

DOI: 10.20103/j.stxb.202403080473

朱张羽, 方华军, 沈菊培, 韩丽丽, 宋晓桐, 刘四义, 张丽梅. 东北典型黑土区土壤有机碳结构特征及其影响因素. 生态学报, 2024, 44(21): 9815-9825.

Zhu Z Y, Fang H J, Shen J P, Han L L, Song X T, Liu S Y, Zhang L M. Characteristics of soil organic carbon structure in the black soil region in Northeast China and its influencing factors. Acta Ecologica Sinica, 2024, 44(21): 9815-9825.

## 东北典型黑土区土壤有机碳结构特征及其影响因素

朱张羽<sup>1,2</sup>, 方华军<sup>3</sup>, 沈菊培<sup>4</sup>, 韩丽丽<sup>1</sup>, 宋晓桐<sup>1</sup>, 刘四义<sup>1,\*</sup>, 张丽梅<sup>1</sup>

1 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

2 中国科学院大学, 北京 100049

3 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101

4 福建师范大学地理科学学院、碳中和未来技术学院, 福州 350117

**摘要:** 土壤有机碳化学结构对土壤固碳与肥力的形成具有重要意义。为探究东北典型黑土区土壤有机碳的结构特征及其影响因素, 利用<sup>13</sup>C 核磁共振技术研究了海伦、齐齐哈尔、长春和沈阳四个区域典型土壤有机碳的化学组成, 分析了其与土壤物理、化学性质及气候因子的关系。结果表明, 来自 4 个不同区域土壤有机碳的组成和结构有显著差异, 海伦地区的土壤有机碳有较低的烷基碳比例(30.62±0.95)%、烷基指数(A/OA)(0.96±0.06)以及疏水性指数(HB/HI)(1.00±0.03), 其有机碳化学性质更为活泼, 而沈阳地区的烷基碳比例(42.42±1.03)%、A/OA(1.53±0.03)以及 HB/HI(1.40±0.04)指数均最高。长春和齐齐哈尔地区的烷基碳比例、A/OA 以及 HB/HI 指数值则介于海伦和沈阳之间。土壤有机碳、全氮含量与烷基碳比例、A/OA、HB/HI 呈显著负相关( $P<0.01$ ), 与含氧烷基碳、羰基碳比例显著正相关( $P<0.01$ )。同时, A/OA、HB/HI 与年平均气温呈显著正相关( $P<0.01$ )。结果表明, 沈阳地区由于具有较高的年均温, 加速了土壤有机碳的分解使得烷基碳比例增加, 腐殖化程度提高, 惰性增强, 结构更为稳定, 但其中的活性有机碳积累较少。相反, 海伦地区由于气候冷凉, 土壤的活性有机碳组分含量更高, 性质更为活泼, 未来气候变暖下可能会加速有机碳的分解, 因此更应关注这些地区的有机碳库的变化和增碳措施的实施。研究结果为准确评估东北典型黑土区土壤的有机碳稳定性及碳循环提供了重要参考。

**关键词:** 东北黑土区; 土壤有机碳结构; <sup>13</sup>C 核磁共振; 碳稳定性

## Characteristics of soil organic carbon structure in the black soil region in Northeast China and its influencing factors

ZHU Zhangyu<sup>1,2</sup>, FANG Huajun<sup>3</sup>, SHEN Jupei<sup>4</sup>, HAN Lili<sup>1</sup>, SONG Xiaotong<sup>1</sup>, LIU Siyi<sup>1,\*</sup>, ZHANG Limei<sup>1</sup>

1 Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3 Institute of Geographic Sciences and Resources, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

4 School of Geographical Sciences/School of Carbon Neutrality Future Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China

**Abstract:** The chemical structure of soil organic carbon (SOC) is crucial indicator of soil function and soil carbon stability, playing a vital role in carbon sequestration and fertility. Black soils in various regions of Northeast China encounter distinct degradation issues: Hailun region experiences decline in soil organic matter and erosion; Changchun region faces thinning of the soil; Qiqihar region suffers from loss of soil nutrients and carbon; Shenyang region deals with acidification and barrenness. The chemical structure and stability of SOC are closely associated with soil degradation. However, there is

**基金项目:** 黑土地保护与利用科技创新工程专项资助(XDA28020101, XDA28130101); 国家自然科学基金项目(42007077)

**收稿日期:** 2024-03-08; **网络出版日期:** 2024-08-16

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: sylu@cees.ac.cn

limited research on the characteristics of the chemical structure of SOC in these aforementioned regions as well as its relationship with environmental factors such as climate and soil conditions. To gain insights into the structural characteristics of SOC and its influencing factors in the black soil region of Northeast China, this study employed  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (NMR) technology to characterize the chemical structure and composition of SOC in soils from Hailun, Qiqihar, Changchun, and Shenyang regions, and further explored their relationships with soil properties and climate factors. The results revealed significant regional variations in SOC structure across Northeast China. Notably, soils from the Hailun region exhibited lower proportions of Alkyl C ( $30.62 \pm 0.95$ )%, alkyl index (A/OA) ( $0.96 \pm 0.06$ ), and hydrophobicity index (HB/HI) ( $1.40 \pm 0.04$ ), indicating higher chemical reactivity of organic carbon compared to other regions. Conversely, SOC in soils from the Shenyang region displayed high decomposition levels with limited breakdown potential or utilization efficiency. Negative correlations were observed between SOC, total nitrogen contents and Alkyl C proportion, A/OA, HB/HI; while positive correlations were observed between O-alkyl C proportion and Carbonyl C proportion. Moreover, the ratio of A/OA as well as HB/HI showed significantly positive correlation with mean annual temperature. These findings suggest that higher mean annual temperatures in Shenyang region accelerate SOC decomposition and thus lead to an increase in Alkyl C fraction, humification level, inertness degree, and overall stability, meanwhile, a lower reactive organic carbon content wherein. In contrast, soils in Hailun region under colder climate condition possess higher fractions of active organic carbon making them more chemically reactive. Under future warming scenarios, SOC decomposition rate in Hailun region may be further accelerated. Therefore, it is imperative to pay greater attention to monitor the dynamic of organic carbon pool, along with the implementation of measures aiming at enhancing soil carbon sequestration in this region. The findings offer a crucial reference for the accurate assessment of SOC stability and carbon cycling in representative black soil regions of Northeast China.

