

土壤条件对新形成土壤腐殖物质的影响

程励励 文启孝 李洪

(中国科学院南京土壤研究所)

摘 要

本文研究了几种植物物质在不同腐解时间形成的腐殖物质在性质上的变化和不同腐解条件下对形成的腐解产物的氮素形态分布及胡敏酸性质的影响。结果表明,所有新形成的胡敏酸其羧基和酚基含量均较低,但随时间的推移,羧基含量将有所增加。未发现渍水条件下与旱地条件下形成的胡敏酸和含氮化合物在性质上的差异,但渍水条件下的腐解产物的氨基酸态N含量相对较高。

在以前的工作中,我们曾观察到新形成腐殖物质的性质不仅因有机物料的种类而异,而且也受土壤某些性质和水分条件等的影响^[1, 2]。上述影响,有的似乎有随时间的推移而逐渐明显的趋势。例如,淹水条件对新形成腐殖物质C/有机N比值的影响在腐解一年时还不能清楚地看出来,但至腐解三年后即较明显。此外,在以前的工作中虽观察到了不同条件对产物C/有机N比值和腐殖质组成的影响,但对其含N化合物的组成和胡敏酸性质的影响却很少了解。本工作的目的是:1.跟踪不同“年龄”的新形成腐殖物质性质的变化;2.了解不同腐解条件对腐解产物的氮素形态分布及胡敏酸性质的影响。企图在腐殖质形成机理方面获得较多的信息。

一、样品和方法

(一)样品 供试样品是由紫云英、绿萍、稻草和水葫芦在不同腐解条件下腐解五年后新形成的腐殖物质。有关上述各植物物料的化学组成、腐解试验的设计和方法等见前文^[1, 2]。

(二)新形成胡敏酸样品的制备 土样经 Na_2SO_4 溶液脱钙后用0.1N NaOH(液土比为10)在室温下浸提,过滤,加入适量6N HCl,将碱提取液的pH值调至1—1.5,以沉淀胡敏酸。为降低胡敏酸的灰分含量,胡敏酸沉淀应复溶解于适量稀碱中,于20,000rpm下离心10分钟,然后,将上清液移入半透膜袋中,置于有阳离子交换树脂或阴离子交换树脂的蒸馏水中透析。最后在低温(45—50℃)下干燥、磨细备用。

(三)分析方法 有机碳、全氮、固定态铵和腐殖质组成等的分析方法见前文。氮素的形态分布用Bremner法测定^[3],但同时测定了水解残渣中的固定态铵含量,计算时无论全氮或水解液中 NH_4^+-N 均扣除了交换性铵和固定态铵,而以占有有机N%表示。胡敏酸的元素组成用240C型元素分析仪测定。红外光谱用岛津IR440红外分光光度计测定。以溴化钾为载体,分别测定了室温下和经150℃干燥(12小时)后样品的红外光谱图^①。¹H-NMR谱用FX-90Q脉

① IR由陆长青同志协助测定,谨致谢意。

二、结 果

(一)C/有机N 比值和腐殖质组成 腐解五年后,不同腐解产物性质仍呈现出受材料的化学组成、腐解条件等的巨大影响,与腐解三年的结果^[2]相比较,有的影响更明显。首先,水分条件对产物C/有机N比值的影响在绝大多数情况下表现更为明显。在其他因素相同时,水田条件下各腐解产物(除下蜀黄土中的稻草外)的C/有机N比值不但均仍较相应的旱地条件下的为宽(图1),而且与腐解三年的产物比较,二者的差异增大。例如,在第四纪红色粘土中,腐解三年后两种水分条件下腐解产物的C/有机N比值的差值在0.3—1.6之间,而腐解五年后,二者的差值在1.2—3.2之间。其次,土壤母质对腐解产物中腐殖质组成的影响表现出更好的规律性。由图2可见,在其它因素相同的条件下,腐解五年后下蜀黄土中腐解产物的HA/FA比值无例外的均较相应的第四纪红色粘土中的为宽(图2)。

