

草甸草原土壤不同组分有机碳含量及化学结构对长期氮输入 的响应^①

裴志福, 红 梅*, 武振丹, 卢俊艳, 张月鲜, 沈钦国

(内蒙古农业大学草原与资源环境学院, 内蒙古自治区土壤质量与养分资源重点实验室, 农业生态安全与绿色发展自治区高等学校重点实验室, 呼和浩特 010018)

摘 要: 为探究长期氮输入对草甸草原土壤不同组分有机碳含量及化学结构影响, 以内蒙古东北草甸草原为研究对象, 于 2010 年设置 0(CK)、30(N30)、50(N50)、100(N100)、150(N150)、200(N200) kg/(hm²·a) 6 个不同施氮水平处理, 测定土壤不同组分有机碳含量及红外光谱特征。结果表明: ①相比 CK, 长期氮输入条件下可提高土壤总有机碳(SOC)含量(增幅 0.3%~13.6%), 且主要表现为颗粒有机碳(POC)含量的增加(9.22%~16.39%), 但降低土壤轻组有机碳(LOC)含量。②红外光谱主成分分析(PCA)结果表明, 土壤 LOC 主要来源于脂肪碳、芳香碳、酚醇化合物, POC 主要来源于芳香碳和酚醇化合物, 矿物结合有机碳(MOC)主要来源于烷基碳和多糖。③相比 CK, 施氮处理凋落物和 LOC 官能团中烷氧碳(单糖+多糖)的相对强度降低, 烷基碳、芳香碳相对强度增加; 土壤 POC 和 MOC 官能团中烷氧碳、烷基碳及芳香碳相对强度增加, 酚醇化合物相对强度降低; 且施氮处理下调落物及其不同土壤碳组分有机碳结构稳定性(芳香碳/脂肪碳)均高于 CK。④结构方程模型(SEM)结果显示, 随着施氮水平增加, 通过提高土壤地上生物量(AGB)可促进 POC 和 MOC 的形成, 但由于氮添加导致的土壤 pH 降低会反过来促进 MOC 的分解。这些结果表明, 长期氮输入 SOC 含量的提高主要表现为土壤 POC 的增加, 随着施氮水平增加, 植物碳的输入提高 SOC 含量的同时通过促进土壤中凋落物残体中木质素等芳香碳的积累来提高土壤不同组分有机碳化学结构稳定性。综上所述, 研究结果强调了氮输入条件下土壤颗粒有机碳的重要性以及凋落物中木质素衍生物的积累可能是介导氮输入下土壤碳固存的关键过程。

关键词: 土壤有机碳; 化学结构; 碳组分; 红外光谱

中图分类号: S153.6 **文献标志码:** A

Responses of Soil Organic Carbon Content and Its Chemical Structure of Different Components to Long-term Nitrogen Input in Meadow Steppe

PEI Zhifu, HONG Mei*, WU Zhendan, LU Junyan, ZHANG Yuexian, SHEN Qinguo

(Inner Mongolia Key Laboratory of Soil Quality and Nutrient Resources, College of Grassland, Resources and Environment, Inner Mongolia Agricultural University, Key Laboratory of Agricultural Ecological Security and Green Development at Universities of Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010018, China)

Abstract: In order to explore the effects of long-term nitrogen (N) input on the content and chemical structure of different organic carbon fractions in meadow steppe soil, the meadow steppe in northeast Inner Mongolia was taken as the research object, six N input levels were setup in 2010, i.e., 0 (CK), 30, 50, 100, 150 and 200 kg/(hm²·a), the contents and infrared spectra of different soil organic carbon fractions were determined. The results showed that: 1) Compared with CK, soil total organic carbon (SOC) was increased by 0.3%-13.6% under long-term nitrogen input, mainly due to the increase of particulate organic carbon (POC, 9.22%-16.39%), but light organic carbon (LOC) was decreased. 2) The results of principal component analysis (PCA) of infrared spectra showed that LOC mainly came from aliphatic carbon, aromatic carbon and phenolic alcohol compounds, POC came from aromatic carbon and phenolic alcohol compounds, and mineral-bound organic carbon (MOC) was from alkyl carbon and polysaccharides. 3) Compared with CK, the relative strengths of alkoxy carbon (monosaccharide + polysaccharide) in litter and LOC functional groups were decreased, the relative strengths of alkyl carbon and aromatic carbon were increased, the relative

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800802)资助。

* 通讯作者(nmczhm1970@126.com)

作者简介: 裴志福(1997—), 男, 内蒙古赤峰人, 博士研究生, 主要研究方向为土壤利用与保护。E-mail: zhifupei@163.com

strengths of alkoxy carbon, alkyl carbon and aromatic carbon in POC and MOC functional groups were increased, and the relative strength of phenolic compounds was decreased under nitrogen treatment. The structural stability of organic carbon (aromatic carbon/aliphatic carbon) in litter and its different soil carbon fractions under nitrogen treatment was higher than that of CK. 4) SEM results showed that with the increase of nitrogen application, the formation of POC and MOC was promoted by increasing soil aboveground biomass (AGB), but the decrease of soil pH caused by nitrogen addition in turn promotes the decomposition of MOC. These results showed that the increase of SOC under long-term nitrogen input was mainly from the increase of soil POC. With the increase of nitrogen application, the input of plant carbon increased SOC and improved the chemical structure stability of different soil organic carbon fractions by promoting the accumulation of aromatic carbon such as lignin in litter residues. In summary, the results emphasized the importance of soil particulate organic carbon under nitrogen input and the accumulation of lignin derivatives in litter may be the key processes to mediate soil carbon sequestration under nitrogen input.

