

文章编号: 1000-5862(2018)05-0486-08

土壤有机碳化学性质的研究及 NMR 和 Py-GC/MS 技术的应用

赵玉皓^{1,2} 张庆忠² 韩 硕² 张艳杰¹ 王义东³ 娄翼来^{2*} 鲁顺保^{1*}

(1. 江西师范大学生命科学学院, 江西 南昌 330022; 2. 中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081;
3. 天津师范大学天津市水资源与水环境重点实验室, 天津 300387)

摘要: 土壤有机碳表征着土壤的质量和生产力, 从化学本质来看, 有机碳化学主要涉及化学结构及化学成分 2 方面. 以土壤有机碳的化学性质为主要对象, 在土壤有机碳化学结构和功能方面, 对其涉及的主要研究方法进行概述, 同时综述了人为因素和自然因素对有机碳化学性质的影响研究, 总结当前研究中的不足, 并提出了今后有关土壤有机碳化学的研究方向, 以期为进一步开展土壤生态系统碳循环的研究提供参考.

关键词: 土壤有机碳; 化学成分; 官能团; NMR; Py-GC/MS

中图分类号: S 158 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.05.10

0 引言

土壤有机碳是全球最大的有机碳库, 直接影响着全球碳循环、土壤碳固定^[1]、土壤结构以及微生物活性^[2-3]. 对土壤肥力及其生态过程均有重要意义^[4]. 土壤有机碳的化学性质主要包括土壤有机碳的化学结构以及化学成分, 涉及到土壤有机碳的官能团和化学成分等研究. 土壤有机碳的化学性质不仅对有机碳的保存、固定和转换均有影响, 而且在一定程度上决定着土壤有机碳的生物稳定性和土壤肥力^[5]. 土壤有机碳化学特性影响着土壤质量和植物生长, 同时对全球碳循环具有重要的影响. 因此, 研究土壤有机碳的化学性质, 对农业生产以及全球碳循环研究具有重要意义.

近些年随着现代仪器分析的发展, 针对土壤有机碳化学的主要研究内容及技术在不断革新. 土壤有机碳官能团的研究方法, 除了传统的化学方法之外, 红外光谱、同步辐射以及核磁共振(NMR)等技术也大量应用于化学官能团的研究. 由于每种分析技术各有利弊, 核磁共振技术则相对较为成熟, 因而

逐步成为目前研究有机碳官能团的主要趋势. 对于土壤有机碳化学成分的研究, 常规的化学分析方法耗时费力且精度不高, 傅里叶红外光谱法在化学成分的研究中应用较多, 但其易受外界影响, 很难实现对分子结构的定量分析, 而热解气相-色谱/质谱联用技术(Py-GC/MS)弥补了单一方法的不足, 分析结果灵敏准确. 近年来被广泛应用于化学成分的定性定量分析.

1 土壤有机碳化学的研究方法

1.1 土壤有机碳化学结构的 NMR 分析

土壤有机碳的化学结构决定了土壤化合物的特性, 它使土壤表现多种化学特征^[6]. 研究表明: 土壤有机碳含量及其化学稳定性在一定程度上受土壤有机碳官能团的影响^[7]. 研究土壤有机碳化学结构的方法较多, 如传统的化学方法包括氧化降解、还原降解、水解及生物化学降解^[8], 但传统的化学研究方法一般需要对有机碳进行前处理, 因而会导致有机碳化学结构和性状发生改变^[9-10]. 随着现代仪器分析技术的发展, 近年来红外光谱、同步辐射等仪器分

收稿日期: 2018-03-20

基金项目: 国家自然科学基金(31570523, 31560168, 31660072, 31760136), 中央级科研院所基本科研业务费专项(BSRF201715)和江西省教育厅基金(GJJ160312)资助项目.

通信作者: 娄翼来(1980-), 男, 辽宁庄河人, 副研究员, 博士, 主要从事土壤碳氮循环研究. E-mail: louyilai@163.com

鲁顺保(1976-), 男, 江西崇仁人, 副教授, 博士, 主要从事森林生态系统结构过程与功能研究. E-mail: luxunbao8012@126.com

析技术被用于有机碳化学结构的分析^[11]. 各种分析技术具体情况见表 1.