**Key Words:** black soil region in Northeast China; soil organic carbon structure;  $^{13}\text{C}$  NMR; carbon stability

土壤是陆地生态系统中最大的碳库,对全球碳循环至关重要<sup>[1-2]</sup>。土壤有机碳(Soil organic carbon, SOC)仅占土壤质量的极小部分,但是土壤中最活跃的组分,对土壤健康和生态系统功能具有重要影响,其细微的变化也可能对大气二氧化碳浓度产生深远影响<sup>[3]</sup>。由于 SOC 在全球碳循环的重要性以及对气候变化的潜在反馈,人们越来越关注 SOC 的稳定性。SOC 的稳定性反映了 SOC 矿化的难易程度<sup>[4]</sup>。此外,SOC 的化学结构特性一直被认为是土壤功能和土壤碳稳定性的重要指标<sup>[5]</sup>。例如,芳香碳(Aromatic C)、烷基碳(Alkyl C)不易降解,往往是 SOC 复杂化学结构的代表,而烷氧碳(O-alkyl C)更易降解,被认为是简单化学结构<sup>[6-8]</sup>。因此,从 SOC 化学结构研究入手,对准确评价 SOC 稳定性及其在土壤中的功能具有重要意义。

$^{13}\text{C}$  交叉极化和魔角旋转(CPMAS)核磁共振(NMR) ( $^{13}\text{C}$ -NMR) 无需进行任何的物理或者化学分选,就可以获得整个土壤中有机碳的化学结构信息<sup>[9]</sup>。在过去的几十年里,利用核磁共振波谱来表征 SOC 结构的研究显著增加<sup>[10]</sup>。例如,利用 $^{13}\text{C}$ -NMR 技术评估土地利用方式转变对 SOC 化学结构的影响,发现深度耕作、人工造林和施肥等长期集约化管理改变了原生森林有机碳的化学组成,导致芳香碳、烷基碳比例和芳香度指数升高<sup>[7,11]</sup>。Zheng 等<sup>[12]</sup>运用 $^{13}\text{C}$ -NMR 技术探究秸秆还田处理对土壤有机碳结构的影响,发现秸秆还田处理方式降低土壤有机碳中芳香碳的比例。 $^{13}\text{C}$ -NMR 技术也用于研究土壤中不同大小颗粒组分中的 SOC 化学结构特征<sup>[13]</sup>。因此, $^{13}\text{C}$ -NMR 技术可以从微观尺度上提供 SOC 化学特性信息,是研究 SOC 化学结构和转化的有效手段。

土地利用方式、温度、降水、外源物质种类以及土壤固有理化性质等对 SOC 的化学结构和稳定性有重要影响<sup>[14-16]</sup>。比如农田生态系统向森林生态系统转变过程中,其表层土壤烷氧碳比例增加,而相对难分解的芳香碳比例减少<sup>[7]</sup>。温度升高会加速 SOC 的分解,使土壤酚芳香基碳比例增加,羰基碳比例减少,进一步使 SOC 化学结构趋于复杂<sup>[17]</sup>。降水直接影响土壤水分含量,过多或过少都会抑制土壤中溶质和氧气的扩散,影

响 SOC 的分解<sup>[18]</sup>。此外,土壤理化性质也直接影响 SOC 化学结构的复杂性。研究表明,土壤团聚体对 SOC 的物理稳定归因于团聚体内氧气扩散减少,从而抑制微生物活性和酶分解过程<sup>[19]</sup>。李娜等<sup>[20]</sup>研究发现黏粒含量较高的土壤中,土壤有机碳的芳香碳组分比例也较高。在田间尺度上,虽然地形和母质表现出一致,但加入植物残体会降低烷基碳的比例,增加烷氧碳比例,进一步降低土壤疏水性<sup>[21]</sup>。与 SOC 含量低的土壤相比, SOC 含量较高的土壤更易受到外界环境变化的干扰<sup>[22]</sup>。东北黑土区 SOC 含量相对较高,外界气候条件变化极易对其产生影响<sup>[23]</sup>,但目前对东北黑土 SOC 化学结构特征、影响因子及其与 SOC 稳定性关系等的认识较少。

东北黑土区是我国最重要的粮食生产基地,其为国家粮食安全提供了坚实的保障<sup>[24]</sup>。然而,近百年人们对黑土地的过度开垦加之管理不当,黑土出现不同程度的退化和障碍因子<sup>[25]</sup>。由于气候和土壤条件差异,不同区域的黑土面临的退化问题不同,如海伦地区土壤有机质下降,水土流失问题突出,长春地区土壤耕层变薄问题突出,齐齐哈尔地区主要表现为土壤养分丧失以及碳损失,沈阳地区表现为土壤酸化和瘠薄等<sup>[25]</sup>。SOC 的化学结构特性和稳定性与土壤退化的关系密切<sup>[14]</sup>。但目前对上述不同地区的 SOC 结构特征及其与气候、土壤条件等环境因子的关系尚不清楚。因此,本研究从海伦、长春、沈阳、齐齐哈尔等地采集了东北黑土区的典型代表性土壤,采用<sup>13</sup>C-NMR 技术对 SOC 化学结构进行分析,旨在:(1)明确黑土区典型土壤有机碳的化学结构特征及其在不同区域的差异;(2)解析土壤理化性质及气温、降水等环境因子与土壤有机碳结构之间的关系。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概况

研究区域为海伦(HL)、齐齐哈尔(QQ)、长春(CC)以及沈阳(SY)四个东北典型黑土区(图1),海伦研究区域范围为:北纬 45.40°—49.15°,东经 125.99°—127.43°,土壤类型为典型中层厚黑土(表1)。齐齐哈尔研究区域为:北纬 46.25°—48.50°,东经 123.30°—125.50°,土壤类型为典型黑钙土、黑土。长春地区研究范围为:北纬 43.00°—44.64°,东经 123.66°—125.34°,土壤类型为薄层黑土。沈阳地区研究范围为:北纬 41.44°—42.82°,东经 119.55°—125.06°,土壤类型为棕壤。所有采样田块的种植制度均为玉米连作(一年一季),施用

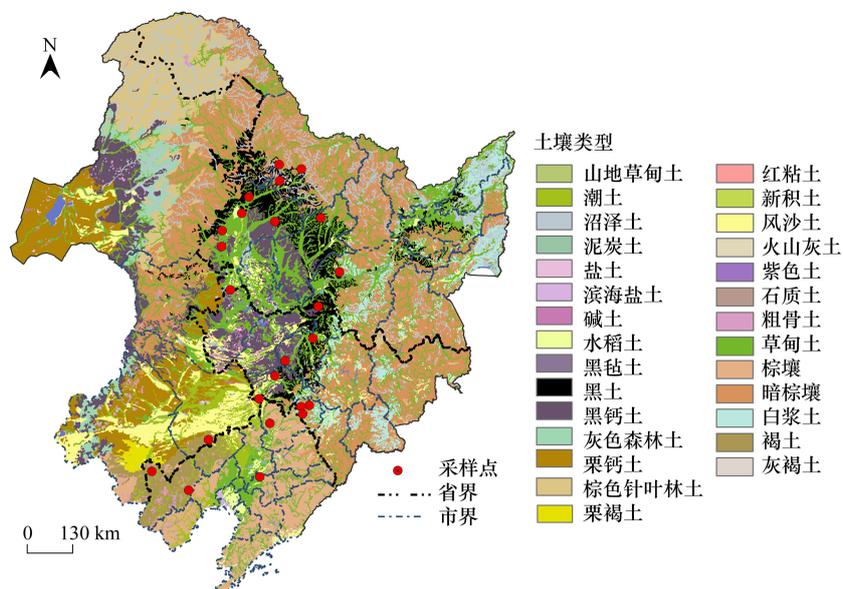


图1 采样点分布示意图

Fig.1 Distribution of sampling sites

化学肥料。

表 1 采样点基本信息

Table 1 Background data of sampling sites

区域 Region	土壤类型 Soil types	纬度(N) Latitude	经度(E) Longitude	年均温度 MAT/°C	年均降水 MAP/mm	海拔 Elevation/m
海伦地区 HL	中层厚黑土	45.40°—49.15°	125.99°—127.43°	1.68±0.78c	529.53±23.42a	294.01±49.56a
齐齐哈尔地区 QQ	黑钙土、黑土	46.25°—48.50°	123.30°—125.50°	2.88±0.64c	447.32±11.26b	185.79±15.00a
长春地区 CC	薄层黑土	43.00°—44.64°	123.66°—125.34°	5.33±0.36b	556.37±30.96a	281.77±83.31a
沈阳地区 SY	棕壤	41.44°—42.82°	119.55°—125.06°	6.95±2.66a	670.67±231.82a	214.96±27.76a

