红壤侵蚀区芒萁对土壤可溶性有机质光谱特征的影响

张 浩 吕茂奎 谢锦升*

湿润亚热带山地生态国家重点实验室培育基地, 福州 350007; 福建师范大学地理科学学院, 福州 350007

摘 要 可溶性有机质(DOM)是森林生态系统能量循环的主要载体, 在碳循环过程中发挥着重要的作用。为了深入了解植被恢复后土壤DOM的变化和结构特征, 在典型红壤侵蚀区福建省龙岩市汀县河田镇选取不同恢复年限的马尾松(*Pinus massoniana*)林为研究对象, 利用光学技术对比分析了不同恢复年限(0年, 13年, 31年)马尾松林保留芒萁(*Dicranopteris dichotoma*)覆盖地、去除芒萁覆盖地和林下裸地土壤DOM光谱特征。结果表明: 未治理地(Y0)、恢复13年(Y13)和恢复31年(Y31)马尾松林芒萁覆盖地土壤可溶性有机碳(DOC)含量分别是林下裸地的7.61倍、4.83倍和5.47倍, 去除芒萁一年后, 土壤DOC的含量显著下降, 但仍分别是林下裸地的1.84倍、4.12倍和4.73倍; 芒萁覆盖地土壤DOM的芳香化指数(AI)和腐殖化指数(HIX)均显著高于林下裸地, 而波长在250 nm和365 nm处的紫外可见光光度值之比($E_2:E_3$)的趋势与之相反, 去除芒萁一年后, AI和HIX降低显著, 表明芒萁覆盖地土壤DOM腐殖化和芳香化程度更高, 分子量更大; 林下裸地DOM红外光谱中特征峰明显不如林下芒萁覆盖地丰富, 其含有更多的羟基、羧酸类, 以及碳水化合物中的烷氧基等结构简单、易迁移的物质, 去除芒萁一年后, DOM红外光谱特征峰无明显变化, 表明芒萁是土壤DOM数量和结构的主要影响因素, 而这种影响是一个长期缓慢的过程。从DOM光谱分析结果可知, 芒萁覆盖下土壤DOM的分子量更大, 结构更复杂, 易于被土壤胶粒吸附, 维持其化学稳定, 利于土壤有机碳积累。由此可见, 芒萁在土壤有机碳积累过程中具有积极的作用。

关键词 植被恢复; 土壤可溶性有机质; 光谱学特征

引用格式: 张浩, 吕茂奎, 谢锦升 (2017). 红壤侵蚀区芒萁对土壤可溶性有机质光谱特征的影响. 植物生态学报, 41, 862–871. doi: 10.17521/cjpe.2016.0363

Effect of *Dicranopteris dichotoma* on spectroscopic characteristic of dissolved organic matter in red soil erosion area

ZHANG Hao, Lyu Mao-Kui, and XIE Jin-Sheng*

Cultivation Base of State Key Laboratory of Humid Subtropical Mountain Ecology, Fuzhou 350007, China; and School of Geographical Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China

Abstract

Aims Dissolved organic matter (DOM) is the most active component of organic matters in soils, and plays an important role in carbon cycles. It is a mixed organic compound with varying molecular sizes and weights. We aimed to explore the impacts of *Dicranopteris dichotoma* coverage on quantity and structure of DOM after vegetation restoration in severely eroded red soil region.

Methods A typical sequence of vegetation restoration (Y0, without ecological restoration; Y13, ecological restoration for 13 years; Y31, ecological restoration for 31 years) was selected as the research object in Hetian Town, Changting County, Fujian Province, China. At each experimental site, soils were subject to three treatments—NRd, not removed *D. dichotoma*; Rd, removed *D. dichotoma*; and CK, control, and the effects of *D. dichotoma* on the spectral characteristics of DOM were evaluated.

Important findings The results indicated that the quantity of soil DOC under NRd treatment of the Y0, Y13 and Y31 was 7.61, 4.83, and 5.47 times higher than their CK treatment, respectively. The Rd treatment had significantly lower DOC than that under NRd treatments, and it was 1.84, 4.12, and 4.73 times higher than their CK treatments, respectively. Thus the *D. dichotoma* had exerted significant effects on the quantity of soil DOM. The Aromaticity index (AI), emission fluorescence spectrum humification index (HIX_{em}) and synchronous fluorescence spectrum humification index (HIX_{syn}) of DOM under the NRd treatment were significantly higher than those of the CK treatments in Y13 and Y31, respectively. However, the ratio of ultraviolet-visible light absorption

收稿日期Received: 2016-11-28 接受日期Accepted: 2017-05-31

* 通信作者Author for correspondence (E-mail: jshxie@163.com)

photometric quantity at 250 nm wavelength to ultraviolet-visible light absorption photometric quantity at 365 nm wavelength ($E_2:E_3$) had an opposite trend. It showed that the DOM structure in soils covered by *D. dichotoma* contained more aromatic nucleus and had higher aromaticity and humification, and DOM molecular was larger. In addition, the *AI* and humification index (*HLX*) of DOM under the Rd treatment was significantly decreased compared with the NRd treatment. Similar results were observed by analysis of emission and synchronous fluorescence spectrum, and by the Fourier infrared transmission spectrum analysis. These results suggest that *D. dichotoma* had positive impacts on the complexity of DOM structure, but it was a long and slow process. The DOM spectral analysis showed that the soil DOM covered by *D. dichotoma* had a stable and complex structure and was easily adsorbed by soil colloid. As a result, *Dicranopteris dichotoma* had a positive effect on the accumulation of soil organic carbon.

