

石灰性母质对土壤腐殖质组成和性质的影响

赵斌军 文启孝

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究了采自泰安、南京、昆明3地在相近植被类型下的石灰性土壤和非石灰性土壤的腐殖质组成和胡敏酸的结构特征。结果表明,和同一地区的非石灰性土壤相比,石灰性土壤不但胡敏酸/富里酸比值恒较高,活性胡敏酸的相对含量显著较低,且其胡敏酸的芳化度和羧基含量较高,全氮及酰胺态氮的含量较低。看来,土壤呈微碱性反应不仅有利于有机物质腐解过程的进行,而且有利于游离基的形成,从而有利于酚类物质相互之间以及酚类物质与含氮化合物之间的缩聚反应和腐殖酸的脱胺作用的进行。

土壤母质影响土壤有机质的含量^[7,8],也影响土壤腐殖质的组成和性质 Kononova 曾报道,发育于碳酸盐冰碛石的碳酸盐生草强灰化土,其胡敏酸/富里酸比值(以下以 HA/FA 表示)明显地高于非石灰性冰碛石上发育的强灰化土^[7]。彭福泉等在研究水稻土的腐殖质组成时发现,与同一地带的非石灰性水稻土相比较,石灰性土壤的 HA/FA 比值常明显地较高,活性胡敏酸的相对含量则较低^[3]。Kononova 还推测,热带、亚热带一些富铝化和铁质化土壤中腐殖质的某些特点即与其母质有关^[7]。但是,有关这方面较为系统的比较研究还很少。一些研究者虽曾通过模拟试验对此进行了研究,但得到的结果又不尽一致。例如, Agrola 在用木屑腐解形成腐殖酸的研究中发现,添加酪蛋白和 CaCO₃ 既可以加速腐殖酸的形成,又有利于其中分子量较大的部分的比例增大^[4];但王世中在研究无菌条件下介质的 pH 值对于酚类化合物和氨基酸的缩聚产物的影响时发现,当 pH 为 8.5 时,加入 CaCO₃ 有利于富里酸的形成^[9]。

本工作企图通过石灰性土壤和非石灰性土壤的比较研究,探讨土壤母质对腐殖质的组成和性质的可能影响及其作用机制。

一、材料和方法

供试土壤样品分别采自泰安(棕壤带)、南京(黄棕壤带)、昆明(红壤带)3地。每地均采集一个发育于石灰性母质和两个发育于非石灰性母质的土壤样品。同一地区采集的土壤,除母质不同外,其它因素如植被、地形部位等均大致相同。各土样的母质、植被以及碳、氮含量、pH 值等见表 1 和表 2。

腐殖酸用 0.1N 的 NaOH 溶液按液土比为 10 提取;用碱液提取前,石灰性土壤用稀盐酸溶液脱钙,

非石灰性土壤用稀硫酸溶液脱钙。碱提取液经巴氏滤烛抽滤后加酸调至 pH 1 沉淀胡敏酸。将此胡敏酸反复溶解、沉淀 3 次,然后透析再电析直至阴极室无酚酞反应为止,最后在低温下干燥、磨细备用。

土壤的碳、氮含量用常法测定。腐殖质组成用修改的丘林法测定,但省去了用苯-醇溶液提取这一操作步骤。

胡敏酸的元素组成由南京大学分析中心测定(240C 元素分析仪)。红外光谱用 IR-440 红外光谱仪测定,以溴化钾为载体,于 200 毫克的溴化钾中加入约 2 毫克的胡敏酸样品,研磨压片后分别在加热处理(压片经 150°C 加热处理 12—20 小时)前和后测定。X 射线衍射图谱在 PW1010/50X 射线衍射仪上测定(CuK α)。

