

开垦对黑土有机质化学结构的影响

钟鑫¹, 苗淑杰¹, 郝翔翔², 李娜², 乔云发^{1*}

(1. 南京信息工程大学应用气象学院, 江苏 南京 210044;
2. 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 黑龙江 哈尔滨 150081)

摘要: 基于傅里叶红外光谱研究东北黑土开垦对土壤有机质化学结构特征的影响, 探明各粒级团聚体及密度组分中有机质化学结构变化特征, 为开垦黑土农田土壤有机质结构变化提供理论参考。依托中国科学院海伦农业生态试验站长期定位试验研究平台, 以试验开垦前自然草地土壤为对照, 选取开垦 8 年、没有有机物料投入的耕层 (0 ~ 20 cm) 土壤为研究对象, 采用湿筛法、密度分组将土壤有机质分成不同组分, 用傅里叶红外光谱仪测定原土及各组分有机质红外光谱, 分析开垦对土壤有机质化学结构的影响。结果表明: 开垦前后, 有机质红外结构特征峰相似, 均以多糖 C—O 和醇酚—OH 为主。全土芳香族 C=C 含量较开垦前显著减少 4.77%, 有机质稳定性下降 6.32%。在 >0.25 mm 团聚体中芳香族 C=C 和羰基 C=O 相对强度较开垦前分别显著降低 29.91% 和 27.16%, 醇酚—OH 相对强度显著增加 15.60%; 0.25 ~ 0.053 mm 团聚体中, 多糖 C—O 相对强度增加 4.57%, 脂肪族—CH 相对强度显著减少 23.85%。<0.053 mm 团聚体中, 脂肪族—CH 相对强度显著减少 16.33%。有机质游离态轻组 (LF)、闭蓄态组分 (OF) 中多糖 C—O 特征峰相对强度分别显著增加 15.82% 和 18.15%, 在矿质态组分 (MF) 中变化不显著。主成分分析表明, 开垦对 >0.053 mm 粒级团聚体和 LF、OF 组分有机质结构影响最大, 各官能团中多糖 C—O 相对强度增加最明显。综上, 开垦使黑土大团聚体和 LF 的有机质芳香族组分减少, 有机质结构趋于简单化, 有机质结构稳定性下降。

关键词: 黑土; 有机质; 红外光谱; 团聚体; 密度组分

土壤有机质是土壤的重要组成部分, 也是土壤中化学性质最活跃的组分, 控制土壤质量, 影响土壤水分养分保持及供应的调控能力。土壤有机质稳定性在土壤质量中占据重要地位^[1-2], 其在土壤中的动态平衡状况决定了土壤肥力水平^[3-4], 也决定了土壤结构的稳定^[5]。土壤有机质稳定性的核心是有机质化学结构表征的综合表现, 有机质结构特征影响其在土壤中的积累与转化^[6]。有机质积累量的增加有利于土壤生产力的提高及土壤生态系统的健康^[7], 有机质结构稳定性成为土壤结构稳定的重要因素。有机质化学结构所含官能团众多, 结构较为复杂^[8], 为了能更细致地了解外部干扰对土壤各组分有机质结构的影响, 研究各组分有机

质化学结构成为当今研究领域的一个热点。Barberi 等^[9]将黑土进行密度分组研究有机质的稳定性, 结果发现, 全土中有机质稳定性高于游离态轻组 (LF)、闭蓄态轻组 (OF) 和 <0.053 mm 粉粒、粘粒。有机质稳定性主要与有机物质对矿物的吸附与固定有关, Margenot 等^[10]在对加利福尼亚番茄地土壤不稳定有机质官能团分析后发现, 脂肪族—CH 与有机质稳定性呈正相关关系。张苗苗^[11]研究青海省主要草地有机质光谱特性时发现, 草甸土壤有机质结构更为复杂, 含有较多的多环芳香烃类物质, 而有机质含量较少的荒漠性沙地, 有机质的芳香化程度较低, 结构简单, 有机质易于分解流失。常汉达等^[12]也发现, 有机质中芳香族 C=C 含量的提高是结构稳定性增加的重要原因。Steffens 等^[13]研究不同放牧程度草原沙质土壤后指出, 轻组有机质较闭蓄态有机质烷基碳含量较少, 而含有较多的烷氧碳, 且游离态轻组有机质中烷氧碳含量约占总量的一半, 其次为烷基碳和芳香碳, 芳香碳含量随着土壤粒级的减小而上升, 在微团聚体中聚集。此外, 土壤有机质结构差异与土壤类型也有关系^[14],

收稿日期: 2021-02-06; 录用日期: 2021-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目“稻麦轮作区秸秆还田引起土壤有机质激发效应的分子结构机制 (42177279)”；江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资金“稻麦轮作生态系统应对气候变化的影响及适应性技术研究 (BE2022312)”。

作者简介: 钟鑫 (1995-), 硕士研究生, 研究方向为土壤碳循环。
E-mail: zhongxin1005@163.com。

通讯作者: 乔云发, E-mail: qiaoyunfa@163.com。

棕壤土有机质中芳香碳和烷氧碳比例较多,而灰化土有机质中烷基碳含量较高^[15]。将土壤有机质结构进行分组研究,可以了解到不同组分中有机质结构变化对土壤整体有机质结构变化的贡献程度,同时探明各官能团有机物对有机质结构的影响程度,研究较为细致深入,能够从本质上解释有机质结构稳定性变化的原因。

东北黑土区是我国最大的粮食生产基地,开垦仅有百年历史,通常情况下,开垦前10年,有机质稳定性处于快速变化期,平均每年有机质含量以0.0293%速度降低^[16]。以往有机质结构的研究主要集中在开垦百年后土壤有机质稳定性变化方面^[17],而对于东北黑土开垦前期,有机质结构快速变化期,从土壤团聚体和密度组分方面来研究有机质结构特征鲜见报道。为探明开垦农田有机质稳定性下降的根本原因,本研究黑土依据湿筛法分成不同的团聚体(>0.25、0.25~0.053、<0.053 mm)和不同密度组分(游离态轻组LF、闭蓄态轻组OF、矿质结合态重组MF),利用傅里叶红外光