从核磁共振现象的发现至今, 虽然历史不长, 但核磁共振技术已成为各领域研究中必不可少的技术手段, 尤其是在有机化合物的结构研究中占有特殊的地位^[7]. 相比于红外光谱技术, 核磁共振技术在研究土壤有机碳结构方面具有独特的优势, 该技术可不破坏样品的结构, 直接用于固态物质, 不仅能定性, 而且可定量分析, 可检测不溶性有机物, 提供综合结构信息^[12]. 因而该技术在测定多种物质中有机

物质的组成、结构及转化等研究中获得了广泛应用^[13]. 核磁共振的基本原理是由于原子核可在很强的磁场作用下发生能级分裂, 因而对相应能量的电磁辐射可产生共振吸收现象. 根据核磁共振中化学位移的不同对原子核进行定性分析, 根据化学位移特征峰的积分高度进行定量分析^[14], 以此确定有机碳官能团的种类和数量. 研究者通常采用¹H NMR、¹³C NMR 技术进行研究, 少数也会采用¹⁵N NMR、³¹P NMR 进行研究.

表 1 3 种常用分析技术对比

	红外光谱	同步辐射	核磁共振
发现	19 世纪初	20 世纪 40 年代	1946 年
成熟	20 世纪 70 年代后	20 世纪 80 年代后	20 世纪 60 年代后期
优点	高效、快速、灵敏度高	无损、快速测定结构	不破坏样品结构, 直接用于固态物质, 定性定量分析
缺点	易受外界干扰	过程复杂成本高	成本较高

一般对有机碳结构的研究多运用¹³C NMR 技术. 总的来说, ¹³C NMR 灵敏度比¹H NMR 较低、测定时间长, 但¹H NMR 容易受到水峰的影响, 而碳谱可以消除水峰的影响. ¹³C NMR 有液态和固态 2 种, 液态¹³C NMR 共振信号尖锐且分辨率较高, 所提供的信息更为明确; 固态¹³C NMR 谱线较宽、谱图的分辨率及灵敏度较差, 并且测定时间长, 比较适用于一些难溶性或者溶解后会改变其分子结构的固态物质测定^[15]. ¹³C NMR 依据化学位移范围判定官能团种类, 主要位移及对应官能团种类见表 2. D. A. N. Us-siri 等^[16] 研究表明, 烷基碳来源于微生物代谢产物和植物的生物聚合物, 是难分解的有机碳组分, 烷氧碳则是相对容易分解的有机碳组分. 通常用烷基碳/烷氧碳表示有机质的分解程度, 烷基碳/烷氧碳比值越高, 有机质的分解程度也越高; 而芳香碳含量表征着分解过程中的生物抗性, 芳香碳含量越高, 土壤有机碳的生物抗性越高^[17].

表 2 ¹³C NMR 化学位移范围及对应官能团种类

位移	官能团种类	来源
0 ~ 45	烷基碳	脂类、软木质
45 ~ 110	烷氧碳	碳水化合物、蛋白质、木质素
110 ~ 160	芳香碳	木质素、不饱和烯烃
160 ~ 190	羧基碳	脂肪酸、氨基酸、酰胺脂

1.2 土壤有机碳化学成分的 Py-GC/MS 分析

土壤有机碳主要是由可识别的生物成分组成, 以碳水化合物、氨基化合物、脂类以及酚类的结构形式存在^[18-19]. 土壤有机碳一直处于动态的固持和分解过程中, 是一个复杂的动态系统^[20]. 在研究中, 仅分析各成分数量的差异不能全面地概括土壤有机碳

的变化规律, 因而近年来的研究着重在分子水平上进行量化研究, 从而阐明土壤有机碳的来源、转化、去向和稳定机制.

土壤有机碳化学成分的研究方法较多, 传统的分析方法有热解、裂解、氧化还原等, 这些传统的分析方法还存在部分缺点, 在一定程度上会对检测结果造成影响. 热裂解分析技术建立于 20 世纪 50 年代, 该技术无需提纯, 不会破坏化学结构和组成, 但在热解过程中会出现副反应使本来的成分发生变化^[21]. 质谱分析的灵敏度较高, 但质谱仪使用时要使样品气化, 对土壤分析有一定困难. 在 20 世纪 60 年代初步实现 Py-GC/MS(热解气相色谱/质谱) 联用技术, 可对产物进行精确地定性定量分析^[22-23]. 该技术是通过瞬间高温热裂解, 将连接在有机质大分子结构上的键能较弱的部分断裂, 形成为可溶有机质或色谱可分离的物质, 运用质谱进行化合物种类的鉴定^[24], 通常适合分子水平上的鉴定, 用于分析不同来源的有机物质^[25]. 采用 Py-GC/MS 的方法分离分析有机碳热解产物, 不需要做前处理, 弥补了单一分析方法的不足, 分析结果快速、灵敏、准确. 虽然也有运用光谱技术对有机物化学成分进行分析, 但 Py-GC/MS 相比于傅里叶光谱提供了更详细的信息^[26], 它对微生物来源的组分测定信息更为准确^[27], 因而大多数对土壤有机碳化学成分的研究采用 Py-GC/MS 技术. 一般应用 Py-GC/MS 技术可检测出土壤中木质素来源的化合物、芳香化合物、多糖类化合物、脂肪族化合物、杂环氮化合物以及固醇类物质. 研究表明木质素类化合物主要开源于植物, 脂

