

王润珑, 徐应明, 李 然, 等. 膨润土对镉污染土壤团聚体结构特征及有机碳含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(12): 2701-2710.

WANG Run-long, XU Ying-ming, LI Ran, et al. Effects of bentonite on the characteristics of aggregate structure and organic carbon content in Cd-contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018(12): 2701-2710.

膨润土对镉污染土壤团聚体结构特征及有机碳含量的影响

王润珑^{1,2}, 徐应明^{1,3}, 李 然¹, 罗文文¹, 孙约兵^{1,3*}

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 农业部产地环境污染防治重点实验室, 天津 300191; 2. 东北农业大学资源与环境学院, 哈尔滨 150030; 3. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191)

摘要:通过4年田间原位钝化修复定位试验, 研究施用膨润土钝化修复重金属镉污染菜地过程中, 膨润土对土壤团聚体结构、稳定性以及有机碳含量变化特征。结果表明, 与对照相比, 施加膨润土后2~5 mm和5~8 mm粒径土壤团聚体数量增加, 而<2 mm的粒径团聚体数量则有所降低。投加膨润土提高了土壤团聚体稳定性, 其几何平均直径(Geometric mean diameter, GMD)和平均质量直径(Mean weight diameter, MWD)分别增加9.57%~33.48%和4.74%~31.39%。与对照相比, 全土和各粒径团聚体中有机碳含量随膨润土投加量增加而增加, 而颗粒有机碳的含量则相反, 最大降低了11.64%。投加膨润土提高了2~5 mm粒级团聚体对土壤有机碳含量的贡献率, <0.5 mm粒级团聚体对土壤有机碳含量贡献率降低。投加膨润土后土壤烯烃类、烷烃类和酚类官能团含量有所增加, 与对照相比, 增加幅度分别为1.52%~4.55%、2.60%~36.28%和2.06%~10.98%。

关键词:膨润土; 土壤团聚体; 稳定性; 有机碳

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)12-2701-10 doi:10.11654/jaes.2018-0104

Effects of bentonite on the characteristics of aggregate structure and organic carbon content in Cd-contaminated soils

WANG Run-long^{1,2}, XU Ying-ming^{1,3}, LI Ran¹, LUO Wen-wen¹, SUN Yue-bing^{1,3*}

(1. Key Laboratory of Original Agro-Environmental Pollution Prevention and Control, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. College of Resources and Environment, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Agro-Product, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: Field experiments were conducted to investigate the effects of bentonite on the composition and stability of soil aggregates and organic carbon content during the processes of *in situ* immobilization remediation of Cd-contaminated vegetable field. The results showed that the amounts of 2~5 mm and 5~8 mm particle aggregates after applying bentonite increased, and the amounts of particle aggregates (<2 mm) decreased, compared to those of the control. The values of geometric mean diameter (GMD) and mean weight diameter (MWD) increased from 9.57% to 33.48% and from 4.74% to 33.39%, respectively, indicating the stability of aggregates improved. In contrast to the CK, the

收稿日期: 2018-01-18 录用日期: 2018-04-11

作者简介: 王润珑(1993—), 男, 黑龙江省大庆人, 硕士研究生, 从事农田污染土壤修复研究。E-mail: 1044464021@qq.com

*通信作者: 孙约兵 E-mail: sunyuebing@aepi.org.cn

基金项目: 天津市自然科学基金重点项目(17JCZDJC34200); 国家现代农业产业技术体系专项(CARS-03); 天津科技支撑计划重点项目(14ZCZDSF00004)

Project supported: The Key Program of Natural Science of Tianjin(17JCZDJC34200); The China Agricultural Research System(CARS-03); The Science and Technology Support Program of Tianjin, China(14ZCZDSF00004)

bentonite treatments enhanced the organic carbon in the whole soil and all aggregate particle sizes, but the contents of particle organic carbon in the whole soil and all aggregate particle sizes were inhibited, with a maximum reduction of 11.64%. The contribution rate of the soil organic carbon content in the 2~5 mm aggregates increased under the addition of bentonite, whereas <0.5 mm aggregates showed an opposite trend. The contents of functional groups of alkenes, alkanes, and phenols increased from 1.52% to 4.55%, from 2.60% to 36.28%, and from 2.06% to 10.98%, respectively, from those of the control groups.

Keywords: bentonite; soil aggregate; stability; organic carbon

土壤团聚体是土壤结构的基本单元,其大小、数量和质量影响土壤质量和肥力,并与土壤中能量交换、物质交换、微生物活动密切相关^[1-2],是评价土壤肥力和土壤质量的重要指标^[3]。土壤有机质是土壤团聚体形成的重要胶结物质,一方面其含量的高低以及组成影响着土壤团聚体的稳定性,另一方面土壤团聚体是有机碳存在场所,可以保护土壤有机碳,减少有机碳的分解^[4-6]。土壤颗粒有机碳是土壤的慢性碳库^[7],可以反映土壤碳库补充的程度^[8]。因此,研究土壤团聚体和有机碳含量及组成对了解施加膨润土修复重金属污染土壤的环境效应尤为重要。

膨润土是一种具有较大离子交换容量的片层结构硅酸盐矿物,主要成分是蒙脱土^[9-10]。由于具有膨胀性、吸附性、悬浮性、分散性,以及较大的比表面积和阳离子交换性等优异性而被广泛地应用于废水处理、空气净化、土壤修复等领域^[11]。本课题组前期研究发现,施加膨润土可有效降低土壤镉(Cd)有效态含量以及Cd的生物有效性^[12],从而有效降低蔬菜可食部位重金属含量^[13],在一定程度上缓解Cd胁迫对水稻幼苗的毒害作用,促进水稻幼苗的生长和发育^[14],在大田试验中也表现出了很好的修复效果。然而,前期研究主要侧重于重金属的修复治理效果,对修复之后污染土壤的环境健康关注远远不够,尤其是对农田土壤团聚体的分布及稳定性,乃至团聚体中碳素含量的影响尚未涉及。本文以Cd污染菜地原位钝化修复定位试验为依托,研究施用膨润土后土壤团聚体分布特征与稳定性以及有机碳含量特征的影响,旨在为大面积示范推广黏土矿物修复重金属污染土壤提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 试验地点与材料

试验地点位于天津市东丽区某重金属污水灌溉菜地(39°08'N, 117°3'E),地处暖温带,属半湿润大陆性季风气候,其年平均气温为11.8℃,年平均降水量为598 mm,无霜期为188 d。试验土壤为湖沼相沉

