

生活垃圾填埋场垃圾腐殖质的组成和波谱特性

柴晓利, 刘归香, 赵欣, 赵由才

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 以上海老港垃圾填埋场不同年份的填埋垃圾为对象, 利用元素分析、FTIR 光谱和固态¹³C CP/MAS NMR 方法, 研究了不同填埋龄垃圾腐殖质的来源、组成和结构及其随填埋龄的变化规律. 结果表明胡敏酸(HA)以稳定的木质素残体和芳香结构聚合物为主, 含量显著高于富里酸(FA), 烷基碳在 HA 中所占的比例也在 FA 中高; 而 FA 的羧基官能团含量显著高于 HA, FA 中与环状多糖结构相关的氧基碳的含量也比 HA 中多, 说明 HA 的芳香缩合度和稳定度比 FA 高. 随着垃圾填埋时间的延长, HA 的芳香性和稳定度逐渐增强, FA 的羧基等含氧官能团减少, 说明垃圾腐殖质的腐殖化程度提高.

关键词: 腐殖质; 填埋垃圾; 元素组成; 光谱特性

中图分类号: X 502

文献标识码: A

Composition and Spectroscopic Characteristics of Humic Substances in a Landfill

CHAI Xiaoli, LIU Guixiang, ZHAO Xin, ZHAO Youcai

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse Research, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Humic acids (HA) and fulvic acids (FA) extracted from the aged refuse samples in Shanghai Laogang MSW Landfill site were characterized by elemental analysis, FTIR and ¹³C CP/MAS NMR. The results show that lignin and aromatic compounds, the major components of HA, are apparently more in HA than in FA. The proportion of alkyl-C in HA is also higher than that in FA. On the contrary, carboxylic acid groups are of large proportion in FA, and the oxy carbons related to cyclic polysaccharide are more in FA than those in HA. The degrees of aromatic condensation and stability of HA are higher than those of FA. On the other hand, with the increasing of the landfill age, the aromaticity and satability of HA increase while the content of oxygen-containing groups especially carboxylic acid in FA decreases.

The degree of humification of both HA and FA increase with the increasing of landfill age.

Key words: humic substances; landfill refuse; elemental composition; spectroscopic characteristic

腐殖质, 特别是可溶性胡敏酸(HA)和富里酸(FA)对地球物质循环和环境有着重大影响^[1]. 国内、外许多学者^[2-6]对不同来源的腐殖质进行了分离和化学表征, 研究对象多集中在水体和土壤环境中的腐殖质. 研究表明: 不同来源的腐殖质组成、结构和性质存在很大的差异, 环境条件(氧化还原电位, pH 值和微生物等)对腐殖质的形成过程有着重要的影响. 填埋场垃圾中的腐殖质, 无论来源还是环境条件与自然水体和土壤中的腐殖质有着显著的区别, 因而其组成、结构和性质也有所不同, 而目前, 国内、外对填埋场垃圾腐殖质的相关研究报导较少.

受传统垃圾收集方式的影响, 填埋场中重金属以及垃圾降解产生的酚类及邻苯二甲酸酯等持久性有机污染物含量很高. 填埋场中腐殖质的组成具有复杂性和多样性, 其结构中的羧基和羟基等活性官能团会与重金属及持久性有机污染物发生强烈相互作用, 影响其迁移转化, 并可改变其毒性和生物可得性^[7-8].

本文采用元素分析方法和傅里叶变换红外光谱(FTIR)以及固态¹³C CP/MAS NMR 对上海老港垃圾填埋场不同年份垃圾腐殖质的结构和化学特征进行了深入地分析研究, 为填埋场稳定化进程的表征及其对重金属、持久性有机污染物的迁移转化的控制提供了理论依据.

