

硅胶色层分析土壤中水溶性腐殖酸

王 旭辉

Shaw G

(西北核技术研究所核物理与应用化学研究室, 西安, 710024)

(伦敦大学帝国理工学院环境科学与技术系)

朱永官

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要 采用水浸取法和硅胶色层法, 通过紫外吸收光谱峰定性鉴定了英格兰七种土壤水溶性腐殖酸. 沉积土中水溶性腐殖酸均展示了二组峰值, 而在草原土中低分子量组份消失. 选用 γ 谱仪测定了沉积土水溶性腐殖酸中的放射性核素 ^{137}Cs , 采用中子活化测量技术分析了常量钠和氯. 结果表明, 在高盐含量的沉积土中存在的大量竞争络合离子钠可能是使放射性核素 ^{137}Cs 与沉积土中水溶性腐殖酸没有直接关系的原因.

关键词 腐殖酸, ^{137}Cs , 硅胶色层, 土壤.

依据各组分不同分子量, 使用硅胶色层技术 (GCF) 可有效地分离腐殖酸中各组分. 同时, 利用不同技术测量腐殖酸各组分所结合的不同元素或核素 (络合或螯合), 可以确定其特殊的分子结构^[1]. 经典的方法是利用碱性水溶液萃取分离^[2], 但这种方法在一定程度上会改变被萃取腐殖酸的物理和化学性质. 直接水浸取法较好的方法, 因为该方法能将水溶性腐殖酸连同被污染的可移动的和具有系列生化特性的物质均得到有效的萃取^[3].

本文采用水浸取法和硅胶色层法, 通过紫外吸收光谱峰定性鉴定了英格兰七种土壤中的水溶性腐殖酸.

1 实验部分

1.1 土壤中水溶性腐殖酸的萃取

采取七种不同的土壤, 二种取自受严重放射性污染的英格兰北部塞勒菲尔德附近的拉温格拉斯三角洲沉积土, 二种取自英格兰北部兰卡斯郡佛克萊顿三角洲沉积土, 一种取自英格兰南部伯克郡丝木公园湖中沉积物, 二种取自丝木公园草原土. 为保持样品中腐殖酸的化学性质, 土壤样品在 2℃ 冷藏条件下待用或直接选用新鲜土壤样品.

分别称取 500g 土壤, 用 500ml 去离子水混匀振荡 2h 达到平衡, 过滤后的清液冷冻 (-20℃) 一夜后在低温干燥仪下放置 3d. 取出固体干燥物 0.1g, 用 0.5ml 的 10% 甲醇溶液溶解, 经 0.45 μm 微孔膜过滤后待分析.

1.2 硅胶色层分析

选用 Merck 公司提供的 TSK-HSW40 型硅胶. 将硅胶置于烧杯中用去离子水洗涤,

静置 2h 后弃去上部混浊溶液, 重复洗涤直至上部静置溶液澄清为止. 弃去上清液后, 用 10% 甲醇水溶液洗涤三次, 并在超声波水浴中驱赶气泡 15min, 最终将处理好的硅胶装填于标准的 Pharmacia C 型玻璃柱中, 硅胶色层柱约为 $\phi 1.6\text{cm} \times 40\text{cm}$. 调节硅胶色层柱直至整个柱中无气泡和断层.

将腐殖酸溶液注射至硅胶色层柱表层, 10% 甲醇水溶液淋洗柱子, 由自动部分收集器按所设定的时间 (2min) 收集约 1ml 溶液, 对所收集部分进行紫外可见光谱分析, 直至吸光率至本底值, 并且柱上腐殖酸颜色彻底消失, 选用的设备为 Pharmacia 公司生产的 LKB-Utrospec II 型紫外可见光谱仪.

1.3 淋洗液组分中核素的分析

拉温格拉斯三角洲沉积土和佛克莱顿三角洲沉积土中水溶性腐殖酸成份中的放射性组分由 HPGe γ 探测器 (EG&G Ortec 公司, $\phi 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 探头) 鉴定, 确定其主要放射性核素为 ^{137}Cs 后所收集的淋洗液均由 NaI (Tl) γ 谱仪 (LKB Wallac 公司, 1282 型 γ 谱仪) 测定.

三角洲沉积土腐殖酸淋洗液中钠和氯的测定是采用英国帝国理工学院反应堆中子活化设备, 对于稳定钠而言, 100% 的同位素为 ^{23}Na , 其 ^{24}Na 的中子俘获截面为 0.102 靶, 其 $^{24\text{m}}\text{Na}$ 的中子俘获截面为 0.433 靶^[4], 由于 $^{24\text{m}}\text{Na}$ 的半衰期仅为 20.18ms, 故在实际测量工作中选用半衰期为 14.66h 的 ^{24}Na 的 1366keV 测量峰值. 对于稳定氯而言, 75.77% 的同位素为 ^{35}Cl , 其中子俘获截面为 433 靶, 24.23% 的同位素为 ^{37}Cl , 其中子俘获截面为 0.429 靶^[4], 考虑 ^{36}Cl 的半衰期为 3.011 年, 故在实际测量工作中选用半衰期为 37.3min 的 ^{38}Cl , 并用 2168keV 作为测量峰值.

