

土壤胶体对蛋白质的吸附*

蔣劍敏 趙家驊

(中国科学院土壤研究所)

土壤有机-无机复合体是土壤肥力的物质基础之一,不仅依随成土过程而发生变化,人类耕作利用也可产生影响。

研究土壤有机-无机复合体,有两条途径:一条是用分离、解剖的办法来研究土壤复合体的性质与数量,例如 И. Н. Антипов-Каратаев 与 В. В. Келлерман 等的土壤团聚体解剖法^[1], А. Ф. Тюлин 的土壤分级消散法^[2]及 Н. А. Качинский 的土壤微团聚体分析法^[3]等;另一条途径是在人工合成复合体的过程中,了解其复合机制及性质,也可以模拟各种自然条件,了解各种条件下各种胶体之间形成复合体的作用。例如 А. Demolon 与 G. Barbier^[4]、D. L. Sideri^[5]、H. E. Myers^[6]、H. E. Сакун^[7]、Д. В. Хан^[8]、H. Mukherjee^[9,10]、Л. Н. Александрова^[11]、L. T. Evans、E. W. Russell^[12]与 Kenzo Kobo^[13]等曾研究粘土矿物与腐殖质的作用; S. Mattson^[14]与 Л. Н. Александрова^[15]等研究铁、铝与腐殖质的作用。

土壤有机-无机复合体发生变化,土壤的亲水性、吸收性和等电性等也有变化。要了解这些变化,必须研究这些复合体的组成成分及其复合机制。土壤有机-无机复合体中含有粘土矿物、二三氧化物与腐殖质,其组成很复杂。在土壤粘土矿物中又有高岭、伊利石、蛭石和蒙脱等的不同;二三氧化物中又有铁、铝、锰和钛等氧化物的分别;腐殖质中又有腐殖物质、蛋白质物质、碳水化合物等的差异。因此各组成成分之间的相互作用的了解,有利于研究土壤复合体的性质及其形成机制。

蛋白质是腐殖质的组成成分之一,有些含氮有机肥料中也含有之。蛋白质是一种氨基酸,既含有氨基又有羧基。羧基是腐殖质物质中的主要功能团之一。通过土壤无机胶体与蛋白质作用的研究,既可了解土壤无机胶体对蛋白质的吸附情况,又可了解羧基与氨基在联结有机、无机胶体中的作用。关于蛋白质与粘粒矿物的相互作用, S. Mattson^[16]、J. E. Gieseking 与 L. E. Ensminger^[17,18]、O. Talibudeen^[19]、H. Mukherjee^[20]及 A. D. McLaren^[21]等曾进行过一些研究,另文已有综述^[22],不再赘述。

本文研究三个问题:(1)粘粒矿物与土壤胶体吸附蛋白质的情况;(2)斑脱土的负电荷量和交换性阳离子组成对吸附蛋白质的影响;(3)蛋白质对蒙脱与高岭胶体的点阵空间位置与团聚作用的影响。

供试样品与方法

研究样品计有表层土壤三个(江西新建红壤、陕西武功灰褐土与黑龙江国营九三农场

* 工作在熊毅教授指导下进行。参加部分工作的尚有包梅芬、卢祥佑等同志。

黑土各一个),粘土矿物六个(錦西蒙脫、苏州高岭与埃洛石、海綠石、白云母、蛭石各一个)及蛋白質两个(可溶性干酪素和明胶各一个)。

土壤与粘土矿物的小于 1 微米部分,先用双氧水去除有机質,繼用碳酸鈉法分散,按沉降法提取,并用电析或稀酸(0.05 N HCl)制純。鋰、鈣、鉄、鋁等交換性阳离子的飽和样品系用相应的氯化物处理,并洗去氯离子而得。

粘土矿物与土壤胶体吸附蛋白質的处理如下:称取相当于 105°C 烘干的样品 1—3 克,置于 75—100 毫升离心管中,加相当于样品烘干重的 50% 或 100% 的蛋白質(干重)的新鮮水溶胶(pH 6.8),加水使样品与溶液的重量体积比保持在 1 比 10 或 1 比 20。加塞后往返振蕩半小时,然后以每分鐘 3,000 轉的速度离心 20 分鐘以沉淀样品。用蒸餾水洗一次沉淀后,样品在紅外綫灯下低于 60°C 烘干,过 60 孔篩后供下述測定。

胶体等电性質的測定:系在一系列 50 毫升三角瓶中依次加入碱或酸与蒸餾水,然后加万分之四的电析胶体悬液 25 毫升(使总体积为 50 毫升),往返振蕩 20 分鐘后,放置过夜;次日測定每一处理的电泳速度与 pH 值。

