

土壤胡敏素各组分数量及结构特征初步研究*

窦 森¹ 肖彦春^{1,2} 张晋京¹

(1 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

(2 辽宁农业职业技术学院质检中心, 辽宁营口 115009)

摘 要 土壤胡敏素(HM)是与矿物质紧密结合的腐殖物质,具有碱不溶性及大分子结构的特性,并呈现不均一性,被认为是土壤中的惰性物质。由于HM的非溶解性和结构复杂性,目前国内外学者对于HM结构特征的研究还很少。对加入大量有机物料培养后新形成的HM数量及性质的研究尚未见报道。本研究选用风沙土、草甸土、黑土、黑土底土加玉米秸秆培养土为材料,根据Pallo分组法,将土壤HM分为铁结合胡敏素(HMi)、粘粒结合胡敏素(HMc)和不溶性胡敏素(HMf)三个组分;对自然土壤中HM各组分以及加入玉米秸秆后新形成的HM各组分的数量及结构特征进行初步研究,为丰富腐殖质化学提供基础性资料。实验结果表明:在自然土壤HM各组分中以HMf为主,其次是HM_i,含量最少的是HMc。通过HM_i和HMc的光学性质比较得出HM_i的分子结构较简单,HMc分子结构相对较复杂,加玉米秸秆培养后新形成的HM_i、HMc的分子结构比自然土壤中的简单。红外光谱结果表明,与自然土壤相比加玉米秸秆培养后新形成的HM_i、HMc的脂族性最强,自然土壤中HM_i、HMc的脂族性强弱顺序为:风沙土>黑土>草甸土。

关键词 胡敏素;铁结合胡敏素;粘粒结合胡敏素;分组;光学性质;红外光谱
中图分类号 S153 **文献标识码** A

腐殖物质是土壤有机质的主体,约占土壤有机质的65%,是土壤中所特有的一类特殊的高分子化合物,是土壤具有结构和生物学活性的物质基础,具有重要的肥力和环境调节功能,因此对腐殖物质的研究,在农业生产、环境解毒、二氧化碳减排等方面都具有重要的理论和实践意义^[1]。

土壤腐殖物质根据其在酸碱溶液中的溶解度分为胡敏酸(HA)、富里酸(FA)和胡敏素(HM)三个组分。HA溶于碱溶液而不溶于酸,FA既溶于碱也溶于酸,HM是与矿物质紧密结合的腐殖物质^[1]。在20世纪初,Oden首先提出了HM是腐殖物质的一个独立组分,它被定义为在任何pH条件下的水溶液中不溶的腐殖物质组分^[2~5]。HM具有碱不溶性及大分子结构的特性,因此提取和纯化很困难。HM与土壤组分之间的相互联结主要依靠氢键和共价键,提取的关键在于所用溶剂能够有效地破坏它们之间的键合作用。近些年来,国外学者相继对HM进行了一些研究,提出了一些分离、分组、纯化的方法,如HF-HCl混合液提纯、浓缩法;酸化的二甲亚砜(DMSO)法^[6];不同pH的水溶液和甲基异丁基甲

酮分离法^[4];重液、超声波分散法^[7];Pallo法^[8]等,其中Pallo法在操作上比较繁琐,但较详细地、科学地将HM区分为铁结合胡敏素(HMi)、粘粒结合胡敏素(HMc)、继承性胡敏素(IH)和高度发育胡敏素(DH)四种不同类型的组分。与可溶性的腐殖物质组分相类似,HM和HA都是由C、O、H、N等元素组成的,HM的分子要大于HA的分子。HM主要以C和O为主,含氧功能基主要有羧基、酚羟基、醇羟基、羰基和甲氧基等^[3]。Hatcher^[9]采用固态¹³C-NMR对HM的结构进行研究,首次说明了HM中碳类型的分布。近年来,人们又逐渐认识到,大多数有机污染物进入土壤后,与HM部分形成不可逆的束缚,这给有机污染物的研究带来了困难^[10]。

HM与粘土矿物牢固结合,并呈现不均一性,它一直被认为是土壤中的惰性物质。在土壤腐殖物质组分中,HM占有有机碳、有机氮的绝大部分,因此HM在碳截获、土壤结构、养分保持性、氮素循环、生物地球化学循环等方面都占有重要地位。但由于HM的非溶解性和结构复杂性,目前国内外学者对于HM的结构特征的研究还很少,因此本工作采用Pallo分

