

植物角质层的蜡质组分对甲萘酚的吸附作用

陈宝梁, 周丹丹, 李云桂, 朱利中

(浙江大学环境科学系, 杭州 310028)

摘要: 采用批量平衡法, 比较研究了苹果角质结合蜡质、分离蜡质和重建蜡质对极性有机污染物甲萘酚的吸附作用, 并探讨了不同负载量的重建蜡质的吸附性能, 以期为准准确预测有机污染物在不同状态蜡质组分上的吸附行为提供依据。结果表明, 甲萘酚在苹果角质层、脱蜡角质层、分离蜡质(IW)、重建蜡质(BW)上的等温吸附线呈非线性, 符合 Freundlich 方程。植物蜡质对甲萘酚的吸附作用与蜡质所处状态密切相关, 吸附能力(K_{oc})大小顺序为: 重建蜡质(321.2) > 分离蜡质(190.4) > 角质结合蜡质(128.4), 表明植物角质层进入土壤后发生演化过程中, 其中不易降解的蜡质的吸附能力逐渐增大。重建蜡质(BW)的吸附系数(K_d)与甲萘酚的浓度呈负相关, 与蜡质的负载量呈正有关。在低浓度时, 甲萘酚的有机碳归化吸附系数 K_{oc} 值随有机碳含量(f_{oc})增大先增大后减小, 存在一些强的特殊作用; 而高浓度时, K_{oc} 基本为一常数, 不随蜡质负载量而变化, 主要吸附机理为分配作用。角质结合蜡质(CW)对角质层的总吸附作用的贡献较小, 但随甲萘酚平衡浓度的增大而逐渐增大, 并于高浓度时, CW 的吸附能力与 IW 相当。

关键词: 植物角质层; 蜡质; 蒙脱石; 甲萘酚; 吸附作用

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)06-1671-05

Sorption of 1-Naphthol to Plant Cuticular Waxes with Different States

CHEN Bao-liang, ZHOU Dan-dan, LI Yun-gui, ZHU Li-zhong

(Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: Wax components are ubiquitous in natural environments (such as plant and soil) and play a significant role in sorption of organic contaminants. To elucidate their sorption characteristics, cuticular waxes were isolated from the fruits of apple by organic solvent extraction method, and then the isolated-wax was reconstructed on montmorillonite with different loadings. Sorption behaviors of one polar organic pollutant, 1-naphthol, to isolated-wax, reconstructed-wax, and cuticle-associated-wax samples were compared by batch sorption method. Sorption properties of wax-montmorillonite complexes dependent on different wax-loadings were also investigated. Isotherms of 1-naphthol to wax samples were nonlinear, and fitted well with Freundlich equation. Although sorption of wax in the plant cuticle was weakened by other components of cuticle, its contribution to whole sorption of the cuticle increased with solute aqueous equilibrium concentration. Sorption coefficients at three equilibrium concentrations (1, 10, 100 $\mu\text{g/mL}$) were calculated, depending on solute concentrations and wax-loadings. Sorption coefficients normalized organic carbon contents (K_{oc}) decreased with the increase of solute aqueous concentration. At low solute aqueous concentration, K_{oc} values increased with the wax-loading increasing, reached maximum, and then decreased. At high solute aqueous concentration, K_{oc} values were almost independent on wax-loadings. These observations indicated that partition was the dominant mechanism at high solute concentration, while specific interactions were involved as additional mechanisms at low solute concentration. K_{oc} values of wax components in different states were in the order of reconstructed-wax (321.2) > isolated-wax (190.4) > cuticular-attached-wax (128.4), suggested that the sorption capability of wax was promoted once they were input into soil environment and then coated on mineral surface.

