

无机阴离子及溶解性有机质对程海化学需氧量测定值的影响*

毕婷婷, 杨本芹**, 罗 闹, 杜娅楠, 杨金凤, 任 东, 顾丽鹏, 潘学军

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500)

摘 要: 自 2005 年以来, 程海水体的化学需氧量 (COD) 持续升高, 而生化需氧量 (BOD) 却维持不变, 高锰酸盐指数 (COD_{Mn}) 升高也较缓慢。为研究程海 COD 持续升高的原因, 选取程海水体中具有代表性的无机阴离子 (Cl^- 、 F^- 、 S^{2-} 、 HCO_3^-) 和溶解性有机质 (DOM) 中不同浓度的胡敏酸 (HA)、富里酸 (FA) 和商品化腐殖酸 (SHA), 研究其对 COD 和 COD_{Mn} 测定的影响, 探讨 Cl^- 和 DOM 共同存在下对 COD 测定的影响。结果表明: 程海水体中 Cl^- 浓度对 COD 存在显著影响, 产生的 COD 值为 5.42 mg/L, S^{2-} 、 F^- 和 HCO_3^- 对 COD 影响较小; 各离子对 COD_{Mn} 的影响很小; 不同浓度梯度的 HA、FA 和 SHA 与 COD 测定结果呈显著线性相关, 氧化 1 mg C HA、FA 和 SHA 所产生的 COD 值分别为 2.164、1.964 和 2.362 mg; 氧化 1 mg C HA 和 FA 所产生的 COD_{Mn} 值分别为 0.646 和 0.344 mg; DOM 对 COD 测定值的影响显著大于对 COD_{Mn} 测定值的影响; 且一定浓度 Cl^- 的存在增强了 FA 与 HA 对 COD 测定的影响。该研究为进一步阐明程海 COD 逐步升高, COD_{Mn} 值缓慢升高的内在原因奠定了基础。

关键词: 化学需氧量; 氯离子; 胡敏酸; 富里酸; 程海

Effects of inorganic anions and dissolved organic matter on COD measurement in Lake Chenghai

BI Tingting, YANG Benqin**, LUO Nao, DU Ya'nan, YANG Jinfeng, REN Dong, GU Lipeng & PAN Xuejun
(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, P.R. China)

Abstract: In Lake Chenghai, annual increase in chemical oxygen demand (COD) has been observed since 2005, while biochemical oxygen demand (BOD) has remained almost constant and permanganate index (COD_{Mn}) has been increasing slowly. In order to reveal the reason for the phenomenon, typical inorganic anions such as Cl^- , F^- , S^{2-} and HCO_3^- , as well as dissolved organic matter (DOM) such as humic acid (HA), fulvic acid (FA) and commercial humic acid (SHA) in Lake Chenghai were surveyed for the effect of COD measurement. This study investigated the effects of inorganic anions and major DOM fractions, and their combined occurrences on COD measurement. Results showed that Cl^- could significantly affect the COD measurement with the value of 5.42 mg/L, while the presence of S^{2-} , F^- and HCO_3^- may hardly impair accuracy of COD measurement; the inorganic anions also had a less impact on COD_{Mn} measurement. The different concentrations of HA, FA, SHA were significantly linearly correlated with COD values, the oxidation of 1 mg C HA, FA and SHA produced 2.164, 1.964 and 2.362 mg COD, respectively; while the oxidation of 1 mg C HA and FA produced 0.646 and 0.344 mg COD_{Mn} , respectively. The influence of DOM on COD measurement was significantly larger than that of COD_{Mn} ; and the different concentrations of chloride ions enhanced the effect of FA and HA on COD determination. This study can build up the foundation for further exploring the internal causes for the increase in COD and COD_{Mn} in Lake Chenghai.

Keywords: Chemical oxygen demand; chloride ions; humic acid; fulvic acid; Lake Chenghai

化学需氧量 (COD) 是指在一定条件下, 用强氧化剂处理水量时所消耗氧化剂的量, 是反映水体受还原

* 云南环境保护专项资助。2016-10-20 收稿; 2017-02-21 收修改稿。毕婷婷 (1991~), 女, 硕士研究生; E-mail: ttingbi@163.com.

