

绰墩埋藏古水稻土中木质素特征研究*

钟敏 庄舜尧[†] 曹志洪

(土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要 利用 CuO 氧化方法分析了苏州绰墩山埋藏古水稻土中木质素分解酚酸产物及特征, 以此了解长期利用条件下水稻土中木质素的来源、保存及变化。通过比较相邻埋藏土壤剖面植稻和非植稻层次中木质素源的酚酸化合物特征, 探讨水稻种植对土壤木质素结构特征的影响。结果表明, 在埋藏古水稻土中木质素源的总酚酸含量在 $0.004 \sim 0.035 \text{ mg kg}^{-1}$ 之间, 显著低于现代水稻土 ($0.27 \sim 0.34 \text{ mg kg}^{-1}$), 而在埋藏土壤中, 植稻与非植稻土壤层次中木质素无显著差异。埋藏古土壤中木质素源酚酸的组成(香草基类/紫丁香基类(S/V)及肉桂类/紫丁香基类(C/V)比分别为 $0.40 \sim 1.55$ 、 $0.15 \sim 0.89$), 可证实此古土壤曾种植非木本被子植物; 而 S/V 和 C/V 在植稻与非植稻土壤中没有显著差异, 表明利用木质素特征难以区分同类(不同草本)有机质的具体来源。在埋藏古土壤中木质素碳占总有机碳比例很小, 说明木质素在土壤中并非如通常所预期的容易被保存。

关键词 埋藏古水稻土; 木质素; 土壤有机质

中图分类号 S153⁺21 **文献标识码** A

木质素是土壤有机质的重要组成部分, 是由四种醇单体, 即对香豆醇、松柏醇、5-羟基松柏醇、芥子醇所形成的一种复杂酚类聚合物。由于其芳香环结构和相互基团间紧密结合, 在植物组织中具有增强细胞壁及黏合纤维的作用, 在土壤有机质中是比较稳定的部分。虽然木质素组成与结构复杂, 但经部分特有微生物的氧化酶降解, 其基团间形成断键, 转化成修饰性木质素, 有部分甚至可转化为腐殖质, 是土壤有机质的重要组成部分; 而转化产物中的酚羟基、羧基等与土壤中的氮化物发生反应, 在有机氮的转化中也起重要影响^[1]。正因为木质素在碳循环中的突出作用和氮循环中的桥梁作用为人们所认识, 已逐渐成为土壤学研究热点。

短期的土壤木质素含量、组成和转化降解过程及影响因素的研究^[2-10]已经较多, 而木质素长期变化的研究则较少; 此外, 土壤中木质素研究多数是针对森林土壤或草地土壤, 而对水稻土等农田土壤的研究则较少。因此, 研究长期种植的水稻土中木质素含量、循环过程及影响因素极为必要。同时, 木质素一直被认为是土壤稳定性有机质的主要部

分^[4,11]。土壤稳定性有机质是相对于易分解有机质而言, 在土壤中循环周期可能长达数百年甚至数千年的那部分有机质。近年, 不断有学者提出木质素在某些土壤中并不如之前人们所认为的这么稳定, 甚至较土壤有机质转化的速度还快^[1,5]。因此, 木质素和土壤稳定性有机质之间的关系也需要进一步的确认。

考古发现的江苏省昆山市绰墩遗址稻田群被证实为地球上最早的灌溉稻田群^[12], 这为研究长期利用条件下水稻土中木质素提供了契机。本研究希望通过对土壤中木质素的特征分析, 了解埋藏古水稻土中有机质的保存及来源, 揭示木质素在水稻土壤中的作用及意义, 为研究土壤有机质的长期地球化学循环过程提供更多的科学依据。

1 材料与amp;方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自长江下游地区的典型水稻产区的绰墩山考古遗址(北纬 $31^{\circ}24'07''$, 东经 $120^{\circ}50'41''$), 表层均为现代水稻田。

* 中德科学中心“埋藏古水稻土生物地球化学特征研究”项目(GZ518)资助

[†] 通讯作者, E-mail: syzhuang@issas.ac.cn

作者简介: 钟敏(1987—), 女, 江苏宜兴人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境化学研究

收稿日期: 2011-05-05; 收到修改稿日期: 2011-10-13

土壤采集时间为 2003 年 12 月, 本研究所用剖面为 P01 和 P03 (图 1), 两者相距 15 m。研究者对两剖面进行了考古学的地质鉴定、颜色判断以及植硅体、碳化稻粒、土壤有机质¹⁴C 含量等分析^[13-14]: 淖墩遗址剖面中稻植硅体均大于 5 000 颗 g^{-1} , 属于水稻土。P01 表层为现代水田耕作层, 暗褐色, 厚 20 cm 左右; 表层以下 35 cm 左右, 浊黄褐色 ~ 黑褐

色, 为商代文化层, 距今约 3 000 年; 再向下为马桥文化层, 褐灰色, 厚度为 20 cm 左右; 在剖面深度大约 100 cm 开始为马家浜文化层, 距今约 6 000 年, 黑色 ~ 褐灰色, 厚 60 cm 左右; 160 cm 以下, 呈黄棕灰色, 为母质层。P03 的 0 ~ 88 cm 与 P01 发育一致, 88 ~ 103 cm 对应于 P01 的马家浜文化层 100 ~ 116 cm, 差别在于这一层未发现水稻种植。