Key words: Soil organic carbon; Chemical structure; Carbon component; Infrared spectroscopy

由于人类的活动, 如化石燃料燃烧、农业施肥、工业排放等导致了一系列的全球变化, 造成全球氮循环的改变^[1-2]。据统计, 全球氮沉降量从 1860 年的 15 Tg 攀升到 2005 年的 25 ~ 40 Tg, 预计在 2100 年氮沉降量将达 60 ~ 100 Tg^[3]。氮的输入可直接作用于土壤环境和生物从而对土壤碳循环等重要生态系统功能产生巨大影响^[4]。而目前我们对氮输入背景下土壤碳库组成及化学结构变化仍不明确, 这限制了我们在未来氮输入增加条件下预测土壤碳库变化的准确性。

土壤碳库作为陆地生态系统储量最大的有机碳库, 其微小的变化都将对自然界的物质循环、能量流动以及全球气候产生巨大的影响^[5-6]。当前解析气候变化下土壤碳库的响应过程及机制已经成为研究热点。目前研究表明, 长期施氮可一定程度增加土壤碳储量, 大量研究表明氮输入对土壤碳库的作用在不同生态系统中的表现不同^[7], 其作用机制主要是氮的输入通过促进地上植被生长从而增强凋落物碳向土壤中的输入过程^[8]。氮添加下调落物化学计量的改变通过改变微生物群落组成影响生态系统功能^[9], 此外, 氮输入增加背景下 pH 降低可能会通过抑制微生物介导的有机碳分解从而增强有机碳的固存^[10]。而有机碳在土壤中并不是以单一成分及状态存在^[11], 目前研究表明, 通过物理分组将有机质在土壤团聚体中的实际位置以及不同颗粒大小和密度视为决定土壤总有机碳(SOC)功能和周转的关键属性, 并且利用颗粒有机碳(POC)和矿物结合有机碳(MOC)可以较好预测气候变化下土壤碳的动态^[12-13], 因此探究氮输入背景下对土壤碳库组成影响及驱动对预测土壤碳动态具有重要意义。

凋落物碳作为土壤碳库主要碳源, 是决定和驱动土壤养分循环的主要因子^[14]。研究发现凋落物养分分解动态变化对碳、氮组分的损失有很强的调节

作用^[15], 凋落物在分解过程中, 碳质量的变化对酸解物质的损失起关键作用, 凋落物化学计量特征也可调节易溶性有机碳的释放^[16]。氮沉降下调落物的成分和化学结构均已发生一定程度改变, 一方面由于氮的输入加剧了植物种群间的竞争作用从而减少物种丰富度, 改变了凋落物来源^[17]; 另一方面, 氮的富集可降低土壤碳氮比, 增强微生物对凋落物等外源碳的分解作用^[18]。而碳源成分变化可直接影响土壤碳库组成及其有机碳化学结构, 而目前氮输入条件下对土壤不同成分及存在状态有机碳化学结构影响仍不明确。

贝加尔针茅(*Stipa baicalensis*)草原是亚欧大陆中部草原地区所特有的草原类型, 也是中国北方草甸草原的代表类型之一^[15, 19]。受温带气候影响, 中国东北草甸草原储存大量土壤碳, 但生态系统较为脆弱, 极易受氮沉降等气候变化影响^[19]。因此我们基于在中国东北草甸草原设置的 10 a 氮沉降野外模拟试验, 分析氮输入下土壤碳组分及其化学结构变化, 探讨氮输入对草甸草原土壤碳库的驱动途径, 为草甸草原土壤碳库对大气氮沉降变化响应机理提供理论补充。试验基于以下假设并进行验证: ①长期氮输入通过增加地上生物量来提高土壤碳库储量, 且相比土壤 MOC, 对土壤轻组有机碳(LOC)和 POC 增加更为明显; ②长期氮输入可促进凋落物碳官能团中碳水化合物的损失, 提高凋落物碳的稳定性, 由于凋落物的积累提高土壤碳官能团中烷基碳和芳香碳的比例。

1 材料与方法

1.1 试验区概况

试验地点位于中国内蒙古自治区呼伦贝尔市鄂温克自治旗伊敏河镇境内, 地理位置为 48°27'~48°35'N, 119°35'~119°41'E, 试验在贝加尔针茅草

甸草原围封样地进行,地势平坦,海拔约 765 m。贝加尔针茅(*Stipa baicalensis*)为建群种,羊草(*Leymus chinensis*)为优势种。该区气候属于温带大陆性气候,昼夜温差大,年平均气温 $-2.4 \sim 2.2$ °C,年均降水量 350 ~ 400 mm,降水主要集中在 6—9 月,年均无霜期为 100 d 左右。土壤类型为暗栗钙土。试验前 0 ~ 20 cm 土壤基本理化性质如下:土壤 pH 7.07,有机碳 27.92 g/kg,全氮 1.85 g/kg,全磷 0.45 g/kg。

1.2 试验设计

试验样地于 2010 年 6 月份围封,并开展模拟氮沉降试验(仅模拟大气干沉降),采用随机区组设计,设置 6 个施氮水平:0、30、50、100、150、200 kg/(hm²·a),其中不包括大气氮沉降量,分别用 CK(对照)、N30、N50、N100、N150、N200 表示,每个处理水平设 3 个重复。小区面积 8 m×8 m,小区间设 2 m 隔离带,重复间设 5 m 隔离带。2010 年至今,每年 6 月中旬和 7 月中旬分两次将氮肥等量施入样地,氮肥为 NH₄NO₃。为了尽量避免氮肥的挥发,在试验中将氮肥溶于适量水中制成溶液,使用洒水壶将该溶液均匀喷洒到小区内,对照小区内喷洒等量水。

1.3 样品采集

于 2020 年 8 月上旬采集土壤样品,每个小区依“S”形采集 10 个点的土样混合均匀,采样深度为 0 ~ 20 cm。去除植物根系及其他土壤入侵物后,置于阴凉通风处风干,测定混合土壤样品的基本理化性质、碳组分及红外光谱。

凋落物和地上生物量分别在每年 8 月底调查。每个试验小区放置 1 个 1 m×1 m 的样方,选择具有代表性的样方同时避免小区的边缘效应,采用收获法进行,将样方内植物分物种齐地面刈割后带回室内,凋落物则采集地上表面枯落的植物残体,最后在 65 °C 烘箱烘至恒重后称重。

