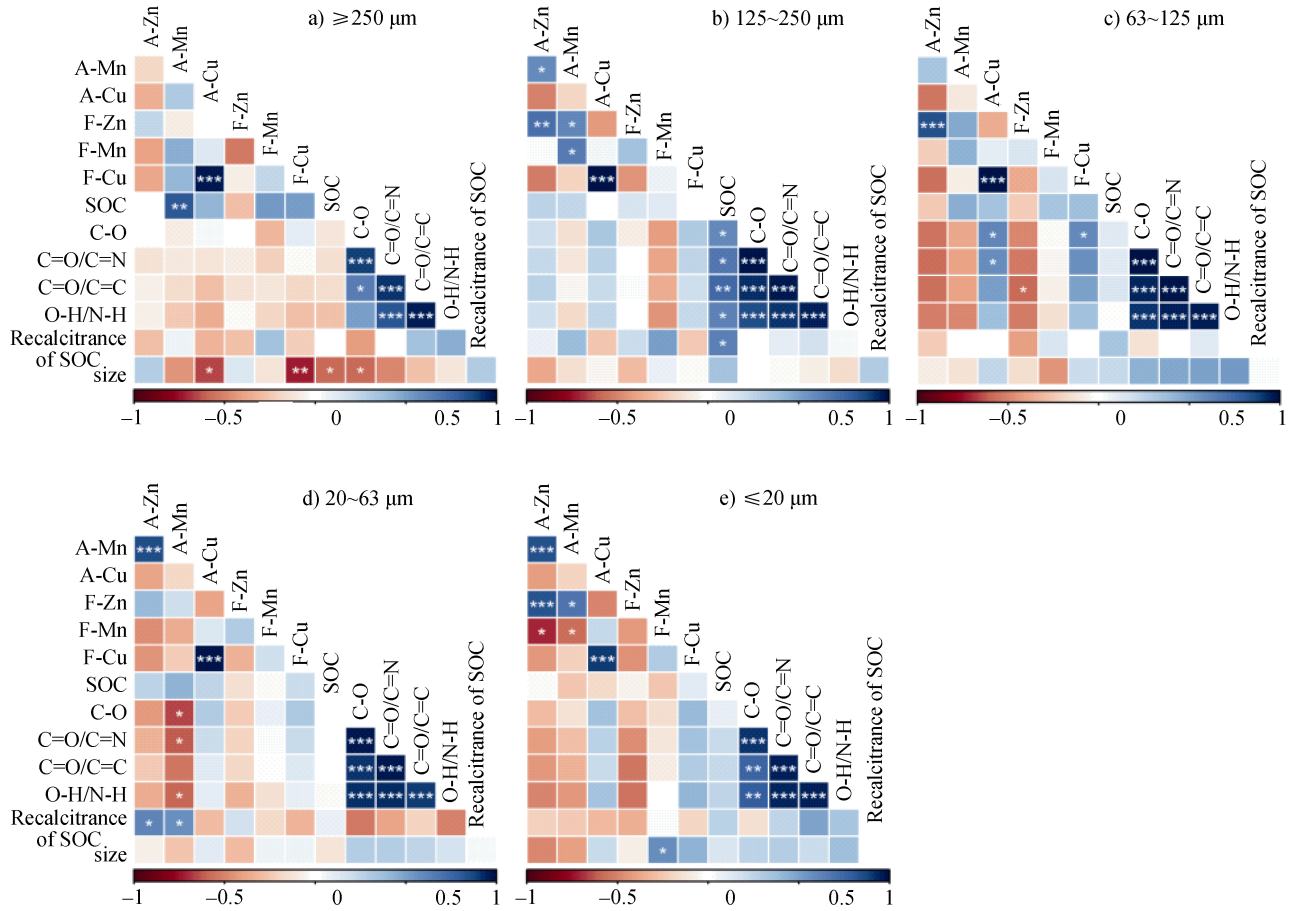
粒级间元素含量与各项指标的相关性如图 7 所示。粒级间有机碳与元素的相关性表现微弱, 表明三种微量元素在粒级间的积累不受有机碳含量的制约。三种微量元素与官能团峰面积之间的相关性在粒级间有很大差别, Zn 元素仅与 C=O/C=C 相关, 且相关系数为负值 (图 7c), Mn 元素与除 C=O/C=C 外的官能团均为负相关 (图 7d), 而 Cu 元素仅与 C-O 及 C=O/C=N 官能团相关, 且相关系数为正值 (图 7c)。此外, 本研究还将土壤团聚体质量占比也列入相关性分析的因素中, 结果显示, 元素含量在  $\geq 250 \mu\text{m}$  粒级中与团聚体质量占比呈显著负相关,

