



中国土壤化学发展现状与展望*

文 / 徐建明 何艳 许佰乐

浙江大学环境与资源学院 杭州 310058

【摘要】 文章总结讨论了近年来我国土壤化学学科的研究特点、现状及进展,并据此对该领域的未来研究趋势及重点发展方向作概括性展望。综合分析认为,对土壤进行宏观调控要以对土壤微观机理的认识为前提。随着“地球关键带”的概念被提出后,基于原子、分子尺度对土壤微观性质的原位观测及认识的飞跃是最近10年来土壤化学研究领域迅速发展的基础;现代土壤学与生物学、环境科学、化学以及地质学等多学科的交叉与渗透,特别是与生物学的融合,促使土壤化学再次实现了跨越式的发展,一些地球关键带中新的土壤化学理论正在逐渐成形并趋于完善。

【关键词】 土壤化学,地球关键带,肥力提升,污染控制,全球变化

DOI 10.16418/j.issn.1000-3045.2015.Z1.013

土壤具有支撑地球生命的独特功能。在揭示土壤的这种独特功能方面,土壤化学始终扮演着重要的角色。土壤化学作为传统土壤科学中最古老的基础分支学科之一,发展至今已近两个世纪,研究范畴逐渐从元素化学向物理化学和生物化学转变^[1]。特别是国际土壤学蓬勃发展的近10年,针对“地球关键带”的研究促使土壤化学再次实现了跨越式的发展,一些地球关键带中新的土壤化学理论正在逐渐成形并趋于完善,且在土

壤化学与肥力提升、土壤化学与污染控制、土壤化学与全球变化等研究方面取得了重大进展,为解决当前我国土壤科学研究中面临的土壤肥力提升与粮食安全、土壤污染修复与生态环境安全、土壤碳氮平衡与全球变化等科学问题和挑战提供了重要的理论和技术支撑。

1 土壤化学与地球关键带理论

地球关键带是地球表面具有渗透性、自地下水层最低端到植被树冠最顶端的近地表层,它是支撑生命系统的岩石、土壤、水、空气和生物之间交互作用的基础,集化学、生物、物理及地质过程于一体^[2-4]。随着地球

* 基金项目:国家自然科学基金重点项目(41130532)

修改稿收到日期:2015年6月3日



中国科学院

关键带的概念被提出后,新近10年的土壤化学研究特别强调地球关键带中与调控土壤肥力和环境功能相关的土-水和根-土两大关键环境界面中发生的界面反应。2009年10月于中国杭州成功举办了“地球关键带界面分子环境土壤科学国际学术研讨会”,该次会议着重围绕“矿物胶体在碳周转和固定中的作用及其对全球气候变化的影响”、“生命和有毒元素的生物化学界面反应及其转化、迁移和归趋”、“人工合成有机物、作物生产与生态毒理学”、“环境纳米颗粒:分布、构成、转化、结构和表面化学及其生物地球化学和生态效应”和“环境过程与生态系统健康”等5个议题展开^[3,5]。通过对地球关键带中发生的微观矿物颗粒—有机质在土壤微生物活动下的土-水和根-土界面间的反应过程和交互作用及对生态系统健康和人类社会持续发展的影响的研究,新近10年土壤化学理论得到了完善和发展,主要包括揭示胶体特异性的双电层理论、揭示土壤氧化还原过程本质的生物电化学理论、揭示生源要素和污染物质形态转化与生物有效性的土壤矿物-有机质-微生物的相互作用理论、有别于传统植物营养学中根际效应的有机污染物降解根际梯度理论等。

1.1 双电层理论

纳米/胶体颗粒表面带有大量的电荷,导致颗粒表面周围必然吸附带相反电荷的离子,从而在固/液界面中形成双电层。双电层中发生的离子交换和颗粒间的相互作用一直是传统土壤化学研究的重点内容之一。特别是最近10年中,离子特异性效应(Hofmeister效应)在土壤胶体双电层中的研究更是得到了长足的进展。

双电层中的离子交换过程影响着带电颗粒表面性质、颗粒间相互作用、团聚体稳定性以及双电层结构等,进而影响着众多的微观过程及宏观现象。根据只考虑库仑力作用的经典理论建立的离子交换平衡,并不能正确描述离子在双电层的交换行为。新近研究发现,双电层中的离子交换受到土壤表面强电场的影响,离子外层电子云的量

子涨落必然受到强电场的诱导作用而发生极化,极化后的离子本身也会屏蔽该处的电场,由此提出了“电场-量子涨落”耦合作用机理^[6]。在此基础上,Liu等人考虑了离子特异性效应,建立了离子交换平衡新理论,该理论可以更好地描述离子的交换行为及其在双电层中的分布。根据离子交换平衡新理论,不但获得了Hofmeister序列的顺序,而且实现了此序列的定量表征^[6-9]。Hofmeister效应同样普遍存在于土壤胶体的凝聚过程中,Tian等人建立了基于动态光散射获得土壤胶体凝聚中活化能的方法,并定量表征了土壤胶体凝聚中的离子特异性效应;相比 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 在可变电荷胶体表面存在专性吸附而表现出更强的离子特异性效应,此时表现出一种新的凝聚机制,被定义为“引力-扩散联合控制快速凝聚机制”^[10,11]。这些研究推动了土壤胶体表面双电层、颗粒间相互作用和DLVO等理论的发展。

1.2 生物电化学理论

对土壤氧化还原反应中的各关键要素的系统研究,直接催生了土壤生物电化学这一土壤电化学研究的新方向。有证据表明,土壤微生物是驱动地球关键元素生物地球化学循环过程的引擎,其驱动的氧化还原过程是联系不同圈层物质与能量交换的重要纽带^[12]。随着人们对土壤氧化还原过程的深入理解,学术界已经将微生物驱动土壤内部的氧化还原过程清晰界定为生物电化学过程,认为是包括土壤微生物、有机质(电子供体)、氧化还原活性物质、氧化还原反应产生的电子以及相关的化学表现的完整体系。土壤生物电化学正在成为破译土壤生物、物理和化学相互作用机制的突破口,将为深入解析地球关键带中元素循环、重金属脱毒、有机污染物降解、温室气体排放等提供重要理论基础。

土壤中微生物介导的氧化还原反应的胞外电子传递过程是土壤生物电化学研究的核心问题,也是土壤中物质循环和能量交换的关键环节。腐殖质是土壤中的主要电活性物质,对土壤微生物

