

白洋淀沉积物中溶解有机质荧光特性及其与铜的相互作用

赵 萱, 成杰民*

(山东师范大学人口·资源与环境学院, 济南 250014)

摘 要:在实验条件下通过三维荧光光谱、荧光猝灭滴定和质子核磁共振(¹HNMR), 分析了白洋淀污染水体沉积物中溶解有机质(DOM)与 Cu(Ⅱ)的相互作用。结果表明:DOM 的结构以碳水化合物及多糖为主且具有明显的类蛋白(峰 B)和类富里酸(峰 A 和峰 C)荧光峰, 类蛋白的荧光强度强于可见类富里酸;3 类荧光基团荧光强度由于 Cu(Ⅱ)猝灭, 呈明显不同程度的降低;并且 DOM 与 Cu(Ⅱ)络合常数及 ¹HNMR 分析表明 DOM 中荧光基团与 Cu(Ⅱ)络合或螯合能力较大, 配位的配位基较多。

关键词:沉积物; 溶解有机质; 三维荧光光谱; 核磁共振

中图分类号:X524 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2012)06-1217-06

Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter and Interaction Between Cu(Ⅱ) and DOM in Sediments of Baiyangdian Lake, China

ZHAO Xuan, CHENG Jie-min*

(Shandong Normal University, College of Population Resources and Environment, 250014 Jinan, China)

Abstract: Fluorescence spectrum technique has advantages of high sensitivity, and quick-and-easy detection and has widely applied to characterize the dissolved organic matter(DOM). For better understanding the fluorescence characteristics of DOM in Baiyangdian Lake of China, fluorescence emission spectroscopy and three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy(3DEEM) were used. Fluorescence quenching titration and ¹HNMR were used to investigate the interaction between Cu(Ⅱ) and DOM. The ¹HNMR results showed that DOM in Baiyangdian Lake was mainly composed of large amount of carbohydrate. In fluorescence spectra obtained in this study, two fulvic acid-like fluorescence peaks(peak A and peak C) and protein-like(peak B) were observed. Compared with visible fulvic-like, protein-like fluorescence intensity was high. The intensity for individual peak A, B and C decreases as concentrations of Cu(Ⅱ) increase. DOM-Cu(Ⅱ) complexation constants and ¹HNMR suggested that the fluorescent groups interact more strongly with Cu(Ⅱ).

Keywords: sediment; dissolved organic matter; three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy; ¹HNMR

沉积物中溶解有机质(DOM)是具有不同结构及分子量大小非常复杂的重要的有机组分, 含有大量的活性官能团, 通过氢键、范德华力等多种作用影响重金属和有机污染物的迁移转化等环境行为^[1], 也是环境中有害重金属离子的重要络合剂及聚沉剂, 其有关

研究具有重要的环境意义。

已有的研究表明, 被污染的湖泊沉积物中大部分重金属总量的浓度比水体中的浓度高出几个数量级且常累积于有机质含量较高的表层沉积物^[2-3]。随着人类活动对环境的干扰日益加剧, 沉积物中重金属污染日趋严重, 铜已成为沉积物重金属污染的主要元素之一。DOM 与铜等重金属污染物相互关系研究近年来已成为国际上研究的热点之一, 国内外研究表明, 不同种类 DOM 与重金属的络合与 DOM 的来源和化学性质有关, 且 DOM 比固相有机质具有更多的活性点位, 低分子量组分对重金属络合能力较强, 高分子量

收稿日期:2011-11-29

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973)项目“湖泊水环境质量演变与水环境基准研究”(2008CB418200)

作者简介:赵 萱(1982—), 女, 山东淄博人, 博士生, 主要从事水土资源与生态环境保护研究。

E-mail: zhaoxuan8848@yahoo.com.cn

* 通讯作者:成杰民 E-mail: jmcheng2002@hotmail.com

组分则较易与重金属形成难溶配合物^[4-6]。目前我国对土壤中溶解有机质、天然水体中的溶解有机质或垃圾渗滤液中溶解有机质荧光特性及其与重金属作用机理研究有一些报道^[7-8],而对沉积物中 DOM 与重金属作用的研究相对较少。作者对白洋淀污水排放口沉积物中溶解有机质进行采样,并利用三维荧光光谱、核磁共振拟对 DOM 的荧光特性及其与 Cu(II)的相互作用进行研究,以期为湖泊污染治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与处理

