

农业资源与环境学报中文核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 http://www.aed.org.cn

土壤溶解性有机质结构和组成对秸秆、牛粪及其堆肥产品输入的响应特征

田翔, 何天容, 尹德良, 冉澍, 汪妍, 周宪, 张舸

引用本文:

田翔,何天容,尹德良,冉澍,汪妍,周宪,张舸. 土壤溶解性有机质结构和组成对秸秆、牛粪及其堆肥产品输入的响应特征[J]. 农业资源与环境学报, 2022, 39(3): 556-566.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0068

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

海南北部滨海区不同土地利用模式下土壤DOM粒径分布与光谱特性

吴月颖, 吉恒宽, 吴蔚东, 吴治澎, 解钰, 符佩娇 农业资源与环境学报. 2020, 37(5): 654-665 https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0016

秸秆碳对不同施肥水平低肥力土壤碳组分的影响

何振超, 苏瑶, 喻曼, 陈喜靖, 万美霞, 沈阿林 农业资源与环境学报. 2019, 36(3): 304-312 https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0120

畜禽粪便堆肥过程中雌激素降解特征

韩进,程鹏飞,周贤,王建,凌婉婷

农业资源与环境学报. 2019, 36(5): 679-686 https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0346

秸秆还田方式对旱地草甸土活性有机碳组分的影响

李玉梅, 王根林, 孟祥海, 胡颖慧, 王伟, 李建英, 张冬梅 农业资源与环境学报. 2021, 38(2): 268-276 https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0154

不同种类有机物对污染农田土壤重金属活性的影响

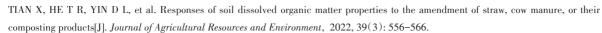
倪中应,邱志腾,石一珺,章明奎

农业资源与环境学报. 2017, 34(6): 517-524 https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0146



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

田翔,何天容,尹德良,等.土壤溶解性有机质结构和组成对秸秆、牛粪及其堆肥产品输入的响应特征[J].农业资源与环境学报,2022,39(3):556-566.





开放科学OSID

土壤溶解性有机质结构和组成对秸秆、牛粪及其堆肥产品输入的响应特征

田翔1,何天容1,2,3,尹德良1,2,3*,冉澍2,汪妍1,周宪1,张舸1

(1.贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室,贵阳 550025; 2.贵州大学资源与环境工程学院,贵阳 550025; 3.贵州 喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站,贵阳 550025)

摘 要:为揭示农业废弃有机物还田对土壤溶解性有机质(DOM)特性的影响,本研究通过淹水土培试验,结合紫外-荧光光谱技术和平行因子分析法,探究了土壤DOM含量、结构与组分对秸秆、牛粪及其堆肥产品输入的响应特征。结果表明,相比于对照组,添加秸秆、堆肥秸秆、牛粪和堆肥牛粪的处理组均明显提高了培养初期土壤溶解性有机碳(DOC)含量,降低了培养初期土壤DOM类蛋白组分含量(降幅分别为80.23%、83.89%、37.21%和86.68%),整体上提高了各时期土壤DOM的芳香性和疏水组分含量,堆肥产品还显著提高了土壤DOM腐殖化程度(P<0.05)。随着培养时间延长,各处理组土壤DOC、DOM类蛋白组分及类腐殖质组分含量均不同程度降低,且类蛋白组分降幅远高于类腐殖质组分。与添加秸秆相比,添加堆肥秸秆明显降低了培养初期、中期和末期的土壤DOC含量(降幅分别为60.78%、33.77%和45.53%)和DOM类蛋白组分含量(降幅分别为19.94%、34.75%和57.28%);而与牛粪处理组相比,堆肥牛粪处理组土壤DOC含量在各时期无明显改变,但芳香性、疏水组分含量和腐殖化水平均不同程度升高。研究表明,秸秆和牛粪还田整体上降低了土壤DOM中类蛋白组分含量,其堆肥产品均提升了土壤DOM的腐殖化水平,但两者的作用效果存在明显差异。

关键词:秸秆;牛粪;堆肥;土壤;DOM;光谱特征

中图分类号;S141.4 文献标志码;A 文章编号;2095-6819(2022)03-0556-11 **doi**: 10.13254/j.jare.2021.0068

Responses of soil dissolved organic matter properties to the amendment of straw, cow manure, or their composting products

TIAN Xiang¹, HE Tianrong^{1,2,3}, YIN Deliang^{1,2,3*}, RAN Shu², WANG Yan¹, ZHOU Xian¹, ZHANG Ge¹

(1.Key Laboratory of Karst Geological Resources and Environment, Ministry of Education, Guiyang 550025, China; 2.College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3.Guizhou Karst Environmental Ecosystems Observation and Research Station, Ministry of Education, Guiyang 550025, China)

Abstract: To reveal the effects of agricultural organic matters on soil dissolved organic matter (DOM) properties and understand the response characteristics of soil DOM including the content, structure, and composition of the input of straw, cow manure, or their composting products, in this study, a simulation experiment was conducted using UV-fluorescence spectroscopy combined with parallel factor analysis. Compared with the control group that did not have the addition of any organic matter, the amendments of straw, composting straw, cow manure, and composting cow manure largely increased the content of soil dissolved organic carbon (DOC) at the early stage of incubation. Meanwhile, inputs of these organic materials reduced the protein-like components in the soil DOMs at the early stage of

收稿日期:2021-02-01 录用日期:2021-05-14

作者简介:田翔(1994—),男,山西忻州人,硕士研究生,主要研究方向为环境污染化学。E-mail:tianxianggzu@163.com

^{*}通信作者:尹德良 E-mail:dlyin@gzu.edu.cn

基金项目:贵州省科技计划项目(黔科合基础[2020]1Y187,黔科合支撑[2020]4Y031);贵州省人才基地建设项目(RCJD2018-21)

Project supported: Science and Technology Program of Guizhou Province(Qiankehejichu-[2020]1Y187, Qiankehezhicheng-[2020]4Y031); Talent Base Construction Project of Guizhou Province(RCJD2018-21)

incubation by 80.23%, 83.89%, 37.21% and 86.68%, respectively, and they generally increased the aromatic and hydrophobic components while their composting products synchronously elevated the humification levels of soil DOMs (P<0.05). With the extension of incubation time, the DOC content, protein–like, and humic–like components in the DOMs were reduced at a certain degree in the all–treatment groups (i.e., straw, cow manure, and their composting products), and the protein–like components had a greater decreasing level than did the humic–like components. Furthermore, compared with the straw–added group, addition of straw with its composting products significantly reduced the DOC content (the reduction rates were 60.78%, 33.77%, and 45.53% at early, middle and late stage of incubation, respectively) and protein–like components in the soil DOMs (the reduction rates were 19.94%, 34.75%, and 57.28%, at early, middle and late stage of incubation, respectively) throughout the incubation period. However, compared with the cow manure – added group, the treatment with the addition of composting cow manure had less of a difference in the DOC content but some increases in the aromatic, hydrophobic components, and humification levels in the soil DOMs. Overall, the amendments of straw and cow manure generally reduced the protein–like components in the soil DOMs, and their composting products elevated the humification levels of soil DOM, whereas the influencing capacity showed obvious differences between these two agricultural organic matters.