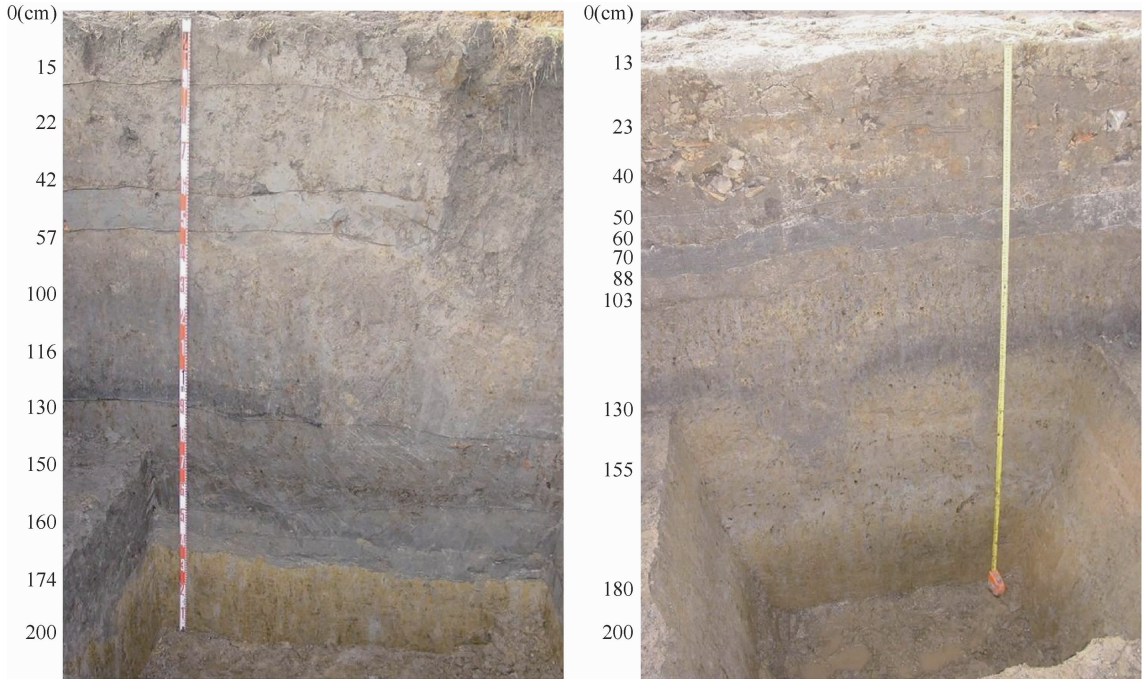


图 1 埋藏古土壤剖面(左方为 P01 剖面, 右方为 P03 剖面)

Fig. 1 Profiles of the buried ancient paddy soil (Profile P01 on the left and Profile P03 on the right)

1.2 土壤木质素分析

土壤有机质采用温外热重铬酸钾氧化容量法测定; 土壤全氮采用开氏法测定^[15]。土壤木质素分析方法采用碱性氧化铜氧化法^[6-7], 具体过程为: 取 0.3 g 左右土壤样品与 15 ml 2 mol L^{-1} NaOH, 250 mg CuO, 50 mg $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 和 50 mg 葡萄糖混合, 在 172℃ 氮气氛下消煮 2 h 以分解木质素成单体的酚与酸。加入乙基香草酸防止样品在前期处理阶段的流失。然后用 6 mol L^{-1} HCl 调 pH 至 2。木质素酚酸用 C18 固相分离柱分离; 经 0.5 ml 乙酸乙酯洗提 6 次, 经氮气流蒸发至干; 加入嘧啶和 BSTFA (双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺), 则乙酸乙酯溶于嘧啶, 木质素酚酸、内标物酚乙酸衍生化, 在安捷伦气相色谱仪上经火焰离子探测器测定。分离木质素不同单体程序升温过程为: 3 min 升至 100℃, 再以每分钟 10℃ 从 100℃ 升至 250℃ 维持 10 min, 以每分钟 30℃ 从 200℃ 升至 300℃ 维持

5 min。检测器温度控制在 300℃。氦气作为载气 (1 ml min^{-1})。

样品中各种酚类产物的定性根据标准化化合物的色谱保留时间来确定; 化合物的定量采用内标法计算, 以乙基香兰素和酚乙酸作为内标化合物。香草基类(V)和紫丁香基丙烷类(S)组分含量由其相关的醛, 酮和酸计算得来: $V = \text{香草醛} + \text{乙酰香草酮} + \text{香草酸}$, $S = \text{紫丁香醛} + \text{乙酰紫丁香酮} + \text{紫丁香酸}$; 肉桂类组分(C)由对-香豆酸和阿魏酸演化而来。这三种单元的总量($SVC = S + V + C$)用来反映土样中的木质素酚量。香草醛醛比($(A_d/A_1)_v$)是指香草酸和香草醛含量的比值用来反映木质素酚降解氧化的程度。 S/V 是香草类组分和丁香类组分含量之比, 这个比值用来判断木质素的来源。对于木质素来源相同的土样通过 S/V 还可以表征木质素的降解速度, 因为 S 较 V 降解快。处理过程中乙基香草酸的回收率高于 70%, SVC 总量回收率为

98% ± 14%。木质素酚对土壤总有机碳的贡献用每千克有机碳中所含的木质素酚量来表示。

1.3 数据处理

相关的数据分析及统计均采用 Excel 2003 和统计软件 SPSS 13.0 进行。

2 结果与讨论

2.1 古土壤相关基本性质

2.1.1 土壤有机质 所选绰墩遗址两剖面土壤层次的断代定年由考古学证据与¹⁴C 结果所推断^[14]。在马家浜文化层 100 ~ 116 cm, 剖面 P01 种稻土壤层的有机质含量为 12.88 g kg⁻¹, 而相对应的剖面 P03 非种稻土壤层仅为 2.04 g kg⁻¹, 两者存在巨大差异, 说明种植水稻显著增加了土壤中有机碳含量, 有利于碳在土壤中的固持。同时, 在马家

浜文化层, 土壤有机碳含量接近于现代水稻土表层含量(11.88 ~ 13.58 g kg⁻¹), 表明马家浜文化时期水稻种植强度大。从已有的整个剖面结果看, 随着种稻强度(植硅体数量)增加, 土壤有机碳含量增加, 即种稻有利于土壤碳固定^[18]。

