

酸化对黄壤及石灰土腐殖酸提取效果的影响

马连刚¹, 肖保华², 贾彦龙¹, 汤海明²

(1. 贵州理工学院, 贵州 贵阳 550003; 2. 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, 贵州 贵阳 550002)

[摘要] 为提高不同类型土壤腐殖酸的提取率, 探讨黄壤和石灰土腐殖酸提取过程中是否需要酸化, 对黄壤和石灰土酸化后提取的腐殖酸与未酸化直接提取的腐殖酸进行对比。结果表明: 黄壤酸化处理既没有明显改变其腐殖酸的提取量, 也未改变其腐殖酸的性质; 而石灰土酸化处理既提高其腐殖酸的提取量, 也改变其腐殖酸的性质。从黄壤中提取腐殖酸不需要经过酸化处理, 而从石灰土中提取腐殖酸需要进行预先酸化, 以破坏碳酸钙沉淀或腐殖酸钙对腐殖酸的保护, 提高腐殖酸的提取效率。

[关键词] 黄壤; 石灰土; 酸化处理; 提取; 胡敏酸; 富里酸

[中图分类号] S153.6⁺22

[文献标识码] A

Effects of Acidifying Yellow Earth and Limestone Soil on the Extraction of Humic Acids

MA Liangang¹, XIAO Baohua², JIA Yanlong¹, TANG Haiming²

(1. Guizhou Institute of Technology, Guiyang, Guizhou 550003; 2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry/Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang, Guizhou 550002, China)

Abstract: In order to enhance extraction rate of humic acids(HA) from various soil types, and to explore whether it is necessary to acidify yellow earth and limestone soil during the extraction process, The authors compared the HA extracted from yellow earth and limestone soil and that extracted from the acidified counterparts. Results: There is no need to acidify the soil in advance because there is no effect on the extraction amount and properties of HA by acidifying the yellow earth. On the contrary, it is necessary to acidify the limestone soil for extracting HA because acidifying the limestone soil could raise the extraction rate and change the characteristic of HA. In limestone soil, HA were enveloped by CaCO₃ precipitation or reacting with Ca²⁺ to form the calcium humate could be responsible for these results.

Key words: yellow earth; limestone soil; acidifying; extraction; humic acid; fulvic acids

腐殖质是一类非均质的有机物, 其广泛分布于土壤、沉积物以及河流、湖泊和海洋等地表系统中^[1]。根据腐殖质溶解特性的不同, 通常将其分为能溶于酸也溶于碱的富里酸(Fulvic acids, FA), 溶解于碱但不溶于酸的胡敏酸(Humic acids, HA)和不溶于酸碱的胡敏素(Humin)。其中, 富里酸和胡敏酸统称为腐殖酸, 在土壤中, 腐殖酸的赋存状态为大分子沉淀、金属络合态和铁锰氧化物吸附态, 但是, 在不同类型的土壤中, 腐殖酸的赋存状态存在差异^[2]。土壤腐殖酸的赋存状态控制着腐殖酸与土壤的污染物(重金属离子和有机污染物)的相互作用方式, 从而影响土壤重金属离子和有机污染物的迁移转化及生物有效性^[3-5]。由于矿山开采及矿物的加工, 重金属(Cd、Hg、Pb)污染已经成为中国西南喀斯特地区主要的环境问题^[6-8]。近些年, 关于矿山周围生态环境中的重金属分布、形态及生物富集规律已有大量的研究报道^[6, 9-15], 对区域重金属污染治理提供了重要的理论指导。但是, 对于这些重金属进入土壤后与土壤有机质(尤其是腐殖质)的相互作用

机理的研究鲜见报道。这主要是由于该地区土壤腐殖酸研究基础不足, 仅有的研究只限于探讨不同衍化阶段的石灰土与腐殖质总量变化的关系^[16], 未见该区域土壤腐殖质的赋存形态及结构等性质的综合研究报道。

目前为止, 由于缺乏简便而有效的原位分析手段, 土壤(沉积物)腐殖酸的提取和纯化, 仍然是研究者进行腐殖酸系统研究的前提。为了便于研究对比, 国际腐殖质协会推出了腐殖酸提取纯化的参考方法, 其中, 第一步为将土壤(沉积物)样品先酸化, 破坏腐殖酸与土壤(沉积物)矿物质的相互作用, 然后加入碱液提取腐殖酸, 从而提高腐殖酸的提取率^[17]。黄壤和石灰土是中国西南喀斯特地区分布最为广泛的两类土壤, 黄壤是该区域的地带性土壤, 成土母岩主要是砂岩, 成土时间久, 是一种高度脱硅富铝铁类土壤, 显酸性, 腐殖酸与矿物质的结合较为松散; 石灰土是喀斯特地区发育的特有土壤类型, 成土母岩是碳酸岩类, 成土时间短, 许多性质受母岩的影响较大, 土壤中钙含量高, 显中性和弱碱性, 腐殖