表 1 样品的采集地点、母岩、植被

Table 1 The location, parent rock and vegetation of soils studied

土 带 Soil zone	土类 Soil type	样 品 号 Sample No.	采集地点 Location	母岩或母质 Parent rock	植 被 Vegetation	采集深度 (cm) Depth
棕 壤	褐土 棕壤 棕壤	鲁 8 号	山东泰安	石 灰 岩	侧 柏 林	5—20
		鲁 11 号	山东泰安普照寺	角 闪 片 麻 岩	麻 栎 林	0—8
		普 11 号	山东泰安普照寺	角 闪 片 麻 岩	侧 柏 林	0—15
黄棕壤	红色石灰土 黄 棕 壤 黄 棕 壤	宁 1 号	南京青龙山	石 灰 岩	马 尾 松	0—9
		宁 2 号	南京十月大队	下蜀黄土	马 尾 松	0—10
		宁 3 号	南京雨花台	雨 花 层	灌 木	0—5
红 壤	红色石灰土 红 壤 红 壤	滇 1 号	昆明西山龙门	石灰岩	常绿阔叶林	0—20
		滇 2 号	昆明西山太华寺	玄武岩	常绿阔叶林	0—17
		滇 5 号	昆明温泉	玄武岩	针 叶 林	0—16

表 2 土壤样品的 C、N 含量及 pH 值

Table 2 The C, N contents and pH of soils

土 带 Soil zone	样 品 号 Sample No.	C%	N%	C/N	C/有机 N C/Org. N	pH
棕 壤	鲁 8 号	1.41	0.117	12.1	14.1	8.9
	鲁 11 号	1.22	0.113	10.8	11.8	6.3
	普 11 号	1.81	0.153	11.8	12.6	6.6
黄棕壤	宁 1 号	2.91	0.257	11.5	13.3	8.7
	宁 2 号	2.04	0.185	11.0	12.3	6.6
	宁 3 号	2.63	0.239	11.0	11.9	6.7
红 壤	滇 1 号	6.35	0.630	10.1	10.1	7.7
	滇 2 号	5.37	0.414	13.0	13.3	6.4
	滇 5 号	2.44	0.182	13.4	14.1	4.7

二、结 果

(一) 腐殖质组成

从表 3 可以看出,石灰性土壤的 HA/FA 比值总是高于同一地区的非石灰性土壤,活性胡敏酸的相对含量则反之。在所有供试土壤中,褐土的活性胡敏酸含量最低;昆明温泉

表 3 土壤的腐殖质组成

Table 3 The fractional composition of humus

土带 Soil zone	样品号 Soil No.	C%	占全碳%, % of T. C.						胡敏酸 富里酸 HA/FA	活性胡敏酸 胡敏酸 Mobile HA Total HA × 100
			脱钙液-C Decal.-C	胡敏酸-C HA-C		富里酸-C FA-C		胡敏素-C Humin-C		
				I*	II**	I*	II**			
棕壤	鲁 8 号	1.41	9.2	15.0	2.7	14.4	5.5	53.3	0.89	痕量
	鲁 11 号	1.22	12.0	14.7	3.3	18.8	7.5	43.7	0.68	44.3
	普 11 号	1.81	5.7	17.5	2.1	15.7	9.9	49.1	0.76	36.9
黄棕壤	宁 1 号	2.96	9.2	18.3	4.1	15.8	5.9	46.6	1.03	8.8
	宁 2 号	2.04	6.1	16.1	3.1	19.9	7.5	47.3	0.70	40.9
	宁 3 号	2.63	5.4	14.8	2.4	17.4	6.5	53.6	0.72	47.7
红壤	滇 1 号	6.35	9.4	11.2	15.0	7.8	11.6	45.1	1.35	13.9
	滇 2 号	5.37	6.5	15.4	9.3	12.3	9.6	47.0	1.13	27.6
	滇 5 号	2.44	10.3	9.0	2.1	18.1	4.7	55.9	0.48	82.0

