

土壤胡敏素研究进展

张晋京, 窦 森

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要: 土壤有机质是土壤的重要组成部分, 在土壤肥力和生态环境等方面都具有重要作用。作为土壤有机质主体的腐殖物质的研究, 一直受到各国学者的普遍重视。在土壤腐殖物质 3 组分中, 以往的研究主要集中于可溶性的胡敏酸和富里酸, 而对不溶性的胡敏素则较少涉及。从分离、结构和作用 3 个方面, 综述了土壤胡敏素的研究现状和最新进展, 并对今后的研究方向进行了展望, 以促进胡敏素研究的继续深入开展。提出近期的研究重点主要包括: (1) 比较不同分离方法获得的土壤胡敏素的差异, 以达到方法上的可比性和统一性, 同时提出更适宜的分离方法; (2) 通过多种分析测试手段的相互补充验证, 以获得对土壤胡敏素结构本质更加明确、清晰和深入的认识; (3) 加强土壤胡敏素肥力和环境作用的研究, 尤其应重视从分子水平上探明其构效关系, 为生产实践和应用提供理论依据。

关键词: 土壤胡敏素; 分离; 结构; 作用

文章编号: 1000-0933(2008)03-1229-11 中图分类号: S153.6 文献标识码: A

Advances in soil humin research

ZHANG Jin-Jing, DOU Sen

College of Resources and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China

Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(3): 1229 ~ 1239.

Abstract: Organic matter is one of the most important soil components, and plays key roles in both soil fertility and soil ecology. As the major fraction of soil organic matter (SOM), humic substances (HS) are particularly important. Most studies have focused on the base-soluble fractions of HS, humic and fulvic acid. Humin, which is not soluble in water at any pH value, generally constitutes the most abundant organic matter fraction in soil. However, humin has been the least studied of all humic fractions, mainly because of its insolubility, inhomogeneity, and structural complexity. The present research status and some recent advances in the isolation, structure and role of soil humin are reviewed, and future research directions are discussed. In the near term, the priority research areas are: (1) Comparing and contrasting the effect of different methods for isolating humin by comparing the chemical differences in the humin obtained with the goal of identifying a more suitable method for its isolation. (2) Understanding the structural nature of soil humin by employing multiple characterization methods. (3) Strengthening research into its role in soil fertility and the soil environment, clarifying the relationship between its role and molecular level structure in order to provide a theoretical basis for isolation and application of humin.

Key Words: soil humin; isolation; structure; role

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40471076); 吉林农业大学博士后基金资助项目

收稿日期: 2007-06-26; 修订日期: 2007-12-12

作者简介: 张晋京(1972~), 男, 山西河曲县人, 博士, 副教授, 主要从事土壤环境化学研究. E-mail: zhangjinjing@126.com

Foundation item: The project was financially supported by National Natural Science Foundation of China (No. 40471076) and Postdoctoral Foundation of Jilin Agricultural University

Received date: 2007-06-26; **Accepted date:** 2007-12-12

Biography: ZHANG Jin-Jing, Ph. D., Associate professor, mainly engaged in soil environmental chemistry. E-mail: zhangjinjing@126.com

土壤有机质是土壤的重要组成部分,对保障农业可持续发展具有重要作用。作为土壤有机质主体的腐殖物质的研究,一直受到各国学者的普遍重视。按照传统的分组方法,土壤腐殖物质包括胡敏酸(humic acid, HA)、富里酸(fulvic acid, FA)和胡敏素(humin, HM)3个组分,其中 HA 溶于碱,但不溶于水和酸;FA 既溶于碱,也溶于水和酸;而 HM 既不溶于碱,同时也不溶于水和酸。因此,现在通常将 HM 定义为在任何 pH 条件的水溶液中都不溶解的腐殖物质组分^[1,2]。以往,绝大多数研究都集中于土壤中可溶性的腐殖物质组分即 HA 和 FA,而对不溶性的腐殖物质组分即 HM 则很少研究。据统计,CA(1907~1999 年)中关于 HA、FA 和 HM 的研究文献分别有 11849、4200 篇和 759 篇^[2];Agris(1975~2003 年)和 Agricola(1984~2003 年)检索中,涉及到 HA、FA 和 HM 的研究文献分别为 1027、365 和 146 篇。也就是说,有关 HM 的研究文献仅约占腐殖物质 3 组分的 5%~10%,而其中以土壤作为研究对象的则更少。

概括起来,对土壤 HM 缺乏了解主要有 3 个方面的原因。第一,土壤 HM 本身是化学结构十分复杂的高分子有机化合物,尤其在整体上具有相当大的非溶解性和不均一性,这使得 HM 的分离和测定都比 HA、FA 要困难得多^[2,3];第二,长期以来土壤 HM 都被认为是与无机部分紧密结合的 HA^[2],没有认识到其结构上的独特性;第三,对土壤 HM 的重要性缺乏足够的认识^[4]。而近年来的研究则表明,HM 是土壤中不同于 HA、FA 的独立的腐殖物质组分,它占土壤有机 C、有机 N 的绝大部分,无论是在土壤肥力还是生态环境等方面都起着重要作用。

如上所述,土壤 HM 的分离、结构和作用,是认识 HM 本质的关键,同时也是涉及土壤学、腐殖质化学、生物地球化学和环境科学等学科领域的重大科学问题。近年来,随着对土壤 HM 研究的不断深入,在上述方面已取得了许多新的进展。本文将就这些方面的研究现状进行综述,并在此基础上对今后的研究方向进行展望,以促进 HM 研究的继续深入开展。

1 土壤胡敏素的分离

1.1 土壤胡敏素的提取

要对土壤 HM 进行研究,首先必须将它从土壤中提取出来。目前,土壤 HM 的主要提取方法有:(1)传统(或经典)方法。该方法是将土壤用稀碱(通常为 NaOH 或 NaOH + Na₄P₂O₇)反复浸提以除去其中的 HA 和 FA,剩余残渣即为 HM。这也是目前提取土壤 HM 最常用的方法。最近研究发现,碱浸提次数影响所得到 HM 的数量,通常碱浸提次数增加将导致 HM 的绝对数量下降而相对数量增加^[5],因此在定量研究时有必要注明相应的浸提次数。(2)Almendros 和 Gonzalez-Vila 方法。该方法是通过超声波和比重液处理,直接从土壤重组中提取出 HM(称为粗的继承性 HM),然后再用稀碱除去其中的 HA 和 FA^[6]。(3)MIBK(甲基异丁基甲酮)方法。该方法是利用水溶液 pH 值的不同,使腐殖物质各组分在水和 MIBK 的液-液两相中进行分配,由此可得到除去 HA 和 FA 的 HM。通过比较发现,MIBK 方法获得的 HM 的总有机碳数量高于传统方法得到的 HM,两者的元素组成和酸性官能团含量总体上差异不大^[7]。(4)稀碱-尿素混合液方法。近来,Hayes 基于一定浓度的尿素能有效破坏分子间氢键的原理,提出了利用稀碱和尿素的混合溶液(0.1mol/L NaOH + 6mol/L urea)提取 HM 的新方法。该方法是在连续碱(pH 值分别为 7、10.6 和 12.6 的 0.1mol/L NaOH)提取的基础上,再用 0.1mol/L NaOH + 6mol/L urea 反复提取,剩余残渣为 HM。用这种方法不仅能更有效地清除 HA 和 FA,而且得到的 HM 具有较强的非极性,从而有利于进一步的结构表征^[3]。

