

渗滤液中 DOM 的表征及特性研究

方芳, 刘国强, 郭劲松*, 刘智萍

(重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘要: 提取和分离了填埋场和焚烧厂渗滤液中的溶解性有机质, 采用官能团滴定、紫外-可见吸收光谱、红外光谱和元素分析对其进行了表征。官能团滴定实验表明, 渗滤液中总酸度和羧基官能团含量分别为: $\text{HyI} > \text{FA} > \text{HA}$ 和 $\text{FA} > \text{HA} > \text{HyI}$, 填埋场中各组分含量均小于焚烧厂中的相应组分; 紫外-可见吸收光谱研究表明, 填埋场渗滤液中各组分的芳香化程度均远大于焚烧厂中的相应组分, 腐殖质的腐殖化程度依次为: $\text{C-HA} > \text{L-HA} > \text{I-HA}$ 和 $\text{L-FA} > \text{I-FA}$; 红外光谱分析表明, 相同来源垃圾渗滤液的腐殖质在官能团和分子结构组成方面较为相似, L-HA 比 L-FA 含有更多芳环结构, L-FA 中含有更多酸性基团; 元素分析表明, 渗滤液腐殖质中 N 元素含量远高于其它环境腐殖质, 并发现填埋场渗滤液中腐殖质的芳香化程度大于焚烧厂。

关键词: 垃圾渗滤液; 紫外-可见吸收光谱; 红外光谱; 元素分析; 溶解性有机质

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0834-06

Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) from Leachate

FANG Fang, LIU Guo-qiang, GUO Jin-song, LIU Zhi-ping

(Key Laboratory of Three Gorges Reservoir's Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: The dissolved organic matter (DOM) was isolated and purified from landfill and incineration leachate, and all the isolated fractions were characterized using acid-base titration, UV-VIS (ultraviolet-visible), FTIR spectroscopic methods and element measurement. As shown by acid-base titration, the total acidity and carboxylic groups followed $\text{HyI} > \text{FA} > \text{HA}$ and $\text{FA} > \text{HA} > \text{HyI}$ respectively, and all the samples from incineration leachate had more acidity and carboxylic groups than those from landfill leachate. UV-VIS analysis showed that the humification of humics in leachate followed $\text{C-HA} > \text{L-HA} > \text{I-HA}$ and $\text{L-FA} > \text{I-FA}$. FTIR spectroscopic indicated that the humics from the same leachate had similar molecular structure, and L-HA had more aromatic groups than L-FA, while L-FA had more acid groups. Element measurement indicated that the content of N in leachate humic substance was higher than that from other surroundings, and the aromatic content in humic substance from landfill leachate was higher than that from incineration leachate, which was also obtained by UV-VIS analysis.

Key words: leachate; UV-VIS spectrum; FTIR spectrum; element analysis; dissolved organic matter

渗滤液中溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)可占总有机质的 85% 左右^[1-3], 是有机质的最主要构成部分, 了解渗滤液中溶解性有机质的理化特性, 对于掌握渗滤液水质特征具有重要意义。国内外已有部分学者^[2-4]研究了填埋场渗滤液中溶解性有机质在分子量、化学结构等方面的特征, 取得了一定的成果。国外的垃圾组分与国内有较大差别, 在填埋场渗滤液的性质方面也具有一定的差异性。发达国家的生活垃圾含水率低, 再经过分类收集, 只对热值高的生活垃圾进行焚烧处理, 焚烧厂很少有渗滤液产生, 故国外文献中鲜有焚烧厂渗滤液的相关报道。而我国城市生活垃圾的含水率和易腐有机物含量高, 且未分类收集, 即使在焚烧厂储坑中短暂停留, 也会产生数量可观的渗滤液。由于垃圾焚烧处理尚不够普及, 对焚烧厂渗滤液中溶解性有机质的研究也很少。

本研究提取和分离了填埋场和焚烧厂渗滤液中的溶解性有机质, 采用官能团滴定、元素分析、紫外-可见吸收光谱和红外光谱对其进行了表征, 以更深

入地了解不同来源垃圾渗滤液中 DOM 的理化特性, 对于开发垃圾渗滤液处理工艺、研究渗滤液对环境的危害, 以及了解填埋场的稳定化程度均具有积极的指导意义。

1 材料与方法

1.1 样品制备

填埋场渗滤液取自重庆长生桥垃圾填埋场, 取样时间为 2006 年 12 月, 长生桥垃圾填埋场于 2003 年开始运行, 主要填埋城市生活垃圾。焚烧厂渗滤液取自重庆同兴垃圾焚烧厂, 取样时间为 2007 年 1 月, 同兴垃圾焚烧厂建成于 2005 年。2 种渗滤液的相关水质特征参见文献[5]。