积物发育潮土,土壤理化特征为:砂粒22.10%,粉粒53.00%,黏粒24.9%,pH 7.61,有机质含量为16.00 g·kg⁻¹,试验点供试土壤Cd含量均值为1.63 mg·kg⁻¹。钝化修复材料膨润土购买于天津一商化工贸易有限公司,其化学组成为:SiO₂ 57.36%, Al₂O₃ 19.24%, Fe₂O₃ 6.27%, CaO 5.29%, MgO 1.20%, TiO₂ 0.42%。比表面积为55.87 m²·g⁻¹, pH为8.14。

1.2 试验设计

Cd污染土壤钝化修复试验时间开始于2013年4月,试验共设4个处理,分别为:CK对照处理,不施加钝化材料;膨润土处理组(P₁),施加膨润土的量为0.75 kg·m⁻²;膨润土处理组(P₂),施加膨润土的量为1.5 kg·m⁻²;膨润土处理组(P₃),施加膨润土的量为2.25 kg·m⁻²。每个处理各设3次重复,共12个小区,小区面积30 m²,共360 m²。试验所用膨润土于种植作物前40 d均匀撒施,并对其耕耙,耙地深度为0~15 cm,试验区作物栽培管理措施与正常生产方式相同。

1.3 土样采集

2016年9月中旬于试验地采集耕层土壤,采集时去除土体表面的大块石砾,植物残枝,装于保鲜盒内带回实验室,在室内自然风干。将可见的小石块,动植物残体挑除,沿土壤自然所形成的裂隙掰成1 cm左右的小块,通过8 mm孔径筛,于零下4℃保存备用。

1.4 分析方法

团聚体分级采用李娟等^[15]筛分团聚体的方法。具体方法为:利用电动振筛机(TTF-100)筛取机械稳定性土壤团聚体,具体方法为将5、2、1、0.5 mm和0.25 mm孔径的土筛由上至下套合,准确称取过8 mm孔径土筛的土样100 g于最上面的土筛中,以一定频率筛分5 min,得到5~8、2~5、1~2、0.5~1、0.25~0.5、<0.25 mm,共6种粒径的土壤团聚体颗粒,分别称量所得土壤团聚体颗粒质量,计算土壤的机械稳定性团聚体颗粒组成。

土壤总有机碳采用水合热重铬酸钾氧化比色法测定^[16],土壤颗粒态有机碳采用六偏磷酸钠分离法测定^[17],土壤有机碳红外光谱采用傅里叶红外光谱仪进

行分析。

1.5 数据处理

采用Excel 2003, Origin 8.0和SPSS 20.0进行有关数据的计算、相关分析、方差分析和图表制作,采用Duncan(D)法进行差异显著性检验。

土壤各粒级团聚体质量百分比计算公式:

各粒级团聚体百分比=该粒级团聚体质量/团聚体总质量×100%

团聚体稳定性采用几何平均直径(GMD)和平均质量直径(MWD)进行描述。MWD和GMD采用邱莉萍等^[18]推导的公式确定:

$$MWD = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{R}_i w_i)}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (1)$$

$$GMD = \exp \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i \ln \bar{R}_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right] \quad (2)$$

式中: \bar{R}_i 为某级团聚体平均直径; w_i 为某级团聚体组分的干质量。

各级团聚体碳含量对土壤碳含量的贡献率计算公式:

贡献率=该级团聚体中碳含量(%)×该级团聚体的含量(%) / 全土中碳含量 (3)

2 结果与讨论

2.1 膨润土对土壤团聚体分布和稳定性的影响

表1为不同膨润土处理下土壤团聚体粒径分布特征。在各处理中,不同粒径团聚体含量分布规律相似,即2~5 mm粒径土壤团聚体所占比例最大,0.25~0.5 mm粒径团聚体所占比例最小,供试土壤>2 mm团聚体所占比例较高,4组处理均大于70%,<0.5 mm粒径团聚体含量较小,4个处理组含量变化为6.11%~18.07%。在不同处理下,同粒径团聚体含量变化随

膨润土添加量的增加,呈现相同规律,投加膨润土有效提升5~8 mm和2~5 mm粒径团聚体含量,相比对照组,其含量分别增加9.19%~72.85%和1.61%~12.91%(在5~8 mm中, P_3 处理达到显著性差异。在2~5 mm中, P_3 处理均达到显著性差异, P_1, P_2 与CK存在差异,但不显著),投加膨润土降低1~2、0.5~1、0.25~0.5 mm和<0.25 mm粒径团聚体含量,相比对照组,各粒径团聚体降低范围分别为6.75%~7.39%、3.80%~30.61%、11.59%~58.25%和34.40%~70.43%(在1~2、0.5~1 mm和0.25~0.5 mm粒径团聚体中, P_1 和 P_2 处理相比CK未达到显著性差异, P_3 处理相比CK在0.5~1 mm和0.25~0.5 mm粒径团聚体中达到显著性差异,在<0.25 mm粒径团聚体中,投加膨润土处理组 P_1, P_2, P_3 均达到显著性差异),投加一定量的膨润土提高2~8 mm粒径土壤团聚体含量,降低<2 mm粒径团聚体含量。

韩凤朋等^[19]指出外源物质的输入会改变土壤结构状况和物理性质。本文通过向土壤中投加一定质量分数的黏土材料膨润土,提升了2~5 mm和5~8 mm粒径的土壤团聚体数量,降低了<2 mm粒径团聚体的数量,这说明,投加膨润土使小颗粒土壤团聚体向大颗粒土壤团聚体方向转化。毛霞丽等^[20]在对浙江稻田土中施加肥料的研究中指出不同施肥措施可以显著提高>2 mm粒径的土壤团聚体,这与本文所得结果相似。Liu等^[21]、Krull等^[22]和Zwieten等^[23]也有类似的发现。其可能的原因是因为膨润土黏土颗粒小、比表面积大,吸附现象明显,使得土壤小颗粒团聚体向大颗粒团聚体转化;另一方面土壤有机质是土壤团聚体形成的胶结物质,大颗粒团聚体数量增加也有可能是因为膨润土的施加改变土壤中有机质的含量,进而导致团聚体数量的变化。

土壤团聚体稳定性采用几何平均直径(GWD)和平均质量直径(MWD)进行描述。表2为不同处理下土壤团聚体GMD和MWD值。不同膨润土处理组,土壤团聚体GMD和MWD值均为 $P_3 > P_2 > P_1 > CK$,且GMD

