

腐殖物质的某些物理化学性质*

陸 長 青

(中国科学院土壤研究所)

土壤腐殖物质的形状,与土壤物理性质和物理化学性质有密切关系。已经知道,线型分子对土壤颗粒的团聚化有着特别良好的作用^[1]。腐殖物质是土壤中主要的有机物质。在腐殖质化学的研究中,目前对胡敏酸分子的形状存在着不同的意见。Драгунов^[2]认为胡敏酸是线型分子。大多数研究者则认为,胡敏酸可能具有三度空间结合的球形分子。Beutelspacher 根据粘度的研究^[3],得到了胡敏酸为球形胶体的证据。他发现,胡敏酸钠的特性粘度符合爱因斯坦的公式。Beutelspacher、Flaig^[4]和 Visser^[5]等用电子显微镜研究,得到了同样的结论;并指出,胡敏酸分子聚集体的直径约在 60—100 Å 之间。但是最近 Piret 等人根据粘度的研究,否认了胡敏酸为球形分子的说法^[6]。

在腐殖物质中,富里酸是另一组重要物质,一般认为,它和胡敏酸具有同一结构原则^[7]。但是关于它的形状还没有研究过。在本工作中,我们研究了 pH、电解质等因子对腐殖物质(胡敏酸、富里酸和吉马图眉南酸)溶液粘度的影响,企图通过这些研究对它们的形状有所了解。

一、样品与方法

土壤样品包括草甸黑土、灰棕壤和砖红壤三个土壤剖面的表层。草甸黑土采自黑龙江省嫩江县九三农场;灰棕壤采自黑龙江省伊春市五营;砖红壤采自广东省海南岛福山县。胡敏酸、富里酸的提取和分离按 Кононова 法^[8]进行。分离得到的胡敏酸粗制品经反复溶解、沉淀 2 次后,用巴氏滤烛过滤以除去无机胶体,然后电析,并在低温真空下干燥,富里酸的精制同胡敏酸。吉马图眉南酸是直接上述胡敏酸精制品中用无水乙醇在脂肪提取器中抽取分离而得。

腐殖物质溶液的粘度,用 Ubbelohde 粘度计^[9]测定。恒温水浴温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.05^{\circ}$ 。粘度计水的流出时间为 103 秒。供粘度测定的腐殖物质溶液的制备方法如下:准确称取一定量的腐殖物质精制品,溶于过量的 0.1 N NaOH 溶液中,逐次加入少量的阳离子交换树脂(H-型),加入时用磁力搅拌器不断搅拌,直至溶液 pH 达到实验所要求的 pH 时为止(用电位计测定),然后迅速用二号砂芯漏斗滤去阳离子交换树脂即得。预备试验表明,在实验条件下,阳离子交换树脂对腐殖物质的吸附可以忽略不计。所有腐殖物质的粘度值均按无灰干物质计算。

胡敏酸溶液的渗透压用仿制的 Bull 渗透压计^[10]测定,仿制的 Bull 渗透压计在半透膜的安装上作了一些改变。采用玻璃纸为半透膜,使用前将玻璃纸按 Carter 法^[11]先用

* 本文得到文启孝同志的指导和帮助。在腐殖物质样品制备过程中,获得钮季文同志的帮助,在此一并谨表感谢。

60% 乙醇处理 4 小时, 然后再用水和溶剂顺序处理。渗透压用静置平衡法求得。一般需 4—7 天始达平衡。恒温水浴温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 0.05^{\circ}$ 。供测定渗透压用的胡敏酸溶液均用胡敏酸钠盐的固体配制。溶液 pH 的调节用上述阳离子树脂交换法。胡敏酸钠盐固体的制备: 将胡敏酸精制品溶于 0.1 N NaOH 溶液中, 用阳离子交换树脂调至 pH 为 7.0, 然后在低温真空下干燥。

