

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

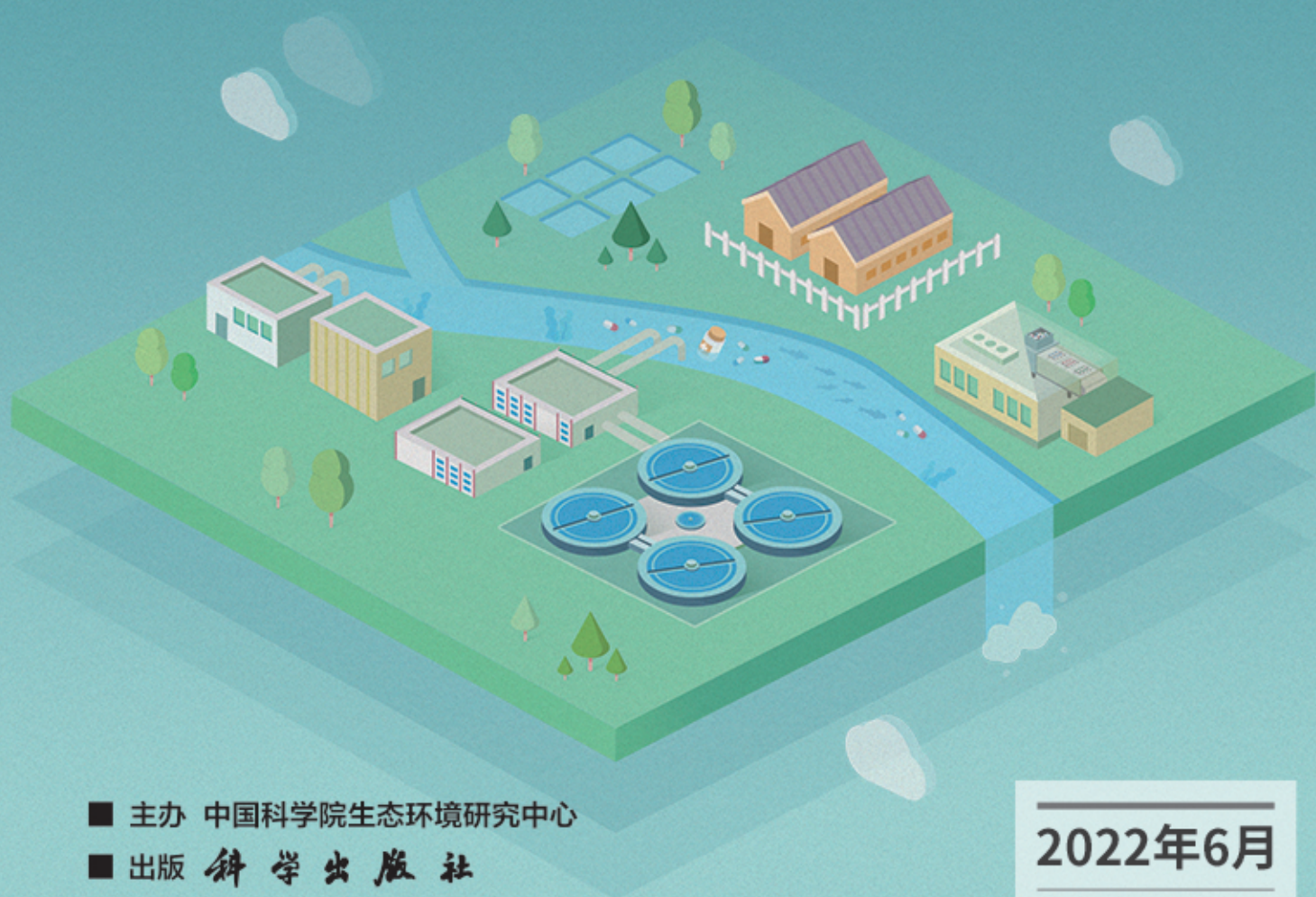
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江中游典型饮用水水源中药物的时空分布及风险评价

武俊梅, 魏琳, 彭晶倩, 何鹏, 施鸿媛, 汤冬梅, 吴振斌



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年6月

第43卷 第6期
Vol.43 No.6

目次

COVID-19 管控期间气象条件变化对京津冀 PM _{2.5} 浓度影响	邱雨露, 陈磊, 朱佳, 马志强, 李梓铭, 郭恒, 唐颖潇 (2831)
新冠疫情管控措施对郑州市 PM _{2.5} 浓度、粒径分布、组分和来源的影响	黄兵役, 王申博, 和兵, 薛若雨, 高更宇, 张瑞芹 (2840)
COVID-19 管控期间苏州市 PM _{2.5} 中金属元素浓度变化及来源解析	缪青, 杨倩, 吴也正, 魏恒, 周民锋, 张晓华, 邹强 (2851)
2015 ~ 2019 年南京北郊碳质气溶胶组成变化	谢添, 曹芳, 章炎麟, 林煜棋, 范美益, 宋文怀, 鲍孟盈, 项妍琨, 赵祝钰, 杨笑影, 谢锋, 张煜炯, 俞浩然, 张子金, 邢佳莉 (2858)
基于受体和化学传输的综合模型解析重庆 PM _{2.5} 来源	彭超, 李振亮, 曹云攀, 蒲茜, 方维凯, 王晓宸, 汪凌韬 (2867)
保定市冬季 PM _{2.5} 的氧化潜势特征及其影响来源分析	吴继炎, 杨池, 张春燕, 范美益, 吴爱坪, 章炎麟 (2878)
南京江北新区 PM _{2.5} 中水溶性有机氮的污染特征及其来源	关璐, 丁铨, 张毓秀, 胡建林, 于兴娜 (2888)
广西十万大山背景点 PM _{2.5} 中非极性有机气溶胶组成及来源解析	邢佳莉, 曹芳, 王谦, 张煜炯, 章炎麟 (2895)
大气多环芳烃区域迁移转化模型比较与关键影响因素: 以京津冀地区为例	张馨露, 刘世杰, 韩美丽, 苏超, 张志鹏, 马琳琳, 李洋, 程苗苗 (2906)
基于过程分析的京津冀区域典型城市臭氧成因	唐颖潇, 姚青, 蔡子颖, 丁净, 樊文雁, 杨旭, 韩素芹 (2917)
天津市 PM _{2.5} -O ₃ 复合污染特征及气象影响分析	肖致美, 李源, 孔君, 李鹏, 蔡子颖, 高璟, 徐虹, 戴运峰, 邓小文 (2928)
2016 ~ 2020 年山东省空气质量时空分布特征及影响因素分析	周梦鸽, 杨依, 孙媛, 张凤英, 李永华 (2937)
河南省臭氧污染趋势特征及敏感性变化	晏洋洋, 尹沙沙, 何秦, 秦凯, 张瑞芹 (2947)
热带气旋对珠三角秋季臭氧污染的影响	赵伟, 吕梦瑶, 卢清, 高博, 梁小明, 刘明, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (2957)
武汉市夏季大气挥发性有机物实时组成及来源	苏维峰, 孔少飞, 郑煌, 陈楠, 祝波, 全继宏, 祁士华 (2966)
运城市夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	温肖宇, 赵文婷, 罗淑贞, 张强, 王姝涛, 马俊杰, 刘新罡 (2979)
我国地表水新烟碱类杀虫剂对水生生物安全的威胁	范丹丹, 刘红玲, 杨柳燕 (2987)
长江中游典型饮用水水源中药物的时空分布及风险评价	武俊梅, 魏琳, 彭晶倩, 何鹏, 施鸿媛, 汤冬梅, 吴振斌 (2996)
内蒙古东北部地区地下-地表饮用水源多环芳烃污染特征与风险	张坤峰, 昌盛, 付青, 樊月婷, 王思瑞, 孙兴滨, 王山军 (3005)
不同尺度土地利用方式对地表水环境质量的影响及驱动机制	宋静雯, 张学霞, 姜东旸, 赵丞豪, 李鹏飞 (3016)
高原湖泊周边浅层地下水: 氮素时空分布及驱动因素	李桂芳, 杨恒, 叶远行, 陈清飞, 崔荣阳, 陈安强, 张丹 (3027)
青海湖沉积物重金属分布及其潜在生态风险分析	张雅然, 车霏霏, 付正辉, 许野, 李薇 (3037)
东江湖表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评价	赵晓亮, 李响, 卢洪斌, 卢少勇, 王涛, 张森霖, 国晓春, 张静, 弥启欣, 刘晓贺, 宋书峰 (3048)
湖泊沉积物有机磷释放动力学特征及水质风险	刘哲哲, 倪兆奎, 刘思儒, 李晓秀, 王圣瑞 (3058)
长三角一体化示范区青浦区水体表层沉积物有机质分布特征、来源解析及污染评价	张智博, 段艳平, 涂耀仁, 罗鹏程, 高峻 (3066)
香溪河流域微塑料的分布特征及其迁移规律分析	陈圣盛, 李卫明, 张坤, 熊伟唯, 张续同, 刘子健 (3077)
城市水体微塑料垂向分布下附着细菌群落结构和功能响应	陈玉芳, 闫振华, 张燕, 赵海洲 (3088)
2015 ~ 2020 年洪泽湖浮游植物群落结构及其环境影响因子	屈宁, 邓建明, 张祯, 蔡永久, 龚志军, 李明 (3097)
嘉兴南湖不同湖区浮游植物群落结构特征与环境因子关系	王雅雯, 李迎鹤, 张博, 郭云艳, 陈俊伊, 韩松 (3106)
近 20 年来广东省农业面源污染负荷时空变化与来源分析	葛小君, 黄斌, 袁再健, 王栋栋, 王泉泉, 陈佳村, 谢真越 (3118)
长江上游平原丘陵区农业非点源污染输出特征和驱动机制	谭少军, 刘洋, 朱小婕, 刘荷, 邵景安, 邓华 (3128)
高分辨率数据驱动的流域非点源污染输出风险评估方法	顾晶晶, 冶涛涛, 董甲平, 蒋云钟, 曹引, 赵红莉 (3140)
不同面源强度影响下城市河流溶解性有机质光谱特征变化	陈旭东, 高良敏 (3149)
生态沟渠-生物滞留池组合控制农村径流污染	石雷, 杨小丽, 吴青宇, 王亦铭, 徐佳莹 (3160)
不同水力扰动强度对老化 PSMPs 在泥水两相间迁移的影响	吴香香, 艾萍, 李大鹏 (3168)
北京市中心城区屋面径流污染特征及来源分析	席玥, 郭婧, 陶蕾, 田颖, 陈吉吉, 吴悦, 徐藤, 荆红卫, 刘保献 (3177)
不同植被绿色屋顶径流水质年际变化特征	章孙逊, 张守红, 葛德, 闫婧, 杨航, 王任重远, 魏良怡, 张成玉 (3187)
可见光促有机物诱导铁还原的多相类芬顿体系强化效能与机制	曹丝雨, 许路, 付权超, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3195)
4 种典型抗生素在反硝化体系中的去除特性	唐佳, 陈茜, 覃牧川, 唐溪, 唐崇俭 (3204)
农业废弃物基生物炭对水溶液中镉的吸附效果与机制	龚沛云, 孙丽娟, 宋科, 孙雅菲, 秦秦, 周斌, 薛永 (3211)
腐殖酸-重金属对 ANAMMOX 菌脱氮性能的影响及其动力学分析	李芸, 崔楠, 熊星星, 黄志远, 李泽兵, 王东亮, 李朝明, 许丹, 李军 (3221)
2000 ~ 2020 年西南地区植被 NDVI 对气候变化和人类活动响应特征	徐勇, 黄雯婷, 窦世卿, 郭振东, 李欣怡, 郑志威, 靖娟利 (3230)
黄河三角洲湿地不同植被类型下土壤营养元素空间分布及其生态化学计量学特征	孙德斌, 栗云召, 于君宝, 杨继松, 杜朝红, 孙丹丹, 凌越, 马元庆, 周迪, 王雪宏, 赵佳怡 (3241)
青藏高原东北部地区表层土壤中全氟化合物的分布特征及来源解析	温祥洁, 陈朝辉, 徐维新, 吴小娟, 郝云庆, 刘伟, 印红玲, 方淑红 (3253)
西南典型“退耕还林”区土地利用/覆被变化对土壤中硒及重金属含量的影响	刘永林, 刘属灵, 吴梅, 田兴磊, 刘双燕 (3262)
贵州普定喀斯特关键带土壤重金属形态特征及风险评价	张倩, 韩贵琳 (3269)
南丹盆地东部山区土壤锆分布特征及其影响因素分析	董秋瑶, 赖书雅, 宋超, 温皓天, 严明疆, 杨振京 (3278)
神农架川金丝猴栖息地重金属污染特征及风险评价	严佳莉, 于紫玲, 余辉亮, 向明灯, 王传华 (3288)
石灰泡石钝化后两种轮作模式对重度镉污染农田土壤的利用及修复	许璐, 周春海, 刘梅, 孔辉, 李元, 黄志红 (3299)
水稻磷盈亏对镉吸收转运的影响	谭文韬, 霍洋, 周航, 仇银燕, 曾鹏, 辜娇峰, 廖柏寒 (3308)
改良剂调控下水稻镉累积和土壤溶解性有机质光谱特征的响应	罗会龙, 陈娟, 张云慧, 袁贝, 杨宾, 张昊, 杜平 (3315)
土壤真菌群落对五台山亚高山草甸退化的响应	罗正明, 赫磊, 刘晋仙, 胡砚秋, 周妍英, 郑庆荣, 柴宝峰 (3328)
小麦与不同作物多样化轮作对土壤真菌群落的影响	靳海洋, 岳俊芹, 闫雅倩, 张德奇, 杨程, 张素瑜, 李向东, 邵运辉, 方保停, 王汉芳, 秦峰 (3338)
重庆农田土壤有机碳稳定性同位素空间分布特征	廖宇琴, 龙娟, 木志坚, 文首鑫, 李翠莲, 杨志敏, 赵秀兰 (3348)
长江三角洲 2018 年土壤 NO 排放特征	廖加强, 薛金, 王文锦, 朱永慧, 朱安生, 黄凌, 王杨君, 李莉 (3357)
基于多源数据的城市扩张中热环境演变及响应	梁建设, 白永平, 杨雪蕊, 高祖桥, 李玲蔚, 张春悦, 王倩 (3365)
《环境科学》征订启事 (3004) 《环境科学》征稿简则 (3047) 信息 (3252, 3298, 3327)	

