

Cu²⁺ 对商用腐殖酸增溶 4,4'-二溴联苯醚的影响

毛丽^{1,2}, 余益军³, 孙兆海⁴, 于红霞^{1*}

(1. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 2. 常州市环境保护研究所, 常州 213022; 3. 常州市环境监测中心站, 常州 213001; 4. 江苏省环境科学研究院, 南京 210036)

摘要 用批平衡法研究了 Cu²⁺ 在不同 pH 下对商用腐殖酸(HA)增溶 4,4'-二溴联苯醚(BDE-15)的影响, 并通过表征 HA 的 Zeta 电位和粒径分布特征, 探讨了 Cu²⁺ 的浓度效应以及 pH 对增溶过程的影响。结果表明, HA 对 BDE-15 增溶等温曲线在低浓度 HA 下呈线性, 随着 HA 浓度增大逐渐表现为非线性, 其主要机制应为疏水作用与其他形式作用力的联合作用, HA 分子对 BDE-15 的增溶作用受溶液中 Cu/C 以及 pH 的影响。在 pH 为 4.0 时, Cu²⁺ 对 HA 增溶 BDE-15 的影响呈现“U”型曲线关系(低促进高抑制); 在 pH 为 6.0 时, 在实验的 Cu²⁺ 浓度范围内均对增溶起促进作用, 并且 Cu²⁺ 在 pH 6.0 时要比在 pH 4.0 下更能促进 HA 对 BDE-15 的增溶作用, 同时使增溶非线性现象更显著, 这主要是由于 pH 影响 HA 官能团的解离程度, 从而影响 HA 与 Cu(II)复合物的结构以及大小。

关键词 腐殖酸(HA); 4,4'-二溴联苯醚(BDE-15); 增溶; 铜

中图分类号: X13 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)01-0199-06

Effect of Cu²⁺ on the Water Solubility Enhancement of 4,4'-Dibromodiphenyl Ethers by Humic Acid

MAO Li^{1,2}, YU Yi-jun³, SUN Zhao-hai⁴, YU Hong-xia¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Changzhou Institute for Environmental Protection, Changzhou 213022, China; 3. Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou 213001, China; 4. Jiangsu Research Institute of Environmental Science, Nanjing 210036, China)

Abstract The effect of copper ions on the water solubility enhancement of 4,4'-dibromodiphenyl ethers (BDE-15) by a commercial humic acid (HA) has been studied using batch equilibrium technique at various pHs. The characteristics of HA-Cu complex were investigated with the aid of dynamic light scattering and Zeta potential measurements. The results showed that the interaction of BDE-15 with HA could be explained by partition according to the linear isotherms when HA were at lower level, while the non-linear isotherms were observed at higher level of HA. The capability of solubility enhancements was affected by the pH and the ratio of the concentration of copper ions and the concentration of HA. At low pH condition (pH 4.0), solubility enhancement of BDE-15 by HA was facilitated by Cu²⁺ at low concentration, but reduced by Cu²⁺ at high concentration. While the phenomenon was different at pH 6.0, and Cu²⁺ over all investigated concentration range promoted the capability of HA enhancing BDE-15 solubility and non-linear isotherms became more significant. The different effects of Cu²⁺ at pH 4.0 and 6.0 was mainly due to the dissociation of the HA functional groups as pH increased, thus affected the structure and size of HA-Cu complex.

Key words humic acid; 4,4'-dibromodiphenyl ethers; water solubility enhancements; copper

多溴联苯醚(PBDEs)因其阻燃效率高、添加量少、对材料性能影响小、价格便宜等而被广泛用于电子、化工、建材、纺织等领域中^[1,2]。作为一种添加型的阻燃剂, 由于没有化学反应的键合作用, PBDEs 易于从产品中特别是在电子废品堆放及回收利用过程中释放到环境中。目前 PBDEs 被认为是一类生态环境中普遍存在的新型污染物, 在河流的沉积物、土壤、空气和水体都被检出^[2~7]。Öberg 等^[8]分析了瑞典 22 个城市污水处理厂污泥样品, 发现排放的水中 PBDEs 的浓度为 4~29 000 pg/L。

水体中含有大量溶解性有机质(DOM), 这是一类复杂的自然有机大分子, 以腐殖酸(HA)为主, 含

有各种官能团, 包括酚羟基、羧基、醇羟基以及芳环结构等^[9~13]。由于 DOM 既含有疏水基团又含有亲水基团, 所以既能与疏水化合物 HOCs 结合^[9], 又能与重金属络合^[14], 从而影响污染物的毒性和环境行为。