表1 不同膨润土处理下土壤各级团聚体的百分含量(%)

Table 1 The percentage content of soil aggregate under different bentonite treatments (%)

处理	土壤团聚体百分含量					
	5~8 mm	2~5 mm	1~2 mm	0.5~1 mm	0.25~0.5 mm	<0.25 mm
CK	16.43±3.92b	35.87±1.35b	19.11±1.42a	10.52±1.30a	6.30±1.03a	11.77±3.00a
P_1	17.94±1.32b	36.45±1.27ab	19.91±0.80a	11.63±0.46a	6.35±1.19a	7.72±1.49b
P_2	21.65±1.91b	37.36±1.61ab	17.82±0.87a	10.12±0.55a	5.57±0.15a	7.48±1.06b
P_3	28.40±3.01a	40.50±3.55a	17.70±1.21a	7.30±0.46b	2.63±0.90b	3.48±1.82c

注:不同小写字母表示不同处理间差异显著($P < 0.05$)。下同。

表2 不同膨润土处理下土壤团聚体GMD和MWD值
Table 2 The soil aggregate GMD and MWD under different bentonite treatments

处理	GMD	MWD
CK	2.30±0.17c	2.74±0.23c
P ₁	2.52±0.07b	2.87±0.12bc
P ₂	2.67±0.05b	3.10±0.06b
P ₃	3.07±0.11a	3.60±0.13a

值与MWD值1%、1.5%膨润土处理组相比CK对照组均达到显著差异($P<0.05$),0.5%膨润土处理组相比CK差异不显著。即向土壤中投加膨润土的量越多,GMD和MWD值越大。

土壤团聚体的GMD和MWD值可以反应土壤团聚体大小分布状况,当GMD与MWD值升高,土壤团聚度增加,稳定性就越强。本文研究发现,当向土壤中投加一定量的膨润土(质量分数分别为0.5%、1%和1.5%)时,土壤团聚体GWD和MWD升高,土壤团聚体稳定性增强。目前关于对土壤团聚体稳定性的研究大多关注土地利用方式、施肥措施、农田种植作物种类等方面,对于添加外源物质对土壤团聚体稳定性的影响也大部分停留在生物炭、秸秆等物质方面,添加黏土材料等物质的研究鲜见报道,而且结论不一。安婉丽等^[24]通过对水稻秸秆还田的研究发现秸秆添加可以提高晚稻土壤团聚体MWD、GMD值。张鹏等^[25]通过对粒径 >0.25 mm大团聚体稳定性分析发现,秸秆还田可以提高土壤机械稳定性和水稳性团聚体结构水平,增加土壤稳定性并改善土壤结构状况。而叶丽丽等^[26]通过室内培养,向土壤中添加生物炭的研究中发现,添加生物炭降低了土壤团聚体的稳定性。有报道指出土壤团聚体形成和稳定受有机质种类和数量所影响^[27],本研究发现投加膨润土提升土壤团聚体稳定性,原因在于膨润土提高土壤大粒径团聚体的含量及有机碳含量,为二者共同作用的结果。还有研究指出微生物的存在亦会影响土壤团聚体的稳定性^[28],添加膨润土是否会影响土壤微生物还需进一步研究。

2.2 膨润土对土壤团聚体中总有机碳和颗粒态有机碳含量的影响

有机碳是土壤团聚体形成和稳定的主要胶结物质,土壤团聚体是有机质转化和累积的关键场所。如图1A所示,土壤中有机碳含量随着膨润土投加量的增加呈现上升趋势。当膨润土的投加量为0.5%(P₁)时,土壤中有机碳含量达到 $15.91 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,相比对照组

CK,增加了10.95%,但未达到显著性差异($P>0.05$),当膨润土的投加量为1%(P₂)时,土壤中有机碳含量达到 $19.39 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,相比对照组CK,增加了35.22%,当膨润土的投加量为1.5%(P₃)时,土壤中有机碳含量达到 $23.72 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,相比对照组CK,增加了65.41%,P₂和P₃均达到显著性差异($P<0.05$)。图1B为不同粒径土壤团聚体中有机碳含量的变化。总体上看,土壤团聚体中有机碳的含量随着土壤团聚体粒径的减小,呈现出先增加后降低的趋势,且在0.5~1 mm 粒级团聚体中有机碳含量达到最大。由图1B可知,6种粒径土壤团聚体中有机碳的变化随着膨润土的施加量的增加呈现出相同的趋势,即有机碳含量随着膨润土施加量的增加而增加。在5~8 mm 和 <0.25 mm 粒径中,有机碳增加的幅度为2.31%~56.92%和3.47%~25.43% ($P>0.05$);在2~5 mm 和0.25~0.5 mm 粒径团聚体中P₃相比P₂、P₁、CK三个处理组增加达到显著性差异($P<0.05$),且两个粒径中,有机碳最大增加量分别为82.37%和47.04%;在1~2 mm 和0.5~1 mm 两个粒径团聚体中,P₁处理相比CK对照组增加($P>0.05$),P₂处理相比CK对照组在两个粒径中分别增加了74.92%和44.03% ($P<0.05$),P₃处理相比CK在1~2 mm 和0.5~1 mm 粒径团聚体中有机碳含量分别增加了103.69%和76.57%。

向土壤中投加黏土材料膨润土改变了土壤团聚体中有机碳的含量,其原因为膨润土的吸附作用使得土壤细小颗粒的团聚体向大颗粒团聚体方向转化,使得土壤有机碳的转化和积累得到充分的保障,故增加了土壤有机碳含量。侯晓娜等^[29]通过向黑土中添加生物炭和秸秆,研究发现可使0.5~2 mm 粒级土壤团聚体中有机碳含量提高,这与本文的研究结果相似。而王双磊等^[30]研究发现,棉花秸秆主要提高了0.25~0.5 mm 和 <0.25 mm 粒径团聚体中有机碳含量,本文在此粒径中有机碳含量虽然也存在增加,但是增加量最多的团聚体粒径为0.5~1 mm,与宋明伟等^[31]的研究结果一致。Elliott等^[32]和Six等^[33]也表明土壤团聚体中有机碳受团聚体粒径分布、微生物存在状态等多方面影响。土壤团聚体中有机碳变化受多种因素共同作用影响,单一因素不能成为土壤团聚体中有机碳含量变化的原因。