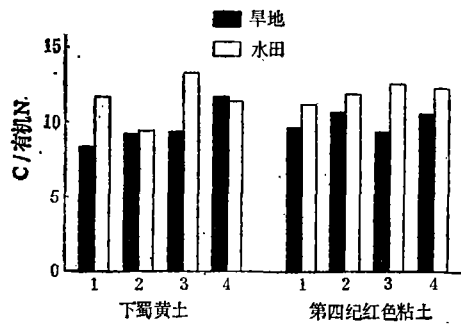


图1 腐解产物的C/有机N比值
1.紫云英; 3.绿萍;
2.水葫芦; 4.稻草

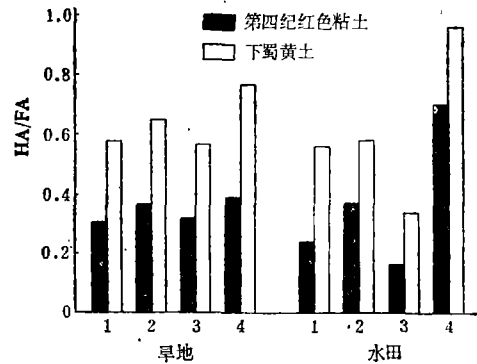


图2 新形成腐殖质的胡敏酸/富里酸比值
1.紫云英; 3.绿萍;
2.水葫芦; 4.稻草

表1 腐解产物氮素组成,占有机N % (腐解五年)

物 料	腐 解 条 件	有机N ppm	酸 解 性 -N					非酸解性-N
			总 量	NH ₄ ⁺ -N	氨基糖-N	氨基酸-N	未知态-N	
下蜀黄土								
绿萍	旱地	816	80.0	17.9	11.4	31.6	19.1	20.0
	水田	980	85.2	10.2	8.6	41.3	25.1	14.8
稻草	旱地	531	86.0	16.0	21.5	27.3	21.2	14.0
	水田	652	87.3	15.7	17.6	28.2	25.8	12.7
第四纪红色粘土								
绿萍	旱地	798	75.6	12.3	14.1	26.7	22.5	24.4
	水田	958	76.6	14.0	9.6	38.4	14.6	23.4
稻草	旱地	550	69.2	15.0	10.3	28.6	15.3	30.8
	水田	591	79.4	11.5	10.4	36.3	21.2	20.6

(二)氮素形态分布 在论及土壤氮素形态分布的文献中均将矿质态氮包括在内。当固定态铵含量不很高时,它和仅按有机氮计算得到的数值并没有太大的差异。本工作中供试样品的交换性铵含量较高,特别是新固定的固定态铵很高,后者和固有的固定态铵不同,水解时将全部释出(固有的固定态铵释出40—60%),而将这些矿质态氮都包括在内,不但与按有机氮计算的数值差异太大(如水解液中 NH_4^+-N 有的可高达全N量的49%),而且,不同土壤之间,由于它们固铵能力不同,将不能进行相互比较。

表1中列出了两种有机物料在不同腐解条件下产物按有机氮计算的氮素形态分布。总的说来,它们与土壤的氮素形态分布很相似,只是氨基糖-N的含量较高。这是否是由于新形成的腐殖物质中的微生物细胞壁物质较多所致,尚有待进一步研究。值得注意的是,在物料和母质相同的条件下,与旱地相比,渍水条件下产物中氨基酸-N的相对含量大多要高一些。腐解产物中的氨基酸主要来自微生物体的蛋白质。氨基酸-N的这种差异当与渍水条件和旱地条件下分解有机物料的微生物种类不同有关。

(三)胡敏酸的性质

元素组成 表2中列出了稻草和绿萍在水田和旱地条件下腐解五年后新形成的胡敏酸的元素组成。由表可见,物料的种类对胡敏酸的元素组成有明显的影响。其它条件相同时,稻草腐解后形成的胡敏酸其氮、氧含量较相应绿萍的为低,碳含量和C/N比值明显地较高,C/H比值二者间看不出有明显的规律性差异。不同腐解条件下新形成的胡敏酸,其元素组成也有不同。其它条件相同时,渍水条件下形成的胡敏酸,其N含量较相应旱地条件下的为低,

表2 新形成胡敏酸的元素组成和光密度 (腐解五年)