1.2 土壤胡敏素的分组

如上所述,土壤 HM 的非溶解性和不均一性是限制对其进行研究的主要原因之一。因此,如果能降低 HM 的非溶解性和减少其不均一性,则对认识其本质无疑会产生重要影响。而采用适当的方式对 HM 进行分组,是达到这一目的的有效措施之一。因此,在对 HM 整体进行研究的同时,也应重视 HM 的分组研究。

对于用以上方法提取出的 HM,都可以采用一定的方式进一步分组。目前,土壤 HM 的分组方法大致可分为两大类,即物理分组和化学分组方法,其中又以化学分组方法为主。具体包括:(1)物理分组方法。碱提取得到的 HM 经风干或烘干后,通常可以看到比较明显的两个层次,其中上层的颜色较深、含 C 量较高、灰分

较低;而下层的颜色较浅、含 C 量较低、灰分较高^[8,9],据此可以将碱提取 HM 人为地分成两个组分。(2)化学分组方法。与物理分组相比,化学分组方法能得到溶解态的 HM,因此成为人们关注的焦点。①Almendros 和 Gonzalez-Vila 方法。该方法是将提取继承性 HM 后的残渣,分别用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 和 HF-HCl 处理后再经 0.1mol/L NaOH 浸提即得到溶解态的可提取 HM,剩余残渣为不可提取 HM^[6]。②MIBK 方法。该方法是将用 MIBK 提取的 HM 进一步分成类脂化合物、结合态类脂、结合态 HA 和不溶性残渣 4 个组分,从而使溶解态 HM 被分离出来^[7]。③稀碱-尿素混合液方法。该方法是在传统碱提取的基础上,再用 0.1mol/L NaOH + 6mol/L urea 和 DMSO + 6% H_2SO_4 顺次处理,可使得 70% 以上的 HM 成为溶解态 HM^[10]。④DMSO(二甲基亚砜)方法。该方法是在碱提取 HM 中加入酸化的 DMSO,将得到的深色提取液用饱和 NaOH 溶液调节至 pH 值为 8~9,再使碱性沉淀物分散并酸化后便可得到溶解态的 HM^[11]。⑤Pallo 方法。该方法是通过将碱提取 HM 中有机-无机组分(铁铝化合物、粘粒矿物)之间的联接键分别断开,从而将 HM 的溶解性组分(铁结合 HM、粘粒结合 HM、继承性 HM)从非溶解性组分(高度发育 HM)中分离出来^[12]。⑥此外,在碱提取 HM 中直接加入 HCl-HF 处理,然后再用 NaOH 浸提也可得到溶解态的 HM^[13]。Song 等将这种溶解态 HM 称为类胡敏酸(HALM)^[13],实际上也可以看作是 HM 的一个组分。

一般认为, HM 失去溶解性的根本原因是由于它和铁铝化合物及粘粒矿物等无机组分牢固结合的缘故^[1,14]。因此,与其它分组方法相比, Pallo 方法分组 HM 的依据更为详细和科学,近年来受到了国内一些研究者的重视。但 Pallo 方法在实际应用过程中也存在着一些不足:一是有些操作(如酸性条件下加热)可能会导致 HM 组分的化学结构发生改变;二是某些组分(如继承性 HM)的提取量有时太少,难于直接对其进行研究,而逐级去除法(即对提取出每一种 HM 组分后的剩余部分进行研究)不仅存在一定误差,而且得到的剩余部分较难纯化;三是当样品量较多时,则该方法中所叙述的 HA、FA 的提取过程就显得较为烦琐。近年来,我们在大量试验的基础上,提出了相应的 Pallo 修改方法^[15]。Pallo 修改方法克服了 Pallo 方法的以上不足之处,而未改变其核心内容即 HM 的分组过程。目前,应用 Pallo 方法或 Pallo 修改方法,李云峰研究了我国 3 种典型地带性土壤(黑钙土、黄棕壤、砖红壤)中 HM 组分的数量与结构特征^[16];耿玉辉研究了施用秸秆对土壤 HM 组分数量与特性的影响^[17];张晋京等^[18]、窦森等^[15]研究了我国东北地区几种不同土壤(黑土、草甸土、风沙土)中 HM 组分的数量与结构特征;张晋京等^[19]和高春丽等^[20]研究了田间长期定位施肥对土壤 HM 组分数量与特性的影响;李凯^[21]研究了不同 O_2 和 CO_2 浓度对土壤 HM 组分数量与特性的影响。通过这些研究发现,该方法对于阐明 HM 的组成和特性能够提供许多新的、有价值的信息。

1.3 土壤胡敏素的纯化

用以上方法得到的 HM,如果不经进一步的纯化,则还不能称做真正意义上的“纯 HM”,而只能称做“粗 HM”。两者的根本区别在于,前者基本不含有任何无机组分(包括铁铝化合物、粘粒矿物和无机离子等)。纯化的主要目的,也就是为了除去存在于“粗 HM”中的无机组分。

目前,应用最普遍也最有效的纯化方法是采用 HCl-HF 处理。通常的研究认为,酸处理不仅不会改变 HM 的主要结构组成,而且还能改善 NMR 测定时的分辨率和信噪比^[8,22~24]。近来, Calace 等提出利用微波辅助手段,能显著降低 HCl-HF 混合液的处理浓度和减少处理时间^[25]。存在于 HM 中的无机离子可以利用渗析或螯合树脂法去除^[11]。