改良剂调控下水稻镉累积和土壤溶解性有机质光谱特征的响应

罗会龙^{1,2}, 陈娟¹, 张云慧¹, 袁贝^{1,2}, 杨宾¹, 张昊¹, 杜平^{1*}

(1. 生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心, 北京 100012; 2. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要: 研究土壤中溶解性有机质(DOM)的化学组成和特征差异对理解改良剂对Cd的稳定机制具有重要意义. 土壤改良剂被广泛应用于受污染农田以缓解重金属在农作物中的累积, 但改良剂调控下土壤DOM的光谱特征却鲜见报道. 采集南方典型Cd污染水稻土为研究对象, 通过投加三大类改良剂(有机类、无机类和石灰类, 共11种)进行水稻种植盆栽试验, 研究了不同改良剂对土壤DOM的影响. 利用紫外-可见光谱、三维荧光光谱和平行因子分析法(PARAFAC)对比分析了不同改良剂调控下根际土壤DOM的光谱特征. 结果表明, 石灰类改良剂提高土壤pH, 促进土壤固相中有机质的溶解, 从而显著提高了土壤DOM的质量分数. 与对照相比, 有机类改良剂提高了土壤DOM的相对分子量和新生自生源贡献率, 无机类改良剂提高了土壤DOM的芳香性和疏水性组分, 石灰类改良剂提高了土壤DOM的显色组分和腐殖化程度. 通过PARAFAC分析和OpenFluor数据库验证, 解析出了4个荧光组分C1(255/465)、C2(325/400)、C3(275/390)和C4(240/460), 均为类腐殖质. 两种光谱相互印证, 表明土壤DOM来源以陆源输入类腐殖质为主. 相关性分析结果表明, 在红色石灰土-水稻系统中, 土壤DOM的荧光组分C4可用于预测糙米中Cd累积. 研究结果将为土壤改良剂的优选提供参考.

关键词: 土壤改良剂; 溶解性有机质(DOM); 光谱分析; 平行因子分析(PARAFAC); 水稻土; Cd累积

中图分类号: X171 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2022)06-3315-13 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202110112

Responses of Cd Accumulation in Rice and Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter Regulated by Soil Amendments

LUO Hui-long^{1,2}, CHEN Juan¹, ZHANG Yun-hui¹, YUAN Bei^{1,2}, YANG Bin¹, ZHANG Hao¹, DU Ping^{1*}

(1. Technical Center for Soil, Agriculture and Rural Ecology and Environment, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100012, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Studying the chemical composition and characteristic differences of soil dissolved organic matter (DOM) is significant for understanding the mechanism of Cd immobilization by soil amendments. Soil amendments have been widely applied to contaminated farmlands to reduce the accumulation of heavy metals in crops, but the spectral characteristics of DOM in soils under amendment regulation have rarely been studied. Typical Cd-contaminated paddy soil from South China was collected, three categories of amendments (organic-based, inorganic-based, and lime-based, a total of 11 types) were applied, rice planting pot trials were done, and the effects of different amendments on soil DOM were investigated. The spectral characteristics of rhizosphere soil DOM under the regulation of different amendments were comparatively analyzed using UV-Vis spectroscopy, 3D fluorescence spectroscopy, and parallel factor analysis (PARAFAC). The results showed that the lime-based amendments increased the soil pH and promoted the dissolution of organic matter from the soil solid phase, resulting in a significant increase in soil DOM content. Compared with that of the control, organic-based amendments increased the relative molecular weight and recent autochthonous origin contribution of soil DOM, inorganic-based amendments increased the aromatic content and hydrophobic components of soil DOM, and lime-based amendments increased the chromogenic components and the degree of humification of soil DOM. Four fluorescence components, C1 (255/465), C2 (325/400), C3 (275/390), and C4 (240/460), were identified using PARAFAC and verified with the OpenFluor database, all of which were humic-like. Two types of spectra corroborated with each other, indicating that soil DOM dominated by humus-like matter originated from terrestrial source input. The correlation analysis showed that the fluorescent component C4 of soil DOM could be used to predict Cd accumulation in brown rice in the red limestone soil-rice system. These results will provide a reference for the selection of the appropriate soil amendments.

