

# 下拉秀剖面胡敏素组分特征

张志春<sup>1,2</sup>, 潘根兴<sup>1</sup>, 张晋京<sup>3</sup>, 辛延俊<sup>2</sup>, 陶世银<sup>2</sup>, 袁延得<sup>2</sup>, 王 敏<sup>2</sup>

(1. 南京农业大学 农业资源与生态环境研究所, 南京 210095;

2. 青海省雷电灾害防御中心, 西宁 810001; 3. 吉林农业大学 资源与环境学院, 长春 130118)

**摘 要:**采用腐殖质组成修改法和 Pallo 修改法相结合的方法对下拉秀剖面的胡敏素(HM)进行了分组研究,把铁结合胡敏素(HMi)、黏粒结合胡敏素(HMc)和不溶性胡敏素(HMr)定义为胡敏素组成,同时把 HMi/HMc 和 (HMi+HMc)/HM 作为胡敏素的表征指标,研究了不同层位的胡敏素组成。结果表明:不同层位胡敏素组分含量、HM<sub>i</sub>/HM<sub>c</sub>、(HMi+HMc)/HM、E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>、ΔlgK 各不相同;多数层位 HMr 的含量高,HMr 的最高值和最低值分别出现在剖面的上下两端;(HMi+HMc)/HM 在(0.20±0.05)~(0.60±0.03)的范围内波动,多数层位可溶性胡敏素组分低于不溶性组分;HM<sub>i</sub>/HM<sub>c</sub> 在(5.42±0.34~0.46±0.03)的范围内波动,且幅度大,有 5 个层位>1;除 O 层外,剖面各层位的 E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> 总是表现为 HMc>HMi,但 ΔlgK 的变化情形较为复杂,并不总是表现为 HMc>HMi;现代生草层 HMi、HMc 的结构较其他层位简单。

**关键词:**三江源;沉积剖面;胡敏素组成;光学性质

**中图分类号:**S153.6<sup>+</sup>22

**文献标识码:**A

**文章编号:**1005-3409(2013)03-0295-04

## Features on the Humic Composition in Xialaxiu Profile

ZHANG Zhi-chun<sup>1,2</sup>, PAN Gen-xin<sup>1</sup>, ZHANG Jin-jing<sup>3</sup>, Xin Yan-jun<sup>2</sup>,

TAO Shi-yin<sup>2</sup>, YUAN Yan-de<sup>2</sup>, WANG Min<sup>2</sup>

(1. Institute of Resources, Ecosystem and Environment of Agriculture, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Qinghai Provincial Center for Lightning Disaster Prevention, Xi'ning 810001, China; 3. College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

**Abstract:** HM was divided into iron-linked humin(HMi), clay-linked humin(HMc) and insoluble humin residue(HMr) by humus composition modification method & modified Pallo method, which was defined as humin composition. HMi/HMc and (HMi+HMc)/HM were regarded as the index of humin composition. Results showed that contents of humin fractions, HMi/HMc, (HMi+HMc)/HM, E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> and ΔlgK in different layers were different; the HMr contents in majority of layers are high, HMr to the maximum and minimum values appeared in the profiles of the upper and lower ends; (HMi+HMc)/HM ranged from 0.20±0.05 to 0.60±0.03. soluble HM component was lower than the insoluble fractions in most layers; HMi/HMc fluctuations were within (5.42±0.34)~(0.46±0.03) and those parameters in 5 layers were greater than 1; in addition to the O layer, each layer of the E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> always behaved as HMc>HMi, but ΔlgK situation was more complex, not always behaved as HMc>Hmi; The structure of the HMi & HMc in grass-growing layer was simple compared to other layers.

**Key words:** source area of three river; profile of deposition; humin composition; optical property

土壤胡敏素(Humin, HM)是与矿物紧密结合的腐殖质部分<sup>[1]</sup>,是腐殖物质的重要组成部分,也是腐殖物质稳定组分的主体,在碳截获、养分保持、土壤结

