腐植酸在土壤中迁移的模拟实验研究

潘 博^{1,2}, 冯启言^{1,2}, 孟庆俊^{1,2}

(1.中国矿业大学 江苏省资源环境信息工程重点实验室, 江苏 徐州 221008; 2.中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏 徐州 221008)

摘 要: 浅层地下水中的腐植酸与人体健康密切相关, 腐植酸在土壤中的迁移影响土壤和地下水中腐植酸含量。采用土柱模拟实验, 研究了不同条件下腐植酸的迁移规律。结果表明, 腐植酸的出水浓度随时间逐渐升高, 最后趋于稳定; 同一时间段内, 初始浓度为 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的出水浓度比 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时高, 且早 24 h 达到稳定浓度; 淋滤液 pH 为 9 时的出水浓度比 pH 为 4 时高, 且早 16 h 达到稳定浓度; 粉质粘土柱对腐植酸的吸附和阻滞作用大于砂壤土柱, 出水浓度较低, 晚 32 h 达到稳定浓度; 土层厚为 5 cm 的土柱出水浓度高于 15 cm 土柱, 早 32 h 达到稳定浓度。分析认为, 土壤对腐植酸的吸附作用是出水浓度变化的主要原因, 腐植酸和土壤的理化性质是影响腐植酸在土壤中迁移的主要因素。

关键词: 腐植酸; 土壤; 迁移; 模拟实验

中图分类号: S153.6 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2011)03-0534-05

Simulated Experiment on Transport of Humic Acid in Soil

PAN Bo^{1,2}, FENG Qi-yan^{1,2}, MENG Qing-jun^{1,2}

(1.China University of Mining and Technology, Jiangsu Key Laboratory of Resources and Environmental Information Engineering, Xuzhou 221008, China; 2.School of Environmental Science and Spatial Informatics, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: Humic acid in groundwater is closely related to human health. The concentration of humic acid in soil and groundwater is affected by the transport of humic acid in soil. The transport of humic acid at different conditions was studied by soil column experiments. The results showed that the outlet concentration of humic acid increased over time, and finally reached stable; In the same time, when the initial concentration of humic acid solution was $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the outlet concentration was higher and reached steady concentration 24 h earlier than the one whose initial concentration was $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; When the pH value of leachate was 9, the outlet concentration was higher and reached steady concentration 16 h earlier than the one whose pH value was 4. The high clay content enhanced the adsorption and retard of humic acid in soils, the outlet concentration of silty clay column was lower and reaches steady concentration 16 h later than the sandy loam column; When the thickness of soil was 5 cm, the outlet concentration was higher and reached steady concentration 32 h earlier than the one whose thickness was 15 cm. It was concluded that the adsorption was the main reason of outlet concentration changing. The physicochemical property of humic acid and soil was the primary factor of humic acid transport in soil.

Keywords: humic; soil; transport; simulation experiments

腐植酸是动植物残体通过复杂的生物、化学作用形成的有机物, 占土壤和水圈生态体系总有机质的 50%~80%^[1]。腐植酸分子含有大量羧基、酚羟基和醌基等官能团, 在溶液中有胶体性质, 具有强烈的吸附与络合能力, 可与金属离子、氧化物、矿物质和包括有毒有害物质在内的有机物发生相互作用, 从而改变这些物质的环境化学行为^[2]。此外, 人体某些疾病与水土

中腐植酸的含量有一定的关系。环境中高腐植酸、低硒是大骨节病区生态环境的主要生物地球化学特征之一^[3]。荷兰学者研究表明, 癌症死亡率高的也与土壤及水中腐植酸含量较高有关。日本学者研究表明, 因脑溢血引起死亡率高的村庄, 其土壤中的钙、镁含量低, 硫酸盐和腐殖质含量较高^[4]。近年一些研究者发现腐植酸是形成卤化物的主要前驱物质, 腐植酸本身无致突变性, 但腐植酸氯化消毒后能形成致突变物, 引起饮水安全问题^[5-6]。

目前国内外对腐植酸基本性质的研究主要集中于化学组成、化学结构、光谱特性、胶体性质等方面^[7-9]; 在腐植酸的环境效应研究方面主要集中于对

收稿日期: 2010-09-14

基金项目: 中国矿业大学青年基金项目《土壤及浅层地下水中腐植酸和硝酸盐迁移转化机理》(2007A032)

