

DOI: 10.11766/trxb202309280403

CSTR: 32215.14.trxb202309280403

毕琳娜, 田锐. 缙云山两种森林表层土壤胡敏酸的性质及凝聚特征研究[J]. 土壤学报, 2025, 62(1): 102–113.

BI Linna, TIAN Rui. Properties and Aggregation Characteristics of Humic Acid in Surface Soil Under Two Forest Vegetations of Jinyun Mountain[J]. Acta Pedologica Sinica, 2025, 62(1): 102–113.

缙云山两种森林表层土壤胡敏酸的性质及凝聚特征研究*

毕琳娜, 田锐[†]

(土壤多尺度界面过程与调控重庆市重点实验室, 西南大学资源环境学院, 重庆 400715)

摘要: 区域土壤的植被覆盖类型影响着胡敏酸 (HA) 的数量、质量和组成, 进一步影响其凝聚特性。以重庆缙云山竹林 (海拔 580 m) 和阔叶林 (海拔 280 m) 表层土壤 HA 为研究对象, 采用元素分析、热重分析 (TG) 和傅里叶红外光谱分析 (FTIR) 表征其结构特性, 结合动态光散射 (DLS) 和 ζ 电位测定, 比较研究了 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子引发两种 HA 胶体凝聚的动力学特征。结果发现, 竹林土壤 HA 具有更高的碳氮比 (C/N) 和碳氢比 (C/H)、更强的热稳定性以及更多的芳香性红外吸收谱带, 意味着竹林土壤 HA 结构更复杂、芳香性官能团更多, 因此竹林土壤 HA 腐殖化程度更高。光散射研究表明, 竹林土壤 HA 凝聚需要的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的临界聚沉浓度分别为 $1\ 097.9\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $8.6\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5.1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 阔叶林土壤 HA 在 Na^+ 体系中不凝聚, 在 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 体系中的临界聚沉浓度分别为 $80.7\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20.2\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。竹林土壤 HA 的 ζ 电位远低于阔叶林土壤 HA, 具体表现为: 竹林土壤 HA 的 ζ 电位绝对值是阔叶林土壤 HA 的 3.43 倍, 可用于解释二者凝聚特征的差异; 竹林土壤 HA 对三种阳离子的敏感程度远高于阔叶林土壤 HA, 能够快速形成有效粒径更大的凝聚体。覆盖植被类型的改变会引起表层土壤中 HA 性质差异, 高海拔竹林土壤 HA 腐殖化程度更高, 对土壤溶液中阳离子的敏感程度也更强烈。研究结果对深入理解有机物质输入土壤后 HA 的形成及稳定性具有重要作用。

关键词: 胡敏酸; 植被类型; 胶体凝聚; 动态光散射; 阳离子

中图分类号: S153.3 文献标志码: A

Properties and Aggregation Characteristics of Humic Acid in Surface Soil Under Two Forest Vegetations of Jinyun Mountain

BI Linna, TIAN Rui[†]

(Chongqing Key Laboratory of Soil Multi-scale Interfacial Process, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: [Objective] Soil organic carbon (SOC) pool, the largest C pool in terrestrial ecosystems, can achieve long-term C sequestration. SOC plays a vital role in the global C cycle and is a key link in achieving C peaking and C neutrality goals. Humic

* 国家自然科学基金项目 (41501241)、重庆市自然科学基金项目 (cstc2020jcyj-msxmX0467) 和西南大学青年团队专项基金项目 (Swu-xjpy202303) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41501241), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (No. cstc2020jcyj-msxmX0467) and the Special Fund for Youth Team of the Southwest University, China (No. Swu-xjpy202303)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: tr2016@swu.edu.cn

作者简介: 毕琳娜 (1999—), 女, 云南巍山人, 硕士研究生, 主要从事土壤胶体界面化学的研究。E-mail: 2091321409@qq.com

收稿日期: 2023-09-28; 收到修改稿日期: 2024-01-19; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2024-03-04

acid (HA) is one of the most important and more stable components of soil organic matter, representing a more stable soil C pool. The vegetation coverage type of regional soil affects the quantity, quality and composition of HA, and further affects its aggregation characteristics. In this study, HA in surface soil under bamboo forest (Altitude 580 m) and broad-leaved forest (Altitude 280 m) in Jinyun Mountain, Chongqing, was taken as the research object, and then surface properties and aggregation characteristics of these two HA were clarified. 【Method】The structural characteristics were evaluated by element analysis, thermal gravimetric analysis, and Fourier infrared spectroscopy. Combined with dynamic light scattering and zeta potential measurement, the aggregation kinetic characteristics of these two HA colloids induced by Na^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} were studied and compared. 【Result】It was found that HA in bamboo forest soil had higher C/N, C/H, stronger thermal stability and aromatic infrared absorption characteristic spectra, indicating HA in bamboo forest soil had more aromatic functional groups, more complex structure, and higher humification degree. The results of dynamic light scattering showed that the critical coagulation concentrations of Na^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} for the HA colloids of bamboo forest soil were $1\ 097.9\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $8.6\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, and $5.1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The HA colloids of broad-leaved forest soil did not aggregate in the Na^+ system, and the critical coagulation concentrations in Mg^{2+} and Ca^{2+} systems were $80.7\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $20.2\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The zeta potential of HA in bamboo forest soil was much lower than that in broad-leaved forest soil. The absolute value of the zeta potential of HA in bamboo forest soil was 3.43 times that of HA in broad-leaved forest soil, which could be used to explain the difference in aggregation characteristics between the two. The sensitivity of the HA in bamboo forest soil to three cations is much higher than that of HA in broad-leaved forest soil, which can quickly aggregate and form larger particle sizes. 【Conclusion】The change of coverage vegetation types will cause the corresponding change of HA properties in surface soil. The humification degree of HA in high-altitude bamboo forest soil is higher, and the sensitivity to cations is also higher. The results of this study provide an important reference for understanding the formation and stability of HA after organic matter input into soil.

Key words: Humic acid; Vegetation type; Colloid coagulation; Dynamic light scattering; Cations

为实现公平公正的能源转型，让能源安全保障与低碳转型并行不悖，中国提出争取在 2030 年前实现“碳达峰”、2060 年前实现“碳中和”的目标。众所周知，土壤是全球陆地碳 (Carbon, C) 循环中最大的碳汇，其储 C 量是大气两倍，是陆地生物量的三倍。土壤有机碳 (Soil organic carbon, SOC) 库是陆地生态系统中最大的 C 库，并且能够实现 C 的长期固存，在全球 C 循环中起着至关重要的作用，是实现“双碳”目标的关键一环。胡敏酸 (Humic acids, HA) 是土壤有机质中最主要、更稳定的组分之一，主要来源于复杂植物聚合物，例如木质素衍生物和长链脂质，代表了更稳定的土壤 C 库。HA 具有大量可质子化、去质子化的官能团，其电子转移过程可减少温室气体排放并影响自然界中碳、氮元素循环^[1]。Ai 等^[2]发现在黑土中施用人造 HA 会促进土壤大团聚体的形成并同步增加其中颗粒有机质的积累。