溶解有机质样品于 2010 年 5 月采自白洋淀安新县(N 38°50'29.6" E 115°56'28.3")端村污水排放口(排污口,水深约 1.94 m),其水质受村庄生活污水、农田排灌等污染。采用蚌式采泥器采集 0~5 cm 的表层沉积物样品于聚乙烯塑料袋中,密封后带回实验室于室内阴凉处风干。

1.2 DOM 提取

风干样品研磨后过 100 目筛。将样品与超纯水按水土比 1:2 混合^[9],在水平振荡器中连续振荡 24 h,然后在 4 000 r·min⁻¹ 条件下离心 15 min,上清液用预先灼烧过的 GF/F 玻璃纤维滤膜过滤后保存在 4℃冰箱里。

1.3 溶解有机质的基本参数

样品的基本理化参数见表 1。此采样点沉积物中总有机质含量(OM)为 44.1 g·kg⁻¹,其中 DOC 含量为 3.73 mg·L⁻¹。根据有关研究^[10],当沉积物中 TP>0.5 g·kg⁻¹时,即被认为已经污染较重。样品中 TP 为 2.34 g·kg⁻¹,说明此采样点沉积物污染严重。

1.4 化学分析及实验

所有实验用水均为 Milli-Q 超纯水。使用奥立龙 818 型 pH 值测定仪。

使用带有 1 cm 石英荧光样品池的高灵敏度荧光光谱分析仪(Hitachi F-4600, Japan)进行 3DEEM 测定。激发光源为 150 W 氙弧灯;带通(Band pass)Ex=5 nm, Em=10 nm;响应时间 0.5 s;扫描速度 12 000 nm·

min⁻¹;扫描光谱进行仪器自动校正。激发波长范围为 Ex=200~400 nm(间隔 5 nm),发射波长范围为 Em=220~600 nm(间隔 10 nm)。样品测定前保持温度恒定,恒温水浴(22±3)℃。所测结果均扣除实验空白(相同条件下 Milli-Q 超纯水的 3DEEM)。应用 Matlab 软件进行数据处理。

荧光猝灭滴定实验:取 10 mL DOM 分别加入 0~10 mmol·L⁻¹ 的 Cu²⁺ 200 μL,使[Cu²⁺]依次分布在 0~200 μmol·L⁻¹。使用两种浓度(0.1 mol·L⁻¹ 和 0.5 mol·L⁻¹)的 HClO₄ 和 NaOH 溶液调节样品 pH=8.0±0.05,加入的酸碱试剂总量不超过 100 μL,以忽略浓度稀释效应。样品均置于黑暗处振荡平衡 24 h 后测定其 3DEEM。

核磁共振分析:提取的 DOM 和加入 [Cu²⁺]的 DOM 在 BrukerDRX500 仪器上进行核磁共振测定,¹H 的共振频率为 79.452 MHz,溶剂为 DMSO-d₆。

2 结果与讨论

2.1 溶解有机质荧光特性及分布

荧光光谱特性是描述溶解性有机质来源和组成的重要参数^[11]。发射光谱的荧光峰难归属为溶解有机质中某一种或某一类物质,但在三维荧光光谱中可根据荧光峰特性进行溶解有机质的分类解析。有研究表明 DOM 来源不同,会含有不同的荧光基团,并导致荧光峰的位置和荧光强度等存在差异^[12]。

样品 DOM 具有 3 个明显的荧光峰(图 1),峰 A(Peak A)的激发波长为 250~260 nm,发射波长为 425~440 nm;峰 C(Peak C)的激发波长为 310~330 nm,发射波长为 420~430 nm;峰 B(Peak B)的激发波长为 270~280 nm,发射波长为 320~350 nm。前人对 DOM 3DEEM 的研究表明^[13-14],峰 A(Ex/Em=250~260 nm/425~440 nm)属紫外区类富里酸荧光峰,峰 C(Ex/Em=310~330 nm/410~450 nm)属于可见光区类富里酸荧光峰,峰 B(Ex/Em=370~290 nm/320~350 nm)属于类蛋白荧光,是污染水体中常见的荧光峰。由于类蛋白的激发波长都处于 UV 范围内,光子产率较高,荧光强度值则相对较高,类蛋白荧光强度可以用

