

中国土壤化学的研究与展望*

徐建明¹ 蒋新² 刘凡³ 窦森⁴ 周立祥⁵ 徐仁扣² 徐明岗⁶
黄巧云³ 李航⁷ 何艳¹

(1 浙江大学环境与资源学院, 浙江省亚热带土壤与植物营养重点实验室, 杭州 310029)

(2 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

(3 华中农业大学资源环境学院, 武汉 430070)

(4 吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

(5 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

(6 中国农业科学院农业资源与农业区划研究所, 北京 100081)

(7 西南大学资源环境学院, 重庆 400716)

摘要 回顾土壤化学中重要研究领域研究进展, 可为 21 世纪土壤科学的长远发展提供基础学科分支的理论依据。本文在简短回顾我国土壤化学发展历程的基础上, 总结讨论了近年来我国土壤化学的研究特点、现状及部分进展, 并据此对该领域的未来研究趋势及重点发展方向作了概括性展望。综合分析认为, 对土壤进行宏观调控要以土壤微观性质的认识为前提。新近基于分子尺度微观光谱技术对土壤微观性质的原位观测及认识的飞跃是近年来我国土壤化学研究领域迅速发展的基础; 近代土壤学、环境科学、生态学、生物地球化学、化学、生物学以及地质医学等多学科的交叉与渗透又进一步拓展了传统土壤化学研究的领域, 促进了土壤化学多个分支学科的形成和发展; 立足农业生产, 同时着眼于人类生存环境转变, 建立具有中国特色的可变电荷土壤化学理论与技术体系, 完善现代土壤学理论, 是今后中国土壤化学研究的重要发展方向。

关键词 土壤化学; 胶体化学; 界面化学; 有机质化学; 养分化学; 污染化学

中图分类号 S153 **文献标识码** A

我国土壤化学研究作为国际土壤化学研究的有机组成部分之一, 至今已发展一个多世纪, 研究范畴逐渐从元素化学向物理化学转变。纵观其发展过程, 我国土壤化学的研究具有鲜明的中国特色, 是随土壤调查的开展而起步的, 最早以研究胶体化学较为兴盛; 20 世纪 30 年代中期之后, 开始注重土壤吸附特性的研究, 如我国主要土类对铵离子的等温吸附及其与土壤黏粒部分硅铝率的关系, 砖红壤对磷酸根的固定等; 50 年代, 随着土壤资源调查范围的扩大, 特别是红壤地区的调查, 带动了土壤酸度本质、土壤交换性盐基组成、土壤氧化还原过程以及土壤黏土矿物组成等研究的开展; 60 年代起, 特别是 70 年代中期之后, 先后开展了有关红黄壤表面化学、电化学性质以及水合氧化物型表面电荷可变特性及其界面化学行为等领域的研究, 并将反应动力学原理重新引入各有关领域; 20 世纪末期

以来, 土壤界面化学的研究明显活跃。21 世纪开始, 随着环境污染问题的日益突出, 包括重金属和农药等有机物在内的外源污染物进入土壤后的化学行为迅速成为我国土壤学界竞相关注的焦点, 使得土壤化学的研究内容得到进一步拓展, 并迅速突显趋向活跃^[1]。

具体研究内容上, 我国土壤化学已有的研究工作涉及土壤胶体化学、土壤界面化学、土壤有机质化学、土壤养分化学及土壤污染化学等各方面, 其中以土壤胶体和界面化学的研究较为系统和深入, 近年来尤其重视土壤的污染化学。

1 土壤胶体化学的研究

1.1 研究历史回顾

20 世纪 60 年代, 我国土壤胶体化学的奠基人

* 国家杰出青年科学基金 (40425007) 和国家自然科学基金面上项目 (40671092, 20707020) 资助

作者简介: 徐建明 (1965~), 男, 浙江桐乡人, 博士, 教授, 从事土壤化学与环境领域研究。E-mail: jinxu@zju.edu.cn

收稿日期: 2008-05-08; 收到修改稿日期: 2008-05-29

熊毅在国内开拓了土壤有机无机复合体的研究领域,先后撰写了7篇文章,对土壤有机无机复合体作了系统阐述与介绍,由此揭开了我国土壤胶体化学研究的篇章。研究工作主要涉及到复合胶体的膨胀性、复合体中腐殖质的氧化稳定性、电化学性质等物理化学特性,以及复合体形成与土壤肥力的关系等。80年代初至90年代,随着相关土壤胶体理论与研究方法著作,如熊毅等编著的《土壤胶体》第一、二、三册等的相继出版,极大地推动了我国土壤胶体化学研究,并逐渐形成了相关的研究体系和特色。如:在明确我国主要水平地带土壤层状黏土类型、组合和分布规律的基础上,重点关注了它们与土壤形成发育的关系和表面化学特点,为我国土壤的发生分类和对土壤性质表征提供了重要数据;关于热带亚热带土壤中114 nm过渡矿物的形成、分布及性质的研究取得了进展,首次报道了土壤中的114 nm过渡矿物可以由蒙脱石衍生而成^[2];对山地土壤中黏土矿物的组合、形成和演化有了新的认识,提出了三水铝石的形成与水平地带土壤具有不同成因的观点;从成土条件、过程和胶体物质组成与特性等方面,论证了山地土壤随海拔升高与基带土壤随纬度增加的水平变化有很大区别^[3];热带亚热带土壤中的铁铝氧化物的表面化学特点与行为开始受到明显地关注,关于铝的溶液化学和酸性土壤中铝形态的研究^[4],我国南方土壤中氧化铁类型的区分、定量方法、分布、及矿物学性质、对磷吸附固定及生物有效性的影响研究等都有了一些较明显的进展^[5]。

20世纪末至21世纪初,相关土壤胶体组分与土壤中生物活性分子及微生物间的交互作用成为新的研究热点。2004年受国际土壤学联合会的委托,在中国武汉成功举办了第四届土壤矿物-有机物-微生物相互作用国际学术研讨会,并主编出版了近年来该领域研究成果的专刊和专著。

11.2 新近研究侧重点及前沿

土壤胶体包括黏土矿物和有机矿质复合体,是土壤中所有化学过程和化学反应的物质基础,深刻影响着土壤中的矿物形成演化、土壤结构稳定性、土壤养分有效性、土壤污染物的毒性以及污染土壤的修复等一系列物理、化学及生物学过程,一直是我国土壤化学的研究核心^[6]。新近研究主要从土壤胶体的化学组成及胶体组分间的相互作用着手。

在土壤胶体的化学组成方面,新近研究发现,土壤黏土矿物与矿床黏土矿物的形成条件是不同

的,与之相关的新的研究内容涉及黏土矿物和黏粒氧化物的结晶及其发生过程溶解反应、离子交换释放机理中基本化学键机制精确量化、氧化还原过程中的电子传递、中间体的产生及物质形态转化与过程等^[7]。刘凡等应用XRD、XPS、TEM HRTEM/ED、FTIR等现代测试技术和溶液化学方法较系统研究了不同气候带几种土壤中铁锰结核的环带构造、物质组成与土壤环境的关系,表面化学特性;土壤中常见锰矿物的化学形成与转化条件、表面电荷特点以及对重金属的吸附、氧化特性和反应机制,这促进了土壤氧化锰的矿物学与锰的土壤化学行为研究^[8-11]。

在有机无机复合体方面,应用胶散法、颗粒分组法、重液分离法及其联合法,对复合体的类型、数量、形成条件及其与土壤发生和肥力有关的内容进行了系列研究。20世纪末,袁可能、徐建明等针对有机无机复合体的特性以及不同复合体之间的转化问题进行了系统和深入的研究,发现钙键复合体和铁铝键复合体在成分、结构及相关的肥力性质方面都有明显的差异,且两类复合体在一定条件下可相互转化,如在钙、铁、铝键三种复合体中,以钙键复合体最易被置换,铝键次之,而铁键复合体基本上不能被置换,可以通过增加金属键改变复合体的组成和特性^[12,13]。这极大地推动了有机无机复合体的理论研究进程。

在土壤胶体组分与生物活性分子相互作用方面,土壤酶是土壤中所有生物化学反应的催化剂,其活性被认为是土壤质量和健康的重要指标;DNA是各种生物的基本遗传物质。因此,新近研究主要围绕土壤胶体组分与酶、DNA及蛋白质等生物活性分子相互作用的特点、机制及其对生物分子活性影响的原因等角度展开,旨在为阐明土壤组分相互作用的规律、揭示土壤质量的本质以及合理调节土壤生物活性等提供科学依据。近十多年来,黄巧云等对层状硅酸盐矿物、氧化物、腐殖质以及土壤胶体等与生物分子的结合机理及其对生物分子活性的影响进行了一系列深入的研究,发现土壤矿物、胶体组分对生物大分子的吸附量、亲和力等与它们对无机离子和低分子有机化合物的吸附明显不同^[14],并探讨了磷酸根及低分子量有机配体对土壤活性组分表面生物分子吸附的影响^[15],明确了土壤有机质在恒电荷和可变电荷土壤对生物分子吸附中的不同作用和贡献,运用红外光谱、圆二色谱、荧光光谱等手段初步阐明了生物分子在不同类型土壤组