2 土壤胡敏素的结构与性质

土壤腐殖物质的化学结构,一直是国际土壤学研究的重点之一^[26]。对土壤腐殖物质的化学结构了解得越清楚,则对其在土壤中的各种作用机制认识得也越透彻。研究表明,与全土相比, HM 具有较高的烷基 C 和烷氧 C,而两者的芳香 C、羧基 C 和羰基 C 则相差不大^[27];随土层深度的增加, HM 的烷基 C、芳香 C 含量增加,烷氧 C 含量下降^[28];此外, HM 比全土的亲水性弱^[29]。但关于土壤 HM 与 HA 结构性质的差异,研究结果还不一致。大多数应用电子自旋共振(ESR)、 ^{13}C 核磁共振(NMR)、热重(TG)及差热(DTA)分析、热解-气谱/质谱(Py-GC MS)、热解-离子化质谱(Py-FIMS)和热解/甲基化-气谱/质谱(Py/TMAH-GC MS)方法的研究

表明, HM 与 HA 的组成具有明显差异^[8, 14, 16, 27, 30~34], 前者含有较多的烷氧 C、烷基 C^[3, 8, 14, 27, 30, 32, 34, 35]、半甾类游离自由基^[36]和较少的芳香 C、羧基 C^[3, 27, 30, 32, 34]、类脂化合物、多肽^[34]; 但 Schnitzer 和 Khan 的研究表明, HM 与 HA 具有相似的元素和官能团组成^[37]; 朱燕等应用热重分析的研究指出, HA 主要是以脂肪族类为主, 芳香族类不饱和物质较少, 分子结构与 HM 相比较为简单^[38]; 此外, 关于 HM 与 HA 中羰基和酚羟基相对含量的多少, 研究结果也不一致^[16, 27, 32]。

一些研究者应用化学降解方法, 对土壤 HM 的结构特征进行了研究。碱水解和酶水解的研究表明, HM 中的纤维素具有保持类脂化合物(包括 C₉-C₂₀ 脂肪酸、C₁₂-C₂₀ 脂肪酸甲基酯、C₁₆-C₃₅ n-链烷烃以及 C₁₆、C₁₈ 和 C₂₀ n-链烯烃等)的能力, 这两种水解方法所释放的类脂化合物在相对丰度和链长度等方面有所不同^[39, 40]。酸水解的研究表明, HM 中的氮主要以蛋白质态存在, 而很少以杂环态存在^[41]。TMAH(tetramethylammonium hydroxide, 氢氧化四甲铵)热解技术是分析大分子化合物结构特征的有力工具。TMAH 的存在不仅能避免芳香酸类化合物的脱羧和醇类化合物的脱水, 而且得到的大部分热解产物挥发性更大、更易于由 GC/MS 分析, 因此该技术能更全面地阐明大分子有机化合物的结构特征^[42]。Grasset 和 Amblès 应用一种制备离线 TMAH 热解技术的研究表明, HM 含有多种碳氢化合物、直链和支链脂肪酸的甲基酯、直链二羧酸、 ω -甲氧基脂肪酸以及 1-甲氧基烷烃, 这些组分主要来自于酯键和醚键的断裂^[31]。Lichtfouse 在应用 ¹³C/¹²C 比值、Py-GC MS 和电子显微镜方法的基础上, 提出了一种 HM 的模型, 该模型认为 HM 主要由一些脂族生物聚合物及生物标识物组成, 由此推测 HM 的形成包括物理、化学和生物学作用^[42]。

对不同分组方法获得的 HM 各组分的研究表明, 它们在结构上也存在明显差异^[16~18, 43]。例如, 对 Pallo 方法得到的土壤 HM 各组分的研究表明, 通常铁结合 HM 和粘粒结合 HM 的芳香 C 含量较高, 而继承性 HM 和高度发育 HM 的脂族 C 含量较高^[16]; 铁结合 HM 的含氧官能团含量高于粘粒结合 HM, 前者的分子结构更为简单^[15, 17, 18, 43]。对用稀碱-尿素混合液方法得到的溶解性 HM 的研究表明, 该溶解性 HM 主要含有五种组分即缩氨酸、脂类、碳水化合物、肽聚糖和木质素, 它们都是以大分子或稳定的团聚体形式存在^[10]。对用 HCl-HF 脱灰处理得到的溶解性 HM 进行研究时发现, 该溶解性 HM 比 HA 具有较低的含氧官能团和较高的脂族 C 含量^[13]。土壤 HM 各组分之间在化学结构方面的差异, 必然导致它们在土壤中具有不同的作用和功能, 但目前对这种构效关系还不清楚。

3 土壤胡敏素的作用与功能

3.1 土壤胡敏素的肥力作用

HM 是土壤中稳定的腐殖质组分, 因此对营养元素(C、N、S 等)的固持和有效性起重要作用。如 Chang 和 Preston 研究表明, 随时间延长, 残留 ¹⁵N 在土壤 FA 中的可提取性迅速下降, 而在 HM 中的可提取性增加, 即残留 ¹⁵N 由不稳定的腐殖质组分进入了稳定的腐殖质组分^[44]; Johnsson 等研究表明, 与 HA、FA 相比, HM 结合的氨基酸、氨基糖对微生物和植物具有更高的有效性^[45]; Li 等^[41]研究表明, 土壤 HM 中几乎所有(93%~97%)的有机 N 能被 3mol/L H₂SO₄ 水解, 显著高于原土和 HA; Gonzalez-vila 等研究表明, 室内培养条件下, 堆肥施入土壤 80d 后, 大部分新形成的 N 化合物存在于 HM 中^[46]; Aguilera 等研究指出, 幼年土壤中有 20%~34% 的有机 S 与 HM 相结合^[47]; Yagi 等发现, HM-C 比 HA-C 和 FA-C 与土壤 CEC 之间具有更好的相关性^[48]; Moran 等研究指出, 随矿质态 N 的施入, 土壤中的大部分残留 C 转化为 HM-C^[49]。而从 HM 对养分元素的固持量来看, 则与环境条件(如温度、水分)等因素有关^[1, 50~53]。此外, Yang 等研究表明, 土壤 HM 能促进叶绿素酶的活性, 但其效应低于 HA 和 FA^[54]; Saikh 等提出, HM-C/(HA+FA)-C 比值可以作为土壤腐殖化程度的指标, 该比值越高表明腐殖化程度也越高^[55]。

不同土地利用或农业管理方式对土壤 HM 数量和组成等的影响不同。研究表明, 林地土壤中 HM 的绝对含量高于草地或农地^[55~57], 而相对含量则是草地和农地高于林地^[55], 毁林开荒使 HM 的数量减少; 与不施 N 肥相比, 长期施 N 肥使土壤 HM 的烷氧 C 略有增加, 烷基 C/烷氧 C 比值降低^[58]; 种植裸麦+毛苕子比单独种植裸麦的 HM 具有更高的芳香性和较低的脂族性^[59]。一般而言, 传统和休闲管理会显著减少土壤 HM 的 C