谱分析对比开垦前后不同水稳性团聚体以及不同密度组分有机质主要官能团变化特征,从土壤水稳性团粒和干旱土壤不同密度团粒角度探讨东北黑土区开垦有机质结构变化特征,完善黑土有机质结构主要官能团动态变化理论。

1 材料与方法

1.1 试验区概况

试验区位于黑龙江省海伦市西郊(126°09'~127°25'E, 47°00'~47°43'N)的中国科学院海伦农业生态试验站,自然植被是以橘梗、问荆、野火球、拂子茅为主的草原化草甸植物,俗称“五花草塘”。属中温带大陆性季风气候型,四季分明,雨热同季,夏季高温多雨,冬季寒冷干燥,年降水量500~600 mm,年平均气温1.5℃,≥10℃活动积温2600~2800℃,无霜期130 d,日照时数2600~2800 h,总辐射量为466 kJ/cm²。一年一熟制,土壤类型为黑土,基础理化性质见表1。

表1 供试土壤基础理化性质

有机质 (g/kg)	有效磷 (mg/kg)	速效钾 (mg/kg)	碱解氮 (mg/kg)	全磷 (g/kg)	全钾 (g/kg)	全氮 (g/kg)
48.20	41.2	228.9	239.7	1.61	30.20	2.21

1.2 试验设计

2011年10月在自然植被草地“五花草塘”上以自然草地为对照处理,没有人为干扰,以开垦成农田为开垦处理,设3次重复,每个小区面积6 m×8 m,小区随机排列。种植耕作方式与当地传统耕作方式相同,翻耕深度为0~20 cm,种植作物为玉米,品种为德美亚1号,每年玉米收获后秸秆不还田。

1.3 样品采集

2019年10月玉米收获后采用“S”形5点取样法,采取0~20 cm耕层土壤1 kg,室内阴干,剔除杂物,备用。

1.4 试验与分析方法

团聚体筛分:称50.00 g风干土样放进三角瓶中,沿瓶壁缓慢加入蒸馏水至没过土样2~3 cm,10 min后转入套筛(自上而下筛孔分别为0.25、0.053 mm)上层,桶内水面没过套筛最上层。湿筛10 min(振幅4 cm,频率30次/min),筛好后将套筛中各个筛子里的土样洗入烧杯中,50℃烘至恒重^[18]。

密度分组:称取10.000 g置于100 mL离心管中,倒入密度为1.7 g/cm³的碘化钠(NaI)重液至80 mL,上下翻转5~6次使之混匀,3500 r/min离心15 min,缓慢取出后,用吸液器吸出悬液,置于0.45 μm滤膜上抽滤,滤膜上的物质先用0.01 mol/L CaCl₂洗涤1~2次,再用蒸馏水洗涤2~3次,最后将滤膜放入120 mL塑料烧杯中,在烘箱内50℃烘至恒重,记为LF。继续向离心管内加入NaI重液至80 mL,摇匀放入超声波破碎仪中破碎15 min(100 W, 40 Hz)后3500 r/min离心15 min,缓慢取出,将土壤悬液全部吸出抽滤,最后将滤膜放入120 mL塑料烧杯中,50℃烘至恒重,记为OF。继续向离心管内加入50 mL蒸馏水,混匀成泥浆后放入往复式振荡机振荡20 min,取出后4000 r/min离心15 min,轻轻倒掉悬液,重复3次,再向离心管中加入50 mL 95%酒精,摇匀后4000 r/min离心2 min,倒掉上清液,按此操作反复洗涤3~4次至上清液无色,最后将土样转入塑料烧杯中,50℃烘干至恒重,记为MF^[19]。

有机质红外光谱测定: 利用傅里叶红外光谱仪 (Nicolet IS10, 美国) 测定。将样品在 50℃ 去潮 12 h, 减小水气对光谱的影响。精确称取各组分土样 0.7 mg 放入玛瑙研钵中, 加入 70 mg 光谱纯溴化钾与土样混合均匀, 放入压片机中 75 kPa 制成压片, 光谱仪分辨率为 4 cm^{-1} , 测量范围为 4000 ~ 400 cm^{-1} , 扫描 16 次, 测定光谱时减去了溴化钾的背景光谱值。

特征峰相对强度 = 某一特征峰面积 / 总特征峰面积
有机质抗分解能力 $F = (\text{芳香族 C}=\text{C 特征峰面积} + \text{脂肪族}-\text{CH 特征峰面积}) / (\text{多糖 C}-\text{O 特征峰面积} + \text{醇酚}-\text{OH 特征峰面积})$

1.5 数据分析

用 Excel 2018 进行数据收集整理, 用 OMNIC 进行有机质红外光谱分析, Origin 2018 进行数据的统计分析与作图。

2 结果与分析

2.1 黑土有机质红外光谱特征

开垦前后全土及各粒级团聚体、密度组分有机质红外结构特征峰相似 (图 1、图 2), 主要在 3619、3415、2922、2846、1880、1634 和 1034 cm^{-1} 附近有吸收峰, 由红外光谱图解析可知, 3619 cm^{-1}

是自由羟基—OH 伸缩振动的吸收峰 (3650 ~ 3600 cm^{-1}), 主要来自土壤中的碳水化合物; 3415 cm^{-1} 是分子间氢键—OH 伸缩振动吸收峰 (3500 ~ 3200 cm^{-1}); 2922 和 2846 cm^{-1} 是脂肪中—CH₃ 和—CH₂ 的伸缩振动吸收峰 (3000 ~ 2850 cm^{-1}); 1880 cm^{-1} 是羰基 C=O 的吸收峰 (1900 ~ 1600 cm^{-1}); 1634 cm^{-1} 主要来自芳香族 C=C 的振动吸收峰 (1500 ~ 1650 cm^{-1}); 1034 cm^{-1} 为多糖中 C—O 的伸缩振动吸收峰 (1300 ~ 1000 cm^{-1})。本试验中, 将 3619 和 3415 cm^{-1} 附近吸收峰面积加和代表醇酚—OH, 2922 和 2846 cm^{-1} 附近吸收峰面积加和代表脂肪族—CH。由此可知, 与开垦前土壤相比, 开垦不影响土壤有机质主要官能团种类 (表 2、表 3), 主要有醇酚—OH、脂肪族—CH、羰基 C=O、芳香族 C=C 和多糖 C—O, 以醇酚—OH 和多糖 C—O 两种官能团为主, 相对强度分别为 27.70% ~ 28.33% 和 58.75% ~ 60.01%, 累积强度 86% 以上。

