



张雅雯,刘灿,郭新春.不同种植年限红壤柑橘园土壤腐殖质化学组成和结构特征差异[J].江西农业大学学报,2023,45(6):1575-1587.

ZHANG Y W,LIU C,Guo X C.Differences in chemical composition and structural characteristics of soil humus along different cultivation chronosequence of citrus orchards[J].Acta agriculturae universitatis Jiangxiensis,2023,45(6):1575-1587.

不同种植年限红壤柑橘园土壤腐殖质 化学组成和结构特征差异

张雅雯,刘 灿,郭新春,郑太辉*

(江西农业大学 国土资源与环境学院/农业农村部鄱阳湖流域农业资源与生态重点实验室,江西 南昌 330045)

摘要:【目的】长时间序列尺度上监测果园土壤有机碳化学组成和分子结构,深入了解果园土壤固碳增汇功能对人类种植活动的响应规律,可以为农业固碳减排提供理论依据,助力双碳目标实现。【方法】以长期种植的红壤柑橘园为研究区,采集不同种植年限(10年、30年、50年)土壤(0~20 cm)样品,分离纯化得到胡敏酸(HA)馏分(F₁~F₁₀)、低碳胡敏素(HuL)和高碳胡敏素(HuH)等腐殖质组分,利用元素分析、红外光谱、核磁共振3种手段,综合分析HA、HuL、HuH化学组成及结构变化。【结果】(1)化学组成:胡敏酸馏分与胡敏素元素组成以C、O为主,随种植年限延长C含量增大(除F₉~F₁₀),种植年限为50年的F₁~F₂、F₃~F₈、HuL、HuH C含量较种植年限为10年的增大36.1%、38.34%、61.69%、72.25%;HA的F₁~F₂、F₃~F₈馏分随种植年限的延长C/N分别下降40.84%、44.33%,HuH、HuL增大62.33%、42.55%,种植年限越长越有利于HA含氮基团的形成而不利于胡敏素含氮基团的形成;F₁~F₂、F₃~F₈、F₉~F₁₀脂化度分别增加12.8%、5.7%、6.6%,芳化度随之降低相应比例;HuH、HuL脂化度降低7.2%、0.9%,芳化度增大相应比例;芳香碳含量随种植年限延长HA馏分,分别下降10.9%、5.38%、3.83%、而HuL、HuH分别增加2.59%、5.68%。(2)结构特征:不同种植年限腐殖质组分红外光谱峰型、峰位相似,但吸收强度有差异,HuH的结构与HA结构相似,但HuL的结构更为简单,并且C骨架未发生变化;HA的H/C、F₁~F₂、F₃~F₈馏分随种植年限的延长下降30.03%、16.16%,随种植年限的延长HA的化学结构逐渐以芳香结构为主且不饱和程度和芳香性越高。【结论】柑橘果园土壤不同腐殖质组分化学组成、相对应的结构单元、官能团数量及各有机碳比例会因种植年限而改变,土壤有机碳含量逐年增加,柑橘的连年种植有利于土壤腐殖质结构稳定,进而增强土壤碳汇能力。

关键词:种植年限;腐殖质组分;元素分析;红外光谱;固态¹³C核磁共振

中图分类号:S153.6⁺22 文献标志码:A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号:1000-2286(2023)06-1575-13



Differences in Chemical Composition and Structural Characteristics of Soil Humus along Different Cultivation Chronosequence of Citrus Orchards

ZHANG Yawen, LIU Can, GUO Xinchun, ZHENG Taihui*

收稿日期:2023-09-28 修回日期:2023-10-19

基金项目:国家自然科学基金项目(42167047)和江西省自然科学基金项目(20202BABL203029)

Project supported by National Natural Science Foundation of China(42167047)and Jiangxi Natural Science Foundation Project(20202BABL203029)

作者简介:张雅雯,硕士生,orcid.org/0009-0009-9085-6809,zyw1282480488@163.com;*通信作者:郑太辉,高级工程师,博士,主要从事农业面源污染研究,orcid.org/0000-0001-9183-8455,ztaihui@163.com。

(College of Land Resources and Environment/Key Laboratory of Agricultural Resources and Ecology in Poyang Lake Watershed of Ministry of Agriculture and Rural Affairs in China, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: [Objective] Long-term monitoring the chemical composition and molecular structure of soil organic carbon in orchards is helpful in understanding the responses of orchard soil carbon sequestration and sink enhancement function to human cultivation activities, thus providing theoretical basis for agricultural carbon sequestration and emission reduction, and achievement of the double carbon goal. [Method] The long-term planted red soil citrus orchard was taken as the research area. The surface soils (0–20 cm) of citrus orchards with different cultivation chronosequence (10, 30, and 50 years) were collected. Humic acid (HA) fractions (F_1 – F_{10}), and HuL and HuH fractions from humus were isolated and purified. Besides, elemental analysis, FTIR and CP/TOSS ^{13}C -NMR were used to analyze comprehensively the content and structure changes of HA, HuL and HuH under different cultivation chronosequence. [Result] (1) Chemical composition: HA fraction and humin element composition is dominated by C and O. With the extension of planting age, the C content increased (except F_9 – F_{10}), The C content of F_1 – F_2 , F_3 – F_8 , HuL and HuH in soils with 50 planting years increased by 36.1%, 38.34%, 61.69% and 72.25%, compared with soils with 10 planting years; With the extension of planting age, F_1 – F_2 and F_3 – F_8 fractions of HA decreased by 40.84% and 44.33%, respectively, while HuH and HuL increased by 62.33% and 42.55%. The longer the planting period, the more favorable it was for the formation of nitrogen-containing groups of HA and less favorable for the formation of nitrogen-containing groups of humin. The aliphaticity of F_1 – F_2 , F_3 – F_8 , and F_9 – F_{10} increased by 12.8%, 5.7%, and 6.6% respectively, and the aromaticity decreased by the corresponding proportions. The aliphaticity of HuH and HuL decreased by 7.2% and 0.9%, and the aromaticity increased correspondingly. With the extension of planting years, the aromatic carbon content of HA fractions decreased by 10.9%, 5.38% and 3.83%, respectively, while that of HuL and HuH increased by 2.59% and 5.68%. (2) Structural characteristics: the infrared spectral peaks and positions of humus fractions with different planting ages were similar, but the absorption intensity was different. The structure of HuH was similar to that of HA, but the structure of HuL was simpler, and the C-skeleton remained unchanged. The H/C, F_1 – F_2 , F_3 – F_8 fractions of HA decreased by 30.03% and 16.16% with the extension of planting years. With the extension of planting years, the chemical structure of HA was gradually dominated by aromatic structure, and the degree of unsaturation and aromaticity were higher. [Conclusion] The chemical composition, corresponding structural units, number of functional groups, and proportion of organic carbon of different humus components in citrus orchard soil would change with the planting years, and the soil organic carbon content would increase year by year. Continuous planting of citrus is beneficial for the stability of soil humus structure, thereby enhancing soil carbon sequestration capacity.

Keywords: planting age; cultivation chronosequence; elemental analysis; FTIR; CP/TOSS ^{13}C -NMR

【研究意义】全球每年向大气排放约510亿t二氧化碳,全球变暖形势依然严峻^[1]。2020年,中国为积极应对气候变化严峻挑战,提出2030年碳达峰、2060年碳中和目标愿景,并在之后的多次重要会议中强调要将其纳入生态文明建设整体布局^[2]。工业领域的大规模减排降碳技术短期内难以取得颠覆性突破,而农业土壤固碳可为“双碳目标”赢得10–20年的缓冲期^[3]。土壤碳库是陆地生态系统中最大的有机碳库,仅次于海洋碳库,其碳储量是陆地植被的3倍。土壤碳库微小变化可对大气二氧化碳浓度产生强烈影响^[4]。当前,我国农作水平较低,农业土壤面临有机质大量流失的问题,固碳潜力巨大。因此,增加我国农业土壤碳储量不仅有助于应对全球气候变化,实现双碳目标,还可有效改善耕地质量,实现真正意义上的“藏粮于地”^[5]。【前人研究进展】土壤有机碳的稳定性对土壤固碳潜力具有重要影响^[6],而土壤有机