2.1.2 土壤全氮 由图 2a 可见, 在两剖面的商周时期层次之上各层(< 100 cm), 水稻土的全氮含量很接近。但是马家浜文化层开始至母质层, P01 剖面全氮含量明显大于 P03 剖面。在马家浜文化层尤为显著, P01 剖面的值达到 1.02 g kg⁻¹, 与现代水稻土表层 1.25 g kg⁻¹ 接近, 而 P03 剖面在 103 ~ 130 cm 的层次中仅为 0.29 g kg⁻¹, 仅为前者的 28.4%。全氮在两个剖面中不同时期的变化趋势与土壤有机质有很大的相似性, 主要是因为土壤有机质含量影响着土壤氮含量, 土壤氮的保存与有机质密不可分。

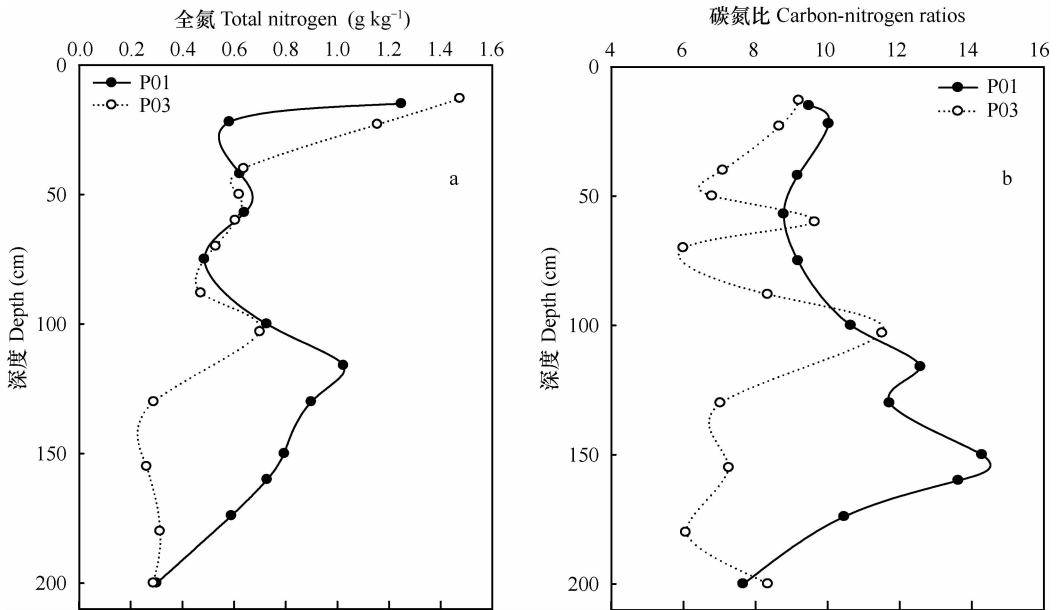


图 2 绰墩遗址古水稻土全氮(a)和碳氮比(b)的剖面分布

Fig. 2 Distribution of total nitrogen (a) and carbon-nitrogen ratio (b) in the profiles of the ancient paddy soil at Chuodun Site

2.1.3 土壤碳氮比 从图 2b 可看出, P01 剖面的碳氮比明显大于 P03 剖面, 尤其从母质层至马家浜文化层。P01 剖面的 C/N 最大值为 14.3, P01 剖面 C/N 在马家浜文化层为 12.6, 而 P03 剖面在相应层次仅为 7.0^[16]。可见, 不同的种植情况将影响土壤中碳氮的保存。

2.2 木质素源酚酸含量

由表 1 可见, 绰墩埋藏水稻土的木质素总酚酸即 SVC(S + V + C) 含量为 0.01 ~ 0.34 mg g⁻¹ 土壤; 占有有机碳(OC)的比例为 0.04% ~ 2.53%, 即 SVC 含

量也可表示为 0.40 ~ 25.27 mg g⁻¹ OC。SVC 在土壤层次分布均为表层多, 随着土壤层次的加深而减少且稍有波动: 在 0 ~ 20 cm 内的两层中, 木质素酚酸含量超过 20 mg g⁻¹ OC, 在第三层时陡然下降至 5 mg g⁻¹ OC 左右, 在第四层以下则更低甚至低至 0.04 mg g⁻¹ OC。

同样采用碱性氧化铜氧化法测定土壤中的木质素, 目前的报道: 在草地的 0 ~ 20 cm 土壤中, SVC 含量范围在 6.2 ~ 11.4 mg g⁻¹ OC 之间^[17-18], 也有学者测得 28.1 mg g⁻¹ OC 的高值^[19]。在森林土壤

中, SVC 含量范围在 $7.2 \sim 16.8 \text{ mg g}^{-1} \text{ OC}$ 之间^[17,20-22]; 在粉砂性耕地土壤中, SVC 含量范围在 $6.5 \sim 13.4 \text{ mg g}^{-1} \text{ OC}$ 之间^[10,17,20], 而在内布拉斯加州东南部玉米-大豆粉质黏土中仅 S, V 总量即高达 $23 \text{ mg g}^{-1} \text{ OC}$ ^[23]。由此, 绰墩埋藏水稻土的表层土壤的 SVC 含量是较高的, 而底层的含量是非常低的。木质素酚含量随土壤层次没有明显的累积反而下降, 表明在一定年限木质素在土壤中有许多降解。

绰墩剖面 P01 除了 $42 \sim 57 \text{ cm}$ 和 $100 \sim 116 \text{ cm}$ 层, 其他各层次木质素酚含量均较 P03 对应层次低, 而剖面 P01 中 $42 \sim 57 \text{ cm}$ 层植硅体含量较高为 $73\ 869 \text{ 颗 g}^{-1}$, 其中稻植硅体含量为 $25\ 271 \text{ 颗 g}^{-1}$, P03 对应层 $40 \sim 50 \text{ cm}$ 层植硅体含量较高为 $24\ 026 \text{ 颗 g}^{-1}$, 其中稻植硅体含量为 $7\ 008 \text{ 颗 g}^{-1}$; P01 的

