

热辐射对水稻土有机质组成的影响^①

黄兆琴，胡林潮，代静玉*

(南京农业大学资源与环境科学学院，南京 210095)

摘 要： 本文研究了受不同程度热辐射后的水稻土中有机质组分的变化情况，结果表明：随温度升高，土壤中水溶性有机碳（DOC）含量先增加后减少，200℃ 变化尤为显著，增加为 CK 的 3.68 ~ 7.45 倍，中性糖、糖醛酸与 DOC 的变化趋势一致。辐射温度不同，土壤中的胡敏酸、富里酸组成和含量亦发生不同程度的变化，300℃ 胡/富比值最大（1.79 ~ 5.04），土壤腐殖质聚合程度增加；200℃ 胡敏酸的 E4/E6 比值最大，反映此温度下土壤芳香缩合度低、具有较多的脂族结构物质、土壤腐殖化程度低。

关键词： 热辐射；水溶性有机质；胡敏酸；富里酸

中图分类号： S153.6

土壤是地球表层系统中最大的 C 库，全球土壤有机 C 库达到 1500 ~ 2000 Pg，是大气 C 库的 3 倍，约是陆地生物量的 2.5 倍^[1]。由于土壤有机 C 贮量的巨大库容，其小幅度变化就会对全球 C 平衡和气候变化产生重要影响。土壤有机质是存在于土壤中所有含 C 的有机物质，作为土壤的重要组成部分，不仅对土壤水、气、热等各种肥力因素起着重要的调节作用，还是影响土壤环境中重金属、疏水性有机污染物迁移转化行为的重要因素^[2]。火烧可以使土壤 pH 值、土壤密度、颗粒组成等理化性质发生明显的改变^[3]，同时对土壤有机质的含量和组成产生极大的影响，由于土壤有机质的变化与火烧强度、持续时间等诸多因素有关^[4]，因此对于火烧前后土壤有机 C 的变化情况，不同研究者得出的结果有一定的区别。目前我国关于火烧对土壤性质影响研究主要集中在森林和草原火灾影响下的土壤理化性质方面，对土壤有机质含量和组成研究甚少，而且现阶段由于我国东部地区农民生活水平的

提高，农村的生活燃料向多元化发展，出现了作物秸秆大量过剩的现象，农民大多将过剩的秸秆直接在田间燃烧，而向土壤释放大量的能量，但是这种行为对土壤理化性质及有机质的组成产生怎样的影响尚不清楚。本试验通过模拟田间热辐射，研究在没有外源物质（秸秆等）加入的情况下，受不同程度热辐射后土壤有机质组成和含量所发生的变化，以期为指导田间秸秆燃烧和研究火烧对土壤影响提供依据。

间接蛇形采样法随机采取表层土（0 ~ 15 cm），风干后过 20 目筛待用。称取一定量的上述土样分别在 100℃、200℃、300℃、360℃ 控温炉中加热 2 h，以未经热处理的样品为对照（CK），并设置 3 个重复。供试土样的基本理化性质见表 1。

1 材料与方法

1.1 供试土壤样品

水稻土样品为采自太湖地区的 5 种水稻土，在田

土壤是地球表层系统中最大的C库，全球土壤有机C库达到1500~2000 Pg，是大气C库的3倍，约是陆地生物量的2.5倍^[1]。由于土壤有机C贮量的巨大库容，其小幅度变化就会对全球C平衡和气候变化产生重要影响。土壤有机质是存在于土壤中所有含C的有机物质，作为土壤的重要组成部分，不仅对土壤水、气、热等各种肥力因素起着重要的调节作用，还是影响土壤环境中重金属、疏水性有机污染物迁移转化行为的重要因素^[2]。火烧可以使土壤pH值、土壤密度、颗粒组成等理化性质发生明显的改变^[3]，同时对土壤有机质的含量和组成产生极大的影响，由于土壤有机质的变化与火烧强度、持续时间等诸多因素有关^[4]，因此对于火烧前后土壤有机C的变化情况，不同研究者得出的结果有一定的区别。目前我国关于火烧对土壤性质影响研究主要集中在森林和草原火灾影响下的土壤理化性质方面，对土壤中有机质含量和组成研究甚少，而且现阶段由于我国东部地区农民生活水平的提高，农村的生活燃料向多元化发展，出现了作物秸秆大量过剩的现象，农民大多将过剩的秸秆直接在田间燃烧，而向土壤释放大量的能量，但是这种行为对土壤理化性质及有机质的组成产生怎样的影响尚不清楚。本试验通过模拟田间热辐射，研究在没有外源物质（秸秆等）加入的情况下，受不同程度热辐射后土壤有机质组成和含量所发生的变化，以期为指导田间秸秆燃烧和研究火烧对土壤影响提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤样品