1.4 指标测定

1.4.1 凋落物及土壤基础理化指标测定 凋落物碳氮采用元素分析仪测定;土壤有机碳采用重铬酸钾法测定;土壤全氮采用凯氏定氮法测定;土壤 pH 在水土比 2.5:1(V:m)下搅拌 15 min 后采用 pH 计测定;土壤经 30 ml 0.5 mol/L 的 K₂SO₄ 溶液浸提,浸提液经振荡、离心、过滤后采用流动分析仪测定土壤硝态氮、铵态氮含量;土壤有效磷采用钼锑抗比色法测定;土壤速效钾经过乙酸铵浸提用火焰光度计测定。

1.4.2 土壤碳组分的测定 将土壤碳库分为 3 个组分,分别为:轻组有机碳、颗粒有机碳、矿物结合

有机碳。并根据 Haddix^[20]有机碳分组方法做出一定改进,具体步骤为:称取 5 g 过 2 mm 筛风干土放入 50 ml 离心管中,加入 33 ml 1.85 g/cm³ NaI 上下轻轻反复摇动 10 次,在 4 000 r/min 转速下离心 15 min,静置 5 min 后,将悬浮液倒入装有 0.45 μm 滤膜的布氏漏斗中,在真空环境下抽滤,用去离子水洗涤除去残留的 NaI 溶液后,滤膜上的物质为轻组有机碳,在 65 °C 下干燥 12 h,然后采用元素分析仪分析碳含量。离心管内为重组有机碳,将重组有机碳进一步分组,首先倒入蒸馏水,离心,直至洗净 NaI,再倒入 33 ml 5 g/L 六偏磷酸钠溶液放置离心管振荡器振荡 6 h,振荡完毕过 53 μm 筛子,>53 μm 为颗粒有机碳,<53 μm 为矿物结合有机碳。收集各组分有机碳烘干,研磨过 0.15 mm 筛测定有机碳含量。

1.4.3 红外光谱测定 使用傅里叶变换红外光谱仪测定土壤红外光谱,具体方法:将每个处理 3 个重复混合成一个复合样品,土样在玛瑙研钵进行研磨过 0.05 mm 筛,采用 ATR 附件进行测定。参数设定:土壤光谱测定范围为 500 ~ 4 000 cm⁻¹,分辨率为 4,扫描次数为 32 次。测定数据统一进行平滑和基线校正。

1.5 统计处理

利用 SPSS 对不同指标进行单因素方差分析;利用 OMNIC 软件计算红外光谱不同官能团特征峰面积;利用 Unscrambler X 10.4 对红外光谱进行主成分分析及数据导出;利用 R 语言 lavaan 包建立结构方程模型,分析氮输入下对土壤碳库的驱动途径;利用 Origin 2019 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 长期氮输入对土壤理化性质的影响

由表 1 可知,随着氮沉降水平增加,土壤有机碳含量呈增加趋势(增幅 0.3% ~ 13.6%),但增加不显著。N50(17.9%)、N100(25.6%)、N150(20.4%)、N200(21.1%)处理均显著提高凋落物碳含量($P<0.05$)。不同水平氮沉降能够提高土壤全氮含量和凋落物氮含量及 C/N,但影响不显著。土壤 pH 随着施氮水平提高而降低,其中 N150(降幅 13.9%)、N200(17%) 处理显著降低土壤 pH($P<0.05$)。施氮显著提高土壤硝态氮(0.35 倍 ~ 15.1 倍)和铵态氮含量(0.26 倍 ~ 0.98 倍)($P<0.05$),地上生物量随施氮水平提高呈增加趋势(29.3% ~ 92.9%)。

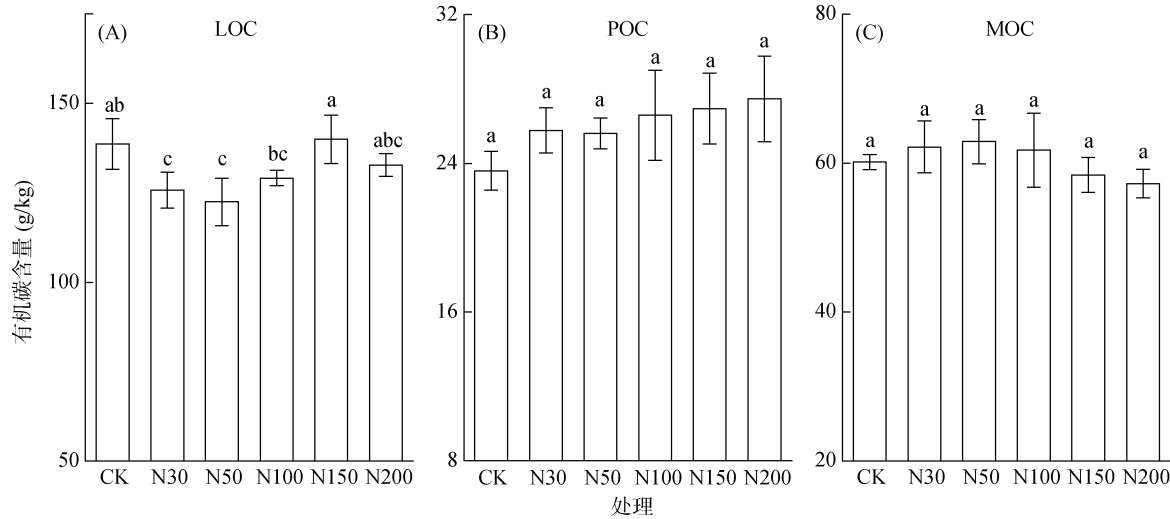
2.2 长期氮输入对不同组分有机碳含量的影响

由图 1 可知,不同有机碳组分对氮沉降水平的响应不同,除 N150 外,不同水平的氮沉降处理轻组有

表 1 长期氮输入对 0~20 cm 土壤理化性质的影响
Table 1 Effects of long-term nitrogen input on 0-20 cm soil physiochemical properties