[收稿日期] 2017-09-015

[基金项目] 国家自然科学基金项目(No. 41563015); 贵州省自然科学基金项目[黔科合J字(2014)2079]; 贵州省教育厅青年科技人才成长项目[黔教合KY字(2016)228]; 贵州省教育厅人才团队项目[黔科合KY(2016)045]; 贵州省科技厅重大专项[黔科合J重大字(2015)2001]

[作者简介] 马连刚(1983-), 男, 副教授, 博士, 从事环境科学研究。E-mail: mar1810@163.com

质的酸性官能团解离后易与钙等离子结合形成腐殖酸钙络合物^[18-20],而笔者前期模拟研究发现,腐殖酸钙在碱性溶液中溶解度较低。因此,黄壤和石灰土中腐殖酸与土壤矿物质的相互作用方式有其自身的特点,腐殖酸的提取流程就应根据其理化性质做相应修改,尤其是提取前的酸处理过程。为不同类型土壤腐殖酸的研究提供参考,对黄壤和石灰土酸化后提取的腐殖酸与未酸化直接提取的腐殖酸进行对比,探讨酸化对黄壤与石灰土腐殖酸提取的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

黄壤样品,采自贵州省贵阳市都溪森林公园;石

表 1 黄壤及石灰土的采样点信息

Table 1 Information of sample sites of yellow earth and limestone soil

剖面名称 Profile name	采样地点 Sampling site	土壤类型 Soil types	经纬度 Latitude and longitude	海拔(m) Altitude	地形 Topography
GY-Y	白云都溪森林公园	黄壤	N26°40'27" E 106°41'04"	1 310	丘陵
ML-L	茂兰国家森林公园	石灰土	N25°18'25" E 107°56'09"	765	中山

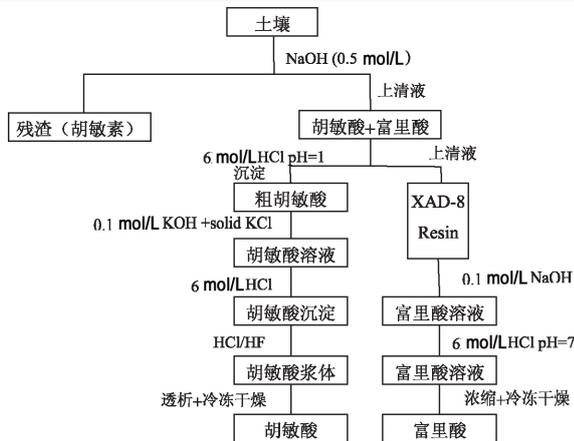


图 1 土壤腐殖酸提取分离的流程

Fig. 1 Extraction and separation scheme for soil HA

L_2 。其中 Y_1 和 L_1 土壤样品,先加入少量(记下体积) 1 mol/L HCl 与土壤混合,并调节 pH 为 1~2,然后加入 0.1 mol/L HCl 进行酸化处理,使液体体积与土壤重量比达 4 mL : 1 g。摇床 90 r/min 震荡 1 h 后,离心,其上清液含富里酸,转移到容量瓶保存。残留土壤用 1 mol/L NaOH 溶液调 pH 为 7,在氮气保护下,加入 400 mL 0.5 mol/L NaOH,摇床 90 r/min 震荡 4 h 后,离心分离(3 500 r/min)上清液,上清液加 6 mol/L HCl 酸化至 pH 1,得沉淀胡敏酸,含富里酸的上清液与第一步酸化上清液合并保存于容量瓶。土壤残渣继续加入 0.5 mol/L NaOH 溶液反复提取,直至提取液清亮为止。最后将所得胡敏酸合并后加入 400 mL 0.1 mol/L KOH 溶液和适量 KCl 固体调节 $[K^+]$ 为 0.3 mol/L,在氮气保护下搅拌 0.5 h 后,10 000 r/min 离心 10 min,得上层液体胡敏酸,沉淀为无机颗粒残渣,可丢弃。然后加入 6 mol/L HCl 酸化至 pH 1,3 500 r/min 离心 10 min 得沉淀。沉淀加入 400 mL 混酸(0.1 mol/L HCl 和 0.3 mol/L HF)后摇床

灰土样品,采自贵州荔波茂兰国家森林公园。采样点详细信息见表 1。土壤样品从地面往下采集,采样深度 12 cm,采样量为 25 kg。样品送回实验室后,立即取 100 g 样品测定含水率,每个样品做 3 个平行。其余土壤经过风干、研磨后分析化学性质,最终获得黄壤和石灰土的基本化学性质。

1.2 腐殖酸的提取

黄壤、石灰土中胡敏酸的提取主要参考国际腐殖质协会的方法并作适当修改。其中,从黄壤和石灰土中提取胡敏酸,NaOH 的浓度为 0.5 mol/L^[21],土壤中腐殖酸的提取及纯化基本流程见图 1。腐殖酸的提取过程:称取黄壤样品 2 份,100 g/份,记为 Y_1 、 Y_2 ;石灰土样品 2 份,100 g/份,记为 L_1 、

