

南方典型水稻土长期试验下有机碳积累机制研究

IV. 颗粒有机质热裂解-气相-质谱法分子结构初步表征*

周萍^{1,2} 潘根兴^{1†} Alessandro Piccolo² Riccardo Spaccini²

(1 南京农业大学农业资源与生态环境研究所, 南京 210095)

(2 Department of Agrochemistry, University of Napoli Federico II, Portici (Na), 80055, Italy)

摘要 采用热裂解-气相-质谱 (Pyr-TMAH-GC/MS) 技术对长期不同施肥处理下太湖地区黄泥土本土壤及水稳性团聚体中颗粒有机碳 (POC) 的化学组分进行了研究。结果表明, POC 的热裂解产物主要来源于脂肪族化合物和木质素类化合物。木质素类化合物主要以愈疮木基丙烷 (G) 和 *p*-羟苯基 (P) 两种木质素单体为主, 从而揭示黄泥土 POC 积累中草本植物 (水稻、油菜的残茬和秸秆) 的输入贡献。脂肪族化合物主要为 C₈-C₃₀ 脂肪族甲基酯 (FAMES), 且大多为偶数碳结构。施肥改变了各裂解产物在本地土壤和水稳性团聚体中的分布, 从而使得不同施肥处理下各类化合物对 POC 稳定性的贡献出现了差异。化肥配施猪粪下木质素类化合物以及微生物源的脂肪族化合物均贡献于本地土壤 POC 的积累与稳定, 而化肥配施秸秆下本地土壤 POC 的化学稳定性主要归因于高等植物源化合物的贡献, 其次为微生物源脂肪族化合物。化肥配施有机肥下水稳性团聚体中较高的 POC 主要归因于植物源有机物质的分解贡献。本研究揭示了合理施肥下水稻土中有机碳的化学抗性组分在土壤有机碳积累中的促进作用, 各组分的相对分布差异可指示有机碳积累的不同来源。

关键词 水稻土; 长期试验; 固碳机理; 化学组分; 热化学分解; 气相质谱; 施肥

中图分类号 S152 **文献标识码** A

在过去的十几年里, 土壤有机碳固定的过程和机理以及农业生态系统中土壤有机碳固定的调节因子越来越受到广泛的关注^[1-5]。土壤有机质某些特定分子的化学抗性被认为是有机质稳定性的一个重要机制^[3, 6], 也即土壤有机质的化学结构在碳循环及其稳定性中具有重要的贡献^[7]。鉴于有机质结合状态和降解程度的差异, 农业管理措施不仅影响土壤有机质的数量, 而且也将影响到有机质的化学组成^[8]。作为大气 CO₂ 源和库的功能体现者, 土壤有机质的化学组成已经受到国际土壤学界的广泛关注^[9-10]。而现代有机质化学分析技术是研究农业管理措施下有机质分解的化学特点的关键。魔角自旋交叉极化碳 13-核磁共振 (CPMAS ¹³C-NMR) 和热裂解 (四甲基氰化钠)-气相/质谱 (Pyr-TMAH-GC/MS) 技术在国际上已被广泛应用于有机

质组分的化学成分分析^[7]。

我们之前对黄泥土 POC 的含量分析已经表明, 有机无机肥配施可显著增加 POC 的含量, 并且增加的有机碳主要存在于粗团聚体中, 从而揭示 POC 的粗团聚体物理保护作用^[11-12]。而进一步运用 CPMAS ¹³C-NMR 技术分析黄泥土 POC 的化学结构特征, 我们发现化学抗性的官能团对 POC 在黄泥土中的稳定性积累起着非常重要的作用^[13]。与 CPMAS ¹³C-NMR 对复杂大分子化学结构的总体描述相比, Pyr-TMAH-GC/MS 技术可通过将这些大分子物质降解为较小分子量的化合物从而检测出有机质更为精确的分子结构特征^[14-15]。CPMAS ¹³C-NMR 和 Pyr-TMAH-GC/MS 可提供互补的信息, 这两种方法的结合在有机质化学结构分析中的应用已较为普遍。因此, 在 CPMAS ¹³C-NMR 研究的基础上, 本文

* 国家自然科学基金重点项目 (40830528, 40231016) 和江苏省普通高校研究生科研创新计划项目 (CX07B-188z) 资助

† 通讯作者, E-mail: pangengxing@yahoo.com.cn

作者简介: 周萍 (1982—), 女, 江苏滨海人, 博士, 主要从事土壤有机碳及其组分化学研究。现工作单位: 中国科学院亚热带农业与生态研究所

收稿日期: 2009-09-03; 收到修改稿日期: 2010-05-08

仍然以太湖地区黄泥土为例,应用 Pyr-TMAH-GC/MS 技术对 POC 的化学分子组成进行更为深入的研究,进一步为了解有机碳积累中其化学结构特征及其可能的功能变化提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤样品采自江苏省吴江市金家坝镇的一个长期肥料定位试验站。当地年均气温 16℃,年均降雨量 1 100 mm,属亚热带季风气候。土壤为太湖地区湖积母质发育的典型潴育型水稻土-黄泥土(Typical Fe-accumulic Stagnic Anthrosols)^[16]。该长期定位试验始于 1987 年,具体的试验设计见文献[13, 17]。本研究选择其中的 4 个施肥处理小区,即:无肥区(NF)、化肥区(CF)、化肥与猪粪配施区(CFM)以及化肥与秸秆配施区(CFS)。每个处理 3 次重复,随机排列。具体的土壤采样方法及试验前土壤的基本性质见文献[13]。

1.2 颗粒有机质的分离提取

湿筛法分别提取小于 2 mm、2 ~ 0.25 mm、0.25 ~ 0.053 mm 粒径的水稳性团聚体颗粒^[18]。团聚体和本体土壤中颗粒有机质(POM)的分离根据 Cambardell 等^[19]的方法,分别称取各粒径样品,以土液比为 1:2 的比例(w/v)加入 5 g L⁻¹六偏磷酸钠溶液后以 90 r min⁻¹振荡 18 h,土壤悬液过 0.053 mm 筛,并反复用蒸馏水冲洗。所提取的颗粒物在 60℃ 下烘干 12 h。烘干后的样品用玛瑙研钵充分研磨至细粉末状待用。

1.3 离线式热化学分解

称取 1 g 经玛瑙研钵充分磨细的颗粒物于长方形石英槽中使其分布均匀,用移液枪移取 1 ml 25% 的四甲基铵氢氧化物(TMAH)溶液(溶于甲醇中)均匀湿润样品,以缓和的氮气流吹干 10 min,然后将样品放入 Pyrex 裂解炉(50 cm × 3.5 cm i. d.) (Barnstead Thermolyne, USA)中加热至 400℃ 并保持 30 min,热化学裂解释放的产物被连续的载气流 He₂(100 ml 15 min⁻¹)转移至两个置于冰块中的相互连接的盛氯仿(50 ml)的三角瓶中,然后将氯仿溶液收集在一个圆形烧瓶中并旋转蒸发至干,剩余物再溶于 2 ml 氯仿中并将混合液转移到一个小瓶中,以氮气吹干,再加 0.5 ml 氯仿摇匀备用。

1.4 气相-质谱分析

热裂解产物直接置于 Perkin-Elmer Autosystem

XL 气相色谱、Perkin-Elmer Turbomass Gold 质谱联用仪(Perkin-Elmer, USA)上进行自动分析。分析过程如下:1 μl 样品被自动注射到气相色谱中,该色谱仪连接有分裂模的毛细管注射器(分裂比为 30:1,温度恒定为 250℃)和 Restek Rtx-5MS 熔融石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm i. d., 膜厚度 0.25 μm)。载气为氦气,其流速为 1.8 ml min⁻¹。校准用标准物质为异辛烷八氟萘。柱式加热炉的初始温度设定为 80℃ 并保持 1 min,然后以 4℃ min⁻¹的速度上升至 180℃,再以 10℃ min⁻¹的速度上升至 320℃,并保持 10 min。质谱分光光度计用 tris(perfluoro-heptyl)-s-triazine 校准并在全扫描模式下进行操作,扫描范围为 *m/z* 50-1200,电子冲击离子化能量为 70 eV,扫描速度为 1.0 scan⁻¹。运用 NIST 质谱数据库和软件(NIST 2002, Perkin-Elmer, USA)对产物质谱图进行匹配鉴定,通过裂解产物的质谱与数据库质谱图的详细对比可识别产物名称。

