

DOI: 10.11766/trxb202106010286

郝翔翔, 邹文秀, 韩晓增. 长期不同利用方式对黑土剖面中有机质化学组成的影响[J]. 土壤学报, 2022, 59 (5): 1228–1237.

HAO Xiangxiang, Zou Wenxiu, HAN Xiaozeng. Impact of Long-term Land-Use Patterns on Chemical Composition of Soil Organic Matter in Mollisol Profile[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59 (5): 1228–1237.

长期不同利用方式对黑土剖面中有机质化学组成的影响*

郝翔翔, 邹文秀, 韩晓增[†]

(中国科学院东北地理与农业生态研究所, 海伦国家野外科学观测研究站, 黑土区农业生态重点实验室, 哈尔滨 150081)

摘要: 为了研究土地利用方式改变对土壤有机质 (SOM) 组成和稳定的影响。以典型黑土区 29 年长期定位试验为平台, 采用红外光谱和固体 ¹³C 核磁共振技术, 对农田、草地和林地三种利用方式下不同剖面深度 (0~10、10~20、20~40、40~60、60~80 和 80~100 cm) SOM 的活性组分含量和有机质官能团进行了分析, 探讨了土地利用方式变更对 SOM 化学组成的影响。结果表明: 土壤剖面中 4 种活性有机碳 (微生物生物量碳, 溶解性有机碳, 轻组有机碳和易氧化有机碳) 的含量均表现为草地>林地>农田。随着剖面深度的增加, SOM 的脂族碳、甲氧基碳和烷氧基碳逐渐降低, 而芳香碳和羧基碳则逐渐增加, 其稳定程度逐渐增强。草地和林地土壤剖面中的 SOM 含有较多氧化程度低、易分解的甲氧基和烷氧基, 而农田 SOM 则含有较高的芳香结构和羧基碳, 其腐质化程度较高。土地利用方式的改变会引起上、下土层中 SOM 化学组成的变化, 植被恢复有利于 SOM 活性组分的形成, 长期耕作可促进 SOM 稳定组分的积累。

关键词: 黑土; 土地利用方式; 土壤剖面; 土壤活性有机碳; 分子结构

中图分类号: S714.5 **文献标志码:** A

Impact of Long-term Land-Use Patterns on Chemical Composition of Soil Organic Matter in Mollisol Profile

HAO Xiangxiang, Zou Wenxiu, HAN Xiaozeng[†]

(National Field Observation and Research Station of Hailun Agroecosystems, Key Laboratory of Mollisols Agroecology, Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Harbin 150081, China)

Abstract: **【Objective】**The objective of this study was to assess the effect of land-use changes on the composition and stability of soil organic matter (SOM). **【Method】**Based on a 29 years long-term experiment in typical Mollisol region, we investigated the contents of labile fractions of SOM in depths of 0~10, 10~20, 20~40, 40~60, 60~80 and 80~100 cm. Furthermore, Fourier transform infra-red and solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopies were applied to estimate the differences in functional C groups of SOM under different land uses. The land-use types included cultivated land (CL), restored grassland

* 国家自然科学基金项目 (41807094)、中国科学院战略性先导科技专项 (A 类) (XDA28070100) 和财政部和农业农村部国家现代农业产业技术体系 (CARS-04) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41807094), Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (No. XDA28070100) and China Agriculture Research System of MOF and MARA (No.CARS-04) .

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xzhan@iga.ac.cn

作者简介: 郝翔翔 (1984—), 男, 博士, 主要从事土壤有机质研究。E-mail: haoxx@iga.ac.cn

收稿日期: 2021-06-01; 收到修改稿日期: 2022-01-18; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2022-03-09

(GL) and artificial spruce forest land (FL). 【Result】 The contents of soil labile organic C fractions (i.e. microbial biomass C, dissolved organic C, light fraction organic C and readily oxidizable organic C) were higher in GL and FL than in CL at all soil depths, and followed the order of GL > FL > CL. With the increase of soil depth, the aliphatic C, OCH₃ and O-alkyl C groups of SOM gradually decreased, while the aromatic C and carboxyl C gradually increased. This indicated that the stability of SOM increased with soil depth. The proportion of OCH₃ and O-alkyl C groups from plant residues were highest in the GL across all depth, followed by FL, and lowest in the CL. The SOM of CL had higher proportion of aromatic C and carboxyl C groups than that of GL and FL. This resulted a higher humification degree of SOM in CL. 【Conclusion】 Our results suggest that land use changes modify the chemical composition of SOM both in the topsoil and subsoil. Vegetation restoration could increase labile components of SOM. In contrast, long-term cultivation prompted the accumulation of recalcitrant fractions in SOM.