HA 与疏水性有机物(HOCs)相互作用的研究表明, HA 与特定 HOC 的结合受 HA 的性质影响, 包括 HA 分子的大小、组成以及三维结构等^[9, 15~17], 而水

收稿日期: 2009-01-21; 修订日期: 2009-05-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(20737001, 20577020)

作者简介: 毛丽(1984~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机污染物的环境行为。

* 通讯联系人, E-mail: yuhx@nju.edu.cn

体环境条件显著影响 HA 的结构,如酸度(pH)、离子强度和类型等^[14,18~20]。 Cu^{2+} 是土壤和水体中广泛存在的重金属离子,在天然水体中浓度范围在 0.2 ~ 30 $\mu\text{g/L}$ ^[21],而我国的污水综合排放标准(GB 8978-1996)中铜的三级排放标准为 2.0 mg/L ^[22],污水中含有的铜离子含量可能比较高,与水体中 HA 的官能团结合形成复合物^[21~23],从而影响 HA 与有机污染物的相互作用。

目前在对 HOCs 与 DOM 的作用研究中,模型化合物主要集中在多环芳烃类,对包括 PBDEs 在内的新型污染物研究不多,而仅有的 PBDEs 研究大多集中在监测、毒理以及降解等方面,对其在水环境中的迁移等行为关注较少。因此,本实验选取 BDE-15 作为 PBDEs 的代表化合物,采用批平衡方法考察 HA 对 PBDEs 类物质的增溶作用,并采用 Zeta 电位仪测定样品的粒径和 Zeta 电位,探讨重金属 Cu^{2+} 对 HA/BDE-15 结合作用的影响,以期阐明 HA 与 BDE-15 的结合机制以及 Cu^{2+} 对增溶作用的影响机制,为研究污染物的迁移转换规律提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 药品与试剂

4,4'-二溴联苯醚(BDE-15, Sigma 公司出品, 97%),商用腐殖酸购自 Fluka 公司(结构表征参见文献[24]),HPLC 级甲醇购自美国 Tedia 公司,其余试剂均为分析纯。

1.2 溶液的配制

用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配置含有 1 280 mg/L 的 Cu^{2+} 的母液。

配制一定浓度 HA 溶液,经 140 r/min 振摇 48 h 后过 0.45 μm 滤膜,分别以 NaOH(0.1 mol/L)和 HCl(0.1 mol/L)调节上述滤液 pH 到 4.0(± 0.05)和 6.0(± 0.05);配制 100 mg/L 的 NaNO_3 和 0.02 mol/L 的 NaNO_3 混合溶液作为背景液,调节背景液 pH 到 4.0 和 6.0。

1.3 增溶实验

分别用相应 pH 的背景液稀释上述 HA 溶液,得到一系列浓度 0 ~ 140 mg/L 的 HA 溶液,再加入高浓度 Cu^{2+} 的储备液,使稀释的 HA 溶液含 Cu^{2+} 浓度为 0.22 mg/L 或 1.96 mg/L ,25 $^\circ\text{C}$ 下 140 r/min 恒温振荡 8 h 后再投加过量 BDE-15 粉末,继续恒温振荡 48 h 后 4 000 r/min 离心 15 min,用高效液相色谱测定 BDE-15 浓度。然后固定 HA 浓度为 62.8 mg/L ,加入不同量 Cu^{2+} ,使之浓度在 0 ~ 2.0 mg/L 之间,进行类

似增溶实验。同时测定上述条件下无 HA 时 BDE-15 的表现溶解度(S^*),考察 Cu^{2+} 对 BDE-15 表现溶解度的影响。

1.4 结构表征与仪器分析

取 1.5 mL 原 HA 浓度为 62.8 mg/L 的各种 HA/BDE-15 混合溶液放到样品池中,在 25 $^\circ\text{C}$ 用 Zeta 电位仪(Brookhaven Instruments)测定粒径分布和 Zeta 电位,每个浓度梯度 2 个平行,每个样品平行测定 2 次。水中溶解性有机质含量均以总有机碳含量(TOC)表示,由 Shimadzu TOC5000 总有机碳分析仪测定。火焰原子吸收分光光度法(Thermo Sollar M6)测定样品中 Cu^{2+} 的含量。

