

基于水生植物分区的湖泊 DOM 与重金属离子的结合特性研究

于波¹, 何江^{1,2*}, 吕昌伟^{1,2}, 樊明德^{1,2}, 王维^{1,2}, 张瑞卿^{1,2}, 谢志磊¹, 汪精华¹, 李雨清¹, 丁涛¹, 恩和¹

(1.内蒙古大学环境与资源学院, 呼和浩特 010021; 2.内蒙古大学环境地质研究所, 呼和浩特 010021)

摘要:以乌梁素海龙须眼子菜、芦苇和穗花狐尾藻 3 类优势种主要分布区上覆水中的溶解性有机质(Dissolved organic matter, DOM)为研究对象,开展了湖泊不同植物类型区上覆水中 DOM 与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的结合特性研究。结果表明,与穗花狐尾藻区相比,芦苇区和龙须眼子菜区上覆水中 DOM 的芳香度高、分子量低,与重金属的结合率较高,且以 Cu^{2+} 为最;芦苇区上覆水中 DOM 与重金属离子的饱和结合量、羟基与羧基峰面积特征揭示,该区上覆水中 DOM 含有更多可与重金属离子发生结合反应的活性基团;穗花狐尾藻区上覆水中 DOM 的多脂肪族化合物与分子量较高的特征,影响了与重金属离子的结合特性。来源于不同植物类型区上覆水的 DOM 在分子量、脂肪性及官能团等结构特征方面的差异是其与重金属离子结合特性的影响因素。

关键词:溶解性有机质;重金属离子;结合特性;植物类型区

中图分类号:X52 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)12-2343-06 doi:10.11654/jaes.2015.12.013

Binding Characteristics of Heavy Metals with DOM from Different Aquatic Macrophyte Zones

YU Bo¹, HE Jiang^{1,2*}, LÜ Chang-wei^{1,2}, FAN Ming-de^{1,2}, WANG Wei^{1,2}, ZHANG Rui-qing^{1,2}, XIE Zhi-lei¹, WANG Jing-hua¹, LI Yu-qing¹, DING Tao¹, EN He¹

(1.College of Environment and Resources, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China; 2.Institute of Environmental Geology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) in aquatic environment can bind with heavy metals, which thus affects the geochemical behaviors of heavy metals. However, DOM from different sources have various binding characteristics with heavy metals. Here we investigated the characteristics of DOM in the overlying water from different aquatic macrophyte zones (*Potamogeton pectinatus*, *Phragmites australis* and *Myriophyllum spicatum* L.) in Lake Wuliangsuhai and its binding characteristics with Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} . Compared with *Myriophyllum spicatum* L. zone (Myri. zone), DOM from *Potamogeton pectinatus* zone (Pota. zone) and *Phragmites australis* zone (Phra. zone) had higher aromaticity, smaller molecular weight, and stronger association with heavy metals, especially with Cu^{2+} , with an association rate of 96%. The DOM from Phra. zone had higher hydroxyl and less carboxyl content than that from other zones, leading to higher saturation binding capacity with heavy metals. On the other hand, DOM from Myri. zone had higher aliphatic compound content, greater molecular weight and larger radius colloid, weakening its binding with heavy metals. In conclusion, DOM from overlying water of different aquatic macrophyte zones has different structural feature such as molecular weight, aliphaticity, and functional group, and shows different binding characteristics with heavy metals.

Keywords: DOM; heavy metals; binding characteristics; aquatic macrophyte zone

收稿日期:2015-06-09

基金项目:国家自然科学基金项目(41163006)

作者简介:于波(1990—),女,硕士研究生,主要研究方向为环境地球化学。E-mail:yubo1114@126.com

*通信作者:何江 E-mail:ndjhe@imu.edu.cn

溶解性有机质(Dissolved organic matter, DOM)是一种活性组分,含有较多活性点位,广泛存在于水体、土壤等环境介质中,能与重金属结合,进而影响重金属在水环境中的环境地球化学行为^[1-4]。DOM的来源不同,其腐殖化程度、分子量大小、官能团种类及含量等不同,与重金属的结合特性也不同^[5-9]。目前,关于不同来源 DOM 的研究多集中于结构表征^[10-11]及其对重金属在颗粒物上吸附解吸的影响机制等方面^[3,12-13],关于 DOM 与重金属的结合作用方面的研究相对较少。