颗粒态有机碳具有生物与化学活性,富集养分、金属以及生物异源物质,对土壤团聚体的形成与稳定起着重要的作用^[34]。图2为投加膨润土后颗粒态有机碳在土壤团聚体中含量变化。由图2A可知向土壤中

投加膨润土后颗粒态有机碳含量下降,投加膨润土的三组处理相比CK对照分别降低了11.64%、7.88%和10.62%,但未达到显著性差异($P>0.05$)。由图2B可知,投加膨润土会降低6个粒径土壤团聚体中颗粒态有机碳的含量,总体上看,土壤颗粒态有机碳含量随着土壤团聚体粒级的减小,先升高后降低,在0.25~0.5 mm粒径团聚体中含量最高;其中在5~8、1~2 mm和0.5~1 mm粒径团聚体中颗粒态有机碳含量为CK>P₁>P₃>P₂,在2~5 mm和<0.25 mm粒级团聚体中颗粒态有机碳含量CK>P₂>P₃>P₁,在0.25~0.5 mm粒径团聚体中颗粒态有机碳含量表现为CK>P₁>P₂>P₃。在6种粒径团聚体中颗粒态有机碳变化范围分别为4.64~5.77、4.83~5.44、4.87~5.38、5.26~6.36、5.69~7.79 g·kg⁻¹和5.29~6.41 g·kg⁻¹。其中在P₃处理组0.25~0.5 mm粒径团聚体中土壤颗粒态有机碳降低得最多,相比CK对照,降低了26.96%。李斌等^[35]在向土壤中施硫的研究中发现一定的施硫水平会显著降低土壤中颗粒态有机碳含量,毛艳玲等^[36]的研究结果也表明在土地利用方式中人为因素提升亦会显著降低颗粒态

有机碳的含量。本文通过向土壤中投加膨润土,对土壤0~20 cm土层的扰动加大,这可能是降低土壤颗粒态有机碳含量的一种原因。有研究发现温度、湿度等因素也会影响土壤颗粒态有机碳含量的变化^[34]。

2.3 土壤团聚体中有机碳红外表征

图3为不同膨润土处理组在不同粒径中有机碳红外光谱图。红外光谱中各吸收峰归属参照李婷等^[37]、毛霞丽等^[20]、Dawwit等^[38]和Mao等^[39]的图谱解析。由图3可以看出,在不同处理下,各个粒径的土壤团聚体中有机碳的红外光谱图谱形状相似,吸收峰峰型相似,但吸收强度不同。在红外图谱中,在3424 cm⁻¹处有酚类化合物-OH的O-H伸缩振动峰,在1633 cm⁻¹处有芳香C,也可能是醌、酮的C=O伸缩振动峰,在1389 cm⁻¹处有脂肪族C甲基和亚甲基的变形振动峰,在1077 cm⁻¹处有多糖C-O伸缩振动峰,在695 cm⁻¹处有烯烃化合物=C-H的变形振动峰。说明投加黏土材料膨润土不会改变土壤团聚体中有机碳的组成,只会影响其官能团的百分含量。说明本研究有机碳类型可能是以芳香C为骨架,含有羟基、烯基,以及

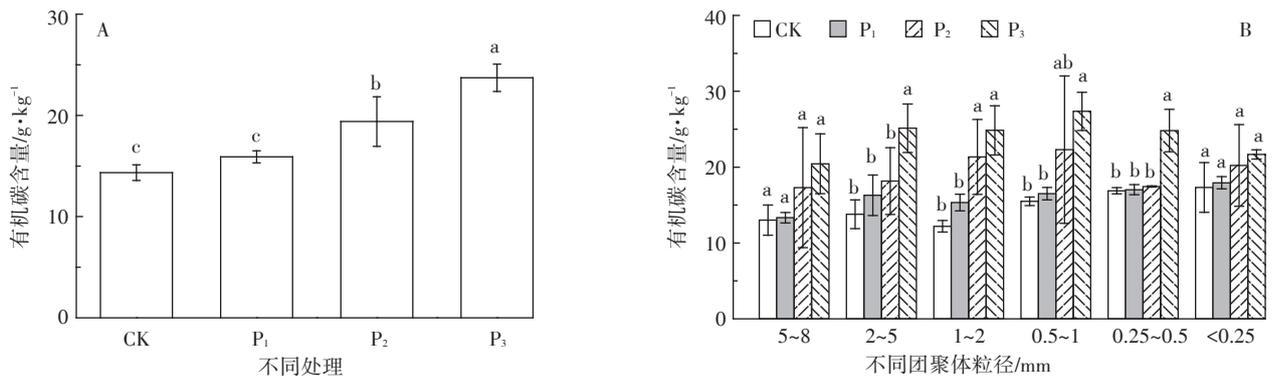


图1 不同膨润土处理下土壤团聚体中有机碳含量

Figure 1 The content of SOC in soil aggregates under different bentonite treatments

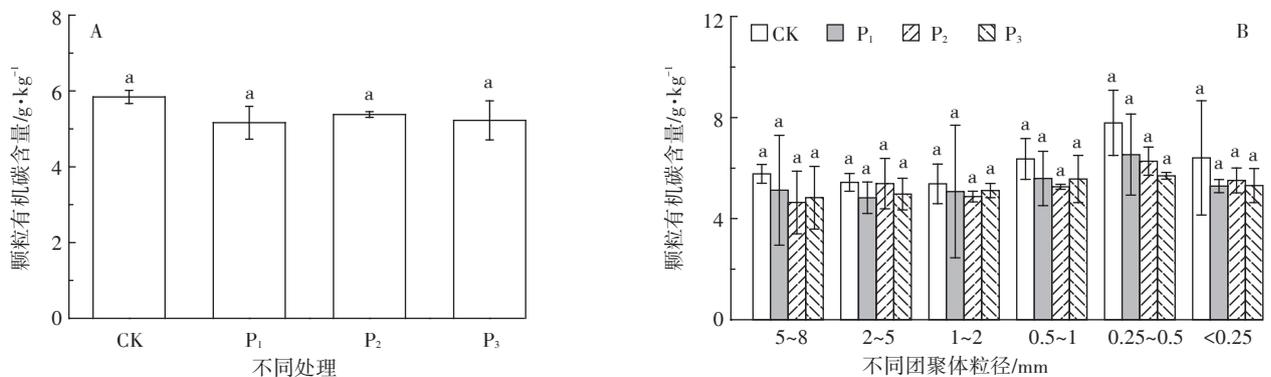


图2 不同膨润土处理下土壤团聚体中颗粒态有机碳含量

Figure 2 The content of POC in soil aggregates under different bentonite treatments