Key words: soil amendments; dissolved organic matter (DOM); spectral analysis; parallel factor analysis (PARAFAC); paddy soils; Cd accumulation

全球每年有数万吨Cd被释放到环境中, 绝大部分最终汇集于土壤^[1]. 据报道^[2], Cd是我国土壤环境中污染最严重的重金属, 点位超标率达7.0%. Cd具有高致癌性和高流动性, 极易在农作物中富集, 通过食物链途径给人类身体健康造成了极大风险. 目前, 通过施加改良剂来缓解重金属在植物中富集正成为土壤重金属修复中的主流策略^[3], 因其实施简便、收效快、投入低和环境友好等优势而受到广泛的研究和应用^[4,5]. 大量天然或人工制备的改

良剂已被证明对土壤Cd具有良好的稳定化效果^[6,7]. 改良剂的添加通常会改变土壤的理化性质, 如土壤pH、氧化还原电位(redox potential, Eh)、阳离子交换量(cation exchange capacity, CEC)和溶解

收稿日期: 2021-10-15; 修订日期: 2021-10-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1806304); 国家自然科学基金项目(41501350); 广西科学研究与技术开发计划-重大专项计划项目(1598014-4)

作者简介: 罗会龙(1991~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染修复与控制, E-mail: huihong.luo@qq.com

* 通信作者, E-mail: duping@cras.org.cn

性有机质(dissolved organic matter, DOM)等,进而影响土壤-水稻系统中Cd的生物利用率^[8]。

土壤DOM是指固相中可溶于水且能通过0.45 μm 滤膜的有机质组分,是一系列相对分子质量大小不同而结构相似的混合物^[9]。土壤DOM含量虽少(约占土壤有机质的5%),但地球化学特性活跃,在重金属污染物的生物地球化学过程中发挥着重要作用^[10]。DOM对土壤重金属的影响主要分为两个方面:一方面,DOM含有丰富的活性官能团,可以与重金属离子发生吸附和络合等作用,从而影响土壤水溶液中重金属离子的迁移性^[11];另一方面,DOM是影响土壤环境的主要介质之一,对重金属的形态变化有重要影响,从而改变重金属的生物有效性^[8,12]。因此,研究土壤DOM的化学组成和特征差异对理解改良剂对Cd的稳定机制具有重要意义。近年来,国内外针对DOM特征的研究方法较多,主要包括光谱分析、磁共振和高分辨质谱等。其中,紫外-可见光谱和三维荧光光谱不仅操作便捷、灵敏度高且检测过程不破坏样品结构。同时,通过与数学方法结合,如平行因子分析法(parallel factor analysis, PARAFAC)可解析出三维荧光光谱的特征组分和荧光强度等信息^[13],大大提高了光谱技术对DOM特征的识别能力。因而紫外光谱、荧光光谱和PARAFAC结合的光谱分析技术已被广泛用于各类水体^[14-16]和土壤^[17-19]DOM的特征研究之中,但针对多种改良剂调控下土壤DOM光谱特征的研究鲜见报道。

本文以南方典型Cd污染水稻土为研究对象,选取了11种常见土壤改良剂(牛粪、草炭土、稻草、稻壳、稻草生物炭、稻壳生物炭、羟基磷灰石、海泡石、石灰、石灰+牛粪和石灰+草炭土)进行了温室水稻种植盆栽试验,分析了不同改良剂对土壤中Cd的稳定化效果及土壤DOM的响应差异,利用紫外-可见光谱和三维荧光光谱,并结合PARAFAC模型,对比分析了不同改良剂调控下水稻根际土壤中DOM的光谱特征差异,揭示了土壤DOM光谱特征与土壤-水稻系统中Cd累积间的内在联系,以期为实际工程中土壤改良剂的优选和应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤与材料

供试土壤采自湖北省黄石市大冶市(30°04'08.3"N, 114°53'45.5"E),土壤类型为红色石灰土,是我国南方水稻生产的主要土壤类型之一。采集受Cd污染稻田的表层土壤(0~20 cm)运回实

验室,自然风干,去除植物根系和碎石等杂物,过2 mm筛,混匀备用。土壤的基本理化性质检测结果为:pH 6.72,阳离子交换量17.00 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 ω (有机质)26.20 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 ω (总氮)1.80 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 ω (总磷)1.00 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 ω (总钾)5.60 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 ω (碱解氮)165.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 ω (有效磷)28.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 ω (速效钾)127.00 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 ω (Cd全量)2.17 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

本研究选取了11种常用土壤改良剂(牛粪、草炭土、稻草、稻壳、稻草生物炭、稻壳生物炭、羟基磷灰石、海泡石、石灰、石灰+牛粪和石灰+草炭土),这些材料都是从市场上购买的大宗商品,性质稳定,并在投加之前进行了筛分(2 mm)。其中,生物炭由南京勤丰秸秆科技有限公司辅助加工,稻草生物炭和稻壳生物炭的热解温度分别为550℃和450℃,时间为1 h。在2种复合改良剂中,石灰的质量占比均为25%,这个比例是根据前期试验结果确定的^[8]。

1.2 盆栽试验设计

盆栽试验在中国环境科学研究院温室中进行。本研究使用聚氯乙烯塑料盆(直径20 cm,高度25 cm),每盆装土5.50 kg。按照质量比例投加改良剂,其中,牛粪、草炭土、稻草、稻壳、稻草生物炭和稻壳生物炭这6种材料的投加比例为4%,石灰、羟基磷灰石和海泡石这3种材料的投加比例为1%,石灰+牛粪和石灰+草炭土这2种复合材料的投加比例为2%。不同改良剂的投加比例不同主要是由于不同类型材料对水稻植株生长的影响不同^[20]。同时,由于2种复合材料的理化性质与石灰更接近,故在后续讨论中这11种改良剂被分为了三大类:有机类改良剂(牛粪、草炭土、稻草、稻壳、稻草生物炭、稻壳生物炭)、无机类改良剂(羟基磷灰石、海泡石)和石灰类改良剂(石灰、石灰+牛粪、石灰+草炭土)。每个盆栽设计3组平行样,并设置空白对照组,将土壤与改良剂混合均匀后装入盆中,同时施尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$,以N计,120 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和磷酸氢二钾 $[\text{K}_2\text{HPO}_4]$,以P计,30 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;以K计,75.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 作为底肥,加去离子水淹没5 cm,在温室养护1个月后再进行水稻种植。盆栽种植水稻品种为“金优38”,是大冶市当地农民主要种植的水稻品种之一。每盆移栽幼苗2株,水稻整个生长期保持上覆水深度为5 cm。水稻幼苗于4月移栽到盆栽中,9月水稻成熟收割,同时采集水稻根际土壤。

1.3 样品采集与检测方法

水稻成熟后收割水稻植株,将稻穗、秸秆和根系分开,用去离子水冲洗干净,沥干后放入烘箱,65℃条件下烘72 h。稻谷先用砻谷机(JLGJ-168,台

州市粮仪厂)去壳,再用粉碎机(CG-8220,中山市长柏电器)磨成粉,待测.烘干的水稻茎和根,先用陶瓷剪刀剪碎,再用粉碎机磨成粉,待测.取 0.2 g 植物样品(根、茎和糙米)于消解管中,加入 10 mL 硝酸-高氯酸混合液(9+1),加盖浸泡过夜,在石墨炉中加热消解,直至消解液呈无色透明或略带微黄色,冷却后用 1% 的硝酸溶液定容到 25 mL.使用电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP™ 7400 ICP-OES,美国赛默飞世尔)测定水稻组织中的 Cd 浓度.为了控制质量,购买了大米分析标准物质(大米 GBW-10010,中国标准物质中心)作为分析参考样, Cd 的平均回收率在 90%~105% 之间.

水稻收割的同时进行水稻根际土壤采样,土壤样品清除植物碎片,风干,过 2 mm 筛,储存在自封袋中待测.采用电子 pH 计(Seven Compact™,瑞士梅特勒-托利多)测定土壤 pH,土壤与去离子水的质量比为 1:2.5.参考 Jones 和 Willett 的方法提取土壤 DOM^[21],并做了适当修改:取 10 g 土壤于三角瓶

中,加入 50 mL 去离子水混合,放入往复式摇床(SHA-2,常州市飞浦仪器), 25℃ 条件下,以 180 r·min⁻¹的速度振荡 16 h,然后在离心力 1 310 g 条件下离心 10 min,将上清液用 0.45 μm 滤膜过滤,所得溶液即为土壤 DOM 溶液,并使用总有机碳分析仪(TOC-L,日本岛津)测定 DOM 的浓度.

1.4 光谱扫描及特征参数分析

用紫外-可见分光光度计(U-3010,日本日立)测定 DOM 的吸收光谱(去离子水做空白),扫描范围 190~700 nm,间隔 1 nm.采用荧光分光光度计(F-7000,日本日立)测定 DOM 的荧光光谱,荧光光谱方法:以去离子水为空白,激发波长(E_x)范围为 200~500 nm,增量 5 nm,发射波长(E_m)范围为 200~500 nm,扫描信号积分时间为 3 s,光源为 150 W 无臭氧氙弧灯,波长扫描速度 1200 nm·min⁻¹.引入光谱特征参数量化光谱图,紫外-可见吸收光谱和荧光光谱的常用特征参数描述如表 1 所示.