乌梁素海(40°47'~41°03'N, 108°43'~108°57'E)系黄河改道后形成的牛轭湖,是黄河中上游重要的保水、蓄水和调水基地,是内蒙古高原西部干旱区最典型的浅水草型湖泊,也是全球范围内荒漠半荒漠地区极为少见的具有生物多样性和环境保护等多功能的大型草型湖泊,为地球上同一纬度最大的自然湿地。来自河套灌区的农田退水、工业废水和生活污水通过位处西岸的总排干、八排干、九排干等主要干渠入湖,农田退水是最主要的补给水源,占三者总水量的96%^[14]。湖泊经排水渠直接与黄河连通,枯水期补给黄河,丰水期接受黄河水而蓄洪。湖中大型水生植物以芦苇、龙须眼子菜和穗花狐尾藻为优势种,沉水植物和挺水植物生长繁茂,遍布全湖。从形成演化历史可知,乌梁素海水体中的沉积物和重金属与黄河具有明显的继承性和同源性。本小组前期研究工作^[15]表明,黄河包头段水体中重金属以 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 为主。有鉴于此,本文以乌梁素海为研究对象,分别提取了龙须眼子菜区(*Potamogeton pectinatus* Area, Pota. Area)、芦苇区(*Phragmites australis* Area, Phra. Area)和穗花狐尾藻区(*Myriophyllum spicatum* L. Area, Myri. Area) 3类优势种主要分布区上覆水中的 DOM,开展了不同植物类型区上覆水中 DOM 与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的结合特性研究,以期在水环境中重金属与 DOM 的相互作用规律及 DOM 的地表地球化学效应等基础研究积累资料。

1 材料与方法

1.1 样品采集

于2014年8月采集乌梁素海3种植物类型区上覆水样(图1),水样用聚乙烯塑料桶采集,现场用0.45 μm 滤膜过滤后于冷藏箱中低温避光保存,回实验室于4℃下保存。样品采集和储存过程中所用聚乙烯塑料桶均在14% HNO_3 中浸泡24 h以上,然后用去离子水清洗,烘干。

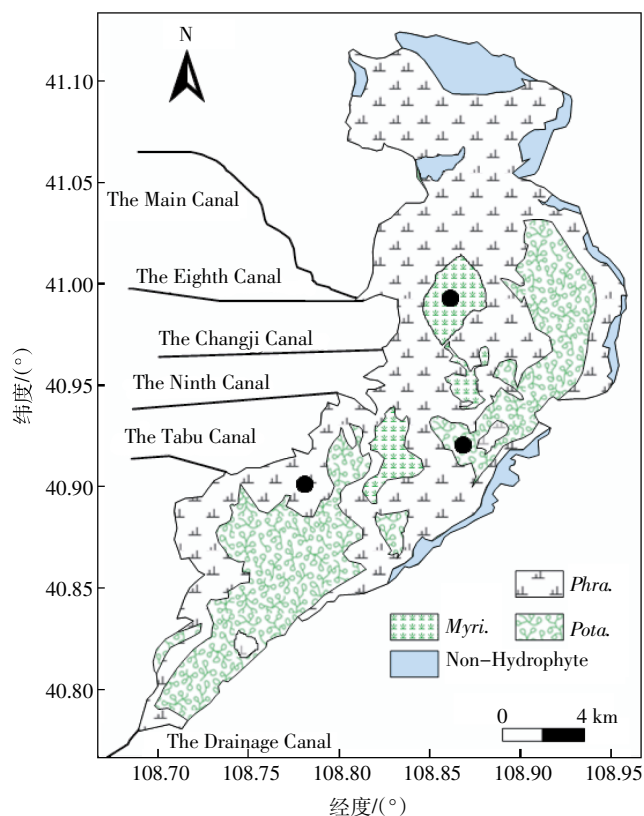


图1 乌梁素海不同植物类型区及采样点分布图

Figure 1 Distribution of different aquatic plants and sample sites in Wuliangsuhai Lake