碳的固有特性即分子结构是影响其稳定性的重要因素之一^[7]。土壤有机碳结构多受种植管理措施、土壤类型、作物等因素影响。研究表明,外源有机碳的输入被认为是影响其含量和组成的重要因素之一^[8],有机肥配施化肥使有机碳脂族性增加,结构变简单^[9-10],单施绿肥则含羟基和脂肪烃多^[11]。种植促进芳香结构及烷氧基和羧基的形成,种植时间越长,土壤有机碳芳香性越高,脂族性越弱,越难降解^[13],有助于有机碳结构的稳定,从而维持土壤肥力^[12]。目前研究大都集中在不同种植年限的土壤有机质含量的变化,对于数十年长期种植的有机碳的积累变化过程认识仍然不足^[14-16]。研究的土壤类型主要针对于中部地区的潮土^[17]和东北地区的黑土为主^[18],土地利用方式以设施菜地^[19]和耕地为主,对于红壤地区的柑橘果园有机碳含量及结构特征缺乏研究。且迄今为止,大多数研究人员采用一次性提取有机碳组分,但目前已有研究表明从土壤中连续提取的几个胡敏酸馏分的结构和化学组成存在显著差异^[20],单一组分结构的变化极大程度上已经无法真实的反映有机碳的积累转化过程。

【本研究切入点】果园种植是一种通过增加土壤碳捕获和有机碳含量的有效土地恢复措施^[21]。在过去40年中,中国的果园面积增长了近6倍,2018年达到约1 200万 hm^2 。红壤丘陵区作为我国柑橘主产区^[22],2021年种植面积达300万 hm^2 ,呈逐年增加趋势^[23]。当前针对果园土壤碳汇的研究以短期监测为主^[14-16],实际上果园管理措施对土壤碳的影响是长期而复杂的,短期的普通监测并不能全面反映土壤碳库的变化情况^[24]。研究果园土壤有机碳含量及分子结构随种植年限的变化规律,有助于深入了解人类种植对土壤碳汇能力的长期影响,为果园土壤固碳增汇能力提升提供科学依据。【拟解决的关键问题】本研究以不同种植年限下有机无机肥配施的红壤柑橘园表层土壤为研究对象,利用元素分析、红外光谱、核磁共振技术^[25-28],明确红壤地区柑橘园有机质积累过程^[29-31],定性、定量分析土壤腐殖质随种植年限的变化规律。

1 材料与方法

1.1 供试土壤样品

供试土壤样品采集于江西省九江市永修县柘林镇易家河新村不同种植年限(10年、30年、50年)柑橘园。柑橘栽培密度约450株/ hm^2 。所选择的不同种植年限果园坡度方向和坡度均类似。柑橘园林下植被以马唐(*Digitaria sanguinalis* L.)、看麦娘(*Alopecurus aequalis* Sobol)和早熟禾(*Poa annua* L.)等禾本科为主,其高度在5~15 cm。不同种植年限柑橘园施肥情况:每年施用1 050 kg/hm^2 NPK复合肥(N- P_2O_5 - K_2O , 15:15:15)和1 000 kg/hm^2 混合有机肥(油菜籽饼和复合肥)。NPK复合肥主要在萌芽座果期(5—6月)施用,而有机肥主要在果实膨大期(7—9月)施用。土壤类型为典型的泥质页岩发育红壤。按蛇形采样法随机选取栽培的柑橘果树5株,避开施肥点,距树干1 m,每株果树按对角线方向设置2个采样点,采集表层0~20 cm土壤,每个种植年限果园均采集10个重复样品,将其混合得到混合样品,并按四分法取样得到最终的样品,带回实验室风干、磨细、测定。有机质(重铬酸钾容量法-外加热法)、全氮(凯氏定氮法)、全磷(氢氧化钠熔融-钼锑抗比色法)、速效磷(0.5 mol/L NaHCO_3 浸提-钼锑抗比色法)、速效钾(NH_4OAC 浸提,火焰光度法)、pH(电位法)、土壤机械组成(吸管法)等理化指标测定方法参照《土壤农业化学分析方法》^[32]。

1.2 腐殖质各组分的提取

取2 mm过筛的风干土样,0.1 mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 按照水土比10:1,充入 N_2 振荡、提取24 h后,3 000 r/min离心15 min,收集上清液,6 mol/L HCl酸化pH至1.5,得到第一个胡敏酸(HA)馏分(F_1)。重新溶解、酸化、离心,0.1 mol/L $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 连续提取7次,0.1 mol/L NaOH连续提取2次,收集 $\text{F}_1\sim\text{F}_{10}$ 。经过10次HA提取,离心瓶中的沉淀残渣呈现出两种不同的颜色层,上层深棕色为高碳胡敏素(HuH),下层浅棕色为低碳胡敏素(HuL)。纯化,脱灰,冷冻干燥后,过100 μm 筛,备用^[33]。 $\text{F}_1\sim\text{F}_{10}$ 代表从同一土壤中按顺序连续提取的10个HA馏分按提取方法及馏分性质将 $\text{F}_1\sim\text{F}_2$ 混合、 $\text{F}_3\sim\text{F}_8$ 混合、 $\text{F}_9\sim\text{F}_{10}$ 混合,进行分析。

1.3 分析方法

腐殖质组分的红外光谱采用 KBr 压片法在红外光谱仪 (Bruker INVENIO S 德国) 测定, 扫描波长为 $4\ 000\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$; 元素组成分析采用元素分析仪 (Elementar Vario EL 德国) 进行测定, 应用 CHN 模式, O 质量分数用差减法计算。核磁共振分析采用 (Bruker AVANCE NEO 400 WB) 固体超导核磁共振波谱仪测定, 积分面积由仪器自动给出, 各类型碳相对含量用某化学位移区间积分面积占总积分面积的百分数表示。

1.4 数据处理

核磁共振波谱 (CP/TOSS ^{13}C -NMR) 采用 Mestrenova 专业软件分析, 收集数据。经过提取分析源数据后, 经 Excel 2003 整理, 红外光谱和核磁共振数据均利用 Origin 8.0 软件进行绘图。采用 SPSS 26 统计分析软件对不同种植年限的果园土壤进行方差分析, 采用 One way ANOVA 检验, 图表中数据为平均值 \pm 标准差。

2 结果与分析

2.1 不同种植年限柑橘果园土壤理化性质

表 1 为不同种植年限果园土壤基本理化性质。不同种植年限间 pH 值随种植年限的延长下降, 低于自然林地; 土壤有机质含量差异较大, 表现为随种植年限的延长, 含量逐年上升, 尤以种植年限为 50 年的果园土壤有机碳含量最大 $29.68\ \text{g}/\text{kg}$, 较种植 10 年的增加了 57.95% ; 速效养分、全量养分均表现出与有机质一致的变化趋势, 说明果园种植可以作为一种增加土壤有机质含量、全量、速效养分的有效土地恢复方法, 但施肥一定程度上也导致了土壤酸化。随种植年限的延长, 粘粒含量显著增加, 粉砂粒相差不大, 而砂粒含量显著降低, 说明种植促进了沙砾的风化, 使得土壤质地朝着更适宜耕作的方向发展。

表 1 不同种植年限土壤理化性质

Tab.1 Soil physicochemical properties of different cultivation ages

种植年限 Cultivation ages	pH	速效钾/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Available K	全磷/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Total P	全氮/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Total N	有机质/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) Organic matter	速效磷/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Available P	机械组成 Mechanical composition			质地 Texture
							粘粒/ Clay <2 μm	粉(砂)粒/ Silt 2-50 μm	砂粒/ Sand >50 μm	
10	4.83 \pm 0.12 ^{ab}	341.38 \pm 167.34 ^a	0.78 \pm 0.61 ^b	1.25 \pm 0.15 ^c	12.48 \pm 1.48 ^b	125.07 \pm 141.12 ^b	28.87 \pm 1.37 ^b	42.70 \pm 2.98 ^a	28.44 \pm 1.60 ^b	粉黏土
30	4.68 \pm 0.71 ^{ab}	545.64 \pm 56.43 ^a	0.98 \pm 0.16 ^b	1.60 \pm 0.25 ^{bc}	15.94 \pm 2.52 ^b	137.58 \pm 11.50 ^b	42.33 \pm 2.85 ^a	38.85 \pm 0.04 ^a	18.83 \pm 2.81 ^b	粉黏土
50	4.08 \pm 0.23 ^b	507.48 \pm 49.20 ^a	3.07 \pm 0.21 ^a	2.97 \pm 0.45 ^a	29.68 \pm 4.50 ^a	658.78 \pm 44.17 ^a	41.98 \pm 2.35 ^a	41.79 \pm 0.59 ^a	16.24 \pm 1.77 ^b	粉黏土
自然林地 Natural forest	5.42 \pm 0.78 ^a	340.54 \pm 270.84 ^a	0.58 \pm 0.23 ^b	2.49 \pm 0.49 ^{ab}	17.35 \pm 1.28 ^b	7.15 \pm 0.61 ^b	24.72 \pm 4.53 ^b	18.41 \pm 8.80 ^b	56.88 \pm 13.34 ^a	黏壤

不同小写字母表示不同种植年限间差异显著 ($P<0.05, n=6$)。

Different lowercase letters indicate significant differences between different planting years ($P<0.05, n=6$).