驱动的电子转移过程有重要作用。腐殖质作为氧化还原介体强化微生物胞外电子传递及其耦合环境效应已成土壤生物电化学研究的重要组成部分,正受到广泛关注。研究发现,腐殖质的模式化合物蒽醌-2,6-二磺酸(AQDS)能通过电子穿梭机制在铁还原菌 *Clostridium beijerinckii* Z 的铁呼吸过程中促进电子向水铁矿转移而加速与铁还原偶联的五氯酚(PCP)的还原脱氯过程^[13]。Chen 等人发现通过添加乳酸盐和 AQDS, PCP 的脱氯速率得以加快^[14]。同时,在由土壤微生物驱动的氧化还原反应过程中,能量经由电子供体(活性有机碳、无机化合物)的氧化及微生物耦合还原电子受体(腐殖酸、含铁矿物、过渡金属等)的过程而被释放和存储。因此,电子传递过程会受到不同电子供体和受体的影响和调控,并在新近研究中备受关注。如在电子供体的影响方面,Liu 等人发现外源添加低分子量有机物一方面可作为电子供体和碳源来刺激土著脱氯菌和 Fe(III)还原菌活性和数量的增加,提高活性 Fe(II)的生成数量,从而增强淹水稻田土-水界面 PCP 的生物脱氯效率,另一方面也可作为有机配位体促进土壤中氧化物的化学还原溶解,提高活性 Fe(II)的产生,从而增强淹水稻田土-水界面 PCP 的化学脱氯效率^[15]。Chen 等人发现在 DDT 的厌氧转化过程中,微生物活动对 DDT 及代谢产物有稳定的脱氯作用,添加乳酸盐或葡萄糖作为碳源,可增加吸附铁(II)和 DDT 的转化速率^[16]。在电子受体的影响方面,Lin 等人研究发现,外源电子受体 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 可与同作为电子受体的 PCP 竞争电子供体,从而影响 PCP 的还原脱氯,而外源电子受体作为弱氧化剂可改变土壤 Eh,进而影响了土壤中 N、Fe、S 的还原,并进一步影响 PCP 的还原脱氯^[17-19]。Xu 等人通过进一步的泥浆培养试

验比较了同一土壤剖面不同深度土层中 PCP 的还原转化时空动态及其与各电子受体还原的关系,证实了 PCP 还原脱氯所需的 Eh 条件介于启动 Fe(III)还原和 SO_4^{2-} 还原的 Eh 值之间,排序为 $\text{NO}_3^- > \text{Fe(III)} > \text{PCP} \geq \text{SO}_4^{2-}$,由此证明了铁还原偶联 PCP 的还原脱氯过程发生的可能性,同时也可推测稻田淹水后土壤中 SO_4^{2-} 还原作用可能导致 Fe(III)还原受到抑制进而影响 PCP 的还原脱氯过程;基于功能微生物的进一步分析揭示出 Fe(III)、PCP 和 SO_4^{2-} 还原作用的耦合可能与淹水稻田中还原菌的多样性环境功能有关^[20]。

此外,围绕土壤生物电化学的研究有赖于电化学研究法的进步。一些独具特色的土壤电化学方法的建立为观察土壤中由微生物介导的氧化还原界面反应起到关键性的作用,推进了相关研究工作的纵深发展。这些电化学研究方法包括循环伏安法、差分脉冲伏安法、计时电流法、电化学阻抗谱、腐殖质电子传递容量电化学测试方法、铁还原菌功能酶电位测试的光谱电化学法和原位在线生物电化学测试系统等^[21-24]。

1.3 土壤矿物-有机质-微生物的相互作用理论

矿物、有机质和微生物是构成土壤固相最关键的要素。研究土壤矿物-有机质-微生物的相互作用及其对地球关键带中最关键的生物地球化学界面反应与过程的调控作用与机制,一直是国际地学领域的重大交叉前沿科学问题^[12,25]。近 10 多年以来,随着现代微观分析技术的发展,尤其重视从原子、分子尺度进行追踪^[26]。国际土壤学联合会早在 20 世纪 90 年代就成立了“土壤矿物-有机质-微生物相互作用工作组”,每两年召开一次国际学术会议交流研究进展。鉴于该领域研究的重要性,国际土壤学联合会在



中国科学院

2004年将“土壤矿物-有机质-微生物相互作用工作组”升级为“土壤化学、物理和生物界面反应专业委员会”,以推动相关研究的发展。在新的历史时期,关注和解析微观原子和分子尺度上矿物-有机质-微生物之间的相互作用,是全面深入理解土壤中具有尺度效应的土壤特性及其在生源要素和污染物质循环与转化中高层次的土壤生态服务功能的基础。

土壤矿物-有机质-微生物的相互作用包括生物学和非生物学过程两个方面。生物学相互作用包括微生物细胞在矿物颗粒表面或有机质与矿物聚合而成的有机无机复合体中的生长繁殖、生物膜形成、群落分布、胞外酶和生物多聚物的释放等。非生物学相互作用又可分为物理相互作用和物理化学相互作用。物理相互作用主要是土壤基质的几何形状和聚合能力,如由土壤矿物和有机质共同决定的土壤孔隙大小分布、持水力、黏结性等对微生物的影响。物理化学相互作用包括三者在土壤中发生的界面反应过程,如吸附-解吸、氧化-还原、沉淀-溶解、络合-离解等。土壤矿物和有机质通过对微生物遗传物质和胞外聚合物的吸附固定,显著影响微生物的基因转移、群落结构以及代谢活性。土壤矿物和有机质不仅仅是众多微生物的活性载体,在一定程度上也制约着土壤微生物的区系结构与功能。微生物与矿物和有机质的结合导致土壤中生源要素和污染物质形态及有效性发生改变,进而驱动和加速了吸附-解吸、氧化-还原、络合-溶解等土壤界面过程,因此显著影响和调控土壤中的物质循环^[27]。

在此方面,新近研究侧重强调矿物-细菌的界面作用机制。细菌与矿物间的界面吸附行为由物理和化学作用力共同控制,界面作用力强度取决于它们的表面特性,如疏水性(或接触角、表面自由能)、电动电位、表面电荷、比表面积等^[27]。其中,疏水作用力和静电作用力可能在细菌吸附中起重要作用。研究表明,在高岭石和蒙脱石表面对恶臭假单胞菌 *Pseudomonas putida* 和枯草芽孢

杆菌 *Bacillus subtilis* 的吸附过程中,疏水作用比静电力作用的贡献更大^[28];而在高岭石、蒙脱石、针铁矿、水钠锰矿、石英和云母6种矿物表面吸附枯草芽孢杆菌 *Bacillus subtilis* 的研究表明,吸附量和亲和力与矿物外比表面积呈线性正相关,与扩展DLVO理论预测的静电能障呈线性负相关^[29]。除静电力等物理作用外,细菌与矿物吸附也有化学键合作用参与。新近研究表明,在高岭石和蒙脱石表面,枯草芽孢杆菌 *Bacillus subtilis* 离体胞外聚合物借助氢键而被吸附^[30];恶臭假单胞菌 *Pseudomonas putida* 与高岭石的吸附多分布在矿物团聚体表面,而与颗粒更小的针铁矿结合后,细胞多被矿物包裹^[31, 32]。

1.4 有机污染物降解根际梯度理论

根-土界面是地球关键带中最关键的环境界面之一,是植物、微生物、土壤与环境交互作用的场所,是控制物质进出植物体的关键门户^[33]。由于根系分泌物的影响,根-土界面中土壤理化及生物学性状发生改变,促使其中生源要素和污染物质的原有吸附解吸、沉淀溶解、络合解离、降解残留、转化释放等界面化学反应与过程趋于复杂化,根-土界面的研究因此在新近10年得到迅速发展。

根际土壤是附着于根表的1—5 mm的土壤。传统植物营养学研究中认为,根系分泌作用具有梯度递减效应。受这种根际效应的影响,根际土壤的物理、化学与生物学性状在距离根面不同远近的毫米级微域中会产生差异。因此,深入开展生源要素和污染物质在地球关键带中植物生长影响下的根-土界面行为的研究,必须以分离采集不同根际土壤为前提。针对这个瓶颈问题,He等人设计了多隔层三室根箱,在创新根际研究法的基础上,原位分离采集了根际不同毫米级土壤,并通过研究发现,五氯酚(PCP)在根-土界面中的最大降解出现在3 mm的近根际空间,而不是更贴近根面的1—2 mm微域,不同于传统植物营养研究所揭示的营养因子根际梯度递减效应,提出了根际效应的有机污染物降解特异性。此外,他们还率