而在  $\leq 20 \mu\text{m}$  中呈正相关 (图 7a、图 7e), 表明大团聚体 ( $\geq 250 \mu\text{m}$ ) 不利于元素积累, 而小团聚体 ( $\leq 20 \mu\text{m}$ ) 利于元素积累。元素全量与有效态含量之间的相关性在粒级间存在不同的规律, Cu 元素在任一粒级中的全量均与有效态含量呈显著正相关, 而 Zn、Mn 元素全量与有效态含量之间无统一的相关关系, 进一步表明 Cu 元素活跃程度较 Zn、Mn 高。

整体而言, O-H/N-H 有利于 Cu 元素在表层土壤中积累, 而 C-O 及 C=O/C=N 有利于 Cu 元素向土壤团聚体迁移, 同时, C-O 对 Zn 元素在表层土壤中

积累也有积极意义。Mn 元素与官能团之间的相关性有正有负，表明有机官能团对 Mn 元素影响不明显。有机碳抗分解力在 63~20  $\mu\text{m}$  粒级中与 Zn、

Mn 元素有效态含量呈正相关（图 7d），表明这两种元素与官能团的结合受官能团稳定性的限制较 Cu 元素大。



注：size 代表各个粒级下团聚体质量占比。 Note: size represents the mass proportion of aggregates at each particle size.

图 7 不同微肥处理下各粒级间微量元素与有机碳及各官能团之间的相关性

Fig. 7 Correlations between the content of trace elements and different index among different size classes

### 3 讨论

#### 3.1 Zn、Mn、Cu 在土壤中的富集现状

本研究表明，长期（35 年）施用 Zn、Mn、Cu 肥料条件下各元素在表层土壤中的富集程度不同。Zn、Cu 元素在表层土壤中存在明显富集，且 Cu 元素富集程度大于 Zn，而 Mn 元素无明显富集（图 3，图 5）。Cu 元素有效度最大，且较 Zn、Mn 元素高出一个数量级（图 3g~图 3i，图 5g~图 5i）。各元素积累规律和活跃度不同可能有以下四方面原因：（1）研究区域土壤微量元素积累速率和相对年变化率不同。前期研究结果表明，黄土高原地区土壤中 Mn 元素平均含量较 Zn、Cu 高一个数量级<sup>[4]</sup>，参考李恋

卿等<sup>[28]</sup>的计算方法可知，Cu 元素年积累速率和相对年变化率均大于 Zn、Mn 元素，因此，可能导致 Cu 元素在土壤团聚体中迅速积累且积累程度高于其他两种元素。与施加微肥 17 年<sup>[5]</sup>、31 年<sup>[6]</sup>相比，目前 Zn、Cu 两种元素相对年变化率较之前有所降低，积累速率较之前稍缓，暂无土壤污染风险（全 Zn  $\leq 300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ；全 Cu  $\leq 100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）<sup>[29]</sup>。（2）元素自身的吸附特性决定了土壤对 Cu 元素的吸附能力大于 Zn<sup>[30]</sup>，且 Zn、Cu 元素发生吸附作用的位点不同，Zn 元素吸附过程主要形成外圈型表面络合物，而 Cu 则主要与土壤有机质中的羧基、羟基等活性基团形成内圈型表面络合物<sup>[9]</sup>。前期研究表明，试验区表层土壤中 Zn、Mn 元素多以氧化物结合态或矿物