90 r/min 震荡 24 h 后,3 500 r/min 离心 10 min,弃上清液(如此处理 2 次),沉淀冷冻后转入透析袋,放于超纯水中透析至无 Cl^- 后,冷冻干燥,记为胡敏酸 HAY_1 、 HAL_1 ,并放置于防潮柜中保存(湿度 < 1%),待分析。保存于容量瓶中的富里酸经 XAD-8 柱后用 0.1 mol/L NaOH 溶液洗脱,洗脱液加酸调 pH 为 7,然后旋转蒸发,冷冻干燥,得富里酸粗品 FAY_1 、 FAL_1 。 L_2 、 Y_2 土壤样品不做酸处理,直接加入 0.5 mol/L NaOH 提取,其余过程同上,最后得到样品 HAL_2 、 HAY_2 、 FAY_2 、 FAL_2 。

1.3 腐殖酸表征

1.3.1 重量分析 采用 Sartorius BT 125D 分析天平对干燥腐殖酸重量进行称量,同时测定腐殖酸样品的水分含量(105℃加热 24 h)及灰分含量(胡敏酸,750℃加热 4 h,富里酸 575℃加热 4 h)。

1.3.2 腐殖酸酸性官能团滴定

1) 胡敏酸滴定。准确称取胡敏酸样品,配制浓度为 500 mg/L,离子强度为 0.1 mol/L, pH 约为 2.9 的胡敏溶液。滴定时,用滴定杯取 50 mL 胡敏酸溶液安放于自动滴定台上,同时通入氮气作为保护气氛,依次启动滴定仪,搅拌器,以 0.05 mol/L NaOH 作为滴定剂,滴定剂按照增量模式添加,每次滴加 0.02 mL,反应平衡后仪器自动记录 pH,再滴加滴定液剂。预设滴定终点为 pH 11,滴定结束后记录数据并绘制滴定曲线。

2) 滴定曲线分析^[22]。利用 Glan 图对滴定曲线进行分析,获得强酸等当体积(滴定起始点)和总酸等当体积(滴定终点),从而计算得出腐殖酸酸性官能团(羧基和酚羟基)总含量,羧基和酚羟基官能团滴定分界点在滴定曲线的最大拐点处,以 $\Delta pH/\Delta v$ 对滴定体积 V 作图,得出拐点,羧基和酚羟基的解离平衡常数(K_1 , K_2)的计算,需要利用 Henderson-Hasselbalch 方程:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + n \log (\text{At} \times a + [\text{H}^+]) / (\text{At}[1-a] - [\text{H}^+]) \quad (1)$$

式中, At 为弱酸官能团含量, a 为中和度, n 为校正系数, 也称官能团不均一系数, pK_a 为酸解离强度, $[\text{H}^+]$ 为氢离子浓度。

因为 $[\text{H}^+] \ll a$, 可以将 $[\text{H}^+]$ 忽略, 得到简化的 Henderson-Hasselbalch 方程:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + n \log a / (1-a) \quad (2)$$

1.3.3 紫外-可见光吸收光谱 采用 Agilent Technologies Cary series UV-VIS 分光光度计扫描溶液 200~800 nm 的吸光光谱图, 并记录 465 nm 和 665 nm 处的吸光度值^[23]。

1.3.4 傅里叶变换红外光谱 腐殖酸红外光谱采用傅里叶变换红外光谱仪 (Bruke VERTEX 70) 进

表 2 黄壤和石灰土基本化学性质

Table 2 Basic chemical property of yellow earth and limestone soil

样品名称 Sample name	水分(%) Moisture	pH	化学组成(%) Chemical composition					
			C	N	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
黄壤 Yellow earth	13.30	4.62	2.411	0.208	8.69	23.92	12.14	0.22
石灰土 Limestone soil	2.81	6.69	3.445	0.386	59.10	14.16	6.00	2.16

提高。对于黄壤, 胡敏酸 HAY₁ 与 HAY₂ 的质量比为 1.00 : 1.05, 富里酸 FAY₁ 与 FAY₂ 重量比为 1.00 : 1.25, 表明黄壤经过酸化, 胡敏酸的提取率无明显变化; 而富里酸的提取率降低, 这可能是因为酸化处理使相对活泼的分子量较小的富里酸水解, 而分子量较大活性相对较低的胡敏酸不易被酸水解的缘故^[25-26]。经过酸化处理, 黄壤与石灰土腐殖酸提取率的差异可能与土壤腐殖酸的赋存形态有关。在土壤/沉积物中, 溶解态的腐殖酸只有很小的一部分, 大部分以大分子沉淀、金属络合物和被铁锰氧化物吸附组分的固体状态存在^[2]。黄壤在酸性条件下, 腐殖酸形成后, 可能主要是形成大分子沉淀, NaOH 溶液可以直接与腐殖酸发生中和作用, 使腐殖酸解离进入溶液体系被提取。然而, 土壤酸化后, 小分子的富里酸被水解为亲水组分而被去除, 从而使其提取量下降; 而在石灰土中, 腐殖酸形成以后, 一部分可能仍以大分子沉淀存在, 并不断地被次生碳酸钙沉淀所包裹; 也有一部分腐殖酸(主要是胡敏酸)由于酸性官能团的解离(中性偏碱性的环境), 容易与钙离子结合形成腐殖酸钙^[27]。经模拟试验发现, 腐殖酸钙与碳酸钙具有相似的性质, 易溶于酸, 不溶于碱。因此, 在石灰土中, 无论腐殖酸是被次生碳酸钙包裹, 还是形成腐殖酸钙, 都会阻碍碱性溶液对腐殖酸的直接提取, 而加酸预处理则有利于石灰