** 通信作者; E-mail: ynybq87@kmust.edu.cn.

性物质污染程度的重要指标,也是衡量水体中有机物含量的重要指标.溶解性有机质(DOM)是地表水体中普遍存在的活跃组分^[1],主要来源于水体微生物及藻类降解和土壤及动植物有机质的残体^[2],其主要成分为腐殖酸.腐殖酸包括胡敏酸(HA)和富里酸(FA),以溶解性有机碳含量计,腐殖酸的含量可占到环境地表水中溶解性有机碳总量的40%~80%^[3].天然水体中总有机碳的浓度范围为1~40 mg/L^[4],江河中通常可达到7 mg/L^[5].

天然水体中存储了大量无机离子和溶解性有机质,其对水体COD值会产生影响.先前研究表明,理论上氧化1 mg Cl^- 所产生的COD值为0.226 mg^[6-7],氧化1 mg S^{2-} 为 SO_4^{2-} 需2 mg 氧^[8].郭玉文等^[9]曾提到:根据 Fe^{2+} 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的反应,可计算出氧化1 g Fe^{2+} 的理论需氧量为0.11 g;谢文玉等^[10]研究表明在0~200 mg/L NO_2^- 范围内, NO_2^- 与COD值有良好的线性关系,1 mg NO_2^- 相当于0.3458 mg COD.因此,无机离子对水体COD存在一定的影响.同时日本学者对Biwa湖水质进行长期监测,发现湖水中COD自1985年起呈不断增加的趋势,而且溶解性有机质部分占COD的主要组成部分^[11-14],不能被微生物利用的部分难降解DOM的积累导致了湖泊COD的增加^[15].韩国的Hang河和Paldang湖也出现了因为难降解有机质的积累而导致COD增加的现象^[16-17].故DOM对COD存在显著的影响.

程海(26°27'~26°38'N, 100°38'~100°41'E)作为云南省九大高原湖泊之一,滇西第二大淡水湖,水体交换周期较长,蒸发量大,地表径流补给不丰,年内干湿季节转换明显^[18-19];流域水资源和水环境承载力以及自净能力相对较小,浮游植物种类繁多,营养物质积累,水生生态系统比较脆弱^[20].程海水体中 Cl^- 、 F^- 和 HCO_3^- 浓度较高,而其他的还原性离子如 S^{2-} 、 Fe^{2+} 等浓度相对较低.自2005年以来,程海水体的COD持续升高,而生化需氧量(BOD)却维持不变,高锰酸盐指数(COD_{Mn})升高也较缓慢,因此对其COD持续升高原因的探究就成为一项重要工作.

因此,在探究程海COD持续升高的过程中,研究程海水体中COD的变化是否与水体中存储的大量有机质及各种无机还原性离子有关,了解DOM与水体中其他无机还原性离子共存时对COD的影响是否存在交互作用而导致COD进一步升高至关重要.基于此,本研究以自然水体中的无机还原性离子以及DOM为研究对象,研究无机还原性离子、DOM以及二者共同存在时对COD测定的影响,以探讨二者在COD持续升高过程中的贡献.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

仪器:德国ElementarVario TOC cube(用于测定DOM的浓度),四川优普UPH II型超纯水器(电阻率>18.2 MΩ·cm),湖南湘仪L550低速离心机,日本Tokyo Rikakikai产FDU-1200冷冻干燥机,美国Denver产TB-214精密电子天平(精度0.01 mg),33 cm球形冷凝管COD回流装置(用于COD测定的消解过程).

试剂:(NH_4)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O、C₁₂H₈N₂·H₂O、Ag₂SO₄、NaOH、KMnO₄和Na₂C₂O₄均为购于Aladdin的分析纯试剂,NaCl、NaF、Na₂S和NaHCO₃均为购于国药集团化学试剂有限公司的分析纯试剂,优级纯的浓H₂SO₄购于国药集团化学试剂有限公司,优级纯的K₂Cr₂O₇、DAX-8大孔树脂和商品化腐殖酸(SHA)均购买自Sigma Aldrich.

1.2 无机盐溶液的配制

选取程海水体中具有代表性的无机阴离子(Cl^- 、 F^- 、 S^{2-} 、 HCO_3^-)为研究对象.云南省环境监测中心站监测数据显示,程海水体中 Cl^- 平均浓度为22.52 mg/L, F^- 平均浓度为2.42 mg/L, S^{2-} 平均浓度为0.17 mg/L, HCO_3^- 平均浓度为470 mg/L.故分别称取NaCl、NaF、Na₂S和NaHCO₃药品溶于超纯水中,保持相同的pH和离子强度,使各离子浓度分别为 Cl^- :0、2、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50 mg/L; S^{2-} :0、0.1、1、5、10、20、30、40 mg/L; F^- :0、1、2、3、5、10、15、30、100 mg/L; HCO_3^- :0、100、200、300、400、500、600 mg/L.