Keywords: straw; cow manure; compost; soil; DOM; spectral characteristics

作物秸秆和畜禽粪便等农业废弃物作为重要的 有机质和营养元素载体,广泛用于提高土壤肥力和作 物产量,其还田后会显著提高土壤有机碳含量,并在 分解过程中形成腐殖胶结物质,控制微团聚体的形成 与发展[1-2]。同时,秸秆还田还能降低土壤容重,增加 土壤孔隙度,提高土壤硝态氮含量[3]。此外,秸秆和 畜禽粪便还田也显著提高土壤酶活性、微生物多样 性、微生物量和微生物碳,并影响微生物的代谢活 动[4-5]。尤为重要的是,作物秸秆和畜禽粪便还田后 在微生物作用下会释放溶解性有机质(DOM)或改变 土壤原有有机质的矿化分解过程(激发效应),进而影 响土壤 DOM 的含量、结构和组分[6-8]。 DOM 是一类包 含不同分子量组分的水溶性有机复合物,一方面,小 分子量组分生物可利用性高,可以为各类微生物提供 碳源,提高微生物活性及其对土壤营养元素及污染物 的转化效率[9-10];另一方面,DOM还富含羧基、羟基等 有机配体,对土壤营养元素和污染物具有高亲和力, 可改变营养元素和污染物的赋存形态及其生物可给 性[11-12]。除了含量和来源之外,DOM结构和分子组成 特征对污染物迁移转化的影响更为关键[13]。因而,秸 秆和畜禽粪便还田对土壤 DOM 含量、结构和组成的 影响,势必会改变土壤营养元素和污染物的迁移转 化,并产生显著的环境效应[14]。有研究发现,秸秆还 田提高了稻田土壤 DOM 的含量,促进了土壤硫化汞 向甲基汞的转化,同时增强了水稻对土壤甲基汞的富 集,而施用堆肥的秸秆能够降低甲基汞的生物可利用 性,但作用效果不稳定[15-17]。施加牛粪也会提高土壤 DOM的含量、芳香性和大分子量组分含量,进而促进 Cu以DOM-Cu复合物的形式进行迁移[18]。另外,秸 秆来源的 DOM 能够通过氢键结合或竞争吸附作用与

有机污染物形成复合物,决定有机污染物的迁移和生物可利用性^[14]。

自然环境中,在微生物、矿物以及理化条件的作 用下,土壤DOM会经历矿化分解和腐殖化过程,同时 还会与铁氧化物等矿物结合,形成有机-无机复合 物,导致土壤DOM含量、结构和组成特性发生显著变 化[19-20]。这意味秸秆和畜禽粪便等外源有机质输入 对营养元素和污染物的影响极具复杂性。然而,在厘 清此过程之前,迫切需要阐明土壤 DOM 含量、结构及 组分对外源有机质输入的响应特征,而受 DOM 的复 杂性和分析技术的制约,目前对这一过程的理解仍较 为欠缺,未能准确把握农业有机废弃物还田诱发污染 物的环境风险[21]。近年来,现代光谱、质谱、色谱及高 分辨率电镜技术的发展,从分子角度推动了对土壤 DOM 结构和组成特性的理解,其中紫外-可见光光谱 和荧光光谱技术具有灵敏度高、操作简便、选择性好、 所需样品量少且不破坏样品结构等优点。其与平行 因子分析法结合,在识别 DOM 组分特性和来源解析 等方面具有广泛应用[22]。

由于农业废弃物常含有病原菌等风险物质,在实际应用中,通常以高温腐熟手段将其制成无害化的堆肥产品。研究发现,堆肥产品能够更有效地提高土壤有机质含量,增强微生物活性,改善土壤性质,提高作物品质^[23-24]。植物和粪便堆肥过程中,物料有机质含量降低,腐殖化明显增强,腐殖质组分升高,微生物群落组成发生改变^[17,25-26]。因此,堆肥产品还田对土壤DOM特性的影响可能区别于相应的原料,而目前已有的研究未能提供明确的对比结果。

为此,本研究在分析秸秆、牛粪及其堆肥产品可溶性有机质结构和组成特性的基础上,模拟稻田环

境,向土壤中添加秸秆、牛粪及其堆肥产品,进行淹水培养试验,借助紫外-荧光光谱技术和平行因子分析法,探究了不同时期秸秆、牛粪及其堆肥产品对土壤DOM含量、结构和组成的影响。研究结果有助于揭示农田土壤DOM基本特性对外源有机质输入的响应机制,并为深入理解外源有机质还田的环境效应提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

水稻秸秆、牛粪及其堆肥产品购买于重庆某堆肥厂,所有材料均为未灭菌的风干样,经高速粉碎机粉碎成粉末,保存备用,部分养分元素含量见表1。为保障研究结果能对秸秆和粪便还田诱导重金属环境风险的理解提供更为实际的指导作用,供试土壤采自贵州省万山区(27°33′51″N,109°11′35″E)汞污染稻田表层土(0~20 cm),土质属于黄泥田土,风干后经过粉碎机(YTF-600,广州尔众机械设备有限公司)粉碎,过5.0 mm尼龙筛,混匀后备用,理化性质见表2。供试水稻品种为宜香优2115。

1.2 溶解性有机质的提取方法及表征

精确称取 10 g秸秆、堆肥秸秆、牛粪或堆肥牛粪粉末于洁净的烧杯中,按固液比1:20加入去离子水,覆盖透气封口膜,在室温条件下浸泡7 d,然后取上层液体经3 000 r·min⁻¹离心30 min,并过0.45 μm滤膜,滤液即为供试材料的 DOM 溶液。取部分 DOM 溶液置于棕色瓶中,加入磷酸调节 pH至2,于4 ℃保存,用于溶解性有机碳(DOC)含量的测定。另取30 mL DOM 溶液经冷

表1 供试材料营养元素含量

Table 1 Contents of some nutrient elements in the organic materials

材料 Material	C/%	H/%	N/%	S/%
秸秆	38.38	5.516	0.86	0.475
堆肥秸秆	30.29	4.209	3.04	1.034
牛粪	26.45	4.119	1.79	1.239
堆肥牛粪	19.98	4.211	2.51	1.268