2.2 各粒级团聚体有机质红外光谱特征

红外特征峰相对强度是指各特征峰面积在总特征峰面积当中的占比, 可以用于表示有机质中对应官能团含量。开垦后有机质主要官能团种类没有差异 (图 1), 均以多糖 C—O 和醇酚—OH 为主, 其

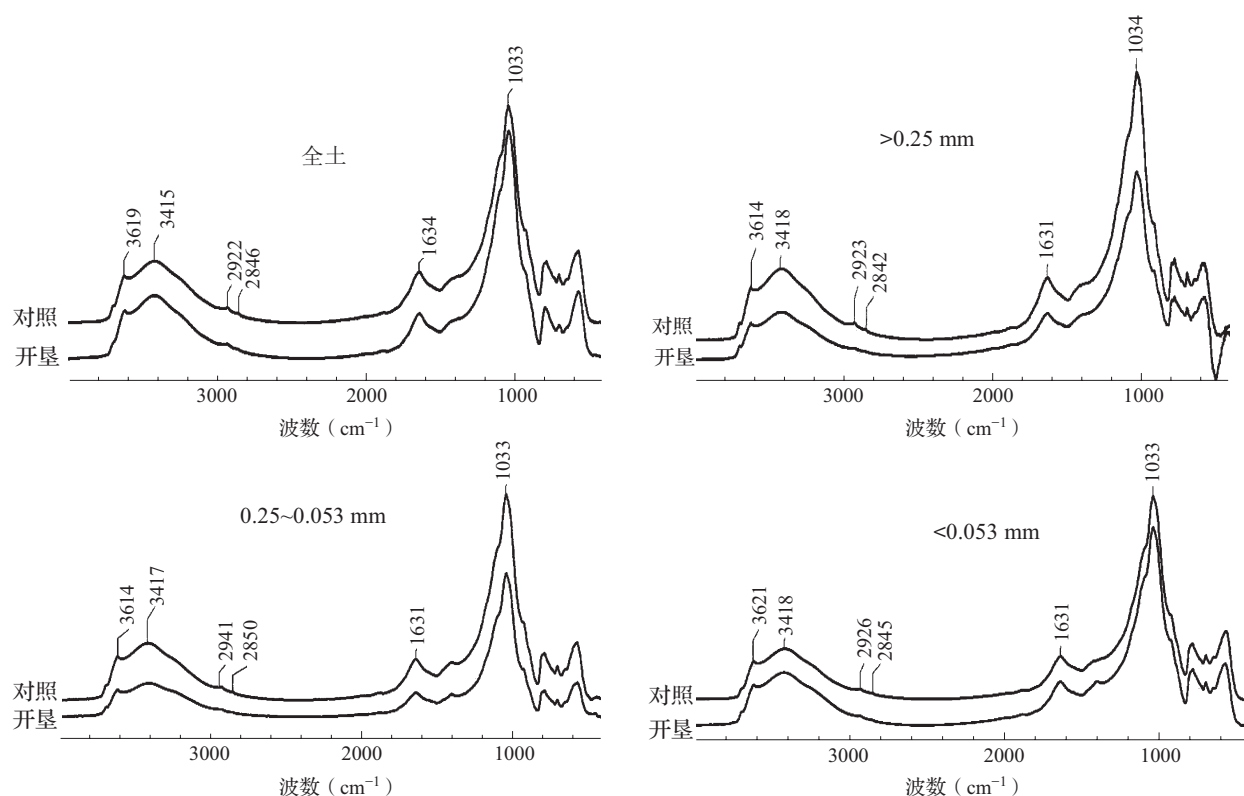


图 1 全土及各粒级团聚体有机质红外光谱

次是芳香族 C=C 和脂肪族—CH, 羰基 C=O 含量最少。由表 2 可知, 与自然草地土壤相比, 全土多糖 C—O 相对强度较开垦前增加 2.14%, 而醇酚—OH、脂肪族—CH、羰基 C=O 和芳香族 C=C 相对强度分别降低 2.22%、5.02%、5.63% 和 4.77%。就各粒级团聚体而言, 开垦处理, 在 >0.25 mm 粒级团聚体内多糖 C—O 含量减少, 其余粒级中含量增加。醇酚—OH 和脂肪族—CH 含量变化趋势与多糖 C—O 相反, 其含量在 >0.25 mm 粒级团聚体中增加,

且增加了 8.00% ~ 15.60%, 而在其余粒级中含量减少。羰基 C=O 和芳香族 C=C 含量在各粒级团聚体中变化趋势相同, 在 >0.053 mm 团聚体中较开垦前降低, 在 <0.053 mm 团聚体中上升。—CH/C=C 比值在 >0.25 mm 团聚体中增加了 24.00%; 在全土、0.25 ~ 0.053 mm 和 <0.053 mm 团聚体中有减少趋势, 且在 0.25 ~ 0.053 mm 团聚体中减小程度最大, 达 20.51%。说明开垦使团聚体有机质中多糖类物质增加, 芳香族、羰基、醇酚和脂肪族类物质减少。

表 2 全土及各粒级团聚体有机质红外特征峰相对强度

(%)

