

土壤中水溶性有机质的结构特征及环境意义

周江敏^{1,2}, 代静玉¹, 潘根兴¹

(1. 南京农业大学资源与环境学院, 江苏 南京 210095; 2. 四川农业大学环境保护系, 四川 雅安 625014)

摘要: 采用元素分析, ¹H—NMR 和 FTIR 研究了 3 种水稻土中水溶性有机质 (DOM) 的组成及结构特征, 并与富里酸 (FA)、胡敏酸 (HA) 进行了比较。结果表明, DOM 主要由碳水化合物组成, 芳香族物质少, 烷基链烃含量少且支链短, 分子结构简单; HA 含有大量的芳香族不饱和物质, 烷基链烃含量多且支链长; FA 含有大量的羧基官能团。3 种土壤 HA 的结构组成相似, 而 DOM 则变化较大, 即桑园土壤 DOM 碳水化合物含量相对较多; 水杉土壤 DOM 烷烃物质和芳香族不饱和物质较多, 而碳水化合物相对少; 水田土壤 DOM 介于两者之间。

关键词: 水溶性有机质; 结构特征; 富里酸; 胡敏酸

中图分类号: S153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2003)06-0731-05

Characterization of Dissolved Organic Matters in Soil and Its Significance for Environment

ZHOU Jiang-min^{1,2}, DAI Jing-yu¹, PAN Gen-xing¹

(1. College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Department of Environmental Protection, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) from three paddy soils was studied by elemental composition, FTIR and ¹H—NMR analysis, in comparison with fulvic (FA) and humic acids (HA). There is a large discrepancy between DOM, FA and HA. HA showed higher aromatic character and large-chain alkyl carbons in its structure. FA was characterized by large amount of carboxylic functional group. Whereas DOM consisted primarily of carbohydrate, but of little aromatic organic constituents and alkyl constituents. Structure and characteristics of HA are similar in all the studied soils. The composition of DOM was affected by land use pattern. DOM in mulberry soil contained more carbohydrate than others, while DOM in redwood contained much of alkyl and aromatic constituents.

Keywords: dissolved organic matter (DOM); structural characteristics; fulvic acid (FA); humic acid (HA)

水溶性有机质 (Dissolved Organic Matter), 简称 DOM, 是指土壤与水体中由一系列大小、结构不同的分子组成, 且能通过 0.45 μm 滤膜的有机物的总称^[1]。研究表明, 虽然 DOM 在土壤中的含量不到土壤总有机质的 1%, 但对土壤营养物质的活化、重金属和有机污染物的迁移转化有极其重要的作用^[2]。目前对土壤 DOM 的定量研究较少, 其对土壤污染物迁移转化的影响研究仅有零星的报道, 对土壤 DOM 的认识尚不够清楚。已有的研究表明^[3], DOM 与富里酸、胡敏酸在组成上有相似之处, DOM 组分中有一部分由富里酸和胡敏酸组成, 但总体上在化学结构、分子量和极性方面都存在很大区别。进一步认识 DOM 的

组成结构是阐明其与污染物相互作用机理的重要基础工作。

本研究通过对 3 种不同土地利用方式下水稻土水溶性有机质、胡敏酸及富里酸的组成结构进行分析, 探讨水溶性有机质的结构特征, 为阐明其在土壤环境中的行为和对土壤污染物的迁移转化行为的影响提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集、处理与性质测定

土壤样品采自江苏省吴江市黄泥土。土地利用方式分别为桑树林、水杉林及水稻-油菜轮作, 其中桑树林与水杉林 10 a 前由水稻-油菜轮作方式改换而来。在田间按蛇形采样法随机采取表层土 0~15 cm, 用塑料袋密封置于 4℃ 避光保存。土壤 pH 用玻璃电极测定 (水土比为 1:5, 仪器型号: 上海雷磁 ZD-2 自