表中数据为平均值±标准误(n=6),不同区域间的不同字母表示差异显著( $P<0.05$ );MAT:年平均温度 Mean annual temperature;MAP:年平均降雨量 Mean annual precipitation;HL:海伦地区 Hailun region;QQ:齐齐哈尔地区 Qiqihar region;CC:长春地区 Changchun region;SY:沈阳地区 Shenyang region

## 1.2 实验设计与土壤样品采集

于 2022 年 8 月采集土壤样品,在每个区域范围内布设 6 个典型土壤样点,每个样点采用梅花状布点法进行五点取样混合成一个样品,取样深度 0—15 cm,采样点之间间隔超过 10 km,共 24 个采样点。采样点的经度、纬度以及海拔等地理信息采用手机软件 BIGEMAP(version 2.9.6)现场记录,并从中国科学院资源环境科学数据中心(<http://www.resdc.cn/>)提取 2018 年—2020 年的年平均降雨量(MAP)和年平均温度(MAT)<sup>[26]</sup>。另外,在每个样点附近采用环刀取样,用于后续土壤容重(Soil bulk density, BD)和田间持水量(Field water holding capacity, WHC)的测定。土壤样品带回实验室后过 2.0 mm 筛,去除动物、植物残体以及砾石,后分成两部分:一部分自然风干用于测定土壤的基本理化性质,另一部分储存在 4 °C 冰箱,用于土壤微生物活性测定。

## 1.3 土壤理化性质与土壤有机碳结构测定

土壤 pH,土壤容重(BD)以及田间持水量(WHC)参照标准方法进行测定<sup>[27–28]</sup>。采用元素分析仪(Vario EL III-Elementar, Germany)测定土壤全氮(Total Nitrogen, TN)和土壤总碳(Total Carbon, TC)含量,同时用总有机碳分析仪(SSM-5000A, Japan)测定土壤无机碳(Inorganic Carbon, IC),利用 TC-IC 得到土壤有机碳(Soil organic carbon, SOC)含量<sup>[29]</sup>。土壤粒径分布采用 MS3000 激光粒度分析仪测定。土壤微生物量碳(Soil microbial biomass carbon, MBC)和土壤微生物量氮(Soil microbial biomass nitrogen, MBN)采用氯仿熏蒸法测定<sup>[30]</sup>。使用 LI-820 CO<sub>2</sub>分析仪进行培养瓶内 CO<sub>2</sub>浓度实时测定,并进一步计算土壤呼吸速率(Soil respiration rate, SR)<sup>[31]</sup>。土壤呼吸熵=SR/MBC,式中:SR 是土壤的呼吸速率,MBN 是微生物量碳,单位为:μg CO<sub>2</sub>-C mg<sup>-1</sup> MBC · h<sup>-1</sup>。

含铁顺磁性矿物会影响<sup>13</sup>C 核磁共振波谱的质量,因此进行<sup>13</sup>C 核磁共振分析前,需要进行土样预处理<sup>[32]</sup>。预处理参照 Zhuang 等<sup>[11, 33]</sup>的方法。<sup>13</sup>C 核磁共振分析时,具体参数按照 Carter 等<sup>[34]</sup>的方法进行设置。

<sup>13</sup>C 核磁共振波谱处理:每个土壤样品的波谱被划分为 7 个化学位移区,并分配给相应的 C 官能团((0—45 μmol/mol,非极性烷基碳),(45—65 μmol/mol,甲氧基碳),(65—95 μmol/mol,含氧烷基碳),(95—110 μmol/mol,双氧烷基碳),(110—145 μmol/mol,芳香碳),(145—160 μmol/mol,酚芳香基碳)和(160—200 μmol/mol,羰基碳))<sup>[35–36]</sup>。基于<sup>13</sup>C 核磁共振数据(每个碳组分峰面积的相对比例),计算疏水性指数(Hydrophobicity index, HB/HI)和烷基指数(Alkyl index, A/OA) 2 个无量纲指标来表征 SOC 的化学结构特性<sup>[37]</sup>,其中 A/OA 也作为有机碳分解程度的指标<sup>[38]</sup>。

疏水性指数和烷基指数的计算公式如下:

$$\text{HB/HI} = \frac{0-45 \mu\text{mol/mol} + 110-160 \mu\text{mol/mol}}{45-65 \mu\text{mol/mol} + 65-110 \mu\text{mol/mol} + 160-200 \mu\text{mol/mol}} \quad (1)$$

$$\text{A/OA} = \frac{0-45 \mu\text{mol/mol}}{65-110 \mu\text{mol/mol}} \quad (2)$$

式中,化学位移区代表相应 C 官能团的相对比例。

#### 1.4 数据分析

采用 MestreNova 14.0.0 软件(Mestrelab Research SL, Santiago de Compostela, Spain)积分计算<sup>13</sup>C 核磁共振波谱的每个碳组分曲线对应的面积,并以占波谱下总面积的百分比表示。利用“Duncan test”(P<0.05)进行单因素方差分析,以检验土壤理化性质、环境因子以及碳组分特征在不同地区之间的差异。利用 R (version4.3.1)软件进行多元回归分析(“stats”包中 lm 函数)、方差分解分析(“relaimpo”包中的 calc.relimp 函数)以及主成分分析(PCA),以解析土壤有机碳结构复杂性与土壤基本理化性质、气候因子之间的关系。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤基本理化性质与气候因子

表 1 显示,沈阳地区的 MAT 最高,长春和齐齐哈尔地区次之,海伦地区最低;MAP 最低处是齐齐哈尔地区,显著低于海伦、长春以及沈阳地区(P<0.05,表 1)。不同地区之间的土壤理化性质也存在显著差异(表 2)。与长春和沈阳地区相比,海伦和齐齐哈尔地区的电导率(EC)、MBN 及呼吸速率(SR)均显著更高(P<0.05,表 2)。沈阳地区 SOC 和 TN 的含量分别为(12.82±2.16)g/kg 和(1.15±0.12)g/kg,均显著低于海伦和齐齐哈尔地区(P<0.05,表 2)。此外,海伦地区的土壤呼吸熵(qCO<sub>2</sub>)显著高于其他三个地区,土壤 pH 和黏粒(Clay)含量在不同地区之间并没有显著差异(P>0.05,表 2)。