表 1 溶解有机质样品的基本理化参数
Table 1 Some basic characteristics of the DOM sample

pH	DOC/mg·L ⁻¹	DO/mg·L ⁻¹	OM/g·kg ⁻¹	TN/g·kg ⁻¹	TP/g·kg ⁻¹
7.3	3.73	2.12	44.1	3.03	2.34

注:DOC 为溶解性有机碳,OM 为有机质,TN 为总氮,TP 为总磷,DO 为溶解氧。

来表征水体污染状况。魏群山等^[15]研究受污染的水体中 DOM, 其类蛋白荧光特征信息尤为突出。本研究中采样点为白洋淀污水排放口, 其水质受村庄生活污水、农田排灌等污染, 可以明显发现, 其类蛋白荧光强度非常高。已有的研究表明^[16], 三维荧光光谱中类蛋白荧光峰的出现与微生物活动有密切关系, 也可以通过环境中微生物的活动形成, 因此, 在白洋淀污水排放口沉积物中微生物活动较活跃。

有研究指出 $r(A, C)$ 是一个与有机质结构和成熟度有关的指标, 其变化说明了在 DOM 至少含有两种类型的腐殖质荧光基团。傅平青等^[17]研究了受污染严重的河流中的 DOM, 其 $r(A, C)$ 值在 1.55~2.30 之间, 本研究中的 $r(A, C)$ 为 1.67 (表 2), 显示二者可能有类似成熟度, 也说明了白洋淀污水排放区沉积物污染严重。有学者研究表明^[18], 利用荧光指数 (Fluorescence index $f_{450/500}$) 可以研究和表征 DOM 的来源问题。 $f_{450/500}$ 值分别为 1.4 和 1.9, 代表 DOM 的陆源和生物源。本研究中污水排放区的沉积物 DOM 的 $f_{450/500}$ 值为 1.7, 基本处于两个端源中间, 表明白洋淀污水排放区除了长期生活污水随意排放所致, 还有生物活动的影响, 其 DOM 是由陆源和微生物两者混合来源。

表 2 溶解有机质样品三维荧光光谱中不同荧光峰的
荧光强度、 $r(A, C)$ 和荧光指数

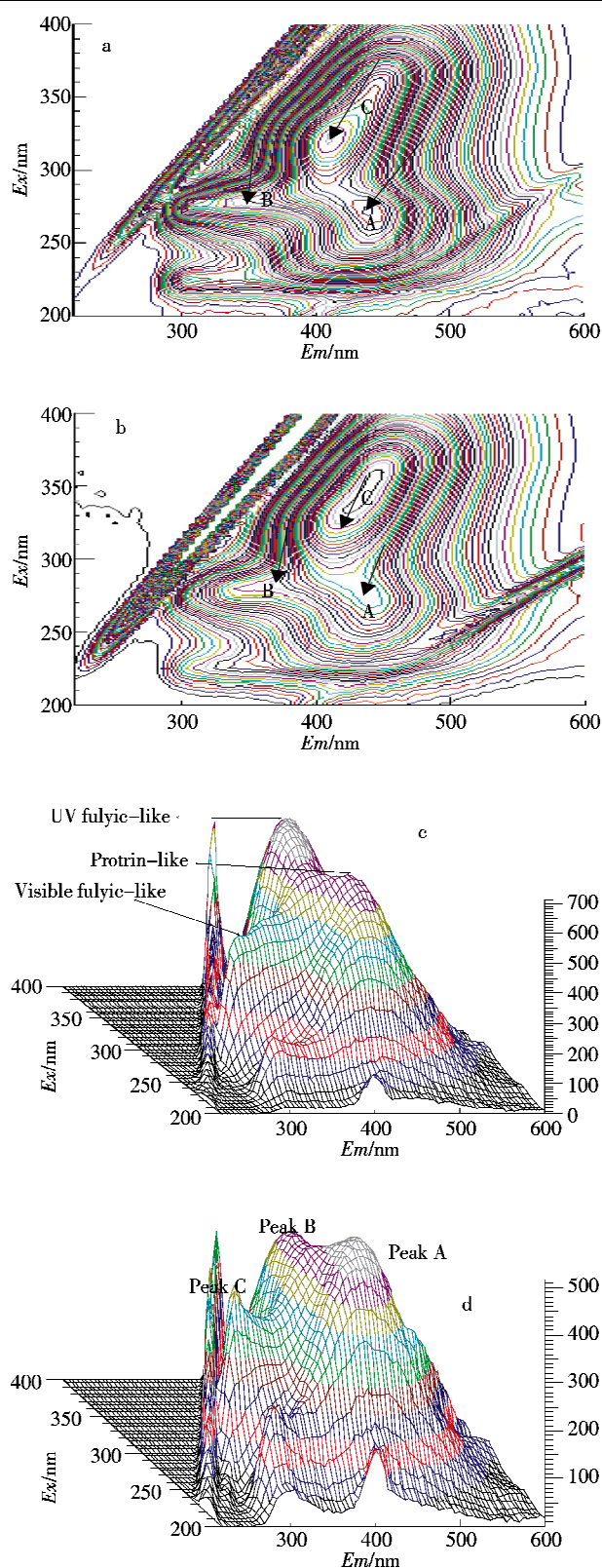
Table 2 Fluorescence intensity, $r(A, C)$ and
fluorescence index of DOM