1.5 热裂解产物的参数计算

酸/醛比((Ad/Al)_{c/s})主要通过如下方法计算得到:通过 3, 4-二甲氧基苯甲酸甲基酯 G6(3, 4-dimethoxybenzoic acid, methyl ester)和 3, 4-二甲氧基苯甲醛 G4(3, 4-dimethoxybenzaldehyde)的峰面积比例得到((Ad/Al)_c = G6/G4),通过 3, 4, 5-三甲氧基苯甲酸甲基酯 S6(3, 4, 5-trimethoxy benzoic acid, methyl ester)和 3, 4, 5-三甲氧基苯甲醛 S4(3, 4, 5-trimethoxybenzaldehyde)的峰面积比例得到((Ad/Al)_s = S6/S4)。紫丁香基丙烷(Syringyl)/愈疮木基丙烷(Guaiacyl)(S/G)主要通过 S4-S15 的峰面积之和除以 G4-G15 的峰面积之和得到。

2 结果与分析

2.1 本体土壤颗粒有机碳的 Pyr-TMAH-GC/MS 图谱特征

不同施肥处理下太湖地区黄泥土 POC 的 Pyr-TMAH-GC/MS 产物如图 1 所示。各裂解产物的特征峰所对应的化合物名称列于表 1。因碳水化合物测定的变异较大,这里的分析并不考虑碳水化合物和未知化合物。本文所得太湖地区黄泥土长期不同施肥处理下 POC 裂解产物的种类与文献报道的土壤腐殖酸裂解产物的种类相似^[20-21]。各产物所占的百分比由各自的峰面积除以所有产物的峰面

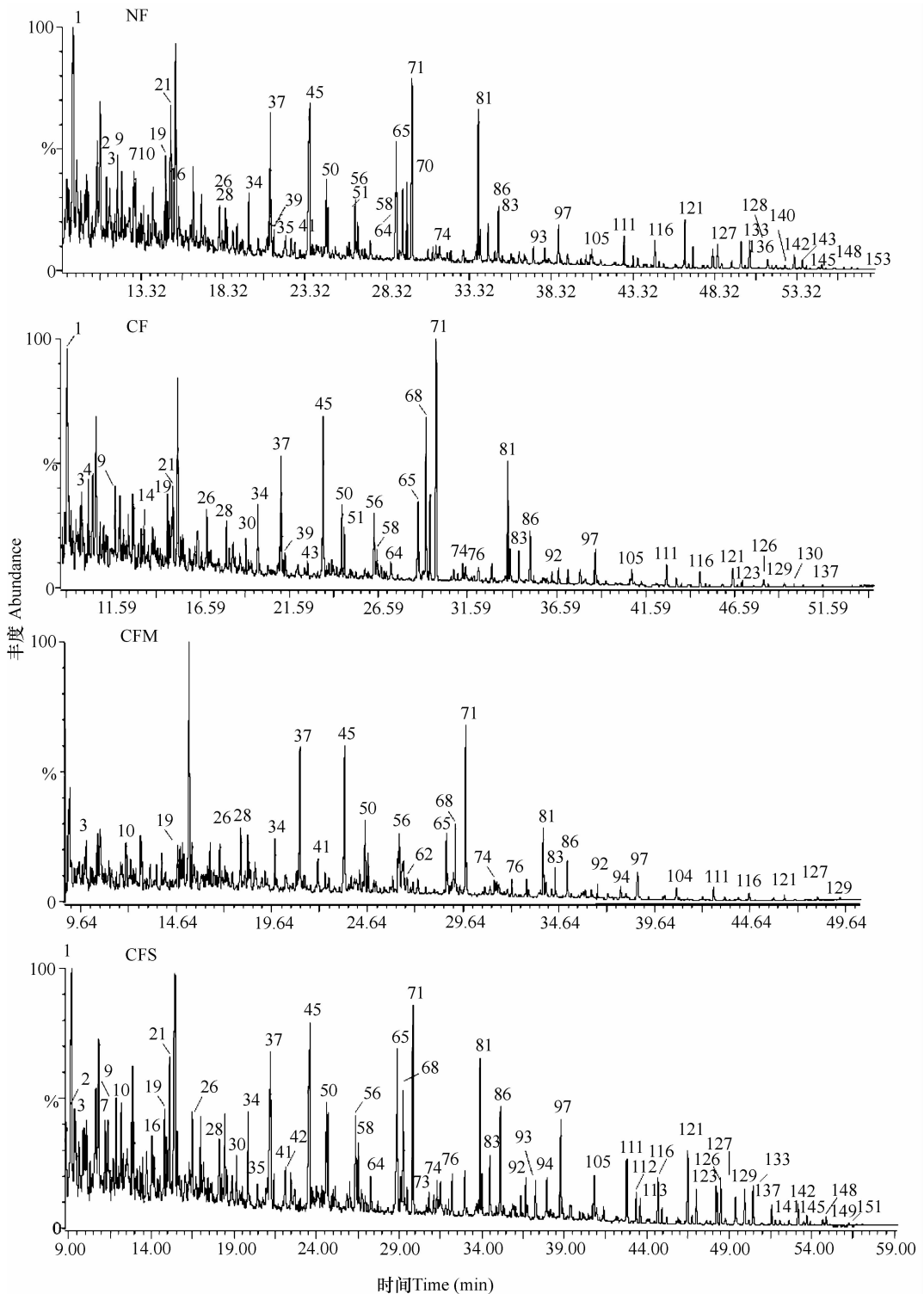


图1 太湖地区黄泥土不同施肥处理下本体土壤颗粒有机碳的热裂解产物图谱(NF:无肥区;CF:化肥区;CFM:化肥与猪粪配施区;CFS:化肥与秸秆配施区)

Fig. 1 Total ion chromatogram of the TMAH thermochemolysis products of POC (NF: no fertilizer application; CF: chemical fertilizer only; CFM: chemical fertilizer plus pig manure; CFS: chemical fertilizer plus rice straw return)

积总和得到。总体而言,POC 的热裂解产物以木质素类化合物和脂肪族化合物为主,只检测到少量的杂环 N 化合物(峰 5、6、8、10、22、27、31 和 49)和甾醇(峰 136、140、143、145、147、148、149 和 153,主要为植物源的四环三萜类化合物)。

木质素类化合物主要包括愈疮木基丙烷(guaiacyl: G1-G14, G17, G18), *p*-羟苯基(*p*-hydroxyphenyl: P3-P6, P18)和紫丁香基丙烷(syringyl: S1, S4, S6, S7, S11, S14, S15)单体,其中以 3,4-二甲氧基苯乙烯(3,4-dimethoxystyrene, P3)、2-丙烯酸-3-(4-甲氧基苯基)甲基酯(2-propenoic acid-3-(4-methoxyphenyl), methyl ester, P18)、3,4-二甲氧基苯甲酸甲基酯(3,4-dimethoxy benzoic

acid, methyl ester, G6)和 2-丙烯酸-3-(3,4-二甲氧基苯基)甲基酯(2-propenoic acid-3-(3,4-dimethoxyphenyl), methyl ester, G18)为最多。由表 2 可见,POC 中源于木质素的化合物主要为 G 和 P,其相对含量分别为 16%~22% 和 13%~24%,并分别占到木质素总量的 34%~52% 和 30%~54%,而 S 的相对含量仅有 4%~8%,只占到木质素总量的 10%~18%,远低于 G 和 P。 $(Ad/Al)_{G/S}$ 和 S/G 一般作为表征土壤中木质素类化合物氧化程度的指标^[22-23]。除了化肥配施猪粪下 $(Ad/Al)_s$ 较高外,各施肥处理下 S/G 、 $(Ad/Al)_c$ 和 $(Ad/Al)_s$ 均相似,分别约为 0.4、3 和 4,说明该稻田土壤不同施肥处理下木质素的降解程度相近。

表 1 太湖地区黄泥土不同施肥处理下 POC 的主要热裂解产物名称

Table 1 Major products from TMAH thermochemolysis of POC in Tai Lake paddy soil under different fertilization