BDE-15 定量分析由 HP 1200 高效液相色谱系统完成,色谱柱为 Zorbax SB-C18(25 $\text{cm} \times 4.6 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$, Agilent),光电二极管阵列检测器,紫外检测波长为 210 nm,流动相为 V(甲醇):V(水)=90/10,流速为 1 mL/min ,进样 40 μL ,柱温恒定在 30 $^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

在 pH 为 4.0 和 6.0 且无 Cu^{2+} 影响下,低浓度下 HA 对 BDE-15 的增溶曲线呈较好的线性变化趋势,但在高浓度下呈现非线性变化趋势,略呈 S 型,这表明 HA 在低浓度下对 BDE-15 增溶机制主要是分配作用,随着 HA 浓度进一步增大,由于 HA 结构变化等因素同时包括了其他作用形式(图 1)。

在 pH 为 4.0、系列 HA 浓度下,低浓度 Cu^{2+} (0.22 mg/L)促进了 HA 对 BDE-15 的增溶作用[图 1(a)],而高浓度 Cu^{2+} (1.96 mg/L)则起抑制作用[图 1(b)]。当 HA 浓度为 62.8 mg/L ,考察不同浓度 Cu^{2+} 对增溶作用影响的变化趋势,结果如图 2 所示。低浓度 Cu^{2+} 促进 HA 对 BDE-15 的增溶效果,但当浓度进一步增加时,则抑制 HA 对 BDE-15 的增溶效果,然后又随着 Cu^{2+} 浓度增加抑制作用减弱,并趋于稳定。

在 pH 为 6.0 时 2 个浓度的 Cu^{2+} (0.22 mg/L 和 1.96 mg/L)都促进了 HA 对 BDE-15 的增溶作用,同时 Cu^{2+} 的引入加剧了 HA 对 BDE-15 增溶曲线非线性化,呈现 Langmuir 曲线特征。当 HA 浓度为 62.8 mg/L ,不同浓度 Cu^{2+} 对 HA 增溶 BDE-15 的影响如图 3 所示,呈先增加,然后趋于稳定的态势,相对于未投加 Cu^{2+} ,各浓度 Cu^{2+} 均不同程度提高了 HA 对 BDE-15 的增溶能力(t 检验, $p < 0.05$),与图 1(c ~ d)结果吻合。