* 国家自然科学基金项目(40271069,40471076)和高等学校博士学科点专项科研基金项目(20040193002)资助

作者简介:窦 森(1959~),男,博士,教授,博士生导师,主要从事土壤有机质研究。E-mail: dousen @tom.com

收稿日期:2005-10-08;收到修改稿日期:2006-02-28

组法对不同类型土壤 HM 的数量及结构特征进行了初步研究,为丰富腐殖物质化学提供基础性资料。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试土壤 黑土,采自吉林省长春市净月区吉林农业大学校区长伊公路东侧台地(N43°48'44" ;E125°23'45" ;H230.7 m),相当于美国系统分类的粘淀湿润软土(Argiudolls)。草甸土,采自吉林农

业大学校区长伊公路西侧低平地(N43°48'43" ;E125°23'38" ;H225.7 m),相当于美国系统分类的潮湿软土(Aquolls)。风沙土,采自吉林省长岭县腰井子东北师范大学松嫩草地研究站(N44°45" ;E123°45"),相当于美国系统分类的石英砂质新成土(Quartzipsamments)。

以上土样均采自耕层 0~20 cm。黑土底土,采自黑土母质层(70~100 cm)。将采集到的土壤样品风干,以静电吸附法去细根。供试土壤基本性状见表 1。

表 1 供试土壤的基本性状

Table 1 Basic properties of soils used in the experiment

供试土壤 Soil	采样深度 Soil layer (cm)	有机质 Organic matter (g kg ⁻¹)	全氮 Total N (g kg ⁻¹)	全磷 Total P (g kg ⁻¹)	速效钾 Available K (mg kg ⁻¹)	pH (H ₂ O)
黑土 Black soil (Argiudolls)	0~20	21.22	1.46	0.52	167.2	6.50
草甸土 Meadow soil (Aquolls)	0~20	22.83	1.73	0.69	136.5	6.32
风沙土 Aeolian sandy soil (Quartzipsamments)	0~20	15.65	0.78	0.22	126.9	7.60
黑土底土 Black subsoil	70~100	4.83	0.50	0.18	110.7	6.56

1.1.2 供试有机物料 供试有机物料为玉米秸秆,采自吉林农业大学校区长伊公路东侧试验田。将采集到的玉米秸秆剪成适当大小,在恒温干燥箱中烘干(50~70 °C),用粉碎机粉碎,过 40 目筛。该玉米秸秆含有机碳为 442.3 g kg⁻¹,全氮为 5.6 g kg⁻¹,C/N 约为 79。

1.2 培养实验

选用黑土底土(过 10 目筛)及玉米秸秆粉,按 2:1(120 g 土 + 60 g 秸秆)混合,然后加入(NH₄)₂SO₄调节土壤 C/N 约为 25:1。接种正常土壤菌群(称取 100 g 土壤样品,加入 1 000 ml 蒸馏水,搅拌 15 min,静置 2~3 d,将上清液吸出后离心,离心液与吸出的上部清液混合,作为菌液),按土/菌液 = 10:1 加入。加蒸馏水至田间持水量的 65%,装入塑料培养杯中,用可透气的塑料薄膜封口,在 25 °C 下培养,称其为“培养土”。定期称重加水,培养 90 d 时取样分析。

1.3 分析方法

1.3.1 土壤有机质各组分的提取、分离 本研究对 Pallo 法进行了修改。在定量实验中改用 NaOH 和 Na₂P₂O₇ 混合提取腐殖酸(HE)。定性实验仍采用 Pallo 法。由于 HM 组分中的继承性胡敏素含量很少,并且不易测定,因此本研究中把继承性胡敏素和高度发育胡敏素合并为一组,称为不溶性胡敏素(HMr),其它 2 个组分,即铁结合胡敏素(HMi)、粘粒

结合胡敏素(HMc)意义不变。

定量实验中土壤有机质各组分的提取、分离:

称取过 35 目筛的土壤样品 5 g,置于 100 ml 离心管中,加入 25 ml 2 mol L⁻¹ H₃PO₄(d = 1.1),常温下振荡 30 min,1 500 r min⁻¹条件下离心 10 min,再用 2 mol L⁻¹ H₃PO₄洗残渣 2 次,即得到游离富里酸 FFA(其中包括了非腐殖物质)。在残渣中加入 25 ml 0.1 mol L⁻¹ NaOH 和 0.1 mol L⁻¹ Na₂P₂O₇混合液(pH = 13),在恒温水浴振荡器上振荡 1 h(70 °C),取下后以 3 000 r min⁻¹离心 30 min,再用上述混合液洗残渣 3 次,所提取的即为全土中可提取腐殖酸(HE),残渣中腐殖质为胡敏素(HM)。在残渣中加入 50 ml 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄,在恒温水浴(70 °C)上加热 3 h,3 000 r min⁻¹离心 15 min,用蒸馏水洗,弃去洗液。然后加入 50 ml 0.1 mol L⁻¹ NaOH,并加入 10 ml 饱和 Na₂SO₄溶液,在恒温水浴振荡器上振荡 4 h(25 °C),然后 3 000 r min⁻¹离心 15 min,提取铁结合胡敏素(HMi)。在上述残渣中加入 50 ml 1 mol L⁻¹ (HF + HCl),在恒温水浴中(70 °C)加热 3 h,3 000 r min⁻¹离心 15 min,用 1 mol L⁻¹ (HF + HCl)洗残渣 3 次。加入 50 ml 1 mol L⁻¹ HF,在恒温水浴中(70 °C)加热 3 h,3 000 r min⁻¹离心 15 min,用蒸馏水洗残渣。然后加入 50 ml 0.1 mol L⁻¹ NaOH,并加入 10 ml 饱和 Na₂SO₄,在恒温水浴振荡器上振荡 4 h(25 °C),3 000