水稻土样品为采自太湖地区的5种水稻土，在田间接蛇形采样法随机采取表层土（0~15 cm），风干后过20目筛待用。称取一定量的上述土样分别在100℃、200℃、300℃、360℃控温炉中加热2 h，以未经热处理的样品为对照（CK），并设置3个重复。供试土样的基本理化性质见表1。（表1放在该段后面）

基本理化性质

Table 1 Basic properties of studied paddy soils

供试土壤	pH (H ₂ O)	总 C (g/kg)	总 N (g/kg)	C : N	颗粒组成 (g/kg)		
					黏粒粒	粉砂	砂粒
沼泽土 (SHT)	7.40	17.16	1.34	12.80	182.4	583.5	234.1
沙青土 (MG)	5.63	18.86	1.16	16.30	196.8	223.5	579.7
黄泥土 (HJ)	5.50	15.54	1.25	12.40	289.8	588.4	121.8
白头土 (BT)	6.19	11.29	0.85	13.30	187.5	291.9	520.6
沼泽土 (DS)	5.71	14.86	0.83	17.90	233.5	246.3	520.2

①基金项目：国家自然科学基金项目（No.40571088）资助。

* 通讯作者（daijy@njau.edu.cn）

作者简介：黄兆琴（1985—），女，甘肃白银人，硕士研究生，主要从事土壤有机质化学研究。E-mail: hzq_33@163.com

①基金项目：国家自然科学基金项目（No.40571088）资助。

* 通讯作者（daijy@njau.edu.cn）

作者简介：黄兆琴（1985—），女，甘肃白银人，硕士研究生，主要从事土壤有机质化学研究。E-mail: hzq_33@163.com

1.2 灼烧土壤中有机质组分样品制备

水溶性有机质制备采用水浸提法^[5], 称取一定量经上述处理的水稻土样品, 并与超纯水 1:2.5 混合, 连续振荡 4 h 后 4000 r/min 离心 30 min, 上清液过 0.45 μm 滤膜, 滤液中的有机物即为水溶性有机质。

富里酸 (FA) 和胡敏酸 (HA) 样品的分离与制备

表 1—供试水稻土基本理化性质

Table 1—Basic properties of studied paddy soils

供试土壤	pH	总 C (g/kg)	总 N (g/kg)
沼泽土 (SHT)	7.40	17.16	1.34
沙青土 (MG)	5.63	18.86	1.16

2—结果与分析

2 结果与分析

2.1 水溶性有机质含量及组成变化

水溶性有机质是水体和土壤中一类很重要的物质, 具有很强的反应活性和迁移特性, 微环境温度的改变会对其中的水溶性有机质产生影响。不同辐射温度下, 供试土壤中 DOC、中性糖、糖醛酸含量的变化情况如图 1 所示。各供试土壤中 DOC、糖醛酸、中性糖的含量随着温度的升高均呈现先增加后减小的趋势, 且当温度为 200℃ 含量最高。与 CK 相比, 200℃ 时各供试土壤中 DOC、糖醛酸、中性糖的含量分别增加了 3.68 ~ 7.45 倍、0.74 ~ 2.70 倍、4.44 ~ 12.77 倍, 当温度超过 300℃ 时, DOC、糖醛酸、中性糖含量都大幅降低, 其中中性糖的变化最为显著。这说明不同辐射温度下, 土壤有机 C 发生不同程度的迁移转化, 而中性糖和糖醛酸对 DOC 的变化有直接贡献。Prokushkin 和 Tokareva^[8]研究了加热森林土壤和凋落物对其中有机质的影响, 结果发现 200℃ 时凋落物和土壤中水溶性有机 C 分别增加了 4 倍和 3 倍; 400℃ ~ 550℃ 条件下, 样品中的有机 C 会完全分解转化消失。