* 脱钙后用碱液提取出的部分; ** 经 1N H₂SO₄ 水解后用碱液提取出的部分。

红壤的活性胡敏酸含量最高, HA/FA 比值最低。

(二) 胡敏酸性质

(1) 元素组成: 各土带土壤中胡敏酸的元素组成没有明显的规律性变化(表 4), 但如所预期, 与其它两个土带比较, 红壤带土壤的胡敏酸的含碳量较低, 氧(和硫)的相对含量较高。同一地区不同土壤中的胡敏酸相比较, 泰安、南京两地石灰性土壤中胡敏酸的含碳量均分别较非石灰性土壤的为高。昆明的土壤虽不呈现这种趋势, 但是, 由于所有的石灰性土壤的胡敏酸的氮、氢含量均比同一地区的非石灰性土壤的胡敏酸低, 因而与非石灰性土壤比较, 各石灰性土壤中胡敏酸的 C/N、C/H 比值均较高, 其中又以褐土胡敏酸的 C/N、C/H 比值为最高。

(2) 可见光谱: 各土壤胡敏酸在可见光波段的光密度曲线示于图 1, E₄ 值及 E₄/E₆ 比值列于表 5。同一地区的土壤比较, 石灰性土壤胡敏酸的光密度常大于非石灰性土壤, E₄/E₆ 比值则反是。不同土带的石灰性土壤比较, 棕壤带的 E₄ 值最大, 黄棕壤带次之, 红

表 4 土壤胡敏酸的元素组成

Table 4 Elementary analysis of HA extracted from various soils

土带 Soil zone	样品号 Sample No.	灰分, % Ash, %	C%	H%	N%	(O + S)%	C/H	C/N
棕壤	鲁 8 号	2.81	54.09	3.52	4.11	35.47	15.4	13.2
	普 11 号	3.02	51.61	4.94	4.32	36.11	10.5	11.9
黄棕壤	宁 1 号	0.77	55.00	4.89	4.13	35.21	11.3	13.3
	宁 2 号	1.68	52.57	5.12	5.10	35.53	10.0	10.3
红壤	滇 1 号	1.15	48.86	4.27	3.96	41.76	11.4	12.3
	滇 2 号	0.50	50.65	4.62	4.82	39.41	11.0	10.5
	滇 5 号	0.90	51.72	5.16	4.65	37.57	10.0	11.1

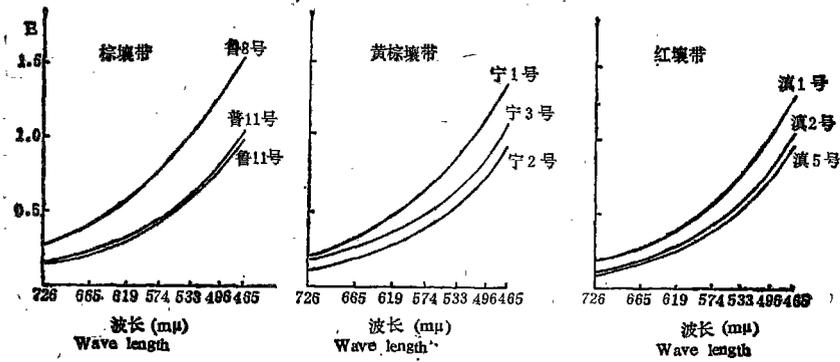


图1 各土壤胡敏酸的光密度曲线

Fig. 1 Visible spectra of HA extracted from various soils

壤带最小; E_4/E_6 比值则相反。此外, 红壤带的非石灰性土壤胡敏酸的 E_4/E_6 比值均较其它两个土带的非石灰性土壤为高。

表5 各土壤胡敏酸的 E_4 值和 E_4/E_6 比值

Table 5 E_4 and E_4/E_6 ratio of HA extracted from various soils

土带 Soil zone	样品号 Sample No.	E_4	E_4/E_6
棕壤	鲁8号	1.52	3.8
	鲁11号	0.98	4.54
	普11号	1.02	4.55
黄棕壤	宁1号	1.40	4.24
	宁2号	0.98	5.10
	宁3号	1.14	4.47
红壤	滇1号	1.27	5.40
	滇2号	1.07	6.48
	滇5号	0.96	6.99