肪酸甲酯物质来源于微生物及生物多聚体,烷烃、烯烃和直链醇类物质可以指示植物源的有机质的输入,因而依据检测物质类型推断化合物的来源,进而探究土壤内部的化学动态变化。

2 土壤有机碳化学性质的本质研究

土壤有机碳的结构和成分受到植被类型、气候、施肥等多方面的影响^[28]。从本质上来说,土壤有机碳的化学性质变化与其生物特性是密切相关的,土壤有机质化学性质不单单由未被降解的有机物质决定,微生物的活动也具有一定的影响,微生物的生长、转化和降解过程会导致微生物生物体和微生物副产物在矿物表面的吸附。随着稳定有机物料的投入,微生物种群结构发生改变,它们的生活、繁衍、死亡都与有机质的化学性质密切相关^[29]。大多数外在条件都是通过影响土壤微生物,从而对有机碳的化学性质产生影响。目前针对微生物群落与土壤有机碳化学性质关系的研究鲜见报道^[30-31]。土层深度、土壤粒径与有机碳化学性质密切相关,有机质的分解在不同的土层深度及不同的粒径当中以类似的方式进行,但速率不同。底土有机质的化学性质由土壤母质决定^[32],不同外源物质的输入形成不同的分解环境。大颗粒物质中植物来源的有机物质较多,矿物结合态有机质含有大量芳香碳和羧基碳,含有较多微生物来源的有机物质^[33]。微生物群落与土壤有机碳化学性质二者相互影响,一方面,外在条件的改变造成微生物群落的变化,从而影响土壤有机碳化学性质;另一方面,随着时间的推移,不同条件下的土壤,分解程度越高,微生物群落特征以及化学性质趋于相近^[34]。

3 影响土壤有机碳化学性质的主要因素

当前,人们用 NMR 技术以及红外光谱技术对土壤有机碳的化学结构进行了大量研究,其关注焦点主要集中在“土地利用方式”、“农业管理措施”和“团聚体粒级”对土壤有机碳化学特征的影响 3 个方面。也有部分针对土壤有机碳化学成分的研究,土壤有机碳化学结构和成分的研究有利于评估土地生产力和调控土地管理模式,土壤有机碳稳定性和功能的变化影响有机碳质量和利用率^[33]。因此,研究土壤有机碳化学性质随外在因素的动态变化,对

土地合理利用、农业生产以及全球碳循环有重要意义。

3.1 土地利用方式对土壤有机碳化学特征的影响

土地利用方式涉及旱作与水田、耕地、草地以及森林用地等。不同土地利用方式对土壤有机碳的化学性质具有不同的影响,如地理因素、施肥措施和利用方式的不同都会对微生物产生影响,从而影响土壤有机碳的化学性质^[35]。耕作会破坏大颗粒有机质,使不稳定有机质被微生物分解^[36-37],因而使总有机碳浓度降低,芳香碳增加,而烷基碳几乎不受影响。M. Helfrich 等^[33]在对土地利用方式对有机碳组成影响的研究中表明,林地土壤中颗粒有机碳占比重大,烷基碳丰度较高;草地和耕地土壤矿物结合态有机碳占较大比重,芳香碳和羧基碳丰度较高。J. S. Chen 等^[38]研究表明森林土壤的烷基碳/烷氧碳比例高于矮化的草地土壤,表明森林土壤有机碳分解程度高于草地土壤。另外,植被类型是影响土壤有机质化学成分的主要因素^[39]。不同森林类型对土壤有机碳官能团具有不同的影响,主要是通过不同的枯落物影响土壤有机碳的组成。旱作和水田耕作是农业生产中 2 种主要的土地利用方式,张耀方等^[6]研究发现水田方式相比于旱作方式更有利于芳香碳和烷氧碳的积累,因而可提高土壤有机碳的化学稳定性。李婷等^[8]研究表明,植被演替过程可增加土壤芳香碳、脂肪碳、酮碳的含量,说明植被演替增强土壤有机碳的化学稳定性。因而不同土地利用方式下土壤有机碳的化学结构不同,同时决定着有机碳的化学稳定性也不同。简言之,耕作和植被演替过程使土壤有机碳分解程度增高,从而有机碳化学稳定性增强;林地土壤有机碳分解程度高于草地土壤,此外,不同类型的林地受枯落物的影响,土壤有机碳的结构产生差异。