1.3 腐殖酸的提取及配置

将从Sigma上购买的SHA按照国际腐殖酸协会(International Humic Substance Society, IHSS)推荐的方法,将沉积物与超纯水按1:10的比例混合^[21],用H₂SO₄和NaOH通过酸沉降和碱提取进一步纯化SHA.同时采用实验室从湖泊中已分离纯化的FA和HA进行实验.

分别称取 0.50 g 提纯的 HA、FA 和 SHA 于具塞锥形瓶中,分别向 HA 和 SHA 中加入 500 ml 0.05 mol/L NaOH 溶液,FA 中加入 500 ml 超纯水,于 150 次/min 频率下震动 24 h,经预先灼烧 4 h 的 0.45 μm 的玻璃纤维滤膜抽滤后作为 HA、FA 和 SHA 的母液. 测定溶解性有机碳浓度后于 4℃ 下避光保存,以免其发生降解^[22]. 将各母液稀释至 2、5、8、10、15、20、30 mg C/L 的浓度梯度进行研究.

1.4 COD 的测定方法

采用 GB 11914—1989 中的重铬酸钾法对 COD 进行测定;采用 GB 11892—1989 中的酸性法对 COD_{Mn} 进行测定. 通过 SPSS 20.0、Origin 9.0 等软件对实验结果进行分析.

2 结果与讨论

2.1 无机阴离子对 COD 测定的影响

2.1.1 不同无机阴离子单独存在时对 COD 测定的影响 含有各种无机阴离子的溶液稀释至不同浓度梯度,采用低浓度 COD 的重铬酸钾法,对其 COD 进行测定,结果如图 1 所示.

研究表明:当 Cl^- 浓度小于 50 mg/L 时,一定浓度梯度下的 Cl^- 与 COD 测定结果值相关系数可达到 0.999,呈显著性相关(图 1a). 回归分析曲线为: $\text{COD} = -0.0034(\text{Cl}^-)^2 + 0.3173\text{Cl}^- - 0.0001$, $R^2 = 0.9978$. 当 Cl^- 浓度小于 30 mg/L 时,回归分析曲线为: $\text{COD} = 0.2194\text{Cl}^- + 0.3454$, $R^2 = 0.9768$. S^{2-} 与 COD 相关系数为 0.998,呈显著线性相关,回归分析曲线为: $\text{COD} = 1.7427\text{S}^{2-} - 0.044$, $R^2 = 0.999$ (图 1b). 一定浓度梯度下的 F^- 与 COD 测定结果值相关系数为 0.291(图 1c). HCO_3^- 与 COD 测定结果值相关系数为 0.517,相关性较弱(图 1d).