先采用磷脂脂肪酸法开展后续研究,发现PCP污染胁迫下,根系分泌作用诱导根际土壤群落结构发生了定向变化,导致丛枝菌根真菌在3 mm根际土层中相对富集,最终诱导了PCP的最大降解,由此提出了根际效应的有机污染物降解特异性的土壤微生物学作用机制^[34-38];在此基础上, Ma等人综合应用整合分析、定量构效关系模型、共溶剂模型、有机溶剂分级提取、等价毒性浓度、DG-GE和qPCR等技术,开展了多环芳烃(PAHs)在根-土界面的分配规律、消减动态、空间变异及其微生物响应的研究,发现植物根际中主要组分对PAHs的吸附能力为真菌>植物>土壤,水稻根表铁膜的形成抑制了植物根系对PAHs的吸附,抑制效应随PAHs疏水性增强而增大,去除根表铁膜后则根系吸附能力增强。他们利用不同有机溶剂分级提取土壤中不同有效性的PAHs后发现,土壤中PAHs不同有效性的形态是影响PAHs消减的关键因素。进一步分析根际微生物群落结构及PAHs降解菌的响应变化,发现PAHs降解细菌在水稻根际界面空间中氧气含量高但养分亏缺区域(距离根系1—2 mm的根际空间)受到促进而增多,并通过生态位错位竞争策略避开与其他细菌的竞争,从而导致PAHs的消减行为在水稻根际不同空间产生差异分化^[39-43]。

2 土壤化学与肥力提升

土壤作为人类赖以生存的物质基础,在全球物质循环和能量交换过程中发挥着不可替代的作用。而在我国耕地面积不断减少的形势下,如何维持土壤高肥力成了一个巨大的挑战。最近10年取得显著进展的相关研究领域包括土壤酸化、土壤有机质和土壤养分转化等。

在土壤酸化方面, Guo等人研究揭示了自20世纪80年代以来我国主要农田土壤

出现显著酸化的最主要原因是由于氮肥的过量施用,而长期以来被视为土壤酸化主要诱因的酸雨在农田土壤酸化中的贡献并不大。他们的研究工作还指出,在保证粮食生产前提下严格控制氮肥施用量,减少过量施用氮肥,不仅是作物高产高效的需要,而且也是缓解农田土壤酸化的重要途径^[44]。之后,相关施肥与土壤酸化关系的研究成为新的热点,在土壤化学界研究工作中颇受关注。Zhou等人研究了施用氮肥对酸性土壤酸化的影响,发现在黄斑田水稻土上添加尿素和硫酸铵会增加土壤的可交换性铝和可交换性酸浓度,在黄筋泥水稻土中添加尿素会增加交换性铝浓度,而施用硫酸铵会提高土壤pH的缓冲性^[45]。在土壤酸化过程研究方面,新近研究多基于胶体双电层理论展开。在可变电荷土壤中,不但可变电荷数量随环境条件的改变而变化,而且铁、铝氧化物的胶结包被作用和带相反电荷胶体双电层的相互作用也可以不同程度地改变土壤表面正、负电荷的有效数量。Li等人研究了简单添加四种铁氧化物和三种铝氧化物对高岭石或黄棕壤电渗析过程中化学性质动态变化的影响,发现铁氧化物和铝氧化物都可以通过降低高岭石或黄棕壤的有效负电荷,从而抑制高岭石或黄棕壤交换性酸的产生。他们研究还发现铁氧化物主要是通过带相反电荷胶体颗粒表面双电层扩散层的重叠作用降低土壤的酸度,而铝氧化物主要通过带相反电荷胶体颗粒表面双电层扩散层的重叠作用和胶结包被作用双重机制降低土壤的酸度^[46, 47]。在土壤酸化改良方面,利用生物炭降低土壤酸度的研究也取得了重要进展,研究表明酸性土壤中添加生物炭可有效提高土壤pH及其缓冲性,提升土壤肥力^[48, 49]。Dai等人研究发现,生物炭可以提高土壤pH值且较长时间保持不变,并阐

明了生物炭改变土壤酸度的机理与土壤中氮的硝化作用有关^[50]。

在土壤有机质方面,研究以团聚体和土壤固碳、土壤肥力的关系为侧重点,围绕不同土地利用方式和农业管理措施下有机质的组成及其中富啡酸(FA)、胡敏酸(HA)、胡敏素等组分的转化对土壤固碳和土壤肥力的影响展开^[51, 52]。李凯等人发现,长期有机无机肥料配施促进了大团聚体的形成和固氮作用的增强,使大团聚体对腐殖物质各组分的“分选作用”增强,2—0.25 mm 粒级团聚体中腐殖酸含量、PQ值和腐殖物质各组分的富集率均增加^[53];仇建飞等人发现添加玉米秸秆培养后,土壤团聚体2—0.25 mm 和>2 mm 粒级成为优势粒级,全碳和胡敏酸含量更高;随着玉米秸秆用量的增加,胡敏酸分子缩合度降低,结构趋于简单化^[54]。窦森等人发现土壤团聚体与土壤颗粒中碳、氮以及腐殖质各组分含量随粒级变化的规律存在着明显差异,不同粒级土壤颗粒中有机质的含量差异及其腐殖化程度差异会随着团聚化作用减弱^[55]。杨翔宇等人研究了不同氧气条件对玉米秸秆在土壤中腐殖化进程的影响,还发现在高氧和低氧环境下均有利于玉米秸秆在土壤中腐殖化的进行。高氧条件有利于腐殖化初期FA的生成,但持续高氧环境不利于FA的积累。在腐殖化后期,高氧条件使FA大量转化为HA并使得HA大量积累^[56]。在不同土地利用类型影响土壤有机质质量和结构方面,He等人整合运用湿筛法和比重法两种土壤有机质物理分级方法并结合元素同位素丰度($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$)及稳定性同位素核磁共振 ^{13}C CPMAS NMR技术深入研究了森林生态系统中土壤利用变化对土壤有机质(SOM)组成和结构的影响,发现土地利用类型由多树种的天然林转变为单一树种种植林的过程中,SOM数量有所降低,且这种变化与所有SOM组分中C、N含量的降低都有密切关系。由轮伐措施导致的C、N损失仅与SOM的轻组和大团聚体积累的C、N含量的降低有关。由收获物残枝覆盖处理导致的C、N在土壤中的积累

也仅与SOM的轻组和大团聚体积累的C、N含量的增加有密切关系。在此基础上,他们选取了30个表征土壤理化和生物学过程及特性的参数,开展了主成分和逐步回归统计分析,发现SOM的轻组和大团聚体组分中积累的C、N与试验各处理中C、N库含量水平、N的转化过程、土壤呼吸、微生物种群结构及多样性等均存在显著的相关性,提出了将SOM的轻组和大团聚体组分作为表征土地利用和管理措施变更后土壤化学及生物化学过程变化的敏感指标的观点^[57, 58]。