2 结果与讨论

2.1 土壤中水溶性腐殖酸淋洗曲线分析

四种不同组份中水溶性腐殖酸的分子量分配曲线见图 1 至图 4, 对于三角洲沉积土、拉温格拉斯和佛克莱顿沉积土中水溶性腐殖酸均展示了二组峰值, 分别称作高分子量组份和低分子量组份. 其中高分子量组份 50—60min 的第一组峰与实验所测定 GCF 色层柱“死”体积相对一致, 70—80min 左右的第二组峰相应于实验所选择的具有 10^5 道尔顿高分子量标准物 (D-Blue) 的峰值一致. 对于低分子量组份, 三种沉积土均出现峰值, 佛克莱顿沉积土与丝木公园沉积土较一致, 仅出现一个峰, 而对于草原土, 其性质与沉积土不一样, 低分子量组份非常弱.

2.2 三角洲沉积土淋洗液中腐殖酸与放射性核素的关系

拉温格拉斯三角洲沉积土中水溶性腐殖酸与 ^{137}Cs 的关系见图 1. 该区域的放射性为 50 年代温德斯坎尔提取钚后处理厂向爱尔兰海排放严重超标废水所造成的^[5]. 由于海水的稀释效应远小于海水的倒灌作用, 结果造成三角洲局部地区放射性物质严重污染. 实验结果显示, ^{137}Cs 与沉积土中水溶性腐殖酸没有直接的关系, 该现象的解释可能: (1) 三角洲地区盐份较高, 可能存在其它核素的竞争络合效应; (2) 沉积土的粘土成份中的矿物质如云母和高岭土对铯有一定的富集作用^[6-8].

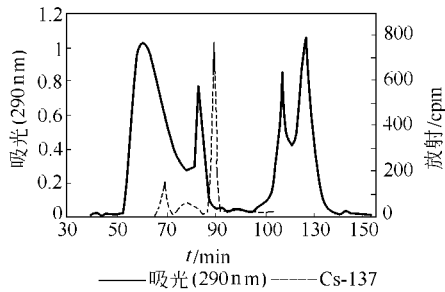


图 1 拉温格拉斯三角洲沉积土中水溶性腐殖酸与放射性¹³⁷Cs 的关系

Fig. 1 The activity of ¹³⁷Cs in estuarine sediment (Ravenglass) via soluble humic acid

2.3 三角洲沉积土淋洗液中腐殖酸与钠和氯的关系

拉温格拉斯和佛克莱顿三角洲沉积土淋洗液中腐殖酸与钠和氯的分析结果见图 2 和图 3。从图 2 和图 3 可以看出，尽管腐殖酸在组成上并不完全一致，但实验结果显示钠和氯的含量与腐殖酸的低分子量组份峰相重叠。这表明钠和氯与腐殖酸低分子量组份发生作用。在高盐组成的三角洲沉积土壤中，大量存在的钠离子的竞争络合造成与其性质相似的铯离子难以与腐殖酸相络合。在海洋生态中有类似的钾离子和钠离子的竞争吸附的共离子效应影响放射性铯离子的现象^[9, 10]。

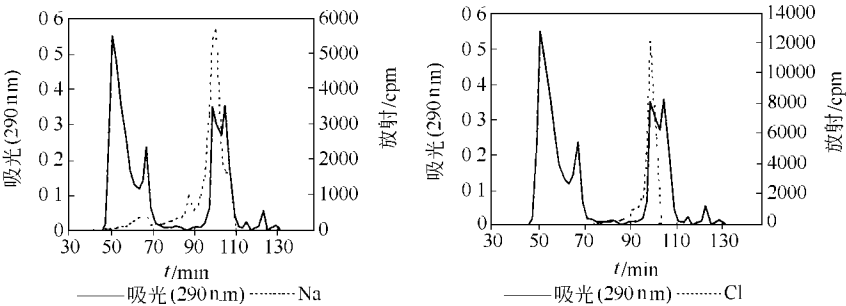


图 2 拉温格拉斯三角洲沉积土中水溶性腐殖酸与钠离子和氯离子的关系

Fig. 2 The sodium ion and chlorine anion in estuarine sediment (Ravenglass) via soluble humic acid

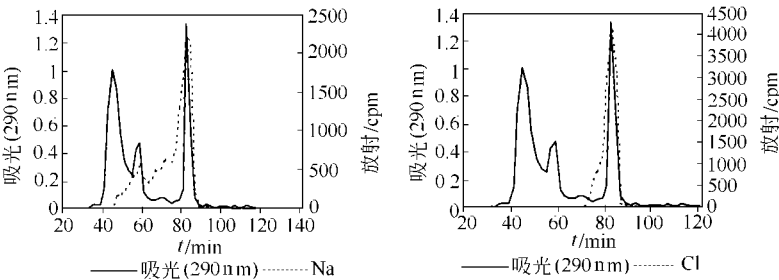


图 3 佛克莱顿三角洲沉积土中水溶性腐殖酸与钠离子和氯离子的关系

Fig. 3 The sodium ion and chlorine anion in estuarine sediment (Freckleton) via soluble humic acid

丝木公园湖泊沉积土和草原土中水溶性腐殖酸的淋洗曲线如图 4 所示. 从图 4 可以看出, 草原土与沉积土的性质不一样, 其低分子量的组份非常弱.