2.2 不同种植年限柑橘果园土壤腐殖质组分元素分析

表 2 为不同种植年限柑橘果园土壤腐殖质组分元素组成变化。胡敏酸 (HA) 与胡敏素 (HuH、HuL) 的元素组成以 C、O 为主, 其次为 H、N, HA 的 C、H、N 含量远高于 HuH、HuL, 表明 HA 分子结构较 HuH、HuL 缩合度更高, 分子结构更为复杂。随种植年限的延长, HA 的 $F_1\sim F_2$ 、 $F_3\sim F_8$ 馏分 C、N 含量增大, 差异均显著 ($P<0.05$), $F_1\sim F_2$ 馏分中, C 含量增大了 36.1% , N 含量增大了 62.33% , $F_3\sim F_8$ 馏分中, C 含量增大了 38.34% , N 含量增大了 65.67% 。 $F_9\sim F_{10}$ 表现出与 $F_1\sim F_2$ 、 $F_3\sim F_8$ 相反的变化趋势, 说明同一土壤中按顺序提取的 HA 馏分之间存在异质性。HuL 的 C 含量随种植年限的延长增加 61.69% , HuH 的 C 含量随种植年限的延长增加 72.25% , 差异显著 ($P<0.05$)。

对于 C/N, HA 的 $F_1\sim F_2$ 、 $F_3\sim F_8$ 馏分随种植年限的延长分别下降 40.84% 、 44.33% , 说明种植年限越长越

有利于HA含氮基团的形成,腐殖化过程的推进促使N元素质量分数增加,而F₉~F₁₀、HuH、HuL表现出与之相反的变化趋势,分别增大24.96%、62.33%、42.55%,说明HA馏分之间存在异质性,腐殖质化过程不利于胡敏素含氮基团的形成。对于H/C,HA的F₁~F₂、F₃~F₈馏分随种植年限的延长分别下降30.03%、16.16%,而F₉~F₁₀、HuH、HuL表现出相反的变化趋势,说明随种植年限的延长,HA的化学结构逐渐以芳香结构为主且不饱和程度和芳香性越高,而胡敏素脂肪化程度越高,果树的种植有利于土壤腐殖质的芳香结构形成,有助于腐殖质的矿化和腐殖质结构的稳定。对于O/C,HA的F₁~F₂、F₃~F₈、HuH、HuL馏分随种植年限的延长分别下降42.48%、42.58%、73.13%、62.36%,而F₉~F₁₀表现出相反的变化趋势,说明随种植年限的延长胡敏酸和胡敏素中含有越来越少的羧基、酚基官能团及碳水化合物。总体上,F₉~F₁₀表现出与F₁~F₂、F₃~F₈不一致的变化趋势,证明从单一土壤中逐步提取的HA馏分具有非均质性,且后期提取的具有较大的O/C和较高的分子量。

表2 不同种植年限土壤腐殖质组分元素组成的变化

Tab.2 Changes in the elemental composition of soil humus fractions collected from orchards with different cultivation ages

腐殖质组分 Soil humus fractions	种植年限 Cultivation ages	元素含量/% Elemental content				C/N	H/C	O/C
		C	H	N	O			
		F ₁ ~F ₂	10	12.78±0.11 ^c	2.82±0.09 ^b			
	30	19.62±0.12 ^b	3.33±0.10 ^a	1.29±0.08 ^a	75.77±0.30 ^b	17.74	2.04	2.90
	50	20.00±0.99 ^a	3.07±0.08 ^{ab}	1.54±0.09 ^a	75.40±0.28 ^b	15.21	1.84	2.83
F ₃ ~F ₈	10	8.17±0.11 ^c	2.02±0.10 ^b	0.23±0.10 ^b	89.58±0.31 ^a	41.44	2.97	8.22
	30	11.16±0.11 ^b	2.66±0.08 ^a	0.49±0.11 ^{ab}	85.70±0.30 ^b	26.57	2.86	5.76
	50	13.25±0.99 ^a	2.75±0.09 ^a	0.67±0.11 ^a	83.30±0.30 ^c	23.07	2.49	4.72
F ₉ ~F ₁₀	10	17.77±0.11 ^a	3.09±0.08 ^b	1.48±0.10 ^a	77.66±0.30 ^b	16.03	2.09	3.29
	30	12.66±0.11 ^b	2.92±0.09 ^a	0.75±0.09 ^b	83.69±0.11 ^a	19.69	2.77	4.96
	50	12.26±0.12 ^c	2.59±0.10 ^a	0.68±0.11 ^b	84.48±0.33 ^a	21.03	2.54	5.17
HuL	10	0.77±0.13 ^c	0.64±0.10 ^b	0.10±0.03 ^a	98.50±0.26 ^a	8.98	9.97	95.94
	30	1.18±0.12 ^b	1.10±0.06 ^a	0.10±0.04 ^a	97.63±0.23 ^b	13.78	11.19	62.05
	50	2.01±0.13 ^a	1.08±0.06 ^a	0.15±0.05 ^a	96.77±0.24 ^c	15.63	6.45	36.11
HuH	10	1.01±0.11 ^b	0.10±0.09 ^b	0.14±0.04 ^a	97.86±0.24 ^a	8.42	1.19	72.67
	30	3.34±0.13 ^a	1.66±0.09 ^a	0.17±0.06 ^a	94.83±0.28 ^b	22.92	5.96	21.29
	50	3.64±0.12 ^a	1.39±0.08 ^a	0.19±0.08 ^a	94.79±0.29 ^b	22.35	4.58	19.53

F表示HA馏分,F后的数字表示提取顺序;HuH表示高碳胡敏素;HuL表示低碳胡敏素;C/N、H/C、O/C表示各元素原子数量比。

F represents the HA component, and the number after F represents the extraction sequence. HuH stands for high-carbon humin; HuL stands for low carbon humin; C/N, H/C, O/C indicate the atomic number ratio of each element.

2.3 不同种植年限柑橘果园土壤腐殖质组分结构的FTIR特征

图1为不同种植年限柑橘果园土壤腐殖质组分的红外光谱图,表3为主要吸收峰的吸光度比值。不同种植年限腐殖质组分的红外光谱图谱峰型、峰位基本相似,只是吸收强度有所差异,说明种植年限对腐殖质组分相对应的结构单元和官能团的数量变化有影响。

HA的吸收峰位于3 400, 2 920, 2 850, 1 620, 1 400, 1 080 cm⁻¹处;HuL的吸收峰位于3 400, 1 620, 1 030 cm⁻¹处;HuH的吸收峰位于3 400, 2 920, 2 850, 1 620, 1 400, 1 030 cm⁻¹处,HuH的结构与HA结构相似,但HuL的结构更为简单。图1a中,种植50年的吸收峰在3 400 cm⁻¹和1 620 cm⁻¹的吸收强度更强,3 400 cm⁻¹处代表O-H和N-H键伸缩振动,1 620 cm⁻¹处为芳香族C=C键的伸缩振动,说明种植年限越长