$r \text{ min}^{-1}$ 离心 15 min,提取粘粒结合胡敏素(HMc)。剩余的腐殖质组分即为不溶性的胡敏素(HMr)。

腐殖酸(HE)组分中胡敏酸(HA)和富里酸(FA)的分离与腐殖物质组成修改法中 HA、FA 的分离方法相一致,详见参考文献(1)。

定性实验中 HM 各组分样品的提取和制备:按 Pallo 法从土壤样品中提取 HMi 和 HMc。将得到的 HMi、HMc 分别用 1 N HCl 调 pH=7.0,高速离心去除粘粒,反复溶解沉淀 2 次。再将各组分样品放入半透膜中透析,直到用硝酸银检测出现很少的白色沉淀,再将样品转入电渗析仪内电渗析,至电流很小并阴极室无酚酞反应为止,将纯化完的样品进行旋转蒸发至体积很小,将浓缩完的样品用冷冻干燥机冻干,即得到 HMi、HMc 的纯样品待测定。

1.3.2 测定方法 光学性质,用 721W 分光光度计测定 400、465、600、665 nm 处吸光值,并计算 E_4/E_6 , $\log k$ 。红外光谱,采用 KBr 压片法测定^[11],并进行半

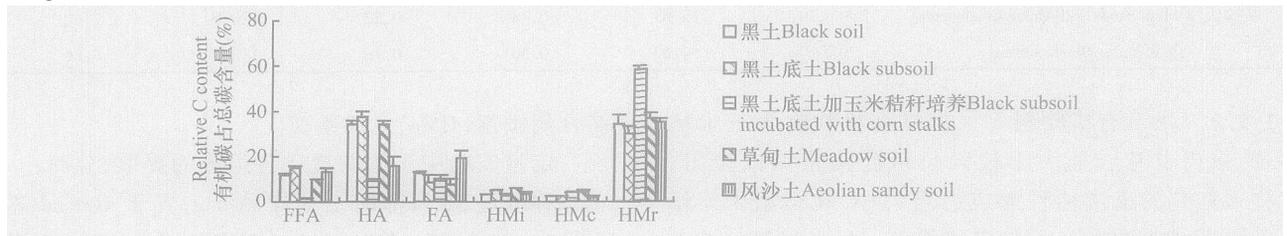
定量处理,用每一峰面积的百分比相对地比较峰强度。

土壤基本性质的测定,全氮采用半微量开氏法;全磷采用 $\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$ 法(钼锑抗比色);速效钾采用醋酸铵浸提(火焰光度法);有机质各组分碳的含量采用重铬酸钾容量法,详见文献[12]。

2 结果与分析

2.1 不同类型土壤中有机质各组分有机碳的数量

由图 1、表 2 和表 3 可看出,在三种自然土壤中,HE 的含量较高,占全碳的 30%~50%。在培养土中,HE 的绝对含量都高于其他土壤,但相对含量最低。自然土壤 FFA 的相对含量为 10%~14%,但培养土只有 2%,这主要是由于培养土有机碳含量高造成的。培养土中不仅 FA 与游离富里酸(FFA)相比占绝对优势,而且 HA/FA 比值也只有底土的 1/4,说明新形成的腐殖酸以 FA 为主。



FFA:游离富里酸 Free fulvic acid; HA:胡敏酸 Humic acid; FA:富里酸 Fulvic acid; HMi:铁结合胡敏素 Humic linked to iron; HMc:粘粒结合胡敏素 Humic linked to clay; HMr:不溶性的胡敏素 Humic residual

图 1 不同类型土壤中有机质各组分的相对含量

Fig. 1 Relative contents of various fractions of organic matter in different soils