粒级 (mm)	开垦	3619 和 3415 cm ⁻¹	2922 和 2846 cm ⁻¹	1880 cm ⁻¹	1634 cm ⁻¹	1034 cm ⁻¹	比值
		醇酚—OH	脂肪族—CH	羰基 C=O	芳香族 C=C	多糖 C—O	—CH/C=C
全土	对照	28.33 ± 0.54a	2.99 ± 0.17a	0.71 ± 0.07a	9.22 ± 0.46a	58.75 ± 0.21a	0.34 ± 0.01a
	开垦	27.70 ± 1.16a	2.84 ± 0.39a	0.67 ± 0.11a	8.78 ± 0.41a	60.01 ± 1.06a	0.31 ± 0.02a
>0.25	对照	25.52 ± 1.17b	2.75 ± 0.14a	0.81 ± 0.09a	10.90 ± 1.44a	60.02 ± 1.40a	0.25 ± 0.03b
	开垦	29.50 ± 0.89a	2.97 ± 0.77a	0.59 ± 0.18b	7.64 ± 1.02b	59.30 ± 1.01a	0.39 ± 0.06a
0.25 ~ 0.053	对照	27.98 ± 1.10a	3.48 ± 0.21a	0.75 ± 0.15a	8.96 ± 0.50a	58.83 ± 0.64b	0.39 ± 0.07a
	开垦	26.53 ± 1.02a	2.65 ± 0.31b	0.68 ± 0.08a	8.62 ± 0.52a	61.52 ± 0.74a	0.31 ± 0.03a
<0.053	对照	28.45 ± 1.44a	3.00 ± 0.44a	0.80 ± 0.03a	9.07 ± 0.22a	58.88 ± 1.75a	0.33 ± 0.04a
	开垦	27.00 ± 1.19a	2.51 ± 0.34b	0.85 ± 0.14a	9.13 ± 0.66a	60.51 ± 1.01a	0.27 ± 0.02a

注: ± 后数值为标准差。不同小写字母代表开垦前后差异显著 ($P < 0.05$)。下同。

表 3 全土及各密度组分特征峰相对强度

(%)

密度组分	处理	3619 和 3411 cm ⁻¹	2922 和 2846 cm ⁻¹	1880 cm ⁻¹	1634 cm ⁻¹	1034 cm ⁻¹	比值
		醇酚—OH	脂肪族—CH	羰基 C=O	芳香族 C=C	多糖 C—O	—CH/C=C
LF	对照	32.24 ± 1.58a	5.09 ± 0.83a	0.35 ± 0.17b	11.51 ± 1.05a	50.81 ± 3.15b	0.10 ± 0.01b
	开垦	26.32 ± 1.30b	3.71 ± 1.29b	0.43 ± 0.20a	9.51 ± 1.10b	60.03 ± 1.60a	0.39 ± 0.05a
OF	对照	38.86 ± 1.75a	6.29 ± 0.76a	0.08 ± 0.03b	10.11 ± 1.13a	47.66 ± 1.79b	0.62 ± 0.10a
	开垦	31.24 ± 1.26b	4.46 ± 0.21b	0.29 ± 0.12a	8.81 ± 1.85b	55.20 ± 1.99a	0.08 ± 0.02b
MF	对照	26.55 ± 1.48a	2.73 ± 0.42a	0.58 ± 0.21a	8.69 ± 1.01a	61.45 ± 1.75a	0.31 ± 0.03a
	开垦	27.75 ± 1.39a	1.94 ± 0.93b	0.59 ± 0.22a	8.75 ± 0.81a	60.98 ± 0.83a	0.22 ± 0.05a

2.3 各密度组分有机质红外光谱特征

如图 2 所示, 开垦前土壤 OF 组分中羰基 C=O 没有检测出来, MF 组分中有明显表示自由羟基—OH 伸缩振动的吸收峰 (3619 cm⁻¹)。与自然草地土壤相比, 开垦后黑土有机质 LF 和 OF 中的醇酚—OH 和芳香族 C=C 含量有所下降, 以醇酚—OH 在 OF 中下降幅度最大, 为 19.61%, 在 OF 中芳香族 C=C 下降 12.86%。多糖 C—O 则有相反的变化趋势, 其含量在 LF 和 OF 中分别增加了 18.15% 和 15.82%, 在

MF 中减少了 0.76%。脂肪族—CH 在 3 个密度组分中含量均下降, 下降幅度在 27.11% ~ 29.09% 之间, 而羰基 C=O 在 3 个密度组分中含量均上升, 上升幅度在 1.72% ~ 262.50% 之间。各密度组分有机质主要特征峰相对强度与全土以及各粒级团聚体类似, 均为多糖 C—O 和醇酚—OH 含量最多, 分别占 47.66% ~ 61.45%、26.32% ~ 38.86%, 以羰基 C=O 含量最少, 仅占 0.08% ~ 0.59%, 芳香族 C=C 含量多于脂肪族—CH。开垦后—CH/C=C

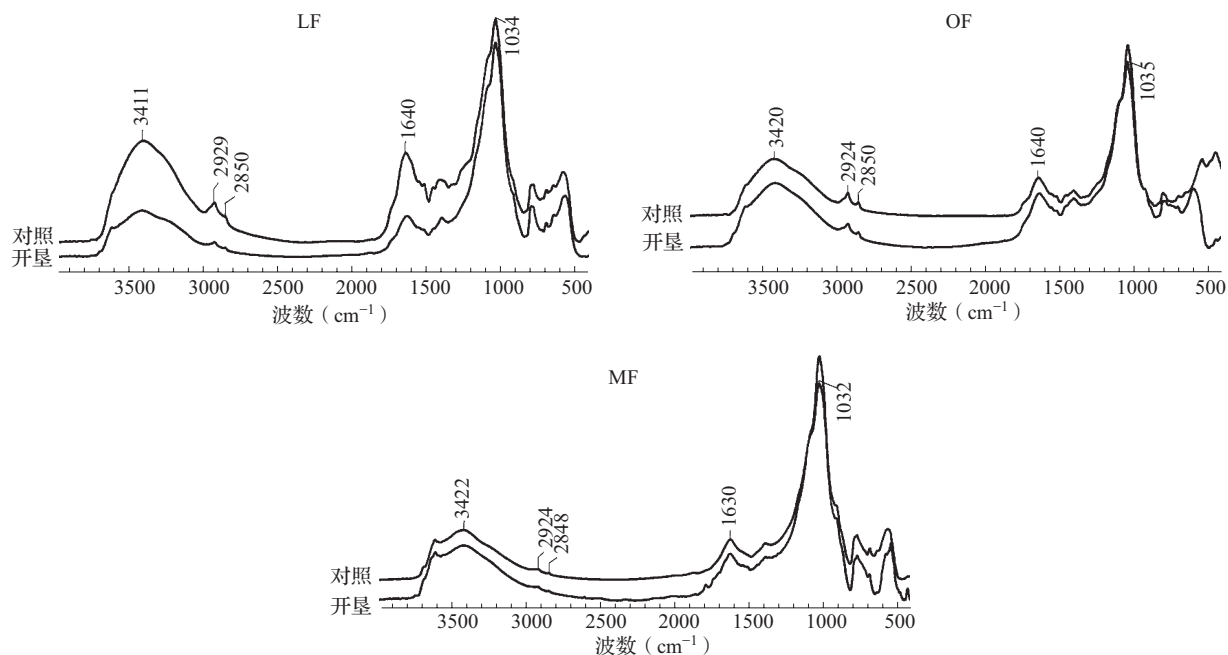


图2 各密度组分有机质红外光谱

比值在 LF 中上升, 在 OF、MF 中下降, 开垦前 OF 中 —CH/C=CH— 比值最大, 开垦后 OF 最小。说明开垦对轻组有机质结构的影响大于重组, 轻组有机质中芳香族、脂肪族、醇酚类物质显著减少, 多糖、羰基类物质显著增多。

