DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.01.019

蓝贤瑾, 吕真真, 刘秀梅, 等. 长期施肥对红壤性水稻土颗粒有机质和矿物结合态有机质含量与化学组成的影响. 土壤, 2021, 53(1): 140–147.

长期施肥对红壤性水稻土颗粒有机质和矿物结合态有机质含量与化学组成的影响①

蓝贤瑾[1,2]，吕真真[1,2]，刘秀梅[1,2]，侯红乾[1,2]，冀建华[1,2]，刘益仁[1,2*]

(1 江西省农业科学院土壤肥料与资源环境研究所，南昌 330200；2 国家红壤改良工程技术研究中心，南昌 330200)

摘 要：以江西红壤地区双季稻田肥料定位试验为依托，研究了不施肥(CK)、单施化肥(NPK)及 3 种不同比例有机无机肥配施(LM、MM、HM)对红壤性水稻土全土、颗粒有机质(POM)和矿物结合态有机质(MinOM)组分碳、氮含量及其化学结构的影响。结果表明：施肥处理全土、POM 和 MinOM 组分中有机碳、全氮含量均显著高于 CK 处理(P<0.05)；与 CK 处理相比，施肥提高了 POM 组分质量分布，其中中、高量有机肥配施(MM、HM)分别显著提高 POM 组分质量分数 15.7% 和 25.1%；施肥处理 POM 有机碳对土壤有机碳贡献率显著增加 13.4%～42.6%；施肥处理未显著影响全土和 MinOM 组分碳氮比，但显著降低了 POM 组分碳氮比，降低量为 16.8%～25.0%。与 NPK 处理相比，有机无机配施处理显著提高 POM-C/MinOM-C 值 27.7%～70.2%，提高了土壤有机质活性。红外光谱分析显示，施肥处理较 CK 处理分别提高全土烷基碳和芳香碳相对含量 5.4%～33.2% 和 0～12.2%；而施肥处理提高了 POM 烷基碳含量并降低了其芳香碳含量，但几乎不影响 POM 羧基碳含量，其中 MM、HM 处理 POM 烷基碳含量分别较 CK 处理显著提高 12.4% 和 40.6%；除 NPK 处理降低了 MinOM 烷基碳含量外，施肥均提高了 MinOM 烷基碳和羧基碳含量并降低了其芳香碳含量，其中 NPK 处理较 CK 处理显著提高 MinOM 羧基碳含量 70.8%。研究结果说明施肥能提高供试土壤全土及各土壤组分有机碳、全氮含量，与单施化肥相比，有机无机配施更有利于提高土壤 POM 数量及其结构活性，改善稻田土壤质量。

关键词：长期定位试验；红壤性水稻土；颗粒有机质；矿物结合态有机质；红外光谱

中图分类号：S147.5；S153.6 **文献标志码：**A

Effects of Long-term Fertilization on Contents and Chemical Compositions of Particle and Mineral-combined Organic Matter in Red Paddy Soils

LAN Xianjin[1,2], LÜ Zhenzhen[1,2], LIU Xiumei[1,2], HOU Hongqian[1,2], JI Jianhua[1,2], LIU Yiren[1,2*]

(1 *Institute of Soil Fertilizer and Resource Environment*, *Jiangxi Academy of Agricultural Sciences*, *Nanchang* 330200, *China*; 2 *National Engineering and Technology Research Center for Red Soil Improvement*, *Nanchang* 330200, *China*)

Abstract: Based on the long-term fertilization experiment conducted in a red paddy soil of Jiangxi Province, the effects of different fertilization, including no fertilizer (CK), chemical fertilizer only (NPK), and chemical fertilizer plus organic manure with low, middle and high rates (LM, MM, HM) on carbon and nitrogen contents of soil, particle organic matter (POM) and mineral-combined organic matter (MinOM) of soil fractions and their chemical structures were studied. Results showed that fertilization significantly increased carbon and nitrogen contents (P<0.05) of soil and soil fractions compared with CK treatment. Fertilization also increased the mass distribution of POM, especially under MM and HM treatments, which significantly increased by 15.7% and 25.1%, respectively. On the other hand, compared with CK treatment, fertilization significantly increased the contribution rate of POM to organic carbon by13.4%–42.6%, influenced little on C/N ratios of soil and MinOM, but significantly decreased C/N ratios of POM by 16.8%–25.0%. Furthermore, compared with NPK treatment, the chemical fertilizer plus manure treatments significantly increased POM-C to MinOM-C ratios by 27.7%–70.2%, implying manure application can improve organic matter activities. The infrared spectral analysis revealed that fertilization increased the relative contents of alkyl and

①基金项目：国家自然科学基金项目(31460544，32060725)、江西省现代农业科研协同创新专项(JXXTCX2016003)、国家重点研发计划项目(2017YFD0200702)和江西省农业科学院创新基金项目(2015CQN004、20162CBS001)资助。

* 通讯作者(jxnclyr@163.com)

作者简介：蓝贤瑾(1989—)，男，江西南康人，硕士，助理研究员，主要研究方向为土壤改良与新型肥料研发。E-mail: mf1225016@smail.nju.edu.cn

aromatic C in soil by 5.4%–33.2% and 0–12.2%, respectively, compared with CK treatment. Fertilization influenced little on the content of carboxyl carbon of POM, increased alkyl C content but reduced aromatic C of POM, among of which, MM and HM treatments significantly increased alkyl C content by 12.4% and 40.6%, respectively. Besides, compared with CK treatment, fertilization increased alkyl and carboxyl C contents of MinOM except alkyl C under NPK treatment, and NPK treatment increased carboxyl C content significantly by 70.8%. These results suggest that fertilization can increase organic carbon and total nitrogen in soil and soil fractions. Combined application of chemical fertilizer with manure is propitious to improve the quantities and structure activities of POM, thus can improve soil quality.