二、实验结果

(一) 土壤腐殖物质的特性粘数

图 1 表明, 土壤腐殖物质为一类低粘度物质。各腐殖物质钠盐溶液的比浓粘度并不随浓度增加而增大; 相反, 当腐殖物质浓度 < 0.01 克/毫升时出现反常现象, 浓度愈稀比浓粘度愈大; 不同浓度的比浓粘度不成线性关系, 因此要想用外推法来求得特性粘数是不可能的。

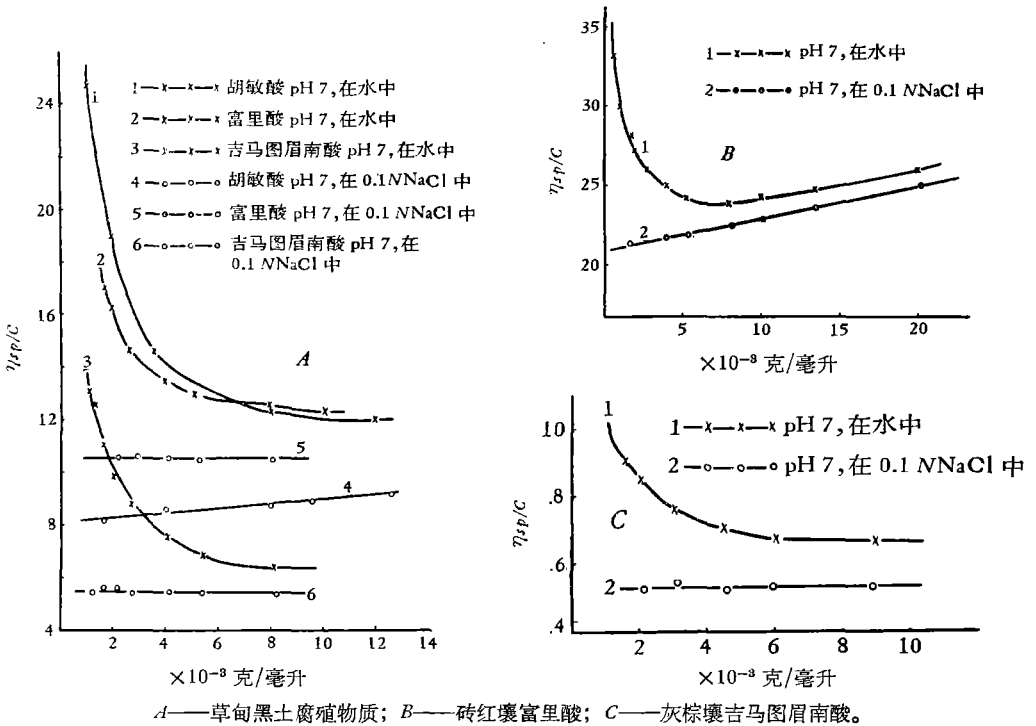
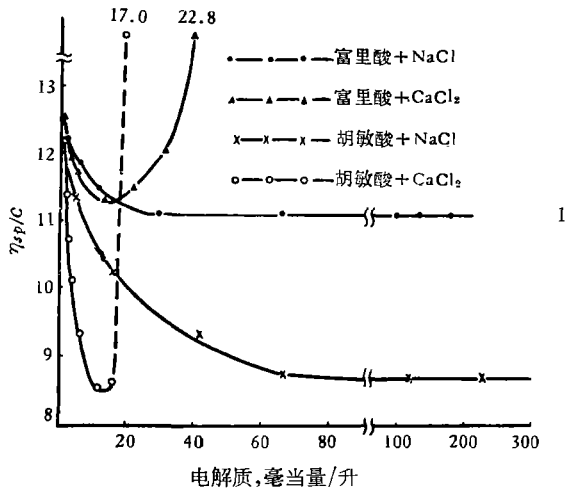