表 2 土壤基本理化性质

Table 2 Soil physicochemical properties

理化指标 Indicator	区域 Region			
	HL	QQ	CC	SY
pH	6.13±0.27a	6.32±0.11a	6.29±0.44a	6.00±0.18a
电导率 EC/(μs/cm)	130.64±10.67a	125.84±22.92a	120.66±8.31a	67.88±7.96b
土壤容重 BD/(g/cm <sup>3</sup> )	1.10±0.02ab	1.05±0.04bc	1.35±0.06a	0.88±0.17c
田间持水量 WHC/%	45.21±1.50a	47.26±2.94a	32.78±2.27b	31.19±1.51b
有机碳 SOC/(g/kg)	30.46±2.74a	21.24±1.10b	15.97±2.51bc	12.82±2.16c
总氮 TN/(g/kg)	2.56±0.23a	1.92±0.09b	1.38±0.10c	1.15±0.12c
微生物量碳 MBC/(mg/kg)	250.71±81.41ab	368.27±22.72a	355.78±57.17a	118.95±20.37b
微生物量氮 MBN/(mg/kg)	26.36±4.89ab	39.62±9.39a	24.42±5.24ab	12.15±3.15b
呼吸速率 SR/(μg C kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	499.96±82.99a	575.18±295.74a	387.72±36.28a	177.74±37.07b
呼吸熵 qCO <sub>2</sub> /(μg CO <sub>2</sub> -C mg <sup>-1</sup> MBC h <sup>-1</sup> )	3.11±0.73a	0.76±0.32b	1.01±0.06b	1.30±0.30b
黏粒 Clay/%	4.81±0.98a	3.23±0.61a	7.49±0.66a	5.18±2.70a
粉粒 Silt/%	85.65±1.06a	79.40±1.72bc	84.17±1.40ab	76.22±2.96c
砂粒 Sand/%	9.54±1.47ab	17.37±2.05ab	8.34±1.98b	18.60±5.06a

表中数据为平均值±标准误(n=6),不同地区间的不同字母表示差异显著(P<0.05);EC:土壤电导率 Electrical conductivity;BD:土壤容重 Soil bulk density;WHC:田间持水量 Field water holding capacity;SOC:土壤有机碳 Soil organic carbon;TN:土壤全氮 Total nitrogen;MBC:土壤微生物量碳 Soil microbial biomass carbon;MBN:土壤微生物量氮 Soil microbial biomass nitrogen;SR:土壤呼吸速率 Soil respiration rate;qCO<sub>2</sub>:土壤呼吸熵 Soil metabolic quotient

### 2.2 土壤有机碳结构特征

基于<sup>13</sup>C-NMR 技术得到的波谱结果表明,四个地区土壤有机碳的烷基碳比例最高,其次是含氧烷基碳、芳香碳、甲氧基碳、双氧烷基碳、羧基碳,酚芳香基碳的比例最低(图 2)。其中,烷基碳比例在沈阳地区最高,齐齐哈尔和长春次之,海伦地区最低(P<0.05,图 2)。而含氧烷基碳比例在海伦地区最高,显著高于长春、齐齐哈尔以及沈阳地区(P<0.05,图 2)。芳香碳比例在长春地区最高,沈阳地区最低(P<0.05,图 2)。HB/HI 和 A/OA 在 4 个区域差异显著(P<0.05,图 2)。沈阳地区的 HB/HI 和 A/OA 值分别为(1.40±0.03)和(1.53±0.04),均显著高于海伦地区(P<0.05,图 2)。

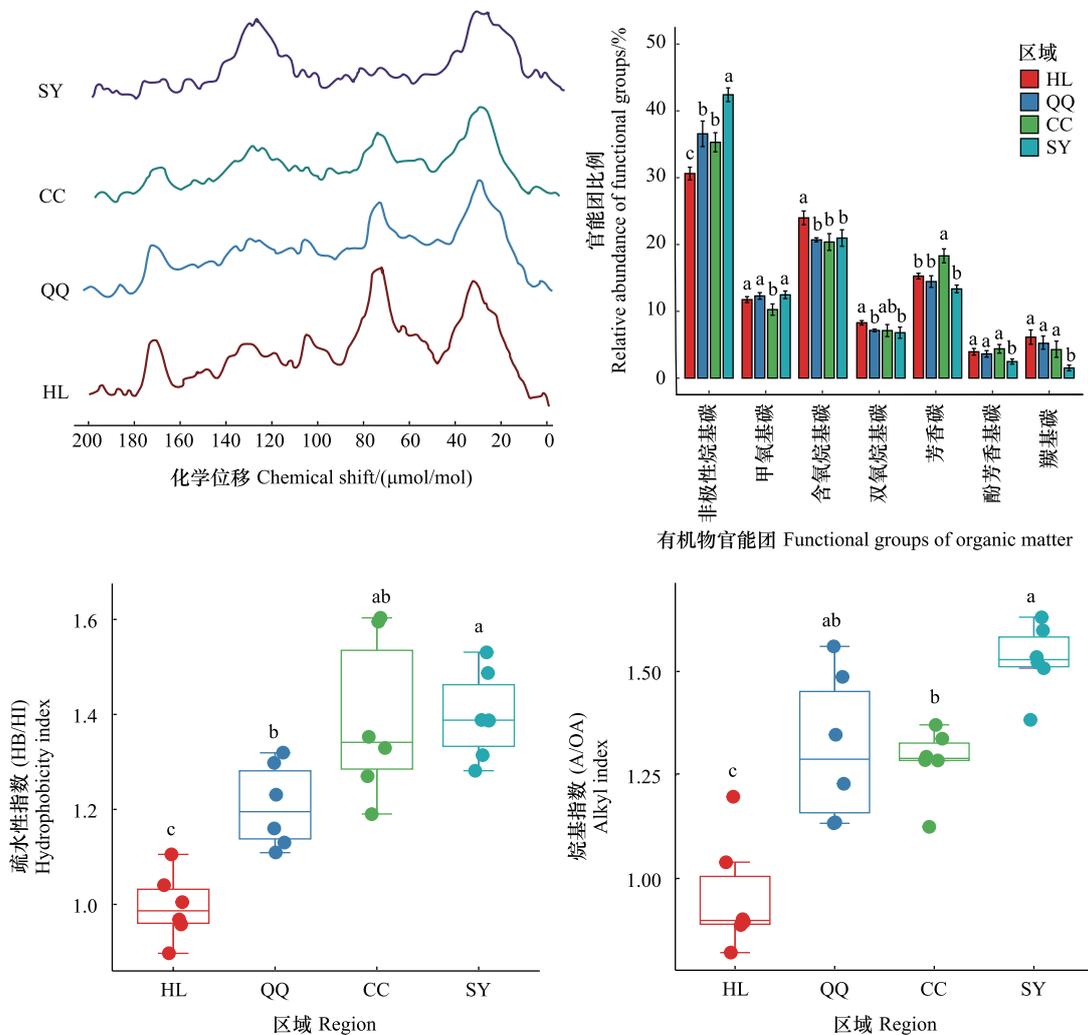


图 2 四个地域的 CPMAS<sup>13</sup>C-NMR 波谱及有机碳结构特征

Fig. 2 CPMAS<sup>13</sup>C-NMR spectra and the characteristics of soil organic carbon structure

不同区域间的不同字母表示差异显著 ( $P < 0.05$ ); HL: 海伦地区 Hailun region; QQ: 齐齐哈尔地区 Qiqihar region; CC: 长春地区 Changchun region; SY: 沈阳地区 Shenyang region; HB/HI: 疏水性指数 Hydrophobicity index; A/OA: 烷基指数 Alkyl index

### 2.3 碳结构特征与土壤理化及气候因子之间的关系

相关性分析结果显示, HB/HI 与 MAT、MAP 均显著正相关, 但与 SOC、TN 含量和 WHC 均显著负相关 ( $P < 0.05$ , 图 3), 与土壤 pH 无显著相关性 ( $P > 0.05$ , 图 3)。此外, 多元回归分析发现, TN 含量、SOC 含量、MAT 以及 WHC 是影响碳组分特征的关键预测因子 (图 4)。SOC、TN 含量与烷基碳比例、A/OA、HB/HI 均存在显著负相关关系, 而与含氧烷基碳、羰基碳比例存在显著正相关关系 ( $P < 0.05$ , 图 4)。同时, MAT 与烷基碳比例、A/OA、HB/HI 存在显著正相关关系 ( $P < 0.05$ , 图 4)。