Key words: Long-term experiment; Red paddy soil; Particle organic matter; Mineral-combined organic matter; Infrared spectral

土壤有机质(SOM)不仅是表层陆地生态系统的最重要碳库，同时也是衡量土壤质量和土壤健康的重要因子之一，直接影响土壤肥力和作物产量。SOM 动态变化一方面会影响温室气体排放，另一方面也会对土壤生态系统的结构与功能产生重要影响[1]，所以对 SOM 积累及相关机制研究一直是土壤及环境领域的热点[2-7]。基于粒径或密度的物理分组方法是研究不同施肥、利用方式及耕作措施对 SOM 影响的重要手段[8-9]。土壤颗粒有机质(POM)是指粒径大小为 2～0.053 mm 土壤颗粒中的有机质，主要由不同分解阶段动植物残体和微生物分解产物组成[10]。与 SOM 或矿物结合态有机质(MinOM)相比，POM 对施肥及管理措施的响应更敏感[9]，既可以作为评价土壤质量变化和固碳能力的有效指标，也可作为土壤活性有机碳的组分和度量指标[11-13]。

施肥条件下土壤 POM 与 MinOM 组分分配和有机碳和全氮含量的变化，国内学者在黑土[14]、灰漠土[15]、栗褐土[16]、棕壤[17]、潮土[12]和红壤[18-19]等土壤上已有较深入研究。结果表明，施肥是影响土壤 POM 与 MinOM 转化与积累的重要因素之一[13,20]。但由于受成土母质、气候以及耕作等诸多因素影响，即使相同施肥措施，其对土壤 POM 与 MinOM 转化与积累的影响在不同区域和不同土壤类型上也存在差异[14,18]。如龚伟等[12]发现长期单施化肥或有机肥以及两者配施不仅可提高潮土 POM 组分碳氮含量，也能提高 MinOM 组分碳氮含量。而在黑土上的研究表明长期施肥虽增加了土壤粗细颗粒 POM 分配比例和碳氮含量，但却降低了 MinOM 组分碳含量[14]。另外，借助红外光谱、固态 ^{13}C–核磁共振(NMR)和热裂解–气相色谱/质谱联用等技术研究施肥及耕作措施对土壤有机质化学组成和结构的影响也是近年来的研究热点之一[21-27]，如张福韬等[26]利用红外光谱技术发现长期施肥及玉米连作增加了黑土有机质结构的脂肪族–CH、酚醇–OH 和多糖 C–O 相对含量，使有机质结构趋于脂肪化和简单化。徐基胜等[22,28]借助固态 ^{13}C–NMR 研究长期施肥对潮土和红壤腐殖物质结构和组成的影响，认为施肥以及土地利用方式影响土壤有机质的腐殖化过程。

红外光谱技术作为近年来迅速发展的分析方法，具有样品量小、快速、便捷等特点，将其用于土壤有机质组分分析，虽无固态 ^{13}C–NMR 技术精确，但无需复杂的前处理[22,23]，可实现无损测试[29]，经济、高效，已经在研究土壤有机质结构上有了较多应用[21,30-31]。而红壤性水稻土是我国长江中游地区最典型的一种水耕人为土，为保障南方乃至全国粮食产量和农业经济发展发挥了重要作用[32]。目前，人们对长期不同施肥处理红壤性水稻土不同组分有机质含量与化学结构差异及其相关机制并不十分清楚。因此，本研究以江西红壤地区 33 年双季稻田肥料定位试验为依托，采用元素分析和红外光谱技术研究不同施肥处理红壤性水稻土全土和不同组分有机碳、全氮含量及其红外光谱特征，为阐明不同施肥处理下土壤有机质数量和结构变化及其相关机制提供依据。

1　材料与方法

1.1　试验地基本概况

红壤性双季稻田长期定位试验位于江西省南昌县江西省农业科学院试验农场内(28°57′N，115°94′E，海拔高度 25 m)。试验地地处中亚热带，隶属鄱阳湖气候区，年平均气温 17.5℃，≥10 ℃积温 5 400℃，年降雨量 1 600 mm，年蒸发量 1 800 mm，无霜期约 280 d。主要种植制度为一年两熟双季稻(早稻–晚稻)，土壤为第四纪亚红黏土母质发育的中潴黄泥田，其 0～20 cm 土层土壤理化性质(1984 年)：容重 1.25 g/cm^3，pH 6.50，有机质 25.6 g/kg、全氮 1.36 g/kg。

1.2　试验设计

试验始于 1984 年，设 5 个处理， 3 次重复，随机区组排列，小区面积为 33.3 m^2，小区间以 0.70 m 深和 0.50 m 宽水泥田埂隔开，独立排灌。每年 4 月

中下旬移栽早稻，7 月中旬收获；7 月下旬移栽晚稻，10 月下旬收获。试验处理组：①不施肥(CK)；②单施化肥(NPK)；③低比例有机肥配施(有机肥配施比例 30%，LM)；④中比例有机肥配施(有机肥配施比例 50%，MM)；⑤高比例有机肥配施(有机肥配施比例 70%，HM)，处理③、④、⑤中有机肥配施比例根据氮肥用量计算，不足的磷和钾用相应化肥补足。早稻和晚稻分别施纯氮(N)150、180 kg/hm^2，早稻和晚稻施磷(P_2O_5)和钾(K_2O)分别为 60、150 kg/hm^2。氮肥为尿素，磷肥为过磷酸钙(含 P_2O_5 120 g/kg)，钾肥为氯化钾(含 K_2O 600 g/kg)。有机肥早稻为紫云英，其鲜草养分含量按 N 0.030 g/kg、P_2O_5 0.008 g/kg、K_2O 0.023 g/kg 计；晚稻为鲜猪粪，其养分含量按 N 0.045 g/kg、P_2O_5 0.019 g/kg、K_2O 0.060 g/kg 计。磷肥和有机肥全作基施；氮肥 50%作基施，25% 作分蘖肥，25% 作幼穗分化肥；钾肥全作追肥，50% 作分蘖肥，50% 作幼穗分化肥。

