DOI：10.11766/trxb201802010532

土壤胡敏素结构特征及对铜离子的吸附特性*

范春莹[1] 谢修鸿[2] 燕爱春[1] 张晋京[1†]

（1 吉林农业大学资源与环境学院，吉林省商品粮基地土壤资源可持续利用重点实验室，长春 130118）

（2 长春大学园林学院，长春 130022）

摘 要 以棕壤和赤红壤为供试土壤，在对土壤胡敏素进行结构表征的基础上，采用批量平衡法研究不同反应温度下其对铜离子（Cu^{2+}）的吸附动力学和热力学特征，利用同步辐射X-射线吸收光谱技术探测了Cu^{2+}在胡敏素表面吸附的微观局域结构。结果表明：与胡敏酸相比，胡敏素具有较高的脂族性和极性，但其分子中甲氧基碳、羰基碳、木质素类化合物和酚类化合物的比例较低；随溶液Cu^{2+}浓度、接触时间和反应温度的增加，胡敏素对Cu^{2+}的吸附量也增加；吸附动力学曲线符合假二级动力学方程，吸附过程是需要能量和吸热的缔合反应；吸附等温线符合Freundlich和Langmuir方程，吸附反应是自发、吸热和自由度增加的过程；与胡敏酸类似，胡敏素表面吸附态Cu^{2+}是以扭曲的八面体构型存在，第一配位层（Cu-O）由原子间距为1.91～1.97 Å的4个O原子构成，第二配位层（Cu-C）由原子间距为2.80～2.83 Å的2个C原子组成，证实Cu^{2+}主要以内层复合物形式吸附在胡敏素表面的有机官能团上。上述结果指出，尽管胡敏素的化学组成不同于胡敏酸，但Cu^{2+}在这两种腐殖物质组分表面的局域配位结构相似。

关键词 胡敏素；铜离子；吸附动力学；吸附热力学；同步辐射X-射线吸收光谱

中图分类号 S153 **文献标识码** A

腐殖物质是土壤有机质的主体（占土壤有机质的60%～80%），在金属离子累积、迁移和生物有效性方面起重要作用[1]；另一方面，腐殖物质对金属离子行为的影响，在很大程度上取决于其本身的化学组成和特性[2]。因此，研究土壤腐殖物质的组成特性以及与金属离子的相互作用关系，可为阐明金属离子的环境行为和命运提供重要依据。

按照腐殖物质在不同pH溶液中的溶解性，可将其分为胡敏酸（Humic acid，HA）、富里酸（Fulvic acid，FA）和胡敏素（Humin，Hu）三个组分。目前，关于土壤中溶解性腐殖物质组分（即HA和FA）的结构特征及对金属离子的吸附作用已进行了许多研究[2-4]，而对于不溶性腐殖物质组分（即Hu）的研究较少[5-6]。此外，已有的研究多是针对未经纯化的粗Hu[7]，而对于纯化后Hu的研究则鲜见报道[8-9]。本研究应用元素组成、能量色散X-射线光谱（Energy dispersive X-ray spectrometry，EDS）、固态^{13}C核磁共振（Nuclear magnetic resonance，NMR）和裂解-气谱/质谱（Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry，Py-GC/MS）方法对土壤Hu进行结构表征，探讨不同反应温度下Hu对Cu^{2+}的吸附动力学和热力学特性，利用同步辐射X-射线吸收光谱（X-ray absorption spectroscopy，XAS）技术测定Cu^{2+}在Hu表面吸附的局域配位结构，同时比较Hu与HA在结构特征以及吸附态Cu^{2+}局域配位结构的差异，以期为深入认识Hu的组成特性以及与金属离子的相互作用关系提供依据。

* 国家自然科学基金项目（41471196）资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China（No. 41471196）

† 通讯作者 Corresponding author，E-mail：zhangjinjing@126.com

作者简介：范春莹（1992—），男，河北人，硕士研究生，主要从事土壤化学研究。E-mail：33743582@qq.com

收稿日期：2018-02-01；收到修改稿日期：2018-04-12；优先数字出版日期（www.cnki.net）：2018-08-29

1　材料与方法

1.1　供试土壤

供试土壤为棕壤（相当于中国土壤系统分类中的淋溶土）和赤红壤（相当于中国土壤系统分类中的富铁土），其中棕壤采自山东省青岛市崂山区峡口庙（36º19′ N，120º35′ E），赤红壤采自广东省广州市天河区华南农业大学（23º09′ N，113º21′ E）。采样地点选择人为活动干扰较少的林地，采样深度为表层0 ~ 20 cm（去除枯枝落叶层）。将多点采集的土样混匀、风干并过2 mm尼龙筛。供试土壤的基本性质如表1所示。

表1　供试土壤的基本性质

Table 1　Basic properties of the soils used in this experiment

土壤 Soil	pH	有机碳① /(g·kg^{-1})	全氮② /(g·kg^{-1})	胡敏酸碳③ /(g·kg^{-1})	富里酸碳④ /(g·kg^{-1})	胡敏素碳⑤ /(g·kg^{-1})	砂粒⑥ /%	粉粒⑦ /%	黏粒⑧ /%
棕壤⑨	5.15	9.18	1.23	0.85	1.77	6.36	70.9	9.54	19.5
赤红壤⑩	4.40	7.89	0.77	0.49	2.12	5.12	56.1	10.7	33.1

① Organic carbon；② Total nitrogen；③ Humic acid carbon；④ Fulvic acid carbon；⑤ Humin carbon；⑥ Sand (2 ~ 0.02 mm)；⑦ Silt (0.02 ~ 0.002 mm)；⑧ Clay (<0.002 mm)；⑨ Brown soil；⑩ Lateritic red soil

1.2　土壤腐殖物质组分的制备和表征

Hu和HA的制备按照Zhang等[9]的方法，土样用0.1 mol·L^{-1} NaOH-0.1 mol·L^{-1} $Na_4P_2O_7$混合液反复提取至上清液基本无色为止，碱提取液用6 mol·L^{-1} HCl调至pH为1，酸不溶物为HA，而剩余的碱不溶物即为Hu。将HA用0.1 mol·L^{-1} NaOH和6 mol·L^{-1} HCl反复溶解—沉淀3次，再用0.5% HF-HCl混合液去除其中的矿质灰分，Hu则直接用10% HF-HCl混合液去除矿质灰分，然后将样品放入半透膜中，至无Cl^-离子为止，冷冻干燥。棕壤中Hu和HA的提取率分别为0.44%和0.11%，赤红壤中分别为0.36%和0.04%。