Key words: plant cuticle; waxes; montmorillonite; 1-naphthol; sorption

植物角质层是植物表面由角质和蜡质组成的膜状结构^[1,2], 并由果胶质连结, 覆盖在表皮细胞外表面的细胞壁上, 对植物起着机械防护和失水保护的作用, 是植物吸收、积累有机污染物(如喷洒农药)的最外层^[2~4]。其中蜡质组分对角质层的传输过程起决定作用, 有研究表明, 去除蜡质组分后水分子和有机物在角质层中的渗透性提高 10 ~ 1 000 倍^[5]。由此可见, 研究植物角质层蜡质组分的吸附性能和特征, 对准确预测有机污染物(如农药)的迁移转化行为、阻控农产品有机污染具有重要科学价值, 然而有关研究仍较少。Chen 等^[6]曾研究了重建植物角质层蜡

质组分对萘、菲、芘等非极性有机污染物的吸附作用, 提出了脂肪介质“不可逆相变”导致其脱附“滞后效应”。但有关植物角质层蜡质对极性有机污染物的吸附性能研究需要加强。

植物角质层是土壤中长碳链脂肪有机质的主要来源^[7], 进入土壤后, 其中的蜡质组分不易降解, 常常在土壤中积累, 形成分离蜡质(isolated waxes), 而

收稿日期: 2007-06-21; 修订日期: 2007-08-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(20577041, 40671168); 教育部“新世纪优秀人才计划”项目(CNET-05-0525)

作者简介: 陈宝梁(1973 ~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为土壤污染控制与修复、环境界面化学, E-mail: blchen@zju.edu.cn

且与土壤粘土矿物相互作用,形成蜡质-粘土结合物(或于粘土表面形成重建蜡质),进而提高蜡质组分的稳定性,对土壤的物理化学性质和吸附特性产生重要影响^[8,9].另外,有研究表明土壤中重要的吸附介质胡敏素(humin)的主要成分为似蜡质的脂肪性有机质^[10,11].因此,研究植物角质层蜡质输入土壤环境后,经演化形成的各种状态的蜡质的吸附性能,对预测土壤中有有机污染物(如农药)的迁移行为具有重要意义,但鲜见相关报道.

针对上述情况,本研究以苹果为植物代表,通过化学方法得到角质层蜡质,并重建在蒙脱石上,用元素分析和 FTIR 等手段表征蜡质的结构特征,以甲萘酚为极性有机污染物代表(其常用于合成有机农药和染料),比较分析了角质层蜡质、分离蜡质和重建蜡质对有机污染物的吸附性能,探讨了不同负载量的蜡质对蒙脱石-蜡质复合体吸附性能的影响,以期为准预测有机污染物在不同状态的蜡质组分上的吸附行为提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 样品与试剂

新鲜成熟苹果购自农贸市场,经化学分离提取表面蜡质^[7];蒙脱石为钙基,产自内蒙古,风干后过 100 目筛,其阳离子交换容量(CEC)为 105 cmol/kg,有机碳含量为 0.04%,BET- N_2 比表面积为 61 m²/g;甲萘酚为分析纯,其水中溶解度、辛醇-水分配系数(K_{ow})和电离常数(pK_a)分别为 866 μ g/mL (25℃)、501 和 9.34.

1.2 植物角质层蜡质组分提取与重建方法

蜡质提取方法^[6]:手工剥离苹果果皮,风干后于水中浸泡 12 h,再煮沸 1 h;将初步去除果肉后的果皮加入到 4 g·L⁻¹的草酸和 16 g·L⁻¹的草酸铵溶液中,在 40℃下搅拌 24 h;超声清洗除去残留的果肉、草酸和草酸铵,则得到苹果角质层(AC1).AC1 组分用 1:1(体积比)的氯仿和甲醇溶剂索氏提取 6 h (70℃),得到的残余物为脱蜡角质(AC2),而提取液蒸发后得到分离蜡质(isolated wax, IW).

蜡质重建方法^[6]:于 40 mL 样品瓶中加入一定量的钙基蒙脱石和 30 mL 一系列浓度(0~50 g/L)的分离蜡质的甲醇溶液,加盖内垫锡箔纸的聚四氟乙烯垫片的盖子;手摇混合均匀后,于 25℃ ± 0.5℃、100 r/min 下振荡 96 h;取出静置 3 d 后,尽可能吸干上清液;常温风干后,在 70℃下烘干 2 h,过 100 目筛,备用.根据有机碳含量计算重建蜡质的负载量,

重建蜡质样品标记为 BW1~BW9.