在土壤养分转化方面,新近研究重点关注了难溶性养分(如磷等)在土壤中的高效利用及其根-土界面生物化学调控作用机制。如He等人通过田间试验,研究了玉米-大豆、玉米-鹰嘴豆、玉米-小麦3种不同间作模式下酸性红壤中作物磷的吸收,发现传统研究中所揭示的在中、碱性土壤中普遍发生的根际酸化机制并不能解释酸性红壤中间作提高作物磷吸收的现象,在磷胁迫时,作物类型和土壤类型会同时影响间作效应,但当磷不再是限制因子时,间作对作物磷吸收的影响仅受土壤中磷有效性的调控,通过进一步研究,不同间作模式下根-土界面中微生物群落结构演变特征,发现间作时土壤中丛枝菌根在磷有效性上起了重要调节和活化作用^[59]。

3 土壤化学与污染控制

随着近年来我国环境问题日益突出,围绕土壤污染控制的研究成为新时期土壤化学与环境科学学科交叉和融合的重要研究内容之一。污染控制的研究范畴因污染物类型不同而区分为重金属污染、有机污染以及新兴的病原菌等有害生物污染。

在土壤重金属污染控制方面,新近的研究主要集中于重金属在土壤中环境行为及其影响因素、土壤中重金属活性调控和重金属污染土壤修复等诸多方面,取得了较大进展。尤其在微生物介导的砷形态转化与甲基化方面,开展了系统和深入的研究。王兆苏等模拟稻田土壤中厌氧条件



下微生物铁氧化过程对As迁移转化的影响,发现96%外源Fe(II)可在10天内氧化成Fe(III),As(III)对Fe(II)的初期氧化速率有一定的抑制作用。在微生物铁氧化过程中,As(III)被氧化成As(V),并吸附在生成的铁氧化物表面或与其共沉淀,微生物的铁氧化过程可能降低了As的移动性^[60]。Jia等人利用不同根际泌氧能力的水稻品种研究根际微生物调控As的氧化还原过程进而改变对As吸收的影响,发现As(III)氧化细菌和As(V)还原细菌在水稻根际共存,它们的相对活性决定了As的动力学过程。在水稻根际,As(III)的氧化细菌比As(V)的还原细菌丰度更高,在根际有氧条件下,As(III)的氧化使得As在水稻根系和根际土壤固存,减少了水稻对As的吸收^[61]。此外,在砷甲基化过程的研究中,新近研究表明,向土壤中添加有机质不仅可以显著改变影响As甲基化和挥发的生物因素,还能改变非生物因素,以促进砷的甲基化及挥发^[62]。Zhao等人研究了土壤中砷的甲基化与微生物砷甲基转移酶基因(*arsM*)丰度和多样性的关系,结果表明,微生物的*arsM*的拷贝数与土壤pH值呈正相关;然而,土壤孔隙水中的甲基砷,与土壤pH值或*arsM*的拷贝数呈负相关,与可溶性有机碳呈正相关^[63]。从生物地球化学循环的角度看,砷的甲基化会促进砷的挥发。Jia等人发现砷的挥发主要来自土壤,水稻植株的贡献很小^[64]。由此看来,土壤砷的挥发量较小,但是不同土壤的变异较大,反应了土壤砷甲基化能力的差别。Ma等人研究了不同农艺措施对稻粒中砷积累的影响,发现土壤连续淹水和添加秸秆会显著提高稻粒中砷的浓度,特别是甲基砷,而且还会提高土壤中*arsM*的丰度^[65]。

在有机污染控制方面,基于生物电化学理论的可还原有机污染物微生物厌氧转化

与降解机制是近年来研究最活跃的方向。这部分研究主要涉及前面生物电化学理论介绍中已涉及的氯代有机污染物在厌氧环境中的还原转化及其与微生物异化铁还原的偶联关系,以及还原转化过程中受到的电子供体、电子受体和电子穿梭体的调控作用与机制,在此不再累述。此外,由于土壤胶体颗粒小到纳米尺度时量子效应、局域性、表面及界面效应将发生质变,从纳米尺度上结合常规XRD、FTIR、SEM、TEM等分析手段开展土壤胶体对疏水性有机污染物界面增溶和迁移的研究得到迅速发展^[66,67]。如通过从地带性土壤中提取纳米胶体颗粒,研究了其对菲的增溶效应和界面迁移行为的影响,结果表明,土壤中的纳米胶体对菲的增溶作用主要基于其自身性质及其稳定性,土壤中纳米胶体在浓度低、处于分散而稳定的状态时,纳米胶体的颗粒粒径、有机组分的含量及组成等自身因素成为影响其对菲增溶与迁移作用的关键,粒径越小、表面越大、且有机组分含量越高的纳米胶体对菲的增溶和迁移作用越大。但当纳米胶体浓度上升达到且超过一定团聚程度时,其对菲的增溶和迁移作用开始减弱,并且随纳米胶体团聚程度的进一步加剧而逐渐减弱至趋于平衡^[68]。另外,还有涉及电动修复的研究。如Fan等人对PCBs污染的土壤进行电动修复,研究时发现CA-720活化剂能部分溶解土壤中的PCBs,并使其移向阴极;过硫酸盐能顺利从阴极移向阳极,PCBs的最高降解率可以达到38%^[69]。

全球气候变暖后国际上对将农业废弃物制成生物炭施用于土壤作为农业增汇减排的一种关键途径的呼声越来越高。由于特殊的表面化学性质和孔隙结构特征,添加到土壤中的生物炭势必对土壤中调控物质和元素生物有效性的吸附-解吸关键界面过

程产生深远的影响。因此,近年来以生物炭为研究介质的土壤污染控制化学研究成为备受关注的重点之一,特别是生物炭添加对土壤中典型污染物吸附影响的研究报道层出不穷。如在重金属污染控制方面,新近研究表明,稻草秸秆生物炭在酸性条件下可以提高Pb(II)在可变电荷土壤表面的吸附,且主要增加非静电吸附^[70]。在重金属污染的老成土中,添加秸秆生物炭可以有效固定Cu(II)和Pb(II),其中可氧化态和可还原态显著增加,而对于Cd(II)的固定较弱^[71]。Pan等人直接利用生物炭吸附酸性溶液中Cr(III),发现其吸附机理主要与生物炭表面官能团结合以及Cr(III)的水解反应有关,而静电吸附的贡献率不及5%^[72]。Meng等人利用猪粪生物炭吸附水溶液中的Cu(II),XRD表明Cu(II)的吸附位点主要是硅酸盐和磷酸盐颗粒,在吸附效果上,经过84天厌氧发酵的猪粪在400℃裂解产生的生物炭对Cu(II)的吸附效果最好^[73, 74]。不仅是生物炭,新近研究还发现了改性纳米黑碳(MBC)对Cu(II)和Cd(II)有强的吸附作用,且MBC对Cu(II)的吸附能力大于Cd(II)^[75]。在有机污染控制方面,Wang等人研究生物炭添加对地带性土壤吸附菲的影响时,发现生物炭的添加大大增加了土壤对菲的吸附能力,随生物炭添加量的增加,生物炭对土壤吸附菲的贡献率增加,导致主导菲整体吸附特性的吸附介质由土壤向生物炭转变,并且,对于大部分供试土壤,随生物炭添加比例的增大,菲在土壤中吸附的非线性逐渐增强^[76]。Wang等人研究发现,腐殖酸和重金属离子的共存会提高生物炭对PCBs的吸附^[77]。