### 2.4 土壤有机碳结构特征的主成分分析

PC1 和 PC2 分别占 PCA 总方差的 30.4% 和 14.8% (图 5)。在有机碳结构组成的总变异中, 沿着 PC1, 沈阳与海伦地区之间的碳组分结构存在显著差异 ( $P < 0.05$ )。而齐齐哈尔、海伦与长春地区有较大重叠 (图 5)。PC1 的分离主要由烷基碳、HB/HI、A/OA 以及羰基碳驱动, 且烷基碳负值载荷成分最高, 与沈阳地区有关, 羰基碳正值载荷成分最高, 与海伦地区有关。PC2 的分离主要是由芳香碳、甲氧基碳及含氧烷基碳驱动。此外, PC1 的分离还与 MAT、WHC、TN 以及 SOC 含量有关 (图 5)。

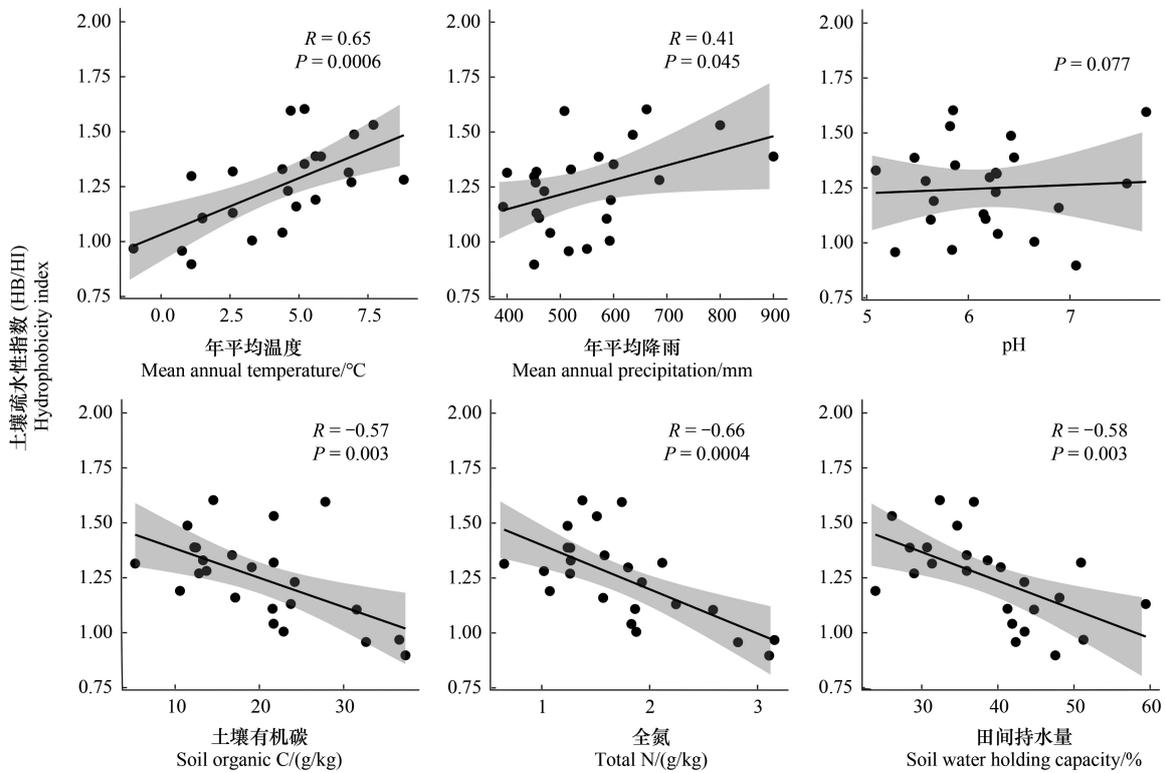


图3 土壤理化指标以及气候因子与 HB/HI 之间的相关性分析

Fig.3 The correlation between soil physicochemical indexes, climatic factors and HB/HI 灰色的阴影区域表示 95%的置信区间

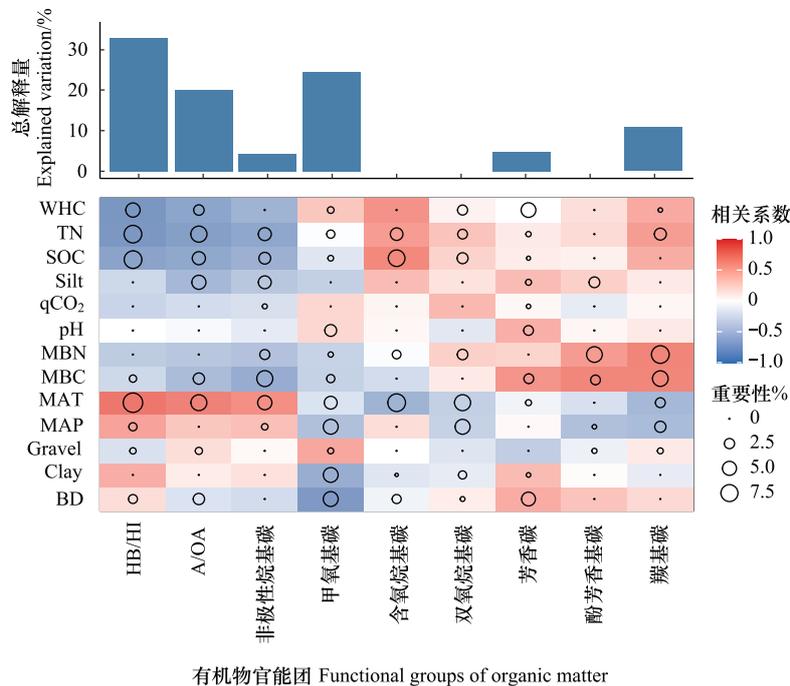


图4 基于相关和最佳多元回归模型分析土壤理化性质及气候因子对土壤有机碳结构差异的贡献

Fig.4 The contribution of soil physicochemical properties and environmental factors to the effects of soil organic carbon structure based on correlation and optimal multiple regression models

圆的大小代表变量的重要性(即通过多元回归建模和方差分解分析计算出的可解释有机碳化学结构差异性的比例);颜色代表 Spearman 相关性;EC:土壤电导率 Electrical conductivity;BD:土壤容重 Soil bulk density;WHC:田间持水量 Field water holding capacity;SOC:土壤有机碳 Soil organic carbon;TN:土壤全氮 Total nitrogen;MBC:土壤微生物量碳 Soil microbial biomass carbon;MBN:土壤微生物量氮 Soil microbial biomass nitrogen;SR:土壤呼吸速率 Soil respiration rate;qCO<sub>2</sub>:土壤呼吸熵 Soil metabolic quotient

