

黄土区土壤腐殖物质的化学性质 及其与成土条件的关系*

罗 贤 安**

(中国科学院西北水土保持研究所)

土壤腐殖质是土壤发生、发育的结果,是土壤区别于成土母质的主要标志。特定的生物气候条件(以及其它成土条件)形成特定的土壤类型,也形成具有特定性质的土壤腐殖质。因此,研究土壤中腐殖物质的组成、特性可以在一定程度上估计土壤生物活动的强弱与成土过程的趋向,从而为土壤分类提供重要的依据。

在以往的工作中^[1],我们曾指出,黄土区的不同土壤,随着生物气候条件的变异,其腐殖质组成彼此间有明显地不同。黑垆土、黑麻土的胡敏酸/富里酸比值最高,在 2.2—2.4 间,由黑垆土往南,大体上按粘化黑垆土—垆土—黄棕壤(黄泥巴)的序列逐渐降低,黄泥巴的胡敏酸/富里酸比值一般在 1 以下。同时,不同土壤中胡敏酸的性质由北向南也呈有序地变化:黑垆土胡敏酸的芳构化度最高,由黑垆土—粘化黑垆土—垆土—黄棕壤,胡敏酸的芳构化度逐渐降低。但是上述后一结论仅根据胡敏酸可见光波段的光密度和絮凝极限方面的资料。本文对上述各土壤胡敏酸的化学和物理化学性质进行了进一步地研究,并讨论了土壤水分状况对胡敏酸性质的影响。

一、样品与方法

供试土壤包括黑麻土,黑垆土,粘化黑垆土、正黑垆土,灰褐色森林土、垆土,灰色森林土、黄泥土等(除另有说明者外,均为表土)。除正黑垆土和灰色森林土外,其余各土壤为前文^[1]中的同一土样。正黑垆土和灰色森林土分别采自甘肃西峰镇和子午岭。各土壤的利用状况和采样地区的生物气候情况见表 1。

土壤腐殖酸的提取、分离按 Кононова 法^[2]。样品均电析至阴极室无酚酞反应为止,然后再低温浓缩至干。元素组成用常法。红外光谱分析用 Specord 71 型红外光谱仪,用 KBr 压片法。X-射线衍射分析用苏 YPC-50PI 型 X-射线衍射仪。纸上电泳采用区带电泳法^[3]。工作电压:10V/cm,工作电流:19mA。在 pH9.0 的硼酸缓冲液中泳动半小时,然后取出吹干,绘制其光密度图。

* 本文承朱显谟先生指正;文中红外光谱由周力同志分析;X光分析由陈俊卿同志完成,特此一并致谢。

** 现在陕西省微生物研究所。

1) 罗贤安, 1973: 土壤腐殖酸的纸上电泳(未发表资料)。

表 1 采样地区自然环境
Table 1 Natural conditions of sampling area

土壤名称 Soils	剖面号及地点 Profile No. and locality	植被及利用 Vegetation and utilization	地形 Topography	年雨量 (mm) Annual precipitation	蒸发量 (mm) Annual evaporation
黑麻土 Rusty loessial soil	K-C-28 甘肃华家岭	山地草甸草原, 农地 Mountain meadow steeps, cultivated land	黄土丘陵 Loessial hills	520.0	—
黑庐土 Ortho loessial soil	S-N-4 陕北靖边	干草原, 农地 Dry steeps, cultivated land	黄土丘陵及破碎坡地 Loessial hills and dissected highland	450.2	2,486.8
粘化黑庐土 Argillic loessial soil	370 陕西洛川	农地 Cultivated land	切割坡地 Dissected highland	500.0	>1,500
正黑庐土 Ortho loessial soil	A001 甘肃西峰	农地 Cultivated land	坡地 Highland	534.4	—
灰褐色森林土 Grey brown forest soil	K-C-41 甘肃小金沟	灌丛草地 Shrubby meadow	坡地 Slope	337.6	1,883.9
垆土 Stratified old manural loessial soil	Y-7 武功	森林草原, 农地 Forest steeps, cultivated land	高阶地 High terrace	609.0	1,500.0
黑壮土 original grey brown forest soil	子午岭	梢林 Secondary forest	黄土丘陵 Loessial hills	—	—
黄泥巴 Yellow cinnamon soil	汉 1 汉 中	落叶阔叶、常绿阔叶混交林, 农地 Mixed forest of deciduous and evergreen broad-leaf trees, cultivated land	盆地 Basin	760.9	790.0
死黄泥 Yellow cinnamon soil	安康2号 安康	落叶阔叶、常绿阔叶混交林, 农地 Mixed forest of deciduous and evergreen broad-leaf trees, cultivated land	山间盆地 Mountain-basin	800.1	714.8
黄泥土 Yellow cinnamon soil	C003 洵 阳	落叶阔叶、常绿阔叶混交林, 农地 Mixed forest of deciduous and evergreen broad-leaf trees, cultivated land	坡地 Slope	763.3	1,029.8