作者简介: 潘 博 (1985—), 女, 河南鹤壁人, 在读硕士研究生, 研究方向为环境科学。E-mail: panbo1226@126.com

环境中重金属和有机污染物吸附效应与迁移转化的影响^[8, 10-11]、对金属有效态的影响、对植物生长的影响^[12],以及水中腐植酸的去除方法^[13]等。但是,对环境中腐植酸的迁移转化过程与机理研究较少,腐植酸在土壤中的迁移转化影响着地下水中腐植酸的含量和地下水水质。本文研究了渍水条件下,不同进水浓度、pH、土壤质地和土层厚度对腐植酸在土壤中迁移的影响,探讨腐植酸的环境效应。

1 材料与方方法

1.1 实验材料

供试土壤选取了江苏省徐州市泉山区郊外农田土,该农田常年种植玉米。取样时,刮去表面0~5 cm浮土,采集5~20 cm深土壤,拣去植物残体等,样品自然风干后研磨过40目筛,装袋储藏备用。供试土壤质地为粉质粘土,基本性质见表1。本实验用腐植酸购自深圳中海化贸易有限公司,腐植酸含量99%,灼烧残渣0.5%,氯化物0.05%,硫酸盐0.05%,淋滤液采用腐植酸和去离子水配制,将1.0 g腐植酸溶于1 000 mL容量瓶配制1 000 mg·L⁻¹腐植酸储备液,放入冰箱保存。

1.2 实验装置

实验装置为有机玻璃柱,内径10 cm,长100 cm,土柱上下有进出水孔,下部距出水口3 cm处有多孔板隔断,形成一个出水缓冲区。土柱上下装填粗细砂和砾石作为布水层和承托层,中间为实验土层。

1.3 实验方法

1.3.1 腐植酸迁移实验方法

本文采用土柱淋滤实验研究不同条件下腐植酸的迁移规律。土柱分层填装后,用去离子水淋洗,至出水检测不出腐植酸为止。设置不同条件(表2),用腐植酸溶液从上进水淋滤土层,定时从土柱下端出水孔取样,测定出水腐植酸浓度,并计算相对浓度 C/C_0 (即出水与进水腐植酸浓度的比值),研究不同条件下腐植酸的迁移规律。

1.3.2 测试方法

土壤pH采用酸度计测定^[14],有机质采用重铬酸

表2 实验条件设置

Table 2 Experiment condition

土柱号	高度/cm	容重/g·mL ⁻¹	pH	淋滤液浓度/mg·L ⁻¹	土壤质地
柱1	15.0	1.06	6.0	15.0	粉质粘土
柱2	5.0	1.08	6.0	15.0	粉质粘土
柱3	15.0	0.91	6.0	15.0	砂壤土
柱4	5.0	1.08	4.0	15.0	粉质粘土
柱5	5.0	1.03	9.0	15.0	粉质粘土
柱6	5.0	1.08	9.0	10.0	粉质粘土

钾稀释热法^[15],阳离子交换量采用氯化钡法,水中腐植酸浓度采用日立U-2800型紫外分光光度计在UV254处测量其吸光度^[16-17]。

2 结果与讨论

腐植酸在土壤中的迁移与自身的结构性质、土壤的理化性质有关,受腐植酸溶液浓度、pH值及迁移距离的影响。另外,土壤对腐植酸还有较强的吸附作用。这些因素对腐植酸迁移的影响体现在迁移曲线形状的变化上。

2.1 淋滤时间对腐植酸迁移的影响

采用15 mg·L⁻¹的腐植酸溶液淋滤柱2(条件见表2),定时取样测定出水腐植酸浓度,研究淋滤时间对腐植酸迁移的影响。实验结果见图1。

从图1可以看出,0~90 h内,腐植酸浓度增大较快,90 h后增速开始减缓,116 h后出水浓度逐渐趋于稳定,180 h后出水浓度基本稳定在6.4 mg·L⁻¹左右,但仍然低于进水浓度。这是由于腐植酸是有机胶体,