收稿日期: 2003-01-05

基金项目: 国家自然科学基金 (20177009)

作者简介: 周江敏 (1974—), 女, 讲师, 南京农业大学在职博士研究生。

E-mail: rosech1@sohu.com

联系人: 代静玉

动电位滴定仪), 土壤总有机质含量(SOC)采用重铬酸钾外加热法测定, 水溶性有机质(DOM)采用水浸提, TOC 仪(TOC—5000A, 岛津)测定, 总氮采用开氏定氮法测定, 颗粒组成采用吸管法。供试土样的基本

理化性质见表 1。
1.2 土壤水溶性有机质、富里酸、胡敏酸样品的制备
水溶性有机质(DOM)采用水浸提。将新鲜土样作水分校正后与超纯水 1:2 混合, 连续振荡 5 h, 然后

表 1 供试土壤基本理化性质
Table 1 The basic physical and chemical properties of the soils studied

供试土壤	pH	SOC	DOC	总 N	颗粒组成/%		
		/g·kg ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/g·kg ⁻¹	砂粒(20~200 μm)	粉砂粒(2~20 μm)	粘粒(<2 μm)
桑园	5.51	24.40	32.40	1.29	19.28	42.08	30.53
水杉	5.62	23.60	17.96	1.18	24.58	31.49	38.13
水田	5.90	21.80	12.03	0.88	27.69	38.90	24.83

注: SOC 指土壤总的有机质含量; DOC 指土壤水溶性有机碳。

4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min, 上清液过 0.45 μm 滤膜, 滤液中的有机物即为 DOM^[4], 其浓度采用 TOC 仪测定。滤液经电渗析去离子后, 40 ℃ 旋转蒸发浓缩冻干, 磨碎备用。

富里酸(FA)和胡敏酸(HA)样品的分离与制备采用国际腐植酸协会(International humic substance society, IHSS)分组制备方法^[5]。

1.3 分析测定

用 Foss Heraeus CHN—O—Rapid 型元素分析仪进行元素分析; 在 750 ℃ 温度下灰化 4 h, 称重确定灰分含量; O 的含量由总重量减去灰分、碳、氢、氮的重量计算; 以除去灰分的纯有机质为基数计算各元素的相对百分含量; 用 KBr 压片法在 Nexus 870 型傅里叶红外光谱仪上测定红外光谱; 在 Bruker DRX500 仪器上进行核磁共振测定, ¹H 的共振频率为 79.452MHz, DMSO-d₆ 为溶剂。

2 结果与讨论

2.1 元素组成

DOM、FA 和 HA 的元素组成分析结果见表 2。元

素组成分析是判别有机质结构和特性最简单、最重要的方法之一, 通过分析元素的相对含量, 可以简单判断有机质的可能组成与结构^[6]。

从表 2 可以看出, 3 种土样 DOM 的碳、氮含量均低于 FA 和 HA, 而氧、氢含量则大于 FA 和 HA, 表明 DOM 是一种富氢氧的有机质。DOM 的 H/C 和 O/C 均大于 FA 与 HA, 表明 DOM 碳氢饱和度高, 芳香族类不饱和物质少, 可能含有更多的碳水化合物、羧基或羟基类物质^[7], 而 FA 与 HA 碳氢饱和度低, 可能含有较多的芳香族不饱和物质。以 H/C—O/C 作图(图 1)可见, 3 种土壤的 DOM、FA、HA 分别集中在同一区域, 而 DOM 位于 FA 与 HA 的右上方, 具有更高的 H/C、O/C, 表明 DOM 与 FA 和 HA 在结构上有较大的差异。由图 1 也可以看出 DOM 经过脱水聚合过程可能向腐殖质转化。

表 2 还反映出 3 种土样之间元素组成的差异。3 种土样 HA 的元素组成没有明显差别, 桑园土 FA 的 H/C 和 O/C 明显高于其他两种土, 而 DOM 在 3 种土样间均存在差异。桑园土与水田土 DOM 中 H/C 相近, 水杉土 DOM 中 H/C 较低, 表明水杉土壤 DOM 中