物 料	腐解条件	%				C/H	C/N	E ₄
		C	H	N	O + S			
下蜀黄土								
绿萍	旱地	49.17	4.60	5.50	40.73	10.7	8.9	0.88
	水田	49.36	4.90	5.04	40.68	10.0	9.8	0.98
稻草	旱地	55.68	5.43	4.50	34.39	10.2	12.4	0.58
	水田	56.70	5.39	3.85	34.06	10.5	14.7	0.50
第Ⅲ纪红色粘土								
绿萍	旱地	50.12	5.25	6.11	38.52	9.6	8.2	0.82
	水田	50.42	5.27	5.75	38.56	9.6	8.8	0.82
稻草	旱地	53.69	5.15	4.18	36.98	10.5	12.9	0.46
	水田	57.84	5.32	3.18	33.66	10.9	18.2	0.38

C/N比值则较大。

¹H-NMR谱 图3为下蜀黄土中稻草形成的胡敏酸的¹H-NMR谱。两个胡敏酸在0.86ppm(脂肪链上的甲基)、1.22ppm(脂肪链上的亚甲基)和3.40ppm(-OH, -COOH, -NH等活泼氢及溶剂中所含微量水)处均有明显的吸收,表明它们中脂肪族结构的比重很大。在6.2—10.6ppm段,仅在7.23ppm处见一极微弱的吸收峰,表明它们中芳香族结构的比重较低。

红外光谱 新形成胡敏酸的红外光谱图与土壤胡敏酸很相似,它们都具有下列主要吸收

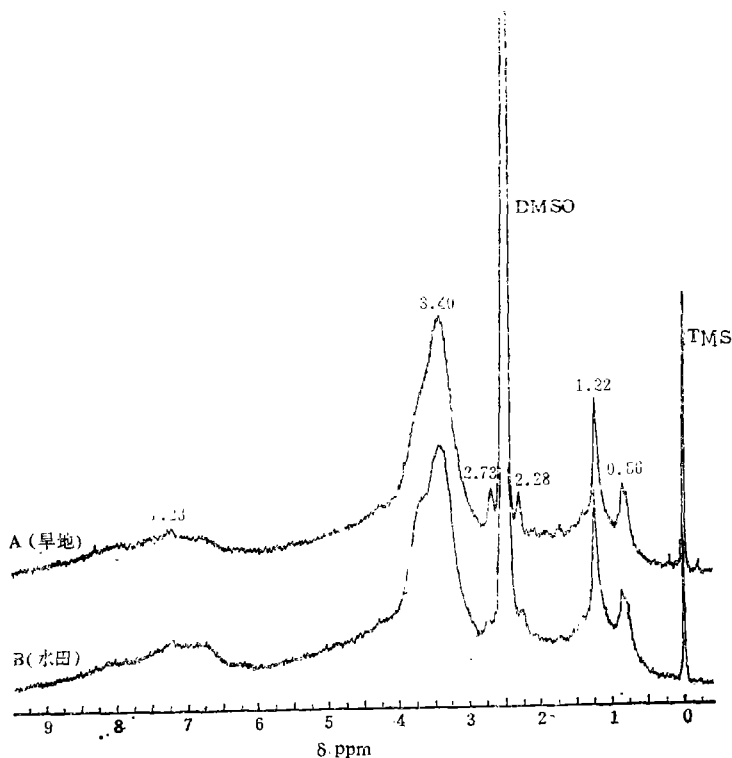


图 3 胡敏酸的¹H-NMR谱

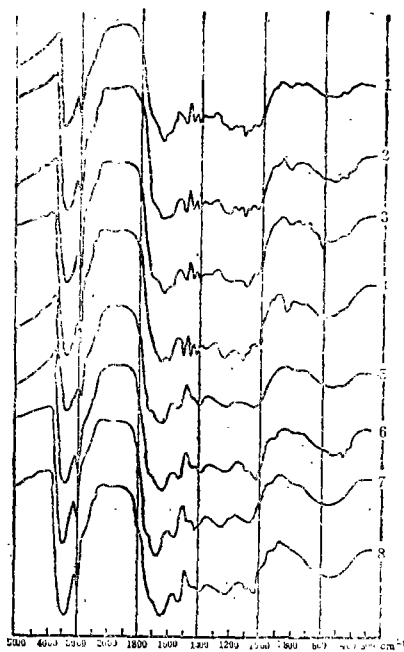
峰： 3400cm^{-1} （带氢键的羟基、吸湿水）； 2930 、 1460cm^{-1} 脂肪族C-H键； 1720cm^{-1} （羧基、羰基的C=O双键）； 1650cm^{-1} （酰胺I）、 1510cm^{-1} （酰胺II）； 1220cm^{-1} （羧基的C-O键）； 1030cm^{-1} （多糖或多糖类似物的C-O键、杂质）（图4）。经过在 150°C 下加热，除去了吸湿水后，原来的 3400cm^{-1} 吸收峰移至 3200 — 3300cm^{-1} 处，强度减弱，同时由于脱羧反应，在 2300cm^{-1} 和 660cm^{-1} 处出现了两个 CO_2 吸收峰（图5）。