图1 淋滤时间对腐植酸在土壤中迁移的影响

Figure 1 Effects of time on humic acid transport in soil

表1 供试土壤基本性质

Table 1 Basic properties of test soils

名称	pH值	温度/°C	CEC值/cmol·kg ⁻¹	土壤质地	有机质含量/g·kg ⁻¹
农田土	6.05	28.3	33.52	粉质粘土	1.12
配制土样(土:沙=1:1)	6.52	28.6	23.03	砂壤土	0.46

注:CEC为阳离子交换量。

具有巨大的表面积,容易与土壤颗粒发生吸附^[18],其在土壤中的迁移受土壤吸附作用的影响。腐植酸还可以通过阴离子交换、配位体交换和氢键等方式吸附在土壤矿物上^[19],形成有机无机复合物。此外,李爱民等研究表明^[20],腐植酸浓度高时其疏水性作用对吸附行为也有一定的影响,使腐植酸之间的相互作用增强,导致吸附态腐植酸的羧基与溶液中腐植酸的羧基或醇羟基脱水、聚合而形成多分子吸附。

本实验中腐植酸在供试土壤中的吸附行为随时间可以分两个阶段。第一阶段是腐植酸出水浓度迅速上升阶段,由于土柱中土壤颗粒表面所吸附的物质相对较少,此时到达土壤表面的腐植酸分子能够迅速和土壤形成吸附,导致腐植酸淋出液的浓度相对较低,随着时间的增加,土壤颗粒上吸附量逐渐增大,使得出水腐植酸含量迅速上升。这个阶段腐植酸分子在供试土壤表面的吸附过程主要受到其从溶液中向土壤表面的扩散过程控制。第二阶段是腐植酸出水浓度基本稳定阶段,随着土壤对腐植酸吸附进行到一定时期,大量腐植酸分子吸附在土壤表面,土壤的吸附点位减少,土壤颗粒附近腐植酸之间的静电斥力增大,这就使吸附变得困难,随着土壤吸附量的增大,其吸附能力开始变弱,对腐植酸分子的吸附速度逐渐减慢,直至淋出液浓度趋于稳定,土壤达到表观吸附平衡。

在第二阶段出水浓度峰值没有达到进水浓度,主要是由腐植酸胶体性质和土壤物理性的阻滞作用影响所致^[18]。由于腐植酸胶体吸水膨胀和吸附聚沉^[18]作用,使土壤孔隙减小、透水性变差,较大的腐植酸分子难以通过,长时间后会形成沉淀,受到土壤拦截,不能透过土层。

2.2 初始浓度对腐植酸迁移的影响

图2为不同初始浓度对腐植酸迁移的影响结果。实验采用 $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的腐植酸溶液分别淋滤柱5和柱6(条件见表2)。

从图2可以看出,初始浓度对腐植酸的迁移有明显影响。柱5的迁移曲线高于柱6,且较早达到稳定浓度。柱5在76h后出水浓度趋于稳定,此时浓度为 $6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。柱6在100h后出水浓度趋于稳定,此时浓度为 $3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

实验结果说明,增大腐植酸浓度可以促进土壤颗粒对腐植酸分子的吸附。这是由于高浓度淋滤液使土壤溶液浓度梯度增大,对流引起的传质通量和扩散通量增加^[21],溶质迁移速度加快;同时,高浓度的腐植酸溶液自身分子电性排斥作用大,更易于吸附于土壤颗

图2 初始浓度对腐植酸迁移的影响
Figure 2 Effects of initial concentrations on humic acid transport

粒表面,使土壤中的吸附点位迅速饱和,其流出液的相对浓度增加较快,稳定浓度较高。低浓度的腐植酸溶液则迁移速度较慢,难以满足土壤的吸附潜势,进入土壤中的绝大部分腐植酸分子都被土壤吸附,出水浓度偏低。

2.3 溶液 pH 对腐植酸迁移的影响

pH值的改变会使腐植酸和土壤的理化性质发生改变,从而影响腐植酸的迁移。用pH为4和9的腐植酸溶液分别淋滤柱4和柱5(条件见表2),研究不同pH对腐植酸迁移的影响,实验结果见图3。