表 2 不同类型土壤中有机质各组分的分级组成

Table 2 Fractions of organic matter in different soils

组分 Fraction	黑土 Black Soil (Argiudblls)				草甸土 Meadow soil (Aquiolls)		风沙土 Aeolian sandy soil (Quartzipsamments)		黑土底土加玉米秸秆培养土 Black subsoil incubated with corn stalks	
	表层 Surface layer		底土 Subsoil		C (g kg^{-1})	C/TC (%)	C (g kg^{-1})	C/TC (%)	C (g kg^{-1})	C/TC (%)
	C (g kg^{-1})	C/TC (%)	C (g kg^{-1})	C/TC (%)						
TC	12.30	—	2.80	—	13.40	—	9.10	—	6.25	—
FFA	1.42	11.5	0.36	12.4	1.35	10.1	1.23	13.5	1.05	1.7
FA	1.57	12.3	0.25	8.9	1.02	7.5	1.78	19.5	6.23	10.0
HA	4.25	34.9	1.05	37.3	4.62	34.3	1.42	15.6	6.45	10.3
HMi	0.38	3.1	0.13	4.8	0.74	5.5	0.33	3.6	2.05	3.3
HMc	0.33	2.7	0.06	2.2	0.56	4.1	0.13	1.5	2.53	4.1
HMr	4.19	34.0	0.85	30.3	4.91	36.6	3.19	35.2	36.33	58.1

TC:有机质总碳量 Total amounts of organic matter carbon; FFA:游离富里酸 Free fulvic acid; HE:可提取腐殖酸 Extractable humus; FA:富里酸 Fulvic acid; HA:胡敏酸 Humic acid; HMi:铁结合胡敏素 Humic linked to iron; HMc:粘粒结合胡敏素 Humic linked to clay; HMr:不溶性的胡敏素 Humic residual

(1) 于水强. CO_2 和 O_2 浓度对土壤腐殖质形成与转化的影响. 吉林农业大学硕士学位论文, 2003. 8~9

表 3 不同类型土壤中有有机质各组分比值

Table 3 Ratios of various fractions of soil organic matter in different soils

	FFA/FA	HA/FA	HMi/HMc
黑土表层 Black soil (Argiudolls) surface layer	0.9	2.7	1.2
黑土底土 Black soil (Argiudolls) subsoil	1.4	4.3	2.2
草甸土 Meadow soil (Aquolls)	1.3	4.5	1.3
风沙土 Aeolian sandy soil (Quartzipsamments)	0.7	0.7	2.5
黑土底土加玉米秸秆培养土 Black subsoil incubated with corn stalks	0.2	1.0	0.8

FFA:游离富里酸 Free fulvic acid;FA:富里酸 Fulvic acid;HA:胡敏酸 Humic acid;HMi:铁结合胡敏素 Humic linked to iron;HMc:粘粒结合胡敏素 Humic linked to clay

HM 各组分中,各类型土壤中都以 HMr 为主,占全碳的 30%~60%,其中培养土中 HMr 相对含量最高。HMi 仅占全碳的 3%~6%,HMc 占全碳量的 1%~5%,含量很少。由 HMi/HMc 比值可见,在三种自然土壤中 HMi 含量都高于 HMc,其中草甸土 HM 各组分碳相对量都高于黑土、风沙土;而新形成的 HMi 要比 HMc 含量低。李云峰对东北黑钙土有机质各组分分级研究表明⁽²⁾,HM 各组分相对碳量要高于本研究中三种自然土壤中 HM 各组分相对碳量,这可能是因为在在本研究中采用了焦磷酸钠和氢氧化钠混合液在 70℃ 下振荡提取出较多的腐殖酸组分,因而使得 HM 组分相对含量较少。在三种自然土壤 HM 组分中,以不溶性的 HM 组分最多,并且 HMi 的数量都高于 HMc,这与李云峰的研究结果⁽²⁾相一致。

在本研究中,底土中加入大量玉米秸秆进行培养后,新形成的 HMc 的含量要高于 HMi,与自然土壤中的情况相反。这可能是由于在玉米秸秆腐解形成 HM 组分过程中较容易先形成与粘粒矿物结合的腐殖物质组分。另外,玉米秸秆在培养过程中其有机碳更多的分布在 HM 或 HMr 中,是常见的现象,而 HMc 与 HMi 相比更接近 HMr。