表 3 酸化处理黄壤及石灰土的腐殖酸重量

Table 3 HA weight in yellow earth and limestone soil

样品名称 Sample name	重量(mg) Weight	样品名称 Sample name	重量(mg) Weight
HAL ₁	1 643.28	FAL ₁	13 956.99
HAL ₂	754.79	FAL ₂	13 768.4
HAY ₁	686.78	FAY ₁	8 989.25
HAY ₂	722.32	FAY ₂	18 192.59

行测定, 扫描精度为 4 cm⁻¹, 信号采集方式为衰减全反射(ATR)^[24]。

2 结果与分析

2.1 黄壤和石灰土的基本化学性质

从表 2 可知, 黄壤的水分含量较高, 为 13.3%, 高于石灰土 10.49 个百分点。从化学组成上看, 黄壤与石灰土有所差异, 石灰土的 C、N、SiO₂ 和 CaO 含量高于黄壤, 但 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 含量低于黄壤。

2.2 酸化处理黄壤及石灰土的腐殖酸提取率

从表 3 可知, 酸化后石灰土胡敏酸 HAL₁ 的提取量为未酸化石灰土提取胡敏酸 HAL₂ 质量的 2.2 倍, 富里酸 FAL₁ 与 FAL₂ 的质量比为 1.12 : 1。说明石灰土经酸化处理后, 胡敏酸、富里酸提取率显著

土腐殖酸的提取。

2.3 酸化处理黄壤和石灰土的腐殖酸性质

2.3.1 腐殖酸的官能团分布 从图 2 可见, 腐殖酸酸性官能团滴定曲线都呈 S 形曲线, 仅有黄壤富里酸 FAY₁ 与 FAY₂ 滴定曲线差别较大, 富里酸 FAY₁ 滴定剂消耗量较多, 富里酸 FAY₂ 滴定剂消耗量较少, 这是由于 2 个样品的有机质含量差异引起的。

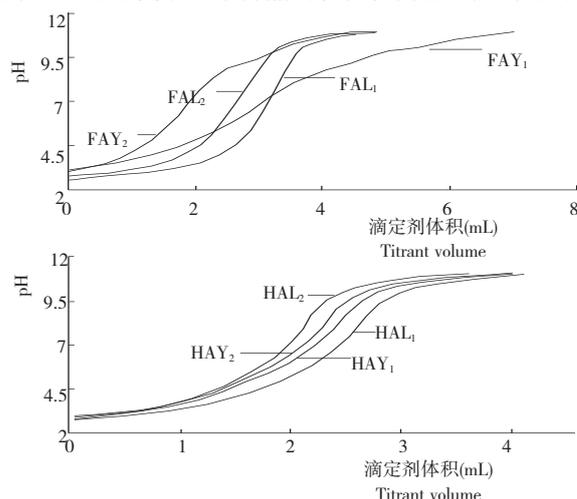


图 2 富里酸和胡敏酸的滴定曲线

Fig. 2 The curves of titration of fulvic acids and humic acids

腐殖酸溶液滴定时, 在离子强度相同的情况下, 滴定起始点、滴定终点及滴定分界点与腐殖酸分子中酸性官能团的分布有关^[28]。因此, 通过确定腐殖酸滴定起始点、滴定终点及滴定分界点时溶液的 pH, 可以计算出腐殖酸分子中酸性官能团的分布情况。通过 Glan 图(图 3)和 pH 变化率($\Delta\text{pH}/\Delta v$)随滴定剂体积(V)的变化曲线(图 4), 可以确定腐殖酸溶液滴定起始点、滴定终点及滴定分界点。从表 4 看出, 土壤是否经过酸化, 所提取腐殖酸的溶液滴定