土地利用方式的不同造成土壤有机碳成分的不同。D. A. Martens 等^[40]认为耕作可改变土壤环境,使木质素和多糖发生矿化,形成含有羧酸酯基的非木质素芳香化合物。K. G. J. Nierop 等^[41]认为森林土壤和草地土壤与农田土壤相比有机碳分解较慢,且表层土壤受枯落物影响,多糖、木质素和烷基碳化合物丰度较高,随着土层深度的增加,植物来源的组分丰度下降,微生物来源的组分丰度增加;而农田土壤有机碳分解程度高的原因是其杂环氮化合物、烷基碳、酚类化合物相对草地土壤较高。其次,不同森林类型土壤有机碳化学组成不同^[42],这主要是由于不同森林类型的凋落物差异,造成不同的外来输

入^[43]不同树种对土壤 pH 值和土壤微生物的影响不同^[44]此外,不同树种通过细根以及根际菌和真菌的不同影响土壤有机碳的化学性质^[45]. C. E. Prescott 等^[46]研究表明,阔叶林和混交林相比于针叶林土壤更容易分解,主要是由于阔叶林落叶中含有较低的木质素和较高的 N 浓度对土壤分解产生了影响.另外,不同林地类型形成不同的微气候条件,改变温度和水分,影响微生物分解,从而影响土壤有机碳化学组成^[5].总之,土壤有机碳成分受枯落物的影响较大,其次,不同利用方式造成的小环境的差异使得微生物活动不同,从而影响土壤有机碳化学成分.

3.2 农业管理措施对土壤有机碳化学特征的影响

土壤肥力与土壤有机碳的化学性质密切相关^[47-49].土壤有机碳的动态变化受施肥措施的影响,施肥措施能够改变土壤有机碳的化学结构^[22],是影响土壤质量演化及其可持续利用最为深刻的农业措施之一^[50].长期施肥显著影响土壤有机碳的化学组成^[51].一般来说,不同的施肥方式会引起土壤有机碳质量的差异变化^[52],一方面,施肥改变有机质的输入从而对土壤有机碳化学性质产生影响;另一方面,施肥改变了土壤微生物种类和数量,从而影响土壤有机碳的化学性质^[53-56].有机碳官能团的种类和数量表征着土壤有机碳的分解程度,有机肥的施用会加速土壤有机碳分解^[57].郭素春^[58]研究表明,施用有机肥可提高土壤烷氧碳和羰基碳的相对含量,施用无机肥时提高了烷基碳和烷氧碳的相对含量,烷基碳/烷氧碳比率以及芳香碳含量下降,说明施用有机肥降低了有机质的分解程度,这与 M. M. Mikha 等^[59-62]的研究结果一致,其研究认为长期施用有机肥可显著提高土壤有机质中烷氧碳比例,这主要是由于更多外源有机物质的输入所致^[59].碳水化合物和纤维素的输入使得土壤有机碳的结构发生改变. J. Six 等^[63]研究表明,施用有机肥可提高羰基碳的比例,主要是因为有机肥的输入带入了大量的有机酸.周萍等^[64]对我国南方水稻土的研究发现,长期施肥会改变颗粒有机碳的分子结构,有机肥与化肥配施会降低其中烷氧碳的比例,提高芳香碳和羰基碳的比例,因而提高土壤有机碳的稳定性.总之,有机肥施用后,反映土壤有机碳化学抗性的烷基碳/烷氧碳比例相对于其他施肥方式要高,芳香碳降低,表示土壤有机碳分解程度下降^[52];施用无机肥后,会使有机碳分解程度降低;有机肥与无机肥混施后土壤有机碳分解程度增高.

此外,土壤有机碳某些化学成分也受施肥作用的影响,尉庆丰等^[65]利用培肥实验的研究表明,多糖含量随土壤有机质的增加而增多. A. Hoffman 等^[66]的研究发现单施化肥对木质素的含量影响不显著,而有机肥的施用能显著增加木质素含量并降低其降解程度.研究结果表明,有机肥可以带入供微生物利用的活性碳源,导致抗性强的木质素选择性积累,这是因为在分解过程中,木质素由于含有芳香环,抗分解能力强,更容易积累^[67-68].

3.3 团聚体粒级对土壤有机碳化学特征的影响

土壤团聚体是土壤结构最基本的单元,是由矿物颗粒和有机物等土壤成分参与,在干湿冻融交替等自然物理过程作用下形成不同尺度大小的多孔单元^[69].土壤结构中最低层次是单个土壤颗粒,如粘粒、粉粒和砂粒.单个土壤颗粒在有机物的作用下可形成较小低层次的微团聚体,较小的微团聚体在生物和物理因素作用下进而形成较大高层次的团聚体.土壤团聚体对土壤肥力和生产力是非常重要的,对土壤有机碳有实际保护作用^[70].团聚体是有机碳的重要载体,有机碳的稳定性与团聚体有着密切的联系,不同粒径团聚体有机碳官能团含量不同,这主要是因为不同粒级的有机碳的分解程度不同^[71].有研究表明,土壤团聚体的大小影响土壤微生物群落,而微生物群落对土壤有机碳化学性质有显著的影响^[72].