Key words: Black soil; Land use type; Soil profile; Soil labile organic carbon; Molecular structure

土地利用方式变更所伴随的植物残体数量和性质、地上地下生物量分配比例，会对土壤有机质 (SOM) 的组分和性质产生重要影响^[1]。以往对 SOM 化学组成的研究多数集中在表层土壤。有研究表明，有 50% 以上的土壤有机碳 (SOC) 储存于 20 cm 以下土层^[2]，尽管具有较低的浓度和较高的稳定性，但下层 SOC 对利用方式的改变与上层土壤一样敏感^[3]，加之被诸多研究所证实的外源新鲜碳投入对下层 SOC 的激发效应^[4]，这激起了研究人员对整个剖面中 SOM 周转的研究兴趣。Sheng 等^[5]研究得出，自然林地开垦为人工林或农田后，土壤剖面 (0~100 cm) 中的活性有机碳组分显著降低。Abrar 等^[6]发现，增加外源有机碳料投入，可显著提高土壤 0~100 cm 剖面中 SOC 物理和化学组分含量。然而，Poffenbarger 等^[7]在美国开展的研究表明，增加植物的根系输入，对 0~90 cm 剖面中 SOC 的垂直分布、组分含量和稳定性影响微弱。Tivet 等^[8]采用傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infra-red spectroscopy, FTIR)，对土壤剖面中 SOM 的官能团进行了研究，发现农田和自然植被下，SOM 的脂族碳和芳香碳存在较大差异。Yao 等^[9]在中国黑土区，应用固体核磁共振 (Solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy, ¹³C-NMR) 技术，探讨了自然草地、农田恢复草地和农田中 SOM 化学官能团的差异，但其研究对象为表层 (0~20 cm) 土壤。综上，目前有关土壤剖面中 SOC 的研究主要集中在总量及其组分含量等方面，对于不同土层 SOM 分子结构的研究较少。从分子结构或官能团的角度，揭示土地利用方式转变过程中 SOM 化学组成的变化规律，对深刻认识 SOM 的稳定和周转机制具有重要科学意义。

东北黑土由自然生态系统开垦为农田后，土体中多年积累的 SOM 会逐渐降低^[10]。而将开垦后的农田土壤进行自然植被恢复的过程中，SOM 会不断积累而向其自然水平恢复^[11]，但在恢复过程中，SOM 的化学组成是否会发生变化，如何变化？不得而知，其限制了对黑土有机质恢复潜力的科学评价。因此，本文基于 29 年长期定位试验，采用 FTIR 和 ¹³C-NMR 分析技术，对农田、农田恢复后的自然草地和人工林地三种利用方式下土壤剖面中 SOM 的化学组成进行分析，探讨利用方式变更对 SOM 化学组成的影响，以为黑土可持续利用提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区域位于中国科学院海伦国家野外科学观测研究站 (47°27' N, 126°55' E)，地处我国东北黑土区的中部，属于温带大陆性季风气候，年均降水量约 550 mm，年均气温约 1.5℃，年均 ≥10℃ 有效积温约 2 450℃，年均日照时数约 2 700 h，土壤为第四纪黄土状母质上发育而成的中厚黑土。

1.2 试验设计

试验设立于 1985 年，设立之前，研究区内的黑土均为农田，开垦年限约 100 a，开垦之前为自然草原化草甸植被，开垦后的前 60 a 不施肥，之后 20 a 施用农家肥，试验开始前的最后 20 a 施用化学氮肥。1985 年开始，设立了三种土地利用方式，分别为：(1) 草地 (Grassland, GL)，退耕休闲，无任何耕作措施，植被自然恢复，已恢复为黑土区典型草原化草甸植被，面积为 1 664 m² (104 m ×

16 m); (2) 林地 (Forest land, FL), 在耕地上人工种植红皮云杉, 种植后, 无任何耕作措施, 林分密度为 2 100 株·hm⁻², 2013 年时株高约 4.5 m, 面积为 27 645 m² (485 m × 57 m); (3) 农田 (Cultivated land, CL), 种植方式为小麦-玉米/大豆轮作, 一年两熟制, 采用传统耕作方式, 作物生长季进行 4~6 次耕作, 耕作深度为 20 cm, 不施用任何肥料, 秋季收获后作物秸秆全部移除, 总面积为 840 m² (120 m × 7 m)。草地和林地处理无重复, 农田处理为 3 次重复, 每个重复面积为 280 m² (40 m × 7 m)。各处理的土壤理化性质见文献[12]。

1.3 样品采集与分析

2013 年 6 月, 在草地和林地试验区沿对角线分

别采集 3 个土壤剖面, 作为 3 次重复, 农田处理则在 3 个重复小区分别采集 1 个剖面。剖面深度为 100 cm, 采样层次为 0~10、10~20、20~40、40~60、60~80 和 80~100 cm。每层取土样约 1 kg, 挑除植物残体和根系后, 一部分新鲜土样过 2 mm 筛, 储存于 4°C 冰箱, 用于土壤微生物生物量碳和溶解性有机碳的测定, 其余土壤进行风干, 研磨, 过 2 mm 和 0.25 mm 筛备用。2013 年 8 月, 在各样地内随机选取 5 点, 采用根钻法采集 0~100 cm 土层根系, 同时采集草地和林地的地表凋落物, 采样面积为 50 cm × 50 cm。农田处理在秋季收获后, 采集地表凋落物 (包括枯枝落叶和根茬), 采集到的根系和地上部残体于 65°C 烘干, 称重, 详见表 1。

表 1 不同利用方式下地表凋落物和 0~100 cm 根系生物量/(t·hm⁻²)

Table 1 Surface litter and root biomass under different land-use

处理 Treatment	地表凋落物 Surface litter biomass	0~100 cm 根系生物量 Root biomass in 0~100 cm
草地 Grassland (GL)	9.48 a	12.7 a
林地 Forest land (FL)	2.39 b	10.0 b
农田 Cultivated land (CL)	0.92 c	1.81 c

注: 不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。Note: Different lowercase letters indicate significant differences at $P < 0.05$ level among treatments.