构保持、生物地球化学循环方面发挥着重要作用。随着腐殖物质研究的深入开展,土壤 HM 被定义为“在任何 pH 值条件下的水溶液中不溶的腐殖物质组

分”<sup>[2-4]</sup>的腐殖质独立组分来进行研究。长期以来,由于 HM 的难溶性、复杂性和一定程度的惰性,相比于对土壤腐殖物质的其他组分,对 HM 的研究相对较浅成为,成为土壤学、生物地球化学、环境科学需要认真对待的重要科学问题。一系列 HM 分离纯化技术的发明,为深入研究 HM 提供了可能。基于 HM 与土壤矿物之间的相互联结主要依靠氢键和共价键来实现,分离纯化 HM 的关键所在是提取溶剂能够有效地破坏这种键合作用<sup>[5]</sup>的理论认识,HCl-HF 法、酸化二甲亚砜(DMSO)法、甲基异丁基甲酮(MIBK)法、比重液超声波结合碱液法、Pallo 法相继被提出并应用于研究当中。与其他方法相比,Pallo 法以 HM 之所以失去溶解性的根本原因是由于它和铁铝化合物、黏粒矿物等无机组分牢固结合造成<sup>[6]</sup>的认识为依据,能够将 HM 进一步分为铁结合胡敏素(HMi)、黏粒结合胡敏素(HMc)、继承性胡敏素(IH)和高发育度胡敏素(DH)等组分,其分组依据更为详细、科学,受到了国内众多研究者的重视。同时也意味着,HM 亦有其自身的组分。即便如此,目前已有对 HM 的研究多限于与植物生长有关的土壤表层部分,为了了解探索埋藏条件下和长时间条件下 HM 的环境行为,有必要对具有一定深度和沉积层次的土壤剖面进行研究。本文采用腐殖质组成修改法和 Pallo 修改法相结合的方法对下拉秀剖面的 HM 组分进行分组、分离和定义,将 HMi、HMc 和不溶性胡敏素(HMr)作为 HM 的组分,探究不同层位 HM 组分的数量特征及其相互间的比例关系,为研究长期埋藏条件下的土壤 HM 及其相关科学问题提供一些资料。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试样品

供试土壤样品为采自于青藏高原“三江源”腹地的下拉秀剖面埋藏深浅不一、色调各异的各层位土壤。剖面基本情况和各层位定义详见文献<sup>[7]</sup>。

### 1.2 分析方法

按腐殖质组成修改法和 Pallo 修改法相结合的方法定义、分离、提取腐殖质组分和 HM 各组分<sup>[8-9]</sup>;用重铬酸钾容量法测定 HMi、HMc、HMr 等组分的碳和土壤总有机碳(TOC);用 721N 型分光光度计在波长 400,465,600 nm 和 665 nm 处分别测定 HMi、HMc 的吸光值,计算 E4/E6 和色调系数( $\Delta\lg K$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 剖面各层位的腐殖化程度分析

不同层位 TOC 含量的差异性显著,此外,腐殖

化程度亦表现出了较大的差异,PQ 值在  $(0.13 \pm 0.00) \sim (0.73 \pm 0.01)$  之间变动(图 1),并随着剖面深度的增加呈下降趋势。其中 J(95—105 cm)层及 L 层以下各层(深度为 111—182 cm)共 6 层占剖面总深度 44.5%的部分  $PQ < 0.5$ ,腐殖质组份中 HA 的含量较 FA 少,腐殖化程度较低。在 0—95 cm 深度范围内和 K(105—111 cm)层 PQ 虽然有波动,但  $PQ > 0.5$  是其基本特征,腐殖质组份中 HA 含量较 FA 多,腐殖化程度较高。各层位中,PQ 的最大值出现在现代生草层以下的 B(25—45)层,最小值出现在剖面的底部。现代生草层的 PQ 仅为  $(0.56 \pm 0.00)$ ,虽然在剖面各层位中属于腐殖化程度较高的层位,但却不是腐殖化程度最高的部分。

