

专题16: 关键带生物地球化学过程与物质迁移

金属离子与土壤胡敏酸相互作用的电位滴定-紫外
可见光光谱-荧光光谱联用研究汤海明^{1,2}, 吴森森^{1,2}, 肖佩文^{1,2}, 肖保华^{1*}

1. 中国科学院 地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 10049

土壤有机质是土壤中动植物残体和微生物代谢产物等经过一系列生物化学和物理过程所形成的结构和成分复杂的生物有机化合物的复杂混合物。土壤腐殖质是土壤有机质的主要组分, 按照溶解性的差异, 土壤腐殖质通常被分为三类: (1)富里酸(Fulvic Acid, FA), 既可溶于酸性水溶液也可溶于碱性水溶液; (2)胡敏酸(Humic acid, HA), 能溶于碱性水溶液但不溶于酸性水溶液; (3)胡敏素(Humin), 既不溶于酸性水溶液也不溶于碱性水溶液(Stevenson, 1994)。大量研究表明, 土壤腐殖质的物理化学特性、生物可利用性及其在环境中的演化与迁移等行为均与土壤本身的环境条件密切相关, 其中土壤中的高价金属离子对土壤腐殖质环境行为的影响尤为显著。例如, 铁铝氧化物普遍被认为是土壤腐殖质的主要吸附介质, 腐殖质的重要组成腐殖酸可能与金属离子(如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{4+} 和 Ca^{2+} 等等)形成络合物或螯合物, 增强土壤腐殖质在环境中的稳定性, 从而影响区域生态环境和全球碳循环等(Sollins et al., 1996)。然而, 关于金属离子与土壤腐殖质相互作用的定量研究还鲜有报道。

本文以喀斯特地区的特征性土壤石灰土为研究对象, 分离提取了土壤胡敏酸组分, 在实验室中对钙离子于土壤胡敏酸的相互作用进行了模拟实验研究。前人对石灰土的研究发现, 石灰土的有机质含量普遍要明显高于其他土壤类型, 且有机质的活性则相对较低, 石灰土中高浓度 Ca^{2+} 的存在对其有机质的演化和迁移有显著影响(邸欣月等, 2015)。然而, 对于这一过程的理化参数和内在机理的认识尚不清晰。石灰土有机质的研究发现还石灰土腐殖质中胡敏酸与富里酸组分的平均表观分子量相对较大, 多集中于高分子量范围, 并且石灰土胡敏酸的组成结构也于其他组成存在显著差异(马连刚等, 2016)。结合文献调研, 我们认为石灰土及石灰土胡敏酸的特性主要受到以下两个机制的控制: (1) Ca^{2+} 能够与土壤胡敏酸发生络合反应, 使胡敏酸分子结构及化学性质发生显著变化, 导致石灰土中胡敏酸不易被降解利用。(2)石灰土中普遍存在碳酸盐岩碎屑或次生碳酸盐颗粒, 在干湿交替的气候条件下, 土壤碳酸盐矿物发生反复的溶解和沉淀反应, 导致其对土壤胡敏酸分子的覆盖和包裹, 使得土壤胡敏酸与外界环境隔离, 进而无法被土壤微生物所降解利用。然而, 两种机制中谁是导致喀斯特地区石灰土胡敏酸特性差异的主导因素仍无定论。本文研究重点关注 Ca^{2+} 与 HA 的相互作用, 定量研究 Ca^{2+} 与石灰土胡敏酸的反应, 探究不同浓度 Ca^{2+} 对土壤胡敏酸分子组成、结构和化学性质的影响。

为了达到研究目的, 本文开展了自动电位滴定仪(Mettler Toledo T50)、紫外可见光光谱仪(Agilent Cary300 UV-Vis)和分子荧光光谱仪(Hitachi F-4500)的联用实验, 在同一个实验体系内实现了 Ca^{2+} 可控定量加入, Ca^{2+} 与胡敏酸结合参数测定, 以及反应作用过程中胡敏酸分

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(批准号: 41773147; 41273149; U1701241)

第一作者: 汤海明(1989-), 男, 博士研究生, 研究方向: 环境科学. E-mail: tanghaiming@mail.gyig.ac.cn

*通讯作者: 肖保华(1970-), 男, 研究员, 研究方向: 环境科学. E-mail: xiaobaohua@mail.gyig.ac.cn

子光谱学特征变化的实时测定,利用三种经典技术成熟稳定的测定与参数评估体系,对土壤胡敏酸与钙离子结合过程进行了定性与定量分析。通过实验我们获得以下结果:(1)通过自动电位滴定,并采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型进行拟合发现, Ca^{2+} 与石灰土胡敏酸相互作用过程是络合反应与吸附同时存在的过程。通过不同深度石灰土胡敏酸与 Ca^{2+} 结合的条件常数计算,以及根据紫外可见光光谱数据绘制的 2dv-wavelength 图,我们发现,表层石灰土胡敏酸与 Ca^{2+} 结合中络合反应显著,而中层与下层胡敏酸与 Ca^{2+} 结合主要为吸附作用;(2)通过紫外可见光光谱测得 E_4/E_6 值, E_2/E_3 值, $\Delta\log K$ 值以及 SUVA₂₅₄ 值的变化,以及分子荧光光谱仪测得数据绘制的 3D-EEM 图,我们发现 Ca^{2+} 可以使得石灰土胡敏酸分子变得更大且更复杂。

以上实验结果表明, Ca^{2+} 的确能够使石灰土胡敏酸分子之间结合形成分子量更大,分子尺寸更大以及更为复杂的结构组成的胡敏酸。结合第二次全国土壤普查数据显示,中国西南喀斯特岩溶地区土壤中的钙含量达 1%~3%。在如此高钙的土壤环境中,土壤胡敏酸极易与 Ca^{2+} 结合作用形成 HA-Ca 且不易被微生物所利用,使得胡敏酸能够被保存且活性较低。据此我们推测,石灰土胡敏酸的保护机制是 CaCO_3 包裹保存机制与 HA-Ca 保存机制的综合作用的结果。并且当 CaCO_3 包裹保护消失时(如被酸雨侵蚀等),HA-Ca 的结合也可以使土壤胡敏酸依然能在土壤环境中稳定存在一段时间。