

典型农耕区褐土水稳性团聚体有机碳的分布及组成

任雅阁^{1,2}, 马玲玲², 成杭新³, 徐殿斗², 刘飞³, 刘应汉³, 刘志明¹

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 中国科学院 高能物理研究所

核技术应用研究中心 核分析技术重点实验室, 北京 100049; 3 中国地质科学院

地球物理与地球化学勘查研究所 地球表层碳—汞地球化学循环重点实验室, 河北 廊坊 065000)

摘要: 对河北省典型农耕区褐土水稳性团聚体有机碳的组成特征进行了解析。结果表明, 研究区水稳性土壤团聚体随粒径的减小而呈现“两头低中间高”的不规则 W 形分布趋势。藁城市和行唐县两地全土有机碳含量基本相当, 分别为 12.49 和 11.20 g/kg。土壤有机碳主要受团聚体粒径分布的制约, 藁城市和行唐县农耕区褐土优势团聚体(1000~250 μm 和 250~53 μm)中有机碳的比例分别为 69.53%和82.71%。藁城市和行唐县<20 μm 的团聚体有机碳含量分别为 12.78 和 20.02 g/kg, 可作为研究区褐土固碳的稳定性指标。红外光谱解析表明, 研究区土壤团聚体有机碳以芳香碳(大团聚体 57.35%; 微团聚体 67.69%)和多糖碳(大团聚体 29.43%; 微团聚体: 25.2%)为主。气候条件的差异可能是导致藁城市和行唐县土壤有机碳官能团组成差异的主要原因。大团聚体有机碳中主要是脂肪碳、多糖碳等活性较高的碳, 而稳定的芳香碳则趋向于被保护在微团聚体中。

关键词: 土壤; 水稳性团聚体; 有机碳; 傅立叶变换红外光谱(FTIR)

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2014)02-0015-05

中图分类号: S152.4

DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2014.02.004

Distribution and Composition of Organic Carbon in Water Stable Aggregates in Typical Arable Cinnamon Soil

REN Ya-ge^{1,2}, MA Ling-ling², CHENG Hang-xin³,

XU Dian-dou², LIU Fei³, LIU Ying-han³, LIU Zhi-ming¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Key Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences,

Beijing 100049, China; 3. Key Laboratory of Geochemical Cycling of Carbon and Mercury in the Earth's Critical Zone, Institute of Geophysical & Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang, Hebei 065000, China)

Abstract: This paper was aimed at the distribution and composition of organic carbons in water stable aggregates in typical arable cinnamon soil in Heibei Province. The size distribution of water stable aggregates was as irregular "W" shape with two lower "shoulders". Soil organic carbon content in Gaocheng City(12.49 g/kg) was roughly equivalent to that of Xingtang County(11.20 g/kg). The distribution of soil organic carbon(SOC) in soil was predominately constrained by the allocation of aggregates. Organic carbon in preponderant aggregates(1 000~250 μm and 250~53 μm) accounted for 69.53% and 82.71% in Gaocheng and Xingtang area, respectively. Organic carbon content in <20 μm aggregates was 12.78 in Gaocheng City and 20.02 g/kg and in Xingtang County, respectively, which can be considered as a stability index for cinnamon soil carbon sequestration in studied area. Fourier transform infrared spectroscopy showed that aromatic carbon (macroaggregates; 57.35%; microaggregates; 67.69%) and carbohydrate carbon (macroaggregates; 29.43%; microaggregates; 25.2%) were the major organic carbon in studied area. Organic carbon in macroaggregates was mainly composed of labile carbon such as aliphatic carbon and carbohydrate carbon, et al. The stable aromatic carbon tend to be protected in microaggregates(Gaocheng City; 57.89%; Xingtang County; 77.51%).

Keywords: soil; water stable aggregate; soil organic carbon; Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)

收稿日期: 2013-04-24

修回日期: 2013-05-15

资助项目: 国土资源部专项“中国主要农耕区碳汇潜力研究”(200911020); “中国地质碳汇潜力研究”(1212011087123); 国家自然科学基金项目(11375212)