1.2 实验方法

过滤水样中 DOM 浓度以 TOC 计。预先通过稀释或浓缩将水样 DOM 浓度调节至 $(27.78 \pm 1.00) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。移取 18.00 mL 上述 DOM 溶液于玻璃锥形瓶中,再加入 2.00 mL 重金属离子溶液,使体系中 DOM 浓度为 $(25.00 \pm 1.00) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,重金属离子初始浓度为 $0.005 \sim 0.120 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用 $5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ 调节实验体系的离子强度至 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;为消除 CO_3^{2-} 、 HCO_3^{-} 的干扰,同时考虑重金属的临界 pH 值,用 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 和 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 调节实验体系的 pH 为 4.95~5.05。将玻璃锥形瓶置于恒温振荡器中于 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下恒温振荡 24 h 后即刻用离子选择电极测定游离重金属离子浓度,DOM 结合态浓度用重金属离子初始浓度与游离重金属离子浓度差算得。同时做空白和平行实验,相对误差控制在 15% 以内。实验用水均为去离子水,所用容器均用 14% HNO_3 浸泡 24 h 后用去离子水清洗,烘干。

Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 储备液分别用分析纯 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 配制;游离 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 浓度分别用雷磁 972105 复合铜离子电极和 972106 型复合铅离

子电极测定, Cd^{2+} 浓度用 Van London Phoenix BEIJ-016 复合镉离子电极测定;测定前保持样品与重金属离子标准溶液温度一致, 每测 5 个样品校准一次。DOM 浓度采用岛津 TOC-VCPH 型总有机碳分析仪测定;紫外-可见光光谱扫描在岛津 UV-2550 型分光光度计上进行, 将 DOM 溶液置于 1 cm 石英比色皿中, 设置扫描范围为 800~190 nm, 用去离子水做空白;红外光谱扫描在 Bruker Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 扫描范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 累积扫描频率 16 次。

1.3 数据处理

乌梁素海上覆水中重金属离子的浓度远小于实验体系浓度, 因此在结果计算和拟合过程中, 水样重金属背景浓度可忽略不计。

本文采用经典的 Henry(H 型)、Freundlich(F 型)、Langmuir(L 型)及单配位体离散模型描述 DOM 与重金属离子的结合行为^[5, 14-15]。单配位体离散模型假定有机质的主要结合点位 L 与重金属 M 以 1:1 形式结合, 可简单表示为:

$$M+L=ML \quad (1)$$

上述反应的结合常数 K 为:

$$K=\Delta c/(c \times [L]) \quad (2)$$

式中: Δc 为结合态重金属浓度; c 为游离重金属离子浓度; $[L]$ 为有机质游离结合位浓度。

根据上式可以推出:

$$\Delta c/c=K \times L_t - K \times \Delta c \quad (3)$$

式中: L_t 为以重金属结合位计的总结合位浓度。

以 $\Delta c/c$ 对 Δc 作图, 得到一条直线, 据其斜率和截距可得该有机质对该金属离子的结合常数及总结合容量。

此外, DOM 与重金属结合位的饱和度可用形成函数 V 表示, 即:

$$V=c/L_t=K \times c/(1+K \times c) \quad (4)$$

据式(3)和(4)可推出:

$$1/\Delta c=(1/L_t \times K) \times (1/c)+1/L_t \quad (5)$$

据式(5), 以 $1/\Delta c$ 对 $1/c$ 作图, 得一直线(V 型), 通过拟合方程亦可获有机质对重金属离子的结合常数及总结合位浓度。

图形绘制和数据拟合均用 Origin 8.5 软件完成。

2 结果与讨论

2.1 结合率

实验结果表明, 随体系中初始浓度的增加, 重金

属离子的结合率总体上呈降低趋势(图 2)。3 种植物类型区上覆水 DOM 对 Cu^{2+} 的结合率依序为 *Pota.* Area (96.5%~98.3%) $\approx$ *Phra.* Area (97.4%~97.9%) $>$ *Myri.* Area (68.1%~75.2%); 对 Pb^{2+} 的结合率为 *Pota.* Area (85.3%~95.7%) $>$ *Phra.* Area (67.7%~82.1%) $>$ *Myri.* Area (56.5%~75.8%); 对 Cd^{2+} 的结合率为 *Phra.* Area (75.4%~89.2%) $>$ *Pota.* Area (55.8%~81.8%) $>$ *Myri.* Area (37.2%~72.7%)。