(3) 红外光谱: 图2、3分别为各土壤胡敏酸在加热处理前、后的红外光谱图。各土壤胡敏酸加热处理前的红外光谱图上均有下述一些吸收带: 3400cm^{-1} (各种带氢键的羟基和吸湿水的振动)、 2930cm^{-1} (脂肪族 C-H 键的伸缩振动)、 1720cm^{-1} (羧基、酮基的

C=O 双键的振动)、 $1650-1620\text{cm}^{-1}$ ($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}\text{O}^-$ 的不对称振动、取代的芳环的环振动、酰胺中 C=O、N-H 键及吸湿水的振动)、 1400cm^{-1} (酚类化合物的 C-O 键振动、酚羟基的变形振动、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}\text{O}^-$ 的对称伸缩振动)、 $1250-1220\text{cm}^{-1}$ (羧基的 C-O 键伸缩振动和 -OH 的变形振动) 和 1030cm^{-1} (多糖或多糖类似物的 C-O 键以及硅酸盐杂质的

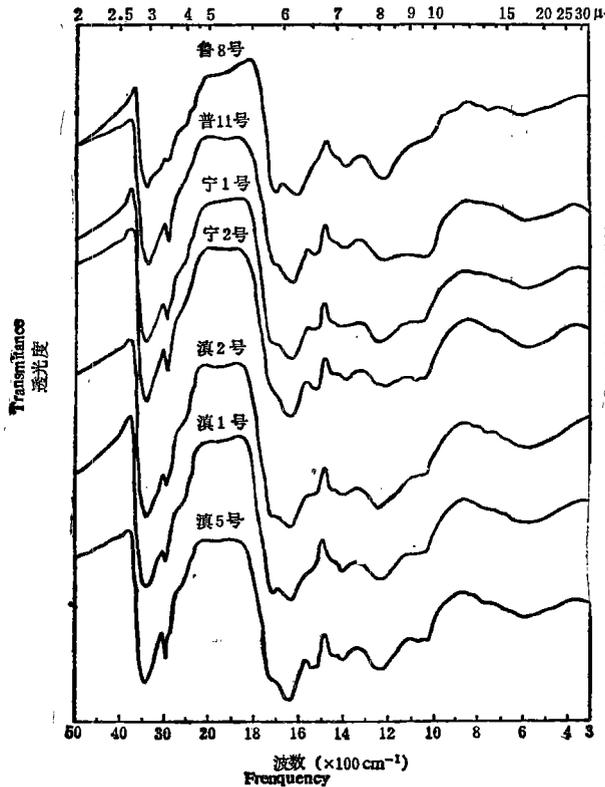


图2 各土壤胡敏酸的红外光谱图(未经加热处理)

Fig. 2 IR spectra of HA extracted from various soils (before heat treatment)

Si—O键的伸缩振动)。

褐土胡敏酸在 2930cm^{-1} 处的吸收较弱,表明其中含脂肪族物质较少;在昆明的三个土壤胡敏酸样品中,滇5号在 2930cm^{-1} 的吸收峰最强,表明其中含脂肪族物质较多。和同一地区的非石灰性土壤相比较,各石灰性土壤胡敏酸在 1720cm^{-1} 、 1400cm^{-1} 和 $1250\text{—}1220\text{cm}^{-1}$ 处的吸收均较强,表明其中的羧基含量可能较高;褐土胡敏酸在 1720cm^{-1} 等处的吸收最强,表明其羧基含量可能最高。

各非石灰性土壤胡敏酸在 $1540\text{—}1510\text{cm}^{-1}$ 处均有吸收峰,可能这表明了酰胺(II)的存在^[9]。各胡敏酸在 2600cm^{-1} 处均有一肩峰,可能这是由于其中位置相近的羧基以缔合态存在而引起的吸收。

