第 50 卷 第 5 期
2013 年 9 月

土 壤 学 报
ACTA PEDOLOGICA SINICA

Vol. 50, No. 5
Sep., 2013

DOI:10.11766/trxb201211040448

# 长期施肥对潮土团聚体有机碳分子结构的影响*

郭素春[1,2] 郁红艳[2] 朱雪竹[1] 高彦征[1] 丁维新[2†]

(1 南京农业大学资源与环境科学学院,南京 210095)

(2 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** 采取长期施用有机肥(CM)、1/2 化肥氮和 1/2 有机肥氮(HCM)、化肥(NPK)和不施肥对照(CK)的土壤,用湿筛法分为大团聚体(2000 ~ 250 μm)、微团聚体(250 ~ 53 μm)和粉砂 + 黏粒组分(< 53 μm),利用固态$^{13}$C-核磁共振技术分析了土壤和团聚体中有机质的分子结构特征。结果表明,随着团聚体粒径减小,烷基碳/烷氧碳比值逐渐提高,并与土壤 C/N 呈显著负相关($R^2 = 0.421$, $p = 0.022$),表明随着团聚体粒径减小,有机质的分解程度不断增加。与对照土壤相比,长期施用有机肥(HCM 和 CM 处理)提高了土壤中烷氧碳和羰基碳的相对含量,烷氧碳的增加主要是由于大团聚体中甲氧基和含氮烷基碳相对含量的增加,羰基碳则主要在大团聚体和微团聚体中积聚。施用化肥土壤提高了烷氧碳和烷基碳的相对含量,烷氧碳增加主要是由于大团聚体中甲氧基和含氮烷基碳以及微团聚体中含氧烷基碳相对含量的提高,烷基碳增加主要发生在大团聚体。有机肥和化肥处理土壤中芳基碳相对含量降低 1.8% ~ 4.6%,主要是大团聚体和微团聚体中芳基碳比例下降引起的。而在粉砂 + 黏粒组分中芳基碳和酚基碳均增加,烷基碳相对含量降低 5.9% ~ 7.1%,表明施肥更利于芳香碳在小粒径组分中积累,减弱烷基碳在小粒径组分中的积累。结果表明长期施用有机肥可通过大团聚体和微团聚体物理保护肥料带入的大量碳水化合物和有机酸从而提高土壤有机碳含量。

**关键词** 团聚体;有机质;$^{13}$C-核磁共振;有机肥

**中图分类号** S153.6+2 **文献标识码** A

土壤有机质的含量和组成受许多因素影响,如土地利用方式、植被类型、管理措施等,施肥尤其是施用有机肥是提高土壤有机质含量和质量的重要措施之一[1-2]。$^{13}$C 核磁共振(NMR)技术作为一种非破坏性研究手段,被广泛用于土壤有机质分解和稳定研究。应用$^{13}$C-NMR 技术研究发现,长期施用有机肥增加土壤有机质含量是通过提高有机质各功能基团碳的绝对含量来实现的,但是有机质中不同功能基团碳的相对含量发生了变化,烷氧碳增加,芳香碳降低,使得表征有机质分解程度的指标如烷基碳/烷氧碳比、芳香度等下降[3]。这种影响可以发生在土壤有机质的物理和化学分级组分中,例如腐殖质。有研究发现,长期施用有机肥提高了腐殖质组分中烷基碳的比例,却降低了芳香碳的比例[1, 4-6]。

与化学分组相比,土壤物理分级方法对有机质组成的影响较小,更能反映有机质的实际特征。周萍等[7]对我国南方水稻土的研究发现,长期施肥改变了颗粒有机质的分子结构,有机肥和化肥配施降低了烷氧碳比例,提高了芳香碳和酚基碳比例,从而提高土壤有机质的稳定性。团聚体是土壤的基本结构单元,也是有机质转化和累积的关键场所[8],要阐明土壤有机质的累积规律,需要从团聚体层级来解析土壤有机质分子结构特征的动态变化。本研究采集了封丘长期施用有机无机肥的土壤,利用团聚体分级和固态$^{13}$C-核磁共振技术,测定了团聚体中有机质的分子结构特点,主要目的是揭示土壤有机质累积与有机质分子结构特征之间的关系。

* 国家 973 计划项目(2011CB100503)、中国科学院知识创新工程项目课题(KSCX2-EW-N-08, KZCX2-YW-439, XDA0505050701)和国家自然科学基金项目(41001173)资助

† 通讯作者,E-mail:wxding@issas.ac.cn

作者简介:郭素春(1986—),女,河北邢台人,硕士研究生,主要从事土壤碳方面的研究。E-mail: guosuchun@126.com

收稿日期:2012-11-04;收到修改稿日期:2013-04-08

# 1 材料与方法

## 1.1 研究地点和土样采集

有机无机肥长期定位试验位于河南省封丘县的中国科学院封丘农业生态实验站(35°00′N,114°24′E),始于 1989 年秋季。本实验采集其中 4 个处理的土壤样品,即不施肥的对照(CK)、化肥(NPK)、只施用有机肥(CM)和 1/2 有机肥 N 与 1/2 无机肥 N 配施(HCM)。每个处理设 4 次重复,小区面积为 47.5 $m^2$,随机区组排列。种植方式是夏玉米-冬小麦轮作。土壤为黄河冲积物发育的潮土,属砂壤土。2008 年 6 月小麦收获后采集 0 ~ 20 cm 耕层土样,每个小区随机选取 4 个采集点,同一小区不同样点的土壤样品充分混合后装入自封袋后送回实验室,在 4 ℃下保存。一部分新鲜土样用于物理分级,一部分土样风干后用于测定有机碳含量。

