

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.05.008

刘玲, 崔俊芳, 杨红薇, 等. 长期外源有机物料添加对川中丘陵区农田土壤养分和有机碳组分的影响. 土壤, 2023, 55(5): 991–1000.

长期外源有机物料添加对川中丘陵区农田土壤养分和有机碳组分的影响^①

刘玲^{1,2}, 崔俊芳^{1*}, 杨红薇², 唐家良¹

(1 中国科学院、水利部成都山地灾害与环境研究所, 成都 610299; 2 西南交通大学地球科学与环境工程学院, 成都 611756)

摘要: 以盐亭紫色土农业生态试验站长期不同施肥处理试验为平台, 探究了两种形式的外源有机物料(猪粪堆肥和秸秆还田)添加对土壤有机碳及全氮、全磷、硝态氮和有效磷含量的影响, 并基于固态 ¹³C 核磁共振波谱技术(¹³C-NMR)分析了其对土壤有机碳化学组分的影响。研究发现: 添加有机物料可显著增加 0 ~ 30 cm 土层土壤有机碳和各养分指标的含量, 其中有机碳、全氮、全磷、有效磷和硝态氮增幅分别为 22.13%~100.15%、28.98%~84.29%、18.33%~94.17%、38.52%~152.36% 和 219.45%~741.78%, 猪粪堆肥施用对土壤全磷、有效磷和硝态氮含量的影响大于秸秆还田。两种有机物料添加均改变了耕层(0~20 cm)土壤有机碳化学组成及其稳定性, 其中 0~10 cm 表层土壤有机碳中烷氧基碳和羧基碳的比例提高, 烷基碳的比例降低, 10~20 cm 土层羧基碳比例降低、烷基碳比例增加。因此, 长期有机物料添加可显著提高川中丘陵区旱耕地有机碳库及其稳定性。本研究可为碳汇功能评估提供科学参考。

关键词: 土壤有机碳; 有机碳组分; 土壤养分; 有机物料; 紫色土

中图分类号: S344.13 文献标志码: A

Effects of Exogenous Organic Materials on Soil Nutrients and Organic Carbon Components in Hilly Region of Central Sichuan, China

LIU Ling^{1,2}, CUI Junfang^{1*}, YANG Hongwei², TANG Jialiang¹

(1 *Institute of Mountain Hazards and Environment, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610299, China*; 2 *Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 611756, China*)

Abstract: Based on different fertilization treatments in Yanting Purple Soil Agro-Ecological Experimental Station for a long period, the effects of two forms of exogenous organic materials (pig manure composting and straw returning) on the contents of soil organic carbon, total nitrogen, total phosphorus, nitrate nitrogen and available phosphorus were explored, and soil organic carbon components were analyzed by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹³C-NMR). The results showed that organic materials addition significantly increased the contents of soil organic carbon and nutrients in 0–30 cm soil, the contents of organic carbon, total nitrogen, total phosphorus, available phosphorus and nitrate nitrogen increased by 22.13%–100.15%, 28.98%–84.29%, 18.33%–94.17%, 38.52%–152.36% and 219.45%–741.78%, respectively. The effects of pig manure compost on the contents of total phosphorus, available phosphorus and nitrate nitrogen in soil were greater than those of straw returning. Both pig manure and straw addition caused changes of soil organic carbon components of tilled soil (0–20 cm), which increased the proportions of alkoxy carbon and carboxyl carbon and decreased the proportion of alkyl carbon at 0–10 cm soil, while increased the proportion of carboxyl carbon but increased the proportion of alkyl carbon at 10–20 cm soil. In conclusion, long-term addition of organic materials can significantly improve the organic carbon pool and its stability of dry farmland in hilly areas of central Sichuan. This work could provide scientific reference for evaluation of carbon sink function.

Key words: Soil organic carbon; Organic carbon components; Soil nutrients; Organic materials; Purple soil

①基金项目: 国家重点研发计划项目子课题(2022YFD1901401)和四川省科技计划项目(2022YFS0500, 2022NSFSC0102)资助。

* 通讯作者(jfcui@imde.ac.cn)

作者简介: 刘玲(1998—), 女, 重庆巫山人, 硕士研究生, 主要从事土壤有机碳研究。E-mail: liuling7173@163.com

紫色土成土母质为紫色砂泥岩,质地为中壤,属于钙质石灰性粗骨土,是典型旱作土壤^[1]。紫色土土层厚度一般为 30~80 cm,土壤剖面特征为下伏弱透水性母质的“岩土二元结构体”,土壤导水率较高且持水力低,壤中流发育^[2]。紫色土是我国长江上游低山丘陵区重要的耕地资源,四川盆地的紫色土面积约占全国紫色土总面积的 51.5%,主要生产玉米、小麦、甘薯等粮食作物^[3]。

近年来,国内外研究者对有机物料施用影响土壤有机碳及土壤养分开展了大量研究。邓华等^[4]研究发现生物炭和秸秆还田会提高新垦紫色土旱坡地的土壤养分和有机碳含量;长期有机无机肥配施还可显著提高紫色土有机碳不同组分的碳含量,影响土壤有机碳在不同碳库的分配^[5]。Chen 等^[6]也发现秸秆还田会增加贫瘠土壤的溶解性有机碳和土壤养分含量,提升土壤肥力。高纪超等^[7]的研究表明粪肥施用提高了土壤全氮、全磷和速效钾等养分含量,促进了土壤腐殖物质的形成。Qin 等^[8]发现覆盖和掺入两种秸秆添加方式均显著提高了土壤水分和氮素的利用效率。此外,猪粪肥与秸秆配施可显著提高土壤微生物量、土壤酶数量和活性^[9],增加土壤养分。

有机物料添加也会影响土壤有机碳组分。郝近羽等^[10]研究发现沼渣和猪粪还田后土壤易分解碳组分增加,土壤有机碳的稳定性降低,生物质炭还田后增加了芳香碳等土壤耐分解碳组分的比例。但 Mustafa 等^[11]发现猪粪施用增加了土壤有机碳的稳定性。由此可见,因土壤类型、质地等的差异,有机物料添加对土壤有机碳组分及稳定性的影响存在不确定性,需