预实验结果显示, Cu^{2+} 在 0 ~ 1.96 mg/L 浓度范

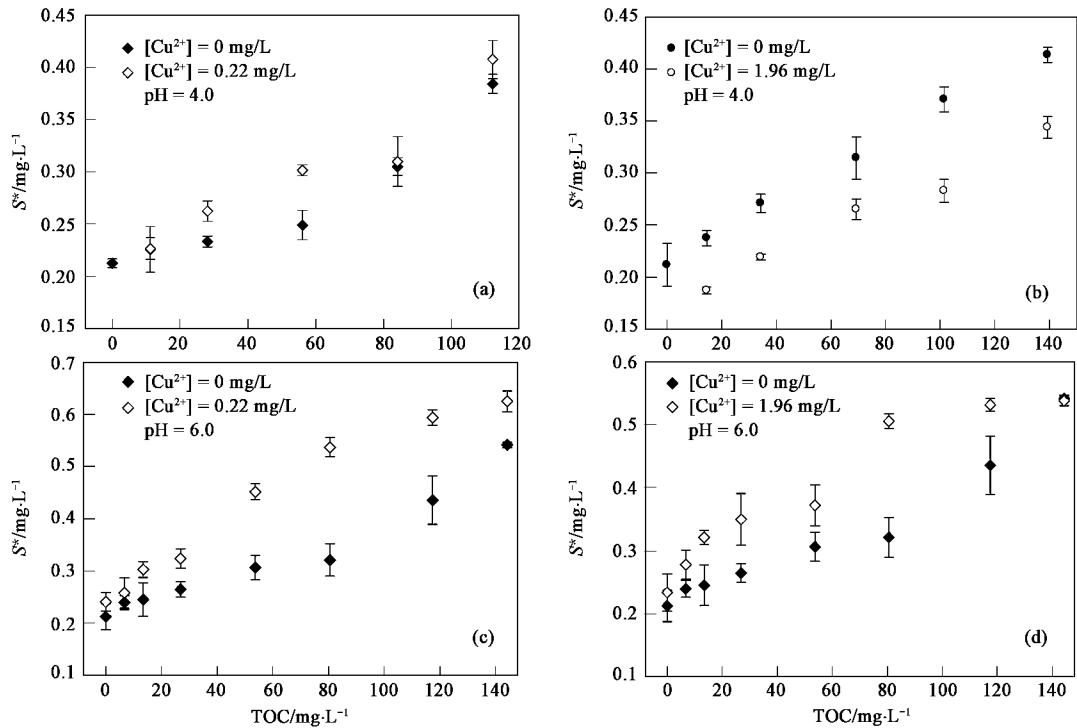


图 1 高、低浓度 Cu²⁺ 对 HA 增溶 BDE-15 的影响

Fig. 1 Effects of Cu²⁺ on water solubility enhancement of BDE-15 by HA at pH 4.0 and 6.0

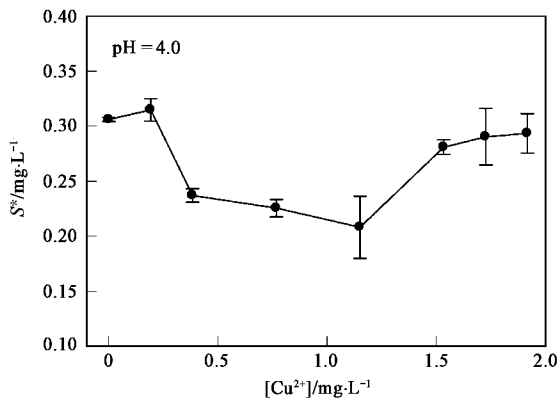


图 2 Cu²⁺ 对增溶作用的影响变化趋势(pH = 4.0)

Fig. 2 Water solubility enhancement of BDE-15 by HA in the of presence of different Cu²⁺ concentrations(pH = 4.0)

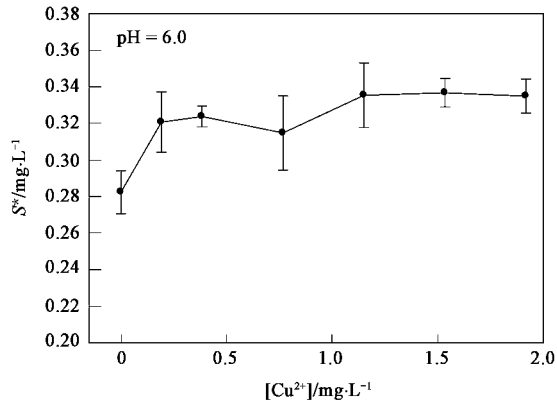


图 3 Cu²⁺ 对增溶作用的影响变化趋势(pH = 6.0)

Fig. 3 Water solubility enhancement of BDE-15 by HA in the presence of different Cu²⁺ concentrations(pH = 6.0)

围内不会对 BDE-15 的表观水溶解度产生显著性影响(单因子方差分析, $p < 0.05$),说明在此条件下 Cu²⁺ 对 BDE-15 没有明显盐析或盐溶作用, Cu²⁺ 影响 HA 对 BDE-15 的增溶能力应该主要通过改变 HA 分子结构实现. 与其他金属离子相似, Cu²⁺ 能与羧基、羟基螯合成键^[21], 以及与含氮、含硫等基团作用^[25], 通过形成配合物、电荷转移、静电反应等作用促使形成胶束结构, 使 HA 聚合体的内部结构重组^[26]. 在此过程中, 金属离子在腐殖酸内部迁移, 寻找合适的热

力学位置, 逐渐改变 HA 的空间结构, 达到相对稳定状态^[27, 28].

pH 为 4.0 条件下, 不同浓度 Cu²⁺、HA、BDE-15 混合物样品的 Zeta 电位和粒径分布如图 4 所示. Zeta 电位、粒径随着 Cu²⁺ 浓度增加先变大后变小, 最后趋于稳定. 在低 pH、较低 Cu²⁺ 含量下, Cu²⁺ 与 HA 中负电性官能团(主要是羧基)结合, 降低了 HA 的负电荷, Zeta 电位升高, 分子之间的静电斥力也随之降低, 分子易于相互聚合形成更大的分子, 同时分