采用国际腐殖酸协会 (International humic substance society, IHSS) 分组制备方法^[6]。

1.3 分析指标及测定方法

土壤 pH 采用电位法测定 (水土质量比为 1:2.5); 土壤总有机 C 含量采用重铬酸钾-硫酸外加加热法测定; 土壤总 N 采用凯氏定氮法测定; 颗粒组成采用沉降法测定; 中性糖、糖醛酸分别采用蒽酮比色法和咔唑比色法测定; 水溶性有机质红外光谱采用 KBr 压片法测定; DOC、HA、FA 采用 TOC 仪测定; 胡敏酸的 E4/E6 采用分光光度计法, 在 465 nm 和 665 nm 处分别测定

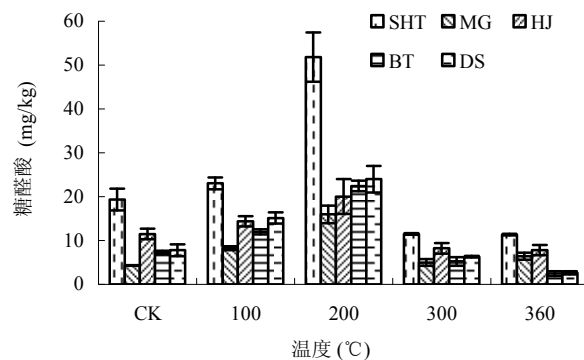
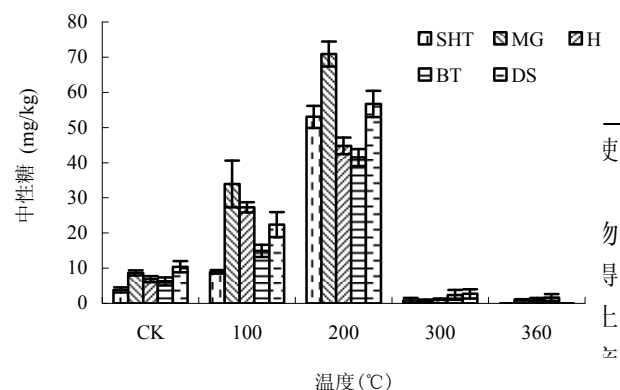
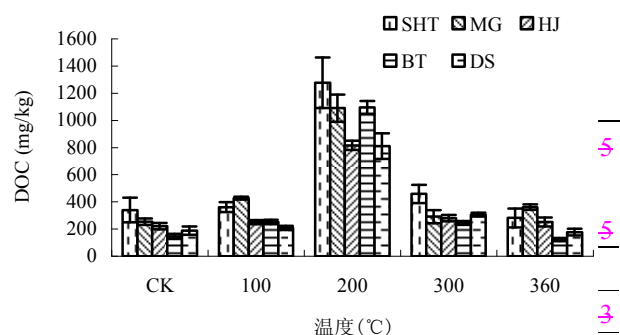