样品	荧光强度			$r(A, C)$	$f_{450/500}$
	Peaks A	Peaks C	Peaks B		
DOM	423.2	254	643.5	1.67	1.7

注: $r(A, C)$ 为 Peak A 与 Peak C 的比值; $f_{450/500}$ 为激发波长为 370 nm 时, 荧光发射光谱强度在 450 nm 与 500 nm 处的比值 (荧光指数)。

2.2 Cu(II)-DOM 的配位作用

本研究利用三维荧光光谱分析 Cu(II) 与 DOM 的相互作用。重金属是环境中的一类危害性较大的毒性物质, 常常与 DOM 中类蛋白质物质结合而影响微生物活性。此外, Hg、Cu、Fe 等顺磁性金属离子能产生荧光猝灭效应使 DOM 荧光强度下降^[19]。卢信等^[20]的研究表明: 在较低的 pH 条件下, 70% 的 Cu 呈离子态, 30% 呈 Cu-DOM 形态; pH 在 6.6 左右, 99% 的 Cu 以 Cu-DOM 的形态存在。本研究中, DOM 的荧光峰 A、C、B 的荧光强度都随着 Cu(II) 浓度的增加而逐渐减小 (图 1 和图 2), 主要是由于 DOM 富里酸或类蛋白与 Cu(II) 进行络合或螯合而发生猝灭, 降低了荧



a, b 为等高线图; c, d 为三维图; a, c 为 DOM 样品;
b, d 为加入 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Cu}^{2+}]$

图 1 白洋淀 DOM 样品的三维荧光光谱图
Figure 1 Contour and 3D plots of Baiyangdian DOM sample
without and with $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Cu}^{2+}]$

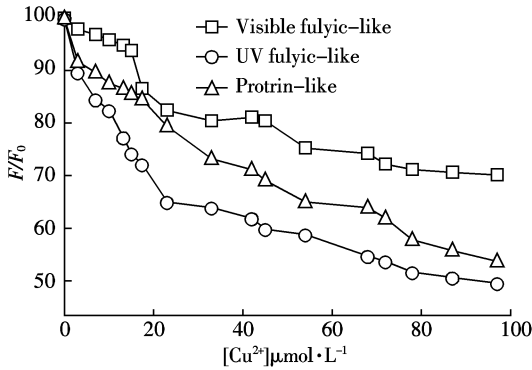


图 2 Cu(Ⅱ)对不同荧光基团的荧光猝灭作用
Figure 2 Cu(Ⅱ) quenching titration with different fluorescent peaks

光强度,表明 Cu(Ⅱ)与 DOM 之间发生配位作用。为进一步定量描述 Cu(Ⅱ)-DOM 配位作用,假设 Cu(Ⅱ)与 DOM 形成 1:1 配合物,并利用修正型 Stern-Volmer 方程计算配位稳定常数^[21]。公式如下:

$$F_0/(F_0-F)=1/(fK^{[Cu]})+1/f$$

式中: F_0 和 F 是 DOM 样品没有滴加 Cu(Ⅱ)以及滴加 Cu(Ⅱ)后的荧光强度; f 是被金属离子配位的荧光基团的比例; K 是条件稳定常数。

沉积物中 Cu(Ⅱ)-DOM 配位作用的模拟结果见表 3。该实验表明沉积物中 DOM 与 Cu(Ⅱ)配位荧光基团较多,峰 C 络合常数大于峰 A 和峰 B,配位的荧光基团比例达到 45%左右,表明 DOM 对 Cu(Ⅱ)有很强的络合能力。傅平青、郭旭晶等^[22-23]的研究也得到了类似的结果。