图 1 土壤腐殖物质溶液的粘度

加入低分子电解质, 将会降低腐殖物质的粘度。由图 2 可见, 当 NaCl 的浓度 < 60 毫当量/升时, 腐殖物质溶液的粘度随氯化钠量的增加而逐渐降低, 在 60—200 毫当量/升范围内, 比浓粘度值为一常数, 不受 NaCl 量的影响。二价电解质氯化钙同样也降低腐殖物质的比浓粘度。但是, 与一价电解质的影响不同, 当氯化钙浓度在 < 17 毫当量/升时, 随着氯化钙量的增加, 腐殖物质的比浓粘度急速降低; 至约 17 毫当量/升时, 比浓粘度达到最低值, 该值与加入约 60 毫当量/升氯化钠的比浓粘度值相同; > 17 毫当量/升时腐殖物质的粘度则随氯化钙浓度增大又迅速增大。加入多量氯化钙时各种腐殖物质粘度上升的



2

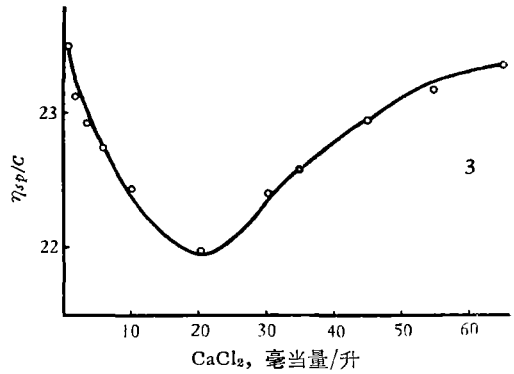
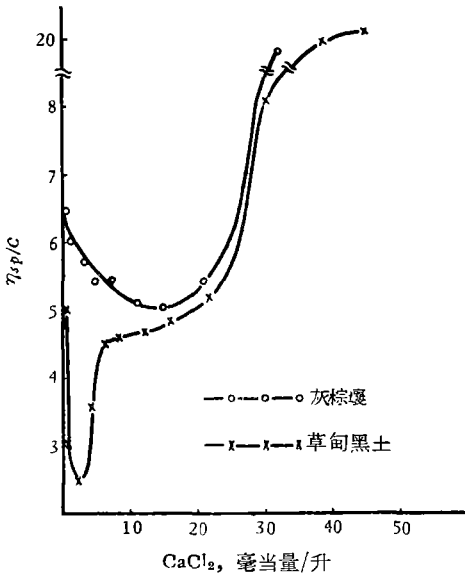


图2 电解质对腐殖物质溶液粘度的影响

1——草甸黑土胡敏酸和富里酸；2——灰棕壤和草甸黑土的吉马图眉南酸；3——砖红壤富里酸。

陡度也有所不同,对胡敏酸来说,当氯化钙浓度大于 17 毫当量/升时,粘度飞跃上升,且随着时间的延长而出现絮凝现象;吉马图眉南酸的情况与胡敏酸的情况相似;富里酸的比浓粘度则增加较为缓慢。

图 1 中各图下面的一条曲线为各腐殖物质在 0.1 N NaCl 溶液中的比浓粘度。由图 1 可见,在此溶液中不同浓度腐殖物质的比浓粘度呈一直线。根据这一直线关系外推而得的特性粘数各种腐殖物质各有不同。同一种土壤的各种腐殖物质比较,以富里酸为最大,胡敏酸次之,吉马图眉南酸最小。例如草甸黑土富里酸的特性粘数为 10.55 毫升/克,草甸黑土胡敏酸特性粘数为 8.15 毫升/克,草甸黑土吉马图眉南酸特性粘数为 5.60 毫升/克。