要更多深入研究。

1 材料与方法

1.1 试验地概况

本研究依托中国科学院盐亭紫色土农业生态试验站(简称盐亭站,图 1A)进行。该站位于四川盆地中北部的盐亭县林山乡(105°27'E, 31°16'N),地处涪江支流弥江、湍江的分水岭上,海拔 400~600 m,地形以中深丘陵为主,属于典型的亚热带湿润季风气候。受东南季风影响,该地区年平均气温 17.3 °C,多年平均降水量 826 mm,降水集中在夏季。

试验地土壤为蓬莱镇组石灰性紫色土,质地疏松,田间持水量为 28.1%~37.8%,平均土层厚度约 20~60 cm,土壤母质为泥岩。0~20 cm 表层土壤基础理化性质为:pH 8.2,黏粒、粉粒、砂粒含量分别为 223、346、431 g/kg,有机质 8.75 g/kg,全氮 0.81 g/kg,全磷 0.84 g/kg,全钾 18.01 g/kg,碱解氮 42.29 mg/kg,有效磷 9.02 mg/kg,速效钾 86.35 mg/kg,土壤容重 1.34 g/cm³。

1.2 试验设计

施肥试验布设在盐亭站的坡耕地长期施肥定位试验场(图 1B),开始于 2002 年。每个小区面积为 24 m²(4 m×6 m),坡度 7°,土层厚度 60 cm,种植制度为冬小麦-夏玉米轮作。该试验场按照等氮施肥原则布置(其中小麦季纯 N 施用量 130 kg/hm²;玉米季纯 N 施用量 150 kg/hm²)。本研究选择 CK(不施肥对照)、NPK(常规无机肥对照)、OM(单施猪粪堆肥)、OMNPK(猪粪堆肥配施无机肥)、RSD(秸秆还田)、

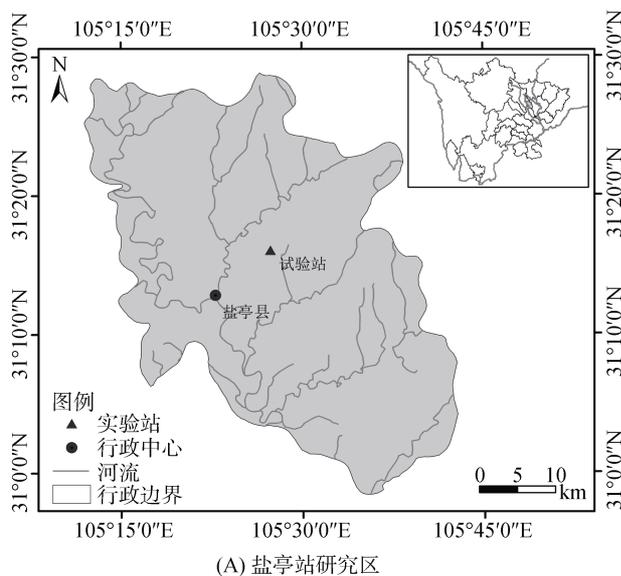


图 1 研究区和试验小区布设示意图

Fig. 1 Location of study area and overview of experimental plots

RSDNPK(秸秆还田配施无机肥)6 个处理进行研究(表 1)。所用肥料采用基肥于播种前一次性人工施入,施肥时间冬小麦为每年 11 月初,夏玉米为每年 6 月初,施肥和

耕作同步,冬小麦采取撒施的方式,夏玉米为穴施,小区耕作方式为人工锄耕,深度为 20 cm。氮、磷、钾肥中氮肥为碳酸氢铵,磷肥为过磷酸钙,钾肥为氯化钾。

表 1 试验小区施肥方案
Table 1 Fertilization scheme of experimental plots

生长季	物料种类	CK	NPK	OM	OMNPK	RSD	RSDNPK
玉米季	猪粪堆肥(kg)	-	-	347.67	139	-	-
	小麦秸秆干重(kg)	-	-	-	-	13.33	13.33
	碳酸氢铵(g)	-	2 352	-	1 411.2	-	1 881.6
	过磷酸钙(g)	-	2 000	-	2 000	-	2 000
	氯化钾(g)	-	160	-	160	-	160
小麦季	猪粪堆肥(kg)	-	-	301.33	121	-	-
	玉米秸秆干重(kg)	-	-	-	-	18.67	18.67
	碳酸氢铵(g)	-	2 001	-	1 200.3	-	1 139
	过磷酸钙(g)	-	1 963	-	1 963	-	1 963
	氯化钾(g)	-	157	-	157	-	157

1.3 样品采集与测定

1.3.1 土壤样品采集 2018 年 10 月玉米收获后,采集不同施肥处理土壤样品。每小区采用五点法取混合样品,取样深度分别为 0~10、10~20、20~30、30~40 和 40~50 cm。采集的土壤样品一部分冷藏,一部分置于实验室阴凉处风干备用。

1.3.2 测定指标与方法 土壤有机碳(SOC)和全氮(TN)含量采用元素分析仪(vario TOC cube, Elementar, 德国)进行测定;全磷(TP)含量采用酸溶-钼锑抗比色方法测定;有效磷(AP)含量采用碳酸氢钠浸提-钼锑抗比色方法(Olsen 法)法测定;硝态氮(NO₃-N)含量采用离子色谱仪(ICS-1100, Thermo Fisher, 美国)测定。以上指标测定参照《土壤农业化学分析方法》^[12]。土壤有机碳化学组分采用固态 ¹³C 核磁共振波谱技术(¹³C-NMR)测定(Bruker AVANCE III HD, 400 型, 德国)^[10]。土壤样品在进行核磁共振分析前需先用氢氟酸(HF)进行预处理,参考 Gu 等^[13]的方法。

1.4 数据处理与统计分析

土壤有机碳核磁共振波谱分析采用 Bruker

Topspin 2.0 软件进行共振区积分统计,数据整理和绘图分别采用 Excel 2020 和 Origin 2022 软件。方差分析应用 SPSS 26.0 统计分析软件,不同因子间的相关关系分析采用 Pearson 相关系数评价。