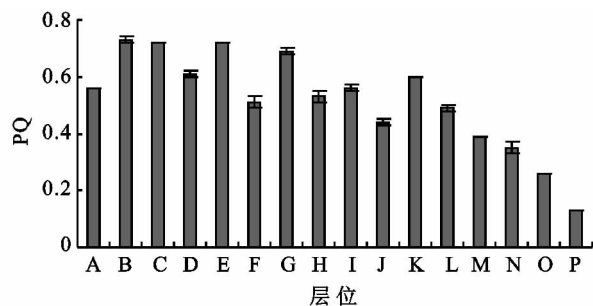


图1 不同层位的 PQ

各层位当中,仅 J(95—105 cm)层和 N(141—147 cm)层总厚度为 16 cm 的部分  $HE/HM < 1$ ,其余部分虽然  $HE/HM > 1$ ,但也只有 E(63—67 cm)、F(67—77 cm)和 H(83—91 cm)的 22 cm  $> 2$ ,有 11 个层位总深度占 79.1%的部分在 1~1.5 相对小的范围的波动(图 2)。TOC 含量次高  $[(56.70 \pm 1.85) \text{ g/kg}]$  的 H 层,HE/HM 高达  $(3.89 \pm 0.06)$ ,是 TOC 含量最高  $[(67.67 \pm 1.46) \text{ g/kg}]$  层位 A 层的 2.84 倍。现代生草层 A 层的 HE/HM 与李凯等<sup>[8]</sup>研究中的草甸土相当。总体而言,剖面总深 90% 以上的部分 HM 含量小于 HE 是其基本特征。

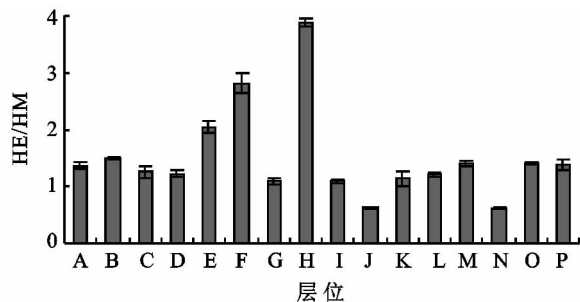


图2 不同层位的 HE/HM

各层位当中,HA/HM  $> 1$  的是 B、E、F 和 H 层,其中以 H 层为最高,达  $(2.11 \pm 0.00)$ ,HA 的量远高于 HM,表现的较为特别;HA/HM  $< 0.5$  的是 J、O

(147—164)和 P(164—182)层,其中以 P 层为最低( $0.17 \pm 0.01$ )(图 3)。

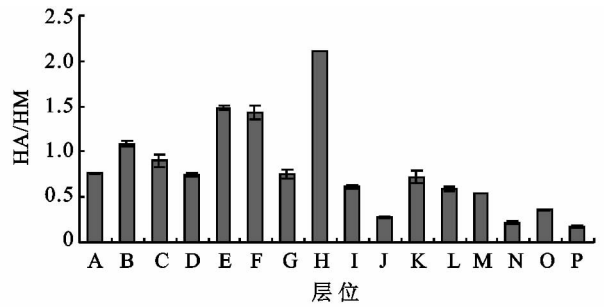


图3 不同层位的 HA/HM

## 2.2 HM 各组分数量分析

HM 组成中多数层位不溶性组分高于可溶性组分(图 4、图 5),只有占剖面总深 20%的 E、F、G(77—83)和 N 层除外;在各层位中 HMr 绝对含量和与 TOC 相比获得的相对含量,均高于 HMi、HMc,其中 HMr 绝对含量的最高值( $17.99 \pm 0.42$  g/kg)出现在 A 层,最低值( $1.03 \pm 0.4$  g/kg)出现在 P 层,亦即最高值、最低值分别出现在剖面的表层和底层,相对含量的最高值( $41.33 \pm 2.16\%$ )、最低值( $10.22 \pm 1.88\%$ )却分别出现在 J 层和 F 层;而 HMi 和 HMc 的绝对含量和相对含量变化无规律,但较为一致地在 D、F、M、N 和 P 层表现为 HMc 较 HMi 低;HMi 绝对含量的最高值( $3.87 \pm 0.07$  g/kg)、HMc 绝对含量的最高值( $5.99 \pm 0.02$  g/kg)与 HMi 绝对含量的最高低( $0.20 \pm 0.04$  g/kg)、HMc 绝对含量的最低值( $0.05 \pm 0.02$  g/kg)分别出现在 A 层和 P 层,与 HMr 的情形一致;就 HMi、HMc 的相对含量而言,HMi 的最高值( $17.49\% \pm 0.24\%$ )、最低值( $3.90 \pm 0.16\%$ )分别出现在 N 层和 H 层,HMc 的最高值( $14.86\% \pm 0.65\%$ )、最低值( $1.50\% \pm 0.00\%$ )却又分别出现在 N 层和 M 层。综上,不同层位 HM 同一组分相对含量差异较大,不同层位 HM 的组成差异较大,随着埋藏深度的增加 HMi、HMc 的相对含量具有波动上升的趋势,HMr 的相对含量波动幅度更大且随埋深上行的趋势不明显。现代生草层无论是 HMi、HMc 还是 HMr 的相对含量既不是最高的也不是最低的,仅在各层位平均值附近徘徊。