HA 由大小、形状、疏水性各异的分子缔合而成，具有高度的复杂性和异质性。不同来源的 HA 可能由于腐殖化的前体物质、气候条件等的不同而

性质 (包括元素含量与组成、热稳定性、官能团特性) 各异。研究发现，从桉树、橡树和松树三种森林表层土壤 (A1 层) 中提取的 HA 的 C/N 分别为 14.3、16.4 和 19.1，桉树下提取的 HA 具有最低的 C/N，推测是与桉树凋落物具有更高的 N 含量有关^[3]。Audette 等^[4]认为来自农业有机土壤的 HA 具有较高比例的芳香族基团、羧基和缩醛基团，而来自河岸土壤的 HA 中则观察到较高比例的碳水化合物和脂肪族基团。同时，缩合芳香分子部分已被证实与 HA 的热稳定性密切相关，而脂肪族和羧酸化合物热稳定性较差^[5]。Bayranvand 等^[6]提出海拔是控制腐殖质形态及其化学特征的主要因素，低海拔具有更有利的水热条件，腐殖质生物活性更高、周转率更快。

由于 HA 具有两亲性，可在中性至酸性条件下形成胶束状结构；HA 表面同时也存在多种官能团，使得 HA 会因环境热力学条件的变化形成凝聚体^[7]。目前对 HA 凝聚过程的关注主要围绕阳离子 (价态、离子强度)、pH^[8]、矿质胶体^[9]等影响因素，通过凝聚动力学参数的定量表征，并结合离子特异性效

应^[10]、分子动力学模拟^[11]等探究其影响机制。研究表明, HA 的数量、质量和组成在很大程度上取决于土壤的区域、植被覆盖、气候和年龄以及土地利用和农业活动^[12-13]。由此可见, 从分子结构、性质及胶体凝聚角度, 揭示植被覆盖类型影响下 HA 化学组成的变化规律及凝聚特征, 对深刻认识 HA 的稳定及腐殖化过程具有重要科学意义。

本文以缙云山两种特征性植被(竹林、阔叶林)覆盖下表层土壤提取 HA 为研究对象, 采用元素分析、热重分析、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)分析等技术表征其化学元素、热性质、官能团特性; 结合动态光散射技术(Dynamic light scattering, DLS)进一步研究了两种 HA 在 Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺三种不同的电解质体系中的凝聚动力学过程, 以期明确不同植被类型发育土壤 HA 性质及稳定性等提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 HA 胶体的提取与纯化

HA 胶体提取自重庆缙云山竹林(海拔 580 m)和常绿阔叶林(海拔 280 m)的表层(0~5 cm)土壤。竹林土壤和阔叶林土壤的 pH 分别为 4.23 和 4.78; 土壤有机质含量分别为 216.49 g·kg⁻¹ 和 65.52 g·kg⁻¹。称取 600 g 过 1 mm 筛的风干土样于 5 L 烧杯中, 加入 3 L 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 和 Na₄P₂O₇ 的混合溶液。强力搅拌 4 h, 密封静置 24 h 后虹吸出上部黑棕色悬液置于 5 L 烧杯中, 重复提取 3 次, 收集所有悬液。将悬液离心去除土粒, 再将离心后的悬液用 1:1 HCl 酸化至 pH 1.3, 60℃保温 2 h 后静置过夜。次日虹吸出上层橙黄色清液, 剩余悬液离心收集 HA 沉淀, 然后用 0.1 mol·L⁻¹ KOH 和 0.3 mol·L⁻¹ KCl 混合溶液溶解, 离心取上清液, 酸化至 pH 接近 1.0, 静置 12~16 h 后离心弃去上清液, 用 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶解沉淀, 充分振荡后酸化至 pH 接近 1.0, 离心收集沉淀。KOH 溶液、HCl 循环溶解、沉淀共四次后, 收集所有的 HA 沉淀, 加超纯水清洗 1 次后离心, 将 HA 沉淀置于冷冻干燥机中冻干, 保存为干燥粉末^[9]。

1.2 HA 的表征

使用全自动元素分析仪(Flashsmart, ThermoFisher

Scientific Inc, 意大利)测定制备得到 HA 样品的 C、H、N、S、O 等元素; 使用同步热分析仪(STA8000, PE, 美国)进行样品热重分析, 测定时在 N₂ 气氛下, 以 10℃·min⁻¹ 的速度将样品从 30℃加热至 800℃^[14]。HA 表面官能团采用傅里叶红外光谱分析, 考虑到黑色样品的红外光透过率较低, 测定时在玛瑙研钵中用 2 mg KBr 研磨约 200 mg HA 粉末, 然后转移至样品架杯中用手动压片机压片; 再使用傅里叶变换红外光谱仪(Spectrum Two, PE, 美国)测定样品谱图, 所有光谱均记录在 4 000~400 cm⁻¹ 范围内^[15]。

1.3 HA 凝聚动力学过程研究

采用广角度动态/静态激光光散射仪(BI-200SM, Brookhaven, 美国)测定两种 HA 胶体的有效粒径分布及其在各电解质体系中的凝聚动力学过程^[16]。HA 胶体悬液的制备流程为: 称取 HA 粉末 0.45 g 于适量超纯水中, 用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 调节 pH 至 9.00±0.01, 探针型超声波处理器(SCIENTZ-IIID, 新芝, 浙江宁波)超声分散 15 min (20 kHz), 控制上机颗粒密度为 60 mg·L⁻¹。测定竹林土壤 HA 的凝聚时, 设置电解质及浓度梯度分别为: NaCl: 600、650、700、800、1 000、1 200、1 500、2 000 和 2 500 mmol·L⁻¹; MgCl₂: 4.0、4.5、5.0、7.0、10.0、20.0、50.0 和 100.0 mmol·L⁻¹; CaCl₂: 2.0、3.0、3.5、5.0、8.0、20.0、30.0 和 50.0 mmol·L⁻¹。测定阔叶林土壤 HA 的凝聚时, 设置电解质及浓度梯度分别为: NaCl: 2 000 mmol·L⁻¹; MgCl₂: 30、38、50、60、70、100、200、250 和 300 mmol·L⁻¹; CaCl₂: 8、10、12、15、20、30、50、80 和 100 mmol·L⁻¹。

总体平均凝聚速率(Total average agglomeration rate, TAAR)^[16]的计算公式如下:

$$\bar{v}_T(f_0) = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \bar{v}(t, f_0) dt = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \frac{D(t) - D_0}{t} dt \quad (1)$$

式中, $\bar{v}_T(f_0)$ 为 $t = 0$ 至任意 $t = t_0$ 时刻的总体平均凝聚速率, nm·min⁻¹; $\bar{v}(t, f_0)$ 是 $t = 0$ 至 t 时刻的平均凝聚速率, nm·min⁻¹; f_0 为电解质浓度, mmol·L⁻¹; $D(t)$ 为 t 时刻胶体颗粒有效粒径, nm; D_0 为颗粒初始有效粒径, nm。

1.4 ζ电位的测定

采用高灵敏 zeta 电位分析仪(NanoBrook Omni,

Brookhaven, 美国)测定 HA 胶体颗粒的 ζ 电位^[17]。用于测定 ζ 电位的悬液样品制备与 DLS 实验一致。取配置好的胶体悬液 1.6 mL 于聚乙烯样品池中, 插入电极, 检查电极周围无气泡后, 将电极接头连接至仪器, 设置 Measure = 10, Cycle = 2, 开始测定, 重复 3 次。