冻干燥后,分析傅里叶红外光谱(FTIR)特征。

1.3 试验设计

准确称取 4 kg 土壤, 平铺于底部无孔的玻璃缸 (长×宽×高=20 cm×15 cm×28 cm)中, 土层厚度约 20 cm。将秸秆、牛粪及其堆肥产品粉末按照 2%的质量比与土壤充分混匀,并设置无添加任何有机质材料的对照组,每组处理设置 3个平行。为模拟稻田长期淹水的特征,向培养装置中加入纯净水,淹水静置 1 d,取生长状况良好且大小一致的水稻幼苗栽入玻璃缸中,每缸 1 株。除采样时间外,培养期保持上覆水约5 cm。批处理培养装置置于室温环境中,培养期为2020年6—9月,共计90 d。

1.4 样品采集与分析

1.4.1 样品采集与处理

于培养初期(第30天)、中期(第60天)、末期(第90天)采集土壤样品。为了避免采样过程对土壤体系造成较大干扰,每次采样时在远离根系的区域均匀布设3个样点(每次点位不重复),用塑料小勺在各点表层(0~5 cm)采集少量土壤,并混合成1个样品(约50g)。土壤采集前,先利用虹吸管缓慢吸走上覆水,并使其深度低于0.5 cm。每次采样完毕后加纯净水恢复上覆水至5 cm,土壤样品装于50 mL离心管中,经3 000 r·min⁻¹离心30 min,溶液过0.45 μm滤膜,一部分置于棕色瓶,并加磷酸调节 pH至2,于4 ℃保存,用于 DOC含量测定,另一部分置于棕色瓶4 ℃保存,用于紫外-可见光光谱(UV-Vis)和三维荧光光谱(3D-EEM)分析。

1.4.2 分析方法

牛粪、秸秆、堆肥牛粪、堆肥秸秆和土壤提取的DOC含量使用全自动总有机碳分析仪(Vario TOC, Elementar,德国)进行测定。牛粪、秸秆、堆肥牛粪和堆肥秸秆DOM的FTIR特征使用傅里叶红外光谱仪(Nicolet6700, Thermo Fisher,美国)进行表征,扫描范围为400~4000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹。DOM的UV-Vis和3D-EEM使用同步吸收三维荧光光谱仪(Aqualog, Horiba,日本)进行分析,详细步骤参照文献[27],相关光谱参数的计算和描述见表3。

表2 供试土壤基本理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of the study soil

		7	F -F		
总氮 Total nitrogen/%	总磷 Total phosphorus/%	总硫 Total sulfur/%	有机质 Organic matter/%	рН	溶解性有机碳* Dissolved organic carbon*/(mg·L ⁻¹)
0.19	0.05	0.04	3.79	7.04	15.43

注:*按土水比为1:10(g/mL)提取。

Note: *A soil/water ratio of 1:10(g/mL) was used to extract dissolved organic carbon in soil.

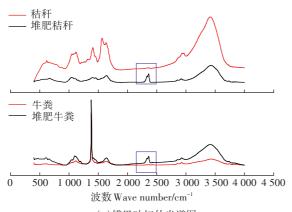
表3 紫外-可见光光谱和荧光光谱参数

Table 3 UV-Visible spectrum and fluorescent spectrum parameters

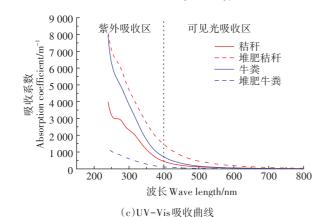
光谱参数 Spectral parameters	计算方法 Calculation method	描述Description	
吸收系数a(355)	$a(\lambda)$ =2.303 $D(\lambda)/r$,其中 $a(\lambda)$ 为波长 λ 吸收系数 (m^{-1}) , $D(\lambda)$ 为吸光度, r 为光程路径 (m)	表示有色溶解性有机质(CDOM)的相对含量,值越大,CDOM相对含量越高	
$SUVA_{254}$	$SUVA_{254} = a(254)/DOC$,其中 $a(254)$ 为254 nm波长处的吸收系数, DOC 为溶解性有机碳含量 $(mg \cdot L^1)$	表征 DOM 芳香性强弱,值越大,芳香性越高	
$SUVA_{260}$	$SUVA_{260}=a(260)/DOC$,其中 $a(260)$ 为260 nm波长处的吸收系数, DOC 为溶解性有机碳含量 $(mg\cdot L^1)$	表征 DOM 疏水组分含量,值越大,疏水 组分含量越高	
腐殖化指数(HIX)	激发波长 (E_x) =254 nm,发射波长 (E_m) 在435~480 nm区域峰面积除以300~345 nm区域峰面积	表征 DOM 腐殖化程度, 值越大代表腐殖 化程度越高, 结构越复杂	

1.5 质量控制与数据分析

分析测试所用的玻璃器具均经5%硝酸浸泡24h以上,用去离子水洗净,在470℃下净化1h。DOC含量测定采用标准样品(邻苯二甲酸氢钾,优级纯)、空白及平行样品进行控制,标准样品测定回收率为80%~120%,重复测定相对标准偏差为2.3%~5.6%。利用



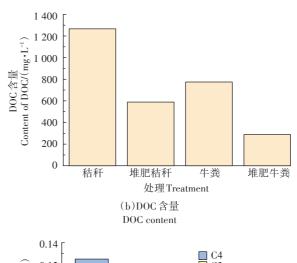
(a)傅里叶红外光谱图 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR)

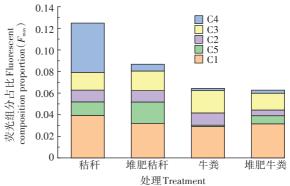


UV-Vis absorption curve

IBM SPSS Statistics 25 进行差异显著性分析,运用Origin 9.1 制图,MATLAB R2020a 进行平行因子分析。

2 结果与讨论





(d)DOM中主要荧光组分占比(C1和C5代表吸收峰位置不同的两种类腐殖质、C2代表还原醌类、C3代表半醌类化合物、C4代表类蛋白组分) Proportion of fluorescent components in DOM(C1 and C5 represent two types of humic-like components with different absorption locations; C2 represents reductive quinones; C3 represents semiquinones; C4 represents protein-like components)

图1 秸秆、牛粪及其堆肥产品的 DOM 结构和组成特性

Figure 1 Structure and composition characteristics of DOM extracted from straw, cow manure and their composting products