$100 \sim 116 \text{ cm}$ 层含量一般为 $111\ 791 \text{ 颗 g}^{-1}$, 其中稻植硅体含量为 $105\ 159 \text{ 颗 g}^{-1}$, P03 对应层 $88 \sim 103 \text{ cm}$ 层植硅体含量仅为 $3\ 489 \text{ 颗 g}^{-1}$, 其中稻植硅体含量为 0 颗 g^{-1} , 显然 P01 的 $100 \sim 116 \text{ cm}$ 层次为种稻剖面层, 而 P03 的 $88 \sim 103 \text{ cm}$ 层为不种稻剖面层^[14]。因此, 我们分析了木质素含量与总植硅体和稻植硅体量之间相关性, 表明木质素含量与总植硅体含量、稻植硅体含量均无显著相关, 由此说明土壤中木质素含量不仅与进入土壤的植物残体含量有关, 还与各植物木质素的降解速度相关。例如, P03 在 $40 \sim 50 \text{ cm}$ 种植强度较 $88 \sim 103 \text{ cm}$ 强, 土壤中木质素酚占 OC 的比例多, 而 P01 在相应层次 $100 \sim 116 \text{ cm}$ 种植强度较 $42 \sim 57 \text{ cm}$ 强, 而土壤中木质素酚占 OC 的比例却少很多, 这进一步证实了这种推断。

表 1 绰墩遗址古水稻土中木质素及其组分含量

Table 1 Content of lignin and its component in ancient soils in Chuodun Site

剖面 Profile	剖面层次 Soil layer (cm)	特征层 Diagnostic layer	总酚含量	总酚含量			
			(以土壤重量计) Total phenols per unit of soil (SVC $\text{mg g}^{-1} \text{ soil}$)	(以土壤有机碳重量计) Total phenols per unit of soil organic matter (SVC $\text{mg g}^{-1} \text{ OC}$)	丁香类 S-type phenols (%)	香草类 V-type phenols (%)	肉桂类 C-type phenols (%)
P01	0 ~ 15	现代水稻土 Present paddy soil	0.27	22.88	35.62	36.55	27.84
	15 ~ 22	—	0.10	16.26	37.69	38.01	24.30
	22 ~ 42	—	0.02	4.03	30.62	46.46	22.92
	42 ~ 57	960 ~ 1 279BC	0.03	6.21	33.96	40.58	25.46
	57 ~ 75	2 000 ~ 1 700BC	0.01	1.21	50.36	32.54	17.10
	75 ~ 100	4 000 ~ 3 800BC	0.01	0.82	34.68	43.75	21.57
	100 ~ 116	4 000 ~ 3 800BC	0.02	1.31	34.27	40.76	24.97
	116 ~ 130	4 500 ~ 4 000BC	0.01	0.57	22.65	45.12	32.23
	130 ~ 150	—	0.00	0.40	30.43	52.48	17.08
	150 ~ 160	—	0.01	1.31	25.90	39.62	34.48
	160 ~ 174	—	0.01	1.09	20.09	44.50	35.41
174 ~ 200	—	0.01	2.70	33.06	55.64	11.30	
P03	0 ~ 13	现代水稻土 Present paddy soil	0.34	25.27	36.40	37.10	26.50
	13 ~ 23	—	0.24	23.67	36.72	47.91	15.37
	23 ~ 40	—	0.02	5.32	33.65	49.88	16.47
	40 ~ 50	—	0.02	3.70	33.12	56.82	10.06
	50 ~ 60	960 ~ 1 279BC	0.02	3.62	22.80	60.43	16.76
	60 ~ 70	—	0.01	3.53	23.22	61.94	14.84
	70 ~ 88	—	0.02	3.86	28.39	53.34	18.27
	88 ~ 103	5 500 ~ 3 800BC	0.01	0.89	33.29	35.29	31.42
	103 ~ 130	—	0.01	4.08	22.09	55.32	22.59
	130 ~ 155	—	0.01	4.21	30.97	60.00	9.02

在两剖面各木质素单体中,S、V、C 分别占了 20.09%~50.36%、32.54%~60.43%、9.02%~35.41%。除 P01 的 57~75 cm 层次,两剖面的各个层次木质素单体中 V 含量最多,再依次为 S、C,即 S、C 较 V 易降解。由图 3 所示,将 S、V、C 单体含量与剖面层次¹⁴C 定年年限作图,可见绰墩埋藏水稻土剖面 P01 中,S、V、C 醛酸形态近似相互消长的趋势,且木质素单体的醛形态一般在间歇性连续稻作^[24]的 5 000~6 000 年达最高,说明因植物残体进入土壤

的木质素各形态在土壤中,需要经过很长时间达到一个平衡,这个过程与植物种类、周围气候环境、土壤木质素的演化程度均相关。

图 3 为木质素单体 S、V、C 所占比例与水稻种植年代的关系图。从图中可看出:土壤中 V、C 比例埋藏达 5 000 多年时达到最低值,而 S 正好相反,在 5 000 多年时其含量达到最高值。在埋藏年代超过 5 000 多年后,S、V、C 各单体比例均有所波动。因为土壤剖面并未各个层次均经¹⁴C 定年,图 3、图 4 中