峰号 Peak	化合物名称 Compound name	峰号 Peak	化合物名称 Compound name
1	苯, 1-乙烯基-4-甲氧基 Benzene, 1-ethenyl-4-methoxy	29	苯酚, 2, 4-双(1, 1-二甲基乙基) Phenol, 2, 4-bis(1, 1-dimethylethyl)
2	苯, 1, 2-二甲氧基 Benzene, 1, 2-dimethoxy	30	十二烷酸甲酯 Dodecanoic acid, methyl ester
3	萘 Naphthalene	31	1H-吲哚, 1, 2, 3-三甲基 1H-indole, 1, 2, 3-trimethyl
4	苯甲醛, 3-甲氧基 Benzaldehyde, 3-methoxy	32	苯丙酸, 4-甲氧基-, 甲基酯 Benzenepropanoic acid, 4-methoxy-, methyl ester
5	苯酚, 2, 4, 6-三甲基 Phenol, 2, 4, 6-trimethyl	33	2-丙烯酸, 3-(2-甲氧基苯基) 2-Propenoic acid, 3-(2-methoxyphenyl)
6	2, 5-二甲基-1-丙基吡咯 2, 5-Dimethyl-1-propylpyrrole	34	壬二酸, 二甲基酯 Nonanedioic acid, dimethyl ester
7	3, 4-二甲氧基甲苯 3, 4-Dimethoxytoluene	35	3, 4-二甲氧基苯乙酮 3, 4-Dimethoxyacetophenone
8	3-吡啶, 2, 6-二甲氧基 3-Pyridinamine, 2, 6-dimethoxy	36	十三酸, 甲基酯 Tridecanoic acid, methyl ester
9	苯甲醛, 4-甲氧基 Benzaldehyde, 4-methoxy	37	3, 4-二甲氧基苯甲酸, 甲基酯 3, 4-Dimethoxybenzoic acid, methyl ester
10	1H-吲哚, 二甲基 1H-indole, 2-methyl	38	十六烷 Hexadecane
11	苯乙酮, 4'-甲氧基 Acetophenone, 4'-methoxy	39	3, 4, 5-三甲氧基苯 3, 4, 5-Trimethoxybenzaldehyde
12	1, 2, 3-三甲氧基苯 1, 2, 3-Trimethoxybenzene	40	十三酸, 甲基酯 Tridecanoic acid, methyl ester
13	萘, 1-甲基 Naphthalene, 1-methyl	41	顺-1-甲氧基-2-(3, 4-二甲氧基苯基)乙烯 <i>cis</i> -1-Methoxy-2-(3, 4-dimethoxy phenyl ethylene
14	癸酸甲酯 Decanoic acid, methyl ester	42	反-2-(3, 4-二甲氧基苯基)-1-甲氧基乙烯 <i>trans</i> -2-(3, 4-Dimethoxyphenyl)-1-methoxyethylene
15	苯乙酸, 4-甲氧基 Benzeneacetic acid, 4-methoxy	43	顺-1-甲氧基-1-(3, 4-二甲氧基苯基)-1-丙烯 <i>cis</i> -1-Methoxy-1-(3, 4-dimethoxy phenyl)-1-propene
16	苯甲酸, 4-甲氧基-, 甲基酯 Benzoic acid, 4-methoxy-, methyl ester	44	反-1-甲氧基-1-(3, 4-二甲氧基苯基)-1-丙烯 <i>trans</i> -1-Methoxy-1-(3, 4-dimethoxy phenyl)-1-propene
17	3-辛烯酸, 甲基酯 3-Octenoic acid, methyl ester	45	2-丙烯酸, 3-(4-甲氧基苯基)-, 甲基酯 2-Propenoic acid, 3-(4-Methoxyphenyl)-, methyl ester
18	苯乙酮, 4-甲氧基 Acetophenone, 4-methoxy	46	十三酸, 12-甲基-, 甲基酯 Tridecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester
19	3, 4-二甲氧基苯乙烯 3, 4-Dimethoxystyrene	47	8-十七烯 8-Heptadecene
20	1, 2, 3-三甲氧基苯 1, 2, 3-Trimethoxybenzene	48	十七烷 Heptadecane
21	苯甲酸, 4-甲氧基-, 甲基酯 Benzoic acid, 4-methoxy-, methyl ester	49	9H-嘌呤-6-胺, 氮, 氮, 9-三甲基 9H-purin-6-amine, N, N, 9-trimethyl
22	2, 4-嘧啶二酮, 1, 3-二甲基 2, 4-pyrimidinedione, 1, 3-dimethyl		
23	2, 3-二甲基-1-苯基吡咯烷 2, 3-Dimethyl-1-phenylpyrrolidine		
24	萘, 1, 3-二甲基 Naphthalene, 1, 3-dimethyl		
25	苯乙酸, 4-甲氧基-, 甲基酯 Benzeneacetic acid, 4-methoxy-, methyl ester		
26	辛二酸, 二甲基酯 Octanedioic acid, dimethyl ester		
27	2, 4-嘧啶二酮, 1, 3, 5-三甲基 2, 4-pyrimidinedione, 1, 3, 5-trimethyl		
28	3, 4-二甲氧基苯 3, 4-Dimethoxybenzaldehyde		