Hu和HA的结构表征参照文献中的方法[9-10]，其中元素组成用Elementar Vario MICRO元素分析仪测定，灰分含量用Shimadzu DTG-60热分析仪测定；EDS分析采用Oxford X-max能谱仪，测试前样品表面进行均匀喷金处理，加速电压25 kV；固态^{13}C NMR波谱用Bruker AVANCE III 400 WB核磁共振仪测定，采用交叉极化魔角自旋（Cross-polarization magic-angle-spinning，CPMAS）技术，^{13}C共振频率100.6 MHz，自旋速率8 kHz，采样时间20 ms，接触时间2 ms，循环延迟3 s；Py-GC/MS分析装置由CDS Pyroprobe 5000裂解炉、Agilent 6980N气相色谱仪和Agilent 5975质谱仪组成，样品放入裂解炉中加热至500℃并保持15 s，裂解产物用气相色谱-质谱联用仪进行自动分析，用NIST质谱数据库进行裂解产物的鉴定。

1.3　吸附试验

本试验中，由于HA的提取率很低，因此仅考察Hu对Cu^{2+}的吸附作用。吸附试验采用批量平衡法，简述如下：称取纯化的Hu样品于塑料离心管中，依次加入背景电解质（即$NaNO_3$）溶液、$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$溶液和蒸馏水至总体积为25 mL，并使最终溶液中的$NaNO_3$浓度为0.01 mol·L^{-1}、Cu^{2+}浓度为0 ~ 800 mg·L^{-1}。用0.1 mol·L^{-1} HNO_3和0.1 mol·L^{-1} NaOH调节溶液pH为5.0 ± 0.1。将离心管置于恒温水浴振荡装置上，在不同的反应温度（25 ~ 55℃）和接触时间（5 ~ 1 440 min）下进行吸附试验。吸附结束时，取下离心管并进行高速离心（12 000 r·min^{-1}，15 min），用TAS-990SuperAFG原子吸收分光光度计测定上清液Cu^{2+}浓度。

土壤Hu对Cu^{2+}吸附的活化热力学参数，即活化能（E_a）、活化自由能（$\Delta G^{\#}$）、活化焓（$\Delta H^{\#}$）和活化熵（$\Delta S^{\#}$）按以下公式计算[11]：

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT \quad (1)$$

$$\ln(k_2/T) = [\ln(k_B/h) + (\Delta S^{\#}/R)] - (\Delta H^{\#}/RT) \quad (2)$$

$$\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#} \quad (3)$$

式中，k_2为假二级动力学速率常数，T为反应温度，A、R、k_B和h分别为Arrhenius常数、理想气体常数、Boltzman常数和Plank常数。以$\ln k_2$与$1/T$做图，可求得E_a值；ln（k_2/T）与$1/T$做图，可求得

$\Delta H^{\#}$和$\Delta S^{\#}$值。

土壤Hu对Cu^{2+}吸附的表观热力学参数，即标准自由能变（ΔG^{o}）、标准焓变（ΔH^{o}）和标准熵变（ΔS^{o}）按以下公式计算[12]：

$$\Delta G^{o} = -RT\ln k_L \quad (4)$$

$$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T\Delta S^{o} \quad (5)$$

式中，R为理想气体常数，T为反应温度，k_L为Langmuir常数。以ΔG^{o}与T做图，可求得ΔH^{o}和ΔS^{o}值。

1.4 X-射线吸收光谱测定

XAS分析在北京同步辐射装置的1W1B-XAFS实验站进行，储存环电子能量为2.5 GeV，电流强度为250 mA，单色器为平面双晶Si（111）。将待测样品装入样品托内并用聚酰亚胺胶带密封，用Lytle探测器在荧光模式下收集Cu K吸收边（8 979 eV）的XAS谱，能量扫描范围为8 835～9 965 eV。获得的XAS谱用IFEFFIT 1.2.12软件包解析，得到Cu^{2+}近邻原子的配位数（CN）、原子间距（R）和Debye-Waller因子（σ^2）等参数[13]。

2 结果与讨论

2.1 土壤胡敏素和胡敏酸的结构特征

从表2可以看到，本研究所制备的腐殖物质组分的元素组成范围与以往的研究结果[14]是相符的。与HA相比，Hu的C和H含量较高，而N、S和O含量较低，使得Hu的H/C和C/N比值较高而O/C比值较低。H/C、C/N和O/C比值分别表征了腐殖物质脂族性[15]、稳定性[16]和极性[17]的强弱，这些比值越高说明腐殖物质的脂族性、稳定性和极性越强。因此，本研究结果指出，与HA相比，Hu的脂族性和稳定性较强而极性较弱，这与以往的研究结果[18-20]相一致。两种土壤之间，棕壤中Hu、HA的C、H和N含量高于赤红壤，而O含量的顺序相反，使得棕壤中Hu、HA的H/C比值较高而C/N和O/C比值较低，说明棕壤中Hu、HA的脂族性较强而稳定性和极性较弱。已有的研究指出，土壤腐殖物质的化学组成与其形成时的水热条件密切相关[21]。随温度和降雨量的增加，土壤腐殖物质的芳香化程度提高[22-23]，这与本研究温带棕壤Hu、HA脂族性较强的结果相一致。

表2 土壤Hu和HA的元素组成

Table 2 Elemental composition of humin and humic acid in brown soil and lateritic red soil

样品 Sample		灰分③/%	C[1)]/%	H[1)]/%	N[1)]/%	S[1)]/%	O[1)]/%	H/C[2)]	C/N[2)]	O/C[2)]
棕壤①	HA	8.15	52.7	5.61	4.81	0.27	36.6	1.28	12.8	0.52
	Hu	55.7	58.6	6.64	3.14	<0.01	31.6	1.36	21.8	0.40
赤红壤②	HA	3.72	50.9	4.10	3.19	0.09	41.7	0.97	18.6	0.61
	Hu	63.0	56.5	5.13	2.38	<0.01	36.0	1.09	27.7	0.48

① Brown soil; ② Lateritic red soil; ③ Ash. 1) 无灰无水基Ash-free and moisture-free base, 2) 原子比Atomic ratio