分表面结合的机制、构型特点及对生物分子活性影响的根本原因^[16, 17],并进一步运用微量热技术从热力学角度开展了土壤固相组分与生物大分子、微生物相互作用的研究^[17, 18]。

受到研究方法的限制,有关土壤黏粒矿物等组分与微生物的相互作用,直到近几年才开始有了一些报道。黄巧云等研究了细菌存在的条件下,土壤矿物、胶体对金属吸附的特点及对金属形态的影响^[19, 20],建立了黏粒矿物对细菌吸附的化学方法^[21],用微量热技术探讨了常见土壤黏粒矿物对细菌代谢活性的影响^[22]。这些研究对阐明微生物影响下的土壤元素、物质形态转化及生物有效性特点,揭示微生物活性影响下的土壤元素的归宿等均非常重要。

总体而言,由于土壤胶体及其组分与生物活性分子、微生物等相互作用的复杂性,我国土壤胶体化学研究还有大量的问题有待揭示,许多工作有待进一步深入,如从分子或原子水平探讨矿物与微生物的作用机制、矿物-有机物-微生物互作对养分元素的有效性、有机污染物降解以及重金属毒性的影响等等。对这些问题的阐明,除了常规的物理化学研究手段外,还需要利用原子力显微技术、激光共聚焦扫描显微镜、X射线光电子能谱、高精度微量热技术等现代分析技术。土壤胶体及其组分的相互作用的研究,涉及到土壤化学、微生物学、胶体化学、矿物学等多个领域,如能联合不同学科领域的科学家进行协作,可望使这方面的研究迈上新的台阶,取得更加丰硕的成果。

2 土壤界面化学的研究

2.1 研究历史回顾

我国土壤界面化学的研究最早可追溯到对土壤表面电荷(土壤一切界面化学性质的根本原因)性质的电化学研究,始于20世纪60年代,其标志是于天仁院士对土壤电化学的科学定义以及土壤电荷在土壤电化学过程中的核心地位的认知^[23]。经过几十年的发展,这种认知不断被实践所证实,特别是近年来,对电荷发生理论、电荷数量测定方法等的研究证实了多数土壤是永久电荷和可变电荷的共存体系,因而对硅氧烷表面的恒电荷概念提出了质疑,并由此推动了可变电荷土壤特性的研究发展。在此方面,中国科学院南京土壤研究所土壤电化化学研究室的研究较为全面,成果突出,已有专著

对可变电荷土壤的界面化学性质进行过系统的总结和提炼,明确了可变电荷土壤不同于恒电荷土壤的固有特性,阐述了带电粒子(胶粒、离子、质子、电子)之间的相互作用及其化学表现,使我国的土壤电化化学研究在可变电荷土壤的电化学、水稻土电化化学和土壤电分析化学等领域的贡献为国际土壤学界所瞩目^[24, 25]。于天仁、陈家坊、李学垣和季国亮等老一辈土壤化学家在土壤电荷性质研究中的开创性工作,为我国土壤电化化学理论的进一步发展奠定了坚实的基础。

表面电荷性质研究的不断深入同时也促进了我国土壤化学工作者对土壤酸度本质等表面化学问题的认识研究。50年代以后,随着交换性氢/铝学说在国际土壤学界被广泛接受,我国土壤化学工作者以红壤为对象,开始了对土壤酸度问题的研究;80年代起,交换性氢和铝的形成机制、层状黏土矿物的分解、土壤中铝形成及其转化和机制等理论问题,即铝键的意义、铝形态和转化对外来因素(如酸雨)的缓冲能力及其生态效应等问题(简称土壤铝化学)为我国土壤化学家和生态学家所关注,并分别从土壤铝的溶液化学和土壤铝形态等方面入手进行了系列研究并取得突破性进展。

2.1.2 新近研究侧重点及前沿

土壤具有支撑地球生命的独特功能。在揭示土壤的这种独特功能方面,土壤界面化学始终扮演着重要的角色。土壤中固-液相以及不同组成的固相间(如有机质与矿物质、层状硅酸盐与氧化物)的界面化学(主要包括电化学和表面化学)行为一直是土壤化学研究的活跃领域。

在电化学方面,围绕土壤表面电荷与离子之间的相互作用,研究内容主要涉及电化学理论和区域性的土壤电化化学性质两方面,成果突出表现在对可变电荷土壤的微观研究进展上^[26]。新近研究主要包括可变电荷土壤与恒电荷土壤在离子吸附和电导方面的比较探讨,发现了恒电荷土壤所不具备的一些新性质,从本质上揭示了两类土壤表面化学性质的异同。如对可变电荷表面的恒电位的影响因素做出了新的解释,认为可变电荷表面的电位变化不仅与pH有关,而且还强烈地依赖于电解质浓度;对离子强度影响可变电荷表面吸附重金属离子现象提出了新的解释,认为重金属离子的吸附量随着离子强度的增加而增加的原因不是由于双电层的压缩,而可能是由于离子强度变化导致的表面电位的变化而引起。在土壤胶体表面与离子相互作用

的理论方面也取得了一些重要进展,包括对离子交换吸附本质的认识,交换平衡机理模型的建立、吸附态离子的活度系数的理论计算,扩散过程、静电吸附过程和专性吸附过程的区分方法、配位形态、酸根离子的竞争吸附等^[27~31]。这些研究不仅丰富了土壤化学的内容,而且为创立新的土壤化学理论体系奠定了基础。

在表面化学方面,关于土壤表面与质子反应所表现出的土壤酸度和土壤酸化问题,我国土壤化学界对此已有相当长时间的工作积累。导致土壤酸害的关键原因是铝毒害,因此研究主要围绕铝的形态与转化展开。土壤铝的形态对处理土壤酸化及其对植物的影响至关重要。借鉴国外的研究经验,结合我国的土壤特点和电化学方法,我国土壤化学工作者以酸性红壤为对象对我国土壤酸化问题开展了广泛的研究,其内容涉及土壤酸化机制、土壤酸度的原位测定、土壤酸化的模拟和预测、土壤对酸的敏感性及其临界负荷、土壤酸化控制和酸性土壤改良等多方面,研究成果区分了酸性红壤中铝离子的化学形态,阐明了其中氢)铝转化的动力学及其机制^[32,33]。我国酸性土壤主要分布在热带、亚热带地区,为可变电荷土壤。研究表明这类土壤的酸化过程与温带地区的恒电荷土壤有诸多不同特点。如氢离子与可变电荷土壤反应除释放可溶性铝和转化为土壤交换性酸外,还可以转化为土壤的表面正电荷^[34]。可变电荷土壤对硫酸根的专性吸附过程中释放的羟基可以中和酸雨中的部分质子,因此可以减缓硫酸型酸雨对土壤的危害^[35]。新近研究还探讨了铝毒与植物生长的关系,使得近年来在植物耐铝毒的机制研究方面也取得很好进展,发现植物根系分泌低分子量有机酸是植物耐铝毒的重要机制^[36,37]。近期从土壤化学角度对酸性可变电荷土壤中低分子量有机酸与铝的相互作用的研究则加深了对这类土壤中铝的化学行为的了解。如有机酸对可变电荷土壤吸附铝的影响主要决定于 pH、有机酸种类及其浓度。低 pH 下,低浓度的柠檬酸、苹果酸和酒石酸可明显增加铝的吸附,而乳酸、丙二酸、草酸和水杨酸则作用微弱。高 pH 下,高浓度有机酸均抑制土壤对铝的吸附。有机酸对铝吸附的促进作用主要通过有机酸在土壤表面的吸附使表面负电荷增加和正电荷减少,对铝吸附的抑制作用则主要通过有机铝络合物的形成促使更多铝保留在土壤溶液中^[38]。

由于电子转移引起的氧化还原反应是土壤(特

别是水稻土)中的重要化学过程之一,相关水稻土中氧化还原过程的研究也是土壤界面化学研究的一个重要分支。研究工作涉及水稻土的氧化还原电位及其测定、水稻土中的还原性物质及其区分、水稻土中几种主要的氧化还原体系、水稻土的氧化还原性质与土壤发生和植物生长的关系等,相关成果总结成中文专著 5 水稻土的物理化学 6 和英文专著 5 *Physical Chemistry of Paddy Soils*⁶, 分别于 1983 年和 1985 年出版。这些研究扩大了我国土壤化学研究在国际上的影响,使我国成为国际上研究土壤氧化还原的三大中心之一。后来的研究发现,即使在通气的旱地可变电荷土壤中,氧化还原反应也具有重要意义,特别在季节性多雨期间,土壤含大量水分,可以有相当强的还原状况存在^[24]。此外,铁、锰氧化物与有机物之间的氧化还原反应是水稻土中的重要过程,近年来我国土壤科技工作者在水稻土中铁的微生物还原方面也取得一定进展。研究发现与传统认为的土壤中铁、锰氧化物的还原以纯化学过程为主的观点不同,微生物在土壤和沉积物中氧化铁的还原过程中起重要作用。铁还原细菌既可以直接与氧化铁表面接触,加速铁的还原,也可通过其他物质将电子传递给氧化铁,加速铁的还原^[39]。