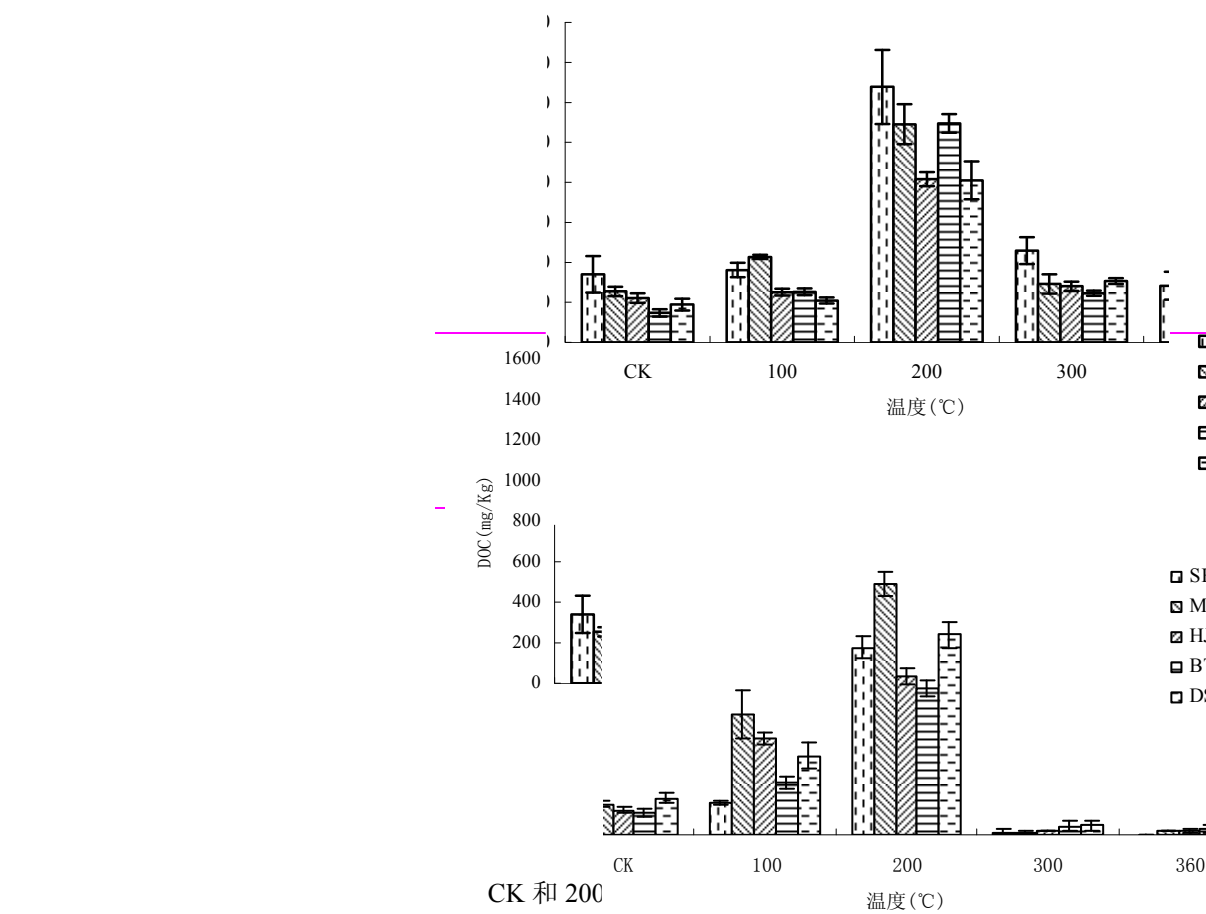


图 1 不同辐射温度下, 供试水稻土中 DOC、中性糖及糖醛酸含量的变化情况

Fig. 1 Changes of contents of dissolved organic matter, neutral sugars and uronic acid at different radiation temperatures



CK 和 200

(图 2) 显示,

峰的变化。

1)、1575 和 1426 cm^{-1} 处峰强度明显增强, 表料在此温度下的分解转化导致土壤中脂肪蛋白质类及其降解酰胺物质增多。

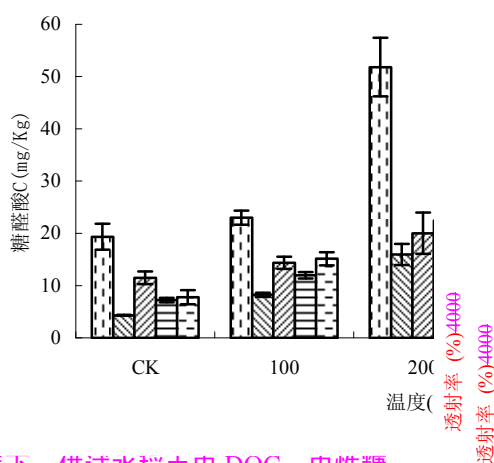


图 1—不同辐射温度下, 供试水稻土中 DOC、中性糖及糖醛酸含量的变化情况 (图可以用半栏排版)