1.3 样品采集与分析

试验于 2017 年晚稻收获后采用土钻钻取深度为 0 ~ 20 cm 土壤鲜样，各小区随机取 5 个点，剔除石砾和植物残根等杂物，混合装袋带回实验室，自然风干，研磨、过筛、分装以备测定土壤养分含量和 pH。

土壤 POM 组分：参考 Cambardella 和 Elliott[8] 报道的方法：称取 20.0 g 过 2 mm 筛风干土样于锥形瓶中，加入 100 ml 5.0 g/L 六偏磷酸钠($(NaPO_3)_6$)溶液，用手摇约 5 min 后放在往复式振荡器(90 r/min)上振荡 18 h 分散，将分散液过 53 μm 筛，用 2 L 烧杯接筛下部分，用纯水冲洗至筛下水为无色，筛上物质即为 POM 组分；筛下部分(< 53 μm)为 MinOM 组分，用离心法收集，将分离得到的组分分别在 50℃ 烘干，并进行称重、研磨。

碳、氮含量测定：取过 0.15 mm 筛全土、POM 和 Min-OM 样品，用元素分析仪 Vario EL III(Elementar Analysensysteme GmbH)测定样品的含碳量和含氮量。根据 POM 和 MinOM 的含碳百分比，通过组分质量分数换算成相应占比，以计算其对全土有机碳的贡献率。

有机质红外光谱测定：为消除土壤矿物对样品有机质吸收峰干扰，先取少量过 0.15 mm 筛全土、POM 和 MinOM 样品，置于小坩锅，用马弗炉 550 ℃恒温灼烧 3 h 去除有机质。用 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(Thermo Fisher Scientific)，通过 KBr 压片(样品：KBr = 1：100)，测定样品及灰分红外透射光谱。光谱测量范围 4 000 ~ 400 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1}，扫描次数 64 次，测定光谱时减去 KBr 背景光谱值。采用 OMNIC 8.2 分析红外光谱图，参照文献[31, 33]方法进行差谱计算。

1.4 数据处理

用 Microsoft Office Excel 2007 进行数据处理，并用 SPSS19.0 进行统计分析，采用单因素方差分析(One way ANOVA)测试不同处理数据显著性(P< 0.05)，结果用 Origin 8.0 绘图。

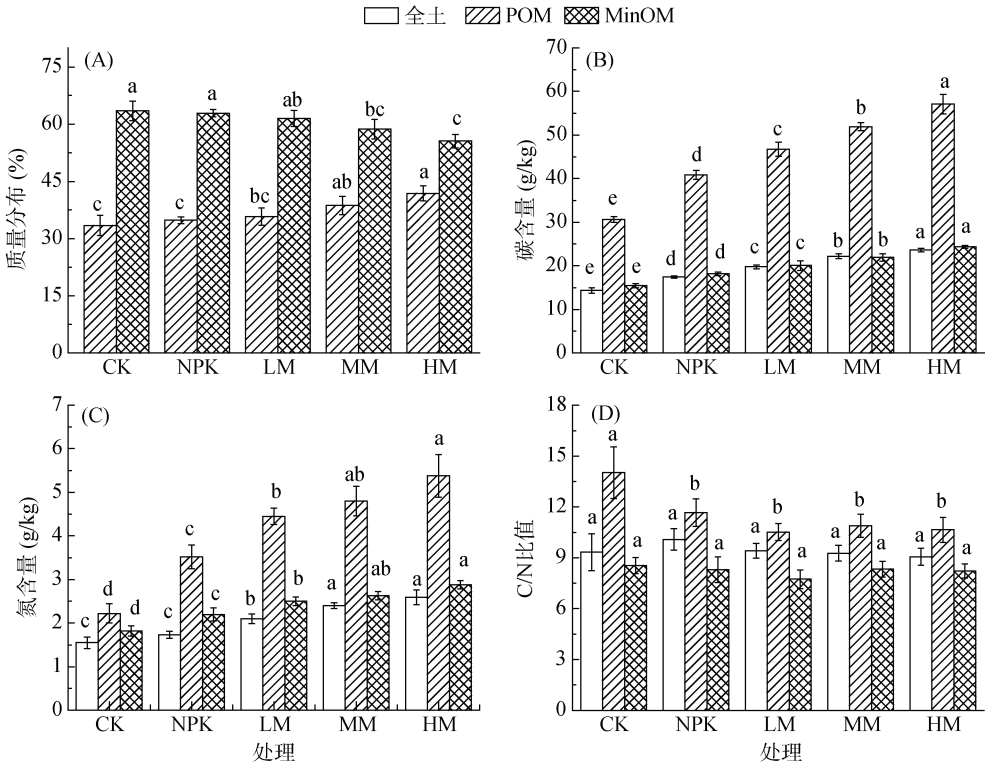
2 结果与分析

2.1 不同施肥处理各土壤组分质量分布及碳氮含量

如图 1 所示，各处理 MinOM 组分质量分数(55.5% ~ 63.5%)显著高于 POM(33.4% ~ 41.8%)，而施肥提高了后者分配比例，且有机肥配施处理 POM 组分质量分数随有机肥配施比例提高而增高，尤其 MM 和 HM 处理，分别显著提高 15.7% 和 25.1%。各处理 POM 组分有机碳(POM-C)、全氮含量均比全土和 MinOM 组分高。与 CK 处理相比，施肥处理对全土有机碳(SOC)、全氮含量分别提高 21.4% ~ 61.7% 和 11.6% ~ 67.1%。由于施肥对各土壤组分有机碳、全氮含量影响相似，本文仅以有机碳含量为例进行分析：NPK 处理 POM-C 含量和 MinOM 组分有机碳(MinOM-C)含量分别较 CK 处理提高 33.4% 和 17.5%，而 LM、MM、HM 处理 POM-C 和 MinOM-C 含量分别提高 52.7%、69.5%、86.3% 和 29.7%、41.6%、52.7%。不同施肥处理对全土及各土壤组分碳氮比(C/N)影响不一致(图 1D)。全土及各土壤组分 C/N：POM>全土>MinOM，说明有机质在土壤全土以及不同组分中分解和转化速率不同，POM 较 MinOM 更易分解和转化。与 CK 处理相比，施肥处理显著降低 POM 组分 C/N(P<0.05)，但对全土和 MinOM 组分 C/N 影响不显著，说明施肥加速了 POM 分解。