总体而言,分析技术的提高对土壤界面化学的发展起了重要的推动作用。近年来,傅立叶红外光谱、X射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜、微量热技术等新兴现代测试技术在我国土壤界面化学研究中不断得到应用。因为基于同步辐射的 X 射线吸收光谱技术使在分子水平上探讨表面反应的机制成为可能,我国科技工作者也在这方面进行了有益的尝试,如已有研究应用 X 射线精细结构光谱研究了 Zn 在氧化锰表面的吸附机制^[40]、砷酸根在可变电荷土壤表面的吸附机制及 Cu²⁺ 与硝基酚在红壤表面的协同作用机制^[41]。此外,一些独具特色的土壤电化学方法的建立为观察新的土壤界面化学现象起到关键性的作用,也为土壤界面化学研究开辟了一些新的研究领域^[42],推进了相关研究工作的纵深发展。

3 土壤有机质化学的研究

3.1 研究历史回顾

我国土壤有机质化学较为系统的研究始于 20 世纪 50 年代中后期至 80 年代。期间,中国科学院

南京土壤研究所土壤生物化学研究室文启孝等学者对土壤有机质中胡敏酸(HA)、富里酸(FA)的物理及化学结构特性的系统研究奠定了我国土壤有机质化学的基础。90年代以来,应用IR、NMR、PyMS、IRMS、XPS和 D^3C 、 ^{14}C 、微生物量和模型技术等对腐殖质结构及形态转化的研究,以及结合长期定位试验对土壤培肥后有机质变化规律的探讨成为主流。21世纪开始,相关工作开始注重环境效应,有机质与重金属、持久性有机污染物的相互作用、土壤固碳减排等研究逐渐兴起,进一步拓展了我国土壤有机质化学的研究领域。

3.1.2 新近研究侧重点及前沿

土壤有机质化学是阐明土壤胶体本性以及在土壤固-液相界面上发生的各种过程的基础,是了解土壤中重金属和农药等有机污染物累积与转化规律的前提。因此,相关研究一直是土壤化学的工作重点,并主要从腐殖质结构及形态转化、土壤有机质含量及碳库、活性有机质等几方面展开,其中腐殖质结构及形态转化研究是重中之重。

对腐殖质结构的研究是土壤化学研究的传统课题,内容涉及分子量、元素组成和含氧官能团含量、各组分的活化度测定及大小对比、化学降解作用及产物分析、光学和光谱学性质、热分解特性等多方面^[43-45]。但直到近年来,随着R、XPS、ESR和NMR等测试手段的应用,对腐殖质结构的认识才获得较大的进展。如:新近研究发现土壤腐殖质以脂肪族碳较多,而芳香族碳较少,这与过去的概念有很大的差异^[46-47];对4种胡敏素(HM)残渣的CP/MAS ^{13}C NMR,间接地计算了铁结合HM、黏粒结合HM、继承性HM和高度发育HM的结构特征,认为高度发育HM的烷基碳比例最高^[48];应用Palo方法直接制备铁结合HM、黏粒结合HM样品,一般黏粒结合HM较铁结合HM结构复杂,体现在烷基碳含量高,脂族性强方面,但黏粒结合HM的芳香度和缩合度(C/H)反而较铁结合HM低,由此说明不能总用芳香度和缩合度来代表腐殖质的分子复杂程度^[49-50]。可以预见,随着研究方法的不断完善,并通过核磁共振与热解-气相色谱-质谱系统、荧光光谱、能谱的结合和应用,腐殖质的结构化学研究将可能取得突破。

在腐殖质形态转化方面,借助同位素方法的不断发展,从 ^{14}C 和 ^{13}C 标记,到利用 D^3C 研究和模拟计算土壤中有机碳的转化和积累,发展了一系列的计算模型,揭示了腐殖质中FA与HA存在的发生学

联系及相互转化特点。窦森等将 D^3C 方法用于短期培养实验中腐殖质的形成转化研究,发现加入玉米秸秆后,HA、FA的 C_4 和 C_3 的数量都下降,但后者下降的速度较慢。培养初期,FA的形成速度大于HA,随培养时间延长,FA转化为HA或相互转化。原土腐殖质中,HA、FA也发生了相互转化,但转化速度相对较慢^[51]。环境因素对各组分在总腐殖质中的比重也影响重大。影响因子包括水分、温度、大气条件、pH、矿物组成、地带性等^[52-54]。

在土壤有机质含量及碳库方面,由于土壤、估算方法、数据收集及处理的差异,导致对我国土壤碳库的估算结果仍未达成一致。方精云等利用1BI 000万中国土壤类型图,估计出中国土壤总有机碳为185 Pg^[55];王绍强等运用我国第一次土壤普查资料结合1B400万中国土壤分布图,估算得到中国土壤总有机碳库为100 Pg(不包括台湾省),运用第二次全国土壤普查资料的计算结果为92 Pg^[56-57];潘根兴按照5中国土种志6(1~6卷)中全部约2500个土种的有机碳含量资料计算结果为50 Pg且表层有机碳聚集突出^[58]。

溶解性有机质(DOM)、微生物量碳及轻组有机碳等活性有机质的生物活性和化学反应活性均相对活跃,其对有机污染物有明显的增溶作用,可以改变土壤溶液中有机污染物的浓度,影响有机污染物在土壤固-液界面的(吸附)解吸、环境介质间的(迁移)转化等行为,因此成为近年来的新增研究热点之一,进展显著。新近研究认为DOM是一种带有多种功能团的芳香族和脂肪族碳氢化合物的混合物,由此采用XAD2树脂可将DOM按疏水酸性、酸不溶、疏水中性和亲水性等组分加以区分^[59];对DOM的 ^{13}C NMR图谱分析结果则表明碳水化合物、羧基碳和长链脂肪碳为其主要成分^[60-61]。

上述成果表明,近年来土壤有机质化学的研究在逐步推进。但由于有机质本身的不均匀性和空间变异性,给研究带来了极大的难度,以致对观测到的诸多现象尚无一致的解释和相关机理的推断,有待进一步研究完善^[6]。后续研究迫切需要进一步整合运用胶体化学方法、NMR、电子显微镜、X射线衍射、质谱等方法,并与计算化学模拟相结合,同时注重物理分组与化学分组方法的结合,从土壤肥力和土壤固碳的角度调整并增大对有机质HA、FA、HM等组分及其与黑碳的关系的研究力度,以微团聚体与土壤固碳的关系为研究侧重点,重视腐殖质形成转化的微生物学过程,并依赖长期定位试验和

模拟实验围绕高强度利用条件及土壤有机培肥等农业措施对土壤有机质数量及质量的影响等几个方面展开工作。

4 土壤养分化学的研究

4.1.1 研究历史回顾

我国土壤养分化学的研究密切结合了我国农业生产发展的需要,具有鲜明的农业大国的特色。自我国土壤养分化学的奠基人之一李庆逵于1938年发表第一篇关于土壤氮素转化的文章/中国各主要土类固定硫酸铵的程度⁰揭开土壤养分化学的研究序幕。朱祖祥创立绿肥起爆效益及肥力机制理论,提出土壤养分能量位的概念。袁可能出版的⁵植物营养元素的土壤化学⁶及沈善敏出版的⁵中国土壤肥力⁶二书归纳总结并进一步推动土壤养分化学的纵深研究后,近一个多世纪来,我国土壤工作者围绕土壤养分的数量、形态,以及土壤养分的转换、运移、相互作用等问题展开了一系列的基础和应用研究,并获得丰硕成果,极大程度促进了土壤养分资源的活化与高效利用。

4.1.2 新近研究侧重点及前沿

土壤养分化学主要关注土壤养分的有效性及其影响,多以长期定位试验为研究手段,新近研究成果突出,集中表现在氮、磷养分在土壤中的固定、移动、有效性及其影响^[62],并与农业面源污染研究相结合,基本明确了我国农田土壤中氮、磷肥低利用率与面源污染的因果关系,建立了农田土壤氮、磷肥去向的定量评价方法。

在土壤氮素养分方面,由于粮食生产和环境问题的双重挑战,土壤氮的化学行为和循环成为近年来研究的热点,朱兆良对此有精辟的论述^[63]。已有研究表明了我国典型农田土壤氮素转化、损失途径与主要机制,通过加强田间定位观测,获得了土壤气态氮的损失数量,提出了一些减少土壤氮素损失和提高氮肥利用率的技术途径等^[64];在土壤磷素养分方面,主要从磷的来源、在土壤中的存在形态和固定特性、影响因素等方面开展,以磷素在陆地生态系统中的迁移转化循环为对象,着重于土壤磷的化学、物理化学及生物化学转化等化学行为的研究,明确了磷的转化与生物有效性及其环境效应(面源污染)之间的关系^[65-66];在土壤钾素养分方面,土壤钾素释放速率则是研究的侧重点。研究发现我国北方主要土壤非交换性钾的释放速率可以

