

土壤中溶解性有机质分组组分的结构特征研究*

代静玉 秦淑平 周江敏

(南京农业大学资源与环境学院, 南京 210095)

摘要 以 Leenheer 的分组方法为基础, 用 XAD-8 树脂将黄泥土中水溶性有机质(DOM)按极性和电荷特性分为结构较为均一的不同组分, 并采用元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ 以及 $\text{CP/MAS}^{13}\text{C-NMR}$ 研究各组分的性质。初步认为: 三种不同利用方式下(桑园、水田、水杉)黄泥土中的 DOM 组成中疏水碱性组分(HOB)含量很少, 疏水中性组分(HON)相对含量为 7%~15%, 亲水性组分(HIM)是土壤 DOM 中最大组成部分, 约占 35%。元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ 以及 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析结果表明: DOM 各组分结构特征差异显著。HON 以含有大量的长链烷烃为主要结构特征, 并含有较多氨基酸、多肽类物质; 疏水酸性组分(HOA)的结构特征相似于土壤 FA, 含有大量羧基, 但与 FA 相比芳香族物质减少, 碳水化合物增多; 酸不溶组分(AIM)以多酚类、腐殖质结合的碳水化合物为主要组成物质; HIM 中则含有大量碳水化合物。

关键词 核磁共振; XAD-8 树脂; 分组; 结构特性

中图分类号 S153.6⁺21 文献标识码 A

水溶性有机质(Dissolved organic matter, DOM), 是指存在于土壤溶液、水体中的结构不同、分子量各异、数量变化不定的一类复杂的混合物。其与腐殖酸类似, 也只有操作上的定义, 即可以通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔径滤膜的大小和结构不同的连续统一体^[1]。最新研究表明, DOM 是陆地生态系统和水生生态系统中的一种重要的、很活跃的的化学组分。它既能影响环境的酸碱特性, 也影响营养物质的有效性、污染物质的毒性及其迁移特性^[2], 对土壤中碳、氮、磷的生物地质化学循环以及对成土过程都有重要作用^[3]。它也是微生物生长和生物分解过程中的重要能量来源, 控制着土壤中的微生物区系^[4]。所以, 对 DOM 的组成、结构特征的研究是土壤学、环境学和生态学领域所关注的焦点和前沿课题之一。水溶性有机质(DOM)是一种复杂的有机物的混合体, 应该按照一定性状将其分组。结构、性质的相对单一的物质分组, 可以减小混合物的复杂性。因此, 分组是研究多分子混合物较常采用的方法。水溶性有机质(DOM)的分组方法很多, 可以按分子量大小、亲-疏水性、酸-碱性等来分组。Leenheer 等^[5]按化合物的极性和电荷特性, 于 1976 年率先用 XAD 树脂和阴阳离子交换树脂, 将水中的 DOM 分离为 6 个组分: 亲

水酸性、碱性、中性与疏水酸性、碱性、中性。随后, 很多研究者在 Leenheer 分组方法基础上根据个人研究需要稍作改进, 分组研究堆肥 DOM^[6]、河水 DOM^[7]等的组成特征。但涉及农业土壤 DOM 的分组与结构特征的分析还鲜有报道。本研究对同一种土壤黄泥土在不同利用方式下的水溶性有机质按极性和电荷特性进行了分组, 并对不同组分的结构特征进行测定, 为阐明水溶性有机质的性质和了解其化学行为提供进一步的理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品制备

土壤样品为采自江苏省吴江市的黄泥土。当地属亚热带季风气候区, 年降雨量约 1 100 mm。土地利用方式分别为桑园、水杉林及水稻-油菜轮作(简称水田), 其中桑树林与水杉林 10 年前由水稻-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), 弃除未分解的枯枝落叶。然后, 一部分新鲜土样用塑料袋密封置于 4 °C 避光保存待测水溶性有机质(DOM)。另一部分风干、过筛作其他理化性状测定。