2.2 不同施肥处理各土壤组分有机碳对土壤总有机碳的贡献

如表 1 所示，NPK 处理分别较 CK 处理显著提高 POM-C 和 MinOM-C 在全土中的占比，其提高量分别为 37.8% 和 21.6%；而有机肥配施处理进一步提高 POM-C 和 MinOM-C 在全土中的占比，但仅有 POM-C 存在显著组间差异，而 MinOM-C 在全土中的占比并未随有机肥配施比例的提高而呈现显著增高趋势，说明 POM-C 对施肥尤其有机肥配施的响应更灵敏。各处理 MinOM-C 对 SOC 贡献率虽明显高于 POM-C，但长期施肥显著提高了后者对 SOC 的贡



(图中不同小写字母表示同一组分不同处理间差异显著($P < 0.05$))

图 1　不同施肥处理 POM 和 MinOM 土壤组分质量分布(A)、碳(B)氮(C)含量及 C/N 比(D)

Fig.1　Mass distributions (A), carbon (B) and nitrogen (C)concentrations, and C/N ratios (D) of POM and MinOM in soils under different fertilization

表 1　不同施肥处理各土壤组分有机碳对土壤总有机碳的贡献率

Table 1　Contribution of organic carbon of each fractions to the SOC under different fertilization

处理	在全土中的含量(g/kg)			对 SOC 的贡献率(%)		POM-C/MinOM-C
	POM-C	MinOM-C	SOC	POM-C/SOC	MinOM-C/SOC	
CK	4.58 ± 0.36 e	9.41 ± 0.34 c	14.33 ± 0.65 e	31.92 ± 3.11 d	68.30 ± 2.87 a	0.47 ± 0.06 c
NPK	6.31 ± 0.21 d	11.44 ± 0.10 b	17.43 ± 0.29 d	36.19 ± 1.22 c	65.61 ± 0.60 ab	0.55 ± 0.02 bc
LM	7.52 ± 0.49 c	12.52 ± 0.75 a	19.80 ± 0.44 c	37.98 ± 2.46 c	63.20 ± 3.77 b	0.60 ± 0.07 b
MM	9.29 ± 0.30 b	12.88 ± 0.78 a	22.18 ± 0.52 b	41.88 ± 1.33 b	58.09 ± 3.53 c	0.72 ± 0.07 a
HM	10.74 ± 0.19 a	13.52 ± 0.42 a	23.21 ± 0.41 a	45.52 ± 0.82 a	57.31 ± 1.80 c	0.80 ± 0.04 a

注：表中同列不同小写字母表示处理间差异显著($P < 0.05$)，下同。

献率，并降低了 MinOM-C 对 SOC 的贡献率。土壤中 POM 和 MinOM 组分有机碳含量比值 POM-C/MinOM-C 可在一定程度上反映土壤有机碳质量和稳定程度，POM-C/MinOM-C 值越大，说明土壤有机碳易矿化、周转期短或活性高；POM-C/MinOM-C 值越小，土壤有机质越稳定[34-35]。与 CK 处理相比，仅有机肥配施处理显著提高 POM-C/MinOM-C 值 27.7%～70.2%，且有机肥配施比例越高，比值越大，说明有机肥配施可加速土壤有机质周转，并提高其活性。

2.3　有机质红外光谱

由于各处理的全土和对应组分红外光谱谱图形状基本相似，本文仅以 CK 为例，其全土及各组分以及对应灰分红外光谱如图 2 所示，主要吸收带位于 3 700～3 600、3 424、2 920～2 840、1 630、1 085、1 031、785 cm^{-1} 等。各吸收峰红外光谱归属参照文献进行谱图解析：3 700 ～ 3 600 cm^{-1} 处为黏土矿物或样品中水分 O–H 伸缩振动[36-37]，3 424 cm^{-1} 为酚类化合物 O–H 或 N–H 伸缩振动[30,38]，2 950 ～ 2 840 cm^{-1} 为脂肪族甲基(CH_3)和亚甲基(CH_2)C–H 伸缩振动[36]，1 630 cm^{-1} 主要归属为芳香族 C=C 伸缩振动[31,38]，1 427 cm^{-1} 为羧基–COO^- 变形和伸缩振动[21]，1 085 cm^{-1} 可能是多糖类 C–O 伸缩振动[39]，也有可能是有机硅化合物 Si–O 伸缩振动[40]，1 031 cm^{-1} 为土壤硅酸盐矿物 Si–O 伸缩振动[36]，785 cm^{-1}

为石英矿物 Si–O 伸缩振动[31]。不同处理全土及各组分图谱形状和特征峰基本相似，只是吸收峰强度不同，说明不同施肥土壤全土有机质、POM 和 MinOM 官能团和结构组成类似，但官能团含量存在差异。