在稀溶液中,腐殖物质粘度随着溶液稀释度的增加而急剧增大是一种聚电解质行为。随着溶液稀释度的增大,聚电解质的电离度亦增大。Öden^[12]早就指出过,腐殖物质的当量电导将随溶液稀释度的增加而增大。电离度的增大,将使分子的负电荷增加,因而分子将因基团的斥力增大而伸展,其结果表现为溶液的粘度增加。一般认为电解质对粘度的影响主要是由于它的“掩蔽作用”。但是,17毫当量氯化钙溶液中腐殖物质的比浓粘度值与约60毫当量氯化钠溶液中者相近的事实表明,电解质的作用似乎主要是消除高聚物上的电荷而非“掩蔽作用”^[13]。因为已经知道, Ca^{++} 与腐殖物质具有较大的结合能^[14]。大量氯化钙存在时比浓粘度的增加,则可能是如 Касаточкин 等^[15]所指出的那样,由于钙的桥接而形成了聚集体所致。

(二) pH 对土壤腐殖物质粘度的影响

腐殖物质的形状和大小受电离度的影响也可由溶液的 pH 值对腐殖物质粘度的影响上看得出来。图 3 表明在 pH 3—12 范围内,同样浓度的腐殖物质的比浓粘度随 pH 的下降而下降, $\text{pH} < 7$ 时下降得特别明显;当溶液 $\text{pH} < 3$ 左右时,比浓粘度又急速上升。

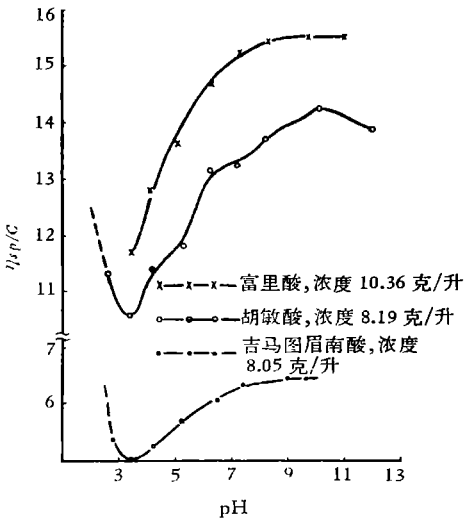


图 3 pH 对腐殖物质溶液粘度的影响(草甸黑土)

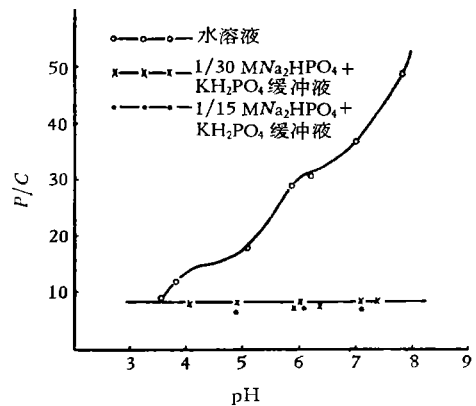


图 4 pH 对胡敏酸渗透压的影响(草甸黑土)

渗透压的测定表明(图 4),在不加缓冲溶液的情况下,在 $\text{pH} 3.5$ 以上,胡敏酸溶液的渗透压随 pH 值的增高而迅速上升,在 $\text{pH} 6.2$ 左右有一个转折, $\text{pH} > 7$ 时胡敏酸渗透压又急剧上升。但在缓冲溶液中,胡敏酸的渗透压在 $\text{pH} 4-8$ 的范围内为一恒值。显然,胡敏酸的渗透压在水溶液中随 pH 而变化,是由于活性官能团解离的结果。在缓冲溶液中,胡敏酸的对比渗透压 P/C 值为 8.4,与水溶液中 $\text{pH} 3.5$ 时者相近。该值与用二乙基丙二酰缩尿钠(离子强度 $\mu = 0.05$ $\text{pH} 8.3$) 为溶剂所得到的结果也是一致的¹⁾。

可见,在 $\text{pH} 3.5$ 以上胡敏酸的颗粒量并不随 pH 的改变而变化;在 $\text{pH} 3.5-12$ 范围内,腐殖物质比浓粘度随 pH 值降低而降低,仅仅是由于分子电离度减少的结果。只是在约 $\text{pH} 3$ 以下,由于外氢键的形成,分子发生缔合,此时粘度的增加才可能是由于腐殖物