Key words vegetation restoration; dissolved organic matter; spectroscopic characteristic

Citation: Zhang H, Lyu MK, Xie JS (2017). Effect of *Dicranopteris dichotoma* on spectroscopic characteristic of dissolved organic matter in red soil erosion area. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 41, 862–871. doi: 10.17521/cjpe.2016.0363

可溶性有机质(DOM)是指能够通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 筛孔且溶于水、酸或碱溶液的不同分子大小和有机结构的混合物(Michalzik & Matzner, 1999; 杨玉盛等, 2003)。它不仅影响着森林生态系统的能量交换, 而且直接参与生物地球化学循环, 尤其在全球碳循环过程中担当着重要角色(Kalbitz *et al.*, 2007)。由于DOM在土壤有机质中的比例很小($<2\%$) (Andreasson *et al.*, 2009), 在过去的碳循环研究中常被忽略, 但因其动态变化可以灵敏地反映土壤有机碳循环与平衡趋势(焦坤和李忠佩, 2005), 故而在森林生态系统中, DOM的来源、通量和迁移特征及其对土壤有机质的贡献受到重点关注(Schwendenmann & Veldkamp, 2005; Chang *et al.*, 2007; Fujii *et al.*, 2009; Carter *et al.*, 2012), 如一些研究表明DOM对陆地生态系统的净生产力贡献高达 $11\%–17\%$ (Gielen *et al.*, 2011), $20\%–50\%$ 的森林土壤有机质可能来自DOM (Kalbitz & Kaiser, 2008), 在湿润的气候条件下, DOM对深层土壤有机质的贡献可能更大(Mccarthy, 2005), 但是林下植被对土壤DOM结构特征的影响仍不清楚。南方红壤侵蚀区植被恢复后, 林下分布着大片芒萁(*Dicranopteris dichotoma*)群落, 那么芒萁对土壤DOM结构特征影响如何? 随着植被恢复, 在土壤有机碳积累过程中芒萁担任何种角色? 目前对之尚不清楚。

目前关于DOM结构特征的研究采用的手段主要是光学技术, 其简单易操作, 不会对样品产生破坏, 而且分析高效, 分析结果所含信息丰富, 因此在DOM微观结构的研究中得到了广泛的应用。最为常用的就是紫外可见分光光谱和荧光光谱分析技术, 另外, 还有很多研究利用傅里叶变换红外光谱测定

DOM的特征官能团, 更为详细地表征其结构特性(周江敏等, 2004; Carter *et al.*, 2012; 刘翥等, 2015)。

鉴于此, 本研究在典型红壤侵蚀区福建省龙岩市长汀县河田镇选取不同恢复年限(0年, 13年, 31年)的马尾松林为研究对象, 利用光学技术, 通过对比分析不同恢复年限马尾松林保留芒萁覆盖地、去除芒萁覆盖地和林下裸地土壤DOM光谱特征, 旨在分析植被恢复过程中林下植被芒萁对土壤DOM结构特征的影响, 揭示其在土壤有机碳积累过程中担任的角色, 为进一步理解植被恢复过程中土壤有机碳积累的机制提供科学依据。

1 材料和方法

1.1 研究区和试验地概况

研究区位于福建省龙岩市长汀县河田镇($116.30^{\circ}–116.52^{\circ}\text{E}$, $25.55^{\circ}–25.80^{\circ}\text{N}$), 该区地处福建省西南部, 属中亚热带季风气候, 年降水量 $1\ 737\ \text{mm}$, 年蒸发量 $1\ 403\ \text{mm}$, 年平均气温 $17.5–18.8\ ^{\circ}\text{C}$, 平均无霜期260天, 年平均日照时间为 $1\ 924.6\ \text{h}$, $\geq 10\ ^{\circ}\text{C}$ 积温为 $4\ 100–4\ 650\ ^{\circ}\text{C}$ 。该区属于河谷盆地, 四周被低山高丘环抱, 海拔在 $300–500\ \text{m}$ 之间。该区原有地带性植被(常绿阔叶林)基本被破坏殆尽, 现有植被主要以马尾松次生林和人工林为主, 林下植被以芒萁为主。该区土壤为燕山运动早期形成的中粗粒花岗岩发育的红壤, 可蚀性高, 花岗岩风化壳深厚, 结构松散, 降雨侵蚀严重, 加之历史上该区植被破坏严重, 使河田镇成为全国水土流失极为严重的区域, 许多地方表土层丧失殆尽, 植被恢复困难。

采用时空代换方案, 在红壤典型侵蚀区福建省龙岩市长汀县河田镇选择土壤母岩均为花岗岩的未

治理地、恢复13年和31年的马尾松林地(表1)组成植被恢复年限序列。恢复13年和31年的马尾松林地治理前均为表土层土壤流失殆尽,心土层出露,本底条件与未治理地基本一致。

1.2 样地调查和样品采集处理

于2014年8月上旬,在每个林地设置3种处理:保留芒萁覆盖、去除芒萁覆盖以及与之毗邻的林下未生长芒萁的裸露地。设置3个20 m × 20 m的标准样地,每个标准样地分成4个10 m × 10 m的亚样方,随机选取一个亚样方作为保留芒萁覆盖处理,1个亚样方作为去除芒萁覆盖处理,与之毗邻的林下裸地作为对照处理,其面积和形状依每个样地实际裸露情况确定,面积不少于100 m²。在去除芒萁一年后,即2015年8月中旬,用取土钻(内径为5 cm)在每个处理样地内取0–10 cm土层的土壤,按S型随机多点(15个点)取样并混合。取回的部分新鲜土样在实验室拣去石砾、植物根系和大于2 mm的碎屑,风干后过0.149 mm土壤筛,存于密闭自封袋中,用于土壤理化性质和土壤有机碳的测定。剩余的新鲜土样过2 mm土壤筛,冷冻于–4 °C冰箱中,用于土壤DOM的浸提。

1.3 实验方法

土壤理化性质测定:土壤有机碳(SOC)和土壤

全氮(TN)采用碳氮元素分析仪(Vario EL Max CN, Elementar Analysensystem GmbH, Langensfeld, Germany)测定, pH值使用CHN868型pH计(CHN868, Thermom, Orion, USA)测定。