在三种自然土壤中 HM 各组分之间的差异,可能与土壤受气候、生物等形成条件影响有关。

2.2 土壤胡敏素各组分的结构性性质研究

2.2.1 土壤 HMi 和 HMc 的 E_4/E_6 和 LogK

一般都认为暗色是腐殖物质最重要的特征之一,腐殖物质形成在本质上就是一种颜色逐渐变暗的过程,即腐殖物质经黄褐色、红褐色逐渐变为黑褐色的过程。这种色调的差别和腐殖化程度的差别是相对应的^[13]。腐殖物质的光学特性主要包括 E_4/E_6 比值、色调系数 (LogK),相对色度 (RF)。一般来说, E_4/E_6 比值或 LogK 值越高,RF 值越低,说明它们的数均分子量较小,分子结构越简单。由于 HM 组分中 HMr 的不溶解性,对其性质的研究存在一些困难,因此本工作主要对 HMi 和 HMc 组分性质进行研究。

从表 4 可以看出,供试土壤中 HMi 的 E_4/E_6 要高于 HMc;不同类型土壤中 HMi 的 E_4/E_6 值大小顺序为:培养土 > 黑土 > 草甸土 > 风沙土 > 底土;而 HMc 为:培养土 > 风沙土 > 黑土 > 草甸土 > 底土。从表 5 可看到, LogK 与 E_4/E_6 具有一致的变化规律,供试土壤中 HMi 的 LogK 值都高于 HMc;土壤中 HMi 的 LogK 值大小顺序为:培养土 > 风沙土 > 草甸土 > 黑土 > 底土;在 HMc 中为培养土 > 风沙土 > 黑土 > 草甸土 > 底土。张晋京采用 Pallo 法对黑土、草甸土腐殖质组分进行研究,其中黑土、草甸土表层的 HMi、HMc 的 LogK 也表现出同一规律^[14]。

表 4 不同类型土壤中 HMi 和 HMc 的 E_4/E_6 值Table 4 E_4/E_6 of HMi and HMc in different soils

组分 Fraction	黑土 Black soil (Argiudolls)		黑土底土加玉米秸秆培养土	草甸土	风沙土
	表层 Surface layer	底土 Subsoil	Black subsoil (Argiudolls) incubated with corn stalks	Meadow soil (Aquolls)	Aeolian sandy soil (Quartzipsamments)
HMi	3.70	2.53	5.64	3.40	3.33
	[0.02]	[0.05]	[0.51]	[0.03]	[0.17]
HMc	2.56	1.58	5.01	2.51	3.02
	[0.21]	[0.05]	[0.30]	[0.19]	[0.24]

HMi:铁结合胡敏素 Humic linked to iron;HMc:粘粒结合胡敏素 Humic linked to clay;[]内数值为标准偏差 STDEV

(2) 李云峰. 土壤腐殖质的研究. 浙江农业大学博士学位论文,1996. 157~164

由以上结果可以得出, HMi 的分子结构较简单, 而 HMc 分子结构较复杂。在培养土中新形成的 HMi、HMc 的分子结构较简单; 而在自然土壤中的 HMi、HMc 的分子结构较复杂。

从表 4、表 5 还可以看到供试土壤表层的 HMi、HMc 的 E_4/E_6 、LogK 值都比黑土底土高, 说明表层的 HMi、HMc 的分子结构较简单。这是因为表层土壤受植被、气候的影响, 微生物活动较活跃, 腐殖质较年轻化, 而母质层的腐殖质较老化, 因此底土 HM 的分子结构较复杂。这与张晋京等的研究结果^[14]相一致。

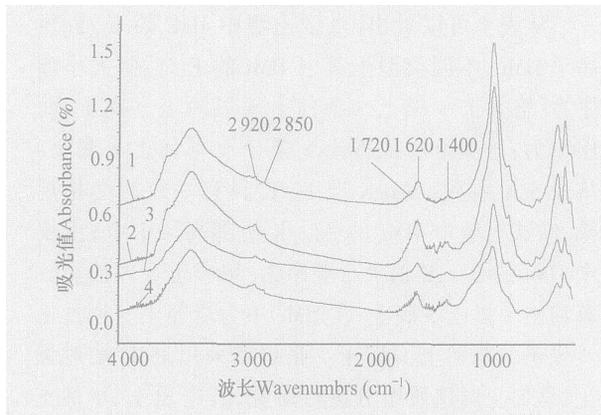
2.2.2 土壤 HMi 的 IR 图谱 由于 HM 的非溶解性限制了对其性质和结构的研究, 近年来, 国外学者采用无破坏性的(如红外光谱、固态 NMR 等)现代测试技术对 HM 结构进行研究, 得出 HM 中主要以脂肪结构存在^[6]; HM 中含有脂肪酸、链烃、烷烃、酚、萘、菲等官能团^[15]; HM 与铁有着密切的结合, 具有高度空间变异^[5]。为了进一步揭示 HM 各组分的结构性性质差异, 本研究采用 KBr 压片法, 对黑土、草甸土、风沙土 HM 各组分的 IR 图谱进行了分析比较(图 2 和图 3)。