表 2 腐殖酸的元素组成(占干重的 %)

Table 2 The elementary composition of humic substances (% of dry matter)

样 品 号 Soil sample No.	C	H	N	O + S	C/H
	胡 敏 酸 Humic acids				
K-C-28	57.97	4.36	2.71	34.96	13.29
S-N-4	57.92	3.14	2.86	36.08	18.44
A001	55.08	3.94	3.52	37.46	13.98
370	56.40	4.21	4.12	35.27	13.39
K-C-41	56.18	4.98	2.79	36.05	11.28
子午岭 Mount Ziwu	54.63	4.93	3.89	36.55	11.08
Y-7	55.78	5.43	3.54	35.25	10.27
Y-7 埋藏古耕层 Y-7 buried Ap horizon	59.59	3.10	2.80	34.51	19.22
安康 2 号 Ankang No. 2	54.57	5.82	4.57	35.04	9.38
	富 里 酸 Fulvic acids				
Y-7	43.41	4.49	2.34	49.76	9.67
安康 2 号 Ankang No. 2	44.64	4.36	2.20	48.80	10.23
子午岭 Mount Ziwu	45.21	4.52	3.06	47.21	10.00

二、结果和讨论

各土壤腐殖酸的元素组成见表 2。胡敏酸的碳含量比富里酸明显地高得多, 氧含量低得多, 氮、氢含量则看不出规律性。各胡敏酸中, 黑垆土胡敏酸的 C/H 比值最大(18.4), 粘化黑垆土、正黑垆土、黑麻土等次之(13.3—14.0), 灰褐色森林土和灰色森林土又次之(11.1—11.3), 塋土及黄泥土胡敏酸最小(9.4—10.3), 后者与富里酸的 C/H 比值已无差异。这表明黑垆土胡敏酸的芳构化度最高, 其次依粘化黑垆土—灰褐色森林土—塋土—黄泥巴的序列逐渐降低, 黄泥巴胡敏酸的芳构化度和富里酸相近。由表 2 还可看到, 塋土埋藏古耕层中胡敏酸的 C/H 比值不仅较耕层高得多, 甚至较黑垆土胡敏酸略高。显然, 这并不意味着原来耕层中胡敏酸的芳构化度较现耕层中者高, 而只是反映了长期埋藏对胡敏酸性质的影响。在埋藏过程中, 一方面没有新形成的胡敏酸的补充, 另一方面, 原胡敏酸中的脂族组份更多地遭到分解, 因而其芳构化度增大。

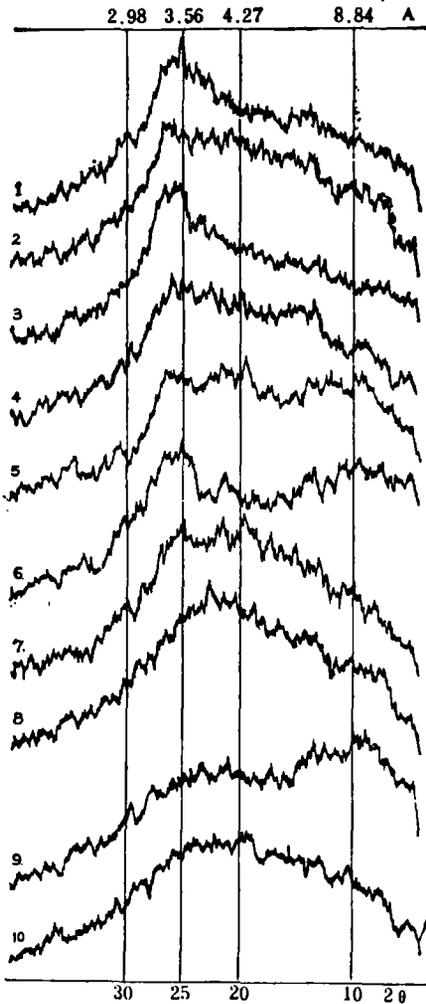
X-射线衍射谱方面的资料大体上也与此相符。由图 1 可见, 在供试的各腐殖酸中, 002 ($2\theta = 24-27^\circ$) 光带以两个埋藏古耕层(图 1-3, 1-6)中胡敏酸为最明显; 黑麻土亦较强; 黑垆土、灰褐色森林土、塋土虽较弱, 但仍清晰可辨; 黄泥巴胡敏酸, 和富里酸一样, 看不到 002 光带的存在。反之, r 光带 ($2\theta = 20-22^\circ$) 则以黄泥巴胡敏酸和富里酸为最强, 两个埋藏古耕层胡敏酸为最弱, 其余胡敏酸介于此二者之间, 其次序恰好与 002 光带的次序相反。