Fig. 1—Changes of contents of dissolved organic matter, neutral sugars and uronic acid at different radiation-temperatures

图 2 CK 和 200 °C 下土壤样品 (SHT) 水溶性有机质红外光谱图

图 2 CK 和 200 °C 下土壤样品 (SHT) 水溶性有机质红外光谱图

Fig. 2 FT-TR spectra of dissolved organic matter extracted from soil sample

(SHT) at the temperature of CK and 200 °C

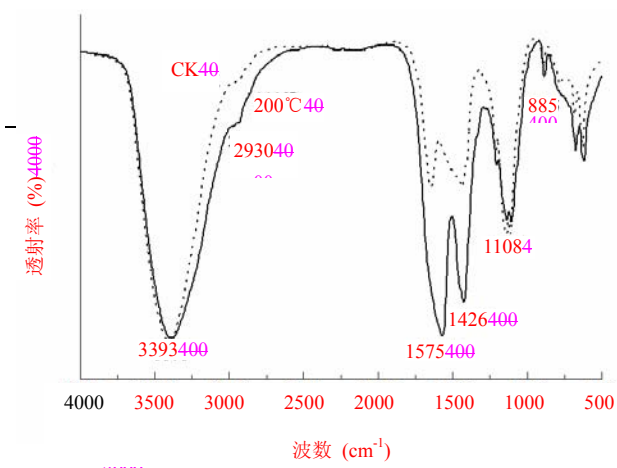


图 2 CK 和 200℃ 下土壤样品（SHT）水溶性有机质红外光谱图

Fig. 2 FT-TR spectra of dissolved organic matter extracted from soil sample (SHT) at the temperature of CK and 200℃

白质类及其降解酰胺物质增多。

图 2 CK 和 200℃ 下土壤样品（SHT）水溶性有机质红外光谱图

Fig. 2 FT-TR spectra of dissolved organic matter extracted from soil sample (SHT) at the temperature of CK and 200℃

虽然水溶性有机 C 在土壤中不足总有机 C 的 1%，但它能与土壤中的物质发生一系列的作用，特别是其中的重金属及有机污染物，从而对土壤中的有机和无机物质的迁移、转化、降解产生极其重要的作用^[10]。从以上的实验室模拟结果分析发现，在较适中的温度即 200℃ 左右（此温度在较大规模自然田间秸秆焚烧对表层土壤的加热作用完全可以达到），水稻土水溶性

有机质显著增多，反映此温度下土壤有机 C 库的活动性得到增强，这样可能会加强重金属及有机污染物迁移活性，产生一定的环境效应。

2.2 腐殖酸组成的变化

作为土壤有机质的最大组成部分，腐殖质是陆地生态系统中关键组分，并对土壤中许多复杂化学反应起重要作用。热辐射在改变土壤水溶性有机质含量及组成的同时，也使土壤腐殖质的组成发生变化。表 4 给出了供试土壤的胡敏酸、富里酸及胡/富比值随辐射温度不同的变化情况。除 MG 外，各供试土样中 HA 含量随温度升高呈现先增加后减少的趋势，但增加幅度不大。与 CK 比较，当温度升高到 360℃ 时各供试土样 HA 含量均降低，减小幅度达到 4.4%~92%。FA 含量的变化情况随温度升高也表现出先增加后减少的趋势，因样品差异具体表现略有不同，但 300℃ 和 360℃ 处 FA 含量均显著降低，减少为 CK 时的 13.9%~83.9% 之间。HA 和 FA 的上述变化使得胡/富比随温度升高而增大且均高于 CK（MG 在 100℃、200℃ 处除外），其中 300℃ 时胡/富比增加最多，其值达到 1.79~5.04。此外，土壤胡敏酸的 E4/E6 比值随辐射温度不同的变化显示（图 3），随温度升高，E4/E6 比值先增大后减小，除 HJ 外，其他 4 种土样 E4/E6 比率均在 200℃ 达到最大，之后随温度升高 E4/E6 值反而降低。