1 实验材料及方法

1.1 样品准备

收稿日期: 2010-02-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20877057)

第一作者: 柴晓利(1968—), 男, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为固体废物处理与资源化. E-mail: xlchai@tongji.edu.cn

样品取自上海老港生活垃圾填埋场 1989 年、1992 年和 1996 年封场的 3 个填埋单元,采样时间为 2008 年 3 月上旬.取样时,在相应的填埋单元内随机选取 5 个采样点,设计采样深度为 1~4 m,每米深度处至少采集 20 kg 样品,平均每个采样单元共采集 400 kg 样品.

混合垃圾先经 1 cm 筛去除石块、木头和玻璃等大块异物,置阴凉处完全风干.风干样品再过 2 mm 筛,使较小的颗粒杂质剥离.按四分法选取 100 g 经 2 mm 筛下垃圾样品,充分研磨后过 0.25 mm 筛,细料保存供腐殖物质提取时用.

1.2 腐殖物质的提取和分离

腐殖物质的提取、分离和纯化参考国际腐殖质协会方法,针对填埋场的特点相应优化.取 100 g 样品,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 调节固液体积比 1:10,振荡提取 1 h,高速离心($3\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 20 min)后分离出上清液(FA_1)和沉淀.沉淀用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶解调节 pH 值至 7,再在充 N_2 条件下用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 调节固液至体积比 1:10,振荡 4 h,离心分离成上清液和沉淀部分.上清液用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 调节 pH 值至 1,振荡 4h,静置过夜后,继续离心分离成上清液(FA_2)和沉淀(HA)部分. HA 部分反复用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HF 混合液去除灰分,然后用透析袋进行透析直至透析液中检测不到 Cl^- 为止. FA_1 和 FA_2 混合后过两次 XAD-8 吸附树脂,再过一次 AG-MP-50 离子交换树脂进行纯化.纯化后的 HA 和 FA 经冷冻干燥后,保存备用.

1.3 分析方法

1.3.1 元素分析

腐殖酸和富里酸的 C, H, N 和 S 元素含量采用 Elementar 公司生产的 Vario EL-X 型元素分析仪测定.由于组成腐殖物质的大量元素是 C 和 O,少量元素是 H, N 和 S,其他元素一般微量,因此, O 元素的百分含量用 100% 减去 C, H, N, S 元素的百分含量获得.

1.3.2 FTIR

将 2 mg 冷冻干燥的 HA 和 FA 样品与 300 mg 干燥的 KBr (光谱纯) 磨细混匀,在 $10 \text{ t} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下压成薄片并维持 1 min. 压片用 Nicolet 5700 智能傅立叶红外光谱仪(美国),在 $4\,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内进行扫描测定,并以 KBr 作空白扣除仪器背景值.

1.3.3 固态 ^{13}C CP/MAS NMR

样品的固态 ^{13}C CP/MAS NMR 光谱在 ^{13}C 频率为 100.62 MHz 的 Bruker Avance III 400 型 NMR 光谱仪(Bruker 公司,瑞士)上测定.样品均置于 3.2 mm 内径的氧化锆转子内,压实,转速设置在 15 kHz.接触时间为 3 ms,弛豫延迟为 1 s,累加次数为 5 000,化学位移相对于金刚烷的次甲基 ^{13}C 原子(外标)测定.

2 实验结果及讨论

2.1 元素分析结果

对 1989 年、1992 年和 1996 年填埋垃圾样品中提取的 HA 和 FA 进行元素分析,结果如表 1 所示.对比不同时期不同来源和环境条件下陆生腐殖物质元素的研究分析结果,各组成元素的质量百分比和原子比的平均范围列于表 1.