各新形成胡敏酸在 1720cm^{-1} 处的吸收峰都较弱，为一肩峰。仔细分析图谱可以看出：1. 当有机物料和水分条件相同时，下蜀黄土中新形成的胡敏酸约 1720cm^{-1} 处的吸收峰大多较第四纪红色粘土中的略强，但其经 150°C 加热处理后，无论 2300cm^{-1} 或 660cm^{-1} 处的吸收峰均明显较弱，同时 1700cm^{-1} 峰明显较强。表明第四纪红色粘土中的胡敏酸较相应下蜀黄土中的较易发生脱羧反应。2. 两种母质中，旱地条件下新形成胡敏酸在 1720cm^{-1} 处的吸收峰与相应水田条件的相比较，没有规律性的变化。3. 所有稻草胡敏酸 1600cm^{-1} 处的吸收峰均较绿萍的为强。

酸性功能团 新形成胡敏酸的羧基和酚羟基含量分别在 2.3 — 3.1 和 1.7 — 2.6me/g 间（表3），较一般土壤胡敏酸为低^[1]。不同胡敏酸，包括不同水分条件下新形成的胡敏酸中，这些基团的含量和羧基的pK值均没有规律性的变异。

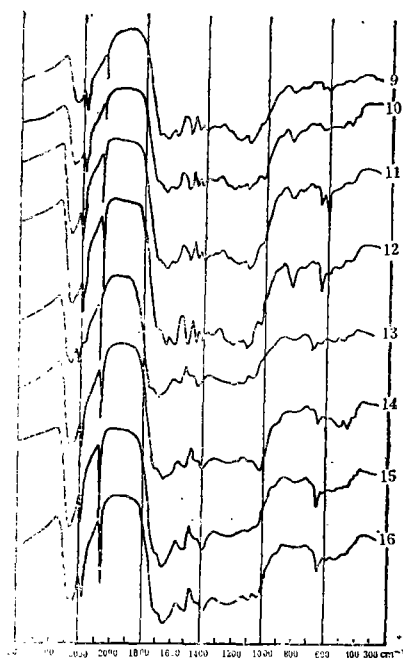
三、讨 论

新形成胡敏酸的一个共同特征是羧基和酚羟基含量较低，在其红外光谱中 1720cm^{-1} 处仅



1 稻草(下蜀黄土旱地); 3 稻草(第四纪红色粘土旱地);
2 稻草(下蜀黄土水田); 4 稻草(第四纪红色粘土水田);
5 绿萍(下蜀黄土旱地); 7 绿萍(第四纪红色粘土旱地);
6 绿萍(下蜀黄土水田); 8 绿萍(第四纪红色粘土水田)

图4 新形成胡敏酸的红外光谱(室温)



9 稻草(下蜀黄土旱地); 11 稻草(第四纪红色粘土旱地);
10 稻草(下蜀黄土水田); 12 稻草(第四纪红色粘土水田);
13 绿萍(下蜀黄土旱地); 15 绿萍(第四纪红色粘土旱地);
14 绿萍(下蜀黄土水田); 16 绿萍(第四纪红色粘土水田)

图5 新形成胡敏酸的红外光谱(150℃)

表3 新形成胡敏酸的酸性功能团(腐解五年)

物 料	腐解条件	总酸度me/g	羧基me/g	酚羟基me/g	pK ₁
下蜀黄土					
绿 萍	旱地	5.28	2.70	2.58	4.89
	水田	4.30	3.02	1.28	4.60
第四纪红色粘土					
绿 萍	旱地	3.97	2.39	1.58	4.95
	水田	4.10	2.99	1.17	4.95
稻 草	旱地	4.12	2.54	1.58	5.26
	水田	3.64	2.50	1.14	5.20