土壤DOM浸提:样品DOM采用水浸提法(Wu *et al.*, 2010),取10 g鲜土于50 mL离心管中,加入去离子水40 mL (水土比4:1, V:W),振荡30 min (260 r·min⁻¹),离心10 min (4 000 r·min⁻¹)后,用0.45 μm滤膜过滤,滤液用于DOC测定。

DOC浓度测定:采用岛津TOC-V CPH有机碳分析仪(TOC-V CPH, Shimadzu, Japan)测定样品DOC浓度。

土壤DOM紫外光谱测定:用紫外可见分光光度计(UV-2450, Shimadzu, Kyoto, Japan)测定波长为250、254和365 nm处的吸光值。

土壤DOM荧光光谱测定:荧光光谱使用日立F7000仪器(F7000, Hitachi, Tokyo, Japan)进行测定,激发和发射光栅狭缝宽度都为10 nm,扫描速度1 200 nm·min⁻¹,激发波长254 nm,荧光发射光谱波长范围300–480 nm,荧光同步光谱波长范围250–500 nm。

为了提高灵敏度,紫外可见分光光度计吸收值测定和荧光光谱扫描前,待测液均用2 mol·L⁻¹ HCl将其pH值调至2。

表1 样地基本概况(平均值±标准偏差)

Table 1 The basic background characteristics of sample plot (mean ± SD)

因子 Factor	林分类型 Stand type								
	Y0			Y13			Y31		
	NRd	Rd	CK	NRd	Rd	CK	NRd	Rd	CK
治理历史 Management process	土壤侵蚀严重 Suffer from serious soil erosion			从2002年开始治理 Ecological restoration since from 2002			从1984年开始治理 Ecological restoration since from 1984		
优势种 Dominant species	马尾松, 芒萁 <i>Pinus massoniana</i> , <i>Dicranopteris dichotoma</i>			马尾松, 芒萁 <i>Pinus massoniana</i> , <i>Dicranopteris dichotoma</i>			马尾松, 芒萁 <i>Pinus massoniana</i> , <i>Dicranopteris dichotoma</i>		
平均树高 Average height of trees (m)	2			7			13.7		
平均胸径 Average diameter at breast height (cm)	3.1			7.4			14		
植株密度 Plant density (stems·hm ⁻²)	1 741			3 341			1 433		
芒萁覆盖度 Coverage of <i>Dicranopteris dichotoma</i> (%)	15			90			85		
坡度 Slope (°)	19			8			11		
土壤有机碳 Soil organic carbon (g·kg ⁻¹)	6.37 ± 0.12	3.42 ± 0.01	1.60 ± 0.14	10.16 ± 1.47	11.30 ± 1.28	8.09 ± 0.52	14.33 ± 4.78	14.23 ± 1.94	5.32 ± 0.54
总氮 Total nitrogen (g·kg ⁻¹)	0.61 ± 0.02	0.52 ± 0.19	0.26 ± 0.07	0.74 ± 0.04	0.66 ± 0.01	0.48 ± 0.09	0.91 ± 0.25	0.81 ± 0.02	0.36 ± 0.16
pH	4.37 ± 0.07	4.58 ± 4.58	4.67 ± 0.07	4.19 ± 0.07	4.39 ± 0.07	4.50 ± 0.04	4.24 ± 0.06	4.44 ± 0.03	4.69 ± 0.14

CK, 林下裸地; NRd, 芒萁覆盖地; Rd, 去除芒萁覆盖地。Y0, 未治理地; Y13, 恢复13年马尾松林地; Y31, 恢复31年马尾松林地。
CK, control; NRd, not removed *Dicranopteris dichotoma*; Rd, removed *D. dichotoma*. Y0, without ecological restoration; Y13, ecological restoration for 13 years; Y31, ecological restoration for 31 years.

土壤DOM红外光谱测定: 用FTIR光谱仪(Nicolet Magna FTIR 550, Thermo, Waltham, USA)测定红外光谱, 将1 mg冷冻干燥的土壤DOM样品与400 mg干燥的KBr(光谱纯)磨细混匀, 在10 t·cm⁻²压强下压成薄片并维持1 min, 测定并记录其光谱, 波谱扫描范围为4 000–400 cm⁻¹。

1.4 计算方法和数据处理

使用UV-2450(岛津)紫外可见分光光度计检测待测液在波长254 nm处的吸收值来表征其芳香化程度(Akagi *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2010), 即芳香化指数(AI)。

E₂:E₃值表征待测样中DOM平均分子量的大小, 该值越大表明平均分子量越小, 计算公式为 $E_2:E_3 = UV_{250}:UV_{365}$ (Peuravuori & Pihlaja, 1997)。

荧光发射光谱中Σ435–480 nm区域与Σ300–345 nm区域的峰面积比值被称为荧光发射光谱腐殖化指数(HIX_{em}), 荧光同步光谱波长460与345 nm处荧光强度的比值被称为荧光同步光谱腐殖化指数(HIX_{syn})(Kalbitz *et al.*, 1999)。

所有数据通过软件Excel 2013进行统计处理, 利用软件SPSS 19.0进行方差分析和皮尔逊相关分析, 相关图表全部用Origin 9.0软件完成。

2 结果和分析

2.1 马尾松林土壤DOM的数量特征

本研究采用土壤可溶性有机碳(DOC)的含量来表征土壤中DOM的数量。Y0、Y13、Y31马尾松林芒萁覆盖地土壤DOC含量分别是林下裸地的7.61倍、4.83倍、5.47倍(图1A), 去除芒萁一年后, 土壤DOC的含量显著下降, 分别是林下裸地的1.84倍、4.12倍、4.73倍($p < 0.05$), 表明芒萁对土壤DOM数量有显著影响。