表 1 紫外-可见吸收光谱和荧光光谱的常用特征参数描述
Table 1 Description of commonly used characteristic parameters of UV-Vis absorption and fluorescence spectra

紫外-可见吸收光谱	定义或计算方法	环境意义及文献
吸收系数 [$\alpha(355)$]	$\alpha(355) = 2.303 \times A(355)/l$	表征有色溶解性有机物(CDOM)的相对浓度,并与 CDOM 浓度呈正相关关系 ^[22]
比吸收系数 (SUVA ₂₅₄)	$SUVA_{254} = \alpha(254)/DOC$	表征 DOM 的芳香性,并与 DOM 的芳香性成正相关关系 ^[23]
比吸收系数 (SUVA ₂₆₀)	$SUVA_{260} = \alpha(260)/DOC$	表征含有芳香碳基团的疏水 DOM 含量,并与 DOM 疏水组分成正相关关系 ^[24]
光谱斜率比 (S_R)	$\alpha(\lambda) = \alpha(\lambda_0) \cdot e^{[-S(\lambda-\lambda_0)]}$ $S_R = S_{(275-295)}/S_{(350-400)}$	表征 DOM 结构和相对分子质量,并与 DOM 相对分子质量成负相关关系 ^[23]
吸光度比 (E2/E3)	$E2/E3 = A(250)/A(365)$	表征 DOM 腐殖化程度,与腐殖质组分的相对分子量大小成反比 ^[25]
吸光度比 (E3/E4)	$E3/E4 = A(300)/A(400)$	表征 DOM 的来源,E3/E4 > 3.5,表明 DOM 主要为富里酸;E3/E4 < 3.5 则为胡敏酸 ^[26]
荧光光谱	定义或计算方法	环境意义及文献
荧光指数(FI)	$E_x = 370\text{ nm}$, E_m 为 470 nm 和 520 nm 处的荧光发射强度比值($f_{470/520}$)	表征 DOM 来源,FI > 1.9 表示 DOM 主要源于微生物活动,以内源输入为主;FI < 1.4 则以陆源输入为主 ^[23]
自生源指数(BIX)	$E_x = 310\text{ nm}$, E_m 为 380 nm 与 430 nm 处荧光强度比值($f_{380/430}$)	表征 DOM 自生源的相对贡献率,BIX 大于 1.0 时,主要为新产生的自生源有机质,BIX 为 0.6~0.7 时,有机质的自生源成分较少 ^[27]
腐殖化指数(HIX)	$E_x = 254\text{ nm}$, E_m 在 435~480 nm 区域积分值($\int_{435-480}$)与 E_m 在 300~345 nm 区域积分值($\int_{300-345}$)的比值	表征 DOM 的腐殖化程度,值越大(HIX > 10)表明 DOM 腐殖化程度较高,值越小(HIX < 4)表明腐殖化程度越低 ^[28]
类蛋白质指数 [Fn(280)]	$E_x = 280\text{ nm}$ 时, E_m 为 340~360 nm 时的最大荧光强度	表征 DOM 中类蛋白物质的相对浓度水平,与浓度成正相关关系 ^[28]
类腐殖质指数 [Fn(355)]	$E_x = 355\text{ nm}$ 时, E_m 为 440~470 nm 时的最大荧光强度	表征 DOM 中类腐殖物质的相对浓度水平,与浓度成正相关关系 ^[28]

PARAFAC 分析是在 MATLAB 软件(R2018b,美国迈斯沃克)中使用 DOMFluor 工具箱进行的^[29]. PARAFAC 模型是专门为处理三维荧光光谱这种三向数据而制作的,可以看作是主成分分析的扩展.与

PCA 相比,PARAFAC 是唯一识别的,没有额外的正交性约束.如果三方数据的基本结构与 PARAFAC 模型相吻合,那么 PARAFAC 的参数将反映真实的基本参数.因此,每个荧光体将产生一个 PARAFAC

成分,且每个成分的分数可以用来表示荧光团的相对浓度.为了验证 PARAFAC 解析出的荧光组分,将荧光组分的 E_x 和 E_m 上传到 OpenFluor 在线数据库 (<http://www.openfluor.org>) 进行定量比较和确认^[30].

1.5 数据统计与分析

为研究不同钝化剂处理下 Cd 在水稻体内的富集和转运,采用生物富集系数 (bioaccumulation factor, BAF) 和转运系数 (translocation factor, TF) 两个指标:

$$BAF = C_2/C_1 \quad (1)$$

$$TF = C_4/C_3 \quad (2)$$

式中, C_1 为土壤中 Cd 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_2 为水稻根系中 Cd 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_3 为水稻植株下部组织中 Cd 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), C_4 为水稻植株上部组织中 Cd 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

采用 SPSS 22.0 软件对数据进行单因素方差 (ANOVA) 分析和皮尔逊相关系数计算,并采用 Duncan 进行差异显著性检验 ($P < 0.05$); 采用 R 语言 (4.0.2) 对数据进行主成分分析; 采用 Origin 2021 Pro 软件对数据进行拟合和相关性分析以及作图.

2 结果与讨论

2.1 改良剂对水稻组织 Cd 累积的影响

水稻成熟后,采集了水稻植株样品进行检测分析,不同改良剂对 Cd 在水稻组织中的富集和转移效果列于表 2 中.对照组的糙米中 Cd 含量为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,高于《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017) 中所规定的标准限值 ($0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),说明供试土壤种植水稻存在健康风险.

添加改良剂的试验组中 Cd 的累积含量各有不同,尽管本研究所选的改良剂均是基于文献[7]报道的存在较好的 Cd 稳定化效果的材料,但本试验结果与已有报道不尽相同.比较平均值发现,在 4 种改良剂调控下,水稻糙米 Cd 含量高于对照和标准规定的安全限值,分别为草炭土、稻草生物炭、羟基磷灰石和海泡石.这一结果与大多数已有报道相悖,特别是生物炭,它已被证明能有效降低 Cd 的生物利用率^[31].分析发现,草炭土导致的糙米 Cd 的明显增加可能是由于土壤水分中可溶性有机金属络合物的形成^[32],而水稻秸秆生物炭增加了糙米中的 Cd 浓度可能是因为淹水条件下,土壤中的水溶性 Cl^- 浓度很高造成的^[33].羟基磷灰石调控下促进 Cd 富集的结果也出现在了其它含磷材料的研究中^[34],这可能是由于羟基磷灰石的施用促进了 Cd 在水稻中的转移,特别是在成熟期从叶片向种子的转移^[35].海泡石具有增加土壤 pH 值、吸附、羟基沉淀和表面络合等作用,能有效降低糙米中的 Cd 浓度^[36],在盆栽和田间试验中都被证明是一种可靠和稳定的降 Cd 的改良剂,土壤类型、Cd 污染类型和程度、海泡石的剂量和施用频率需要进一步深入研究^[37].

通过计算 Cd 在土壤-水稻系统中的富集系数和转移系数发现,不同改良剂调控下, Cd 在水稻不同组织中的转移系数稳定,受改良剂影响不大.相较之下,改良剂对 Cd 的稳定化作用主要体现在 Cd 从土壤进入水稻根系的富集作用.前期研究表明^[8],改良剂主要通过改变土壤环境介质条件,从而改变土壤 Cd 的形态,即生物有效态,进而影响 Cd 的富集.在影响土壤环境的诸多因素中,土壤 DOM 是最为主要的因子之一,下文将逐步深入分析.

表 2 改良剂对土壤-水稻系统中 Cd 生物富集和转移的影响¹⁾

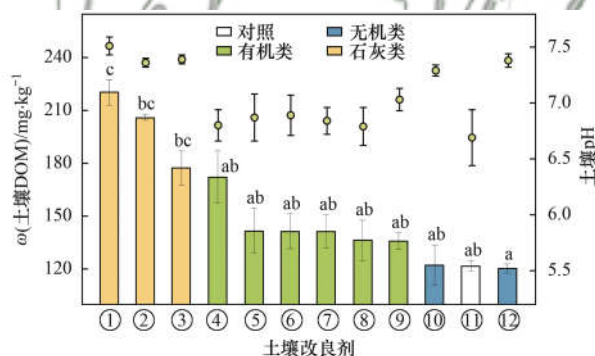
Table 2 Effect of soil amendments on the bioaccumulation and translocation of Cd in soil-rice systems

处理	$\omega(\text{Cd})/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$			富集系数 (根/土)	转移系数	
	根	茎	糙米		茎/根	糙米/根
对照	$7.75 \pm 1.29\text{ab}$	$0.86 \pm 0.16\text{ab}$	$0.25 \pm 0.11\text{a}$	$3.57 \pm 0.95\text{ab}$	$0.11 \pm 0.05\text{ab}$	$0.03 \pm 0.01\text{ab}$
牛粪	$4.81 \pm 0.58\text{ab}$	$0.65 \pm 0.14\text{ab}$	$0.15 \pm 0.04\text{a}$	$2.22 \pm 1.24\text{ab}$	$0.14 \pm 0.04\text{ab}$	$0.03 \pm 0.01\text{ab}$
草炭土	$14.51 \pm 2.01\text{cd}$	$2.77 \pm 0.50\text{c}$	$0.64 \pm 0.26\text{bc}$	$6.69 \pm 2.71\text{cd}$	$0.19 \pm 0.04\text{ab}$	$0.04 \pm 0.01\text{abc}$
稻草秸秆	$2.76 \pm 0.96\text{a}$	$0.30 \pm 0.04\text{a}$	$0.05 \pm 0.04\text{a}$	$1.27 \pm 0.28\text{a}$	$0.11 \pm 0.04\text{ab}$	$0.02 \pm 0.02\text{abc}$
稻壳	$2.02 \pm 0.73\text{bc}$	$0.18 \pm 0.02\text{bc}$	$0.04 \pm 0.01\text{bc}$	$0.93 \pm 0.58\text{bc}$	$0.09 \pm 0.05\text{ab}$	$0.02 \pm 0.03\text{abc}$
稻草生物炭	$6.47 \pm 1.80\text{a}$	$1.43 \pm 0.25\text{a}$	$0.43 \pm 0.15\text{a}$	$2.98 \pm 0.23\text{a}$	$0.22 \pm 0.10\text{b}$	$0.07 \pm 0.06\text{bc}$
稻壳生物炭	$2.00 \pm 0.56\text{a}$	$0.20 \pm 0.03\text{a}$	$0.06 \pm 0.01\text{a}$	$0.92 \pm 0.66\text{a}$	$0.10 \pm 0.03\text{ab}$	$0.03 \pm 0.01\text{abc}$
羟基磷灰石	$5.06 \pm 1.76\text{d}$	$1.20 \pm 0.25\text{c}$	$0.35 \pm 0.17\text{c}$	$2.33 \pm 1.70\text{d}$	$0.24 \pm 0.07\text{ab}$	$0.07 \pm 0.01\text{ab}$
海泡石	$17.89 \pm 3.56\text{ab}$	$2.32 \pm 0.46\text{ab}$	$0.75 \pm 0.27\text{a}$	$8.24 \pm 1.48\text{ab}$	$0.13 \pm 0.06\text{ab}$	$0.04 \pm 0.02\text{abc}$
石灰	$3.23 \pm 0.72\text{ab}$	$0.40 \pm 0.19\text{ab}$	$0.11 \pm 0.04\text{ab}$	$1.49 \pm 0.53\text{ab}$	$0.12 \pm 0.09\text{b}$	$0.03 \pm 0.04\text{c}$
石灰 + 牛粪	$3.48 \pm 0.49\text{ab}$	$0.51 \pm 0.05\text{ab}$	$0.11 \pm 0.02\text{a}$	$1.60 \pm 0.99\text{ab}$	$0.15 \pm 0.04\text{ab}$	$0.03 \pm 0.01\text{ab}$
石灰 + 草炭土	$2.55 \pm 0.50\text{a}$	$0.26 \pm 0.03\text{a}$	$0.07 \pm 0.02\text{a}$	$1.17 \pm 0.16\text{a}$	$0.10 \pm 0.02\text{a}$	$0.03 \pm 0.00\text{a}$