指标	CK	N30	N50	N100	N150	N200
pH	6.76 ± 0.08 a	6.66 ± 0.09 a	6.62 ± 0.25 a	6.07 ± 0.46 ab	5.82 ± 0.81 b	5.61 ± 0.36 b
有机碳(g/kg)	31.82 ± 0.49 a	31.91 ± 3.49 a	32.87 ± 1.94 a	36.15 ± 3.01 a	34.67 ± 3.81 a	35.72 ± 2.95 a
全氮(g/kg)	2.80 ± 0.18 a	2.68 ± 0.09 a	2.92 ± 0.10 a	2.95 ± 0.21 a	2.87 ± 0.24 a	3.01 ± 0.14 a
C/N	19.61 ± 0.96 a	20.54 ± 2.89 a	19.45 ± 1.80 a	21.19 ± 1.84 a	20.78 ± 0.97 a	20.40 ± 1.32 a
有效磷(mg/kg)	3.15 ± 1.03 a	4.3 ± 0.54 a	3.12 ± 0.96 a	3.88 ± 0.69 a	3.84 ± 0.79 a	3.9 ± 0.33 a
速效钾(mg/kg)	134.0 ± 4.6 ab	159.3 ± 38.7 a	128.8 ± 17.4 abc	122.3 ± 19 abc	114.2 ± 20.2 bc	89.2 ± 19.8 c
铵态氮(mg/kg)	25.39 ± 2.11 c	32.02 ± 2.05 c	46.03 ± 3.26 a	50.39 ± 1.63 a	35.02 ± 2.46 b	33.73 ± 3.29 b
硝态氮(mg/kg)	3.29 ± 0.25 d	4.45 ± 0.33 d	5.73 ± 0.55 d	13.32 ± 0.50 c	40.1 ± 0.98 b	53.06 ± 3.05 a
凋落物碳(g/kg)	285.0 ± 25.8 c	307.4 ± 2.49 bc	336.3 ± 20.0 ab	358.0 ± 24.8 a	343.1 ± 18.0 ab	345.0 ± 20.5 ab
凋落物氮(g/kg)	16.97 ± 0.95 a	17.37 ± 2.55 a	19.27 ± 1.77 a	18.73 ± 3.27 a	19.03 ± 1.44 a	16.27 ± 3.19 a
凋落物 C/N	16.84 ± 1.78 a	17.95 ± 2.52 a	17.61 ± 2.50 a	19.70 ± 5.09 a	18.05 ± 0.66 a	21.60 ± 3.17 a
地上生物量(g/m ²)	135.7 ± 25.3 b	175.4 ± 6.2 ab	168.3 ± 19.4 ab	261.7 ± 131.1 a	181.1 ± 1.4 ab	210.9 ± 20.9 ab

注：表中数值为平均值 ± 标准差，同行数据小写字母不同表示处理间差异显著(P<0.05)。



(图中小写字母不同表示处理间差异显著(P<0.05)。LOC：轻组有机碳；POC：颗粒有机碳；MOC：矿物结合有机碳；下同)

图 1 不同组分有机碳含量
Fig. 1 Contents of different organic carbon fractions

机碳(LOC)含量均低于 CK，其中 N30(9.28%)和 N50(11.67%)处理达显著水平(P<0.05)。颗粒有机碳(POC)含量随着施氮水平的增加呈增加趋势(9.22%~16.39%)。矿物结合有机碳(MOC)含量随着施氮水平增加呈先增加后降低的趋势，其中 N150 和 N200 处理 MOC 含量低于 CK。

2.3 凋落物及不同有机碳组分化学结构特征

通过对红外谱图不同特征峰所对应的官能团进行解析，发现凋落物 and 不同组分有机碳红外光谱特征差异主要表现在 6 种有机官能团特征峰(图 2)，分别为 3 400 cm⁻¹ 处的酚醇、羧基有机物-OH，2 950 ~ 2 870 cm⁻¹ 处的脂肪族甲基(CH₃-)和亚甲基(CH₂-)，1 525 和 1 630 cm⁻¹ 处的芳香族 C=C，1 420 cm⁻¹ 处的

饱和烷基 C-H，1 159 cm⁻¹ 处的多糖类 C-O，1 030 ~ 1 050 cm⁻¹ 处的单糖类 C-O^[21-25]。其余特征峰主要为土壤无机矿物成分，3 620 cm⁻¹ 处的土壤黏粒-OH，1 478 和 882 cm⁻¹ 处的无机碳酸盐 C=O^[21-23]；而 1 000 cm⁻¹ 以下吸收区域主要为有机物-矿物混合带，不同物质特征峰相互干扰重叠，分析误差较大，无实际参考价值。

不同组分有机碳红外光谱 PCA 结果显示(图 3A)，不同组分有机碳成分差异较大，被明显区分，PCA 得分结果显示：PC1 正值主要包括 MOC 和 LOC，PC1 负值主要包括 POC；PC2 正值主要包括 POC 和 LOC，PC2 负值主要包括 MOC。因子载荷结果显示(图 3B)，PC1 正值主要包括脂肪碳、烷基碳、烷氧碳(单