值得注意的是，尽管经过了纯化处理，本试验得到的Hu样品的灰分含量（表2）仍然较高。通过EDS分析发现，两种土壤Hu样品中所含的无机矿质元素主要是Si、Al、Fe、Zn和Ti，说明这些矿质成分与Hu的有机成分结合紧密，以非常稳定的有机-无机复合形态存在。

Hu和HA的^{13}C CPMAS NMR波谱（图1）可区分为7个主要的共振区间，即烷基碳（δ 0～50）、甲氧基碳（δ 50～60）、碳水化合物碳（δ 60～95）、双烷氧碳（δ 95～110）、芳基碳（δ 110～145）、酚基碳（δ 145～160）和羰基碳（δ 160～200）。半定量分析结果（表3）表明，与HA相比，Hu的烷基碳、碳水化合物碳和双烷氧碳含量较高，而甲氧基碳、芳基碳、酚基碳和羰基碳含量较低，这与以往的研究结果[9, 24]是一致的。上述有机碳官能团组成的差异，使得Hu的脂族碳/芳香碳比值较HA高，即Hu具有较强的脂族性，这与元素组成分析中Hu的H/C比值较高的结果是一致的。一般认为，脂族性较强的腐殖物质组分其腐殖化程度较低[25]。本研究中，Hu的脂族性较HA强，表明Hu的腐殖化程度低于HA。由此推测，Hu可能不是整个腐殖化过程的终产物，

即腐殖物质的形成符合“木质素学说”[21]。与棕壤相比，赤红壤中Hu、HA的烷基碳、甲氧基碳和酚基碳含量较低，而芳基碳和羰基碳含量较高，从而使得棕壤中Hu、HA的脂族碳/芳香碳比值高于相应的赤红壤，即棕壤中Hu、HA具有较强的脂族性，腐殖化程度较低。棕壤中Hu、HA的羰基碳含量较低而脂族性较强，与元素组成分析中O/C和H/C比值的规律性一致，这进一步说明了土壤腐殖物质的化学组成与其形成时的水热条件有关[22]。

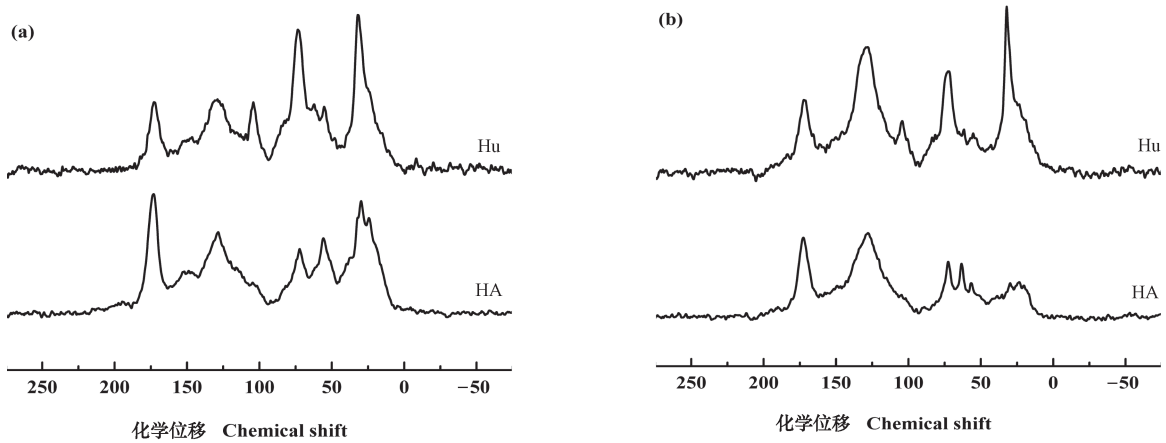


图1　土壤Hu和HA的^{13}C CPMAS NMR波谱图（a：棕壤；b：赤红壤）

Fig. 1　^{13}C CPMAS NMR spectra of humin and humic acid (a: Brown soil; b: Lateritic red soil)

表3　土壤Hu和HA中不同有机碳官能团的相对比例

Table 3　Relative proportions of different organic carbon functional groups in humin and humic acid relative to type of soil /%

样品 Sample		烷基碳③	甲氧基碳④	碳水化合物⑤	双烷氧碳⑥	芳基碳⑦	酚基碳⑧	羰基碳⑨	脂族碳/芳香碳1)
棕壤①	HA	26.6	8.10	14.4	4.13	21.2	9.09	16.5	1.76
	Hu	26.8	6.42	25.7	4.32	19.5	6.20	11.1	2.46
赤红壤②	HA	15.8	5.33	15.6	4.09	33.9	7.46	17.8	0.99
	Hu	25.2	3.93	17.2	6.11	27.8	5.24	14.6	1.59

注：1）脂族碳/芳香碳=（烷基碳+烷氧碳+碳水化合物碳+双烷氧碳）/（芳基碳+酚基碳） Note: 1) Aliphatic C/aromatic C = (alkyl C + methoxyl C + carbohydrate C + di-O-alkyl C)/(aryl C + phenol C). ① Brown soil; ② Lateritic red soil; ③ Alkyl C; ④ Methoxyl C; ⑤ Carbohydrate C; ⑥ Di-O-alkyl C; ⑦ Aryl C; ⑧ Phenol C; ⑨ Carbonyl C

根据Hu和HA的总离子色谱图（图略），可鉴定出约90种裂解产物。这些裂解产物可归属为6大类有机化合物，即芳香族化合物、酚类化合物、木质素类化合物、多糖类化合物、含氮化合物和脂肪酸类化合物。半定量分析结果（表4）表明，与HA相比，Hu中木质素类化合物、酚类化合物和含氮化合物的含量较低，而多糖类和脂肪酸类化合物的含量较高，这与以往的研究结果[10, 24, 26]相一致；此外，Hu中木质素和酚类化合物的含量较低而多糖类化合物的含量较高，这与^{13}C NMR分析中Hu的甲氧基碳和酚基碳含量较低而碳水化合物碳较高的结果也是一致的。与棕壤相比，赤红壤Hu、HA的芳香族化合物、木质素类化合物、含氮化合物和脂肪酸类化合物含量较低，而多糖类化合物含量较高；此外，棕壤Hu的酚类化合物含量低于赤红壤，而HA的酚类化合物含量则高于赤红壤。棕壤Hu、HA的木质素类化合物含量较高，与^{13}C NMR分析中甲氧基碳含量较高相一致。一般认为，腐殖物质中的木质素类化合物主要来源于植物凋落物[27]，因此温带地区棕壤中植物残体对Hu、HA形成的贡献率可能大于亚热带地区的赤红壤。