结合态存在, Cu 以矿物态、有机结合态存在<sup>[6]</sup>, 而本研究中施加微肥导致全量 Mn 与有效 Zn、有效 Cu 含量之间相关性发生变化, 表明 Cu 元素不易在无机成分中积累, 而 Zn 元素易在无机成分中积累<sup>[31]</sup>, 且 Cu 元素两种含量之间存在活跃的相互转化。因此, Cu 元素相对更易与有机官能团发生结合, 在土壤及土壤团聚体中也相对更易积累, 有效度也相对较大, 这与 de Andrade 等<sup>[32]</sup>的研究结果一致。(3) 作物对元素的吸收效率不同。由于试验区土壤 pH 偏碱性<sup>[6]</sup>, 试验区长期种植冬小麦, 且长期未对 Fe 元素进行补充, 此种情况下, 小麦对 Zn 元素的累积吸收效率可能大于 Cu<sup>[33]</sup>, 这可能是表层土壤中 Cu 元素富集程度高于 Zn 元素的原因之一。(4) 就 Mn 元素而言, 由于研究区域土壤中 Mn 元素本底值较大(图 3e, 图 5e), 且试验区表层土壤石灰性特性导致 Mn 元素易发生价态转化而失活<sup>[5]</sup>, 同时, Mn 元素还存在深层淋溶现象<sup>[34]</sup>, 致使其不易在表层土壤中产生积累, 且元素有效度也较低。

### 3.2 粒级特异性和有机官能团活性对微量元素富集的影响

多数研究表明, 元素在土壤中的分布受不同粒级团聚体分布的制约<sup>[35]</sup>, 具有优先向微小团聚体中富集的趋势<sup>[36]</sup>, 本研究中也可得出相同的结论。试验区表层土壤微团聚体 ( $\leq 20 \mu\text{m}$ ) 质量占比最小(图 2), 但 Zn、Mn、Cu 元素在  $\leq 20 \mu\text{m}$  土壤团聚体中富集最明显(图 3, 图 5), 这主要是由于  $\leq 20 \mu\text{m}$  微小团聚体比表面积大, 有机碳含量相较其他粒级高(图 3), 且其中的官能团含量也较其他粒级团聚体高(图 4f), 致使微量元素吸附效率增加。然而,  $\leq 20 \mu\text{m}$  团聚体中最有可能与元素发生结合的 C-O (多糖类物质) 官能团含量远高于其他官能团, 但相关性结果却显示元素与官能团之间并不相关(图 7e)。这是由于 C-O 代表的多糖类物质属不稳定的有机成分, 且对元素的吸附能力较弱, 这与 Pedersen 等<sup>[37]</sup>的研究结论一致。同时,  $\leq 20 \mu\text{m}$  团聚体中与有机碳稳定性正相关的羧酸 (C=O)、酰胺 (C=N)、芳香族 (C=C) 化合物的含量很少(图 4), 且未观察到脂肪族结构(图 4, 红外光谱波数为  $2800 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ ), 这些因素均可能导致有机质共轭稳定性降低<sup>[38]</sup>, 进而影响  $\leq 20 \mu\text{m}$  团聚体中有机碳的抗分解力(图 5)。

此外, 本研究还发现, 长期微肥处理虽未显著改变原土及各粒级土壤有机碳含量, 但微量元素却均有不同程度富集(图 3, 图 5), 这说明仅用有机碳总量来表征元素在团聚体中的富集规律存在片面性, 需进一步通过有机官能团与微量元素的结合规律来揭示元素富集规律<sup>[16]</sup>。然而, 本研究中仅 Zn、Cu 元素与 C-O (多糖类物质) 之间、Cu 元素与 C=O/C=N (芳香族、羧酸类物质) 之间存在特定的结合规律(图 6, 图 7), 这与前人报道有所不同。比如李秋言<sup>[39]</sup>发现在有机碳含量(平均  $15.70 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 较高的紫色水稻土中, 随颗粒有机质中含氧、芳香类、脂肪类官能团减少, 土壤中 Zn、Cu 元素的络合态含量(具有生物可给性)占比相应增加, 而有机紧密结合态(不具有生物可给性)占比相应减少。Tan 等<sup>[40]</sup>报道 Zn、Cu 与腐殖酸的结合(离子交换或络合)与其中羧基、酚基官能团有关, 而 Luo 等<sup>[41]</sup>在对已污染土壤的研究中指出, 土壤颗粒有机质对 Zn、Cu 的吸附量与羟基、羧基含量呈正相关关系。本文中三种微量元素与有机官能团之间的结合规律除因 Cu 元素自身的结合能力较强外, 也可能因研究区域土壤有机碳含量较低 ( $6 \sim 12 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )、有机官能团与元素的结合位点较少, 导致试验区土壤不足以达到特异性吸附的条件<sup>[42]</sup>。