表 5 不同类型土壤中 HMi 和 HMc 的 LogK

Table 5 LogK of HMi and HMc in different soils

组分 Fraction	黑土 Black soil (Argiudolls)		黑土底土加玉米秸秆培养土 Black subsoil (Argiudolls) incubated with corn stalks	草甸土 Meadow soil (Aquolls)	风沙土 Aeolian sandy soil (Quartzipsamments)
	表层 Surface layer	底土 Subsoil			
HMi	0.57 [0.00]	0.50 [0.04]	1.04 [0.08]	0.59 [0.00]	0.6 [0.05]
HMc	0.51 [0.00]	0.32 [0.04]	0.88 [0.04]	0.45 [0.01]	0.54 [0.01]

HMi: 铁结合胡敏素 Humins linked to iron; HMc: 粘粒结合胡敏素 Humins linked to clay; []内数值为标准偏差 STDEV

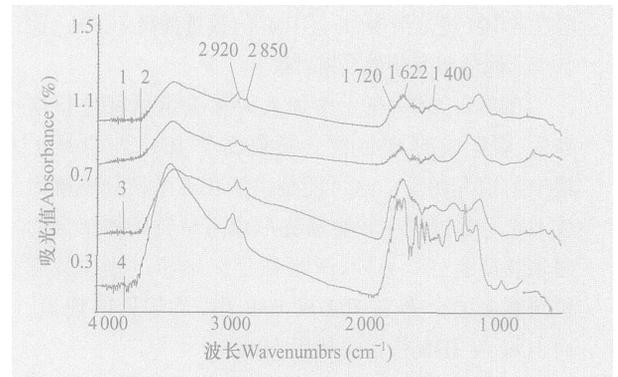


1. 草甸土 Meadow soil; 2. 黑土底土加玉米秸秆 Black subsoil incubated with corn stalks; 3. 黑土 Black soil; 4. 风沙土 Aeolian sandy soil

图 2 不同土壤中 HMi 的 IR 图谱

Fig. 2 IR spectrum of HMi in different soils

从图 2 中可以看出, 不同类型土壤中 HMi 的谱图基本一致。培养土中新形成的 HMi 在 2920 cm^{-1} 处脂肪 C-H 的振动比黑土、草甸土、风沙土中的剧烈; 而在表征羧基 C=O 伸展的 1720 cm^{-1} 处, 新形成的 HMi 没有吸收峰。从表 6 可以看出, $2920/1620$ 比值大小顺序为培养土、风沙土、黑土、草甸土。这表明新形成 HMi 的脂肪性较强, 在自然土壤中风沙土 HMi 的脂肪性强于黑土的, 草甸土的最弱。



1. 黑土 Black soil; 2. 风沙土 Aeolian sandy soil; 3. 草甸土 Meadow soil; 4. 黑土底土加玉米秸秆 Black subsoil incubated with corn stalks

图 3 不同土壤中 HMc 的 IR 图谱

Fig. 3 IR spectrum of HMc in different soils

2.2.3 土壤 HMc 的 IR 图谱 不同类型土壤中 HMc 的 IR 图谱如图 3。在表征脂肪 C-H 伸展的 2920 cm^{-1} 处新形成的 HMc 振动最为剧烈, 而在表征羧基 C=O 伸展的 1720 cm^{-1} 处, 新形成的 HMc 没有吸收峰。从表 6 可以看出, 培养土的 $2920/1620$ 比值最高, 其次是风沙土, 草甸土的 $2920/1620$ 比值最小。说明新形成的 HMc 的脂肪性要强于自然土壤; 风沙土 HMc 的脂肪性强于黑土的, 草甸土的最弱, 与 HMi 的规律一致。

表 6 不同土壤 HMi 的 IR 光谱主要吸收峰的相对强度(半定量)

Table 6 Relative intensity of the main absorption peaks of IR spectrum of HMi in different soils (Semi-quantitative)

	2 920 (cm^{-1})	2 850 (cm^{-1})	1 627 (cm^{-1})	1 400 (cm^{-1})	2 920/1 620
黑土 Black soil (Argiudolls)	6.040	3.240	90.25	0.472	0.103
草甸土 Meadow soil (Aquolls)	6.253	1.222	80.67	11.86	0.093
风沙土 Aeolian sandy soil (Quartzipsamments)	7.724	2.191	78.43	11.65	0.126
黑土底土加玉米秸秆培养土 Black subsoil incubated with corn stalks	8.761	3.161	81.23	3.807	0.147