1.4 室内分析

(1) 土壤有机碳及其组分测定。土壤微生物生物量碳 (MBC) 采用氯仿熏蒸-K₂SO₄ 浸提, TOC 分析仪 (Elementar Analysen systeme, Hanau, Germany) 测定^[13]; 溶解性有机碳 (DOC) 采用蒸馏水浸提法, TOC 分析仪测定^[14]; 轻组有机碳 (LFOC) 采用碘化钠进行分离^[15]; 易氧化有机碳 (ROC) 采用高锰酸钾氧化法^[16]。土壤总有机碳和 LFOC 含量采用元素分析仪 (EA3000, Euro Vector, Italy) 进行测定。

(2) 土壤红外光谱分析。采用 KBr 压片法^[8], 获得的图谱依次进行基线校正和光谱平滑后, 对吸收峰进行积分, 计算其校正峰面积, 本文仅对 2 920 cm⁻¹、2 850 cm⁻¹、1 630 cm⁻¹ 和 1 410 cm⁻¹ 处的有机吸收峰进行计算。由于部分土壤 2 850 cm⁻¹ 的吸收峰微弱, 加之 2 920 cm⁻¹ 和 2 850 cm⁻¹ 均代表脂族 C-H 键, 因此, 将二者的吸收峰进行合并积分。各吸收峰所对应的官能团参考 Bernier 等^[17]。

(3) 核磁共振分析。称取过 0.25 mm 筛的土壤

样品 5 g 于离心管中, 加入 2% (v/v) 氢氟酸 (HF) 溶液 40 mL, 震荡 2 h 后, 3 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 弃除上清液, 继续用 HF 处理 4 次, 然后用去离子水清洗残渣 5 次, 将土样于 40°C 烘干, 过 0.25 mm 筛。样品在 Bruker Adance400 型核磁共振仪上测定, 采用固态 ¹³C 交叉极化/总旋转边带抑制 (Cross polarization/total sideband suppression, CP/TOSS) 技术。采用 4 mm 双共振魔角旋转探头, 共振频率为 100 MHz, 魔角自旋频率为 5 kHz, 循环延迟时间为 0.8 s, 交叉极化接触时间为 1 ms。核磁共振测定所获得的图谱, 采用积分的方法计算每个吸收峰的面积, 每个吸收峰占有所有吸收峰面积总和的比例即为该吸收峰所对应官能团的比例。

1.5 数据处理

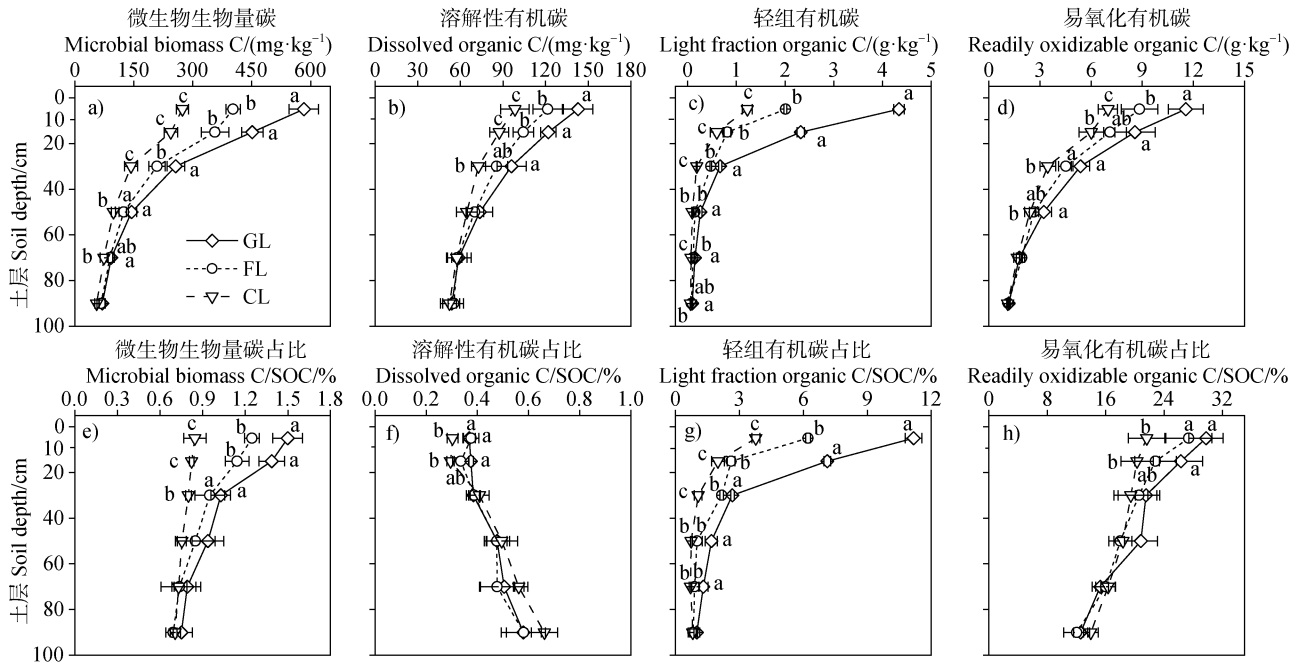
运用 SPSS V19.0 和 Origin8.0 软件进行数据分析和绘图。不同处理间的差异显著性采用单因素方差分析 (Tukey) 进行比较, 比较前, 采用 Levene's Test 检查数据的方差齐次性和正态分布情况。