1) 采用单因素方差分析方法 (one-way ANOVA), 对比不同改良剂调控下水稻 Cd 累积的差异, 数值为平均值 $\pm$ 标准偏差 ($n = 3$), 不同小写字母表示显著性差异 ($P < 0.05$)

2.2 改良剂调控下水稻根际土壤 DOM 含量的响应

水稻成熟后,在采集植株样品的同时,也对水稻根际土壤进行了采样分析.采用水浸提的方法获得了土壤 DOM 溶液用于后续分析^[21],检测结果如图 1 所示.本研究使用的三大类改良剂(有机类、无机类和石灰类)对土壤 DOM 质量分数的影响有明显的集聚效应.与对照组相比,有机类改良剂(牛粪、草炭土、稻草、稻壳、稻草生物炭和稻壳生物炭)略微增加了土壤 DOM 质量分数(11.77%~41.81%),而石灰类改良剂(石灰、石灰+牛粪和石灰+草炭土)明显增加了土壤 DOM 质量分数(45.90%~81.47%),但无机类改良剂(羟基磷灰石和海泡石)对土壤 DOM 质量分数几乎没有影响(-1.29%~-0.20%).有机类材料由于自身的生物降解,会向土壤中释放一定量的外源 DOM,对土壤 DOM 的质量分数有轻微提高;而无机类材料本身不含有机物,因此对土壤 DOM 没有贡献.石灰类改良剂主要是提高了土壤的 pH 值,促进了土壤自身有机物的溶解^[38],从而显著提高了土壤 DOM 的质量分数.该结果表明,从“量”上看,稻田土壤中的 DOM 主要来源于土壤有机物,而投加改良剂对土壤 DOM 贡献相对较小,这与 pH 值升高导致 60% 以上的总溶解有机碳被释放的研究结果一致^[39].



1. 石灰, 2. 石灰+牛粪, 3. 石灰+草炭土, 4. 稻草, 5. 牛粪, 6. 草炭土, 7. 稻壳, 8. 稻草生物炭, 9. 稻壳生物炭, 10. 海泡石, 11. 对照, 12. 羟基磷灰石; 不同小写字母代表不同改良剂处理间的差异 ($P < 0.05$)

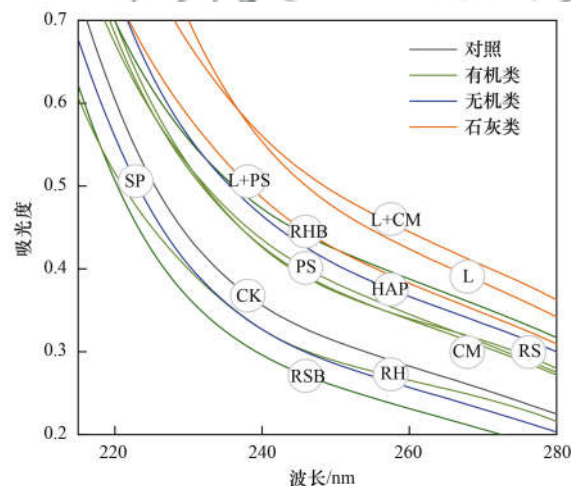
图 1 不同改良剂调控下水稻根际土壤 pH 和 DOM 含量的响应

Fig. 1 Response of rice rhizosphere soil pH and DOM content under the regulation of different amendments

2.3 改良剂调控下土壤 DOM 的紫外光谱特征分析

对不同改良剂调控下的土壤 DOM 溶液进行了紫外-可见光谱分析,从每一种改良剂的试验组中选出 1 张紫外全扫光谱如图 2 所示,选择的原则为平行样中 DOM 含量最接近平均值的样品.土壤 DOM 紫外-可见光光谱整体上并没有明显特征峰,样品吸光度随波长增加呈指数型减少,在波长达到 600 nm 后吸收逐渐趋于 0.

为进一步分析土壤 DOM 紫外-可见光光谱的差异,引入紫外-可见光谱的特征参数,见表 3. 与对照相比, $SUVA_{254}$ 值和 $SUVA_{260}$ 值整体变化趋势一致,无机类改良剂羟基磷灰石显著提高了土壤 DOM 的芳香性和疏水性组分.草炭土在自然条件下经过长时间的堆肥降解,牛粪经过了动物肠道的消化和吸收,稻壳生物炭则是经过低温短时热解,有机质没有完全炭化流失,因此这 3 种有机类改良剂调控下 DOM 的芳香性和疏水性组分也有所提高.投加改良剂组土壤 DOM 的 S_R 值均低于对照组,说明改良剂投加后 DOM 中大分子量的组分比例升高了^[23],这些大分子量的 DOM 组分有两个可能来源,一是改良剂降解释放到土壤中,二是改良剂的投加促进了土壤固相中 DOM 的溶解释放. E2/E3 值和 E3/E4 值的变化规律也一致,除羟基磷灰石外,其它改良剂调控下 E3/E4 均大于 3.5,说明土壤 DOM 主要为类富里酸^[26].石灰类改良剂显著提高了土壤显色组分,然而稻壳、稻草生物炭和海泡石降低了土壤显色组分,这是由于稻壳、稻草生物炭和海泡石没有石灰类改良剂溶解土壤固相有机质的能力,同时自身有机质含量也低.



CK. 对照, CM. 牛粪, PS. 草炭土, RS. 稻草, RH. 稻壳, RSB. 稻草生物炭, RHB. 稻壳生物炭, HAP. 羟基磷灰石, SP. 海泡石, L. 石灰, L+CM. 石灰+牛粪, L+PS. 石灰+草炭土

图 2 不同改良剂调控下水稻根际土壤 DOM 的紫外-可见光光谱响应

Fig. 2 UV-Vis spectral response of rice rhizosphere soil DOM under the regulation of different amendments

同时,为分析土壤 DOM 的荧光特征参数对不同改良剂的响应程度,尝试采用主成分分析方法 (principal co-ordinates analysis, PCoA) 将改良剂类型对土壤 DOM 的差异性进行可视化.通过 SPSS 软件对紫外光谱参数降维分析,测量取样适当性 (kaiser meyer olkin, KMO) 系数为 0.64,表明尚可进

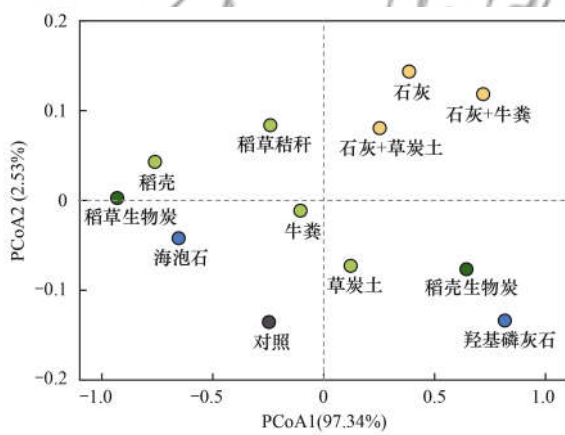
行主成分分析^[40]. 利用 R 软件做主成分分析, 结果如图 3 所示. 第 1 主成分方差贡献率达到 97.34%, 说明各个紫外光谱参数之间具有很强的相关性和一致性. 从图 3 可以看出, 3 种石灰类改良剂具有很好的聚类效果, 而其它改良剂聚类效果则不明显, 这主要是由于石灰的投加会显著改变土壤 pH, 进而影响

土壤 DOM 的结构特性^[38,41]. 其它改良剂对土壤环境影响有限, 引起的 DOM 改变也有限, 不足以从紫外-可见光谱上表现出来. 这个结果表明, 单独使用紫外-可见光谱对 DOM 差异性的识别能力有限, 为了深入研究土壤 DOM 的光谱特征, 需要其它光谱技术的辅助^[23].