表4 土壤Hu和HA不同裂解化合物的相对比例

Table 4 Relative proportions of different schizolytic compounds of humin and humic acid relative to type of soil /%

样品 Sample		芳香族化合物③	木质素类化合物④	酚类化合物⑤	多糖类化合物⑥	含氮化合物⑦	脂肪酸类化合物⑧
棕壤①	HA	10.5	22.5	31.9	12.2	16.4	6.45
	Hu	8.28	8.29	2.56	54.6	8.51	17.7
赤红壤②	HA	6.67	17.5	19.8	42.9	8.02	5.06
	Hu	7.24	4.32	3.87	69.7	6.01	8.90

① Brown soil; ② Lateritic red soil; ③ Aromatics; ④ Lignin; ⑤ Phenols; ⑥ Polysaccharides; ⑦ Nitrogen-containing compounds; ⑧ Fatty acids

2.2 土壤胡敏素对Cu^{2+}的吸附动力学

Hu对Cu^{2+}吸附初期较快，然后缓慢增加并逐渐趋于平稳，吸附平衡时间约为120 min。此外，Cu^{2+}吸附量随温度增加而增加，说明吸附过程为吸热反应。

由表5可见，假二级动力学方程可以很好地拟合Hu对Cu^{2+}的吸附动力学过程（R^2>0.99）。随温度的增加，假二级动力学速率常数（k_2）也增加，说明提高温度可以缩短到达吸附平衡的时间[28]。与棕壤相比，赤红壤Hu对Cu^{2+}吸附的k_2值较低，表明赤红壤Hu对Cu^{2+}的吸附速率相对较慢。

表5 土壤Hu对Cu^{2+}的吸附动力学参数

Table 5 Adsorption kinetic parameters of Cu(II) on humin relative to type of soil

土壤 Soil	温度 T/ºC	假一级动力学方程①			假二级动力学方程②			Elovich方程③			颗粒内扩散方程④		
		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	a	b	R^2	k_{id}	C	R^2
棕壤⑤	25	3.96	0.002	0.737	45.7	0.003	0.999	9.71×10^{16}	0.98	0.801	0.14	40.9	0.649
	35	4.12	0.003	0.698	49.5	0.004	0.999	5.78×10^{14}	1.21	0.959	0.17	44.4	0.732
	45	6.10	0.003	0.717	55.2	0.006	0.999	2.69×10^{7}	2.27	0.921	0.32	46.6	0.677
	55	6.07	0.004	0.472	68.5	0.007	0.999	3.55×10^{9}	2.33	0.865	0.35	59.2	0.716
赤红壤⑥	25	6.03	0.002	0.374	64.9	0.002	0.999	5.26×10^{10}	2.01	0.782	0.27	56.4	0.529
	35	4.84	0.002	0.659	66.7	0.003	0.999	1.10×10^{16}	1.50	0.869	0.21	60.2	0.620
	45	7.91	0.004	0.759	72.5	0.004	0.999	3.60×10^{9}	2.46	0.900	0.37	62.4	0.770
	55	5.05	0.005	0.472	76.9	0.005	1.000	6.46×10^{8}	2.78	0.894	0.38	66.8	0.633

注：q_t和q_e分别为时间t时和平衡时的Cu^{2+}吸附量，k_1、k_2和k_{id}分别为假一级动力学、假二级动力学和颗粒内扩散方程的速率常数，a、b和C为常数，R^2为决定系数 Note: q_t and q_e stands for adsorption of Cu^{2+} at time t and at equilibrium, respectively; k_1, k_2 and k_{id} for rate constant of pseudo-first order kinetics, pseudo-second order kinetics, and intraparticle diffusion equation, respectively; a, b and C for constants, and R^2 for coefficient of determination. ① Pseudo-first order kinetic equation; ② Pseudo-second order kinetic equation; ③ Elovich equation; ④ Intraparticle diffusion equation; ⑤ Brown soil; ⑥ Lateritic red soil

活化热力学参数是表征活化复合物状态的参数，其理论基础之一是过渡态理论，即化学反应过程中，反应物分子先形成中间过渡状态的活化复合物，再以一定速率形成产物[29]。$\ln k_2$–1/T回归方程为：棕壤中，$\ln k_2 = -2\ 776.7\ (1/T) + 3.5239$，$r = 0.999$；赤红壤中，$\ln k_2 = -3\ 052.0\ (1/T) + 4.0588$，$r = 0.994$。$\ln(k_2/T)$–1/$T$回归方程为：棕壤中，$\ln(k_2/T) = -2\ 464.2\ (1/T) - 3.2212$，$r = 0.999$；赤红壤中，$\ln(k_2/T) = -2\ 739.6\ (1/T) - 2.6863$，$r = 0.992$，得到的活化热力学参数如表6所示。一般认为，物理吸附具有较强的可逆性且达到平衡的时间较短，因此吸附过程所需能量（5 ~ 40 kJ·mol^{-1}）较少[30]。表6中，Hu对Cu^{2+}吸附的E_a<26 kJ·mol^{-1}，表明吸附反应受边界层扩散效应制约，即Cu^{2+}被物理吸附在Hu表面。活化热力学参数中，$\Delta G^{\#}$值>0，说明吸附反应需要能量使自由态Cu^{2+}转变为活化

Cu^{2+}[11]，温度升高所需的能量也趋于增加；$\Delta H^{\#}$值>0而$\Delta S^{\#}$值<0，说明吸附反应是吸热（即消耗能量）和活化熵降低的过程，从反应机制而言属于缔合反应[31]。与棕壤相比，赤红壤中Hu对Cu^{2+}吸附的E_a、$\Delta G^{\#}$、$\Delta H^{\#}$和$\Delta S^{\#}$值均较高，说明赤红壤中Hu对Cu^{2+}吸附所需能量少、活化熵低，因而吸附速率较小，这从能量角度解释了两种土壤Hu对Cu^{2+}具有不同吸附速率的原因。

表6　土壤Hu吸附Cu^{2+}的活化热力学参数

Table 6　Activation thermodynamic parameters of Cu(II) adsorption on humin relative to type of soil

土壤Soil	温度T/ºC	E_a/(kJ·mol^{-1})	$\Delta G^{\#}$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta H^{\#}$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta S^{\#}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})
棕壤 Brown soil	25	23.1	87.3	20.5	−224.3
	35		89.6		
	45		91.8		
	55		94.1		
赤红壤 Lateritic red soil	25	25.4	88.3	22.8	−219.9
	35		90.5		
	45		92.7		
	55		94.9		