2 结果

2.1 不同利用方式下土壤剖面中的有机碳组分含量

本团队前期的研究结果表明, 0~100 cm 各土层的 SOC 含量均以草地最高^[12]。随着剖面的加深, 土壤活性有机碳 (MBC, DOC, LFOC 和 LOC) 含量逐渐降低 (图 1 a~图 1 d)。各土层的 MBC, DOC, LFOC 和 LOC 含量普遍表现为草地>林地>农田。在上层 (0~20 cm) 土壤中, 三种利用方式下 MBC、

DOC 和 LFOC 均存在显著差异 ($P<0.05$) (图 1 a~图 1 c), 在差异最明显的 0~10 cm 层, 草地的 MBC 含量分别较农田和林地高 113%和 45.6%, DOC 含量分别较农田和林地高 45.3%和 17.7%, LFOC 含量分别较农田和林地高 254%和 161%。MBC, DOC, LFOC 和 ROC 分别占 SOC 的 0.69%~1.5%、0.30%~0.66%、0.71%~11.2%和 13.4%~29.7% (图 1 e~图 1 h)。在 0~40 cm 土层, MBC, LFOC 和 ROC 的比例均为草地>林地>农田 (图 1 e, 图 1 g, 图 1 h)。



注：同一土层不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P<0.05$)。Note: Different lowercase letters in the same layer indicate significant differences at $P<0.05$ level among treatments.

图 1 土壤活性有机碳含量及其占土壤总有机碳的比例

Fig. 1 Soil labile organic carbon content and their proportions to total soil organic carbon

2.2 不同利用方式下土壤的红外光谱

依据 FTIR 吸收峰的归类^[17], 2 920 和 2 850 cm^{-1} 为脂族结构中的 C-H 伸缩振动; 1 630 cm^{-1} 为芳香 C=C 伸缩振动; 1 420 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 中的 C-H 弯曲变形振动。三种利用方式下 1 630 cm^{-1} 的相对吸收峰以及 1 630/(2 920+2 850) 比值 (芳香族/脂族) 随剖面加深而增加 (图 2, 表 2)。在 0~80 cm 各土层, 2 920+2 850 cm^{-1} 的相对吸收峰强度均表现为草地>林地>农田, 1 630 cm^{-1} 的相对吸收峰强度以及 1 630/(2 920+2 850) 比值则表现为农田>林地>草地。

2.3 不同利用方式下土壤的 ^{13}C -NMR 图谱

土壤剖面 0~100 cm 各土层中 SOM 的 ^{13}C -NMR 谱图形状基本一致 (图 3)。SOM 的非极性烷基碳和烷氧碳的吸收峰强度均随剖面深度的增加而呈降低趋势, 芳香碳则相反 (图 3)。从官能团的比例来看 (表 3), 随着深度的增加, 非极性烷基碳、甲氧基碳和烷氧基碳的比例呈逐渐降低趋势, 而芳香碳比例则逐渐升高。对于酚羟基和羧基碳而言, 上层 (0~20 cm 以上) 土壤一般低于下层土壤 (20~100 cm)。