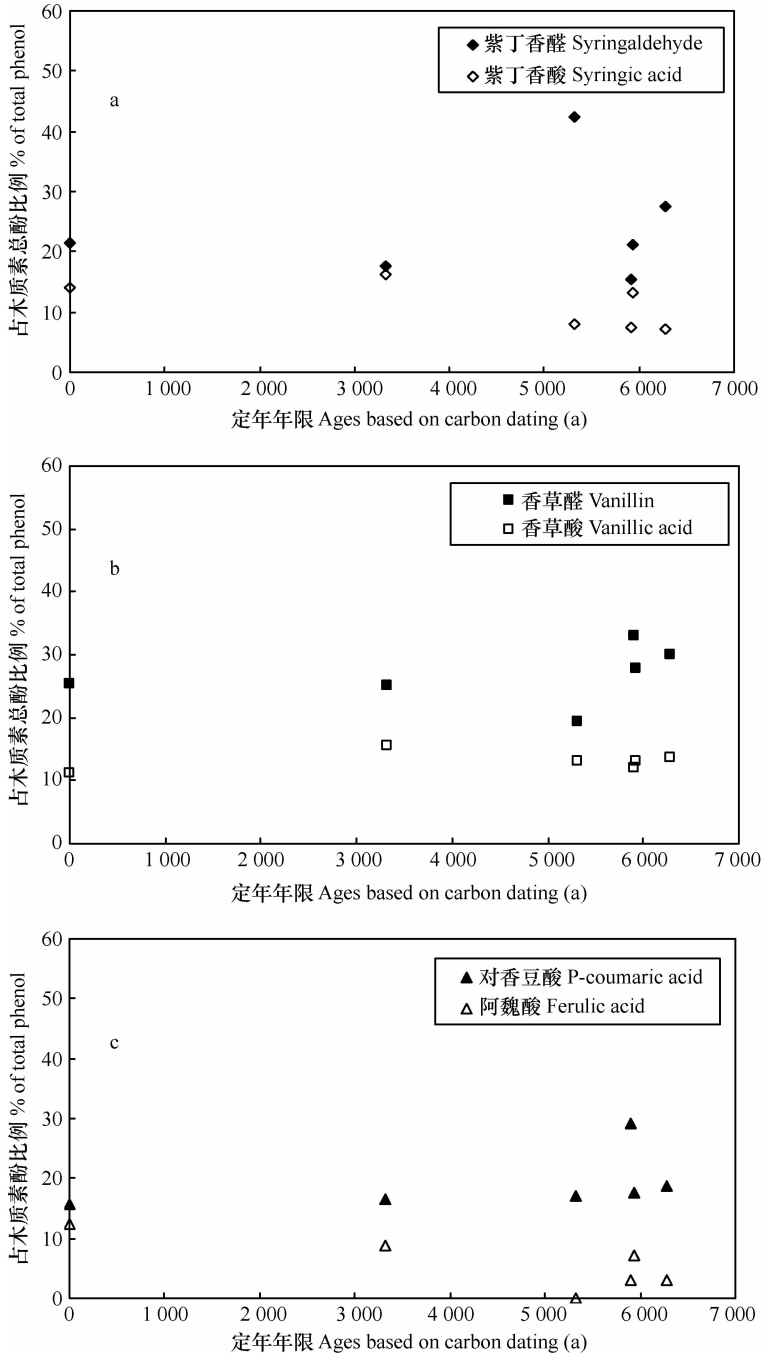


图 3 绰墩土壤剖面 P01 中不同定年层 S、V、C 醛酸比例

Fig. 3 Proportions of S, V, C in different dated layers of Profile P01 of Chudun site (a: syringyl, b: vanillyl, c: cinnamyl)

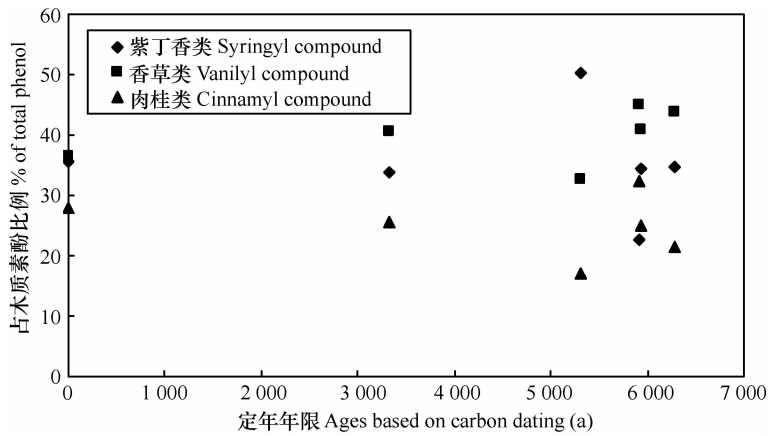


图 4 绰墩土壤剖面 P01 中不同定年层中 S、V、C 比例

Fig. 4 Total proportions of S, V, C in different dated layers of Profile P01 of Chudun site

点数较少, S、V、C 在很长埋藏年限中的变化趋势需要进一步的确认。

2.3 木质素来源及转化

由表 2 可见, 绰墩埋藏水稻土的木质素酚中 S/V 为 0.40 ~ 1.55, C/V 为 0.15 ~ 0.89。已有多项研究表明, 被子植物的 S/V 为 0.6 ~ 4.0, 非木本植物组织的 C/V 为 0.1 ~ 0.8, 而植物的木本组织的

C/V 则小于 0.05^[8,25], 可推定绰墩两埋藏剖面中种植的为非木本的被子植物。此外, S/V 和 C/V 能用来区别土壤中有有机物质的来源是被子植物还是裸子植物。裸子植物的木质中主要为 V (大约 80%), 因此裸子植物的 S/V 和 C/V 接近 0^[1]。由图 5 可知, S/V、C/V 均大于 0, 即进一步证实了两剖面种植的是被子植物这个推断。

表 2 埋藏古土壤中木质素源的酚酸特征

Table 2 Characteristics of the phenolic acids derived from lignin in the buried ancient soils