续表

峰号 Peak	化合物名称 Compound name	峰号 Peak	化合物名称 Compound name
50	3, 4, 5-三甲氧基苯甲酸, 甲基酯 3, 4, 5-Trimethoxybenzoic acid, methyl ester	79	十七烷酸, 15-甲基-, 甲基酯 Heptadecanoic acid, 15-methyl-, methyl ester
51	十四酸甲基酯 Tetradecanoic acid methyl ester	80	十八碳二烯酸, 甲基酯 Octadecadienoic acid, methyl ester
52	反-1-(3, 4-二甲氧基)-3-甲氧基-1-丙烯 <i>trans</i> -1-(3, 4-Dimethoxyphenyl)-3-methoxy-1-propene	81	十八碳烯酸, 甲基酯 Octadecenoic acid, methyl ester
53	十一烷二酸, 二甲基酯 Undecanedioic acid, dimethyl ester	82	十八碳烯酸, 甲基酯 Octadecenoic acid, methyl ester
54	顺-1-(3, 4, 5-三甲氧基苯基)-2-甲氧基乙烯 <i>cis</i> -1-(3, 4, 5-Trimethoxyphenyl)-2-methoxyethylene	83	十八烷酸, 甲基酯 Octadecanoic acid, methyl ester
55	2-丙烯酸, 3-(3, 4-二甲氧基苯基)-, 甲基酯 2-Propenoic acid, 3-(3, 4-dimethoxyphenyl)-, methyl ester	84	9, 12-十八碳二烯酸, 甲基酯 9, 12-Octadecadienoic acid, methyl ester
56	十四烷酸, 13-甲基, 甲基酯 Tetradecanoic acid, 13-methyl, methyl ester	85	十八碳二烯酸, 甲基酯 Octadecadienoic acid, methyl ester
57	1-二十烯 1-Eicosene	86	十六烷酸, 16-甲氧基-, 甲基酯 Hexadecanoic acid, 16-methoxy-, methyl ester
58	十四烷酸, 12-甲基, 甲基酯 Tetradecanoic acid, 12-methyl, methyl ester	87	十九烷酸, 18-甲基, 甲基酯 Nonadecanoic acid, 18-methyl, methyl ester
59	十八烷 Octadecane	88	十八碳二烯酸, 甲基酯 Octadecadienoic acid, methyl ester
60	苏式-/赤型-1-(3, 4, 5-三甲氧基苯基)-1, 2, 3-三甲氧基丙烷 <i>threo</i> / <i>erythro</i> -1-(3, 4, 5-Trimethoxy phenyl)-1, 2, 3-trimethoxypropane	89	1-二十烯 1-Eicosene
61	顺-1-(3, 4, 5-三甲氧基苯基)-甲氧基-1-丙烯 <i>cis</i> -1-(3, 4, 5-Trimethoxyphenyl)-methoxy-1-propene	90	十六烷, 2, 6, 11, 15-四甲基 Hexadecane, 2, 6, 11, 15-tetramethyl
62	1-(1-羟乙基)-2, 5-二甲氧基苯 1-(1-Hydroxyhexyl)-2, 5-dimethoxybenzene	91	10-十九烯酸, 甲基酯 10-Nonadecenoic acid, methyl ester
63	反式-1-(3, 4, 5-三甲氧基苯基)-甲氧基-1-丙烯 <i>trans</i> -1-(3, 4, 5-Trimethoxyphenyl)-methoxy-1-propene	92	10-十九烷酸, 甲基酯 10-Nonadecanoic acid, methyl ester
64	十五烷酸, 甲基酯 Pentadecanoic acid, methyl ester	93	十六碳烷二酸, 二甲基酯 Hexadecanedioic acid, dimethyl ester
65	2, 丙烯酸, 3-(3, 4-二甲氧基苯基)-, 甲基酯 2-Propenoic acid, 3-(3, 4-dimethoxyphenyl)-, methyl ester	94	十六烷酸, 9(10)-16二甲氧基, 甲基酯 Hexadecanoic acid, 9(10)-16 dimethoxy, methyl ester
66	十六烷酸, 甲基酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	95	二十醇-1 甲氧基 Eicosanol-1 methoxy
67	苏式-/赤型-1-(3, 4, 5-三甲氧基苯基)-1, 2, 3-三甲氧基丙烷 <i>threo</i> / <i>erythro</i> -1-(3, 4, 5-trimethoxyphenyl)-1, 2, 3-trimethoxypropane	96	十七烷, 2, 6, 10, 15-四甲基 Heptadecane, 2, 6, 10, 15-tetramethyl
68	十六烯酸, 甲基酯 Hexadecenoic acid, methyl ester	97	二十烷酸, 甲基酯 Eicosanoic acid, methyl ester
69	苏式-/赤型-1-(3, 4, 5-三甲氧基苯基)-, -1, 2, 3-三甲氧基丙烷 <i>threo</i> / <i>erythro</i> -1-(3, 4, 5-Trimethoxy phenyl), -1, 2, 3-trimethoxypropane	98	十八碳二烯酸, 甲基酯 Octadecadienoic acid, methyl ester
70	十六烯酸, 甲基酯 Hexadecenoic acid, methyl ester	99	十八碳烯酸, 甲基酯 Octadecenoic acid, methyl ester
71	十六烷酸, 甲基酯 Hexadecanoic acid, methyl ester	100	十六烷酸, 8, 9, 16-三甲氧基, 甲基酯 Hexadecanoic acid, 8, 9, 16-trimethoxy, methyl ester
72	6-十六烯酸, 7-甲基, 甲基酯 6-Hexadecenoic acid, 7-methyl, methyl ester	101	四碳烯 Tetracosene
73	十六烷酸, 15-甲基, 甲基酯 Hexadecanoic acid, 15-methyl, methyl ester	102	二十四烷 Tetracosane
74	十六烷酸, 14-甲基-, 甲基酯 Hexadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	103	十七烷酸, 15-甲基-, 甲基酯 Heptadecanoic acid, 15-methyl-, methyl ester
75	十六烷酸, 9-甲基-, 甲基酯 Hexadecanoic acid, 9-methyl-, methyl ester	104	十八烯二酸, 二甲基酯 Octadecendioic acid, dimethyl ester
76	十七烷酸, 甲基酯 Heptadecanoic acid, methyl ester	105	二十一烷酸, 甲基酯 Heneicosanoic acid, methyl ester
77	十六烷酸, 2-甲氧基-, 甲基酯 Hexadecanoic acid, 2-methoxy-, methyl ester	106	甲基(11R, 12R, 13S) 12, 13-环氧-11-甲氧基-9-十八碳烯酸 Methyl(11R, 12R, 13S) 12,13-epoxy-11-methoxy-9-octadecenoate
78	十八烷酸, 甲基酯 Octadecanoic acid, methyl ester	107	十八烷二酸, 二甲基酯 Octadecandioic acid, dimethyl ester
		108	二十二醇 Docosanol
		109	二十五烷 Pentacosane
		110	13-二十二烯酸, 甲基酯 13-Docosenoic acid, methyl ester
		111	二十二烷酸, 甲酯 Docosanoic acid, methyl ester
		112	二十烷酸, 20-甲氧基, 甲基酯 Eicosanoic acid, 20-methoxy, methyl ester
		113	十八烷酸, 9, 10, 18-三甲氧基, 甲基酯 Octadecanoic acid, 9, 10, 18-trimethoxy, methyl ester
		114	二十四烷醇-1 甲氧基 Tetracosanol-1 methoxy
		115	二十六烷 Hexacosane
		116	二十三酸, 甲基酯 Tricosanoic acid, methyl ester

IV. 颗粒有机质热裂解-气相-质谱法分子结构初步表征

续表

峰号 Peak	化合物名称 Compound name	峰号 Peak	化合物名称 Compound name
117	二十二烷酸, 2-甲氧基, 甲基酯 Docosanoic acid, 2-methoxy-, methyl ester	134	二十八烷醇 Octacosanol
118	二十烷二酸, 二甲基酯 Eicosanedioic acid, dimethyl ester	135	三十烷 Triacontane
119	二十七烷 Heptacosane	136	固醇 Sterol
120	15-二十四碳烯酸, 甲基酯 15-Tetracosenoic acid, methyl ester	137	二十八烷醇-1 甲氧基 Octacosanol-1 methoxy
121	二十四碳酸, 甲基酯 Tetracosanoic acid, methyl ester	138	二十六烷酸, 2-甲氧基, 甲基酯 Hexacosanoic acid, 2-methoxy, methyl ester
122	二十三酸, 2-甲氧基, 甲基酯 Tricosanoic acid, 2-methoxy, methyl ester	139	二十七酸, 甲基酯 Heptacosanoic acid, methyl ester
123	二十二烷酸, 22-甲氧基, 甲基酯 Docosanoic acid, 22-methoxy, methyl ester	140	固醇 Sterol
124	二十八烷 Octacosane	141	三十一烷 Hentriacontane
125	三十碳六烯 Squalene	142	二十八烷酸, 甲基酯 Octacosanoic acid, methyl ester
126	二十六烷醇-1 甲氧基 Hexacosanol-1 methoxy	143	菜油固醇 3-甲基乙醚 Campesterol 3-methyl ether
127	二十四碳酸, 2-甲氧基, 甲基酯 Tetracosanoic acid, 2-methoxy, methyl ester	144	二十六烷酸, 2, 6-甲氧基, 甲基酯 Hexacosanoic acid, 2, 6-methoxy, methyl ester
128	二十二碳烷酸, 二甲基酯 Docosanedioic acid, dimethyl ester	145	固醇 Sterol
129	二十九烷 Nonacosane	146	1-三十烷醇 1-Triacontanol
130	二十六烷酸, 甲基酯 Hexacosanoic acid, methyl ester	147	三萜醇酸 (五环三萜) Triterpenyl acid (pentacyclic triterpene)
131	二十五烷酸, 2-甲氧基, 甲基酯 Pentacosanoic acid, 2-methoxy, methyl ester	148	固醇 Sterol
132	固醇 Sterol	149	固醇 Sterol
133	四烷酸, 24-甲氧基, 甲基酯 Tetracosanoic acid, 24-methoxy, methyl ester	150	三十烷 Triacontane
		151	三十烷酸, 甲基酯 Triacontanoic acid, methyl ester
		152	二十七酸, 2, 5-甲基, 甲基酯 Heptacosanoic acid, 2, 5-methyl, methyl ester
		153	固醇 Sterol

表 2 不同施肥处理下太湖地区黄泥土 POC 中主要木质素类化合物的百分比及其相应的比值

Table 2 Percentage and relative intensity ratios of typical lignin-derived compounds in POC

处理 Treatment	G (%)	S (%)	P (%)	Σ Ar (%)	S/G	(Ad/Al) _G	(Ad/Al) _S
NF	17.4	4.3	24.1	45.8	0.4	2.4	3.6
CF	15.6	5.0	24.2	44.8	0.4	2.8	3.5
CFM	22.1	7.7	12.9	42.7	0.4	2.9	7.9
CFS	18.7	5.0	17.4	41.2	0.4	2.4	3.6

如图 2 所示, POC 的热裂解产物中, 脂肪族化合物主要为脂肪酸甲基酯 (FAMEs), 其次为羟基酸 (Hydroxy acids)、二羧酸甲基酯 (DAMEs) 和其他一些直链化合物 (烯烃/烷烃、直链醇类)。FAMEs 主要为从 C₈ 到 C₃₀ 的脂肪酸甲基酯, 包括饱和的、不饱和的和支链结构的 FAMEs。并且这些 FAMEs 中以偶数 C 的 FAMEs 占据明显优势 (even-to odd, m/z 74)。不同施肥处理下 POC 中各脂肪族化合物的相对含量列于表 3。短链 (C₈-C₁₉) FAMEs 的相对含量为 18%~26%, 占到脂肪酸甲基酯总量的 37%~58%, 成为脂肪族化合物的优势组分。相反, 长链 (C₂₀-C₃₀) FAMEs 的相对含量只有 4%~9%, 占到脂肪酸甲基酯总量的 9%~19%, 远远小于短链 (C₈-C₁₉) FAMEs 的含量。一般而言, 短链 FAMEs 主要为微生物来源的化合