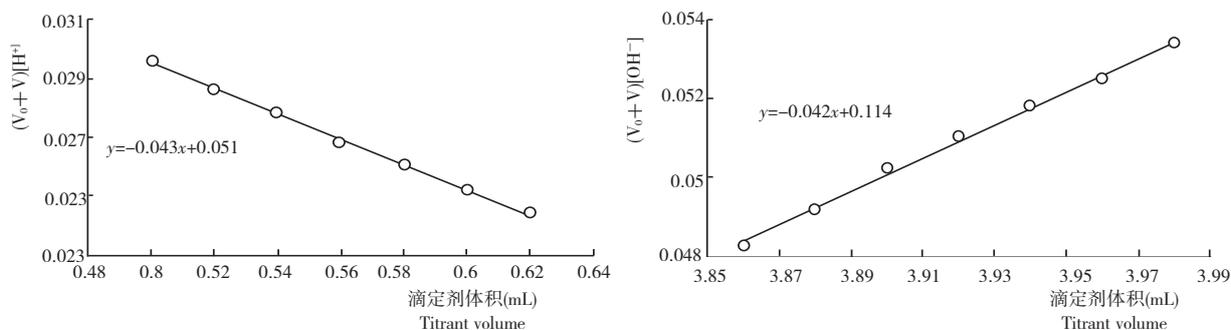


图3 Glan 图求滴定起始点(左)与滴定终点(右)

Fig. 3 Glan plot for the starting point (left) and Glan plot for the ending point(right) of HAY₁

起始点、滴定终点及滴定分界点的变化并不大。无论是否酸化,黄壤胡敏酸和富里酸酸性官能团总酸度分别约为 3.87 mol/kg 和 7.67 mol/kg,羧基与酚羟基含量比例分别为 2.8 : 1 和 1 : 1.4。然而,对于石灰土而言,经过酸化,所提取的胡敏酸总酸度发生明显变化,总酸度从未酸化前的 3.521 mol/kg 上升为酸化后的 3.805 mol/kg,羧基与酚羟基比例也由未酸化的 2.25 : 1 变为酸化后的 2.40 : 1。石灰土富里酸 FAL₁、FAL₂的酸性官能团总酸度也出现了微弱差异,分别为 4.611 mol/kg 和 4.726 mol/kg,但羧基与酚羟基含量的比例都约为 2.09 : 1,这种差异可能是由取样不均匀造成,并不是由于土壤酸化处理引起。根据 Henderson-Hasselbalch 方程,得到腐殖酸的酸性官能团解离平衡常数的对数值(pK_{a1} , pK_{a2})及官能团的不均一系数(n_1 , n_2),无论黄壤和石灰土,是否酸化处理,所提取的胡敏酸酸性官能团的解离平衡常数的对数值及官能团的不均一系数均无明显差别,而富里酸酸性官能团解离常数差别略大。这是因为离子强度会影响腐殖酸酸性

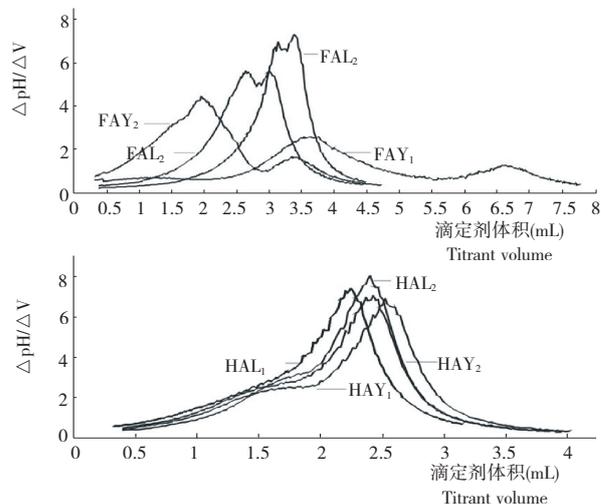


图4 富里酸溶液(上)及胡敏酸溶液(下)随滴定体积的变化曲线

Fig. 4 Fulvic acid (up) solution and humic acid (down) solution varied with the titration volume

表4 腐殖酸酸性官能团分布特征及紫外吸收特征值

Table 4 Content of functional groups and the absorption feature of humic acids and fulvic acids

样品名称 Sample name	pH			酸度(mol/kg)			$pK_{a1}(n_1)$	$pK_{a2}(n_2)$	E4 : E6
	S	N	E	Ta	-COOH	-OH			
HAY ₁	4.0	8.1	10.1	3.879	2.828	1.051	5.46(1.83)	9.42(1.11)	3.773
HAY ₂	4.0	8.1	10.1	3.863	2.813	1.049	5.46(1.95)	9.50(1.02)	3.844
HAL ₁	3.9	7.4	10.0	3.805	2.681	1.124	5.14(1.76)	9.04(1.47)	5.289
HAL ₂	3.8	7.5	10.0	3.521	2.442	1.078	5.11(1.80)	9.18(1.49)	4.126
FAY ₁	4.0	6.9	10.1	7.682	3.209	4.473	5.20(1.54)	8.88(1.47)	8.343
FAY ₂	3.9	7.1	10.0	7.675	3.207	4.468	5.15(1.76)	9.08(1.05)	8.459
FAL ₁	3.8	7.1	9.7	4.611	3.119	1.492	4.89(1.58)	8.55(1.70)	6.556
FAL ₂	3.8	7.1	9.6	4.726	3.195	1.531	4.86(1.78)	8.38(1.52)	6.373