2.4 开垦对黑土有机质稳定性的影响

从图 3 中可以看出, 开垦降低了全土、各粒级团聚体以及各密度组分有机质结构稳定性, 全土有机质结构稳定性下降 6.32%。开垦前各粒级团聚体中有机质结构稳定性随着团聚体粒级的减小逐渐降低, 开垦以后有机质稳定性与团聚体粒级的关系呈

现相反的趋势, 各粒级团聚体有机质稳定性下降 3.89% ~ 25.00%, >0.25 mm 团聚体下降最多。密度组分中, 无论开垦前后, LF 和 OF 中有机质结构稳定性相差不显著, 但比 MF 高 26.80% ~ 54.12%, 开垦后, LF、OF 中有机质稳定性下降幅度要高于 MF, LF 中有机质结构稳定性下降 23.49%, OF 稳定性下降 21.65%, MF 下降 7.00%, 这也说明 MF 是密度组分中最稳定的部分。这表明, 从有机质稳定性变化幅度来看, >0.25 mm 团聚体、LF 和 OF 中有机质结构稳定性对于开垦的响应最为显著。

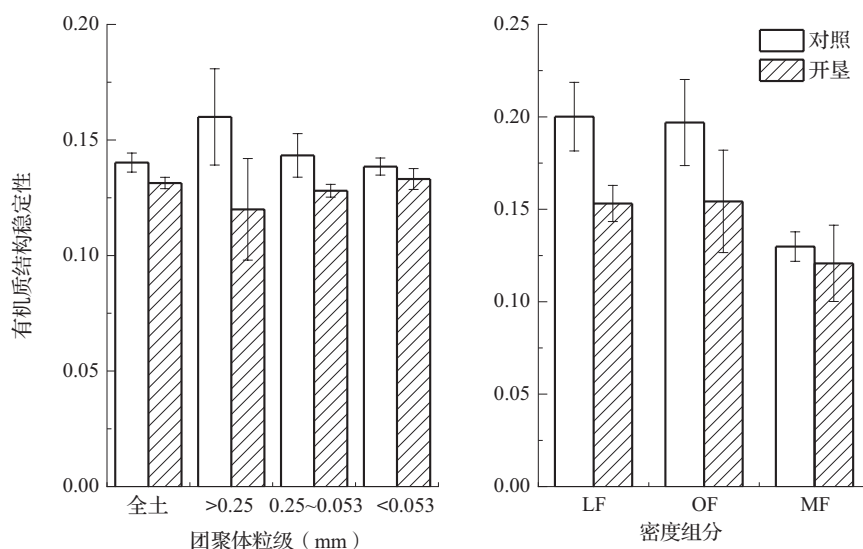


图3 开垦前后黑土有机质稳定性

2.5 主成分分析

2.5.1 各粒级团聚体有机质结构分析

根据特征值大于 0.5, 总贡献率大于 85% 选取主成分, 选载荷值大于 0.5 表示为主成分显著因素。分析结果显示共选取两个主成分, PC1 特征值为 2.84, 贡献率为 56.74%; PC2 特征值为 1.48, 贡献率为 29.68%, 二者累积贡献率为 86.42%, 表明两个主成分对开垦前后有机质结构差异显著解释度达 86.42%, 可以选为主成分。图 4 为全土及各粒级团聚体有机质结构主成分分析平面坐标, 从

图 4 的成分分析图中可以看出, 开垦前 PC1 主要由 >0.25 mm 团聚体决定, PC2 主要由 $0.25 \sim 0.053$ mm 团聚体决定, 说明开垦使黑土有机质结构发生变化的团粒结构主要为 >0.053 mm 团聚体。从图 4 的成分载荷图中可以看出, 开垦前 PC1 主要决定因素为芳香族 $C=C$ 和多糖 $C-O$, PC2 主要决定因素为羰基 $C=O$, 但开垦后 PC2 主要决定因素仍是羰基 $C=O$, 故羰基 $C=O$ 变化不显著, 所以开垦前后, 全土及各粒级团聚体有机质结构变化显著的主要官能团为芳香族 $C=C$ 和多糖 $C-O$ 。