## 1.2 团聚体分级

将土壤样品小心地沿土块本身的裂隙分开,采用湿筛法分成大团聚体(>250 μm)、微团聚体(250 ~ 53 μm)和粉砂 + 黏粒组分(<53 μm)。在本试验中,未收集到 >2 000 μm 的团聚体。具体步骤为称取 100 g 土样(烘干重),放在置于 25 ℃去离子水中的 2 000 μm 筛子上浸泡 5 min,然后在 2 min 内以 3 cm 的幅度上下移动筛子 50 次,筛上土样洗至烧杯,获得 >2 000 μm 的团聚体。通过 2 000 μm 土壤小心地洗入 250 μm 的筛子,重复上述过程,获得 2 000 ~ 250 μm 的团聚体。再用 53 μm 筛子进行分组,重复上述步骤,获得 250 ~ 53 μm 和 <53 μm 团聚体。将 3 个粒径团聚体在 50 ℃下烘干并称重。

## 1.3 固态 $^{13}$C-CP MAS NMR 分析

原土和团聚体样品过 100 目筛,称取 5 g 于离心管中,加入 50 ml 10% HF 溶液,振荡 1 h,3 000 r $min^{-1}$离心 10 min,移去上清液,继续用 HF 处理,共处理 8 次,震荡时间分别为 4 次 ×1 h,3 次 ×12 h,1 次 ×24 h。HF 处理完毕后用 20 ml 蒸馏水洗至中性(5 ~ 6 次),冷冻干燥后用玛瑙研钵研磨过 100 目筛待测[10]。

样品在 Bruker AV 400MHz 型核磁共振仪上测定,采用固态 $^{13}$C-交叉极化魔角旋转(CP MAS)技术,以 $D_2O$ 为溶剂,转子直径为 7 mm,$^{13}$C 共振频率为 100.63 MHz,魔角自旋频率 6 kHz,脉冲延迟时间为 0.5 s,采集时间 10 ms。当旋转速度较低时,芳香碳和羧基碳会产生边带,采取 toss 技术进行边带压制以提高数据的准确度。

## 1.4 土壤基本性质测定

原土和团聚体样品有机质含量采用重铬酸钾外加热法测定,全氮采用开氏法测定[11]。

## 1.5 数据分析

核磁共振功能基团面积积分用 MestReNova 软件进行。共划分为 4 个功能区,分别为:烷基碳区(δ = 0 ~ 45, Alkyl-C),主要来源于脂类、软木质、蜡状质等;烷氧碳区(δ = 45 ~ 110, O-Alkyl-C)主要来自碳水化合物(纤维素、半纤维素等),也有蛋白质和木质素侧链;芳香碳区(δ = 110 ~ 160, Aromatic-C),主要来自木质素和不饱和烯烃等;羰基碳区(δ = 160 ~ 190, Carbonyl-C)主要在 172 附近,来自于脂肪酸、氨基酸、酰胺、酯的吸收。其中烷氧碳(δ = 45 ~ 110)可进一步细分为甲氧基/含氮烷基碳(δ = 45 ~ 60)、含氧烷基碳(δ = 60 ~ 93)和乙缩醛碳(δ = 93 ~ 110);而芳香碳(δ = 110 ~ 160)可进一步细分为芳基碳(δ = 110 ~ 142)和酚基碳(δ = 142 ~ 160)[3, 12-13]。

用 SPSS18.0 进行团聚体质量分配与有机碳浓度的显著性分析以及团聚体中有机质分解程度指标与 C/N 之间的相关分析。

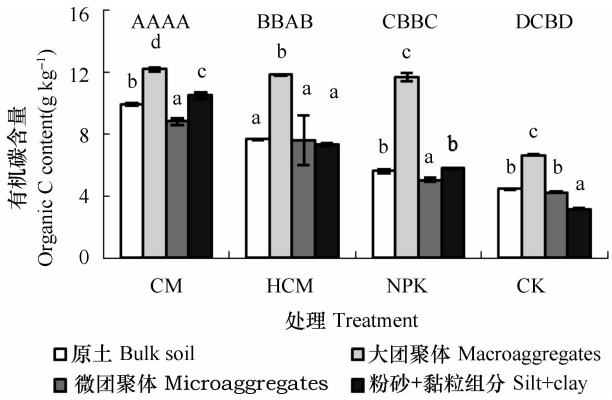
# 2 结 果

## 2.1 原土和团聚体有机碳含量

由图 1 所示,所有处理,大团聚体有机碳含量最高,而微团聚体和砂粒 + 黏粒有机碳含量比较低。长期施用化肥主要提高了大团聚体和粉砂 + 黏粒组分中的有机碳含量,分别增加了 C 5.05 g $kg^{-1}$和 2.62 g $kg^{-1}$。而有机肥施用提高了各级团聚体中有机碳含量,单施有机肥土壤有机质增加最显著,大团聚体、微团聚体、粉砂 + 黏粒组分分别增加 C 5.54 g $kg^{-1}$、4.58 g $kg^{-1}$和 7.36 g $kg^{-1}$,而有机无机肥配施较单施有机肥略低。

## 2.2 土壤中有机质的结构特征

虽然长期施肥土壤核磁共振(NMR)谱图信噪比明显改善,但并未对土壤有机质的化学组成产生显著的影响(图 2),仅各功能基团的相对含量发生了较大的变化(表 1)。总体而言,土壤有机质以烷氧碳为主(43.7% ~ 47.3%),其次为芳香碳(21.5% ~ 26.4%),再者为烷基碳(13.1% ~ 17.8%)和羰基碳(13.0% ~ 15.2%)。有机肥和化肥长期施用提高了烷氧碳,主要是甲氧基和含氮