表 1 不同年份 HA 和 FA 的元素组成特点

Tab.1 Composition characteristics of HA and FA with different landfill ages

样品	元素质量分数/%					物质的量比			
	N	C	H	S	O	$n(\text{C}):n(\text{N})$	$n(\text{H}):n(\text{C})$	$n(\text{O}):n(\text{C})$	$n(\text{H}):n(\text{O})$
1989 年 HA	5.576	52.470	5.962	1.227	34.765	10.98	1.36	0.5	2.74
1992 年 HA	5.994	52.210	5.452	1.076	35.268	10.16	1.25	0.51	2.47
1996 年 HA	6.544	51.480	5.235	1.061	35.680	9.18	1.22	0.52	2.35
陆生 HA ^[9]	3.100~ 5.000	50.500~ 58.700	3.900~ 5.400	—	34.800~ 44.500	12.99~ 20.83	0.74~ 1.25	0.42~ 0.56	1.55~ 2.55
1989 年 FA	2.844	46.600	4.722	1.977	43.857	19.12	1.22	0.71	1.72
1992 年 FA	3.198	45.200	4.392	1.336	45.874	16.49	1.17	0.76	1.53
1996 年 FA	3.528	45.520	4.41	1.441	45.101	15.05	1.16	0.74	1.56
陆生 FA ^[9]	1.100~ 2.600	41.600~ 50.600	4.000~ 4.500	—	44.100~ 51.900	20.83~ 45.45	0.77~ 1.06	0.65~ 0.94	1.21~ 1.88

从表中数据可见,HA 与 FA 的 C 元素含量与 Tan Kim H 在文献^[9]中报导的范围一致,O 元素含

量稍微偏低,H 元素含量稍微偏高,而 N 元素含量显著偏高,Kang Ki Hoon^[10]对填埋场渗滤液腐殖质的

元素分析也显示了同样的 O, H 和 N 元素组成特点, 这可能是由于填埋场特殊的厌氧环境以及垃圾组成的复杂性所致. HA 和 FA 的 S 元素含量也显著偏高, 并随填埋时间的增加呈现上升趋势, Xia K 等人^[11]认为汞与含硫活性基团的结合能力比含氧活性基团的结合能力更强, 填埋场垃圾腐殖质显著偏高的 S 元素含量及其随填埋龄增加而上升的趋势, 可能对填埋场汞金属的迁移转化产生重大影响. 另外, HA 的 C, H 和 N 元素含量较 FA 中的高而 O 元素含量较 FA 中的低, 这与文献^[9]报导的结果一致, 显示了 HA 的腐殖化程度较 FA 高.

原子比 $n(\text{H}):n(\text{C})$, $n(\text{H}):n(\text{O})$, $n(\text{O}):n(\text{C})$, $n(\text{C}):n(\text{N})$ 可用于不同腐殖物质来源的鉴定, 并反映腐殖物质在不同条件下的结构组成变化^[12], HA 和 FA 的各原子比如表 1 所示.

$n(\text{H}):n(\text{O})$ 原子比可以用来表征有机物的氧化程度, $n(\text{H}):n(\text{O})$ 越高说明该有机物含有的羧基等含氧官能团越少, 其氧化程度就越低, 极性越弱, 疏水性越强. 对比不同年份 HA 和 FA 样品的 $n(\text{H}):n(\text{O})$ 可以发现, $n(\text{H}):n(\text{O})$ 随着填埋时间的增加逐渐上升, 说明随着填埋时间的增加, HA 和 FA 的含氧官能团减少, 逐渐趋于稳定化. 与 HA 相比, FA 的 $n(\text{H}):n(\text{O})$ 明显偏低, 说明 FA 的氧化程度高. 但随着填埋时间的延长, 有可能在填埋场特殊的厌氧环境下, 通过芳构化和缩合等反应, 导致 FA 自身的氧化程度降低而芳香度上升, 最终转化为相对稳定的 HA.

$n(\text{O}):n(\text{C})$ 原子比可以有效表征腐殖质中烷基氧和羧基的组成含量, 反映腐殖质的腐殖化程度. 与 HA 相比, FA 的高 $n(\text{O}):n(\text{C})$ 的原子比说明 FA 中含有较多的烷基氧和羧基官能团, 这一结果可以在 FTIR 谱图中得到进一步证实. 另外, 随着填埋时间的延长, HA 和 FA 的 $n(\text{O}):n(\text{C})$ 逐渐降低, 说明其腐殖化程度随着时间的延长逐步上升.