最近五年,由病原菌等有害生物污染导致的公众事件频发,对食品安全和人体健康造成重大影响,致使土壤化学工作者开始关注土壤生物污染控制的研究,侧重从病原菌在土壤中的存活动态与机制展开,选取的研究对象主要是有害微生物大肠杆菌 *E. coli* O₁₅₇:H₇。Yao等人最新研究结果表明,随大棚设施年限增长,蔬菜土壤中大肠杆

菌 O₁₅₇:H₇ 的存活时间有所延长,由此增大了大肠杆菌 O₁₅₇:H₇ 的污染风险。露天蔬菜土壤中大肠杆菌 O₁₅₇:H₇ 衰减的速率最快,存活时间为17.8天。蔬菜土壤中大肠杆菌 O₁₅₇:H₇ 衰减的速率随设施年限增长而降低,存活时间最长达22.8天^[78]。磷脂脂肪酸分析(PLFA)结果进一步表明,土著微生物与大肠杆菌 O₁₅₇:H₇ 存活之间存在相互关系。大棚年限不同的蔬菜土壤中大肠杆菌 O₁₅₇:H₇ 存活时间与土壤pH值、有机碳、土壤细菌和真菌PLFA比值有密切关系。而土壤接种大肠杆菌 O₁₅₇:H₇ 培养25天后,土壤中放线菌和真菌的PLFA含量显著降低,革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌的PLFA比值也下降,但土壤微生物中饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸的PLFA比值显著升高^[79]。

4 土壤化学与全球变化

全球变化是21世纪人类可持续发展面临的最严峻挑战之一。引起全球变暖的主要原因是大气中温室气体浓度升高,土壤是地球关键带中最主要的碳库,土壤碳库的微小变化都会显著影响大气的CO₂浓度,土壤中CH₄和N₂O的产生和转化也是全球变化的重要影响因素。因此,新近10年与全球变化相关的土壤化学研究主要以温室气体产生和释放的微生物学过程为侧重点。

在CH₄的产生与释放研究方面,通过应用生物电化学和分子生物学方法,在温室气体产生的电子传递过程研究中取得了一系列重要的进展。Yuan等人揭示了水稻土厌氧产甲烷古菌群落对土壤干湿交替、氧气和硝酸盐胁迫的响应机制,发现氧和硝酸盐对产甲烷古菌的调控作用主要发生在功能基因的转录水平^[80-82]。Ma等人阐明了干湿交替过程导致土壤氧化还原过程变化并促进CH₄氧化过程的机制^[83-86]。Li等人研究了在水稻土中,互养丁酸盐氧化和CH₄产生中直接种间电子转移的影响,结果表明,存在纳米Fe₃O₄会显著促进产生CH₄,并且随纳米Fe₃O₄浓度升高,促进作用越强,这是由于纳米Fe₃O₄可以紧密结合在细胞表面,并桥接细胞之间的联系。但在纳米Fe₃O₄表面包被



绝缘体 SiO_2 , 促进作用就会消失^[87]。

在 N_2O 的产生与释放方面, Lan 等人利用水稻土进行 ^{15}N 稀释培养试验研究硝化抑制剂双氰胺(DCD)对总 N 转化率和 N_2O 排放的影响, 结果表明, DCD 可以有效抑制总 N 硝化作用, N_2O 排放较少, 但对 N 的矿化和固定并无影响^[88]。Cai 等人研究了大气中 SO_2 的沉降对土壤中 NO 和 N_2O 释放的刺激作用。他们的实验表明, 在中国湿润亚热带地区, SO_2 对土壤中 NO 和 N_2O 释放有持续刺激作用, 但是由 SO_2 造成的土壤酸化并不是刺激 NO 和 N_2O 释放的唯一原因。利用 ^{15}N 示踪技术, 发现 N_2O 的释放来自于反硝化作用或异养固氮作用, 而不是自养硝化作用, 所以 SO_2 的刺激作用主要发生在酸性土壤和淹水土壤中^[89]。

此外, 在 CO_2 的产生与释放方面, 研究工作重点围绕土壤固碳、结合土壤有机碳矿化的激发效应展开。如 Lu 等人研究了玉米秸秆生物炭对砂壤土原有有机质分解的影响, 结果表明, 施用氮素会显著提高土壤总 CO_2 排放量, 施用生物炭则不会显著影响土壤总 CO_2 排放量, 但生物炭会一直抑制原有 SOC 的分解, 减少原有 SOC 的 CO_2 排放量, 即负激发效应^[90]。Luo 等人研究表明, 生物炭添加后对土壤有机碳矿化的激发效应随制备生物炭热解温度的升高而降低, 同时, 生物炭的激发效应比制备等量生物炭的新鲜有机质的激发效应显著减弱^[91]。

5 展望

土壤化学的本质主要通过微观原子和分子尺度上矿物、有机质、微生物及三者之间相互作用调控下的地球关键带中根-土和土-水界面反应的物理化学与热力学、生物电化学以及动力学多个层面体现。土壤生物学的迅猛发展, 开启了以地球关键带中关键土壤界面反应与过程研究为侧重点和前

沿的土壤化学研究新篇章。但由于土壤是一个复杂的多相体系, 现有研究对微观机制的揭示还存在不足和局限。未来研究应立足于现代土壤学与生物学、环境科学、化学以及地质学等多学科的交叉与渗透, 特别是与生物学的交叉与联合攻关, 借助新兴技术手段, 侧重于土壤中矿物和有机质这两大关键组分在土壤微生物参与下的交互作用, 坚持宏观与微观相结合, 注重量化和原位监测, 立足于纳米相微观尺度分子水平上物质相互作用, 全面观察与研究土壤中由微生物驱动的物质循环过程与机理, 围绕矿物-有机质-微生物相互作用的微生物-化学耦合机制, 着重从以下几个重点方向开展后续研究。

(1) 矿物和有机质交互影响下微生物(含生物活性分子)主导的土壤界面过程与分子机制。微生物或微生物代谢活动产生的生物活性分子对土壤矿物/有机质调控的界面物理化学和生物电化学反应与过程存在深刻的影响, 开展矿物-有机质-微生物(含生物活性分子)交互作用影响下生源要素和污染物质在土壤中的界面反应与分子机制的研究, 探讨这些反应在养分循环、污染物转化和温室气体排放等关键生物地球化学过程中的调控作用, 是未来研究需要继续关注重点。主要包括: 通过微生物及其胞外聚合物、有机质和矿物表面性质的表征, 量化微生物(含生物活性分子)、有机质、矿物各组分在土壤界面吸附解吸过程中的贡献; 基于对土壤氧化还原反应驱动者(微生物)的认识和发掘, 以及对土壤中关键氧化还原活性物质(矿物、腐殖质)的化学和电化学性质及转化机制的解析, 阐明土壤微生物与固相矿物和有机质之间的胞外电子传递机制, 以及与电子传递过程耦合的离子传输和转移、氧化还原等反应与过程。

(2) 纳米尺度原子及分子水平上土壤胶体特性及其调控的界面反应过程与机制。由于传统土壤学对土壤颗粒大小的尺度分级单位最小到微米级,致使已有对土壤胶体特性及其表面和界面效应的认知也局限在微米尺度上。随着近年来纳米技术的日新月异,从纳米尺度原子及分子水平上开展土壤胶体特性及其调控的界面反应过程与机制认知的研究成为可能,将是未来研究的热点。