注:S、N、E 分别表示滴定起始点、表观中点和滴定终点时腐殖酸溶液 pH; Ta、-COOH、-OH 分别表示腐殖酸总酸度、羧酸酸度和酚羟基酸度; $pK_{a1}(n_1)$ 和 $pK_{a2}(n_2)$ 分别表示腐殖酸的酸性官能团解离平衡常数的对数值和官能团的不均一系数。

Note: S, N and E denote the humic acid solution pH at the initial point of titration, apparent neutralization point and end point of titration, respectively; Ta, -COOH and -OH denote the total acidity of humic acid, carboxylic acid and phenolic acidity respectively; $pK_{a1}(n_1)$ and $pK_{a2}(n_2)$ respectively represent the logarithm of the dissociation equilibrium constant of the acidic functional groups of humic acid and the heterogeneous coefficient of the functional groups.

官能团的解离平衡过程,而富里酸样品本身盐分含量过高,在配制富里酸溶液时,没有额外添加氯化钠调节离子强度,使得不同的富里酸溶液离子强度有所差别^[28]。

2.3.2 腐殖酸紫外-可见光吸收光谱 从图 5 可

知,除在 220 nm 左右出现芳香族化合物的特征吸收外,腐殖酸的紫外-可见光吸收光谱随波长增加而缓慢降低,不同腐殖酸吸光度值的差别是由溶液中腐殖酸浓度引起^[23]。腐殖酸在 465 nm 和 665 nm 处的吸光度比值(E4 : E6),是腐殖酸芳香碳缩合度指

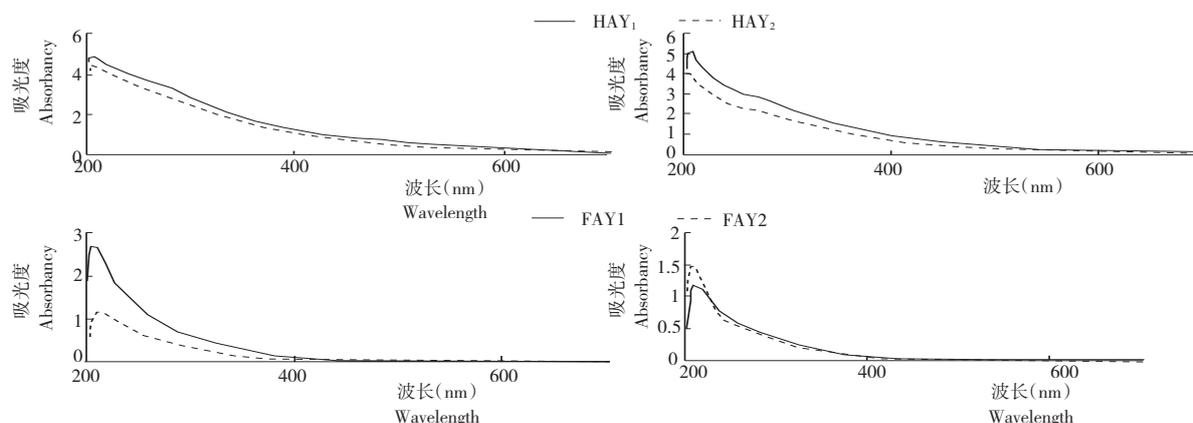


图5 腐殖酸的紫外-可见吸收光谱

Fig.5 The UV-Vis spectra of HA

标,其值高,腐殖酸分子中芳香碳缩合度低,脂肪碳比例高,其值低,芳香碳缩合度高,脂肪碳比例低^[29]。从表4中可看出,对于黄壤而言,是否酸化处理,提取胡敏酸、富里酸的E₄:E₆值无明显变化,说明是否酸化处理,黄壤所提取的腐殖酸在芳香碳缩合度、脂肪碳比例没有差别;而对于石灰土而言,酸化处理后所提取的胡敏酸E₄:E₆值明显增高,说明酸化处理后所提取的胡敏酸芳香碳含量较高,脂肪碳含量较低。

2.3.3 腐殖酸红外吸收光谱 红外光谱吸收峰与分子内运动的对应关系:3 500~2 500 cm⁻¹(氢键缔合OH伸缩振动),3 000~2 800 cm⁻¹(C-H伸缩振动),1 710 cm⁻¹(C=O伸缩振动),1 630 cm⁻¹(C=C及带氢键的C=O伸缩振动),1 400 cm⁻¹(醇和羧

基中OH弯曲振动,酚C-O伸缩振动),1 250 cm⁻¹(C-O伸缩振动,O-H弯曲变形)^[2]。从图6~7可知,是否酸化处理,腐殖酸红外光谱吸收图没有明显差异。但在石灰土富里酸红外光谱图中出现少许差异,经酸化处理后,石灰土富里酸FAL₁在1 710 cm⁻¹和1 250 cm⁻¹吸收略微增加,这可能是富里酸样品的不均一性引起。对于石灰土而言,是否经过酸化处理,所提取胡敏酸样品的红外光谱吸收图几乎没有差异,这与腐殖酸官能团分析和紫外光谱表征结果不一致,说明傅里叶变化红外光谱用于胡敏酸官能团的定性研究是可行的,用于胡敏酸官能团的定量研究还有待该技术的进一步改进^[24, 30]。