$n(\text{C}):n(\text{N})$ 原子比可以有效地表征腐殖质的来源, 高的 $n(\text{C}):n(\text{N})$ 比 (9.16 - 18.40) 说明填埋场中的腐殖质主要来源于植物降解的产物^[13]. HA 的 $n(\text{C}):n(\text{N})$ 比远小于 FA 的 $n(\text{C}):n(\text{N})$ 比, 说明有机氮(酰胺官能团)容易在 HA 的腐殖化进程中积累.

许多研究^[12,14]认为 $n(\text{H}):n(\text{C})$ 原子比可有效反映腐殖物质的芳香缩合度和成熟度, $n(\text{H}):n(\text{C})$ 的比值越低, 说明芳香缩合度和成熟度越高. 如表 1 所示, FA 的 $n(\text{H}):n(\text{C})$ 比 HA 的低, 则 FA 的芳香

缩合度和成熟度应该比 HA 高, 但下述 FA 的 FTIR 和 NMR 谱图却显示其含有大量的羧基官能团, 而芳香结构很少, 成熟度比 HA 低. 元素分析得出 FA 较 HA 更低的 $n(\text{H}):n(\text{C})$ 比, 正是由于其含有大量的羧基官能团所致. 这与 Thomas D, Ivana Cavoski 等人^[15-16]的研究结果一致, 他们认为由于羧基官能团(-COOH)与芳香环结构(-HC-CH-)有着相同的 $n(\text{H}):n(\text{C})$ 原子比, 因此 $n(\text{H}):n(\text{C})$ 原子比并不能有效反映腐殖物质的芳香缩合度和成熟度.

2.2 FTIR 光谱分析结果

红外光谱是对有机物官能团进行定性分析的有力手段, 对不同填埋时间垃圾样品中提取的 HA 和 FA 进行红外分析, 结果如图 1 和图 2 所示. 不同填埋时间的垃圾腐殖质样品的 FTIR 图形状基本相同, 细部特征也较为相似, 说明填埋场垃圾经过 10 年以上的降解, 已基本达到稳定化, 腐殖质样品的组成结构相似, 所含基团基本相同.

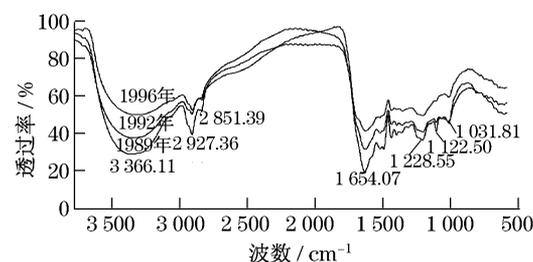


图 1 不同年份 HA 的 FTIR 光谱图

Fig.1 FTIR spectra of HA with different landfill ages

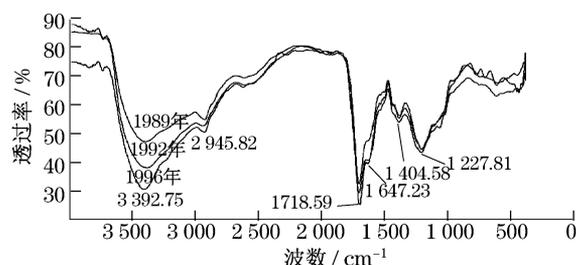


图 2 不同年份 FA 的 FTIR 光谱图

Fig.2 FTIR spectra of FA with different landfill ages

2.2.1 HA 的红外图谱分析

HA 样品的主要吸收峰及其归属如下^[10,13,17,18]: 3370 cm^{-1} 左右的强吸收峰, 源于含氢键作用的酚羟基的伸缩振动; 2930 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处的较弱双峰, 分别属于烷基 C-H 伸缩振动和醛基的 C-H 伸缩振动; $1450\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 之间几个未完全分离的吸收谱带为芳环骨架 C=C 伸缩振动引起; 1228 cm^{-1} 处为芳环的 C-O 伸缩振动所致; $1130\sim$