2.3　土壤胡敏素对Cu^{2+}的吸附等温线

Hu对Cu^{2+}的吸附量随Cu^{2+}浓度和反应温度的增加而增加。与棕壤相比，赤红壤中Hu对Cu^{2+}的吸附量较高，这可能与赤红壤中Hu的羰基碳含量较高有关（表3）。

由表7可见，Langmuir和Freundlich方程均能用来拟合Hu对Cu^{2+}的吸附等温线（R^2>0.93），其中又以Freundlich方程的拟合效果最好（R^2>0.97）。按照Langmuir方程，Hu对Cu^{2+}的最大吸附量q_m值（25ºC）在棕壤和赤红壤中分别为354.6和403.2 mg·g^{-1}，这与Langmuir常数k_L值和Freundlich常数k_F值的顺序是一致的。Freundlich常数n值>1，表明Hu对Cu^{2+}的吸附属于非均匀表面吸附且吸附反应易于进行[4]。两种土壤中，赤红壤Hu对Cu^{2+}吸附的n值高于棕壤Hu，说明赤红壤Hu表面具有更强的非均匀性，其对Cu^{2+}的吸附反应更易进行，这也解释了赤红壤Hu对Cu^{2+}具有较高吸附量的原因。

表7　土壤Hu对Cu^{2+}的吸附等温线参数

Table 7　Adsorption isotherm parameters of Cu(II) on humin relative to type of soil

土壤 Soil	温度 T/ºC	Langmuir $C_e/q_e = C_e/q_m + 1/q_mk_L$			Freundlich $\ln q_e = (1/n)\ln C_e + \ln k_F$		
		q_m /(mg·g^{-1})	k_L /(L·g^{-1})	R^2	k_F	n /(mg·g^{-1}·(L·mg^{-1})$^{1/n}$)	R^2
棕壤 Brown soil	25	354.6	2.83	0.932	2.94	1.47	0.999
	35	366.3	3.55	0.941	4.22	1.56	0.996
	45	380.2	4.23	0.945	5.84	1.65	0.990
	55	398.4	5.78	0.948	9.45	1.91	0.977
赤红壤 Lateritic red soil	25	403.2	4.94	0.942	8.36	1.78	0.999
	35	420.2	5.52	0.932	11.4	1.93	0.997
	45	432.9	6.18	0.942	13.1	1.97	0.997
	55	446.4	7.36	0.934	23.1	2.40	0.970

注：C_e和q_e分别为平衡时溶液Cu^{2+}浓度和Cu^{2+}吸附量，q_m为最大吸附量，k_L为Langmuir常数，k_F和n为Freundlich常数，R^2为决定系数 Note: C_e and q_e stands for Cu^{2+} concentration in solution and Cu^{2+} adsorption at equilibrium, respectively; q_m for maximum adsorption capacity, k_L for Langmuir constant, k_F and n for Freundlich constants, and R^2 for coefficient of determination

ΔG°与T回归方程为：棕壤中，$\Delta G^{\circ} = -0.072T+18.891$，$r = 0.993$；赤红壤中，$\Delta G^{\circ} = -0.049T+10.675$，$r = 0.995$，求得的表观热力学参数如表8所示。由表8可见，$\Delta G^{\circ}$值<0且随温度升高其绝对值增大，说明吸附反应是自发进行的过程，同时高温更有利于吸附反应的进行[11]。ΔH°值>0，表明吸附过程为吸热反应[32]，这与温度升高促进Cu^{2+}吸附是一致的。Hu等[33]指出，吸附过程的吸热特性主要是由于界面水分子的分解以及水分子从吸附剂表面释放所产生的。ΔS°值>0，则说明吸附过程是无序性或自由度增加的过程[34]。与棕壤相比，赤红壤Hu对Cu^{2+}吸附的ΔG°值较低，说明赤红壤Hu对Cu^{2+}具有更强的亲和力，因此更有利于吸附反应的进行，这也解释了赤红壤Hu对Cu^{2+}具有较高吸附量的原因。

表8 土壤Hu吸附Cu^{2+}的表观热力学参数

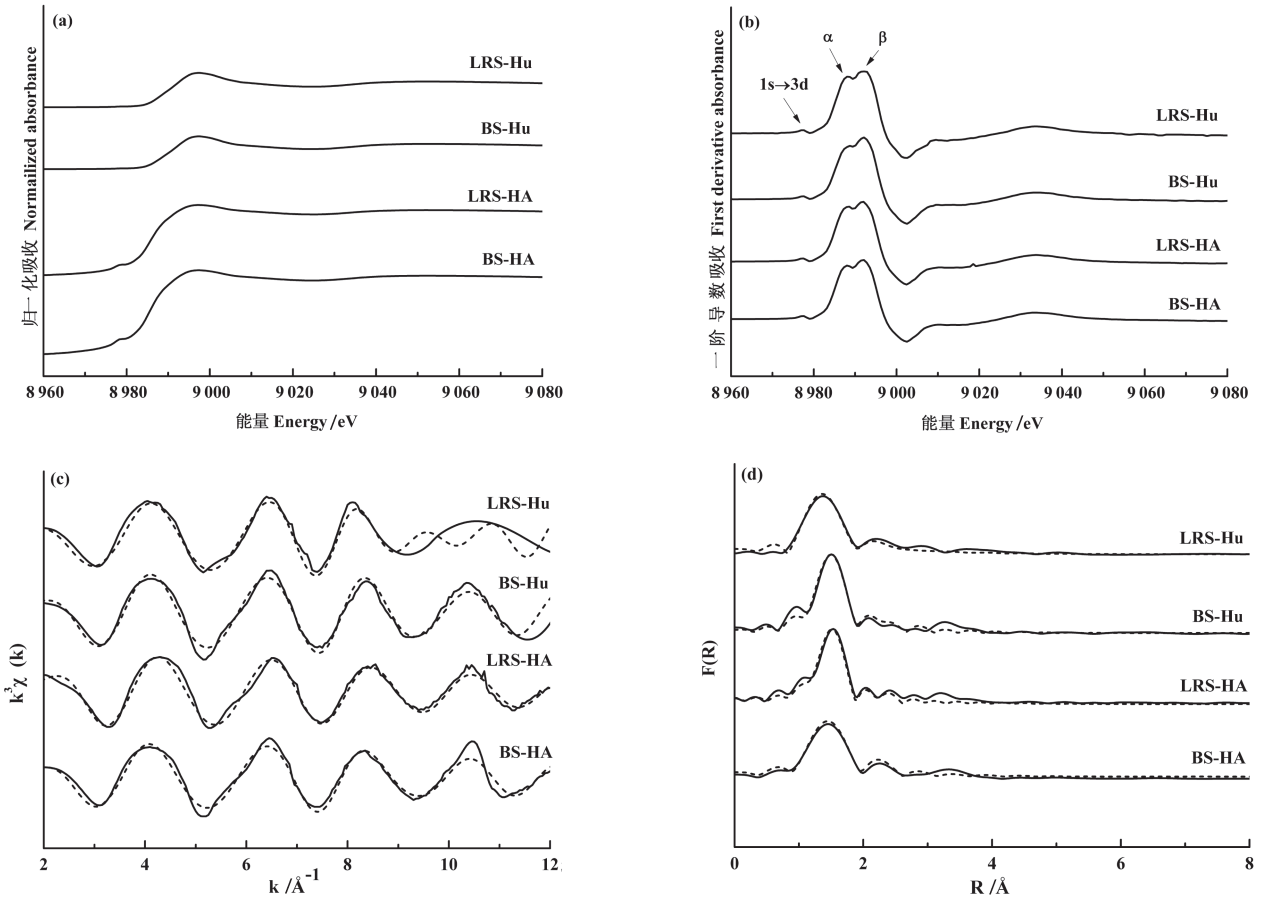
Table 8 Apparent thermodynamic parameters of Cu(II) adsorption on humin relative to type of soil