(HMi+HMc)/HM 在( $0.20 \pm 0.05$ )~( $0.60 \pm 0.03$ )的范围内波动(图 6),其中 $>0.50$ 的层位连续出现在 E、F、G 和较下部的 N 层,最大值出现在 F 层, $\leq 0.30$ 的为 D、I、M 和 P 层,最小值出现在底部的 P 层( $0.2 \pm 0.05$ )。表明胡敏素可溶性组分大于不溶性组分的厚度只有 26 cm,说明超过剖面深度

85%的部分,胡敏素以 HMr 的形式存在。此外,(HMi+HMc)/HM 还表现出自上而下以 A 层为起点,以 C、F、K、N 4 个层位为峰值,以 D、I、M 3 个层位为谷底,以 P 层为终点的 4 个旋回的总体格局。

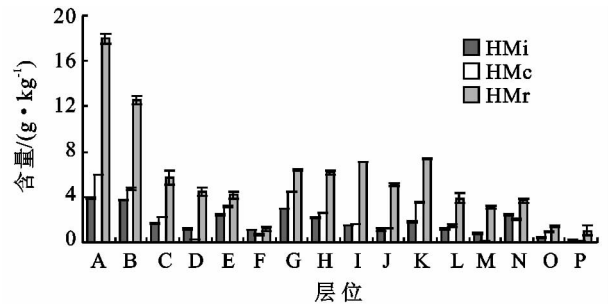


图4 不同层位 HM 各组分的绝对含量

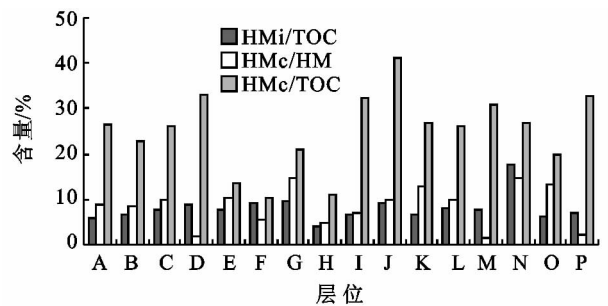


图5 不同层位 HM 各组分的相对含量

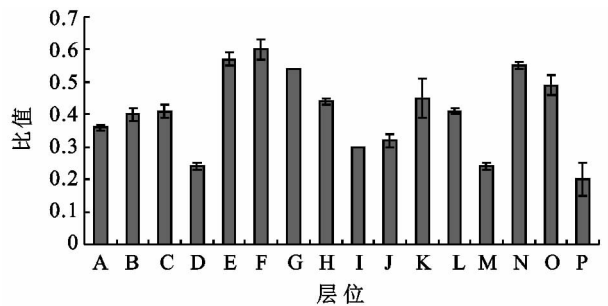


图6 不同层位的 (HMi+HMc)/HM

HMi/HMc 的波动幅度大,最大值( $5.42 \pm 0.34$ )出现在 M 层,最小值( $0.46 \pm 0.03$ )出现在 O 层,前者是后者的 10 余倍(图 7)。HMi/HMc $>1$  的层位是 D、F、M、N 和 P 层,其中 D、M 和 P 层 $>4$ ,HMi/HMc $<0.5$  的仅有一层,其余 10 个层位占剖面深度 58.2%的部分在 0.5~1 的范围内小幅波动,呈现出大幅波动套小幅波动的格局。3 个高峰值除 D 层外,M、P 层的出现与 pH 值相对高值的出现表现出一致性,但 pH 值最高(8.13)的 P 层却并不是 HMi/HMc 最高的层位。关于“OH<sup>-1</sup>对有机态结合铁和有机态结合铝的浸提力较强,腐殖质的结合态与土壤酸碱度有关,酸性土壤盐基饱和度低,铁铝氧化物是主要的胶结物质,pH 值较高的土壤,胶结物质中铁铝氧化物所占的比例相对较低”<sup>[10]</sup>的认识似乎并不能全部解释这种现象。