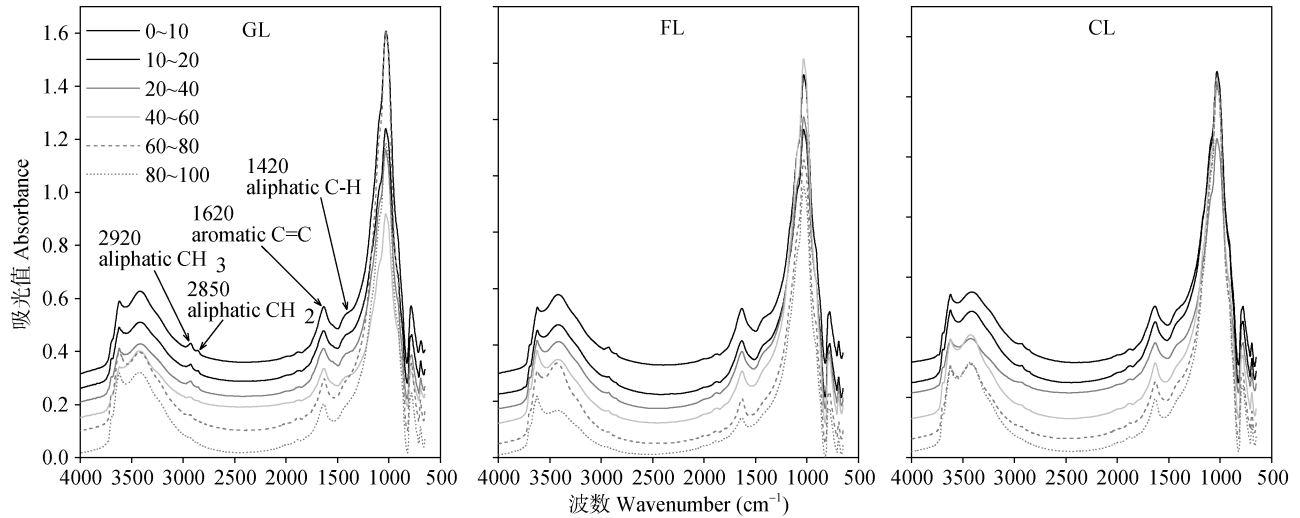


图2 不同利用方式下0~100 cm各土层的土壤红外光谱图

Fig. 2 Soil FTIR spectra in 0~100 cm depth under different land-use

表2 不同吸收峰 (cm^{-1}) 对应官能团的相对强度

Table 2 Relative FTIR absorption intensity of different bands/%

处理 Treatment	土层 Depth/cm	2 920+2 850	1 630	1 420	1 630/ (2 920+2 850)
		甲基和亚甲基 CH ₃ , CH ₂	芳香 Aromatic C=C	脂族 C-H Aliphatic C-H	芳香族/脂族 Aromatic/Aliphatic
-----/%-----					
GL	0~10	9.13	83.2	7.69	9.11
	10~20	8.83	83.5	7.68	9.45
	20~40	8.02	84.7	7.30	10.6
	40~60	4.60	89.1	6.28	19.4
	60~80	3.62	92.4	3.99	25.6
	80~100	2.34	93.7	3.91	40.0
FL	0~10	6.33	86.5	7.13	13.7
	10~20	4.65	88.1	7.26	18.9
	20~40	4.51	88.2	7.33	19.6
	40~60	3.54	90.8	5.70	25.6
	60~80	3.15	94.7	2.19	30.0
	80~100	2.83	93.7	3.50	33.1
CL	0~10	4.70	88.8	6.47	18.9
	10~20	4.51	88.2	7.33	19.6
	20~40	4.07	88.5	7.46	21.7
	40~60	2.64	92.2	5.16	34.9
	60~80	1.84	92.9	5.23	50.4
	80~100	1.11	95.9	3.03	86.1

与草地和林地相比, 农田各土层的烷氧碳吸收峰强度明显较弱(图 3), 但其芳香碳的吸收峰较强。0~100 cm 各土层的甲氧基和烷氧碳的比例均表现为草地>林地>农田(表 3), 其中, 草地和林地的甲氧基含量平均较农田高 13.6%和 12.3%, 烷氧基含量平均较

农田高 11.4%和 8.2%。而芳香碳和酚羟基则表现为农田>林地>草地, 农田的芳香碳含量平均较草地和林地高 25.2%和 4.9%, 羧基碳含量平均较草地和林地高 14.7%和 9.8%。此外, 农田 0~60 cm 各土层与氧相关的羧基和酮/醛(羰基)含量明显高于草地和林地。