2 结果与分析

2.1 外源物料添加对土壤剖面有机碳及养分含量的影响

2.1.1 外源有机物料添加对土壤剖面 SOC 含量的影响 各施肥处理 SOC 含量随土层深度增加显著减小($P<0.05$),各处理表层 0~10 cm 土壤 SOC 含量显著高于其他土层,10~20 cm 土层 SOC 含量显著高于 20~50 cm 土层;20~50 cm 土层, SOC 含量随土壤深度变化不显著($P>0.05$)(表 2)。在 0~10 cm 土层,相比 CK 和 NPK 处理,有机物料的添加(OM、OMNPK、RSD、RSDNPK 处理)均显著增加了土壤有机碳含量(增幅 54.63%~100.15%),有机碳含量表现为 RSDNPK > OM > RSD > OMNPK;在 10~20 cm 土层,与 CK 处理相比,所有施肥处理均显著提高了土壤有机碳含量(增幅 33.19%~46.11%),各施肥处

表 2 不同施肥处理土壤有机碳含量的剖面分布(g/kg)
Table 2 Contents of soil organic carbon in soil profiles under different fertilizations

处理	0~10 cm	10~20 cm	20~30 cm	30~40 cm	40~50 cm
CK	5.22 ± 0.88 Ad	3.68 ± 0.11 Bb	3.16 ± 0.28 Cb	3.52 ± 0.45 Ca	3.58 ± 0.26 Ca
NPK	6.54 ± 0.35 Acd	4.93 ± 1.06 Ba	3.80 ± 0.44 Cab	3.47 ± 0.40 Ca	3.52 ± 0.77 Ca
OM	9.35 ± 0.76 Aab	5.33 ± 0.74 Ba	4.15 ± 0.15 Ca	3.80 ± 0.22 Ca	3.66 ± 0.18 Ca
OMNPK	8.08 ± 0.87 Abc	4.90 ± 0.50 Ba	3.76 ± 0.47 Cab	3.19 ± 0.68 Ca	3.77 ± 0.44 Ca
RSD	8.67 ± 1.78 Aab	5.38 ± 0.64 Ba	3.77 ± 0.45 Cab	3.72 ± 0.98 Ca	3.51 ± 0.32 Ca
RSDNPK	10.46 ± 0.87 Aa	5.11 ± 0.37 Ba	3.86 ± 0.21 Ca	3.58 ± 0.20 Ca	3.61 ± 0.25 Ca

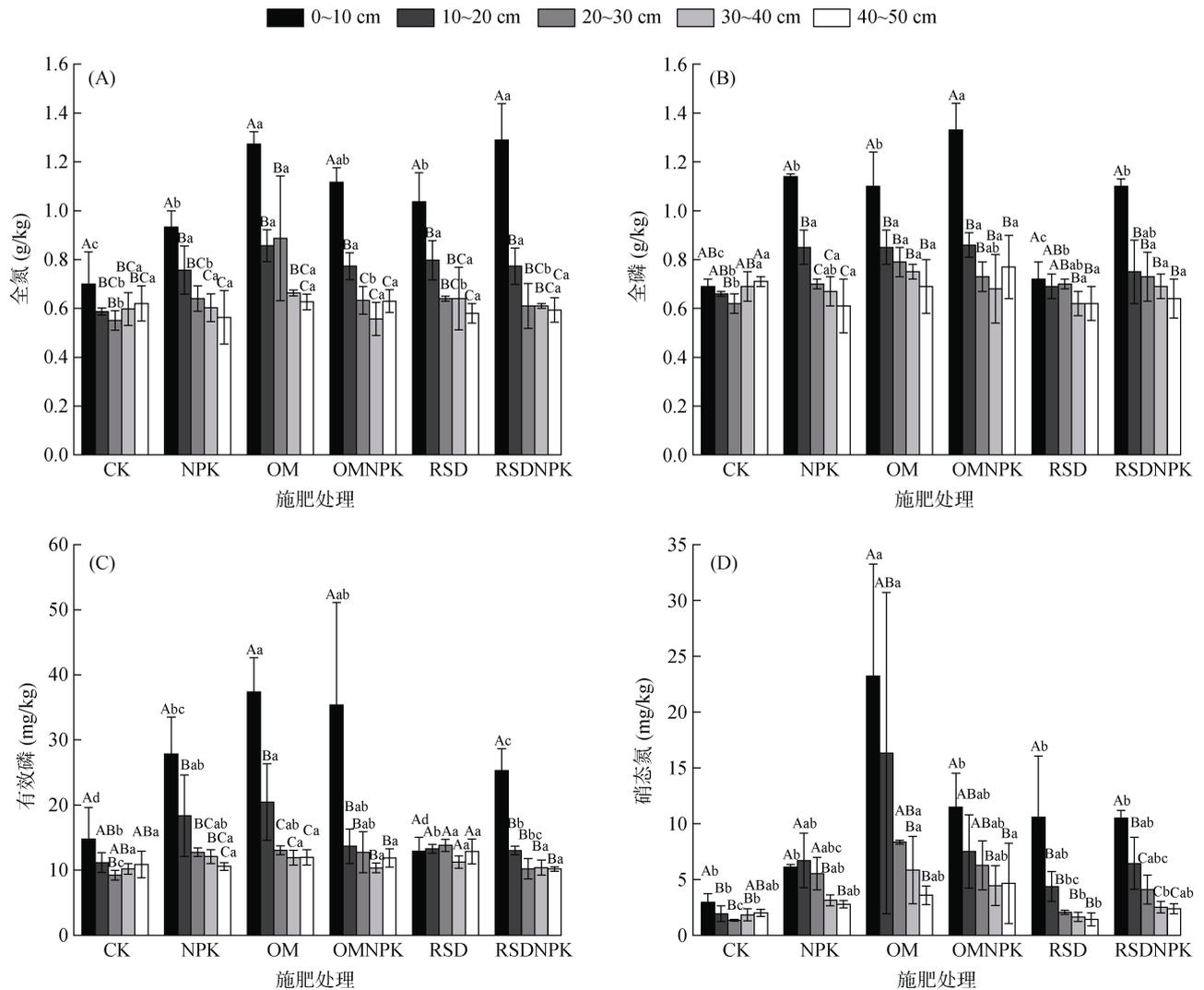
注:不同大写字母表示相同施肥处理下不同土层之间差异在 $P<0.05$ 水平显著;不同小写字母表示同一土层不同施肥处理之间差异在 $P<0.05$ 水平显著。