表 2 不同辐射温度下，供试水稻土 HA、FA 含量（g/kg）及胡/富比值的变化情况

Table 2 Changes of contents of humic acids, fulvic acids and the humic-to-fulvic ratio in paddy soils at different radiation temperatures

土壤样品	项目	CK	100℃	200℃	300℃	360℃
SHT	HA	2.47 ± 0.12	2.64 ± 0.14	2.60 ± 0.34	2.98 ± 0.32	1.66 ± 0.46
	FA	2.23 ± 0.12	2.33 ± 0.18	2.15 ± 0.04	1.12 ± 0.19	0.79 ± 0.44
	HA/FA	1.11 ± 0.11	1.13 ± 0.15	1.21 ± 0.14	2.67 ± 0.45	2.12 ± 0.05
MG	HA	5.52 ± 0.26	5.17 ± 0.04	5.50 ± 0.08	2.94 ± 0.21	2.66 ± 0.06
	FA	2.49 ± 0.19	2.82 ± 0.09	3.49 ± 0.21	0.80 ± 0.21	0.82 ± 0.26
	HA/FA	2.21 ± 0.07	1.83 ± 0.07	1.58 ± 0.12	3.70 ± 0.07	3.26 ± 0.06
HJ	HA	2.24 ± 0.08	2.41 ± 0.02	2.55 ± 0.10	2.42 ± 0.05	2.06 ± 0.38
	FA	3.10 ± 0.09	3.18 ± 0.16	2.48 ± 0.05	0.73 ± 0.18	0.58 ± 0.34
	HA/FA	0.72 ± 0.02	0.76 ± 0.04	1.03 ± 0.05	3.35 ± 0.80	3.57 ± 0.58
BT	HA	1.33 ± 0.07	1.79 ± 0.57	1.79 ± 0.11	1.45 ± 0.24	0.22 ± 0.02
	FA	1.79 ± 0.09	1.95 ± 0.10	2.48 ± 1.21	0.29 ± 0.08	0.40 ± 0.24
	HA/FA	0.74 ± 0.06	0.93 ± 0.24	0.95 ± 0.07	5.04 ± 1.33	0.68 ± 0.21
DS	HA	2.51 ± 0.35	2.82 ± 0.30	2.83 ± 0.53	1.92 ± 0.00	0.11 ± 0.04
	FA	2.80 ± 0.13	2.65 ± 0.24	2.82 ± 0.22	2.35 ± 0.00	0.39 ± 0.04

HA/FA	0.90 ± 0.16	0.97 ± 0.22	1.00 ± 0.26	1.79 ± 0.16	0.28 ± 0.06
-------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