堆肥秸秆和堆肥牛粪 DOM 化学键吸收峰的位置没有发生明显变化,但在 2 400~2 200 cm⁻¹处出现一个新的 CO₂反对称伸缩振动吸收峰,说明堆肥过程促进了原料中有机质的矿化分解^[28]。此外,堆肥秸秆 DOM 中纤维素(2 920 cm⁻¹)和半纤维素(1 650 cm⁻¹)特征峰强度均下降,表明堆肥促进了秸秆中纤维素类物质的分解^[29],但堆肥牛粪 DOM 中纤维素和半纤维素特征峰变化较小,可能是由于纤维素类组分已经被消化系统分解。

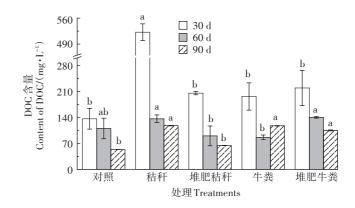
如图 1b 所示, 秸秆 DOC 含量(1 266.16 mg·L⁻¹)明 显高于牛粪(774.71 mg·L⁻¹),说明秸秆分解可以释放 更多的溶解性有机碳,但堆肥秸秆和堆肥牛粪DOC 含量分别降低至588.61 mg·L⁻¹和288.67 mg·L⁻¹,表明 堆肥是一个有机碳消耗的过程,能够降低溶解性有机 碳的含量。从DOM的UV-Vis光谱结果(图1c)可以 看出,尽管秸秆DOC含量高于牛粪DOC,但秸秆DOM 的光谱吸收强度明显低于牛粪 DOM,说明 DOM 光谱 吸收可能更依赖于其结构和组成特性。分别对比秸 秆和牛粪,堆肥秸秆DOM的光谱吸收强度增强,但堆 肥牛粪 DOM 光谱吸收强度降低,这可能与其堆肥发 酵时间有关[30],说明秸秆和牛粪DOM的光谱吸收特 征具有显著差异,堆肥能够改变 DOM 的光谱吸收特 征。如图1d所示,利用平行因子分析法从秸秆、牛粪 及其堆肥产品 DOM 中识别出 5 种荧光组分,分别为 吸收峰位置不同的类腐殖质组分(C1和C5)、还原醌 类组分(C2)、半醌类化合物组分(C3)和类蛋白组分 (C4)。 秸秆 DOM 中类蛋白组分占比 $(F_{max}=0.046)$ 和 类腐殖质组分占比 $(F_{max}=0.052)$ 明显高于牛粪 $(F_{max}$ 分 别为0.002和0.030),但两者DOM中的还原醌类和半 醌类化合物组分差异较小。与秸秆相比,堆肥秸秆 DOM类蛋白组分降低了86.10%,但类腐殖质组分、还 原醌类组分和半醌类化合物组分变化率低于9.66%, 表明堆肥主要促进了秸秆 DOM 中类蛋白组分的消 耗。与秸秆不同的是,相比于牛粪(F_{max}分别为0.030 和 0.002), 堆肥牛粪仅微弱提高了 DOM 类腐殖质组 分占比(F_{max} =0.039),并未对类蛋白组分(F_{max} =0.003) 产生较大影响,这可能是由于牛粪是机体消化系统分 解的产物,易分解的类蛋白组分已经被消耗,导致堆 肥过程中其占比变化较小。

2.2 秸秆、牛粪及其堆肥产品添加对土壤 DOC 含量的 影响

如图 2 所示,对照组土壤 DOC 含量在培养 30 d时为 (136.35 ± 27.79) mg·L⁻¹,在培养 90 d 时下降至

(53.01±0.08) mg·L⁻¹,说明土壤淹水释放的有机碳在微生物或吸附作用下逐渐被消耗^[31-32]。与对照组相比,添加秸秆、堆肥秸秆、牛粪或堆肥牛粪后,土壤DOC含量在培养初期分别升高了282.58%、50.06%、43.44%和60.74%,随后各处理组DOC含量快速下降,但最终含量仍高于对照组。由此可见,外源有机质的输入提高了土壤DOC含量,但存在时效性,这可能是由于:①外源有机质释放的DOM与矿物发生共沉淀,降低了可溶性组分含量^[32];②外源有机质的输入诱发"激发效应",提高对土壤有机质的矿化分解^[33];③微生物伴随外源有机质同步输入,协同激活了土著微生物群落,增强了对有机碳的消耗^[34-35]。

与秸秆相比,堆肥秸秆显著降低了各时期的土壤DOC含量,这可能是由于秸秆堆肥发酵同步消耗了部分可溶性有机碳或促进了有机大分子的聚合[36]。与牛粪相比,堆肥牛粪没有降低土壤DOC含量,且不同于秸秆和堆肥秸秆之间显著的差别,牛粪和堆肥牛粪处理组土壤DOC含量的差异不显著,这可能是由于牛粪中易分解组分被消化系统先行分解,导致牛粪和堆肥牛粪对土壤DOC的影响较小。



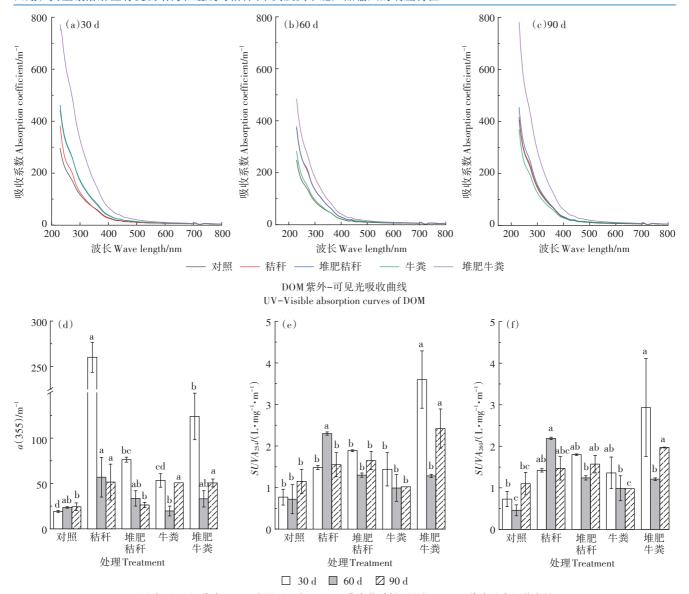
不同小写字母表示相同培养时间不同处理间差异显著(P<0.05)。下同 The different lowercase letters indicate significant differences among different treatments at the same incubation time(P<0.05). The same below

图2 秸秆、牛粪及其堆肥产品对土壤 DOC 含量的影响

Figure 2 Effects of straw, cow manure and their composting products on soil DOC content