作者简介: 任雅阁(1988—), 女(汉族), 河南省平顶山市人, 硕士研究生, 研究方向为环境科学。E-mail: renyg@ihep.ac.cn。

通信作者: 马玲玲(1976—), 女(汉族), 北京市人, 副研究员, 主要从事环境科学研究。E-mail: malingling@ihep.ac.cn。

土壤团聚体是黏粒和有机质相互作用而形成的土壤最基本的物质和功能单元^[1]。根据国内外对团聚体的分级标准,以 250 μm 为界限,分为大团聚体 ($>250 \mu\text{m}$) 和微团聚体 ($<250 \mu\text{m}$)。土壤团聚体特别是微团聚体,是土壤有机碳 (SOC) 分解转化和形成的最主要场所,团聚体有机碳的化学组成和变化及其物理结合机制是土壤固碳的基本问题^[2]。以团聚体作为对象来研究有机碳的分布特征,对了解土壤的固碳潜力至关重要。总体来讲,以往对土壤有机质结构表征基本上以全土作为研究对象,而对土壤团聚体中有机碳的研究则主要集中于其含量和活性上的研究,而缺乏将团聚体有机碳分布和有机碳结构表征结合起来的较为系统的研究^[3]。红外光谱是一种快速无损分析物质组成和结构的测定方法,已经在土壤有机碳组成和矿物鉴定等方面已被国内外学者广泛应用。顾志忙等^[4]对黑龙江地区黑土、江西地区红壤、安徽地区黄棕壤及河南地区黄潮土中腐质酸进行了红外光谱和核磁共振表征,指出各种土壤中有有机碳的组成特征。李婷等^[5]采用同步辐射软 X 射线及红外光谱技术分析了云雾山退耕草地土壤中有有机碳的官能团

组成。褐土是在暖温带半湿润季风气候、干旱森林与灌木草原植被下形成的土壤,在我国主要分布在燕山,太行山,吕梁山与秦岭等山地,以及关中,晋南,豫西等盆地。河北省的褐土分布面积最广,总面积 $5.08 \times 10^6 \text{ hm}^2$, 占该省土壤总面积的 30.83%。目前,关于褐土团聚体及有机碳的研究较为缺乏^[6]。本研究选取我国河北省典型农耕区的褐土,对其中水稳性团聚体及有机碳的分布特征进行了解析,并借助傅里叶变换光谱 (FTIR) 技术对各级土壤水稳性团聚体中有有机碳官能团的组成特征进行了表征,以期为进一步了解我国褐土农耕区土壤有机碳的稳定机理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

选择位于河北省藁城和行唐的代表性褐土进行研究。采样区夏季暖热多雨,冬季寒冷干旱,属于典型的暖温带气候区。研究点布置在 10 a 以上耕作区,耕地均采用冬小麦和夏玉米轮种的传统耕种方式,主要管理措施为常规耕种和田间管理。研究区概况详见表 1。

表 1 研究区概况

采样地点	土地利用方式	年均温度/ °C	年均降水量/ mm	有机碳/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	采样点坐标	采样时间
藁城市	耕地	12.5	494.0	12.49	132°37'E, 47°39'N	2011 年 11 月
行唐县	耕地	12.2	463.5	11.20	114°26'E, 38°32'N	

1.2 测定方法

1.2.1 样品采集和水稳性团聚体分离 每个采样点随机采集多个 0—20 cm 的表层土壤,混合成一个复合样品,原土用样品盒带回实验室后,沿土壤自然结构将其处理成小块,拣去作物残根和石砾,将土样平摊在通风透气处自然风干,于 $-4 \text{ }^\circ\text{C}$ 保存待处理。

为了消除大小土壤颗粒不均造成的取样差异,采用干筛法^[7]和湿筛法^[8]相结合将全土样品分为 $>2000 \mu\text{m}$, $2000 \sim 1000 \mu\text{m}$, $1000 \sim 250 \mu\text{m}$, $250 \sim 53 \mu\text{m}$, $53 \sim 20 \mu\text{m}$, $<20 \mu\text{m}$ 共 6 个水稳性团聚体颗粒组。

首先取适量风干土样,采样干筛法在电动振筛机上获得机械稳定性团聚体的粒级质量比,然后按此配制全土;将套筛组置于盛满水的沉降筒中,将配好的全土样先用去离子水润湿,再移入最上层组筛,在水中浸润 5 min 后,以 35 次/min 的速度上下振动 3 min,静置沉降。收集沉降过后的各粒径的土样,冷冻干燥,计算各级水稳性团聚体的比例。

1.2.2 有机碳测定与红外表征 土样全土及各个粒

径团聚体中总有机碳含量采用重铬酸钾—硫酸水合热法^[9]。分别称取 1.50 mg 的水稳性团聚体样品,与 150 mg 的光谱纯 KBr 研磨、压片,进行红外光谱测定 (美国 Nicolet 5 PC 红外光谱仪,软件为 Omnic version 7.3)。光谱扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数 100 次。