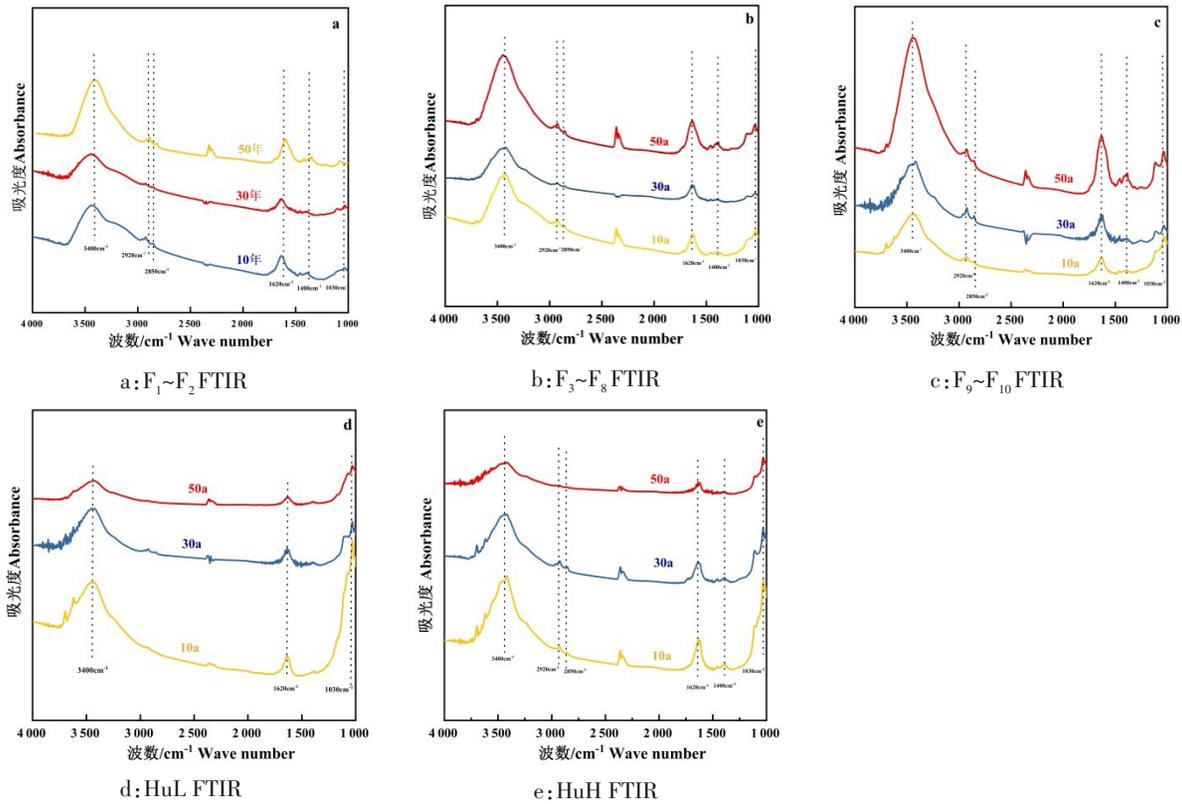


图 1 不同种植年限柑橘果园土壤腐殖质组分的红外光谱

Fig.1 The IR spectra of soil humus fractions collected from orchards with different cultivation ages

越有利于芳香结构及烷氧基的形成;图 1b 中,种植 50 年的土壤 HA 在 $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收强度更强,该处代表碳水化合物或多糖结构中 C-O 伸缩振动,说明多糖类物质(如纤维素)等物质的量也逐年增加;图 1c 中,种植 30 年、50 年 HA 的各个吸收峰强度均明显大于种植 10 年,种植 30 年在 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度大于种植 50 年, $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 处代表脂肪族碳的伸缩振动,则在该馏分中种植 30 年的土壤 HA 的脂肪性高于种植 50 年的土壤 HA。HA 在 $2\ 500\sim 1\ 800\ \text{cm}^{-1}$ 区域红外光谱曲线的斜度跟其聚合程度有正相关关系,不同种植年限的胡敏酸光谱曲线在这一曲线内斜率基本相同,表明不同种植年限的胡敏酸的聚合程度差异不大。图 1d、图 1e 中,随着种植年份的增加,HuL、HuH 各个吸收峰强度均呈减弱趋势,表明随种植时间的延长,胡敏素表现出较低的芳香性,分子结构向简单化发展,与胡敏酸相反。表 3 中,10~50 年,HA I_{2920}/I_{1620} 值减小, I_{2920}/I_{1620} 比值通常用来反映 HA 芳香性的强弱变化^[34],说明随种植年限的延长,HA 芳香性增大。对比图 1a~图 1c,后期提取的 HA 馏分具有较高的峰强度和较好的峰分辨率,随着提取次数的增加,脂肪族 C 含量逐渐增加。

2.4 不同种植年限柑橘果园土壤腐殖质组分结构的 CP/TOSS¹³C-NMR 波谱特征

图 2 为不同种植年限柑橘果园土壤腐殖质组分的 CP/TOSS ¹³C-NMR 波谱,不同种植年限的 HA 在 $\delta=30、55、72、130、153、173$ 吸收峰明显,且差异较大;HuL、HuH 在 $\delta=30、72、104、130、173$ 吸收峰明显,且 HuH 在不同种植年份间差异较大。说明土壤腐殖质组分含有多种有机碳官能团,即烷基 C($\delta=0\sim 50$)、烷氧 C($\delta=50\sim 110$)、芳香 C($\delta=110\sim 165$)、羧基 C($\delta=165\sim 190$)、羰基 C($\delta=190\sim 230$)。 $\delta=30$ 代表长链烷烃或环烷烃结构中的亚甲基 C; $\delta=55$ 代表甲氧基 C 和碳水化合物 C 的吸收; $\delta=104$ 代表双烷氧 C 的吸收; $\delta=130$ 代表被羧基和羧甲基取代的芳香 C; $\delta=150$ 代表酚羟基 C; $\delta=170$ 代表羧基 C^[35],不同种植年限下,腐殖质组分不同类型 C 的含量不同。

从不同种植年限柑橘果园土壤腐殖质组分各类型 C 所占相对比例(图 3)可以看出,烷基碳、烷氧碳、芳香碳所占比例较大,表 4 中,随种植年限的延长, $F_1\sim F_2$ 烷基 C 含量增加 8.88%,羰基 C 含量增加 2.42%,而芳香 C 含量降低 10.87%,产生规律性变化。 $F_1\sim F_2、F_3\sim F_8、F_9\sim F_{10}$ 脂化度分别增加 12.79%、5.68%、

表 3 不同种植年限土壤腐殖质组分红外光谱主要吸收峰的吸光度比值
 Tab.3 Absorbance ratio of main absorption peaks of soil humus components in infrared spectrum collected from orchards with different cultivation ages

种植年限 Cultivation ages	腐殖质组分 Soil humus fractions	3 400 cm ⁻¹	2 920 cm ⁻¹	2 850 cm ⁻¹	1 620 cm ⁻¹	1 400 cm ⁻¹	1 030 cm ⁻¹	I ₂₉₂₀ /I ₁₆₂₀
10	F ₁ ~F ₂	0.32	0.24	0.22	0.18	0.14	0.15	1.33
	F ₃ ~F ₈	0.32	0.20	0.18	0.14	0.10	0.15	1.43
	F ₉ ~F ₁₀	0.24	0.12	0.11	0.12	0.09	0.18	1.00
	HuL	0.35	0.19	0.18	0.16	0.12	0.48	1.19
	HuH	0.33	0.15	0.13	0.17	0.10	0.34	0.88
30	F ₁ ~F ₂	0.37	0.29	0.28	0.24	0.21	0.23	1.21
	F ₃ ~F ₈	0.24	0.15	0.14	0.12	0.09	0.10	1.25
	F ₉ ~F ₁₀	0.46	0.34	0.31	0.31	0.25	0.29	1.10
	HuL	0.31	0.21	0.20	0.19	0.16	0.27	1.11
	HuH	0.24	0.12	0.10	0.11	0.07	0.21	1.09
50	F ₁ ~F ₂	0.43	0.28	0.26	0.27	0.22	0.21	1.04
	F ₃ ~F ₈	0.34	0.16	0.14	0.16	0.11	0.16	1.00
	F ₉ ~F ₁₀	0.60	0.31	0.27	0.34	0.24	0.30	0.91
	HuL	0.12	0.07	0.07	0.08	0.07	0.17	0.88
	HuH	0.16	0.10	0.09	0.11	0.08	0.18	0.91