郭素春^[58]运用核磁共振研究表明,随着团聚体的粒径逐渐减小,烷基碳和羰基碳的相对含量增加,而烷氧碳的相对含量降低,烷基碳/烷氧碳比值逐渐增高.同样,张耀方等^[6]研究表明,随着团聚体粒径减小,芳香碳和烷氧碳的相对含量减少,这表明随着团聚体粒径的减小,有机碳的分解程度不断增加,而未分解的顽固物质往往累积在小粒径团聚体当中^[73].这与前人研究的结果一致,烷基碳含量随着粒径的减小而增加,是由于在分解过程中部分烷基碳有机物质选择性保留,并在小团聚体中积累^[74-75].另外,由于烷氧碳是植物残留的主要成分^[76],而植物残留物大多聚集在大颗粒当中,因而大团聚体中烷氧碳比例高于微团聚体. M. Steffens 等^[77]研究发现,随着土壤粒径的减小,芳香碳所占的比例增加,认为是抗分解芳香碳在小粒径组分中选择性积累.郭素春^[58]研究发现,芳香碳所占的比例随着团聚体粒径的减小而降低,其原因主要是由于大团聚体中植物残体来源的木质素在分解初期的选择性保留作用,因而在不同粒径当中有机碳官能

团的变化趋势也不是绝对的.此外,不同团聚体中微生物群落不同也会导致化学结构和成分的差异. M. D. Nobili 等^[78]研究表明,酚基碳和多糖可以通过化学和生物学过程稳定地保存在更小的粘粒中,而大团聚体中真菌/细菌高于微团聚体,因而也可能导致不同粒径组分中有机碳结构的差异^[79].总之,团聚体粒径越小,土壤有机碳分解程度越高,部分抗分解物质在小团聚体中积累,分解程度高的组分,土壤有机碳化学性质趋于相近.

4 问题与展望

由于土壤有机碳化学在土壤学中具有重要意义,国内外学者对此研究异常活跃.随着国内外学者对土壤有机碳研究的不断深入,研究方法和成果都在不断地完善,研究领域也在逐步扩展.核磁共振和 Py-GC/MS 这 2 种技术在有机碳化学研究当中起到非常重要的作用.相对于传统的分析方法更为准确、方便、有效.目前,针对土壤有机碳的研究更侧重于不同的农业措施以及土地利用方式的改变,对总有机碳和组分有机碳的含量影响方向,而对土壤有机碳化学性质的研究并不完善,尤其是土壤有机碳各化学成分的研究,以及有机碳与微生物、酶等其他因子的趋同性研究,都将是未来研究的主要方向.对于土壤有机碳化学性质与团聚体稳定性之间的关系的研究较少,不同团聚体微生物群落与土壤有机碳化学之间的关系也尚未明了.另外,Py-GC/MS 作为研究土壤有机碳化学成分较为稳定的技术,在目前有关土壤有机碳化学性质研究中应用并不广泛,尤其是其与 NMR 技术联合应用,来探索土壤有机碳的化学特征方面值得进一步研究.