1.5 数据处理

采用 Microsoft Office Excel 2016 和 Origin 2024 软件进行数据处理, 采用 Origin 2024 软件进行绘图。

2 结果

2.1 两种森林表层土壤 HA 的元素特征、热重特征以及红外光谱特征

两种森林表层土壤提取 HA 的产率和元素组成(其中元素含量为元素质量含量百分比, 元素质量/HA 质量)如表 1 所示。竹林土壤 HA 的产率为

41.38 g·kg⁻¹, 是阔叶林土壤 HA 产率(8.24 g·kg⁻¹)的 5.0 倍。竹林土壤 HA 的 C 含量和 S 含量分别为 57.33%和 0.52%, 分别较阔叶林土壤 HA 高 39.80%和 62.50%, 符合腐殖质中 C 含量随着海拔升高而增加的趋势^[18]。同时, 竹林土壤 HA 的高产率和高 C 含量也表明竹林表层土壤具有更高的 SOC 库储量, S 含量占比高可能是因为氨基酸含量较高。竹林土壤 HA 的 N、H 和 O 含量则分别较阔叶林土壤 HA 低 31.61%、18.12%和 6.11%。各元素原子比的计算结果表明, 竹林土壤 HA 的 C/N、C/H 和 C/O 分别较阔叶林土壤 HA 高 104.47%、69.86%和 49.37%。竹林表层土壤具有以高 C/N 为特征的厚有机层, 是高海拔气候下有机质分解速率较慢的结果; 高 C/H 则表明竹林土壤 HA 具有较多缩合度高的复杂大分子、较少的甲基、亚甲基等脂肪族侧链基团; C/O 代表羧酸和碳水化合物碳的存在。综上, 竹林土壤 HA 的腐殖化程度高于阔叶林土壤 HA, 并且具有更多的含氧官能团。

表 1 两种森林表层土壤胡敏酸的产率和元素组成

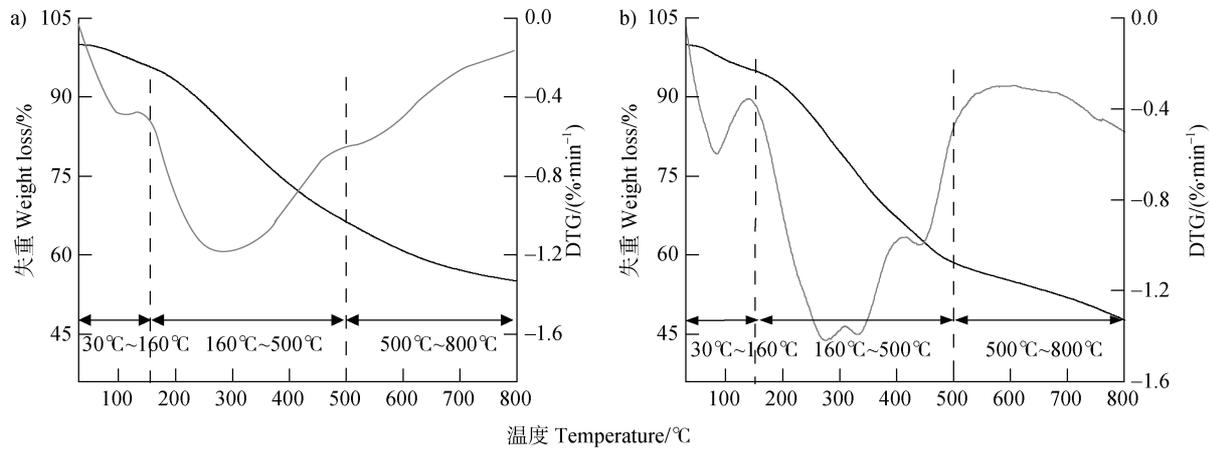
Table 1 Yield and elemental composition of humic acid in surface soil of two forests

HA 类型	产率	氮	碳	氢	硫	氧	碳氮比	碳氢比	碳氧比
Humic acid type	Yield/ (g·kg ⁻¹)	N/%	C/%	H/%	S/%	O/%	C/N	C/H	C/O
竹林土壤胡敏酸 ^①	41.38	2.25	57.33	3.84	0.52	32.43	29.73	1.24	2.36
阔叶林土壤胡敏酸 ^②	8.24	3.29	41.01	4.69	0.32	34.54	14.54	0.73	1.58

注: 元素组成为元素质量百分比: 元素质量/HA 质量; C/N=(C 元素质量百分比/C 相对原子质量)/(N 元素质量百分比/N 相对原子质量), 以此类推。Note: The elemental composition is the percentage of elemental mass : elemental mass / HA mass; C / N = (C element mass percentage / C relative atomic mass) / (N element mass percentage / N relative atomic mass), and so on. ①Bamboo forest soil HA, ②Broad-leaved forest soil HA.

热重分析被广泛用于研究 HA 的热行为和热解动力学。热重曲线可反映 HA 的结构和热稳定性的间接联系。图 1 是两种 HA 的热重曲线图, 结合已有研究^[19-20], 将获得的热重曲线划分为三个阶段, 阶段 1 (30~160℃): 吸附水、内部结合水的蒸发; 阶段 2 (160~500℃): 极性官能团分解、脂肪族结构燃烧(易生物降解部分); 阶段 3 (500~800℃): 芳香结构的分解、环状碳骨架分解(腐殖化部分)。将热重曲线对时间一阶求导, 可获得微商热重分析(Differential thermogravimetry analysis, DTG)曲线,

进一步明晰 HA 的热解动力学过程。阔叶林土壤 HA 在阶段 2 又分裂为 3 个峰(275℃、334℃、450℃), 分别对应极性官能团分解、脂肪族弱共价键断裂(C-O 键、C-N 键、C-S 键)和脂肪族强共价键断裂(C-C 键和 C-H 键), 表明阔叶林土壤 HA 脂肪族成分的剧烈分解。阔叶林土壤 HA 热重损失(52.33%)总体大于竹林土壤 HA (44.91%), 并且明显在阶段 2 发生更强烈的热重损失。综上, 竹林土壤 HA 具有更多的热稳定性结构, 而阔叶林土壤 HA 具有更多易分解结构。



注: DTG 为微商热重分析。Note: DTG is differential thermogravimetry analysis.

图 1 竹林土壤胡敏酸 (a) 和阔叶林土壤胡敏酸 (b) 的热重曲线及相应的一阶导数曲线

Fig. 1 Thermogravimetric curves and corresponding first derivative curves of humic acid in bamboo forest soil (a) and in broad-leaved forest soil (b)

图 2 是两种 HA 的傅里叶红外光谱图。在 $3\ 500\ \text{cm}^{-1} \sim 3\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 范围内, 竹林土壤 HA 在 $3\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 处有一个强吸收峰, 阔叶林土壤 HA 则有一个以 $3\ 305\ \text{cm}^{-1}$ 为中心的较宽的吸收带, 均为羟基 (-OH) 的伸缩, 可能来自于吸湿水、酚和醇^[21]。竹林土壤 HA 在 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 850\ \text{cm}^{-1}$ 处各有一个小吸收峰, 是由于脂肪族 -CH 键的拉伸, 阔叶林土壤 HA 在对应位置的两个吸收峰更强, 说明阔叶林土壤 HA 的脂肪族特性更强。两种 HA 在 $1\ 820\ \text{cm}^{-1} \sim 1\ 488\ \text{cm}^{-1}$ 处均有强吸收带, 在 $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ 处分裂为两个强吸收峰, 前者对应羧基、醛基和酯基 (-COOH、-COH 和 -COR) 中 C=O 键的拉伸; 后者对应芳香族 C=C 键的振动^[22]。竹林土壤 HA 的两个吸收峰强度均更高, 具有更强的芳香性。 $1\ 486\ \text{cm}^{-1} \sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收带源自烷基的脂肪族 C-H 键变形以及羟基 C-O 键拉伸振动, 竹林土壤 HA 在 $1\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 245\ \text{cm}^{-1}$ 处分裂为两个较强的吸收峰; 阔叶林土壤 HA 则分裂为两个较弱的吸收肩。竹林土壤 HA 在 $762\ \text{cm}^{-1}$ 处有一个小吸收峰, 归属于芳香结构中的芳香氢。阔叶林土壤 HA 在 $960\ \text{cm}^{-1} \sim 775\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收带对应芳香族 C-H 键的平面外弯曲^[23]。波数小于 $700\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收带归因于无机物, 阔叶林土壤 HA 具有明显的无机物吸收峰。

