

环境中的腐植物质

〔加拿大〕M.斯尼茨尔 S.U.汉

HUAN JING ZHONG DE FU ZHI WU ZHI

化学工业出版社

1418/22

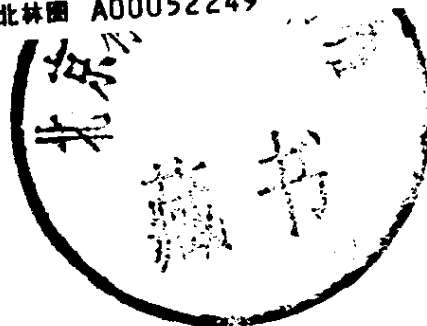
环境中的腐植物质

〔加拿大〕 M. 斯尼茨尔 S. U. 汉

吴奇虎 等译



北林图 A00052249



230424

化学工业出版社

本书系根据加拿大M. 斯尼茨尔和S.U. 汉所著《Humic Substances in the environment》1972年英文版译出。

全书共分八章。第一章和第二章简略介绍了腐植物的研究历史、分类、分布、合成和用途，以及它们的萃取、分级、提纯方法；第三章和第四章分别阐述鉴定腐植物的化学方法和物理方法；第五章介绍腐植物的化学结构；第六章到第八章为腐植物与金属离子、水合氧化物、粘土矿物，以及与有机化学药品、含氮化合物之间的反应等。

本书第一章到第五章由中国科学院山西煤炭化学研究所吴奇虎、葛世培、林明辉翻译，四川大学陈天朗修改；第六章到第八章由吉林大学关实之翻译，葛世培修改（一部分重译）。全书最后由葛世培、林明辉整理，吴奇虎校订。

本书对于研究腐植物的化学结构、鉴定方法以及腐植物对土壤中某些矿物和化肥、农药的作用，具有一定参考价值。

本书可供化学、化工、农业、环境保护等部门的科学研究人员以及有关大专院校师生阅读。

HUMIC SUBSTANCES IN THE ENVIRONMENT

by

M. Schnitzer, S. U. Khan

MARCEL DEKKER, INC., New York, 1972.

环境中的腐植物

吴奇虎 等译

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $7^{1/4}$ 字数160千字印数1—8,550

1979年9月北京第1版1979年9月北京第1次印刷

书号15063·3083定价0.76元

目 录

第一章 腐植物的简介	1
一、历史	1
二、分类	2
三、分布	3
四、合成	4
五、用途	5
参考文献	5
第二章 腐植物的萃取、分级和提纯	7
一、引言	7
二、萃取	7
三、分级和提纯	13
四、小结	17
参考文献	18
第三章 鉴定腐植物的化学方法	23
一、引言	23
二、元素分析	23
三、氮的分布	25
四、含氧官能团	28
五、官能团分析的化学方法	29
六、官能团中氧的分布	37
七、小结	38
参考文献	38
第四章 鉴定腐植物的物理方法	42
一、引言	42
二、光谱鉴定	42

三、电化学滴定·····	71
四、分子量·····	75
五、粘度·····	82
六、电子显微镜观察·····	83
七、热分析·····	84
八、碳14计年·····	94
九、小结·····	97
参考文献·····	97
第五章 腐植物的化学结构·····	104
一、引言·····	104
二、水解·····	105
三、氧化降解·····	108
四、还原降解·····	120
五、巴顿和斯尼茨尔的方法·····	129
六、生物降解·····	141
七、分子结构的概念·····	143
八、小结·····	148
参考文献·····	149
第六章 腐植物与金属离子和	
水合氧化物的反应·····	153
一、引言·····	153
二、金属络合物和螯合物的定义·····	154
三、电位滴定法·····	156
四、离子交换平衡法·····	162
五、质量作用系数·····	170
六、极谱法·····	173
七、电导测定·····	173
八、金属-腐植酸和金属-富里酸络合物的胶体化学·····	174