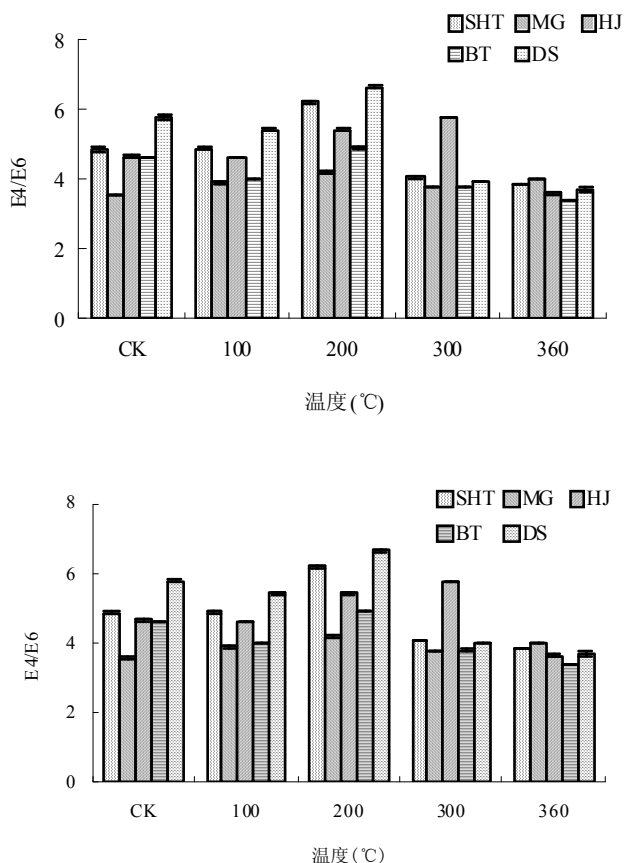


图 3 不同辐射温度下, 供试水稻土胡敏酸 E4/E6 比值的变化情况

(图是否可半栏?)

Fig. 3 Changes of E4/E6 ration value of humic acids in paddy soil at different radiation temperatures

如上所述, 当温度升高至 300℃ 时各土壤中 HA 受不同程度热辐射后, 土壤中腐殖物质的聚合度和腐殖化程度发生不同的变化。200℃ 土壤 HA 含量增加但腐殖化程度降低, 300℃ FA 含量显著降低导致胡/富比值增加, 土壤的聚合程度增大。由于 HA 表现出优于 FA 的热稳定性, 300℃、360℃ HA 含量高于 FA, 且 HA 的 E4/E6 比值的变化表明此时 HA 的腐殖化程度亦增加, 这反映出高温下土壤有机 C 稳定性会增强, 土壤腐殖化程度增大。同时, 腐殖物质在

含量变化幅度不大, FA 含量显著减少, 而胡/富比值却大幅增加, 达到 CK 时的 1.67 ~ 6.81 倍。这说明此时 FA 的变化对胡/富比发生的改变起主导作用。由于 FA 中 90% ~ 95% 的氧存在于官能团中, 羧基氧占 50% 以上^[11], 受热时腐殖质聚合物中的含氧官能团易分解^[12], 所以 300℃ FA 含量的显著减少, 可能是 FA 在此温度下裂解, 含氧官能团丢失造成。FA 含量显著降低导致胡/富比值增加, 土壤腐殖质聚合程度增大, 而此时胡敏酸的 E4/E6 比值有的增大, 有的减小, 并没有表现出规律性变化, 这可能是由于 HA 本身裂解和缩合引起, 也可能是 FA 自身分解剩余组分聚合转变为 HA 导致。此外, 100℃ ~ 300℃ 之间 FA 及 HA 含量的变化情况似乎表明 FA 对温度更为敏感, HA 的热稳定性强于 FA。

胡敏酸的光学特性是判断土壤腐殖质性质的重要依据。E4/E6 比率可以反映土壤的腐殖化程度和芳香缩合度^[13], 低比值表明芳香族成分具有较高缩合度, 腐殖化程度较高; 高比值反映芳香缩合度低并可推测具有较多的脂族成分。200℃ 处各供试土样胡敏酸 E4/E6 比值最大, 说明此时土壤的腐殖化程度降低, 脂族结构物质增多, 胡敏酸的芳构化程度降低, 复杂结构相对减少。而水溶性有机质是一类以碳水化合物为主要组成物质, 芳香族不饱和物质少, 烷基链烃物质多的物质^[14], 200℃ 水溶性有机 C 含量的显著增加则表明此时土壤中脂肪族物质增多。Fernandez 等^[9]研究显示, 实验室条件下加热土壤至 220℃, 其中腐殖化和未腐殖化有机质含量分别减少了总有机质的 22% 和 55%。由这些可以推测 200℃ 下 HA 含量增加、腐殖化程度降低是土壤中大量的非腐殖质物质分解而混入到腐殖物质中所引起。