2.2 两种森林表层土壤 HA 胶体在不同电解质体系中的凝聚特征

通过 DLS 测量的两种 HA 的有效粒径分布如图 3 所示, 竹林和阔叶林土壤 HA 胶体颗粒的平均有

效粒径分别为 $132.27\ \text{nm}$ 和 $91.84\ \text{nm}$ 。竹林土壤 HA 具有更大的平均有效粒径, 这可能是由于其腐殖化程度高、结构更复杂。

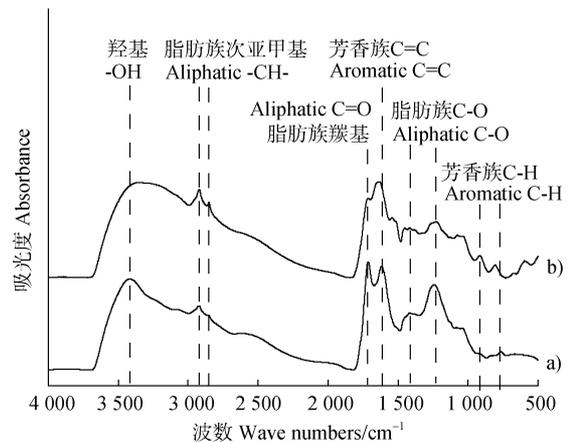


图 2 竹林土壤胡敏酸 (a) 和阔叶林土壤胡敏酸 (b) 的傅里叶变换红外光谱

Fig. 2 Fourier transform infrared spectroscopy of humic acid in bamboo forest soil (a) and in broad-leaved forest soil (b)

在两种 HA 胶体悬液中分别加入电解质 (NaCl、MgCl₂ 和 CaCl₂) 溶液, 利用 DLS 技术测定其凝聚体有效粒径随时间的变化 (图 4)。凝聚体的粒径随凝聚时间的推移表现出不同程度的增长, 其增长速率随电解质浓度而变化。在低电解质浓度下, 凝聚体有效粒径增长表现为较缓慢的线性增长, 粒径增长曲线较分散; 在高电解质浓度下, 凝聚体有效粒径增

长表现为快速的幂函数增长，粒径增长曲线接近相互重叠。在三种电解质体系中，竹林土壤 HA 和阔叶林土壤 HA 凝聚体的有效粒径变化均表现出显著的差异。例如，给定 30 min 的凝聚时间，2 000 mmol·L⁻¹ NaCl 溶液中，竹林土壤 HA 凝聚体的粒径从 132.27 nm 增加至 1 326.1 nm，而阔叶林土壤 HA 的粒径仅仅增

加了 19 nm，即阔叶林土壤 HA 在 NaCl 体系中几乎不凝聚；50 mmol·L⁻¹ MgCl₂ 和 CaCl₂ 体系中，竹林土壤 HA 凝聚体的有效粒径分别增加至 1 920.8 nm 和 3 369.8 nm，阔叶林土壤 HA 凝聚体的有效粒径则分别增加至 172.6 nm 和 1 590.8 nm。阔叶林土壤 HA 对三种电解质的稳定性显著强于竹林土壤 HA。

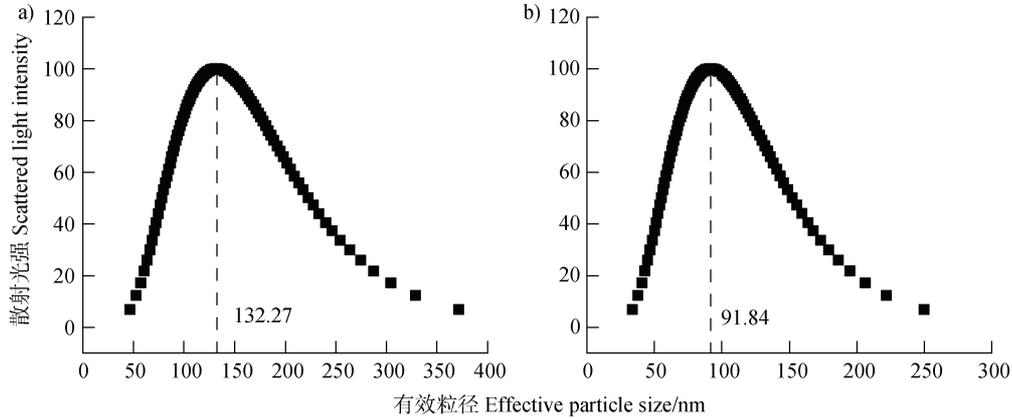


图 3 竹林土壤胡敏酸 (a) 和阔叶林土壤胡敏酸 (b) 胶体颗粒有效粒径分布

Fig. 3 The effective particle size distribution of humic acid in bamboo forest soil (a) and in broad-leaved forest soil (b)

不同阳离子促进两种 HA 凝聚的能力表现出相似的规律，即： $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$ 。例如，在浓度为 50 mmol·L⁻¹ 时，凝聚时间为 5 min 时，竹林土壤 HA 胶体在 Ca^{2+} 体系中形成凝聚体的有效粒径为 2 635.9 nm，是 Mg^{2+} 体系中凝聚体大小 (1 306.2 nm) 的 2.0 倍；给定相同的电解质浓度和凝聚时间，阔叶林土壤 HA 胶体在 Ca^{2+} 体系中形成的凝聚体有效粒径为 1 010.4 nm，是 Mg^{2+} 体系中凝聚体大小 (145.6 nm) 的 6.9 倍。给定相同凝聚条件的 Na^+ 体系，两种 HA 胶体显然均不凝聚。并且，与 Na^+ 和 Mg^{2+} 相比，即使在低电解质浓度下， Ca^{2+} 也促进了凝聚体有效粒径从线性增长到幂函数增长转变。

2.3 两种森林表层土壤 HA 胶体在不同离子中凝聚的总体平均凝聚速率和临界聚沉值的变化

通过拟合得到 TAAR 随电解质浓度变化的两条趋势线 (图 5)，其外推后交点处对应的电解质浓度就是胶体在各电解质体系中的临界聚沉浓度 (Critical coagulation concentration, CCC)。当电解质浓度低于 CCC 时，胶体凝聚机制是慢速的反应控制团簇凝聚 (Reaction limited cluster agglomeration, RLCA) 机制；高于 CCC 时，则为快速的扩散控制团簇凝聚 (Diffusion limited cluster agglomeration,