測定电泳速度的方法同前文^[23]。由于蛋白質改变測定体系的粘度,因此部分結果未換算成 ζ 电位,而直接以电泳速度(微米/秒/伏特/厘米)表示。

X 射綫分析:系用 X 光衍射自动記錄仪(銅靶 $K\alpha$ 綫、管压 34 仟伏、管流 10 毫安)測定。胶体样品配成 2% 悬液,吸 1.5 毫升置于 4.3×3.3 厘米薄玻片上,风干,于氯化鈣干燥器中放置若干天,以每分鐘一度的速度測定衍射強度。

有机質:用 И. В. Тюрин 法測定,并換算成重量百分数。

阳离子交換量:用 $BaCl_2-H_2SO_4$ 法測定^[24], N $BaCl_2$ 液淋洗次数由 2 次改为 3 次,以使交換更完全;加 H_2SO_4 后离心分离时,离心管上都加盖以免蒸发。这样可使測定的重复性良好。

吸湿水:系在 10% H_2SO_4 液上平衡一周后測定。

膨胀度与吸水曲綫:用吸水膨胀仪^[25]測定。

結果与討論

(一) 粘土矿物和土壤胶体吸附蛋白質的情况

不同类型的土壤胶体吸附蛋白質后的等电性質都有明显的差异。除紅壤胶体在 pH 3.6 附近出現等电点外,灰褐土和黑土胶体在測定的 pH 范围内都沒有出現等电点(表 1)。但是土壤胶体吸附明胶后(无机胶体与明胶之比为 1:0.5),在 pH 4.8 左右都出現等电点,說明土壤胶体吸附明胶后形成了解离度較小的化合物。

高岭、埃洛石、海綠石、白云母、蛭石和蒙脫等在 pH 2.5 以上都是負胶体,但吸附蛋白質后都呈两性,等电点在 pH 4.8 左右。鋁質蒙脫也是負电性,吸附蛋白質后也呈两性。

以上結果不仅証实了 S. Mattson^[16] 认为蛋白質可改变斑脫土的等电点的說法,还說明蛋白質的吸附对各土壤胶体和粘土矿物都有影响。

土壤无机胶体吸附蛋白質的数量,既因蛋白質的种类而不同,也因土壤类型而异。明胶与酪素比較,明胶易被吸附。黑土、灰褐土、紅壤三者相比較,黑土吸附蛋白質的量大于

表 1 土壤膠體與粘土礦物吸附明膠後等電性質的變化

a 土壤膠體		土 壤 膠 體: 明 膠			
樣 品	加 酸 碱 量 (毫當量/升)	1:0		1:0.5	
		pH	电泳速度 (微米/秒/伏特/厘米)	pH	电泳速度 (微米/秒/伏特/厘米)
紅 壤 膠 體	NaOH 1.00	10.70	-3.57	10.60	-1.87
	0.00	5.50	-1.29	6.25	-1.31
	HCl 0.10	4.40	-0.55	4.80	+0.52
	0.30	3.90	-0.27	3.90	+1.07
	1.00	3.25	+0.24	3.20	+1.21
	4.00	2.65	+0.32	2.65	+1.32
灰 褐 土 膠 體	NaOH 1.00	11.00	-2.12	11.10	-1.52
	0.00	5.60	-1.47	6.10	-1.32
	HCl 0.10	4.70	-1.27	4.70	-0.39
	0.20	4.10	-1.17	4.10	+0.76
	0.30	3.90	-1.05	3.90	+1.17
	4.00	2.65	-0.42	2.70	+1.56
黑 土 膠 體	NaOH 1.00	11.10	-3.52	11.05	-2.25
	0.20	7.80	-2.57	7.60	-1.98
	0.00	5.30	-1.47	5.75	-1.39
	HCl 0.10	4.40	-0.55	4.80	+0.42
	0.20	4.00	-0.49	4.00	+0.72
	4.00	2.50	-0.42	2.45	+1.34
b 粘土礦物膠體		粘 土 礦 物 膠 體: 明 膠			
樣 品	加 酸 碱 量 (毫當量/升)	1:0		1:0.5	
		pH	电泳速度 (微米/秒/伏特/厘米)	pH	电泳速度 (微米/秒/伏特/厘米)
高岭膠體	HCl 0.10	4.30	-1.90	5.30	-0.65
	0.20	4.05	-1.82	4.20	+0.99
埃洛石膠體	HCl 0.00	5.30	-1.82	6.30	-1.29
	0.10	4.30	-1.54	4.55	+0.52
海綠石膠體	HCl 0.10	4.80	-1.47	4.70	-0.45
	0.20	4.15	-1.21	4.25	+0.82
白云母膠體	HCl 0.00	6.15	-2.53	6.10	-1.43
	0.10	4.25	-0.74	4.55	+0.30
蛭石膠體	HCl 0.10	4.55	-1.21	4.90	-0.42
	0.20	4.05	-1.11	4.20	+0.67
蒙脫膠體	HCl 0.20	4.00	-0.76	5.00	-0.40
	0.30	3.91	-0.69	4.00	+1.34
鉛質蒙脫膠體	HCl 0.00	4.95	-1.21	5.20	-0.63
	0.10	4.45	-0.85	4.65	+0.67