注:小写字母不同表示同一处理不同团聚体间差异显著($p<0.05$),大写字母不同表示同一团聚体不同处理间差异显著($p<0.05$)　Note: The different lowcase letters indicate significant differences between aggregates different in size fraction in the same treatment at $p<0.05$, and the different uppercase letters indicate significant differences between treatments of aggregates the same in fraction size at $p<0.05$

图 1　土壤和团聚体中有机碳含量

Fig. 1　Organic carbon content in bulk soils and aggregates

烷基碳的相对含量平均增加 2.0%,降低了芳基碳相对含量(1.8% ~4.6%)。除提高烷氧碳外,有机肥施用(HCM 和 CM 处理)还明显增加了羰基碳的相对含量,无机肥处理则明显提高了烷基碳和含氧烷基碳的相对含量。因此,烷基碳/烷氧碳比率仅在有机肥处理下降,表明施用有机肥降低了土壤有机质的分解程度。

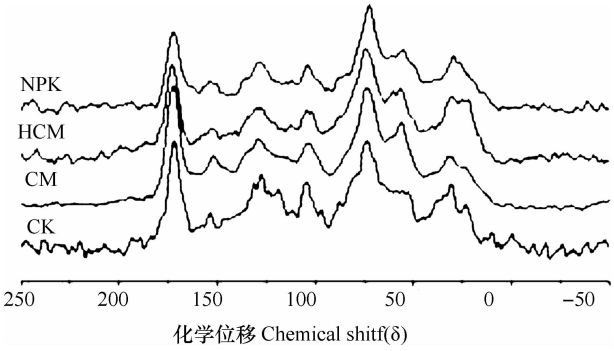



图 2　土壤有机质的 $^{13}$C-NMR 谱图

Fig. 2　$^{13}$C-NMR spectrogram of organic matter in bulk soil

**表 1　不同处理土壤有机质各组分相对含量**

**Table 1**　Proportions of the components of soil organic matterin soil different in treatment(%)

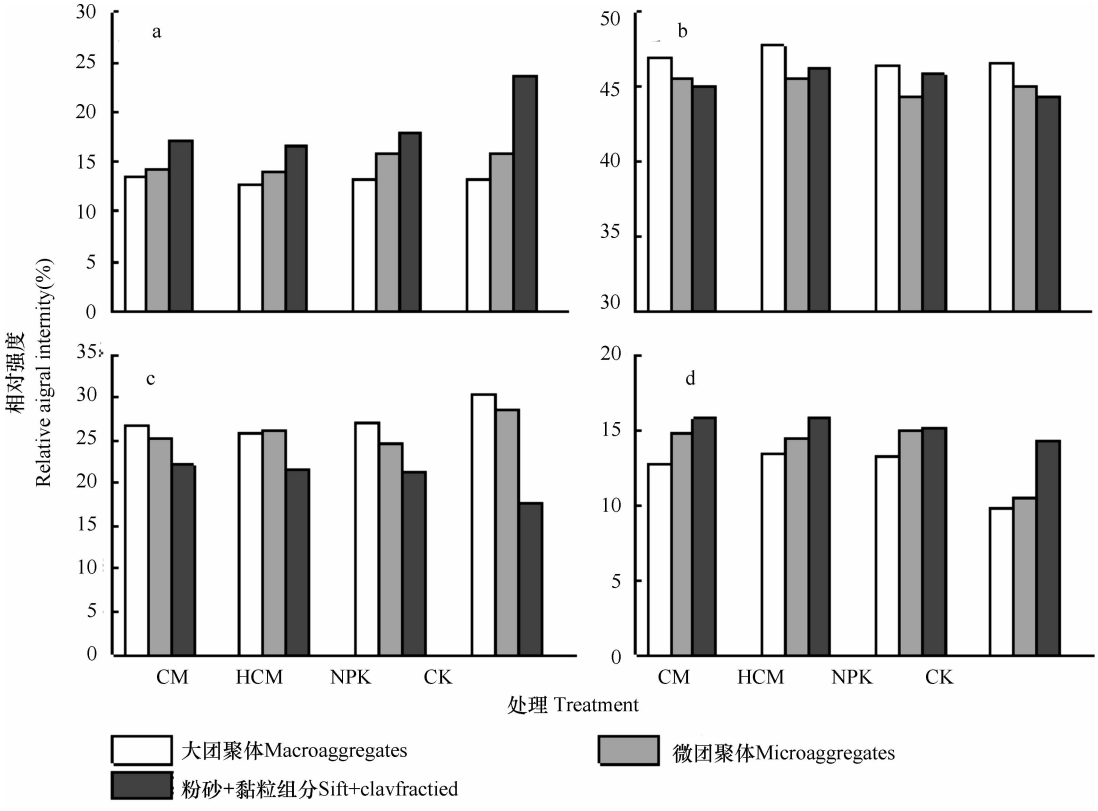
| 处理 Treatment | 烷基碳 Alkyl-C | 芳香碳 Aromatic-C | | | | 烷氧碳 O-Alkly-C | | | 羰基碳 Carbonyl-C | 烷基碳/烷氧碳比 Alkyl-C/O-Alkyl-C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 甲氧基+含氮烷基碳 Methoxyl + N-Alkyl-C | 含氧烷基碳 O-Alkyl-C | 乙缩醛碳 di-O-alkyl C | 合计 Total | 芳基碳 Aryl-C | 酚基碳 Phenolic-C | 合计 Total | | |
| CM | 13.1 | 9.8 | 26.0 | 9.4 | 45.2 | 18.5 | 8.0 | 26.5 | 15.2 | 0.29 |
| HCM | 17.2 | 9.8 | 29.3 | 8.1 | 47.2 | 15.7 | 5.9 | 21.6 | 14.0 | 0.36 |
| NPK | 17.7 | 11.2 | 27.9 | 8.2 | 47.3 | 16.3 | 5.7 | 22.0 | 13.0 | 0.38 |
| CK | 16.1 | 8.2 | 26.5 | 9.0 | 43.7 | 20.3 | 6.1 | 26.4 | 13.8 | 0.37 |