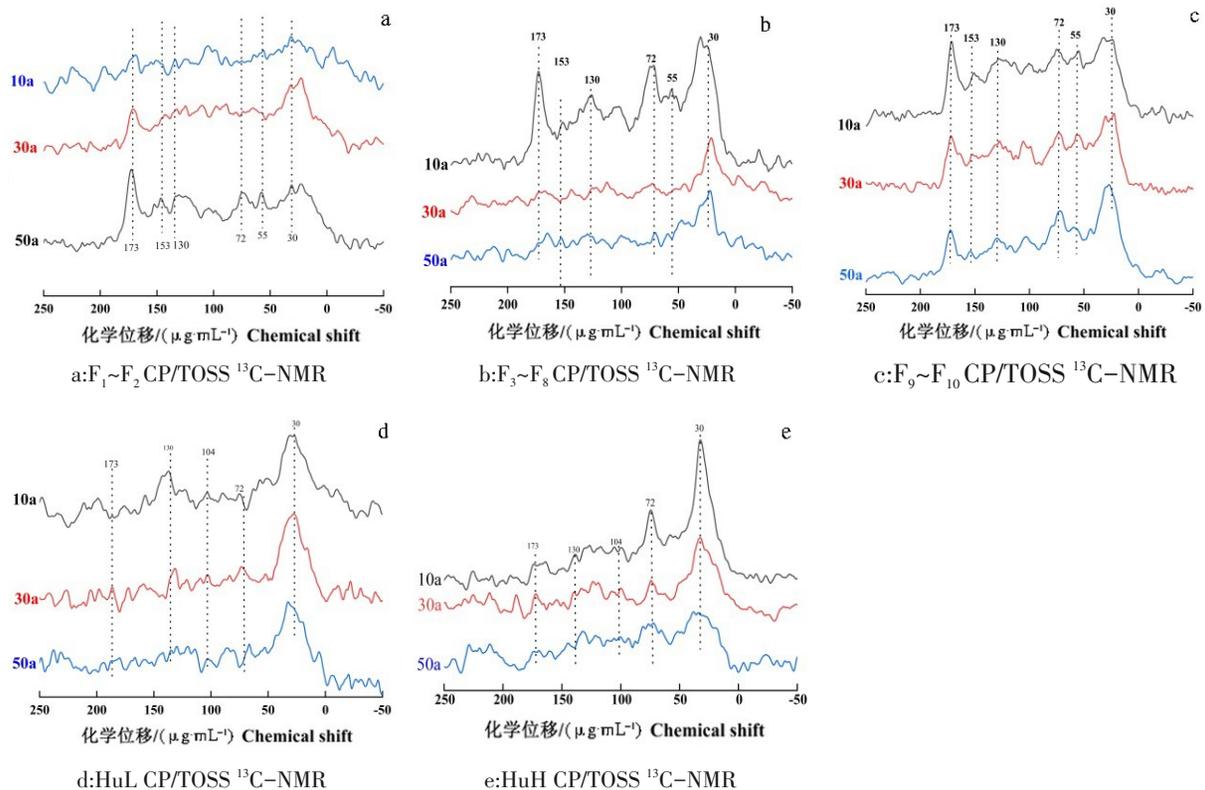


图 2 不同种植年限柑橘果园土壤腐殖质组分的 CP/TOSS ¹³C-NMR 波谱

Fig.2 The CP/TOSS ¹³C-NMR spectra of soil humus fractions collected from orchards with different cultivation ages

6.56%, 芳化度随之降低相应比例。HuH、HuL表现出与HA不一致的变化趋势, 10~50年, 脂化度HuH降低了7.22%, HuL降低了0.86%, 芳化度随之升高相应比例。综上, 果树的种植提高了胡敏酸的脂化度, 降低其芳化度, 而对于胡敏素, 果树的连年种植则会降低其脂化度, 提高芳化度。

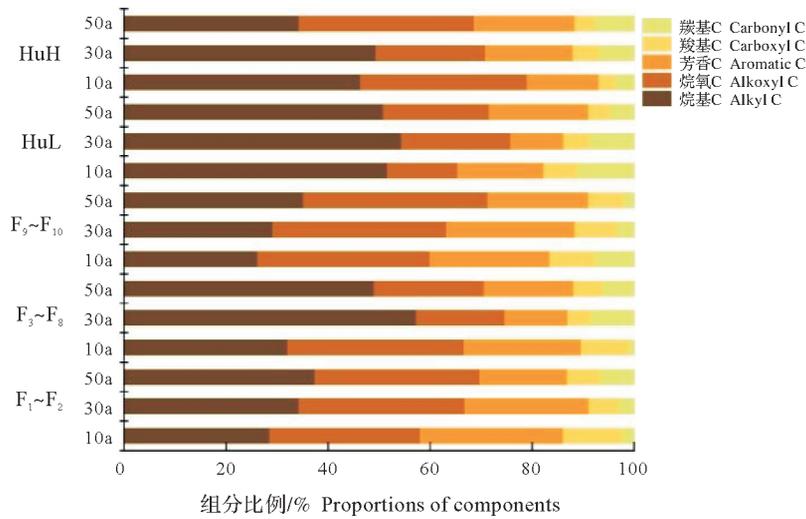


图3 不同种植年限柑橘果园土壤腐殖质组分各类型C所占相对比例

Fig.3 Relative proportions of soil humus fraction of each type C collected from orchards with different cultivation ages

对于同一种植年份(10年)HA的不同馏分, 脂化度从F₁~F₂的67.48%增加到F₉~F₁₀的71.82%, 芳香基和酚基随着进一步提取而减少, 芳香C从28.01%降低到23.51%, 这与元素分析中连续萃取的C/H降低一致。对比图2a~图2c, 在 $\delta=0\sim 50$ (烷基C区), 峰的强度随着逐渐提取而增加, 后期提取的HA和HuH、HuL具有较高的峰强和峰分辨率, 说明随着提取次数的增加, 脂肪C含量逐渐增加。

表4 不同种植年限柑橘果园土壤腐殖质组分的CP/TOSS ¹³C-NMR波谱的各官能团面积相对比例

Tab.4 Relative ratio of area of each functional group in CP/TOSS ¹³C-NMR spectra of soil humus fractions collected from orchards with different cultivation ages

种植年限 Cultivation ages	腐殖质组分 Soil humus fractions	烷基C/% Alkyl C δ 0~50	烷氧C/% Alkoxy C δ 50~110	芳香C/% Aromatic C δ 110~165	羧基C/% Carboxyl C δ 110~190	羰基C/% Carbonyl C δ 190~230	脂化度/% Aliphaticity	芳化度/% Aromaticity
10	F ₁ ~F ₂	28.55	29.58	28.01	11.64	2.22	67.48	32.52
	F ₃ ~F ₈	32.08	34.58	22.97	9.26	1.11	74.37	25.63
	F ₉ ~F ₁₀	26.26	33.67	23.51	8.91	7.65	71.82	28.18
	HuL	51.61	13.78	16.88	6.72	11.00	79.48	20.52
	HuH	46.37	32.66	14.04	3.25	3.67	84.91	15.09
30	F ₁ ~F ₂	34.27	32.57	24.28	5.98	2.90	73.35	26.65
	F ₃ ~F ₈	57.33	17.34	12.28	4.73	8.32	85.88	14.12
	F ₉ ~F ₁₀	29.21	34.01	25.20	8.26	3.32	71.50	28.50
	HuL	54.37	21.42	10.42	5.10	8.69	87.91	12.09
	HuH	49.39	21.45	17.15	5.18	6.83	80.51	19.50
50	F ₁ ~F ₂	37.43	32.31	17.14	6.48	6.64	80.27	19.73
	F ₃ ~F ₈	49.05	21.51	17.59	5.77	6.07	80.05	19.95
	F ₉ ~F ₁₀	35.16	36.19	19.68	7.10	1.87	78.38	21.62
	HuL	50.87	20.72	19.47	4.33	4.61	78.62	21.38
	HuH	34.30	34.36	19.72	4.03	7.58	77.69	22.31

Aliphaticity=C% ($\delta=0\sim 110$) / C% ($\delta=0\sim 165$); Aromaticity=C% ($\delta=110\sim 165$) / C% ($\delta=0\sim 165$)。