灰褐土,而灰褐土又大于红壤(表 2)。

表 2 粘土矿物与土壤胶体吸附蛋白质质量(烘干样品)

样 品	阳离子交换量 (毫当量/100 克) (a)	吸附蛋白质质量(%) (b)		每一毫当量的吸附量 (b)/(a)	
		明 胶	酪 素	明 胶	酪 素
红壤胶体	27.2	18.7	10.0	0.687	0.368
灰褐土胶体	37.7	22.3	13.0	0.591	0.345
黑土胶体	48.9	29.4	17.1	0.601	0.345
石英砂	—	0.19	0.23	—	—
高岭胶体	4.8	5.7	—	1.20	—
埃洛石胶体	11.8	13.0	—	1.10	—
白云母胶体	30.6	18.8	—	0.614	—
蒙脱胶体	103.0	34.5	—	0.335	—
氢氧化铁凝胶	—	5.3*	—	—	—

* 系风干样品。

注: 作用条件: 样品与蛋白质的重量比为 1 比 0.5; 样品与溶液的重量体积比为 1 比 20 (下同)。

粘土矿物胶体吸附明胶的数量, 密切受到矿物类型的影响, 2:1 型大于 1:1 型。氢氧化铁凝胶吸附明胶只 5.3%, 非胶态的石英砂吸附蛋白质的量极少。

土壤胶体吸附蛋白质的数量因其粘土矿物组成而不同, 以蒙脱型矿物为主的黑土胶体吸附蛋白质最多, 以伊利石为主的灰褐土胶体次之, 以高岭为主的红壤胶体吸附最少。

粘土矿物和土壤胶体的交换量愈大, 吸附明胶愈多。但是胶体每一毫当量所吸附的明胶量则有交换量愈大而吸附量愈小的趋势。这可能是因为用平衡法测定吸附量, 吸附未能完全。

若将上述粘土矿物吸附明胶等蛋白质的数量与 Xan^[26] 用饱和法测定粘土矿物吸附胡敏酸的数量相比较, 可以看出粘土矿物吸附蛋白质的数量比胡敏酸的数量大得多。由此可以推论, 土壤无机胶体吸附明胶等蛋白质的数量较大, 其吸附量之大可能与蛋白质的两性电性有关。

(二) 斑脱土的负电荷数量与交换性阳离子组成对吸附蛋白质的影响

为了明确胶体吸附蛋白质与其负电荷量的关系, 将交换量高的锦西斑脱土用加温处理制成不同交换量的样品, 然后研究其与吸附蛋白质的关系。处理步骤是先将原状斑脱土(主要系钙质)及制成锂质的斑脱土置于不同温度的电炉中加热(除 105℃ 的处理加温 8 小时外, 其余从 200℃ 到 550℃ 的处理都是加温 1 小时), 以改变斑脱土的阳离子交换量(图 1)。

由于锂离子比钙离子小, 前者半径只 0.76 Å, 后者为 1.06 Å, 在加热处理时, 锂离子易进入斑脱土中蒙脱胶体的结晶内, 中和由于同晶置换而产生的电荷。因此加热处理降低锂质斑脱土的电荷比钙质斑脱土大^[27]。

不同电荷量的斑脱土吸附明胶量示于图 2。不论是锂质斑脱土还是钙质(原状)斑脱土, 吸附明胶的数量都随着负电荷的减少而降低, 说明明胶可能是以带正电的胶体被斑脱土吸附。从图 2 中还可以看出, 斑脱土吸附明胶量尚受到交换性阳离子组成的影响, 蛋白质可能以阳离子态交换斑脱土上的交换性阳离子, 锂比钙易被交换, 所以锂质斑脱土吸附