用作土壤供钾能力的评价指标。其他研究从黏土矿物类型入手,阐明了土壤钾的存在形态和黏粒矿物表面行为是影响土壤钾素转化的根本原因^[67];在中微量元素养分方面,硼的吸附-解吸及其植物有效性的研究最为突出。研究发现,一些土壤硼的解吸存在着明显的滞后现象,土壤无定型氧化铝和闭蓄态羟基氧化锰与硼的滞后解吸有明显的正相关,硼滞后解吸明显的土壤,其植物吸收硼的数量相对较少^[68]。上述概括性的结论对我国深入研究土壤养分及其有效性、控制面源污染、发展精准农业均有重要的指导意义。

总体而言,决定于我国农业大国的特点,土壤养分化学的研究在早期比重较大。但近10多年来,因为土壤养分化学乃土壤学研究中的基础性分支领域,除国家自然科学基金给予资助外,其他部门和地方很难申请到经费,致使我国真正从事土壤养分化学研究的队伍逐渐萎缩,有许多研究者或转向环境科学,或转向其他领域,与国外的差距在逐渐拉大。

5 土壤污染化学的研究

5.1.1 研究历史回顾

20世纪末-21世纪初,环境问题日渐突出,引起众多研究者对土壤污染化学的广泛关注。研究内容侧重依靠先进的结构测定法、热力学和动力学研究法以及现代配位化学理论,探讨土壤重金属和有机污染物在土壤-生物系统中的结构、形态、存在方式及其与生命物质的结合方式,土壤污染物的有效性及其生物效应的相关性,产生毒害的机理及其结构、性质与生物活性的关系等;研究对象主要涉及Hg、Cu、Cr、Cd、Ni、As等有毒重金属以及多环芳烃类(菲、萘、蒽、苯并芘等)、有机氯类与农药(五氯酚、邻苯二甲酸二丁酯等)、杂环化合物(多效唑、西玛津等)、离子型有机化合物(直链烷基苯磺酸钠等)等有机污染物;研究手段大多与污染修复过程相结合。此类研究中,陈怀满等在化学物质的行为与环境质量^[69],何振立等在污染元素的化学平衡^[70],朱永官等在砷、铅、汞等元素在土壤-生物系统中结构及存在形态^[71-72],周东美等在重金属污染土壤的电动修复技术及有机-无机污染物交互作用^[73-74],蒋新等在重金属污染物的土壤矿物吸附特性、有机氯类等有机化合物的土壤残留^[75-76],徐建明等在农药的结合残留、DOM存在下农药的土壤-水间界面行为及其根际特异降解行为^[77-81],谢正苗

等、陈同斌等在土壤砷污染化学^[70, 82], 骆永明等在土壤污染物的迁移转化及有效性^[83, 84], 周启星等在土壤复合污染生态化学^[85], 邢宝山等在有机污染物竞争吸附及非离子型有机化合物非线性吸附方面^[86, 87], 均进行过大量精辟的论述, 相关研究论文众多, 对拓展我国土壤化学的研究领域及研究层面均有重大的学术意义。

5.12 新近研究侧重点及前沿

土壤污染化学是新时期体现土壤学与环境科学等学科交叉和融合的重要研究内容之一。重金属离子和农用化学品等有机污染物进入土壤后的形态变化及其环境效应乃当今土壤污染化学的研究热点, 除了可为土壤环境容量的确定提供临界性指标外, 还可为阐述生态系统的/黑箱0理论提供重要依据。

在土壤重金属污染化学方面, 近年来, 我国在土壤重金属调查与分析、重金属在土壤中环境行为及其影响因素、以及利用土壤化学原理调控重金属活性及对污染土壤修复等诸多方面, 做了大量工作, 取得了较大进展。其中, 重金属与土壤有机质特别是与 DOM 的相互关系及其对重金属迁移、生物活性和毒性的研究, 是近 15 年来最热门的研究领域之一。我国一些学者在此方面开展了出色的研究工作, 如周立祥等通过田间试验较系统研究了水旱轮作下, DOM 产生以及对重金属 Cd、Cu 等向土壤深层运移规律及运移通量和对重金属生物有效性的影响, 并研究了不同土壤类型、不同性质 DOM 对重金属 Cu、Pb、Zn、Cd 的影响机制^[88, 89]; 在/优势流0和土壤胶体对重金属长距离运输方面, 也得到广泛关注, 发现由于重金属与土壤中/活性0胶体颗粒的结合, 并在/优势流0作用下, 重金属能向地下水、周围水体长距离迁移⁽¹⁾; 在与氧化物表面的专性吸附方面, 有关土壤矿物, 特别是各类铁锰氧化物与重金属相互关系, 也是近年来土壤化学家最感兴趣的内容之一。相关研究发现, 重金属离子 (Pb、Cu、Zn、Co、Ni 和 Cd) 在土壤铁锰结核中的固持 60% ~ 100% 来源于锰氧化物的吸附贡献, 且结核中锰矿物类型的不同对重金属离子吸附的影响明显, 隧道结构的钙锰矿吸附作用较强, 层状构造的水钠锰矿其次, 而锂硬锰矿的吸附作用相对较弱^[90]; 土壤氧化还原反应对污染物的化学行为有重要影响, 我国土壤科技工作者在这方面也开展了大量的研究。如明确了土壤中的氧化锰将 As($\bar{0}$) 氧化为

As($\bar{0}$), Cr($\bar{0}$) 氧化为 Cr($\bar{0}$) 受 pH 控制的机理问题^[91~93]; 此外, 部分工作还致力于重金属胁迫下土壤 C、N 转化过程、有机废物堆肥过程中和有机废物施用后土壤中重金属的形态转化及有效性、重金属与有机污染物复合污染等方面的深入研究, 不仅丰富了我们对于重金属在土壤中环境行为的认识, 还拓宽和深化了我国土壤污染化学的研究内容, 为农业生产与环境保护做出了贡献。

在土壤有机污染化学方面, 外源有机污染物在土壤中与腐殖质的结合关系、残留及其释放是研究重点内容之一。采用同位素示踪技术, 结合 NMR、FTIR、ESR 等分析方法, 揭示外源有机污染物在腐殖质可提取态残留、结合态残留的同位素分异及形成机理, 是当前相关研究中的常用手段。徐建明等研究证实,¹⁴C 甲磺隆在土壤中同时以可提取态及结合态与腐殖质结合, 引起甲磺隆在土壤中的滞留, 且随培养时间延长可提取态残留逐渐降低, 结合态残留存在先增加后降低的变化趋势, 揭示出伴随着土壤老化过程, 甲磺隆的土壤残留从可提取态向结合态转化的可能性^[79], 为纠正老化土壤中外源物质污染风险的常规评价提供了新的理论依据。他们还从活性有机质的角度就 DOM 与有机污染物的相互关系进行了深入研究^[80, 81]; 结合机理方面, 发现大多数农药与腐殖质的结合涉及离子交换、氢键、电荷转移、共价键、范德华力、配体交换、疏水吸附和分配等作用。腐殖质中的芳香碳结构可以分子态发生疏水分配作用而引起五氯酚 (PCP) 在土壤中的滞留。分子态 PCP 与腐殖质中脂族碳结构的结合、与 COOH 功能团通过分子间氢键作用结合也是引起 PCP 在土壤中滞留的可能原因^[94, 95]。

值得一提, 污染环境生物修复的发展也给土壤污染化学研究注入了新活力。根圈土壤由于根系分泌物的影响, 理化及生物学性质发生改变, 使其中离子(分子或自由基)的原有吸附解吸、络合沉淀、转化释放等化学过程趋于复杂化。根-土界面污染化学的研究因此得到迅速发展^[96]。鉴于根圈土壤的微域特点, 多学科交叉及分析技术的联合应用在当前研究中表现得尤为突出。如徐建明等借鉴植物营养学中根箱盆栽方法对五氯酚 (PCP) 在距离根系生长室不同毫米级范围内根-土界面的降解行为做了细致的研究, 发现受根系分泌物的影响, 根圈土壤中 PCP 的降解高于非根圈土壤, 以距

(1) 李朝丽. 土壤胶体和优势流对镉环境行为的影响. 南京农业大学博士学位论文, 2007

离根系生长室 3 mm 处根圈土壤的降解程度最大,并结合模拟条件下根-土界面中土壤理化及生化性状的考察,推测根-土界面中 PCP 的特异降解行为与根系分泌物诱导的土壤环境质量演变过程密切相关^[77, 78, 97];陶澍等以根圈土壤 Cu 的存在形态为对象进行了相关研究,结果表明,根系分泌物的存在诱导了水溶性有机碳、氧化还原势及微生物活性等根际土壤理化及生物学形状的变化,导致其中 Cu 的存在形态发生相应变化,表现为可提取态和 Fe、Mn 氧化物结合态 Cu 增加,而碳酸盐结合态和有机结合态 Cu 减少,且这种形态转化主要受配位作用的影响,酸化及碱化作用在其中的贡献相对微弱^[98, 99]。上述成果不同程度地扩展了土壤污染化学的研究领域。