(3) 生物源物质(含生物膜、生物炭等)对土壤界面反应过程中生源要素和污染物质形态转化(离子、分子或自由基)的调控作用与分子机制。生物源物质深刻影响着土壤肥力本质的发挥和土壤的环境质量。相关生物膜形成过程,以及生物炭作为土壤改良剂的外源添加,对土壤矿物-有机质-微生物互作界面上生源要素和污染物质的释放、转化和有效性的影响等机制的阐明,是提升土壤肥力水平、进行污染土壤修复的重要基础。

(4) 微观尺度上土-水界面(纳米尺度)和根-土界面(毫米尺度)中界面反应过程与机制的原位动态监测技术和方法。许多常规物理化学分析技术和表征方法在用于微观尺度研究中面临很多困难,有待逐步摸索和解决。实验室模拟研究如何扩展到野外和田间,发展土-水界面(纳米尺度)和根-土界面(毫米尺度)上土壤矿物-有机质-微生物互作的界面反应过程与机制的原位观测和研究方法也是未来研究的重要课题。

(5) 国际现代物理学、化学以及生物学技术的创新、空间分辨力与灵敏度的提高,使微观尺度上表征地球关键带土-水界面和根-土界面中矿物-有机质-微生物相互作用的物理化学与生物化学过程及其界面反应机制成为可能。未来研究更需要依托技术的创新,强调将常规的物理化学、电化学、生物化学和分子生物学研究方法与现代先进仪器分析技术(如原子力显微镜、扫描隧道显微镜、扫描电子显微镜以及激光共聚焦显微镜等显微技术;傅里叶转换红外光谱、X-射线光电子能谱、基

于同步辐射的X-射线吸收光谱、气/液相色谱、同位素比率质谱等谱学技术;核磁共振技术;高精度微量热技术;以及基于高通量测序的宏基因组学和蛋白组学等微生物基因组学技术)整合起来,对矿物-有机质-微生物相互作用调控下的土壤界面反应过程进行物质形貌观察和形态鉴定、热力学和动力学表征、胞外电子传递机制解析,以及物质间作用力、功能团与原子配位分析等,以重点解答土壤矿物-有机质-微生物相互作用的物理化学与热力学、微生物-矿物-有机质间的电子传递机制与动力学等土壤化学发展战略研究领域内的关键科学问题。地球关键带中发生的微观矿物颗粒-有机质在土壤微生物活动下的土-水和根-土界面间的物理化学反应过程,涉及到微生物学、土壤化学、胶体化学、矿物学、物理学等多个领域,如能联合不同学科领域的科学家进行协作,可望使这方面的研究迈上新的台阶,取得更加丰硕的成果。

参考文献

- 1 徐建明, 蒋新, 刘凡, 等. 中国土壤化学的研究与展望. 土壤学报, 2008, (5): 817-829.
- 2 Xu J M, Huang P M. Molecular environmental soil science at the interfaces in the earth's critical zone. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2009, 1-20.
- 3 Xu J M, Sparks D L. Molecular environmental soil science. Netherlands: Springer, 2013.
- 4 US National CZO. The Critical Zone. [2015-04-15]. <http://critical-zone.org/national/research/the-critical-zone-1national/>.
- 5 Xu J M, Tang C X, He J Z. Molecular environmental soil science at the interfaces in the earth's critical zone. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10(5): 797-798.
- 6 Liu X M, Li H, Li R, et al. Strong non-classical induction forces in ion-surface interactions: general origin of Hofmeister effects. Scientific Reports, 2014, 4, DOI:10.1038/srep05047.
- 7 Liu X M, Yang G, Li H, et al. Observation of significant steric, valence and polarization effects and their interplay: a modified theory for electric double layers. RSC Advances, 2014, 4(3): 1189-1192.
- 8 Liu X M, Li H, Du W, et al. Hofmeister effects on cation exchange



equilibrium: quantification of ion exchange selectivity. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(12): 6245-6251.

9 Liu X M, Li H, Li R, et al. A new model for cation exchange equilibrium considering the electrostatic field of charged particles. Journal of Soils and Sediments, 2012, 12(7): 1019-1029.

10 Tian R, Li H, Zhu H L, et al. Ca^{2+} and Cu^{2+} induced aggregation of variably charged soil particles: a comparative study. Soil Science Society of America Journal, 2013, 77(3): 774-781.

11 Tian R, Yang G, Li H, et al. Activation energies of colloidal particle aggregation: towards a quantitative characterization of specific ion effects. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(19): 8828-8836.

12 宋长青, 吴金水, 陆雅海, 等. 中国土壤微生物学研究 10 年回顾. 地球科学进展, 2013, 28(10): 1087-1105.

13 Xu Y, He Y, Feng X L, et al. Enhanced abiotic and biotic contributions to dechlorination of pentachlorophenol during Fe(III) reduction by an iron-reducing bacterium *Clostridium beijerinckii* Z. Science of the Total Environment, 2014, 473: 215-223.

14 Chen M J, Shih K M, Hu M, et al. Biostimulation of indigenous microbial communities for anaerobic transformation of pentachlorophenol in paddy soils of southern China. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(12): 2967-2975.

15 Liu Y, Li F B, Xia W, et al. Association between ferrous iron accumulation and pentachlorophenol degradation at the paddy soil-water interface in the presence of exogenous low-molecular-weight dissolved organic carbon. Chemosphere, 2013, 91(11): 1547-1555.

16 Chen M J, Cao F, Li F B, et al. Anaerobic transformation of DDT related to iron(III) reduction and microbial community structure in paddy soils. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(9): 2224-2233.

17 Lin J J, Xu Y, Brookes P C, et al. Spatial and temporal variations in pentachlorophenol dissipation at the aero-

bic-anaerobic interfaces of flooded paddy soils. Environmental Pollution, 2013, 178: 433-440.

18 Lin J J, He Y, Xu J M. Changing redox potential by controlling soil moisture and addition of inorganic oxidants to dissipate pentachlorophenol in different soils. Environmental Pollution, 2012, 170: 260-267.

19 Lin J J, He Y, Xu J M, et al. Vertical profiles of pentachlorophenol and the microbial community in a paddy soil: influence of electron donors and acceptors. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(41): 9974-9981.

20 Xu Y, He Y, Zhang Q, et al. Coupling between pentachlorophenol dechlorination and soil redox as revealed by stable carbon isotope, microbial community structure, and biogeochemical data. Environmental Science & Technology, 2015, 49(9): 5425-5433.

21 Liu T X, Zhang W, Li X M, et al. Kinetics of competitive reduction of nitrate and iron oxides by HS01. Soil Science Society of America Journal, 2014, 78(6): 1903-1912.

22 Feng C H, Li F B, Mai H J, et al. Bio-electro-Fenton process driven by microbial fuel cell for wastewater treatment. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5): 1875-1880.

23 Feng C H, Ma L, Li F B, et al. A polypyrrole/anthraquinone-2,6-disulphonic disodium salt (PPy/AQDS)-modified anode to improve performance of microbial fuel cells. Biosensors & Bioelectronics, 2010, 25(6): 1516-1520.

24 Liu L, Li F B, Feng C H, et al. Microbial fuel cell with an azo-dye-feeding cathode. Applied Microbiology and Biotechnology, 2009, 85(1): 175-183.

25 Borch T, Kretzschmar R, Kappler A, et al. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. Environmental Science & Technology, 2010, 44(1): 15-23.

26 Churchman G J. The philosophical status of soil science. Geoderma, 2010, 157(3-4): 214-221.

27 荣兴民, 黄巧云, 陈雯莉, 等. 土壤矿物与微生物相互作用的机理及其环境效应. 生态学报, 2008(01): 376-387.