DOC在土壤总有机碳(SOC)中分配比例的变化趋势同土壤DOC含量的变化基本相同(图1B), Y0马尾松林林下裸地显著低于芒萁覆盖地($p < 0.05$), 而去除芒萁处理一年后其比例已经和林下裸地没有明显差异, 同样, Y13和Y31保留芒萁处理的DOC占SOC的比例均显著高于林下裸地, 且去除芒萁处理一年后其比例已经显著降低, 但仍显著高于林下裸地($p < 0.05$), 显然, 芒萁覆盖增加了DOC在SOC中的分配比例。

2.2 马尾松林土壤DOM的紫外光谱特征

Y0马尾松林林下裸地土壤DOM的AI显著小于芒萁覆盖地($p < 0.05$), 去除芒萁一年后, 已和林下裸地无差异(图2A); 同样, Y13和Y31马尾松林林下

图1 土壤可溶性有机质(DOM)数量变化(平均值±标准偏差)。不同小写字母表示同一恢复年限不同处理间各指标间差异显著($p < 0.05$); 不同大写字母表示同一处理不同恢复年限间各指标间差异显著($p < 0.05$)。CK, 林下裸地; NRd, 芒萁覆盖地; Rd, 去除芒萁覆盖地。Y0, 未治理地; Y13, 恢复13年马尾松林地; Y31, 恢复31年马尾松林地。

Fig. 1 Variation of the quantity of soil dissolved organic matter (DOM) (mean ± SD). Different lowercase letters stand for the significant difference between different experimental treatments in the same vegetation restoration years ($p < 0.05$). Different capitals stand for the significant difference between the different vegetation restoration years in the same experimental treatment ($p < 0.05$). CK, control; NRd, not removed *Dicranopteris dichotoma*; Rd, removed *D. dichotoma*. Y0, without ecological restoration; Y13, ecological restoration for 13 years; Y31, ecological restoration for 31 years.

裸地土壤DOM的AI值均显著低于芒萁覆盖地,且去除芒萁一年后,其AI值显著降低,但仍显著高于林下裸地($p < 0.05$),这些结果表明,去除芒萁后土壤DOM的腐殖化程度逐渐接近林下裸地,证明芒萁对维持土壤DOM的芳香化程度具有明显作用,而且随着马尾松林恢复年限增加,芒萁覆盖地土壤DOM的芳香化程度显著增加,而林下裸地没有明显差异,表明芒萁是控制土壤DOM腐殖化程度的主要因素。

Y0马尾松林林下裸地 $E_2:E_3$ 明显高于芒萁覆盖地,且去除芒萁一年后 $E_2:E_3$ 也显著升高,有接近林下裸地的趋势,但仍明显低于林下裸地($p < 0.05$) (图2B)。同样, Y13和Y31马尾松林林下裸地 $E_2:E_3$ 明显高于芒萁覆盖地,但去除芒萁一年后 $E_2:E_3$ 与芒萁覆盖地无差异,以上结果表明芒萁覆盖地土壤DOM平均分子量明显大于林下裸地。另外, Y13和Y31马尾松林芒萁覆盖地土壤 $E_2:E_3$ 显著低于Y0 ($p < 0.05$),而这种差异在去除芒萁和林下裸地处理上表现尤为显著,这意味着芒萁是影响土壤DOM分子量大小的主要因素。

2.3 马尾松林土壤DOM的荧光光谱特征

不同恢复年限马尾松林不同处理下的土壤DOM

荧光发射光谱峰型图相似(图3),但特征峰荧光强度差异明显,特别是不同恢复年限的马尾松林林下植被芒萁被去除一年后,土壤DOM各基团在对应波长上荧光强度明显降低,意味着去除芒萁后土壤DOM结构中荧光基团在减少。Y0和Y13马尾松林芒萁覆盖地、去除芒萁地、林下裸地的土壤DOM的波峰对应的波长主要集中在340–355 nm之间,未见明显的波峰位移显现,而Y31马尾松林林下植被的不同处理引起了土壤DOM波峰的明显位移,芒萁覆盖地DOM的波峰位于发射荧光光谱波长(λ_{em}) = 408 nm处,而林下裸地的波峰位于 λ_{em} = 353 nm处,去除芒萁一年后,DOM的波峰位于 λ_{em} = 402 nm处,这意味着芒萁覆盖地土壤DOM分子内的共轭体系更多。另外, Y31马尾松林土壤DOM荧光光谱波峰位移明显, Y0和Y13马尾松林却未发现土壤DOM荧光光谱波峰明显位移,表明芒萁覆盖对DOM分子结构的影响是一个长期缓慢的过程。

不同恢复年限的马尾松林在不同处理下的土壤DOM荧光同步光谱峰型图相似(图4),但不同恢复年限、不同处理间特征峰出现的位置大致相同,相对峰面积却不同。土壤DOM荧光同步光谱特征峰中:同步荧光光谱波长(λ_{syn})在280–290 nm处表

图2 土壤可溶性有机质(DOM)的紫外光谱特征(平均值 $\pm$ 标准偏差)。不同小写字母表示同一恢复年限不同处理间各指标间差异显著($p < 0.05$)。CK, 林下裸地; NRd, 芒萁覆盖地; Rd, 去除芒萁覆盖地。Y0, 未治理地; Y13, 恢复13年马尾松林地; Y31, 恢复31年马尾松林地。 $E_2:E_3$, 波长在250 nm和365 nm处的紫外可见光光度值之比。

Fig. 2 Characteristics of soil dissolved organic matter (DOM) ultraviolet spectrum (mean $\pm$ SD). Different lowercase letters stand for the significant difference between different experimental treatments in the same vegetation restoration years ($p < 0.05$). CK, control; NRd, not removed *Dicranopteris dichotoma*; Rd, removed *D. dichotoma*. Y0, without ecological restoration; Y13, ecological restoration for 13 years; Y31, ecological restoration for 31 years. $E_2:E_3$, the ratio of ultraviolet-visible light absorption photometric quantity at 250 nm wavelength to ultraviolet-visible light absorption photometric quantity at 365 nm wavelength.