3 讨论

土壤有机质的变化过程是土壤肥力水平和环境状况的重要体现^[36],本研究表明,随种植年限的延长,土壤有机质含量逐年上升,以种植年限50年的果园土壤含量最大,这与赵秀婷等^[37]研究表明种植年限10、20、40年有机质含量显著高于5年结果相似。土壤有机碳含量的变化是长期而复杂的,研究其变化过程可以进一步掌握土壤碳库的变化,深入了解长期人类种植对土壤碳汇能力的影响。本研究中脐柑橘园土壤pH值随种植年限的延长出现了一定程度的下降,均低于自然林地,说明长期过量施肥可导致土壤pH下降,这与Coventry等^[38]研究表明的连续施用14年铵态氮肥加速了土壤酸化相一致,但该研究中土壤pH下降了1.4~1.6个单位,而本研究中下降不到1个单位,说明相比于单施化肥,有机无机配施可缓解土壤酸化。全氮、全磷、速效钾、速效磷等均随种植年限的延长有一定程度的增加,这与杨广等^[39]得出桃园全量养分与速效养分均随种植年限的延长而增加的结论相一致,原因可能归结为随种植年限的延长,未被果树吸收利用的养分不断在土壤中累计,造成养分盈余,并且化肥施用使得养分投入量大于需求量。本研究中随种植年限的延长,粘粒含量显著增加,主要原因可归结为人为因素包括耕作及施肥促进了沙砾的风化。果园种植可以作为一种增加土壤养分、提升土壤粘粒含量的有效土地恢复方法。

元素组成分析被认为是研究腐殖质结构和性质简便且关键的手段,通常判断H/C、O/C来表征腐殖质的缩合度和氧化度,本研究表明,柑橘果园土壤腐殖质元素组成中C、O占比最大,其次为H、N,这与朱仁欢^[12]、全利红等^[40]研究表明的不同比例有机无机配施的、不同植茶年限下的土壤腐殖质(HA、FA)中、C、O含量最高相一致,但本研究中,土壤腐殖质组分以O含量为主,其次为C,这与刘鑫等^[41]所表明的不同开垦年限稻田土壤中腐殖质元素组成以碳元素为主相悖,原因可归结为本研究供试土壤为红壤且为果园土壤,而其研究采用的土壤为潮褐土且为稻田土壤。Song等^[42]研究表明,培育两年后的土壤HA、FA C/N显著下降,本研究也有一致的结论,HA的F₁~F₂、F₃~F₈馏分随种植年限的延长分别下降40.84%、44.33%,说明种植年限越长越有利于HA含氮基团的形成,随着腐殖化过程的推进N元素质量分数增加。窦森等^[41]研究认为,稻田开垦5~50年,随种植年份的增加,H/C减小,本研究也有基本一致的结论,HA的F₁~F₂、F₃~F₈馏分随种植年限的增加分别下降30.03%、16.16%,HuH、HuL表现出相反的变化趋势,说明随种植年限的增大,HA的化学结构逐渐以芳香结构为主且饱和程度和芳香性越高,胡敏素脂肪化程度越高。刘文利等^[15]研究表明,在种植20、40、60年不同园龄的果园中,O/C原子比逐年下降,在本研究中HA的F₁~F₂、F₃~F₈、HuH、HuL馏分O/C原子比均随种植年限的延长下降,说明随种植年限的增大胡敏酸和胡敏素中含有越来越少的羧基、烷氧基、酚基官能团,该变化有利于腐殖质结构的稳定,进而保持土壤有机碳含量,从而达到农业的可持续发展^[42]。

红外光谱图可以清晰反应胡敏酸相对应的官能团变化和结构单元^[34,43],吴景贵等^[44]研究认为,不同开垦年限土壤HA红外光谱的峰型、峰位相似,但在吸收强度上具有明显差异,本研究也有基本一致的结论,不同种植年份的土壤腐殖质组分红外光谱图峰型、峰位基本相似,但吸收强度有所差异,种植年限对腐殖质组分相对应的结构单元和官能团的数量变化有影响。低碳胡敏素的结构较为简单,且胡敏素主要以脂肪结构为主,这与Tsutsuki等^[45]研究一致。朱仁欢^[12]认为植茶使各土层土壤中胡敏酸分子O-H伸展、C-O伸缩振动、C=C伸缩振动增强,芳香结构相对增加,本研究拥有一致的结论,种植50年的土壤HA吸收峰在3 400, 1 620, 1 030 cm⁻¹的吸收强度更强,说明果树的种植促进了土壤芳香结构、烷氧基及多糖类物质(如纤维素)的形成,有助于土壤结构的稳定。

CP/TOSS ¹³C-NMR技术,对于土壤有机质化学结构的研究具有显著优势,研究结果更贴合真实的土壤有机质状态^[28]。本研究中,种植果树并没有改变腐殖质组分碳骨架,只是对强度产生了影响,这与孟安华等^[35]的研究结论一致。Abdulla等^[46]将腐殖质的核磁共振波谱主要分为5个共振区,笔者也将波谱划分为5个共振区,并得出各官能团的相对比例。Xu等^[47]对南方潮土的研究中得出胡敏酸中含有一定量的芳香碳,主要以质子化芳香碳为主,且随着施有机肥的增加芳香碳比例增大。徐基胜等^[17]认为潮土HA的最大共振峰均在 $\delta=30$ 处,且均含有较高的羧基峰 $\delta=173$,而在 $\delta=220\sim 188$ 内信号强度不明显,表明存在较少的羰基; $\delta=129$ 处均显示出较强的芳香碳信号。本研究也有相似的结论,胡敏素在 $\delta=30$ 处出现最大的共振峰,HA在 $\delta=130$ 处显示出较强的芳香碳信号,随着种植年份的增大,HA中烷基C、羰基C、芳

香C产生规律性变化,烷基C增加8.88%、羰基C增加2.42%,而芳香C降低10.87%。芳化度、脂化度被用来衡量土壤中有机质的腐殖化程度^[48],全利红等^[40]认为有机肥的施用能够提高HA和FA的脂化度降低其芳化度,在本研究中,果树的种植提高了HA的脂化度,降低其芳化度,对于胡敏素,果树的连年种植降低了脂化度,提高了芳化度,这可能与胡敏素的结构以及自然状态下多与粘土矿物结合有关。

土壤腐殖质不是单一物质,而是由多种组分组成的复杂化合物。Steelink^[49]认为,目前该领域对于腐殖质组分的提取,均按酸碱溶解性,按照国际腐殖酸协会(IHSS)标准方法,一次性提取胡敏酸、富里酸、胡敏素等腐殖质组分,但从单一土壤中按顺序连续提取的几个HA馏分的结构和化学组成存在显著差异,且胡敏素中低碳胡敏素与高碳胡敏素之间的性质也有所差异^[50]。Kang等^[20]研究指出,HA馏分的脂肪性从F₁的1.42增加到F₉的3.18,且连续提取的HA馏分C/H逐步降低,后期提取的馏分具有较大的分子量和O/C,后期提取的馏分应具有较强的峰强和较好的峰分辨率。本研究结果基本相似,随种植年限的增加,HA的F₉~F₁₀馏分与F₁~F₂、F₃~F₈各元素含量、H/C、O/C、C/N变化趋势均表现出相反的变化趋势,说明从同一土壤中按顺序提取的HA不同馏分具有不均一性,后期提取的馏分具有较大的分子量,脂肪族C含量逐渐增加。与此同时,笔者纵观图1、图2,后期提取的HA馏分及HuH、HuL较前提取的具有更强的峰强、更清晰的峰分辨率。综上,长期种植果树有利于提升腐殖质的芳香度和维持结构的稳定,某种程度上土壤有机质中芳香性官能团比例越高,对于非离子型农药等有机污染物的吸附能力越大^[51],越有利于土壤环境的健康。

4 结 论

不同种植年限柑橘果园土壤腐殖质组分具有基本一致的结构和化学组成,胡敏酸分子结构较胡敏素更为复杂,其含有多种有机碳官能团,均会随种植年限的变化而产生相应改变。

随种植年限的延长,土壤有机碳含量增大,HA结构逐渐以芳香结构为主且不饱和程度高,氧化度缩合度增加,分子结构随之越来越复杂,但聚合程度差异不大;与之相反,胡敏素结构随种植年份的增加,表现出较高的脂肪化程度,分子结构简单。

从单一土壤中连续提取的几个HA馏分的结构和化学组成存在显著差异,后期提取的HA馏分具有较高的分子量和C/O、较低的C/H,其后期提取的胡敏酸馏分和HuH、HuL具有较高的峰强度和较好的峰分辨率,脂肪族C含量随提取次数的增多而逐渐增加。

本研究主要探讨了柑橘果园表层土壤腐殖质组成及结构随种植年限的变化规律,而外源有机质的投入会导致土壤不同土层深度的有机质含量不同,且土壤团聚体对有机碳有较强的物理保护作用,不同粒径土壤团聚体所贮藏的有机碳含量也有差异,后续有必要进一步开展不同土层、不同粒径土壤团聚体有机碳结构及组成随种植年限变化的相关研究。

致谢:2022年度井冈山农高区省级科技专项“揭榜挂帅”子课题(20222-051261-2-4)同时对本研究给予了资助,谨致谢意!