和加热前的样品比较,在各土壤胡敏酸加热处理后得到的红外光谱图上,除了由于加热消除了吸湿水的干扰,因而原有的 3400cm^{-1} 的最大吸收峰移至 $3300\text{—}3200\text{cm}^{-1}$ 处,且强度显著减弱,成了一个宽平峰外,在 2340cm^{-1} 和 660cm^{-1} 处均出现了两个新的吸收峰(由脱羧反应所产生的 CO_2 所引起)。此外,褐土胡敏酸在 1840cm^{-1} 、 1775cm^{-1} 处还出现了两个新的吸收峰,宁1号和昆明的3个土壤胡敏酸在 1840cm^{-1} 处均出现了一个肩峰;与此同时, 2600cm^{-1} 处的肩峰则显著减弱。这表明,加热使某些邻位羧基脱水形成了五

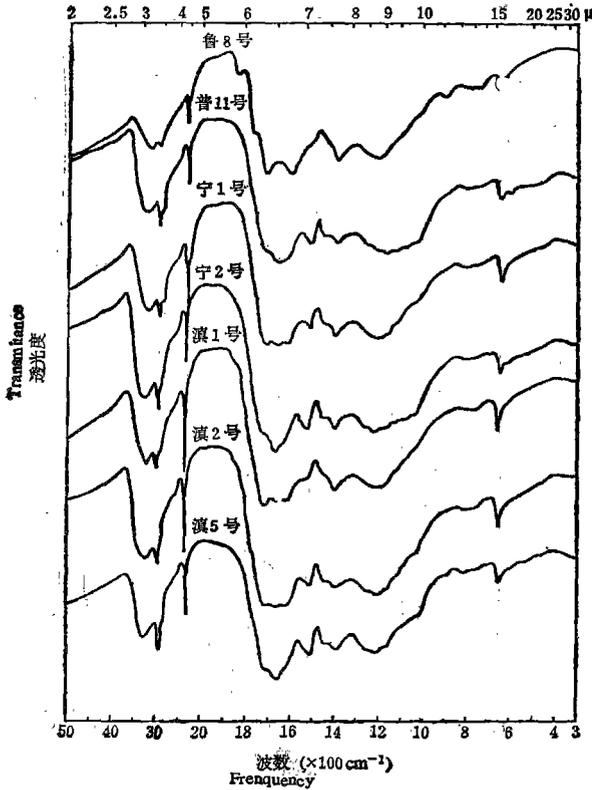


图3 各土壤胡敏酸的红外光谱图(150°C 加热处理)

Fig. 3 IR spectra of HA extracted from various soils (after heated at 150°C)

员环酐。褐土胡敏酸加热处理后 1840cm^{-1} 和 1775cm^{-1} 处的吸收峰较强, 说明其中邻位羧基较多。

加热处理使各石灰性土壤胡敏酸的 1655cm^{-1} 吸收大大减弱或消失, 各非石灰性土壤胡敏酸的该吸收峰则很少受影响。但后者原有的 $1540\text{—}1510\text{cm}^{-1}$ 宽平峰, 经热处理后变为 1510cm^{-1} 和 1540cm^{-1} 两个较清晰的峰。已知加热处理可使分子内氢键断裂, 从而可能引起多聚物由 α 型向 β 型转化和某些基团的红外吸收峰发生位移。因此, 加热处理后胡敏酸 1655cm^{-1} 、 1540cm^{-1} 处的吸收可能分别为仲酰胺的 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 键的振动吸收, 而 1510cm^{-1} 处的吸收, 除了有不称三取代苯环的振动吸收外, 也有仲酰胺 $\text{N}-\text{H}$ 键的振动吸收。此外, 仔细观察还可看到, 各非石灰性土壤胡敏酸加热后在 1270cm^{-1} 处还出现了较为明显的吸收(仲酰胺的 $\text{C}-\text{N}$ 键的特征吸收)。综合上述, 可以认为, 非石灰性土壤胡敏酸中含有较多的酰胺氮。这一点与上述胡敏酸 C/N 比值的结果是一致的。