表 2 不同土壤中 DOM、FA 与 HA 的元素组成
Table 2 Elemental composition of DOM, FA and HA for the studied soils

有机组分	土样	元素组成(wt%)				原子比	
		C	H	O	N	[H]/[C]	[O]/[C]
DOM	桑园	42.43	8.17	46.47	2.94	2.31	0.82
	水杉	44.26	7.44	45.29	3.01	2.02	0.77
	水田	41.16	8.12	46.49	4.23	2.37	0.85
FA	桑园	46.80	5.50	42.82	4.88	1.41	0.69
	水杉	51.75	5.34	39.09	3.83	1.24	0.57
	水田	51.31	5.14	39.28	4.27	1.20	0.57
HA	桑园	55.61	5.92	32.77	5.70	1.28	0.44
	水杉	57.45	5.83	30.63	5.69	1.30	0.40
	水田	53.5	5.50	35.40	5.27	1.31	0.50

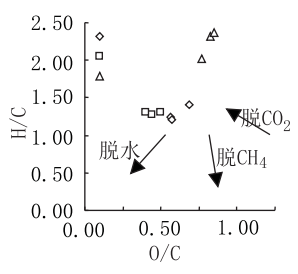


图 1 DOM、FA 和 HA 的 H/C—O/C 图
Figure 1 The H/C—O/C of DOM, FA and HA

芳香族不饱和物质相对较多；水田土壤 DOM 中含 N 量较高，这可能与水田土壤长期施用氮肥有关。3 种土样 DOM 间元素组成的差异可能是由于土地利用方式不同而造成的，但其具体作用机理还有待于进一步深入研究。

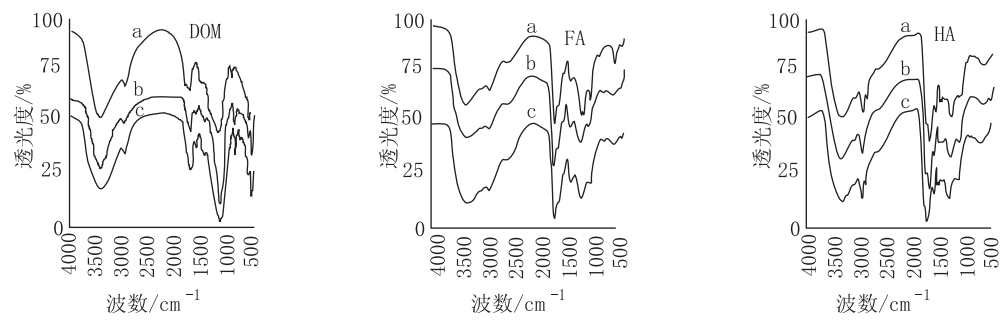
2.2 FTIR 图谱分析

3 种土壤 DOM、FA 和 HA 的红外图谱见图 2。根据 Morrison 和 Boyd^[8]、Kaisert 和 Zech^[9]、顾志忙^[10]等的图谱解析,具体各波数处的归属列于表 3。

表 3 红外光谱的特征吸收带归属

Table 3 The assignment of absorption bands in FTIR spectra

吸收带位置/cm ⁻¹	归属
3 500 ~ 3 300	—COOH、苯酚及醇中的—OH 伸缩振动和 N—H 伸缩振动
3 000 ~ 2 800	脂肪族中—CH ₃ 、—CH ₂ —的—C—H 的伸缩振动
1 720	分子间分子内形成的氢键的—C = O 的伸缩振动
1 650 ~ 1 600	醛、酮中—C = O 的伸缩振动或芳香基上的 C = C 伸缩振动
1 555	酸伸酰胺的—N—H 的振动
1 510	芳香基上的 C = C 的伸缩振动
1 450 ~ 1 400	脂肪族 CH ₃ 和 CH ₂ 中 C—H 的振动,羧基上的不对称伸缩振动或 C—OH 的变形振动
1 240 ~ 1 200	羧基上的 C—O 不对称伸缩振动,羧基上的 C—OH 变形振动
1 170 ~ 1 150	脂肪族上的 C—OH、C—O 伸缩振动
1 080 ~ 1 020	酚类或醇类上的 C—O 不对称伸缩振动