表 3 土壤 DOM 紫外-可见光光谱特征参数¹⁾
Table 3 Soil DOM UV-Vis spectral characteristic parameters

处理	SUVA ₂₅₄	SUVA ₂₆₀	$\alpha(355)$	S_R	E2/E3	E3/E4
对照	2.85 ± 0.18ab	2.68 ± 0.18ab	19.55 ± 3.89abc	0.88 ± 0.20a	4.13 ± 0.91abcd	4.09 ± 1.09ab
牛粪	2.92 ± 0.27ab	2.76 ± 0.26ab	21.12 ± 2.02bc	0.75 ± 0.08a	4.71 ± 0.28bcd	5.19 ± 0.50abc
草炭土	3.00 ± 0.83c	2.82 ± 0.79c	23.28 ± 1.85abc	0.82 ± 0.13a	4.27 ± 0.37abc	4.30 ± 0.62ab
稻草秸秆	2.40 ± 0.23a	2.28 ± 0.22a	19.90 ± 3.16c	0.76 ± 0.20a	5.04 ± 1.22d	6.03 ± 1.85bc
稻壳	2.28 ± 0.12a	2.17 ± 0.11a	14.69 ± 5.44abc	0.77 ± 0.12a	5.31 ± 0.86bcd	6.18 ± 1.06bc
稻草生物炭	2.10 ± 0.72bc	1.97 ± 0.72bc	12.97 ± 4.39abc	0.80 ± 0.23ab	5.35 ± 0.69abcd	5.77 ± 0.84ab
稻壳生物炭	3.47 ± 0.08ab	3.30 ± 0.08ab	28.44 ± 3.86bc	0.71 ± 0.02a	3.86 ± 0.25cd	3.97 ± 0.48c
羟基磷灰石	3.74 ± 0.21c	3.53 ± 0.20c	30.08 ± 0.72abc	0.86 ± 0.28a	3.42 ± 0.67abc	3.39 ± 1.18abc
海泡石	2.59 ± 0.19d	2.43 ± 0.18d	15.64 ± 2.55abc	0.76 ± 0.12b	4.84 ± 0.34a	5.40 ± 0.26a
石灰	2.36 ± 0.32bc	2.22 ± 0.31bc	26.19 ± 1.84abc	0.71 ± 0.05a	4.89 ± 0.13ab	5.73 ± 0.05abc
石灰 + 牛粪	2.64 ± 0.51abc	2.49 ± 0.48abc	29.46 ± 7.02ab	0.67 ± 0.04a	4.46 ± 0.23bcd	5.28 ± 0.40abc
石灰 + 草炭土	2.64 ± 0.35ab	2.49 ± 0.33ab	24.78 ± 3.26a	0.71 ± 0.03a	4.59 ± 0.39bcd	5.55 ± 0.61bc

1) 采用单因素方差分析方法 (one-way ANOVA), 对比不同改良剂调控下土壤 DOM 紫外-可见光光谱特征参数的差异, 数值为平均值 ± 标准偏差 ($n=3$), 不同小写字母表示显著性差异 ($P<0.05$)



依据 6 个紫外-可见吸收光谱特征参数 [SUVA₂₅₄、SUVA₂₆₀、 $\alpha(355)$ 、 S_R 、E2/E3 和 E3/E4] 进行 PCoA 降维分析

图 3 基于紫外-可见光谱特征参数的土壤 DOM 主成分分析

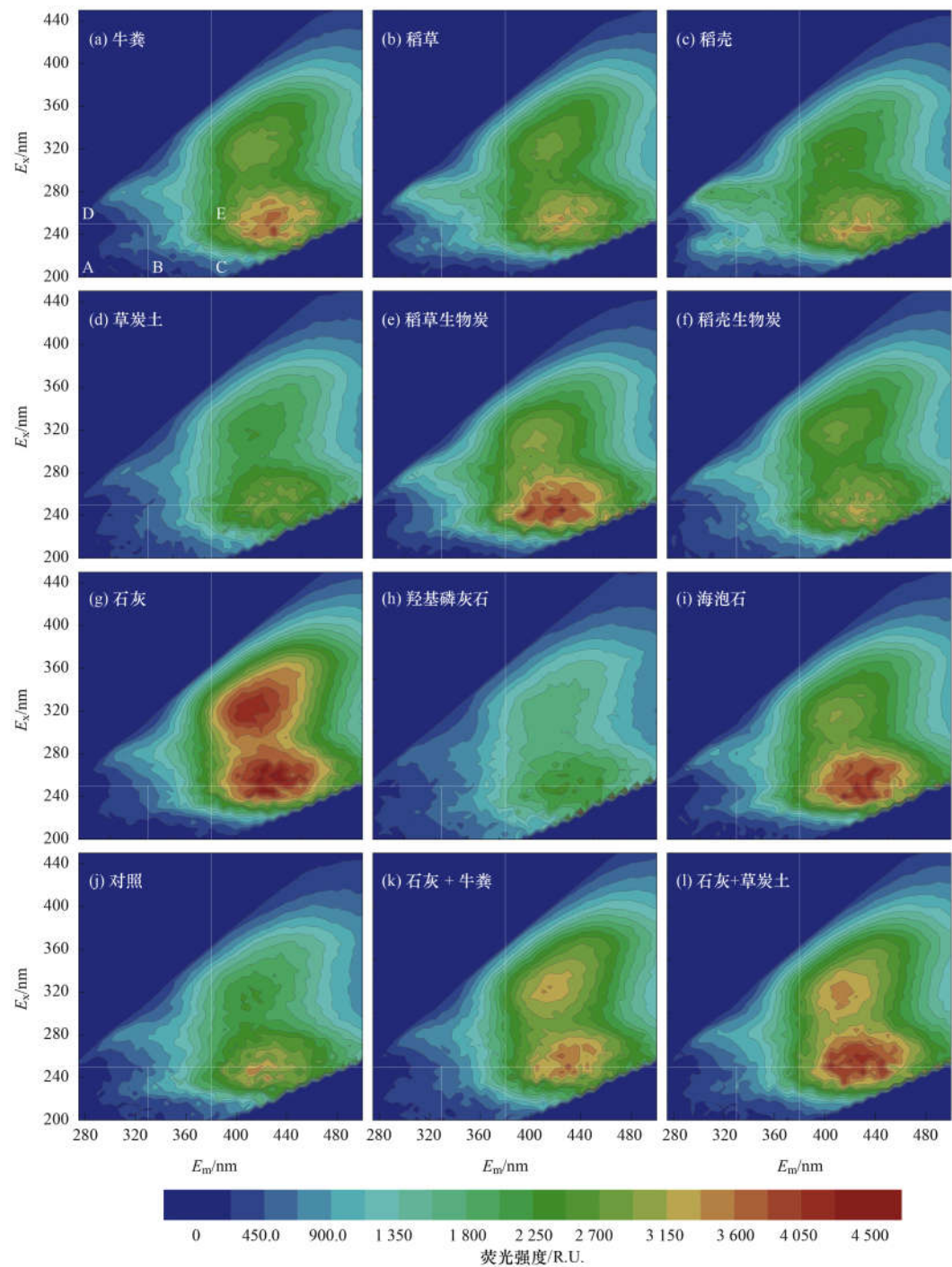
Fig. 3 Principal component analysis of soil DOM based on characteristic parameters of UV-Vis spectrum

2.4 改良剂调控下土壤 DOM 的荧光光谱特征分析

除了紫外-可见光谱, 荧光光谱也是表征 DOM 特性的常用方法之一. 对不同改良剂调理下的土壤 DOM 溶液进行了三维荧光光谱分析, 从每一种改良剂的试验组中选出 1 张荧光激发-发射矩阵如图 4 所示, 选择的原则为平行样中 DOM 含量最接近平均值的样品. 三维荧光光谱图可以根据 E_x 和 E_m 的不同进行区域划分, 每个区域所代表的有机质种类不一样^[42], 即: A 区 (E_x 为 200 ~ 250 nm, E_m 为 280 ~ 330 nm) 与酪氨酸有关, B 区 (E_x 为 200 ~ 250

nm, E_m 为 330 ~ 380 nm) 与色氨酸有关, C 区 (E_x 为 200 ~ 250 nm, E_m 为 380 ~ 500 nm) 与黄腐酸类物质有关, D 区 (E_x 为 250 ~ 440 nm, E_m 为 280 ~ 380 nm) 与可溶性微生物副产物类物质有关和 E 区 (E_x 为 250 ~ 440 nm, E_m 为 380 ~ 500 nm) 与腐殖酸类有机物有关.

从图 4 可以看出, 与对照组一样, 不同改良剂调控下土壤 DOM 的荧光峰位置基本一致, 主要处于 C 区和 E 区, 即说明土壤 DOM 主要属于腐殖酸类和黄腐酸类有机质. 不同改良剂调控下土壤 DOM 的主要荧光峰强度不一样, 这主要是受 DOM 质量分数的影响. 为进一步分析土壤 DOM 荧光光谱的差异, 引入荧光光谱的特征参数, 见表 4. 可以看出, 所有改良剂调控下土壤 DOM 的 FI 值均在 1.4 ~ 1.9 之间, 说明 DOM 的来源既包含陆源又包含自生源^[23]. 土壤 DOM 的 FI 值依次为: 有机类 > 无机类 > 对照 > 石灰类, 说明有机类微生物源占比最高. 同时, 所有样品的 BIX 值均在 0.7 ~ 1.0 之间, 有机类相对更接近 1, 说明 DOM 的自生源成分均较少^[27]. 有机类改良剂调控下新产生的自生源有机质含量相对较高, 这可能是因为有机类促进了土壤微生物活性^[43]. 不同改良剂调控下, 土壤 DOM 的 HIX 值依次为: 石灰类 > 无机类 > 对照 > 有机类, 说明石灰类和无机类改良剂提高了 DOM 腐殖化程度. 投加稻草、稻壳、稻草生物炭和稻壳生物炭的试验组土壤



三维荧光光谱图依据 E_x 和 E_m 的不同进行区域划分, A 区与酪氨酸有关, B 区与色氨酸有关, C 区与黄腐酸类物质有关, D 区与可溶性微生物副产物类物质有关, E 区与腐殖酸类有机物有关

图 4 不同改良剂调控下土壤 DOM 的三维荧光光谱图

Fig. 4 Three-dimensional fluorescence spectra of soil DOM under the regulation of different amendments

DOM 的 HIX 值小于 4,表明这几个土壤 DOM 腐殖质特征较弱,同时以自生源为主. 不同改良剂调控下,类蛋白质物质相对浓度 $F_n(280)$ 和类腐殖质物质相对浓度 $F_n(355)$ 变化规律基本一致,羟基磷灰石试验组的 $F_n(280)$ 值和 $F_n(355)$ 值均为最低,说明其 DOM 中类蛋白质物质和类腐殖物质的相对含量水平都是最低^[28].