理间有机碳含量无显著差异；在 20~30 cm 土层，相比 CK 处理，OM 和 RSDNPK 处理显著提高了土壤有机碳含量，提高幅度分别为 31.05% 和 22.13%，其他处理间土壤有机碳含量变化不显著；在 30~50 cm 土层，各施肥处理之间有机碳含量无显著差异。

2.1.2 外源有机物料添加对土壤剖面养分含量的影响 土壤全氮含量随土层深度的增加而降低，所有处理 0~10 cm 土层全氮含量显著高于其他土层(图 2A)。CK 处理 10~50 cm 土层的全氮含量无显著差异；NPK 处理 10~20 与 20~30 cm 土层全氮含量显著高于 30~50 cm 土层；OM 处理 10~20、20~30 与 30~40 cm 土层全氮含量显著高于 40~50 cm 土层；RSD、RSDNPK 处理 10~20 cm 土层全氮含量显著高于 40~50 cm 土层；OMNPK 处理 10~20 cm

土层全氮含量显著高于 20~30、30~40 和 40~50 cm 土层。与 CK 处理相比，所有施肥处理均显著增加了 0~10 和 10~20 cm 土层的全氮含量，增幅分别为 33.33%~84.29%、28.98%~46.02%(图 2)。在 0~10 cm 土层，OM 和 RSDNPK 处理土壤全氮含量最高，OMNPK 处理次之；在 10~20 cm 土层各施肥处理之间土壤全氮含量无显著差异；在 20~30 cm 土层，除 OM 处理土壤全氮含量显著增加(61.21%)外，其余施肥处理全氮含量与 CK 处理之间无显著差异；在 30~50 cm 土层，所有施肥处理间全氮含量无显著差异。

不同施肥处理对土壤全磷含量的影响如图 2B 所示。CK 处理下，40~50 cm 土层全磷含量最高，其他处理下土壤全磷含量随土层深度的增加而逐渐降低，0~10 cm 土层的全磷含量显著高于其他土层。



(图中不同大写字母表示相同施肥处理下不同土层之间差异在 $P < 0.05$ 水平显著，不同小写字母表示同一土层不同施肥处理之间差异在 $P < 0.05$ 水平显著)

图 2 不同施肥处理土壤养分含量的剖面分布

Fig.2 Soil nutrient contents in soil profiles under different fertilizations

NPK 处理下, 10~20 cm 土层全磷含量显著高于 20~50 cm 土层; OM、OMNPK 和 RSDNPK 处理下, 10~50 cm 各土层全磷含量无显著差异; RSD 处理下, 10~20 与 20~30 cm 土层全磷含量高于 30~40 和 40~50 cm 土层, 但差异不显著($P>0.05$)。在 0~10 cm 土层, 与 CK 处理相比, NPK、OM、OMNPK、RSDNPK 处理均显著提高了全磷含量, 增幅为 60.44%~94.17%, 其中 OMNPK 处理全磷含量显著高于 NPK、OM 与 RSDNPK 处理; 在 10~20 cm 土层, NPK、OM、OMNPK 处理显著增加了全磷含量, 增幅分别为 28.64%、27.89%、29.65%, 添加秸秆处理(RSD 和 RSDNPK)的影响不显著; 在 20~30 cm 土层, 仅 OM 与 RSDNPK 处理全磷含量显著高于 CK 处理, 增幅分别为 26.95% 和 18.33%; 在 30~40 和 40~50 cm 土层, 各处理土壤全磷含量之间无显著性差异。另外, 与 NPK 处理相比, OMNPK 处理对土壤 0~10 cm 土层全磷含量提升最显著。

图 2C 为施肥处理不同土层有效磷含量对比情况。0~50 cm 土体内, RSD 处理各土层有效磷含量无显著差异。CK 处理下, 0~10 cm 土层有效磷含量最高, 与 10~20、30~40、40~50 cm 土层无显著差异, 但显著高于 20~30 cm 土层; NPK、OMNPK 与 RSDNPK 处理下, 0~10 cm 土层有效磷含量显著高于其他土层, NPK 处理 10~20 cm 土层有效磷含量还显著高于 40~50 cm 土层; OM 处理下, 0~10 和 10~20 cm 土层有效磷含量显著高于其他土层。在 0~10 cm 土层, 与 CK 处理相比, NPK、OM、OMNPK 和 RSDNPK 处理均显著提高了土壤有效磷含量, 增幅为 70.95%~152.36%; 在 10~20 cm 土层, 仅 OM 处理显著增加了土壤有效磷含量, 增幅为 83.01%; 在 20~30 cm 土层, NPK、OM、OMNPK 与 RSD 处理有效磷含量均显著高于 CK 处理, 增幅为 38.52%~49.73%; 在 30~40 和 40~50 cm 土层, 施肥对有效磷含量的影响不显著。另外, 与 NPK 处理相比, OM 处理显著提高了 0~10 cm 土层有效磷含量, 有机物料添加(OM、OMNPK、RSD 和 RSDNPK 处理)对 10~50 cm 土壤有效磷含量无显著影响。单添加猪粪堆肥(OM)对 0~30 cm 土壤有效磷含量有显著的提升作用, 秸秆还田对土壤各土层有效磷含量的影响均小于猪粪堆肥。

不同施肥处理土壤硝态氮含量对比情况如图 2D 所示。CK 处理下, 0~10 cm 土层硝态氮含量最高。各施肥处理土壤硝态氮含量随土层深度的增加而降低。NPK 处理下, 0~10、10~20 和 20~30 cm 土

层硝态氮含量无显著差异, 但显著高于 30~40 和 40~50 cm 土层; OM 和 OMNPK 处理下, 0~10 cm 土层硝态氮含量显著高于 30~40 和 40~50 cm 土层; RSD 处理下, 0~10 cm 土层硝态氮含量显著高于其他土层, 且 10~50 cm 各土层间硝态氮含量无显著差异; RSDNPK 处理下, 0~10 和 10~20 cm 土层硝态氮含量显著高于 20~30、30~40 和 40~50 cm 土层, 后三者之间无显著差异。在 0~10、10~20 和 30~40 cm 土层, 与 CK 处理相比, 仅有 OM 处理显著提高了土壤的硝态氮含量, 增幅分别为 681.88%、741.78%、219.45%, 其余施肥处理土壤硝态氮含量与 CK 处理之间无显著差异; 在 20~30 cm 土层, 添加猪粪堆肥的 OM 和 OMNPK 处理显著增加了土壤硝态氮含量, 增幅分别为 523.31% 和 367.83%; 在 40~50 cm 土层, 各处理土壤硝态氮含量无显著差异。由此可见, 两种形式的外源有机物料添加均显著提高了土壤硝态氮含量, 且猪粪堆肥添加效果优于秸秆还田。