a. 为桑园土壤 b. 为水杉土壤 c. 为水田土壤

图 2 不同土壤中 DOM、FA 和 HA 的红外图谱

Figure 2 FTIR spectra of DOM, FA and HA from the different soils

由图 2 可以看出,3 种土壤中 DOM、FA 和 HA 在 3 500 ~ 3 300 cm⁻¹、2 940 ~ 2 850 cm⁻¹、1 730 cm⁻¹、1 650 ~ 1 600 cm⁻¹、1 555 cm⁻¹、1 100 ~ 1 040 cm⁻¹ 均出现了明显的吸收峰,但 3 种有机组分中各吸收峰的强度有明显差异。HA 的强吸收峰在 3 300、2 900、1 710、1 640、1 600、1 200 cm⁻¹,且各吸收峰的强度比值相近,因而其主要官能团为脂肪族 —CH₃ 和 —CH₂、—COOH、—C = O、—C = C。FA 的强吸收峰出现在 3 370、1 720、1 210 cm⁻¹ 和 1 050 cm⁻¹,其中 1 720 cm⁻¹ 信号峰最强,表明富含 —COOH 是土壤 FA 组成的主要结构特征^[11],与蒋疆等的研究结果一致^[12]。

DOM 的红外光谱图显示其主要官能团为 —OH

(3 400 cm⁻¹)、—COOH(1 730 cm⁻¹)、—COO—(1 640 cm⁻¹)、—N—H(1 555 cm⁻¹)、—CH₃(2 925 cm⁻¹ 和 1 380 cm⁻¹)以及 C—O(1 040 cm⁻¹),其中 3 400 cm⁻¹ 和 1 040 cm⁻¹ 的吸收峰最强,1 600 cm⁻¹ ~ 1 700 cm⁻¹ 处吸收峰明显变弱,可见 DOM 主要组成物质为碳水化合物,芳香族不饱和物质含量少。

3 种土壤 DOM 官能团的组成也有差异。根据 3 400/2 930 吸收峰的强度比,桑园土壤为 1.47,水杉土壤为 2.27,水田土壤为 1.82,可见水杉土壤 DOM 中相对含有较多的酚羟基类物质,原因可能与水杉凋落物中含有大量的单宁类物质有关^[13]。DOM 中的活性 —OH、—COOH、—C—O 是金属离子的潜在螯合中

心^[14], 因而 DOM 对土壤中营养元素及重金属的迁移有着重要的影响。

2.3 ¹H—NMR 分析

3 种土壤 DOM、HA 与 FA 的 ¹H—NMR 谱见图 3。根据已有的图谱解析^[15、16], 这些图谱的化学位移主要分为 3 个区域: (1) 0.5 ~ 2.8 mg · kg⁻¹, 信号主要归属于脂肪族物质中甲基或亚甲基中 H 的吸收, 其中 2.5

mg · kg⁻¹ 为 DMSO—d₆ 的溶剂峰; (2) 2.8 ~ 5.5 mg · kg⁻¹, 信号主要归属于连氧 (或氮) 碳上的 H (主要为碳水化合物) 与脂环族 H 的吸收; (3) 6.0 ~ 10.0 mg · kg⁻¹, 信号主要归属于芳香结构中的 H 及连氧 H 的贡献。将样品的总积分面积扣除溶剂峰的积分面积后的总 H 量假定为 100%, 各段化学位移的积分面积占总 H 量的% 来表示它们的相对含量, 其结果见表 4。