Kasatochkin 等认为^[5], 002 光带的强弱可作为腐殖酸中芳碳网的多少和有序化的一个量度, r 光带的强弱则反映脂肪族碳链的多少。黄泥巴胡敏酸(和富里酸)的 r 光带最强,

表明其芳构化度最小, 灰色森林土和垆土的芳构化度较大, 黑垆土和灰褐色森林土又略较大, 埋藏古耕层胡敏酸的芳构化度最大。

红外光谱(图2)表明, 各腐殖酸都有 3400cm^{-1} (氢键键合 OH)、 2900cm^{-1} (脂肪族 C—H 伸展)、 $1695-1710\text{cm}^{-1}$ (羧基、酮基中的 C=O 伸展)、 $1580-1625\text{cm}^{-1}$ (芳香族 C=C, 与羧基共轭的双键) 及 1400cm^{-1} (羧酸根, 脂肪族 C—H) 等吸收峰。富里酸的 $1695-1710\text{cm}^{-1}$ 吸收峰特别强, 表明其羧基较高。值得注意的是, 黑垆土的 $1580-1625\text{cm}^{-1}$ 吸收峰最为明显, 其 2900cm^{-1} 吸收峰最弱。反之, 黄泥土的 $1580-1625\text{cm}^{-1}$ 吸收峰较弱, 2900cm^{-1} 吸收峰较强。这似乎也表明, 黑垆土胡敏酸的芳构化度最大。