* 国家自然科学基金项目(20177009)资助

作者简介: 代静玉(1965~), 男, 汉族, 副教授, 主要研究方向为土壤化学、环境化学。E-mail: daijingyu@263.net

收稿日期: 2003-09-04; 收到修改稿日期: 2004-02-15

1.2 土壤理化性状分析

土壤 pH 用玻璃电极测定(水土质量比为 5:1, 仪器型号:上海雷磁 ZD-2 自动电位滴定仪), 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^[8], TOC 仪(TOC-5 000 A, 岛津)测定, 总氮采用开氏定氮法测定, 颗粒组成采用国际制分级, 吸管法测定。供试土样的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic properties of the soils studied

供试土壤 Soil sample	pH (H ₂ O)	TOC ^① (g kg ⁻¹)	DOC ^② (mg kg ⁻¹)	总氮 TN (g kg ⁻¹)	颗粒组成 Mechanical composition (%)		
					砂粒 Sand 20~200 μm	粉砂粒 Silt 2~20 μm	粘粒 Clay < 2 μm
桑园土 Sangyuan	5.5	24.4	32.4	1.29	19.3	42.1	30.5
水杉土 Shuishan	5.6	23.6	18.0	1.18	24.6	31.5	38.1
水田土 Paddy soil	5.9	21.8	12.0	0.88	27.7	38.9	24.8

①TOC: 土壤总有机碳含量 Total organic carbon; ②DOC: 土壤水溶性有机碳 Dissolved organic carbon

1.4 DOM 的分组

XAD-8 树脂在 0.1 mol L⁻¹ NaOH 中浸泡 24 h, 用丙酮和己烷抽提 24 h 以除去有机物, 接着浸泡于甲醇中装柱, 用甲醇洗去柱中的丙酮和己烷, 最后用超纯水洗净甲醇直至出水 DOC 小于 1 mg L⁻¹。具体分组方法见图 1。步骤如下: (1) 提取的 DOM 样品以 1 ml min⁻¹ 的流速过 XAD-8 树脂柱后, 用 1~2

1.3 DOM、富里酸(FA)、胡敏酸(HA)样品的制备

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 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。富里酸(FA)和胡敏酸(HA)样品的分离与制备采用国际腐殖酸协会(International Humic Substance Society, IHSS)的制备方法。

倍树脂柱体积的超纯水洗净, 收集通过树脂柱的部分即为非吸附成分(DOM ①)。(2) 用 0.25 倍树脂柱的 0.1 mol L⁻¹ HCl 反洗, 接着用 1.5 倍柱体积的 0.01 mol L⁻¹ HCl 反洗, 收集反洗液, 定容, 测 TOC(疏水性组分 Hydrophobic bases, HOB)。(3) 将 DOM ①(见图 1)用 6 mol L⁻¹ HCl 调 pH 至 2, 离心, 将沉淀物用 0.1 mol L⁻¹ NaOH 溶解, 定容, 测 DOC(酸不溶性