## 4 结 论

长期施用微肥未显著改变土壤有机碳含量及结构, 但施加 Zn、Cu 微肥造成 Zn、Cu 元素在表土中明显富集, 且 Cu 元素富集度及有效度明显较大, 而 Mn 肥处理下 Mn 元素富集现象不明显且有效度也不高。各粒级间,  $\leq 20 \mu\text{m}$  粒级质量占比最小, 元素富集量却最大, 有机碳抗分解能力最小。这主要与试验区石灰性土壤特性、微量元素本底值差异、有机官能团含量、元素的积累效率、被吸附特性以及淋溶特性有关。总体而言, 在有机碳含量偏低的石灰性土壤中, 仅 Cu 元素与 C-O、C=O 以及 C=N 之间呈显著正相关, 而 Zn、Mn 元素与官能团之间的相关关系受有机碳含量、有机官能团含量及类型、元素的吸附效率等因素的限制。

致 谢 感谢欧小婧、贺瑶、秦煜、蔡正武、郝永利和高胜同学在样品采集、论文写作和实验分析过

程中给予的帮助和支持。

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] Zhang C, Liu G B, Xue S, et al. Characteristic of soil available trace elements on abandoned cropland in the loess hilly region[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2013, 46 ( 18 ): 3809—3817. [张超, 刘国彬, 薛蕊, 等. 黄土丘陵区撂荒农耕地土壤有效态微量元素演变特征[J]. *中国农业科学*, 2013, 46 ( 18 ): 3809—3817.]
- [ 2 ] Northwest Institute of Water and Soil Conservation, Chinese Academy of Sciences. Land resources and productivity research[M]. Beijing: Scientific and Technical Documents Publishing House, 1991. [中国科学院水利部西北水土保持研究所. 土地资源及生产力研究[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1991.]
- [ 3 ] Ali W, Mao K, Zhang H, et al. Comprehensive review of the basic chemical behaviours, sources, processes, and endpoints of trace element contamination in paddy soil-rice systems in rice-growing countries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122720.
- [ 4 ] Yu C Z, Peng L. Content and distribution of trace elements and fertilizer efficiency in soils of loessal region[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1991, 28 ( 3 ): 317—326. [余存祖, 彭琳. 黄土区土壤微量元素含量分布与微肥效应[J]. *土壤学报*, 1991, 28 ( 3 ): 317—326.]
- [ 5 ] Wei X R, Hao M D, Zhang C X. Influence of long-term trace element fertilizers on soil trace elements content[J]. *Agricultural Research in the Arid Areas*, 2002, 20 ( 3 ): 22—25. [魏孝荣, 郝明德, 张春霞. 长期施用微量元素肥料对土壤微量元素含量的影响[J]. *干旱地区农业研究*, 2002, 20 ( 3 ): 22—25.]
- [ 6 ] Wang S Z. Availability and chemical characteristics of trace elements in soils under long-term fertilization[D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2016. [王书转. 长期施肥条件下土壤微量元素化学特性及有效性研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2016.]
- [ 7 ] Zhou J J, Zhou H, Feng R G. Status of China's heavy metal contamination in soil and its remediation strategy[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 2014, 29 ( 3 ): 315—320, 350. [周建军, 周桔, 冯仁国. 我国土壤重金属污染现状及治理战略[J]. *中国科学院院刊*, 2014, 29 ( 3 ): 315—320, 350.]
- [ 8 ] Xiao R, Zhang M X, Yao X Y, et al. Heavy metal distribution in different soil aggregate size classes from restored brackish marsh, oil exploitation zone, and tidal mud flat of the Yellow River Delta[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16 ( 3 ): 821—830.