多糖等多种官能团。

向土壤中投加生物炭、施肥等措施对土壤有机碳影响的研究很多。如赵世翔等^[40]向土壤中添加不同温度制备的生物炭,研究发现添加生物炭并未改变土壤有机碳种类,只影响土壤有机碳部分官能团的数量。毛霞丽等^[20]通过施肥措施研究土壤中有机碳的种类未发生变化,而有机碳各部分官能团数量发生改变。也有研究发现,温度、湿度等因素会影响土壤芳香族碳和多糖结构的数量^[41]。本文投加膨润土改变了土壤有机碳官能团数量,而膨润土的投加会提高土壤的pH值,pH值的增加会导致有机碳中弱酸性官能

团的去质子化,这使得活性有机碳的亲水性和电荷密度增加,从而增加土壤水溶性有机碳的溶解性。土壤水溶性有机碳,会促进土壤中微生物的繁殖,进而改变土壤中碳含量。投加膨润土会影响土表温度、湿度等因素,也会改变土壤中碳的储存量。本研究仅对团聚体有机碳进行初步结构表征,还需进一步结合核磁共振技术来更精确地分析其分子结构。

由表3可以看出,土壤团聚体中各种官能团所占百分比在投加不同量的膨润土处理下的变化趋势。向土壤中投加膨润土后,多糖类官能团含量呈现降低趋势,相比对照组CK,降低幅度为6.57%~21.89%;烯

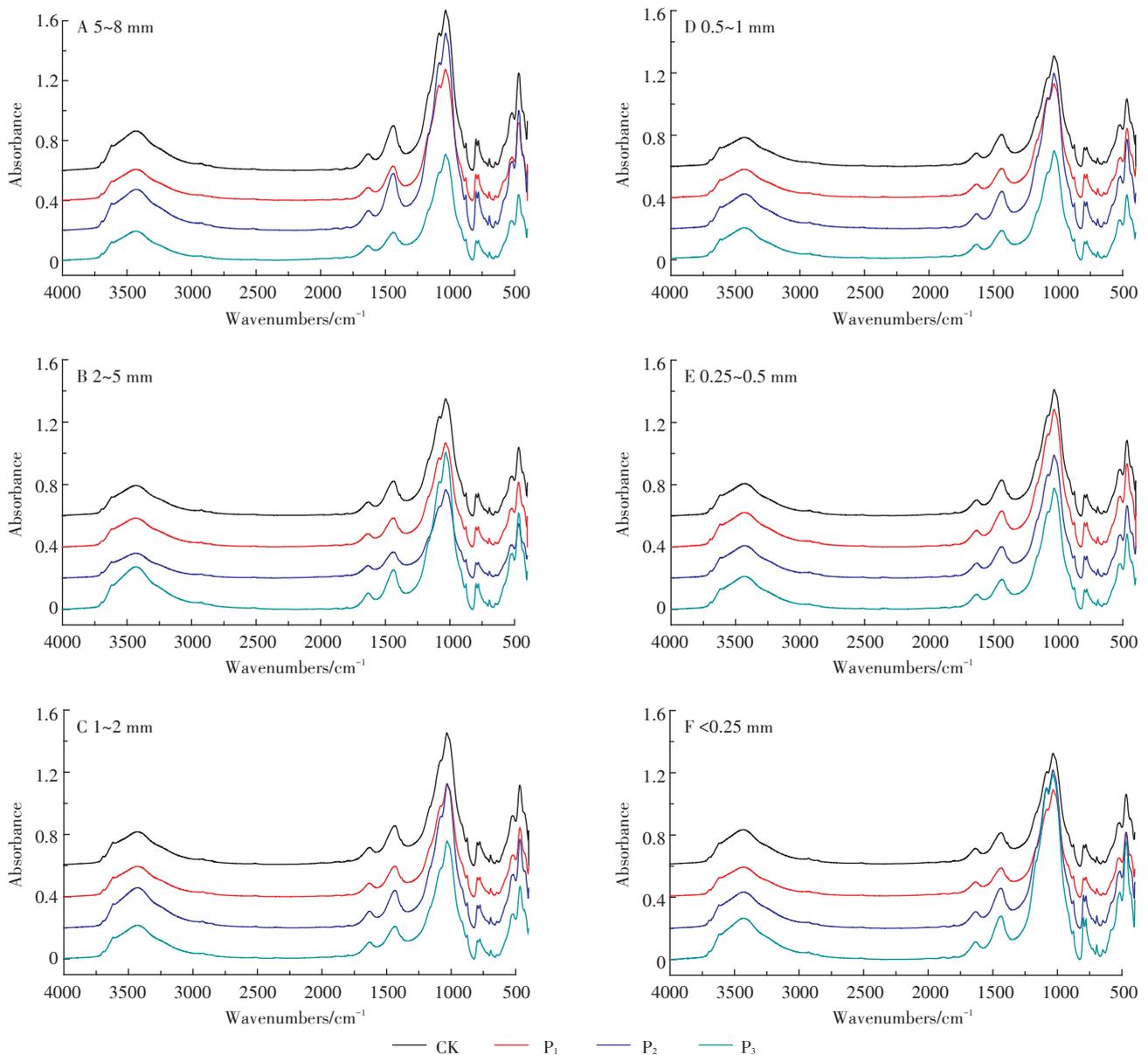


图3 不同膨润土处理下团聚体有机碳红外光谱图

Figure 3 The organic carbon infrared spectra of aggregate processed by different bentonite

烃类、烷烃类和酚类官能团含量在投加膨润土之后升高,相比如对照组 CK,其含量增加幅度分别为 1.51%~4.55%、2.60%~36.28% 和 2.06%~10.98%。芳香族碳含量在 P₁ 处理时增加,对比 CK 增加了 2.88%,P₂ 和 P₃ 处理均降低了芳香族碳的含量。各种基团未因膨润土投加量的增加呈现出相同的变化规律,可能是因为不同的官能团变化所受影响因素机制不同。对有机碳红外光谱中官能团含量变化的研究中,影响其含量变化因素多种多样。彭义等^[42]在研究耕作条件对土壤有机碳红外光谱特征中指出免耕秸秆覆盖和常规垄作相比,具有不同程度的固碳效应;任雅阁等^[43]在研究中指出气候条件的差异是当地土壤有机碳官能团组成差异的主要原因。研究发现耕作方式、生物炭添加、施加肥料、自然因素等一系列因素均会改变土壤有机碳官能团组成^[20,40,42-43]。