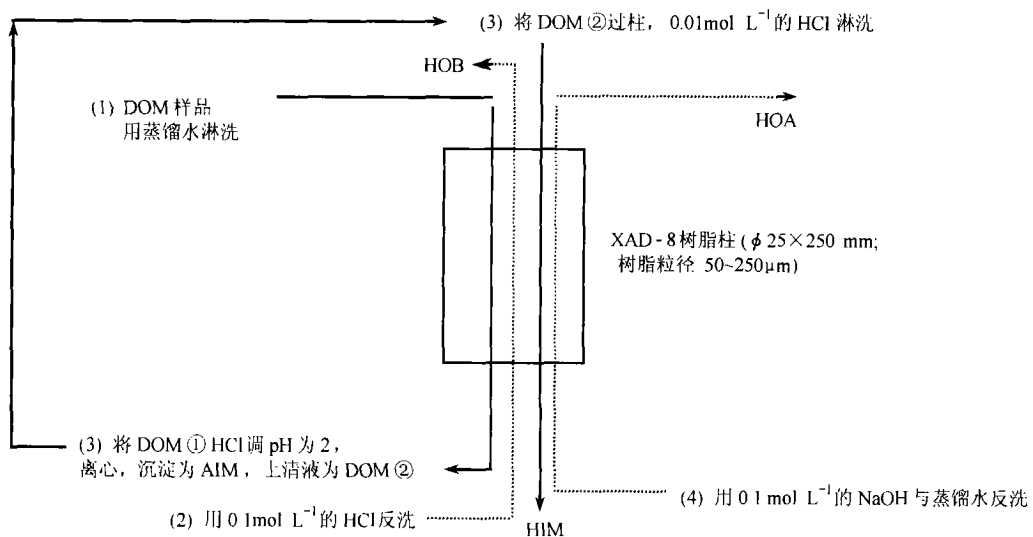


图 1 淋滤液 DOM 分组流程图

Fig 1 Flowchart of fractionation of DOM in leadate

组分 Acid-insoluble matter, AIM); 将上清液部分(DOM) ②过 XAD-8 柱, 接着用 1 倍柱体积 0.01 mol L^{-1} HCl 淋洗, 非吸附成分即为亲水性组分(Hydrophilic matter, HIM)。(4) 用 0.25 倍柱体积、 0.1 mol L^{-1} NaOH 反洗柱子, 接着用 1.5 倍柱体积超纯水洗, 收集反洗液, 定容测 TOC(疏水酸性组分 Hydrophobic acids, HOA)。(5) 将 XAD-8 柱用泵抽干、倒出, 室温风干 15 h, 用无水甲醇在索氏抽提器中洗净, 溶于甲醇中的有机物为疏水中性组分(Hydrophobic neutrals, HON)。最后用旋转蒸发器将甲醇去除, 溶于超纯水中定容测 TOC。

1.5 分析测定

将 DOM 及其各分组组分电渗析去离子, 40°C 旋转蒸发浓缩, 真空干燥供分析测定用。

元素测定: 用 Foss Heraeus CHN-O-Rapid 型元素分析仪进行。在 750°C 温度下灰化 4 h, 称重确定灰分含量。氧的含量由总重量减去灰分、碳、氢、氮的重量, 计算各元素的相对含量。

$^1\text{H-NMR}$ 的测定: 将 30 mg DOM 溶于 0.5 ml $\text{DMSO-}d_6$ 中, 超声波溶解, 在干燥环境下将溶解液小心吸入 5 ml 样品管中盖严。在 Bruker DRX500 仪器上进行核磁共振测定, 测定条件 ^1H 的共振频率为 79.452 MHz, 取样时间 2 s, 脉冲间隔 4 s, 90° 脉冲下测定。

CP/MAS $^{13}\text{C-NMR}$ 的测定: 采用 Bruker MSL300 型核磁共振仪对样品进行固态魔角旋转测定。观察频率为 75.47 MHz, 谱宽 50 kHz, 400 数据点, 累加 18 000 次。

2 结果与讨论

2.1 土壤 DOM 的组成

由图 2 可以看出, 不同利用方式下黄泥土 DOM 的组成中 HOB 的含量均很少, 桑园、水杉和水田 HOB 的含量分别为 0.73%、0.92% 和 3.83%。David 等^[9] 研究火山灰土有机碳的组成中发现 HOB 的含量极少, 几乎可以忽略。Cook 与 Allan^[6] 也认为天然水域与土壤中 HOB 组分数量上没有意义, 因而他们没有分离 HOB 组分。本研究也发现 HOB 的含量要低于其他几个组分, 因此不再对其作进一步考察。HON 大约为 10% 左右(桑园 10.34%、水杉 14.83% 和水田 7.01%), 与 Cook 等^[6]、Zech 等^[10] 的研究结果一致。以往的分组方法把 AIM 归纳到 HOA 中, Zech 等^[10] 和 Qualls 等^[11] 研究森林土壤 DOM 组成时发现 HOA 占 50% ~ 55%; Nambu 等^[12] 也发现 HOA 是森林土壤 DOM 的最大组分, 占总 DOC 的 52% ~ 71%; 本研究三种不同利用方式下黄泥土 DOM 中 HOA 与 AIM 之和分别为 53.35% (桑园)、49.76% (水杉) 和 52.46% (水田), 与上述研究结果一致。由图 2 可见, HIM 是土壤 DOM 中最大的组成部分, 三种土壤 DOM 中均为 35% 以上。桑园、水杉与水田三种土壤 DOM 的疏水性组分(HOB、HOA、AIM、HON 之和) 与亲水性组分(HIM) 的比值分别为 1.82、1.64 和 1.52。即, 由于土壤的利用方式不同, DOM 中的亲-疏水性成分的含量可能发生了一定的变化。