可以预见,从分子水平上研究土壤中污染源污染物的化学和物理形态及分布,揭示土壤中污染物离子(分子或自由基)的释放机理、化学转化、毒理和生物有效性,建立污染物预测模型,将是未来土壤污染化学的前沿研究领域,相关研究成果可为实现土壤化学研究的突破性进展奠定理论基础。

6 展 望

6.1.1 总体研究现状评述

老一辈科学家的开创性工作为我国土壤化学的发展奠定了扎实的基础。概括而言,早期研究中,部分项目起步较早,如离子的吸附或固定;部分项目起点较高,如土壤氧化还原过程,一开始就以氧化还原体系的区分及其研究法为重点;在红黄壤表面化学的研究中,也以电荷类型、活性羟基和水合基等为研究重点。建国以来,特别是改革开放以来,年轻学者陆续学成回国,使我国土壤化学从过去基础薄弱逐渐发展成现在为一个具有较高水平的研究网,研究范畴已扩展到土壤学的各个领域(物理、化学、生物等),且研究水平显著提高,部分分支领域取得了突破性进展,一方面继续丰富和充实了土壤化学的基础理论,另一方面拓宽了土壤化学在环境科学上的应用。

尽管我国土壤化学中部分研究工作在国际上同类研究中处于相当的地位,可变电荷土壤的电荷特性、土壤电化学性质、水稻土养分化学等研究甚至处于国际领先水平,但由于受诸多因素的限制,总体上看,与世界先进水平还存在一定的差距。

首先,离开中国国土所发展的理论不能解决中

国土壤化学中的实际问题。基于温带土壤矿物的恒电荷特性所建立的传统土壤学在理论上很难适应我国的亚热带和热带可变电荷土壤。虽然我国目前对可变电荷土壤及其特性的研究已取得突出成绩,但还有许多理论问题亟待解决。

其次,在我国土壤化学界,特别是近年来大量研究工作倾向从应用方面开展,大多与环境污染联系,基础理论研究的关注和投入偏少,课题分散且缺乏连续性,不能形成体系。这在很大程度上阻碍了我国土壤化学理论水平的进一步提高。

此外,研究手段落后也是我国土壤化学研究中存在的突出问题。虽然近几年开始结合部分现代分析技术开展相关研究,但在数量、质量和理论解谱上,还远落后于国际同期水平,高水平的研究在我国也因此受到限制。

6.1.2 未来研究的重点发展方向预测

当前,土壤学正经历两种历史性的转变。在理论体系上,从恒电荷土壤学向恒电荷-可变电荷土壤学转变;服务对象上,从主要着眼于农业生产向同时着眼于人类生存环境转变。因此,我国土壤化学未来研究的重点发展方向应立足于上述研究不足之处,围绕两种转变从以下几方面展开。

立足于现代土壤学、环境科学、生态学、生物地球化学、化学、生物学以及地质医学等多学科交叉与联合攻关,运用近现代分析技术(如¹³C NMR、XAFS、FT2IR、ESR、XAS、XPS、HPLC 或 GCMS、PLFA 及 DNA 指纹技术等),加强对土壤基本组成(有机质和矿物)化学的研究,坚持宏观与微观相结合,注重量化,采用系统分析的原理与方法,全面观察与研究土壤圈所发生的能流、信息流与物质循环过程,既坚持宏观区域的定点观察,又注重微观机理的研究,充分提高研究模型与模拟的准确性与可靠性,促进经验模型向理论模型与仿真模型的发展。

进一步开展可变电荷土壤特性的深入研究,完善现代土壤学理论,促进恒电荷土壤学向恒电荷-可变电荷土壤学过渡。可变电荷土壤主要分布在科学欠发达的第三世界,我国红壤面积广大,其研究在农业生产和环境保护上具有重要意义,相关成果将对国际土壤学的发展产生深远影响。

综合运用近现代分析技术,开展土壤化学微观尺度分子水平上的理论基础研究,推动我国土壤物理、化学及生物等界面化学的纵深发展。明确土壤胶体的结构、亚结构及特性,揭示 1~100 nm 的纳米相界面反应和纳米颗粒相互作用的机理。开展纳

米微域中土壤固定、液体流的原位测定,研制相应的非均质体系模型,预示和减缓土壤与水体系中放射性核素、农药、化肥、金属、工业化学品、污泥和废弃物等的释放。

结合原位毫微米技术,大力发展根圈土壤化学及环境化学的应用基础研究,以实现我国土壤化学研究的质的飞跃。内容包括毫微米颗粒污染物的迁移、吸附动力学与机理,根圈土壤中土壤组成-微生物-污染物的交互作用机制,生物传递的氧化还原反应,生物膜对土壤矿物、金属和含氧阴离子形态类型与保留的影响,生物起源的矿物在污染物迁移和可溶性中的作用,及污染物的实时生物降解机理等方面。

其他未来研究重点发展方向还包括:在腐殖质的形成机理方面,从与腐殖质超分子结构相关的分子内部各种键合作用和机理入手,致力于超分子结构形成途径的解析和探讨;在土壤酶化学方面,从生物活性酶分子与土壤组分的相互作用入手,致力于土壤污染修复过程中酶催化和无机催化、以及土壤胶体和矿物表面酶的吸附和改性的机理研究;在土壤溶液化学方面,从土壤离子、分子等的化学反应动力学机理入手,致力于土壤中离子活度的精确测定、单一土壤或土壤与其他介质混合相中物质的溶解性关系对比、吸附模型中所用平衡常数及吸附反应数据库的发展与改进;在土壤化学过程的定量化研究方面,从土壤化学形态模型的完善与优化入手,致力于采用化学形态模型计算元素的化学形态、相关化学形态的分布及模型的验证研究等。

参考文献

- [1] 徐建明,何艳,蒋新,等.土壤化学研究的回顾与展望.见:中国土壤学会编.中国土壤科学的现状与展望.南京:河海大学出版社,2007.81~93. Xu JM, He Y, Jiang X, et al. Review and prospect of the soil chemistry research. In: Soil Science Society of China eds. Present and Expectation of Soil Science in China (In Chinese). Nanjing: Hohai University Press, 2007. 81~93.
- [2] He JZ, Li XY, Liu F, et al. 1.4 nm intergrade mineral in soils of subtropical China: A review. *Pedosphere*, 1995, 5(2): 151~156.
- [3] 徐凤琳,李学垣,黄巧云.鄂、湘两省土地土壤黏粒矿物的研究. 莽山北坡土壤中的粘粒矿物. *土壤学报*, 1992, 29(1): 48~56. Xu FL, Li XY, Huang QY. Studies on the clay minerals of mountain soils in Hubei and Hunan Province II. The clay minerals of soil on the north slope of the Mangshan mountains (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1992, 29(1): 48~56.
- [4] He JZ, Li XY, Liu F, et al. Forms of free aluminum in soils

- Chinese Science Bulletin*, 1995, 40(11): 930~934.
- [5] Liu F, Xu FL, Li XY, et al. The types of crystalline iron oxides and phosphate adsorption in soils with variable charge. *Pedosphere*, 1994, 4(1): 36~45.
- [6] 李学垣. 土壤化学. 北京: 高等教育出版社, 2001. Li XY. *Soil Chemistry* (In Chinese). Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [7] 李学垣. 当今土壤科学面临的挑战与土壤化学基础研究侧重点和前沿. 见:周健民,石元亮主编.面向农业与环境的土壤科学(综述篇).北京:科学出版社,2004.81~87. Li XY. Current challenge and frontier of basic research in soil and soil chemistry science. In: Zhou JM, Shi YL eds. *Agriculture and Environment Oriented Soil Science (Vol. for Review)* (In Chinese). Beijing: Science Press, 2004. 81~87.
- [8] Liu F, Colombo C, He JZ, et al. Trace elements in manganese iron nodules from a Chinese Alfisol. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66: 661~671.
- [9] Tan WF, Liu F, Feng XH, et al. Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe/Mn nodules from Chinese soils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284(2): 600~605.
- [10] Feng XH, Tan WF, Liu F, et al. Synthesis of todorokite at atmospheric pressure. *Chemistry of Materials*, 2004, 16: 4330~4336.
- [11] 谭文峰,刘凡,李学垣.武汉黄棕壤中铁锰结核的环带构造、元素富集特点环境变化意义. *第四纪研究*, 2004, 24(2): 198~202. Tan WF, Liu F, Li XY. Characteristics of band structure in iron-manganese nodules from yellow-brown soil in Wuhan (In Chinese). *Quaternary Sciences*, 2004, 24(2): 198~202.
- [12] 徐建明,赛夫,袁可能.土壤有机矿质复合体研究.钙键复合体和铁铝键复合体中腐殖质的性状特征. *土壤学报*, 1999, 36(2): 168~178. Xu JM, Cheema SU, Yuan KN. Studies on organo-mineral complexes in soil X. Characteristics of humus in calcium-bound and iron/aluminum-bound organo-mineral complexes in soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(2): 168~178.
- [13] 侯惠珍,徐建明,袁可能.土壤有机矿质复合体研究.有机矿质复合体转化的初步研究. *土壤学报*, 1999, 36(4): 470~476. Hou HZ, Xu JM, Yuan KN. Studies on organo-mineral complexes in soil X. Preliminary studies on the transformation between different organo-mineral complexes (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1999, 36(4): 470~476.
- [14] Huang QY, Jiang M, Li X. Adsorption and properties of urease immobilized on several iron, aluminum oxides and kaolinite. In: Berthelin J, Huang PM, Bollag JM, et al eds. *Effect of Mineral/Organic/Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. 167~174.
- [15] Huang QY, Zhao Z, Chen W. Effects of several low-molecular weight organic and inorganic ligands on the adsorption of acid phosphatase on soil colloids and minerals. *Chemosphere*, 2003, 52: 571~579.
- [16] Tan WF, Koopal LK, Weng LP, et al. Humic acid-protein complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72: 2090~2099.