剖面 Profile	剖面层次 Soil layer (cm)	特征层 Diagnostic layer	紫丁香类/ 香草类 S/V ratio of S type phenols V-type phenols	肉桂类/ 香草类 C/V ratio of C-type phenols V type phenols	酸醛比 A_d/A_1 ratio of acid- to-alde hyde	S 酸醛比 $(A_d/A_1)_s$ acid-to-alde hyde ratio of S type phenols	V 酸醛比 $(A_d/A_1)_v$ acid-to- alde hyde ratio of V-type phenols
P01	0 ~ 15	现代水稻土 Present paddy soil	0.97	0.76	1.13	0.65	0.44
	15 ~ 22	—	0.99	0.64	1.14	0.72	0.53
	22 ~ 42	—	0.66	0.49	1.05	0.69	0.52
	42 ~ 57	960 ~ 1 279BC	0.84	0.63	1.34	0.92	0.62
	57 ~ 75	2 000 ~ 1 700BC	1.55	0.53	0.62	0.19	0.68
	75 ~ 100	4 000 ~ 3 800BC	0.79	0.49	0.74	0.26	0.46
	100 ~ 116	4 000 ~ 3 800BC	0.84	0.61	1.05	0.62	0.47
	116 ~ 130	4 500 ~ 4 000BC	0.50	0.71	1.07	0.48	0.36
	130 ~ 150	—	0.58	0.33	1.04	0.49	0.84
	150 ~ 160	—	0.65	0.87	1.51	0.64	0.64
	160 ~ 174	—	0.45	0.80	2.43	1.54	1.09
174 ~ 200	—	0.59	0.20	0.86	0.59	0.69	
P03	0 ~ 13	现代水稻土 Present paddy soil	0.98	0.71	0.90	0.48	0.32
	13 ~ 23	—	0.77	0.32	0.91	0.78	0.50
	23 ~ 40	—	0.67	0.33	0.88	0.31	0.81
	40 ~ 50	—	0.58	0.18	0.61	0.19	0.66
	50 ~ 60	960 ~ 1 279BC	0.38	0.28	1.63	1.09	1.23
	60 ~ 70	5 500 ~ 3 800BC	0.37	0.24	1.21	0.50	1.08
	70 ~ 88	—	0.53	0.34	1.58	0.75	1.36
	88 ~ 103	5 500 ~ 3 800BC	0.94	0.89	0.86	0.16	0.40
	103 ~ 130	—	0.40	0.41	0.90	0.52	0.45
	130 ~ 155	—	0.52	0.15	0.48	0.00	0.64

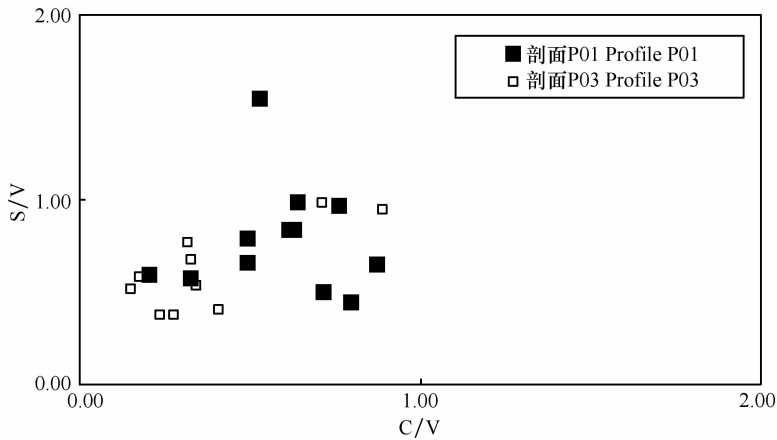


图5 土壤 S/V(紫丁香类酚和香草类酚之比)与 C/V
(肉桂类酚和香草类酚之比)比

Fig. 5 Ratios of S/V (ratio of S-type phenols and V-type phenols) to C/V (ratio of C-type phenols and V-type phenols) in the soil

P01 各个层次的 S/V 基本均较 P03 高,且在层次 57 ~ 75 cm 相差最大。C/V 类似,只是两剖面 C/V 值相差最大在 42 ~ 57 cm 层次。而剖面 P01 中 42 ~ 57 cm 层稻植硅体含量是 P03 对应层 40 ~ 50 cm 层的 3 倍多;同时 P01 的 57 ~ 75 cm 层含量较 P03 对应层 50 ~ 70 cm 层少。由此推断,C/V 更能表征水稻种植的绝对强度,即水稻对 C 的贡献较 S 大。

Thevenot 等^[1]概括土壤的 $(A_d/A_1)_v$ 在 0.16 ~

4.36 范围内, $(A_d/A_1)_s$ 在 0.22 ~ 4.67 范围内。不同利用类型土壤的 $(A_d/A_1)_v$ 与 $(A_d/A_1)_s$ 数据不同:森林土壤因所处气候、土壤性质变化大,即木质素的降解环境变异性大,因此较草地和农田土壤木质素的 $(A_d/A_1)_v$ 变异性大。由图 6 可知, $(A_d/A_1)_v$ 对 $(A_d/A_1)_s$ 作图:掉墩埋藏土的 $(A_d/A_1)_v$, $(A_d/A_1)_s$ 变异性较小而且大部分分布在 0 ~ 1 之间,由此进一步证实此土壤为人为耕地土壤。