2.2 外源有机物料添加对土壤有机碳组分的影响

土壤有机碳的核磁共振波谱划分为 5 个共振区: 烷基碳区($\delta=0\sim45$)、氮烷基碳区($\delta=45\sim60$)、烷氧基碳区($\delta=60\sim110$)、芳香碳区($\delta=110\sim160$)、羧基碳区($\delta=160\sim230$)^[14]。由图 3 可以看出, 在 0~10 cm 土层, CK 处理土壤有机碳组分以烷氧基碳(30%)、烷基碳(29%)和芳香碳(25%)为主; NPK、OM、RSD 和 RSDNPK 处理烷基碳比例降低, 羧基碳比例增加, OM 处理还增加了烷氧基碳占比; OMNPK 处理增加了烷基碳占比, 降低了烷氧基碳占比。在 10~20 cm 土层, CK 处理土壤有机碳组分以烷氧基碳(33%)、芳香碳(33%)和羧基碳(29%)为主; NPK 处理芳香碳比例降低, 烷基碳比例增加; 添加有机物料处理(OM、OMNPK、RSD 和 RSDNPK)提高了烷基碳比例, 降低了羧基碳的比例, 与 OM 处理相比, OMNPK 处理烷基碳和羧基碳比例变化幅度更大; RSDNPK 处理还降低了土壤烷氧基碳的比例。在 20~30 cm 土层, CK 处理土壤主要有机碳组分和 10~20 cm 土层相同; NPK 和 RSD 处理烷基碳比例增加, 羧基碳比例降低; RSD 处理还降低了烷氧基碳的比例; OM 处理烷基碳比例降低, 烷氧基碳和羧基碳比例增加; 有机无机配施处理(OMNPK 和 RSDNPK)各有机碳组分比例变化不显著。在 30~40 cm 土层, CK 处理土壤有机碳组分以烷基碳(42%)和烷氧基碳(24%)为主, NPK、OMNPK、RSD 处理烷基碳比例降低, 烷氧基碳和羧基碳比例增加; RSD 处理还增加了芳香碳的

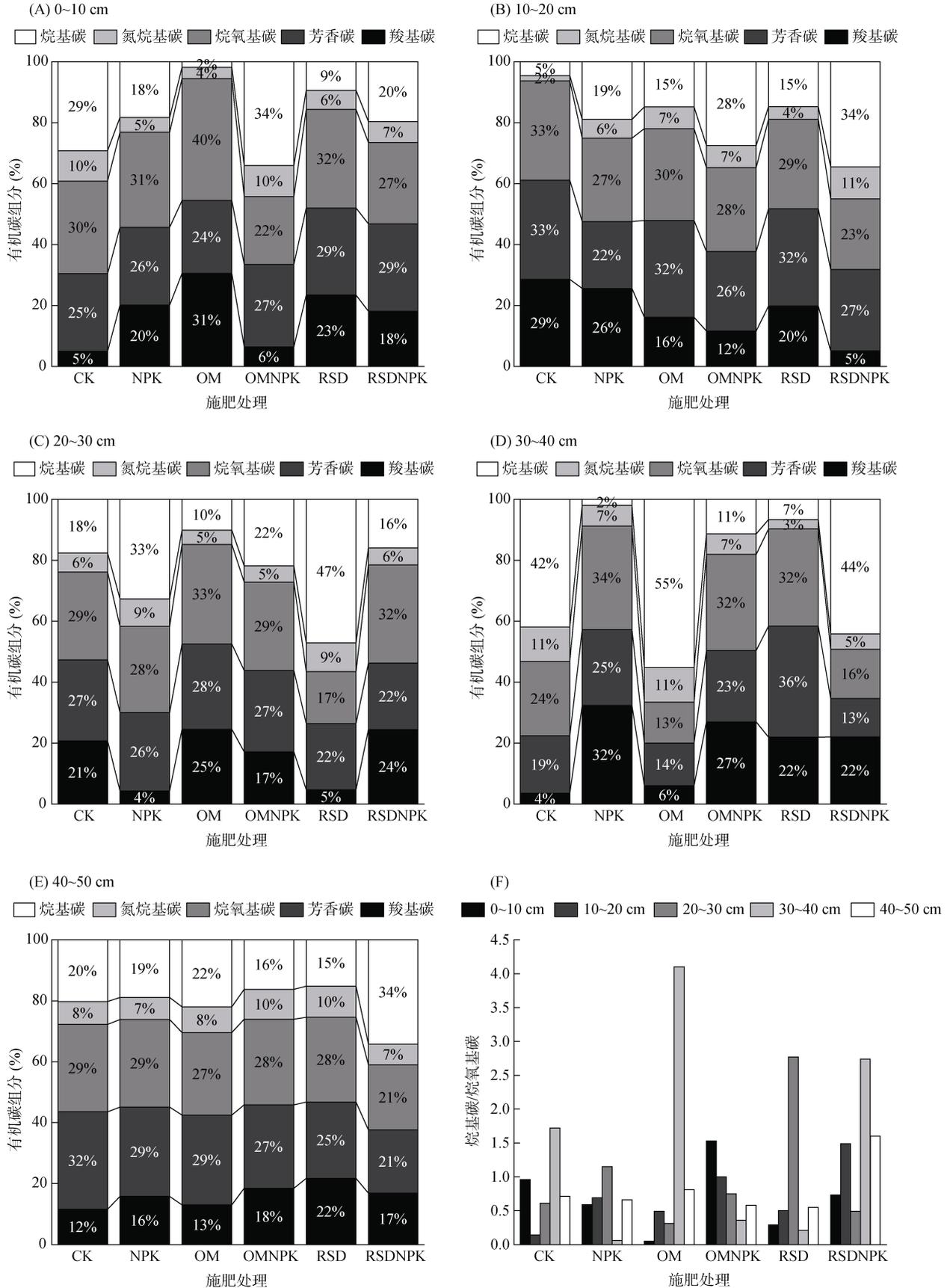


图 3 不同处理不同深度土壤有机碳组分相对含量
 Fig. 3 Composition of soil organic carbon in various depths under different fertilizations