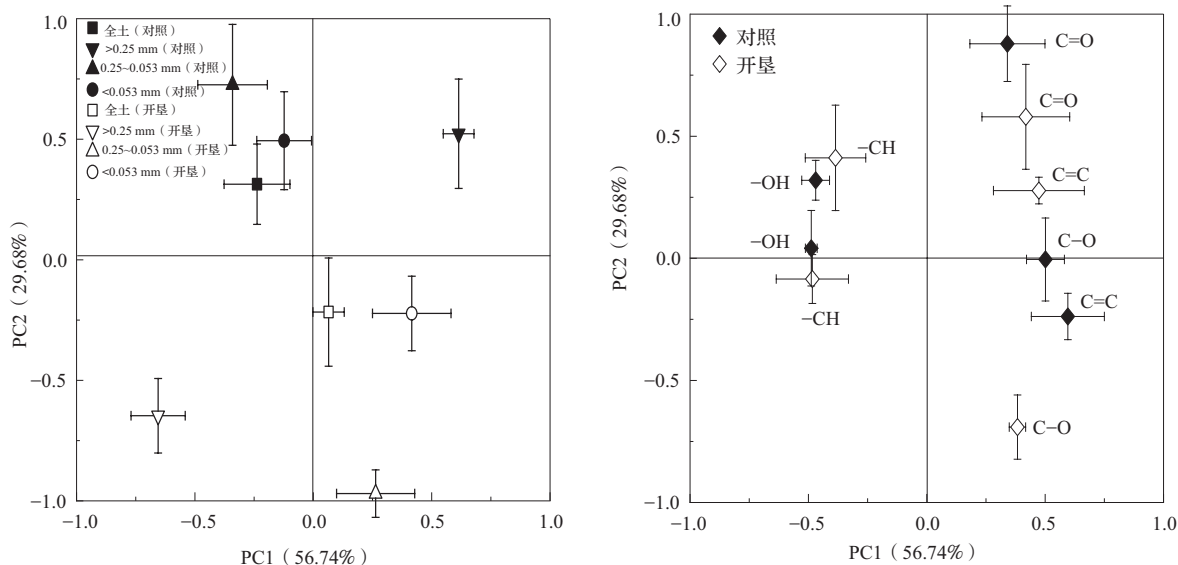


图 4 各粒级团聚体有机质主要官能团主成分分析

注: 左为成分分析图, 右为成分载荷图。下同。

2.5.2 各密度组分有机质结构分析

图 5 为开垦前后密度组分有机质结构主成分分

析平面坐标图, 从图 5 中可以看出共选取 2 个主成分, PC1 特征值为 4.24, 贡献率为 84.86%; PC2 特

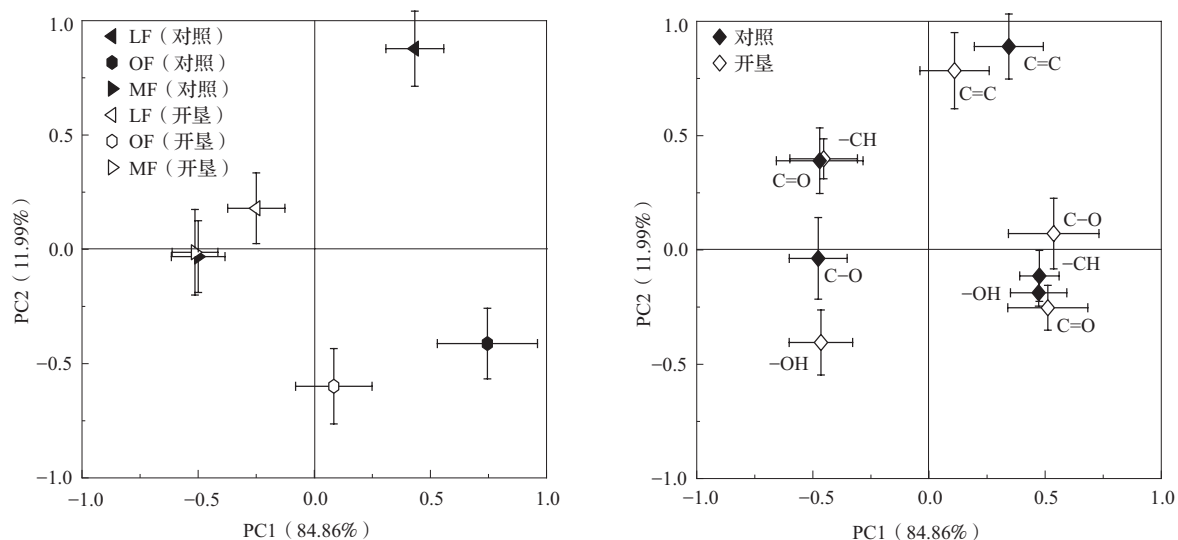


图 5 各密度组分有机质主要官能团主成分分析

征值为 0.60, 贡献率为 11.99%, 二者累积贡献率为 96.85%, 可以较好地解释各密度组分有机质结构变化。图 5 的成分分析图表明, 开垦前 PC1 主要由 OF 决定, PC2 主要由 LF 决定, 故开垦主要影响 LF 和 OF 的有机质结构。图 5 的成分载荷图表明, PC1 主要由开垦后的羰基 $C=O$ 和多糖 $C-O$ 决定, PC2 的主要决定因素是开垦前后的芳香族 $C=C$ 。综上, 开垦主要影响 LF 和 OF 中羰基 $C=O$ 和多糖 $C-O$ 的相对含量。

3 讨论

3.1 各粒级团聚体有机质结构变化

草地开垦为农田且不施用有机物料的情况下, 有机质化学结构主要官能团虽没有发生变化, 但各官能团特征峰相对强度改变了, 说明开垦改变了有机质中各官能团相对含量。开垦后, 全土中较为活跃的多糖类物质增多, 芳香族物质减少, 这可能与每年玉米收获后秸秆不还田有关^[20-22], 土壤中有有机质得不到补充, 稳定的芳香类物质含量下降, 同时, 秸秆移除减少了土壤微生物需要的碳源^[23], 微生物残体也是土壤有机质中相应官能团有机物质的来源^[24], 所以开垦后全土有机质稳定性下降。有研究表明, 农田土壤有机质稳定性普遍比草地低, 可能是因为草地生态系统凋落物含量较高^[14]。在各团聚体中, 开垦后 >0.25 mm 团聚体中多糖类物质增多, 而芳香族物质和羰基 $C=O$ 在 <0.053 mm 团聚体中含量增加, 这一研究结果与 Baldock 等^[25]的研究结果相一致, 其研究表明, 土壤类型和团聚体粒级对有机质的影响有所不同, 多糖碳、脂肪碳等活性较高的碳大多富集在大团聚体内, 而微团聚体中主要含有稳定的芳香碳。经典腐殖质形成理论表明, 腐殖质形成的核心就是含氧芳香烃, 降解过程的中间产物与其结合形成大分子多聚体, 最终形成以芳香族化合物为基础, 外接不同活跃有机物质的有机质分子^[26]。主成分分析表明发生变化的主要是 >0.25 mm 团聚体, $5 \sim 0.25$ mm 粒径团聚体与有机质显著相关^[27], 而在 >0.25 mm 团聚体中芳香族特征峰相对强度显著降低, 故有机质稳定性下降。