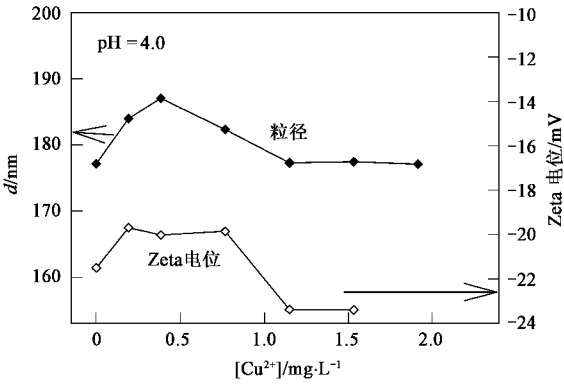


图 4 Cu^{2+} 对 HA 粒径和 Zeta 电位的影响

Fig. 4 Diameters and Zeta potential of HA in the presence of Cu^{2+} different concentrations

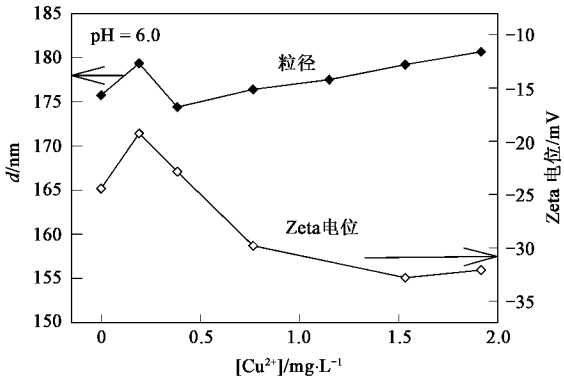


图 5 Cu^{2+} 对 HA 粒径和 zeta 电位的影响

Fig. 5 Diameters and zeta potential of HA in the presence of different Cu^{2+} concentrations

子内部斥力也可能降低,促进分子自身缩聚而形成疏水区域,有利于 BDE-15 分配于其中^[29],这造成初始 Cu^{2+} 促进 HA 增溶 BDE-15 的效果.随着 Cu^{2+} 浓度增加和 Cu/C 变大, Cu^{2+} 一方面仍存在上述促进分子聚合、形成疏水区域的作用,同时高含量的 Cu^{2+} 也会降低 DOM 聚合程度,使自由态 Cu^{2+} 和粒径较小的 Cu-HA 复合物比例增加^[30],不同结果的 2 种作用交织在一起,使得粒径变化与 Zeta 电位变化的不完全一致性,也带来 Cu^{2+} 先短暂促进 HA 对 BDE-15 增溶,而后抑制,再后又随着 Cu^{2+} 浓度增加抑制作用减弱,直至回复到原来水平,并趋于稳定.

在 pH 为 6.0 下,Zeta 电位随着 Cu^{2+} 浓度增大先短暂增大继而降低,而样品的粒径起始阶段随 Cu^{2+} 浓度先增大再减小,再转而随 Cu^{2+} 浓度逐渐稳步回升(图 5).在此酸度下,羧基基本都解离(羧基 $\text{pK}_a \approx 4.5$),与 Cu^{2+} 结合力更强的酚羟基也有少量解离^[31],因此结合更稳定^[32],游离态 Cu^{2+} 含量显著下降^[23].大量 Cu^{2+} 与 HA 空穴内部基团结合,不断增

大分子的聚集程度,从而增大分子体积,也增大了 BDE-15 的表观溶解度.

不同 pH 下 Cu/C 对 HA 增溶 BDE-15 的影响如图 6 所示.溶液 pH 对 Cu^{2+} 增溶 BDE-15 效果有影响,近中性(pH = 6.0)比弱酸性(pH = 4.0)更利于促进增溶效果,在较高 Cu^{2+} 含量下这种差异更显著,不过 2 种酸度条件下增溶作用随 Cu/C 的变化趋势相似[图 6(a~b)].在 HA 浓度为 62.8 mg/L 时,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,在相同 Cu/C 下,2 种酸度条件下 HA 的增溶能力由相差不大,转变为差异逐渐扩大,然后逐渐缩小的变化态势[图 6(c)].由于 Cu^{2+} 与酸性官能团的结合是主要通过静电作用以及与 H^+ 竞争结合位点而实现,随着 pH 的增加,HA 官能团的进一步解离,溶液中 HA 带负电增加,更多 Cu^{2+} 与 HA 结合形成复合物,并且此复合物的稳定系数比弱酸性下更高^[32],有利于 BDE-15 分配到复合物中,所以总体而言 pH 6.0 下 Cu^{2+} 更能促进 HA 增溶 BDE-15.而 pH 4.0 下曲线的“U”型变化趋势源自