1.2.3 数据处理 数据分析采用 Omnic version 7.3 进行红外谱图解析以及吸收峰面积统计分析,并采用 OriginPro 8.0 做图。

2 结果与讨论

2.1 研究区水稳性团聚体特征

土壤团聚体的组成是评价土壤结构的重要指标之一。如图 1 所示,研究区耕地土壤随团聚体粒径减小呈现两头低中间高的不规则 W 形分布趋势,即 $>2000 \mu\text{m}$ 的粗大团聚体略多 (藁城市: 5.17%; 行唐县: 13.92%), 随着粒径的减小, $1000 \sim 250 \mu\text{m}$ 的大团聚体比例逐渐升高 (藁城市: 23.3%; 行唐县: 38.98%), $250 \sim 53 \mu\text{m}$ 的土壤颗粒组含量仍然维持

在较高水平至(藁城市:49.37%;行唐县:32.93%);而后 53~20 μm 比例则迅速下降(藁城市:6.25%;行唐县:3.14%),但 <20 μm 的粉黏团聚体数量又有所增加(藁城市:12.5%;行唐县:4.5%)。藁城耕地土壤团聚体以微团聚体为主,其占 68.72%,而行唐耕地土壤团聚体以大团聚体为主,其占 59.43%。水稳性大团聚体是土壤中最好的结构体,其含量与土壤的稳定性状况成正相关^[10]。耕种是破坏土壤团聚结构的主要因素,而土壤有机碳则对团聚体的稳定有着决定性的作用^[11]。

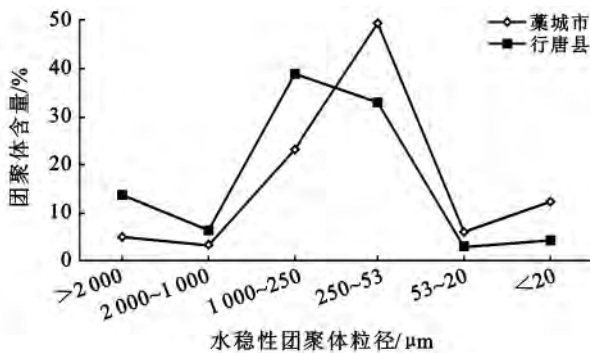


图 1 土壤水稳性团聚体的粒径分布

2.2 研究区有机碳的含量及分布

藁城市和行唐县耕地全土有机碳含量基本相当,分别为 12.49 和 11.20 g/kg。华北平原是我国农耕活动最早的地区之一,长期精耕细作的传统农业生产模式和低水平的农业生产管理使褐土的有机碳含量处于较低的水平。低含碳量地区其有机碳损失较慢,容易通过改善农田耕作制度提高其土壤有机碳含量^[12]。有研究表明,河北平原于 1979—2005 年,26 a 间土壤有机碳含量增加了 41.02%,其中耕地有机碳密度增加幅度远高于其它用地类型^[13]。由此可见,研究区耕地土壤的固碳潜力不容忽视。

不同粒级团聚体对有机碳的固定能力不同。尽管属于同一种土壤类型,藁城市和行唐县耕地土壤总有机碳含量相差不大,但是有机碳含量在各级团聚体中的分布差别较大。如图 2 所示,藁城市耕地土壤有机碳在大团聚体中含量分布比较均匀,有机碳含量最大值出现在 2000~1000 μm (15.21 g/kg) 随团聚体粒径减小在 53~20 μm 出现最小值(7.14 g/kg),在 <20 μm 的团聚体中含量为 12.78 g/kg;而行唐耕地土壤有机碳在各级大团聚体中的变化很大,在 2000~1000 μm 团聚体中含量最小(8.59 g/kg),而在在 1000~250 μm 颗粒组中含量高达 28.94 g/kg,其微团聚体中有机碳的含量都高于藁城相应团聚体中的