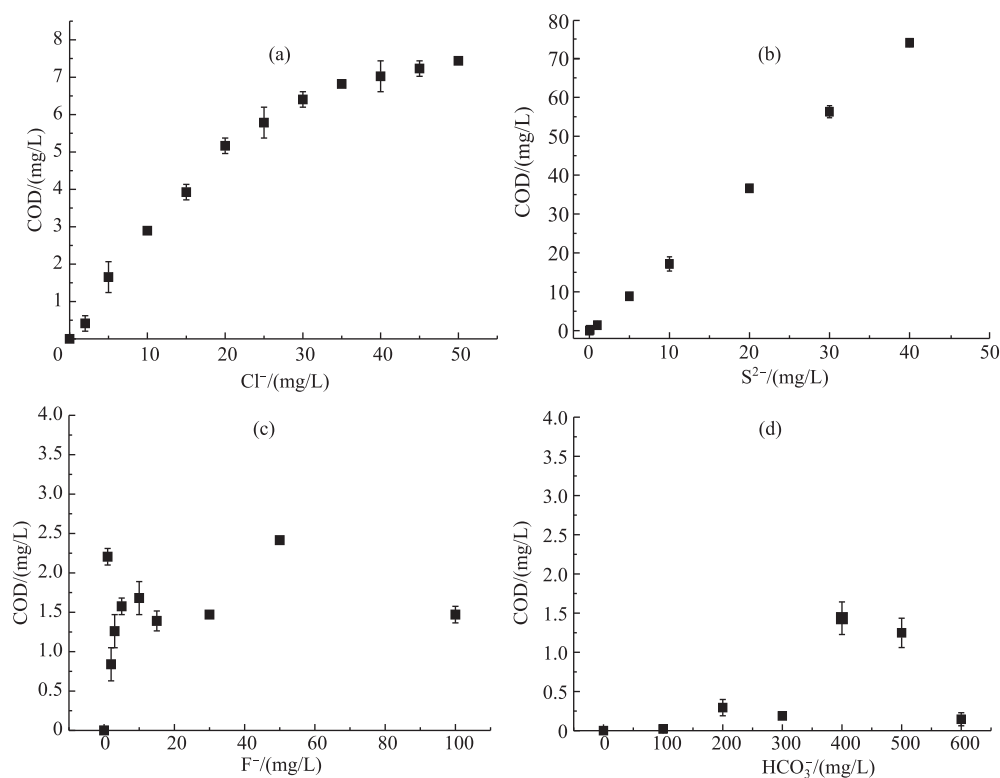


图 1 不同浓度梯度的 Cl^- (a)、 S^{2-} (b)、 F^- (c)、 HCO_3^- (d) 与 COD 的关系

Fig.1 The relationship between different concentrations of Cl^- (a), S^{2-} (b), F^- (c), HCO_3^- (d) and COD

在 COD 测定的实验过程中,根据重铬酸钾氧化反应及 Cl^- 反应的电极电位可知,重铬酸钾完全可以氧化 Cl^- . 图 1a 表明,当 Cl^- 浓度小于 30 mg/L 时,实验结果与理论值较为接近. 当 Cl^- 浓度大于 30 mg/L 时,

COD 值的生长趋势变缓,且实验过程中有白色沉淀生成.原因是 Cl^- 可以消耗催化剂 Ag_2SO_4 ,水样中 Cl^- 浓度较高,部分未被重铬酸钾氧化的 Cl^- 与 Ag_2SO_4 反应生成 AgCl 沉淀,从而消耗 Ag_2SO_4 ,降低反应速率,COD 值增长趋势变缓.程海水体中, Cl^- 平均浓度为 22.52 mg/L,浓度较高,其对程海 COD 测定存在显著影响,产生的 COD 值为 5.42 mg/L. S^{2-} 亦能被重铬酸钾氧化成 SO_4^{2-} ,理论上氧化 1 mg S^{2-} 生成 SO_4^{2-} 需 2 mg 氧^[8],实验结果与理论值相比略小,特别是 S^{2-} 浓度低于 5 mg/L 时,影响很小,这与 S^{2-} 极易被空气氧化有关,使实验结果与理论值存在偏差.程海水体中, S^{2-} 浓度较低,平均浓度为 0.17 mg/L,此浓度下其对 COD 贡献很小,故认为 S^{2-} 对程海 COD 的影响较小.由于实验方法为加热消解,在酸性条件下 HCO_3^- 易生成 CO_2 气体,故对 COD 的影响较小. F^- 与 COD 的实验结果值相关性较弱,认为其对水体中 COD 的影响较小,可以忽略不计.

2.1.2 混合无机阴离子对 COD 测定的影响 模拟程海水体中各还原性无机阴离子的浓度,配制混合离子溶液(Cl^- :20 mg/L; F^- :2.50 mg/L; HCO_3^- :450 mg/L; S^{2-} :0.20 mg/L; Fe^{2+} :0.02 mg/L; NO_2^- :0.005 mg/L),其 COD 测定值为 5.36 mg/L,与 Cl^- 浓度对 COD 测定值的结果一致.相对于各混合离子对 COD 测定影响而言, Cl^- 仍然是对 COD 测定值影响的显著因素.

将邻苯二甲酸氢钾配制成 COD 标准溶液,加入等浓度的上述无机阴离子,其对 COD 测定值的影响与 Cl^- 对 COD 测定值的影响相似.