1) 未发表资料

质的颗粒量增大所致。

众所周知，腐殖物质中的活性官能团主要为羧基与酚羟基。这些官能团的解离度随 pH 值的不同而异。羧基一般在 pH 7 左右已完全解离，至于酚羟基则需 pH 值高达 12 左右。不同 pH 值时各腐殖物质的比浓粘度的变化，可能即与各该物质中这些基团的数量和位置的不同，从而引起分子的形变不同有关。

(三) 乙醇对腐殖物质粘度的影响

溶剂的介电常数是影响溶质电离度的另一个因数。一般非水溶液的介电常数较小，水溶液的介电常数较大。例如在 20°C 时，水的介电常数为 81.0；而乙醇为 25.8^[16]。此外，非极性溶剂还排除了溶质分子水化的可能性。凡此都将对腐殖物质的形状和大小产生影响。我们测定了草甸黑土的胡敏酸和富里酸在不同比例的乙醇-水溶液中的粘度，测定结果绘于图 5。图 5 表明富里酸^D的比浓粘度随乙醇浓度的增大而逐渐减小；胡敏酸的比浓粘度在乙醇浓度为 20—35% 时，随乙醇浓度的增大而迅速降低，乙醇浓度在 35% 左右时比浓粘度最小，当乙醇浓度 >35% 左右时粘度又急剧增大，至 >55% 时即发生絮凝。

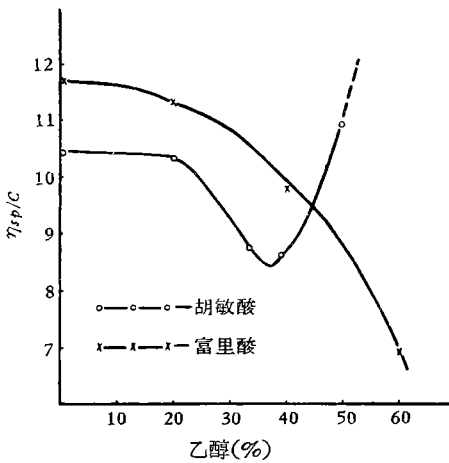


图 5 乙醇对土壤腐殖物质粘度的影响

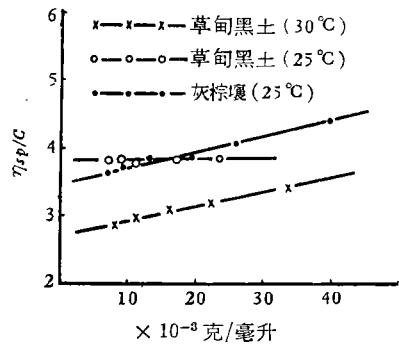


图 6 吉马图眉南酸在乙醇中的粘度

草甸黑土的吉马图眉南酸在乙醇中的特性粘数(图 6)比在极性溶液中小得多，在 25°C 时为 3.85，在 30°C 时为 2.73。根据爱因斯坦公式 $\eta = \eta_0(1 + 2.5\phi)$ ，球形分子的特性粘数为 2.5 ± 0.2 。看来，吉马图眉南酸在乙醇溶剂中为球形胶体。

三、討 論

聚电解质溶液的粘度是分子形状和大小的一个函数。我们的结果表明，腐殖物质虽是一类低粘度的物质，但是它们的粘度一般都比球形分子大。低分子电解质、介质的 pH 等因子对溶质粘度影响的特征是该物质分子不对称性的一种指示^[13,17]。腐殖物质具有形变的特性说明，它们是非球形分子。根据电解质对粘度影响的程度来看，总的说来，腐殖物质似乎是属于 Overbeek 所述一类短链分子^[18]。