比例; OM 处理烷基碳比例增加, 烷氧基碳比例降低; RSDNPK 处理烷氧基碳的比例降低, 羧基碳比例增加。在 40~50 cm 土层, CK 处理有机碳组分以芳香碳(32%)和烷氧基碳(29%)为主, 各施肥处理对有机碳组分的比例影响不明显。

有机物料的添加(OM、RSD 和 RSDNPK)增加了 0~10 cm 表层土壤有机碳中的易降解组分(烷氧基碳和羧基碳)比例。随着土层深度的增加, 两种不同的有机物料对有机碳组分比例的影响出现差异, 在 20~30 cm 土层, OM 处理降低了烷基碳的比例, 易降解组分烷氧基碳和羧基碳比例增加; RSD 处理下烷基碳的比例增加, 烷氧基碳和羧基碳的比例降低。

有机碳分解程度通过烷基碳/烷氧基碳(A/O-A)比值来评价^[15]。在 0~10 cm 土层, 与 CK 处理相比, OMNPK 处理提高了土壤 A/O-A 值, 有机碳分解程度增加; 在 10~20 cm 土层, 所有施肥处理有机碳的分解程度均增加, 且有机无机配施处理(OMNPK 和

RSDNPK)A/O-A 值增幅更大; 在 20~30 cm 土层, 除 OM 与 RSDNPK 处理外, 其余施肥处理均增大了有机碳的分解程度; 在 30~40 cm 和 40~50 cm 土层, 施肥对有机碳分解程度的影响与 20~30 cm 土层相反。

2.3 土壤有机碳及其组分与土壤养分的相关性

表 3 数据显示, 各处理土壤有机碳、全氮、全磷、有效磷、硝态氮和铵态氮含量两两之间均存在极显著的正相关关系($P<0.01$), 其中有机碳与全氮相关系数最大, 为 0.97; 土壤养分指标(有机碳、全氮、全磷、有效磷、硝态氮和铵态氮)与各有机碳化学组分之间关系不显著($P>0.05$); 有机碳各化学组分之间, 烷氧基碳与羧基碳、芳香碳均存在极显著的正相关关系($P<0.01$), 烷氧基碳与氮烷基碳、烷基碳之间均存在极显著的负相关关系, 氮烷基碳分别与羧基碳和烷基碳存在极显著负相关和正相关关系, 烷基碳均与芳香碳和羧基碳之间呈极显著负相关关系($P<0.01$)。

表 3 土壤有机碳及其组分与土壤养分相关系数
Table 3 Correlation coefficients of soil organic carbon and its components with soil nutrients

	SOC	TN	TP	AP	NO ₃ -N	NH ₄ ⁺ -N	羧基碳	芳香碳	烷氧基碳	氮烷基碳	烷基碳
SOC	1.00										
TN	0.97**	1.00									
TP	0.78**	0.83**	1.00								
AP	0.80**	0.85**	0.93**	1.00							
NO ₃ -N	0.75**	0.83**	0.69**	0.78**	1.00						
NH ₄ ⁺ -N	0.80**	0.72**	0.51**	0.50**	0.56**	1.00					
羧基碳	0.08	0.09	-0.04	0.05	0.16	0.10	1.00				
芳香碳	0.16	0.16	0.01	0.07	0.08	0.09	0.15	1.00			
烷氧基碳	0.23	0.24	0.07	0.21	0.34	0.16	0.61**	0.58**	1.00		
氮烷基碳	-0.11	-0.15	-0.01	-0.08	-0.15	-0.08	-0.75**	-0.36	-0.55**	1.00	
烷基碳	-0.18	-0.19	-0.01	-0.13	-0.25	-0.15	-0.80**	-0.65**	-0.91**	0.65**	1.00

注: *表示在 $P<0.05$ 水平(双尾)显著相关; **表示在 $P<0.01$ 水平(双尾)显著相关。

3 讨论

3.1 外源有机物料添加对有机碳和养分含量的影响

施肥是提高土壤肥力、保证作物养分供应、提高作物生产力的重要手段。本研究发现, 外源有机物料的添加只显著增加了 0~30 cm 土层的土壤有机碳含量且土壤有机碳含量随土壤深度增加而降低, 这与温馨等^[16]的研究结论一致。其可能的原因是有机物料施用和翻耕集中在 0~20 cm 土层, 下层土壤未受到耕作的扰动, 因此深层土壤有机碳含量较低且受有机

物料的添加影响较小^[17]。与此同时, 部分可溶性有机碳可随土壤水分向深处迁移, 本研究结果说明经过 16 年长期施肥处理, 有机物料添加引起有机碳迁移的深度可能是 20~30 cm。土壤团聚体是矿物质-有机质-微生物相互作用形成的土壤基本颗粒, 也是储存土壤有机碳的主要场所^[18-19]。外源有机物料可通过有机无机胶结作用、黏粒的包裹等机制参与土壤团聚体的形成^[20], 增强团聚体对有机碳的物理性保护, 有利于土壤有机碳含量的增加。外源有机物料的添加还显著提高了 0~30 cm 土层的土壤养分含量, 且随着土壤深度的增加各处理之间养分含量差异逐渐减

小,这与王怡雯等^[21]的研究结论一致。土壤养分主要来源于土壤有机质的矿化,当有机物料输入土壤后,改善了土壤环境,增加了微生物的总量^[22],提高了土壤中脲酶、转化酶和酸性磷酸酶等的活性^[23],进而加快了有机质的矿化。有机肥施入土壤后也提供了大量的阴离子,这些阴离子与铁、铝等基质形成稳定的螯合物,从而释放出磷素,致使磷素的有效性增加^[24]。