图3 土壤可溶性有机质(DOM)荧光发射光谱特征。CK, 林下裸地; NRd, 芒萁覆盖地; Rd, 去除芒萁覆盖地。Y0, 未治理地; Y13, 恢复13年马尾松林地; Y31, 恢复31年马尾松林地。 λ_{em} , 发射荧光光谱波长。

Fig. 3 Characteristics of dissolved organic matter (DOM) emission fluorescence spectrum. CK, control; NRd, not removed *Dicranopteris dichotoma*; Rd, removed *D. dichotoma*. Y0, without ecological restoration; Y13, ecological restoration for 13 years; Y31, ecological restoration for 31 years. λ_{em} , emission fluorescence spectrum wavelength.

图4 土壤可溶性有机质(DOM)的荧光同步光谱特征。CK, 林下裸地; NRd, 芒萁覆盖地; Rd, 去除芒萁覆盖地。Y0, 未治理地; Y13, 恢复13年马尾松林地; Y31, 恢复31年马尾松林地。 λ_{syn} , 同步荧光光谱波长。

Fig. 4 Characteristics of dissolved organic matter (DOM) synchronization fluorescence spectrum. CK, control; NRd, not removed *Dicranopteris dichotoma*; Rd, removed *Dicranopteris dichotoma*. Y0, without ecological restoration; Y13, ecological restoration for 13 years; Y31, ecological restoration for 31 years. λ_{syn} , synchronous fluorescence spectrum wavelength.

征DOM分子中的蛋白质基团(如芳香氨基酸), 在 375–385 nm处表征DOM分子中的芳香性脂肪基团, 在450–490 nm处表征DOM分子中的木质素基团,

而各类峰的相对面积大小表征分子个基团含量的多少(刘翥等, 2015)。Y0马尾松林芒萁覆盖地土壤DOM荧光同步光谱在 $\lambda_{syn} = 285$ nm附近的相对峰面

积明显大于林下裸地, 去除芒萁一年后, 该区的相对峰面积与裸地基本相同; 同样, Y13马尾松林芒萁覆盖地土壤DOM荧光同步光谱在 λ_{syn} 为 285、381和 453 nm附近的相对峰面积均大于林下裸地, 去除芒萁一年后, 在 $\lambda_{\text{syn}} = 285$ nm附近的峰面积明显减小, 但仍大于林下裸地, 而 λ_{syn} 为381和453 nm附近的相对峰面积与林下裸地几乎无差别, 但仍大于林下裸地; Y31马尾松林与之相似, 芒萁覆盖地土壤DOM在 λ_{syn} 为285、379和453 nm附近的相对峰面积均大于林下裸地, 去除芒萁一年后, 该区对应特征峰面积均有明显的减小趋势, 但仍大于林下裸地, 这表明芒萁对土壤中DOM分子内的蛋白质基团、芳香性脂肪酸基团和木质素基团的维持有重要的作用, 并且在Y0马尾松林这种不稳定的生态系统中这种作用表现得更为明显。图4还表明, 随着恢复年限的不断增加, 土壤DOM的特征峰在不断增加, 芒萁覆盖地表现尤为明显, 说明芒萁是影响土壤DOM分子复杂程度的主要因素。

Y0马尾松林林下裸地土壤DOM的 HIX_{em} 和 HIX_{syn} 均显著低于芒萁覆盖地($p < 0.05$), 去除芒萁一年后, 土壤的 HIX_{em} 无明显变化, 但仍显著高于

林下裸地($p < 0.05$), 而 HIX_{syn} 显著低于芒萁覆盖地($p < 0.05$), 与林下裸地接近(图5); Y13马尾松林下裸地土壤DOM的 HIX_{em} 和 HIX_{syn} 均显著低于芒萁覆盖地($p < 0.05$), 去除芒萁一年后, HIX_{em} 和 HIX_{syn} 变化不明显, 却仍显著高于林下裸地($p < 0.05$); Y31马尾松林下裸地土壤DOM的 HIX_{em} 和 HIX_{syn} 显著低于芒萁覆盖地($p < 0.05$), 去除芒萁一年后, 土壤DOM的 HIX_{em} 接近林下裸地的趋势明显, HIX_{syn} 显著降低, 但仍明显高于林下裸地($p < 0.05$), 显然, 芒萁覆盖地土壤DOM分子腐殖化程度更高, 分子结构更复杂, 去除芒萁一年后, 土壤DOM分子的腐殖化程度均有不同程度的降低, 这意味着芒萁对土壤DOM腐殖化程度的维持有深刻影响, 并且这个影响过程是一个长期缓慢的过程。

2.4 马尾松林土壤DOM的红外光谱特征

土壤DOM存在5类特征峰: $4\ 000\text{--}3\ 000\text{ cm}^{-1}$ (与氢键键合的 —COOH 、醇、苯酚中的 —OH 伸缩振动吸收峰)、 $1\ 625\text{--}1\ 690\text{ cm}^{-1}$ (苯环、烯烃类和分子间或分子内形成氢键的羧酸中 —C=O 的伸缩振动峰)、 $1\ 600\text{--}1\ 425\text{ cm}^{-1}$ (苯环上 C=C 骨架振动)、 $1\ 000\text{--}1\ 250\text{ cm}^{-1}$ (多糖类、醇类、羧酸类及脂类

图5 土壤可溶性有机质(DOM)的荧光光谱特征(平均值 $\pm$ 标准偏差)。不同小写字母表示同一恢复年限不同处理间各指标间差异显著($p < 0.05$)。CK, 林下裸地; NRd, 芒萁覆盖地; Rd, 去除芒萁覆盖地。Y0, 未治理地; Y13, 恢复13年马尾松林地; Y31, 恢复31年马尾松林地。 HIX_{em} , 发射荧光光谱腐殖化指数; HIX_{syn} , 同步荧光光谱腐殖化指数。

Fig. 5 Characteristics of dissolved organic matter (DOM) fluorescence spectrum (mean $\pm$ SD). Different lowercase letters stand for the significant difference between different experimental treatments in the same vegetation restoration years ($p < 0.05$). CK, control; NRd, not removed *Dicranopteris dichotoma*; Rd, removed *D. dichotoma*. Y0, without ecological restoration; Y13, ecological restoration for 13 years; Y31, ecological restoration for 31 years. HIX_{em} , emission fluorescence spectrum humification index; HIX_{syn} , synchronous fluorescence spectrum humification index.