## 2.3　团聚体中有机质结构特征

有机质结构组成因团聚体粒径不同而存在着差异,随着团聚体粒径减小,芳香碳(主要是芳基碳)相对含量逐渐降低,而烷基碳和羰基碳相对含量逐渐增加(图 3,表 2)。占有机质 43.7 ~47.3% 的烷氧碳(主要是含氧烷基碳)在微团聚体中的相对含量降低,是导致微团聚体中有机碳含量低于其他团聚体的主要原因,而甲氧基和含氮烷基碳相对含量甚至随着团聚体粒径减小而增加,可能是由于氨基酸与粉砂或者黏粒结合所致,并且不施肥土壤增加比例达 2.8%,施肥后减缓了团聚体间甲氧基和含氮烷基碳的差异,尤其是有机肥处理,仅增加 1.1%。随着团聚体粒径减小,烷基碳/烷氧碳比率均值从 0.28 增至 0.42,表明有机质的分解程度逐渐增强(图 4)。在团聚体中,烷基碳/烷氧碳比率与 C/N 呈显著负相关。

与 CK 土壤相比,长期施肥提高了大团聚体和微团聚体中羰基碳的相对含量(平均分别增加 3.3% 和 4.3%),但使芳香碳平均含量分别下降了 3.7% 和 3.2%(主要是芳基碳,平均分别下降了 4.9% 和 3.9%)(表 2)。在粉砂+黏粒组分中,芳香碳(包括芳基碳和酚基碳)、烷氧碳(主要是乙缩醛碳)和羰基碳相对含量均增加,而烷基碳显著下降,表明施肥降低了粉砂+黏粒组分中有机质的分解程度。与 CK 土壤相比,施用有机肥提高了团聚体中烷氧碳相对含量,大团聚体中增加的主要是甲

氧基 + 含氮烷基碳,微团聚体和粉砂 + 黏粒组分中增加的主要是乙缩醛碳。由于有机肥处理土壤主要提高了甲氧基 + 含氮烷基碳的相对含量,表明有机肥施用提高烷氧碳相对含量主要是由于大团聚体中甲氧基 + 含氮烷基碳含量的增加。化肥处理促进了粉砂 + 黏粒组分中烷氧碳(主要是乙缩醛碳)相对含量增加 1.8%,是导致粉砂 + 黏粒组分中有机碳含量高于微团聚体的主要原因,可能是难分解的纤维素等在该组分中的积累引起的。此外施化肥还提高了大团聚体中甲氧基 + 含氮烷基碳和羰基碳。




a,烷基碳 Alkyl-C;b,烷氧碳 O-Alkyl-C;c,芳香碳 Aromatic-C;d,羰基碳 Carbonyl-C

图 3 土壤团聚体中有机质组分特征

Fig. 3 Composition of organic matter in soil aggregates

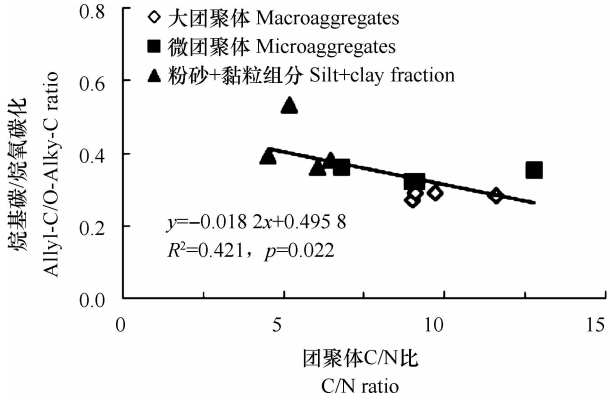



图 4 团聚体中烷基碳/烷氧碳比与 C/N 比之间的关系

Fig. 4 Relationship between alkyl-C/O-alkyl-C ratio and C/N ratio in aggregates

**表 2　土壤团聚体中烷氧碳和芳香碳细分后功能基团相对含量**

**Table 2**　Proportions of functional groups of O-alkyl-C and aromatic-C in aggregates (%)

| 团聚体 Aggregate | 处理 Treatment | 芳香碳 Aromatic-C | | | 烷氧碳 O-Alkly-C | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 甲氧基 + 含氮烷基碳 Methoxyl + N-Alkyl-C | 含氧烷基碳 O-Alkyl-C | 乙缩醛碳 di-O-Alkyl C | 芳基碳 Aryl-C | 酚基碳 Phenolic-C |
| 大团聚体 | CM | 9.7 | 27.3 | 9.9 | 18.8 | 8.0 |
| Macroaggregate | HCM | 8.6 | 29.3 | 9.9 | 19.5 | 6.5 |
| | NPK | 9.1 | 27.8 | 9.6 | 20.6 | 6.4 |
| | CK | 8.1 | 28.4 | 10.1 | 24.6 | 5.7 |
| 微团聚体 | CM | 10.3 | 26.1 | 9.1 | 17.7 | 7.6 |
| Microaggregate | HCM | 9.0 | 27.5 | 8.9 | 20.0 | 6.1 |
| | NPK | 8.9 | 26.9 | 8.6 | 18.0 | 6.7 |
| | CK | 9.7 | 26.7 | 8.6 | 22.4 | 6.2 |
| 粉砂 + 黏粒组分 | CM | 10.8 | 25.9 | 8.4 | 15.9 | 6.2 |
| Silt + clay fraction | HCM | 9.8 | 27.6 | 8.8 | 16.6 | 5.0 |
| | NPK | 10.5 | 27.3 | 8.0 | 16.4 | 4.8 |
| | CK | 10.9 | 27.3 | 6.2 | 14.5 | 3.3 |