2.4 土壤团聚体对总有机碳和活性有机碳的贡献率

由表 4 可知土壤各级团聚体对土壤有机碳和颗粒态有机碳含量的贡献率之间的变化。首先,土壤团聚体对有机碳的贡献率表现出与团聚体组成比例相似的规律。不同处理间 >0.5 mm 团聚体有机碳贡献率为 P₃ (92.46%) > P₂ (86.86%) > P₁ (83.10%) > CK (75.64%)。说明 >0.5 mm 土壤团聚体为团聚体有机

碳主要载体。由表 4 可知,投加膨润土主要提高了 5~8 mm 和 2~5 mm 粒径土壤团聚体有机碳的贡献率,增幅比例分别为 1.91%~63.57% 和 4.96%~24.26% ($P > 0.05$), 1~2 mm 和 0.5~1 mm 粒径土壤团聚体有机碳贡献率先升高后降低 ($P > 0.05$), 0.25~0.5 mm 和 <0.25 mm 粒径土壤团聚体有机碳贡献率有所减小 ($P < 0.05$)。土壤团聚体对团聚体中颗粒态有机碳含量贡献率的变化与对团聚体中有机碳的贡献率相同。投加膨润土提高了 5~8 mm 和 2~5 mm 粒径土壤团聚体颗粒态有机碳贡献率,提高幅度分别为 11.24%~72.35% 和 3.59%~23.12%, 1~2 mm ($P > 0.05$) 和 0.5~1 mm ($P < 0.05$) 粒径土壤团聚体颗粒态有机碳贡献率先升高后降低, 0.25~0.5 mm 和 <0.25 mm 粒径土壤团聚体颗粒态有机碳贡献率有所减小 ($P < 0.05$)。投加膨润土可以提高 2~5 mm 粒级团聚体对土壤有机碳和颗粒态有机碳含量的贡献率 ($P > 0.05$), 并降低 <0.5 mm 粒级团聚体对土壤有机碳和颗粒态有机碳含量的贡献率 ($P < 0.05$)。本文所得研究结果与李文军等^[44]和李娟等^[45]的研究结果相似。这说明大颗粒土壤团聚体是土壤碳养分的主要贡献载体。本研究投加膨润土提高大颗粒土壤团聚体中碳养分的贡献率,原因为投加膨润土导致土壤大颗粒团聚体比例增加,而大颗粒团聚体对土壤有机碳具有固持作用,从而其贡献率提升。膨润土自身的理化性质是否会影响其贡献率的变化还需进一步的研究。

3 结论

(1) 投加膨润土提升 2~5 mm 和 5~8 mm 粒径的土壤团聚体数量, 1~2、0.5~1、0.25~0.5 mm 和 <0.25 mm 粒径的土壤团聚体数量有所减少;投加膨润土会提高土壤团聚体 GMD 和 MWD 值,土壤团聚体稳定性增

表 3 FT-IR 光谱特征半定量分析团聚体土壤有机碳不同官能团相对百分含量 (%)

Table 3 Relative proportions of the different organic C functional groups in aggregates resolved by FT-IR spectroscopy (%)

处理	多糖	烷烃类	烯烃类	酚类	芳香族碳
CK	34.53	10.39	0.66	26.69	3.40
P ₁	26.97	12.94	0.69	28.85	3.60
P ₂	28.89	14.16	0.68	27.24	3.18
P ₃	32.26	10.66	0.67	29.62	3.38

表 4 土壤各级别团聚体对土壤有机碳和颗粒态有机碳含量的贡献率 (%)

Table 4 The contribution rate of soil SOC and POC content at different levels of soil aggregate (%)

项目	处理方式	团聚体粒径范围/mm					
		5~8	2~5	1~2	0.5~1	0.25~0.5	<0.25
有机碳贡献率	CK	14.66±2.24a	33.84±4.64a	15.97±1.00a	11.17±0.40a	7.28±4.21a	13.97±2.65a
	P ₁	14.94±0.78a	37.12±6.05a	19.06±1.37a	11.98±0.59a	6.76±0.27a	8.66±0.39b
	P ₂	19.61±8.96a	35.52±8.60a	19.91±4.61a	11.82±5.15a	5.09±0.02b	7.92±2.11b
	P ₃	23.98±4.63a	42.05±5.35a	18.18±2.37a	8.25±0.76a	2.70±0.60c	3.12±0.09c
颗粒态有机碳贡献率	CK	15.30±0.98a	31.45±2.04a	16.57±2.41a	10.80±1.37a	7.92±1.31a	12.16±4.29a
	P ₁	17.02±7.23a	32.58±4.18a	18.69±9.67a	12.03±2.31a	7.69±1.89a	7.56±0.37ab
	P ₂	18.95±5.07a	37.96±7.04a	16.39±0.71a	10.04±0.19ab	6.60±0.59a	7.78±0.69ab
	P ₃	26.37±6.77a	38.72±4.86a	17.41±0.95a	7.81±1.31b	2.88±0.07b	3.55±0.45b

加。

(2)土壤中有有机碳含量随着膨润土的投加量的增加呈现上升趋势,与对照相比, P_3 处理组土壤有机碳含量增加65.41%($P<0.05$)。而各粒径团聚体中颗粒态有机碳含量则下降,最大降低了11.64%。

(3)利用红外表征发现,膨润土改变了土壤有机碳官能团数量,但不会改变有机碳官能团的种类;多糖类官能团含量降低,烯炔类、烷炔类和酚类官能团含量升高,芳香族碳含量在 P_1 处理时增加, P_2 和 P_3 处理时其含量降低。

(4)投加膨润土提高了5~8 mm和2~5 mm粒径土壤团聚体有机碳和颗粒有机碳的贡献率($P>0.05$),降低了0.25~0.5 mm和<0.25 mm粒径土壤团聚体有机碳贡献率($P<0.05$)。

参考文献:

- 杨如萍,郭贤仕,吕军峰,等.不同耕作和种植模式对土壤团聚体分布及稳定性的影响[J].水土保持学报,2010,24(1):252-256.
YANG Ru-ping, GUO Xian-shi, LÜ Jun-feng, et al. Effects of distribution and stability on soil aggregate in different patterns of tillage and cropping[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(1):252-256.
- 赵京考,刘作新,韩永俊.土壤团聚体的形成与分散及其在农业生产上的应用[J].水土保持学报,2003,17(6):163-166.
ZHAO Jing-kao, LIU Zuo-xin, HAN Yong-jun. Review on formation and dispersion of aggregates and their application in agriculture[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2003, 17(6):163-166.
- Lal R. Physical management of soils of the tropics: Priorities for the 21st century[J]. *Soil Science*, 2000, 165(3):191-207.
- Bronick C J, Lal R. Soil structure and management: A review[J]. *Geoderma*, 2005, 124(1):3-22.
- Tisdall J M, Oades J M. The effect of crop rotation on aggregation in a red-brown earth[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1980, 18(4):423-433.
- 莫艳华,汤佳,张仁铎,等.外加营养源作用下微生物黏结剂对土壤团聚体的影响[J].环境科学,2012,33(3):952-957.
MO Yan-hua, TANG Jia, ZHANG Ren-duo, et al. Impact of microbial aggregating agents on soil aggregate stability under addition of exogenous nutrients[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(3):952-957.
- Cambardella C A, Elliott E T. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 56(3):777-783.
- Christensen B T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates[J]. *Springer New York*, 1992, 20:1-90.
- 聂锦旭.改性膨润土吸附剂的制备及其在废水处理中的应用[D].广州:中国科学院广州地球化学研究所,2005.
NIE Jin-xu. Modified bentonite absorbent preparation and application in wastewater treatment[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, 2005.
- 韩红青,朱岳.膨润土改性及其应用研究[J].无机盐工业,2011,43(10):5-8.
HAN Hong-qing, ZHU Yue. Study on modification and application of bentonite[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2011, 43(10):5-8.
- Hicham Z, Danie B, Ouafae A, et al. A comparative study of the adsorption and desorption of o-xylene onto bentonite clay and alumina[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1):852-859.
- 王林,秦旭,徐应明,等.污灌区镉污染菜地的植物阻隔和钝化修复研究[J].农业环境科学学报,2014,33(11):2111-2117.
WANG Lin, QIN Xu, XU Ying-ming, et al. Phytoexclusion and *in-situ* immobilization of cadmium in vegetable field in sewage irrigation region[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(11):2111-2117.
- 梁学峰,徐应明,王林,等.天然黏土联合磷肥对农田土壤镉铅污染原位钝化修复效应研究[J].环境科学学报,2011,31(5):1011-1018.
LIANG Xue-feng, XU Ying-ming, WANG Lin, et al. *In-situ* immobilization of cadmium and lead in a contaminated agricultural field by adding natural clays combined with phosphate fertilizer[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(5):1011-1018.
- 史新,徐应明,谢忠雷,等.膨润土对镉胁迫下水稻幼苗生理生化特性的影响[J].生态与农村环境学报,2012,28(6):687-693.
SHI Xin, XU Ying-ming, XIE Zhong-lei, et al. Effects of bentonite on physiological and biochemical characteristics of rice seedlings under Cd stress[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(6):687-693.
- 李娟,韩霁昌,陈超,等.山地丘陵区不同土地利用方式对空心村整治还田土壤团聚体特征的影响[J].水土保持研究,2017,24(4):174-181.
LI Juan, HAN Ji-chang, CHEN Chao, et al. Effects of different land use patterns on characteristics of soil aggregates under vacancy village renovation in hilly areas[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2017, 24(4):174-181.
- 陈殿波,卢建伟.低温外热重铬酸钾氧化-比色法测定脱水污泥有机碳[J].云南化工,2012,39(1):39-42.
CHEN Dian-bo, LU Jian-wei. Low-temperature external-heat potassium dichromate oxidation-photo-colorimetric method for determination of organic carbon in dewatering sludge[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2012, 39(1):39-42.
- 胡海清,陆昕,孙龙.土壤活性有机碳分组及测定方法[J].森林工程,2012,28(5):18-22.
HU Hai-qing, LU Xin, SUN Long. Research review on soil active organic carbon fractionation and analytical methods[J]. *Forest Engineering*, 2012, 28(5):18-22.
- 邱莉萍,张兴昌,张晋爱.黄土高原长期培肥土壤团聚体中养分和酶的分佈[J].生态学报,2006,26(2):364-372.
QIU Li-ping, ZHANG Xing-chang, ZHANG Jin-ai. Distribution of nutrients and enzymes in Loess Plateau soil aggregates after long-term fertilization[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(2):364-372.