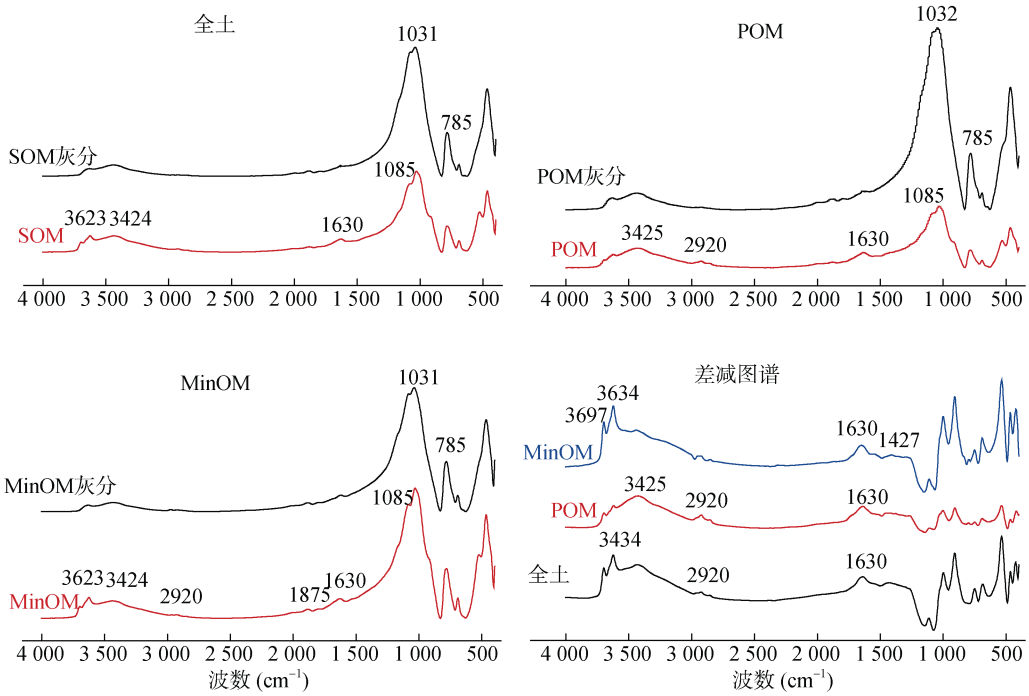


图 2　CK 处理全土及各组分原样和灰分红外图谱以及对应差图谱

Fig. 2　Infrared spectra and subtraction spectra of soils, soil fractions and soil ashes of CK treatment

表 2　不同施肥处理全土及各组分差谱特征吸收峰的相对面积(%)

Table 2　Relative peak areas of subtraction spectra of soils and soil fractions under different fertilization

分组	处理	$S_{2\,920}$ (烷基碳)	$S_{1\,630}$ (芳香碳)	$S_{1\,427}$ (羧基碳)	$S_{2\,920}$ / $S_{1\,630}$
全土	CK	9.71 ± 0.14 c	67.52 ± 3.40 b	22.77 ± 3.29 a	0.14 ± 0.01 b
	NPK	12.93 ± 1.08 a	67.56 ± 3.11 b	19.51 ± 2.12 a	0.19 ± 0.02 a
	LM	10.23 ± 1.06 c	75.81 ± 1.07 a	13.96 ± 0.33 b	0.14 ± 0.02 b
	MM	11.10 ± 0.13 bc	75.48 ± 2.38 a	13.42 ± 2.41 b	0.15 ± 0.01 b
	HM	12.09 ± 0.75 ab	75.81 ± 0.28 a	12.10 ± 0.48 b	0.16 ± 0.01 b
	均值	11.21 ± 1.38	72.44 ± 4.60	16.35 ± 4.58	0.16 ± 0.02
POM	CK	15.54 ± 0.81 b	70.62 ± 2.11 a	13.84 ± 1.39 ab	0.22 ± 0.02 b
	NPK	18.30 ± 2.43 b	67.07 ± 2.76 ab	14.63 ± 1.32 a	0.27 ± 0.05 ab
	LM	18.62 ± 1.21 b	66.55 ± 2.03 ab	14.83 ± 0.83 a	0.28 ± 0.03 ab
	MM	17.47 ± 0.92 a	67.95 ± 1.94 ab	14.59 ± 0.98 a	0.26 ± 0.02 b
	HM	21.85 ± 2.33 a	65.60 ± 1.69 b	12.50 ± 0.65 b	0.33 ± 0.04 a
	均值	18.36 ± 2.56	67.57 ± 2.52	14.08 ± 1.27	0.27 ± 0.05
MinOM	CK	10.36 ± 0.47 cd	75.21+0.67 a	14.43 ± 0.78 d	0.14 ± 0.01 c
	NPK	9.66 ± 1.19 d	65.69 ± 1.87 d	24.64 ± 1.79 a	0.15 ± 0.02 c
	LM	12.86 ± 0.76 ab	69.33 ± 2.60 bc	17.81 ± 1.84 bc	0.19 ± 0.02 ab
	MM	13.52 ± 0.28 a	66.18 ± 1.02 cd	20.30 ± 1.13 b	0.20 ± 0.11 a
	HM	11.80 ± 0.97 bc	72.03 ± 2.43 ab	16.17 ± 1.67 cd	0.16 ± 0.02 bc
	均值	11.64 ± 1.65	69.69 ± 4.04	18.67 ± 3.90	0.17 ± 0.03

注：表中 $S_{2\,920}$、$S_{1\,630}$ 和 $S_{1\,427}$ 分别表示谱图在 2 920 ~ 2 840、1 630、1 427 cm^{-1} 处吸收峰的相对面积。

表 2 为各处理全土及组分样品差谱在 2 920 ~ 2 840、1 630、1 427 cm^{-1} 处吸收峰相对面积 S 和 $S_{2\,920}/S_{1\,630}$ 比值。由于 2920 ~ 2840 cm^{-1} 吸收谱带较宽，且均代表脂肪族官能团，因此在计算时全部合并为 2 920 cm^{-1} 处面积。不同红外特征峰对应不同能态和强度官能团，进而反映样品有机质功能及稳定性差异。由于 2 920 cm^{-1} 处烷基碳和 1 427 cm^{-1} 处羧基碳稳定性低于 1 630 cm^{-1} 处芳香碳，所以 $S_{2\,920}$ 和 $S_{1\,427}$ 可反映活性有机质含量，$S_{1\,630}$ 反映稳定性有机质含量[40]，而 $S_{2\,920}$ / $S_{1\,630}$ 即烷基碳和芳香碳含量比值在一定程度上代表有机质分解和腐殖化程度[41-43]。各处理全土和 MinOM 中官能团相对含量：芳香碳>羧基碳>烷基碳，而 POM 中：芳香碳>烷基碳>羧基碳，表明芳香碳在全土及各组分中含量最高，而烷基碳和羧基碳分别在 POM 和 MinOM 中出现积累。