物^[24-26], 而长链 FAMEs 则通常来源于生物多聚体, 如被分解的高等植物源的蜡质或软木脂^[26-28]。来源于生物多聚体的 ω -羟基酸的相对含量为 3%~6%, 而来源于细菌-2-羟基酸的 α -羟基酸不足 2%^[29]。支链 FAMEs 可用于指示细菌对土壤有机碳积累的贡献^[30], 其相对含量约为 4%~6%。虽然 DAMEs 不仅来源于软木脂^[27], 还可来源于被微生物 ω -氧化的脂肪酸^[31], 其相对含量非常低, 仅约为 4%。其他检测到的脂肪族化合物主要为烷烃/烯烃和直链醇类化合物, 主要指示作物源有机物质的输入。总体而言, 微生物源脂肪族化合物的相对含量约为 22%~30%, 而植物源脂肪族化合物的相对含量为 10%~20%。这说明脂肪族的 POC 组分主要来源于微生物的贡献, 这其中植物的贡献也不可忽视。

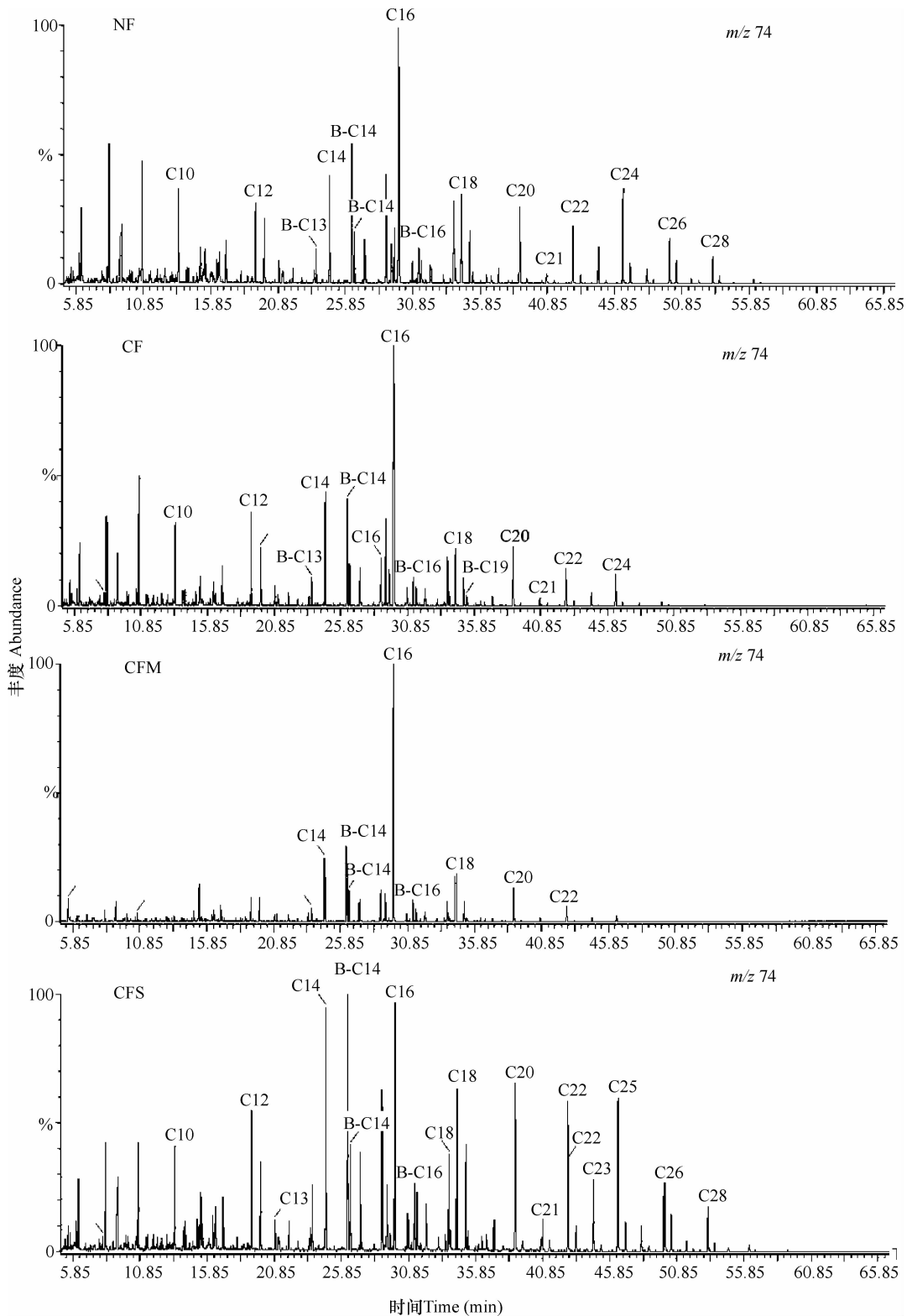


图2 不同施肥处理下 POC 热裂解产物的离子色谱图 (NF: 无肥区; CF: 化肥区; CFM: 化肥与猪粪配施区; CFS: 化肥与秸秆配施区)

Fig. 2 Specific ion chromatogram of TMAH thermochemolysis products of POC (NF: no fertilizer application; CF: chemical fertilizer only; CFM: chemical fertilizer plus pig manure; CFS: chemical fertilizer plus rice straw return)

表 3 不同施肥处理下太湖地区黄泥土 POC 中脂肪族化合物的相对含量(%)

Table 3 Percentage of aliphatic compounds of POC under different fertilizations

处理 Treatment	C ₈ -C ₁₉ FAMEs	C ₂₀ -C ₃₀ FAMEs	支链 FAMEs Branched FAMEs	ω -羟基酸 ω -Hydroxy acids	α -羟基酸 α -Hydroxyl acids	二羧酸甲 基酯 DAMEs	其他 Other aliphatics	总量 Total
NF	18.0	6.2	3.3	3.8	1.1	4.1	3.2	39.6
CF	25.8	4.8	4.1	2.9	0.2	4.3	2.8	44.8
CFM	21.3	4.0	5.8	2.7	0.1	3.3	5.1	42.3
CFS	18.1	9.5	4.8	5.8	1.6	4.6	4.6	48.9

2.2 水稳性团聚体中颗粒有机碳的 Pyr-TMAH-GC/MS 图谱特征

各施肥处理下太湖地区黄泥土水稳性团聚体中 POC 的 Pyr-TMAH-GC/MS 图谱特征以及所检测到的热裂解产物与本体土壤的基本相似。主要的化合物类别也是以木质素类化合物和脂肪族化合物为主,并伴随少量的杂环氮化合物和甾醇(不含碳水化合物和未知化合物)。

表 4 为检测到的水稳性团聚体中木质素类化合物的相对含量及其相应的比值。各粒径水稳性团聚体的 POC 中,源于木质素的化合物主要为 G 和 P,其相对含量分别为 6%~23% 和 7%~17%,分别占单体总量的 40%~50% 和 30%~50%;而 S 的相对含量仅为 3%~8%,占单体总量的 10%~20%,远远低于 G 和 P 的比例。这与本体土壤中 G、S、P 单体的分布相一致。G 和 P 单体主要分布于 2~0.25 mm 粒径的水稳性团聚体中,其次为 0.25~0.053 mm 粒径,而 S 单体则趋于向大于 2 mm 粒径中富集。三种单体的总量也是以 2~0.25 mm 粒径中相对较多,这主要归因于该粒径中 G 和 P 单体的积累贡献。该结果实际上呼应了我们之前关于芳香碳在较小粒径水稳性团聚体中积累较多的认识^[32]。此外,(Ad/Al)_c 在不同粒径水稳性团聚体中相似,约为 2~3;而 S/G 的比例在大于 2 mm 粒径中相对较高,这可能是 S 单体在大于 2 mm 粒径中相对积累较多所致。不施肥下 (Ad/Al)_s 在不同粒径水稳性团聚体中相似,单施化肥下 (Ad/Al)_s 在较小粒径中较高,有机无机肥配施下则在较大粒径中相对较高。