由图3可见,pH对腐植酸在土壤中的迁移有很大影响,柱5的出水相对浓度曲线明显高于柱4,且变化较快。柱5和柱4分别在116h和132h时出水浓度趋于稳定,此时出水浓度分别为 $6.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明碱性条件更有利于腐植酸在土壤中的迁移。这与腐植酸和土壤成分的电化学性质有关。腐植酸在pH小于1.6时带正电,大于1.6时带负电,且负电势随着pH的升高而增大^[22]。本实验中,带负电的土壤颗粒在溶液pH=4时的吸附能力高于pH=9时。此外,pH值较低时腐植酸分子中的羟基质子化,正电荷增加,分子间的静电排斥作用减弱,易于团聚,

图3 进水 pH 对腐植酸迁移的影响
Figure 3 Effects of pH on humic acid transport

有利于腐植酸分子在土壤颗粒上吸附^[23-24]；另一方面，过低的 pH 会使腐植酸形成沉淀，堵塞土壤孔隙，减少穿过土层的腐植酸分子量，造成出水浓度较低。随着 pH 的升高，由于去质子化作用，土壤颗粒和腐植酸分子的负电性增强^[22,25]，静电排斥增大了吸附的难度，且原来吸附在土壤颗粒表面的腐植酸会部分解吸到溶液中，使腐植酸吸附量减少，造成出水浓度较高。

2.4 土质对腐植酸迁移的影响

柱 1 填装粉质粘土，柱 3 填装砂壤土，用同一浓度的腐植酸溶液淋滤柱 1 和柱 3，研究不同土质对腐植酸迁移的影响，实验结果见图 4。土质对腐植酸的迁移有较大影响，柱 1 和柱 3 分别在 148 h 和 116 h 后出水浓度趋于稳定，此时浓度为 $6.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $7.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。整个迁移过程砂壤土柱的迁移曲线高于粉质粘土柱，且浓度变化较快，说明粉质粘土对腐植酸有更好的吸附效果。

粉质粘土粘粒含量高，比表面积大，其晶格表面氧原子与水分子的羟基结合点位多^[26]，具有较强的吸附能力和保水能力；同时，由于粘粒内孔隙小，膨胀性大，透水性较差，使水分迁移受到较大阻力，腐植酸溶液流出土体需要更长的时间。另外，粉质粘土的阳离子交换量和有机质含量较高，也有助于吸附更多的腐植酸分子。粘粒含量较低的砂壤土，其晶格表面上氧原子与水羟基结合的点位少，容易被水分饱和，自由水含量高；又因为其土质疏松，水分迁移受到相对较小的阻力，使腐植酸分子的扩散速率增大，更容易向下迁移。稳定浓度的差异，进一步反映出粉质粘土吸附和滞留了更多的腐植酸分子，不利于腐植酸的向下迁移。

2.5 土层厚度对腐植酸迁移的影响

采用土层厚度分别为 15、5 cm 的柱 1 和柱 2 进行淋滤实验，研究不同土层厚度对腐植酸迁移的影

图 4 土壤质地对腐植酸迁移的影响
Figure 4 Effects of soil types on humic acid transport

图 5 土层厚度对腐植酸迁移的影响
Figure 5 Effects of soil thickness on humic acid transport

响，实验结果如图 5。土层厚度对腐植酸的迁移有一定影响，柱 2 在 116 h、柱 1 在 148 h 后，出水浓度开始稳定，且柱 2 的出水相对浓度曲线高于柱 1，但二者浓度变化曲线形状类似，在最终的稳定状态时，浓度差别不大，在 $6.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。随着土层变厚，腐植酸溶液在土壤中的迁移距离增大，被土壤颗粒吸附、拦截的腐植酸分子增多，所以同一时刻，较厚土层的腐植酸出水浓度低于薄土层出水浓度，且较晚达到吸附平衡。但由于腐植酸迁移的土壤环境相同，经过长时间的持续淋滤，最终土柱达到吸附平衡，使出水达到相近的稳定浓度。