DLCA) 机制^[24]。RLCA 区域的斜率可反映 HA 凝聚速率对电解质浓度变化的敏感程度。 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 三种体系中，竹林土壤 HA 胶体在 RLCA 凝聚阶段拟合直线的斜率分别为 0.065、13.47 和 28.96，阔叶林土壤 HA 胶体凝聚拟合直线的斜率分别为 0.000、0.107 和 4.330。在 Na^+ 体系中，竹林土壤 HA 凝聚而阔叶林土壤 HA 表现为不凝聚，这体现了两种 HA 对 Na^+ 浓度变化敏感性的质的差异；竹林土壤 HA 凝聚对 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 浓度变化的敏感性分别为阔叶林土壤 HA 的 125.90 倍和 6.69 倍。在 DLCA 凝聚阶段，在 Na^+ 体系中，竹林土壤 HA 胶体和阔叶林土壤 HA 胶体的最大 TAAR 分别是 59.88 和 0.00 nm·min⁻¹；竹林土壤 HA 胶体在 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 体系中的最大 TAAR (104.85、181.98 nm·min⁻¹) 分别为阔叶林土壤 HA 胶体 (10.30、87.34 nm·min⁻¹) 的 10.18 倍和 2.08 倍。

两种 HA 胶体在 Ca^{2+} 体系的凝聚速率远快于同条件下的 Mg^{2+} 体系和 Na^+ 体系。 Na^+ 浓度为 2 000 mmol·L⁻¹ 时，竹林土壤 HA 和阔叶林土壤 HA 的平均凝聚速率分别为 54.48 和 0.00 nm·min⁻¹。对于竹林土壤 HA， Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 体系的 CCC 值分别为 1 097.9、8.6、5.1 mmol·L⁻¹；对于阔叶林土壤 HA，在 Na^+ 体系中不凝

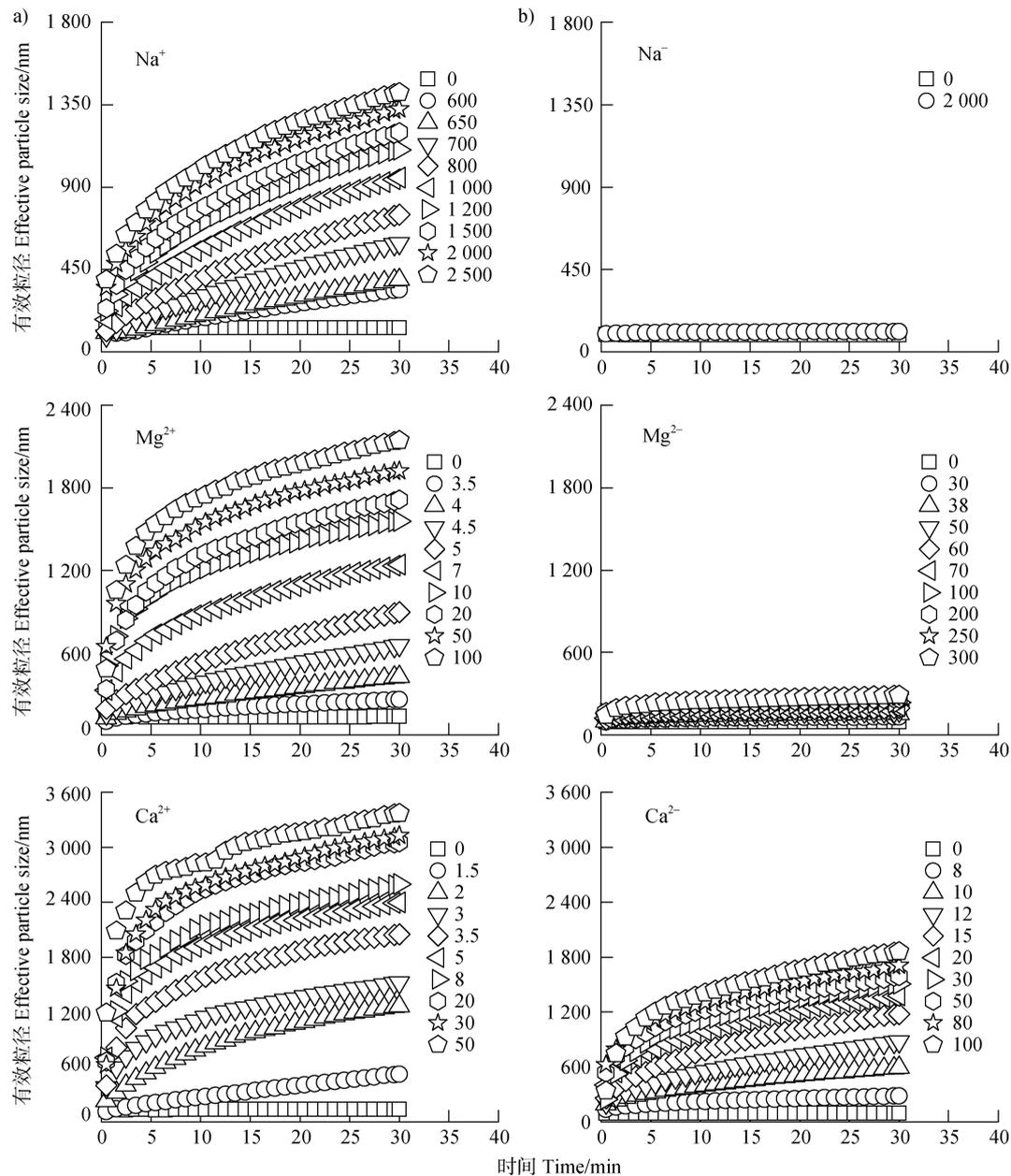


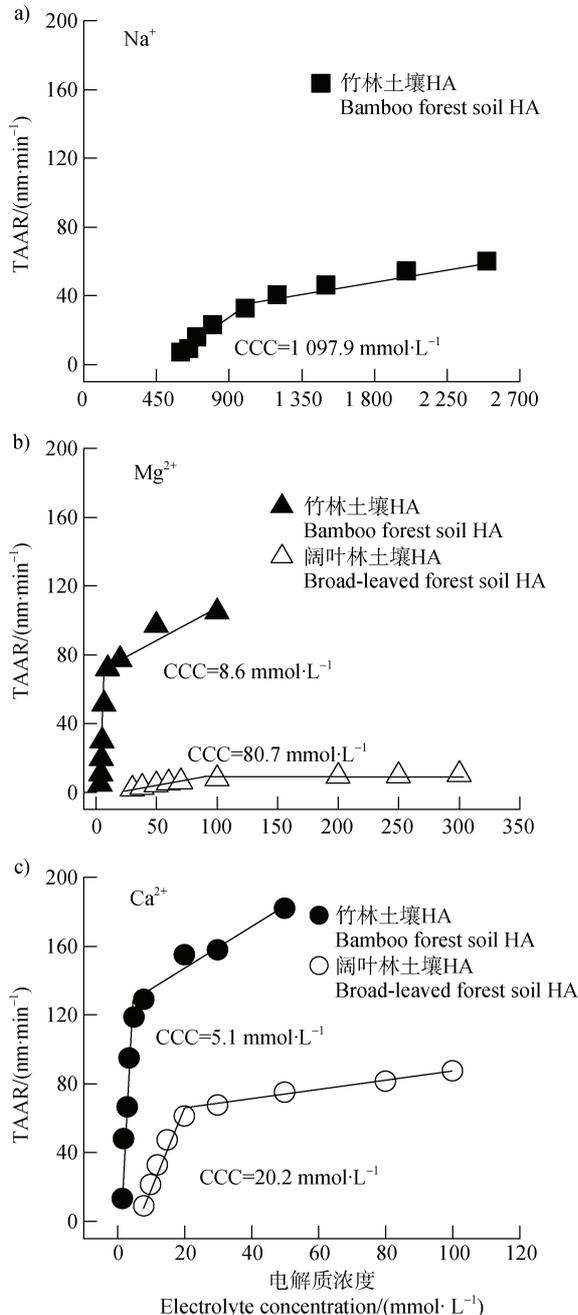
图 4 不同离子体系中竹林土壤胡敏酸 (a) 和阔叶林土壤胡敏酸 (b) 胶体凝聚体的有效粒径增长