5 参考文献

- [1] Dinakaran J, Hanief M, Meena A, et al. The chronological advancement of soil organic carbon sequestration research: a review [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences India* 2014, 84(3): 487-504.
- [2] Bronick C J, Lal R. Soil structure and management: a review [J]. *Geoderma* 2005, 124(1): 3-22.
- [3] Leinweber P, Jandl G, Baum C, et al. Stability and composition of soil organic matter control respiration and soil enzyme activities [J]. *Soil Biology and Biochemistry* 2008, 40(6): 1496-1505.
- [4] 周莉, 李保国, 周广胜. 土壤有机碳的主导影响因子及其研究进展 [J]. *地球科学进展* 2005, 20(1): 99-105.
- [5] Dhillon G S, Gillespie A, Peak D, et al. Spectroscopic investigation of soil organic matter composition for shelter-belt agroforestry systems [J]. *Geoderma* 2017, 298: 1-13.
- [6] 张耀方, 赵世伟, 李晓晓, 等. 利用方式对灌淤土团聚体稳定性及有机碳官能团特征的影响 [J]. *水土保持学报* 2015, 29(1): 169-174.
- [7] 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.
- [8] 李婷, 赵世伟, 张扬, 等. 黄土区次生植被恢复对土壤有机碳官能团的影响 [J]. *生态学报* 2011, 31(18): 5199-5206.
- [9] Shiro Hori, Azuma Okuda. Purification of humic acid by the use of ion exchange resin [J]. *Soil Science and Plant Nutrition* 2012, 7(1): 4-4.
- [10] Krosshavn M, Kögel-Knabner I, Southon T E, et al. The influence of humus fractionation on the chemical composition of soil organic matter studied by solid-state ¹³C NMR [J]. *Journal of Soil Science* 2010, 43(3): 473-483.
- [11] 王楠, 王帅, 王青贺, 等. 同步辐射软 X-射线近边吸收谱方法研究长期施肥对黑土有机碳官能团的影响 [J]. *光谱学与光谱分析* 2012, 32(10): 2853-2857.
- [12] Mao Jingdong, Dan C, Olk, Fang Xiaowen, 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 [J]. *Geoderma* 2008, 146(1): 353-362.
- [13] 卓苏能, 文启孝. 核磁共振技术在土壤有机质研究中的应用的新进展(上) [J]. *土壤学进展* 1994, 22(5): 46-52.
- [14] 卓苏能, 文启孝. 核磁共振技术在土壤有机质研究中的应用的新进展(下) [J]. *土壤学进展* 1994, 22(6): 26-34.
- [15] 王俊美, 欧阳捷, 尚倩, 等. 土壤有机质研究中的核磁共振技术 [J]. *波谱学杂志* 2008, 25(2): 287-295.
- [16] Ussiri D A N, Johnson C E. Characterization of organic matter in a northern hardwood forest soil by ¹³C NMR spectroscopy and chemical methods [J]. *Geoderma* 2003, 111(1): 123-149.
- [17] Gregorich E G, Drury C F, Baldock J A. Changes in soil carbon under long-term maize in monoculture and legume-based rotation [J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 2001, 81(1): 21-31.
- [18] Biederbeck V O, Janzen H H, Campbell C A, et al. Labile soil organic matter as influenced by cropping practices in an arid environment [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1994, 26(12): 1647-1656.
- [19] 周萍, 潘根兴, 等. 南方典型水稻土长期试验下有机碳

- 积累机制研究Ⅳ. 颗粒有机质热裂解-气相-质谱法分子结构初步表征 [J]. 土壤学报, 2011, 48(1): 112-124.
- [20] Young I, Crawford J. Interactions and self-organization in the soil-microbe complex [J]. *Science*, 2004, 304: 1634-1637.
- [21] Martin S B. Gas chromatography: application to the study of rapid degradative reactions in solids [J]. *Journal of Chromatography A*, 1959, 2(3): 272-283.
- [22] Huang Zhiqian, Xu Zhihong, Chen Chengrong, et al. Changes in soil carbon during the establishment of a hardwood plantation in subtropical Australia [J]. *Forest Ecology and Management*, 2008, 254(1): 46-55.
- [23] 高茜, 向能军, 许永, 等. Py-GC/MS 分析技术与其在烟用中草药添加剂中的应用 [J]. *光谱实验室*, 2008, 25(5): 1015-1019.
- [24] 丛巍巍. 东北平原地区退耕还林对土壤有机碳含量和组成影响的研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2014.
- [25] Voorhees K J. Analytical pyrolysis: techniques and applications [M]. Netherlands: Elsevier Science, 2013.
- [26] Ibarra D, Rfo J C D, Gutiérrez A, et al. Chemical characterization of residual lignins from eucalypt paper pulps [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2005, 74(1): 116-122.
- [27] Jiang Tao, Kaal J, Liang Jian, et al. Composition of dissolved organic matter (DOM) from periodically submerged soils in the Three Gorges Reservoir areas as determined by elemental and optical analysis, infrared spectroscopy, pyrolysis-GC-MS and thermally assisted hydrolysis and methylation [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 603/604: 461.
- [28] Schöning I, Kögel-Knabner I. Chemical composition of young and old carbon pools throughout Cambisol and Luvisol profiles under forests [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, 38(8): 2411-2424.
- [29] Courtier-Murias D, Simpson A J, Marzadori C, et al. Unraveling the long-term stabilization mechanisms of organic materials in soils by physical fractionation and NMR spectroscopy [J]. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 2013, 171(4): 9-18.
- [30] Helgason B L, Walley F L, Germida J J. Long-term no-till management affects microbial biomass but not community composition in Canadian prairie agroecosystems [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2010, 42(12): 2192-2202.
- [31] Chen Xiaofen, Li Zhongpei, Liu Ming, et al. Microbial community and functional diversity associated with different aggregate fractions of a paddy soil fertilized with organic manure and/or NPK fertilizer for 20 years [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(2): 292-301.
- [32] Baumann K, Sanaullah M, Chabbi A, et al. Changes in litter chemistry and soil lignin signature during decomposition and stabilisation of ^{13}C labelled wheat roots in three subsoil horizons [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2013, 67: 55-61.
- [33] 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.
- [34] Eshetu B, Jandl G, Leinweber P. Compost changed soil organic matter molecular composition: a Py-GC/MS and Py-FIMS study [J]. *Compost Science and Utilization*, 2012, 20(4): 230-238.
- [35] Petersen S O, Debosz K, Schjønning P, et al. Phospholipid fatty acid profiles and C availability in wet-stable macro-aggregates from conventionally and organically farmed soils [J]. *Geoderma*, 1997, 78(3): 181-196.
- [36] Cambardella C A, Elliott E T. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 56(3): 777-783.
- [37] Besnard E, Chenu C, Balesdent J, et al. Fate of particulate organic matter in soil aggregates during cultivation [J]. *European Journal of Soil Science*, 2010, 47(4): 495-503.
- [38] Chen Jennshing, Chiu Chinyu. Characterization of soil organic matter in different particle-size fractions in humid subalpine soils by CP/MAS ^{13}C NMR [J]. *Geoderma*, 2003, 117(1): 129-141.
- [39] Quideau S A, Chadwick O A, Benesi A, et al. A direct link between forest vegetation type and soil organic matter composition [J]. *Geoderma*, 2001, 104(1): 41-60.
- [40] Martens D A, Reedy T E, Lewis D T. Soil organic carbon content and composition of 130-year crop, pasture and forest land-use managements [J]. *Global Change Biology*, 2004, 10(1): 65-78.
- [41] 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 [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2005, 33(6): 755-764.
- [42] Wang Hui, Liu Shirong, Mo Jiangming, et al. Soil organic carbon stock and chemical composition in four plantations of indigenous tree species in subtropical China [J]. *Ecological Research*, 2010, 25(6): 1071-1079.
- [43] Eviner V T, Iii F S C. Functional Matrix: a conceptual framework for predicting multiple plant effects on ecosystem processes [J]. *Annual Review of Ecology Evolution and Systematics*, 2003, 34(34): 455-485.
- [44] Beets P N, Oliver G R, Clinton P W. Soil carbon protection in podocarp/hardwood forest, and effects of conversion to