表 3 三维荧光光谱中不同荧光峰的配位作用参数
Table 3 Complexation parameters of the peaks of 3DEEM spectra

Peaks	lg K	f/%	R ²
A	4.932 8	30.71	0.932 0
C	5.850 1	44.62	0.964 1
B	5.419 3	37.42	0.980 3

2.3 质子核磁共振分析

质子核磁共振谱是研究有机物结构的重要方法之一。Wilson 等^[24]把质子核磁共振光谱按谱图化学位移分为与脂肪族相连质子(0~4 ppm)及与芳香族相连质子(4~8 ppm)。根据已有的图谱解析^[25],图谱的化学位移主要分:1.0~1.9 ppm 归因于脂肪族中的甲基和亚甲基中 H 的吸收;1.9~2.8 ppm 则与芳环相连的甲基和亚甲基有关,其中 2.5 ppm 为 DMSO -d₆ 的溶剂峰;2.8~4.0 ppm 主要归属于糖类化合物,其中 3.3 ppm 为残余水的吸收峰;4.0~5.5 ppm 为与羧基、酯和

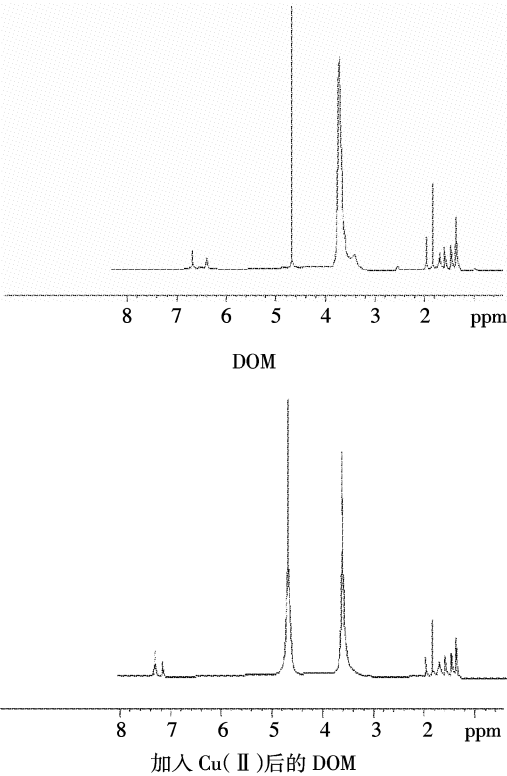


图 3 DOM 与加入 Cu(Ⅱ)后的 DOM 的质子核磁共振光谱
Figure 3 ¹H NMR spectra of DOM sample without and with 100 μmol·L⁻¹[Cu²⁺]

醚中碳相连的 H 和直接与氧、氮相连的 H 的吸收;6~8.5 ppm 一般为芳环中的 H(如与醌、酚、杂环中的氧相连的 H)的贡献。图 3 表示原样 DOM 与加入 Cu(Ⅱ)后 DOM 的质子核磁共振光谱图(¹H NMR)。

许多学者采用红外光谱和核磁共振研究了草炭和泥土中 DOM 的组成与结构特征,结果表明 DOM 的结构以碳水化合物及多糖为主^[26-27]。本研究原样 DOM 中化学位移 2.8~4.0 ppm 和 4.0~5.5 ppm 均出现了很强的信号峰,可见 DOM 中含有较多的碳水化合物和糖类化合物。原样 DOM 在化学位移 6.25、6.75 ppm 处有信号峰出现,可见含有芳香物质。加入 Cu(Ⅱ)后 DOM 在 3~4 ppm 出现位移且向高磁场移动,表明可能 Cu(Ⅱ)与 DOM 中糖类官能团发生配位作用;加入 Cu(Ⅱ)后 DOM 在 4~5.5 ppm 线宽有明显的变化,说明可能是 Cu(Ⅱ)与 DOM 之间形成复杂的螯合物,至于是否与 DOM 中的羧基或氨基发生作用或是与荧光中类蛋白发生作用还需要进一步研究;加入 Cu(Ⅱ)后 DOM 在 7~8 ppm 出现最强振动光谱且位移向低磁场移动,表明 Cu(Ⅱ)与 DOM 中醌基、羟基或酚基发生配位作用。有研究表明 Cu(Ⅱ)主要与 DOM 中的酚基结合^[22],然而沉积物中 DOM 是否含有