九、金属氢氧化物和金属氧化物与腐植酸和 富里酸的反应·····	177
十、金属-富里酸模型络合物的制备·····	178
十一、鉴定金属-腐植酸和金属-富里酸络合物的方法·····	184
十二、腐植物质引起的地球化学富集·····	187
十三、小结·····	188
参考文献·····	189
第七章 腐植物质与粘土矿物之间的反应·····	192
一、引言·····	192
二、反应机理·····	192
三、富里酸和蒙脱石之间的反应·····	196
四、富里酸被土壤粘土层间吸附的证据·····	207
五、小结·····	208
参考文献·····	209
第八章 腐植物质与有机化学药品、含氮化合物的 反应以及腐植物质的生理性质·····	210
一、引言·····	210
二、与农药的反应·····	211
三、与邻苯二酸二烷基酯的反应·····	218
四、与含氮化合物的反应·····	220
五、腐植物质的生理性质·····	222
六、小结·····	225
参考文献·····	226

第一章 腐植物质的简介

一、历史

腐植物质可能是在地球表面分布最广的天然产物，它存在于土壤、湖泊、河流以及海洋中。除了它广泛的分布以外，我们尚需研究有关它们的成因、合成、化学结构和反应。

关于腐植物质化学研究的详细历史沿革综述，读者可以参考科诺诺娃 (КОНОНОВА)^[1] 的专著，特别值得注意的是1760年记载的华勒莱士 (Wallerius) 的观察结果，他指出，腐植物质具有吸附水和植物养料的能力，罗蒙诺索夫 (Lomonosov) 也同时提出，高腐植质含量的土壤是由动物和植物躯体长期腐朽所形成的^[1]。1830年伯齐利厄斯 (Berzelius)，试图将腐植物质分为三个级分：这些是：(1) 腐植酸 (HA)，它是可溶解于碱溶液的部分；(2) 胡敏素，假定它是惰性的；(3) 克连酸和阿波克连酸，具有与二价和三价金属离子形成盐类和络合物的能力^[1]。马尔德 (Mulder) 在1840年和1860年间发展了伯齐利厄斯的分类方法。马尔德根据颜色 and 在水中以及碱溶液中的溶解度将腐植物质分为以下几组：(1) 不溶于碱的部分，称为腐黑物和胡敏素；(2) 溶于碱的部分为褐色的胡敏酸和黑色的腐植酸；(3) 溶于水的部分称为克连酸和阿波克连酸^[1]。这个领域的许多早期工作者把不同的腐植酸级分看成是具有一定性质的化学上有差异的化合物，但是缺乏对此类物质分子复杂性的了解，特别重要的是奥登 (Oden) 在1912年和1919年间所作的贡献，他建议把克连

酸和阿波克连酸称为富里酸 (FA)，他同时注意了腐植物质的胶体化学特性^[1]，早在 1920 年，斯木克 (Shmuck) 也作出了较重要的贡献，他把不同的腐植质级分看作是是具有相似结构特征的化合物组^[1]，他指出，腐植物物质具有典型的胶体状态物质的特性，例如，它们可以被电解质所沉淀，并具有吸附性质、膨胀性质等等，他同时指出了腐植物物质中存在有羧基、酚羟基官能团^[1]。

二、分 类

土壤以及水中有机物质是由下列物质所组成：植物和动物在不同分解阶段产物的混合物；这些断裂产物的生物学或化学的合成物质；微生物和小动物及其分解残留物等。为了简化这个非常复杂的体系，通常将有机物质分为两类：(1) 非腐植物物质；(2) 腐植物物质。

非腐植物物质包括具有可以辨认化学特征的化合物，属于这类化合物的有碳水化合物、蛋白质、肽类、氨基酸、脂肪、蜡、树脂、色素以及其他低分子量有机物质。一般说来，这类化合物容易为土壤中微生物所侵蚀，其残留率是相当低的。

大多数土壤和水中有机物质的大部分是由腐植物物质组成的。它们是分子量范围从几百到几万的、无定形的、褐色或者黑色的、亲水的、酸性的、高分散的物质。按照它们在碱和酸中的溶解度，通常把腐植物物质分为三个主要级分：(1) 腐植酸(HA)，它可以溶解于稀的碱溶液中，但是碱萃取液酸化后就沉淀；(2) 富里酸 (FA)，它是留在酸化水溶液中的腐植酸级分，都可溶解于酸和碱中；(3) 用稀碱液和稀酸液都不能萃取出来的腐植质级分，叫做胡敏素。有越来越多的