3 结论

土壤的吸附作用是腐植酸在土壤中迁移的主要控制因素，腐植酸的迁移曲线表明，长时间的淋滤会使土壤中的腐植酸不断积累，并向下迁移，影响土壤和地下水中的腐植酸含量。

不同条件下腐植酸的迁移表现出一定的规律性：初始浓度越高，出水越早达到稳定浓度，且稳定浓度越高，使土壤中积累的腐植酸量和向下迁移的量增大；淋滤液 pH=9 时比 pH=4 时的出水更早达到稳定浓度，说明高 pH 有利于腐植酸向下迁移，而低 pH 使腐植酸大量积累在土壤中；粉质粘土柱相对于砂壤土柱需要更长的时间趋于稳定，说明土壤粘粒含量高时，吸附的腐植酸量较大，向下迁移量较小；土层厚 5 cm 的土柱出水相对浓度曲线高于 15 cm 土柱，较早达到稳定，但二者稳定浓度近似，说明随着迁移距离增大，土壤中的腐植酸含量逐渐减少，但持续输入淋滤液，腐植酸会不断向下迁移，影响地下水水质。

参考文献：

- [1] Hideko Kishi, Naoki Kogure, Yoshikazu Hashimoto. Contribution of soil constituents in adsorption coefficient of aromatic compounds, halogenat-

