

吴 蝶,黄 莺,杨 倩,等. 不同来源腐殖质各组分的结构特征[J]. 江苏农业科学,2014,42(7):304–306.

不同来源腐殖质各组分的结构特征

吴 蝶¹,黄 莺^{1,2},杨 倩¹,刘 洋¹,徐秀秀¹,刘晓亮¹,梅 超¹

(1. 贵州大学农业资源与环境系,贵州贵阳 550025; 2. 贵州省烟草品质研究重点实验室/贵州大学,贵州贵阳 550025)

摘要:通过室内培养试验,采用红外光谱法对不同来源腐殖质各组分的结构特征进行研究。结果表明,猪粪-HA 与沼渣-HA、玉米秸秆-HA 相比,含有较多的脂肪族类物质、芳香族不饱和物质;玉米秸秆-FA 与沼渣-FA 相比,含有较多的羧基及碳水化合物;沼渣-HM 与玉米秸秆-HM、猪粪-HM 相比,含有较多的脂族烃类、芳香化合物、羧基、碳水化合物等。

关键词:胡敏素;胡敏酸;富里酸;红外光谱

中图分类号:S153.6+2 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2014)07-0304-02

有机物料是土壤有机质的重要来源之一,土壤施用有机物料,不仅能提高土壤肥力,同时也有利于土壤固碳。腐殖质作为土壤有机质的主体,根据酸碱溶解度不同,大体可分为胡敏酸(HA)、富里酸(FA)、胡敏素(HM)^[1]。目前,关于土壤腐殖质的研究中多注重于利用元素分析、红外光谱等测定不同类型土壤的腐殖质结构^[2-7],对于同一土壤类型添加不同来源有机物料后土壤腐殖质各组分的结构特征却很少报道。本研究探讨了同一土壤类型添加不同来源有机物料腐殖质组分结构特征,旨在为土壤腐殖质各组分结构特征及其对重金属形态、含量的影响研究积累资料。

1 材料与方法

1.1 材料

黄壤采自贵州大学南校区松林坡(自然土),采样深度为 0~20 cm,风干后过 2 mm 筛备用。供试土壤基本理化性质为:土壤有机碳含量 18.08 g/kg,全氮含量 0.93 g/kg,全磷含量 0.56 g/kg,速效钾含量 93.00 mg/kg,pH 值 5.6。玉米秸秆、猪粪、沼渣均采自贵州大学农学院试验基地,沤制后,自然风干过 0.25 mm 筛备用。供试有机物料基本性质见表 1。试验用蒸馏水均为三重蒸馏水。

表 1 供试有机物料基本理化性质

有机物料	有机碳 (g/kg)	全氮 (g/kg)	C/N
玉米秸秆	413.51	6.10	67.79
沼渣	216.52	7.34	29.50
猪粪	354.35	19.46	18.21

1.2 培养试验

称取过 2 mm 筛的黄壤 5 kg,加蒸馏水调至田间持水量

的 70% 左右,预培养 7 d 后,分别添加过 0.25 mm 筛的玉米秸秆 250 g(风干土样的 5%)、沼渣 500 g(风干土样的 10%)、猪粪 750 g(风干土样的 15%),同时设空白试验,培养 7 d 后将土壤风干,过 0.25 mm 筛,分别提取 HA、FA、HM。

1.3 方法

1.3.1 土壤腐殖质的提取、分组 称取过 0.25 mm 筛的风干土样 10.00 g 置于 100 mL 三角瓶中,加入 60 mL 蒸馏水,用玻璃棒搅匀,在恒温振荡水浴上于(70±2)℃提取 1 h,取下后用定性滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中,再用蒸馏水洗残渣 2 次(每次用 20 mL),合并上清液,用蒸馏水定容。将滤纸上的残渣加入 60 mL 0.1 mol/L NaOH-Na₂P₂O₇ 混合液(pH 值 13)中,然后在恒温振荡水浴上于(70±2)℃提取 1 h,取下后用定性滤纸过滤。将上清液过滤到 100 mL 容量瓶中,再用上述 40 mL 混合液洗残渣 2 次(每次用 20 mL)。将 2 次滤液合并过滤到 100 mL 容量瓶中定容,此溶液即为碱提取腐殖质(HE)。将滤纸上的残渣用蒸馏水洗净盐分,55℃烘干,过 0.25 mm 筛,置于真空干燥器中备用,即为 HM。吸取上述碱提取液(HE)60 mL,加入 0.5 mol/L H₂SO₄ 调节 pH 值为 1.0~1.5。将此溶液于 60~70℃保温 1.5 h,静置过夜,次日将溶液过滤定容于 100 mL 容量瓶中,再于 50℃水浴蒸干,磨细置于真空干燥器中备用,即为 FA。用 0.025 mol/L H₂SO₄ 洗涤滤纸上的沉淀 3 次,弃去洗涤液,然后用 60℃0.05 mol/L NaOH 将沉淀溶解到 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容,再于 50℃水浴蒸干,磨细置于真空干燥器中备用,即为 HA。