按照 Thurman 等^[6]和 Christensen 等^[7]的分离和

收稿日期: 2008-04-28; 修订日期: 2008-06-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(50608071); 教育部重大项目(308020)

作者简介: 方芳(1973~), 女, 副教授, 主要研究方向为废水处理理论与技术, E-mail: xiduo@tom.com

* 通讯联系人, E-mail: guo0768@vip.sohu.com

净化方法将渗滤液中 DOM 分离为腐殖酸(humic acids, HA)、富里酸(fulvic acids, FA)和亲水性有机质(hydrophilic organic matter, HyI)。

1.2 官能团滴定

用蒸馏水将冷冻干燥后的 HA、FA 和 HyI 及商业腐殖酸(commercial humic acid, C-HA)(化学纯,天津市津科精细化工研究所)配成 100 mg/L 的水溶液 100 mL,用 0.1 mol/L 的稀 HCl 和 NaCl 分别将各组分水溶液的 pH 值和离子强度调节到 3.00 和 0.1 mol/L。在滴定之前,通入高纯氮气 10 min 以上,以去除水溶液中的 CO₂。采用 0.1 mol/L 的无 CO₂ 的 NaOH 溶液进行滴定,滴定起点 pH 为 3.00,终点为 pH 10.00。在整个滴定过程中保持通入氮气,并进行磁力搅拌,以消除 CO₂ 的干扰,使 NaOH 与溶液充分混合,温度控制在 25℃左右。每滴入 0.05 mL NaOH,记录 pH 计稳定后相应的数值(HACH 便携式 pH 计,美国)。同时用 100 mL 蒸馏水作空白,按以上要求与操作进行滴定,以扣除背景值。

1.3 紫外-可见光谱分析

将商品腐殖酸和冷冻干燥后的 HA、FA 和 HyI 配成 100 mg/L 的水溶液,调节 pH 为 7 左右,以蒸馏水作为参比,进行紫外-可见光谱扫描。扫描所用仪器为 HACH-DR4000 紫外可见分光光度计。光谱条件:光度模式 Abs,扫描速度中速,扫描范围 200 ~ 500 nm,光谱带宽 2 nm,采样间隔 0.2 nm,样品池 1 cm 石英。

同时以蒸馏水作参比,分别读取在特定波长为 254、285、300、400、465 和 665 nm 下的吸光度值,测试各溶液的 DOC 值,并计算 SUVA₂₅₄(SUVA₂₅₄ = UV₂₅₄ × 100/DOC 值)^[2]、E₃₀₀/E₄₀₀ 与 E₄₆₅/E₆₆₅ 的比值。

1.4 FTIR 红外光谱

采用傅里叶变换红外光谱技术进行红外光谱分析,称取 1 ~ 2 mg 冷冻干燥后的填埋场和焚烧厂渗滤液中的 HA、FA、HyI 和商业腐殖酸,分别与 300 mg 左右的 KBr(光谱纯)混合,在红外光灯照射下磨细混匀,研磨到粒度 < 2 μm,在 5 × 10⁷ ~ 10 × 10⁷ Pa 压力下压成薄片并维持 1 min,用 FTIR 光谱仪(Nicolet 5DX,美国)在 4 000 ~ 400 cm⁻¹ 进行扫描,测

定并记录其光谱。

1.5 元素组成测试

采用 Vario 元素分析仪(Elementar 公司,德国)分析商业腐殖酸和冷冻干燥后 HA、FA 和 HyI 的碳、氢、氮、硫的元素组成。电子微量天平由 Mettler 公司提供(瑞士),标准试剂为氨基苯磺酸(Elementar 公司,德国)。