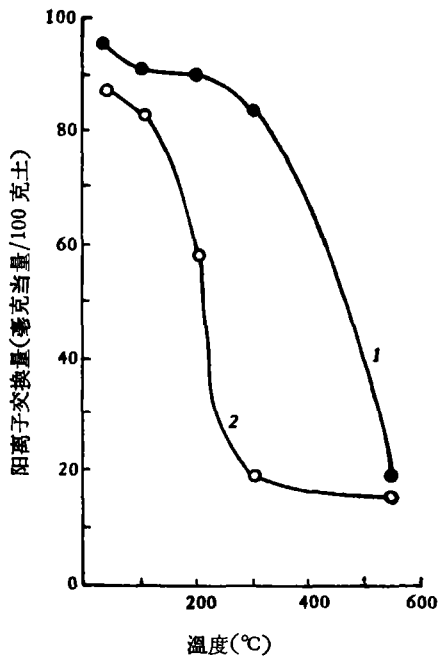


图1 加温处理对斑脱土阳离子交换量的影响
1——原状斑脱土 2——钙质斑脱土

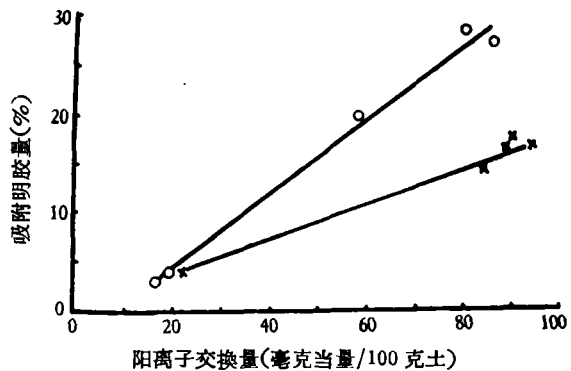


图2 不同阳离子饱和的斑脱土的阳离子交换量对吸附明胶的影响

○——○ 钙质斑脱土
x——x 原状斑脱土

表3 交换性阳离子组成对斑脱土吸附明胶的影响*
(烘干样品)

交换性阳离子组成	Li,	Ca,	H-Al,	Fe
斑脱土含明胶量(%)	27.0	12.3	9.96	8.90

* 作用条件: 样品:明胶=1:0.5; 样品:溶液=1:10.

蛋白质多于钙质斑脱土。为进一步验证起见，特制备不同阳离子饱和的斑脱土样品以作比较(表3)，结果是斑脱土吸附明胶量的次序为Li质 > Ca质 > H-Al质 > Fe质，即斑脱土上交换性阳离子价数愈小，愈易被交换，愈易吸附明胶。

上面曾经谈过，明胶可能是以带正电荷(即氨基)的胶体而被斑脱土吸附。如果是这样，那么增加明胶中氨基解离的程度，将促进斑脱土吸附明胶的作用。明胶的等电点是在pH4.4—5.6之间^[14,16]，如能改变斑脱土与明胶作用体系的pH，即可左右明胶上氨基与羧基的解离程度。试验证明(图3)，pH低时正电荷增加，促使氨基解离，斑脱土吸附明胶的量显著增加。过去H. Mukherjee^[20]认为克什米尔斑脱土吸附明胶量受pH的影响不显著，可是L. E. Ensminger等^[18]用X射线研究的材料却证明pH是有影响的。

斑脱土与明胶可以发生交换反应的另一个证据是：洗去游离钙的钙质斑脱土吸附明胶后，有交换性钙释放到平衡液中去。斑脱土与明胶起作用后(比例为1:2)，在离心液中可测得相当于每百克斑脱土4.88毫当量的钙。但是明胶有保护胶体的作用，常使若干斑脱土留在溶液中不易沉淀，因此所测出的钙量中尚包含不易沉淀的斑脱土上的交换性钙。为此，我们将离心液中的斑脱土用双氧水去除明胶后，烘干称重，并计算出离心液中斑脱土所携带的钙量，不到测出钙量的一半。因此，可以认为4.88毫当量钙中有一半以上是由于明胶所交换出的。

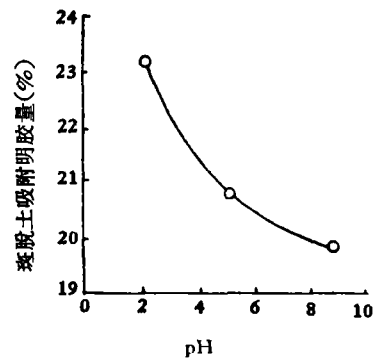


图3 pH对斑脱土吸附明胶量的影响

明胶可以交换出斑脱土上的交换性钙,但吸附的明胶,到达一定数量后,就不易被钡离子交换出来。明胶吸收钡离子的能力极小,每百克明胶只吸收 1.7 毫当量的钡^[4],因此用 BaCl₂-H₂SO₄ 法测定的阳离子交换量就要偏小,斑脱土含明胶愈多,交换量愈小(图 4)。

斑脱土吸附明胶的数量还受干湿交替的影响,干湿交替次数愈多,吸附明胶的数量愈多(表 4)。

表 4 干湿交替对斑脱土吸附明胶的影响*(烘干样品)

项 目	干湿交替次数		
	对 照	1 次	2 次
斑脱土含明胶量(%)	15.4	20.5	22.2
斑脱土吸明胶后之阳离子交换量(毫当量/100克)	63.9	49.7	43.4