—C—O—伸缩振动吸收峰)、460–680 cm^{-1} (苯环上—C—H面外弯曲振动吸收峰)(占新华等, 2007; 肖彦春和窦森, 2008)。Y0马尾松林芒萁覆盖地土壤DOM红外光谱图在3 250–3 750 cm^{-1} 和1 000–1 250 cm^{-1} 均存在一个强而宽的吸收峰(图6), 前者表明与氢键键合的—COOH、醇、苯酚中的一OH的存在, 后者表明多糖类、醇类、羧酸类及脂类—C—O—的存在, 这类羟基和—C—O主要来源于DOM中纤维素、糖类及淀粉等碳水化合物, 另外还有1 625–1 690 cm^{-1} 和460–680 cm^{-1} 两个弱而窄的吸收峰以及1 600–1 425 cm^{-1} 的弱吸收峰证实了芳香类物质的存在, 其中特征峰3 546 cm^{-1} 和3 409 cm^{-1} 的N—H伸缩振动以及1 687 cm^{-1} 的N—H的弯曲振动, 证明酰胺类物质的存在, 然而林下裸地土壤DOM的特征峰明显没有芒萁覆盖地的丰富, 它仅有3 250–3 750 cm^{-1} 和1 000–1 250 cm^{-1} 以及460–680 cm^{-1} 这几个弱而窄的吸收峰, 并且吸收比例也明显弱于芒萁覆盖地, 去除芒萁一年后, 土壤DOM的红外光谱特征峰与芒萁覆盖地差异不明显, 但有接近CK的趋势; Y31马尾松林土壤DOM红外光谱特征与Y0年相同, 林下裸地红外光谱特征峰明显没有芒萁覆盖地土壤DOM的丰富, 并且吸收比例也要明显低于芒萁覆盖地, 去除芒萁一年后, 土壤DOM红外光谱

特征峰与芒萁覆盖地差异不明显, 但有接近林下裸地的趋势; 特别的是, Y13马尾松林处理之间土壤DOM红外光谱的变化趋势并不明显, 芒萁覆盖地、去除芒萁地和林下裸地土壤DOM光谱上的特征峰型基本相似, 吸收比例也基本相同, 这可能与Y13马尾松林处于壮年期, 林分密度大, 林下即使无芒萁覆盖也可获得相当数量和质量的DOM有关。由此可见, 林下裸地土壤DOM较芒萁覆盖地含有更多羟基、羧酸类以及碳水化合物等结构简单且易迁移的物质, 去除芒萁一年后, 与芒萁覆盖地之间差异不明显, 这也意味着芒萁可以保持DOM分子的复杂程度, 维持其稳定性, 但这种影响作用可能是一个长期缓慢的过程。

3 讨论

近期的研究发现, 新近凋落物和土壤腐殖质分解以及土壤根系周转及其分泌物和微生物代谢产物是土壤DOM的主要来源(Chang *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2010; 刘翥等, 2015), 而本研究中马尾松林下裸地立地条件极差, 其凋落物数量、根系周转速度和分泌物数量以及土壤微生物代谢产物远没有林下芒萁覆盖地丰富(Xie *et al.*, 2013; 张浩等, 2016), 造成不同恢复年限马尾松林下芒萁覆盖地土壤DOM数量显著高于林下裸地($p < 0.05$), 去除芒萁覆盖一年后, 土壤DOM数量降低明显, 说明了林下芒萁是影响土壤DOM数量的主要因素。与林下裸地相比, 芒萁覆盖下的土壤, 凋落物输入的数量和种类更为丰富, 并且土壤中遍布芒萁的根系, 能够产生大量的根系分泌物和根系脱落物, 此类活性有机碳恰好是微生物生命活动的主要能量源(Zhao *et al.*, 2012; 张浩等, 2016), 而微生物正常生命活动会产生大量微生物代谢产物。林下芒萁覆盖地土壤DOM在SOC中的分配比例明显高于林下裸地, 且芒萁去除一年后, 该比例明显下降, 而DOM作为土壤微生物可直接分解利用的主要碳源, 其在土壤有机碳中所占的比例大小表征了土壤可供微生物能量大小的潜力(Zhao *et al.*, 2012; 张浩等, 2016), 因此, 芒萁覆盖地土壤可提供足够的碳源给微生物, 维持其正常的代谢活动, 当微生物自身代谢所需碳源得到满足后, 土壤有机碳水平便处于动态平衡当中, 由此可见, 芒萁覆盖地土壤有积累土壤有机碳的潜力(Hagedorn *et al.*, 2000), 即林下芒萁对土壤有机碳积累具有积

图6 土壤可溶性有机质(DOM)的红外光谱特征。CK, 林下裸地; NRd, 芒萁覆盖地; Rd, 去除芒萁覆盖地。Y0, 未治理地; Y13, 恢复13年马尾松林地; Y31, 恢复31年马尾松林地。
Fig. 6 Characteristics of dissolved organic matter (DOM) fourier infrared transmission spectrum. CK, control; NRd, not removed *Dicranopteris dichotoma*; Rd, removed *D. dichotoma*. Y0, without ecological restoration; Y13, ecological restoration for 13 years; Y31, ecological restoration for 31 years.