证明，胡敏素级分在化学结构和性质上与腐植酸相似，它的不溶解性是由于它与无机土壤和水的结构结合得紧密。现有的资料指出，这三个腐植质级分在结构上是彼此相似的，只是在分子量、元素分析和官能团含量上有差别。富里酸级分分子量较低，但单位重量的含氧官能团的含量要比腐植酸和胡敏素级分为高。分级方法是研究者自行选用的，但级分的化学组成是复杂的，不过，这种分类法还是为大多数人所接受了。进行这些级分的作为进一步研究的起始物料比用未分级混合的腐植物质一般要更合适一些。

所有腐植质级分所共有的重要特征是：有抵抗微生物的降解的能力；有同金属离子和水合氧化物形成稳定的水溶性和水不溶性的盐类以及络合物的能力；有与粘土矿物以及人们加入的有机化合物（这些有机物能够造成有毒的污染）相互作用的能力。因此，在土壤及水中的腐植物质同无机和有机化合物的反应，以及其产物的性质，涉及到有关环境保护的问题，这是相当有兴趣的。

三、分 布

斯旺森（Swanson）和帕拉凯斯（Palacas）^[2]观察了在土壤表面和次表面层、在沼泽沉积物中和它的下面、在海湾或小港旁沙滩上砂粒之中的腐植物质的聚积情况。通常在呈茶色水流附近、地下水渗漏处附近、微呈碱性的含盐水中均有有机物沉积。他们认为，腐植物料是从腐烂的植物体浸沥而来，或者由地表的腐植质浸沥而来，同时以溶解或呈胶体分散状态从地表面和次表面的水中转移到次表面层的砂层或微碱性的含盐的水中。腐植物质的凝集或沉淀是由于不同的物理-化学机理所引起的。虽然腐植物质的地球化学作用是

复杂的，且迄今尚未弄清楚，但腐植物质可能是煤、黑页岩和其他含碳沉积岩中重要组成部分，特别是海洋环境沉积物中的重要组分^[2]。

四、合 成

关于腐植物质形成方式有许多推测，费尔贝克 (Felbeck)^[3]列举了关于它们合成的四种假说：(1)植物转化学说；(2)化学聚合假说；(3)细胞自溶假说；(4)微生物合成假说。

植物转化假说认为，腐植物质是由植物中耐微生物侵蚀的组织（特别是木质化了的组织）仅在土壤表层转化而形成的。原来植物的性质严重影响到后来形成的腐植物质的性质，较高分子量的腐植酸和胡敏素级分代表腐植化过程的第一阶段，这些物质再受微生物的降解而形成富里酸，最后变成 CO_2 和 H_2O 。

化学聚合假说认为，植物受微生物降解形成的小分子，作为微生物的碳源和能量来源。于是微生物再将其进一步合成为例如酚类和氨基酸等产物，这些产物分泌在周围环境中，在这里发生化学氧化和聚合作用而形成腐植物质。在这种情况下，原来植物物料对形成的腐植物质的类别没有什么影响。

细胞组织自溶假说认为，腐植物质是植物和微生物细胞组织死亡后自溶的产物。所形成的物质是不均匀的，这是由于它们是细胞组织碎片（如糖类、氨基酸、酚类和其它芳香化合物）的随机缩合和自由基聚合所形成的。自由基是借助于自溶酶而产生的。

微生物合成假说认为，微生物以植物组织作为其碳源和

能量来源，在细胞组织内部可以分解成分子量的类似腐植质的物质，当微生物死亡以后，这些物质遗留在土壤中，而细胞则溶解。所以，高分子量的化合物代表腐植化的第一阶段，继之以细胞外微生物降解而形成腐植酸和富里酸，最终生成 CO_2 及水。