表 4 不同土壤中 DOM、FA 和 HA 各类质子的相对含量 (%)

Table 4 The relative contents of various protons in DOM, FA and HA from the different soils

有机组分	利用类型	化学位移						烷基链烃 -H	n
		0.5 ~ 1.0 /mg · kg ⁻¹	1.0 ~ 1.9 ¹ mg · kg ⁻¹	1.9 ~ 2.8 ¹ mg · kg ⁻¹	2.8 ~ 4.0 mg · kg ⁻¹	4.0 ~ 5.5 mg · kg ⁻¹	6.0 ~ 10 mg · kg ⁻¹		
DOM	桑园	0.41	2.07	1.42	93.86	1.41	0.83	3.90	2.66
	水杉	0.95	3.60	4.96	74.87	6.25	9.37	9.51	1.85
	水田	0.96	3.78	2.59	82.38	5.02	5.27	7.33	2.70
FA	桑园	0.70	2.93	1.94	92.00	2.30	0.14	5.57	2.75
	水杉	1.48	5.36	3.52	75.68	5.56	8.41	10.36	2.80
	水田	2.67	8.14	3.28	76.75	3.28	5.87	14.09	4.03
HA	桑园	4.09	11.16	3.62	62.74	6.74	11.65	18.87	4.83
	水杉	4.57	13.03	3.56	62.69	6.04	10.11	21.16	5.52
	水田	2.93	10.77	3.02	61.75	10.07	11.47	16.72	5.21

注: 烷基链烃 -H 为化学位移 0.5 ~ 2.8 积分面积之和占总 H 量的%; n 由 γ-H、β-H 和 α-H 的相对含量计算, $n = (\gamma/3 + \beta/2)/(\alpha/2) + 1$ 。

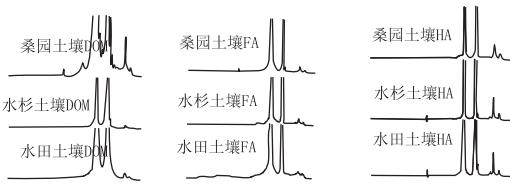


图 3 不同土壤中 DOM、FA 与 HA 的 ¹H—NMR 图谱
Figure 3 The ¹H—NMR spectra of DOM、FA and HA from the three soils

3 种土壤中 FA、HA 和 DOM 均在化学位移 0.9 mg · kg⁻¹ 处有强度不等的共振信号, 归属于多支链脂肪族结构和聚亚甲基链的末端甲基中 H 的吸收, 即为 γ—H^[15]。其信号峰的强度在 3 种土壤有机组分中呈现相同趋势, HA> FA> DOM。在化学位移 1.0 ~ 1.9 mg · kg⁻¹ 段出现的信号峰归属于脂肪族结构中亚甲基 H 的吸收, 即为 β—H。不同有机组分在化学位移 1.14 mg · kg⁻¹、1.23 mg · kg⁻¹ 等处都有强度不等的共振信号, 其信号峰的大小与 γ—H 趋势相同, 即 HA> FA> DOM。化学位移 2.0 ~ 2.8 mg · kg⁻¹ 的信号峰, 主要归属于与各官能团连接的脂肪族 α—H。其中溶剂峰 DMSO—d₆ 也在此出现, 而掩蔽了其他一些信号。在桑园土壤与水田土壤 DOM 中 α—H 的相对含量均少于 FA 与 HA, 而水杉土壤 DOM 则相

反。由表 4 可见, 不同土壤中烷基链烃 -H 相对含量的大小具有相同趋势, DOM <FA <HA。同时, n 值的大小依次为 DOM <FA <HA, 表明 DOM 与 FA 和 HA 相比, 具有烷基链烃含量少、支链短、分支多的特点, 而 HA 以含有大量的长链烷烃为主要特征。