较多的酚基需通过其他的表征方法进一步的研究。

3 结论

(1)白洋淀污水排放口沉积物中溶解有机质的结构以碳水化合物及多糖为主;DOM中有3个明显的荧光峰,分别为紫外类富里酸、可见类富里酸和类蛋白,其中类蛋白荧光峰较高,说明其沉积物受到周边生活污水的污染。

(2)利用荧光猝灭滴定技术研究金属离子Cu(II)浓度改变过程中,3类荧光基团荧光强度发生明显改变,说明类富里酸和类蛋白荧光峰易受Cu(II)浓度改变的影响。

(3)应用修正型Stern-Volmer方程求得与Cu(II)配位的荧光基团比例(f)和配位稳定常数(K),进一步证实了DOM中可见光区类富里酸物质对Cu(II)配位能力最强,类蛋白物质次之,紫外光区类富里酸物质最弱。

参考文献:

- [1] 郑伟, 杨曦, 张金凤. 水环境中有机污染物与溶解性有机质相互作用研究[J]. 环境保护科学, 2007, 33(6): 17-19.
ZHENG Wei, YANG Xi, ZHANG Jin-feng. Study on interaction of organic pollutants and dissolved organic matter in aquatic environment[J]. *Environmental Protection Science*, 2007, 33(6): 17-19.
- [2] 曹会聪, 王金达, 张学林. 东北地区污染黑土中重金属与有机质的关联作用[J]. 环境科学研究, 2007, 20(1): 36-41.
CAO Hui-cong, WANG Jin-da, ZHANG Xue-lin. Study on the association between heavy metals and organic matter in polluted black soil in Northeast China[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2007, 20(1): 36-41.
- [3] Huang W, Campredon R, Abrao J, et al. Variation of heavy metals in recent sediments from piratininga Lagoon (Brazil)—interpretation of geochemical data with the aid of multivariate analysis[J]. *Environmental Geology*, 2004, 36(4): 241-247.
- [4] 朱启红, 夏红霞, 李强, 等. 外源可溶性有机物(DOM)活化土壤Cu(II)模型研究[J]. 环境化学, 2010, 29(4): 578-582.
ZHU Qi-hong, XIA Hong-xia, LI Qing, et al. Absorption model of soil Cu(II) by exogenous DOM[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(4): 578-582.
- [5] Zhou L X, Wong J C. Effect of dissolved organic matter from sludge compost on soil copper sorption[J]. *J Environ Qual*, 2001, 30: 878-883.
- [6] MaPanda F, Mangwayana E N, Nyamangara J, et al. The effect of long-term irrigation using wastewater on heavy metal contents of soils under vegetables in Harare, Zimbabwe[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2005, 107: 151-165.
- [7] Hua L, Chen S B, Bai L Y. Studies on stability of ^{109}Cd , ^{65}Zn complex with humus acids[J]. *Sci Agric Sin*, 2001, 24(2): 187-191.
- [8] 钟润生, 张赐辉, 管运涛, 等. 三维荧光指纹光谱用于污染河流溶解性有机物来源示踪研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(2): 347-350.
ZHONG Run-sheng, ZHANG Ci-hui, GUAN Yun-tao, et al. Three-Dimensional fluorescence fingerprint for source determination of dissolved organic matters in polluted river[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(2): 347-350.
- [9] Baham J, Sposito G. Chemistry of water-soluble, metal-complexing ligands extracted from an anaerobically-digested sewage sludge[J]. *J Environ Qual*, 1983, 12(1): 96-100.
- [10] 刘鸿亮, 金相灿, 荆一风. 湖泊底泥环境疏浚工程技术[J]. 中国工程科学, 1999, 1(1): 81-84.
LIU Hong-liang, JIN Xiang-can, JING Yi-feng. Environmental dredging technology of lake sediment[J]. *Engineering Sciences*, 1999, 1(1): 81-84.
- [11] Coble P G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 51: 325-346.
- [12] 吉芳英, 黎司, 周光明, 等. 重庆主城区两江溶解有机质的荧光光谱特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(1): 233-234.
JI Fang-ying, LI Si, ZHOU Guang-ming, et al. Study of fluorescence characteristics of DOM from the Yangtze River and Jialing River around Chongqing urban areas[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(1): 233-234.
- [13] Wu F C, Midorikawa T, Tanoue E. Fluorescence properties of organic ligands for copper(II) in Lake Biwa and its rivers[J]. *Geochemical Journal*, 2001, 35: 333-346.
- [14] Hering J G, Morel F M M. Humic acid complexation of calcium and copper[J]. *Environ Sci Technol*, 1988, 22: 1234-1237.
- [15] 魏群山, 罗专溪, 陈强, 等. 天然水体溶解性有机物(DOM)分级组分对典型城市源污染的荧光响应[J]. 环境科学研究, 2010, 23(10): 1229-1234.
WEI Qun-shan, LUO Zhuan-xi, CHEN Qiang, et al. Fluorescence responses of dissolved organic matter(DOM) fractions to typical urban source pollution in natural water[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(10): 1229-1234.
- [16] Chen W, Westerhoff P, Jerry A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environment Science and Technology*, 2003, 37: 5701-5710.
- [17] 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 28(12): 2024-2028.
FU Ping-qing, LIU Cong-qiang, WU Feng-chang. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(12): 2024-2028.
- [18] McKnight D M, Boyer E W. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity[J]. *Limnol Oceanogr*, 2001, 46(1): 38-48.
- [19] 何小松, 席北斗, 魏自民, 等. 堆放垃圾渗滤液水溶性有机物的荧光特性[J]. 中国环境科学, 2010, 30(6): 752-757.
HE Xiao-song, XI Bei-dou, WEI Zi-min, et al. Fluorescence charac-