不同粒径水稳性团聚体中 POC 的脂肪族化合

物的相对含量如表 5 所示。在 NF 和 CFS 处理下,源于微生物的短链 (C₈-C₁₉) FAMEs 在大于 2 mm 粒径中积累较多,而 CF 和 CFM 处理下则趋于向小粒径中聚集。相反,源于植物的长链 (C₂₀-C₃₀) FAMEs 和 ω -羟基酸的相对含量随着水稳性团聚体粒径的减小而增加,以 0.25~0.053 mm 粒径中相对最多,各施肥处理并未改变这种分布趋势。各施肥处理下源于微生物贡献的支链 FAMEs 趋于向较大粒径团聚体中聚集,以大于 2 mm 粒径中相对最多,这主要归因于微生物活性的贡献。而源于细菌的 α -羟基酸随着团聚体粒径的减小而增多,但是有机无机肥配施下 α -羟基酸有向较大粒径团聚体聚集的趋势,表现为 2~0.25 mm 粒径中的 α -羟基酸高于 0.25~0.053 mm 粒径中。不同粒径水稳性团聚体中二羧酸甲基酯的相对含量基本相似,除了 CF 处理下最小粒径中的相对较高外(介于 2%~7%),其余各施肥处理下分别介于: NF 和 CFM 下 4%~5%, CFS 下 6%~7%。同样,检测到的其他脂肪酸甲基酯在不同粒径中的分布也比较接近,基本在 2%~5% 之间,而 CFS 下有向小粒径聚集的趋势。总体而言,除了 CF 外,不同粒径的水稳性团聚体中源于微生物的脂肪族化合物以大于 2 mm 粒径中相对较多,其次为 2~0.25 mm 粒径中;而源于植物的脂肪族化合物则随着团聚体粒径的减小而明显增加,以 0.25~0.053 mm 粒径中相对最多。但是得到的脂肪族化合物总量在不同粒径团聚体中的分布因施肥而异,即 NF 和 CFS 下主要分布于大于 2 mm 和 0.25~0.053 mm 粒径中,而 CF 和 CFM 下有随着团聚体粒径的减小而增加的趋势,以 0.25~0.053 mm 粒径中明显最多。

表 4 太湖地区黄泥土水稳性团聚体中 POC 主要木质素类化合物的相对含量及其相应的比值

Table 4 Percentage, relative intensity ratios of typical lignin-derived compounds of POC in water-stable aggregates

处理 Treatment	粒径 Size (mm)	G (%)	S (%)	P (%)	Σ Ar (%)	S/G	(Ad/Al) _G	(Ad/Al) _S
NF	>2	16.0	7.2	10.7	35.2	0.5	2.1	4.5
	2~0.25	20.2	5.0	16.5	42.0	0.2	1.9	5.0
	0.25~0.053	15.8	4.5	12.1	39.1	0.3	3.0	6.5
CF	>2	5.5	2.5	6.5	14.5	0.5	—	2.6
	2~0.25	16.6	5.5	16.3	38.3	0.3	2.3	6.9
	0.25~0.053	16.9	4.2	15.0	36.0	0.2	3.1	6.6
CFM	>2	13.5	8.2	12.1	33.8	0.6	4.2	9.2
	2~0.25	22.8	5.2	13.6	41.5	0.2	2.8	4.0
	0.25~0.053	18.5	6.5	8.7	33.7	0.4	2.8	6.4
CFS	>2	17.5	7.3	11.9	36.7	0.4	2.3	6.2
	2~0.25	20.2	4.9	13.9	39.0	0.2	3.1	3.8
	0.25~0.053	17.4	5.4	15.6	38.4	0.3	2.8	7.1

表 5 太湖地区黄泥土水稳性团聚体中 POC 各脂肪族化合物的相对含量 (%)

Table 5 Percentage of aliphatic compounds of POC in water-stable aggregates

处理 Treatment	粒径 Size (mm)	C ₈ -C ₁₉ FAMEs	C ₂₀ -C ₃₀ FAMEs	支链 FAMEs Branched FAMEs	ω -羟基酸 ω -Hydroxy acids	α -羟基酸 α -Hydroxyl acids	二羧酸甲基酯 DAMEs	其他 Others	总量 Total
NF	>2	35.0	3.6	11.8	3.1	0.0	3.5	1.5	58.6
	2~0.25	23.7	7.5	7.0	5.4	0.3	5.3	2.4	51.5
	0.25~0.053	28.5	7.9	5.4	6.4	0.6	5.4	2.0	56.2
CF	>2	14.6	2.3	7.8	0.6	0.0	2.4	3.2	30.9
	2~0.25	29.0	9.7	5.8	6.7	0.3	4.2	2.5	58.1
	0.25~0.053	28.5	8.3	5.8	7.1	0.8	7.2	2.4	60.2
CFM	>2	21.0	4.4	10.1	3.4	0.3	3.8	3.9	46.9
	2~0.25	18.7	7.7	5.5	5.7	0.8	5.4	4.0	47.7
	0.25~0.053	24.8	11.4	6.1	9.0	0.0	4.0	3.0	58.3
CFS	>2	27.4	6.5	10.2	5.0	0.0	6.5	1.7	57.3
	2~0.25	18.4	9.1	5.3	6.3	1.4	5.6	4.6	50.8
	0.25~0.053	22.0	11.1	6.0	8.1	0.8	5.7	3.7	57.3

3 讨论

3.1 不同施肥下本体土壤颗粒有机碳热裂解产物的差异

本文本体土壤 POC 热裂解产物的木质素类化合物中,以 guaiacyl(G) 和 *p*-hydroxyphenyl(P) 单体为主,syringyl(S) 相对较少。说明太湖地区黄泥土

中源于半分解植物残体的 POC^[19] 主要归因于草本植物的输入,即水稻和油菜的作物生物量的输入。这些木质素单体主要来源于木质素大分子的 β -O-4 键的断裂,然后酸性羟基的甲基化过程形成一系列含 C₁、C₂ 或 C₃ 侧链的二甲氧基苯,侧链碳主要为甲氧基化的乙烯/乙烷,或丙烯/丙烷。利用木质素派生物的分布可对各待测样品进行化学分类(如裸子植物、被子植物和草本植物)并估算其降解程度。

有机无机肥配施下 G、P、S 相对含量的总和从 NF 的 46% 降低为 CFM 的 43% 和 CFS 的 41%，这主要归因于 P 单体的急剧减少所致。而 CPMAS ^{13}C NMR 波谱分析显示,有机无机肥配施增加了芳香碳化合物的相对含量^[13]。这里的结果正好相反。这可能是因为 G、P、S 单体仅仅是芳香 C 化合物的一部分,并不能代表所有的木质素派生物。但是,与无肥处理相比,有机无机肥配施增加了 G 和 S 单体的相对含量,特别是化肥配施猪粪处理,这与 CPMAS ^{13}C NMR 波谱中有机无机肥配施下 56 δ 边峰更为明显^[13]相一致。化肥配施猪粪下 G、S 单体,特别是 G 单体的增加,揭示土壤中存在有裸子植物的输入,这可能为猪粪的施入所致。本文进一步证实了我们之前的推测,即化肥配施猪粪下 POC 的增加可能部分来源于施入猪粪的贡献^[11]。此外,虽然不同施肥处理下 POC 木质素类化合物的降解程度相似,但是有机无机肥配施导致了木质素各单体的重新再分配。与不施肥和单施化肥下 P 大于 G 相反,化肥配施猪粪下表现为 G 大于 P,而化肥配施秸秆下 G 和 P 的相对含量相似。

与木质素类化合物相似,施肥处理也导致了脂肪族化合物的再分配,进而使得指示不同来源有机质的化合物的贡献产生了差异。本文中,与不施肥相比,施肥增加了脂肪族化合物的总量,尤其是化肥配施秸秆下增加最多,表明施入有机物料凸显了稻田土壤 POC 中脂肪族化合物的优势。但是,不同施肥处理间脂肪族化合物的这种差异在 POC 的 CPMAS ^{13}C -NMR 波谱分析中却并未出现^[13]。施肥处理,特别是有机无机肥配施,增加了支链 FAMES 的相对含量,而短链 FAMES 仅是在单施化肥以及化肥配施猪粪下有明显增加。以上分析表明,施肥明显增强了微生物在脂肪族化合物的形成与稳定中的重要作用。与不施肥相比,化肥配施秸秆增加了 52% 的长链 FAMES 和 51% 的 ω -羟基酸,从而揭示作物秸秆的输入在脂肪族化合物形成中的重要贡献。而单施化肥以及化肥配施猪粪处理对这两种化合物并没有明显的影响。此外,有机无机肥配施还增加了其他脂肪族化合物的相对含量。总体而言,施肥增加了微生物源脂肪族化合物的相对含量,从 NF 的 22% 增加至 CF 的 30%、CFM 的 27% 和 CFS 的 25%;而植物源脂肪族化合物仅在化肥配施秸秆下有明显的增加,从 NF 的 13% 增加至 CFS 的 20%。通过以上分析可见,脂肪族化合物对 POC 化学组分的贡献在不同的施肥处理之间出现了差异。