或 N 含量和增加其 C/N 比值,标志着土壤有机质质量的下降^[60];而施用有机物(肥)料则会增加土壤 HM 的 C、N 含量^[60,61]。近年来,国内一些研究者通过长期定位试验的研究指出,与不施肥或单施化肥相比,施用有机肥使土壤 HM 及其组分的数量增加^[19,20],铁结合 HM 和粘粒结合 HM 的分子结构趋向于简单化^[19];通过室内培养实验的研究表明,加玉米秸秆培养后新形成的铁结合 HM 和粘粒结合 HM 脂族性较强,分子结构比自然土壤中的简单,而随玉米秸秆的分解,土壤中铁结合 HM 和粘粒结合 HM 的相对数量逐渐增加,并且土/秸质量比越大两者的比值越高,它们的分子结构逐渐向复杂化方向发展^[43]。但也有不同的结果,如朱燕等的研究表明,10a 不同的土地利用方式(桑树林,水杉林及水稻-油菜轮作)对 HM 的元素组成及结构特征没有明显影响^[38];Spaccini 等的研究表明,毁林开荒对土壤 HM 的元素组成也未产生显著影响^[57]。

当前,CO₂浓度升高已成为全球关注的热点问题。Naidia 等的研究表明,CO₂浓度升高对 HM 的结构特征没有明显影响^[62];但李凯等通过室内培养实验的研究则表明,添加玉米秸秆条件下,高 CO₂和低 O₂浓度使铁结合 HM 和粘粒结合 HM 的分子结构向芳构化和复杂化的方向发展^[21]。

3.2 土壤胡敏素的生态环境作用

土壤腐殖质最重要的作用及功能之一,是它能与金属离子和有机化合物发生相互作用。通过该研究,将有助于阐明土壤腐殖质的环境效应,更全面地认识污染物质进入土壤后的累积、迁移和转化规律,从而为预测它们的生物有效性、毒性以及污染土壤的修复提供依据,因此具有重要的理论意义和实践价值。土壤腐殖质与金属离子和有机化合物之间的相互作用关系,也成为国际土壤学研究的前沿课题之一^[26]。HM 在土壤有机固相中占有相当高的比例,并且具有较高的功能团含量^[2,36]、阳离子交换量^[17]和比表面积^[63],因此对环境中的金属离子和有机化合物的移动、归趋等必将产生重要影响。但至今,涉及到 HM 的研究仍然很少。

3.2.1 土壤胡敏素与金属离子的相互作用

土壤腐殖质与金属离子的相互作用,决定着金属离子在土壤中的移动性和对植物的有效性。目前的研究主要集中于溶解性的腐殖质组分^[64,65],然而非溶解性 HM 组分的作用亦不容忽视。例如,Kot 等应用一种区分重金属形态的化学提取方法的研究表明,无论在轻度、中度还是重度污染土壤中, HM 都是土壤中 Hg 的主要贮库之一, Hg 在土壤有机质各组分中的分配:1~7cm 深度为 HM = FFA = HA > FA, 7~22cm 深度为 HA > HM > > FA, 75~85cm 深度为 HA > HM > FFA > > FA^[66~68];Melo 等通过田间试验的研究指出,随污泥进入土壤中的 Ni 主要集中于 HM 组分,其次才是 HA 和 FA 组分,这可以说明 Ni 向土壤下层移动缓慢的原因^[69]。由于 HM 整体的非溶解性,因此其对金属离子的作用主要是吸附作用。随着分组技术的发展, HM 组分对金属离子的络合作用可能成为研究的热点。目前,关于土壤 HM 与金属离子相互作用关系的研究还很少,这可能是导致人们对一些环境问题(如为什么不同的土壤具有不同的保持金属离子的能力?)不能做出全面、合理解释的主要原因之一。因此,为了更全面地认识金属离子进入土壤后的累积、迁移和转化规律,有必要对它们与 HM 之间的相互作用关系进行深入、系统的研究。

目前来看,国外主要研究了泥炭 HM(碱提法分离)对金属离子的吸附作用。Gardea-Torresdey 等的研究表明,泥炭 HM 对 Cu²⁺ 离子的吸附速率很快,15min 即达吸附平衡,吸附量随 pH 值增加而增加,最大吸附量可达 17.9mg/g^[70];Rosa 等的研究表明,泥炭 HM 能有效吸附水中的 Pb²⁺、Cr³⁺ 和 Cu²⁺ 离子,吸附量分别为 26.0、8.0mg/g 和 4.5mg/g,因此可以作为一种良好的污水处理剂来使用;在 pH 值 2 和 3 时,泥炭 HM 对几种共存金属离子的吸附量为 Cu²⁺、Pb²⁺ > Ni²⁺ > Cr³⁺、Cr⁶⁺ > Cd²⁺, pH 值 5 时对这几种金属离子(除 Cr⁶⁺ 外)的吸附量均能达到 90%~100%^[71,72]。Contreras 等应用 Batch 方法的研究表明,随 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 浓度的增加, Pb²⁺ 在 HM 上的吸附量减少;同时,流动柱试验结果表明, Pb²⁺ 在 1.0 和 1.5ml/min 流速条件下的吸附量最大,可达(182.3 ± 0.7) μmol/L Pb/g^[73]。Wu 等的研究指出,在 pH 值 2~12,泥炭 HM 对土壤(人造的砂性高岭土)中 Cu²⁺ 的迁移影响很小^[74]。Cano-Aguilera 等的研究表明,泥炭 HM 能够显著减少高粱对 As 的吸附^[75]。Alvarez-Puebla 等研究了一种商品(可能是泥炭)HM 对 Cu²⁺ 离子的吸持作用,结果表明随 pH 值增加,吸附等温线类型由 L₁ 型(pH 值 2~4)→L₃ 型(pH 值 5~6)→S 型(pH 值 8),其中 pH 值 2 时以吸附作用为主,

pH 值 8 时以沉淀作用为主^[76]。此外, Alvarez-Puebla 等研究了褐煤 HM 对 Co^{2+} 的固持作用^[77]。

在土壤 HM 方面,虽然应用类似的化学形态区分方法^[66~68]能够在一定程度上了解其对金属离子的固持量,但这种方法的不足之处在于:化学形态区分方法总体上不同于常规的腐殖物质的提取方法,用该方法得到的也并不是真正意义上的“HM”(即与无机组分分离的 HM);化学形态区分方法是直接用碱液提取含金属离子的土壤,这会使部分金属离子沉淀,导致过多估计 HM 对金属离子的固持量;土壤 HM 对金属离子的固持量与环境条件(如温度、pH 值、离子强度、初始金属离子浓度、吸附时间等)有关,用化学形态区分方法难以系统研究各种环境条件对固持量的影响。因此有必要将土壤中的 HM(如同研究 HA、FA 时一样)单独分离出来,研究它们对金属离子的吸附作用,但目前相关的研究还很少报道。Helal 等在这方面做了一些工作,他们研究了碱提法分离的矿质土^[78]或泥炭土^[79,80] HM 对几种放射性核素(^{137}Cs 、 ^{90}Sr 、 ^{153}Gd 、 $^{110\text{m}}\text{Ag}$ 、 ^{60}Co 、 ^{65}Zn)的吸附作用,结果表明土壤 HM 对它们的吸附量为 $\text{Gd} > \text{Sr} > \text{Cs}$ ^[80]、 $\text{Co} > \text{Zn} > \text{Ag}$ ^[79],吸附量(率)随 pH 值的增加而增加^[78,79],HA 或 EDTA 的存在会减少它们在 HM 上的吸附量^[78,80]。