参考文献 References:

- [1] 白永秀,鲁能,李双媛.双碳目标提出的背景、挑战、机遇及实现路径[J].中国经济评论,2021(5):10-13.
BAI Y X, LU N, LI S Y, et al. Background, challenges, opportunities and pathways to achievement of the dual carbon goals [J]. China economic review, 2021(5): 10-13.
- [2] 高世楫,俞敏.中国提出“双碳”目标的历史背景、重大意义和变革路径[J].新经济导刊,2021(2):4-8.
GAO S J, YU M. Historical background, significance and path of change of China's "dual-carbon" target [J]. New economy leader, 2021(2): 4-8.
- [3] 王宇飞,王语宽.重视农业土壤固碳,助力“双碳”目标实现:积极应对农业土壤“千分之四”计划[J].环境保护,2021, 49(Z2):61-64.
WANG Y F, WANG Y K. Attention to agricultural soil carbon sequestration and help to achieve the targets of carbon peak and carbon neutrality: positively respond to the "the 4 per 1000 initiative for agricultural soils" [J]. Environmental protection, 2021, 49(Z2): 61-64.

- [4] LEHMANN J, KLEBER M. The contentious nature of soil organic matter[J]. *Nature*, 2015, 528(7580): 60-68.
- [5] LIU X, HERBERT S J, HASHEMI A M, et al. Effects of agricultural management on soil organic matter and carbon transformation—a review[J]. *Plant, soil and environment*, 2006, 52(12): 531-543.
- [6] ZHANG Y, GAO Y, ZHANG Y, et al. Linking rock-eval parameters to soil heterotrophic respiration and microbial residues in a black soil[J]. *Soil biology and biochemistry*, 2023, 178: 108939.
- [7] YANG J, WANG J, LI A, et al. Disturbance, carbon physicochemical structure, and soil microenvironment codetermine soil organic carbon stability in oil fields[J]. *Environment international*, 2020, 135: 105390.
- [8] YU H Y, DING W X, LUO J F, et al. Long-term effect of compost and inorganic fertilizer on activities of carbon-cycle enzymes in aggregates of an intensively cultivated sandy loam[J]. *Soil use and management*, 2012, 28(3): 347-360.
- [9] DOU S, ZHANG J J, LI K. Effect of organic matter applications on ^{13}C -NMR spectra of humic acids of soil[J]. *European journal of soil science*, 2008, 59(3): 532-539.
- [10] MAO J, OLK D C, FANG X, 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(1-2): 353-362.
- [11] 赵楠, 吕贻忠. 不同施肥处理对潮土胡敏酸结构特性的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(7): 1856-1859.
ZHAO N, LYU Y Z. Effects of different fertilization treatments on soil humic acid structure characteristics[J]. *Spectroscopy and spectral analysis*, 2012, 32(7): 1856-1859.
- [12] 朱仁欢. 不同植茶年限土壤团聚体有机质组分及其结构特征研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2018.
ZHU R H. Study on the distribution and structural characteristics of soil organic matter fractions within soil aggregates of tea plantations with different ages[D]. Ya'an: Sichuan agricultural university, 2018.
- [13] KUMADA K. Chemistry of soil organic matter[M]. Amsterdam: Elsevier, 1988.
- [14] 慈恩, 杨林章, 程月琴, 等. 耕作年限对水稻土有机碳分布和腐殖质结构特征的影响[J]. *土壤学报*, 2008(5): 950-956.
CI E, YANG L C, CHENG Y Q, et al. Effect of cultivation history on distribution of organic carbon and structure of humus in paddy soils[J]. *Acta pedologica sinica*, 2008(5): 950-956.
- [15] 刘文利, 吴景贵, 赵新宇, 等. 不同园龄果园土壤腐殖质组分数量及其元素组成特征[J]. *东北林业大学学报*, 2014, 42(6): 68-72.
LIU W L, WU J G, ZHAO X Y, et al. Combined humus and elemental composition in orchards soils of different cultivation years[J]. *Journal of northeast forestry university*, 2014, 42(6): 68-72.
- [16] 宋蒙亚, 吴萌, 刘明, 等. 不同种植年限设施菜地土壤有机质组成与结构变化[J]. *土壤通报*, 2016, 47(6): 1386-1392.
SONG M Y, WU M, LIU M, et al. Changes of soil organic matter composition and structure in greenhouse vegetable with cultivated years[J]. *Acta pedologica Sinica*, 2016, 47(6): 1386-1392.
- [17] 徐基胜, 赵炳梓, 张佳宝. 长期施有机肥和化肥对潮土胡敏酸结构特征的影响[J]. *土壤学报*, 2017, 54(3): 647-656.
XU J S, ZHAO B Z, ZHANG J B. Effects of long-term application of organic manure and chemical fertilizer on structure of humic acid in fluvo-aquic soil[J]. *Acta pedologica Sinica*, 2017, 54(3): 647-656.
- [18] 邵满娇, 窦森, 谢祖彬, 等. 碳量玉米秸秆及其腐解、炭化材料还田对黑土腐殖质的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(10): 2202-2209.
SHAO M J, DOU S, XIE Z B. Effects of corn straw and its humified and carbonized materials applying to the black soil with an equal mass of carbon on soil humus[J]. *Journal of agro-environment science*, 2018, 37(10): 2202-2209.
- [19] 王学霞, 张磊, 张卫东, 等. 种植年限对京郊设施菜地温室气体排放的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(7): 1601-1610.
WANG X X, ZHANG L, ZHANG W D, et al. Effects of cultivation years on the greenhouse gas emission of greenhouse vegetable soils in a Beijing suburb[J]. *Journal of agro-environment science*, 2021, 40(7): 1601-1610.
- [20] KANG S, AMARASIRIWARDENA D, VENEMAN P, et al. Characterization of ten sequentially extracted humic acids and a humin from a soil in western Massachusetts[J]. *Soil science*, 2003, 168(12): 880-887.
- [21] ZHENG J Y, WANG L, ZHAO J S, et al. Forty-year-old orchards promote carbon storage by changing aggregate-associated enzyme activities and microbial communities[J]. *Catena*, 2022, 213: 106195.
- [22] 王娜, 李乐, 勾蒙蒙, 等. 长期生草对柑橘园不同土层土壤化学及生物学性质的影响[J]. *生态学报*, 2023, 43(14): 5890-5901.
WANG N, LI L, GOU M M, et al. Effects of long-term living grass mulching on soil chemical and biological properties in dif-