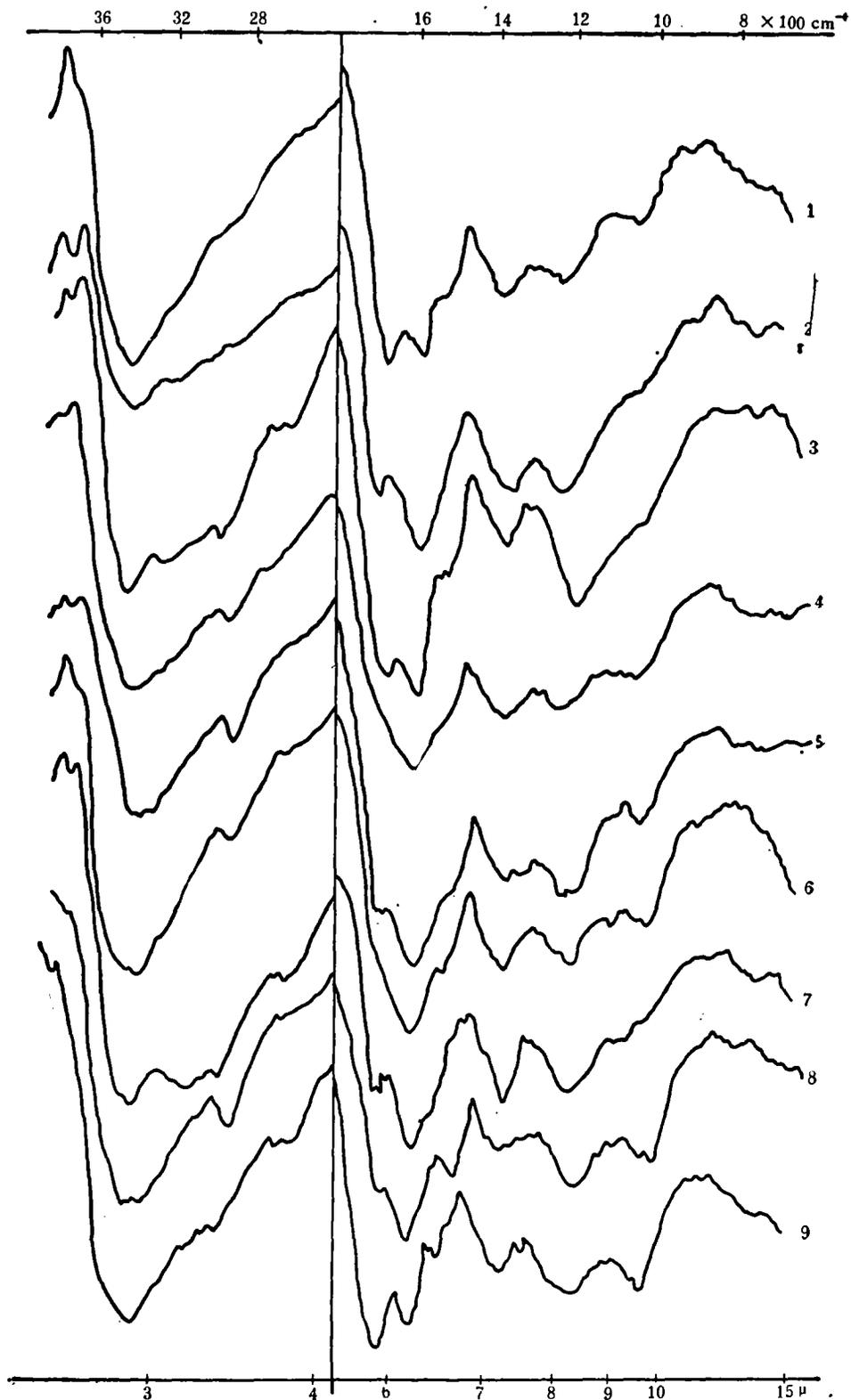
腐殖酸为一高度多分散性的聚电解质, 采用电泳等方法可以把它们分成不同的级分。图3为各供试腐殖酸在 pH 9.0 的硼酸缓冲液中泳动半小时后所得到的电泳图谱。由图3可见, 在上述实验条件下, 各腐殖酸虽然一般均可分为三个级分: 一个是活动性最小、基本上仍停留在原点样处的级分(a带); 另一个活动性中等、呈灰色(b带); 再一个是活动性最大, 呈黄棕色(c带), 但不同腐殖酸中各级分所占的比重彼此间很不相同。黑垆土胡敏酸和垆土埋藏古耕层胡敏酸一样, 其中以呈灰色的胡敏酸(b带)为主, 基本上无活动性较大的黄棕色胡敏酸(c带)。黑麻土和正黑垆土与黑垆土相近, 唯其中含有少量黄棕色胡敏酸。再往南, 灰褐色森林土中黄棕色胡敏酸的比重显著增加, 但仍以灰色胡敏酸为主。垆土中灰色胡敏酸的比重已降低与黄棕色胡敏酸大体相近。黑壮土中黄棕色胡敏酸则进一步增多至占据主要地位。在黄泥巴的图谱中已看不到灰色胡敏酸的痕迹, 黄棕色胡敏酸是其胡敏酸的最主要级分。富里酸中活动性大的级分所占的比重更大, 电泳半小时后, 大部分富里酸都泳动到图谱的最前方, 呈一淡黄色带。



1. K-C-28 胡敏酸 Humic acid of K-C-28
2. S-N-4 胡敏酸 Humic acid of S-N-4
3. A001 老表土胡敏酸 Humic acid of A001 (buried cultivated horizon)
4. K-C-41 胡敏酸 Humic acid of K-C-41
5. Y-7 耕层胡敏酸 Humic acid of Y-7 (cultivated horizon)
6. Y-7 老表土胡敏酸 Humic acid of Y-7 (buried cultivated horizon)
7. 子午岭表层胡敏酸 Humic acid of Zi wulin
8. 安康 2 号胡敏酸 Humic acid of Ankang No. 2
9. 安康 2 号富里酸 Fulvic acid of Ankang No. 2
10. A001 富里酸 Fulvic acid of A001