含量,在 <20 μm 的团聚体中有机碳含量为 20.02 g/kg。

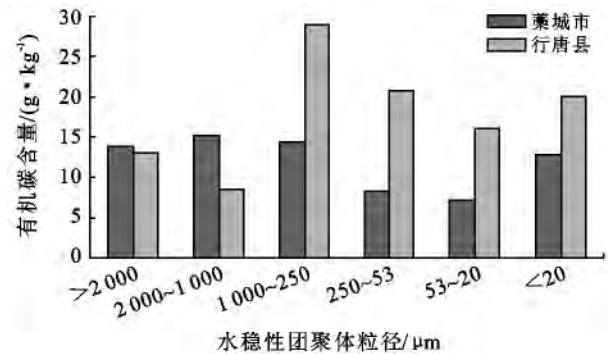


图 2 土壤水稳性团聚体中有机碳的含量

通常大团聚体比微团聚体含有更多的有机碳^[14],但是由于大团聚体主要依靠多糖、植物根、菌丝等临时性和瞬变性胶结剂将微团聚体黏合在一起而形成的,易受人类活动、土壤管理的影响而发生变化,并且大团聚体中的有机碳以颗粒有机碳为主,稳定性差而容易分解^[14]。微团聚体对有机碳具有较强的保护机制,是长期固定有机碳的稳定场所^[2],因此,<20 μm 的团聚体有机碳的含量可以作为本研究区域褐土固碳潜力的稳定性指标之一。

除了与各级团聚体中有机碳的持有量有关,不同粒径水稳性团聚体有机碳含量对全土有机碳的影响还与各粒径团聚体在全土中的含量有关。有机碳分量即各级土壤团聚体中有机碳的相对数量常被作为评价土壤团聚体保持有机碳的容量指标,用于反映各粒径团聚体对全土有机碳的贡献率。

由图 1 和图 3 可见,有机碳分量的分布模式与水稳性团聚体的组成比例类似,表明研究区域有机碳在土壤中的分布主要受团聚体粒径分布的制约。整体上看,藁城市和行唐县耕地土壤优势粒径级别团聚体(1000~250 μm 和 250~53 μm)中有机碳的比例分别为 69.53%和 82.71%。藁城地区耕地土壤的有机碳主要分布在微团聚体(<250 μm)中,所占比例为 57.17%;而行唐耕地土壤的有机碳主要分布在大团聚体(>250 μm)中,所占比例为 62.38%。

2.3 有机碳官能团组成

土壤的红外光谱可给土壤有机碳各个官能团振动吸收峰的归属,从而判断出有机碳的主要类型。根据前人的研究,波长 3000~2800 cm^{-1} 为脂肪 C—H 伸缩振动吸收,而 1630 cm^{-1} 包括芳环的骨架振动,C=C 吸收,H 键缔合 C=O 吸收等相互叠加吸收峰。1085 及 1165 cm^{-1} 附近的肩吸收分别为多糖碳和醇

碳的特征吸收峰^[15]。藁城市和行唐县耕地土壤水稳性团聚体有机碳的红外光谱可知,相同类型土壤不同粒径团聚体有机碳的红外光谱具有类似的峰形,只是吸收强度不同,说明不同粒径水稳性团聚体有机碳和黏土矿物组成一致,只是丰度有差异。

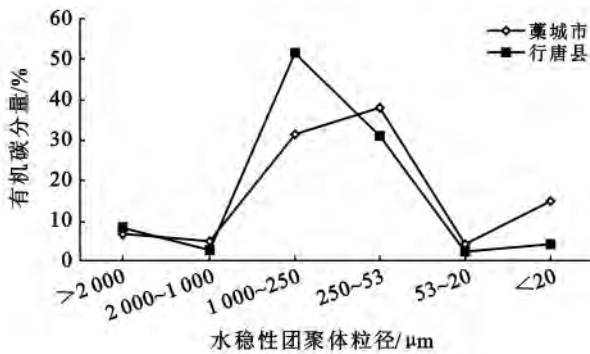


图3 土壤水稳性团聚体中有机碳的分量

以藁城市和行唐县褐土耕地土壤大团聚体($>250\ \mu\text{m}$)和微团聚体($<250\ \mu\text{m}$)与有机碳官能团相对组成的平均值作图(图4)。由图4可以看出,褐土