2.1.3 Cl^- 对 COD_{Mn} 测定的影响 将含有 Cl^- 的溶液稀释至不同浓度梯度(10、20、30、40、50、60 mg/L),采用酸性高锰酸盐指数法,对 COD_{Mn} 进行测定, COD_{Mn} 值分别为 0.49、0.49、0.59、0.47、0.53 和 0.57,表明 Cl^- 对 COD_{Mn} 的影响很小,可以忽略不计.故程海水体中还原性无机阴离子的存在增加了水质的 COD 值,但对 COD_{Mn} 的影响很小,可能是导致程海水体 COD 持续升高, COD_{Mn} 缓慢升高的原因之一.

2.2 溶解性有机质对 COD、 COD_{Mn} 测定的影响

不同浓度梯度的 HA、FA 和 SHA 与 COD 测定结果值相关系数均大于 0.99,均呈显著线性相关(图 2a),回归分析曲线分别为: $\text{COD}=2.1816 \text{ HA}-0.3403$, $R^2=0.9994$; $\text{COD}=1.9883 \text{ FA}-0.4666$, $R^2=0.9995$; $\text{COD}=2.2952 \text{ SHA}+1.2726$, $R^2=0.9965$.经坐标原点修正后,即氧化 1 mg C HA 所产生的 COD 值为 2.164 mg,氧化 1 mg C FA 所产生的 COD 值为 1.964 mg,氧化 1 mg C SHA 所产生的 COD 值为 2.362 mg.氧化 HA 与 SHA 所产生的 COD 值相近,氧化 HA 所产生的 COD 值高于氧化 FA 所产生的 COD 值.不同浓度梯度的 HA 和 FA 与 COD_{Mn} 测定结果值也均呈显著线性相关(图 2b),回归分析曲线分别为: $\text{COD}_{\text{Mn}}=0.6457 \text{ HA}+0.0097$, $R^2=0.9991$; $\text{COD}_{\text{Mn}}=0.3312 \text{ FA}+0.2366$, $R^2=0.9955$.经坐标原点修正后,即氧化 1 mg C HA 所产生的 COD_{Mn} 值为 0.646 mg,氧化 1 mg C FA 所产生的 COD_{Mn} 值为 0.344 mg.氧化 HA 所产生的 COD_{Mn} 值高于氧化 FA 所产生的 COD_{Mn} 值,与 HA 和 FA 对 COD 测定的影响一致.同时 HA 和 FA 对 COD 测定值的影响大于对 COD_{Mn} 的影响,这与重铬酸钾的氧化性强于高锰酸钾的氧化性有关.故研究表明 DOM 可能是导致程海水体 COD 持续升高, COD_{Mn} 缓慢升高的原因之一.

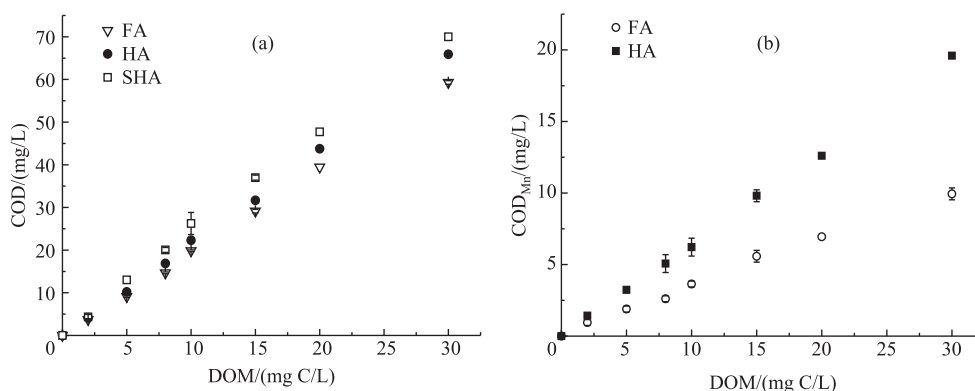


图 2 不同浓度的 DOM 与 COD(a) 和 COD_{Mn} (b) 的关系

Fig.2 The relationship between COD (a), COD_{Mn} (b) and different concentrations of DOM