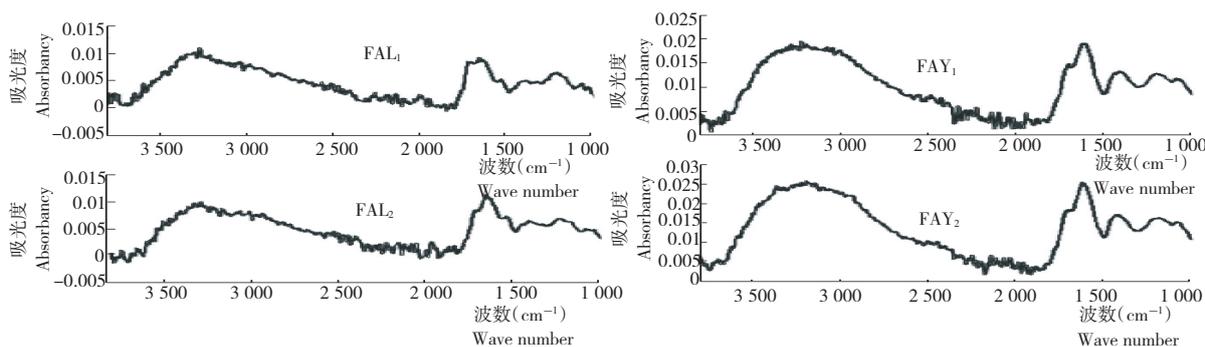


图6 富里酸傅立叶变换红外光谱

Fig.6 The FT-IR spectra of fulvic acids

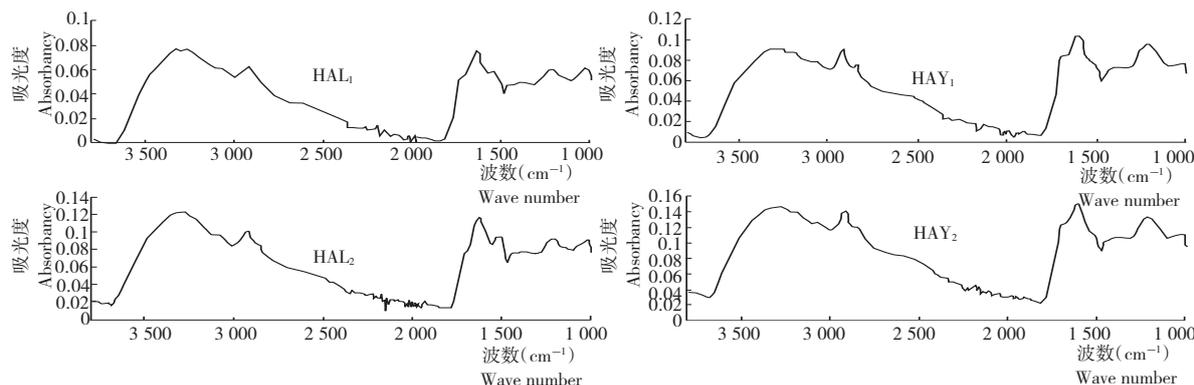


图7 胡敏酸傅立叶变换红外光谱

Fig.7 The FT-IR spectra of humic acids

3 结论

试验结果表明,从黄壤中提取腐殖酸,无论是否对黄壤样品进行酸化处理,胡敏酸的提取量没有明显变化,而富里酸由于酸化处理水解,提取量有所降低;从腐殖酸的酸性官能团分布、紫外-可见光吸收光谱、红外吸收光谱分析可知,无论是否对黄壤进行酸化处理,腐殖酸的性质没有发生明显改变。因此,就黄壤腐殖酸的提取而言,为了节约研究时间和化学试剂,简化提取流程,不影响富里酸的提取量,不需要对黄壤样品进行预先酸化。然而,对于石灰土样品,经过酸化处理,不仅提高石灰土中腐殖酸的提取率,而且酸化处理后提取的腐殖酸在酸性官能团分布、紫外-可见光吸收特性等方面与未进行酸化的土壤样品中提取的腐殖酸存在差异。因此,从石灰土中提取腐殖酸,土壤样品的预先酸化是必须的,经过酸化处理,土壤中被次生碳酸钙包裹或以腐殖酸钙形态存在的腐殖酸才能被提取,这样提取的腐殖酸才能反应石灰土中腐殖酸的整体性质。同时,在石灰土中,土壤的高钙条件对土壤有机质的积累提供了极大的保护作用,碳酸钙的包裹或者形成腐殖酸钙,具体是哪一种保护机制起主导作用,还有待进一步深入研究。

[参 考 文 献]

[1] HAYES M H B, Maccarthy P, MALCOLM R L, et al. Humic Substances II: In Search of Structure[M]. New York: John Wiley & Sons, 1989.