3 种植物类型区相比, *Phra.* Area 和 *Pota.* Area 上覆水中 DOM 与 Cu^{2+} 的结合率在 96% 以上, 明显高于 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 。可能原因一是 Cu 的强亲有机性^[16]; 二是

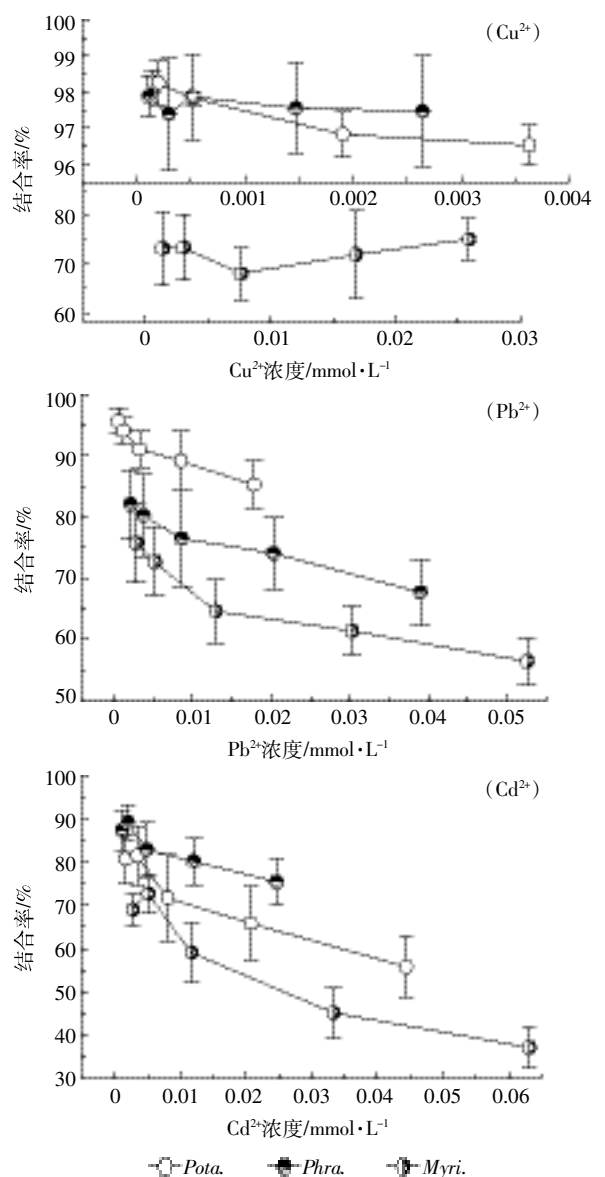


图 2 不同植物类型区上覆水 DOM 与重金属离子的结合率
Figure 2 Binding rates of heavy metals by DOM in overlying water from different aquatic plant zones

Cu²⁺半径比 Pb²⁺、Cd²⁺小,更易进入有机质胶体内层^[17]。这使得 Cu²⁺与有机质结合的几率高于Pb²⁺、Cd²⁺。

芳香度(SUVA₂₅₄和 E₂₈₀)^[18-20]及分子量相对大小(E₂₅₀/E₃₆₅)^[21-22]均是 DOM 与重金属离子结合能力的影响因素。SUVA₂₅₄定义为溶液在 254 nm 下的 100 倍吸光度值与该溶液的 DOM 浓度之比;E₂₈₀、E₂₅₀和 E₃₆₅分别为溶液在 280、250、365 nm 下的吸光度值。芳香度越高、分子量越低,越利于 DOM 与重金属离子的结合^[23-24]。表征结果(表 1)表明,与 Myri. Area 相比,Phra. Area 和 Pota. Area 上覆水中 DOM 的芳香度高、分子量低,与这两区 DOM 对重金属的结合率较高的实验结果一致。