长期不同施肥对全土和各组分官能团相对含量产生了不同影响。与 CK 处理相比，施肥处理可分别提高全土烷基碳和芳香碳含量 5.4% ~ 33.2% 和 0 ~ 12.2%，并降低羧基碳含量，从 $S_{2\,920}/S_{1\,630}$ 比值的差异可知施肥对烷基碳提升作用更显著，说明施肥有助于提升土壤有机质活性。对于 POM，与 CK 处理相比，施肥处理几乎不影响 POM 羧基碳含量，但提高了 POM 烷基碳含量并降低了芳香碳含量，其中 MM、HM 处理烷基碳含量分别较 CK 处理显著提高 12.4% 和 40.6%。与 CK 处理相比，NPK 处理降低了 MinOM 烷基碳和羧基碳含量，并显著提高羧基碳含量(70.8%)；有机肥配施处理使 MinOM 烷基碳和羧基碳含量分别增高 13.9% ~ 30.5% 和 12.1% ~ 40.7%，并降低 MinOM 芳香碳含量 4.2% ~ 11.8%，但其提高或降低量与有机肥配施比例无线性关系。施肥处理对 POM 和 MinOM 官能团含量影响的差异说明，施肥对土壤有机质活性改善的相关机制与施肥方式有关，具体表现为对 POM 烷基碳积累，以及对 MinOM 羧基碳积累，且中、高比例有机肥配施可显著促进 POM 烷基碳积累，而单施化肥则更有利于 MinOM 羧基碳积累。

3　讨论

3.1　土壤全土及各组分有机质数量变化

施肥能提高土壤 POM 组分质量分数，提高其有机碳含量及对土壤有机碳贡献率，和本地区其他红壤性水稻土长期定位试验结果[18,20]以及其他地区长期定位试验结果一致[12,14,19]。但王玲莉等[17]对棕壤以及刘骅等[15]对灰漠土的长期定位试验研究认为长期单施化肥对土壤 POM 组分有机碳具有负效应，即单施化肥促进 POM 分解加快，使其矿化损失量超过归还增加量。但施用化肥可直接增加土壤养分并提高作物产量[44]，进而增加根茬及残留物归还量，加之不同地区土壤有机质分解和矿化速率也不尽相同[45]，所以呈现差异。邹文秀等[14]报道黑土 POM 组分有机碳、全氮含量随有机肥施入量增加而呈现增高趋势，与本试验有机无机配施处理效果一致。本研究 POM 对全土有机碳贡献率为 31.9% ~ 45.5%，也和袁颖红等[46]以及 Chan 等[47]结果相近。与 POM 相比，施肥虽然也小幅提高 MinOM 组分有机碳含量，但却降低了其对土壤有机碳贡献率，和王朔林等[16]和徐基胜等[28]结果一致。

此外，施肥显著降低了土壤 POM 组分 C/N 比，促进了 POM 分解，与李江涛等[18]和邹文秀等[14]结果一致，而龚伟等[12]研究显示有机肥处理能显著提高潮土旱地 POM 组分 C/N 比，可能是因为试验投入的有机肥原料不同，其微生物可利用性也不同[47]，并最终导致 POM 分解差异。龚伟等[18]研究的有机肥处理 POM-C/MinOM-C 值为 0.59，低于本研究有机无机配施处理 POM-C/MinOM-C 值(0.60 ~ 0.80)，也说明有机质分解存在差异。Xu 等[22]认为施肥影响土壤有机质腐殖化，且旱地和水田的有机质腐殖化过程也存在较大差异。

3.2　土壤及不同分组有机质结构变化

红外光谱定性分析显示，长期不同施肥处理土壤全土有机质以及各组分有机质的官能团和结构组成类似，只是官能团含量有差异，与前人研究结果一致[19,23,26,30]。应用图谱示差技术对样品有机质官能团进行半定量分析，发现芳香碳在各处理全土及不同组分有机质中的相对含量最高，而烷基碳和羧基碳含量次之，这和 Demyan 等[41]和郝翔翔等[31]的分析一致。而来自固态 ^{13}C-NMR 研究显示长期施肥土壤有机质中烷基碳含量要显著高于芳香碳[19,23]，这可能是因为红外图谱在 2 950 ~ 2 840 cm^{-1} 处仅反映甲基(CH_3)和亚甲基(CH_2)的 C–H 伸缩振动[37]，不包括在土壤有机质结构中同样数量众多的次甲基，但甲基和亚甲基碳活性一般高于次甲基碳，所以红外图谱 2 950 ~ 2 840 cm^{-1} 处烷基碳在一定程度上代表了活性更大的那一部分烷基碳。这部分烷基碳在 POM 中相对含量显著高于其在全土和 MinOM 中含量，而施肥尤其有机无机配施处理促进其在 POM 中积累。张福韬等[26]也发现黑土轻组有机质中烷基碳含量比 MinOM 中高，周萍等[48]发现施肥能显著增加红壤

水稻土 >200 μm 团聚体易氧化态有机碳含量，并解释为施肥能促进水稳定性大团聚体的形成及其稳定性[49-51]，进而强化了对 POM 的物理保护，促进活性有机碳物质在 POM 中积累。