图1 各种腐殖酸的X衍射图

Fig. 1 X-ray analysis of humic acids and fulvic acids



1. K-C-28 胡敏酸 Humic acid of K-C-28 2. 子午岭胡敏酸 Humic acid of Ziwoilin 3. A001 胡敏酸 Humic acid of A001 4. K-C-41 胡敏酸 Humic acid of K-C-41 5. 子午岭胡敏酸 Humic acid of Ziwoilin 6. Y-7 耕层胡敏酸 Humic acid of Y-7 (cultivated horizon). 7. Y-7 老表土胡敏酸 Humic acid of Y-7 (buried surface horizon) 8. 安康 2 号胡敏酸 Humic acid of Ankang No. 2 9. 安康 2 号富里酸 Fulvic acid of Ankang No. 2

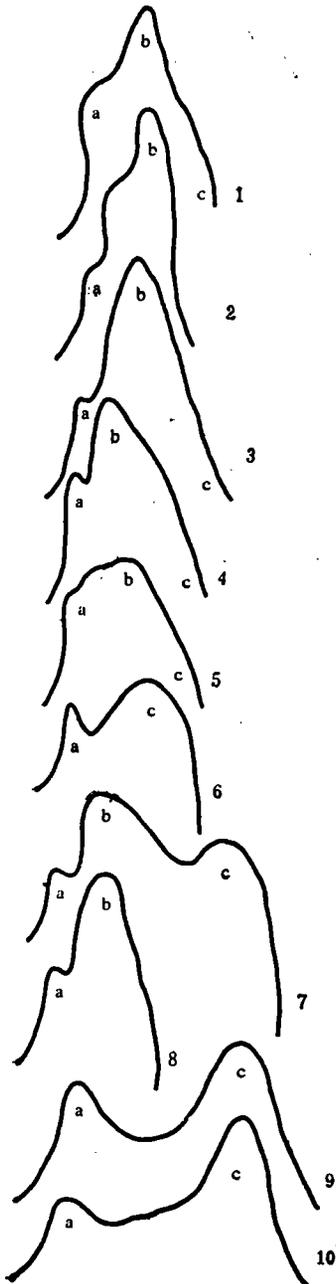
图 2 各种腐殖酸的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of humic acids

物质的泳动速度是其颗粒大小和电荷数量多少的函数。在本试验条件下,腐殖酸均呈分子分散态,因而其泳动速度可以认为是其分子大小和电荷数量的函数。Theng 等^[6]的工作表明,灰色胡敏酸的分子量要比棕色胡敏酸大。因此,各土壤胡敏酸中 a, b, c 带的相对比重大体上反映了胡敏酸分子的大小。黑垆土胡敏酸中 b 带的比重最大,由此往南,依正黑垆土—垆土—黄泥土的顺序逐渐减少至无,这表明各土壤胡敏酸由北向南在其芳

构化度逐渐降低的同时,其分子量也逐渐变小。同样,垆土埋藏古耕层胡敏酸中 b 带的比重较现耕层大的事实表明,在埋藏过程中,胡敏酸的芳构化度和分子量都将增大。至于富里酸,已经知道,它的分子量较胡敏酸小,每个分子中的酸性功能团、特别是羧基含量较胡敏酸多得多,因而富里酸在电泳中较胡敏酸的活动性大得多。

腐殖酸的结构和形成过程目前都还不清楚。多数研究者认为,它是酚类化合物与多肽(和氨基酸等)通过缩聚作用而形成的^[2,3]。无论酚类化合物是来自木质素类物质的中间分解产物,或是在微生物的作用下由脂肪族化合物转变而来^[4],它们是腐殖酸的基本结构单元。Тюрин 曾提出^[2],由于在缩聚过程中将产生一定量的水分,因此,土壤水分状况不同,其所生成的腐殖物质的缩聚程度将因之而异。在较干燥的土壤环境中,由于缩聚反应生成的水分易于去除,因而有利于腐殖物质分子的进一步缩合;反之,在较湿润的土壤环境中,过多的水分将抑制缩聚反应的进行,从而将生成分子量较小的腐殖物质。在供试土壤中,黑垆土、粘化黑垆土、正黑垆土、垆土、黄泥土等不但发育于同一成土母质,而且利用方式相同,都是农耕地。所不同的是,虽然它们基本上都位于同一经度上,但所处的纬度各各不同,黑垆土最北,约位于北纬 37°7' 处,黄泥土最南,约在北纬 33°7' 处。正黑垆土(和粘化黑垆土)及垆土介于此二者间。与此相应的是,各土