2.3 秸秆、牛粪及其堆肥产品添加对土壤 DOM 紫外-可见光光谱特性的影响

如图 3a、图 3b、图 3c 所示,相比于对照组,秸秆、牛粪及其堆肥产品提高了培养初期土壤 DOM 紫外-可见光吸收强度,但随着培养时间延长,与对照之间的差异逐渐缩小。与秸秆和牛粪相比,其堆肥产品提高了培养初期土壤 DOM 紫外-可见光吸收系数,随着



(d)为a(355),代表CDOM含量;(e)为 $SUVA_{254}$,代表芳香性;(f)为 $SUVA_{260}$,代表疏水组分含量(d) is a(355),representing CDOM content;(e) is $SUVA_{254}$, representing aromaticity;(f) is $SUVA_{260}$, representing hydrophobic component content

图3 秸秆、牛粪及其堆肥产品对土壤 DOM 的紫外-可见光光谱特性的影响

Figure 3 Effects of straw, cow manure and their composting products on UV-Vis spectral properties of soil DOM

培养时间延长,堆肥秸秆与秸秆之间的差异明显降低。在培养初期,秸秆处理组土壤DOM紫外-可见光吸收系数低于牛粪处理组,但在中、后期,牛粪处理组低于秸秆处理组,说明秸秆和牛粪对土壤DOM紫外-可见光吸收光谱特征的影响具有较强的时间波动性。

CDOM是DOM中富含类腐殖质和类蛋白质的一类吸光组分,它们之间具有显著的相关关系(r=0.96, P<0.01)。如图3d所示,与对照组相比,秸秆、牛粪及其堆肥产品不同程度提高了培养初期土壤CDOM含量,随着培养时间延长,CDOM含量均有所下降,说明有机物料还田对土壤CDOM含量的影响与DOC一

致,具有明显的时效性。除培养90 d以外,秸秆处理组土壤CDOM含量显著高于牛粪,表明秸秆还田对DOM有色组分的促进效应强于牛粪。分别对比秸秆和牛粪,堆肥秸秆降低了各时期土壤CDOM含量,但堆肥牛粪提高了培养30 d和60 d土壤CDOM含量,说明植物源有机质对土壤CDOM的影响有别于动物源有机质。

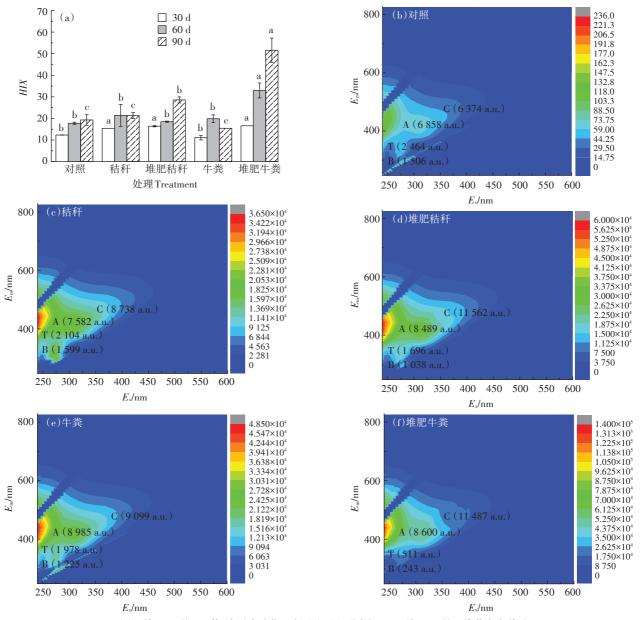
如图 3e 和图 3f 所示,土壤 DOM 芳香性和疏水性的变化规律一致,且两者呈显著正相关(*r*=0.997,*P*<0.01),这与相关研究的结论^[37]一致,表明芳香性结构与疏水组分密切相关。与对照组相比,秸秆、牛粪及

其堆肥产品整体上提高了各时期土壤 DOM 的芳香性和疏水组分含量,且秸秆处理组土壤 DOM 的芳香性和疏水性高于牛粪处理组。分别对比牛粪和秸秆,堆肥牛粪整体上提升了各时期土壤 DOM 的芳香性和疏水组分含量,但堆肥秸秆没有产生相似的作用。另外,从时间上可以看出,土壤 DOM 芳香性和疏水性对秸秆、牛粪及其堆肥产品输入的响应较为复杂,无明显规律可循。研究表明,DOM 芳香性能够干预金属硫化物纳米颗粒团聚体的形成,进而决定金属的形态

转化和危害性[38],据此推测土壤 DOM 芳香性在时间 尺度上的波动性可能导致重金属的环境行为也具有 较强的时间特性。

2.4 秸秆、牛粪及其堆肥产品添加对土壤 DOM 荧光 光谱特性的影响

如图 4a 所示,各处理组土壤 DOM 的腐殖化指数 (HIX)整体上随培养时间延长逐渐升高,说明 DOM 分子组成趋于复杂化,这可能是由于外源有机质作用激活并促进了土壤微生物对溶解性有机碳的腐殖化^[39]。



(a)土壤 DOM的 HIX 值,表示腐殖化程度;(b)~(f)不同处理组土壤 DOM的三维荧光光谱图 (a)HIX of soil DOM, representing the humification degree;(b)~(f) The 3D-EEM of soil DOM of different treatments

图 4 秸秆、牛粪及其堆肥产品对土壤 DOM 腐殖化与荧光光谱特征(以培养 30 d 为例)的影响 Figure 4 Effects of straw, cow manure and their composting products on the humification and fluorescent spectral characteristics (30 d) of soil DOM

与对照组相比,秸秆和牛粪整体上分别提高和降低了土壤 DOM的 HIX值,可见秸秆产生了不同于牛粪的作用效果。除此之外,堆肥秸秆和堆肥牛粪提高了各时期土壤 DOM的 HIX值,即腐殖化水平,说明秸秆和牛粪堆肥后还田有助于增强土壤 DOM结构的稳定化和复杂化,这与相关研究的结果一致[21]。分别对比牛粪和秸秆,堆肥牛粪可以显著提高各时期土壤 DOM的 HIX值,而堆肥秸秆仅提高了培养90d的土壤 DOM的 HIX值,可见堆肥秸秆和堆肥牛粪对土壤 DOM腐殖化的影响存在一定的差异性。如2.2和2.3小节所述,堆肥秸秆处理组土壤 DOC和 CDOM含量相对低于堆肥牛粪,可腐殖化材料的缺少可能减缓了微生物的腐殖化进程。