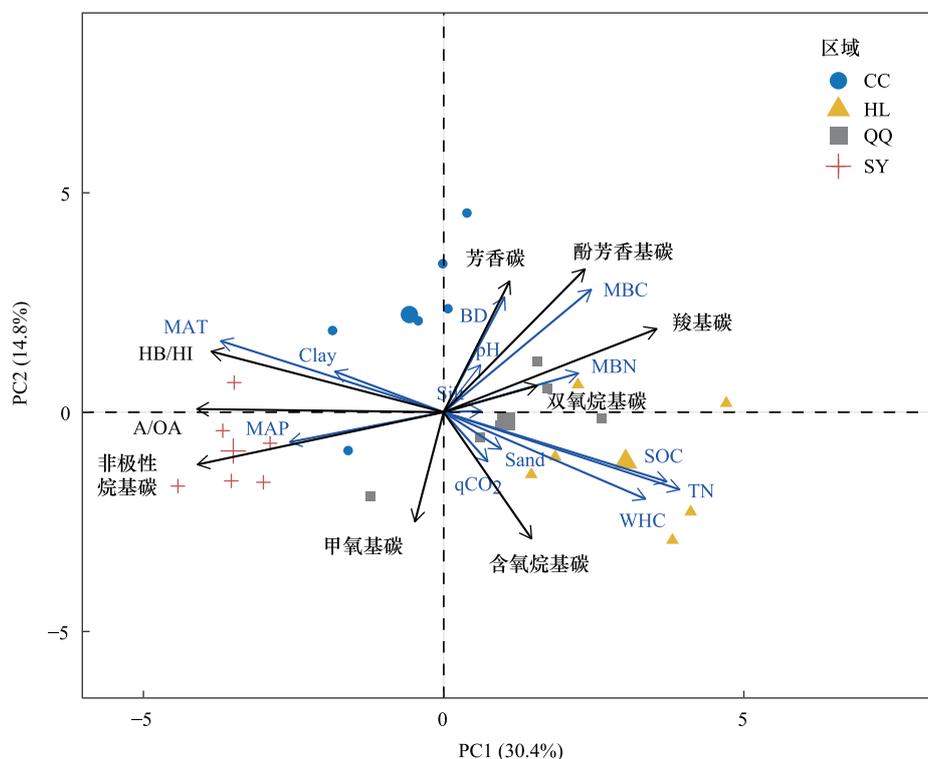


图5 四个区域有机碳结构的主成分分析

Fig.5 The PCA of organic carbon components in four regions

### 3 讨论

土壤有机碳的化学结构及其复杂性对揭示土壤碳循环与提升土壤肥力具有重要意义。研究表明,不同研究区域、不同土地利用方式下土壤有机碳的化学结构有显著差异<sup>[7, 9, 20]</sup>。如盛明等<sup>[39]</sup>综述了我国不同地区土壤有机碳结构特征,发现中国西北地区和东南地区土壤的烷氧碳比例较低,而东北地区 SOC 的烷氧碳比例则较高。一般而言烷基碳主要来源于长链脂肪族化合物、角质、蜡质以及木栓质,代表复杂度较高、难以降解的有机碳组分,而甲氧烷基碳主要来源氨基酸和木质素等,双氧烷基碳来源于半纤维素<sup>[40]</sup>,属于结构相对简单、易分解的有机碳组分。A/OA 代表了土壤有机碳的分解程度,HB/HI 则反映土壤的疏水性能,它们的值越低,说明有机碳的分解程度就越低,越易被微生物分解利用<sup>[38]</sup>。本文研究的结果显示,不同东北黑土区典型土壤的有机碳和全氮含量、烷氧碳(45—110  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ )比例、A/OA 以及 HB/HI 存在显著差异。其中海伦比齐齐哈尔及长春地区具有更高的有机碳、全氮含量以及烷氧碳比例,但 A/OA 以及 HB/HI 更低,沈阳地区的烷基碳比例、A/OA 以及 HB/HI 最高,这意味着不同地区之间的土壤有机碳结构的复杂性存在差异,海伦地区土壤有机碳分子结构复杂度较低,有机碳易分解。

本研究结果显示,土壤有机碳含量、全氮含量与烷基碳呈负相关,而与甲氧烷基碳、双氧烷基碳呈正相关。这说明与有机碳、全氮含量高的土壤相比,有机碳、全氮含量低的土壤中有有机碳化学结构可能更复杂。与本文研究的结果类似,李娜等<sup>[20]</sup>研究,发现烷氧碳比例与土壤有机碳含量呈显著的正相关关系。也有研究发现,植物残体增加土壤有机质含量的同时也提升了烷氧碳的比例<sup>[41]</sup>。土壤有机碳、全氮含量低的土壤的 HB/HI 较高,表明土壤有机碳在土壤养分贫瘠的地域中相对疏水,有利于通过疏水作用保护长期存储的碳,增强土壤有机碳惰性<sup>[42]</sup>。A/OA 与有机碳、全氮含量呈显著的负相关关系,这也表明在土壤养分贫瘠的地域,土壤有机碳有较高的分解程度<sup>[43]</sup>。Hou 等<sup>[38]</sup>研究也发现,随着土壤有机质、全氮含量降低,土壤有机碳结构趋

于复杂。综上所述,沈阳地区的土壤有机碳比海伦、齐齐哈尔以及长春地区的土壤有机碳具有更强的抗分解能力,土壤有机碳化学结构趋向于复杂化。目前东北黑土区正面临着土壤退化的问题<sup>[14, 44]</sup>,土壤有机碳变化所引起碳结构特征变化及其带来的生态环境效应值得进一步关注。

土壤质地是影响土壤有机碳疏水性和分子结构复杂性的重要因素。一般来说,土壤黏粒含量越高,有机碳的烷氧碳比例越低,烷基碳比例相应增加,土壤腐殖化程度越高,土壤有机碳分子结构趋向复杂化<sup>[45-47]</sup>。然而,本研究中,土壤黏粒含量与烷基碳、双氧烷基碳、含氧烷基碳比例之间均没有显著的相关关系(图4),原因可能是受到研究区域土壤母质的影响。四个地区的土壤黏粒含量表现出相似性,这意味着土壤黏粒含量可能不是影响东北黑土区有机碳化学结构特征的主要因素。此外,土壤有机碳的化学结构特征与外源碳输入的质量、作物类型等密切相关,土壤有机碳结构特征及其复杂性必然受外源碳化学结构的差异性的影响<sup>[48]</sup>。Chen 等<sup>[49]</sup>研究发现小麦秸秆的木质素含量要低于玉米秸秆中的木质素含量,这就表明,小麦秸秆还田处理的土壤有机碳中,酚芳香基碳和芳香碳的比例低于玉米秸秆还田处理。添加玉米叶会增加土壤中脂肪族碳的含量,而添加玉米茎则增加土壤有机碳中碳水化合物的含量。本研究中我们仅以种植玉米的旱地开展研究,因此,未来还应开展土壤有机碳来源的定量化研究,并结合土壤理化及气候等因子来系统阐明土壤有机碳结构特征及土壤有机碳持久性机理。