1. K-C-28 胡敏酸 Humic acid of K-C-28
2. S-N-4 胡敏酸 Humic acid of S-N-4
3. A001 耕层胡敏酸 Humic acid of A001 (cultivated horizon)
4. A001 古耕层胡敏酸 Humic acid of A001 (buried cultivated horizon)
5. K-C-41 胡敏酸 Humic acid of K-C-41
6. 子午岭表层胡敏酸 Humic acid of Ziwulin (surface horizon)
7. Y-7 耕层胡敏酸 Humic acid of Y-7 (cultivated horizon)
8. Y-7 古耕层胡敏酸 Humic acid of Y-7 (buried cultivated horizon)
9. 安康 2 号胡敏酸 Humic acid of Ankang No. 2
10. Y-7 富里酸 Fulvic acid of Y-7

图 3 各类腐殖酸纸上电泳图

Fig.3 Densitograms of the electrophoretic movement of humic substances

壤的水分状况也相差悬殊。这大体上可从表 1 中各采样地区的年蒸发量和降水量上看得出来。黑垆土较干燥,由此往南,土壤的水分状况逐渐变为较湿润。看来,不同土壤胡敏酸的芳构化度和分子大小不同与各该土壤的水分状况不同有关。同一地区气候条件虽相同,但由于植被、地形的不同仍会导致土壤水分的较大差异。森林不仅会影响小气候,而且林下多少不等的枯枝落叶层会降低土壤水分的蒸发。总起来,在森林植被下,土壤将较潮湿些,这或许就是灰色森林土虽然其所处的纬度较塬土为高,但其胡敏酸的芳构化度和分子量反较塬土为低的一个原因(参见图 1-7, 1-5 和图 3-6, 3-7)。由此可见,黄土区土壤胡敏酸的性质一方面呈现明显的地带性变异,另一方面,同一地带内的土壤胡敏酸,其性质也将因土壤的利用状况、地形等的不同而有较大差异。

参 考 文 献

- [1] 罗贤安,朱显谟, 1961: 黄土区主要土壤的腐殖质组成特性的研究。土壤,第 6 期, 1—10 页。
- [2] 科诺诺娃, M. M. (周礼恺译, 1966) 1963: 土壤有机质。科学出版社。
- [3] Cranwell, P. A. and Haworth, R. H., 1975: The chemical nature of humic acid. In "Povoledo, D. and Golterman, H. L. (Editors), Humic Substances. Their structure and function in the biosphere." pp. 13—18, Centre for Agric. Publishing and Documentation, Wageningen.
- [4] Haider, K., Martin, J. P., Filip, Z. and Fustec-Mathon, E., 1975: Contribution of soil microbes to the formation of humic compounds. In "Povoledo, D. and Golterman, H. L. (Editors), Humic Substances. Their structure and function in the biosphere.", pp. 71—86, Centre for Agric. Publishing and Documentation, Wageningen.
- [5] Kasatochkin, V. I. and Zilberbrand O. I. 1956: Application of X-ray diffractometry and IR spectrophotometry in the studies on the structure of humic substances. Pochovedenie. No. 5 (In Russian).
- [6] Theng, B. K. G., Wake, T. R. H. and Posner, A. M., 1968: The fractional precipitation of soil humic acid by ammonium sulphate. Plant and soil. 29: 305—314.

THE CHEMICAL PROPERTIES OF HUMIC SUBSTANCES OF SOILS IN LOESSIAL AREA IN RELATION TO SOIL FORMATION CONDITIONS

Luo Xian-an

(Northwest Institute of Soil and Water Conservation)

Summary

Humic substances extracted from soils in loessial area where the annual precipitation and evaporation ranged from 340—800 mm and 720—2500 mm respectively were investigated by elemental analysis, x-ray diffraction, paper electrophoresis and infra-red spectrophotometry. Results obtained showed that the aromaticity and mobility of humic acid varied regularly with climatic conditions under which the soils formed. The drier the climatic conditions under which the soils formed, the higher aromaticity and lower mobility of humic acid. Among the humic acid of the soils studied, that extracted from ortho loessial soil had the highest aromaticity and the lowest mobility, while that extracted from yellow cinnamon loessial soil had the lowest aromaticity and the highest mobility.