* 作用条件: 样品:明胶=1:0.5; 样品:溶液=1:10。

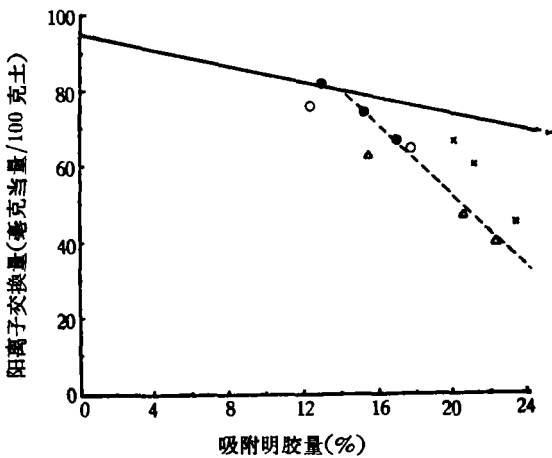


图 4 吸附不同明胶量的斑脱土的阳离子交换量

- 斑脱土-明胶复合体的交换量(理论值)
- 不同浓度明胶的处理
- 不同温度明胶的处理
- × 不同 pH 的处理
- △ 不同次数干湿交替的处理

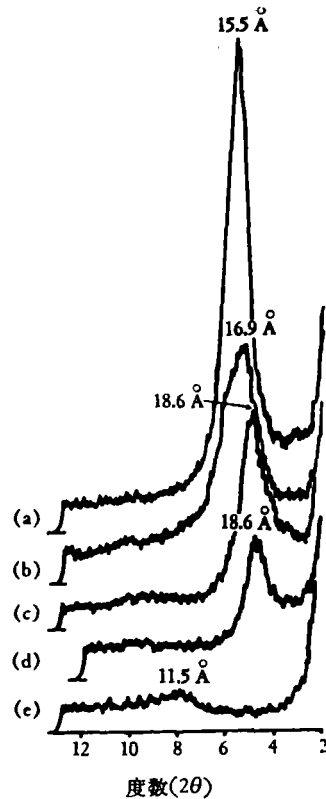


图 5 蒙脱胶体与明胶作用前后的 X 射线图谱

- (a) 蒙脱
- (b) 蒙脱薄片上铺一层明胶
- (c) 蒙脱加明胶并研磨
- (d) 蒙脱加明胶不研磨
- (e) 明胶

总结以上所述,我们可以得到这样的印象:蒙脱型胶体与具有羧基和氨基的明胶相互作用时,通过氨基的交换吸附反应很显著,并且这种交换吸附是难于可逆的。L. E. Ensminger 与 J. E. Gieseking 认为,蛋白质可以阳离子态被粘粒吸附, S. Mattson^[15] 认为胨可以阳离子态替换酸胶体(腐殖质)上的普通阳离子,都可作为佐证。当然,除交换吸附作用外,分子吸附作用也有可能,尚待进一步的研究。

(三) 蛋白质对蒙脱与高岭胶体点阵空间位置与团聚作用的影响

X 射线分析表明,部分明胶可进入蒙脱胶体的 001 面之间,因而引起 C 轴的扩展,影响点阵空间的位置。我们曾将明胶液加在已制好的 X 射线分析用的蒙脱薄片上(蒙脱与明胶之比为 1:0.5),干燥以后, C 轴可由 15.5 Å 扩展到 16.9 Å,增加 1.4 Å(图 5 a 与 b)。

如將明膠液與蒙脫充分混勻後(比例同上),再製成薄片,則C軸可擴展至 18.6 \AA (比較圖5 a 與 c)。明膠不僅可進入蒙脫膠體的層間,還可降低其衍射強度(比較圖5 a 與 b)。蒙脫與明膠所形成的微團聚體,其衍射強度也降低(比較圖5 c 與 d)。

經過不同溫度處理的鋰質斑脫土吸附明膠後的X射綫圖譜表明(圖6),斑脫土加溫到 300°C 以上就沒有001面的層間吸附,所吸附的明膠量(3.44%)可視為外表面吸附。

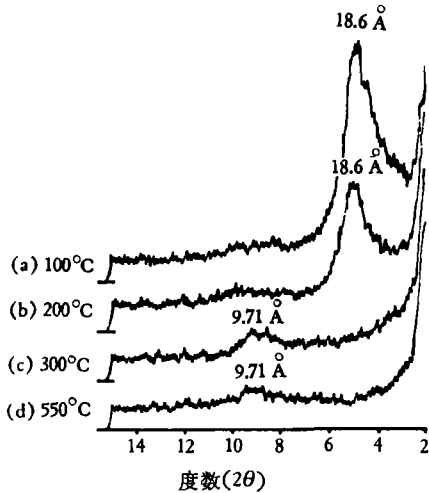


圖6 不同溫度處理的鋰質斑脫土
吸附明膠後的X射綫圖譜
(斑脫土: 明膠=1:0.5, 研磨)

