

土壤连续提取胡敏酸组分性质差异及环境影响效应

邸欣月^{1,2}, 安显金^{1,2}, 董慧^{1,2}, 汤海明^{1,2},
夏雪敏^{1,2}, 苏献伟³, 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 100049

3. 中国地质大学(北京), 北京 100083

土壤有机质(SOM)在土壤中的保存形式主要有三类:本身难降解的有机物;被团聚体包裹微生物难以接近的有机物;与Fe、Al等氧化物、氢氧化物等相互作用的有机物,每种保存形式的SOM组分对环境意义不同。与SOM类似,土壤胡敏酸(HA)作为SOM中的重要组分,在土壤中有不同的保存形式,不同保存形式的HA对环境意义也不同。按照SOM在土壤中的保存形式对土壤进行连续提取,共计提取土壤3个HA组分,分别称为游离HA(HAf)、包裹HA(HAe)和结合HA(HAi),并用元素分析、红外光谱、紫外-可见光谱及电位滴定方法表征其性质差异。

选取4种土壤,采集表层土壤室内风干。HA提取剂为0.5 mol/L的NaOH溶液;溶液(mL):土(g)为4:1;提取时的土壤样品及残余物样品均干燥、磨样、过2 mm的筛子;溶液与土壤混合后振荡4 h,离心收集上清液;上清液用6 mol/L的HCl酸化至pH=1,沉淀即为粗HA。游离HA从原土壤中提取。HAe从HAf提取后剩余的土壤残余物中提取。HAf和HAe提取后的残余物用6 mol/L的HCl去除残余物中部分Fe、Al和Ca矿物。HAi从经以上酸处理的残余物中提取。这三种HA组分经纯化后即分别为HAf、HAe和HAi。

HAf、HAe和HAi在土壤中的含量一般表现为HAf>HAe>HAi。表征分析表明,土壤中连续提取的3种HA组分的性质有显著差异。元素分析表明,HA的C含量HAf<HAe<HAi,表明这3种HA的缩合程度逐步增大;H和N含量与C含量数据趋势相反,表现为HAf>HAe>HAi;几种提取HA的O含量没有显著差别。C/N比显示HAf<HAe<HAi;O/C原子比和H/C原子比表现为HAf>HAe>HAi。紫外-可见光谱分析表明,HAf一般可见275 nm肩峰,可能是木质素特征峰,HAe和HAi分别在205 nm和230 nm附近出现振动峰,且强度较弱,关于这两种峰的解释还有待进一步分析研究。可见光E₄/E₆值表现为HAf>HAe>HAi,可能表明这3种HA的缩合程度逐步增大。红外光谱表明,土壤1040 cm⁻¹左右峰以及1540 cm⁻¹左右的峰HAf > HAe > HAI,表明土壤碳水化合物含量以及酰胺含量可能按照HAf、HAe和HAi的顺序减小;1230 cm⁻¹左右的峰、1705 cm⁻¹左右峰以及2920以及2850 cm⁻¹左右峰按照HAf、HAe和HAi的顺序依次增大,这表明土壤不同提取HA的芳香环上C-O、C=O及甲基和亚甲基振动有增大的趋势。电位滴定估算3种HA的酸性官能团含量分布表明,3种土壤羧基和总酸度均呈现HAf<HAe<HAi,而酚羟基呈现HAi<HAf<HAe。这些性质表明不同HA组分的性质差异显著且规律性较强。

HA性质差异以及与土壤结合紧密程度的差异可能表明不同保存形式的HA对环境意义不同。游离HA作为土壤中最易为NaOH溶液提取的HA,与土壤的结合不紧密,易被微生物接触。碳水化合物、酰胺含量高,分子结构缩合程度、腐殖化程度及酸性官能团含量低,且有明显的木质素特征肩峰,因此是自然条件下土壤HA中性质较为活跃的组分。包裹HA是被土壤矿质颗粒紧密包裹的HA,土壤扰动可导致包裹HA暴露;结合HA是与土壤Fe、Al氧化物键合的HA,当Fe、Al矿物等遭受淋溶等作用可暴露于微生物环境。包裹HA和结合HA作为物理和化学保护的HA,一旦土壤结构发生变化或土壤矿物遭受淋

溶, 包裹和结合 HA 暴露于微生物环境下, 由于其 C/N 比分别约为 20 和 30, 处于微生物最佳 C/N 比分解条件, 可能快速被微生物分解, 且包裹和结合 HA 的酸性官能团含量(研究中主要指羧基和酚羟基)高, 失去包裹和结合作用的包裹 HA 和结合 HA 易溶解于水而随水流失, 因此可以说包裹和结合 HA 是扰动条件下土壤 HA 中较为敏感的物质。因此, 分析三种土壤 HA 在环境中的绝对含量与相对含量的差异可评估和预测该土壤对自然条件及人为条件变化的抗性, 有利于提出正确的土壤环境保护建议。

关键词: 游离 HA; 包裹 HA; 结合 HA; 性质; 环境效应

参考文献:

1. Sollins, P.; Homann, P.; Caldwell, B. A., Stabilization and destabilization of soil organic matter[J]: Mechanisms and controls. *Geoderma*, **1996**, 74, (1-2), 65-105.
2. Cheshire, M. V.; Greaves, M. P.; Mundie, C. M., Decomposition of soil polysaccharide[J]. *Journal of Soil Science*, **1974**, 25, (4), 483-498.
3. Ladd, J. N.; Foster, R. C.; Skjemstad, J. O., Soil structure - carbon and nitrogen-metabolism. *Geoderma* **1993**, 56, (1-4), 401-434.
4. 李慧敏. 不同微生物对土壤胡敏酸和胡敏素数量和结构特征的影响[D]. 长春: 吉林农业大学, 2012.
5. 王聪慧. 长期施肥对黑土腐殖质数量和性质的影响[D]. 长春: 吉林农业大学, 2008.
6. Giovanela, M.; Crespo, J. S.; Antunes, M.; Adamatti, D. S.; Fernandes, A. N.; Barison, A.; da Silva, C. W. P.; Guegan, R.; Motelica-Heino, M.; Sierra, M. M. D., Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin[J]. *Journal of Molecular Structure* **2010**, 981, (1-3), 111-119.
7. 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.
8. Brunetti, G.; Farrag, K.; Plaza, C.; Senesi, N., Advanced techniques for characterization of organic matter from anaerobically digested grapemarc distillery effluents and amended soils[J]. *Environmental Monitoring and Assessment* , **2012**, 184, (4), 2079-2089.
9. Stevenson, F. J., *Humus chemistry: génesis, composition, reaction*[J]. John Wiley & Sons: New York, 1982.