土壤 Soil	温度 T/℃	ΔG° /(kJ·mol^{-1})	ΔH° /(kJ·mol^{-1})	ΔS° /(J·mol^{-1}·K^{-1})
棕壤 Brown soil	25	−2.58	18.9	71.9
	35	−3.24		
	45	−3.81		
	55	−4.78		
赤红壤 Lateritic red soil	25	−3.96	10.7	49.0
	35	−4.38		
	45	−4.81		
	55	−5.44		

2.4 土壤胡敏素和胡敏酸对Cu^{2+}吸附的X-射线吸收光谱

所有样品的归一化Cu K边X-射线吸收近边结构（X-ray absorption near edge structure，XANES）谱的谱形相近（图2a），说明Cu^{2+}在Hu和HA表面的键合点位及存在形态相似[35-37]。对XANES谱进行一阶导数分析（图2b），可以观察到2个明显的分裂峰（即α峰和β峰，其中α峰由1s→4p轨道的电子跃迁产生），同时在边前区出现了由1s→3d轨道电子跃迁产生的吸收峰，这说明Cu^{2+}在两种腐殖物质组分表面是以四角形扭曲的八面体构型存在[36]。从Cu K边延展X-射线吸收精细结构（extended X-ray absorption fine structure，EXAFS）谱（图2c）经傅立叶变换后得到的径向结构函数图（图2d）可以看到，最强的振荡信号峰出现在1.4 ~ 1.5 Å，为O原子构成的Cu第一配位层；此外，位于2.1 ~ 2.2 Å的信号峰为C原子构成的Cu第二配位层[18]。

从第一和第二配位层EXAFS谱结构参数的拟合结果看（表9），残差因子（即R因子）均在0.02以下，说明拟合曲线与试验曲线吻合程度较高，数据拟合质量较好[38]。在第一配位层，Cu最近邻由大约4个O原子构成，Cu-O原子间距为1.91 ~ 1.97 Å。Strawn和Baker[39]研究指出，HA表面吸附态Cu^{2+}的Cu-O配位层为六配位结构体，包括短键（1.94 Å）连接的4个赤道O原子和长键（2.29 Å）连接的2个轴向O原子构成。由于轴向O原子的无序性高，对于EXAFS振荡信号的贡献很小[39-41]，因此本研究仅考虑赤道O原子的贡献。第二配位层由大约2个C原子构成，Cu-C原子间距为2.80 ~ 2.83 Å。以往的研究发现，Cu^{2+}在不同来源HA表面吸附的Cu-C原子间距为2.75 ~ 2.81 Å[18, 39]，与本研究结果基本一致。由此可见，尽管Hu的化学组成不同于HA，Cu^{2+}在这两种腐殖物质组分表面的局域配位结构是相似的，即Cu^{2+}主要是与Hu的有机组分而不是矿质组分相结合，Hu中灰分的存在不影响Cu^{2+}在其表面的局域配位结构。多配位层结构的存在进一步指出，Cu^{2+}是以内层复合物形式吸附在Hu表面的有机官能团上。与外层复合物相比，以内层复合物形式存在的Cu^{2+}难以解吸[42]，因此Hu对于土壤中金属离子的固定可能起着重要作用。



注：BS表示棕壤，LRS表示赤红壤；实线和虚线分别代表试验曲线和拟合曲线 Note：BS stands for brown soil and LRS stands for lateritic red soil; and the solid and dash lines for experimental and fitted curves, respectively

图2　土壤Hu和HA对Cu^{2+}吸附的Cu K边XANES谱（a），XANES一阶导数谱（b），k^3权重EXAFS谱（c）和径向结构函数图（d）

Fig. 2　Cu K-edge XANES spectra (a), first derivative of XANES spetra (b), k^3-weighted EXAFS spectra (c) and corresponding radial structure functions (d) of Cu^{2+} adsorbed on humin and humic acid

表9　土壤Hu和HA吸附Cu^{2+}的EXAFS结构参数

Table 9　EXAFS structural parameters of Cu(II) adsorption on humin (Hu) and humic acid (HA)

样品 Sample		壳层 Shell	CN	R (Å)	σ^2 (Å^2)	ΔE_0 (eV)	R_f
棕壤①	HA	Cu-O	3.92	1.94	0.004 5	0.65	0.003 5
		Cu-C	1.96	2.80	0.004 5		
	Hu	Cu-O	4.18	1.94	0.003 7	1.87	0.005 8
		Cu-C	2.09	2.80	0.003 7		
赤红壤②	HA	Cu-O	3.84	1.94	0.004 8	5.85	0.006 3
		Cu-C	1.92	2.83	0.011 3		
	Hu	Cu-O	3.96	1.91	0.004 1	−2.26	0.005 1
		Cu-C	1.98	2.80	0.007 2		