白云母與高嶺吸附明膠以後,C軸並不擴展,而衍射強度卻顯著減弱(圖7 a 與 d, e 與 f)。我們曾將高嶺吸附明膠後的樣品,用研磨法破壞其微團聚體,使之充分分散,然後製成X射綫分析用薄片,則 7.19 \AA 處的衍射強度大部分可恢復(圖7 c)。若在X射綫分析用的高嶺薄片上鋪一層明膠,不使形成微團聚體,並不減弱其衍射強度(圖7 b)。由此可見,高嶺與白云母吸附明膠後衍射強度的減弱,可能是由於形成微團聚體的關係。

紅壤、灰褐土、黑土膠體吸附明膠後衍射強度也顯著減弱(圖8)。

粘土礦物中的膨脹型膠體吸附明膠,既有外表面的吸附,也有內表面的吸附;而非膨脹型膠體則只有外表面吸附。粘土礦物與土壤膠體吸附明膠後,都因形成微團聚體而降低衍射強度。

隨著明膠含量的增加,斑脫土和明膠所形成的複合體的吸濕水量逐步減少(表5),從表5的計算可見斑脫土吸附明膠後的吸濕水是非加和性的。斑脫土吸明膠愈多,吸濕水

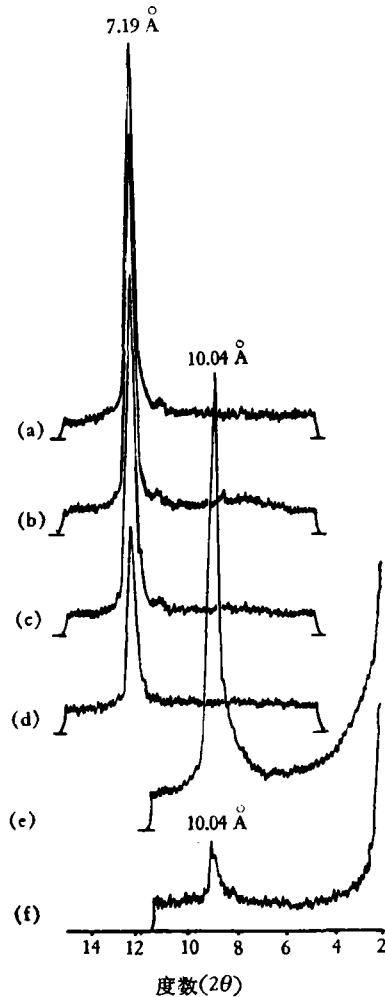


圖7 高嶺和白云母膠體與明膠作用
前後的X射綫圖譜

- (a) 高嶺
- (b) 高嶺薄片上鋪一層明膠
- (c) 高嶺加明膠並研磨
- (d) 高嶺加明膠不研磨
- (e) 白云母
- (f) 白云母加明膠不研磨

表 5 明胶对斑脱土的吸湿水及膨胀度的影响*(烘干样品)

项 目		斑 脱 土 : 明 胶					
		1:0	1:0.5	1:1	1:2	0:1	
斑脱土含明胶量(%)		0	12.8	15.1	16.9	—	
吸湿水(%)	计 算 值	明 胶	—	1.92	2.27	2.54	15.0
		斑脱土	17.6	15.3	14.9	14.6	—
	明胶加斑脱土		—	17.1	17.2	17.1	—
	测 定 值		17.6	13.4	12.2	10.8	15.0
膨 胀 度 (%)		64	38	—	31	—	