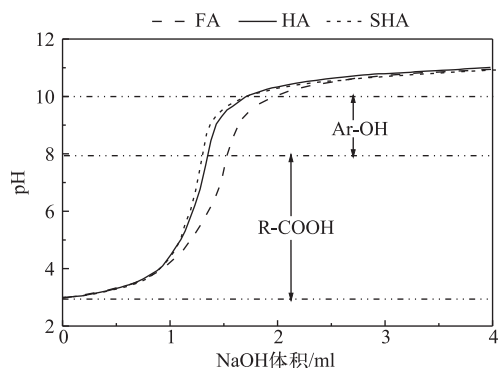


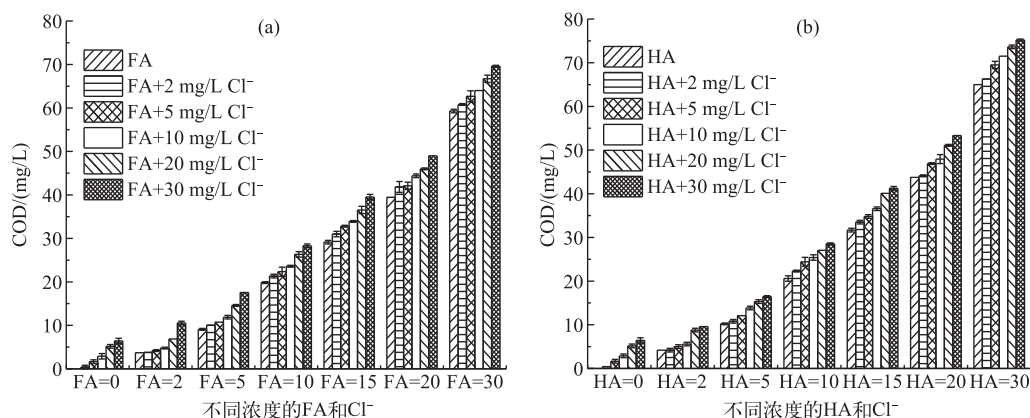
图3 官能团滴定结果

Fig.3 The results of functional group titration

Myneni 等^[23]的 ^{13}C -NMR 谱图揭示 HA 结构中含有大量的长链烷烃,一定量的芳香烃、羧基和碳水化合物,FA 则含有大量的羧基、碳水化合物及多糖,芳香基和烷基为其主要结构特征。水环境中腐殖质具有苯环羧基和酚羟基官能团构成的聚苯环,所含官能团主要有羧基、醇羟基和酚羟基等,其中羧基约占总酸性基团的 60%~90%^[24]。官能团滴定结果(图 3)显示,FA 的羧基及羟基的含量高于 HA 和 SHA 中羧基及羟基的含量,这与 Ma 等^[25]对官能团滴定的实验结果一致。含羟基的有机化合物在强酸性介质中首先被重铬酸钾氧化为羧酸,生成的脂肪酸与硫酸银生成脂肪酸根,由于银离子的作用,使羧基易断裂而生成 CO_2 和 H_2O ,并进一步生成新的脂肪酸根,其较前者少 1 个碳原子。如此循环重复,逐步使有机物全部氧化成 CO_2 和 H_2O 。若 DOM 中羟基含量越多,越容易被氧化。FA 相较于 HA 和 SHA 含有更多的羟基官能团,则氧化 HA 和 SHA 比氧化 FA 所需要消耗的氧含量多,即氧化 HA 和 SHA 比氧化 FA 所产生的 COD 值高,与之前的实验结果一致。

2.3 Cl^- 与 DOM 同时存在时对 COD 测定的影响

程海水体中, Cl^- 浓度平均值为 22.52 mg/L,且相对较稳定,选用 Cl^- 与 DOM 质相混合,研究其对 COD 测定的影响。考虑到天然水体中总有机碳浓度范围为 1~40 mg/L,故设定 Cl^- 浓度分别为 2、5、10、20 和 30 mg/L,FA 和 HA 浓度分别为 2、5、10、15、20 和 30 mg C/L。其实验结果如图 4 所示。

图4 不同浓度的FA(a)、HA(b)和 Cl^- 与 COD 的关系Fig.4 The relationship between COD and different concentrations of FA+ Cl^- (a) and HA+ Cl^- (b)

FA、HA 浓度一定时,随着 Cl^- 浓度的升高,COD 值随之升高,并呈良好的线性关系,且当 Cl^- 浓度一定时,随着 FA、HA 浓度的升高,COD 值也随之升高。混合溶液的 COD 值相对于 FA、HA 和 Cl^- 单独存在时的 COD 值较大。FA、HA 的浓度越大,COD 值升高程度也越大,其对 COD 的影响也呈上升趋势(图 4)。SPSS 分析结果显示, Cl^- 与 FA、HA 分别呈显著的交互作用,表明 Cl^- 的存在使 FA 与 HA 对 COD 的影响产生差异。随着 Cl^- 浓度的增大,FA 和 HA 与 COD 的线性关系的斜率逐渐增大,表明随着 Cl^- 浓度升高,氧化 FA 和 HA 所产生的 COD 值逐渐升高,其对 COD 的影响呈逐渐增大的趋势(图 4)。即一定浓度的 Cl^- 的存在增强了 FA 与 HA 对 COD 的影响。由于 HA 和 FA 都属于结构复杂的混合物,尚不明确其具体结构,其对 COD 的影响有待于进一步研究。