# 3　讨　论

## 3.1　团聚体中有机质的分子结构特征

对自然生态系统土壤的研究发现,随着颗粒或团聚体粒径减小,烷基碳比例提高,烷氧碳比例下降[14-16]。土壤游离态颗粒有机质和螯合态颗粒有机质同样随着团聚体粒径减小,烷基碳、芳香碳和羧基碳比例提高,烷氧碳比例下降[17]。本研究中,随着团聚体粒径减小,烷基碳和羧基碳比例也呈逐渐增加的态势,而烷氧碳中乙缩醛碳比例则逐渐减小,甲氧基/含氮烷基碳比例逐渐增强。已有研究表明,不同土壤粒径中植物残体的分解程度是不同的[15]。例如刘启明等[18]利用同位素标记技术证实农田土壤中的植物残留物优先积聚于粗颗粒组分,随着分解程度增加,逐步向小粒径颗粒转移。烷氧碳是植物残留物的主要组成分(比例 > 70%)[19],因此植物分解程度较低的大团聚体中烷氧碳比例高于微团聚体。相反,烷基碳的增加反映了分解过程中选择性保留的有机物质如角质、软木脂等和微生物再合成物质在小团聚体中的积累[15]。

烷氧碳是最易分解的有机碳功能基团,烷基碳则是公认的抗分解有机碳,并且很容易被吸附在黏粒上[15],因此烷基碳/烷氧碳比例是表征土壤有机质分解程度的敏感指标。团聚体中烷基碳/烷氧碳比率随着团聚体粒径减小而增加,并且烷基碳/烷氧碳比率与 C/N 比呈负相关,表明有机质分解程度逐渐提高,这一变化规律与团聚体中有机质的腐殖化程度和转化速率相一致[14]。

Steffens[17]和 Helfrich[20]等对土壤颗粒分级研究发现,芳香碳所占比例随土壤粒径减小而增加,他们认为抗分解芳香碳在土壤小粒径组分中选择性积累。本研究发现,随着团聚体粒径减小,芳香碳所占比例降低,可能是由于大团聚体中植物残体来源的木质素在分解初期选择性保留[15],提高了芳香碳的比例。此外,一些研究者发现,多酚氧化酶活性随土壤颗粒减小而增强[21-22],这也可能加强了酚基碳在小颗粒组分中的分解。甲氧基碳和酚基碳均是木质素的重要官能团,但本研究中,随着团聚体粒径减小,甲氧基和含氮烷基碳增加,而酚基碳则减小,这一结果明显不同于先前的发现,可能是由于 $\delta = 45 \sim 60$ 中的 $\alpha$-氨基碳更容易在小粒径组分中积累所致。有研究认为,矿物质是与氨基酸结合的重要成分,而土壤中的有机氮更容易与土壤细颗粒结合[23]。本文所研究土壤的有机碳含量较低,很可能矿物没有完全与有机质结合,可以积聚更多的有机碳。此外,在本研究中,$\delta = 45 \sim 60$ 的官能团可能主要为含氮烷基碳,因此,用酚基碳来表征木质素水平可能更为准确。

## 3.2　施用化肥对团聚体有机质分子结构的影响

单施化肥的土壤有机质主要来自植物根系、分

泌物、残落物。长期施用化肥可以有效提高农作物的生物量,增加输入土壤中的有机物质量。研究表明,玉米、小麦等根系或残落物中烷氧碳的比例平均为 73.2%[24-25],是有机物质的主要组成部分,而土壤有机质中烷氧碳占 43.7% ~47.3%,因此农作物残落物的输入可能对土壤有机质分子结构产生影响,影响程度因土壤性质、气候条件、管理方式等不同而不同。Zhou 等[26]的研究表明,施化肥处理使水稻土颗粒有机质的疏水性降低,有机碳的矿化度提高。Mao 等[1]的研究中单施氮肥和不施肥土壤相比,腐殖质组分无明显差异。张奇春和王光火[27]则发现施化肥有利于胡敏酸的年轻化和简单化。但 Zhang 等[28]发现,长期施用 NP 肥使得旱地土壤中胡敏素组分更加烷基化,主要是由于无机肥施用提高了微生物活性,促进了有机质中难分解组分烷基碳的积聚。先前对同一土壤的研究证实,NPK 处理土壤的微生物生物量、有机碳分解酶活性均显著高于对照土壤,尤其在大团聚体中,从而促进 NPK 处理土壤中易分解有机质的分解[2,29],使抗性物质烷基碳相对积累。与对照、有机肥处理相比,化肥施用提高土壤中烷氧碳的比例主要是通过增加大团聚体中甲氧基和含氮烷基碳相对含量以及微团聚体中含氧烷基碳相对含量。由于化肥长期施用未促进团聚体形成,因此,这种增加主要是作物残留物输入量的增加所致。

芳香碳是难分解有机碳之一,能在土壤中选择性保留[15]。然而,本研究却发现长期施化肥后降低了土壤芳香碳比例,一方面可能是烷氧碳等的大幅度增加相应地降低了芳香碳比例,Kiem 等[3]也获得了相似结果。另一方面,大团聚体和微团聚体中芳香碳比例降低,羰基碳比例显著升高,可能是施化肥后土壤酶活性和微生物活性增强,加速了大团聚体和微团聚体中芳香碳物质的氧化分解。