2 结果与分析

2.1 官能团滴定结果与分析

了解渗滤液中各分离组分酸性官能团的电解特征,有助于评价 HA、FA 和 HyI 的配位作用^[7]。总酸度主要由羧基官能团和酚羟基官能团构成,酚羟基官能团的电离常数 pK₁ 为 8.0,而羧基官能团的电离常数 pK₂ 为 6.0,所有官能团在滴定起点 pH = 3 处均不发生电离^[8]。通常将羧基官能团含量定义为滴定过程中 pH 由 3 升至 8 时消耗的等当量 NaOH;酚羟基官能团含量定义为 pH 由 8 升至 10 消耗 NaOH 的 2 倍^[8]。商业腐殖酸及渗滤液中各分离组分的官能团滴定曲线和滴定结果分别见图 1 和表 1。

分析图 1 和表 1,可发现总酸度的大小关系依次为:HyI > FA > HA,这与被渗滤液污染后的地下水中各组分的研究结果一致^[7],填埋场渗滤液中各组分小于焚烧厂中的相应组分,渗滤液中 HA 小于 C-HA。羧基官能团的多少依次为:FA > HA > HyI,同样是填埋场渗滤液中的相应组分小于焚烧厂。而酚羟基官能团的多少为:HyI > HA > FA,但填埋场渗滤液中各分离组分大于焚烧厂中的相应组分。

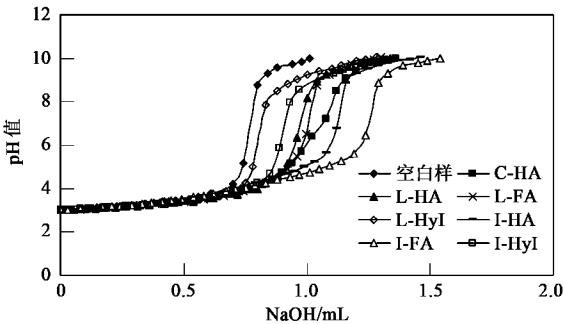


图 1 渗滤液中各组分和商业腐殖酸的官能团滴定曲线
Fig.1 Acid-base titration curve of isolated leachate and C-HA

表 1 渗滤液中各组分和商业腐殖酸的总酸度、羧基和酚基官能团含量¹⁾/mmol·g⁻¹

指标	商业 HA	长生桥填埋场			同兴焚烧厂		
	C-HA	L-HA	L-FA	L-HyI	I-HA	I-FA	I-HyI
总酸度	5.5	3.7	3.9	5.8	4.4	5.3	7
羧基官能团	3.3	2.1	2.5	0.8	3.6	4.7	1.6
酚基官能团	2.2	1.6	1.4	5	0.8	0.6	5.4

1) 填埋场和焚烧厂渗滤液中 HA、FA 和 HyI 分别记为 L-H、L-FA、L-HyI 和 I-HA、I-FA、I-HyI

2.2 紫外-可见光谱特征分析

商业腐殖酸和渗滤液中各组分的紫外-可见吸收光谱图见图 2。

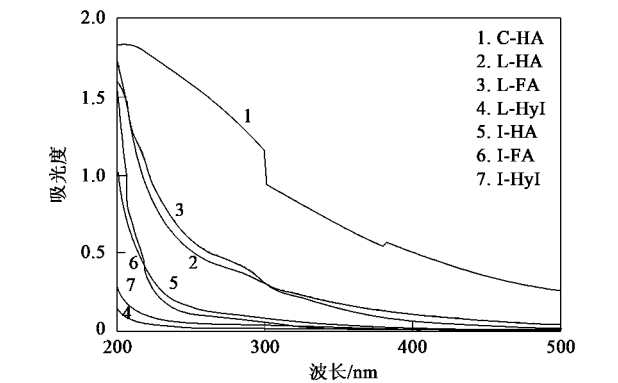


图 2 渗滤液中组分和商业腐殖酸的紫外-可见光谱图

Fig. 2 UV-visible spectra of humic acids, fulvic acids and hydrophilic fractions

由图 2 可见,所有测试样品均产生形状相似的光谱图,无明显的波峰与波谷,且随着波长的减少,

吸收强度逐渐增加.相关研究表明,这是由于腐殖质结构复杂,含有大量重叠的发色基团所引起的^[9,10]. 填埋场渗滤液中的 HA 与 FA 的吸收强度明显高于焚烧厂中的相应组分,且均大于 HyI,小于商业腐殖酸,表明商业腐殖酸中含有更多的发色基团,而填埋场渗滤液中腐殖质的发色基团多于焚烧厂.