为了认识吸附作用的本质,必须对吸附机理进行深入的研究。土壤腐殖物质中的各种功能团(尤其含氧官能团),是吸附金属离子的主体。许多光学和谱学方法都能用来说明腐殖物质结构中这些功能团的含量和分布,因此也是阐明腐殖物质对金属离子吸附机理的有效手段。通过这些方法之间所提供的相互补充和验证的信息,有助于从微观角度较全面地揭示土壤 HM 对重金属离子的吸附机理。但目前,这些光学和谱学方法都还主要用于 HA、FA,而很少用来研究 HM 对金属离子的吸附机理。近来, Alvarez-Puebla 等应用 FTIR 方法的研究表明,随 Cu^{2+} 离子浓度的增加,一种商品 HM 的 O—H 键($\sim 3400\text{cm}^{-1}$)强度增加, C=O 键($\sim 1710\text{cm}^{-1}$)强度下降, Cu 形态由 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 变为 $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$; pH 6 时,在 3517cm^{-1} 和 3437cm^{-1} 出现两处尖峰; pH 增至 8 时, 3517cm^{-1} 和 3437cm^{-1} 处尖峰的强度也增加^[76]。

3.2.2 土壤胡敏素与有机污染物的相互作用

与金属离子相比,有关土壤 HM 与有机污染物相互作用的研究相对较多,涉及了包括多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)在内的许多有机污染物。通常的研究表明,进入土壤的大部分有机污染物会迅速地 and 不可逆地结合到有机质的 HM 组分;与全土或 HA 相比, HM 对有机污染物具有更高的吸附能力,并且其吸附等温线显示更大的非线性度^[81~84]。如 Kohl 和 Rice 的研究表明,土壤 HM 通常能结合 50% 以上(通常 70% ~ 80%)的 PAHs 和 PCBs^[82]; Pan 等的研究发现,吸附 48h 之后,菲和芘在 HA、FA 上的吸附量没有显著的变化,然而在 HM 上的吸附量则持续而缓慢地增加直至试验结束(720h), HM 比 HA、FA 对菲和芘的吸附具有更大的非线性度^[85]; Sun and Yan 的研究证实, HM 和 HA 是控制芘吸附的关键因素,同时 HM 又是决定芘解吸滞后程度的关键因素,通常滞后指数随 HM 比例的提高而增加^[86]。一般认为,土壤 HM 对有机污染物的高吸附能力和非线性与 HM 具有较高的脂族 C 含量和较低的极性官能团(如羧基、酚羟基)含量有关^[32,83,84]。

土壤 HM 对有机污染物的吸附/解吸与有机污染物的种类、环境条件以及耕作措施等有关。如 Shih 和 Wu 研究了甲苯在 HM 上的吸附过程,结果表明随温度增加,甲苯的分配系数(K_d)减小,扩散率(D)增加;干燥(相对湿度 < 1%)条件下的吸附速率稍高于湿润(相对湿度 > 95%)条件下的吸附速率,这是由于 HM 水化抑制了甲苯的迁移^[24]。Ding 等的研究表明,长期保护性耕作土壤中, HM 对异丙甲草胺吸附的 Freundlich 等温线指数(N)高于常规耕作土壤的 HM,可能与常规耕作土壤 HM 具有更高的芳香性有关^[87]。Xu 等的研究表明,过氧化物酶的添加会增强酚与土壤 HM 的结合^[88]。

粗 HM(即与矿物质结合的 HM)和脱灰 HM(即经 HCl-HF 处理的 HM)对有机污染物吸附特性不同,粗 HM 表现出很强的非线性度,而脱灰 HM 则表现为最大的吸附能力^[89]。另外,目前不仅研究了土壤 HM 整体,而且还研究了 HM 组分对有机污染物的吸附/固持作用^[82,90],如 Kohl 和 Rice 研究了 MIBK 法得到的各 HM 组分(结合态 HA、结合态类脂和不溶性残渣)对 ^{14}C 标记的 PAHs(萘、菲、苯并[α]芘)和 PCBs(4,4'-二氯苯、2,2',5,5'-四氯苯)的吸附作用,结果表明这些有机污染物主要与 HM 中的结合态类脂相结合^[82]。

4 展望

综上所述,尽管目前对于 HM 有了许多新的认识,但与 HA、FA 相比仍少得多,许多方面都还需要进行深

入、系统的研究。今后的研究仍将是围绕土壤 HM 的分离、结构和作用为中心开展,近期的研究重点大致包括以下几方面:

(1) 土壤 HM 的分离 目前,大部分有关 HM 的研究都是采用经典的碱提取方法,经典方法与其它提取方法得到的 HM(尤其是 HM 分组组分)之间在数量和组成等方面的差异,还有待进一步明确,以达到方法之间的可比性。HM 作为一种紧密结合的有机无机复合体,通过对其中有机和无机成分复合机制的研究,可能会对新的分离方法的提出提供重要的理论上的依据。另外,将分子不均一的 HM 分成相对均一的各种组分,对于 HM 的研究无疑会产生积极的作用,这方面应该引起更大的关注。

(2) 土壤 HM 的结构 对土壤 HM 化学结构了解较少的原因,除了 HM 本身的非溶解性、不均一性和结构复杂性外,HM 分离和分析方法的不统一以及每种分析测试手段本身的局限性也是重要的原因。对于腐殖物质这种分子结构十分复杂且不均一性很强的高分子有机化合物来说,多种分析方法的联合应用是能使其结构研究取得突破的关键,这一点现在已成为许多腐殖物质研究者的共识^[26,91~93]。因此,必须在统一方法的基础上,将多种(尤其一些新的)分析测试手段相结合对 HM 的化学结构进行系统研究,通过各种方法之间的相互补充验证,才有可能对其结构本质有一个比较明确、清晰和深入的认识。