1.3 结构表征

用 CHN 元素分析仪(ThermoFinnigan, Flash EA 1112)测定苹果角质层蜡质组分中的 C、H、N 元素含量,O 元素含量通过差减法得到,样品平行测定 2 次.用 TOC 测定仪(Shimadzu solid sample module:SSM-5000A, TOC VCPH)测定蜡质-蒙脱石复合物的总有机碳含量(f_{oc}),平行 2 次.用傅立叶变换红外分析仪(Nicolet)测定提取蜡质和重建蜡质的红外光谱,采用 KBr 压片法,扫描波数范围为 400~4 000 cm⁻¹,分辨率为 1.0 cm⁻¹,扫描次数 64 次.

1.4 等温吸附线绘制

用批量平衡法,绘制了植物角质层的蜡质组分对甲萘酚的等温吸附曲线,具体为:分别称取一定质量的样品(AC1、AC2、IW、BW1~BW9)样品于 8 mL 的样品瓶中(保证去除率达到 30%~80%),分别加入 8 mL 不同起始浓度的甲萘酚溶液(0~600 μ g/mL),包括 10 个浓度点、每个点重复 2 次,同时做 2 组对照空白(不加植物角质组分);使用的吸附背景液为 pH=7.0、0.01 mol/L CaCl₂ 和 200 mg/L NaN₃ 溶液,以保证甲萘酚处于分子状态并且起到控制离子强度、抑制微生物降解的作用;加盖内垫锡箔纸的聚四氟乙烯垫片的盖子,在 25℃ ± 0.5℃、18 r/min、避光下旋转振荡 3 d;平衡后(预备试验表明,2 d 之内已达到平衡),于 4 000 r/min 下离心 15 min,取一定量上清液,稀释后(将待测液的 pH 调到 12,使甲萘酚处于离子状态以提高检测灵敏度),用岛津-2550 紫外分光光度计于 332 nm 下测定吸光度,计算平衡浓度.实验表明,瓶子吸附、挥发、生物降解、光降解损失可忽略不计,因此,吸附量用质量差减法计算,由平衡浓度和吸附量绘制等温吸附曲线.

2 结果与分析

2.1 植物角质层蜡质组分的结构特征

苹果角质层(AC1)中蜡质组分的含量为 44.7%.经元素分析,分离得到的蜡质组分的 C、H、O、N 元素的质量百分比分别为 77.83%、11.30%、10.67%、0.195%.图 1 为角质层分离蜡质和重建蜡质(蜡质负载量为 42.33%)的傅立叶变换红外光谱图(FTIR).由蜡质组分的 FTIR 谱图可得,3 400 cm⁻¹附近出现的宽波段是羟基(—OH)伸展振动,2 919 cm⁻¹和 2 850 cm⁻¹分别为亚甲基(—CH₂—)的不对称和对称的伸缩振动,1 690 cm⁻¹为羧基(—COOH)的 C=O 伸缩振动,1 465 cm⁻¹为 CH₂ 的剪切振

动, $1\,238\text{ cm}^{-1}$ 为烷基链的 C—C 伸缩振动. 由此可见, 苹果角质层蜡质组分的主要结构为聚亚甲基 $[-(\text{CH}_2)_n-]$ 和脂肪酸^[6]. 重建蜡质的 FTIR 谱图的 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 是蒙脱石骨架的 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰, 而 847 cm^{-1} 、 694 cm^{-1} 、 525 cm^{-1} 、 470 cm^{-1} 则分别为蒙脱石骨架的 Mg—OH、Si—O—Al、Si—O—Mg 和 Si—O—Fe 的弯曲振动, 其它吸收峰与分离蜡质相似, 表明蜡质已重建于膨润土表面上. 重构蜡质复合体的有机碳含量(f_{oc}) 范围为 13.00% ~ 72.54%、蜡质的负载量为 16.64% ~ 93.15% (表 1), 这样宽的负载范围方便比较研究不同状态蜡质的吸附性能.