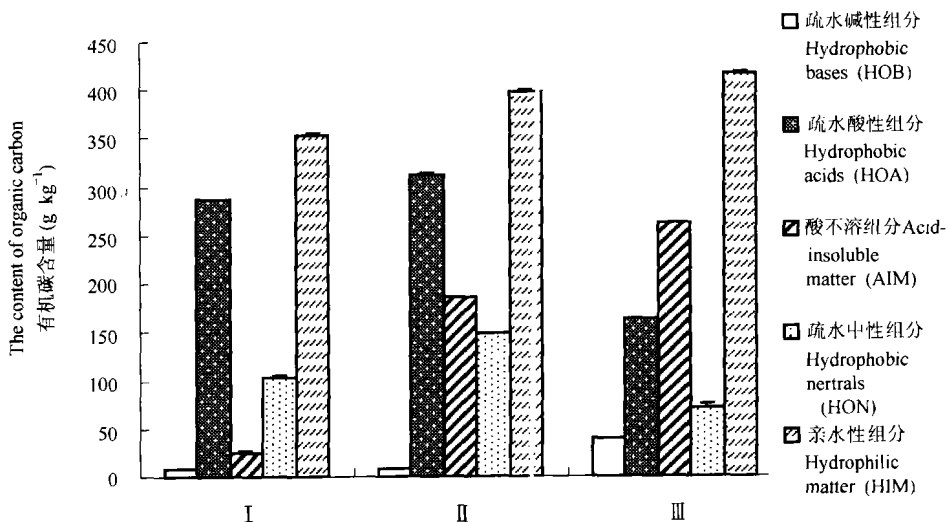


图 2 三种土壤(I. 桑园土壤; II. 水杉土壤; III. 水稻-油菜轮作土壤) DOM 的组成

Fig. 2 Composition of DOM in three soils (I. Soil under *Pteridium aquilinum*; II. Soil under *Metasquoia glyptostroboides*; III. Soil under rice and rape)

2.2 各组分的结构特征

2.2.1 元素组成 三种不同利用方式土壤中, 桑园土中提取的 DOC 量相对较高, 为了缩减分组、浓缩程序等操作方便, 本研究以桑园土壤 DOM 为例进一步研究 DOM 各分组成分的结构特征。表 2 列出了各分组成分元素组成, 并与总 DOM、FA 和 HA 进行比较。由表 2 可见, 各组分的元素组成有很大差异。HIM 中 H/C、O/C 最高, 表明其组成中碳氢饱和度高, 碳水化合物、羧基类物质^[13] 较多。HON 的 H/C、O/C 最低, 在 van Krevelen^[14] 的 H/C—O/C 图中, 位于脂肪类物质附近, 表明 HON 具有类似于脂肪类物质的结构特征。但 HON 的 N/C 却最高, 且高于总 DOM, 由此可见, DOM 的 HON 组分中可能有

富含氮的物质存在。

目前关于 DOM 分组及各组分性质的研究主要针对地下水中 DOM。据文献报道^[13], 地下水 DOM 中 HOA 组分 H/C 为 0.86~1.40、O/C 为 0.40~0.93, AIM 组分 H/C 为 0.70~1.70、O/C 为 0.35~0.60。本研究 HOA 与 AIM 的 O/C 比值与文献报道相似, 而 H/C 则比文献报道值高, 表明土壤 DOM 的 HOA、AIM 组分比地下水含有更多脂肪族物质。HIM、HON 的元素组成目前尚未见文献报道。表 2 还反映出 DOM 及其各分组成分的 H/C 都明显大于 FA、HA, 可见 DOM 及其各分组成分中碳上的氢饱和度高于腐殖酸, 即相对不饱和双键少于物质含量相对较少。