(3) 土壤 HM 的作用 关于不同土壤肥力条件下, HM 数量特征的研究较多,而对其结构特征的研究则远远不够,同时关于 HM 在土壤 C、N、P、S 等营养元素循环中的作用也有待深入研究。生态环境方面的研究主要集中于土壤 HM 与不同有机污染物的相互作用,但多为室内试验的结果,而缺乏田间实际条件下的验证,对于两者的相互作用机理也缺乏深入的研究。目前,关于土壤 HM 与金属离子之间相互作用的研究还极少报道,更不清楚其与多种复合污染物之间的相互作用关系,有必要尽早开展相关方面的研究工作。土壤中 HM 总是与 HA、FA 共同存在的,关于它们共存条件下与金属离子和有机污染物的相互作用关系,还有待进一步研究。尤其值得注意的是,应重视从分子水平上探明土壤 HM 的各种作用与其结构之间的关系(即构效关系),为生产实践和应用提供理论依据。

References:

- [1] Stevenson F J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions, 2nd Edition. New York: John Wiley and Sons, 1994.
- [2] Rice J A. Humin. Soil Science, 2001, 166(11): 848—857.
- [3] Hayes M H B. Solvent systems for the isolation of organic components from soils. Soil Science Society of America Journal, 2006, 70(3): 986—994.
- [4] Orlov D S. Debatable problems of modern soil chemistry. Eurasian Soil Science, 2001(3), 34: 336—341.
- [5] Zhang J J, Song X Y, Dou S. Effect of continuous extraction times on the content and characteristic of soil humus fractions. Chinese Journal of Soil Science, 2007, 38(3): 452—456.
- [6] Almendros G and Gonzalez-Vila F J. Degradative studies on a soil humin fraction-sequential degradation of inherited humin. Soil Biology and Biochemistry, 1987, 19(5): 513—520.
- [7] Rice J A and MacCarthy P. Isolation of humin by liquid-liquid partitioning. The Science of the Total Environment, 1989, 81/82: 61—69.
- [8] Preston C M, Hempfling R, Schulten H-R, *et al.* Characterization of organic matter in a forest soil of coastal British Columbia by NMR and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. Plant and Soil, 1994, 158(1): 69—82.
- [9] Xing B S, Liu J D, Liu X B, *et al.* Extraction and characterization of humic acids and humin fractions from a black soil of China. Pedosphere, 2005, 15(1): 1—8.
- [10] Simpson A J, Song G X, Smith E, *et al.* Unraveling the structural components of soil humin by use of solution-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. Environmental Science & Technology, 2007, 41(3): 876—883.
- [11] Tsutsuki K and Kuwatsuka S. Characterization of humin-metal complexes in a buried volcanic ash soil profile and a peat soil. Soil Science and Plant Nutrition, 1992, 38(2): 297—306.
- [12] Pallo F J P. Evolution of organic matter in some soils under shifting cultivation practices in Burkina Faso. In: Mulongoy K and Merckx R eds. Soil Organic Matter Dynamics and the Sustainability of Tropical Agriculture. Chichester: John Wiley and Sons, 1993. 109—120.
- [13] Song J, Peng P, Huang W. Characterization of humic acid-like material isolated from the humin fraction of a topsoil. Soil Science, 2005, 170(8): 599—611.

- [14] Fabbri D, Chiavari G and Galletti G C. Characterization of soil humin by pyrolysis (/methylation)-gas chromatography/mass spectrometry: structural relationships with humic acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1996, 37(2): 161—172.
- [15] Dou S, Xiao Y C, Zhang J J. Quantities and structural characteristics of various fractions of soil humin. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(6): 934—940.
- [16] Li Y F. Studies on soil humus. Hangzhou: Doctoral dissertation of Zhejiang Agricultural University, 1996.
- [17] Geng Y H. Effects of corn stalk application on soil and humus. Changchun: Master dissertation of Jilin Agricultural University, 2001.
- [18] Zhang J J, Dou S, Li C L, *et al.* Studies on fractionation of soil humus. *Chinese Journal of Soil Science*, 2004, 35(6): 706—709.
- [19] Zhang J J, Dou S, Song X Y. Effects of field located fertilization on the content and characteristics of soil humus fractions. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(6): 1243—1246.
- [20] Gao C L, Liu X H, Han X R, *et al.* Soil humic acid character in Bureazom long-term fertilization treatments. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37(1): 73—75.
- [21] Li K. Composition of soil humin and its responding to different concentrations of oxygen and carbon dioxide. Changchun: Masters dissertation of Jilin Agricultural University, 2006.
- [22] Arshad M A, Ripmeester J A and Schnitzer M. Attempts to improve solid state ^{13}C NMR spectra of whole mineral soil. *Canadian Journal of Soil Science*, 1988, 68(3): 593—602.
- [23] Preston C M, Schnitzer M and Ripmeester J A. A spectroscopic and chemical investigation on the de-ashing of a humin. *Soil Science Society of America Journal*, 1989, 53(5): 1442—1447.
- [24] Shih Yang-hsin and Wu Shian-chee. Sorption kinetics of toluene in humin under two different levels of relative humidity. *Journal of Environmental Quality*, 2002, 31(3): 970—978.
- [25] Calace N, Petronio B M, Persia S, *et al.* A new analytical approach for humin determination in sediments and soils. *Talanta*, 2007, 71(3): 1444—1448.
- [26] National Natural Science Foundation Council of China. *Soil science*. Beijing: Science Press, 1996. 60—73.
- [27] Dai X Y, Ping C L, Candler R, *et al.* Characterization of soil organic matter fractions of tundra soils in arctic Alaska by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65(1): 87—93.
- [28] Ussiri D A N and Johnson C E. Characterization of organic matter in a northern hardwood forest soil by ^{13}C NMR spectroscopy and chemical methods. *Geoderma*, 2003, 111(1-2): 123—149.
- [29] Berka M, Pla S P, Rice J A. Characterization of soil particle surfaces using adsorption excess isotherms. *Langmuir*, 2006, 22(2): 687—692.
- [30] Fabbri D, Mongardi M, Montanari L, *et al.* Comparison between CP/MAS ^{13}C -NMR and pyrolysis-GC/MS in the structural characterization of humins and humic acids of soil and sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1998, 362(3): 299—306.
- [31] Grasset L and Amblès A. Structural study of soil humic acids and humin using a new preparative thermochemolysis technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, 47(1): 1—12.
- [32] Kang S, Amarasiwardena D, Veneman, *et al.* Characterization of ten sequentially extracted humic acids and a humin from a soil in western Massachusetts. *Soil Science*, 2003, 168(12): 880—887.
- [33] Rosa A H, C de Luciana Oliveira, Bellin I C, *et al.* Influence of alkaline extraction on the characteristics of humic substances in Brazilian soils. *Thermochimica Acta*, 2005, 433(1-2): 77—82.
- [34] Keeler C, Kelly E F and Maciel G E. Chemical-structural information from solid-state ^{13}C NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil. *Geoderma*, 2006, 130(1-2): 124—140.
- [35] Saiz-Jimenez C and De Leeuw J W. Chemical characterization of soil organic matter fractions by analytical pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1986, 9(2): 99—199.
- [36] Saab S C and Martin-Neto L. Studies of semiquinone free radicals by ESR in the whole soil, HA, FA and humin substances. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2004, 15(1): 34—37.
- [37] Schnitzer M and Khan S U. *Humic Substances in the Environment*. New York: Marcel Dekker, 1972.
- [38] Zhu Y, Li A M, Li C, *et al.* Characteristics of soil humic substances by infrared spectra and thermal gravity. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(3): 288—292.
- [39] Grasset L and Amblès A. Structure of humin and humic acid from an acid soil as revealed by phase transfer catalyzed hydrolysis. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(4): 881—891.
- [40] Grasset L and Amblès A. Aliphatic lipids released from a soil humin after enzymatic degradation of cellulose. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(4): 893—897.
- [41] Li Y F, Xu J M, Wang S J, *et al.* Characterization of soil humin by acid hydrolysis. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1999, 18(4): 333—339.