(4) X 射线衍射图谱: 由图 4 可见, 与同一地带的非石灰性土壤比较, 各石灰性土壤胡敏酸在 3.5 \AA 处的吸收均较强, 在 4.1 \AA 附近的吸收则较弱, 说明它的芳香族结构的含量较多, 脂肪族结构的含量较少。在所有的供试胡敏酸中, 3.5 \AA 处的吸收峰以褐土为最强。

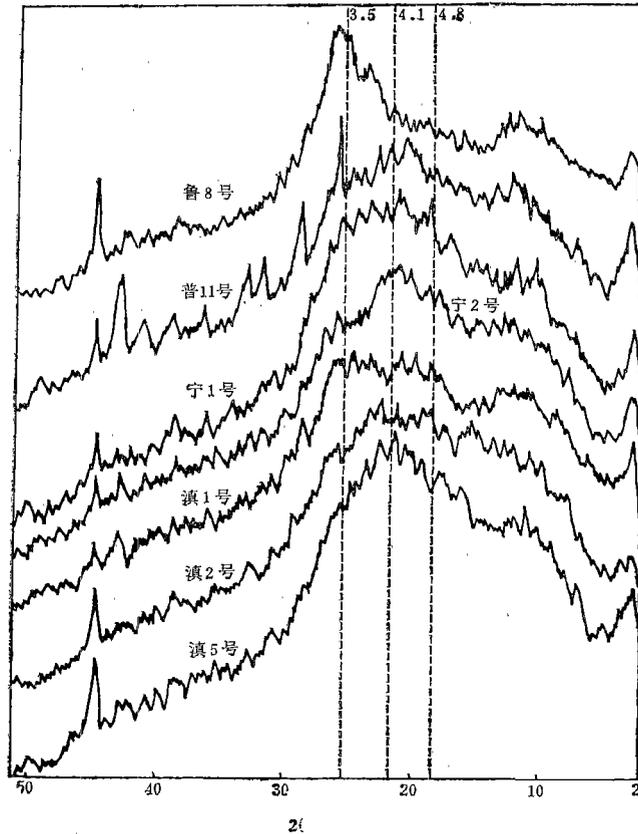
图 4 各土壤胡敏酸的 X 衍射图 (CuK α)

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of HA extracted from various soils

三、讨 论

本工作的结果表明,和非石灰性土壤相比,同一地区的石灰性土壤除 HA/FA 比值较高外,其胡敏酸的氮和氢的含量都较低, C/N 比值和 C/H 比值则均明显地较宽。C/H 比值较宽说明,石灰性土壤中胡敏酸的芳香族结构的含量较高,脂肪族结构的含量较低。E₃ 值和 E₄/E₆ 比值以及 X 射线衍射图谱等也证明了这一点。C/N 比值较宽说明,石灰性土壤胡敏酸中的含氮组分较少。这在红外光谱中也得到了反映;由图 3 可见,各石灰性土壤胡敏酸的 1655cm⁻¹、1540cm⁻¹ 和 1510cm⁻¹ 处的吸收均较同一地点的非石灰性土壤胡敏酸的为弱,表明其支链上的酰胺态氮较少。所有这些都说明,石灰性土壤的土壤条件,不但有利于胡敏酸的形成且有利于胡敏酸芳构化度的提高。

母质不同,土壤的质地、粘土矿物组成和 pH 值等均将有所差异。这些因素都会影响腐殖质的形成和分解,从而对腐殖质的组成及其性质产生影响。但根据已有的资料^[1,2],昆明、南京两地的石灰性土壤和非石灰性土壤中粘土矿物组成彼此间差异不大,因此,除