1.3.2 测定方法 采用 KBr 压片法,用 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪测定红外光谱^[8]。采用常规分析方法测定土壤有机碳、全氮、全磷、速效钾、pH 值、全氮含量等^[9-10]。

2 结果与分析

腐殖质各组分具有相似的红外光谱(IR)特征,但仍存在明显差异,具体各波数的归属列于表 2,IR 归属参见文献[11-13]。

2.1 不同有机物料 HA 的红外光谱

由图 1 可见,3 种不同有机物料 HA 各吸收峰的强度差异明显,预示不同有机物料 HA 在官能团的组成及结构特征上存在差别。沼渣-HA、玉米秸秆-HA、猪粪-HA 在 2 930 cm⁻¹

收稿日期:2013-10-24
基金项目:贵州省自然科学基金(编号:黔科合 J 字[2010]2079);贵州大学研究生创新基金(编号:研农 2013012)。
作者简介:吴 蝶(1989—),女,贵州开阳人,硕士研究生,从事土壤化学研究。E-mail:240325106@qq.com。
通信作者:黄 莺,副教授,主要从事土壤肥力、农田环境研究。E-mail:huangying98@sina.com。

表 2 红外光谱的特征吸收带归属

吸收带位置 (cm^{-1})	归属
3 500 ~ 3 300	—COOH、苯酚及醇中的一OH 伸缩振动、N—H 伸缩振动
2 935 ~ 2 915	脂族—CH 伸缩振动—CH ₂ —不对称
2 855 ~ 2 840	脂族—CH 伸缩振动—CH ₂ —对称
1 735 ~ 1 715	羧基中的 C=O 伸缩振动
1 625 ~ 1 590	芳香环 C=C 振动
1 525 ~ 1 470	芳香 C=C 伸展
1 465 ~ 1 450	脂族 CH ₂ 、CH ₃ 基团中 C—H 变形振动
1 127 ~ 1 122	醚或脂中 C—O 伸展
1 290 ~ 1 030	碳水化合物上 C—O 伸缩振动

有脂族不对称 CH₂ 中 C—H 伸缩振动,在 2 850 cm^{-1} 处有脂族对称 CH₂ 的 C—H 伸缩振动,且猪粪—HA 在上述 2 处的吸收峰强于沼渣—HA、玉米秸秆—HA、CK—HA 在以上 2 处均未见明显吸收峰,表明猪粪—HA 脂肪族类物质多于沼渣—HA、玉米秸秆—HA 及 CK—HA。同时,3 种有机物料 HA 及 CK—HA 在 1 600 cm^{-1} 处均出现芳香环 C=C 振动,且猪粪—HA 最强,表明猪粪—HA 与沼渣—HA、玉米秸秆—HA 及 CK—HA 相比,含有较多的芳香族不饱和物质。

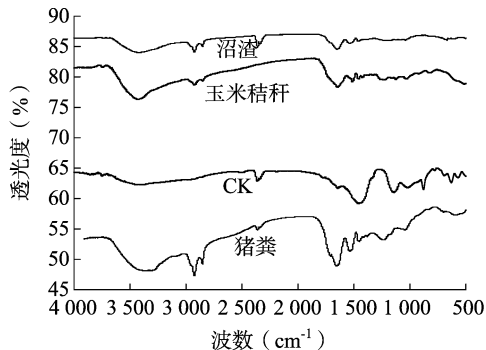


图 1 不同有机物料 HA 的红外光谱

2.2 不同有机物料 FA 的红外光谱

由图 2 可以看出,不同来源 FA 的红外光谱图吸收峰出现在 1 720、1 210、1 050 cm^{-1} 处。其中,除 CK—FA 外,3 种有机物料 FA 在 1 720 cm^{-1} 处均有羧酸基 C=O 伸缩振动,表明有—COOH 存在。1 210、1 050 cm^{-1} 处的碳水化合物 C—O 伸缩振动,说明存在碳水化合物,且玉米秸秆—FA、沼渣—FA 要多于猪粪—FA。