以培养30 d的三维荧光光谱特征为例,对照组及 处理组土壤 DOM 中均存在2类(类腐殖质峰和类蛋 白峰)4种特征峰,其中类腐殖质峰包括紫外区A峰 (Ex和 Em分别为 250~260 nm 和 380~480 nm 处的荧光 峰)和可见光区 C峰(Ex和 Em分别为 330~350 nm 和 420~480 nm 处的荧光峰);类蛋白峰包括类酪氨酸荧 光峰 B(Ex和 Em分别为 230 nm 和 300~320 nm 处的荧 光峰)和类色氨酸荧光峰 $T(E_x n E_m 分别为 230 nm 和$ 320~350 nm 处的荧光峰)[40]。从图 4b~图 4f 可以看 出,相比于对照组,秸秆和牛粪不同程度降低了类蛋 白T峰的荧光强度,这可能是由于外源有机质输入增 强了微生物对蛋白类物质的分解[21]。秸秆处理组土 壤DOM 类腐殖质峰荧光强度弱于牛粪处理组,但具有 较高的类蛋白峰荧光强度,这可能与秸秆DOM包含较 多的类蛋白组分有关。与秸秆和牛粪原料相比,其堆 肥产品添加后类腐殖质峰的荧光强度增大,类蛋白峰 的荧光强度减弱,这主要是由于秸秆和牛粪的堆肥处 理促进了易分解蛋白类组分的消耗或向腐殖质组分 的转化。

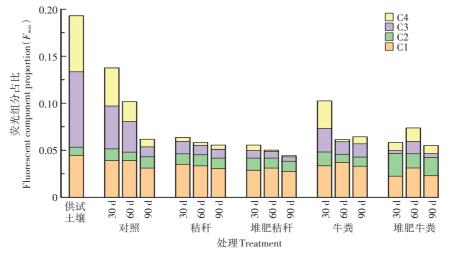
如图 5 所示,利用平行因子分析法从土壤 DOM 中识别出 2类组分,分别是类腐殖质组分(C1和C2)和类蛋白组分(C3和C4)。供试土壤 DOM 中类腐殖质组分占比($F_{max(C1+C2)}$ =0.053)明显低于类蛋白组分($F_{max(C3+C4)}$ =0.140),当土壤淹水处理后(对照组), $F_{max(C1+C2)}$ 值在培养 30、60 d和 90 d时分别为 0.051、0.048 和 0.043, $F_{max(C3+C4)}$ 值分别为 0.086、0.054 和 0.019。可见,淹水明显降低了土壤 DOM 类蛋白组分含量,且随着培养时间延长呈下降趋势,这可能是由于激活的土著微生物群落使土壤 DOM 中蛋白组分发生降解,但土壤 DOM 中类腐殖质组分仅发生了微弱

的降低。

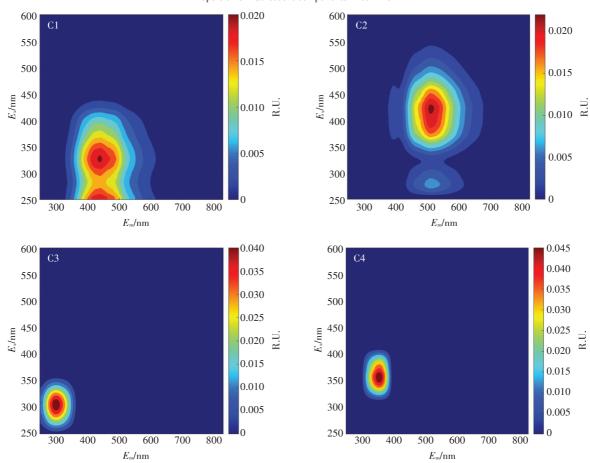
秸秆处理组培养 30、60 d 和 90 d 的 $F_{max(C1+C2)}$ 值分 别为 0.046、0.045 和 0.042, $F_{\text{max}(C3+C4)}$ 值分别为 0.017、 0.013和0.014。相比于对照组,添加秸秆略微降低了 土壤 DOM 类腐殖质组分,分别下降了10.04%、5.95% 和 3.14%, 但导致类蛋白组分分别下降了 80.23%、 75.92%和26.31%,表明秸秆输入主要促进了土壤 DOM 中类蛋白组分的消耗。牛粪处理组土壤 DOM 在培养 30、60 d 和 90 d 时 $F_{\text{max}(C1+C2)}$ 值分别为 0.048、 0.045 和 0.043, F_{max(C3+C4)} 值分别为 0.054、0.016 和 0.021,与秸秆相似,添加牛粪略微降低了类腐殖质组 分,降幅分别为6.47%、5.07%和0.39%,而类蛋白组分 在30 d和60 d时降低了37.21%和70.37%,在90 d时 微弱提升了10.52%。可见,秸秆和牛粪输入整体上降 低了土壤 DOM 中类蛋白组分,但对类腐殖质组分影响 较小。研究表明,外源有机质输入为土著微生物提供 了丰富的可利用碳源,增强了微生物活性,并产生"激 发效应",从而导致土壤原有DOM和外源DOM中生物 可利用性类蛋白组分被优先矿化分解[22]。

与原料处理组相比,堆肥秸秆和堆肥牛粪对土壤 DOM 中类腐殖质组分影响较小,但降低了土壤 DOM 类蛋白组分含量。堆肥秸秆处理组土壤 DOM 的 $F_{\text{max}(C1+C2)}$ 值在30、60 d和90 d时分别下降了10.00%、 7.78% 和 8.15%, 堆肥牛粪处理组土壤 DOM 的 $F_{\text{max}(C1+C2)}$ 值在 30、60 d 和 90 d 时分别下降了 2.92%、 0.14%和1.20%。此外,堆肥秸秆处理组土壤DOM的 $F_{\text{max}(C3+C4)}$ 值在 30、60 d 和 90 d 时分别下降了 19.94%、 34.75% 和 57.28%, 堆肥牛粪处理组土壤 DOM的 F_{max(C3+C4)} 值在 30 d 和 90 d 时分别下降了 78.89% 和 40.53%, 但在60 d 时升高了74.00%。如2.1 小节所 述,秸秆堆肥处理消耗了部分蛋白物质,导致可溶出 的 DOM 中类蛋白组分含量低于秸秆处理,同时外源 微生物伴随堆肥秸秆输入,强化了对土壤 DOM 中类 蛋白组分的分解,但由于堆肥牛粪和牛粪DOM中类 蛋白组分差异不明显,微生物的利用可能是导致堆 肥牛粪处理组土壤 DOM 中类蛋白质组分含量下降 的主要原因。

不同有机物料的对比结果显示,牛粪处理组土壤 DOM中类蛋白组分相对高于秸秆处理组,可能是由 于牛粪是经过消化分解的产物,生物可利用性较高的 蛋白组分已被部分消耗。牛粪还田能够提供的生物 可利用性碳不足,对土壤微生物的激活作用不强,因 而减弱了外源有机质的"激发效应"。