1 030 cm^{-1} 之间几个为完全分离的吸收谱带,对应缩醛和缩酮分子中两个 C—O—C 键连在一起发生的振动耦合。

HA 谱图中芳香官能团的特征吸收峰 1 650 cm^{-1} 随着时间的延长逐渐增强,说明 HA 的芳香性随着时间的延长逐渐增强。1989 年的 HA 1 220 cm^{-1} 处芳香酯或酚羟基特征官能团吸收峰强度明显高于 1992 年和 1996 年的,这进一步证明了 HA 结构中芳香性随着时间的增加逐渐增强。

2.2.2 FA 的红外图谱分析

FA 样品的主要吸收峰及其归属如下^[10,13,17,18]: 3 400 cm^{-1} 左右的强吸收峰,源于含氢键作用的羟基伸缩振动;2 946 cm^{-1} 处的微弱峰,属于烃基 C—H 伸缩振动;1 720 cm^{-1} 左右的强吸收峰,为羧酸类的 C=O 伸缩振动;1 400 cm^{-1} 左右的为 C—H 变形振动;1 228 cm^{-1} 处为羧基的—C—O—伸缩振动和 O—H 变形振动所致。

FA 的 FTIR 谱图中 1 720 cm^{-1} 的特征吸收峰强度随埋时间的延长逐渐减弱,说明 FA 中的羧基等官能团含量逐渐降低,趋于稳定。

2.2.3 HA 和 FA 的红外对比图谱分析

选取 1992 年的 HA 和 FA 样品的红外谱图进行对比,如图 3 所示。

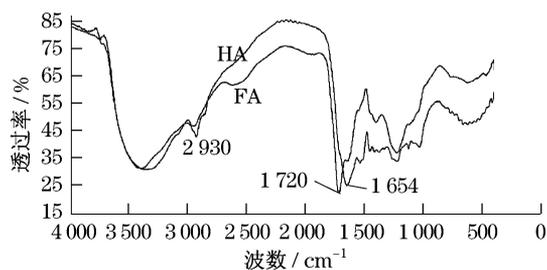


图3 1992年HA与FA的FTIR光谱对比图
Fig.3 Comparison of FTIR spectra of 92HA and 92FA

由图3及分析可知:FA的FTIR谱图在1 720 cm^{-1} 处存在明显的吸收峰,在1 654 cm^{-1} 处芳香烃 C=C 双键的特征吸收峰处几乎没有,而HA在1 654 cm^{-1} 处存在明显的吸收峰,在1 720 cm^{-1} 处羧基 C=O 键的特征吸收峰非常微弱,说明FA中可能存在较多的羧基官能团,而芳香烃结构含量较低,这与元素分析中得出的结论一致,即与HA相比,FA含有更多的含氧官能团;其次HA在2 930 cm^{-1} 处代表烃基 C—H 伸缩振动的吸收峰大于FA,与元素分析中HA的 $n(\text{H}):n(\text{C})$ 大于FA的结果一致。这说明在腐殖化过程中,由于芳香碳和烷基碳增加,而羧基

等含氧官能团减少,导致腐殖质中芳香部分和烷基部分含量的增长。

2.3 ^{13}C CP/MAS NMR 分析

对 1989 年和 1996 年的埋垃圾腐殖质样品进行 ^{13}C CP/MAS NMR 分析,结果如图 4 和图 5 所示。HA 和 FA 的 NMR 谱图均存在明显的 4 组特征峰,分别代表 4 类不同的特征化学结构:脂肪碳 ($0 \sim 50 \times 10^{-6}$);氧化脂肪碳 ($50 \sim 100 \times 10^{-6}$);芳香碳 ($100 \sim 160 \times 10^{-6}$);羧酸/羰基碳 ($160 \sim 220 \times 10^{-6}$)^[14]。