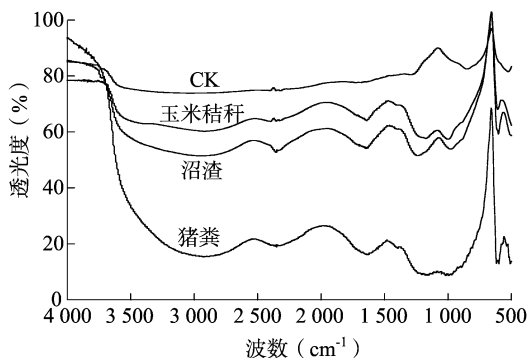


图 2 不同有机物料 FA 的红外光谱

2.3 不同有机物料 HM 的红外光谱

从图 3 可以看出,不同来源的 HM 在 2 935 ~ 2 915 cm^{-1} 、2 855 ~ 2 840 cm^{-1} 、1 735 ~ 1 715 cm^{-1} 、1 625 ~ 1 590 cm^{-1} 、1 290 ~ 1 030 cm^{-1} 处均有吸收峰,且沼渣—HM 的吸收峰要明显强于玉米秸秆—HM、猪粪—HM 及 CK—HM,说明不同来源 HM 中含有脂族烃类、芳香化合物、羧基、碳水化合物等,且沼渣—HM 含量较多。另外,沼渣—HM、猪粪—HM 在 3 500 ~ 3 300 cm^{-1} 处有—COOH、苯酚及醇中的一OH 伸缩振动及 N—H 伸缩振动,玉米秸秆—HM 及 CK—HM 未见明显吸收峰。

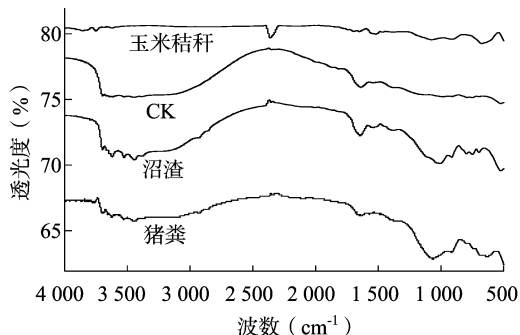


图 3 不同有机物料 HM 的红外光谱

3 结论与讨论

本研究表明,猪粪—HA 与沼渣—HA、玉米秸秆—HA 相比,含有较多的脂肪族类物质、芳香族不饱和物质,说明施用猪粪有利于增加 HA 中脂族 C—H 的比例。窦森等认为,从猪粪中提取的 HA 其脂族的含量高达 80% 以上^[14],这可能是施用猪粪会导致土壤胡敏酸发生脂族化的原因。玉米秸秆—FA 与沼渣—FA 相比,含有较多的羧基及碳水化合物。窦森等认为,随着腐殖化过程的进行,一般是 C—H 减少,—COOH 增加^[15]。研究发现,猪粪有利于腐殖物质的脂族化,说明猪粪—FA 含有的羧基比玉米秸秆—FA、沼渣—FA 少。沼渣—HM 与玉米秸秆—HM、猪粪—HM 相比,含有较多的脂族烃类、芳香化合物、羧基、碳水化合物等。另外,沼渣—HM、猪粪—HM 可能还含有一OH。HA 含有大量烷基链烃物质、芳香族物质,FA 以碳水化合物为主,且含有较多羧基,这与前人研究结果^[16]一致。HM 以脂肪族类结构为主,并含有芳香化合物、羧基、碳水化合物等,与肖彦春等的研究结果^[17]一致。土壤腐殖质是一类高分子化合物(混合物),影响其结构特征的因素较多,红外光谱是分析土壤腐殖质主要官能团的手段之一,在土壤腐殖质研究中具有非常重要的作用。但是,由于红外光谱的复杂性及腐殖质提取剂的影响,此方法还不能完全反映所测腐殖质的全部结构性性质。本试验只是对腐殖质各组分进行初步的结构表征,下一步应采用核磁共振、元素组成等测试技术进行分析。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Ma H, Allen H E, Yin Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent [J]. Water Research, 2001, 35(4): 985-996.

吴 艳,黄力彦,谭艳来,等. 马拉硫磷手性对映体在大鼠体内的代谢研究[J]. 江苏农业科学,2014,42(7):306-308.

马拉硫磷手性对映体在大鼠体内的代谢研究

吴 艳,黄力彦,谭艳来,王 楠,陈大志,于晋华

(广东省工程技术研究所/广东省水环境污染控制重点实验室,广东广州 510440)

摘要:用高效液相色谱法建立马拉硫磷手性农药对映异构体的拆分检测方法,以大鼠为研究对象,分为空白对照组(C)和试验组(T)。C组灌胃生理盐水 2 mL/只,试验组灌胃马拉硫磷 700 mg/kg 后,分 15、30、60、120 min 分别采大鼠血浆、心脏、肝脏等样品,测定所有试验鼠血浆、组织中马拉硫磷对映体含量的变化情况,用 EF(对映体分数)表示。通过口服途径对大鼠进行马拉硫磷对映体分析方法的建立及选择性代谢行为研究。结果表明,马拉硫磷对映体在大鼠血浆和组织中代谢存在明显的立体选择性,且 R-构型较 S-构型活性高。