- pasture and exotic pine forest [J]. *Environmental Pollution* 2002, 116(3): S63-S73.
- [45] Jastrow J D, Miller R M, Lussenhop J. Contributions of interacting biological mechanisms to soil aggregate stabilization in restored prairie [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1998, 30(7): 905-916.
- [46] Prescott C E, Zabek L M, Staley C L, et al. Decomposition of broadleaf and needle litter in forests of British Columbia: influences of litter type, forest type, and litter mixtures [J]. *Canadian Journal of Forest Research* 2000, 30(11): 1742-1750.
- [47] Balaria A, Johnson C E, Xu Zhihong. Molecular-scale characterization of hot-water-extractable organic matter in organic horizons of a forest soil [J]. *Soil Science Society of America Journal* 2009, 73(3): 812-821.
- [48] Cao Xiaoyan, Olk D C, Chappell M, et al. Solid-state NMR analysis of soil organic matter fractions from integrated physical-chemical extraction [J]. *Soil Science Society of America Journal* 2011, 75(4): 1374-1384.
- [49] Ng E L, Patti A F, Rose M T, et al. Does the chemical nature of soil carbon drive the structure and functioning of soil microbial communities? [J]. *Soil Biology and Biochemistry* 2014, 70(2): 54-61.
- [50] Franzluebbers A J. Soil organic matter stratification ratio as an indicator of soil quality [J]. *Soil and Tillage Research*, 2002, 66(2): 95-106.
- [51] Li Zengqiang, Zhao Bingzi, Wang Qingyun, et al. Differences in chemical composition of soil organic carbon resulting from long-term fertilization strategies [J]. *Plos One*, 2015, 10(4): e0124359.
- [52] 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.
- [53] Marschner P, Kandeler E, Marschner B. Structure and function of the soil microbial community in a long-term fertilizer experiment [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2003, 35(3): 453-461.
- [54] Zhang Qichun, Wang Guanghuo, Yao Huaiying. Phospholipid fatty acid patterns of microbial communities in paddy soil under different fertilizer treatments [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 2007, 19(1): 55-59.
- [55] Zhong Wenhui, Gu Ting, Wang Wei, et al. The effects of mineral fertilizer and organic manure on soil microbial community and diversity [J]. *Plant and Soil*, 2010, 326(1/2): 511-522.
- [56] Falsaperla P, Motta S, Succi S. Short-term effects of organic and inorganic fertilizers on soil microbial community structure and function [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2013, 49(6): 723-733.
- [57] Luo Zhongkui, Wang Enli, Smith C. Fresh carbon input differentially impacts soil carbon decomposition across natural and managed systems [J]. *Ecology*, 2016, 96(10): 2806-2813.
- [58] 郭素春. 有机无机肥长期施用对潮土有机质结构组成的影响 [D]. 南京: 南京农业大学, 2013.
- [59] 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*, 2009, 68(3): 809-816.
- [60] Wang Qiujuan, Huang Qiwei, Zhang Li, et al. The effects of compost in a rice-wheat cropping system on aggregate size, carbon and nitrogen content of the size-density fraction and chemical composition of soil organic matter, as shown by ^{13}C CP NMR spectroscopy [J]. *Soil Use and Management* 2012, 28(3): 337-346.
- [61] Zhang Jianchao, Zhang Li, Wang Ping, et al. The role of non-crystalline Fe in the increase of SOC after long-term organic manure application to the red soil of southern China [J]. *European Journal of Soil Science*, 2013, 64(6): 797-804.
- [62] Zhang Jinjing, Dou Sen, Song Xiangyun. 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 [J]. *European Journal of Soil Science*, 2010, 60(6): 966-973.
- [63] 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.
- [64] 周萍, 潘根兴, 等. 3种南方典型水稻土长期试验下有机碳积累机制研究Ⅲ: 2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.
- [65] 尉庆丰, 邹美娥. 土壤多糖与结构的稳定性 [J]. *中国农业科学*, 1993, 26(5): 7-13.
- [66] Hofmann A, Heim A, Giocchini P, et al. Mineral fertilization did not affect decay of old lignin and SOC in a ^{13}C -labeled arable soil over 36 years [J]. *Biogeosciences and Discussions* 2009, 6(1): 1657-1675.
- [67] 刘宁, 何红波, 解宏图, 等. 土壤中木质素的研究进展 [J]. *土壤通报* 2011, 42(4): 991-996.
- [68] 宋祥云. 作物源碳的土壤固定机制: 4种土壤培养实验研究 [D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
- [69] 李鉴霖, 江长胜, 郝庆菊. 土地利用方式对缙云山土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响 [J]. *环境科学*, 2014, 35(12): 4695-4704.
- [70] Tisdall J M, Oades J M. Organic matter and water-stable aggregates in soils [J]. *European Journal of Soil Science*,