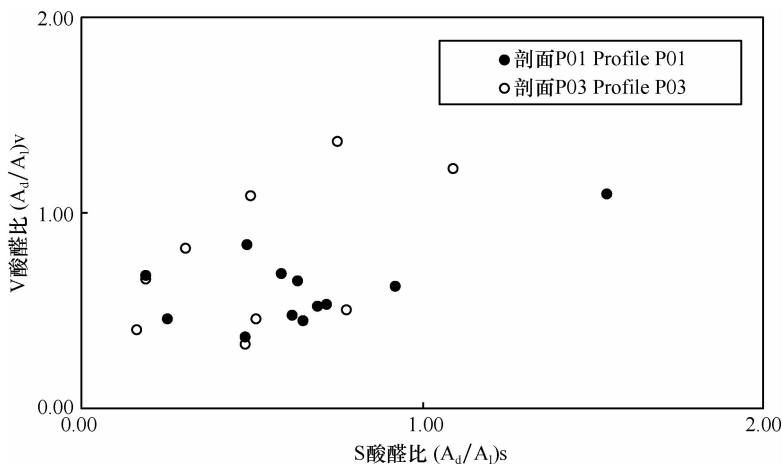


图6 土壤的 V、S 酸醛比

Fig. 6 Acid-aldehyde ratios of V and S in the soil

香草基类组分的酸醛比也能表征木质素受微生物的降解程度。一般,新鲜植物组织的 $(A_d/A_1)_v$ 为 0.1 ~ 0.3,而高度降解的木质素的 $(A_d/A_1)_v$ 大于 0.6^[8, 25-26]。掉墩埋藏水稻土的木质素 $(A_d/A_1)_v$ 范围为 0.36 ~ 1.36,可见其木质素均受到了微生物的降解并且部分已高度降解。P03 各层的 $(A_d/A_1)_v$

均较 P01 高,除了 100 ~ 116 cm 层,这表明种植水稻后木质素带入水稻残体,导致土壤中木质素的降解减少。即若地面带入新的植物残体,土壤中的木质素降解程度将降低,反之土壤中的木质素经过相当时间的降解其降解度是较高的。这与黄耀等^[9]发现的植物残体的分解速率与初始木质素含量呈负

相关的结论是吻合的。

2.4 木质素与土壤性质相关性

2.4.1 木质素与有机碳(OC)之间相关性

绰墩土壤中木质素含量与土壤有机碳之间存在极显著的正相关关系(Pearson 系数达 0.546),表明木质素在土壤有机碳库存在一定联系,是土壤有机碳库的重要组成部分。木质素对土壤有机碳库是有一定贡献的,但所占比例较小。

2.4.2 木质素与土壤氮素之间的关系

黄耀等^[9]发现的植物残体木质素的分解速率与土壤初始全氮含量呈正相关,绰墩土壤在几千年前人为耕作水稻水平较低,施用氮肥主要为有机肥且含量少,直至近 100 年来化肥使用后土壤氮肥的总量有较大增加。而木质素酚的含量是随着耕作年限的增加而减少的,尤其在近几百年内。由此可见,绰墩土壤中植物残体木质素的分解速率与土壤初始全氮含量也呈正相关,与黄耀等的发现吻合。Olk 等^[27]认为在长期厌氧农田生态系统中,木质素酚会与土壤中有类苯胺结构的有机氮化学结合而降低土壤的供氮能力。而植物在生长后期无机氮的主要来源是土壤有机氮所矿化的部分无机氮,所以木质素酚物质的积累会导致作物产量的降低。由表 3 可见,木质素含量与土壤全氮含量存在显著正相关关系,这与 Olk 等^[27]的观点相符。绰墩土壤中木质素酚与土壤中有有机氮化学结合这一结论的验证还需要由土壤当时的供氮能力即当时作物的产量或者将土壤进行盆栽培养实验来进行验证。

2.4.3 木质素与其他因素之间相关性

Kiem 等^[10]通过¹³C 标记技术发现,木质素在土壤粗颗粒中含量最高,其含量随着粒度的减少而减少。而在土壤细颗粒上的木质素的氧化程度较粗颗粒大,因此更能经受微生物的降解。因此,木质素含量与土壤粒度之间关系有待进一步探究。

3 结 论

绰墩两剖面土壤的木质素结果进一步证实其为人为耕作土壤且种植作物为被子植物;木质素源酚酸在土壤各层次先急剧下降后达稳定(0.01 mg SVC g⁻¹土壤),即在一定年限内降解速率很大;随着埋藏年限的上升,木质素的降解程度升高。木质素在土壤循环转化过程中,与土壤中有有机碳、全氮含量存在显著相关性。埋藏古土壤中木质素含量(1 mg SVC g⁻¹土壤有机碳)及在有机碳中所占比

例(0.1%)均很低,说明木质素在长期条件下并非如预期的那样被优先固定或保存,此方面机理还需要进一步深入研究。

参 考 文 献

- [1] Thevenot M, Dignac M F, Rumpel C. Fate of lignin in soils: A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 2010, 42: 1 200—1 211
- [2] Bahri H, Dignac M F, Rumpel C, et al. Lignin turnover kinetics in an agricultural soil is monomer specific. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38: 1 977—1 988
- [3] Bierke A, Kaiser K, Guggenberger G. Crop residue management effects on organic soils—The lignin component. *Geoderma*, 2008, 146: 48—57
- [4] Stevenson F J. *Humus chemistry: Genesis, composition, reactions*. New York: Wiley, 1994
- [5] Dignac M F, Bahri H, Rumpel C, et al. Carbon-13 natural abundance as a tool to study the dynamics of lignin monomers in soil: An appraisal at the Closeau experimental field (France). *Geoderma*, 2005, 128: 3—17
- [6] Hedges J L, Ertel J R. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. *Analytical Chemistry*, 1982, 54: 174—178
- [7] Spielvogel S, Priezel J, Kögel-Knabner I. Changes of lignin phenols and neutral sugars in different soil types of high-elevation forest ecosystem 25 years after forest dieback. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, 39: 655—668
- [8] 于灏, 吴莹, 张经, 等. 长江流域植物和土壤的木质素特征. *环境科学学报*, 2007, 27(5): 817—823. Yu H, Wu Y, Zhang J, et al. The characteristics of lignin of plant and soil samples in the Yangtze River (Chang Jiang) Drainage Basin (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(5): 817—823
- [9] 黄耀, 沈雨, 周密, 等. 木质素和氮含量对植物残体分解的影响. *植物生态学报*, 2003, 27(2): 183—188. Huang Y, Shen Y, Zhou M, et al. Decomposition of plant residue as influenced by its lignin and nitrogen (In Chinese). *Acta Phytocologica Sinica*, 2003, 27(2): 183—188
- [10] Kiem R, Kögel-Knabner I. Contribution of lignin and polysaccharides to the refractory carbon pool in C-depleted arable soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 2003, 35: 101—118
- [11] Waksman S A. *Humus: Origin, chemical composition, and importance in nature*. Baltimore: The Williams & Wilkins Company, 1936
- [12] 曹志洪. 中国史前灌溉稻田和古水稻土研究进展. *土壤学报*, 2008, 45(5): 784—791. Cao Z H. Study of prehistoric irrigated paddy and ancient paddy soils in China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(5): 784—791
- [13] 曹志洪, 杨林章, 林先贵, 等. 绰墩遗址新石器时期水稻田、古水稻土炭化稻形态特征的研究. *土壤学报*, 2007, 44(5): 838—847. Cao Z H, Yang L Z, Lin X G, et al. Morphological characteristics of paddy fields, paddy soil profile, phytolith and fossil rice grain of the Neolithic age in Yangtze River Delta (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(5): 838—847
- [14] 李春海, 章钢娅, 杨林章, 等. 绰墩遗址古水稻土孢粉学特征