Fig. 4 The effective particle size of colloidal aggregates of humic acid in bamboo forest soil (a) and in broad-leaved forest soil (b) increased in different ionic systems

聚； Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 体系的 CCC 值分别为 80.7 和 $20.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。阔叶林土壤 HA 在 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 体系的 CCC 值分别为竹林土壤 HA 的 9.4 倍和 3.9 倍，低 CCC 值意味着 HA 胶体在该种离子体系中容易发生凝聚，反之则说明 HA 胶体体系稳定性强。上述结果表明，竹林土壤 HA 胶体在三种阳离子体系中的凝聚现象远强于阔叶林土壤 HA；并且，不同阳离子促进两种 HA 胶体凝聚的能力表现出相似的规律，即： $Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$ 。

2.4 两种森林表层土壤 HA 胶体在不同离子中 ζ 电位的变化

ζ 电位是表征胶体分散体系稳定性的重要指标，受体系离子类型和强度、pH 等因素影响。图 6 所示为两种 HA 胶体在各电解质体系中 ζ 电位随电解质浓度的变化。竹林土壤 HA 和阔叶林土壤 HA 胶体悬液的 ζ 电位分别为 -40.94 mV 、 -11.92 mV ；竹林土壤 HA 的含氧官能团更多，在相同 pH 条件下其表面



注：CCC 为临界聚沉浓度。Note: CCC is the critical coagulation concentration.

图 5 不同浓度钠离子 (a)、镁离子 (b)、钙离子 (c) 中竹林土壤胡敏酸和阔叶林土壤胡敏酸胶体的总体平均凝聚速率 (TAAR)

Fig. 5 The total average agglomeration rate (TAAR) of humic acid colloids in bamboo forest soil and broad-leaved forest soil in different ionic systems Na⁺ (a), Mg²⁺ (b), Ca²⁺ (c)

负载有更多负电荷。当胶体悬液中加入电解质溶液时，阳离子吸附会中和 HA 表面负电荷， ζ 电位绝对值随着离子强度的增加而降低。例如，电解质浓度

为 50 mmol·L⁻¹ 时，MgCl₂ 和 CaCl₂ 体系中竹林土壤 HA 的 ζ 电位分别为 -9.76 mV 和 -3.69 mV，阔叶林土壤 HA 的 ζ 电位分别为 -10.82 mV 和 -4.77 mV。而在 NaCl 体系中，两种 HA 的 ζ 电位变化情况差异更大，当电解质浓度为 2 000 mmol·L⁻¹ 时，竹林土壤 HA 的 ζ 电位为 -18.22 mV，绝对值降幅为 55.50%，而阔叶林土壤 HA 的 ζ 电位 (-11.83 mV) 几乎未变化。随着电解质浓度的增加，HA 的 ζ 电位普遍表现为先快速增加再慢速增加，与 TAAR 的变化规律一致；并且，三种离子对 HA 的 ζ 电位影响排序为：Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺。

3 讨论

3.1 两种森林表层土壤胡敏酸的性质差异及原因

土壤有机碳的储量、活性与分布受植被覆盖类型的深刻影响。一方面，作为关键生物因子的植被类型直接决定了凋落物的产量、质量和分解速率，形成特异性微生物群落和土壤小气候条件。通过对森林植被类型与土壤有机质组成关联的研究，Quideau 等^[25]指出不同林型的植物和土壤间具有不同的养分循环速率；相比于针叶林，阔叶林凋落物能够被快速分解并将大量养分返回土壤，实现有机质的高效周转。另一方面，沿海拔梯度的气候变化影响植被组成和生产力，从而影响土壤有机质的数量和周转速率。随着海拔的升高，温度降低、降水增加，将导致有机物分解速率降低。Bojko 和 Kabala^[26]研究了不同气候-海拔梯度上植被类型对土壤有机碳的影响，结果表明，高海拔树种产生的生物质更能抵抗生物降解。土壤微生物呼吸和土壤有机碳可获得性亦会随着海拔升高而降低，最终导致土壤有机质在高海拔地区积累^[18]。本研究中阔叶林位于低海拔区域 (280 m)，具有更好的水热条件，温度和湿度更有利于微生物活动，SOM 周转更快；同时，阔叶林凋落物质量相对较差 (C/N 低)，阔叶林土壤 HA 的腐殖化程度较低，部分被分解为小颗粒的阔叶林土壤 HA 可能与土壤矿物质结合。而竹林位于高海拔区域 (580 m)，气候条件不利于有机质分解，SOM 倾向于积累，腐殖化程度加深。

HA 的元素组成是决定其氧化进程以及缩合程度、腐殖化度的重要指标。C/H 低意味着 HA 结构

中具有更多甲基、亚甲基等基团的侧链,具有更多脂肪族化合物;C/H高则表明单体缩聚成高分子物质的比例较高,HA的缩合度高,芳香结构多。C/O反映了含氧基团的量^[27]。高C/N表明土壤有机质具有较高的稳定性、缩合度和腐殖化度^[28],提取自竹林土的HA芳香性更高,结构复杂而稳定,腐殖化度更高(表1)。热重分析对热稳定性的反映可作为HA生物地球化学稳定性的半定量描述^[20]。阔叶林土壤HA失重更多,热稳定性较差(图1),是由于其含有更多的脂肪族结构(DTG曲线中,阔叶林土壤HA在阶段2中分裂出两个代表脂肪族结构的峰(图1)也印证了此观点);而竹林土壤HA芳香族结构更多而热稳定性更好^[14]。FTIR的测定结果进一步展示了两种HA的官能团差异(图2),并与热稳定性相吻合:阔叶林土壤HA具有更强的脂肪族吸收峰,而竹林土壤HA则具有更强的芳香族吸收峰。此外,两种HA的差异还体现在矿质元素部分,阔叶林土壤HA具有多个矿质吸收峰(图2),意味着其可能与土壤矿物有着更紧密的结合,与矿物质结合的有机碳是低活性稳定SOC库的代表^[29]。

3.2 两种森林表层土壤胡敏酸的凝聚特性

阳离子与HA的相互作用包括:与带负电荷的HA分子间的静电相互作用、空间位阻效应以及阳离子与羧基、酚基的络合/桥接作用。根据经典的Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)理论, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 作为二价离子能更有效屏蔽电荷;根据Li等^[30]提出的非经典极化作用理论, Ca^{2+} 的非经典极化能力更强,因此其屏蔽HA表面电荷的能力强于 Mg^{2+} ;三种离子促进HA凝聚的能力表现为: $Na^+ < Mg^{2+} < Ca^{2+}$ (图4,图5)。HA作为高表面电荷密度的柔性大分子,其表面 ζ 电位的变化深刻影响着自身的凝聚与分散。本研究中, ζ 电位的变化反映了两种HA在不同电解质体系中的稳定性,并且与HA的凝聚动力学相符合,随着离子浓度的增加,电位表现出先快速升高、再逐步稳定的趋势(图6)。空间位阻效应以及阳离子与官能团的络合/桥接作用与HA的结构差异,如表面性质、芳香性等息息相关。研究表明,HA通过吸附或疏水相互作用与纳米颗粒表面相连,增加颗粒之间的空间排斥力,从而稳定体系^[31]。Wu等^[32]则认为在HA与金属离子的键合中,HA的羧基和酚基占主导作用。