除此之外,SOC 的化学结构也受到温度和降水的调控。本研究中,烷基碳比例、HB/HI、A/OA 与年平均温度显著正相关,双氧烷基碳、含氧烷基碳与年平均温度显著负相关,而它们与年平均降水量无显著相关关系(图4)。这些结果说明温度条件的变化可能对土壤有机碳化学结构特性有更重要的影响。有研究表明,温度升高会通过增加土壤微生物活性来加速土壤有机碳的分解<sup>[50]</sup>。与我们的研究结果一致,Melillo 等<sup>[51]</sup>研究发现气温升高会促使有机碳分解。对不同气候下的土壤有机质组分研究发现,升温会减少土壤有机质中的木质素、脂类以及碳水化合物<sup>[52]</sup>。Davidson 等<sup>[53]</sup>研究发现,随着温度的增加,土壤有机碳难分解碳组分增加,即土壤有机碳的芳香碳比例增加,而烷氧碳比例相对减少,导致土壤碳周转周期变长。这也进一步表明土壤碳库的稳定性在本质上受到土壤有机碳结构特征的调控<sup>[52]</sup>。本研究中的海伦地区所处纬度高,年平均气温最低,土壤有机碳和全氮含量最高,而 A/OA、HB/HI 较低,这表明海伦地区有机碳中有较高比例的易分解碳,腐殖化程度较低,其易被微生物分解利用;相反,与海伦地区相比,沈阳地区所处纬度相对低,年平均气温高,土壤有机碳和全氮含量最低,烷基碳比例、A/OA、HB/HI 均较高,表明沈阳地区有机碳结构更复杂,也意味着有机碳的腐质化程度较高。综合以上,东北黑土区土壤有机碳结构特征受到土壤养分因子及气候因子的共同作用,这些结果为准评估东北黑土碳结构的复杂性及碳循环提供了重要参考。

#### 4 结论

(1) 东北黑土区不同典型土壤的有机碳结构有显著差异,海伦地区土壤的活性有机碳组分含量更高,性质更为活泼;沈阳地区有机碳结构更复杂、惰性更强;长春、齐齐哈尔地区则介于两者之间。

(2) 土壤有机碳结构特征受到土壤养分因子及气候因子的共同作用。在有机碳、全氮含量高的土壤中,易分解碳的比例较大,土壤有机质腐殖化程度较低,易被分解利用。较高的气温会加速 SOC 的分解,腐殖化提高的同时增强 SOC 惰性,但减少活性有机碳的积累。

(3) 未来气候变暖下可能会加速有机碳的分解,因此更应关注东北冷凉地区有机碳库的变化和增碳措施的实施。

#### 参考文献(References):

- [1] Bossio D A, Cook-Patton S C, Ellis P W, Fargione J, Sanderman J, Smith P, Wood S, Zomer R J, von Unger M, Emmer I M, Griscom B W. The role of soil carbon in natural climate solutions. *Nature Sustainability*, 2020, 3(5): 391-398.
- [2] 赵广, 张扬建. 大气 CO<sub>2</sub> 浓度升高对土壤碳库稳定性的影响. *生态学报*, 2023, 43(20): 8493-8503.
- [3] Zhou X H, Xu X, Zhou G Y, Luo Y Q. Temperature sensitivity of soil organic carbon decomposition increased with mean carbon residence time;

- Field incubation and data assimilation. *Global Change Biology*, 2018, 24(2): 810-822.
- [ 4 ] Plante A F, Fernández J M, Haddix M L, Steinweg J M, Conant R T. Biological, chemical and thermal indices of soil organic matter stability in four grassland soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(5): 1051-1058.
- [ 5 ] Yang J J, Li A Y, Yang Y F, Li G H, Zhang F. Soil organic carbon stability under natural and anthropogenic-induced perturbations. *Earth-Science Reviews*, 2020, 205: 103199.
- [ 6 ] Yan M R, Zhang X Z, Liu K L, Lou Y L, Wang Y D. Particle size primarily shifts chemical composition of organic matter under long-term fertilization in paddy soil. *European Journal of Soil Science*, 2022, 73(1): e13170.
- [ 7 ] An Z F, Bernard G M, Ma Z L, Plante A F, Michaelis V K, Bork E W, Carlyle C N, Baah-Acheamfour M, Chang S X. Forest land-use increases soil organic carbon quality but not its structural or thermal stability in a hedgerow system. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2021, 321: 107617.
- [ 8 ] 商素云, 姜培坤, 宋照亮, 李永夫, 林琳. 亚热带不同林分土壤表层有机碳组成及其稳定性. *生态学报*, 2013, 33(2): 416-424.
- [ 9 ] Gao L L, Wang B S, Li S P, Han Y, Zhang X M, Gong D, Ma M, Liang G P, Wu H J, Wu X P, Cai D, Dégre A. Effects of different long-term tillage systems on the composition of organic matter by  $^{13}\text{C}$  CP/TOSS NMR in physical fractions in the Loess Plateau of China. *Soil and Tillage Research*, 2019, 194: 104321.
- [ 10 ] Simpson M J, Simpson A J. NMR of soil organic matter. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Amsterdam: Elsevier, 2017: 170-174.
- [ 11 ] Li Y F, Zhang J J, Chang S X, Jiang P K, Zhou G M, Shen Z M, Wu J S, Lin L, Wang Z S, Shen M C. Converting native shrub forests to Chinese chestnut plantations and subsequent intensive management affected soil C and N pools. *Forest Ecology and Management*, 2014, 312: 161-169.
- [ 12 ] Zheng S Q, Zhang J M, Chi F Q, Zhou B K, Wei D, Kuang E J, Jiang Y, Mi G, Chen Y P. Response of the chemical structure of soil organic carbon to modes of maize straw return. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 6574.
- [ 13 ] Yeasmin S, Singh B, Smernik R J, Johnston C T. Effect of land use on organic matter composition in density fractions of contrasting soils: a comparative study using  $^{13}\text{C}$  NMR and DRIFT spectroscopy. *Science of the Total Environment*, 2020, 726: 138395.
- [ 14 ] Lei W Y, Pan Q, Teng P J, Yu J C, Li N. How does soil organic matter stabilize with soil and environmental variables along a black soil belt in Northeast China? An explanation using FTIR spectroscopy data. *CATENA*, 2023, 228: 107152.
- [ 15 ] Fan M M, Lal R, Zhang H, Margenot A J, Wu J T, Wu P B, Zhang L M, Yao J T, Chen F R, Gao C. Variability and determinants of soil organic matter under different land uses and soil types in Eastern China. *Soil and Tillage Research*, 2020, 198: 104544.
- [ 16 ] 陶宝先, 张保华, 董杰, 刘晨阳. 有机碳质量对黄河三角洲芦苇凋落物分解及其温度敏感性的影响. *生态学报*, 2019, 39(15): 5564-5572.
- [ 17 ] 周萌. 黑土有机质组分/结构特征对气候变暖及管理措施响应[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2021.
- [ 18 ] Gabriel C E, Kellman L. Investigating the role of moisture as an environmental constraint in the decomposition of shallow and deep mineral soil organic matter of a temperate coniferous soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, 68: 373-384.
- [ 19 ] Sollins P, Homann P, Caldwell B A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, 1996, 74(1/2): 65-105.
- [ 20 ] 李娜, 盛明, 尤孟阳, 韩晓增. 应用 $^{13}\text{C}$ 核磁共振技术研究土壤有机质化学结构进展. *土壤学报*, 2019, 56(4): 796-812.
- [ 21 ] Song G X, Novotny E H, Mao J D, Hayes M H B. Characterization of transformations of maize residues into soil organic matter. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 1843-1854.
- [ 22 ] Nuñez J, Moinet G Y K, Graham S L, Turnbull M H, Grelet G A, Whitehead D. Addition of sorptive mineral phases to soils decreases short-term organic matter decomposition by reducing microbial access to substrates. *European Journal of Soil Science*, 2022, 73(1): e13176.
- [ 23 ] 韩晓增, 李娜. 中国东北黑土地研究进展与展望. *地理科学*, 2018, 38(7): 1032-1041.
- [ 24 ] 翟国庆, 韩明钊, 李永江, 王恩姮. 黑土坡耕地有机碳变化及固碳潜力分析. *生态学报*, 2020, 40(16): 5751-5760.
- [ 25 ] 姜明, 文亚, 孙命, 王竑晟, 曾艳, 韩永滨, 李秀军, 武海涛, 李禄军, 徐尚起. 用好养好黑土地的科技战略思考与实施路径——中国科学院“黑土粮仓”战略性先导科技专项的总体思路与实施方案. *中国科学院院刊*, 2021, 36(10): 1146-1154.
- [ 26 ] 徐新良. 中国气象要素年度空间插值数据集. 资源环境科学数据注册与出版系统 (<http://www.resdc.cn/DOI>), 2022.
- [ 27 ] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [ 28 ] 姚保民, 王树卿, 李刚, 孙国新. 田间水分管理和硅肥施用阻控水稻对镉和砷的积累. *生态学杂志*, 2021, 40(8): 2348-2356.
- [ 29 ] 李传虹, 张林, 刘四义, 韩丽丽, 姚保民, 申聪聪, 郝志鹏, 张丽梅. 青藏高原灌丛土壤碳氮含量及其相关功能基因分布特征. *生态学报*, 2024, 44(1): 392-404.
- [ 30 ] Rössner H, Kuhnert-Finkernagel R, Öhlinger R, Beck T, Baumgarten A, Heilmann B. Indirect estimation of microbial biomass. Schinner F, Öhlinger R, Kandeler E, Margesin R. *Methods in Soil Biology*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1996: 47-75.