表 1 不同植物类型区上覆水中 DOM 的紫外-可见光光谱参数
Table 1 Spectrum parameters of DOM in overlying water from different aquatic plant zones

植物类型	SUVA ₂₅₄ /L·mg ⁻¹ ·m ⁻¹	E ₂₈₀	E ₂₅₀ /E ₃₆₅
Pota.	0.484	0.158	6.80
Phra.	0.579	0.172	6.54
Myri.	0.309	0.113	4.16

2.2 饱和结合量及结合常数

拟合结果(表 2)表明,由 L 型和 V 型模型得到的饱和结合量 G₀ 十分相近(相差 1.5%以内)。3 种植物类型区上覆水 DOM 对 Cu²⁺的 G₀ 依序为 Phra. Area>Myri. Area>Pota. Area, 对 Pb²⁺、Cd²⁺的 G₀ 依序为 Phra. Area>Pota. Area>Myri. Area。以 Pota. Area 上覆水 DOM 与重金属离子的 lgK 为最大,表明该区上覆水 DOM 更易于与重金属结合且产物较为稳定。乌梁素海上覆水中 Cu²⁺浓度为 0.003~0.053 μmol·L⁻¹,Pb²⁺浓度为 0.002~0.031 μmol·L⁻¹,Cd²⁺浓度为 0.003~0.005

μmol·L⁻¹^[25],均在本研究最低重金属离子初始浓度范围内;Pota. Area、Phra. Area 和 Myri. Area 上覆水中 DOM 浓度分别为 29.9、21.9、20.1 mg·L⁻¹,与实验条件相近。结合实验结果表明,重金属离子浓度较低时,DOM 对其结合率高于 60%,部分反应甚至高于 95%,因而在乌梁素海实际水环境中大部分重金属离子可与 DOM 结合,增加其随水迁移的可能性,尤其是 Pota.Area。此外,乌梁素海上覆水 pH 在 8~10 之间,有研究表明,在此 pH 范围内 DOM 官能团活性更高,更有利于与重金属离子的结合^[26]。

已有研究表明,DOM 与重金属离子结合的机理主要有离子交换、络合、静电作用等^[27-28],而这些作用主要与羟基、羧基等活性基团有关^[5,15]。红外光谱表征结果表明,3 个植物类型区上覆水 DOM 中均含有羟基(3410 cm⁻¹)和羧基(1636 cm⁻¹)^[20,29]等官能团(图 3),但活性基团的含量不同。本研究中,Phra. Area 上覆水中 DOM 羟基峰面积占全波数段总峰面积的 67.5%,大于 Myri. Area(62.4%)和 Pota. Area(61.1%),而羧基峰面积差别甚微(Phra. Area、Myri. Area 和 Pota. Area 上覆水中 DOM 分别为 10.0%、10.8%和 10.5%)。有研究表明,重金属离子更易与 DOM 的羟基发生结合反应^[30]。相比而言,Phra. Area 上覆水中 DOM 含有更多可与重金属发生结合反应的活性基团。

此外,红外光谱结果还表明,Myri. Area 和 Pota. Area 上覆水中 DOM 均在 3600~3300 cm⁻¹ 处峰较宽,且在 2925 cm⁻¹ 和 1460 cm⁻¹ 处有明显吸收峰(图 3),说明此两区上覆水中 DOM 含有较多脂肪族化合物;同时,E₂₅₀/E₃₆₅ 结果表明 Myri. Area 上覆水中大分子有机质较多(表 1)。Myri. Area 上覆水中 DOM 与重金属离子 lgK 较小的实验事实揭示,DOM 中脂肪族化合物

表 2 不同模型的拟合结果
Table 2 Fitting results of different models for DOM and heavy metal binding