- 28 荣兴民, 黄巧云, 陈雯莉, 等. 细菌在两种土壤矿物表面吸附的热力学分析. 土壤学报, 2011(02):331-337.
- 29 Hong Z, Rong X M, Cai P, et al. Initial adhesion of *Bacillus subtilis* on soil minerals as related to their surface properties. European Journal of Soil Science, 2012, 63(4):457-466.
- 30 Cao Y Y, Wei X, Cai P, et al. Preferential adsorption of extracellular polymeric substances from bacteria on clay minerals and iron oxide. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011, 83(1):122-127.
- 31 Rong X M, Huang Q Y, He X M, et al. Interaction of *Pseudomonas putida* with kaolinite and montmorillonite: a combination study by equilibrium adsorption, ITC, SEM and FTIR. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008, 64(1):49-55.
- 32 Rong X M, Chen W L, Huang Q Y, et al. *Pseudomonas putida* adhesion to goethite: studied by equilibrium adsorption, SEM, FTIR and ITC. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2010, 80(1):79-85.
- 33 徐建明, 何艳. 根-土界面的微生态过程与有机污染物的环境行为研究. 土壤, 2006(04):353-358.
- 34 He Y, Xu J M, Tang C X, et al. Facilitation of pentachlorophenol degradation in the rhizosphere of ryegrass (*Lolium perenne* L.). Soil Biology & Biochemistry, 2005, 37(11):2017-2024.
- 35 He Y, Xu J M, Lv X F, et al. Does the depletion of pentachlorophenol in root-soil interface follow a simple linear dependence on the distance to root surfaces? Soil Biology & Biochemistry, 2009, 41(9):1807-1813.
- 36 He Y, Xu J M, Ma Z H, et al. Profiling of PLFA: implications for nonlinear spatial gradient of PCP degradation in the vicinity of *Lolium perenne* L. roots. Soil Biology & Biochemistry, 2007, 39(5):1121-1129.
- 37 何艳, 徐建明, 李兆君. 有机污染物根际胁迫及根际修复研究进展. 土壤通报, 2004, 35(5):658-662.
- 38 何艳, 徐建明, 汪海珍, 等. 五氯酚(PCP)污染土壤模拟根际的修复. 中国环境科学, 2005, 25(5):602-606.
- 39 Ma B, Chen H H, He Y, et al. Evaluation of toxicity risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in crops rhizosphere of contaminated field with sequential extraction. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10(5):955-963.
- 40 Ma B, Chen H H, Xu M M, et al. Quantitative structure-activity relationship (QSAR) models for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) dissipation in rhizosphere based on molecular structure and effect size. Environmental Pollution, 2010, 158(8):2773-2777.
- 41 Ma B, He Y, Chen H H, et al. Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the rhizosphere: synthesis through meta-analysis. Environmental Pollution, 2010, 158(3):855-861.
- 42 Ma B, Wang J J, Xu M M, et al. Evaluation of dissipation gradients of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice rhizosphere utilizing a sequential extraction procedure. Environmental Pollution, 2012, 162:413-421.
- 43 Ma B, Xu M M, Wang J J, et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on *Rhizopus oryzae* cell walls: application of cosolvent models for validating the cell wall-water partition coefficient. Bioresource Technology, 2011, 102(22):10542-10547.
- 44 Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands. Science, 2010, 327(5968):1008-1010.
- 45 Zhou J, Xia F, Liu X M, et al. Effects of nitrogen fertilizer on the acidification of two typical acid soils in south China. Journal of Soils and Sediments, 2014, 14(2):415-422.
- 46 Li J Y, Xu R K. Inhibition of acidification of kaolinite and an Alfisol subsoil by iron oxides through electrical double-layer interaction. Soil Science, 2013, 178(1):37-45.
- 47 Li J Y, Xu R K. Inhibition of acidification of kaolinite and an Alfisol by aluminum oxides through electrical double-layer interaction and coating. European Journal of Soil Science, 2013, 64(1):110-120.
- 48 Yuan J H, Xu R K. Effects of biochars generated from crop residues on chemical properties of acid soils from tropical and subtropical China. Soil Research, 2012, 50(7):570.
- 49 Xu R K, Zhao A Z, Yuan J H, et al. pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars. Journal of Soils and Sediments, 2012, 12(4):494-502.
- 50 Dai Z M, Meng J, Muhammad N, et al. The potential feasibility for soil improvement, based on the properties of biochars pyrolyzed from different feedstocks. Journal of Soils and Sediments, 2013, 13



(6):989-1000.

51 Dai Z M, Li R B, Muhammad N, et al. Principle component and hierarchical cluster analysis of soil properties following biochar incorporation. *Soil Science Society of America Journal*, 2014, 78(1):205-213.

52 Dai Z M, Wang Y N, Muhammad N, et al. The effects and mechanisms of soil acidity changes, following incorporation of biochars in three soils differing in initial pH. *Soil Science Society of America Journal*, 2014, 78(5):1606-1614.

53 李凯, 窦森, 韩晓增, 等. 长期施肥对黑土团聚体中腐殖物质组成的影响. *土壤学报*, 2010(03):579-583.

54 仇建飞, 窦森, 邵晨, 等. 添加玉米秸秆培养对土壤团聚体胡敏酸数量和结构特征的影响. *土壤学报*, 2011(04):781-787.

55 窦森, 郝翔翔. 黑土团聚体与颗粒中碳、氮含量及腐殖质组成的比较. *中国农业科学*, 2013(05):970-977.

56 杨翔宇, 林学巍, 窦森. 不同氧气条件对玉米秸秆在土壤中腐殖化的影响. *东北林业大学学报*, 2013(01):106-108.

57 He Y, Chen C R, Xu Z H, et al. Assessing management impacts on soil organic matter quality in subtropical Australian forests using physical and chemical fractionation as well as C-13 NMR spectroscopy. *Soil Biology & Biochemistry*, 2009, 41(3):640-650.

58 He Y, Xu Z H, Chen C R, et al. Using light fraction and macroaggregate associated organic matters as early indicators for management-induced changes in soil chemical and biological properties in adjacent native and plantation forests of subtropical Australia. *Geoderma*, 2008, 147(3):116-125.

59 He Y, Ding N, Shi J C, et al. Profiling of microbial PLFAs: implications for interspecific interactions due to intercropping which increase phosphorus uptake in phosphorus limited acidic soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 2013, 57:625-634.

60 王兆苏, 王新军, 陈学萍, 等. 微生物铁氧化作用对砷迁

移转化的影响. *环境科学学报*, 2011, 31(2):328-333.

61 Jia Y, Huang H, Chen Z, et al. Arsenic uptake by rice is influenced by microbe-mediated arsenic redox changes in the rhizosphere. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(2):1001-1007.

62 Huang H, Jia Y, Sun G X, et al. Arsenic speciation and volatilization from flooded paddy soils amended with different organic matters. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(4):2163-2168.

63 Zhao F J, Harris E, Yan J, et al. Arsenic methylation in soils and its relationship with microbial arsM abundance and diversity, and as speciation in rice. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13):7147-7154.

64 Jia Y, Huang H, Sun G X, et al. Pathways and relative contributions to arsenic volatilization from rice plants and paddy soil. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(15):8090-8096.