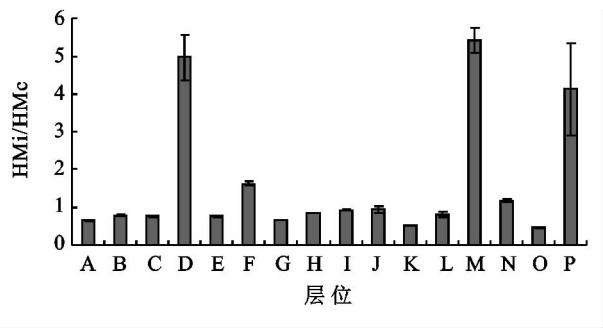


图 7 不同层位的 HM<sub>i</sub>/HM<sub>c</sub>

2.3 可溶性 HM 组分的光学性质分析

除 O 层位(本层位 HM<sub>i</sub>、HM<sub>c</sub> 的 E4/E6 分别为 4.09 和 4.08,二者相当)外,其余各层位的 E4/E6 都表现为 HM<sub>c</sub>>HM<sub>i</sub>(图 8),据此判断, HM<sub>i</sub> 的分子结构比 HM<sub>c</sub> 的分子结构复杂,但 ΔlgK 所表现的情况(图 9)与此不同,分别在 A, B, D, E, F, H, I, K, L 和 O 位出现了 HM<sub>c</sub><HM<sub>i</sub> 的情形。出现这一情形的层位多达 10 层,厚度占剖面总厚度的 62.5%,同时还应指出的是,在出现此种情形的许多层位中 HM<sub>c</sub> 和 HM<sub>i</sub> 二者的 ΔlgK 的值比较接近。综合 E4/E6、ΔlgK 两个指标的情况看,除个别层位外, HM<sub>i</sub>、HM<sub>c</sub> 分子结构的复杂程度相当,或者 HM<sub>c</sub> 的结构在剖面一定厚度范围内较 HM<sub>i</sub> 的结构相对稍显简单,不能完全断言 HM<sub>i</sub> 和 HM<sub>c</sub> 谁比谁结构复杂或简单,这与 宾森等<sup>[11]</sup>的研究结果不一致。此外, HM<sub>i</sub> 和 HM<sub>c</sub> 的结构在 A 层最为简单, HM<sub>i</sub> 的结构在 P 层最为复杂, M 层的 HM<sub>c</sub> 可能为除 A 层以外的各层位简单。