与秸秆还田相比,添加猪粪堆肥对土壤各养分含量的影响更加显著。这可能是因为猪粪经发酵腐熟后,自身碳氮比较低,有利于有机态氮向矿质态氮转化,而秸秆碳氮比较高,其腐化过程中微生物增殖会消耗土壤速效氮^[25]。秸秆还田还可能会造成土壤 pH 升高,改变硝化和反硝化过程,提高土壤氨挥发,导致土壤氮素损失^[26]。磷酸酶促进土壤中的有机磷向无机磷转化,从而增加土壤磷素的可利用性。秸秆从还田到腐熟需要较长时间,刘盼盼等^[27]通过添加适量的秸秆腐熟剂加快了秸秆还田下磷素的释放。而猪粪施入下的土壤磷酸酶活性较高^[27],且猪粪中无机磷占磷素比例较大,更易被微生物分解利用^[28]。也有研究发现,某些有机物料施入土壤后,土壤磷素可以与其有机质的官能团(如羟基等)发生螯合作用,从而降低磷素在土壤溶液中的迁移能力^[29],这也可能是秸秆还田下土壤有效磷含量小于猪粪添加的原因之一。另外,秸秆还田下的各土壤养分含量小于添加猪粪处理还可能与秸秆粉碎程度不足有关,段状秸秆与土壤混合不均匀会使土壤内部形成空洞,导致土壤水分和温度加快流失^[30],进而影响土壤养分的释放。

3.2 外源有机物料添加对有机碳组成和稳定性的影响

核磁共振技术在有机化合物的结构研究中占有特殊的地位^[31],固态 ¹³C-NMR 技术根据核磁共振中化学位移的不同对原子碳进行定性分析,根据化学位移特征峰的积分高度进行定量分析^[32],以此确定有机碳官能团的种类和数量。有机碳各化学组分比例可在一定程度上反映有机碳的稳定性。烷氧基碳和羧基碳通常来源于纤维素、脂质和蛋白质等碳水化合物,属于活性有机碳,容易被微生物分解^[33];烷基碳和芳香碳来源于木栓质、蜡质和角质等难分解生物聚合物,是相对稳定的有机碳组分;而芳香碳含量表征着有机碳的生物抗性,芳香碳含量越高,土壤有机碳的生物抗性越高^[34]。

本研究发现,外源有机物料添加显著提高 0~10 和 20~30 cm 土层烷氧基碳和羧基碳的比例。烷氧基

碳的增加主要是由于碳水化合物和纤维素等外源有机物料的输入^[35]。Six 等^[36]认为施用有机肥可提高羧基碳的比例,主要是因为有机肥的输入带入了大量的有机酸。烷基碳/烷氧基碳(A/O-A)比值常用来评价土壤有机碳的分解程度,添加有机物料增加了 10~20 cm 土层 A/O-A 比值,降低了有机质的分解程度,这与 Shretha 等^[37]的研究结论一致。土壤有机碳各组分之间的转化也可能与土壤微生物群落结构有关,如研究发现有机碳中的烷基碳和烷氧基碳与真菌、放线菌群落的微生物量显著正相关^[38]。

本研究还发现,猪粪和秸秆处理下有机碳各化学组分的变化趋势并不完全相同。土壤有机碳的来源包括植物源和微生物源,植物源有机质(碳)贡献于土壤有机质(碳)的途径为不易被微生物降解利用的植物残体经胞外酶等降解后,最终仍不能被微生物利用的植物碳源在土壤中沉积^[39];而易于被微生物利用的有机组分会经由不同种类的微生物通过细胞摄取-生物合成-细胞生长-细胞死亡的途径转化为微生物源有机质,即微生物源有机质(碳)贡献于土壤有机质(碳)的途径^[39]。由于秸秆和猪粪这两种外源有机物料本身含有的有机碳组分(通常认为与秸秆相比,猪粪中含有的易降解有机碳组分含量更高)以及秸秆腐熟和猪粪降解过程中微生物种类等存在差异,即两种施肥处理下的土壤有机碳植物源和微生物源不同,各化学组分也不同。

蓝贤瑾等^[40]发现土壤氮磷养分指标(TN、TP、AN、AP)和微生物生物量分别与烷基碳呈显著正相关,与芳香碳和羧基碳均呈负相关,说明土壤养分与有机碳不同化学组分之间的相关关系可能与微生物对不同分子结构有机碳的分解存在差异有关。也有研究发现土壤有机碳的芳香度与铵态氮显著负相关^[41],有机碳矿化释放铵态氮,淹水条件不利于微生物对有机碳的矿化,使顽固芳香碳积累的同时也降低了因有机碳矿化形成的铵态氮含量。但本研究中未发现土壤养分含量与土壤有机碳组分之间的显著相关性,这可能与土壤的高度异质性和试验地区气候差异有关。

4 结论

长期施肥提高了研究区 0~30 cm 土壤有机碳含量,外源有机物料添加下土壤有机碳含量的增加更显著(增幅 22.13%~100.15%)。施肥有助于提高表层各土壤养分的含量,与单施无机肥相比,外源有机物料的添加对土壤养分含量的增加作用更显著,且猪粪堆肥提高土壤各养分含量的作用大于秸秆。外源有机物

料的加入改变了 0~40 cm 土壤有机碳化学组成，其中 0~10 cm 表层土壤易降解有机碳组分增加，10~20 cm 土层土壤易降解有机碳组分降低，影响了土壤有机碳的稳定性。