### 3.3 施用有机肥对土壤团聚体有机质分子结构的影响

长期施有机肥通过有机肥本身和提高作物生物量增加土壤有机物质输入量,我们所用有机肥(63.8%)及其作物根系及残落物(73.2%)烷氧碳的比例,均显著高于土壤中的含量(43.7% ~47.3%),因此尽管烷氧碳较其他有机组分更易分解,长期施有机肥可使土壤有机质中烷氧碳比例显著提高,这主要是由于更多外源有机物质的输入所致。这与 Mikha 和 Rice[30]的研究结果一致。

有机肥长期施用提高了土壤烷氧碳比例主要是由于大团聚体中甲氧基和含氮烷基碳相对含量的增加,产生这种现象的原因:一方面,有机肥和残留的植物根系等主要在大团聚体中聚集[31-33],提高了烷氧碳所占的比例;另一方面,有机肥处理促进了团聚体的形成,强化有机质的物理保护[34-35],有机质不易与微生物及其分泌的酶接触[36],降低了单位有机质的分解速率[37],使得有机组分发生明显变化[21]。Yu 等[2]证实,与 CK 土壤相比,有机肥长期施用土壤中,单位有机碳的蔗糖酶和纤维二糖水解酶活性(酶活性与有机碳的比值)降低。

长期施有机肥还显著提高羰基碳的相对含量,这种提高主要在于大团聚体和微团聚体中羰基碳的积聚。Quideau 等[38]指出,羰基碳区相对含量的提高反映了土壤有机质氧化分解程度增强。此外,Six 等[32]认为新鲜残体首先形成大团聚体内的颗粒有机质,随着耕作等对大团聚体破坏,进入小尺寸团聚体,因此有机肥施用后提高羰基碳的比例主要源于腐熟有机肥施用带入了大量的有机酸。尽管腐熟有机肥中含有大量的芳香碳类化合物,与施化肥一样,长期施有机肥却降低了芳基碳的相对含量,Wang 等[39]研究发现,施用猪粪后土壤各粒级团聚体中芳香碳比例均降低,主要是土壤轻组有机碳中芳香碳比例降低,认为是木质类物质随微生物生长而分解。此外,我们所用有机肥不稳定成分多,芳香碳比例相对较低(15.7%),可能是有机肥输入降低了土壤中芳香碳比例。本研究结果还表明芳香碳的降低主要发生在大团聚体和微团聚体。

## 4 结 论

随着团聚体粒径减小,烷基碳和羧基碳相对含量逐渐增加,烷氧碳(乙缩醛碳)和芳香碳相对含量逐渐减少,使得烷基碳/烷氧碳比例逐渐增加,表明有机质分解程度随着团聚体粒径减小而增强。与对照土壤相比,施用有机肥提高了土壤烷氧碳(甲氧基 + 含氮烷基碳)和羰基碳的相对含量,但降低了有机质的分解程度,而施用化肥提高了土壤烷氧碳和烷基碳的相对含量。有机肥和化肥处理均降低了芳基碳的相对含量。有机肥长期施用提高土壤烷氧碳相对含量是由于大团聚体中甲氧基 + 含氮烷基碳相对含量的提高,而无机肥则主要是由于团聚体中甲氧基 + 含氮烷基碳以及微团聚体中含氧烷基碳相对含量的增加。有机肥提高土壤羰基碳的相对含量主要发生在大团聚体和微团聚体中,

而无机肥则通过提高大团聚体中烷基碳相对含量来提高土壤的烷基碳比例。无论有机肥和化肥处理,芳香碳相对含量降低主要发生在大团聚体和微团聚体中。在潮土中,大团聚体和微团聚体中有机质结构对总土有机质结构影响较大。长期施用有机肥主要通过大团聚体和微团聚体物理保护碳水化合物和有机酸从而更加有效提高土壤有机碳含量。

## 参 考 文 献


[1] Mao J D, Olk D C, Feng X W, et al. Influence of animal manure application on the chemical structures of soil organic matter as investigated by advanced solid-state NMR and FT-IR spectroscopy. Geoderma, 2008, 146(1/2): 353—362

[2] Yu H Y, Ding W X, Luo J F, et al. Long-term effect of compost and inorganic fertilizer on activities of carbon-cycle enzymes in aggregates of an intensively cultivated sandy loam. Soil Use and Management, 2012, 28(3): 347—360

[3] Kiem R, Knicker H, Körschens M, et al. Refractory organic carbon in C-depleted arable soils, as studied by $^{13}$C NMR spectroscopy and carbohydrate analysis. Organic Geochemistry, 2000, 31(7/8): 655—668

[4] 窦森, 华士英. 用$^{13}$C-核磁共振方法研究有机肥料对胡敏酸结构特征的影响. 吉林农业大学学报, 1999, 21(4): 43—46. Dou S, Hua S Y. Effect of organic manure application on humic acid characteristics of soil by $^{13}$C-NMR spectroscopy (In Chinese). Journal of Jilin Agricultural University, 1999, 21(4): 43—46

[5] 吴景贵, 王明辉, 姜亦梅, 等. 核磁共振波谱法研究玉米植株残体培肥对土壤胡敏酸的影响. 农业环境科学学报, 2005, 24(5): 892—898. Wu J G, Wang M H, Jiang Y M, et al. Effects of corn plant residues on the soil humic acids by nuclear magnetic resonance spectrometry (In Chinese). Journal of Agro-Environment Science, 2005, 24(5):892—898