表 2 DOM 各组分以及 FA 和 HA 的元素组成

Table 2 Elemental composition of FA, HA, DOM and its fractions

有机组分 Organic fractions	元素组成 Elemental composition (%)				原子比 Atomic ratio		
	C	H	O ^{b)}	N	H/C	O/C	N/C
AIM	56.6	11.3	27.2	4.86	2.39	0.36	0.07
HIM	45.3	9.72	42.1	2.89	2.58	0.70	0.06
HOA	58.3	8.83	29.3	3.57	1.82	0.38	0.05
HON	66.8	10.6	17.1	5.49	1.91	0.19	0.07
DOM	42.4	8.17	46.5	2.94	2.31	0.82	0.06
FA	46.8	5.50	42.8	4.88	1.41	0.69	0.09
HA	55.6	5.92	32.8	5.70	1.28	0.44	0.09

1) 氧的含量由总重量减去灰分、碳、氢、氮的重量计算所得 The content of oxygen was calculated by subtracting the content of ash, carbon, hydrogen and nitrogen from the gross

2.2.2 ¹H-NMR 图谱分析 桑园土壤 DOM 及其各组分的 ¹H-NMR 图谱见图 3。根据已有的图谱解析^[15], 这些图谱的化学位移主要分为三个区域: (1) 0.5~2.8 δ , 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 δ 为 DMSO-d₆ 的溶剂峰; (2) 2.8~5.5 δ , 信号主要归属于连氧(或氮)碳上的 H(主要为碳水化合物、有机胺、含甲氧基类物质)与脂环族 H 的吸收; (3) 6.0~10.0 δ , 信号主要归属于芳香结构中的 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 H 占总 H 量的% 来表示它们的相对含量, 其结果见表 3。

图 3 中各有机组分在化学位移 0.5~2.8 δ 均呈现很多强弱不等的尖锐信号峰, 其中 0.5~1.0 δ 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^[16]; 1.0~1.9 δ 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^[15]; 2.0~2.8 δ 主要归属于与各官能团连接的脂肪族 α -H^[13]。其中溶剂峰 DMSO-d₆ 也在此出现, 而掩盖了其他一些信号。由表 3 可见, HON 中烷基链烃 H 相对含量最大, 为 30.58%, 显著大于其他组分, 同时 HON 的 *n* 值也最大, 表明 HON 中烷基链烃物质含量最大, 且支链最长, 分支少; HIM 中烷基链烃的含量最少, 支链最短, 分支多。Chafetz 等^[16] 用 ¹³C-NMR 波谱也证实烷基碳是堆肥 DOM 中 HON 的主要结构。

表 3 反映出 HA 也含有大量的长链烷烃类物质 (18.87%), 表明 HON 可能与 HA 的形成有关, HON 可能代表腐殖物形成过程的中间阶段^[17]。另外, HON 在化学位移 7.8 δ 处有一尖锐的信号峰, 归属于含氧杂环物质中 H 的吸收^[16]。HIM 在化学位移 7.25、7.75、7.89、8.11、8.57 δ 处都有明显的信号峰,

可见含有较多芳香族物质。而表 3 中 DOM 及其各分组组分芳香族 H 含量都很少,其原因可能为芳香族 H 被其他官能团所取代,或者是被溶剂中重氢所交换。

图 3 图谱中化学位移 2.8~ 4.0δ 段各分组组分都出现了很强的信号峰,表明 DOM 及其各组分都含有碳水化合物、有机胺和甲氧基类物质,从计算结果

(表 3)可见, AIM、HIM、HOA 中碳水化合物含量相对较多, HON 碳水化合物含量最少。然而,溶剂中残余水的吸收峰也在 3.3δ 位移处出现,可能夸大了碳水化合物的相对含量。所以说,在这一段的信号峰主要是活泼氢和残余水峰的共同贡献。因此,这一段的峰值仅提供参考价值,需要在碳谱中进行更详细的讨论。

表 3 DOM 组分中各类质子的相对含量

Table 3 Relative contents of various protons in DOM and its fractions(%)