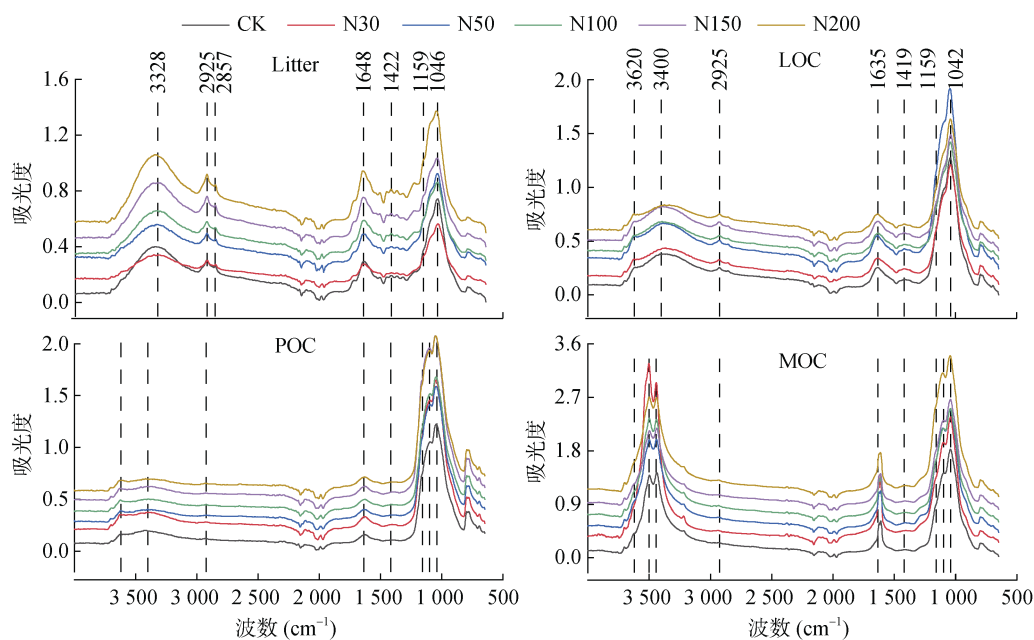
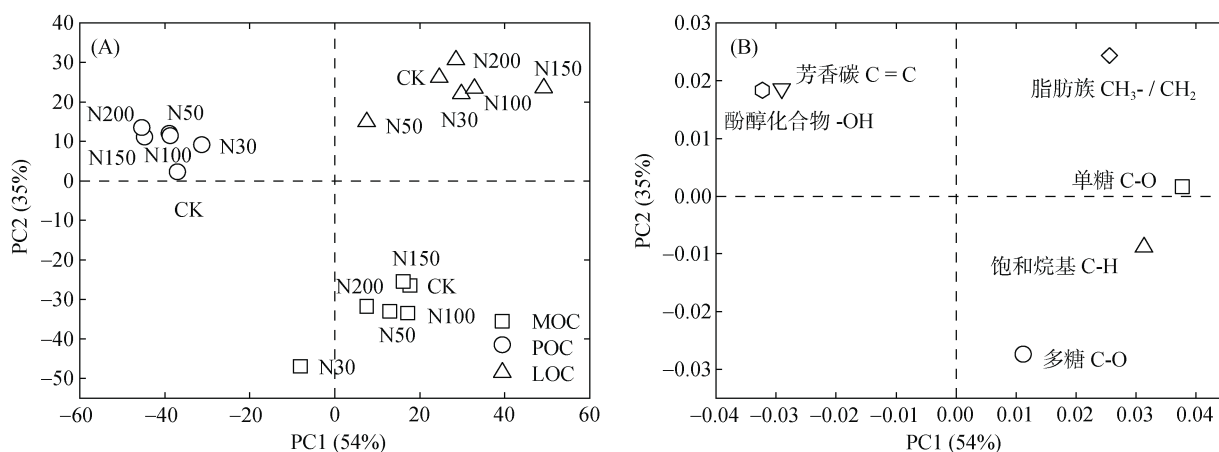


图2 凋落物和不同有机碳组分红外光谱特征

Fig. 2 Infrared spectra of litters and different organic carbon fractions



(图A为主成分分析图；图B为因子载荷图)

图3 不同有机碳组分红外光谱主成分分析

Fig. 3 Principal component analysis of infrared spectra of different organic carbon fractions

糖+多糖), PC1 负值主要包括芳香碳和酚醇化合物; PC2 正值主要包括脂肪族碳、芳香碳和酚醇化合物, PC2 负值主要包括烷基碳、多糖碳。综上所述, LOC 主要来源于脂肪族碳、芳香碳、酚醇化合物, POC 主要来源于芳香碳和酚醇化合物, MOC 主要来源于烷基碳和多糖。

通过对不同官能团特征峰面积计算其相对强度, 结果表明(表 2), 不同组分有机碳中, 烷氧碳等碳水化合物成分相对强度最高, 烷基碳相对强度最低。相比 CK, 随着各施氮水平的增加, 凋落物和土壤 LOC 官能团中碳水化合物相对强度降低, 脂肪族、烷基碳、芳香碳相对强度呈增加趋势; 而土壤 MOC 和 POC

官能团中碳水化合物、烷基碳及芳香碳相对强度增加, 其中土壤 MOC 脂肪族和酚醇化合物以及 POC 酚醇化合物相对强度降低。以芳香碳和脂肪族碳的相对强度比值来评价有机碳化学结构的稳定性, 发现相比 CK, 施氮增加, 凋落物及土壤不同组分有机碳化学结构均趋于稳定。

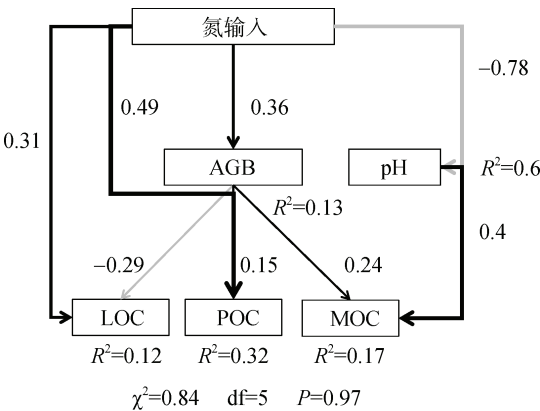
2.4 氮输入对土壤碳组分的作用途径

结构方程模型(SEM)表明(图 4), 氮沉降条件下通过增加地上生物量来提高 POC 和 MOC 含量; 但随着氮沉降引发的酸化效应, 导致 pH 降低, 相反地促进了矿物有机碳分解释放。根据 SEM 标准化总效应来看, 氮输入条件下对土壤不同碳库影响程度依次

表 2 凋落物和土壤不同碳组分红外光谱特征峰相对强度 (%)

Table 2 Relative intensities of infrared spectral characteristic peaks of different organic carbon fractions in litters and soil