利用 MATLAB 软件将 PARAFAC 应用到 36 个

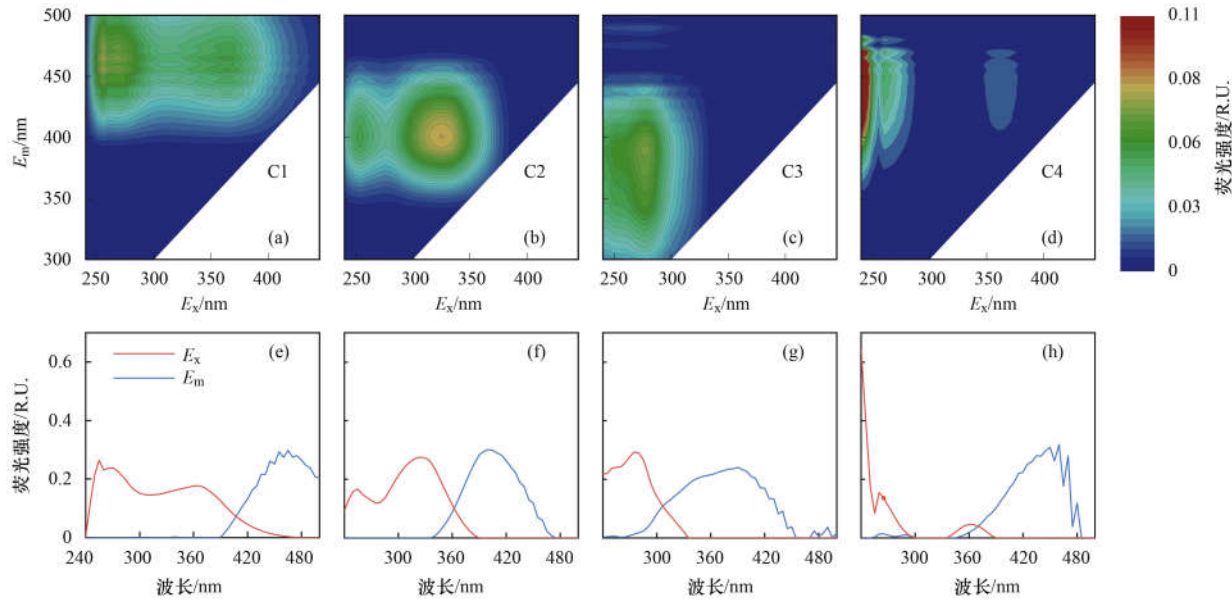
土壤浸提液 DOM 样本,得到了 4 个荧光组分,如图 5 所示. 为了验证分析结果的准确性,将 4 个荧光组分上传到 OpenFluor 在线数据库中^[30],经过与数据库模型对比,发现所有组分都至少与一项其他研究相匹配,最终判定 4 种荧光组分的最大激发、发射波长分别为 C1 ($E_x/E_m = 255 \text{ nm}/465 \text{ nm}$)、C2 ($E_x/E_m = 325 \text{ nm}/400 \text{ nm}$)、C3 ($E_x/E_m = 275 \text{ nm}/390 \text{ nm}$)和 C4 ($E_x/E_m = 240 \text{ nm}/460 \text{ nm}$)列于表 5. 组分

表 4 土壤 DOM 三维荧光光谱特征参数¹⁾

Table 4 Characteristic parameters of soil DOM three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy

处理	FI	BIX	HIX	Fn(280)	Fn(355)
对照	1.76 ± 0.05a	0.85 ± 0.01a	4.19 ± 0.18bc	1 289 ± 105ab	1 758 ± 178a
牛粪	1.83 ± 0.04a	0.78 ± 0.00a	4.50 ± 0.28cd	1 459 ± 95bc	2 407 ± 300abcd
草炭土	1.77 ± 0.00a	0.79 ± 0.03a	4.59 ± 0.19cd	1 172 ± 33abc	1 898 ± 178ab
稻草秸秆	1.87 ± 0.02a	0.83 ± 0.02a	2.82 ± 0.09ab	1 619 ± 77ab	2 447 ± 222ab
稻壳	1.87 ± 0.02a	0.87 ± 0.02a	2.05 ± 0.31a	1 850 ± 88abc	2 067 ± 172ab
稻草生物炭	1.86 ± 0.03a	0.94 ± 0.03b	3.35 ± 0.29a	1 948 ± 175d	2 069 ± 175abc
稻壳生物炭	1.71 ± 0.05a	0.89 ± 0.01b	3.68 ± 0.20ab	1 515 ± 127cd	2 277 ± 184abcd
羟基磷灰石	1.76 ± 0.04a	0.77 ± 0.01a	3.90 ± 0.19bc	932 ± 71a	1 487 ± 37a
海泡石	1.81 ± 0.03a	0.84 ± 0.01a	4.55 ± 0.26cd	1 581 ± 27abc	2 281 ± 206ab
石灰	1.72 ± 0.01a	0.85 ± 0.00a	5.51 ± 0.18cde	1 747 ± 140c	3 459 ± 448d
石灰 + 牛粪	1.71 ± 0.01a	0.75 ± 0.03a	5.34 ± 0.20e	1 346 ± 48cd	2 863 ± 364cd
石灰 + 草炭土	1.69 ± 0.03a	0.75 ± 0.03a	4.91 ± 0.34de	1 627 ± 61cd	2 764 ± 275bcd

1) 采用单因素方差分析方法 (one-way ANOVA), 对比不同改良剂调控下土壤 DOM 三维荧光光谱特征参数的差异, 数值为平均值 ± 标准偏差 ($n = 3$), 不同小写字母表示显著性差异 ($P < 0.05$)



利用 PARAFAC 模型解析出 4 个荧光组分: C1(255/465)陆源大分子类腐殖质、C2(325/400)微生物源类腐殖质、C3(275/390)陆源小分子类腐殖质和 C4(240/460)高分子量类富里酸

图 5 土壤水浸提 DOM 三维荧光光谱图的 PARAFAC 分析组分

Fig. 5 PARAFAC analysis components of soil water extraction DOM 3D fluorescence spectrogram

表 5 OpenFluor 数据库确认土壤 DOM 荧光组分的位置及物质组成

Table 5 Position and description of soil DOM fluorescence components verified by the OpenFluor database

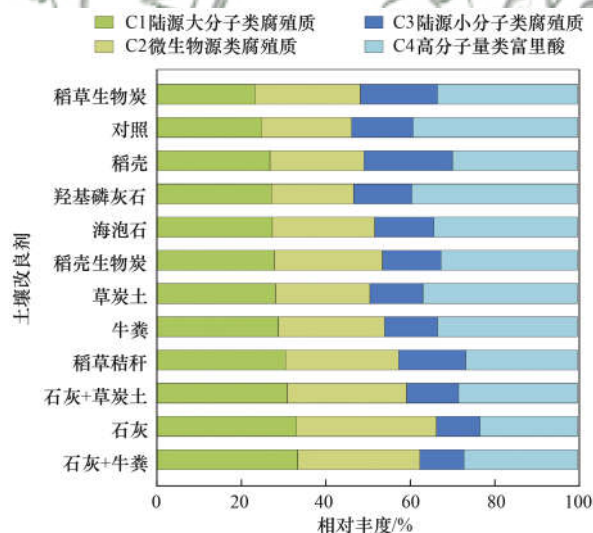
组分	$E_{x\max}/E_{m\max}$ /nm	物质组成	收敛系数 TCC			OpenFluor 模型
			E_x	E_m	$E_x \times E_m$	
C1	255(365)/465	陆源可生物降解的大分子类腐殖质	0.995 5	0.995 3	0.990 8	(ID2621; C4) ^[45]
			0.997 2	0.993 6	0.990 8	(ID52; C3) ^[46]
C2	325(255)/400	海洋/微生物来源的腐殖质	0.977 3	0.995 2	0.972 6	(ID1165; C2) ^[47]
			0.9843	0.9930	0.9774	(ID8; C2) ^[48]
C3	275/390	陆源分子量相对较小的腐殖质类物质	0.995 5	0.990 0	0.985 5	(ID2007; C3) ^[49]
			0.993 2	0.960 2	0.953 7	(ID55; C1) ^[50]
C4	240(260, 360)/460	类富里酸与高分子量的芳香族化合物	0.936 9	0.948 7	0.888 8	(ID198; C4) ^[51]
			0.927 2	0.923 6	0.856 4	(ID11; C3) ^[52]

C1 为可生物降解的腐殖质类成分, 包括大分子量的疏水性化合物, 陆源是其主要来源, 也有部分来自微生物, 倾向于吸附在沉积物、土壤颗粒和矿物

上; 组分 C2 含有中等大小分子量的腐殖质类成分 (介于 C1 ~ C3 之间), 其来源主要为陆源和海洋, 与 C1 相比, 其生物生产、生物降解和沉积物吸附

的强度都较低,因而变化波动大;组分 C3 主要有两部分,一部分是类似腐殖质的成分,包含陆源的小分子量化合物,生物产量极少,另一部分包含类似色氨酸的成分;组分 C4 与组分 C1 类似,主要是分子量相对较大的类富里酸物质和高分子量的芳香族化合物^[44]。