3.2 各密度组分有机质结构变化

开垦后, MF 中芳香族物质含量增加, 多糖、脂肪类物质减少, LF、OF 中多糖类物质增加, 芳香族、脂肪族和醇酚类物质减少, 且变化幅度比 MF 大。每年玉米收获后秸秆不还田, 土壤缺少

了秸秆分解带来的碳水化合物以及脂肪族碳的补充, 所以有机质中脂肪族、多糖族峰相对强度在开垦后有所减弱^[27]。有机质稳定性方面, 开垦后, LF、OF 中有机质稳定性下降 21.65% ~ 23.49%, 而 MF 仅下降 7.00%, 这是因为 LF、OF 大多在土壤表层, 动植物残体易于在表层分解, 所含活性物质含量较高^[28], 同时与 MF 相比, LF 微生物产物信号较弱, 土壤碳更容易分解, 芳香度没有 MF 高^[29], 所以 MF 是密度组分中稳定性最高的组分^[30]。Helfrich 等^[31]研究表明, 与草地相比, 玉米凋落物的烷基—O—C 含量最高, 烷基—C、芳基—C 和羰基—C 含量最低, 草原和种植玉米土壤中的有机质主要与 MF 中有机质有关, 占全土有机质的 86% ~ 91%^[32], 其中芳基—C 和羰基—C 相对比例较大, 玉米种植引起的有机质含量下降导致 MF 有机质中芳香族物质的相对积累, 芳香族物质与土壤中的铁氧化物之间有较强的吸引力^[33], 二者在土壤有机质中络合成稳定性较强的团聚物, 这种保护机制使得芳香族物质较难被土壤微生物分解, 故土壤中的有机质平均转换时间随着芳香性的增加而增加, 顺序为 MF>OF>LF, 这一结果与本试验结果基本一致。

3.3 黑土保护意义

多数研究结果显示, 草地开垦为农田后, 有机质含量不断下降, 特别是开垦后的前 10 年, 有机质含量剧烈下降^[16]。本研究对开垦初期黑土各组分有机质化学结构进行分析, 表明开垦使黑土有机质结构中芳香类物质减少, 有机质结构稳定性下降, 这是由于草地开垦为农田后, 土壤微生物生态系统遭到破坏, 微生物种类和数量大大降低, 易被微生物分解的糖类等物质积累下来; 此外, 秸秆移除使土壤中顽抗性较强的木质素难以积累, 而木质素是芳香族类物质的主要来源, 玉米收获后, 裸露的地表暴露在空气中, 导致芳香族类物质下降^[34]。为应对有机质结构稳定性下降的问题, 研究中较为常见的解决方法为留茬和秸秆还田, 秸秆以及植物凋落物是农田土壤有机质的主要来源, 秸秆的分解可以提供大量的芳香族碳和脂肪族碳^[12], 为土壤不断输入芳香族物质, 同时避免土壤过多暴露使芳香族物质分解, 土壤微生物活动旺盛, 分解有机质中多糖类物质, 有利于增强有机质结构稳定性, 缓解有机质下降程度。故在以后的农业活动中, 可以增加留茬和秸秆还田培肥土壤, 对黑土有机质保护具有现实意义。

4 结论

草地黑土开垦为农田后,全土芳香族 C=C 含量较开垦前显著减少 4.77%,有机质稳定性下降 6.32%。主成分分析表明,>0.25 mm 团聚体有机质结构变化最为明显,其中醇酚—OH 含量显著增加 15.60%,羰基 C=O 和芳香族 C=C 含量显著降低 27.16% ~ 29.91%,多糖 C—O 含量下降幅度不明显,有机质稳定性显著下降。各密度组分中 LF 和 OF 的醇酚—OH 和芳香族 C=C 含量显著下降,多糖 C—O 显著增加,开垦后 MF 有机质结构稳定性处于稳定状态,而 LF 和 OF 组分有机质稳定性降低。黑土开垦为农田后,有机质中稳定的芳香类物质降低,活跃的多糖类物质增加,结构趋于简单化,导致黑土有机质化学结构稳定性下降。

参考文献:

- [1] Mariele M H F, Anderson P C, Carolina F, et al. Estimation of soil organic matter content by modeling with artificial neural networks [J]. *Geoderma*, 2019, 350: 46–51.
- [2] 王立刚,杨黎,贺美,等. 全球黑土区土壤有机质变化态势及其管理技术 [J]. *中国土壤与肥料*, 2016 (6): 1–7.
- [3] Liu Y, Miao H T, Chang X F, et al. Higher species diversity improves soil water infiltration capacity by increasing soil organic matter content in semiarid grasslands [J]. *Land Degradation & Development*, 2019, 30 (13): 1599–1606.
- [4] Xu S, Li P, Sayer E J, et al. Initial soil organic matter content influences the storage and turnover of litter, root and soil carbon in grasslands [J]. *Ecosystems*, 2018, 21 (7): 1377–1389.
- [5] 刘发林,肖化顺,罗鹏飞. 林火对土壤有机质的影响研究综述 [J]. *土壤通报*, 2016, 47 (1): 239–245.
- [6] Fontaine S, Barot S, Barre P, et al. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply [J]. *Nature*, 2007, 450 (7167): 277–280.
- [7] 郑延云,张佳宝,谭钧,等. 不同来源腐殖质的化学组成与结构特征研究 [J]. *土壤学报*, 2019, 56 (2): 386–397.
- [8] 张福韬,乔云发,苗淑杰,等. 长期玉米连作下黑土各组分有机质化学结构特征 [J]. *中国农业科学*, 2016, 49 (10): 1913–1924.
- [9] Barberi P, Cozzani A, Macchia M, et al. Size and composition of the weed seedbank under different management systems for continuous maize cropping [J]. *Weed Research*, 1998, 38: 319–334.
- [10] Margenot A J, Calderon F J, Boeles T M, et al. Soil organic matter functional group composition in relation to organic carbon, nitrogen, and phosphorus fractions in organically managed tomato fields [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2015, 79 (3): 772–782.
- [11] 张苗苗. 青海省主要草地土壤理化性质和可溶性有机质光谱特性及其对利用方式的响应 [D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2019.
- [12] 常汉达,王晶,张风华. 基于傅里叶红外光谱弃耕地开垦前后土壤有机质结构变化分析 [J]. *土壤通报*, 2019, 50 (2): 333–340.
- [13] Steffens M, Kolbl A, Schork E, et al. Distribution of soil organic matter between fractions and aggregate size classes in grazed semiarid steppe soil profiles [J]. *Plant and Soil*, 2011, 338 (1–2): 63–81.
- [14] 李娜,盛明,尤孟阳,等. 应用 ^{13}C 核磁共振技术研究土壤有机质化学结构进展 [J]. *土壤学报*, 2019, 56 (4): 796–812.
- [15] Ingrid K K. ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies [J]. *Geoderma*, 1997, 80 (3): 243–270.
- [16] 韩晓增,李娜. 中国东北黑土地研究进展与展望 [J]. *地理科学*, 2018, 38 (7): 1032–1041.
- [17] 梁尧,韩晓增,丁雪丽. 东北黑土有机质组分与结构的研究进展 [J]. *土壤*, 2012, 44 (6): 888–897.
- [18] Six J, Elliott E T, Paustian K. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated grassland soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62: 1367–1377.
- [19] Rasmussen C, Torn M S, Southard R J. Mineral assemblage and aggregates control carbon dynamics in a California Conifer forest [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2005, 69 (6): 1711–1721.
- [20] 张福韬,乔云发,苗淑杰. 轮作对黑土团聚体有机质光谱特征的影响 [J]. *水土保持学报*, 2015, 29 (6): 208–214.
- [21] Lehmann J, Kleber M. The contentious nature of soil organic matter [J]. *Nature*, 2015, 528 (7580): 8–60.
- [22] Sylvie D, Claude L. A review of some important families of refractory macromolecules: composition, origin, and fate in soils and sediments [J]. *Soil Science*, 2001, 166 (11): 833–847.
- [23] 张星,刘杏认,张晴雯,等. 生物炭和秸秆还田对华北农田玉米生育期土壤微生物量的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34 (10): 1943–1950.
- [24] 邵帅,何红波,张威,等. 土壤有机质形成与来源研究进展 [J]. *吉林师范大学学报 (自然科学版)*, 2017, 38 (1): 126–130.
- [25] 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 [J]. *Biogeochemistry*, 1992, 16 (1): 1–42.
- [26] 潘根兴,丁元君,陈硕桐,等. 从土壤腐殖质分组到分子有机质组学认识土壤有机质本质 [J]. *地球科学进展*, 2019, 34 (5): 451–470.
- [27] Zibilske L M, Bradford J M, Smart J R. Conservation tillage induced changes in organic carbon, total nitrogen and available

- phosphorus in a semi-arid alkaline subtropical soil [J]. *Soil & Tillage Research*, 2002, 66 (2): 153–163.
- [28] Golchin A, Oades J M, Skjemstad J O, et al. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy [J]. *Soil Research*, 1994, 32 (2): 285–309.
- [29] 窦森, 李凯, 关松. 土壤团聚体中有机质研究进展 [J]. *土壤学报*, 2011, 48 (2): 412–418.
- [30] Angelika K, Ingrid K K. Content and composition of free and occluded particulate organic matter in a differently textured arable Cambisol as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy [J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2004, 167 (1): 45–53.
- [31] 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): 331–341.
- [32] 姜岩, 窦森. 土壤施用有机物料后重组有机质变化规律的探讨 [J]. *土壤学报*, 1987 (2): 97–104.
- [33] Chasse A W, Ohno T. Higher molecular mass organic matter molecules compete with orthophosphate for adsorption to iron (Oxy) hydroxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (14): 7461.
- [34] Leifeld J, Steffens M, Galego-Sala A. Sensitivity of peatland carbon loss to organic matter quality [J]. *Geophysical Research Letters*, 2012, 39 (14): 14704.

Effect of reclamation on the chemical structure of organic matter in black soil

ZHONG Xin¹, MIAO Shu-jie¹, HAO Xiang-xiang², LI Na², QIAO Yun-fa^{1*} (1. Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing Jiangsu 210044; 2. Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Harbin Heilongjiang 150081)

Abstract: Based on Fourier transform infrared spectroscopy, the influence of reclamation on the chemical structure characteristics of soil organic matter in black soil of Northeast China was studied, and the chemical structure change characteristics of organic matter in each particle size aggregate and density component were explored, which provided a theoretical reference for the change of soil organic matter structure in black soil farmland. Based on the long-term positioning experimental research platform of Hailun Agro-ecological Experimental Station of the Chinese Academy of Sciences, the natural grassland soil before reclamation was taken as the control, and the soil of plough layer (0 ~ 20 cm) for eight years after reclamation with no organic material input was selected as the research object. The soil organic matter was divided into different components by wet sieving method and density grouping. The infrared spectra of original soil and organic matter of each component were determined by Fourier infrared spectrometer, and the influence of reclamation on the chemical structure of soil organic matter was analyzed. The results showed that the infrared structural peaks of organic matter before and after reclamation were similar, and polysaccharide C—O and phenol—OH were the main components. The content of aromatic C=C in the whole soil significantly decreased by 4.77 % compared with that before reclamation, and the stability of organic matter decreased by 6.32 %. In > 0.25 mm aggregates, the relative strength of aromatic C=C and carbonyl C=O decreased by 29.91% and 27.16%, respectively, and the relative strength of enol—OH increased by 15.60%. In 0.25 ~ 0.053 mm aggregates, the relative strength of polysaccharide C—O increased by 4.57%, and the relative strength of aliphatic—CH decreased by 23.85%. In <0.053 mm aggregates, the relative strength of aliphatic —CH decreased by 16.33%. The relative intensity of polysaccharide C—O characteristic peaks in free light fraction (LF) and closed storage fraction (OF) of organic matter increased by 15.82% and 18.15%, respectively, and there was no significant change in mineral fraction (MF). Principal component analysis showed that reclamation had the greatest effect on > 0.053 mm aggregate and organic matter structure of LF and OF fractions, and the relative strength of polysaccharide C—O in each functional group increased most obviously. In conclusion, reclamation reduces the aromatic components of organic matter in black soil large aggregates and light fractions, the organic matter structure tends to be simplified, and decreased the stability of organic matter structure.

Key words: black soil; organic matter; infrared spectroscopy; aggregates; density components