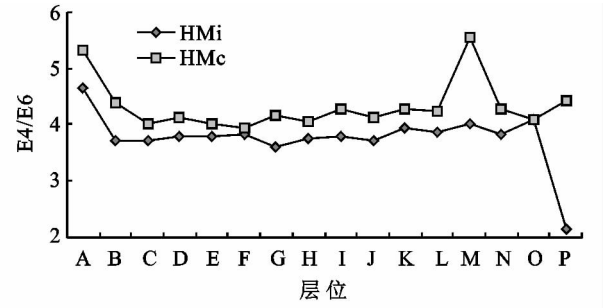


图 8 不同层位可溶性 HM 组分

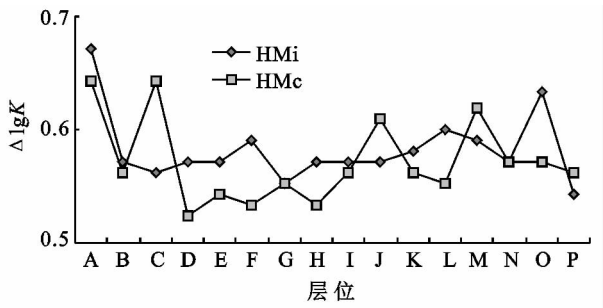


图 9 不同层位可溶性 HM 组分的 ΔlgK

3 讨论

短期(360 d 以内)内,在严格控制温度、湿度的条件下,加入玉米秸秆培养后对 HM 的研究表明,相对低温(<25℃)有利于 HM 的积累,过高(淹水条件下)或过低(<田间持水量的 30%)的含水量均不利于 HM 的积累;温度变化对 (HM<sub>i</sub>+HM<sub>c</sub>)/HM 的影响不明显,但 HM<sub>i</sub>、HM<sub>c</sub> 的分子结构有随温度升高复杂化的趋势;过低的水分不利于 HM<sub>i</sub>、HM<sub>c</sub> 和 HM<sub>r</sub> 的积累,但有利于 HM<sub>i</sub> 缩合度的增加和分子结构的复杂化;增大土壤含水量, HM<sub>c</sub> 的缩合程度增加,有利于其分子结构的复杂化<sup>[12]</sup>。此类在严格控制的条件下获得的研究成果能否直接应用于沉积土壤 HM 研究,有待商榷。如果可以直接应用,是不是意味着下拉秀剖面所在地剖面的形成存续以来温度和水分等环境要素变化的幅度比较大,而且 A 层 HM<sub>i</sub>、HM<sub>c</sub> 的分子结构相对于较深层位简单的情形不仅是因为温度、水分等环境因素的变化所致,更可能是由于时间作用相对其他层位短,老化程度不够所致。诸如此类的问题,亟待在今后的研究工作中予以回答。当然,动辄数十度温差、百分之几十水分的波动这样剧烈的环境因素变化,以及所添加的有机物料为 C4 植物的秸秆与自然环境的变化和青藏高原主要以 C3 植物为主的现实差距,极大地限制了此类研究成果在沉积剖面 HM 研究中的应用也是不争的事实。本文仅就下拉秀剖面 HM 研究获得的这一小部分成果报道出来,期望能够引起同仁们的关注,并在各自的领域内开展对青藏高原有机碳相关问题的研究,回答在青藏高原生态建设、环境保护、固碳增汇等方面提出的问题,解答实践活动中遇到的难题。

4 结论

(1) 不同层位的 HM 组成(以 C 计)不同, HM<sub>r</sub> 含量最高,其绝对含量和相对含量分别为 (1.03±0.40)~(17.99±0.42) g/kg 和 (10.22±1.88)%~(41.33±2.16)%。HM<sub>i</sub> 与 HM<sub>c</sub> 的变化无明显规律,其绝对含量 HM<sub>i</sub> 在 (0.20±0.04)~(3.87±0.07) g/kg 之间、HM<sub>c</sub> 在 (0.24±0.02)~(5.99±0.02) g/kg 之间波动,相对含量 HM<sub>i</sub> 在 93.90±0.16%~(17.49±0.24)% 之间、HM<sub>c</sub> 在 (1.50±0.00)%~(14.86±0.65)% 之间变动。现代生草层 A 层的 HM 含量在剖面各层位中为最高,底层的 P 层位 HM 含量最低。

## 5 结论

(1) 不稳定类和稳定类分布具有相似性,不稳定类出现频率高的区域,稳定类出现频率亦高,均以秦岭腹地中西部 and 关中盆地中西部为最高,中心在武功,表明该区域白天大气垂直扩散能力较强,夜间较弱,其中关中盆地中部为该区域白天扩散主要辐散区和夜间辐合区;其次是渭北及陕北黄土高原区;宝鸡西南部的凤县和太白,汉中市以外区域及安康西南部的宁陕、汉阴、石泉、紫阳、安康城区、岚皋和镇坪出现的频率较低,中心在凤县和镇巴,表明该区域白天大气垂直扩散能力较弱,夜间较强,其中汉中市为该地区白天扩散辐散区和夜间辐合区;中性类明显以宝鸡西南部秦岭山区的凤县、太白,陕南汉中和安康西南部出现频率为最高,关中盆地中西部和渭北东部最少,次少区域在黄土高原,其余区域相差不大,与各地区气候特征相一致。

(2) 稳定类冬季出现频率最高,秋季次之,夏季最低;不稳定类夏季出现频率最高,春季次之,冬季最低;中性类秋季出现频率最高,夏季次之,冬、春季最少。这也是冬季污染严重的主要原因之一。

### 参考文献:

- [1] 张孟,林琳,张子宜. 长春市空气质量污染特征分析与防治对策[J]. 气象与环境学报,2009,25(3):57-61.
- [2] 冯建军,沈家芬,梁任重,等. 广州市 PM10 与气象要素

(上接第 298 页)