关键词:马拉硫磷;大鼠;对映体分数

中图分类号: O657.7⁺2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)07-0306-03

有机磷手性农药被作为杀虫剂和杀菌剂广泛应用,对映异构体具有几乎完全相同的物理化学性质,但是其生物活性、毒性、代谢、残留等行为差别较大。但由于手性农药的特殊性,对映体选择性的转化及代谢行为还是人们比较陌生的领域,因此对映体的检测和代谢行为引起了人们广泛的关注。

马拉硫磷是目前广泛使用的手性农药,具有多种毒性效应,包括神经毒性、遗传毒性、免疫毒性和生殖毒性^[1-2]等。目前对于马拉硫磷的水解,以及在土壤中的降解等行为已经研究得较为清楚,有关毒性、毒理方面的研究也已有很多报道。对于以高效液相色谱法建立马拉硫磷手性农药对映异构体的残留检测方法,通过测定血样及组织中对映体含量的变化情况,最终确定对映体的选择性代谢行为。本研究探讨了农药对人类健康潜在危害的成因,为合理使用农药、制定相关

食品安全法规提供依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器和药剂

安捷伦-1100 型高效液相色谱仪,配有四元泵;RE-52AA 型旋转蒸发仪;马拉硫磷标准储备液浓度为 100 mg/L,由农业部环境保护科研监测所提供。无水硫酸钠(分析纯),乙酸乙酯、乙腈(美国天地)、异丙醇及正己烷为色谱纯;用前过 0.45 μm 滤膜,去离子三蒸水。

1.2 马拉硫磷手性拆分与定量

手性拆分由高效液相色谱仪完成,每次分离进样量 10 μL,手性色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm)为纤维素三苯甲酸酯(CDMPC,由本实验室自制)^[3-4],流动相为正己烷:异丙醇=95:5(体积比),流速 0.8 mL/min,紫外检测波长 254 nm,检测器进行定量分析。以保留时间定性,峰面积外标法定量^[5-6]。柱温 15 ℃,配制浓度为 0.30、1.65、3.03、15.10、30.30、151.00 μmol/L 的马拉硫磷标准溶液,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,得出标准曲线,根据标准曲线拟

术出版社,2000.

[3] Christensen J B, Jensen D L, Grøn C, et al. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate - polluted groundwater [J]. Water Research, 1998, 32(1): 125-135.

[4] 蒋 疆,王 果,陈芳育,等. 草炭溶解态有机物质与 Cu²⁺、Cd²⁺ 络合稳定性的研究[J]. 土壤与环境, 2002, 11(2): 116-120.

[5] 窦 森,华士英. 施用有机肥料对胡敏酸结构特征的影响——胡敏酸的¹H-核磁共振波谱[J]. 土壤学报, 1997, 34(3): 225-234.

[6] 张晋京,窦 森,李翠兰,等. 土壤腐殖质分组研究[J]. 土壤通报, 2004, 35(6): 706-709.

[7] Grasslet L, Guignard C, Ambles A. Free and esterified aliphatic carboxylic acids in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide or tetraethylammonium acetate[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(3): 181-188.

[8] 文启孝. 土壤有机质研究法[M]. 北京:农业出版社,1984.

[9] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3 版. 北京:中国农业出版社,2008.

[10] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科学技

[11] 窦 森. 土壤有机培肥后 HA 结构性质变化规律的系统研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学,1988.

[12] 顾志忙,王晓蓉,顾雪元,等. 傅里叶变换红外光谱和核磁共振法对土壤中腐殖酸的表征[J]. 分析化学, 2000, 28(3): 314-317.

[13] 吴景贵,王明辉,万忠梅,等. 玉米秸秆腐解过程中形成胡敏酸的组成和结构研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(3): 443-451.

[14] 窦 森,陈恩凤,谭世文,等. 不同来源胡敏酸的结构表征[J]. 吉林农业大学学报, 1989, 11(2): 50-56, 123.

[15] 窦 森,陈恩凤,须湘成,等. 施用有机肥料对土壤胡敏酸结构特征的影响——胡敏酸的光学性质[J]. 土壤学报, 1995, 32(1): 41-49.

[16] 周江敏,代静玉,潘根兴. 土壤中水溶性有机质的结构特征及其与富里酸、胡敏酸的比较[J]. 土壤, 2004, 36(1): 46-50.

[17] 肖彦春,窦 森. 土壤腐殖质各组分红外光谱研究[J]. 分析化学, 2007, 35(11): 1596-1600.