单施化肥以及化肥配施猪粪下脂肪族 POC 组分的增加主要来源于较高的微生物活性的贡献,而化肥配施秸秆下脂肪族 POC 组分的增加主要归因于作物秸秆的输入贡献,其次为较高的微生物活性的贡献。联系到合理施肥下稻田土壤 POC 含量的显著增加^[11-12],可以看出,不同施肥处理间 POC 脂肪族组分的变化实际上揭示了稻田土壤 POC 的稳定性或分子抗性机制。

3.2 不同施肥下水稳性团聚体中颗粒有机碳热裂解产物的差异

各施肥处理下不同粒径水稳性团聚体中的木质素单体总量以 2 ~ 0.25 mm 粒径中相对较多,主要归因于该粒径中较多的 G 单体的贡献。之前的研究已经表明^[13],该粒径中的烷氧碳含量最高,这里包括 NMR 中 56 ~ 65 δ 信号代表的 G、S 木质素单体的相对含量。因此可以认为,这里 POC 的热裂解产物和核磁共振波谱的分析产物^[13]在水稳性团聚体中的分布趋势相一致。但是同一粒径水稳性团聚体中木质素单体的相对含量在不同的施肥处理下出现了差异。与无肥处理相比,单施化肥降低了大于 2 mm 粒径中 G、S、P 单体的相对含量,分别从无肥处理的 16%、7% 和 11% 降低至单施化肥处理的 6%、3% 和 7%,从而使得该粒径木质素单体的总量明显下降,从无肥处理的 34% 降低至单施化肥处理的 15%;而有机无机肥配施下该粒径团聚体中各木质素单体及总量的变化较小。甚至在较小粒径中出现有 G、S 单体增加的现象。与本体土壤的相似,施肥下也导致了同粒径水稳性团聚体中各木质素单体的再分配,不施肥下 G 单体和 P 单体的相对含量相似,单施化肥并未改变这种趋势,但是有机无机肥配施下 G 单体的相对含量高于 P 单体。以上分析表明,外在施入的有机物可能对水稳性团聚体中 POC 结构的木质素类化合物存在着积累贡献。总体而言,同一粒径的水稳性团聚体中, S/G、(Al/Ad)_c 和 (Al/Ad)_s 在不同施肥处理下的比例相似,表明各施肥处理下同一粒径水稳性团聚体中木质素的降解程度相似。

同一粒径水稳性团聚体中的脂肪族化合物在不同施肥处理间的分布也存在着差异。与无肥处理相比,单施化肥明显降低了大于 2 mm 粒径水稳性团聚体中短链脂肪酸甲基酯的相对含量,从无肥处理的 35% 降低至 15%,其余两个粒径中并未明显改变;而有机无机肥配施却是降低了所有粒径水稳性团聚体中短链脂肪酸甲基酯的相对含量。支链

脂肪酸甲基酯在施肥下亦有降低的趋势。此外,施肥下同一粒径水稳性团聚体中的长链脂肪酸甲基酯和 ω -羟基酸均呈增加的趋势,特别是有机无机肥配施下,从而指示施肥下植物源有机质对于脂肪族化合物积累的贡献。有机无机肥配施下各粒径水稳性团聚体中其他脂肪族化合物的相对含量也有一定的增加。可见,施肥降低了微生物源脂肪族化合物在各粒径水稳性团聚体中的分布(CF 处理下仅是大于 2 mm 粒径中有明显降低),且这种降低的程度在较大粒径的团聚体中更为明显,表现为:在大于 2 mm 粒径中,从 NF 的 47% 降低至 CF 的 22%、CFM 的 31% 和 CFS 的 38%;在 2 ~ 0.25 mm 粒径中,从 NF 的 31% 降低至 CFM 和 CFS 的 25%;在 0.25 ~ 0.053 mm 粒径中,从 NF 的 35% 降低至 CFM 的 31% 和 CFS 的 29%,说明施肥降低了微生物源的有机物对水稳性团聚体中脂肪族化合物的贡献。而源于植物的脂肪酸甲基酯正好相反,施肥均增加了其在各粒径水稳性团聚体中的分布,表现为:在大于 2 mm 粒径中,从 NF 的 8% 增加至 CFM 的 12% 和 CFS 的 13%;在 2 ~ 0.25 mm 粒径中,从 NF 的 15% 增加至 CF 的 19%、CFM 的 17% 和 CFS 的 20%;在 0.25 ~ 0.053 mm 粒径中,从 NF 的 16% 增加至 CF 的 18%、CFM 和 CFS 的 23%,说明施肥促进了植物源有机物对水稳性团聚体中脂肪族化合物的贡献。不同施肥下脂肪族化合物的总量仅是在大于 2 mm 粒径中有明显的差异,表现为 CF 和 CFM 下脂肪族化合物的总量明显降低,分别从 NF 的 59% 降低至 CF 的 31% 和 CFM 的 47%,而 CFS 处理下并没有明显的变化。这实际上也呼应了我们之前关于大于 2 mm 粒径水稳性团聚体中 POC 的积累对施肥的响应较为敏感的认识^[12]。可以看出,施肥改变了不同来源的有机质对水稳性团聚体中脂肪族化合物的贡献,使得植物源有机质的积累比例明显的增强。施肥下稻田土壤中 POC 的有效积累与稳定可能主要归因于输入的新鲜有机质(即作物残体和施入的有机肥)的分解作用。

4 小 结

POC 的热裂解产物主要为木质素类化合物和脂肪族化合物。木质素类化合物以 guaiacyl 和 *p*-hydroxyphenyl 单体为主,而脂肪族化合物主要为脂肪酸甲基酯(特别是 C₈-C₁₉ FAMES)。施肥改变了各裂解产物在本地土壤和不同粒径水稳

性团聚体中的分布,从而使得各类化合物对 POC 稳定性的贡献在不同施肥处理和不同粒径的水稳性团聚体中间出现了差异。化肥配施猪粪下木质素类化合物以及微生物源脂肪族化合物均贡献于本体土壤 POC 的稳定与积累;而化肥配施秸秆下本体土壤 POC 的化学稳定性主要归因于高等植物源脂肪族化合物的贡献,其次为微生物源脂肪族化合物。施肥下各水稳性团聚体中 POC 的稳定性可能主要来源于外在输入有机质的分解贡献。有机碳的化学抗性组分可促进其在水稻土中的稳定性,水稻土有机碳固定存在着一定的化学稳定机制。

致 谢 本项研究于 2007 年 10 月 ~ 12 月在意大利 Napoli Federico II 大学环境腐殖质超分子结构实验室(Lab of Supramolecular Humus of Soil and Environment)进行。

参 考 文 献

- [1] Post W W, Kwon K C. Soil carbon sequestration and land use change: Processes and potential. *Global Change Biology*, 2000, 6: 317—327
- [2] Spaccini R, Piccolo A, Conte P, et al. Increased soil organic carbon sequestration through hydrophobic protection by humic substances. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, 34: 1 839 —1 851
- [3] Piccolo A, Spaccini R, Nieder R, et al. Sequestration of a biologically labile organic carbon in soils by humified organic matter. *Climatic Change*, 2004, 67: 329—343
- [4] Jastrow J D, Amonette J E, Bailey V L. Mechanisms controlling soil carbon turnover and their potential application for enhancing carbon sequestration. *Climatic Change*, 2007, 80: 5—23
- [5] Pan G X, Li L Q, Wu L S, et al. Storage and sequestration potential of topsoil organic carbon in China's paddy soils. *Global Change Biology*, 2003, 10: 79—92
- [6] Sollins P, Homann P, Caldwell B A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, 1996, 74: 65—105
- [7] Kögel-Knabner I. Analytical approaches for characterizing soil organic matter. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 609—625
- [8] Spaccini R, Piccolo A, Haberhauer G, et al. Transformation of organic matter from maize residues into labile and humic fractions of three European soils as revealed by ¹³C distribution and CMPAS-NMR spectra. *European Journal of Soil Science*, 2000, 51: 583—594
- [9] Ciais P, Tans P P, Trolier M, et al. A large northern hemisphere terrestrial CO₂ sink indicated by the C-13/C-12 ratio of atmospheric CO₂. *Science*, 1995, 269: 1 098—1 102
- [10] Schimel D S. Terrestrial ecosystems and the carbon cycle. *Global Change Biology*, 1995, 1: 77—91
- [11] 周萍, 张旭辉, 潘根兴. 长期不同施肥对太湖地区黄泥土总有有机碳及颗粒态有机碳含量及深度分布的影响. *植物营养与肥料学报*, 2006, 12(6): 765—771. Zhou P, Zhang X H,