有一个肩峰;同时,芳香族结构的比重也很低。Kononova把这一类新形成胡敏酸称为“幼年型”胡敏酸^[5]。一些研究者认为,腐殖化过程是一个氧化过程,随着腐殖化过程的进展,胡敏酸的性质将发生一些变化,如芳香族结构的比重增大,羧基含量升高等^[6]。

一般认为,胡敏酸的光密度与其芳构化和分子量大小有关, E₄值较大,表明芳构化度和分子量较高^[4]。绿萍胡敏酸的光密度比稻草的高,我们在前文中曾以为这表明前者的芳构化度较高^[1]。但红外光谱方面的材料并不支持这一点。从元素组成的资料来看,二者的C/H比

(下转第37页)

(四)铜 土壤有效态铜一般在0.20—2.80ppm, 平均1.61ppm, 属较高水平。唯由紫色砂岩发育的紫色土和由火山角砾岩发育的红壤其有效态铜含量低于缺铜临界值(表2)。

表 2 6 种 土 壤 中 有 效 态 铜 含 量

项 目	(ppm)					
	山河冲积物 (水稻土)	下蜀系黄土 (水稻土)	花岗片麻岩 (水稻土)	下蜀系黄土 (黄棕壤)	火山角砾岩 (红 壤)	紫色砂砾岩 (紫色土)
样 品 数	4	2	2	1	1	1
有效态铜	1.31	2.28	2.46	1.96	0.59	0.36

综上所述, 不难看出, 我县土壤除对Cu、Mn肥的反应较差外, 对Zn、B肥却有良好的反应。田间试验结果也表明, B肥对杂交稻(制种)、棉花和花生都有一定的增产效果; Zn肥对玉米的增产作用不仅在当季显示出来, 而且还有明显的后效; Cu、Mn肥对水稻增产虽无直接作用, 但对减轻水稻稻瘟病的发病率有明显的作用, 对水稻的增产起到了间接的作用。

(上接第11页)

值也没有明显差异, 前者的C含量且低于后者, 但N含量显著大于后者。看来, 绿萍胡敏酸的光密度值较稻草的高, 并不是其芳化度较高, 而是由于其含氮发色基团较多所致。渍水条件下稻草胡敏酸的光密度较之旱地条件下的为低, 部分地也可能用此来解释。

渍水条件下物质转化的物理、化学和生物学过程与旱地条件下的有明显的不同。有机低分子化合物动态的一些研究结果已显示了这一点^[7], 但二者在含氮化合物和胡敏酸性质方面有些什么异同还不清楚。杜丽娟等曾观察到^①, 渍水条件下的腐解产物中, 氨基酸态N的相对含量较早地条件下的显著为高。本工作证实了这一点。本工作还发现, 与旱地条件下的相比较, 渍水条件下新形成的胡敏酸N含量较低, C/N比值明显较高。这一点如能获得进一步证实, 当有助于阐明水稻土中腐殖物质的性质及其形成过程, 值得深入研究。

与渍水条件相比, 旱地虽有利于氧化作用的进行, 但红外光谱和电位滴定结果都表明, 旱地条件下形成的胡敏酸, 其羧基含量并不一定较渍水条件的为高。影响羧基含量的因素还有待研究。

参 考 文 献

- [1] 程励勋、文启孝、吴顺龄、徐宁, 植物物料的化学组成和腐解条件对新形成腐殖质的影响, 土壤学报, 第18卷4期, 360—347页, 1981。
- [2] 程励勋、文启孝、阮立山, 母质对新形成腐殖质的影响, 土壤学报, 第24卷2期, 105—110页, 1987。
- [3] 文启孝等编著, 土壤有机质研究法, 农业出版社, 1984。
- [4] 文启孝, 土壤有机质的组成、形成和分解, 土壤, 第16卷4期, 121—129页, 1984。
- [5] Kononova, M. M. and I. V. Alexandrova., Geoderma, 9: 157—164, 1973.
- [6] Tsutsuki, K. and Kuwatsuta, S., Soil Sci. Plant Nutr. 24: 547—560, 1978.
- [7] Tsutsuki, K., IRRI (ed.) Organic Matter and Rice, Los Banos Philippines 329—344, 1984.

①杜丽娟、张晓华、文启孝, 未发表资料, 1982。