有机组分 Organic fractions	化学位移 Chemical shift (δ)						烷基链烃-H Alky+H	n
	0.5~ 1.0	1.0~ 1.9	1.9~ 2.8	2.8~ 4.0	4.0~ 5.5	6.0~ 10.0		
AIM	0.3	1.3	1.5	96.4	0.4	0.1	3.1	2.0
HIM	0.5	0.3	0.8	92.4	1.1	4.9	1.6	1.8
HOA	0.4	3.5	1.8	93.5	0.7	0.2	5.7	3.1
HON	2.2	20.5	7.9	67.4	0.7	1.3	30.6	3.8
DOM	0.4	2.1	1.4	93.9	1.4	0.8	3.9	2.7

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 值由 γ -H(0.5~ 1.0δ)、 β -H(1.0~ 1.9δ) 和 α -H(1.9~ 2.8δ) 的相对含量计算, $n = (\gamma/3 + \beta/2) / (\alpha/2) + 1$ Note: Alky+H = (γ -H) % + (β -H) % + (α -H) % ; n value was calculated by the relative content of γ -H, β -H and α -H, $n = (\gamma/3 + \beta/2) / (\alpha/2) + 1$

2.2.3 ¹³C-NMR 图谱分析 桑园土壤 DOM 各分组组分的¹³C-NMR 图谱如图 4 所示。从图中可以看出, DOM 各分组组分的¹³C-NMR 图谱具有显著差异。根据已有的图谱解析^[18], 化学位移在 0~ 50δ 为烷烃类碳的共振信号; 50~ 110δ 为甲氧基类碳的信号

峰(主要是碳水化合物); 110~ 160δ 为芳香碳或烯烃类不饱和碳的信号峰; 160~ 220δ 为羧基、羰基、酰胺、酮等基团中碳的信号峰。各分组组分在化学位移 23δ、30δ、44δ 处有共振峰,这可能是由于脂肪族的-CH₃-CH₂-CH 碳引起的^[19]。在 55δ 处的峰是由