重金属离子	植物类型	H 型	F 型	L 型		V 型			
		R ²	R ²	G ₀ /mg·g ⁻¹	R ²	L _t /mmol·L ⁻¹	G ₀ /mg·g ⁻¹	lgK	R ²
Cu ²⁺	Pota.	0.989**	0.970**	307	0.912*	0.12	316	2.69	0.912*
	Phra.	0.999**	0.995**	543	0.991**	0.21	542	2.34	0.991**
	Myri.	0.991**	0.986**	382	0.997**	0.15	382	1.27	0.997**
Pb ²⁺	Pota.	0.959**	0.997**	649	0.971**	0.08	647	2.50	0.971**
	Phra.	0.971**	0.996**	926	0.996**	0.11	922	1.65	0.996**
	Myri.	0.979**	0.997**	606	0.988**	0.07	607	1.68	0.988**
Cd ²⁺	Pota.	0.932**	0.976**	301	0.982**	0.07	301	1.86	0.982**
	Phra.	0.969**	0.977**	521	0.970**	0.12	522	1.82	0.970**
	Myri.	0.904**	0.939**	214	0.957**	0.05	214	1.76	0.957**

注:n=5;* 为 P<0.05;** 为 P<0.01;G₀ 为饱和结合量;L_t 为总结合位浓度。

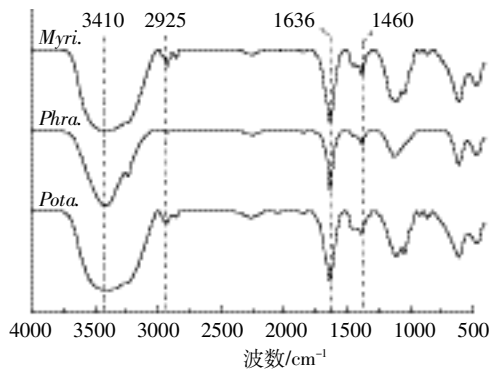


图 3 不同植物类型区上覆水 DOM 的红外光谱

Figure 3 FT-IR spectra of DOM in overlying water from different aquatic plant zones

和大分子有机质的增多扩大了 DOM 胶体半径^[17,31],影响了与重金属离子的结合特性。

太湖是国内富营养化较为严重的湖泊之一,水生植物分布区域性也较为明显。研究发现,与北太湖(藻型湖区)相比,东太湖(草型湖区,以龙须眼子菜为优势植物)DOM 中腐植酸物质较多,对重金属的结合能力较强^[6]。在 DOM 浓度相近的情况下,乌梁素海上覆水 DOM 的 E_{253}/E_{203} 值明显高于太湖,说明芳环上羟基、羧基等取代基较多^[32](表 3),为重金属提供了更多结合点位。结合实验结果可见,乌梁素海上覆水中 DOM 对 Cu^{2+} 的 G_0 明显高于太湖。

表 3 太湖与乌梁素海 DOM 的组成结构及对 Cu^{2+} 结合参数

Table 3 Composition and association parameters of heavy metals with DOM from Taihu Lake and Wuliangsuhai Lake

湖泊	水域	$G_0/\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	E_{253}/E_{203}
太湖	北太湖	80.67	0.091 ^[32]
	东太湖	92.33	0.023 ^[32]
乌梁素海	Pota.	316	0.148
	Phra.	543	0.163
	Myri.	382	0.195

3 结论

与 Myri. Area 相比,Phra. Area 和 Pota. Area 上覆水中 DOM 的芳香度高、分子量低,对重金属的结合率较高,且以 Cu^{2+} 为最;Phra. Area 上覆水中 DOM 含有更多可与重金属离子发生结合反应的活性基团,且羟基与重金属离子的结合反应是 DOM 与重金属离子结合的主要机制;Myri. Area 上覆水中 DOM 的多脂肪族化合物与分子量较高的特征,影响其与重金属离子的结合特性。来源于不同植物类型区上覆水的 DOM 在分子量、脂肪性及官能团等结构特征方面的差异是其与重金属离子结合特性的影响因素。

参考文献:

- [1] Chin Y P, Traina S J, Swank C R, et al. Abundance and properties of dissolved organic matter in pore waters of a freshwater wetland[J]. *Limnology & Oceanography*, 1998, 43(6):1287-1296.
- [2] Nebbioso A, Piccolo A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): A critical review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(1):109-124.
- [3] Kalbitz K, Wennrich R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter[J]. *Science of the Total Environment*, 1998, 209(1):27-39.
- [4] Rangsvik R, Jekel M. Removal of dissolved metals by zero-valent iron (ZVI): Kinetics, equilibria, processes and implications for stormwater runoff treatment[J]. *Water Research*, 2005, 39(17):4153-4163.
- [5] 冯启言, 张 彦, 孟庆俊. 煤矿区废水中溶解性有机质与铜的结合特性[J]. 中国环境科学, 2013, 33(8):1433-1441.
FENG Qi-yan, ZHANG Yan, MENG Qing-jun. Quantitative characterization of Cu binding potential of dissolved organic matter in wastewater of mining area[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(8):1433-1441.
- [6] 张 彦. 太湖溶解性有机质对 Cu 的形态及生物有效性的影响[D]. 徐州:中国矿业大学, 2013.
ZHANG Yan. Influence of DOM in Taihu Lake on Cu species and bioavailability[D]. Xuzhou: China University of Mining Technology, 2013.
- [7] 谢 理, 杨 浩, 渠晓霞, 等. 滇池典型陆生和水生植物溶解性有机质组分的光谱分析[J]. 环境科学研究, 2013, 26(1):72-79.
XIE Li, YANG Hao, QU Xiao-xia, et al. Characterization of water extractable organic matters from the dominant plants in Lake Dianchi by multiplespectroscopic techniques[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2013, 26(1):72-79.
- [8] 姚 昕, 张运林, 朱广伟, 等. 湖泊草、藻来源溶解性有机质及其微生物降解的差异[J]. 环境科学学报, 2014, 34(3):688-694.
YAO Xin, ZHANG Yun-lin, ZHU Guang-wei, et al. Different degradation mechanism of dissolved organic matter derived from phytoplankton and macrophytes in Lake Taihu, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(3):688-694.
- [9] Hulatt C J, Thomas D N, Bowers D G, et al. Exudation and decomposition of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) from some temperate macroalgae[J]. *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, 2009, 84(1):147-153.
- [10] 赵 莹. 我国不同生态型湖泊沉积物有机质赋存形态及其与重金属相互作用研究[D]. 济南:山东师范大学, 2012.
ZHAO Xuan. Investigation on distribution of organic matter and its complexation with heavy metals in sediments of different ecological lakes in China[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2012.
- [11] He M C, Shi Y H, Lin C Y. Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(11):1294-1299.
- [12] 郭 微. 溶解性有机质对不同类型土壤吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响机制研究[D]. 济南:山东大学, 2011.
GUO Wei. The effect mechanism of dissolved organic matter on Cu^{2+} and