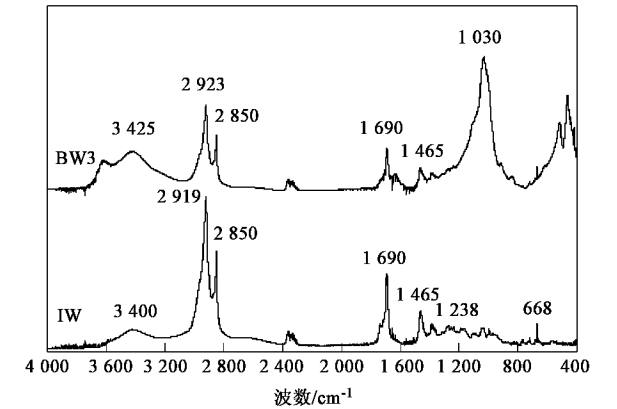


图 1 植物角质层的分离蜡质(IW)和重建蜡质(BW3)的傅立叶变换红外光谱图

Fig.1 FTIR spectra of isolated waxes and reconstituted waxes of plant cuticle

表 1 重建植物角质层蜡质的有机碳含量 f_{oc} 、负载量及对甲萘酚的等温吸附曲线的 Freundlich 回归参数

样品	$f_{\text{oc}}/\%$	蜡质负载量/ $\%$	$\lg K_{\text{f}}^{(1)}$	N	r^2
分离蜡质(IW)	77.83	100	2.622	0.834	0.996
BW1	72.54	93.15	2.607	0.900	0.966
BW2	49.47	63.51	2.551	0.777	0.976
BW3	32.99	42.33	2.407	0.769	0.963
BW4	31.39	40.28	2.421	0.773	0.946
BW5	24.93	31.98	2.390	0.760	0.932
BW6	23.77	30.49	2.280	0.812	0.962
BW7	19.42	24.90	2.247	0.775	0.971
BW8	17.63	22.60	2.102	0.822	0.973
BW9	13.00	16.64	1.922	0.842	0.977
AC1	69.57	44.7	2.840	0.868	0.986
AC2	61.16	0	3.150	0.823	0.978

1) Freundlich 回归方程为 $Q = K_{\text{f}}c_e^N$, 式中 Q 为吸附量, mg/kg; c_e 为平衡浓度, mg/L; K_{f} 为回归参数, (mg/kg)/(mg/L)^N; r^2 为回归相关系数

2.2 植物角质层蜡质对甲萘酚的吸附作用

图 2 为植物角质层(AC1)、脱蜡角质层(AC2)、分离蜡质(IW)、重建蜡质(BW1 ~ BW9)等 12 个样品对甲萘酚的等温吸附曲线, 等温吸附曲线符合 Freundlich 经验式, 回归参数见表 1. Freundlich 回归指数 N 值均小于 1, AC1、AC2、分离蜡质、重建蜡质对甲萘酚的等温吸附曲线呈非线性.

由表 1 和图 2(a)可以看出, 苹果角质层(AC1)脱蜡后吸附性能大大提高, 即 AC2 的吸附量大于 AC1 的吸附量. 假设植物角质层(AC1)通过 AC2 和蜡质的物理混合形成, AC1 的吸附性能则为 AC2 和蜡质 2 个组分的单独吸附作用的几何加和, 故可由式(1)估算角质层结合蜡质(cuticular wax, CW)对总吸附的贡献量:

$$Q_{\text{AC1}} = Q_{\text{AC2}} \times 55.3\% + Q_{\text{CW}} \times 44.7\% \quad (1)$$

式中, Q_{AC1} 、 Q_{AC2} 、 Q_{CW} 分别为在相同平衡浓度下 AC1、AC2、CW 样品对甲萘酚的吸附量, mg/kg; 55.3% 和 44.7% 分别为苹果角质层 AC1 中 AC2 和蜡质组分的百分含量. 经估算, 角质层中的蜡质对甲萘酚的吸附量与平衡浓度之间的关系见图 2(a). 由此可见, 角质层结合蜡质(CW)对 AC1 吸附性能的贡献与甲萘酚的平衡浓度有关, 在低浓度时, CW 对 AC1 的吸附作用几乎没有贡献; 随着甲萘酚平衡浓度增大, 角质结合蜡质(CW)的贡献逐渐增大, 但相对贡献还是比较小. 由图 2(a)可以看出, 分离蜡质(IW)的吸附能力大于角质结合蜡质(CW), 在较高溶质浓度时, IW 和 CW 的吸附容量趋于相当. 这些结果表明, 存在于角质层(AC1)中的蜡质的吸附性能受到了其它组分的压制.