* 作用条件: 样品:溶液=1:20。

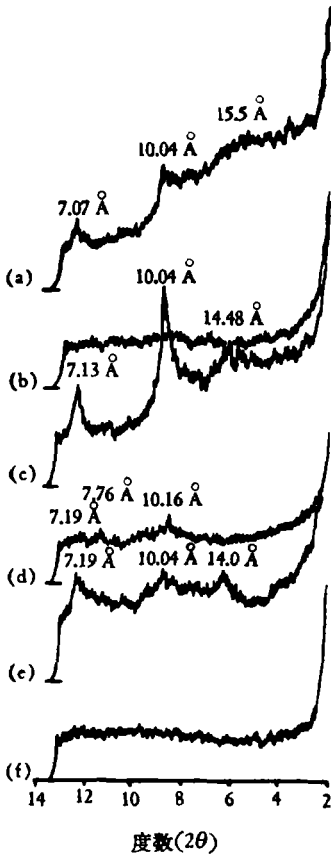


图 8 土壤胶体吸附明胶后 X 射线图谱的变化

- (a) 黑土
- (b) 黑土加明胶
- (c) 灰褐土
- (d) 灰褐土加明胶
- (e) 红壤
- (f) 红壤加明胶

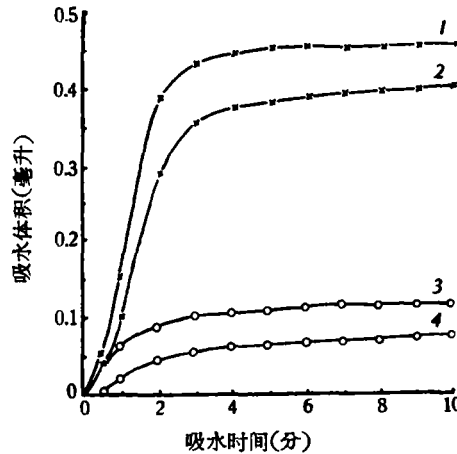


图 9 明胶对斑脱土吸水曲线的影响 (仓东圃测定)

- 1——铁质斑脱土吸附明胶
- 2——铁质斑脱土
- 3——锶质斑脱土吸附明胶
- 4——锶质斑脱土

愈小。一方面说明明胶有增加蒙脱型胶体憎水性的作用, 另一方面再一次表明两者是由于吸附而复合, 并不是混合。憎水性的增加, 还反映在膨胀度的减小(表 5)与吸水曲线的变化上(图 9)。锶质斑脱土与铁质斑脱土吸附明胶以后, 吸水曲线都相应上升, 说明憎水性较大的微团聚体间的孔隙较大, 易于吸水。憎水性的增加是有利于胶体复合体的水稳性的。

* * *

土壤胶体中的粘土矿物, 如蒙脱、伊利石、高岭等都带负电荷, 对两性有机胶体蛋白质有显著的吸附能力。因此, 不仅施入土壤中的含氮物质中的蛋白质可以直接被土壤胶体吸附, 而且复杂的有机质在形成腐殖质的过程中的第一阶段, 即微生物将植物组织成分分解时, 形成的胡敏酸的结构单元中的氨基酸或肽^[28]亦可能被土壤胶体吸附。这种吸附的数量很大, 往往还进入 2:1 型粘土矿物的层间, 其吸附常很牢固, 难于被微生物所分解^[29],

有助于水稳性团聚体的形成。土壤胶体吸附蛋白質主要是通过阳离子交换的途径进行的,故吸附結果可交换出胶体上原有的交换性阳离子,如原有阳离子为铵、鉀、鈣等对植物有用的阳离子,則可增加其有效性;如原有阳离子为不利于植物生长的鈉,則可交换出鈉,而在不断的淋洗影响下,促进其排除。

摘 要

黑土、灰褐土与紅壤等土壤胶体都有吸附两性胶体蛋白質的能力。吸附蛋白質的数量与土壤胶体中粘土矿物的組成有关,2:1型大于1:1型,也与粘土矿物上負电荷数量有关,負电荷愈多,吸附愈多。