紫外-可见吸收光谱图难以表征渗滤液中各组分的详细结构信息,而研究 HA、FA 和 HyI 在某些特定波长下的吸光度值或比值,可以更深入的了解各组分的化学结构信息.本试验中,测定了商业腐殖酸及渗滤液各组分的 E_{280} 、 $SUVA_{254}$ 、 E_{203}/E_{253} 、 E_{300}/E_{400} 和 E_{465}/E_{665} 值. E_{280} ^[3] 和 $SUVA_{254}$ ^[2] ($SUVA_{254}$ 定义为:在 254 nm 下的吸光度乘上 100 与该溶液的 TOC 值之比)均被用于表征有机质的芳香性构化程度,其值越大,芳香性构化程度也越高. E_{300}/E_{400} ^[11] 和 E_{465}/E_{665} ^[3,7] 比值均可用于表征腐殖质的腐化程度,腐殖质的 E_{300}/E_{400} 比值越大,腐殖化程度越低. 填埋场和焚烧厂渗滤液中 HA、FA、HyI 和商业腐殖酸的特殊吸光度值见表 2.

表 2 渗滤液中各组分和商业腐殖酸的特殊吸光度值(100 mg/L, pH=6.0)
Table 2 Absorbance of the HA, FA and HyI (100 mg/L, pH=6.0)

指标	C-HA	L-HA	L-FA	L-HyI	I-HA	I-FA	I-HyI
$SUVA_{254}$	8.28	2.68	2.17	1.67	0.4	0.13	0.15
E_{280}	3.233	0.388	0.422	0.02	0.108	0.089	0.044
E_{300}/E_{400}	2.38	3.03	5.54	13.69	4.03	6.80	12.07
E_{465}/E_{665}	3.65	4.36	14.53	20.00	4.20	16.81	7.54

由表 2 可知,商业腐殖酸的 $SUVA_{254}$ 值远高于其它组分,而渗滤液中 $SUVA_{254}$ 值大小依次为 HA > FA > HyI,且填埋场渗滤液中的远大于焚烧厂中的相应组分,表明填埋场渗滤液中腐殖质的芳香化程度远比焚烧厂中的高. E_{280} 分析也得到类似的结论,只是填埋场中 FA 的值略高于 HA.

根据表 2 中 E_{300}/E_{400} 的结果,可发现腐殖质的腐殖化程度依次为: C-HA > L-HA > I-HA 和 L-FA > I-FA. Artinger 等^[11] 指出 FA 的 E_{300}/E_{400} 值一般为 3.5 左右,天然水体中的比值为 3.41 ~ 4.55,可见即使腐殖化程度相对较高的填埋场 FA 的腐殖化程度也不是很高.结合腐殖质的 E_{300}/E_{400} 值和 $SUVA_{254}$ 分析,可发现腐殖质的腐殖化程度越高,其芳香性构化程度也越高.

相关研究表明^[12~14], HA 和 FA 的 E_{465}/E_{665} 值一般在 2.4 ~ 8.3 和 1.9 ~ 18.3 范围内,本研究中腐殖

质的 E_{465}/E_{665} 值均介于该范围内,且 HA 的比值小于 FA,但是 C-HA、L-HA 与 I-HA 间缺乏明显规律性,表明 E_{465}/E_{665} 值比较难以反映腐殖质的腐殖化程度,郭瑾等^[8] 用 E_{465}/E_{665} 表征天然水体中腐殖质时也得到类似的结论.

2.3 FTIR 红外光谱特征分析

渗滤液中各组分和商业腐殖酸的 FTIR 红外光谱图见图 3.

处理相关腐殖质等^[3,15~18] 有机质的红外吸收峰归属,表明 1 735 ~ 1 690 cm^{-1} 处的吸收峰为有机物中羧基(—COOH)及酮类化合物中的 C=O 伸缩振动; 1 550 ~ 1 515 cm^{-1} 处的吸收峰为含氮化合物中的 N—H 变形振动,即酰胺化化合物的特征谱带 II; 1 460 ~ 1 450 cm^{-1} 处的吸收峰为碳水化合物和脂肪族化合物中的 —CH₂ 基团的剪式变形振动及脂肪族化合物 —CH₃ 基团 C—H 不对称变形振动; 1 430 ~