65 Ma R, Shen J L, Wu J S, et al. Impact of agronomic practices on arsenic accumulation and speciation in rice grain. *Environmental Pollution*, 2014, 194:217-223.

66 Zeng F F, He Y, Lian Z H, et al. The impact of solution chemistry of electrolyte on the sorption of pentachlorophenol and phenanthrene by natural hematite nanoparticles. *Science of the Total Environment*, 2014, 466:577-585.

67 Xu J M, Wu J J, He Y. Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment. Hangzhou: Springer-Verlag GmbH & Zhejiang University Press, 2012, 409-430.

68 Li W Y, Zhu X Y, He Y, et al. Enhancement of water solubility and mobility of phenanthrene by natural soil nanoparticles. *Environmental Pollution*, 2013, 176:228-233.

69 Fan G P, Cang L, Fang G D, et al. Surfactant and oxidant enhanced electrokinetic remediation of a PCBs polluted soil. *Separation and Purification Technology*, 2014, 123:106-113.

70 Jiang T Y, Jiang J, Xu R K, et al. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. *Chemosphere*, 2012, 89(3):249-256.

- 71 Jiang J, Xu R K, Jiang T Y, et al. Immobilization of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 229: 145-150.
- 72 Pan J J, Jiang J, Xu R K. Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. *Journal of Environmental Sciences—China*, 2013, 25(10): 1957-1965.
- 73 Meng J, Wang L L, Liu X M, et al. Physicochemical properties of biochar produced from aerobically composted swine manure and its potential use as an environmental amendment. *Bioresource Technology*, 2013, 142: 641-646.
- 74 Meng J, Feng X L, Dai Z M, et al. Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto biochar derived from swine manure. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(11): 7035-7046.
- 75 成杰民, 王汉卫, 周东美. Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 在改性纳米黑碳表面上的吸附-解吸. *环境科学研究*, 2011(12): 1409-1415.
- 76 Wang P, Zhou J, Zhang J, et al. Soil-water interfacial adsorption of phenanthrene along a Chinese climatic gradient of soils with and without the addition of black carbon. *Science of the Total Environment*, 2013, 444: 543-551.
- 77 Wang Y, Wang L, Fang G D, et al. Enhanced PCBs sorption on biochars as affected by environmental factors: humic acid and metal cations. *Environmental Pollution*, 2013, 172: 86-93.
- 78 Yao Z Y, Wei G, Wang H Z, et al. Survival of *Escherichia coli* O₁₅₇:H₇ in soils from vegetable fields with different cultivation patterns. *Applied & Environmental Microbiology*, 2013, 79(5): 1755-1756.
- 79 Yao Z Y, Wang H Z, Wu L S, et al. Interaction between the microbial community and invading *Escherichia coli* O₁₅₇:H₇ in soils from vegetable fields. *Applied & Environmental Microbiology*, 2014, 80(1): 70-76.
- 80 Yuan Y L, Conrad R, Lu Y H. Responses of methanogenic archaeal community to oxygen exposure in rice field soil. *Environmental Microbiology Reports*, 2009, 1(5): 347-354.
- 81 Yuan Y L, Conrad R, Lu Y H. Transcriptional response of methanogen mcrA genes to oxygen exposure of rice field soil. *Environmental Microbiology Reports*, 2011, 3(3): 320-328.
- 82 Yuan Q, Lu Y H. Response of methanogenic archaeal community to nitrate addition in rice field soil. *Environmental Microbiology Reports*, 2009, 1(5): 362-369.
- 83 Ma K, Qiu Q F, Lu Y H. Microbial mechanism for rice variety control on methane emission from rice field soil. *Global Change Biology*, 2010, 16(11): 3085-3095.
- 84 Ma K, Lu Y H. Regulation of microbial methane production and oxidation by intermittent drainage in rice field soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 2011, 75(3): 446-456.
- 85 Ma K, Conrad R, Lu Y H. Responses of methanogen mcrA genes and their transcripts to an alternate dry/wet cycle of paddy field soil. *Applied & Environmental Microbiology*, 2012, 78(2): 445-454.
- 86 Ma K, Conrad R, Lu Y H. Dry/wet cycles change the activity and population dynamics of methanotrophs in rice field soil. *Applied & Environmental Microbiology*, 2013, 79(16): 4932-4939.
- 87 Li H J, Chang J L, Liu P F, et al. Direct interspecies electron transfer accelerates syntrophic oxidation of butyrate in paddy soil enrichments. *Environmental Microbiology*, 2015, 17(5): 1533-1547.
- 88 Lan T, Han Y, Roelcke M, et al. Effects of the nitrification inhibitor dicyandiamide (DCD) on gross N transformation rates and mitigating N₂O emission in paddy soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 2013, 67: 174-182.
- 89 Cai Z C, Zhang J B, Zhu T B, et al. Stimulation of NO and N₂O emissions from soils by SO₂ deposition. *Global Change Biology*, 2012, 18(7): 2280-2291.
- 90 Lu W W, Ding W X, Zhang J H, et al. Biochar suppressed the decomposition of organic carbon in a cultivated sandy loam soil: a negative priming effect. *Global Change Biology*, 2014, 20: 12-21.
- 91 Luo Y, Durenkamp M, De Nobili M, et al. Short term soil priming effects and the mineralisation of biochar following its incorporation to soils of different pH. *Soil Biology & Biochemistry*, 2011, 43(11): 2304-2314.

Development and Perspective of Soil Chemistry Science in China

Xu Jianming He Yan Xu Baile

(College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract In 2015, the International Year of Soils(IYS), a historical review on soil chemistry research provides scientific basis for the long-term development of soil science in the new era. Based on the literature review of the characteristics, current status, and advances of recent studies in soil chemistry science. It also provides prospects on the future development trends in this area and priorities. The conclusion is that macro-monitoring on soil needs to be based on the understanding of soil microscopic mechanism. After the concept of “earth’s critical zone” was raised, the great progress made in understanding in-situ observation at atom and molecular scale, lays the foundation for the rapid development in soil chemistry research in the most recent decade. The cross-disciplinary integration between soil science and biology, environmental science, chemistry, geology, etc., especially biology, further developed and expanded the academic field of traditional soil chemistry, facilitating the formation and development of new theories in the earth’s critical zone.

Keywords soil chemistry, earth’s critical zone, fertility improvement, pollution control, global change



徐建明 浙江大学土水资源与环境研究所所长、教授, 教育部长江学者特聘教授, 国家杰出青年科学基金获得者, 国家级首批“新世纪百千万人才工程”, 全国农业科研杰出人才, 中国土壤学会副理事长, 长期致力于土壤化学与生物化学、土壤环境质量与食物安全等领域研究, 发表SCI检索论文154篇, 出版中、英文著作各3部。E-mail: jmxu@zju.edu.cn

Xu Jianming, Director and Professor of the Institute of Soil and Water Resources & Environmental Science, Zhejiang University. He is also a China Yangtze River Special Appointed Professor, Winner for the National Foundation for Distinguished Young Scholars of China, Winner for National Hundred-Thousand-Ten Thousand Talent Program in New Century of China, National Agricultural Research Outstanding Talents of China, and Vice-president of Soil Science Society of China. He has focused on research on soil chemistry, biochemistry, soil environmental quality and food safety for more than 30 years. So far he has published 154 papers in SCI journals and 6 books(3 Chinese, 3 English). E-mail: jmxu@zju.edu.cn

中国科学院