注：CN为配位数，R为原子间距，σ^2为Debye-Waller因子，ΔE_0为能量位移，R_f为残差因子 Note: CN stands for coordination number, R for interatomic distance, σ^2 for Debye-Waller factor, ΔE_0 for energy shift, and R_f for residual factor. ① Brown soil; ② Lateritic red soil

3 结 论

本研究结果表明，Hu的结构特征不同于HA，前者的脂族性和极性较高，但甲氧基碳、羰基碳、木质素类化合物和酚类化合物的比例较低。Hu对Cu^{2+}的吸附量随接触时间、溶液Cu^{2+}浓度和反应温度的增加而增加；吸附动力学曲线用假二级动力学方程的拟合效果最好，吸附过程是需要能量和吸热的缔合反应；吸附等温线符合Freundlich和Langmuir方程，吸附反应是自发、吸热和自由度增加的过程。Cu^{2+}在Hu和HA表面的局域配位结构相似，即形成以Cu原子为中心的、4个O原子构成第一配位层、2个C原子构成第二配位层的扭曲八面体结构，多配位层结构的存在证实Cu^{2+}主要以内层复合物形式吸附在Hu表面的有机官能团上。

参 考 文 献

[1] Perminova I V, Hatfield K, Hertkorn N. Use of humic substances to remediate polluted environments: From theory to practice. Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2005

[2] MacCarthy P, Perdue E M. Complexation of metal ions by humic substances: Fundamental considerations//Bolt G H, De Boodt M F, Hayes M H B, et al. Interactions at the soil colloid-soil solution interface. Dordrecht, The Netherlands: Springer, 1991

[3] Ghosh R, Banerjee D K. Complexation of trace metals with humic acids from soil, sediment and sewage. Chemical Speciation and Bioavailability, 1997, 9(1): 15—19

[4] Zhang J, Dai J, Wang R, et al. Adsorption and desorption of divalent mercury (Hg^{2+}) on humic acids and fulvic acids extracted from typical soils in China. Colloids and Surfaces A—Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 335(1/3): 194—201

[5] 张晋京, 窦森. 土壤胡敏素研究进展. 生态学报, 2008, 28(3): 1229—1239
Zhang J J, Dou S. Advances in soil humin research (In Chinese). Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(3): 1229—1239

[6] Hayes M H B, Mylotte R, Swift R S. Humin: Its composition and importance in soil organic matter. Advances in Agronomy, 2017, 143: 47—138

[7] 王雅辉, 邹雪刚, 舒冉君, 等. 胡敏素对Pb^{2+}吸附的响应面优化及机理. 中国环境科学, 2017, 37(5): 1814—1822
Wang Y H, Zou X G, Shu R J, et al. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions by humin: Optimization and mechanism (In Chinese). China Environmental Science, 2017, 37(5): 1814—1822

[8] Andreas R, Zhang J. Characteristics of adsorption interactions of cadmium (II) onto humin from peat soil in freshwater and seawater media. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2014, 92(3): 352—357

[9] Zhang J, Wang S, Wang Q, et al. First determination of Cu adsorption on soil humin. Environmental Chemistry Letters, 2013, 11(1): 41—46

[10] Fabbri D, Chiavari G, 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

[11] Chowdhury S, Mishra R, Saha P, et al. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. Desalination, 2011, 265(1/3): 159—168

[12] Won S W, Kim H J, Choi S H, et al. Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Reactive Black 5 by the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* as a low-cost biosorbent. Chemical Engineering Journal, 2006, 121(1): 37—43

[13] Ravel B, Newville M. ATHENA and ARTEMIS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. Journal of Synchrotron Radiation, 2005, 12: 537—541

[14] Rice J A, MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. Organic Geochemistry, 1991, 17(5): 635—648

[15] Aranda V, Oyonarte C. Characteristics of organic matter in soil surface horizons derived from calcareous and metamorphic rocks and different vegetation types from the Mediterranean high-mountains in SE Spain. European Journal of Soil Biology, 2006, 42(4): 247—258

[16] Barančíková G, Senesi N, Brunetti G. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types. Geoderma, 1997, 78(3/4): 251—266

[17] Xing B, Liu J, Liu X, et al. Extraction and characterization of humic acids and humin fractions from a black soil of China. Pedosphere, 2005, 15

（1）：1—8

[18] Li C，Ji F，Wang S，et al. Adsorption of Cu（II）on humic acids derived from different organic materials. Journal of Integrative Agriculture，2015，14（1）：168—177

[19] Kang S，Amarasiriwardena D，Veneman P，et al. Characterization of ten sequentially extracted humic acids and a humin from a soil in western Massachusette. Soil Science，2003，168（12）：880—887

[20] Xu J，Zhao B，Chu W，et al. Chemical nature of humic substances in two typical Chinese soils（upland vs paddy soil）：A comparative advanced solid state NMR study. Science of the Total Environment，2017，576：444—452

[21] Stevenson F J. Humus chemistry：Genesis，composition，reactions. 2nd ed. New York，USA：Wiley，1994

[22] 窦森，李凯，崔俊涛，等. 土壤腐殖物质形成转化与结构特征研究进展. 土壤学报，2008，45（6）：1148—1158
Dou S，Li K，Cui J T，et al. Advancement in the study of formation，transformation and structural characteristics of soil humic substances（In Chinese）. Acta Pedologica Sinica，2008，45（6）：1148—1158

[23] Martin-Neto L，Rosell R，Sposito G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. Geoderma，1998，81（3/4）：305—311

[24] 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，1998，362：299—306

[25] Jacundino J S，Santos O S，Santos J C C，et al. Interactions between humin and potentially toxic metals：Prospects for its utilization as an environmental repair agent. Journal of Environmental Chemical Engineering，2015，3：708—715

[26] Derenne S，Quenea K. Analytical pyrolysis as a tool to probe soil organic matter. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis，2015，111：108—120

[27] Lu X Q，Hanna J V，Johnson W D. Source indicators of humic substances：An elemental composition，solid state ^{13}C CP/MAS NMR and Py-GC/MS study. Applied Geochemistry，2000，15：1019—1033

[28] Malamis S，Katsou E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite，bentonite and vermiculite：Examination of process parameters，kinetics and isotherms. Journal of Hazardous Materials，2013，252/253（10）：428—461

[29] 李学垣. 土壤化学. 北京：高等教育出版社，2001
Li X Y. Soil chemistry（In Chinese）. Beijing：Higher Education Press，2001