- Pb²⁺ adsorption by different types of soil[D]. Jinan: Shandong University, 2011.
- [13] 陈同斌, 黄泽春, 陈 煌. 废弃物中水溶性有机质对土壤吸附 Cd 的影响及其机制[J]. 环境科学学报, 2002, 22(2): 150–155.
CHEN Tong-bin, HUANG Ze-chun, CHEN Huang. Effect of DOMs extracted from five solid organic wastes on cadmium adsorption in soils [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(2): 150–155.
- [14] 吕昌伟. 内蒙古高原湖泊碳(氮、磷、硅)的地球化学特征[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2008.
LÜ Chang-wei. Geochemistry character of carbon(nitrogen, phosphorus, silicon) in lakes in West Inner Mongolia Plateau[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2008.
- [15] 樊庆云. 黄河包头段沉积物重金属的生物有效性研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2008.
FAN Qing-yun. Heavy metals bioavailability in sediments from Baotou section of the Yellow River[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2008.
- [16] 曹 军, 徐福留, 李本纲, 等. 河水可溶性有机物与 Cu²⁺络合常数的确定[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 310–314.
CAO Jun, XU Fu-liu, LI Ben-gang, et al. Determination of conditional stability constant of copper with river water DOC[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(3): 310–314.
- [17] Fish W, Dzombak D A, Morel F M. Metal-humate interactions. 2. Application and comparison of models[J]. *Environmental Science & Technology*, 1986, 20(7): 676–683.
- [18] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
LIU Ying-jun, CAO Li-ming, LI Zhao-lin, et al. Element geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1984.
- [19] Town R M, van Leeuwen H P, Buffle J. Chemodynamics of soft nanoparticulate complexes: Cu(II) and Ni(II) complexes with fulvic acids and aquatic humic acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(19): 10487–10498.
- [20] 鄧二铨, 宋永会, 段 亮, 等. 辽河保护区七星湿地水体溶解性有机物紫外吸收光谱研究[J]. 环境工程技术学报, 2014, 4(1): 35–39.
ZHI Er-quan, SONG Yong-hui, DUAN Liang, et al. Study on dissolved organic matter in Qixing Wetland water of Liaohe conservation area by using UV-visible spectroscopy[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2014, 4(1): 35–39.
- [21] 苏冬雪, 王文杰, 邱 岭, 等. 落叶松林土壤可溶性碳、氮和官能团特征的时空变化及与土壤理化性质的关系[J]. 生态学报, 2012, 32(21): 6705–6714.
SU Dong-xue, WANG Wen-jie, QIU Ling, et al. Temporal and spatial variations of DOC, DON and their function group characteristics in larch plantations and possible relations with other physical-chemical properties[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, 32(21): 6705–6714.
- [22] Schnitzler F, Lavorenti A, Berns A E, et al. The influence of maize residues on the mobility and binding of benazolin: Investigating physically extracted soil fractions[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(1): 4–13.
- [23] De Haan H, De Boer T. Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon in humic Lake Tjeukemeer[J]. *Water Research*, 1987, 21(6): 731–734.
- [24] 陶 澍, 崔 军, 张朝生. 水生腐植酸的可见-紫外光谱特征[J]. 地理学报, 1990, 45(4): 484–489.
TAO Shu, CUI Jun, ZHANG Chao-sheng. Spectroscopic characteristics of aquatic humic substances in the UV and visible region[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 1990, 45(4): 484–489.
- [25] 张 京. 乌梁素海重金属的环境地球化学研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2013.
ZHANG Jing. Study on environmental geochemistry of heavy metals in the Lake Wuliangsuhai[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2013.
- [26] Han N, Thompson M L. Copper-binding ability of dissolved organic matter derived from anaerobically digested biosolids[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1999, 28(3): 939–944.
- [27] Fujii M, Imaoka A, Yoshimura C, et al. Effects of molecular composition of natural organic matter on ferric iron complexation at circumneutral pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(8): 4414–4424.
- [28] 朱丽珏, 张金池, 俞元春, 等. 胡敏酸吸附重金属 Cu²⁺ Pb²⁺ Cd²⁺ 的特征及影响因素[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(6): 2240–2245.
ZHU Li-jun, ZHANG Jin-chi, YU Yuan-chun, et al. Characteristics and affecting factors of humic acid adsorbing heavy metals Cu²⁺ Pb²⁺ Cd²⁺[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6): 2240–2245.
- [29] Shi Z, Di Toro D M, Allen H E, et al. Modeling kinetics of Cu and Zn release from soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(12): 4562–4568.
- [30] 祝 惠, 阎百兴, 张丰松, 等. 粒级、pH 和有机质对汞在松花江沉积物表面吸附-解吸的影响[J]. 环境科学, 2010, 31(10): 2315–2320.
ZHU Hui, YAN Bai-xing, ZHANG Feng-song, et al. Effects of particle-sizes, pH and organic matter on adsorption and desorption of mercury to sediments in the Songhua River[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2010, 31(10): 2315–2320.
- [31] 吴 刚. 材料结构表征及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
WU Gang. Material structure characterization and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [32] 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]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2004, 25(6): 140–144.
- [33] Duval J F, Wilkinson K I, Van Leeuwen H P, et al. Humic substances are soft and permeable: Evidence from their electrophoretic mobilities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(17): 6435–6445.
- [34] 胡春明, 张 远, 于 涛, 等. 太湖典型湖区水体溶解有机质的光谱学特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(11): 3022–3025.
HU Chun-ming, ZHANG Yuan, YU Tao, et al. Spectroscopic characteristics of dissolved organic matter in water from typical area of Taihu Lake[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(11): 3022–3025.