- 1982, 33(2): 141-163.
- [71] 郭素春, 郝红艳, 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.
- [72] Ranjard L, Poly F, Combrisson J, et al. Heterogeneous cell density and genetic structure of bacterial pools associated with various soil microenvironments as determined by enumeration and DNA fingerprinting approach (RISA) [J]. Microbial Ecology, 2000, 39(4): 263-272.
- [73] Shiau Y J, Chen J S, Chung T L, et al. ^{13}C NMR spectroscopy characterization of particle-size fractionated soil organic carbon in subalpine forest and grassland ecosystems [J]. Botanical Studies, 2017, 58(1): 23.
- [74] 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.
- [75] 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 [J]. 中国农业科学, 2008, 41(4): 1083-1088.
- [76] Kögel-Knabner I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter [J]. Cheminform, 2002, 34(2): 139-162.
- [77] Steffens M, Kölbl A, Schörk 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: 63-81.
- [78] Nobili M D, Contin M, Mahieu N, et al. Assessment of chemical and biochemical stabilization of organic C in soils from the long-term experiments at Rothamsted (UK) [J]. Waste Management, 2008, 28(4): 723-733.
- [79] Schutter M E, Dick R P. Microbial community profiles and activities among aggregates of winter fallow and cover-cropped soil [J]. Soil Science Society of America Journal, 2002, 66: 142-153.

Research of Chemistry in Soil Organic Carbon and the Application of NMR and Py-GC/MS

ZHAO Yuhao^{1,2}, ZHANG Qingzhong², HAN Shuo², ZHANG Yanjie¹, WANG Yidong³, LOU Yilai^{2*}, LU Shunbao^{1*}
 (1. College of Life Sciences, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;
 2. Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;
 3. Key Laboratory of Water Resources and Environment in Tianjin, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Soil organic carbon characterizes soil quality and productivity. In the view of chemistry, chemistry of organic carbon involves both chemical structure and chemical composition. In this paper, chemical properties of soil organic carbon are taken as the research object. In short, it is summarized that the main research methods about chemical structure and function involve in soil organic carbon as well as the impact of human factors and natural factors on the chemical properties of organic carbon. Furthermore, the previous-research deficiencies are summarized and future research directions on chemistry of soil organic carbon are put forward in order to provide a reference for the further research on carbon cycle of soil ecosystem.

Key words: soil organic carbon; chemical composition; functional groups; NMR; Py-GC/MS

(责任编辑: 刘显亮)