表内数值为某峰面积占总面积的% The values in the table are the percentage of a peak area in total peak area; 2 920/1 620 比值为 2 920 cm^{-1} 与 2 850 cm^{-1} 处峰面积之和对 1 620 cm^{-1} 处峰面积之比 The 2 920/1 620 ratio is the sum of 2 920 cm^{-1} and 2 850 cm^{-1} peak area to 1 620 cm^{-1} peak area

表 7 不同土壤 HMc 的 IR 光谱主要吸收峰的相对强度(半定量)

Table 7 Relative intensity of the main absorption peaks of IR spectrum of HMc in different soils (Semi-quantitative)

	2 920 (cm^{-1})	2 850 (cm^{-1})	1 627 (cm^{-1})	1 400 (cm^{-1})	2 920/1 620
黑土 Black soil (Argiudolls)	10.29	4.442	71.15	14.12	0.207
草甸土 Meadow soil (Aquolls)	9.056	3.532	75.92	11.49	0.166
风沙土 Aeolian sandy soil (Quartzipsamments)	13.64	3.456	61.96	20.95	0.276
黑土底土加玉米秸秆培养土 Black subsoil incubated with corn stalks	22.79	5.658	71.99	34.32	0.395

表内数值为某峰面积占总面积的% The values in the table are percentage of the area of a peak against the total peak area; 2 920/1 620 比值为 2 920 cm^{-1} 与 2 850 cm^{-1} 处峰面积之和对 1 620 cm^{-1} 处峰面积之比 The ratio of 2 920/1 620 is the sum of the areas of the two peaks at 2 920 cm^{-1} and 2 850 cm^{-1} against the area of the peak at 1 620 cm^{-1}

从图 2、图 3 还可以看出, HMc 比 HMi 在表征脂族 C-H 伸展的 2 920 cm^{-1} 处振动强烈, 说明 HMc 的脂族性强。从表 6 和表 7 也可以看出, 2 920/1 620 比值也是 HMc 比 HMi 高约 1 倍, 联系到前边 HMc 的 LogK 与 E_4/E_6 比值比 HMi 低的现象, 说明 HMc 不仅脂族性比 HMi 强, 且分子结构也比 HMi 复杂。看来, 对于 HMc 和 HMi, 分子结构的脂族性与复杂性是一致的。

3 小 结

对供试的自然土壤 HM 各组分分析得出, 以不溶性的胡敏素(HMr)为主, 占全碳的 30%~60%; 其次是铁结合胡敏素(HMi), 占全碳的 3%~6%; 含量最少的是粘粒结合的胡敏素(HMc), 仅占全碳的 1%~5%。HMi 与 HMc 相比, 前者的分子结构较简单; 而后的分子结构相对较复杂, 且脂族性较强。不同土壤之间, 风沙土 HMi、HMc 的分子结构较黑土和草甸土的简单, 但脂族性较强。与自然土壤相比, “培养土”中“新形成的”HM 有不同的特点, 一是 HMr 相对含量较自然土壤高; 二是 HMc 的相对含量要高于 HMi, 与自然土壤相反; 三是无论是 HMi, 还是 HMc 的分子结构均比自然土壤简单, 且脂族性较强。

参 考 文 献

- [1] 窦森. 土壤有机质. 见: 李学垣主编. 土壤化学. 北京: 高等教育出版社, 2001. 19~49. Dou S. Soil organic matter. In: Li X Y. ed. Soil Chemistry (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2001. 19~49
- [2] 熊毅. 土壤胶体. 北京: 科学出版社, 1985. 281. Xiong Y. Soil Colloid (In Chinese). Beijing: Science Press, 1985. 281
- [3] Rice J A. Humic. Soil Science, 2001, 11: 848~857
- [4] Rice J A, MacCarthy P. A model of humin. Environ. Sci. Technol., 1990, 24(12): 1875~1877
- [5] Preston C M, Newman R H. Demonstration of spatial heterogeneity in the organic matter of deashed humin samples by Solid-state ^{13}C CP-MAS NMR. Can. J. Soil Sci., 1992, 72: 13~19
- [6] Tsutsuki K, Kuwatsuka S. Characterization of humin-metal complexes in a buried volcanic ash soil profile and a peat soil. Soil Sci. Plant Nutr., 1992, 38(2): 297~306
- [7] Almendros G, Gonzalez-Vila F J. Degradative studies on a soil humin fraction: sequential degradation of inherited humin. Soil Biol. Biochem., 1987, 19(5): 513~520
- [8] Pallo F J P. Evolution of organic matter in some soils under shifting cultivation practices in Burkina Faso. In: Mulongoy K, Merckx R. eds. Soil Organic Matter Dynamics and Sustainability of Tropical Agriculture. Chichester, U. K: John Wiley and Sons, 1993. 77~88
- [9] Hatcher P G, VanderHart D L, Earl W L. Use of solid-state ^{13}C NMR in structural studies of humic acids and humin from Holocene sediments. Org. Geochem., 1980, 2: 87~93