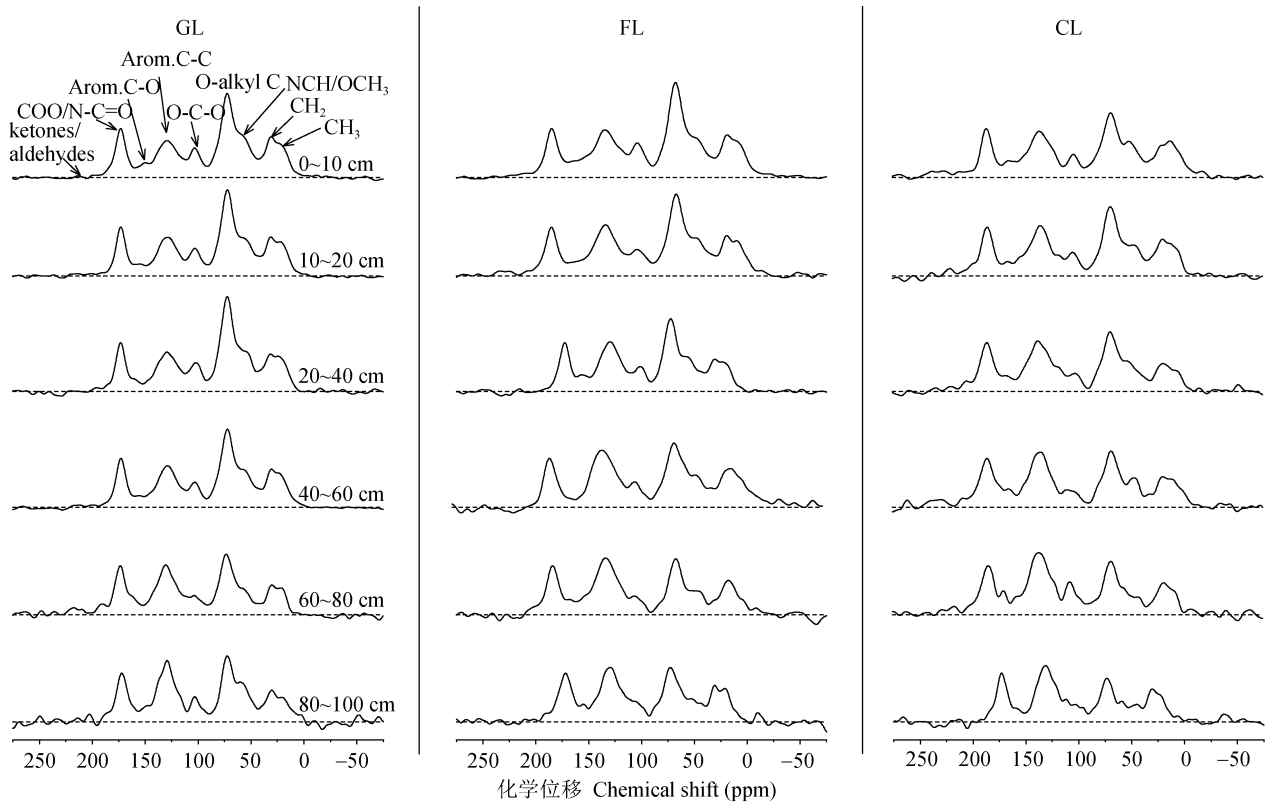


图 3 不同利用方式下 0~100 cm 各土层的土壤 ^{13}C -NMR 谱图

Fig. 3 Soil ^{13}C -NMR spectra in 0~100 cm depth under different land-use

3 讨论

3.1 土地利用方式对土壤剖面中活性有机碳的影响

土壤剖面中有机质的来源包括以下四种途径: 植物根系残体、根系分泌物、生物扰动和上层溶解性有机质^[18]。土壤活性有机碳含量随着土壤深度的加深而逐渐降低(图 1), 这种不同层次间的差异一方面是由植物残体的输入量不同所导致的, 因为在 0~100 cm 范围内, 根系的输入量呈逐渐降低的趋势^[5], 另一方面是由于向下层运移的溶解性有机质, 会被土壤矿物所逐渐吸附^[19], 因此越往下层, 来自于上层的溶解性有机质越少。不同利用方式对活性有机碳的影响可达 40 cm 土层, 这反映了其对土壤管理措施的敏感性较高。草地 0~60 cm 各层的活性

有机碳含量高于林地和农田, 这与黑土自然草原化草甸植被丰富的地上、地下生物量有关(表 1)。温带草地生态系统的植物有大部分碳分配于地下, 且根系与枝叶比例均衡, 根系生物量较一年一季的农田高出 10 倍以上^[20], 这对活性有机碳的形成具有积极意义。人工云杉林地属浅根系树种, 根系多分布在 0~40 cm 的上层土壤中, 而且每年凋落物数量有限, 分解缓慢的枯落物主要积聚地表^[21], 导致其对剖面中活性有机碳的提升作用弱于草地。在农田生态系统中, 只有少量的枯枝落叶、根茬及根系分泌物归还到土壤中, 而且频繁的耕作措施会加速土壤活性有机碳的矿化^[22], 因此, 其活性有机碳含量均最低(图 1)。通过适宜的农艺措施, 减少对土壤的扰动, 并保证充足的有机物料(秸秆、有

表 3 土壤 ^{13}C -NMR 谱图不同化学位移 (ppm) 区间官能团相对比例Table 3 Assignment at different chemical shift regions (ppm) and their relative proportions in soil ^{13}C -NMR/%

处理 Treatment	土层 Depth /cm	0~44	44~64	64~93	93~110	110~143	143~163	163~190	190~220
		非极性烷基 碳	甲氧基碳/ 烷基氮	烷氧基 碳	异头碳	芳香碳	酚羟基	羧基/酰胺基	酮/醛 (羰基)
		Nonpolar alkyl C	Methoxy C/N-alkyl	O-alkyl C	Alkyl O-C-O	Aromatic C	O-aromatic C	Carboxyl/ Amide	Ketones/ Aldehyde
		$\text{CH}_3, (\text{CH}_2)_n, \text{C}, \text{CH}$	OCH_3/NCH	O-CH	O-C-O	C-C	Aromatic C=O	$\text{COO}/\text{N-C=O}$	R-COR'/R-CO H
GL	0~10	19.0	13.2	25.1	7.25	17.1	4.92	12.5	0.96
	10~20	19.1	12.8	25.4	7.03	17.5	4.68	11.9	1.64
	20~40	18.0	13.3	26.7	7.30	17.4	4.28	11.7	1.30
	40~60	18.8	12.7	23.8	6.56	18.7	5.11	12.5	1.89
	60~80	15.0	9.6	22.0	6.06	23.8	5.77	15.2	2.60
	80~100	16.3	11.8	19.6	6.09	24.2	5.98	13.8	2.18
FL	0~10	17.5	12.0	25.0	7.65	19.2	6.02	11.3	1.35
	10~20	17.7	12.2	23.2	6.78	20.8	5.41	12.1	1.91
	20~40	16.5	11.6	22.6	6.82	22.5	6.35	12.9	0.79
	40~60	15.7	10.0	20.2	6.21	26.4	5.69	14.9	0.94
	60~80	16.3	9.3	18.3	5.39	28.0	7.26	14.9	0.50
	80~100	18.2	9.6	18.6	5.59	24.7	6.80	15.1	1.37
CL	0~10	18.3	11.1	21.9	5.50	20.5	6.53	12.9	3.31
	10~20	17.1	11.0	21.8	5.94	21.4	6.28	13.8	2.68
	20~40	14.3	10.2	20.4	5.35	24.7	6.73	15.6	2.67
	40~60	15.9	9.6	18.9	4.61	24.6	6.96	16.1	3.34
	60~80	13.8	7.6	18.2	7.78	28.3	7.44	15.0	1.86
	80~100	17.2	8.1	16.9	6.37	29.1	6.08	15.7	0.62

机肥)的投入,是提升农田黑土有机质数量和性状的重要途径^[10]。

3.2 不同土层中土壤有机质化学组成的差异

土壤剖面由上至下, SOM 的脂族结构逐渐降低,而芳香结构逐渐增强(图 2,表 2),这与 Tivet 等^[8]在热带和亚热带获得的 FTIR 结果一致。 ^{13}C -NMR 数据表明,随着深度的增加, SOM 的甲氧基碳和烷氧基碳的比例逐渐降低(图 3,表 3),反映了上、下层 SOM 稳定程度的差异。甲氧基主要来源于多肽^[23],烷氧基则主要来自于纤维素、半纤维素及其他聚合或非聚合的糖类,其主体是碳水化合