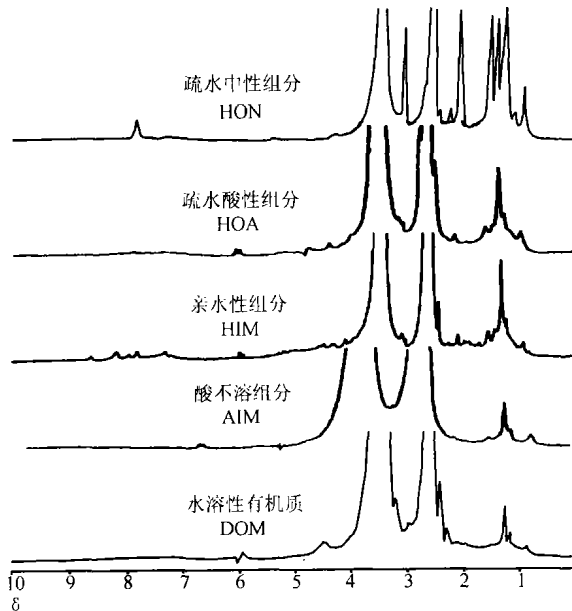


图 3 DOM 及其各分组组分¹H-NMR 图谱
Fig. 3 ¹H-NMR spectra of DOM and its fractions

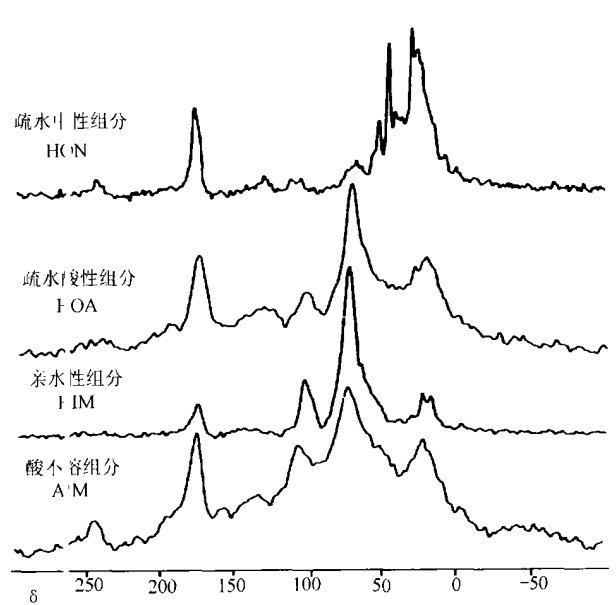


图 4 DOM 各分组组分的¹³C-NMR 图谱
Fig. 4 ¹³C-NMR spectra of DOM and its fractions

于甲氧基碳引起的, 在 72 δ 处的峰通常由糖类碳产生的。在芳香区共振峰出现较少, 羧基碳在 173 δ 有共振峰。酯和氨基化合物也在此出现共振峰^[20]。对图中的谱峰进行区域积分, 获得各成分的含量, 结果如表 4 所示。

图 4 结合表 4 表明, HON 中烷基碳的信号峰特别突出, 其含量高达 77.13%。由此可见, 烷烃类物质是 HON 的主要组成成分, 进一步证实了前面的研究结果。HIM 中突出地表现了碳水化合物信号峰, 其含量高达 57.48%。在 150~220 δ 范围, HOA

的信号峰最强, 相对含量最大, 进一步证实 HOA 是羧基含量最多的组分。在化学位移 110~150 δ 范围内, 除 HON 外, 其他三个组分芳香碳的含量都较大, 可以证实芳香族-H 很少是因为被其他官能团所取代。四个组分中, AIM 芳香族碳的相对含量最大, 是含芳香族最高的组分, 各组分的碳谱、氢谱的对比结果显示, 利用质子含量和碳含量来表示的各组分中结构成分的比例不同。芳香族碳的含量高于芳香族质子的含量, 这是由于质子的位置被其他官能团所取代而造成的, 这也是腐殖物质的特征之一。

表 4 DOM 各分组成分各类碳的相对含量

Table 4 The distribution of C (as percent of total organic C) in the fractions of DOM (%)

有机组分 Organic fractions	脂类 C Aliphatic C 0~50 δ	烷氧基 C Methoxyl C 50~90 δ	芳香族 C Aromatic C 90~150 δ	羰基 C Carbonyl C 150~220 δ
AIM	24.10	30.93	27.44	17.52
HIM	17.93	57.48	15.72	8.87
HOA	26.54	33.25	20.76	19.45
HON	77.13	14.02	1.59	7.26

3 结 论

1) 本研究对黄泥土在三种不同利用方式下 DOM 的分组结果表明: DOM 组成中 HOB 含量很少, HON 相对含量为 7%~15%, HIM 是土壤 DOM 中最大组成部分, 达 35% 以上, HOA 与 AIM 为 50% 左右。

2) 元素分析、¹H-NMR 以及 ¹³C-NMR 分析结果表明: DOM 各组分结构特征差异显著。HON 以含有大量的长链烷烃为主要结构特征, 并含有较多氨基酸、多肽类物质。HOA 的结构特征相似于土壤 FA, 含有大量羧基, 但与 FA 相比芳香族物质减少, 碳水化合物增多。AIM 以多酚类、腐殖质结合的碳水化合物为主要组成物质。HIM 中含有大量碳水化合物。HOA 与 HIM 组成中羧基含量高; AIM 中含有较多酚羟基; HON 组成中含有大量的长链烷烃。

参 考 文 献

[1] Kalbitz K, Solinger S. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Science*, 2000, 165(4): 277~304
 [2] 陈同斌, 陈志军. 土壤中溶解性有机质及其对污染物吸附和解吸行为的影响. *植物营养与肥料学报*, 1998, 4(3): 201~210.
 Chen T B, Chen Z J. Dissolved organic matter and its effects on ad-

sorption and desorption of pollutants in soils (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1998, 4(3): 201~210