极的作用。

植被类型不同, 土壤DOM结构差异明显(李海涛等, 2007), 显然, 林下芒萁覆盖地土壤DOM的光谱学特征与林下裸地不同。本研究的紫外光谱显示, 林下芒萁覆盖地土壤DOM的 AI 显著高于林下裸地, $E_2:E_3$ 值却与之相反, 意味着芒萁覆盖地土壤DOM芳香化程度更高, 且分子量更大, 结构更为复杂(Chang *et al.*, 2007), 而去除芒萁一年后, 土壤DOM的 AI 值显著降低, $E_2:E_3$ 值却未见明显变化, 表明芒萁去除后, 土壤DOM的芳香化程度在降低, 但分子量变化却不明显。研究发现因芒萁凋落物养分含量低、质量差(Zhao *et al.*, 2012), 所以芒萁群落下常常覆盖着一层厚厚的芒萁枯死物, 其分解后会产生大量的芳香类物质, 这是导致芒萁覆盖地土壤DOM芳香化程度较高的主要原因。

如前所述, 林下芒萁覆盖地土壤荧光发射光谱也表明芒萁覆盖地土壤DOM结构中含有更多的荧光基团, 即腐殖化物质, 并且Y31马尾松土壤DOM荧光发射光谱特征峰位置发生明显位移, 从裸地到芒萁覆盖地特征峰位置明显向长波方向移动, 说明芒萁覆盖地土壤DOM的共轭体系增加, 分子结构更为复杂, 而Y0和Y13马尾松林的这种波峰位置移动并不明显, 这可能与不同恢复程度的森林生态系统对于土壤DOM结构变化快慢程度的控制机制不同有关。芳香环是常见的共轭体系, 它是形成土壤腐殖质的基础, 腐殖质分子的中心常常是一个稠环或者易生稠环的芳香核(朱鹤健, 1992), 因而和 AI 的结果一致。荧光同步光谱结果类似, 芒萁覆盖地土壤DOM结构中含有更多的蛋白质基团、芳香性脂肪酸基团和木质素基团, 且去除芒萁一年后, 土壤DOM各基团特征峰均有不同程度的降低, 证实了芒萁是土壤DOM结构复杂程度的主要影响因素。许多研究证实, 林下裸地因其立地条件差, 且缺少林下植被芒萁覆盖, 所以DOM的输入源(凋落物、根系周转和分泌物、微生物代谢产物)远不如芒萁覆盖地丰富(Hagedorn *et al.*, 2000; Zhao *et al.*, 2012), 而且源于芒萁枯落物的DOM中含有许多聚合程度高的难分解组分, 其分解产物中含有许多结构复杂的大分子化合物(周国模和姜培坤, 2004), 这不仅有利于土壤DOM腐殖化程度的提高, 而且有利于其腐殖质的形成, 导致其易被土壤胶体吸附(Kaiser, 1997), 增强其化学稳定性, 有利于土壤有机碳的积累。红

外光谱显示, 林下裸地土壤DOM比芒萁覆盖地含有更多的羟基、羧酸类以及碳水化合物中的烷氧基等结构简单易迁移的物质, 这与 AI 和 HIX 的规律吻合, 但芒萁去除一年后, 红外光谱谱图上的特征峰减少不明显, 也说明芒萁对土壤DOM的结构特征的影响是一个持久缓慢的过程。

4 结论

不同恢复年限的马尾松林芒萁覆盖地, 因其凋落物数量、根系周转和分泌物以及微生物代谢产物明显多于林下裸地, 故而芒萁覆盖地土壤DOM数量更多, 可供微生物足够的碳源, 维持土壤有机碳的动态平衡, 利于土壤有机碳积累。从DOM光谱学特征判断, 林下芒萁覆盖地土壤DOM比林下裸地的芳香化程度和腐殖化程度更高, DOM的分子量更大, 结构更为复杂, 易于被土壤胶粒吸附, 维持其化学稳定, 利于土壤有机碳积累, 即芒萁在土壤有机碳积累过程中具有明显的积极作用。

基金项目 国家自然科学基金(31370465)和国家重点基础研究发展计划(973计划)前期专项课题(2012CB722203)。

参考文献

- Akagi J, Ádám Zsolnay, Bastida F (2007). Quantity and spectroscopic properties of soil dissolved organic matter (DOM) as a function of soil sample treatments: Air-drying and pre-incubation. *Chemosphere*, 69, 1040–1046.
- Andreasson F, Bo B, Bååth E (2009). Bioavailability of DOC in leachates, soil matrix solutions and soil water extracts from beech forest floors. *Soil Biology & Biochemistry*, 41, 1652–1658.
- Carter HT, Tipping E, Koprivnjak JF, Miller PM, Cookson B, Hamilton-Taylor J (2012). Freshwater DOM quantity and quality from a two-component model of UV absorbance. *Water Research*, 46, 4532–4542.
- Chang SC, Wang CP, Feng CM, Rees R, Hell U, Matzner E (2007). Soil fluxes of mineral elements and dissolved organic matter following manipulation of leaf litter input in a Taiwan Chamaecyparis forest. *Forest Ecology & Management*, 242, 133–141.
- Fujii K, Uemura M, Hayakawa C, Funakawa S (2009). Fluxes of dissolved organic carbon in two tropical forest ecosystems of East Kalimantan, Indonesia. *Geoderma*, 152, 127–136.
- Gielen B, Neirynck J, Luyssaert S, Janssens IA (2011). The importance of dissolved organic carbon fluxes for the carbon balance of a temperate Scots pine forest. *Agricultural*