物^[24],属于容易降解的化合物,主要来源于植物残体。因此,剖面中植物残体数量的逐渐减少,是 SOM 甲氧基和烷氧基碳降低的主要原因,这与土壤活性有机碳含量的变化规律一致(图 1)。SOM 中的芳香碳惰性强,主要来源于木质素^[25]、微生物合成产物^[26]或者黑炭^[27]。FTIR 和 NMR 分析均表明,黑土剖面 SOM 芳香碳的比例随深度的增加而升高,且下层 SOM 的酚羟基和羧基碳比例高于上层土壤,这可能是由于黑土中存在一定数量的芳香性较强的黑炭,表层黑炭会被淋溶至深层,经过不断氧化,芳香 C-O,芳香 C-C 以及羧基/酰胺基不断积累^[28]。

3.3 土地利用方式对土壤剖面中有机质化学组成的影响

草地和林地 SOM 的甲氧基和烷氧碳含量高于农田，芳香碳则相反，说明草地和林地 SOM 含有更多氧化程度低、易分解的组分（烷氧碳），腐殖化程度降低，这与二者较高的活性有机碳含量相符（图 1），主要是由于二者土壤有大量的新鲜有机物进入，碳水化合物较多，为 SOM 中烷氧碳的形成提供了丰富来源^[29]。而农田表层土壤中，一方面新鲜有机物料输入少，另一方面频繁的耕作会加速纤维素、半纤维素、氨基酸等易氧化物质的分解，促使 SOM 的分子结构趋于稳定^[30]。此外，在 0~60 cm，农田各土层与氧相关的羧基和酮/醛（羰基）含量明显高于草地和林地，Martin 等^[31]发现，耕作可促使木质素和多糖发生矿化，形成含羧酸酯基的非木质素芳香化合物。以往有关自然草地植被转变为农田后 SOM 分子结构改变的研究较多，例如，Helfrich 等^[32]对德国淋溶土的研究显示，耕作会导致 SOM 的芳香结构增强，Solomon 等^[33]发现，随着开垦年限的延长，SOM 的烷氧碳会不断降解，腐殖质不断芳香化。本文的逆向研究得出了相反的结论，这证明 SOM 的分子结构具有可逆性或可恢复性。

对黑土进行大面积退耕势必会对国家粮食产能产生影响，但本文研究结果表明，从可持续利用的角度出发，对黑土进行适当休耕，尤其是退化严重的黑土，可使其有机质含量得到一定程度的恢复，并提高其活性组分，这对黑土耕地地力的提升具有重要意义。

4 结 论

土地利用方式对黑土 0~100 cm 土体中的 SOM 组成产生了重要影响。农田恢复为自然草地和变更为人工林地，对土壤剖面中活性有机碳的含量具有提升作用，且草地的提升效果强于林地，0~100 cm 各土层的活性有机碳含量普遍表现为草地>林地>农田。随着剖面深度的增加，SOM 的稳定程度呈现规律性变化，活性较高的甲氧基碳和烷氧基碳逐渐降低，而稳定程度较高的芳香碳和羧基碳则逐渐增加，SOM 的腐殖化程度逐渐增强。由于草地和林地土壤中较多新鲜有机物料的投入，二者 SOM 中的活性成

分（甲氧基和烷氧碳）含量高于农田，而农田 SOM 含有较高的芳香结构和羧基碳，腐殖化程度较高。因此，从黑土可持续利用的角度出发，进行适当的休耕，增加新鲜有机物料投入，可提高黑土活性有机质组分，改善土壤肥力。

致 谢 感谢中国农业科学院农业资源与农业区划研究所张斌研究员在核磁共振分析测试中给予的帮助。

参考文献 (References)

- [1] Stockmann U, Adams M A, Crawford J W, et al. The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2013, 164: 80—99.
- [2] Jobbágy E G, Jackson R B. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation[J]. *Ecological Applications*, 2000, 10 (2): 423—436.
- [3] Luo Z K, Luo Y Q, Wang G C, et al. Warming-induced global soil carbon loss attenuated by downward carbon movement[J]. *Global Change Biology*, 2020, 26 (12): 7242—7254.
- [4] Karhu K, Hiltunen E, Fritze H, et al. Priming effect increases with depth in a boreal forest soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016, 99: 104—107.
- [5] Sheng H, Zhou P, Zhang Y Z, et al. Loss of labile organic carbon from subsoil due to land-use changes in subtropical China[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2015, 88: 148—157.
- [6] Abrar M M, Xu M G, Shah S A A, et al. Variations in the profile distribution and protection mechanisms of organic carbon under long-term fertilization in a Chinese Mollisol[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 723: 138181.
- [7] Poffenbarger H J, Olk D C, Cambardella C, et al. Whole-profile soil organic matter content, composition, and stability under cropping systems that differ in belowground inputs[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2020, 291: 106810.
- [8] Tivet F, de Moraes Sá J C, Lal R, et al. Assessing humification and organic C compounds by laser-induced fluorescence and FTIR spectroscopies under conventional and no-till management in Brazilian Oxisols[J]. *Geoderma*, 2013, 207/208: 71—81.
- [9] Yao S H, Zhang Y L, Han Y, et al. Labile and recalcitrant components of organic matter of a Mollisol changed with land use and plant litter management: An advanced ¹³C NMR study[J]. *Science of the Total Environment*, 2019,