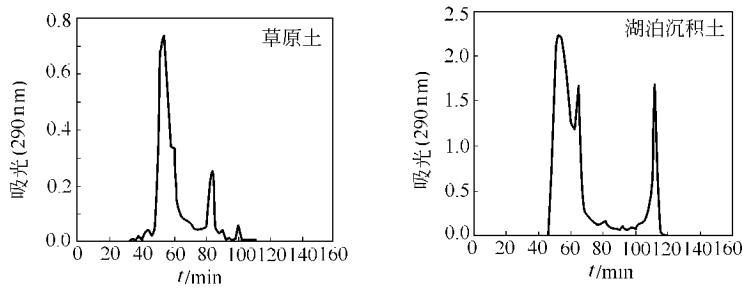


图 4 丝木公园草原土和湖泊沉积土中水溶性腐殖酸的淋洗曲线

Fig. 4 Diagram of soluble humic acid for grassland soil and lake sediment in Silwood park

3 结论

硅胶色层分析可用于分离和分析不同区域土壤中水溶性腐殖酸, 在所研究土壤中各腐殖酸的高分子组份峰较相似, 而低分子组份峰有些差别.

三角洲沉积土壤中水溶性腐殖酸与放射性核素¹³⁷Cs 没有直接的关系, 这可能是由于该沉积土壤中存在的钠离子与水溶性腐殖酸络合, 使其性质相似的铯离子难以与腐殖酸相络合之故.

参 考 文 献

[1] Batley G E, Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems [M]. Boca Raton, USA: CRC Press, 1989
[2] Stevenson F J, Humus Chemistry [M]. London: John Wiley & Sons Ltd., 1981
[3] Wang X, Physico Chemical Behaviour of Radionuclides in Forest Soils of the Evacuated Region of the Chernobyl Nuclear Power Plant [D]. London: London University, PhD, 1996, 139—148
[4] Browne E, Firestone R B, Table of Radioactive Isotopes [M]. London: Wiley Interscience Publication, 1986
[5] Davies K S, Shaw G, Fixation of ¹³⁷Cs by Soil and Sediments in the Estuary, Cumbria, UK [J], *The Science of the Total Environment*, 1993, **132** 71—92
[6] Livers F R, Loveland P J, The Influence of Soil Properties on the Environmental Mobility of Caesium in Cumbria [J]. *Soil Use and Management*, 1988, **4** 69—75
[7] Hilton J, Livers F R et al., Retention of Radioactive Caesium by Different Soils in the Catchment of a Small Lake [J]. *The Science of the Total Environment*, 1993, **129** 253—266
[8] Cremers A, Elsen A et al., Quantitative Analysis of Radiocaesium Retention in Soils [J]. *Nature*, 1988, **335** 247—249
[9] Assinder D J, Kelly M, Aston S R, Tidal Variations in Dissolved and Particulate Phase Radionuclide Activities in the Esk Estuary and Their Distribution Coefficients and Particulate Activity Fractions [J]. *J. Environ. Radioactivity*, 1985, **2** 1—22
[10] Cheng H, Haganuchi H, Studies on the Adsorption of Marine Sediments [J]. *Health Physics*, 1981, **14** 353—362

THE USE OF GEL FILTRATION CHROMATOGRAPHY IN ISOLATING HUMIC ACIDS FROM SOILS

WANG Xu-hui

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an, 710024)

George Shaw

(Department of Environmental Science and Technology, Imperial College of Science Technology and Medicine,
Silwood Park, Ascot, Berkshire, SL5 7TE UK)

ZH U Yong-guan

(Research Center for Eco Environmental Sciences, the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

Water soluble soil humic acids were analyzed from seven different soils in England by gel filtration chromatography (GFC) followed by indentifying in 290nm using UV-Vis absorption spectrophotometer. For the estuary soil there exhibited two groups of peaks from soluble humic acid, however, the lower mass group were disappear for the grass land soil. The activity of ^{137}Cs in sediment samples from estuaries was determined initially using high resolution γ -ray spectrometry in order to ensure that no isotopic interference would occur when using a low resolution NaI (TI) detector for the analyses of GFC fractions. Sodium and chlorine were determined by neutron activation. The results show that radiocaesium is unlikely exist in an organically complexed state within the estuarine environment, because it seems likely that the more abundant sodium ion has displaced ^{137}Cs from binding sites on the humic acid itself.

Keywords: humic acid, ^{137}Cs , gel filtration chromatography, soil.