1) 富里酸干燥后不能再溶于水，此处为未经干燥的富里酸水溶性部分。

从特性粘数换算成以容积表示的粘度增数 $\nu (\nu = [\eta]/\bar{V})$ 是分子不对称性的函数。我们没有测定各种腐殖物质的微分比容 \bar{V} , 为了估计分子的不对称性, 暂用 Piret 等人^[6]测定的胡敏酸的 \bar{V} 值(0.71), 假定分子形状为棒状, 利用 Simha 关系^[19], 计算出分子长短轴比 a/b , 其结果见表 1。腐殖物质在 NaCl 溶液中的轴比, 草甸黑土胡敏酸为 8.5, 草甸黑土富里酸为 10.5, 砖红壤富里酸轴比最大为 16.5, 吉马图眉南酸轴比最小, 灰棕壤吉马图眉南酸和草甸黑土吉马图眉南酸分别为 6.7 与 6.4。

表 1 土壤腐殖物质的特性粘数与轴比

溶 剂	腐 殖 物 质	$[\eta]$	$[\eta]/\bar{V}$	a/b
0.1 N NaCl	胡敏酸(草甸黑土)	8.15	11.48	8.5
	富里酸(草甸黑土)	10.55	14.86	10.5
	富里酸(砖红壤)	20.50	29.06	16.5
	吉马图眉南酸(草甸黑土)	5.6	7.89	6.7
	吉马图眉南酸(灰棕壤)	5.3	7.46	6.4
乙 醇	吉马图眉南酸(草甸黑土)	2.73	—	—
	吉马图眉南酸(灰棕壤)	3.60	—	—

虽然吉马图眉南酸在乙醇中的行为与球形分子相同, 但是它在水溶液和盐溶液中的粘度较在非水溶液中为大的事实表明, 它是一个非球形分子。在极性溶剂中吉马图眉南酸特性粘数之所以较小, 可能是由于它含有的活性官能团较少的缘故^[20]。在非极性溶剂中, 则可能由于基本上排除了电离和水化的影响, 因而分子卷曲呈现球形分子的特征。

粘度法是测定高分子化合物分子量的一个广泛应用的方法。Scheffer^[21] 曾报道用粘度法测定胡敏酸的分子量在 600—800 间; Smith^[22] 等虽未给出分子量的具体数值, 但他们也用特性粘数来作为胡敏酸分子量大小的指标。我们的结果表明, 不同组别的腐殖物质, 其特性粘数值并不能作为其分子量大小的标志。例如, 富里酸的特性粘数均较胡敏酸为大, 这是和已经确定的胡敏酸的分子量一般均大于富里酸的事实相矛盾的^[23,24]。尽管各组腐殖物质被假定为具有同一的结构原则, 但它们在细微构型上彼此间仍有很大差异, 因此未必能够用同一公式来处理不同组别的腐殖物质, 就是同为胡敏酸, 是否能用特性粘数来作为其分子量大小的指示, 可能也是值得怀疑的。

四、摘 要

研究了 pH、电解质种类和浓度等对土壤腐殖物质(胡敏酸、富里酸和吉马图眉南酸)溶液粘度的影响。结果表明, 腐殖物质为低粘度类型的聚电解质, 它们是非球形胶体。在 0.1 N NaCl 溶液中, 各组腐殖物质的特性粘数以富里酸为最大, 次为胡敏酸; 吉马图眉南酸最小。在乙醇中, 吉马图眉南酸可能由于分子卷曲及其本身分子量较小而呈现出球形胶体的特征。

参 考 文 献

- [1] 中国农业科学院编译: 土壤结构改良剂。35—89 页, 农业出版社, 1959 年。
 [2] Драгунов, С. С., Желоховцева, Н. Н. и Стрелкова, Е. И.: Сравнительное Исследование Почвен-