指标	处理	烷氧碳	烷基碳	芳香碳	脂肪碳	酚醇化合物	稳定性
		1 030 ~ 1 170 cm ⁻¹	1 397 ~ 1 444 cm ⁻¹	1 580 ~ 1 680 cm ⁻¹	2 800 ~ 3 010 cm ⁻¹	3 200 ~ 3 400 cm ⁻¹	(芳香碳/脂肪碳)
凋落物 C	CK	32.56	3.77	11.09	21.65	30.92	0.51
	N30	32.23	3.60	10.69	23.41	30.07	0.46
	N50	32.14	4.19	11.71	22.84	29.12	0.51
	N100	28.94	4.27	12.40	22.93	31.46	0.54
	N150	27.42	4.28	12.26	23.27	32.76	0.53
	N200	30.80	4.41	12.17	21.47	31.15	0.57
LOC	CK	46.76	2.43	8.18	16.99	25.64	0.48
	N30	45.43	2.76	8.99	17.16	25.66	0.52
	N50	50.02	2.86	8.52	15.46	23.15	0.55
	N100	42.73	3.06	9.45	18.09	26.67	0.52
	N150	39.03	3.10	9.63	19.23	29.01	0.50
	N200	43.91	2.92	9.02	18.81	25.34	0.48
MOC	CK	46.05	1.62	9.31	12.60	29.62	0.74
	N30	46.33	2.52	13.49	10.41	27.26	1.30
	N50	48.97	1.85	9.81	11.54	27.83	0.85
	N100	46.26	1.77	10.21	12.12	29.61	0.84
	N150	48.05	1.79	9.43	12.63	28.10	0.75
	N200	51.52	1.90	9.37	11.08	26.13	0.85
POC	CK	60.73	2.35	6.74	11.07	16.11	0.61
	N30	61.90	2.51	7.29	12.41	16.09	0.59
	N50	63.23	2.79	7.52	11.79	14.68	0.64
	N100	63.32	2.79	7.41	11.73	14.75	0.63
	N150	66.68	2.58	6.83	10.60	13.31	0.64
	N200	66.29	2.79	7.16	10.81	12.95	0.66



(CFI=1, SRMR=0, RMSEA=0.036; 灰色线代表变量之间负效应, 黑色线代表变量之间正效应, 与箭头相邻的数字表示变量之间效应值, 线条粗细代表变量之间效应大小, 变量后面 R^2 代表该模型对不同变量解释程度)

图 4 氮输入对土壤碳组分的作用途径

Fig. 4 Functional pathway of nitrogen input on soil carbon components

为: $POC > MOC > LOC$, 且 pH 降低对矿物有机碳的分解效应要大于地上生物量增加对矿物结合有机碳的

促进效应。

3 讨论

3.1 长期氮输入对草甸草原土壤碳组分的影响及驱动机制

研究表明,氮添加对草甸草原土壤碳库组成产生较大影响,施氮提高了土壤总有机碳含量(表 1),其中除 N150 外,不同施氮处理相比 CK 降低土壤中 LOC 含量,提高土壤 POC 含量(图 1)。这与研究最初的假设不完全一致,即氮添加可以通过提高地上生物量来促进凋落物碳的输入,通过活性有机碳的输入量增加来提高土壤 LOC 和 POC 含量^[26-27]。Riggs 等^[28]通过研究氮输入对美国 5 个草地土壤碳库的影响,结果发现,氮的富集可能通过减缓碳的分解来增强有机碳的固存,但可能受土壤性质影响导致氮输入对土壤碳促进的现象并不普遍。LOC 是植物碳向土壤碳转化过程“初级”分解产物,其成分中含有更大比例的植物源有机碳,因此易受外界环境干扰和

微生物利用^[26, 29]。而 POC 作为植物碳在土壤中的进一步分解产物^[30], 可以通过与土壤颗粒结合受到一定程度的物理保护^[31]。LOC 含量取决于植物碳输入和微生物分解之间的平衡, 本研究结果显示, 不同施氮水平 LOC 呈现先降低后增加趋势的变化。Chen 等^[32]研究表明, 连续 5a 施氮条件下轻组有机碳表现出降低趋势, 本研究结果与此相似, 这应该主要是与微生物作用有关, 微生物对氮添加的响应极为复杂。研究表明, 长期氮输入可能使得土壤由氮限制变为碳限制, 由于凋落物复杂和难分解性, 这可能会促进微生物对不稳定碳组分的挖掘和利用^[18]。对于不同施氮水平下 LOC 的变化, 可能由于在低氮条件下, 微生物活性较高, 会加速对 LOC 含量的分解, 但随着施氮水平增加, pH 降低引发的酸化效应会抑制微生物活动, 降低微生物多样性, 因此对 LOC 分解能力减弱^[32]。POC 含量的升高则与最初的假设一致, 凋落物碳输入会促进 POC 有机碳在土壤中的固持。

虽然相比 CK, 氮添加各处理对 MOC 无显著影响(图 1), 但随着施氮水平增加, 土壤 MOC 含量表现为先增加后降低, 当达到 N150 后土壤 MOC 含量低于 CK, 表明土壤矿物和有机碳结合稳定能力下降, 目前关于氮输入对土壤 MOC 影响研究结果存在较大争议。Cusack 等人^[33]研究表明, 热带森林土壤 MOC 含量随着施氮量增加呈现增加趋势; 而 Chen 等^[34]研究结果则相反, 研究发现氮添加后热带森林土壤 POC 含量显著增加, 而 MOC 含量显著减少, 体现了氮输入下矿物结合碳的脆弱性, 这可能与土壤的生物因子和非生物因子的驱动作用有关。本研究结果发现氮添加条件下, 可通过增加植物碳输入来提高土壤 POC 和 MOC 含量, 但随着施氮水平提高, 土壤 pH 显著降低, 相反会促进矿物有机碳分解释放(图 4)。目前研究表明矿物结合碳在形成过程中, 吸附结合的有机碳主要来源于微生物分解过程产生的代谢产物^[35], 主要可能有两方面原因: 一方面由于过量氮输入, 可能会抑制微生物生长, 从而减少微生物代谢产物来降低矿物结合碳的来源; 另一方面, 氮富集引发的土壤酸化效应, 降低交换性金属离子(如钙、镁等), 尤其是钙离子对矿物结合碳的形成和稳定具有重要作用, 通过降低矿物结合碳的稳定性造成损失^[14, 36]。因此未来在预测氮沉降背景下土壤碳的动态应该重视生物和非生物因子耦合作用。