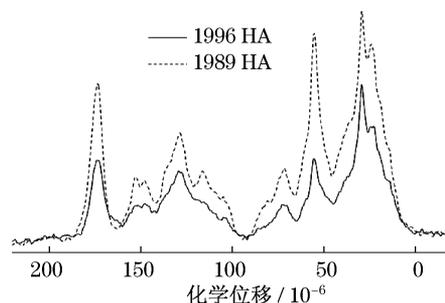


图4 1989年和1996年HA的 ^{13}C CP/MAS NMR谱图
Fig.4 Solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectras of 1989HA and 1996HA

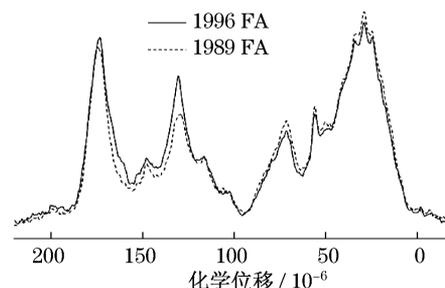


图5 1989年和1996年FA的 ^{13}C CP/MAS NMR谱图
Fig.5 Solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectras of FA in the year of 1989 and the year of 1996

在脂肪碳区域, $20 \sim 40 \times 10^{-6}$ 的吸收峰是由于甲基、亚甲基、次甲基集团引起的, 30×10^{-6} 处的特征吸收峰表明该脂肪烃中含有长链脂肪酸化学结构;在氧化脂肪碳区域, 56×10^{-6} 处的特征吸收峰代表与木质素或与其相似结构有关的甲氧基碳, 73×10^{-6} 处的特征吸收峰代表与环状多聚糖结构(如纤维素等)有关的氧基碳;在芳香碳区域, 130×10^{-6} 处是芳香基、非饱和碳的特征吸收峰, 150×10^{-6} 处是苯酚或者被氧或氮取代的芳香环的特征吸收峰^[14,16,19]。

按照不同吸收峰及其归属,将谱图进一步细分,并对吸收峰面积积分,结果列于表 2。

表 2 HA 与 FA 的¹³C CP/MAS NMR 有机碳化学特征峰面积
Tab.2 Peak areas of different C types from the
¹³C CP/MAS NMR spectra of HA and FA

化学位移/ 10 ⁻⁶	特征结构	样品			
		1989FA	1996FA	1989HA	1996HA
0~50	alkyl	43.44	40.37	37.65	40.39
50~60	O-CH ₃	5.39	5.02	17.03	12.53
60~100	O-alkyl	13.93	11.92	7.75	6.26
100~140	H-aromatic	15.37	17.56	20.00	22.35
140~160	O,N-aromatic	4.16	5.00	6.77	6.93
160~190	COOH	17.69	20.14	10.81	11.54

由图 4~5 和表 2 可见,HA 和 FA 的特征吸收峰基本一致,但在化学位移、吸收峰强度以及分辨率上存在差别,显示了他们在组成和结构上的差异.与 HA 相比,FA 在 172×10^{-6} 处有一明显的吸收峰,说明 FA 中含有大量的羰基碳或者羧基碳,这与 FTIR 和元素分析得到的结果一致.另外,FA 在代表环状多聚糖结构中氧基碳的 73×10^{-6} 处的吸收峰也明显强于 HA,说明 FA 的氧化程度明显高于 HA.而 HA 在 56×10^{-6} 和 150×10^{-6} 处存在强吸收,表明木质素结构是 HA 化学结构中非常重要的组成部分,其在代表芳香结构的 130×10^{-6} 处也强于 FA,说明 HA 的芳香缩合度和腐殖化程度比 FA 高.