参考文献：

- [1] 中国科学院成都分院土壤研究室. 中国紫色土[M]. 北京：科学出版社, 1991.
- [2] 周明华, 朱波, 汪涛, 等. 紫色土坡耕地磷素流失特征及施肥方式的影响[J]. 水利学报, 2010, 41(11): 1374-1381.
- [3] 陈露, 章熙锋, 王艳强, 等. 紫色土坡耕地农田生态系统蒸散发与水分利用效率及其影响因素[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2021, 29(6): 991-1007.
- [4] 邓华, 高明, 龙翼, 等. 生物炭和秸秆还田对紫色土旱坡地土壤团聚体与有机碳的影响[J]. 环境科学, 2021, 42(11): 5481-5490.
- [5] 赵亚南, 柴冠群, 张珍珍, 等. 稻麦轮作下紫色土有机碳活性及其对长期不同施肥的响应[J]. 中国农业科学, 2016, 49(22): 4398-4407.
- [6] Chen X D, Wu J G, Opoku-Kwanowaa Y. Rationalizing the use of agricultural organic waste: Effects on soil dissolved organic carbon in primary saline-alkali soil[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2021, 52(2): 102-115.
- [7] 高纪超, 关松, 许永华. 不同畜禽粪肥对农田栽参土壤养分及腐殖物质组成的影响[J]. 江苏农业科学, 2017, 45(6): 255-259.
- [8] Qin X L, Huang T T, Lu C, et al. Benefits and limitations of straw mulching and incorporation on maize yield, water use efficiency, and nitrogen use efficiency[J]. Agricultural Water Management, 2021, 256: 107128.
- [9] Sun L, Sun Z X, Opoku-Kwanowaa Y, et al. Effects of the returning organic wastes on soil enzymes and microbial quantity in dryland farming[J]. International Agrophysics, 2021, 35(3): 279-287.
- [10] 郝近羽, 陈源泉, 代红翠, 等. 不同有机物料还田后砂质土壤有机碳组分结构特征[J]. 农业生物技术学报, 2022, 30(11): 2201-2211.
- [11] Mustafa A, Frouz J, Naveed M, et al. Stability of soil organic carbon under long-term fertilization: Results from ^{13}C NMR analysis and laboratory incubation[J]. Environmental Research, 2022, 205: 112476.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京：中国农业科技出版社, 2000.
- [13] Gu J Z, Wu X Z, Zhuo Y Z. The single-particle spectrum and its spacing and curvature distributions in rotating heavy nuclei[J]. Nuclear Physics A, 1996, 611(2/3): 315-331.
- [14] Panettieri M, Knicker H, Murillo J M, et al. Soil organic matter degradation in an agricultural chronosequence under different tillage regimes evaluated by organic matter pools, enzymatic activities and CPMAS ^{13}C NMR[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2014, 78: 170-181.
- [15] Xue B, Huang L, Huang Y N, et al. Straw management influences the stabilization of organic carbon by Fe (oxyhydr)oxides in soil aggregates[J]. Geoderma, 2020, 358: 113987.
- [16] 温馨, 红梅, 张月鲜, 等. 有机物料添加对碱化土壤有机碳库及土壤质量的影响[J]. 中国草地学报, 2022, 44(1): 39-49.
- [17] 李新华, 郭洪海, 朱振林, 等. 不同秸秆还田模式对土壤有机碳及其活性组分的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(9): 130-135.
- [18] 王清奎, 汪思龙. 土壤团聚体形成与稳定机制及影响因素[J]. 土壤通报, 2005, 36(3): 415-421.
- [19] Bronick C J, Lal R. Soil structure and management: A review[J]. Geoderma, 2005, 124(1/2): 3-22.
- [20] 彭新华, 张斌, 赵其国. 土壤有机碳库与土壤结构稳定性关系的研究进展[J]. 土壤学报, 2004, 41(4): 618-623.
- [21] 王怡雯, 许浩, 茹淑华, 等. 有机肥连续施用对土壤剖面有机碳分布的影响及其与重金属的关系[J]. 生态学杂志, 2019, 38(5): 1500-1507.
- [22] 罗安程, T-B-Subedi, 章永松, 等. 有机肥对水稻根际土壤中微生物和酶活性的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 1999, 5(4): 321-327.
- [23] 彭小兰, 王德建, 王灿, 等. 长期不同施肥处理对麦季土壤酶活性的影响[J]. 中国农学通报, 2013, 29(33): 200-206.
- [24] 谢林花, 吕家珑, 张一平, 等. 长期施肥对石灰性土壤磷素肥力的影响 II. 无机磷和有机磷[J]. 应用生态学报, 2004, 15(5): 790-794.
- [25] 陈盛, 黄达, 张力, 等. 秸秆还田对土壤理化性质及水肥状况影响的研究进展[J]. 灌溉排水学报, 2022, 41(6): 1-11.
- [26] 朱启林, 刘丽君, 张雪彬, 等. 生物炭和秸秆添加对海南热带水稻土氮素淋溶的影响[J]. 水土保持学报, 2021, 35(4): 193-199.
- [27] 刘盼盼, 周毅, 付光玺, 等. 基于秸秆还田的小麦-玉米轮作体系施肥效应及其对土壤磷素有效性的影响[J]. 南京农业大学学报, 2014, 37(5): 27-33.
- [28] 徐久凯, 袁亮, 温延臣, 等. 畜禽有机肥磷素在冬小麦上替代化肥磷当量研究[J]. 中国农业科学, 2021, 54(22): 4826-4839.
- [29] Haygarth P M, Jarvis S C. Transfer of phosphorus from agricultural soil[M]//Advances in Agronomy. Amsterdam: Elsevier, 1999: 195-249.
- [30] Zhang L, Wang J, Pang H C, et al. Effects of pelletized straw on soil nutrient properties in relation to crop yield[J]. Soil Use and Management, 2018, 34(4): 479-489.
- [31] 张福韬, 乔云发. 红外光谱与核磁共振在土壤有机质结构研究中的应用[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(7): 81-84.
- [32] 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.
- [33] Olk D C. Improved analytical techniques for carbohydrates, amino compounds, and phenols: Tools for understanding soil processes[J]. Soil Science Society of America Journal, 2008, 72(6): 1672-1682.

- [34] Guo X P, Meng M J, Zhang J C, et al. Vegetation change impacts on soil organic carbon chemical composition in subtropical forests[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 29607.
- [35] Mikha M M, Rice C W. Tillage and manure effects on soil and aggregate-associated carbon and nitrogen[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, 68(3): 809–816.
- [36] Six J, Elliott E T, Paustian K. Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: A mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2000, 32(14): 2099–2103.
- [37] Shrestha B M, Singh B R, Forte C, et al. Long-term effects of tillage, nutrient application and crop rotation on soil organic matter quality assessed by NMR spectroscopy[J]. *Soil Use and Management*, 2015, 31(3): 358–366.
- [38] 韩兴秀, 李勤奋, 王进闯. 土壤有机碳组分和微生物群落对有机管理的响应[J]. *热带作物学报*, 2022, 43(8): 1728–1737.
- [39] Liang C, Schimel J P, Jastrow J D. The importance of anabolism in microbial control over soil carbon storage[J]. *Nature Microbiology*, 2017, 2: 17105.
- [40] 蓝贤瑾, 刘益仁, 侯红乾, 等. 长期有机无机肥配施对红壤性水稻土微生物生物量和有机质结构的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2021, 38(5): 810–819.
- [41] 任立宁. 川南毛竹林土壤有机碳和土壤微生物研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2018.