蒙脫土对明胶的吸附是一种难于可逆的交换吸附,也可能有非极性的吸附。蒙脫胶体吸附明胶时,既有外表面的吸附,又有内表面的吸附。内表面吸附量易受作用条件的影响。

蒙脫吸附明胶可形成憎水性的微团聚体,促使其X射綫衍射强度降低。

参 考 文 献

- [1] Антипов-Каратаев, И. Н., Келлерман, В. В. и Горбунов, Н. И.: О коллоидно-химической природе почвенных агрегатов. Тр. III. Всес. конф. по коллоидной химии. М., ст. 171—181, 1956.
- [2] Тюлин, А. Ф.: Органо-минеральные коллоиды в почве, их генезис и значение для корневого питания высших растений. АН СССР Москва, 1958.
- [3] Качинский, Н. А.: Механический и микроагрегатный состав почвы и методы его изучения. АН СССР Москва. ст. 134—137, 1957.
- [4] Ensminger, L. E. and Gieseking, J. E.: The Adsorption of proteins by montmorillonite clays and its effect on base-exchange capacity. *Soil Sci.*, 51:125—132, 1941.
- [5] Sideri, D. I.: On the formation of structure in soil: II. Synthesis of aggregates, on the bonds uniting clay with sand and clay with humus. *Soil Sci.*, 42:461—479, 1936.
- [6] Myers, H. E.: Physico-chemical reactions between organic and inorganic soil colloids as related to aggregate formation. *Soil Sci.*, 44:331—359, 1937.
- [7] Сакун, Н. Е.: К вопросу взаимодействия гумата с минеральной частью почвы. *Почвоведение*. № 8, 3—19, 1942.
- [8] Хан, Д. В.: Поглощение органического вещества минералами почвы. *Почвоведение*, № 11, 673—680, 1950.
- [9] Mukherjee, H.: Studies on the nature of humus and clay-humus complex. *J. Indian Chem. Soc.*, 33:744—748, 1956.
- [10] Mukherjee, H.: Studies on hydration and swelling of the organic complexes of montmorillonite. *J. Indian Chem. Soc.*, 33:749—752, 1956.
- [11] Александрова, Л. Н. и Надь, М.: О Природе органо-минеральных коллоидов и о методах их изучения. *Почвоведение*, № 10, 21—27, 1958.
- [12] Evans, L. T. and Russell, E. W.: The adsorption of humic and fulvic acids by clays. *J. Soil Sci.*, 10:119—132, 1959.
- [13] Kenzo Kobo, Torn Fujisawa.: Studies on clay-humus complex (part 1). *Soil Sci. and Plant Nutrition*, 8:43, 1962.
- [14] Mattson, S.: The laws of soil colloidal behavior. 4. Isoelectric precipitates. *Soil Sci.*, 31:57—77, 1931.
- [15] Александрова, Л. Н.: Органо-минеральные соединения и органо-минеральные коллоиды в почве. Доклады совестких почвоведов к 7 международному конгрессу в США. ст. 130—135, 1960.
- [16] Mattson, S.: The laws of soil colloidal behavior 7. Proteins and proteinated complexes. *Soil Sci.*, 33:41—72, 1932.
- [17] Gieseking, J. E.: The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals. *Soil Sci.*, 47:1—14, 1939.

- [18] Ensminger, L. E. and Gieseking, J. E.: The adsorption of proteins by montmorillonitic clays. *Soil Sci.*, 48:467—474, 1939.
- [19] Talibudeen, O.: Interlamellar adsorption of protein monolayer on pure montmorillonoid clays. *Nature*, 166:236, 1950.
- [20] Mukherjee, H.: Adsorption of proteins by montmorillonite. *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 1:49—53, 1954.
- [21] McLaren, A. D.: The adsorption and reactions of enzymes and proteins on kaolinite II. The action of chymotrypsin on lysozyme. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 18:170—174, 1954.
- [22] 蒋剑敏: 粘粒矿物与有机胶体(腐殖质与蛋白质)的相互作用。未刊稿, 1963。
- [23] 蒋剑敏、沈壬水: 有机质与铁对红壤胶体等电性质的影响。《土壤学报》, 10卷4期, 355—360, 1962。
- [24] 罗义真: 阳离子交换量微量速测法(BaCl₂-H₂SO₄法)。《土壤学报》, 6卷3期, 209—212页, 1958。
- [25] 蒋剑敏、熊毅: 土壤胶体膨胀的初步研究。《土壤学报》, 4卷2期, 129—142, 1956。
- [26] Хан, Д. В.: К вопросу о связи органического вещества с минералами почвы. Докл. АН СССР 81: 461—465, 1951.
- [27] Grim, R. E.: *Clay mineralogy*. New York, p. 139—141, 1953.
- [28] Кононова, М. М. (陈恩健等译): 土壤有机质。22页, 科学出版社, 1959。
- [29] Ensminger, L. E. and Gieseking, J. E.: Resistance of clay-adsorbed proteins to protolytic hydrolysis. *Soil Sci.*, 53:205—209, 1942.

ADSORPTION OF PROTEIN BY SOIL COLLOIDS

CHIANG CHIEN-MING AND CHAO CHIA-HUA

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanking*)

(ABSTRACT)

The present article deals with the study of protein (gelatin and casein) adsorption of electrodialyzed soil colloids from Chernozem, Drab soil and Red earth, and clay minerals from bentonite, kaolinite and ground mica.

The structural type of clay minerals affects the amount of adsorption of protein by the order of type 2:1 > type 1:1. The protein adsorption of soil colloids seems also to be related with the composition of clay minerals and the status of exchangeable cations. The less the cation exchange capacity of bentonite, the less will be the adsorption of gelatin. With the same bentonite, the increase of the amount of adsorption of gelatin results in the decrease of exchange capacity. The amount of adsorption of gelatin by bentonite saturated with mono-valent exchangeable cations is greater than that saturated with divalent cations, which in turn is again greater than that saturated with trivalent cations. Alternative treatment of drying and moistening increases significantly the adsorption of gelatin. The protein adsorption of soil colloid is explained by the reaction of cation exchange between the negatively charged clay and the positively charged radicals of the protein micelles. However, the nonpolar adsorption also occurs in the protein adsorption of soil colloids. X-ray diffraction analysis showed that part of the gelatin can be inserted into the (001) spacings of montmorillonite. The decrease of diffraction intensity of clay is due to the formation of hydrophobic aggregates.