- [42] Lichtfouse E. A novel model of humin. *Analisis*, 1999, 27(5): 385—386.
- [43] Xiao Y C. Studies on fractionation and characteristics of soil humin. Changchun: Masters dissertation of Jilin Agricultural University, 2004.
- [44] Chang S X and Preston C M. Incorporation and extractability of residual ^{15}N in a coniferous forest soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 1998, 30(8-9): 1023—1031.
- [45] Johnsson L, Berggren D and Kårén O. Content and bioavailability of organic forms of nitrogen in the O horizon of a podzol. *European Journal of Soil Science*, 1999, 50(4): 591—600.
- [46] Gonzalez-vila F J, Almendros G, Tinoco P, *et al.* Nitrogen speciation and pyrolytic patterns of ^{15}N -labelled soil and compost fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 58—59: 329—339.
- [47] Aguilera M, de la Luz Mora M, Borie G, *et al.* Balance and distribution of sulphur in volcanic ash-derived soils in Chile. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, 34(10): 1355—1361.
- [48] Yagi R, Ferreira M E, Cruz M C P, *et al.* Organic matter fractions and soil fertility under the influence of liming, vermincompost and cattle manure. *Scientia Agricola*, 2003, 60(3): 549—557.
- [49] Moran K K, Six J, Horwath W R, *et al.* Role of mineral-nitrogen in residue decomposition and stable soil organic matter formation. *Soil Science Society of American Journal*, 2005, 69(6): 1730—1736.
- [50] He X T, Stevenson F J, Mulvaney R L, *et al.* Incorporation of newly immobilized ^{15}N into stable organic forms in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 1988, 20(1): 75—81.
- [51] Devèvre O C, Horwath W R. Stabilization of fertilizer nitrogen-15 into humic substances in aerobic vs. waterlogged soil following straw incorporation. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65(2): 499—510.
- [52] Bird J A, van Kessel C, Horwath W R. Nitrogen dynamics in humic fractions under alternative straw management in temperate rice. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66(2): 478—488.
- [53] Bird J A, van Kessel C, Horwath W R. Stabilization of ^{13}C -carbon and immobilization of ^{15}N -nitrogen from rice straw in humic fractions. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67(3): 806—816.
- [54] Yang C M, Wang M C, Chang I F. Humic substances affect the activity of chlorophyllase. *Journal of Chemical Ecology*, 2004, 30(5): 1057—1065.
- [55] Saikh H, Datta M, Gupta S K. The soil humin carbon and its indication of humification. *Journal of the Indian Society of Soil Science*, 1999, 47(4): 710—715.
- [56] Yang Z H, Singh B R, Sitaula B K. Soil organic carbon fractions under different land uses in madi watershed of Nepal. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2004, 35(5-6): 615—629.
- [57] Spaccini R, Mbagwu J S C, Conte P, *et al.* Changes of humic substances characteristics from forested to cultivated soils in Ethiopia. *Geoderma*, 2006, 132(1-2): 9—19.
- [58] Preston C M and Newman R H. A long-term effect of N fertilization on the ^{13}C CPMAS NMR of de-ashed soil humin in a second-growth Douglas-fir stand of coastal British Columbia. *Geoderma*, 1995, 68(4): 229—241.
- [59] Ding G, Mao J, Herbert S, *et al.* Spectroscopic evaluation of humin changes in response to soil managements. In: Ghabbour E A and Davis G eds. *Humic Substances: Structures, Models and Functions*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2001. 261—270.
- [60] Covalda S, Pajares S, Gallardo J F, *et al.* Short-term changes in C and N distribution in soil particle size fractions induced by agricultural practices in a cultivated volcanic soil from Mexico. *Organic Geochemistry*, 2006, 37(12): 1943—1948.
- [61] Adani F, Genevini P, Ricca G, *et al.* Modification of soil humic matter after 4 years of compost application. *Waste Management*, 2007, 27(2): 319—324.
- [62] Naidia A, Huang P M, Anderson D W, *et al.* Fourier transform infrared, UV-visible, and X-ray diffraction analyses of organic matter in humin, humic acid, and fulvic acid fractions in soil exposed to elevated CO_2 and N fertilization. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(3): 318—324.
- [63] Malekani K, Rice J A, Lin J S. The effect of sequential removal of organic matter on the surface morphology of humin. *Soil Science*, 1997, 162(5): 333—342.
- [64] Yu G F, Jiang X, Sun L, *et al.* A review for effect of organic substances on the availability of cadmium in soils. *Acta Ecologica Sinica*, 2002, 22(5): 770—776.
- [65] Yao A J, Qing C L, Mou S S. Effects of humus on environmental mobility of mineral bound mercury. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 24(2): 247—277.
- [66] Kot F S, Matyushkina L A, Rapoport V L, *et al.* Mercury fractions in natural and urban soils of the Middle Amur, Far East Russia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2001, 67(1): 59—66.
- [67] Kot F S, Matyushkina L A. Distribution of mercury in chemical fractions of contaminated urban soils of Middle Amur, Russia. *Journal of*