另一方面，施肥尤其单施化肥处理降低 MinOM 芳香碳相对含量并显著提高羧基碳含量，促进羧基碳在 MinOM 中积累。有研究认为 MinOM 主要是微生物代谢产物或微生物残体，其羰基碳含量较高[52-53]，而施用有机肥和化肥可以增强土壤微生物活动并增加其代谢分泌物。郭素春等[49]也认为长期施用化肥后土壤中芳香碳化合物比例降低可能是因为施用化肥导致土壤酶以及微生物活性增强，加速了芳香碳物质的氧化分解，并最终降低 MinOM 组分的 C/N 比值。

4 结论

长期施肥可显著提高红壤性稻田全土、POM 组分和 MinOM 组分有机碳和全氮含量，提高土壤 POM 组分分配比例及其对 SOC 贡献率，并显著降低 POM 组分 C/N 比，表明红壤性水稻土中的碳和氮更易在 POM 中分解转化。与单施化肥相比，有机无机配施可加速土壤有机质周转，并提高其活性。

长期不同施肥虽未改变红壤性水稻土全土以及各组分有机质结构组成，但改变了部分有机官能团相对含量。与对照(不施肥)相比，长期施肥可提高全土烷基碳和芳香碳含量，但对烷基碳的提升作用更显著，进一步证实施肥有助于提升土壤有机质活性。施肥对土壤有机质活性提升作用的机制与施肥方式有关，中、高比例有机肥配施可显著促进烷基碳在 POM 中积累，而单施化肥更有利于羧基碳在 MinOM 中积累。

参考文献：

[1] Lal R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security[J]. Science, 2004, 304(5677): 1623–1627.

[2] 潘根兴, 赵其国. 我国农田土壤碳库演变研究:全球变化和国家粮食安全[J]. 地球科学进展, 2005, 20(4): 384–393.

[3] 冀建华, 刘秀梅, 侯红乾, 等. 鄱阳湖生态区长期施肥对稻田土壤碳汇效应与固碳潜力的影响[J]. 长江流域资源与环境, 2012, 21(2): 187–194.

[4] Zhang W J, Xu M G, Wang X J, et al. Effects of organic amendments on soil carbon sequestration in paddy fields of subtropical China[J]. Journal of Soils and Sediments, 2012, 12(4): 457–470.

[5] Poeplau C, Don A. Carbon sequestration in agricultural soils via cultivation of cover crops – A meta-analysis[J]. Agriculture, Ecosystems & Environment, 2015, 200: 33–41.

[6] Smith P. Soil carbon sequestration and biochar as negative emission technologies[J]. Global Change Biology, 2016, 22(3): 1315–1324.

[7] Chen X, Xu Y J, Gao H J, et al. Biochemical stabilization of soil organic matter in straw-amended, anaerobic and aerobic soils[J]. The Science of the Total Environment, 2018, 625: 1065–1073.

[8] Cambardella C A, Elliott E T. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence[J]. Soil Science Society of America Journal, 1992, 56(3): 777–783.

[9] Six J, Feller C, Denef K, et al. Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils - Effects of no-tillage[J]. Agronomie, 2002, 22: 755–775.

[10] Benbi D K, Brar K, Toor A S, et al. Sensitivity of labile soil organic carbon pools to long-term fertilizer, straw and manure management in rice-wheat system[J]. Pedosphere, 2015, 25(4):534–545.

[11] 宇万太, 马强, 赵鑫, 等. 不同土地利用类型下土壤活性有机碳库的变化[J]. 生态学杂志, 2007, 26(12): 2013–2016.

[12] 龚伟, 颜晓元, 蔡祖聪, 等. 长期施肥对小麦–玉米作物系统土壤颗粒有机碳和氮的影响[J]. 应用生态学报, 2008, 19(11): 2375–2381.

[13] 谢锦升, 杨玉盛, 陈光水, 等. 土壤颗粒有机质研究进展[J]. 亚热带资源与环境学报, 2009, 4(4): 43–52.

[14] 邹文秀, 梁尧, 郝翔翔, 等. 黑土颗粒有机碳和氮含量对有机肥剂量响应的定量关系[J]. 土壤, 2016, 48(3): 442–448.

[15] 刘骅, 佟小刚, 马兴旺, 等. 长期施肥下灰漠土矿物颗粒结合有机碳的含量及其演变特征[J]. 应用生态学报, 2010, 21(1): 84–90.

[16] 王朔林, 王改兰, 赵旭, 等. 长期施肥对栗褐土有机碳含量及其组分的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2015, 21(1): 104–111.

[17] 王玲莉, 韩晓日, 杨劲峰, 等. 长期施肥对棕壤有机碳组分的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2008, 14(1): 79–83.

[18] 李江涛, 张斌, 彭新华, 等. 施肥对红壤性水稻土颗粒有机物形成及团聚体稳定性的影响[J]. 土壤学报, 2004, 41(6): 912–917.

[19] 周萍, Alessandro Piccolo, 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[J]. 土壤学报, 2009, 46(3): 398–405.

[20] 张文锋, 袁颖红, 周际海, 等. 长期施肥对红壤性水稻土碳库管理指数和双季水稻产量的影响[J]. 生态环境学报, 2016, 25(4): 569–575.

[21] Calderón F J, Mikha M M, Vigil M F, et al. Diffuse-reflectance mid-infrared spectral properties of soils under alternative crop rotations in a semi-arid climate[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2011, 42(17): 2143–2159.

[22] Xu J S, Zhao B Z, Chu W Y, et al. Chemical nature of humic substances in two typical Chinese soils (upland vs paddy soil): A comparative advanced solid state NMR study[J]. Science of the Total Environment, 2017, 576:444–452.

[23] He Y T, He X H, Xu M G, et al. Long-term fertilization increases soil organic carbon and alters its chemical composition in three wheat-maize cropping sites across central and South China[J]. Soil and Tillage Research, 2018, 177: 79–87.