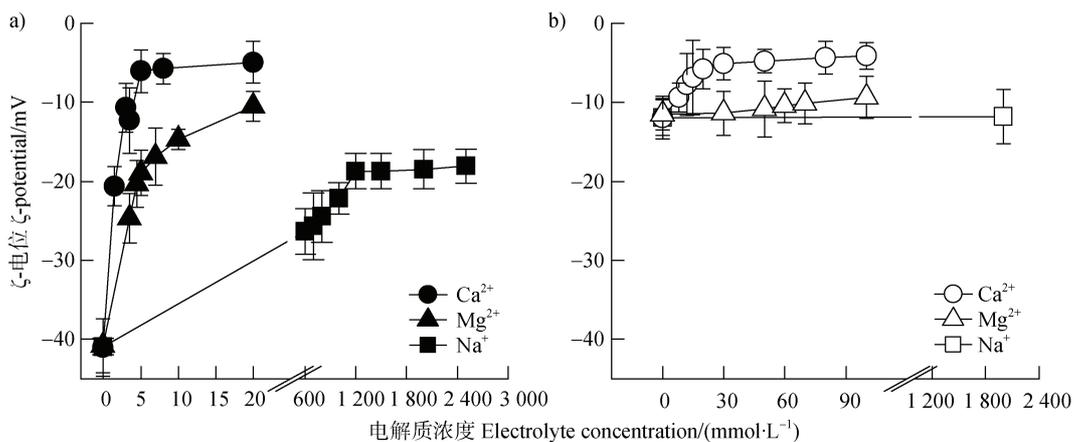


图6 不同离子体系中竹林土壤胡敏酸(a)和阔叶林土壤胡敏酸(b)胶体的 ζ 电位

Fig. 6 The ζ potential of bamboo forest soil humic acid (a) and broad-leaved forest soil humic acid (b) in different ionic systems

本研究中阔叶林和竹林土壤HA凝聚的CCC值较高,竹林土壤HA在 Na^+ 体系中不凝聚,阔叶林HA凝聚的CCC值为 $1\ 097.9\ mmol\cdot L^{-1}$ (图5)。研究^[33]表明, ζ 电位30 mV是胶体体系分散稳定性的临界值。颗粒间的静电斥力使颗粒稳定分散,同时HA分子折叠带来的空间位阻效应也增强了体系的稳定性。如Tian^[10]的研究认为HA在 Na^+ 、 K^+ 体系

中均不凝聚,在 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 体系中的CCC值分别为74.8和21.8 $mmol\cdot L^{-1}$ 。HA的稳定不仅表现在自凝聚中,研究^[34]表明,HA可作为混合胶体体系的稳定剂,如HA分子在针铁矿表面形成的吸附涂层使其能够在悬浮液中稳定存在,并且难以物理凝聚。在膨润土胶体- Na^+ 体系中加入 $50\ \mu g\cdot L^{-1}$ HA,体系凝聚的CCC值急剧增加,主要归功于HA长链表现出

的空间位阻效应^[35]。

两种 HA 的 ζ 电位变化与其在各电解质体系中凝聚的 CCC 值表现出相反的规律(图 5, 图 6), 可能的原因有三点。一是两种 HA 初始粒径的差异, 研究表明 HA 的表面活性随着粒径的增加而增加^[36]。竹林土壤 HA 具有更大的粒径(图 3), 表面活性大, 更易形成胶束并进一步发生凝聚, 所以稳定性更低。二是空间位阻效应可能更显著地影响 HA 的凝聚过程, 因此研究 HA 胶体的凝聚时, 要基于扩展的 DLVO 理论, 综合考虑静电相互作用和空间位阻效应^[37]。也有研究指出, 离子强度不影响 HA 对低 ζ 电位黏土矿物的吸附, 意味着电荷屏蔽不是这些矿物吸附 HA 的主要机制^[38]; 由此推测离子强度可能不是 HA 自凝聚的唯一影响机制, 后续研究需加强探究空间位阻效应对 HA 自凝聚的影响。三是阳离子与 HA 的主要反应位点是表面羧基和酚类官能团, 研究表明 HA 具有不同的异质结合位点, HA 的高分子量和芳香性可能是桥接絮凝重要影响因素^[39]。综上, 除离子差异外, HA 的结构差异也是引起凝聚性质差异的第二个重要因素。由于竹林土壤 HA 具有更复杂的结构和更强的芳香性, 能够提供更多的羧基和酚类官能团与阳离子结合, 更易凝聚并形成大凝聚体。而阔叶林土壤 HA 虽然具有相对较高的 ζ 电位, 但因为芳香性弱并且颗粒较小, 与阳离子的反应位点不足, 因此在三种离子体系中的稳定性强于竹林土壤 HA, 需要更高的离子浓度才能使其发生凝聚反应(图 5)。

4 结 论

在植被和气候的双重调节下, 两种森林植被类型发育土壤 HA 的化学性质具有显著差异: 竹林土壤 HA 腐殖化程度更高; 阔叶林土壤 HA 脂肪性结构更多, 热稳定性更差。同时竹林土壤 HA 具有更多的羧基和酚类官能团, ζ 电位绝对值是阔叶林土壤 HA 的 3.43 倍。对两种 HA 胶体凝聚动力学参数的定量表征表明, 竹林土壤 HA 在 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 体系中的 CCC 值分别为 1 097.9、8.6、5.2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 阔叶林土壤 HA 在 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 体系中的 CCC 值分别为 80.7、20.2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在 Na^+ 体系中不凝聚。总体表现为竹林土壤 HA 与离子反应更迅速并形成有效粒径更大的凝聚体, 阔叶林土壤 HA 则具有较强

的离子稳定性。HA 的性质差异, 包括粒径、芳香性、官能团等结构差异是引起凝聚性质差异的主要原因。

参考文献 (References)

- [1] Wu W X, Huang C H, Tang Z R, et al. Response of electron transfer capacity of humic substances to soil microenvironment[J]. *Environmental Research*, 2022, 213: 113504.
- [2] Ai S, Meng X, Zhang Z, et al. Artificial humic acid regulates the impact of fungal community on soil macroaggregates formation[J]. *Chemosphere*, 2023, 332: 138822.
- [3] López R, Gondar D, Iglesias A, et al. Acid properties of fulvic and humic acids isolated from two acid forest soils under different vegetation cover and soil depth[J]. *European Journal of Soil Science*, 2008, 59 (5): 892—899.
- [4] Audette Y, Smith D S, Parsons C T, et al. Impact of hydrofluoric acid treatment on humic acid properties extracted from organic soils and an organic amendment: A technical evaluation[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2019, 83 (4): 1219—1226.
- [5] Ndzelu B S, Dou S, Zhang X W, et al. Tillage effects on humus composition and humic acid structural characteristics in soil aggregate-size fractions[J]. *Soil and Tillage Research*, 2021, 213: 105090.
- [6] Bayranvand M, Kooch Y, Hosseini S M, et al. Humus forms in relation to altitude and forest type in the Northern mountainous regions of Iran[J]. *Forest Ecology and Management*, 2017, 385 (4): 78—86.
- [7] de Melo B A G, Motta F L, Santana M H A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 62: 967—974.
- [8] Hakim A, Suzuki T, Kobayashi M. Strength of humic acid aggregates: Effects of divalent cations and solution pH[J]. *ACS Omega*, 2019, 4 (5): 8559—8567.
- [9] Zhang Y, He A, Tian R, et al. Co-aggregation of mixture components of montmorillonite, kaolinite and humus[J]. *European Journal of Soil Science*, 2022, 73 (1): e13158.
- [10] Tian R, Liu X M, Gao X D, et al. Observation of specific ion effects in humus aggregation process[J]. *Pedosphere*, 2021, 31 (5): 736—745.
- [11] Ai Y, Zhao C, Sun L, et al. Coagulation mechanisms of humic acid in metal ions solution under different pH conditions: A molecular dynamics simulation[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 702: 135072.