现在，还很难说这四种假说中那一种更好一些，述及的所有这四种过程可能同时发生而导致腐植物质的形成。

五、用 途

最后，让我们考虑腐植物质的可能的用途。很早以前大家就已知道，腐植物质由于改善了土壤的物理性质（如团粒结构、透气情况、排水性质以及水和养分的运动情况）而提高了土壤的肥力^[4]，于是造成了适合于植物生长的环境以及营养元素（特别是微量元素）的易于传递和有效利用。因此，腐植物质可用作土壤改良剂、稳定剂和肥料。腐植物质对于细胞分裂和细胞的伸长方面同样具有很好的生理效应^[5]，可以作为土壤中硝化作用的抑制剂^[6]；在工业上，它们可用作石油钻井泥浆调整剂、锅炉除垢剂、颜料增充剂和乳化剂^[6]。腐植物质的优良的吸附性质、它和金属形成稳定络合物的能力，这些都是它将来最可能利用的前景。

参 考 文 献

1. M.M. Kononova, *Soil Organic Matter*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, 1966, pp. 13-45.
2. V.E. Swanson and J.G. Palacas, US Geological Survey, *Bulletin 1214-B*, 1965, pp. B1-B27.
3. G.T. Felbeck, Jr., in *Soil Biochemistry*, Vol. 2 (A.D. McLaren and J. Skujins, eds.), Marcel Dekker, New York, 1971, pp. 55-56.

4. H. Deuel, P. Dubach, N.C. Mehta, and R. Bach, Schweiz. Z. Hydrologie, 22, 112 (1960).
5. P. Poapst and M. Schnitzer, Soil Biol. Biochem., 3, 215 (1971).
6. C. Steelink, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 7, (H. Mark, ed) John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967, p. 530.

第二章 腐植物质的萃取、分级和提纯

一、引言

从土壤和沉积物中萃取腐植物质是研究工作者遇到的第一个问题。实际上，理想的萃取剂是能把所有的腐植物料都分离出来，而且不改变其物理和化学性质。研究合适的萃取剂，在过去和现在都是十分首要的任务。萃取之后，通常是对腐植物料进行分级和提纯。最近十年来，在这个领域里已经发展了许多有趣和有用的方法。

二、萃 取

试验了许多萃取剂，稀的氢氧化钠水溶液仍然是最常用的、能够定量地从土壤和沉积物中萃取出腐植物质的有效药剂。由于萃取得到的物质有了变化，碱溶液的使用受到了批评^[1-8]。因为，有一些证明，在碱萃取的条件下，腐植组分和空气接触会发生自动氧化，当溶液的碱度增加时，摄取氧和放出二氧化碳的量增加^[2,9]。添加氯化亚锡可以减轻萃取腐植物料时的自动氧化反应^[4,10]。如在空气密闭瓶中萃取时，氯化亚锡吸收萃取剂中及悬浮液上面空间中的氧。反对用氯化亚锡的主要原因，是它很难从萃取出的腐植物料中分离出来，而且它还会还原腐植酸和富里酸中的醌基。另外的办法是通入惰性气体（如氮）可以将土壤—碱系统中的氧置换出来，容器充满了氮气并保持气密。近年来，有些实验室