- [17] Cai P, Huang Q Y, Zhang X. Protection of clay minerals and various colloidal particles from an Alfisol for DNA against nuclease degradation. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 2 971~ 2 976
- [18] Cai P, Huang Q Y, Zhang X, et al. Adsorption of DNA on clay minerals and various colloidal particles from an Alfisol. *Soil Biology & Biochemistry*, 2006, 38: 471~ 476
- [19] Huang Q Y, Chen W, Xu L. Adsorption of copper and cadmium by Cu²⁺ and Cd²⁺ resistant bacteria and their composites with soil colloids and kaolinite. *Geomicrobiology Journal*, 2005, 22: 227~ 236
- [20] Huang Q Y, Chen W, Guo X. Immobilization and species of heavy metals in soils in the absence and presence of bacterial biomass. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2004, 50: 935~ 939
- [21] 蒋代华, 黄巧云, 蔡鹏, 等. 黏粒矿物对细菌吸附的测定方法的建立. *土壤学报*, 2007, 44(4): 656~ 662. Jiang D H, Huang Q Y, Cai P, et al. A method for determination of bacterial adsorption by clay minerals (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 2007, 44(4): 656~ 662
- [22] Rong X, Huang Q Y, Chen W L. Microcalorimetric investigation on the metabolic activity of *Bacillus thuringiensis* as influenced by kaolinite, montmorillonite and goethite. *Applied Clay Science*, 2007, 38: 97~ 103
- [23] 于天仁. 土壤电化学的建立与发展. *土壤*, 1999, 31(5): 231~ 235. Yu T R. The establishment and development of soil electrochemistry (In Chinese). *Soils*, 1999, 31(5): 231~ 235
- [24] Yu T R. *Chemistry of Variable Charge Soils*. New York: Oxford University Press, 1997
- [25] 李学垣, 徐凤琳, 黄巧云, 等. 中南地区可变电荷土壤的表面性质. *华中农业大学学报*, 1991, 10(1): 36~ 44. Li X Y, Xu F L, Huang Q Y, et al. The surface properties of soils with variable charge in central and southern China (In Chinese). *Journal of Huazhong Agricultural University*, 1991, 10(1): 36~ 44
- [26] 周健民. 新世纪中国土壤学面临的任务. 见: 周健民, 石元亮主编. 面向农业与环境的土壤科学(综述篇). 北京: 科学出版社, 2004: 29~ 35. Zhou J M. Task of soil science of China in new century (In Chinese). In: Zhou J M, Shi Y L eds. *Agriculture and Environment Oriented Soil Science (Vol. for Review)*. Beijing: Science Press, 2004: 29~ 35
- [27] 李航, 薛家骅. 土壤中离子扩散的动力学研究. *土壤学报*, 1996, 33(4): 327~ 336. Li H, Xue J H. Study on ion diffusion kinetics in soil systems (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 1996, 33(4): 327~ 336
- [28] Li H, Wu L S. A generalized linear equation for non-linear diffusion in external fields and non-ideal systems. *New Journal of Physics*, 2007, 9: 357 (1~ 17)
- [29] Li H, Wu L S. A new approach to estimate ion distribution between the exchanger and solution phases. *Soil Sci Soc Am J*, 2007, 71: 1 694~ 1 698
- [30] 刘凡, 介晓磊, 贺纪正, 等. 不同 pH 条件下针铁矿表面磷的配位形式及转化特点. *土壤学报*, 1997, 34(4): 367~ 374. Liu F, Jie X L, He J Z, et al. Coordination forms and transformations of phosphate adsorbed by goethite surface on different pH (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1997, 34(4): 367~ 374
- [31] Liu F, He J Z, Colombo C, et al. Competitive adsorption of sulfate and oxalate on goethite in the absence or presence of phosphate. *Soil Science*, 1999, 163(3): 180~ 189
- [32] Xu R K, Ji G L. Chemical species of aluminum ion in acid soils. *Pedosphere*, 1998, 8(2): 127~ 133
- [33] 凌云霄, 于天仁. 土壤酸度与代换性氢铝的关系. *土壤学报*, 1957, 5(3): 234~ 246. Ling Y X, Yu T R. Relationship between soil acidity and exchangeable hydrogen and aluminum (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1957, 5(3): 234~ 246
- [34] Zhang F S, Zhang X N, Yu T R. Reactions of hydrogen ions with variable charge soils. 1. Mechanisms of reaction. *Soil Science*, 1991, 151: 436~ 443
- [35] Xu R K, Ji G L. Effects of H₂SO₄ and HNO₃ on acidification and aluminum speciation in variable and constant charge soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, 129: 33~ 43
- [36] Ma J F, Zheng S J, Hiradate S, et al. Detoxifying aluminum with buckwheat. *Nature*, 1997, 390: 569~ 570
- [37] Shen R F, Iwashita T, Ma J F. Form of Al³⁺ changes with Al³⁺ concentration in leaves of buckwheat. *Journal of Experimental Botany*, 2004, 55: 131~ 136
- [38] 徐仁扣, 季国亮. 低分子量有机酸对可变电荷土壤中铝吸附的影响. *土壤学报*, 2004, 41(1): 144~ 147. Xu R K, Ji G L. Effect of low molecular weight organic acids on adsorption of aluminum by variable charge soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 2004, 41(1): 144~ 147
- [39] 曲东, 张一平, Schnell S, 等. 水稻土中铁氧化物的厌氧还原及其对微生物过程的影响. *土壤学报*, 2003, 40(6): 858~ 863. Qu D, Zhang Y P, Schnell S, et al. Reduction of iron oxides and its effect on microbial processes in anaerobic paddy soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(6): 858~ 863
- [40] Pan G, Qin Y W, Li X L, et al. EXAFS studies on adsorption-desorption reversibility of manganese oxide-water in ferrihydrite: reversible adsorption of zinc on manganese (ZnMnOOH). *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 271: 28~ 34
- [41] Luo L, Zhang S Z, Shan X Q, et al. Arsenate sorption on two Chinese red soils evaluated with macroscopic measurements and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Environmental Toxicity and Chemistry*, 2006, 25: 3 118~ 3 124
- [42] Li C B, Zhao A Z, Friedman S P. A new method to estimate adsorption energies between cation and soil particles via Wien effect measurements in dilute suspensions and an approximate conductivity-activity analogy. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39: 6 757~ 6 764
- [43] Dou S, Chen E F, Xu X C, et al. Effect of organic manure application on physical properties and humus characteristics of paddy soil. *Pedosphere*, 1994, 4(2): 127~ 135
- [44] 窦森, 陈恩凤, 须湘成, 等. 施用有机肥料对土壤胡敏酸结构特征的影响. 胡敏酸的光学性质. *土壤学报*, 1995, 32(1): 41~ 49. Dou S, Chen E F, Xu X C, et al. Effect of application of organic manures on the structural characteristics of