- ferent soil layers of a citrus orchard[J].Acta eologica Sinica, 2023, 43(14): 5890-5901.
- [23] 国家统计局农村社会经济调查司. 中国农村统计年鉴 2021[M]. 北京: 中国统计出版社, 2022.
Rural social investigation department of the national bureau of statistics[M]. China rural statistical yearbook. Beijing: China Statistics Press, 2021.
- [24] 张媛, 郑朝霞, 赵志远, 等. 有机无机肥长期配施对果园土壤碳库及温室气体排放的影响[J]. 环境科学, 2023, 44(10): 5823-5831.
ZHANG A, ZHENG Z X, ZHAO Z Y, et al. Effects of long-term combined application of organic and inorganic fertilizers on soil carbon pool and greenhouse gas emissions in orchards[J]. Environmental science, 2023, 44(10): 5823-5831.
- [25] 徐基胜, 赵炳梓, 张佳宝. 长期施有机肥和化肥对潮土胡敏酸结构特征的影响[J]. 土壤学报, 2017, 54(3): 647-656.
XU J S, ZHAO B Z, ZHANG J B. Effects of long-term application of organic manure and chemical fertilizer on structure of humic acid in fluvo-aquic soil[J]. Acta pedologica Sinica, 2017, 54(3): 647-656.
- [26] 黎烨, 周聪聪, 戴零星, 等. 滇池流域土壤活性腐殖质及其主要组分的紫外-可见与三维荧光光学特性[J]. 环境科学学报, 2017, 37(3): 1098-1106.
LI Y, ZHOU C C, DAI L X, et al. Ultraviolet-visible and three-dimensional fluorescence spectroscopy characteristics of soil active humus and its main compositions at Dianchi Lake Basin[J]. Acta scientiae circumstantiae, 2017, 37(3): 1098-1106.
- [27] 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.
LI N, SHENG M, YOU M Y, et al. Advancement in research on application of ^{13}C NMR techniques to exploration of chemical structure of soil organic matter[J]. Acta pedologica Sinica, 2019, 56(4): 796-812.
- [28] ZHENG T H, HU T, ZHANG J, et al. Dynamics in imidacloprid sorption related to changes of soil organic matter content and quality along a 20-year cultivation chronosequence of citrus orchards[J]. Environmental pollution, 2021, 291: 118069.
- [29] 杨洋. 灌溉方式对设施土壤腐殖质含量及其组分的影响[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2017.
YANG Y. Effects of irrigation methods on humus and its components of facilities soil [D]. Shenyang: Shenyang agricultural university, 2017.
- [30] 李文慧, 林妍敏, 南雄雄, 等. 果树-覆盖作物可持续种植体系土壤碳氮固存及其影响因素[J]. 应用生态学报, 2023, 34(2): 471-480.
LI W H, LIN Y M, NAN X X, et al. Soil carbon and nitrogen sequestration and associated influencing factors in a sustainable cultivation system of fruit trees intercropped with cover crops[J]. Chinese journal of applied ecology, 2023, 34(2): 471-480.
- [31] 郑聚锋, 陈硕桐. 土壤有机质与土壤固碳[J]. 科学, 2021, 73(6): 13-17+4.
ZHENG J F, CHEN S T. Soil organic matter and soil carbon sequestration[J]. Science, 2021, 73(6): 13-17+4.
- [32] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 12-95.
LU R K. Soil analysis in agricultural chemistry[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 12-95.
- [33] KANG S, XING B. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins[J]. Environmental science & technology, 2005, 39(1): 134-140.
- [34] PAROLO M E, SAVINI M C, LOEWY R M. Characterization of soil organic matter by FT-IR spectroscopy and its relationship with chlorpyrifos sorption[J]. Journal of environmental management, 2017, 196: 316-322.
- [35] 孟安华, 张振都, 吴景贵. 不同处理牛粪对大豆重茬土壤腐殖质组成和结构特征的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2016, 44(10): 141-149.
MENG A H, ZHANG Z D, WU J G. Effect of cow dung on elemental composition and structural characteristics of soil humus in soybean continuous cropping field[J]. Journal of northwest A&F university (natural science edition), 2016, 44(10): 141-149.
- [36] 周建斌, 翟丙年, 陈竹君, 等. 西安市郊区日光温室大棚番茄施肥现状及土壤养分累积特性[J]. 土壤通报, 2006(2): 2287-2290.
ZHOU J B, ZHAN B N, CHEN Z J, et al. Fertilizers application and nutrient accumulations in Tomato-grown soils under greenhouse condition in the suburban of Xian City[J]. Acta pedologica Sinica, 2006(2): 2287-2290.
- [37] 赵秀婷, 辉朝茂, 朱书红, 等. 土壤有机质含量及其红外光谱特征对甜龙竹不同种植年限的响应[J]. 江西农业大学学报, 2022, 44(6): 1448-1456.
ZHAO X T, HUI Z M, ZHU S H, et al. Response of soil organic matter content and its infrared spectral characteristics to different planting durations of dendrocalamus brandisii[J]. Acta agriculturae universitatis Jiangxiensis, 2022, 44(6): 1448-1456.

- [38] 徐仁扣, D.R.COVENTRY. 某些农业措施对土壤酸化的影响[J]. 农业环境保护, 2002(5):385-388.
XU R K, D.R.COVENTRY. Soil acidification as influenced by some agricultural practices [J]. Agro-environmental protection, 2002(5):385-388.
- [39] 杨广, 汪玉, 王慎强, 等. 阳山水蜜桃园肥料投入及不同种植年限土壤养分累积现状[J/OL]. 土壤学报, 2023; 1-12[2023-10-19]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20220823.1721.004.html>.
YANG G, WANG Y, WANG S Q, et al. Characteristics of fertilizer inputs and soil nutrient accumulation in Yangshan juicy peach orchard with different cultivation years [J/OL]. Acta pedologica Sinica, 2023; 1-12[2023-10-19]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20220823.1721.004.html>.
- [40] 全利红, 祝凌, 赵楠, 等. 不同比例有机无机肥配施土壤腐殖质组分的光谱学特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(2):523-528.
TONG L H, ZHU L, ZHAO N, et al. Spectroscopic characteristics of soil humus components under different proportions of organic and inorganic fertilizers [J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2021, 41(2):523-528.
- [41] 刘鑫, 窦森, 李长龙, 等. 开垦年限对稻田土壤腐殖质组成和胡敏酸结构特征的影响[J]. 土壤学报, 2016, 53(1):137-145.
LIU X, DOU S, LI C L, et al. Composition of humus and structure of humic acid as a function of age of paddy field [J]. Acta pedologica Sinica, 2016, 53(1):137-145.
- [42] SONG G, HAYES M H B, NOVOTNY E H. A two-year incubation study of transformations of crop residues into soil organic matter(SOM) and a procedure for the sequential isolation and the fractionation of components of SOM [J]. Science of the total environment, 2021, 763:143034.
- [43] 于孝东, 唐晓红, 吕家恪, 等. 稻草腐解过程中形成胡敏酸的组成和结构研究[J]. 水土保持学报, 2011, 25(1):224-228.
YU X D, TANG X H, LYU J G, et al. Chemical composition and structure of humic acids from decomposed paddy straw residue [J]. Journal of soil and water conservation, 2011, 25(1):224-228.
- [44] 陈晓东, 吴景贵, 李建明, 等. 有机物料施用下原生盐碱土胡敏酸结构特征[J]. 土壤学报, 2020, 57(3):702-709.
CHEN X D, WU J G, LI J M, et al. Structural characteristics of humic acid in primary saline-alkali soil as affected by application of organic materials [J]. Acta pedologica Sinica, 2020, 57(3):702-709.
- [45] KUWATSUKA S, TSUTSUKI K, KUMADA K. Chemical studies on soil humic acids: 1. Elementary composition of humic acids [J]. Soil science and plant nutrition, 1978, 24(3):337-347.
- [46] ABDULLA H A N, MINOR E C, DIAS R F, et al. Changes in the compound classes of dissolved organic matter along an estuarine transect: a study using FTIR and ^{13}C NMR [J]. Geochimica et cosmochimica acta, 2010, 74(13):3815-3838.
- [47] XU J, ZHAO B, CHU W, et al. Chemical nature of humic substances in two typical Chinese soils (upland vs paddy soil): a comparative advanced solid state NMR study [J]. Science of the total environment, 2017, 576:444-452.
- [48] 陈曦. 秸秆还田对土壤有机质元素组成及化学结构的影响[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2016.
CHEN X. Effect of straw incorporation on elemental composition and chemical structure of soil organic matter [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2016.
- [49] STEELINK C. Implications of elemental characteristics of humic substances [J]. Humic substances in soil, sediment, and water: geochemistry, isolation and characterization, 1985:457-476.
- [50] LI L, HUANG W, PENG P, et al. Chemical and molecular heterogeneity of humic acids repetitively extracted from a peat [J]. Soil science society of america journal, 2003, 67(3):740-746.
- [51] NVOVTNY E H, TURETTA A P D, RESENDE M F, et al. The quality of soil organic matter, accessed by ^{13}C solid state nuclear magnetic resonance, is just as important as its content concerning pesticide sorption [J]. Environmental pollution, 2020, 266:115298.