- [3] 王连峰, 潘根兴, 石盛莉等. 酸沉降影响下庐山森林生态系统土壤溶解性有机碳分布. *植物营养与肥料学报*, 2002, 14(1): 126~130. Wang L F, Pan G X, Shi S L, *et al.* Dissolved organic carbon in soil solution of paludals udalfs in Mt. Lushan forest under impact of acid deposition (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2002, 14(1): 126~130
 [4] Riffaldi R, Levi-Minzi R, Saviozzi A, *et al.* Adsorption on soil of dissolved organic carbon from familyard manure. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 1998, 69: 113~119
 [5] Leenheer J A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environmental Sciences and Technology*, 1981, 15(5): 578~587
 [6] Cook B D, Allan D L. Dissolved organic carbon in old field soils: Compositional changes during the biodegradation of soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.*, 1992, 24(6): 595~600
 [7] Mattsson T, Kortelainen P. Dissolved organic carbon fractions in Finnish and Maine (USA) lakes. *Environment International*, 1998, 24(5/6): 521~525
 [8] 张甲, 陶澍, 曹军. 土壤中水溶性有机质测定中的样品保存和前处理方法. *土壤通报*, 2000, 31(4): 174~176. Zhang J S, Tao S, Cao J. Soil sample preservation and pretreatment for water soluble organic carbon determination (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2000, 31(4): 174~176
 [9] David M B, Vance G F, Rissing J M, *et al.* Organic carbon frae-

- tions in extracts of O and B horizons from a New England spodosol: Effects of acid treatment. *Journal of Environmental Quality*, 1989, 18: 212~ 217
- [10] Zech W, Guggenberger G, Schuler H R. Budgets and chemistry of dissolved organic carbon in forest soils: Effects of anthropogenic soil acidification. *Sci. Total Environ.*, 1994, 152: 49~ 62
- [11] Qualls R G, Haines B L. Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1991, 55(4): 1 112~ 1 123
- [12] Kei N, Koyo Y. Acidic properties of dissolved organic matter leached from organic layers in temperate forests. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 1999, 45(1): 65~ 77
- [13] Christensen J B, Jensen D L, Cron C, *et al.* Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Wat. Res.*, 1998, 32(1): 125~ 135
- [14] van Krevelen D W. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, 1950, 29: 269~ 284
- [15] Wilson M A, Collin P J, Tate K R. ^1H -nuclear magnetic resonance study of a soil humic acid. *Journal of Soil Science*, 1983, 34: 297~ 304
- [16] Chefetz B, Hadar Y, Chen Y. Dissolved organic carbon fractions formed during composting of municipal solid waste: Properties and significance. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 1998, 26(3): 172~ 179
- [17] Chefetz B, Hatcher P G, Hadar Y, *et al.* Characterization of dissolved organic matter extracted from composted municipal solid waste. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, 62: 326~ 332
- [18] Hatcher P G, Rowman R, Mattingly M A. ^1H and ^{13}C NMR of marine humic acids. *Org. Geochem.*, 1980, 2: 77~ 85
- [19] Schnitzer M, Preston C M. Effects of hydrolysis on the ^{13}C NMR spectra of humic substances. *Plant Soil*, 1983, 75: 201~ 211

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF DISSOLVED ORGANIC MATTER FRACTIONS EXTRACTED FROM SOILS DIFFERENT IN LAND USE

Dai Jingyu Qin Shuping Zhou Jiangmin

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract Based on a modified Leenheer fractionation scheme, dissolved organic matter (DOM) extracted from Huangnitu under different land use were fractioned according to their polarities and charge characteristics by using XAD-8 resin. The characteristics were studied with the aid of elemental analysis, ^1H -NMR and CP/MAS ^{13}C -NMR spectroscopy. It was preliminarily found that of the total DOM extracted from the paddy soils, HIM predominated, accounting for about 35%, HON accounted for 7%~ 15% and HOB for a little. As is shown by the elemental analysis, ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra, HON was characterized mainly by long-chain alkylate with 77.13% of aliphatic C. N from the DOM could be found primarily in fraction HON. Comparison between the spectra of HOA and fulvic acids (FA) indicated that both contained a large amount of carboxylic groups and that the former contained more carbohydrates and less aromaticity. Finally, fraction AIM consisted of high-branched polyphenols and humic bound carbohydrates, and fraction HIM contained a high amount of carbohydrates.

Key words Nuclear magnetic resonance; XAD-8 resin; Fractionation; Structural characteristics