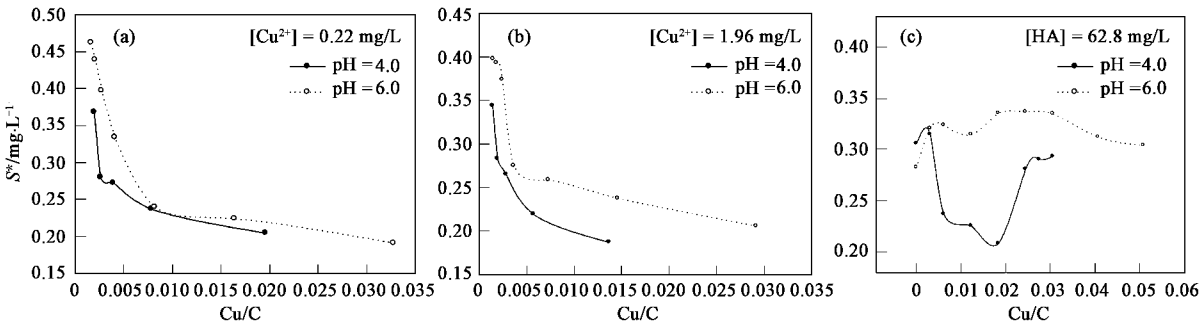


图 6 不同 pH、Cu/C 对 HA 增溶 BDE-15 的影响

Fig. 6 Effects of Cu/C and pH on water solubility enhancement of BDE-15 by HA

Cu²⁺ 对 HA 粒径的双重矛盾影响.

3 结论

(1) 增溶作用受溶液中 pH、Cu²⁺ 以及 HA 浓度的共同影响.

(2) 在较小浓度研究范围内 HA 对 BDE-15 的线性增溶说明其与 BDE-15 的结合主要是分配作用, 在较高 HA 浓度下略呈非线性变化. Zeta 电位以及粒径表征表明 Cu²⁺ 加入后与 HA 形成复合物, 通过改变 HA 的结构和分子大小影响增溶作用.

(3) 在 pH 为 4.0 时, 低浓度 Cu²⁺ 促进了 HA 对 BDE-15 的增溶能力, 而高浓度的 Cu²⁺ 则起抑制作用. 而在 pH 为 6.0 时, 各种浓度的 Cu²⁺ 均能促进 HA 对 BDE-15 的增溶能力. 通过标化 Cu/C 比较不同 pH 下 Cu²⁺ 对增溶的影响, 在 pH 6.0 下 Cu²⁺ 更能促进 HA 增溶 BDE-15, 主要是由于随着 pH 的增高, 更多的 HA 官能团的解离以及 H⁺ 的减少降低了与 Cu²⁺ 竞争结合位点, 从而 HA 能与更多的 Cu²⁺ 结合.

参考文献:

- [1] De Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment [J]. Chemosphere, 2002, **46**: 583-624.
- [2] Morf L S, Tremp J, Gloor R, *et al.* Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: substance flows in a recycling plant [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**: 8691-8699.
- [3] Morris S, Allchin C R, Zegers B N, *et al.* Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in north sea estuaries and aquatic food webs [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 5497-5504.
- [4] Ashizuka Y, Nakagawa R, Hori T, *et al.* Determination of brominated flame retardants and brominated dioxins in fish collected from three regions of Japan [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2008, **52**: 273-283.
- [5] Naert C, Van Peteghem C. Development and application of a simplified clean-up procedure for the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in horse fat by gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) [J]. Food Additives and Contaminants, 2007, **24**: 1018-1025.
- [6] Xiao Q, Hu B, Duan J K, *et al.* Analysis of PBDEs in soil, dust, spiked lake water, and human serum samples by hollow fiber-liquid phase microextraction combined with GC-ICP-MS [J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2007, **18**: 1740-1748.
- [7] Hyotylainen T, Hartonen K. Determination of brominated flame retardants in environmental samples [J]. Trac-Trends in Analytical Chemistry, 2002, **21**: 13-29.
- [8] Oberg K, Warman K, Oberg T. Distribution and levels of brominated flame retardants in sewage sludge [J]. Chemosphere, 2002, **48**: 805-809.
- [9] Chin Y P, Aiken G R, Danielsen K M. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 1630-1635.
- [10] Chen C L, Wang X K, Jiang H, *et al.* Direct observation of macromolecular structures of humic acid by AFM and SEM [J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, **302**: 121-125.
- [11] Montavon G, Rabung T, Geckeis H, *et al.* Interaction of Eu(III) and Cm(III) with alumina-bound poly(acrylic acid): Sorption, desorption, and spectroscopic studies [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 4312-4318.
- [12] Chin Y P, Aiken G R, Danielsen K M. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity [J]. Environ Sci Technol, 1997, **31**: 1630-1635.
- [13] Terashima M, Fukushima M, Tanaka S. Evaluation of solubilizing ability of humic aggregate basing on the phase-separation model [J]. Chemosphere, 2004, **57**: 439-445.
- [14] Polubesova T, Sherman-Nakache M, Chefetz B. Binding of pyrene to hydrophobic fractions of dissolved organic matter: Effect of polyvalent metal complexation [J]. Environ Sci Technol, 2007, **41**: 5389-5394.
- [15] Conte P, Piccolo A. Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules [J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**: 1682-1690.
- [16] Chiou C T, Malcolm R L, Brinton T I, *et al.* Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic-Acids [J]. Environ Sci Technol, 1986, **20**: 502-508.
- [17] DePaolis F, Kukkonen J. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: Influence of pH and the structure of humic material [J]. Chemosphere, 1997, **34**: 1693-1704.
- [18] Pan B, Ghosh S, Xing B S. Dissolved organic matter conformation and its interaction with pyrene as affected by water chemistry and concentration [J]. Environ Sci Technol, 2008, **42**: 1594-1599.
- [19] Jones K D, Tiller C L. Effect of solution chemistry on the extent of binding of phenanthrene by a soil humic acid: A comparison of dissolved and clay bound humic [J]. Environ Sci Technol, 1999, **33**: 580-587.
- [20] Baalousha M, Motelica-Heino M, Le Coustumer P. Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time [J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, **272**: 48-55.
- [21] 王晓蓉. 环境化学 [M]. 南京: 南京大学出版社, 1993. 54-55.
- [22] 奚旦立. 环境监测 [M]. (第三版). 北京: 高等教育出版社, 2004. 11-12.
- [23] Karlsson T, Persson P, Skjellberg U. Complexation of copper(II) in organic soils and in dissolved organic matter - EXAFS evidence for chelate ring structures [J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**: 2623-2628.
- [24] 毛丽, 孙兆海, 余益军, 等. 可溶性有机物对四溴双酚 A 的增溶作用研究 [J]. 环境科学, 2009, **30**(1): 184-190.
- [25] Croue J P, Benedetti M F, Violleau D, *et al.* Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from

- the South Platte River : Evidence for the presence of nitrogenous binding site[J]. *Environ Sci Technol* , 2003 , **37** : 328-336.
- [26] Xu Z H , Huang M X , Gu Q B , *et al.* Competitive sorption behavior of copper(II) and herbicide propisochlor on humic acids [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* , 2005 , **287** : 422-427.
- [27] Hering J G , Morel F M M. Slow coordination reactions in seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* , 1989 , **53** : 611-618.
- [28] Hering J G , Kraemer S. Environmental chemistry of trace metals [A]. In : Macalady D I (ed). *Perspectives in Environmental Chemistry* [M]. New York : Oxford Univ Press , 1998 . 57-74.
- [29] Dos Santos A , Botero W G , Bellin I C , *et al.* Interaction between humic substances and metallic ions : a selectivity study of humic substances and their possible therapeutic application[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society* , 2007 , **18** : 824-830.
- [30] Kraal P , Jansen B , Nierop K G J , *et al.* Copper complexation by tannic acid in aqueous solution[J]. *Chemosphere* , 2006 , **65** : 2193-2198.
- [31] Lu Y F , Allen H E. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM) - link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg [J]. *Water Research* , 2002 , **36** : 5083-5101.
- [32] Schnitzer M , Hansen E H. Organometallic interactions in soils : 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes[J]. *Soil Sci* , 1970 , **109** : 333-340.
- [33] Hansen A M , Leckie J O , Mandelli E F , *et al.* Study of copper(II) association with dissolved organic matter in surface waters of three Mexican coastal lagoons[J]. *Environ Sci Technol* , 1990 , **24** : 683-688.