- [19] 韩凤朋, 郑纪勇, 李占斌, 等. PAM对土壤物理性状以及水分分布的影响[J]. 农业工程学报, 2010, 26(4):70-74.
HAN Feng-peng, ZHENG Ji-yong, LI Zhan-bin, et al. Effect of PAM on soil physical properties and water distribution[J]. *Transactions of the CSAE*, 2010, 26(4):70-74.
- [20] 毛霞丽, 陆扣萍, 何丽芝, 等. 长期施肥对浙江稻田土壤团聚体及其有机碳分布的影响[J]. 土壤学报, 2015, 52(4):828-838.
MAO Xia-li, LU Kou-ping, HE Li-zhi, et al. Effect of long-term fertilizer application on distribution of aggregates and aggregate-associated organic carbon in paddy soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52(4):828-838.
- [21] Liu X H, Feng P H, Zhang X C. Effect of biochar on soil aggregates in the Loess Plateau: Results from incubation experiments.[J]. *International Journal of Agriculture & Biology*, 2012, 14(6):975-979.
- [22] Krull E S, Swanston C W, Skjemstad J O, et al. Importance of charcoal in determining the age and chemistry of organic carbon in surface soils [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2006, 123(1):1-2.
- [23] Zwieter L V, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility[J]. *Plant & Soil*, 2010, 327(1/2):235-246.
- [24] 安婉丽, 高灯州, 潘婷, 等. 水稻秸秆还田对福州平原稻田土壤水稳性团聚体分布及稳定性影响[J]. 环境科学学报, 2016, 36(5):1833-1840.
AN Wan-li, GAO Deng-zhou, PAN Ting, et al. Effect of rice straw returning on paddy soil water-stable aggregate distribution and stability in the paddy field of Fuzhou plain[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(5):1833-1840.
- [25] 张鹏, 贾志宽, 王维, 等. 秸秆还田对宁南半干旱地区土壤团聚体特征的影响[J]. 中国农业科学, 2012, 45(8):1513-1520.
ZHANG Peng, JIA Zhi-kuan, WANG Wei, et al. Effects of straw returning on characteristics of soil aggregates in semi-arid areas in southern Ningxia of China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2012, 45(8):1513-1520.
- [26] 叶丽丽, 王翠红, 周虎, 等. 添加生物质黑炭对红壤结构稳定性的影响[J]. 土壤, 2012, 44(1):62-66.
YE Li-li, WANG Cui-hong, ZHOU Hu, et al. Effects of rice straw-derived biochar addition on soil structure stability of an ultisol[J]. *Soils*, 2012, 44(1):62-66.
- [27] Lynch J M, Bragg E. Microorganisms and soil aggregate stability[M]. New York:Springer, 1985:133-171.
- [28] 李娜, 韩晓增, 尤梦阳, 等. 土壤团聚体与微生物相互作用研究[J]. 生态环境学报, 2013, 22(9):1625-1632.
LI Na, HAN Xiao-zeng, YOU Meng-yang, et al. Research review on soil aggregates and microbes[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22(9):1625-1632.
- [29] 侯晓娜, 李慧, 朱刘兵, 等. 生物炭与秸秆添加对砂姜黑土团聚体组成和有机碳分布的影响[J]. 中国农业科学, 2015, 48(4):705-712.
HOU Xiao-na, LI Hui, ZHU Liu-bing, et al. Effects of biochar and straw additions on lime concretion black soil aggregate composition and organic carbon distribution[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2015, 48(4):705-712.
- [30] 王双磊, 李金埔, 赵洪亮, 等. 棉花秸秆利用现状与还田潜力分析研究[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2014, 45(2):310-315.
WANG Shuang-lei, LI Jin-pu, ZHAO Hong-liang, et al. Research and analysis on the present utilization situation and counters-field potentiality of cotton straw[J]. *Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2014, 45(2):310-315.
- [31] 宋明伟, 李爱宗, 蔡立群, 等. 耕作方式对土壤有机碳库的影响[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(2):622-626.
SONG Ming-wei, LI Ai-zong, CAI Li-qun, et al. Effects of different tillage methods on soil organic carbon pool[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(2):622-626.
- [32] Elliott E T. Aggregate structure and carbon, nitrogen, and phosphorus in native and cultivated soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1986, 50(3):627-633.
- [33] Six J, Elliott E T, Paustian K. Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: A mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2000, 32(14):2099-2103.
- [34] 周玉荣, 于振良, 赵士洞. 我国主要森林生态系统碳贮量和碳平衡[J]. 植物生态学报, 2000, 24(5):518-522.
ZHOU Yu-rong, YU Zhen-liang, ZHAO Shi-dong. Carbon storage and budget of major Chinese forest types[J]. *Acta Phytocologica Sinica*, 2000, 24(5):518-522.
- [35] 李斌, 程小琴, 王烁鑫, 等. 模拟硫沉降对华北落叶松人工林土壤有机碳组分的影响[J]. 生态学杂志, 2018, 37(1):82-88.
LI Bin, CHENG Xiao-qin, WANG Luo-xin, et al. Effects of simulated sulfur deposition on soil organic carbon fractions in *Larix principis-ruppechtii* plantation in North China[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, 37(1):82-88.
- [36] 毛艳玲, 杨玉盛, 崔纪超. 土壤团聚体颗粒有机碳对土地利用变化的响应[J]. 水土保持学报, 2011, 25(4):188-191.
MAO Yan-ling, YANG Yu-sheng, CUI Ji-chao. Response of land use on soil particulate organic carbon in aggregates[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, 25(4):188-191.
- [37] 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.
LI Ting, ZHAO Shi-wei, MA Shuai, et al. Study of soil organic carbon structural change of fallowing grasslands by synchrotron radiation spectrum technology[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(12):3245-3250.
- [38] Dawwit S, Johannes L, James K, et al. Long-term impacts of anthropogenic perturbations on dynamics and speciation of organic carbon in tropical forest and subtropical grassland ecosystems[J]. *Global Change Biology*, 2010, 13(2):511-530.
- [39] Mao J, DAN C O, Fang X, et al. Influence of animal manure application on the chemical structures of soil organic matter as investigated by advanced solid-state NMR and FT-IR spectroscopy[J]. *Geoderma*, 2008, 146(1):353-362.
- [40] 赵世翔, 于小玲, 李忠徽, 等. 不同温度制备的生物质炭对土壤有机碳及其组分的影响: 对土壤活性有机碳的影响[J]. 环境科学,

- 2017, 38(1):333-342.
- ZHAO Shi-xiang, YU Xiao-ling, LI Zhong-hui, et al. Effects of bio-char pyrolyzed at varying temperatures on soil organic carbon and its components: Influence on the soil active organic carbon[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1):333-342.
- [41] Martin D, Srivastava P C, Ghosh D, et al. Characteristics of humic substances in cultivated and natural forest soils of Sikkim[J]. *Geoderma*, 1998, 84(4):345-362.
- [42] 彭义, 解宏图, 李军, 等. 免耕条件下不同秸秆覆盖量的土壤有机碳红外光谱特征[J]. 中国农业科学, 2013, 46(11):2257-2264.
- PENG Yi, XIE Hong-tu, LI Jun, et al. Effect of no-tillage with different stalk mulching on soil organic carbon and mid-infrared spectral characteristics[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2013, 46(11):2257-2264.
- [43] 任雅阁, 马玲玲, 成杭新, 等. 典型农耕地褐土水稳性团聚体有机碳的分布及组成[J]. 水土保持通报, 2014, 34(2):15-19.
- REN Ya-ge, MA Ling-ling, CHENG Hang-xin, et al. Distribution and composition of organic carbon in water stable aggregates in typical arable cinnamon soil[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2014, 34(2):15-19.
- [44] 李文军, 杨基峰, 彭保发, 等. 施肥对洞庭湖平原水稻土团聚体特征及其有机碳分布的影响[J]. 中国农业科学, 2014, 47(20):4007-4015.
- LI Wen-jun, YANG Ji-feng, PENG Bao-fa, et al. Effects of fertilization on aggregate characteristics and organic carbon distribution in a paddy soil in Dongting Lake Plain of China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2014, 47(20):4007-4015.
- [45] 李娟, 廖洪凯, 龙健, 等. 喀斯特山区土地利用对土壤团聚体有机碳和活性有机碳特征的影响[J]. 生态学报, 2013, 33(7):2147-2156.
- LI Juan, LIAO Hong-kai, LONG Jian, et al. Effect of land use on the characteristics of organic carbon and labile organic carbon in soil aggregates in Karst mountain areas[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2013, 33(7):2147-2156.