耕地土壤团聚体中的芳香碳相对百分含量最高;其次是多糖碳;醇碳及脂肪碳含量都较低。藁城市耕地团聚体中芳香碳所占的平均百分比例(53.53%)低于行唐县(71.52%),而藁城市耕地多糖碳的平均百分比例(39.09%)则高于行唐县(15.55%)。有研究表明^[16],低温、高降水量的地区,土壤有机碳稠环芳香结构含量低,并且可能含有较多多糖结构。可见,气候条件的差异可能是导致藁城和行唐土壤有机碳官能团组成差异的主要原因。另外,大团聚体中芳香碳平均百分比例(藁城市:49.17%;行唐县:65.52%)小于微团聚体(藁城市:57.89%;行唐县:77.51%);而脂肪碳、多糖碳等活性较高的碳的比例则高于微团聚体。这与前人^[17]的研究结果相一致。微团聚体是由腐殖质等稳定性较高的有机质所稳定,而大团聚体则是由微团聚体和碳水化合物等年轻有机质进一步形成的^[18]。有研究表明,耕种可以改变有机碳的官能团组成,从而影响有机碳的降解速度^[16]。对土壤有机碳官能团组成的深入研究可为进一步了解耕作等人类活动对土壤固碳潜力的影响提供依据。

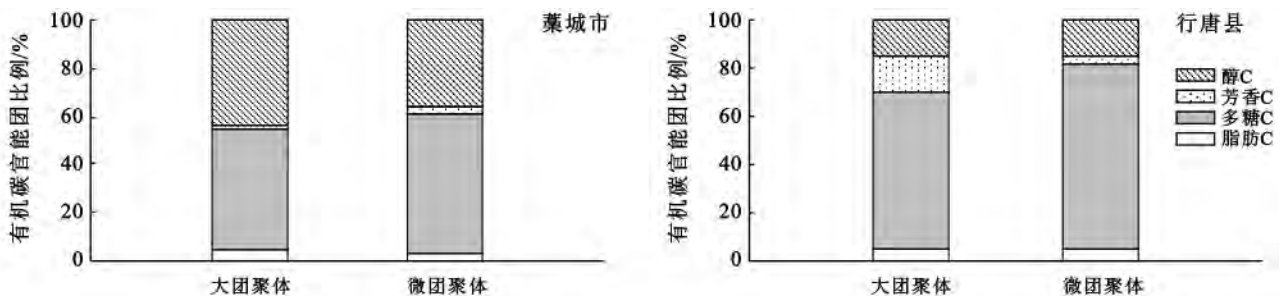


图4 土壤水稳性团聚体有机碳官能团相对含量

3 结论

河北省褐土耕地土壤水稳性团聚体随粒径的减小呈现“两头低中间高”的不规则“W”形分布。藁城和行唐两地全土有机碳含量基本相当,分别为12.49, 11.20 g/kg。土壤有机碳主要受团聚体粒径分布的制约,藁城市和行唐县的优势团聚体(1000~250 μm 和250~53 μm)中有机碳的比例分别为69.53%和82.71%。藁城市和行唐县两地 $<20\ \mu\text{m}$ 的团聚体有机碳含量分别为12.78和20.02 g/kg,可作为研究区褐土稳定性固碳的指标。红外光谱解析表明,研究区土壤团聚体有机碳以芳香碳和多糖碳为主。气候条件的差异可能是导致藁城市和行唐县土壤有机碳官能团组成差异的主要原因。大团聚体中的有机碳主要由脂肪碳、多糖碳等活性较高的碳组成,而稳定的芳香碳则趋向于被保护在微团聚体中。研究区内褐

土的固碳潜力值得关注,团聚体有机碳组成稳定性的影响机理还需要进一步研究。

致谢:感谢中国地质科学院地球物理与地球化学勘查研究所及相关单位对样品采集工作的大力支持和帮助。

[参 考 文 献]

- [1] 任镇江,罗友进,魏朝富. 农田土壤团聚体研究进展[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(2): 1101-1105.
- [2] Deneff K, Zotarelli L, Boddey R M, et al. Microaggregate-associated carbon as a diagnostic fraction for management-induced changes in soil organic carbon in two Oxisols[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2007, 39(5): 1165-1172.
- [3] 窦森,李凯,关松. 土壤团聚体中有机质研究进展[J]. 土壤学报, 2011, 48(2): 412-418.