由表 1 和图 2(b)可得, 甲萘酚在重建蜡质上的吸附性能与蜡质的负载量有关. 因其等温吸附曲线呈非线性, 为比较它们吸附性能大小, 计算了平衡浓度(c_e) 为 1、10、100 mg/L 下甲萘酚在重建蜡质上的吸附系数($K_{\text{d}} = Q/c_e$) (见表 2). K_{d} 与重建蜡质的有机碳含量(f_{oc}) 之间的关系见图 3(a), 有机碳标化的吸附系数($K_{\text{oc}} = K_{\text{d}}/f_{\text{oc}}$) 与 f_{oc} 之间的关系见图 3(b).

由表 2 和图 3(a)可知, 重建蜡质对甲萘酚的吸附系数(K_{d}) 与溶质的平衡浓度和蜡质的负载量有关. 在 1、10、100 mg/L 平衡浓度(c_e) 下, 重建蜡质对甲萘酚的吸附性能(K_{d}) 随蜡质负载量的增大而增大; 当蜡质的负载量相同时, K_{d} 值则随溶质平衡浓度的增大而减小. 当 $c_e = 100\text{ mg/L}$ 时, 甲萘酚的 K_{d}

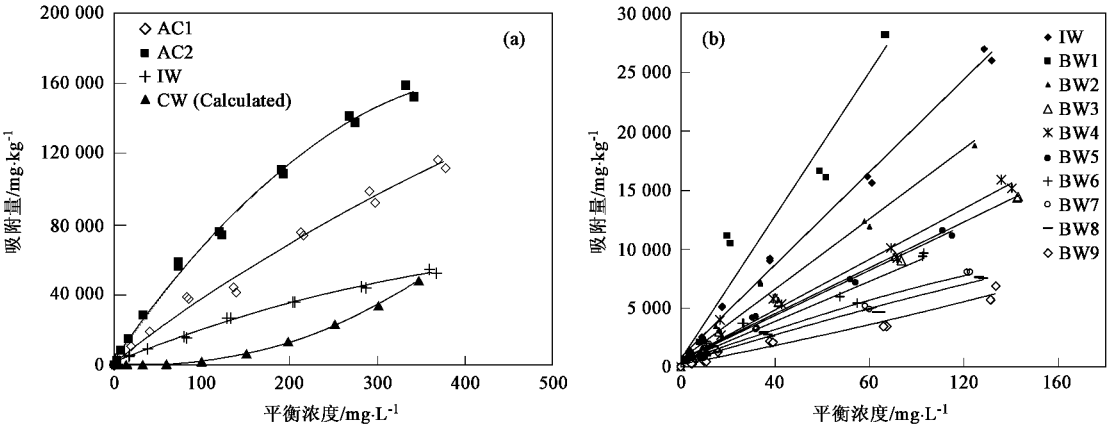


图 2 甲萘酚在植物角质层和重建角质蜡质上的等温吸附曲线
Fig.2 Isotherms of 1-naphthol to plant cuticle and reconstituted cuticular wax

表 2 重建植物角质层蜡质组分对甲萘酚的吸附系数和线性回归参数

Table 2 Sorption coefficients of 1-naphthol on reconstituted plant cuticular wax and linear regression parameters of isotherms

吸附剂	$K_d^1)/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$			线性回归参数 ²⁾		
	$c_e = 1 \text{ mg/L}$	$c_e = 10 \text{ mg/L}$	$c_e = 100 \text{ mg/L}$	$K_d/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_{oc}/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	r^2
分离蜡质	419.3	285.8	194.9	148.2	190.4	0.994
BW1	404.6	321.4	255.3	237.9	328.0	0.942
BW2	355.3	212.8	127.4	154.3	311.9	0.971
BW3	255.3	150.0	88.10	99.10	300.4	0.983
BW4	263.6	156.3	92.68	107.6	342.9	0.981
BW5	245.5	141.2	81.28	95.70	383.9	0.978
BW6	190.6	123.6	80.17	85.00	357.6	0.958
BW7	176.6	105.2	62.66	61.59	317.2	0.970
BW8	126.5	83.95	55.72	55.54	315.0	0.977
BW9	83.56	58.08	40.36	44.56	342.7	0.976