[24] Sarker T C, Incerti G, Spaccini R, et al. Linking organic matter chemistry with soil aggregate stability: Insight from ^{13}C NMR spectroscopy[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2018, 117:175–184.

[25] Weiss N, Kaal J. Characterization of labile organic matter in Pleistocene permafrost (NE Siberia), using Thermally assisted Hydrolysis and Methylation (THM-GC-MS)[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2018, 117: 203–213.

[26] 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.

[27] 金鑫鑫, 汪景宽, 孙良杰, 等. 稳定 ^{13}C 同位素示踪技术在农田土壤碳循环和团聚体固碳研究中的应用进展[J]. 土壤, 2017, 49(2): 217–224.

[28] 徐基胜, 赵炳梓, 张佳宝. 长期稻草还田对胡敏酸化学结构的影响——高级 ^{13}C NMR 研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(1): 116–123.

[29] Sanderman J, Farrell M, Macreadie P I, et al. Is demineralization with dilute hydrofluoric acid a viable method for isolating mineral stabilized soil organic matter?[J]. Geoderma, 2017, 304: 4–11.

[30] 毛霞丽, 陆扣萍, 孙涛, 等 长期施肥下浙江稻田不同颗粒组分有机碳的稳定特征[J]. 环境科学, 2015, 36(5): 1827–1835.

[31] 郝翔翔, 韩晓增, 邹文秀. 示差红外光谱在土壤有机质组成研究中的应用[J]. 分析化学, 2018, 46(4): 616–622.

[32] 赵其国, 黄国勤, 马艳芹. 中国南方红壤生态系统面临的问题及对策[J]. 生态学报, 2013, 33(24): 7615–7622.

[33] Margenot A J, Calderón F J, Parikh S J. Limitations and potential of spectral subtractions in Fourier-transform infrared spectroscopy of soil samples[J]. Soil Science Society of America Journal, 2016, 80(1): 10–26.

[34] Hassink J. Decomposition rate constants of size and density fractions of soil organic matter[J]. Soil Science Society of America Journal, 1995, 59(6): 1631–1635.

[35] 佟小刚, 徐明岗, 张文菊, 等. 长期施肥对红壤和潮土颗粒有机碳含量与分布的影响[J]. 中国农业科学, 2008(11): 3664–3671.

[36] Nguyen T T, Janik L J, Raupach M. Diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT) spectroscopy in soil studies[J]. Soil Research, 1991, 29(1): 49.

[37] Bornemann L, Welp G, Amelung W. Particulate organic matter at the field scale: rapid acquisition using mid-infrared spectroscopy[J]. Soil Science Society of America Journal, 2010, 74(4): 1147–1156.

[38] Fultz L M, Moore-Kucera J, Calderón F, et al. Using Fourier-transform mid-infrared spectroscopy to distinguish soil organic matter composition dynamics in aggregate fractions of two agroecosystems[J]. Soil Science Society of America Journal, 2014, 78(6): 1940–1948.

[39] 李婷, 赵世伟, 马帅, 等. 应用同步辐射光谱技术研究退耕草地土壤有机碳官能团变化[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(12): 3245–3250.

[40] 罗璐, 周萍, 童成立, 等. 长期施肥措施下稻田土壤有机质稳定性研究[J]. 环境科学, 2013, 34(2): 692–697.

[41] Demyan M S, Rasche F, Schulz E, et al. Use of specific peaks obtained by diffuse reflectance Fourier transform mid-infrared spectroscopy to study the composition of organic matter in a Haplic Chernozem[J]. European Journal of Soil Science, 2012, 63(2): 189–199.

[42] Haberhauer G, Rafferty B, Strebl F, et al. Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy[J]. Geoderma, 1998, 83(3/4):331–342.

[43] 肖彦春, 窦森. 土壤腐殖质各组分红外光谱研究[J]. 分析化学, 2007, 35(11): 1596–1600.

[44] Chen D M, Yuan L, Liu Y R, et al. Long-term application of manures plus chemical fertilizers sustained high rice yield and improved soil chemical and bacterial properties[J]. European Journal of Agronomy, 2017, 90: 34–42.

[45] Zhang W J, Wang X J, Xu M G, et al. Soil organic carbon dynamics under long-term fertilizations in arable land of Northern China[J]. Biogeosciences, 2010, 7(2): 409–425.

[46] 袁颖红, 李辉信, 黄欠如, 等. 长期施肥对水稻土颗粒有机碳和矿物结合态有机碳的影响[J]. 生态学报, 2008, 28(1): 353–360.

[47] Chan K Y, Heenan D P, Oates A. Soil carbon fractions and relationship to soil quality under different tillage and stubble management[J]. Soil and Tillage Research, 2002, 63(3/4):133–139.

[48] 周萍, 宋国菡, 潘根兴, 等. 南方三种典型水稻土长期试验下有机碳积累机制研究Ⅰ.团聚体物理保护作用[J]. 土壤学报, 2008, 45(6): 1063–1071.

[49] 郭素春, 郁红艳, 朱雪竹, 等. 长期施肥对潮土团聚体有机碳分子结构的影响[J]. 土壤学报, 2013, 50(5): 922–930.

[50] 江春玉, 刘萍, 刘明, 等. 不同肥力红壤水稻土根际团聚体组成和碳氮分布动态[J]. 土壤学报, 2017, 54(1): 138–149.

[51] 柳开楼, 黄晶, 张会民, 等. 长期施肥对红壤旱地团聚体特性及不同组分钾素分配的影响[J]. 土壤学报, 2018, 55(2): 443–454.

[52] 毛霞丽, 陆扣萍, 何丽芝, 等. 长期施肥对浙江稻田土壤团聚体及其有机碳分布的影响[J]. 土壤学报, 2015, 52(4): 828–838.

[53] von Lützow M, Kögel-Knabner I, Ekschmitt K, et al. SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2007, 39(9): 2183–2207.