3 结论

1)程海水体中具有代表性的无机阴离子(Cl^- 、 F^- 、 S^{2-} 、 HCO_3^-)中, Cl^- 对COD测定存在显著影响, S^{2-} 、 F^- 和 HCO_3^- 对COD测定影响较小,对 COD_{Mn} 的影响也较小。

2)不同浓度的HA、FA和SHA与COD和 COD_{Mn} 测定结果均呈显著线性相关。即氧化1 mg C HA、FA和SHA所产生的COD值分别为2.164、1.964和2.362 mg;氧化1 mg C HA和FA所产生的 COD_{Mn} 值分别为0.646和0.344 mg。FA相较于HA含有更多的羟基官能团,氧化HA比氧化FA所产生的COD值高。DOM对COD和 COD_{Mn} 测定值存在显著影响,且对COD值的影响显著大于对 COD_{Mn} 值的影响。

3)随着 Cl^- 浓度的增大,氧化FA和HA所产生的COD值逐渐增高,对COD测定的影响呈逐渐增大的趋势。一定浓度 Cl^- 的存在增强了FA与HA对COD测定的影响。

4) Cl^- 和DOM的存在是导致程海近年来COD逐渐升高的原因之一,该研究为进一步阐明程海COD逐步升高, COD_{Mn} 值缓慢升高的内在原因奠定了基础,其机理机制有待进一步研究。

4 参考文献

- [1] Kang S, Xing B. Humic acid fractionation upon sequential adsorption onto goethite. *Langmuir*, 2008, **24**(6): 2525-2531. DOI:10.1021/la702914q.
- [2] Hur J, Park MH, Schlautman MA. Microbial transformation of dissolved leaf litter organic matter and its effects on selected organic matter operational descriptors. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(7): 2315-2321. DOI:10.1021/es802773b.
- [3] Kitis M, Kilduff JE, Karanfil T. Isolation of dissolved organic matter (DOM) from surface waters using reverse osmosis and its impact on the reactivity of DOM to formation and speciation of disinfection by-products. *Water Research*, 2001, **35**(9): 2225-2234. DOI:10.1016/S0043-1354(00)00509-1.
- [4] Thurman EM. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht: Martinus Nijho, 1985.
- [5] Wu Fengchang, Wang Liying, Li Wen *et al.* Natural organic matter and its significance in terrestrial surface environment. *J Lake Sci*, 2008, **20**(1): 1-12. DOI:10.18307/2008.0101. [吴丰昌, 王立英, 黎文等. 天然有机质及其在地表环境中的重要性. 湖泊科学, 2008, **20**(1): 1-12.]
- [6] Zhao Yaqian. Effects of chloride ammonia and hydrogen peroxide on COD measurement. *Shanghai Environmental Sciences*, 1995, **14**(8): 32-34. [赵亚乾. Cl^- , NH_3 和 H_2O_2 对COD测定的影响. 上海环境科学, 1995, **14**(8): 32-34.]
- [7] Chen Lei, Jia Jinping. The different opinions of chloride ion's interference in the process of national standard method to determine the COD_{Cr} . *Science & Technology Information*, 2013, (1): 189-190. [陈磊, 贾金平. 重铬酸盐指数法测定 COD_{Cr} 过程中氯离子干扰的疑问和探讨. 科技信息, 2013, (1): 189-190.]
- [8] Sun Dongyue, Guan Xiangyuan. Elimination of interference on COD measurement by $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ method. *Environment Science and Management*, 2009, **34**(6): 124-126. [孙冬月, 官香元. 重铬酸钾法测定COD中的干扰及消除. 环境科学与管理, 2009, **34**(6): 124-126.]
- [9] Guo Yuwen, Yuan Dong. Discussion disturbing factors and its elimination in the determination of COD_{Cr} . *Environmental Engineering*, 2007, **25**(6): 73-74. [郭玉文, 袁东. 对 COD_{Cr} 测定中干扰因素及其消除方法的探讨. 环境工程, 2007, **25**(6): 73-74.]
- [10] Xie Wenyu, Chen Shaohua. Research on the elimination of nitrite interference in the determination of COD_{Cr} . *Environmental Engineering*, 2002, **20**(5): 62-64. [谢文玉, 陈少华. 在 COD_{Cr} 测定中消除亚硝酸根干扰的研究. 环境工程, 2002, **20**(5): 62-64.]
- [11] Imai A, Fukushima T, Matsushige K *et al.* Fractionation of dissolved organic carbon from the waters of Lake Biwa and its inflowing rivers. *Limnology*, 1998, **59**: 53-68. DOI:10.3739/rikusui.59.53.
- [12] Imai A, Fukushima T, Matsushige K *et al.* Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. *Pergamon*, 2001, **17**(35): 4019-4028. DOI:10.1016/S0043-1354(01)00139-7.
- [13] Hayakawa K. Seasonal variations and dynamics of dissolved carbohydrates in Lake Biwa. *Organic Geochemistry*, 2004, **35**:

- 169-179. DOI:10.1016/j.orggeochem.2003.09.002.
- [14] Hayakawa K. Research report of Lake Biwa. *Environmental Research Institute*, 2005, **22**: 161.
- [15] Wada K, Yamanaka S, Yamamoto M *et al.* The characteristics and measuring technique of refractory dissolved organic substances in urban runoff. *Water Research*, 2006, **53**(2): 193-201. DOI:10.2166/wst.2006.053.
- [16] Lee H, Choi J. Temporal analysis of trends in dissolved organic matter in Han River water. *Environmental Engineering Research*, 2009, **14**(4): 256-260. DOI:10.4491/eer.2009.14.4.256.
- [17] Nguyen HVM, Hur J. Tracing the sources of refractory dissolved organic matter in a large artificial lake using multiple analytical tools. *Chemosphere*, 2011, **85**: 782-789. DOI:10.1016/j.chemosphere.2011.06.068.
- [18] Cao Jinling, Xi Beidou, Xu Qigong *et al.* Regional differences in physiographical, climatological and morphological effects on lake trophic status in China. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(6): 199-206. [曹金玲, 席北斗, 许其功等. 地理气候及湖盆形态对我国湖泊营养状态的影响. 环境科学学报, 2012, **32**(6): 199-206.]
- [19] Dong Yunxian, Zou Rui eds. Study on ecosystem of Lake Chenghai. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 2010. [董云仙, 邹锐. 程海湖生态系统研究. 昆明: 云南科技出版社, 2010.]
- [20] Dong Yunxian, Zhao Run, Tan Zhiwei. Eutrophication effect and ecological risk like Lake Chenghai. Annual conference of China Environmental Science Society (Chapter 4), 2014. [董云仙, 赵润, 谭志卫. 封闭型湖泊富营养化效应与生态风险——以程海为例. 2014 中国环境科学学会学术年会(第四章), 2014.]
- [21] Bror OT. Dissolved organic matter characterization using multiday spectral decomposition of fluorescence landscape. *Soil Science of America Journal*, 2006, **70**(6): 2028-20377. DOI:10.2136/sssaj2006.0005.
- [22] Ren Dong, Yang Xiaoxia, Ma Xiaodong *et al.* Structural characteristics of DOM and its effects on the photodegradation of 17 β -estradiol. *China Environmental Science*, 2015, **35**(5): 1375-1383. [任东, 杨小霞, 马晓冬等. DOM 结构特征及其对 17 β -雌二醇光降解的影响. 中国环境科学, 2015, **35**(5): 1375-1383.]
- [23] Myneni SCB, Brown JT, Martinez GA *et al.* Imaging of humic substance macromolecular structures in water and soils. *Science*, 1999, **286**(5443): 1335-1337. DOI:10.1126/science.286.5443.1335.
- [24] Wu FC, Liu CQ. Humic substances. In: Leo ML, Nollet eds. *Chromatographic analysis of the environment* (Third edition). Sound Parkway: CRC Press, 2006: 1155-1173.
- [25] Ma H, Allen HE, Yin Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research*, 2001, **35**(4): 985-996. DOI:10.1016/S0043-1354(00)00350-X.