- [10] Xie H, Guetzloff T F, Rice J A. Fractionation of pesticide residues bound to humin. *Soil Sci.*, 1997, 162: 421 ~ 429
- [11] 文启孝, 等编著. 土壤有机质研究法. 北京: 农业出版社, 1984. 231 ~ 234. Wen Q X, *et al.* eds. *Research Method of Soil Organic Matter* (In Chinese). Beijing: Agriculture Press, 1984. 231 ~ 234
- [12] 劳家桎主编. 土壤农化分析手册. 北京: 农业出版社, 1988. 241 ~ 297. Lao J C. ed. *Handbook of Soil Agrochemistry Analysis* (In Chinese). Beijing: Agriculture Press, 1988. 241 ~ 297
- [13] 熊田恭一(李庆荣, 孙铁男, 等译). 土壤有机质化学. 北京: 科学出版社, 1984. 2 ~ 5. Kumada K(Li Q R, Sun T N, *et al.*). *Soil Organic Matter Chemistry* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1984. 2 ~ 5
- [14] 张晋京, 龚森, 李翠兰, 等. 土壤腐殖质分组研究. *土壤通报*, 2004, 35(6): 706 ~ 709. Zhang J J, Dou S, Li C L, *et al.* *Studies on fractionation of soil humus* (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(6): 706 ~ 709
- [15] Almendro G. Preservation of aliphatic macromolecules in soil humin. *Org. Geochem.*, 1996, 24: 651 ~ 659

QUANTITIES AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF VARIOUS FRACTIONS OF SOIL HUMIN

Dou Sen¹ Xiao Yanchun^{1,2} Zhang Jinjing¹

(1 *College of Resource and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China*)

(2 *Agricultural Product Quantity Analysis Center, Liaoning Agricultural Vocational College, Yingkou, Liaoning 115009, China*)

Abstract Humic substance (HS) can be divided into humic acid (HA), fulvic acid (FA) and humin (HM) according to solubility in alkali or acid solution. HM is a fraction tightly combined with soil minerals and hardly extracted. In recent years, researchers have conducted a series of research on HM and advanced some means of separating, fractionating and purifying the substance. Among them the Pallo method is quite complicated to operate, but capable of fractionating HM into iron-linked HM (HM_i), clay-combined HM (HM_c), inherited HM (IH) and highly developed HM (DH). As the fraction of inherited HM is very limited in quantity, it was ruled into the fraction of highly developed HM, which was then called insoluble humin residues (HM_r) in this paper.

In the experiment, samples of cultivated black soil and meadow soil were collected from the Jilin Agricultural University Campus (N43°48', E125°23'), and samples of Aeolian sandy soil from the Yaojingzi Grassland Research Station (N44°45', E123°45'), Northeast Normal University, Jilin Province, China. The above samples were all taken from 0 ~ 20 cm topsoil layers, except the samples of black subsoil, which was collected from the soil layer, 70 ~ 100 cm in depth in the tableland. The black subsoil (2 mm mesh) was mixed with powdered corn stalks (0.42 mm mesh) and some bacteria of normal soil bacterial groups. Then the mixture was put under incubation at 25 °C for 90 days.

Results show that HM_r is the dominant fraction of humin, accounting for 30% ~ 60% of the total organic carbon (TOC) in quantity, and followed by HM_i and HM_c, accounting for 3.1% ~ 5.5% and 1.5% ~ 4.1%, respectively. The content of HM_i is a little bit higher than that of HM_c in all the soils, except in the incubated soil. The E₄/E₆ and LogK of HM_i is higher than that of HM_c in all the soils. The IR of HM_i is almost the same as that of HM_c regardless of difference in soil, but the new-formed HM_i in the incubated soil showed stronger aliphatic C-H vibration (2920 cm⁻¹). In terms of 2920/1620 ratio of both HM_i and HM_c, a decreasing order of incubated soil > Aeolian Sandy soil > black soil > meadow soil is found.

From the above results, it can be concluded that HM_i is simpler and more aliphatic than HM_c in molecular structure, and HM_i and HM_c are simpler and more aliphatic in the incubated soil than in the normal soils.

Key words Humin; Iron-linked humin; Clay-combined humin; Fractionation; Optical property; IR