IV. 颗粒有机质热裂解-气相-质谱法分子结构初步表征

- Pan G X. Effect of long-term different fertilization on content and depth distribution of total and particulate organic carbon of a paddy soil: An example of Huangnitu from the Tai Lake region, China (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2006, 12(6): 765—771
- [12] 周萍, 潘根兴. 长期不同施肥对黄泥土水稳性团聚体颗粒态有机碳的影响. *土壤通报*, 2007, 38(2): 256—261. Zhou P, Pan G X. Effect of long-term different fertilization on particulate organic carbon in water-stable aggregates of a paddy soil: An example of Huangnitu from the Tai Lake region, China (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2007, 38(2): 256—261
- [13] 周萍, Piccolo A, 潘根兴, 等. 三种南方典型水稻土长期试验下有机碳积累机制研究 III. 两种水稻土颗粒有机质结构特征的变化. *土壤学报*, 2009, 46(3): 398—405. Zhou P, Piccolo A, Pan G X, et al. SOC enhancement in three major types of paddy soils in a long-term agro-ecosystem experiment in South China III. Structural variation of particulate organic matter of two paddy soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46(3): 398—405
- [14] del Rio J C, Mckinney D E, Knicher H, et al. Structural characterization of bio-and geo-macromolecules by off-line thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Chromatography*, 1998, 823: 433—448
- [15] Schulten H R. Analytical pyrolysis and computational chemistry of aquatic humic substances and dissolved organic matter. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, 49: 385—415
- [16] 龚子同, 等. 中国土壤系统分类——理论·方法·实践. 北京: 科学出版社, 1999: 109—164. Gong Z T, et al. *Soil Taxonomic Classification of China: Theory, methodology and applications* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1999: 109—164
- [17] 潘根兴, 周萍, 张旭辉, 等. 不同施肥对水稻土作物碳同化与土壤碳固定的影响. *生态学报*, 2006, 26(11): 3 704—3 710. Pan G X, Zhou P, Zhang X H, et al. Effect of different fertilization practices on crop carbon assimilation and soil carbon sequestration: A case of a paddy under a long-term fertilization trial from the Tai Lake region, China (In Chinese). *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(11): 3 704—3 710
- [18] Cambardella C A, Elliott E T. Carbon and nitrogen distribution in aggregates of cultivated and native grassland soils. *Soil Sci Soc Am J*, 1993, 57: 1 071—1 076
- [19] Cambardella C A, Elliott E T. Particulate soil organic matter changes across a grassland cultivation sequence. *Soil Sci Soc Am J*, 1992, 56: 777—783
- [20] Hatcher P G, Clifford D J. Flash pyrolysis in situ methylation of humic acids from soil. *Organic Geochemistry*, 1994, 21: 1 081—1 092
- [21] Ikeya K, Yamamoto S, Watanabe A. Semiquantitative GC/MS analysis of thermochemolysis products of soil humic acids with various degrees of humification. *Organic Geochemistry*, 2004, 35: 583—594
- [22] Clifford D J, Carson D M, Mckinney D E, et al. A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: Thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry*, 1995, 23: 169—175
- [23] Vane C H, Martin S C, Snape C, et al. Degradation of lignin in wheat straw during growth of the oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) using off-line thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide and solid state ¹³C NMR. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2001, 49: 2 709—2 716
- [24] Ambler A, Jambu P, Parlanti E, et al. Incorporation of natural monoacids from plants residues into a hydromorphic forest podzol. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45: 175—182
- [25] Marseille F, Disnar J R, Guillet B, et al. n-Alkanes and free fatty acids in humus and A1 horizons of soils under beech, spruce and grass in the Massif-Central (Mont-Lozère), France. *European Journal of Soil Science*, 1999, 50: 433—441
- [26] Guignard C, Lemée L, Ambler A. Lipid constituents of peat humic acids and humin: Distinction from directly extractable bitumen components using TMAH and TEAAc thermochemolysis. *Organic Geochemistry*, 2005, 36: 287—297
- [27] Kolattukudy P E. Biopolyester membrane of plants: Cutin and suberin. *Science*, 1980, 208: 990—1 000
- [28] Válková D, Grasset L, Ambler A. Molecular compounds generated by rethenium tetroxide oxidation and preparative off line thermochemolysis of lignite humic acids from South Moravia: Implications for molecular structure. *Fuel*, 2009, 88: 2 113—2 121
- [29] Cranwell P A. Alkyl esters, mid chain ketones and fatty acids in late glacial and postglacial lacustrine sediments. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 115—124
- [30] Budge S, Parrish C C. Lipid biogeochemistry of plankton, settling matter and sediments in Trinity Bay, Newfoundland II. *Organic Geochemistry*, 1998, 29: 1 547—1 559
- [31] Grasset L, Ambler A. Structural study of soil humic acids and humin using a new preparative thermochemolysis technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, 47: 1—12
- [32] 王芳, 潘根兴, 李恋卿. 长期不同施肥处理下黄泥土原土和团聚体颗粒组的非含量变化. *土壤*, 2009, 41(3): 464—470. Wang F, Pan G X, Li L Q. Effects of long-term fertilization on phenanthrene contents of original paddy soil and aggregate fractions (In Chinese). *Soils*, 2009, 41(3): 464—470

SOC ENHANCEMENT IN MAJOR TYPES OF PADDY SOILS UNDER LONG-TERM AGRO-ECOSYSTEM EXPERIMENTS FROM SOUTH CHINA

IV. MOLECULAR CHARACTERIZATION OF PARTICULATE ORGANIC CARBON BY TMAH THERMOCHEMOLYSIS-GC /MS

Zhou Ping^{1,2} Pan Genxing^{1*} Alessandro Piccolo² Riccardo Spaccini²

(1 *Institute of Resources, Ecosystem and Environment of Agriculture, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China*)

(2 *Department of Agrochemistry, University of Napoli Federico II, Portici (Na), 80055, Italy*)

Abstract Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis-gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) was employed to investigate the supramolecular structure of particulate organic carbon (POC) sampled from a Tai Lake paddy soil under a long-term field experiment with different fertilization systems. The chromatograms revealed peaks related to compounds derived from lignin and aliphatic compounds. The dominant lignin-derived compounds were mainly derivatives of guaiacyl (G) and *p*-hydroxyphenyl (P) structures, suggesting the contribution of a non-woody (grass) lignin type (mainly crop residues from rice and rape). The most abundant aliphatic compounds were C₈-C₃₀ fatty acid methyl esters (FAMEs) dominated by even-numbered carbon species, in which short chain FAMEs of microbial origin were prevalent. Soil fertilizations induced differences of the distribution of each thermochemolysis compound both in bulk soil and water-stable aggregations, and thereby the relative contribution of each compound to the stability of POC. Generally, the lignin compounds and aliphatic compounds of microbial origin contributed to the accumulation and stabilization of POC under the treatment of chemical fertilizer plus pig manure. Nevertheless, the enhanced POC under chemical fertilizer plus crop straw was attributed preferentially to aliphatic compounds of higher plant origin, followed by those of microbe origin. The higher POC content in water-stable aggregates under organic-inorganic fertilization treatments was supposed to be predominantly due to the decomposition of higher plants. The C stabilization by molecular recalcitrance is supposed to contribute to the C sequestration and stabilization in paddy soils under good managements, the relative distribution of which can indicate the different source of newly-accumulated soil organic C.

Key words Paddy soil; Long-term experiment; Carbon sequestration mechanism; Chemical component; Thermochemolysis; GC/MS; Fertilization management