- 660: 1—10.
- [10] Han X Z, Zou W X. Research perspectives and footprint of utilization and protection of black soil in Northeast China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58 (6): 1341—1358. [韩晓增, 邹文秀. 东北黑土地保护利用研究足迹与科技研发展望[J]. *土壤学报*, 2021, 58 (6): 1341—1358.]
- [11] Kalinina O, Barmin A N, Chertov O, et al. Self-restoration of post-agrogenic soils of Calcisol-Solonetz complex: Soil development, carbon stock dynamics of carbon pools[J]. *Geoderma*, 2015, 237/238: 117—128.
- [12] Hao X X, Han X Z, Li L J, et al. Profile distribution and storage of soil organic carbon in a black soil as affected by land use types[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2015, 26 (4): 965—967. [郝翔翔, 韩晓增, 李禄军, 等. 土地利用方式对黑土剖面有机碳分布及碳储量的影响[J]. *应用生态学报*, 2015, 26 (4): 965—967.]
- [13] Vance E D, Brookes P C, Jenkinson D S. Microbial biomass measurements in forest soils: The use of the chloroform fumigation-incubation method in strongly acid soils[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1987, 19 (6): 697—702.
- [14] Gregorich E G, Beare M H, Stoklas U, et al. Biodegradability of soluble organic matter in maize-cropped soils[J]. *Geoderma*, 2003, 113 (3/4): 237—252.
- [15] Janzen H H, Campbell C A, Brandt S A, et al. Light-fraction organic matter in soils from long-term crop rotations[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1992, 56 (6): 1799—1806.
- [16] Zhang L, Zhang W J, Xu M G et al. Effects of long-term fertilization on change of labile organic carbon in three typical upland soils of China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2009, 42 (5): 1646—1655. [张璐, 张文菊, 徐明岗, 等. 长期施肥对中国 3 种典型农田土壤活性有机碳库变化的影响[J]. *中国农业科学*, 2009, 42 (5): 1646—1655.]
- [17] Bernier M-H, Levy G J, Fine P, et al. Organic matter composition in soils irrigated with treated wastewater: FT-IR spectroscopic analysis of bulk soil samples[J]. *Geoderma*, 2013, 209—210: 233—240.
- [18] Rumpel C, Kögel-Knabner I. Deep soil organic matter—A key but poorly understood component of terrestrial C cycle[J]. *Plant and Soil*, 2011, 338 (1/2): 143—158.
- [19] Qualls R G, Haines B L. Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1992, 56 (2): 578—586.
- [20] Jackson R B, Canadell J, Ehleringer J R, et al. A global analysis of root distributions for terrestrial biomes[J]. *Oecologia*, 1996, 108 (3): 389—411.
- [21] Li Z P, Wu X C, Chen B Y. Changes in transformation of soil organic carbon and functional diversity of soil microbial community under different land use patterns[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2007, 40 (8): 1712—1721. [李忠佩, 吴晓晨, 陈碧云. 不同利用方式下土壤有机碳转化及微生物群落功能多样性变化[J]. *中国农业科学*, 2007, 40 (8): 1712—1721.]
- [22] Ding X L, Zhang X D, Yang X M, et al. Accumulation of amino sugar carbon affected by tillage in black soil in northeast China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(3): 535—543. [丁雪丽, 张旭东, 杨学明, 等. 免耕秸秆还田和传统耕作方式下东北黑土氨基糖态碳的积累特征[J]. *土壤学报*, 2012, 49 (3): 535—543.]
- [23] Keeler C, Kelly E F, Maciel G E. Chemical-structural information from solid-state ^{13}C NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA[J]. *Geoderma*, 2006, 130 (1/2): 124—140.
- [24] Kögel-Knabner I, Chenu C, Kandeler E, et al. Biological and physicochemical processes and control of soil organic matter stabilization and turnover[J]. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57 (4): 425.
- [25] Rumpel C, Kögel-Knabner I, Bruhn F. Vertical distribution, age, and chemical composition of organic carbon in two forest soils of different pedogenesis[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33 (10): 1131—1142.
- [26] Dou S. Soil organic matter [M]. Beijing: Science Press, 2010. [窦森. 土壤有机质[M]. 北京: 科学出版社, 2010.]
- [27] Mao J D, Johnson R L, Lehmann J, et al. Abundant and stable char residues in soils: Implications for soil fertility and carbon sequestration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (17): 9571—9576.
- [28] Zhang Y L. Molecular evidence of SOM turnover in mollisol profile and its control mechanisms[D]. Beijing: China Agricultural University, 2016. [张月玲. 黑土土壤剖面有机质周转及其控制机制的分子证据[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.]
- [29] Wang Q Y, Liu J S, Wang Y, et al. Land use effects on soil quality along a native wetland to cropland chronosequence[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2012, 53: 114—120.
- [30] Zhao H, Zheng Y T, Lü Y Z, et al. The difference of black soil humus content and structure in no-tillage and plowing tillage[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19 (5): 1238—1241. [赵红, 郑殷恬, 吕贻忠, 等. 免耕与常规耕作下黑土腐殖酸含量与结构的差异[J]. *生态环境学报*, 2010, 19 (5): 1238—1241.]

- [31] Martin D , Srivastava P C , Ghosh D , et al. Characteristics of humic substances in cultivated and natural forest soils of Sikkim[J]. *Geoderma*, 1998, 84 (4): 345—362.
- [32] 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[J]. *Geoderma*, 2006, 136 (1/2): 331—341.
- [33] Solomon D, Lehmann J, Kinyangi J, et al. Long-term impacts of anthropogenic perturbations on dynamics and speciation of organic carbon in tropical forest and subtropical grassland ecosystems[J]. *Global Change Biology*, 2007, 13 (2): 511—530.

(责任编辑：檀满枝)