1 420 cm^{-1} 处的吸收峰脂肪族化合物中的双键或羰基相连的 $-\text{CH}_2$ 的变形振动。

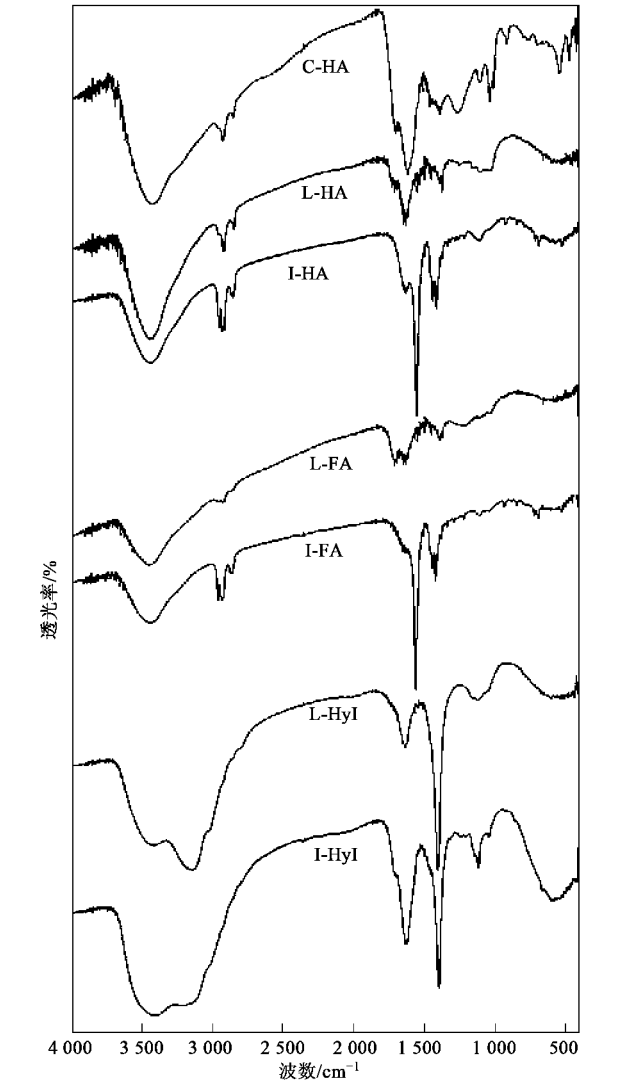


图 3 渗滤液中各组分和商业腐殖酸的 FTIR 红外光谱图
Fig.3 FTIR infrared spectra of humic acids, fulvic acids and hydrophilic fractions

分析图 3 可发现, L-HA 与 L-FA、I-HA 与 I-FA 分别具有相似的图谱特征, 表明相同来源的腐殖质在官能团和分子结构组成方面较为相似. 而 L-HA、L-FA 分别与 I-HA、L-FA、I-FA 的图谱特征差别较大, 表明填埋场渗滤液中的腐殖质与焚烧厂渗滤液中的腐殖质在官能团和分子结构组成方面有较大差别, 同时 L-HyI 与 I-HyI 图谱特征差别不大。

C-HA、L-HA、L-FA 在 1 637 ~ 1 644 cm^{-1} 区域有较强的芳环骨架 $\text{C}=\text{C}$ 伸展振动, 其中 C-HA、L-HA 在此区域的吸收强度大于 L-FA, 表明 L-HA 含有更多的芳环结构, 这与 SUVA_{254} 分析结果一致. 但 L-FA 在 1 700 ~ 1 720 cm^{-1} 区域有较强吸收, 且强于 L-HA,

表明 L-FA 中含有更多酸性基团. I-HA 和 I-FA 图谱相似, 均在 1 562 ~ 1 572 cm^{-1} 区域有很强烈且又明显的吸收峰, 这应该是仲酰胺的 $\text{N}-\text{H}$ 变形振动所引起的; 此外, 在 1 450 和 1 420 cm^{-1} 处也有强烈的吸收峰, 这可能是 I-HA 和 I-FA 中碳水化合物和脂肪族化合物中的 $-\text{CH}_2$ 基团的剪式变形振动及伯酰胺化合物中 $\text{N}-\text{H}$ 收缩振动吸收引起的. L-HyI 和 I-HyI 在 1 640 ~ 1 600 cm^{-1} 区域有强烈吸收, I-HyI 的吸收强度大于 L-HyI, 同时两者有机质中 N 元素含量很高, 这应该是伯酰胺的 $-\text{NH}_2$ 剪式振动吸收峰, 为酰胺特征峰 II. L-HyI 和 I-HyI 在 1 400 ~ 1 420 cm^{-1} 区域内均有很强烈的吸收峰, 这是由于 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收。