- humic acids in soils)) The optical properties of HAs (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 1995, 32(1): 41~49
- [45] 赵高侠, 张一平, 白锦麟, 等. 不同施肥条件与年限对胡敏酸能态及热分解特性的影响. *土壤学报*, 1995, 32(3): 284~291. Zhao G X, Zhang Y P, Bai J L, et al Effect of different fertilization conditions and years on energy state and pyrolytic characteristics of soil humic acid (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 1995, 32(3): 284~291
- [46] 窦森, 华士英. 施用有机肥料对胡敏酸结构特征的影响)) 胡敏酸的¹H核磁共振波谱. *土壤学报*, 1997, 34(3): 225~234. Dou S Hua S Y. Effect of organic manure application on structural characteristics of humic acids) ¹H NMR spectra of humic acids (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 1997, 34(3): 225~234
- [47] 周江敏, 代静玉, 潘根兴. 土壤中水溶性有机质的结构特征和及其与富里酸、胡敏酸的比较. *土壤*, 2004, 36(1): 46~50. Zhou J M, Dai J Y, Pan G X. Structural characteristics of dissolved organic matter Fulvic and humic acids in soil (In Chinese). *Soils* 2004, 36(1): 46~50
- [48] 李云峰, 王兴理. 腐殖质-金属离子的络合稳定性及土壤胡敏素的研究. 贵州: 贵州科学技术出版社, 1999. Li Y F, Wang X L. Studies on Soil Humic and Chelation Stabilities of Metal Ion-Humic Substances in Soil (In Chinese). Guizhou: Guizhou Science and Technology Press 1999
- [49] 窦森, 肖彦春, 张晋京. 土壤胡敏素各组分数量及结构特征初步研究. *土壤学报*, 2006, 43(6): 934~940. Dou S Xiao Y C, Zhang J J. Quantities and structural characteristics of various fractions of soil humic (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 2006, 43(6): 934~940
- [50] 肖彦春, 窦森. 土壤腐殖质各组分红外光谱研究. *分析化学*, 2007, 7(11): 1596~1600. Xiao Y C, Dou S. Study on infrared spectra of soil humus fractions (In Chinese). *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 2007, 7(11): 1596~1600
- [51] 窦森, 张晋京, Lichtfouse E, 等. 用¹³C方法研究玉米秸秆分解期间土壤有机质数量动态变化. *土壤学报*, 2003, 40(3): 328~334. Dou S, Zhang J J, Lichtfouse E, et al Study on dynamic change of soil organic matter during corn stalk decomposition by ¹³C method (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 2003, 40(3): 328~334
- [52] 徐跃, 姚天全, 永塚镇男. 气候因素对土壤有机质组成和性质的影响. *山地研究*, 1994, 12(3): 163~168. Xu Y, Yao T Q, Shizuo N. Composition and properties of soil organic matter influenced by climate factors (In Chinese). *Mountain Research*, 1994, 12(3): 163~168
- [53] 于水强, 窦森, 张晋京, 等. 不同氧气浓度对玉米秸秆分解期间腐殖物质形成的影响. *吉林农业大学学报*, 2005, 27(5): 528~533. Yu S Q, Dou S, Zhang J J et al Effects of different oxygen concentrations on formation of humic substances during corn stalk decomposition (In Chinese). *Journal of Jilin Agricultural University* 2005, 27(5): 528~533
- [54] 窦森, 于水强, 张晋京. 不同CO₂浓度对玉米秸秆分解期间土壤腐殖质形成的影响. *土壤学报*, 2007, 44(3): 458~466. Dou S Yu S Q, Zhang J J Effect of carbon dioxide concentration on humus formation in corn stalk decomposition (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 2007, 44(3): 458~466
- [55] 方精云, 刘国华, 徐嵩龄. 中国陆地生态系统碳循环及其全球意义. 见: 王庚辰, 温玉璞编. 温室气体浓度和排放检测及相关过程. 北京: 中国环境科学出版社, 1996. 129~139. Fang J Y, Liu G H, Xu S L. Carbon cycling in terrestrial ecosystem of China and its influence on global climate change (In Chinese). In: Wang G C, Wen Y P, eds. Concentration and Emission Detection of Greenhouse and the Relevant Procedures Beijing: China Environmental Science Press 1996. 129~139
- [56] 王绍强, 周成虎. 中国陆地土壤有机碳库的估算. *地理研究*, 1999, 18(4): 349~355. Wang S Q, Zhou C H. Estimating soil carbon reservoir of terrestrial ecosystem in China (In Chinese). *Geographical Research* 1999, 18(4): 349~355
- [57] 王绍强, 周成虎, 李克让, 等. 中国土壤有机碳库及空间分布特征分析. *地理学报*, 2000, 55(5): 533~534. Wang S Q, Zhou C H, Li K R, et al Analysis on spatial distribution characteristics of soil organic carbon reservoir in China (In Chinese). *Acta Geographical Sinica* 2000, 55(5): 533~534
- [58] 潘根兴. 中国土壤有机碳、无机碳库量研究. *科技通报*, 1999, 15(5): 330~332. Pan G X. Study on carbon reservoir in soils of China (In Chinese). *Bulletin of Science and Technology* 1999, 15(5): 330~332
- [59] 周江敏, 代静玉, 潘根兴. 应用光谱分析技术研究土壤水溶性有机质的分组及其结构特征. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(9): 1060~1065. Zhou J M, Dai J Y, Pan G X. Fractionation and spectroscopic property of dissolved organic matters in soils (In Chinese). *Spectroscopy and Spectral Analysis* 2004, 24(9): 1060~1065
- [60] 倪进治, 徐建明, 谢正苗, 等. 不同施肥处理下土壤水溶性有机碳含量及其组成特征的研究. *土壤学报*, 2003, 40(5): 724~730. Ni J Z, Xu J M, Xie Z M, et al Contents of WSOC and characteristics of its composition under different fertilization systems (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 2003, 40(5): 724~730
- [61] 倪进治, 徐建明, 谢正苗, 等. 不同施肥处理下土壤水溶性有机碳含量及其组成特征的研究. *土壤学报*, 2003, 40(5): 724~730. Ni J Z, Xu J M, Xie Z M, et al Changes of labile organic carbon fractions in soils under different rotation systems. *Pedosphere* 2004, 14(1): 103~109
- [62] 徐明岗, 梁国庆, 张夫道. 中国土壤肥力演变. 北京: 中国农业科技出版社, 2006. Xu M G, Liang G Q, Zhang F D. Evolution of Soil Fertility of China (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press 2006
- [63] 朱兆良. 我国土壤氮素研究中的某些进展. 见: 周健民, 石元亮主编. 面向农业与环境的土壤科学(综述篇). 北京: 科学出版社, 2004. 7~12. Zhu Z L. Progress of study on soil nitrogen in China (In Chinese). In: Zhou J M, Shi Y L, eds. Agriculture and Environment Oriented Soil Science (Volume for Review). Beijing: Science Press 2004. 7~12
- [64] 文启孝, 程励励, 陈碧云. 我国土壤中的固定态铵. *土壤学报*, 2000, 37(2): 145~156. Wen Q X, Cheng L L, Chen B Y. Fixed ammonium in soils of China (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 2000, 37(2): 145~156
- [65] 赵琼, 曾德慧. 陆地生态系统磷素循环及其影响因素. *植物生态学报*, 2005, 29(1): 153~163. Zhao Q, Zeng D H. Phosphorus cycling in terrestrial ecosystems and its controlling