[6] 张晋京, 窦森, 朱平, 等. 长期施用有机肥对黑土胡敏素结构特征的影响——固态$^{13}$C 核磁共振研究. 中国农业科学, 2009, 42(6): 2223—2228. Zhang J J, Dou S, Zhu P, et al. Effect of long-term application of organic fertilizer on structural characteristics of humin in black soil—A solid-state $^{13}$C NMR study (in Chinese). Scientia Agricultura Sinica, 2009, 42(6): 2223—2228

[7] 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

[8] 任镇江, 罗友进, 魏朝富. 农田土壤团聚体研究进展. 安徽农业科学, 2011, 39(2): 1101—1105. Ren Z J, Luo Y J, Wei C F. Progress in the study on field soil aggregate (In Chinese). Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2011, 39(2): 1101—1105

[9] Stewart C, Neff J, Amatangelo K, et al. Vegetation effects on soil organic matter chemistry of aggregate fractions in a Hawaiian forest. Ecosystems, 2011, 14(3): 382—397

[10] 李国栋, 刘国群, 庄舜尧, 等. 不同种植年限下雷竹林土壤的有机质转化. 土壤通报, 2010, 41(4): 845—849. Li G D, Liu G Q, Zhuang S Y, et al. Changes of organic matter in soils planted lei bamboo with different years (In Chinese). Chinese Journal of Soil Science, 2010, 41(4): 845—849

[11] 鲍士旦. 土壤农化分析. 北京:中国农业出版社,2005: 30—60. Bao S D. Soil and agricultural chemistry analysis (In Chinese). Beijing: China Agriculture Press, 2005: 30—60

[12] Golchin A, Oades J M, Skjemstad J O, et al. Structural and dynamic properties of soil organic matter as reflected by $^{13}$C natural abundance, pyrolysis mass-spectrometry and solid-state $^{13}$C-NMR spectroscopy in density fractions of an oxisol under forest and pasture. Australian Journal of Soil Research, 1995, 33(1): 59—76

[13] Dick D P, Dalmolin R S D, Knicker H, et al. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. Geoderma, 2005, 124(3/4): 319—333

[14] Chen J S, Chiu C Y. Characterization of soil organic matter in different particle-size fractions in humid subalpine soils by CP/MAS $^{13}$C NMR. Geoderma, 2003, 117(1/2): 129—141

[15] Baldock J A, Oades J M, Waters A G, et al. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state $^{13}$C NMR spectroscopy. Biogeochemistry, 1992, 16(1): 1—42

[16] 郑海霞, 齐莎, 赵小蓉, 等. 连续 5 年施用氮肥和羊粪的内蒙古羊草(*Leymus chinensis*)草原土壤颗粒状有机质特征. 中国农业科学, 2008, 41(4): 1083—1088. Zheng H X, Qi S, Zhao X R, et al. Characters of soil particulate organic matter under five years application of N fertilizer and sheep manure in *Leymus chinensis* grassland of Inner Mongolia (In Chinese). Scientia Agricultura Sinica, 2008, 41(4): 1083—1088

[17] Steffens M, Kolbl E, Schork E, et al. Distribution of soil organic matter between fractions and aggregate size classes in grazed semi-arid steppe soil profiles. Plant and Soil, 2011, 338(1/2): 63—81

[18] 刘启明, 王世杰, 朴河春, 等. 稳定碳同位素示踪农林生态转换系统中土壤有机质的迁移和赋存规律. 环境科学, 2002, 23(4): 89—92. Liu Q M, Wang S J, Piao H C, et al. The dynamics rules of soil organic matter of turnover ecosystems traced by stable carbon isotopes (In Chinese). Chinese Journal of Enviromental Science, 2002, 23(4): 89—92

[19] Kogel-Knabner I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. Soil Biology & Biochemistry, 2002, 34(2): 139—162

[20] Helfrich M, Ludwig B, Buurman P, et al. Effect of land use on the composition of soil organic matter in density and aggregate

fractions as revealed by solid-state $^{13}C$ NMR spectroscopy. Geoderma, 2006, 136(1/2): 331—341

[21] Grandy A S, Neff J C. Molecular C dynamics downstream: The biochemical decomposition sequence and its impact on soil organic matter structure and function. Science of the Total Environment, 2008, 404(2/3): 297—307

[22] Nicolás C, Hernández T, García C. Organic amendments as strategy to increase organic matter in particle-size fractions of a semi-arid soil. Applied Soil Ecology, 2012, 57: 50—58

[23] Knicker H, Schmidt M W I, Kögel-Knabner I. Nature of organic nitrogen in fine particle size separates of sandy soils of highly industrialized areas as revealed by NMR spectroscopy. Soil Biology & Biochemistry, 2000, 32(2): 241—252

[24] Papa G, Apagnol M, Tambone F, et al. Micropore surface area of alkali-soluble plant macromolecules (humic acids) drives their decomposition rates in soil. Chemosphere, 2010, 78(8): 1036—1041

[25] Baumann K, Marschner P, Kuhn T K, et al. Microbial community structure and residue chemistry during decomposition of shoots and roots of young and mature wheat (*Triticum aestivum* L.) in sand. European Journal of Soil Science, 2011, 62(5): 666—675

[26] Zhou P, Pan G X, Spaccini R, et al. Molecular changes in particulate organic matter (POM) in a typical Chinese paddy soil under different long-term fertilizer treatments. European Journal of Soil Science, 2010, 61(2): 231—242

[27] 张奇春, 王光火. 施用化肥对土壤腐殖质结构特征的影响. 土壤学报, 2006, 43(4): 617—623. Zhang Q C, Wang G H. Effect of chemical fertilizer on structure of soil humus (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(4): 617—623