- 初步研究. 土壤学报, 2006, 43(3): 452—460. Li C H, Zhang G Y, Yang L Z, et al. Pollen evidence for ancient paddy fields at Chuo Dun Site (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(3): 452—460
- [15] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [16] 卢佳, 胡正义, 曹志洪, 等. 长江三角洲埤墩遗址埋藏古水稻土肥力特征研究. 中国农业科学, 2006, 39(1): 109—117. Lu J, Hu Z Y, Cao Z H, et al. Characteristics of soil fertility of buried ancient paddy at Chuodun site in Yangtze River Delta (In Chinese). Scientia Agricultura Sinica, 2006, 39(1): 109—117
- [17] Guggenberger G, Christensen B T, Zech W. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignin and carbohydrate signature. European Journal of Soil Science, 1994, 45: 449—458
- [18] Lobe I, Du Preez C C, Amelung W. Influence of prolonged arable cropping on lignin compounds in sandy soils of the South African Highveld. European Journal of Soil Science, 2002, 53: 553—562
- [19] Amelung W, Flach K W, Zech W. Lignin in particle-size fractions of native grassland soils as influenced by climate. Soil Science Society of America Journal, 1999, 63: 1 222—1 228
- [20] Solomon D, Fritzsche F, Tekalign M, et al. Soil organic matter composition in the subhumid Ethiopian highlands as influenced by deforestation and agricultural management. Soil Science Society of America Journal, 2002, 66: 68—82
- [21] Rumpel C, Kögel-Knabner I, Bruhn F. Vertical distribution, age, and chemical composition of organic carbon in two forest soils of different pedogenesis. Organic Geochemistry, 2002, 33: 1 131—1 142
- [22] Dignac M F, Knicker H, Kögel-Knabner I. Effect of N content and soil texture on the decomposition of organic matter in forest soils as revealed by solid-state CPMAS NMR spectroscopy. Organic Geochemistry, 2002, 33: 1 715—1 726
- [23] Martens D A, Reedy T E, Lewis D T. Soil organic carbon content and composition of 130-year crop, pasture and forest land-use managements. Global Change Biology, 2003, 10: 65—78
- [24] 卢佳, 胡正义. 长三角埤墩遗址新石器时期以来间歇性连续稻作证据及其成因探讨. 中国科学院研究生院学报, 2010, 25(5): 605—611. Lu J, Hu Z Y. Evidence and causes of intermittent continuous rice cropping since the Neolithic age at Chuodun site in China's Yangtze River Delta (In Chinese). Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2010, 27(5): 605—611
- [25] Gonima. Record of terrestrial organic matter composition in Amazon fan sediments. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 1997, 155: 519—530
- [26] Gonima, Ruttenberg K C, Eglinton T I. A re-assessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, 62(18): 3 055—3 075
- [27] Olk D C, Cassman K G, Schmidt-Rohr K, et al. Chemical stabilization of soil organic nitrogen by phenolic lignin residues in anaerobic agroecosystems. Soil Biology and Biochemistry, 2006, 38: 3 303—3 312

LIGNIN IN BURIED ANCIENT PADDY SOILS AT CHUODUN SITE

Zhong Min Zhuang Shunyao[†] Cao Zhihong

(State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Sciences, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract In order to know the resource, preservation and development of lignin, a useful biomarker of SOM (soil organic matter), samples of lignin extracted from the buried ancient paddy soil at Chuodun ruin site, China were analyzed with the CuO oxidation method for its characteristics and catabolites of phenolic acids. The buried ancient paddy soils was identified to be more than 6 000 years old and confirmed with the archaeological method. Results showed that the total lignin-derived phenols in that soil ranged from 0.004 to 0.035 mg kg⁻¹, decreasing with the depth and was obviously lower than those in the modern paddy soils (0.27 ~ 0.34 mg kg⁻¹), but no significant difference was found between buried paddy soils that had been planted with rice or without rice. The composition of oxidized phenols in the soil with S-to-V and C-to-V ratios being 0.40 ~ 1.55 and 0.15 ~ 0.89, respectively, demonstrates that non-woody angiosperms once grew in the soil; between ancient soils with rice or without rice, no significant difference was found in S-to-V and C-to-V, suggesting that it is not easy to distinguish origin of organic matter of the same kind in the buried soils based on characteristics of lignin. Lignin carbon accounted only for a small portion of the SOC in buried ancient paddy soils, indicating lignin is not so preservable as usually expected in the soil.

Key words Buried ancient paddy soils; Lignin characteristics; Soil organic matter