- and *Forest Meteorology*, 151, 270–278.
- Hagedorn F, Kaiser K, Feyen H, Schleppi P (2000). Effects of redox conditions and flow processes on the mobility of dissolved organic carbon and nitrogen in a forest soil. *Journal of Environmental Quality*, 29, 288–297.
- Jiao K, Li ZP (2005). Dynamics and biodegradation of dissolved organic carbon in paddy soils derived from red clay. *Soils*, 37, 272–276. (in Chinese with English abstract) [焦坤, 李忠佩 (2005). 红壤稻田土壤溶解有机碳含量动态及其生物降解特征. *土壤*, 37, 272–276.]
- Kaiser K (1997). Dissolved organic matter sorption on subsoil and minerals studied by ^{13}C -NMR and DRIFT spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, 48, 301–310.
- Kalbitz K, Geyer W, Geyer S (1999). Spectroscopic properties of dissolved humic substances—A reflection of land use history in a fen area. *Biogeochemistry*, 47, 219–238.
- Kalbitz K, Kaiser K (2008). Contribution of dissolved organic matter to carbon storage in forest mineral soils. *Journal of Plant Nutrition & Soil Science*, 171, 52–60.
- Kalbitz K, Meyer A, Yang R, Gerstberger P (2007). Response of dissolved organic matter in the forest floor to long-term manipulation of litter and throughfall inputs. *Biogeochemistry*, 86, 301–318.
- Li HT, Yu GR, Li JY, Chen YR, Liang T (2007). Decomposition dynamics and nutrient release of litters for four artificial forests in the red soil and hilly region of subtropical China. *Acta Ecologica Sinica*, 27, 898–908. (in Chinese with English abstract) [李海涛, 于贵瑞, 李家永, 陈永瑞, 梁涛 (2007). 亚热带红壤丘陵区四种人工林凋落物分解动态及养分释放. *生态学报*, 27, 898–908.]
- Liu Z, Yang YS, Zhu JM, Xie JS, Si YT (2015). Effects of forest conversion on quantities and spectroscopic characteristics of soil dissolved organic matter in subtropical China. *Acta Ecologica Sinica*, 35, 6288–6297. (in Chinese with English abstract) [刘翥, 杨玉盛, 朱锦懋, 谢锦升, 司友涛 (2015). 中亚热带森林转换对土壤可溶性有机质数量与光谱学特征的影响. *生态学报*, 35, 6288–6297.]
- Mccarthy JF (2005). Carbon fluxes in soil. *Journal of Geographical Sciences*, 15, 149–154.
- Michalzik B, Matzner E (1999). Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in a Central European Norway spruce ecosystem. *European Journal of Soil Science*, 50, 579–590.
- Peuravuori J, Pihlaja K (1997). Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 337, 133–149.
- Schwendenmann L, Veldkamp E (2005). The role of dissolved organic carbon, dissolved organic nitrogen, and dissolved inorganic nitrogen in a tropical wet forest ecosystems. *Ecosystems*, 8, 339–351.
- Wu JS, Jiang PK, Chang SX, Xu QF, Lin Y (2010). Dissolved soil organic carbon and nitrogen were affected by conversion of native forests to plantations in subtropical China. *Canadian Journal of Soil Science*, 90, 27–36.
- Xiao YC, Dou S (2008). Study on infrared spectra of soil humus fractions. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 35, 1596–1600. (in Chinese with English abstract) [肖彦春, 窦森 (2008). 土壤腐殖质各组分红外光谱研究. *分析化学*, 35, 1596–1600.]
- Xie JS, Guo JF, Yang ZJ, Huang ZQ, Chen GS, Yang YS (2013). Rapid accumulation of carbon on severely eroded red soils through afforestation in subtropical China. *Forest Ecology & Management*, 300, 53–59.
- Yang YS, Guo JF, Chen GS, Chen YX, Yu ZY, Liu DX (2003). Origin, property and flux of dissolved organic matter in forest ecosystems. *Acta Ecologica Sinica*, 23, 547–558. (in Chinese with English abstract) [杨玉盛, 郭剑芬, 陈光水, 陈银秀, 于占源, 董彬, 刘东霞 (2003). 森林生态系统 DOM 的来源、特性及流动. *生态学报*, 23, 547–558.]
- Zhan XH, Zhou LX, Yang H, Jiang TH (2007). Infrared spectroscopy of DOM-PAHs complexes. *Acta Pedologica Sinica*, 44, 47–53. (in Chinese with English abstract) [占新华, 周立祥, 杨红, 蒋廷惠 (2007). 水溶性有机物与多环芳烃结合特征的红外光谱学研究. *土壤学报*, 44, 47–53.]
- Zhang H, Lyu MK, Jiang J, Pu XT, Wang EX, Qiu X, Xie JS (2016). Effect of vegetation restoration on topsoil and subsoil organic carbon mineralization in red soil erosion area. *Journal of Soil and Water Conservation*, 30, 244–249. (in Chinese with English abstract) [张浩, 吕茂奎, 江军, 蒲晓婷, 王恩熙, 邱曦, 谢锦升 (2016). 侵蚀红壤区植被恢复对表层与深层土壤有机碳矿化的影响. *水土保持学报*, 30, 244–249.]
- Zhao J, Wan S, Li Z, Shao Y, Xu G, Liu Z, Zhou L, Fu S (2012). *Dicranopteris*-dominated understory as major driver of intensive forest ecosystem in humid subtropical and tropical region. *Soil Biology & Biochemistry*, 49, 78–87.
- Zhou GM, Jiang PK (2004). Changes in active organic carbon of erosion red soil by vegetation recovery. *Journal of Soil and Water Conservation*, 18, 68–70. (in Chinese with English abstract) [周国模, 姜培坤 (2004). 不同植被恢复对侵蚀型红壤活性碳库的影响. *水土保持学报*, 18, 68–70.]
- Zhou JM, Dai JY, Pan GX (2004). Fractionation and spectroscopic property of dissolved organic matters in soils. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 24, 1060–1065. (in Chinese with English abstract) [周江敏, 代静玉, 潘根兴 (2004). 应用光谱分析技术研究土壤水溶性有机质的分组及其结构特征. *光谱学与光谱分析*, 24, 1060–1065.]
- Zhu HJ (1992). *Soil Geography*. Higher Education Press, Beijing. (in Chinese) [朱鹤健 (1992). *土壤地理学*. 高等教育出版社, 北京.]

责任编辑: 程晓莉 责任编辑: 王 薇

doi: 10.17521/cjpe.2016.0363

扫码向作者提问