[28] Zhang J J, Dou S, Song X Y. Effect of long-term combined nitrogen and phosphorus fertilizer application on $^{13}C$ CPMAS NMR spectra of humin in a Typic Hapludoll of northeast China. European Journal of Soil Science, 2009, 60(6): 966—973

[29] 王俊华, 尹睿, 张华勇, 等. 长期定位施肥对农田土壤酶活性及其相关因素的影响. 生态环境, 2007, 16(1): 191—196. Wang J H, Yin R, Zhang H Y, et al. Changes in soil enzyme activities, microbial biomass, and soil nutrition statusin response to fertilization regimes in a long-term field experiment (In Chinese). Ecology and Environment, 2007, 16(1): 191—196

[30] Mikha M M, Rice C W. Tillage and manure effects on soil and aggregate-associated carbon and nitrogen. Soil Science Society of America Journal, 2004, 68(3): 809—816

[31] Angers D A, Recous S, Aita C. Fate of carbon and nitrogen in water-stable aggregates during decomposition of $^{13}C^{15}N$-labelled wheat straw *insitu*. European Journal of Soil Science, 1997, 48(2): 295—300

[32] Six J, Elliott E T, Paustian K. Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: A mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture. Soil Biology & Biochemistry, 2000, 32(14): 2099—2103

[33] 李辉信, 袁颖红, 黄欠如, 等. 不同施肥处理对红壤水稻土团聚体有机碳分布的影响. 土壤学报, 2006, 43(3): 422—429. Li H X, Yuan Y H, Huang Q R, et al. Effects of fertilization on soil organic carbon distribution in various aggregates of red paddy soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(3): 422—429

[34] Puget P, Chenu C, Balesdent J. Dynamics of soil organic matter associated with particle-size fractions of water-stable aggregates. European Journal of Soil Science, 2000, 51(4): 595—605

[35] Nierop K G J, Pulleman M M, Marinissen J C Y. Management induced organic matter differentiation in grassland and arable soil: A study using pyrolysis techniques. Soil Biology & Biochemistry, 2001, 33(6): 755—764

[36] Sollins P, Homann P, Caldwell B A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: Mechanisms and controls. Geoderma, 1996, 74(1/2): 65—105

[37] Yu H Y, Ding W X, Luo J F, et al. Effects of long-term compost and fertilizer application on stability of aggregate-associated organic carbon in an intensively cultivated sandy loam soil. Biology and Fertility of Soils, 2011, 48(3): 325—336

[38] Quideau S A, Anderson M A, Graham R C, et al. Soil organic matter processes: Characterization by $^{13}C$ NMR and $^{14}C$ measurements. Forest Ecology and Management, 2000, 138(1/3): 19—27

[39] Wang Q J, Zhang L, Zhang J C, et al. Effects of compost on the chemical composition of SOM in density and aggregate fractions from rice-wheat cropping systems as shown by solid-state $^{13}C$-NMR spectroscopy. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2012, 175(6): 920—930

# EFFECT OF LONG-TERM FERTILIZATION ON MOLECULAR STRUCTURE OF ORGANIC CARBON IN SOIL AGGREGATES INFLUVO-AQUIC SOIL

Guo Suchun[1,2]　Yu Hongyan[2]　Zhu Xuezhu[1]　Gao Yanzheng[1]　Ding Weixin[2†]

(1 *College of Resources and Environmental Sciences*, *Nanjing Agricultural University*, *Nanjing* 210095, *China*)

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

**Abstract**　Soil samples were collected from a long-term field experiment which had four treatments, i. e. compost (CM), half N in compost plus half N in fertilizer (HCM), fertilizer (NPK) and control without any fertilizer or compost (CK) and sifted into macroaggregate (2 000 ~ 250 μm), microaggregate (250 ~ 53 μm) and silt + clay fraction ( < 53 μm) suing the wet-sieving method for analysis of molecular structure of the organic matter in the soil and the aggregates on the solid-state $^{13}$C-nuclear magnetic resonance ($^{13}$C-NMR) spectroscope. It was found that the ratio of alkyl-C/O-alkyl-C increased with decreasing aggregate size, and was also significantly negatively correlated with the C/N ratio($R^2 = 0.421$, $p = 0.022$). These findings suggest that the finer the aggregates, the more the organic matter therein decomposed. Compared with CK, treatments HCM and CM increased the ratio of O-alkyl-C or carbonyl-C to total organic C in soil. The increase in the proportion of O-alkyl-C in the soil was mainly attributed to the increase in relative content of methoxyl-C and N-alkyl-C in macroaggregates, and accumulation of carbonyl-C in macroaggregates and microaggregates of the soil. The application of chemical fertilizer increased the ratio of O-alkyl-C and alkyl-C to organic C in the soil. The increase in the proportion of O-alkyl-C was mainly attributed to the increase in methoxyl-C or N-alkyl-C in macroaggregates and O-alkyl-C in microaggregates, whereas that of alkyl-C was mainly observed in macroaggergates. Compared with CK, application of either organic matter or chemical fertilizer reduced the relative content of aryl-C in the soil by 1.8% ~ 4.6%, which was mainly attributed to the decrease in the proportion of aryl-C in macroaggregates and microaggregates; however, in the fraction in the silt + clay the proportion of aryl-C and phenolic-C increased, but that of alkyl-C decreased by 5.9% ~ 7.1%, indicating that fertilization facilitates accumulation of aromatic-C, but weakens that of alkyl-C in fractions small in particle size. All the findings indicate that long-term application of organic manure helps conserve physically the large amount of carbohydrates and organic acids manure carries in in macroaggregates and microaggregates, thus raising the content of organic carbon in soil.

**Key words**　Soil organic matter; Aggregates; $^{13}$C-NMR; Fertilization

(责任编辑:卢　萍)