1) 由 Freundlich 回归方程计算; 2) K_d 为等温吸附曲线的线性回归方程的斜率, $K_{oc} = K_d/f_{oc}$

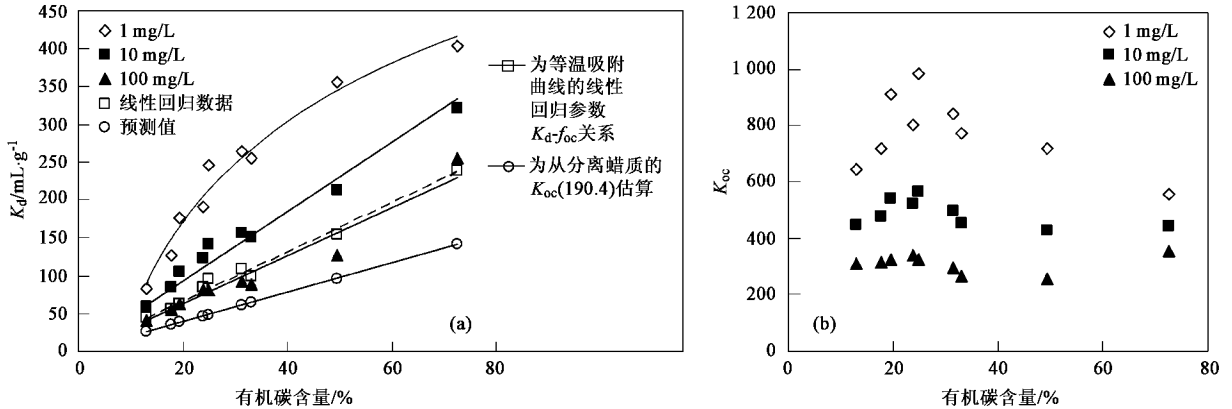


图 3 重建蜡质对甲萘酚的吸附系数(K_d 、 K_{oc})与有机碳含量(f_{oc})之间的关系

Fig.3 Relationship of sorption coefficients (K_d , K_{oc}) of 1-naphthol with organic carbon contents (f_{oc}) of reconstituted-wax samples

值与重建蜡质的有机碳含量(f_{oc})呈正相关[图 3 (a)],相关方程为:

$$K_d = 315.3f_{oc} \quad (R^2 = 0.943, n = 9) \quad (2)$$

此时 $K_{oc} = 315.3$. 由等温吸附曲线的线性回归参数得到的吸附系数 K_d (表 2)值与 f_{oc} 之间的关系见图 3 (a)中的虚线,也呈很好的线性关系,相关方程为:

$$K_d = 327.2 f_{oc} \quad (R^2 = 0.985, n = 9) \quad (3)$$

计算得到的 $K_{oc} = 327.2$. 由方程(2)、(3)和图 3(a)中相应的线性相关曲线可知,高浓度时的 K_d-f_{oc} 关系与线性回归得到的 K_d-f_{oc} 关系基本一致,表明高浓度的甲萘酚在重建蜡质上的主要吸附机制为分配作用. 由图 3(b)可知, K_{oc} 值随甲萘酚平衡浓度的降低而增大,即 $K_{oc}(1\text{ mg/L}) > K_{oc}(10\text{ mg/L}) > K_{oc}(100\text{ mg/L})$. 在低浓度时,甲萘酚的 K_{oc} 值随蜡质的负载量增加先增大,到达最大值,接着逐渐减小;而在高浓度时, K_{oc} 则基本为一常数(315.3),不随蜡质的负载量而变化;结果表明,重建角质层蜡质对低浓度下甲萘酚的吸附作用,除了分配作用之外,还存在一些强的特殊作用.