由于 $50 \sim 60 \times 10^{-6}$ 和 $140 \sim 160 \times 10^{-6}$ 两个区域的特征吸收峰表征木质素结构, $100 \sim 140 \times 10^{-6}$ 区域的特征吸收峰表征芳香结构,木质素和芳香结构相对于羧酸等含氧官能团属于相对稳定结构,因此 $50 \sim 60 \times 10^{-6}$ 和 $100 \sim 140 \times 10^{-6}$ 两个区域峰面积之和可有效表征 HA 的稳定化程度.由表可见,1989 年和 1996 年 HA 在这两个区域的峰面积分别为 43.80 和 41.81,并且 1989 年的 HA 的羧基官能团含量比 1996 年低,说明随着填埋时间的延长,HA 的腐殖化程度上升.由于 FA 的芳化程度低,其腐殖化程度主要反映在羧基等含氧官能团上,由表可见 1989 年 FA 含有的羧基及羰基官能团比 1996 年少,说明其氧化程度随填埋时间的延长逐渐降低,腐殖化程度提高.

3 结论

利用元素分析方法、FTIR 和固态¹³C CP/MAS NMR 方法对填埋场垃圾腐殖质的组成和性质表征,得到如下结论:

(1) 填埋场垃圾腐殖质的元素组成与一般陆生腐殖物质存在区别,其 O 元素含量偏低,H 元素含量

偏高,而 N 和 S 元素含量显著偏高,并发现 S 元素含量随填埋龄的增长呈现上升趋势.填埋场垃圾腐殖质的这种 N 和 S 元素组成特点可能对填埋场汞等重金属和持久性有机污染物产生重要影响.

(2) HA 和 FA 均含有烷基碳,芳香碳和含氧烷基碳以及羧基碳.HA 以稳定的木质素和芳香结构为主,其含量显著高于 FA,烷基碳在 HA 中所占的比例比 FA 高;而 FA 的羧基官能团含量显著高于 HA,FA 中与环状多聚糖结构相关的氧基碳的含量也比 HA 多.因此,HA 的芳环缩合度和稳定化程度显著高于 FA.

(3) 随着垃圾填埋时间的延长,HA 的木质素和芳香结构增加,稳定度不断上升而 FA 羧基官能团含量减少,氧化程度降低,逐渐趋于稳定,说明填埋场垃圾腐殖质的腐殖化程度随填埋龄的增加而提高.

参考文献:

- [1] 成绍鑫.腐殖酸类物质概论[M].北京:化学工业出版社,2007.
CHEN Shaoxin. An overview of humic substances[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [2] Susanne Pompe, Karl-Heinz Heise, Heino Nitsche. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques[J]. Chemosphere, 2005, 58: 715.
- [3] Camille Keeler, Eugene F Kelly, Gary E Maciel. Chemical-structural information from solid-state ¹³C NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA[J]. Geoderma, 2006, 130: 124.
- [4] Amir S, Hafidi M, Lemee L, et al. Structural characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Process Biochemistry, 2006, 41: 410.
- [5] Nagamitsu Maie, Akira Watanabe, Kikuko Hayamizu, et al. Comparison of chemical characteristics of Type A; humic acids extracted from subsoils of paddy fields and surface and soils[J]. Geoderma, 2002, 106: 1.
- [6] Schulten H R, Gleixner G. Analytical pyrolysis of humic substances and dissolved organic matter in aquatic systems: structure and origin[J]. Water Research, 1999, 33: 2489.
- [7] Shin H S, Rhee S W, Lee B H, et al. Metal binding sites and partial structures of soil fulvic and humic acids compared; aided by EU(III) luminescence spectroscopy and dept/quat¹³c nmr pulse techniques[J]. Org Geochem, 1996, 24(5): 523.
- [8] Chiou C T, Malcolm R L, Brinton T I, et al. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids[J]. Environmental Science and Technology, 1986, 20(3): 502.
- [9] Kim H Tan. Humic matter in soil and the environment[M]. New York: Basel, 2003: 127.

(下转第 400 页)