(2) 不同层位的  $HM_i/HM_c$  和  $(HM_i + HM_c)/HM$  表现各异。 $HM_i/HM_c$  多数层位  $< 1$ ,并集中在 1 附近,A 层仅为  $(0.65 \pm 0.02)$ ,但 D、M、P 层却都超过了 4; $(HM_i + HM_c)/HM > 0.5$  的共有 4 层,其中 3 层为顺序连续的 3 个层位;A 层的  $(HM_i + HM_c)/HM$  仅为  $(0.36 \pm 0.01)$ ,表明现代生草层 HM 不溶性组分含量比可溶性组分高。

(3) A 层  $HM_i$ 、 $HM_c$  的结构最为简单, $HM_i$  的结构在 P 层最为复杂, $HM_c$  在 M 层可能较除 A 层以外的各层简单。

### 参考文献:

- [1] 熊毅. 土壤胶体[M]. 北京:科学出版社,1985.
- [2] Rice J A. Humins[J]. Soil Science,2001,166(11):848-857.
- [3] Rice J A, Mac C P. A model of humin[J]. Environ. Sci. Technol.,1990,24(12):1875-1877.
- [4] Preston C M, Newmen R H. Demonstration of spatial

的关系分析[J]. 中国环境监测,2009,25(1):78-82.

- [3] 张德华,李晓忠,侯祺棕. 城市大气稳定度分级模型的研究[J]. 武汉理工大学学报,2011,23(1):63-66.
- [4] 杨静,李霞,李秦,等. 乌鲁木齐近 30a 大气稳定度和混合层高度变化特征及与空气污染的关系[J]. 干旱区地理,2011,34(5):747-752.
- [5] 孟庆珍,林安民. 重庆近 11 年大气混合层厚度研究[J]. 重庆环境科学,1994,16(4):12-16.
- [6] 廖国莲. 大气混合层厚度的计算方法及影响因子[J]. 中山大学研究生学刊:自然科学医学版,2005,26(4):66-73.
- [7] 杨勇杰,谈建国,郑友飞,等. 上海市近 15a 大气稳定度和混合层厚度的研究[J]. 气象科学,2006,26(5):536-541.
- [8] 蔡新玲,吴素良,王繁强,等. 西安市近 10 年大气稳定度和边界层厚度特征[J]. 气象科技,2007,35(6):814-817.
- [9] 叶堤,王飞,陈德蓉. 重庆市多年大气混合层厚度变化特征及其对空气质量的影响分析[J]. 气象与环境学报,2008,24(4):41-44.
- [10] 程水源,张宝宁,白天雄,等. 北京地区大气混合层高度的研究及气象特征[J]. 气象科学丛刊,1992,13(4):46-52.
- [11] 陆雍森. 环境评价[M]. 2 版. 上海:同济大学出版社,2002.
- [12] 刘强. 大气污染物扩散中稳定度判定方法概述[J]. 干旱气象,2011,29(3):355-361.
- [13] 陆雍森. 环境评价[M]. 上海:同济大学出版社,1999,236-237.
- [14] 胡毅,李萍,杨建功,等. 应用气象学[M]. 北京:气象出版社,2005.

heterogeneity in the Organic matter of de-ashed humin samples by Solid-state  $^{13}C$  CPMAS NMR[J]. Can. J. Soil Sci.,1992,72(1):13-19.

- [5] 梁重山,党志. 土壤有机质提取方法的研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报,2001,20(1):58-61.
- [6] Stevenson F J. 腐殖质化学[M]. 夏荣基,译. 北京:北京农业大学出版社,1994:278-279.
- [7] 张志春,张晋京,潘根兴,等. 下拉秀剖面有机碳赋存特征[J]. 水土保持学报,2012,26(3):174-179.
- [8] 李凯,窦森. 不同类型土壤胡敏素组成的研究[J]. 水土保持学报,2008,22(3):116-119,157.
- [9] 窦森. 土壤有机质[M]. 北京:科学出版社,2010.
- [10] 徐建民,袁可能. 土壤有机矿物质复合体研究:Ⅶ. 土壤结合态腐殖质的形成特点及其结合特征[J]. 土壤学报,1995,32(2):151-158.
- [11] 窦森,肖彦春,张晋京. 土壤胡敏素各组分数量及其结构特征初步研究[J]. 土壤学报,2006,43(6):934-940.
- [12] 侯淑艳. 土壤添加有机物料后温度和水分对胡敏素形成转化和结构性质的影响[D]. 长春:吉林农业大学,2007.