由上分析可知,分离蜡质吸附能力大于角质结合蜡质[图 2(a)],而重建于蒙脱石上的蜡质的吸附能力强于分离蜡质[图 3(a),预测值]. 为定量评价不同结合状态下蜡质的吸附性能,从分配作用的角度(高浓度时),计算了角质结合蜡质(CW)、分离蜡质(IW)、重建蜡质(BW)对甲萘酚的吸附系数(K_{oc}). 从方程(2)、(3)可得,甲萘酚在重建蜡质上的 $K_{oc} = 321.2$; 分离蜡质的 $K_{oc} = 190.4$ (表 2). 由 AC1 和 AC2 的吸附数据计算得到,角质结合蜡质的 $K_{oc} = 128.4$. 由此可见,蜡质对极性有机污染物甲萘酚的吸附作用与蜡质所处的状态密切相关,即 $K_{oc}(\text{重建蜡质}) > K_{oc}(\text{分离蜡质}) > K_{oc}(\text{角质结合蜡质})$. 这意味着植物角质层组分输入土壤后,经降解积累、并覆盖于黏土矿物表面,其中不易降解的蜡质的吸附能力逐渐增强;如从角质结合蜡质演变为分离蜡质,吸附能力提高 1.5 倍;而从分离蜡质负载到黏土矿物表面形成复合体,吸附能力则又提高 1.7 倍.

3 结论

(1)苹果角质层蜡质的主要成分为 C29~C32 的长碳链脂肪酸. 甲萘酚在苹果角质层、脱蜡角质层、分离蜡质(IW)、重建蜡质(BW)上的等温吸附线呈非线性,符合 Freundlich 方程;角质结合蜡质(CW)对角质层吸附作用的贡献受到了其它组分的压制,随溶质平衡浓度的增大而逐渐增大,并于高浓度时,

CW 的吸附容量趋于与 IW 相当.

(2)重建蜡质(BW)的吸附系数(K_d)与溶质的浓度呈负相关,与蜡质的负载量呈正有关;对低浓度的甲萘酚,有机碳活化吸附系数 K_{oc} 值随有机碳含量(f_{oc})增大先增大后减小,存在一些特殊作用机理;而高浓度时, K_{oc} 基本为一常数,不随 f_{oc} 而变化,主要吸附机理为分配作用.

(3)不同状态的蜡质对甲萘酚的 K_{oc} 大小顺序为:重建蜡质(321.2) > 分离蜡质(190.4) > 角质结合蜡质(128.4),意味着植物角质层进入土壤后发生的降解、积累、覆盖到黏土矿物表面的过程中,其中不易降解的蜡质的吸附能力则逐渐增大.

参考文献:

[1] Kolattukudy P E. Polyesters in higher plants [A]. In: Babel W, Steinbuchel A, (eds.). Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology: Biopolymers [C]. Germany, Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. 1-49.

[2] Kerstiens G. The plant cuticle: an integrated functional approach [M]. Oxford: Bios Scientific Publishers, 1996.

[3] Simonich S L, Hites R A. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environ Sci Technol, 1994, 28(5): 939-943.

[4] 赵利辉编译. 有关农药茎叶吸收屏障角质层的研究进展[J]. 世界农药, 2001, 23(4): 47-50, 36.

[5] Rieder M, Schreider L. Waxes: the transport barriers of plant cuticles [A]. In: Hamilton R J. Waxes: Chemistry, Molecular Biology and Functions [C]. Dundee: The Oily Press, 1995. 131.

[6] Chen B, Xing B. Sorption and conformational characteristics of reconstituted plant cuticular waxes on montmorillonite [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(21): 8315-8323.

[7] Chen B L, Johnson E J, Chefetz B, et al. Sorption of polar and nonpolar aromatic organic contaminants by plant cuticular materials: the role of polarity and accessibility [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(16): 6138-6146.

[8] Tegelaar E W, Mattbezing R M, Jansen J B H. Possible origin of n-alkanes in high wax crude oils [J]. Nature, 1989, 342: 529-531.

[9] Kögel-Knabner I, Hatcher P G, Tegelaar E W, et al. Aliphatic components of forest soil organic matter as determined by solid-state ¹³C NMR and analytical pyrolysis [J]. Sci Total Environ, 1992, 113 (1-2): 89-106.

[10] Rice J A. Humin [J]. Soil Sci, 2001, 166(11): 848-857.

[11] Almendros G, Guadalix M E, Gonzalez-vila F J, et al. Preservation of aliphatic macromolecules in soil humins [J]. Org Geochem, 1996, 24: 651-659.