质地可能产生的影响外,上述石灰性土壤中腐殖质组成和性质上的特点可以认为主要是由于土壤呈微碱性反应以及有 Ca^{2+} 存在的缘故。

土壤的微碱性反应和 Ca^{2+} 的存在可能从两个方面对腐殖质的形成过程产生影响。从生物学方面来看,土壤中的腐殖质处于不断形成和分解的过程中, Kononova 指出:新形成的腐殖酸中含有较多的易被微生物利用的含氮、含硫的脂肪族部分,只有在经历进一步的腐殖化之后,才能成为芳构化度较高的“成熟的”腐殖酸。石灰性土壤的环境有利于微生物的活动,有利于腐殖化过程的进行,这可能是该类土壤中胡敏酸芳构化度较高的一个原因。该类土壤胡敏酸中羧基含量较高的事实也可说明这一点。

许多作者指出,酚单体可通过自动氧化反应形成活性很大的游离基或羟基苯醌,后者通过缩合反应或与含氮化合物加成而形成腐殖酸大分子。Haider^[6]等在真菌腐殖酸形成的研究中也发现,在微生物参与下,各种酚可被空气中氧氧化,支链减少;与此同时,培养基中的氨基酸或是被结合到腐殖酸结构中,或是脱氨基。从化学角度看,介质的 pH 值将对上述反应产生明显的影响。pH 值较高,酚羟基上质子的解离度将较大,即将加速游离基的形成,从而既可使缩聚产物的收率提高,也可使产物的芳构化度增大。这可能是石灰性土壤中 HA/FA 比值和胡敏酸的芳构化度均较高的另一个原因。此外,介质的 pH 值较高,空气中氧的氧化能力加强,将有利于氨基酸的脱胺作用的进行,这可能是石灰性土壤中胡敏酸的 C/N 比值较宽的一个原因。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院南京土壤研究所主编, 1978: 中国土壤。科学出版社。
- [2] 赵其国, 1964: 昆明地区不同母质对红壤发育的影响。土壤学报, 第 12 卷 3 期, 253—265 页。
- [3] 彭福泉、吴介华, 1965: 水稻土的腐殖质组成。土壤学报, 第 13 卷 2 期, 208—215 页。
- [4] Agrola, G. Dell, 1979: Characteristics of laboratory-prepared humified organic matter as affected by the composition of starting materials. *Soil Sci.*, 128(2): 105—109.
- [5] Bellamy, L. J., 1975: The infra-red spectra of complex molecules. Chapman and Hall London.
- [6] Haider, K. and Martin, J. P., 1967: Synthesis and transformation of phenolic compounds by *Epicoccum nigrum* in relation to humic acid formation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31: 766—772.
- [7] Kononova, M. M., 1968: Humus of the main soil types and soil fertility. In: "Organic Matter and Soil Fertility". Pontificia Academia Scientiarum, 361—379.
- [8] Stevenson, F. J., 1982: Humus Chemistry. John Wiley New York.
- [9] Thomas, S. C. Wang, Ming-Muh Kao, and P. M. Huang, 1980: The effect of pH on the catalytic synthesis of humic substances by illite. *Soil Sci.*, 129: 333—338.

EFFECT OF CALCAREOUS PARENT MATERIALS ON THE COMPOSITION AND CHARACTERISTICS OF SOIL HUMUS

Zhao Binjun and Wen Qixiao

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

Summary

Pairs of calcareous and non-calcareous soils under similar vegetation were collected from Taian, Nanjing and Kunming districts and the fractional composition of humus and structural characteristics of humic acids of these soils were studied. Results showed that the HA/FA ratio of calcareous soil was consistently higher and the relative content of mobile HA was significantly lower than those of non-calcareous soils in the same location. Moreover, the humic acid extracted from the calcareous soil was higher in aromaticity and content of carboxyl group and lower in contents of total nitrogen and amide nitrogen as compared with that extracted from the non-calcareous soil. It seems that the chemical environment of calcareous soil is favorable not only for the decomposition of organic matter, but also for the polycondensation of phenolic compounds with nitrogen-containing compounds, as well as the deamination of humic acids.