- [ 9 ] Acosta J A, Martínez-Martínez S, Faz A, et al. Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials[J]. *Geoderma*, 2011, 161 ( 1/2 ): 30—42.
- [ 10 ] Fan J L, Ding W X, Ziadi N. Thirty-year manuring and fertilization effects on heavy metals in black soil and soil aggregates in northeastern China[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2013, 44 ( 7 ): 1224—1241.
- [ 11 ] Li L Q, Pan G X, Zhang P J, et al. Vegetation recovery in degraded red earth: effect on organic carbon and Pb and Cd partitioning in soil particle size fractions[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21 ( 11 ): 1769—1774. [李恋卿, 潘根兴, 张平究, 等. 植被恢复对退化红壤表层土壤颗粒中有机碳和 Pb、Cd 分布的影响[J]. *生态学报*, 2001, 21 ( 11 ): 1769—1774.]
- [ 12 ] Li Q, Du H H, Chen W L, et al. Aging shapes the distribution of copper in soil aggregate size fractions[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 569—576.
- [ 13 ] Wu P, Cui P X, Fang G D, et al. Biochar decreased the bioavailability of Zn to rice and wheat grains: Insights from microscopic to macroscopic scales[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 621: 160—167.
- [ 14 ] Wen J J, Li Z W, Luo N L, et al. Binding characteristics of cadmium and zinc onto soil organic matter in different water managements and rhizosphere environments[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 184: 109633.
- [ 15 ] Larionova A A, Zolotareva B N, Kolyagin Y G, et al. Composition of structural fragments and the mineralization rate of organic matter in zonal soils[J]. *Eurasian Soil Science*, 2015, 48 ( 10 ): 1110—1119.
- [ 16 ] Xing L C, He H T, Xu B H, et al. Rethinking enrichments of trace element in low-rank coals: Preliminarily quantifying the effectiveness of local structure to stabilize humates[J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2018, 36 ( 6 ): 1645—1654.
- [ 17 ] Uchimiya M, Bannon D I, Wartelle L H. Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms range soil[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60 ( 7 ): 1798—1809.
- [ 18 ] Guan Q, Pu Y Y, Zhang X, et al. Effects of long-term fertilization on organic acids in root exudates and SOC components of red paddy soils[J]. *Soils*, 2018, 50 ( 1 ): 115—121. [关强, 蒲瑶瑶, 张欣, 等. 长期施肥对水稻根系有机酸分泌和土壤有机碳组分的影响[J]. *土壤*, 2018, 50 ( 1 ): 115—121.]
- [ 19 ] Xu N, Dang T H. On profile distributions of heavy metals and mineral elements in farmlands in gully area of Loess Plateau[J]. *Soils*, 2017, 49 ( 6 ): 1195—1202. [徐娜, 党廷辉. 黄土高原沟壑区农田土壤重金属及矿物质元素变化分析[J]. *土壤*, 2017, 49 ( 6 ): 1195—1202.]
- [ 20 ] Wang R, Hu Y X, Wang Y, et al. Nitrogen application increases soil respiration but decreases temperature sensitivity: Combined effects of crop and soil properties in a semiarid agroecosystem[J]. *Geoderma*, 2019, 353:

- 320—330.
- [ 21 ] Hu Y X, Kuhn N J. Using settling velocity to investigate the patterns of sediment transport and deposition[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54 ( 5 ): 1115—1124. [胡亚鲜, Nikolaus J. Kuhn. 利用土壤颗粒的沉降粒级研究泥沙的迁移与分布规律[J]. *土壤学报*, 2017, 54 ( 5 ): 1115—1124.]
- [ 22 ] Liao Q, Nan Z R, Wang S L, et al. Spatial distribution characteristics of available microelement contents in oasis cropland soils of arid areas[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24 ( 3 ): 273—280. [廖琴, 南忠仁, 王胜利, 等. 干旱区绿洲农田土壤微量元素有效态含量空间分布特征[J]. *环境科学研究*, 2011, 24 ( 3 ): 273—280.]
- [ 23 ] Margenot A J, Calderón F J, Bowles T M, et al. Soil organic matter functional group composition in relation to organic carbon, nitrogen, and phosphorus fractions in organically managed tomato fields[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2015, 79 ( 3 ): 772—782.
- [ 24 ] Hall S J, Berhe A A, Thompson A. Order from disorder: Do soil organic matter composition and turnover co-vary with iron phase crystallinity?[J]. *Biogeochemistry*, 2018, 140 ( 1 ): 93—110.
- [ 25 ] Gangloff S, Stille P, Pierret M, et al. Characterization and evolution of dissolved organic matter in acidic forest soil and its impact on the mobility of major and trace elements ( case of the Strengbach watershed ) [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 130: 21—41.
- [ 26 ] Zhang T, He X S, Li M, et al. Spectral characteristics of humus in chernozem in Qinghai-Tibet plateau under reclamation and long-term fertilization[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56 ( 2 ): 398—407. [张桐, 何小松, 李猛, 等. 开垦和长期施肥下青海黑钙土中腐殖质的光谱特征[J]. *土壤学报*, 2019, 56 ( 2 ): 398—407.]
- [ 27 ] Chang H D, Wang J, Zhang F H. Change in soil organic matter structure before and after reclamation for the abandoned farmland based on Fourier transform infrared spectrometer[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2019, 50 ( 2 ): 333—340. [常汉达, 王晶, 张风华. 基于傅里叶红外光谱弃耕地开垦前后土壤有机质结构变化分析[J]. *土壤通报*, 2019, 50 ( 2 ): 333—340.]
- [ 28 ] Li L Q, Pan G X, Zhang P J, et al. Distribution of heavy metals in particle size fractions of major paddy soils in the Tai Lake region, China and the response to soil environmental change[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 23 ( 3 ): 119—123. [李恋卿, 潘根兴, 张平究, 等. 太湖地区水稻土表层土壤 10 年尺度重金属元素积累速率的估计[J]. *环境科学*, 2002, 23 ( 3 ): 119—123.]
- [ 29 ] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality -Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618—2018[S]. Beijing: China Environment Publishing Group, 2018. [中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB 15618—2018[S]. 北京: 中国环境出版集团, 2018.]
- [ 30 ] Laurent C, Bravin M N, Crouzet O, et al. Increased soil pH and dissolved organic matter after a decade of organic fertilizer application mitigates copper and zinc availability despite contamination[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 709: 135927.
- [ 31 ] Li Q, Hu X P, Hao J L, et al. Characterization of Cu distribution in clay-sized soil aggregates by NanoSIMS and micro-XRF[J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126143.
- [ 32 ] de Andrade M, Monteiro A, Gontijo E, et al. Combined analytical Py-GC/MS, SEM, FTIR and <sup>13</sup>C NMR for investigating the removal of trace metals from aqueous solutions by biochar[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2020, 31 ( 7 ): DOI: 10.21577/0103-5053.20200038
- [ 33 ] Erenoglu E B. Iron deficiency-induced zinc uptake by bread wheat[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2019, 182 ( 3 ): 496—501.
- [ 34 ] Li L X, Hao M D. Temporal and spatial variation of Cu, Zn, Mn and Fe content in soils with long term trace fertilizer application on the Loess Plateau[J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2006, 12 ( 1 ): 44—48. [李丽霞, 郝明德. 黄土高原地区长期施用微肥土壤 Cu、Zn、Mn、Fe 含量的时空变化[J]. *植物营养与肥料学报*, 2006, 12 ( 1 ): 44—48.]
- [ 35 ] Huang B, Li Z W, Li D Q, et al. Distribution characteristics of heavy metal (loid) s in aggregates of different size fractions along contaminated paddy soil profile[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24 ( 30 ): 23939—23952.
- [ 36 ] Gong C, Ma L L, Cheng H X, et al. Characterization of the particle size fractionation associated heavy metals in typical black and bog arable soils[J]. *Ecology and Environment*, 2012, 21 ( 9 ): 1635—1639. [龚仓, 马玲玲, 成杭新, 等. 典型农耕地黑土和沼泽土团聚体颗粒中重金属的分布特征解析[J]. *生态环境学报*, 2012, 21 ( 9 ): 1635—1639.]
- [ 37 ] Pedersen J A, Simpson M A, Bockheim J G, et al. Characterization of soil organic carbon in drained thaw-lake basins of Arctic Alaska using NMR and FTIR photoacoustic spectroscopy[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42 ( 8 ): 947—954.
- [ 38 ] Hueso S, Brunetti G, Senesi N, et al. Semiarid soils submitted to severe drought stress: Influence on humic acid characteristics in organic-amended soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12 ( 4 ): 503—512.
- [ 39 ] Li Q Y. Accumulation of heavy metals in particulate

- organic matter (POM) from purple paddy soils[D]. Chongqing: Southwest University, 2017. [李秋言. 紫色水稻土颗粒有机质 (POM) 及其对重金属的富集特征 [D]. 重庆: 西南大学, 2017.]
- [ 40 ] Tan L Q, Yu Z W, Tan X L, et al. Systematic studies on the binding of metal ions in aggregates of humic acid: Aggregation kinetics, spectroscopic analyses and MD simulations[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 999—1007.
- [ 41 ] Luo Y F, Wu Y G, Shu J, et al. Effect of particulate organic matter fractions on the distribution of heavy metals with aided phytostabilization at a zinc smelting waste slag site[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 330—341.
- [ 42 ] Engel M, Lezama Pacheco J S, Noël V, et al. Organic compounds alter the preference and rates of heavy metal adsorption on ferrihydrite[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 750: 141485.

(责任编辑: 陈荣府)