- Environmental Monitoring, 2002, 4(5): 803—808.
- [68] Kot F S, Matyushkina L A. Mercury speciation in urban soils: industrial centers of the Middle Amur region. *Geochemistry International*, 2003, 41(6): 595—602.
- [69] Melo W J, Oliveira K W, Melo G M P, *et al.* Nickel in an Oxisol treated with sewage sludge and cropped with maize in a field long term study. *Geophysical Research Abstracts*, 2005, 7: 400.
- [70] Gardea-Torresdey J L, Tang L, Salvador J M. Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances. *Journal of Hazardous Materials*, 1996, 48(1-3): 191—206.
- [71] Rosa G, Gardea-Torresdey J L, Peralta-Videa J R, *et al.* Use of silica-immobilized humin for heavy metal removal from aqueous solution under flow conditions. *Bioresource Technology*, 2003, 90(1): 11—17.
- [72] Rosa G, Peralta-Videa J R, Gardea-Torresdey J L. Utilization of ICP/OES for the determination of trace metal binding to different humic fractions. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 97(1-3): 207—218.
- [73] Contreras C, de la Rosa G, Peralta-Videa J R, *et al.* Lead adsorption by silica-immobilized humin under flow and batch conditions: Assessment of flow rate and calcium and magnesium interference. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 133(1-3): 79—84.
- [74] Wu J, West L J and Stewart D I. Effect of humic substances on Cu (II) solubility in kaolin-sand soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2002, 94(3): 223—238.
- [75] Cano-Aguilera I, Haque N, Morrison G M, *et al.* Use of hydride generation-atomic absorption spectrometry to determine the effects of hard ions, iron salts and humic substances on arsenic sorption to sorghum biomass. *Microchemical Journal*, 2005, 81(1): 57—60.
- [76] Alvarez-Puebla R A, Valenzuela-Calahorra C and Garrido J J. Modeling the adsorption and precipitation processes of Cu(II) on humin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 277(1): 55—61.
- [77] Alvarez-Puebla R A, Aroca R F, Valenzuela-Calahorra C, *et al.* Retention of cobalt on a humin derived from brown coal. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 135(1-3): 122—128.
- [78] Helal A A, Imam D M, Aly H F. Interaction of Cs⁺, Sr²⁺, and Gd³⁺ with humin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1998, 237(1-2): 7—11.
- [79] Helal A A, Helal Aly A, Salim N Z, *et al.* Sorption of radionuclides on peat humin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2006, 267(2): 363—368.
- [80] Helal A A, Helal Aly A, Salim N Z, *et al.* Effect of some environmental ligands on the sorption of radionuclides by peat humin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2006, 267(2): 369—375.
- [81] Chen D Y, Huang W L. Sorption mechanism of hydrophobic organic contaminants by soil organic matter fractions. *Geochimica*, 2003, 32(4): 368—374.
- [82] Kohl S D and Rice J A. The binding of contaminants to humin: a mass balance. *Chemosphere*, 1998, 36(2): 251—261.
- [83] Gunasekara A S and Xing B. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(1): 240—246.
- [84] Simpson M J, Johnson P C E. Identification of mobile aliphatic sorptive domains in soil humin by solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(1): 52—57.
- [85] Pan B, Xing B S, Liu W X, *et al.* Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin. *Environmental Pollution*, 2006, 143(1): 24—33.
- [86] Sun H W and Yan Q S. Influence of Fenton oxidation on soil organic matter and its sorption and desorption of pyrene. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1-2): 164—170.
- [87] Ding G, Novak J M, Herbert S, *et al.* Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behavior. *Chemosphere*, 2002, 48(9): 897—904.
- [88] Xu F and Bhandari A. Retention and extractability of phenol, cresol, and dichlorophenol exposed to two surface soils in the presence of horseradish peroxidase enzyme. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(1): 183—188.
- [89] Chen D, Xing B, Xie W. Sorption of phenanthrene, naphthalene and o-xylene by soil organic matter fractions. *Geoderma*, 2007, 139(3-4): 329—335.
- [90] Nieman J K C, Sims R C, Sims J L, *et al.* [¹⁴C] pyrene bound residue evaluation using MIBK fractionation method for creosote-contaminated soil. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(5): 776—781.
- [91] Frimmel F H. Development in aquatic humic chemistry. *Agronomie*, 2000, 20(5): 451—463.
- [92] Hatcher P G, Dria K J, Kim S, *et al.* Modern analytical studies of humic substances. *Soil Science*, 2001, 166(11): 770—794.
- [93] Abbt-Braun G, Lankes U and Frimmel F H. Structural characterization of aquatic humic substances-the need for a multiple method approach.

Aquatic Sciences, 2004, 66(2): 151—170.

参考文献:

- [5] 张晋京,宋祥云,窦森.连续提取对土壤腐殖质组分数与特性的影响.土壤通报,2007,38(3):452~456.
- [15] 窦森,肖彦春,张晋京.土壤胡敏素各组分数量及结构特征初步研究.土壤学报,2006,43(6):934~940.
- [16] 李云峰.土壤腐殖质的研究.杭州:浙江农业大学博士学位论文,1996.
- [17] 耿玉辉.施用秸秆对土壤及其腐殖质的影响.长春:吉林农业大学硕士学位论文,2001.
- [18] 张晋京,窦森,李翠兰,等.土壤腐殖质分组研究.土壤通报,2004,35(6):706~709.
- [19] 张晋京,窦森,宋祥云.田间定位施肥对土壤腐殖质组分数与特性的影响.土壤通报,2006,37(6):1243~1246.
- [20] 高春丽,刘小虎,韩晓日,等.长期定位不同施肥处理的棕壤腐殖酸性质的研究.土壤通报,2006,37(1):73~75.
- [21] 李凯.土壤胡敏素组成及其对不同 O₂ 和 CO₂ 浓度的响应.长春:吉林农业大学硕士学位论文,2006.
- [26] 国家自然科学基金委员会编著.土壤学.北京:科学出版社,1996.60~73.
- [38] 朱燕,李爱民,李超,等.土壤有机质级份的红外和热重特性.环境化学,2005,24(3):288~292.
- [43] 肖彦春.土壤胡敏素分组及特性研究.长春:吉林农业大学硕士学位论文,2004.
- [64] 余贵芬,蒋新,孙磊,等.有机物质对土壤镉有效性的影响研究综述.生态学报,2002,22(5):770~776.
- [65] 姚爱军,青长乐,牟树森.腐殖酸对矿物结合汞环境迁移性的影响及其机制研究.生态学报,2004,24(2):274~277.
- [81] 陈迪云,黄伟林.不同土壤有机质组分对憎水有机物的吸附机理研究.地球化学,2003,32(4):368~374.