[30] Boparai H K，Joseph M，O'Carroll D M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. Journal of Hazardous Materials，2011，186（1）：458—465

[31] Doğan M，Abak H，Alkan M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell：Kinetics，mechanism and activation parameters. Journal of Hazardous Materials，2009，164（1）：172—181

[32] Shaker M A，albishri H M. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid. Chemosphere，2014，111：587—595

[33] Hu B，Hu Q，Xu D，et al. The adsorption of U（VI）on carbonaceous nanofibers：A combined batch，EXAFS and modeling techniques. Separation and Purification Technology，2017，175：140—146

[34] Ge H，Hua T，Chen X. Selective adsorption of lead on grafted and crosslinked chitosan nanoparticles prepared by using Pb^{2+} as template. Journal of Hazardous Materials，2016，308：225—232

[35] Fang L，Zhou C，Cai P，et al. Binding characteristics of copper and cadmium by cyanobacterium *Spirulina platensis*. Journal of Hazardous Materials，2011，190（1/3）：810—815

[36] Xia K，Bleam W，Helmke P A. Studies of the nature of Cu^{2+} and Pb^{2+} binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta，1997，61（11）：2223—2235

[37] Xiong J，Koopal L K，Tan W，et al. Lead binding to soil fulvic and humic acids：NICA-Donnan modeling and XAFS spectroscopy. Environmental Science and Technology，2013，47（20）：11634—11642

[38] Johnson C S，Kropf A J. *In situ* XAFS analysis of the $LixNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ cathode during cycling in lithium batteries. Electrochimica Acta，2002，47（19）：3187—3194

[39] Strawn D G，Baker L L. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy. Environmental Pollution，2009，157（10）：2813—2821

[40] Cheah S F，Brown Jr G E，Parks G A. XAFS study of Cu model compounds and Cu^{2+} sorption products on amorphous SiO_2，γ-Al_2O_3，and anatase. American

Mineralogist, 2000, 85(1): 118—132

[41] Karlsson T, Persson P, Skyllberg U. Complexation of copper (II) in organic soils and in dissolved organic matter-EXAFS evidence for chelatering structures. Environmental Science and Technology, 2006, 40(8): 2623—2628

[42] Elzinga E J, Sparks D L. X-ray absorption spectroscopy study of the effects of pH and ionic strength on Pb (II) sorption to amorphous silica. Environmental Science and Technology, 2002, 36(20): 4352—4357

Structure and Cu (II) Adsorption of Soil Humin

FAN Chunying[1] XIE Xiuhong[2] YAN Aichun[1] ZHANG Jinjing[1†]

(1 *Key Laboratory of Soil Resource Sustainable Utilization for Jilin Province Commodity Grain Bases, College of Resource and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun* 130118, *China*)

(2 *College of Landscape Architecture, Changchun University, Changchun* 130022, *China*)

Abstract 【Objective】The knowledge about chemical composition and interactions of humic substances with metal ions in the soil is of paramount importance to elucidating behaviors and fates of trace metals in the environments. Adsorption is one of the most important interactions between humic substances and metal ions. Among the three fractions of humic substances, i.e., humic acid, fulvic acid and humin, the last is the least studied because of its hard-to-dissolve nature. So far, it is still unclear how humin adsorbs metal ions and its mechanism. 【Method】In this study, humin was extracted from two zonal soils of East China, i.e., brown soil (Argosol) and lateritic red soil (Ferrosol), with 0.1 mol·L^{-1} NaOH+0.1 mol·L^{-1} $Na_4P_2O_7$ extraction, treated with 10% (v/v) HF-HCl and then prepared into samples for analysis. Structure of the humin was characterized with elemental analysis, solid-state carbon-13 cross-polarization magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance (^{13}C CPMAS NMR) spectroscopy and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) techniques. On such a basis, the batch equilibrium method was used to study adsorption of Cu(II) on humin as a function of exposure duration, adsorbate concentration and reaction temperatures. Local chemical structure of the Cu(II) adsorbed onto the humin was explored with the synchrotron-based X-ray absorption near edge structure (XANES) spectrum and the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectrum. Furthermore, comparison was also made between humin and humic acid in chemical compositions and Cu(II) adsorption feature. 【Result】Compared with humic acid, humin is relatively higher in content of C, H, alkyl C, carbohydrate C, di-O-alkyl C, polysaccharides and fatty acids, but lower in content of N, S, O, methoxyl C, aryl C, phenol C, carbonyl C, lignin, phenols and nitrogen-containing compounds. With rising duration of exposure, Cu(II) concentration, and reaction temperature, Cu(II) adsorption on humin increased, too. Kinetics of the adsorption could be best described by pseudo-second order equation with equilibrium achieved in approximately 120 min, and isotherm of the adsorption well fitted the Freundlich and Langmuir equations. The adsorption activation parameters, i.e., activation free energy ($\Delta G^{\#}$), activation enthalpy ($\Delta H^{\#}$) and activation entropy ($\Delta S^{\#}$), indicate that the process of adsorption is an association reaction that requires energy and absorbs heat. Moreover, the low activation energy (E_a) (less than 26 kJ·mol^{-1}) implies that the adsorption reaction is controlled by boundary layer diffusion and Cu(II) was physically adsorbed onto the surface of humin. The adsorption thermodynamic parameters, i.e., standard Gibbs energy (ΔG^{o}), standard enthalpy change (ΔH^{o}) and standard entropy change (ΔS^{o}), indicate that the adsorption reaction is a spontaneous, endothermic process

with increasing freedom of motion. Similar to humic acid, humin has Cu(II) adsorbed on the surface in the form of a twisted octahedron, with the first coordination sphere consisting of 4 O atoms 1.91 ~ 1.97 Å apart and the second coordination sphere consisting of 2 C atoms 2.80 ~ 2.83 Å apart, which demonstrates that Cu(II) is preferentially adsorbed onto the organic functional groups on the surface of humin in the form of inner-sphere compound.【Conclusion】All the findings demonstrate that humin differs from humic acid in chemical composition. Humin is relatively higher in aliphaticity and polarity. However, the Cu(II)s adsorbed on the surface of the two fractions of humic substances have similar local chemical structure.

Key words　Humin；Copper ion；Adsorption kinetics；Adsorption thermodynamics；Synchrotron radiation X-ray absorption spectroscopy

（责任编辑：卢　萍）