- factors (In Chinese). *Acta Phytocological Sinica* 2005, 29(1): 153~163
- [66] 向万胜, 黄敏, 李学垣. 土壤磷素的化学组分及其植物有效性. *植物营养与肥料学报*, 2004, 10(6): 663~670 Xiang W S, Huang M, Li X Y. Progress on fractioning of soil phosphorus and availability of various phosphorous fractions to crops in soil (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science* 2004, 10(6): 663~670
- [67] 丛日环, 李小坤, 鲁剑巍. 土壤钾素转化的影响因素及其研究进展. *华中农业大学学报*, 2007, 26(6): 907~913 Cong R H, Li X K, Lu J W. Impact factor and research progress on transformation of potassium in soil (In Chinese). *Journal of Huazhong Agricultural University* 2007, 26(6): 907~913
- [68] 朱端卫, 石磊. 土壤硼吸附热及温度对硼滞后解吸特性影响的研究. *土壤学报*, 2000, 37(2): 250~256. Zhu D W, Shi L. The studies on soil boron adsorption heat and temperature effect on properties of boron hysteretic desorption (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 2000, 37(2): 250~256
- [69] 陈怀满, 等著. 土壤中化学物质的行为与环境质量. 北京: 科学出版社, 2002. Chen H M, et al. Behavior of Chemicals in Soil and Environmental Quality (In Chinese). Beijing: Science Press 2002
- [70] 何振立, 周启星, 谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡. 北京: 中国环境科学出版社, 1998. He Z L, Zhou Q X, Xie Z M. Chemical balance of pollutants and beneficial elements in soil (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press 1998
- [71] Zhu Y G, Chen S B, Yang J C. Effects of soil amendments on lead uptake by two vegetable crops from a lead-contaminated soil from Anhui. *China Environmental International* 2004, 30: 351~356
- [72] Du X, Zhu Y G, Liu W J, et al. Uptake of mercury (Hg) by seedlings of rice (*Oryza sativa* L.) grown in solution culture and interactions with arsenate uptake. *Environmental and Experimental Botany* 2005, 54: 1~7
- [73] 周东美, 邓昌芬. 重金属污染土壤的电动修复技术研究进展. *农业环境科学学报*, 2003, 22(4): 505~508. Zhou D M, Deng C F. Review: Electrokinetic remediation of heavy metal contaminated soil (In Chinese). *Journal of Agro-environmental Science* 2003, 22(4): 505~508
- [74] Zhou D M, Chen H M, Wang S Q, et al. Effects of organic acids: α -phenyleneamine and pyrocatechol on cadmium adsorption and desorption in soil. *Water, Air and Soil Pollution* 2003, 145: 109~121
- [75] Xu S F, Jiang X, Dong Y Y, et al. Polychlorinated organic compounds in Yangtze River sediments. *Chemosphere* 2000, 41: 1897~1903
- [76] 王代长, 蒋新, 卞永荣, 等. 模拟酸雨条件下 Cd^{2+} 在土壤及其矿物表面的解吸动力学特征. *环境科学*, 2004, 25(4): 117~122. Wang D C, Jiang X, Bian Y R, et al. Kinetic characteristics of Cd^{2+} desorption in minerals and soils under simulated acid rain (In Chinese). *Chinese Journal of Environmental Science* 2004, 25(4): 117~122
- [77] He Y, Xu J M, Tang C X, et al. Facilitation of pentachlorophenol dissipation in the rhizosphere of ryegrass (*Lolium perenne* L.). *Soil Biology and Biochemistry* 2005, 37: 2017~2024
- [78] He Y, Xu J M, Ma Z H, et al. Profiling of PLFA: Implications for nonlinear spatial gradient of PCP degradation in the vicinity of *Lolium perenne* L. *Soil Biology & Biochemistry* 2007, 39: 1121~1129
- [79] Xu J M, Wang H Z, Xie Z M. Dynamics of extractable and bound residues of ^{14}C -nontsulfuronmethyl in soils. In: Huang P M, Violante A, et al. eds. *Soil Abiotic and Biotic Interactions and the Impact on the Ecosystem and Human Welfare*. Enfield NH: Science Publishers 2005: 87~94
- [80] Ling W T, Xu J M, Gao Y Z. Dissolved organic matter enhances the sorption of atrazine by soil. *Biology and Fertility of Soils* 2006, 42: 418~425
- [81] 凌婉婷, 徐建明, 高彦征, 等. 溶解性有机质对土壤中有机污染物环境行为的影响. *应用生态学报*, 2004, 15(2): 326~330. Ling W T, Xu J M, Gao Y Z, et al. Influence of dissolved organic matter (DOM) on environmental behaviors of organic pollutants in soils (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology* 2004, 15(2): 326~330
- [82] 雷梅, 陈同斌, 范稚连, 等. 磷对土壤中砷吸附的影响. *应用生态学报*, 2003, 14(11): 1989~1992. Lei M, Chen T B, Fan Z L, et al. Effect of phosphorus on arsenic adsorption by three different soils (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology* 2003, 14(11): 1989~1992
- [83] 丁克强, 骆永明, 刘世亮, 等. 黑麦草对土壤中苯并[a]芘动态变化的影响. *土壤学报*, 2004, 41(3): 348~353. Ding K Q, Luo Y M, Liu S L, et al. Dynamics in benzo[a]pyrene concentrations in soil as influenced by ryegrass plants (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica* 2004, 41(3): 348~353
- [84] Wu L H, Luo Y M, Xing X R, et al. EDTA-enhanced phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 2004, 102: 307~318
- [85] 周启星. 复合污染生态学. 北京: 中国环境科学出版社, 1995. Zhou Q X. Ecology of Combined Pollution (In Chinese). Beijing: China Environmental Science Press 1995
- [86] Xing B S, Pignatello J J. Dual mode sorption of low polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental Science & Technology* 1997, 31: 792~799
- [87] Xing B S, Pignatello J J. Competitive sorption between 1,3,2-dichlorobenzene or 2,4-dichlorophenol and natural aromatic acids in soil organic matter. *Environmental Science & Technology* 1998, 32: 614~619
- [88] Zhou L X, Wong J W C. Behavior of heavy metals in soil. Effect of dissolved organic matter. In: Selim M, Kingery W L. eds. *Geochemical and Hydrological Reactivity of Heavy Metals in Soils*. CRC Press LLC, 2003: 245~270
- [89] 潘逸, 周立祥. 小麦地土壤水溶性有机物动态及对土壤铜铜活性的影响: 田间微区试验. *环境科学*, 2007, 28(4): 859~865. Pan Y, Zhou L X. Dynamics of dissolved organic matter and its effect on copper and cadmium activity in the contaminated wheat soil. Field microplot trials (In Chinese). *Chin*

- nese Journal of Environmental Science 2007, 28(4): 859~ 865
- [90] 刘凡, 谭文峰, 刘桂秋, 等. 几种土壤中铁锰结核的重金属离子吸附与锰矿物类型. 土壤学报, 2002, 39(5): 699~ 706 Liu F, Tan W F, Liu G Q, et al. Adsorption of heavy metal ions on FeMn nodules in several soils and types of Mn oxide minerals (In Chinese). Acta Pedologica Sinica 2002, 39(5): 699~ 706
- [91] 王永, 徐仁扣. As(0)在可变电荷土壤中的吸附与氧化的初步研究. 土壤学报, 2005, 42(4): 609~ 613 Wang Y, Xu R K. Adsorption and oxidation of As(0) in variable charge soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica 2005, 42(4): 609~ 613
- [92] 谭文峰, 刘凡, 李学垣, 等. 几种土壤氧化锰对 Cr(0)的氧化特性(N)氧化锰矿物类型与吸附态离子的影响. 环境科学学报, 2001, 21(5): 592~ 596 Tan W F, Liu F, Li X Y, et al. Redox characteristics between several FeMn nodules in soils and Cr(0) (N) Effect of type of Mn oxide mineral and adsorbed ion (In Chinese). Acta Scientiae Circumstantiae 2001, 21(5): 592~ 596
- [93] Feng X H, Zhai L M, Tan W F, et al. The controlling effect of pH on oxidation of Cr(0) by manganese oxide minerals. Journal of Colloid and Interface Science 2006, 298(1): 258~ 266
- [94] He Y, Xu J M, Wang H Z, et al. Potential contributions of clay minerals and organic matter to pentachlorophenol retention in soils. Chemosphere 2006, 65(3): 497~ 505
- [95] He Y, Xu J M, Wang H Z, et al. Detailed sorption isotherms of pentachlorophenol on soils and its correlation with soil properties. Environmental Research 2006, 101(3): 362~ 372
- [96] 徐建明, 何艳. 根)土界面的微生态过程与有机污染物的环境行为研究. 土壤, 2006, 38(4): 353~ 358 Xu J M, He Y. Microecological processes in root-soil interface and their impacts on environmental behavior of organic pollutants (In Chinese). Soils 2006, 38(4): 353~ 358
- [97] 何艳, 徐建明, 汪海珍, 等. 五氯酚(PCP)污染土壤模拟根际的修复. 中国环境科学, 2005, 25(5): 602~ 606 He Y, Xu J M, Wang H Z, et al. Stimulated rhizoremediation on pentachlorophenol (PCP) polluted soil (In Chinese). China Environmental Science 2005, 25(5): 602~ 606
- [98] Tao S, Chen Y J, Xu F L, et al. Changes of copper speciation in maize rhizosphere soil. Environmental Pollution 2003, 122: 447~ 454
- [99] Tao S, Liu W X, Chen Y J, et al. Evaluation of factors influencing root-induced changes of copper fractionation in rhizosphere of a calcareous soil. Environmental Pollution 2004, 129: 5~ 12

SOIL CHEMISTRY SCIENCE IN CHINA AND ITS PERSPECTIVE

Xu Jianming¹ Jiang Xin² Liu Fan³ Dou Sen⁴ Zhou Lixiang⁵ Xu Renkou²
Xu Minggang⁶ Huang Qiaoyun³ Li Hang⁷ He Yan¹

(1 College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang Provincial Key Laboratory of Subtropical Soil and Plant Nutrition, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

(2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(3 College of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(4 College of Resource and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

(5 College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

(6 Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

(7 College of Resources and Environmental Sciences, Southwest University, Chongqing 400716, China)

Abstract A historical retrospect of major achievements in the research of soil chemistry provides theoretical bases of some basic disciplines for sustainable development of soil science in the 21st century. Based on a brief retrospect of the development of the soil chemistry of China, a summary is presented on characteristics, status quo and advancement of soil chemistry science in China in the past few decades, and a general prospect of this academic field is put on the table as well. After comprehensive analysis, it is concluded that macroscopic regulation of soil should be based on knowledge of soil microscopic properties. Recent development of the in-situ observation of soil microscopic properties based on the technology of microscopic spectrum in molecular level and the giant step forward in the knowledge are the basis of the rapid development in the field of soil chemistry in China in past few years. Intercrossing and mutual infiltration between disciplines, such as modern pedology, environmental science, ecology, biogeochemistry, chemistry, biology, and geologic medicine has further developed and expanded the academic field of traditional soil chemistry, and stimulated formation and development of new sub-disciplines of soil chemistry. It is the major direction of the soil chemistry of China in future development to establish a China-specific theoretic and practical system of variable charge soil chemistry and consummate modern pedological theory from the angle of agricultural production and changes in human habitat and environment.

Key words Soil chemistry, Colloid chemistry, Interfacial chemistry, SOM chemistry, Nutrient chemistry, Environmental chemistry