(a)土壤 DOM 的主要荧光组分占比 Proportion of fluorescent components in soil DOM



 $(b) \pm 壤 \, DOM \, \\ \text{中各组分的三维荧光光谱图} (C1 \, \pi \, C2 \, \text{代表类腐殖质组分}, C3 \, \pi \, C4 \, \text{代表类蛋白组分})$ 3D-EEMs of each fluorescent component (C1 and C2 represent humic-like components, C3 and C4 represent protein-like components)

图 5 秸秆、牛粪及其堆肥产品对土壤 DOM 各荧光组分的影响

Figure 5 Effects of straw, cow manure and their composting products on the fluorescent components of soil DOM

3 结论

(1)添加秸秆、牛粪、堆肥秸秆和堆肥牛粪提高了

培养初期土壤 DOC 含量,且秸秆对土壤 DOC 含量的 提升幅度显著高于牛粪,随着培养时间延长,各处理 组土壤 DOC 含量明显降低。与添加秸秆原料相比, 添加堆肥秸秆显著降低了各培养时期的土壤 DOC 含量,但堆肥牛粪与牛粪处理土壤 DOC 含量整体上差异较小。

- (2)添加秸秆、牛粪、堆肥秸秆和堆肥牛粪整体上提高了各培养时期土壤DOM的芳香性和疏水组分含量,其中堆肥产品显著提高了土壤DOM的腐殖化水平。与秸秆原料相比,添加堆肥秸秆仅显著提高了培养末期土壤DOM的腐殖化程度,但相比于牛粪,堆肥牛粪整体上提高了各时期土壤DOM的腐殖化程度、芳香性和疏水组分含量。
- (3)秸秆、牛粪、堆肥秸秆和堆肥牛粪显著降低了土壤 DOM 类蛋白组分含量,微弱降低了类腐殖质组分含量,其中秸秆处理组类蛋白组分含量的降幅大于牛粪处理组。与秸秆比较,堆肥秸秆进一步降低了各时期土壤 DOM 中类蛋白组分含量,而相较于牛粪,堆肥牛粪降低了培养 30 d和 90 d时土壤 DOM 中类蛋白组分含量。

参考文献:

- [1] 杨艳华, 苏瑶, 何振超, 等. 还田秸秆碳在土壤中的转化分配及对土壤有机碳库影响的研究进展[J]. 应用生态学报, 2019, 30(2):668-676. YANG Y H, SU Y, HE Z C, et al. Transformation and distribution of straw-derived carbon in soil and the effects on soil organic carbon pool: A review[J]. The Journal of Applied Ecology, 2019, 30(2):668-676.
- [2] HUANG R, LAN M, LIU J, et al. Soil aggregate and organic carbon distribution at dry land soil and paddy soil: The role of different straws returning[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24 (36):27942-27952.
- [3] 吴立鹏, 张士荣, 娄金华, 等. 秸秆还田与优化施氮对稻田土壤碳氮含量及产量的影响[J]. 华北农学报, 2019, 34(4):158-166. WU L P, ZHANG S R, LOU J H, et al. Effects of straw returning and nitrogen fertilizer on soil C and N content and yield of rice[J]. *Acta Agriculturae Boreali-Sinica*, 2019, 34(4):158-166.
- [4] 李江涛, 钟晓兰, 刘勤, 等. 长期施用畜禽粪便对土壤生物化学质量指标的影响[J]. 土壤, 2010, 42(4):526-535. LI J T, ZHONG X L, LIU Q, et al. Effects of long-term application of livestock manures on soil biochemical quality indicators[J]. Soils, 2010, 42(4):526-535.
- [5] 蒙静, 曹云娥, 姚英, 等. 秸秆还田对土壤理化及生物性状影响的研究进展[J]. 北方园艺, 2013(11): 184-186. MENG J, CAO Y E, YAO Y, et al. Research process of physicochemical and biological properties of returning straw into field[J]. Northern Horticulture, 2013 (11):184-186.
- [6] DUONG T T T, BAUMANN K, MARSCHNER P. Frequent addition of wheat straw residues to soil enhances carbon mineralization rate[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2009, 41(7):1475-1482.
- [7] XIE J, DONG A Q, LIU J, et al. Relevance of dissolved organic matter

- generated from green manuring of Chinese milk vetch in relation to water-soluble cadmium[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(16):409-421.
- [8] GAO J K, LÜ J L, WU H M, et al. Impacts of wheat straw addition on dissolved organic matter characteristics in cadmium-contaminated soils: Insights from fluorescence spectroscopy and environmental implications[J]. Chemosphere, 2018, 193:1027-1035.
- [9] 宁川川, 王建武, 蔡昆争. 有机肥对土壤肥力和土壤环境质量的影响研究进展[J]. 生态环境学报, 2016, 25(1):175-181. NING C C, WANG J W, CAI K Z. The effects of organic fertilizers on soil fertility and soil environmental quality: A review[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, 25(1):175-181.
- [10] 赵勇, 李武, 周志华, 等. 秸秆还田后土壤微生物群落结构变化的 初步研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(6):1114-1118. ZHAO Y, LI W, ZHOU Z H, et al. Changes of microbial community structure in straw amended soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2005, 24 (6):1114-1118.
- [11] HE X S, YANG C, YOU S H, et al. Redox properties of compost-derived organic matter and their association with polarity and molecular weight[J]. Science of the Total Environment, 2019, 665;920-928.
- [12] 王圣瑞, 金相灿, 赵海超, 等. 湖泊沉积物中水溶性有机质对吸附磷的影响[J]. 土壤学报, 2005(5): 103-109. WANG S R, JIN X C, ZHAO H C, et al. Effect of dom on phosphate in lake sediments[J]. Acta Pedologica Sinica, 2005(5): 103-109.
- [13] BRAVO A G, BOUCHET S, TOLU J, et al. Molecular composition of organic matter controls methylmercury formation in boreal lakes[J]. Nature Communications, 2017, 8(1):14255.
- [14] WANG B, CHANG L, CHEN Y, et al. Structural characteristics, analytical techniques and interactions with organic contaminants of dissolved organic matter derived from crop straw: A critical review[J]. RSC Advances, 2018, 8(64):36927-36938.
- [15] ZHU H K, ZHONG H, FU F J, et al. Incorporation of decomposed crop straw affects potential phytoavailability of mercury in a miningcontaminated farming soil[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, 95(2):254-259.
- [16] TANG W L, HINTELMANN H, GU B H, et al. Increased methylmercury accumulation in rice after straw amendment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(11):6144-6153.
- [17] SHU R, DANG F, ZHONG H. Effects of incorporating differently—treated rice straw on phytoavailability of methylmercury in soil[J]. Chemosphere, 2016, 145:457–463.
- [18] ARAUJO E, STRAWN D G, MORRA M, et al. Association between extracted copper and dissolved organic matter in dairy-manure amended soils[J]. Environmental Pollution, 2019, 246:1020-1026.
- [19] 王美丽, 李军, 朱兆洲, 等. 土壤溶解性有机质的研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2010, 29(3):304-310, 316. WANG M L, LI J, ZHU Z Z, et al. Advances in research on dissolved organic matter in soils[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2010, 29(3):304-310, 316.
- [20] KARINE L, ALFONSO M, ALEXANDRE O, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 2012, 483

(7388):198-200.