受热分解转化过程中可能与污染物相结合, 从而可能对土壤中重金属、有机污染物等的迁移活性、最终归宿、及生物有效性产生重大影响。

3 结论

通过模拟火烧对水稻土有机质组分的影响研究发现, 热辐射不仅改变土壤中水溶性有机质含量及组成, 而且改变土壤中 HA、FA 含量及土壤腐殖质化程度。当温度达到 200℃ 时土壤中水溶性有机 C 含量显

著增加, 胡敏酸的 E4/E6 值亦升高, 随着温度升高至 300℃ 时, FA 含量降低, 胡/富比值增大, 土壤的聚合程度增加。通过上述研究可以进一步加深关于热辐射对土壤肥力、有机 C 的稳定性及土壤中污染物的环境行为等方面的认知, 有利于进一步开展田间秸秆燃烧对土壤有机质组分及环境效应的研究。

参考文献:

- [1] Shimel DS. Terrestrial ecosystem and the carbon cycle. *Global Change Biology*, 1995, 1: 77-91
- [2] Chiou CT, Porter PE, Schmedding DW. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17: 227-231
- [3] 耿玉清, 周荣伍, 李涛, 任云卯, 王晓辉. 北京西山地区林火对土壤性质的影响. *中国水土保持科学*, 2007, 5(5): 66-70
- [4] González-Pérez J, González-Vila FJ, Almendros G, Knicker H. The effect of fire on soil organic matter-A review. *Environmental International*, 2004, 30: 855-870
- [5] 陶澍, 曹军. 土壤中水溶性有机碳测定中的样品保存和前处理方法. *土壤学报*, 2000, 31(4): 174-176
- [6] Kuwatsuka S, Tsutsuki K, Kumada K. Chemical studies on soil humic acids. I. Elemental composition of humic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1978, 24: 337-347
- [7] Chen Y, Senesi N, Schnitzer M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1977, 41: 352-358
- [8] Prokushkin AS, Tokareva IV. The influence of heating on organic matter of litters and soils under experimental conditions. *Eurasian Soil Science*, 2005, 40(6): 628-635
- [9] Fernandez I, Cabaneiro A, Carballas T. Thermal resistance to high temperatures of different organic fractions from soils under pine forests. *Geoderma*, 2001, 104(3/4): 281-298
- [10] Riffaldi R, Minzi RL, Saviozzi A, Benetti A. Adsorption on soil of dissolved organic carbon from farmyard manure. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 1998, 69(2): 113-119
- [11] 彭福泉, 高坤林, 车玉萍. 我国几种土壤中腐殖质性质研究. *土壤学报*, 1985, 22(1): 64-73
- [12] Almendros G, Gonzalez FJ, Martin F. Fire induced transformation of soil organic matter from an oak forest: An experimental approach to the effects of fire on humic substances. *Soil Science*, 1990, 149(3): 158-168
- [13] 夏荣基, 斯蒂文森. 腐殖质化学. 北京: 北京农业大学出版社, 1994: 198-199
- [14] 周江敏, 代静玉, 潘根兴. 土壤中水溶性有机质的结构特征及其与富里酸、胡敏酸的比较. *土壤*, 2004, 36(1): 46-50

其与富里酸、胡敏酸的比较. 土壤, 2004, 36(1): 46-50

Influences of Thermal Radiation on Components of Organic Matter in Paddy Soils

HUANG Zhao-qin, HU Lin-chao, DAI Jing-yu

(College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: The variation features of the components of organic matter in paddy soils under different thermal radiation temperatures were revealed. The results indicated that the content of dissolved organic carbon (DOC) increased initially and then reduced with the temperature rise, and a significant increase was observed at 200°C, which was 3.68-7.45 times of that of CK. Meanwhile, the neutral sugars and uronic acid showed the similar trend as DOC. Upon heating, the components and the contents of humic acids and fulvic acids in the paddy soils changed differently. The humic-to-fulvic ratio increased most at 300°C (1.79-5.04) which indicated the humus at this temperature was less polymerized than others, whereas, the E4/E6 ratio of humic acids was maximal at 200°C, which means more aliphatic materials and low aromaticity condensation and humification degree in the soils.

Key words: Heating, Dissolved organic matter, Humic acids, Fulvic acids