- [31] 刘四义, 梁爱珍, 杨学明, 张晓平, 贾淑霞, 陈学文, 张士秀, 孙冰洁, 陈升龙. 不同部位玉米秸秆对两种质地黑土 CO<sub>2</sub> 排放和微生物量的影响. 环境科学, 2015, 36(7): 2686-2694.
- [32] Šmejkalová D, Spaccini R, Piccolo A. Multivariate analysis of CPMAS <sup>13</sup>C-NMR spectra of soils and humic matter as a tool to evaluate organic carbon quality in natural systems. European Journal of Soil Science, 2008, 59(3): 496-504.
- [33] Zhuang S Y, Sun X, Liu G Q, Wong M, Cao Z H. Carbon sequestration in bamboo plantation soil with heavy winter organic mulching management. The Botanical Review, 2011, 77(3): 252-261.
- [34] M.R.卡特, E.G.格雷戈里奇. 土壤采样与分析方法. 北京: 电子电工出版社, 2022.
- [35] Sarker T C, Incerti G, Spaccini R, Piccolo A, Mazzoleni S, Bonanomi G. Linking organic matter chemistry with soil aggregate stability: insight from <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. Soil Biology and Biochemistry, 2018, 117: 175-184.
- [36] Águas A, Incerti G, Saracino A, Lanzotti V, Silva J S, Rego F C, Mazzoleni S, Bonanomi G. Fire effects on litter chemistry and early development of *Eucalyptus globulus*. Plant and Soil, 2018, 422(1): 495-514.
- [37] Monda H, Cozzolino V, Vinci G, Drosos M, Savy D, Piccolo A. Molecular composition of the Humeome extracted from different green composts and their biostimulation on early growth of maize. Plant and Soil, 2018, 429(1): 407-424.
- [38] Hou Y H, Chen Y, Chen X, He K Y, Zhu B. Changes in soil organic matter stability with depth in two alpine ecosystems on the Tibetan Plateau. Geoderma, 2019, 351: 153-162.
- [39] 盛明, 韩晓增, 龙静泓, 李娜. 中国不同地区土壤有机质特征比较研究. 土壤与作物, 2019, 8(3): 320-330.
- [40] Wang C, Wang X, Pei G T, Xia Z W, Peng B, Sun L F, Wang J, Gao D C, Chen S D, Liu D W, Dai W W, Jiang P, Fang Y T, Liang C, Wu N P, Bai E. Stabilization of microbial residues in soil organic matter after two years of decomposition. Soil Biology and Biochemistry, 2020, 141: 107687.
- [41] Erhagen B, Öquist M, Sparman T, Haei M, Ilstedt U, Hedenström M, Schleucher J, Nilsson M B. Temperature response of litter and soil organic matter decomposition is determined by chemical composition of organic material. Global Change Biology, 2013, 19(12): 3858-3871.
- [42] Piccolo A, Spaccini R, Haberhauer G, Gerzabek M H. Increased sequestration of organic carbon in soil by hydrophobic protection. Die Naturwissenschaften, 1999, 86(10): 496-499.
- [43] Baldock J A, Oades J M, Nelson P N, Skene T M, Golchin A, Clarke P. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. Soil Research, 1997, 35(5): 1061.
- [44] Zhao Y C, Wang M Y, Hu S J, Zhang X D, Ouyang Z, Zhang G L, Huang B, Zhao S W, Wu J S, Xie D T, Zhu B, Yu D S, Pan X Z, Xu S X, Shi X Z. Economics- and policy-driven organic carbon input enhancement dominates soil organic carbon accumulation in Chinese croplands. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(16): 4045-4050.
- [45] Peltre C, Fernández J M, Craine J M, Plante A F. Relationships between biological and thermal indices of soil organic matter stability differ with soil organic carbon level. Soil Science Society of America Journal, 2013, 77(6): 2020-2028.
- [46] Christensen B T. Carbon in primary and secondary organomineral complexes. Structure and Organic Matter Storage in Agricultural Soils. Boca Raton: CRC Press, 2020: 97-165.
- [47] 刘满强, 胡锋, 陈小云. 土壤有机碳稳定机制研究进展. 生态学报, 2007, 27(6): 2642-2650.
- [48] 叶晓丹, 刘世荣, 栾军伟, 王晖, 王一, 张宇, 马金豪. 树种丰富度和组成对南亚热带人工林土壤植物源碳保存及有机碳稳定性的影响. 生态学报, 2023, 43(12): 4974-4983.
- [49] Chen X, Xu Y J, Gao H J, Mao J D, Chu W Y, Thompson M L. Biochemical stabilization of soil organic matter in straw-amended, anaerobic and aerobic soils. Science of the Total Environment, 2018, 625: 1065-1073.
- [50] 胡明慧, 赵建琪, 王玄, 熊鑫, 张慧玲, 褚国伟, 孟泽, 张德强. 自然增温对南亚热带森林土壤微生物群落与有机碳代谢功能基因的影响. 生态学报, 2022, 42(1): 359-369.
- [51] Melillo J M, Steudler P A, Aber J D, Newkirk K, Lux H, Bowles F P, Catricala C, Magill A, Ahrens T, Morrisseau S. Soil warming and carbon-cycle feedbacks to the climate system. Science, 2002, 298(5601): 2173-2176.
- [52] 张仲胜, 李敏, 宋晓林, 薛振山, 吕宪国, 姜明, 武海涛, 王雪宏. 气候变化对土壤有机碳库分子结构特征与稳定性影响研究进展. 土壤学报, 2018, 55(2): 273-282.
- [53] Giardina C P, Ryan M G. Reply: soil warming and organic carbon content. Nature, 2000, 408: 790.