2.4 元素组成特征分析

测试了长生桥垃圾填埋场和同兴垃圾焚烧厂渗滤液中 HA、FA、HyI 和商业腐殖酸的 C、H、N、S 元素含量, 并计算了 H/C、N/C 原子个数比, 同时总结了渗滤液文献中腐殖质^[3]的 C、H、O、N、S 元素组成, 结果见表 3. 本试验中由于 O 元素未测, 则未将 C、H、O、N、S 元素含量折算至 5 种元素总和的相对百分含量, 而文献值的 C、H、O、N、S 元素均为折算后的相对值。

一般来讲, 腐殖质的主体是由羧基 ($-\text{COOH}$)、羟基 ($-\text{OH}$) 取代的芳香族结构, 烷烃、脂肪酸、碳水化合物和含氮化合物结合于芳香结构块上^[19]. 分析腐殖质中的 H/C、O/C、N/C 原子个数比, 有利于了解该有机物在结构和官能团方面的特征. 有机质中 H/C 原子个数比值越小, 意味着有机质的化学结构以芳香结构为主, 否则含有更多脂肪族的化合物^[20]; 而 O/C 原子个数比越大, 表示有机物中含有更多羧基、酚基官能团或者碳水化合物^[20-21]。

分析表 3 长生桥填埋场和同兴焚烧场渗滤液中 H/C 原子个数比, 可发现填埋场渗滤液 HA、FA 的 H/C 原子个数比值均小于焚烧厂, 表明填埋场中腐殖质的芳香化程度大于焚烧厂. 但渗滤液中腐殖质的 H/C 均比标准腐殖质要高很多, 表明即使填埋场渗滤液中的腐殖质, 其芳香化程度相对也不高. 本研究渗滤液中 HA 的 H/C 反而比 FA 比值高, 这与文献数据不一致. 渗滤液腐殖质中 N 元素含量远大于标准腐殖质, 则说明其苯环上结合了更多的含氮化合物。

本研究中 HyI 的 H/C 均比各种环境中腐殖质高很多, 说明其中含有更多的脂肪族化合物. 同时, 长生桥填埋场渗滤液中腐殖质和 HyI 的 N/C 均大于焚烧厂, 表明随着腐殖化的进程, 腐殖质中 N 元素含

表 3 渗滤液中各组分的元素质量分数和原子个数比

Table 3 Elemental composition and the atom ratios of all leachates isolations

样品	来源	元素质量分数/%				原子个数比			
		C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C
HA	商业 HA ¹⁾	53.95	3.55	—	2.27	0.39	0.79	—	0.11
	长生桥填埋场 ¹⁾	22.37	3.27	—	3.76	1.21	1.75	—	0.14
	同兴焚烧厂 ¹⁾	37.61	6.36	—	2.51	0.33	2.03	—	0.06
	文献数据 ²⁾	56.46	7.67	28.73	7.13	ND	1.63	0.38	0.11
FA	长生桥填埋场 ¹⁾	26.35	3.25	—	2.49	1.08	1.48	—	0.23
	同兴焚烧厂 ¹⁾	47.59	7.94	—	1.38	0.26	2.00	—	0.13
	文献数据 ²⁾	50.03	7.56	33.93	5.63	2.83	1.81	0.51	0.12
HyI	长生桥填埋场 ¹⁾	1.64	3.70	—	10.01	0.29	26.98	—	5.21
	同兴焚烧厂 ¹⁾	8.10	4.36	—	4.88	0.30	6.46	—	0.52

1) 所示元素质量分数为实测值,即该元素质量与总质量的百分比; 2) 所示元素质量分数为该元素质量分数与 C、H、O、N、S 5 种元素质量分数总和的百分比

量会增加. Chai 等^[22]研究填埋场内部的有机质时也得到相同的结论.

3 结论

(1)官能团滴定实验表明,渗滤液中总酸度和羧基官能团含量多少分别为 HyI > FA > HA 和 FA > HA > HyI, 填埋场渗滤液中的各组分均小于焚烧厂中的相应组分; 而酚基官能团的含量为 HyI > HA > FA, 但填埋场渗滤液中各分离组分大于焚烧厂中的相应组分.