- [12] Petrov D, Tunega D, Gerzabek M H, et al. Molecular dynamics simulations of the standard leonardite humic acid : Microscopic analysis of the structure and dynamics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51 (10): 5414—5424.
- [13] Kang S, Xing B. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (1): 134—140.
- [14] Boguta P, Sokołowska Z, Skic K. Use of thermal analysis coupled with differential scanning calorimetry , quadrupole mass spectrometry and infrared spectroscopy (TG-DSC-QMS-FTIR) to monitor chemical properties and thermal stability of fulvic and humic acids[J]. *PLoS One*, 2017, 12 (12): e0189653.
- [15] Chen X D, Wu J G , Li J M , et al. Structural characteristics of humic acid in primary saline-alkali soil as affected by application of organic materials[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (3): 702—709. [陈晓东, 吴景贵, 李建明, 等. 有机物料施用下原生盐碱土胡敏酸结构特征[J]. *土壤学报*, 2020, 57 (3): 702—709.]
- [16] Tang J, Zhu X, Liu X T, et al. Hofmeister effects of 2: 1 and 1: 1 clay minerals in agglomeration: A comparative study[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57(2): 381—391. [唐嘉, 朱曦, 刘秀婷, 等. 2: 1 和 1: 1 型黏土矿物胶体凝聚中 Hofmeister 效应的比较研究[J]. *土壤学报*, 2020, 57 (2): 381—391.]
- [17] Zhang Y, Tian R, Tang J, et al. Specific ion effect of H⁺ on variably charged soil colloid aggregation[J]. *Pedosphere*, 2020, 30 (6): 844—852.
- [18] Tsozué D, Nghonda J P, Tematio P, et al. Changes in soil properties and soil organic carbon stocks along an elevation gradient at Mount Bambouto, Central Africa[J]. *Catena*, 2019, 175: 251—262.
- [19] Li Y H, Zhang Y Q, Chang L P, et al. Analyses on thermal stability of lignites and its derived humic acids[J]. *Energy Sources , Part A : Recovery , Utilization , and Environmental Effects*, 2020 (4): 1—12.
- [20] Volkov D S, Rogova O B, Proskurnin M A, et al. Thermal stability of organic matter of typical chernozems under different land uses[J]. *Soil and Tillage Research*, 2020, 197: 104500.
- [21] Liang M R, Lu Y F, Ma M K, et al. Adsorption of atrazine, carbendazim and acetamiprid from aqueous solution by sawdust biochar [J]. *Soils*, 2022, 54 (4): 793—801. [梁茂儒, 陆玉芳, 马明坤, 等. 木屑生物质炭对水中阿特拉津、多菌灵和啉虫脒复合农药的吸附性能研究[J]. *土壤*, 2022, 54 (4): 793—801.]
- [22] Wang Q, Zhu Y X, Xu L Z, et al. Effects of biochars application on humus composition and water-stable aggregates distribution of black soil [J]. *Soils*, 2023, 55 (3): 605—611. [王琪, 朱莹雪, 许连周, 等. 施用生物质炭对黑土腐殖质组成及水稳性团聚体分布的影响[J]. *土壤*, 2023, 55 (3): 605—611.]
- [23] Raguraj S, Kasim S, Jaafar N M, et al. A comparative study of tea waste derived humic-like substances with lignite-derived humic substances on chemical composition , spectroscopic properties and biological activity[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29 (40): 60631—60640.
- [24] Li Q, Tian R, Yang Q. Insight into mechanisms of heavy metal-induced natural clay aggregation[J]. *Applied Clay Science*, 2023, 231: 106746.
- [25] Quideau S A, Chadwick O A, Benesi A, et al. A direct link between forest vegetation type and soil organic matter composition[J]. *Geoderma*, 2001, 104 (1/2): 41—60.
- [26] Bojko O, Kabala C. Transformation of physicochemical soil properties along a mountain slope due to land management and climate changes-A case study from the Karkonosze Mountains, SW Poland[J]. *Catena*, 2016, 140: 43—54.
- [27] Jindo K, Sánchez-Monedero M A, Matsumoto K, et al. The efficiency of a low dose of biochar in enhancing the aromaticity of humic-like substance extracted from poultry manure compost [J]. *Agronomy*, 2019, 9 (5): 248.
- [28] Sarlaki E, Paghaleh A S, Kianmehr M H, et al. Chemical, spectral and morphological characterization of humic acids extracted and membrane purified from lignite[J]. *Chemistry & Chemical Technology*, 2020, 14 (3): 353—361.
- [29] Mayer M, Krause H M, Fliessbach A, et al. Fertilizer quality and labile soil organic matter fractions are vital for organic carbon sequestration in temperate arable soils within a long-term trial in Switzerland[J]. *Geoderma*, 2022, 426: 116080.
- [30] Li Q, Yang S, Tang Y, et al. Asymmetric hybridization orbitals at the charged interface initiates new surface reactions: A quantum mechanics exploration [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123 (41): 25278—25285.
- [31] Singh N, Tiwari E, Khandelwal N K, et al. Understanding the stability of nanoplastics in aqueous environment: Effect of ionic strength, temperature, dissolved organic matter, clay, and heavy metals [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6 (10): 2968—2976.

- [32] Wu X, Xia Y, Yuan L, et al. Molecular dynamics simulation of the interaction between common metal ions and humic acids [J]. *Water*, 2020, 12 (11): 3200.
- [33] Ren J, Ren X, Chen J, et al. Humic-mineral interactions modulated by pH conditions in bauxite residues—Implications in stable aggregate formation [J]. *Geoderma*, 2021, 385: 114856.
- [34] Wu S, Liu C, Li X, et al. Freeze-thaw controlled aggregation mechanism of humic acid-coated goethite: Implications for organic carbon preservation [J]. *Geoderma*, 2022, 406: 115514.
- [35] Xu Z, Niu Z, Pan D, et al. Mechanisms of bentonite colloid aggregation, retention, and release in saturated porous media: Role of counter ions and humic acid [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 793: 148545.
- [36] Kawahigashi M, Fujitake N. Surface-active properties of particle size fractions in two humic acids[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1998, 44 (4): 497—505.
- [37] Chen Y, Gao Q, Chen W, et al. A mechanistic study of stable dispersion of titanium oxide nanoparticles by humic acid [J]. *Water Research*, 2018, 135: 85—94.
- [38] Chotzen R A, Polubesova T, Chefetz B, et al. Adsorption of soil-derived humic acid by seven clay minerals: A systematic study [J]. *Clays and Clay Minerals*, 2016, 64 (5): 628—638.
- [39] Zhao J, Mathew R A, Yang D S, et al. Natural organic matter flocculation behavior controls lead phosphate particle aggregation by mono-and divalent cations[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 866: 161346.

(责任编辑：陈荣府)