从土壤和沉积物中萃取腐植物质时,已经采用了后面的方法。

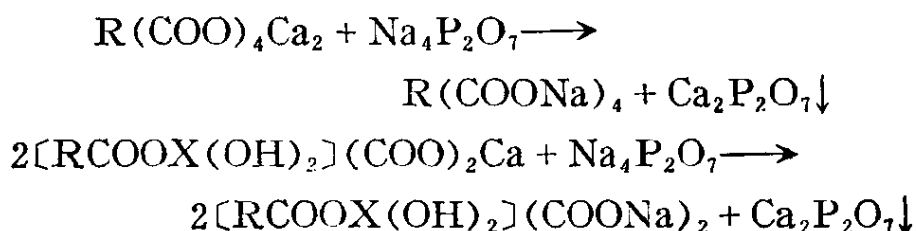
有些作者指出,碱萃取物并没有改变腐植物料的性质,用0.5% NaOH萃取的腐植酸和用1% NaF 萃取的腐植酸的光谱吸收特征没有差别^[11,12]。同样,赖达莱夫斯卡娅(Рыдалевская)和斯科罗霍德(Скороход)^[13]用1% NaF 和0.4% NaOH 从不同土壤和泥炭中萃取出的腐植酸的元素组成和羧基含量,也没有发现什么本质的差别。史密斯(Smith)和洛里默(Lorimer)^[14]指出,稀焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)溶液萃取泥炭土中腐植酸和用稀 NaOH萃取的腐植酸完全相似。福赛思(Forsyth)^[15]发现用稀 NaOH 萃取的富里酸和用水萃取的富里酸性质一样。斯尼茨尔和斯金纳(Skinner)^[16]考察了用0.5N NaOH在氮气下和用 0.1N HCl从灰壤Bh层中萃取的富里酸。在提纯后,每个样品用元素分析、官能团分析、红外光谱以及凝胶过滤进行鉴定,发现二者的元素组成很相近,含氧官能团的数量级也是相同的。进一步对这两个样品作了红外光谱及葡聚糖凝胶分级,其行为也是几乎一样的。从这些研究中,他们得出结论:有些工作者所说的土壤腐植化合物为碱萃取的破坏效应有些夸大了。

腐植物料萃取收率和 NaOH溶液的浓度有关系。波诺马里娃(Пономарева)和普洛特尼科娃(Плотникова)^[17]发现,0.1N NaOH对不同土壤中腐植物质的萃取最有效。莱维斯克(Levesque)和斯尼茨尔^[18]指出,用 0.1N 和 0.15 N NaOH溶液萃取灰壤 Bh层的腐植酸的 C/N 比值最高,但是这样得到的腐植酸,其灰分也最高。这些工作者发现要得到低灰分的腐植物料,采用 0.4N 和 0.5N NaOH 溶液萃取最适宜。

含大量可交换钙和其它碱类或 CaCO_3 的土壤,萃取以前

必须用稀无机酸 (HCl或H₂SO₄) 脱钙。这种预处理可以使土壤用碱萃取腐植物料时萃取得更加完全。用稀无机酸预处理土壤时要当心,因为有些腐植物料会损失掉。所以,在用冷的稀HCl处理苏联灰壤Bh层时造成大量FA的溶失^[19]。另一方面,黑钙土或森林土壤用冷的稀HCl处理时,萃取出来的东西又非常少。斯尼茨尔和赖特 (Wright)^[20]曾用0.5% (体积) HCl, HF和HCl—HF混合物的水溶液萃取灰化土中的腐植物料,它们只能从A₀层土壤中萃取出2%的碳,但从Bh层中则可萃取高达96%的碳。土壤用稀酸处理时,溶解同腐植物质结合的金属离子、水合氧化物和硅酸盐矿物的水合物,并导致腐植物料 (特别是FA) 的溶失增加^[4, 21-23]。乔德希里 (Choudhri) 和史蒂文森 (Stevenson)^[4]发现,用0.25N HF和0.1N HCl反复处理土壤,可以萃取出总氮中的10~18%,而如果只用0.1N HCl处理,则仅能萃取出总氮中的1~3%,在该研究中,溶液对氮的萃取能力是作为萃取有机物质能力的指标。

无机酸或有机酸的中性盐曾被用来萃取腐植物质,但收率通常很低。无机酸或有机酸的中性盐在从土壤中萃取腐植物质时的作用,取决于其阴离子与土壤中同腐植物料结合的钙、铁、铝及其它多价阳离子之间相互作用以形成不溶的沉淀或者可溶的金属络合物的能力,并且取决于萃取剂的阳离子反应形成腐植物料的可溶性盐的能力。例如,同焦磷酸钠 (Na₄P₂O₇) 的反应,可以表示如下^[24]:



式中 $X = \text{Fe}$ 或 Al 。用 $0.1\text{M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液从泥炭土中萃取腐植物质时,不管这些物料是以游离状态或者以钙、铁和铝的腐植酸盐形式存在^[19]。布雷姆纳 (Bremner) 和利斯 (Lees)^[1]比较了一系列有机和无机盐类的中性水溶液的萃取能力,发现 $0.1\text{M Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液在 $\text{pH}=7$ 时是最有效的萃取剂。大家知道,焦磷酸钠溶液萃取腐植物料不如稀的 NaOH 有效。尽管如此,近年来,此法已在不同实验室中广泛应用了^[24-29]。采用 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液排除了在用稀 NaOH 萃取土壤中腐植物料时需要的冗长的土壤脱钙过程。按照阿历克山德鲁娃 (Александрова)^[24]的意见,焦磷酸钠溶液不仅萃取腐植物质,而且也萃取有机矿物络合物。当试验腐植酸钙盐、铝盐和铁盐以及不同水化程度的倍半氧化物凝胶时, $0.1\text{N Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液完全溶解这些腐植质盐类,并不破坏非硅酸盐形式的倍半氧化物。此试剂不能从形成土壤母体物质中萃取铝和铁。科诺诺娃^[19]指出,为了萃取铁—腐植质和铝—腐植质的络合物,焦磷酸钠溶液的 pH 值要调整到7,但收率常常是低的。溶液的 pH 值高时,焦磷酸钠溶液的萃取效率有提高,曾建议在 pH 值为9时萃取^[4]。用焦磷酸钠溶液萃取腐植物料,当温度增高时,萃取率提高^[30,31];萃取速度和平衡在 $23\sim 93^\circ\text{C}$ 的温度范围内主要取决于温度。

科诺诺娃^[32]最近的论文综述了许多苏联工作者在萃取腐植物料时所广泛应用的某些方法。原来和改进的邱林 (Тюрин) 方法^[33]费时又费工^[32]。科诺诺娃和贝尔契科娃 (Белчикова)^[34]推荐用 $0.1\text{M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0.1\text{N NaOH}$ 混合溶液 (pH 约13),用此混合溶液可以不用费时的脱钙操作。腐植物料的萃取量和邱林方法接近;用混合溶液反复处理,甚至在有一定数量的可交换钙或碳酸盐存在的情况下,

对萃取收率的影响也不大^[32]。由于此法简易，在萃取土壤腐植物质时被许多其他实验室所采用^[35-38]。

曾进行了用不同试剂对腐植物质作连续萃取的某些尝试^[7,14,39,40]。费尔贝克^[41]最近的报告中建议按以下次序连续萃取：(1) 苯-甲醇，(2) 0.1N HCl溶液，(3) 0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液，(4) 6N HCl溶液，在90℃，(5) 氯仿-甲醇(5:1体积比)及(6) 0.5N NaOH溶液。他指出，用这样一系列溶剂，可以得到一系列级分，每一级分要比单用碱萃取得到的级分均匀一些。

不同试剂从土壤中萃取腐植物质的效果，某些作者^[8,28,42-47]曾进行过比较。斯尼茨尔等^[42]指出，虽然只有稀NaOH溶液可从灰化土Ah层中萃取出有机质的主要一部分，但 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Na_3PO_4 、 Na_2CO_3 、NaOH、HF和EDTA- Na_2 稀溶液可以从Bh层中萃取出大于80%的有机物质。廷斯利(Tinsley)和塞拉姆(Salam)^[44]观察到 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、柠檬酸盐和草酸盐溶液是从土壤中部分萃取腐植物质的良好试剂。波斯纳(Posner)^[47]指出，0.5N NaOH, 0.1M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和0.5N $\text{Na}_2(\text{CO}_3) - \text{NaHCO}_3$ 溶液萃取土壤中腐植酸时，有效性依次降低。

有些工作者用合成阳离子交换树脂来萃取腐植物质^[46,48-51]。根据布雷姆纳^[52]的意见，树脂的萃取能力和它对多价阳离子选择性有关，并按以下次序降低：亚氨二醋酸型(Dowex A-1) > 羧酸型(Amberlite IRC-50) > 磺酸型(Dowex 50)。莱维斯克和斯尼茨尔^[49]用Na型和H型的Dowex A-1树脂从一些土壤中萃取有机质，他们认为Na型树脂是对金属—有机络合物最合适的萃取剂，但是，如果需要提纯有机质时，宁可用稀NaOH溶液。罗塞尔(Rosell)