(2)紫外-可见吸收光谱研究表明,渗滤液中 HA > FA > HyI, 且填埋场远大于焚烧厂中的相应组分; 腐殖质的腐殖化程度依次为: C-HA > L-HA > I-HA 和 L-FA > I-FA.

(3)红外光谱分析表明,表明相同来源的腐殖质在官能团和分子结构组成方面较为相似, L-HA 比 L-FA 含有更多芳环结构, L-FA 中含有更多酸性基团.

(4)元素分析表明,渗滤液腐殖质中 N 元素含量远高于标准腐殖质含量; 通过不同元素间的对比分析,表明填埋场渗滤液中腐殖质的芳香化程度大于焚烧厂, 小于商业腐殖酸, 且渗滤液腐殖质的苯环上结合了更多的含氮化合物.

参考文献:

[1] 楼紫阳, 欧远洋, 赵由才, 等. 老港填埋场新鲜渗滤液性质研究 [J]. 环境污染与防治, 2004, 1(26): 8-11.

[2] Pin J H, Jun F X, Li M S, *et al.* Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill [J]. Water Research, 2006, 40(7): 1465-1473.

[3] Ki H K, Hyun S S, Heekyung P. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications [J]. Water Research, 2002, 36(16): 4023-4032.

[4] Huan J F, Hung Y S, Hsin S Y, *et al.* Characteristics of landfill

leachates in central Taiwan [J]. Science of the Total Environment, 2006, 361: 25-37.

[5] 方芳, 刘国强, 郭劲松, 等. 三峡库区垃圾填埋场和焚烧厂渗滤液水质特征 [J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2008, 31(1): 77-82.

[6] Thurman E M, Malcolm R L. Preparative isolation of aquatic humic substances [J]. Environ Sci Technol, 1981, 15(4): 463-466.

[7] Christensen J B, Jensen D L, Grøn C, *et al.* Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater [J]. Water Research, 1998, 32(1): 125-135.

[8] 郭瑾, 马军. 松花江水中天然有机物的提取分离与特性表征 [J]. 环境科学, 2005, 26(5): 77-84.

[9] Stevenson P T. Humus chemistry: genesis, composition, reactions [M]. New York: Wiley, 1982.

[10] Mac C P, Rice J A. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances [M]. New York: Wiley, 1985. 527-559.

[11] Artinger R, Buckau G, Geyer S, *et al.* Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon [J]. Applied Geochemistry, 2000, 15(1): 97-116.

[12] Thurman E M. Humic substances in groundwater [M]. New York: John Wiley, 1985.

[13] Gron C, Wassenaar L, Krogh M. Origin and structures of groundwater humic substances from three Banish aquifers [J]. Environ Int, 1996, 22(5): 519-534.

[14] Aiken G, Thurman M D. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic microporous resins [J]. Org Geochem, 1992, 18(6): 567-573.

[15] Kuwatsuka S, Watanabe A, Itoh K. Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids, IHSS method and NAGOYA method [J]. Soil Sci Plant Nutr, 1992, 38(1): 23-30.

[16] Inbar Y, Chen Y, Hadar Y. Carbon-13C PMAS NMR and FTIR spectroscopic analysis of organic matter transformations during decomposition of solid wastes from wineries [J]. Soil Sci, 1991, 152(4): 272-282.

[17] 张宏忠, 方少明, 松全元, 等. 吸收光谱法在垃圾渗滤液膜处理技术中的应用研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(8):

- 1449-1453.
- [18] Koji N S, Solomon P H. 红外光谱分析 100 例[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 8-45.
- [19] 曾清如. 化学改性腐殖酸和沉积物对有机农药吸附特性研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2005.
- [20] Steelink C. Implications of elemental characteristics of humic substances[A]. In: Aiken G R, McKnight D M, Warshaw R L, (Eds). Humic substances in soil, sediment, and water [M]. New York: Wiley, 1985. 457-476.
- [21] Kim J L, Buckau G, Klenze R, *et al.* Characterization and complexation of humic acids [M]. Luxembourg: Nuclear Science and Technology, 1991.
- [22] Chai X L, Takayuki S, Guo Q, *et al.* Characterization of humic and fulvic acids extracted from landfill by elemental composition, ^{13}C CP/MAS NMR and TMAH-Py-GC/MS [J]. Waste Management, 2008, **28**: 896-903.