[2] STEVENSON F J. Humus Chemistry: Genesis, composition, reactions[M]. New York: John Wiley & Sons, 1994.

[3] CHIOU C T, KILE D E, BRINTON, et al. A Comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids[J]. Environmental Science & Technology, 1987, 21(12): 1231-1234.

[4] CHIOU C T, KILE D E, RUTHERFORD D W, et al. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: Potential sources of the sorption nonlinearity [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(7): 1254-1258.

[5] KORDEL W, DASSENAKIS M, LINTELMANN J, et al. Pure and Applied Chemistry[J]. 1997, 69(7): 1571-1600.

[6] LI Ping, FENG Xinbin, QIU Guangle, et al. Mercury pollution in Wuchuan mercury mining area, Guizhou, Southwestern China: The impacts from large scale and artisanal mercury mining[J]. Environment International, 2012, 42: 59-66.

[7] 杨元根, 刘丛强, 张国平, 等. 铅锌矿山开发导致的重金属在环境介质中的积累[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(4): 305-309.

[8] 张国平. 贵州典型矿山的水环境地球化学特征[D]. 北京: 中国科学院地球化学研究所, 2005.

[9] WANG Jianxu, FENG Xinbin, ANDERSON Christopher W N, et al. Mercury distribution in the soil-plant-air system at the wanshan mercury mining district in Guizhou, southwest China[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2011, 30(12): 2725-2731.

[10] 吴攀, 刘丛强, 杨元根, 等. 矿山环境中重金属的释放迁移地球化学及环境效应[J]. 矿物学报, 2001,

21(2): 213-218.

[11] LI PING, FENG Xinbin, SHANG Lihai, et al. Human co-exposure to mercury vapor and methylmercury in artisanal mercury mining areas, Guizhou, China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2011, 74(3): 473-479.

[12] ZHANG Hua. Health Risk Assessment for Human Exposure to Mercury, in Impacts of Selenium on the Biogeochemical Cycles of Mercury in Terrestrial Ecosystems in Mercury Mining Areas[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2014.

[13] LI Lu, WANG Feiyue, MENG Bo, et al. Speciation of methylmercury in rice grown from a mercury mining area[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(10): 3103-3107.

[14] QIU Guangle, FENG Xinbin, WANG Shaofeng, et al. Mercury distribution and speciation in water and fish from abandoned Hg mines in Wanshan, Guizhou province, China [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(18): 5162-5168.

[15] YANG Yuangen, LIU Congqiang, WU Pan, et al. Soil heavy metal accumulation induced by local smelting and its microbial environmental effects in Hezhang county, Guizhou Province [J]. Geochimica 2003, 32(2): 131-136.

[16] 陈家瑞, 曹建华, 梁毅, 等. 石灰土发育过程中土壤腐殖质组成及其与土壤钙赋存形态关系[J]. 中国岩溶, 2012, 31(1): 7-11.

[17] Swift R S. Organic matter characterization, in Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods[M]. Madison: Soil Sci Soc Am, 1996.

[18] 李龙波, 刘文景, 刘丛强, 等. 贵州喀斯特地区典型土壤有机碳垂直分布特征及其同位素组成[J]. 生态学杂志, 2012, 31(2): 241-247.

[19] 谢丽萍, 王世杰, 肖德安. 喀斯特小流域植被-土壤系统钙的协变关系研究[J]. 地球与环境, 2007, 35(1): 26-32.

[20] 余海, 王世杰. 土壤中钙形态的连续浸提方法[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 436-440.

[21] 马连刚, 肖保华. 土壤腐殖质提取和分组综述[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(4): 465-471.

[22] TAKAMATSU T, YOSHIDA T. Determination of stability-constants of metal humic acid complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes [J]. Soil Science, 1978, 125(6): 377-386.

[23] CHEN Y, SENESI N, Schnitzer M. Information provided on humic substances by E4-E6 ratios[J]. Soil Science Society of America Journal, 1977, 41(2): 352-358.

[24] 马连刚, 肖保华, 唐婷, 胡敏酸衰减全反射-傅立叶变化-红外光谱研究[J]. 地球与环境, 2014, 42(1): 55-61.

[25] GOH K M, REID M R. Molecular-weight distribution of soil organic-matter as affected by acid pretreatment and fractionation into humic and fulvic acids[J]. Journal of Soil Science, 1975, 26(3): 207-222.

[26] VELTHORST E, NAKKEN-BRAMEIJER N, MULDER J. Fractionation of Soil Organic Matter[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1999, 73(3): 237-251.

[27] BOLLAG J M, STROTZKY G. Soil Biochemistry [M]. New York: Marcel Dekker, 1990.

[28] BARAK P, CHENY N. Equivalent radii of humic macromolecules from acid-base titration[J]. Soil Science, 1992, 154(3): 184-195.

[29] KONONOVA M M. Soil organic matter[M]. New York: Pergamon, Elmsford, 1966.

[30] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2009.

(责任编辑: 孙小岚)