- [4] 顾志忙,王晓蓉,顾雪元,等. 傅里叶变换红外光谱和核磁共振法对土壤中腐殖酸的表征[J]. 分析化学, 2000, 28(3):314-317.
- [5] 李婷,赵世伟,马帅,等. 应用同步辐射光谱技术研究退耕草地土壤有机碳官能团变化[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(12):3245-3250.
- [6] 孙天聪,李世清,邵明安. 长期施肥对褐土有机碳和氮素在团聚体中分布的影响[J]. 中国农业科学, 2005, 38(9):1841-1848.
- [7] 安韶山,张扬,郑粉莉. 黄土丘陵区土壤团聚体分形特征及其对植被恢复的响应[J]. 中国水土保持科学, 2008, 6(2): 66-71.
- [8] Yoder R E. A direct method of aggregate analysis of soils and a study of the physical nature of erosion losses [J]. Journal of the American Society of Agronomy, 1936, 28(5): 337-351.
- [9] Walkey A, Black I A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method [J]. Soil Science, 1934, 37(1): 29-38.
- [10] 郑子成,李延轩,张锡洲,等. 不同土地利用方式下土壤团聚体的组成及稳定性研究[J]. 水土保持学报, 2009, 23(5):228-236.
- [11] Cerda A. Aggregate stability against water force under different climate on agriculture land and scrubland in Southern Bolivia[J]. Soil and Tillage Research, 2000, 57(3):159-166.
- [12] 梁二,蔡典雄,代快,等. 中国农田土壤有机碳变化(I):驱动因素分析[J]. 中国土壤与肥料, 2010(6):80-86.
- [13] 张秀芝,赵相雷,李宏亮,等. 河北平原土壤有机碳储量及固碳机制研究[J]. 地学前缘, 2011, 18(6):41-55.
- [14] 崔国贤,关松. 土壤颗粒固碳及影响因素研究进展[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(22):10611-10614.
- [15] Kaiser K, Guggenberger G, Haumaier L, et al. Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by ^{13}C -NMR and DRIFT spectroscopy[J]. European Journal of Soil Science, 1997, 48(2):301-310.
- [16] Martin D, Srivastava P C, Ghosh D, et al. Characteristics of humic substance in cultivated and natural forest soils of Sikkim[J]. Geoderma, 1998, 84(4):345-362.
- [17] 杨长明,欧阳竹,董玉红. 不同施肥模式对潮土有机碳组分及团聚体稳定性的影响[J]. 生态学杂志, 2005, 24(8):887-892.
- [18] 窦森,王其存,代晓燕. 土壤有机培肥对微团聚体组成及其碳、氮分布和活性的影响[J]. 吉林农业大学学报, 1991, 13(2):43-48.

(上接第 14 页)

(3) 拟合筛选降雨强度和降雨动能与次土壤侵蚀产沙量之间的相关关系,发现次土壤侵蚀产沙量与 $I_{30} \sum E$ 存在密切相关关系,将其定义为降雨侵蚀力。在不同土地利用方式下,拟合次土壤侵蚀产沙量与降雨侵蚀力的相关关系,不同小区的次土壤侵蚀量观测值均与降雨侵蚀力表现为幂函数关系,相关系数较强,且达到极显著性水平。从回归方程的参数可以看出土壤流失侵蚀产沙量随着降雨侵蚀力的增大而增大。

[参 考 文 献]

- [1] 唐克丽. 中国水土保持[M]. 北京:科学出版社, 2004.
- [2] Wischmeier W H, Smith D D. Rainfall energy and its relationship to soil loss[J]. Transactions of the American Geophysical Union, 1958, 39(2): 285-291.
- [3] 江忠善,贾志伟,刘志. 降雨和地形因素与坡地水土流失关系研究[M]//水土保持研究所. 黄土高原小流域综合治理与发展. 北京:科学技术文献出版社, 1992.
- [4] 王万忠. 黄土地区降雨特性与土壤流失关系的研究:降雨侵蚀力指标 R 值的探讨[J]. 水土保持通报, 1983, 3(5):62-64.
- [5] 江森华,谢锦升,王维明. 闽北不同土地利用方式水土流失与降雨历时的关系研究[J]. 南昌工程学院学报, 2011, 30(4):6-10.
- [6] 李广,黄高宝. 雨强和土地利用方式对黄土丘陵区水土流失的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(11):85-90.
- [7] 赵护兵,刘国彬,曹清玉,等. 黄土丘陵区不同土地利用方式水土流失及养分保蓄效应研究[J]. 水土保持学报, 2006, 20(2):20-25.
- [8] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社, 2000.
- [9] 薛薇. 基于 SPSS 的数据分析[M]. 北京:中国人民大学出版社, 2011.
- [10] 张庆利,张增强,马军,等. SPSS 宝典[M]. 北京:电子工业出版社, 2011.
- [11] 于兴修,马骞,刘前进,等. 不同覆被土壤结构稳定性对侵蚀泥沙氮磷流失的影响[J]. 水土保持学报, 2011, 25(4):13-14.