图 3 图谱中化学位移 2.8 ~ 4.0 mg · kg⁻¹ 段各有机组分均出现了很强的信号峰, 可见各有机组分组成中均含有较多的碳水化合物, 其中溶剂中残余水的吸收峰 (3.3 mg · kg⁻¹) 也在此出现, 可能夸大了其相对含量, 但在同一溶剂中水峰所占的比例相同, 因此并不影响相对比例。由表 4 可见, 此信号峰所占的比例在不同有机组分中存在差异, HA 中所占的相对比例最少, 3 种土壤均为 62% 左右, 在相同土壤中 FA 与 DOM 相对含量相近, 桑园土壤中 FA 和 DOM 为 92% 左右, 水杉土壤中 FA 和 DOM 为 75%, 水田土壤中 FA 和 DOM 为 77% 和 82%。可见 HA 中碳水化合物的含量较少, 而 DOM 主要由碳水化合物组成, 同时也验证了元素分析与 FTIR 的分析结果。

根据积分面积的相对含量, HA 中芳香族 H 的相对含量最大, 3 种土壤均为 10% 左右。据 Dou^[17]研究表明水稻土 HA 中芳香族 C 的含量为 30% ~ 40%, ¹H—NMR 中芳香族 H 较少的原因, 主要是芳香环上的 H 被其它官能团所取代。相同土壤 FA 与 DOM 中

芳香族 H 的相对含量相近,均低于 HA,桑园土壤中其相对含量不到 1%,水杉土壤中约为 9%,水田土壤为 5% 左右。FA 与 DOM 中芳香族 H 也可能由于官能团的取代导致相对含量偏低,而使得芳香族类物质的含量在 3 种有机质中无法比较。但综合上述元素分析与 FTIR 分析的结果,仍表明 HA 中含有较多的芳香族类不饱和物质,DOM 中芳香族类不饱和物质少,FA 中则含有较多的羧基类化合物。3 种土壤中以水杉土 DOM 芳香族物质的含量最高。

2.4 DOM 对土壤污染物迁移转化的影响

DOM、FA 与 HA 三者结构特征的差异,预示着它们对污染物的环境行为以及碳循环中的不同作用^[18]。土壤中的 FA 和 HA 一般为水不溶的,因而难以随水迁移,其可以通过吸附和络合作用固定进入土壤的有机污染物和重金属,减小污染物的移动性。而 DOM 的作用刚好相反,由于是完全水溶性的,DOM 在土壤中的移动性大,是土壤污染物迁移的一种活性介质。如上分析可知,DOM 主要是以碳水化合物为主的小分子物质,且有大量的 -OH、-COOH、-C-O 等基团,这些基团能对重金属离子起络合作用,增大其在土壤溶液中的溶解度,因而使得重金属的迁移能力增强^[19]。对有机污染物而言,DOM 能起到一种类似有机溶剂的作用,同样可以在一定程度上增大有机污染物在土壤溶液中的溶解度^[20],增大其移动性,但同时也增大了有机污染物的生物可利用性,可能会促进有机物的生物降解作用。

DOM 作为土壤系统中的一种活性物质,对土壤污染物的迁移转化有着重要的作用,在进行污染土壤修复中值得深入研究。

3 结论

综合以上元素分析、FTIR 以及 ^1H -NMR 的分析结果,表明土壤中 DOM、FA、HA 3 种有机组分在结构特征上有明显差异。HA 含有大量的芳香族不饱和物质,烷基链烃含量多且支链长,分支少。FA 以含有大量的羧基为主要结构特征。DOM 则以碳水化合物为主要组成物质,芳香族物质少,烷基链烃物质少且支链短,分子结构简单。DOM 可以通过络合作用与进入土壤的重金属和有机污染物发生反应,减小土壤固相有机质的固定作用,使重金属和有机污染物的移动性增大。

关于 DOM 结构特征的研究资料尚少,其对污染物的具体作用机理也还不甚清楚,还有待于进一步进

行多方面深入的研究。

参考文献:

- [1] Kalbitz K, Solinger S, et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils A Review[J]. *Soil Science*, 2000, 165(4): 277 - 304.
- [2] Riffaldi R, Minzi R L, et al. Adsorption on soil of dissolved organic carbon from farmyard manure[J]. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 1998, 691: 13 - 169.
- [3] Grasso D, Chin Y P, Weber W J J. Structural and behavioral characteristics of a commercial humic and natural dissolved aquatic organic matter[J]. *Chemosphere*, 1990, 21(10 - 11): 1181 - 1198.
- [4] 陶 澍, 曹 军, 等. 土壤中水溶性有机碳测定中的样品保存和前处理方法[J]. *土壤通报*, 2000, 31(4): 174 - 176.
- [5] Kuwatsuka S, Tsutsuki K, Kumada K. Chemical studies on soil humic acids. I. Elemental composition of humic acids[J]. *Soil Sci Plant Nutr*, 1978, 24: 337 - 347.
- [6] Ma H, Aleen H E, Yin Y. Characterization of isolated fraction of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent [J]. *Wat Res*, 2001, 35(4): 985 - 996.
- [7] Christensen J B. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate - polluted groundwater[J]. *Wat Res*, 1998, 32(1): 125 - 135.
- [8] Morrison R T, Boyd R N. Organic Chemistry[M]. Part 17, Allyn and Bacon Inc: Neston, Massachusetts, USA, 1983.
- [9] Kaiser K, Zech W. Natural organic matter sorption on different mineral surfaces studies by DRIFT spectroscopy[J]. *Science of Soils*, 1997, 2: 71 - 74.
- [10] 顾志忙, 王晓蓉, 等. 傅里叶变换红外光谱和核磁共振法对土壤中腐植酸的表征[J]. *分析化学*, 2000, 28(3): 314 - 317.
- [11] Candler R, Zech W, Alt H G. Characterization of water - soluble organic substances from a typic dystrochrpt under Spruce using GPC, IR, ^1H - NMR and ^{13}C - NMR Spectroscopy[J]. *Soil Sci*, 1988, 146: 445 - 452.
- [12] 蒋 疆, 王 果, 等. 草炭溶解态有机物质与 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 络合稳定性的研究[J]. *土壤与环境*, 2002, 11(2): 116 - 120.
- [13] 李忠佩, 程励励, 等. 红壤腐殖质组成变化特点及其与肥力演变的关系[J]. *土壤*, 2002, 1: 9 - 15.
- [14] Lin W O, Alt H G. ^1H and ^{13}C - NMR spectroscopic evidence for the complexation of potassium cations by cyclohexanedioxydiacetamides [J]. *Z Naturforsch*, 1985, 406: 441 - 442.
- [15] Wilson M A, Collin P J, Tate K R. ^1H - nuclear magnetic resonance study of a soil humic acid[J]. *Journal of Soil Science*, 1983, 34: 297 - 304.
- [16] 窦 森, 华士英. 施用有机肥料对胡敏酸结构特征的影响—胡敏酸的 ^1H —核磁共振波谱[J]. *土壤学报*, 1997, 34(3): 225 - 234.
- [17] Dou S, Tan S, Xu X, et al. Effect of pig manure application on structural characteristics of humic acids in Brown soil[J]. *Pedosphere*, 1991, 1(4): 345 - 354.
- [18] Donald R G, Anderson D W, Stewart J W B. Potential role of dissolved carbon in phosphorus transport in forested soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1993, 57: 1611 - 1618.
- [19] Christensen J B, Jensen D L, Christensen T H. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater[J]. *Wat Res*, 1996, 30: 3037 - 3049.
- [20] Chiou C T, Malcolm R L, Brinton T I, Kile D E. Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fuvic acids[J]. *Environ Sci Technol*, 1986, 20: 502 - 508.