- ed alicyclic and aromatic compounds to soil [J]. *Chemosphere*, 1990, 21 (7) : 867-876.
- [2] 朱燕, 代静玉. 腐殖物质对有机污染物的吸附行为及环境学意义[J]. 土壤通报, 2006, 37 (6) : 1224-1229.
ZHU Yan, DAI Jing-yu. Research progress in the structure characterization of humus and its environmental meaning[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2006, 37 (6) : 1224-1229.
- [3] 王金达, 刘景双, 于君宝, 等. 我国大骨节病区环境中腐植酸及其衍生物研究[J]. 中国地方病防治杂志, 2001, 16 (3) : 154-156.
WANG Jin-da, LIU Jing-shuang, YU Jun-bao, et al. Study on humic and its derivative in Kaschin-Beck disease area of China[J]. *Chinese Journal of Control of Endemic Diseases*, 2001, 16 (3) : 154-156.
- [4] 林年丰, 李昌静, 等. 环境水文地质学[M]. 北京: 地质出版社, 1990.
LIN Nian-feng, LI Chang-jing et al. *Environmental hydrogeology*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1990.
- [5] 沈小星, 方士, 王薇, 等. 饮用水消毒副产物的危害及控制工艺[J]. 水资源保护, 2005, 21 (4) : 30-33.
SHEN Xiao-xing, FANG Shi, WANG Wei, et al. Harmfulness and treatment of disinfection by-products in drinking water[J]. *Water Resources Protection*, 2005, 21 (4) : 30-33.
- [6] Philip C S. Control of disinfection by-product in drinking water[J]. *Water Environment Research*, 1998, 70 (4) : 727-734.
- [7] 贺婧, 颜丽, 杨凯, 等. 不同来源腐植酸的组成和性质的研究[J]. 土壤通报, 2003, 34 (4) : 343-345.
HE Jing, YAN Li, YANG Kai, et al. Study on component and character of humic acids from different sources[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2003, 34 (4) : 343-345.
- [8] 董秉直, 曹达文, 范瑾初, 等. 黄浦江水源的溶解性有机物分子量分布变化的特点[J]. 环境科学学报, 2001, 21 (5) : 553-556.
DONG Bing-zhi, CAO Da-wen, FAN Jin-chu, et al. Characteristics of changes in distribution of molecular weight of dissolved organics in Huangpu River water source[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2001, 21 (5) : 553-556.
- [9] 姚爱军, 青长乐, 牟树森. 腐植酸对汞的络合稳定特性及其环境学意义[J]. 中国生态农业学报, 2006, 14 (3) : 138-140.
YAO Ai-jun, QING Chang-le, MU Shu-sen. Complex stability characteristics of humic with Hg and its environmental significance [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2006, 14 (3) : 138-140.
- [10] 卢静, 朱琨, 赵艳锋, 等. 腐植酸在去除水体和土壤中有有机污染物的作用[J]. 环境科学与管理, 2006, 31 (8) : 151-154.
LU Jing, ZHU Kun, ZHAO Yan-feng, et al. Effects of humic substances for removing organic pollutants from water and soil[J]. *Environmental Science and Management*, 2006, 31 (8) : 151-154.
- [11] 刘慧, 袁宏伟, 朱方伟, 等. 灌溉方式及腐植酸用量对温室内土壤Cd迁移的影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29 (7) : 1310-1314.
LIU Hui, YUAN Hong-wei, ZHU Fang-wei, et al. Effect of irrigation methods and humic acid supply on soil Cd translocation in greenhouse [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2010, 29 (7) : 1310-1314.
- [12] 何海军, 瞿文川, 钱君龙, 等. 湖泊沉积物中腐植酸的紫外-可见分光光度法测定[J]. 分析测试技术与仪器, 1996, 2 (1) : 14-18.
HE Hai-jun, QU Wen-chuan, QIAN Jun-long, et al. Determination of humic acid in lake sediment by UV-VIS absorbance spectrophotometer [J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 1996, 2 (1) : 14-18.
- [13] 刘杰, 王毅力, 杜白雨, 等. JMS-CCDAF-NF 工艺去除水中腐植酸的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29 (8) : 70-73.
LIU Jie, WANG Yi-li, DU Bai-yu, et al. Removing humic acid in water by integrated process of JMS-CCDAF-NF[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 29 (8) : 70-73.
- [14] 中华人民共和国农业部. NY/T1121. 2-2006《中华人民共和国农业行业标准》[S]. 北京: 中国农业出版社, 2006.
Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. NY/T1121. 2-2006. 《Agricultural Industry Standard of the People's Republic of China》[S]. Beijing: China Agricultural Press, 2006.
- [15] 孙鸿烈, 刘光崧. 土壤理化分析与剖面描述[J]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
SUN Hong-lie, LIU Guang-song. Analysis of soil physico-chemical properties and descriptions on typical profiles[J]. Beijing: China Standard Press, 1996.
- [16] 蒋绍阶, 刘宗源. UV₂₅₄ 作为水处理中有机物控制指标的意义[J]. 重庆建筑大学学报, 2002, 4, 24 (2) : 61-65.
JIANG Shao-jie, LIU Zong-yuan. The meaning of UV₂₅₄ as an organic matter monitoring parameter in water supply & wastewater treatment[J]. *Journal of Chongqing Jianzhu University*, 2002, 24 (2) : 61-65.
- [17] 董秉直, 夏丽华, 高乃云. 天然沸石去除腐植酸和氨氮的研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 17 (2) : 94-96.
DONG Bing-zhi, XIA Li-hua, GAO Nai-yun. Study on removal of humic acid and ammonia-nitrogen by natural zeolite[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2005, 17 (2) : 94-96.
- [18] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
CHEN Huai-man. *Environmental soil science*[M]. Beijing: Science Press, 2005.
- [19] Greenland D J. Interactions between humic and fulvic acids and clays[J]. *Soil Sci*, 1970, 111 (1) : 34-41.
- [20] 李爱民, 朱燕, 代静玉. 胡敏酸在高岭土上的吸附行为[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24 (2) : 145-150.
LI Ai-min, ZHU Yan, DAI Jing-yu. The adsorption behavior of humic acid on kaolin[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2005, 24 (2) : 145-150.
- [21] 李韵珠, 李保国. 土壤溶质运移[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
LI Yun-zhu, LI Bao-guo. *Solute transport in soil*[M]. Beijing: Science Press, 1998.
- [22] Zhang X, Bai R B. Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2003, 264: 30-38.
- [23] Wang Y, Combe C, Clark M M. The effects of pH and calcium on the diffusion coefficient of humic acid[J]. *J Membr Sci*, 2001, 183: 49-60.
- [24] Ghosh K, Schnitzer M. Macromolecular structures of humic substances [J]. *Soil Sci*, 1980, 129: 266-276.
- [25] 廖平凡, 吴平霄, 吴伟民, 等. 粘土矿物对胡敏酸的吸附行为研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2009, 7, 28 (3) : 272-277.
LIAO Ping-fan, WU Ping-xiao, WU Wei-min, et al. Study of the sorption of humic acids on the clays[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2009, 7, 28 (3) : 272-277.
- [26] 魏孝荣, 邵明安. 胡敏酸在土壤中的迁移[J]. 中国环境科学, 2007, 27 (3) : 336-340.
WEI Xiao-rong, SHAO Ming-an. The transport of humic acid in soils [J]. *China Environmental Science*, 2007, 27 (3) : 336-340.