- teristics of dissolved organic matter from dumped waste leachate[J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(6):752-757.
- [20] 卢 信, 赵炳梓, 张佳宝, 等. 不同可溶性有机碳对铜在土壤中迁移的影响[J]. *土壤学报*, 2007, 44(3):418-424.
- LU Xin, ZHAO Bing-zi, ZHANG Jia-bao, et al. Mobility of Cu in soils in relation to dissolved organic carbon(DOC)[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(3):418-424.
- [21] Baker A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35:948-953.
- [22] 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 三维荧光光谱研究溶解有机质与汞的相互作用[J]. *环境科学*, 2004, 25(6):140-144.
- FU Ping-qing, LIU Cong-qiang, WU Feng-chang. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of the complexation between mercury(II) and dissolved organic matter [J]. *Environmental Science*, 2004, 25(6):140-144.
- [23] 郭旭晶, 席北斗, 何小松, 等. 乌梁素海周边土壤溶解性有机质荧光特性及其与 Cu(II)的配位研究[J]. *环境化学*, 2010, 29(6):1121-1125.
- GUO Xu-jing, XI Bei-dou, HE Xiao-song, et al. Fluorescence properties and complexation with Cu(II) of dissolved organic matter in soil around Wuliangsu Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(6):1121-1125.
- [24] Wilson M A. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soil organic matter[J]. *E J Soil Sci*, 1981, 32(2):167-186.
- [25] Averett R C, Leenheer J A, McKnight D M. Humic substances in the Suw Annee River, georgia; Interactions, properties and proposed structures[J]. *Geological Survey*, 1989:87-557.
- [26] 蒋 疆, 王 果. 草炭溶解态有机物与 Cu²⁺、Cd²⁺络合稳定性的研究[J]. *土壤与环境*, 2002, 11(2):116-120.
- JIANG Jiang, WANG Guo. Chelation relationship between Cu²⁺, Cd²⁺ and dissolved organic matter of peat[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2002, 11(2):116-120.
- [27] 周江敏, 代静玉, 潘根兴. 土壤中水溶性有机质的结构特征及其与富里酸、胡敏酸的比较[J]. *土壤*, 2004, 36(1):46-50.
- ZHOU Jiang-min, DAI Jing-yu, PAN Gen-xing. Structural characteristics of dissolved organic matter; Fulvic and humic acids in soil [J]. *Soils*, 2004, 36(1):46-50.