- [21] 席北斗, 王燕, 檀文炳, 等. 土壤中溶解性有机质对不同类型堆肥的响应差异[J]. 环境科学, 2020, 42(7): 3565-3576. XI B D, WANG Y, TAN W B, et al. Different responses of soil dissolved organic matter to different types of compost[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(7): 3565-3576.
- [22] 何伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的 研究进展[J]. 环境科学学报, 2016, 36(2):359-372. HE W, BAI Z L, LI Y L, et al. Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(2):359-372.
- [23] XIN X, ZHANG J, ZHU A, et al. Effects of long-term(23 years) mineral fertilizer and compost application on physical properties of fluvoaquic soil in the North China Plain[J]. Soil and Tillage Research, 2016, 156:166-172.
- [24] 郭瑞华, 靳红梅, 常志州, 等. 秸秆还田模式对土壤有机碳及腐植酸含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(4):727-733. GUO R H, JIN H M, CHANG Z Z, et al. Effects of returning patterns of straw to field on soil organic carbon and soil humus composition in rice-wheat double cropping systems[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, 36(4):727-733.
- [25] 王玉军, 窦森, 张晋京, 等. 农业废弃物堆肥过程中腐殖质组成变化[J]. 东北林业大学学报, 2009, 37(8):79-81. WANG Y J, DOU S, ZHANG J J, et al. Changes of humic components during agricultural waste composting[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2009, 37(8):79-81.
- [26] 夏金利, 王岩, 董春玲, 等. 不同促腐菌剂对园林废弃物堆肥理化性质和优势微生物群落的影响[J]. 河南农业大学学报, 2021(3): 551-560. XIA J L, WANG Y, DONG C L, et al. Effects of different microbial inoculants on the physical and chemical properties and dominant microbial communities in the composting process of garden waste[J]. Journal of Henan Agricultural University, 2021(3):551-560.
- [27] 高洁, 江韬, 李璐璐, 等. 天然日光辐照下两江交汇处溶解性有机质(DOM)光漂白过程: 以涪江-嘉陵江为例[J]. 环境科学, 2014, 35 (9): 3397-3407. GAO J, JIANG T, LI L L, et al. Photobleaching of dissolved organic matter (DOM) from confluence of two rivers under natural solar radiation: A case study of Fujiang River Jialingjiang River[J]. Environmental Science, 2014, 35(9): 3397-3407.
- [28] 王文全, 赵秀玲, 罗艳丽, 等. 牛粪发酵过程中的红外光谱分析[J]. 中国牛业科学, 2011, 37(2):15-19. WANG W Q, ZHAO X L, LUO Y L, et al. Infrared spectroscopic analysis of cow dung fermentation[J]. *China Cattle Science*, 2011, 37(2):15-19.
- [29] 赵玲, 李森, 王聪, 等. 不同预处理对秸秆木质纤维组分特性的影响[J]. 沈阳农业大学学报, 2017, 48(2): 244-249. ZHAO L, LI S, WANG C, et al. Effects of different pretreatments on fiber component characteristics of corn straw[J]. Journal of Shenyang Agricultural Uni-

- versity, 2017, 48(2): 244-249.
- [30] 赵越, 魏雨泉, 李洋, 等. 不同物料堆肥腐熟程度的紫外-可见光谱特性表征[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(4):961-965. ZHAO Y, WEI Y Q, LI Y, et al. Using UV-Vis absorbance for characterization of maturity in composting process with different materials[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(4):961-965.
- [31] 张敬智. 淹水和好气条件下土壤有机碳的矿化特征及其微生物机制[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2017: 37-40. ZHANG J Z. Characteristics and microbial mechanism of soil organic carbon mineralization under submerged and aerobic conditions[D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2017: 37-40.
- [32] LIU G L, CAI Y, O'DRISCOLL N. Environmental chemistry and toxicology of mercury[M]. New York; John Wiley & Sons, 2011; 259–292.
- [33] 周静. 内源性的土壤可利用性有机质对土壤激发效应的影响[D]. 上海:华东师范大学, 2020; 38-40. ZHOU J. Influences of native soil available organic matter on soil priming effects[D]. Shanghai: East China Normal University, 2020; 38-40.
- [34] BLAGODATSKAYA E, KUZYAKOV Y. Active microorganisms in soil: Critical review of estimation criteria and approaches[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2013, 67:192–211.
- [35] CHEN R R, MEHMET S, SERGEY B, et al. Soil C and N availability determine the priming effect: Microbial N mining and stoichiometric decomposition theories[J]. Global Change Biology, 2014, 20 (7): 2356-2367.
- [36] 康军, 张增强, 贾程, 等. 污泥好氧堆肥过程中有机质含量的变化 [J]. 西北农林科技大学学报, 2009, 37(6):118-124. KANG J, ZHANG Z Q, JIA C, et al. Changes of organic matter content during aerobic co-composting of sewage sludge with straw[J]. Journal of Northwest A&F University, 2009, 37(6):118-124.
- [37] 龚贵清, 唐兴萍, 孙涛, 等. 不同类型 DOM 对三峡库区消落带土壤 汞甲基化的影响[J]. 环境科学学报, 2019, 39(9): 3073-3079. GONG G Q, TANG X P, SUN T, et al. Effects of different DOMs on mercury methylation in soil in water-level-fluctuating zone of the Three Gorges reservoir area[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(9): 3073-3079.
- [38] GERBIG C A, KIM C S, STEGEMEIER J P, et al. Formation of nanocolloidal metacinnabar in mercury–DOM–sulfide systems[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(21):9180–9187.
- [39] WANG J J, LIU Y N, BOWDEN R, et al. Long-term nitrogen addition alters the composition of soil-derived dissolved organic matter[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2020, 4(2):189-201.
- [40] 卢松, 江韬, 张进忠, 等. 两个水库型湖泊中溶解性有机质三维荧光特征差异[J]. 中国环境科学, 2015, 35(2):516-523. LU S, JIANG T, ZHANG J Z, et al. Three-dimensional fluorescence characteristic differences of dissolved organic matter (DOM) from two typical reservoirs[J]. China Environmental Science, 2015, 35(2):516-523.