3.2 长期氮输入对草甸草原凋落物及土壤有机碳化学结构的影响

分析碳的化学结构能够从分子角度理解土壤碳

的稳定性, 本研究结果表明, 随施氮水平增加, 凋落物及土壤不同组分碳结构的稳定性均呈增加趋势, 其中凋落物碳中的碳水化合物官能团相对强度降低, 脂肪碳、烷基碳、芳香碳相对强度增加(表 2)。这主要是由于土壤氮的富集, 会促进地上凋落物的分解, 从凋落物化学成分上来看, 主要是分子结构较简单易溶性糖类的首先损失, 较难分解的纤维素和木质素等成分固存在土壤中。土壤 LOC 官能团变化趋势与凋落物碳一致, 随着氮素添加水平提高, 碳水化合物官能团相对强度降低。轻组有机碳作为凋落物的初级分解产物, 与凋落物的成分及其性质具有更大的相似性^[26, 37]; 但相比凋落物, LOC 成分仍然较为复杂, 在土壤中所提取的轻组有机物质主要为动植物残体分解和半分解产物, 化学性质不稳定^[38], 因此随着氮的利用性增加会促进真菌等生物加速对凋落物和 LOC 的分解和转化。而本研究结果表明轻组有机碳对氮输入的响应与凋落物一致, 但与地上凋落物相比, LOC 与土壤微生物作用更为强烈, 氮输入条件下微生物活动增强可能加速对 LOC 的分解作用。

土壤有机质是由不同分解阶段动植物残体组成的复杂连续体, 在土壤中不同存在位置可能存在不同的有机质周转过程^[11]。本研究结果表明, LOC 主要来源于脂肪碳、芳香碳、酚醇化合物, POC 主要来源于芳香碳和酚醇化合物, MOC 主要来源于烷基碳和多糖(图 3)。有研究表明颗粒有机碳以及轻组有机碳含有更多植物源木质素物质, 而矿物结合有机碳则富含碳水化合物以及蛋白质等^[35]。不同组分有机碳来源物质的分解程度、化学性质以及植物和微生物来源的碳的相对贡献均有所差异^[39], 因此土壤有机质存在位置及受保护程度影响着有机碳化学结构^[11, 35]。关于氮沉降对 SOC 结构组成和转化过程的影响, 本研究结果表明, 随施氮水平升高, 土壤 MOC 和 POC 官能团中碳水化合物、烷基碳及芳香碳相对强度增加, 其中土壤 MOC 脂肪碳和酚醇化合物以及 POC 酚醇化合物相对强度降低(表 2), 这与 Hasegawa 等^[40]研究结果一致, 施氮可以改变温带地区森林土壤有机碳化学组成, 且主要体现在木质素衍生物的积累。而 Zak 等^[41]研究结果显示, 施氮增加了森林土壤有机碳的积累, 但不改变土壤有机碳化学组成, 这可能是由于生态系统类型、气候条件和施氮量导致结果差异。本研究结果中随着施氮量增加地上生物量和凋落物积累量较大(表 1), 由于植物源有机碳输入增强导致大量碳水化合物进入土壤, 氮输入下随着未受保护的 LOC 的分解, 首先导致碳水化合物的损失, 其中一

部分会被土壤颗粒固定^[35, 40]。木质素则由于其自身化学稳定性可以在土壤中得到保存,土壤不同组分芳香碳占比的提高可能是由于凋落物长期积累导致木质素在土壤中的大量保存^[37],进而提高土壤有机碳结构稳定性。分析土壤碳库的化学结构变化可以从分子角度解释土壤有机碳周转及存在状态,揭示在不同水平氮输入背景下对土壤碳化学结构的驱动因素和可能存在过程,但未来仍需进一步解析和量化氮沉降对不同碳库的影响作用。

4 结论

氮输入能够促进土壤碳的固存,但土壤不同碳组分对氮输入水平响应不一致,随着施氮水平增加,地上生物量增加促进凋落物积累,提高土壤中颗粒有机碳含量,降低轻组有机碳含量,同时由于 pH 的降低反过来促进矿物结合有机碳的释放。氮输入促进地上生物量增加的同时也改变了凋落物的化学质量,从化学结构角度来看,氮输入下提高土壤中木质素等芳香碳的积累从而提高土壤碳的稳定性。因此,凋落物中木质素衍生物的积累可能是促进草甸草原土壤有机碳固存的关键因素。

参考文献:

- [1] Liu X J, Duan L, Mo J M, et al. Nitrogen deposition and its ecological impact in China: An overview[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2251–2264.
- [2] Zhang Q, Li Y N, Wang M R, et al. Atmospheric nitrogen deposition: A review of quantification methods and its spatial pattern derived from the global monitoring networks[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 216: 112180.
- [3] Galloway J N, Townsend A R, Erisman J W, et al. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions[J]. *Science*, 2008, 320(5878): 889–892.
- [4] deVries W. Impacts of nitrogen emissions on ecosystems and human health: A mini review[J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2021, 21: 100249.
- [5] Stockmann U, Adams M A, Crawford J W, et al. The knowns, known unknowns and unknowns of sequestration of soil organic carbon[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2013, 164: 80–99.
- [6] 潘根兴, 周萍, 李恋卿, 等. 固碳土壤学的核心科学问题与研究进展[J]. *土壤学报*, 2007, 44(2): 327–337.
- [7] Lu X F, Hou E Q, Guo J Y, et al. Nitrogen addition stimulates soil aggregation and enhances carbon storage in terrestrial ecosystems of China: A meta-analysis[J]. *Global Change Biology*, 2021, 27(12): 2780–2792.
- [8] Xu C H, Xu X, Ju C H, et al. Long-term, amplified responses of soil organic carbon to nitrogen addition worldwide[J]. *Global Change Biology*, 2021, 27(6): 1170–1180.
- [9] Li Y B, Bezemer T M, Yang J J, et al. Changes in litter quality induced by N deposition alter soil microbial communities[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2019, 130: 33–42.
- [10] Geisseler D, Scow K M. Long-term effects of mineral fertilizers on soil microorganisms - A review[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, 75: 54–63.
- [11] Lehmann J, Kleber M. The contentious nature of soil organic matter[J]. *Nature*, 2015, 528(7580): 60–68.
- [12] Cotrufo M F, Ranalli M G, Haddix M L, et al. Soil carbon storage informed by particulate and mineral-associated organic matter[J]. *Nature Geoscience*, 2019, 12(12): 989–994.
- [13] Lugato E, Lavalley J M, Haddix M L, et al. Different climate sensitivity of particulate and mineral-associated soil organic matter[J]. *Nature Geoscience*, 2021, 14(5): 295–300.
- [14] Keiluweit M, Bougoure J J, Nico P S, et al. Mineral protection of soil carbon counteracted by root exudates[J]. *Nature Climate Change*, 2015, 5(6): 588–595.
- [15] Gong J R, Zhu C C, Yang L L, et al. Effects of nitrogen addition on above-and belowground litter decomposition and nutrient dynamics in the litter-soil continuum in the temperate steppe of Inner Mongolia, China[J]. *Journal of Arid Environments*, 2020, 172: 104036.
- [16] Wang L F, Chen Y M, Zhou Y, et al. Litter chemical traits strongly drove the carbon fractions loss during decomposition across an alpine treeline ecotone[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 753: 142287.
- [17] He K J, Huang Y M, Qi Y, et al. Effects of nitrogen addition on vegetation and soil and its linkages to plant diversity and productivity in a semi-arid steppe[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 778: 146299.
- [18] Chen R R, Senbayram M, Blagodatsky S, et al. Soil C and N availability determine the priming effect: Microbial N mining and stoichiometric decomposition theories[J]. *Global Change Biology*, 2014, 20(7): 2356–2367.
- [19] Li W H, Li X, Zhao Y J, et al. Ecosystem structure, functioning and stability under climate change and grazing in grasslands: Current status and future prospects[J]. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2018, 33: 124–135.
- [20] Haddix M L, Gregorich E G, Helgason B L, et al. Climate, carbon content, and soil texture control the independent formation and persistence of particulate and mineral-associated organic matter in soil[J]. *Geoderma*, 2020, 363 (11): 114160.
- [21] Calderón F J, Mikha M M, Vigil M F, et al. Diffuse-reflectance mid-infrared spectral properties of soils under alternative crop rotations in a semi-arid climate[J].

- Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2011, 42(17): 2143–2159.
- [22] Calderón F J, Reeves J B, Collins H P, et al. Chemical differences in soil organic matter fractions determined by diffuse-reflectance mid-infrared spectroscopy[J]. Soil Science Society of America Journal, 2011, 75(2): 568–579.
- [23] Demyan M S, Rasche F, Schulz E, et al. Use of specific peaks obtained by diffuse reflectance Fourier transform mid-infrared spectroscopy to study the composition of organic matter in a Haplic Chernozem[J]. European Journal of Soil Science, 2012, 63(2): 189–199.
- [24] Matamala R, Jastrow J D, Calderón F J, et al. Predicting the decomposability of Arctic tundra soil organic matter with mid infrared spectroscopy[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2019, 129: 1–12.
- [25] Peltre C, Bruun S, Du C W, et al. Assessing soil constituents and labile soil organic carbon by mid-infrared photoacoustic spectroscopy[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2014, 77: 41–50.
- [26] Gosling P, Parsons N, Bending G D. What are the primary factors controlling the light fraction and particulate soil organic matter content of agricultural soils?[J]. Biology and Fertility of Soils, 2013, 49(8): 1001–1014.
- [27] Plaza-Bonilla D, Álvaro-Fuentes J, Cantero-Martínez C. Identifying soil organic carbon fractions sensitive to agricultural management practices[J]. Soil and Tillage Research, 2014, 139: 19–22.
- [28] Riggs C E, Hobbie S E, Bach E M, et al. Nitrogen addition changes grassland soil organic matter decomposition[J]. Biogeochemistry, 2015, 125(2): 203–219.
- [29] 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(1/2): 331–341.
- [30] Semenov V M, Lebedeva T N, Pautova N B, et al. Relationships between the size of aggregates, particulate organic matter content, and decomposition of plant residues in soil[J]. Eurasian Soil Science, 2020, 53(4): 454–466.
- [31] 窦森, 李凯, 关松. 土壤团聚体中有机质研究进展[J]. 土壤学报, 2011, 48(2): 412–418.
- [32] Chen Q Y, Hu Y L, Hu A, et al. Shifts in the dynamic mechanisms of soil organic matter transformation with nitrogen addition: From a soil carbon/nitrogen-driven mechanism to a microbe-driven mechanism[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2021, 160: 108355.
- [33] Cusack D F, Silver W L, Torn M S, et al. Effects of nitrogen additions on above- and belowground carbon dynamics in two tropical forests[J]. Biogeochemistry, 2011, 104(1/2/3): 203–225.
- [34] Chen J G, Xiao W, Zheng C Y, et al. Nitrogen addition has contrasting effects on particulate and mineral-associated soil organic carbon in a subtropical forest[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2020, 142: 107708.
- [35] Grandy A S, Neff J C. Molecular C dynamics downstream: The biochemical decomposition sequence and its impact on soil organic matter structure and function[J]. Science of the Total Environment, 2008, 404(2/3): 297–307.
- [36] Jilling A, Keiluweit M, Gutknecht J L M, et al. Priming mechanisms providing plants and microbes access to mineral-associated organic matter[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2021, 158: 108265.
- [37] 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.
- [38] 尚秋彤, 黄瑞林, 倪浩为, 等. 黑土真菌群落互作及其与梯度有机质碳分子结构的关系[J]. 环境科学, 2020, 41(9): 4305–4313.
- [39] Angst G, Mueller K E, Nierop K G J, et al. Plant- or microbial-derived? A review on the molecular composition of stabilized soil organic matter[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2021, 156: 108189.
- [40] Hasegawa S, Marshall J, Sparrman T, et al. Decadal nitrogen addition alters chemical composition of soil organic matter in a boreal forest[J]. Geoderma, 2021, 386: 114906.
- [41] Zak D R, Freedman Z B, Upchurch R A, et al. Anthropogenic N deposition increases soil organic matter accumulation without altering its biochemical composition[J]. Global Change Biology, 2017, 23(2): 933–944.