- ных и торфяных гуминовых кислот. Почвоведение, № 7, 409—420, 1948.
- [3] Beutelspacher, H.: Physikalisch-Chemische Beiträge Zur Humusforschung. Z. Pfl-Ernähr. Düng. Bödenk., 57:57—65, 1952.
- [4] Flaig, W., Beutelspacher, H.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Natürlichen und Synthetischen Huminsäuren. Z. Pfl-Ernähr. Düng. Bödenk., 52:1—21, 1951.
- [5] Visser, S. A.: Electron-Microscopic and Electron-Diffraction patterns of humic acids. Soil Sci., 96: 353—356, 1963.
- [6] Piret, E. L., White, R. G., et al.: Some physico-chemical properties of peat humic acids. Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. Ser. A. 1, 69—79, 1960.
- [7] Кононова, М. М.: Гумус главнейших типов Почв СССР, его природа и пути образования. Доклады VI Международному Конгрессу Почвоведов, жития почв АН СССР, 5—21, 1956.
- [8] 科诺诺娃, М. М.: 土壤有机质. 117—118 页, 科学出版社, 1959.
- [9] 钱人元、张德麟和施良和: 粘度法测定高聚物的分子量. 化学通报, 7 月号, 396—409, 1955.
- [10] Bull, B. and Currie, T.: Osmotic pressure of β -Lactoglobulin solutions. J. Amer. Chem. Soc. 68: 742—745, 1946.
- [11] Carter, R. and Record, R.: The osmotic pressure of solutions of polysaccharide derivatives. Part I. A new form of osmometer. J. Chem. Soc. Part I. 660—664, 1939.
- [12] Öden, S.: Die Huminsäuren. Leipzig. 1922.
- [13] Wassermann, A.: Size and shape changes of contractile polymers. Pergamon Press. Oxford, London. New York, 90—97, 1960.
- [14] Marshall, C. E. and Patnaik, N.: Ionization of soils and soil colloids: IV. Humic and hmatomelanic acids and their salts. Soil Sci., 75:153—165, 1953.
- [15] Ларина, Н. К. и Касаточкин, В. И.: Ионный обмен и строение гуминовых кислот. Почвоведение, № 9, 28—32, 1957.
- [16] 苏联化学手册(1). 科学出版社, 969 页, 1958.
- [17] 成都工学院、北京化工学院、天津大学编: 高分子化学及物理化学(下册). 94 页, 中国工业出版社, 1964.
- [18] Kruyt, H. R.: Colloid Science II. Elsevier pub. New York, London, 184—231, 1949.
- [19] Mehl, J. W., Oncley, J. L. and Simha, R.: Viscosity and the shape of protein molecules. Scienc. 92: 132—133, 1940.
- [20] 科诺诺娃, М. М.: 土壤腐殖物质问题及其研究工作的当前任务. 科学出版社, 68 页, 1951.
- [21] Scheffer, F., Welte, E., Ziechmann, W.; Über Untersuchungen an Künstlichen Huminsäuren. Z. Pfl-Ernähr. Düng Bödenk, 69:58—65, 1955.
- [22] Smith, D. G. and Lorimer, J. W.: An examination of the humic acid of sphagnum peat. Canad. J. Soil Sci., 44:76—87, 1964.
- [23] Schnitzer, M. and Desjardins, J. G.: Molecular and equivalent weights of the organic matter of a podzol. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 26:362—365, 1962.
- [24] Mehta, N. C., Dubch, P. und Deuel, H.: Untersuchungen über die Molekulargewichtsverteilung von Huminstoffen durch Gelfiltration an Sephadex. Z. Pfl-Ernähr. Düng. Bodendk, 102:128—137, 1963.

SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SOIL HUMIC SUBSTANCES

LU CHANG-CHANG

(Institute of Soil Science, Academia Sinica)

Summary

The viscosity of the solution of humic acid, fulvic acid and hmatomelanic acid extracted from some soils was studied. Results obtained indicated that they are all non-spherical colloid. The intrinsic viscosity of them in 0.1 N NaCl is of following decending order: fulvic acid > humic acid > hmatomelanic acid.