根据 PARAFAC 分析结果,不同改良剂调控下土壤 DOM 中各荧光组分荧光丰度如图 6 所示。在所有样品中,组分 C1 和组分 C4 荧光丰度占比均高,说明土壤 DOM 主要来源于土壤自身,改良剂的投加引入的外源 DOM 有限。组分 C3 的丰度占比变化最大,主要由于组分 C3 原本占比较少,改良剂的投加,直接增加了土壤中小分子类腐殖质的相对含量;而且水稻种植过程中,水稻根系和微生物对根际环境中小分子类腐殖质影响较大。与对照相比,在含有石灰的改良剂调控下,4 个组分出现很明显的变化规律,组分 C1 和 C2 显著增加同时组分 C3 和 C4 显著降低,而其它改良剂无明显规律。含石灰的改良剂主要提高了土壤 pH,导致土壤固相中有机物颗粒的不稳定性^[38],进而提高土壤 DOM^[41]。该结果进一步印证了农田土壤中的 DOM 主要源自土壤自身,而外来投加的改良剂对土壤 DOM 的贡献有限。



利用 PARAFAC 模型解析出 4 个荧光组分: C1 (255/465)、C2 (325/400)、C3 (275/390) 和 C4 (240/460), 其相对丰度可以表示为不同荧光团物质的含量

图 6 土壤水浸提 DOM 中不同荧光组分的相对荧光丰度占比

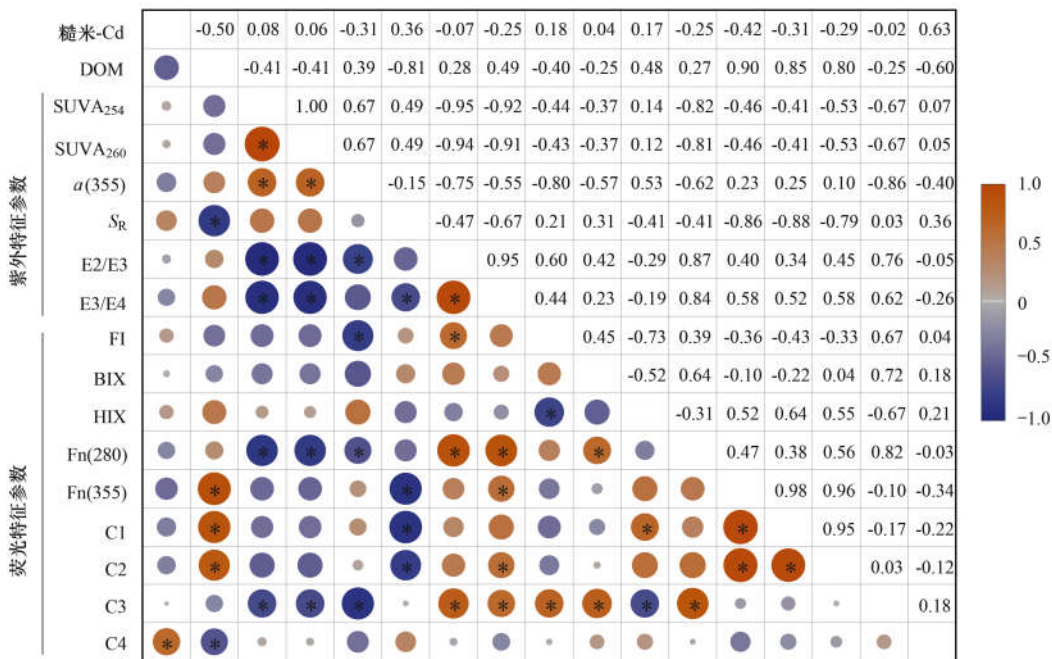
Fig. 6 Relative fluorescence abundance ratios of different fluorescent components in soil water extraction DOM

2.5 光谱特征参数与水稻 Cd 累积的相关性分析

通过对紫外-可见光谱和荧光光谱的量化解析,共引入了 15 个光谱特征参数。为进一步讨论土壤 DOM 在改良剂稳定土壤 Cd 过程中的潜在作用,分别对糙米中 Cd 的质量分数、土壤 DOM 的质量分数

以及 15 个光谱特征参数进行了皮尔逊相关性分析,结果如图 7 所示。可以看出,15 个光谱参数中对 DOM 含量有显著影响的分别是紫外光谱参数 S_R 和荧光光谱参数 $F_n(355)$ 、C1、C2 和 C4,其中, S_R 和 C4 与 DOM 含量呈负相关, $F_n(355)$ 、C1 和 C2 与 DOM 含量呈正相关。在紫外光谱特征参数中, $SUVA_{254}$ 和 $SUVA_{260}$ 呈现显著正相关,说明土壤 DOM 的腐殖化程度越高,芳香性结构和疏水性组分含量越高。E2/E3 和 E3/E4 呈现显著正相关,说明土壤 DOM 内源性组分主要是小分子类富里酸。在荧光光谱特征参数中,荧光指数 (FI、BIX 和 HIX) 之间没有明显的相关性,土壤 DOM 的来源 (陆源、海洋和微生物等) 不是决定其性质多样性的唯一因素,同一来源的 DOM 在土壤环境中也会受其它未知的因素影响而展现出不同的结构和性质。这也解释了在改良剂调控下,虽然土壤 DOM 主要来源于土壤自身,但在 Cd 的生物地球化学过程中展现出不一样的作用。

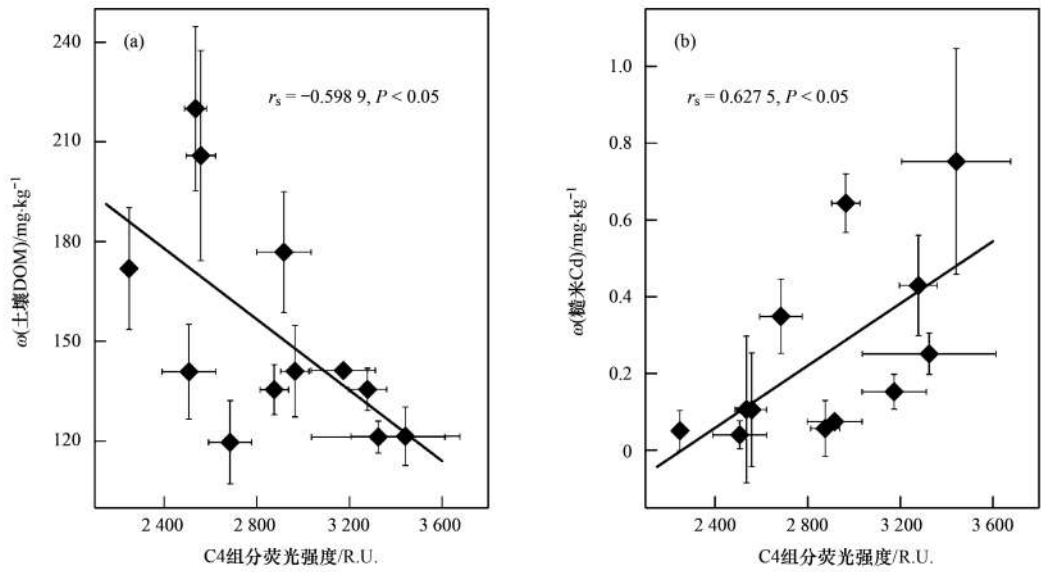
从图 7 可以发现,在 15 个光谱参数中,只有荧光组分 C4 与糙米中 Cd 含量间存在显著正相关关系 ($r_s = 0.63$, $P < 0.05$),这说明该荧光组分所代表的有机质与水稻根系吸收 Cd 的过程存在关系。因此,将荧光光谱特征参数 C4 分别与土壤 DOM 含量和糙米 Cd 含量进行了线性拟合,结果如图 8 所示。可以看出,随着荧光组分 C4 荧光强度的增高,水稻糙米中 Cd 含量也线性增高。该结果表明,土壤 DOM 的荧光光谱特征参数 C4 可以很好预测水稻中 Cd 的富集。通过 OpenFluor 数据库比对,判定组分 C4 主要是由一类分子量相对较大的类富里酸物质和高分子量的芳香族化合物组成^[44],但该类物质的结构特征仍然难以捉摸。Hunt 等^[53]的研究发现,10 种来自植物生物量的 DOM 中有 8 种解析后包含高强度的组分 C4; Beggs 等^[54]的研究发现,生物处理降低了组分 C4 的荧光强度,但增加了组分 C4 对 DOM 总荧光的贡献率; Kothawala 等^[52]的研究发现,组分 C4 类似于还原和氧化的醌类物质,且在缺氧条件下部分参与了微生物呼吸过程中的电子转移。以上结果表明,在研究 DOM 的报道中,组分 C4 与生物过程密切相关^[44]。Cd 可能通过与组分 C4 形成某种络合物,借助植物吸收 C4 的生物通道进入植物细胞,从而促进了植物对 Cd 的吸收。在使用不同浓度的富里酸溶液浇灌玉米的盆栽试验中,也同样发现了富里酸显著促进玉米对 Cd 吸收的现象^[55]。同时,我国土壤类型丰富多样,而本研究只涉及一种典型农田土壤,其它类型土壤 DOM 的光谱特征有待后续研究。本研究尝试通过光谱分析技术将土壤 DOM



对水稻糙米 Cd 含量、土壤 DOM 含量、6 个紫外-可见吸收光谱特征参数和 9 个三维荧光光谱特征参数进行了皮尔逊相关性分析 (* 表示 $P < 0.05$), 右上半部分为系数数值, 左下半部分为渲染图, 橙红色为正相关, 深蓝色为负相关, 圆形直径越大表明相关系数的绝对值越大, 两个部分相互对应

图 7 土壤 DOM 的光谱特征参数与糙米 Cd 生物富集的相关性分析

Fig. 7 Correlation analysis of spectral characteristic parameters of soil DOM and Cd bioaccumulation in brown rice



(a) 为荧光组分 C4 与土壤中 DOM 含量的线性关系, 拟合曲线为 $y = -0.0532x + 305.7135$;
(b) 为荧光组分 C4 与糙米中 Cd 含量的线性关系, 拟合曲线为 $y = 0.0004x - 0.9149$

图 8 三维荧光组分 C4 对土壤 DOM 含量和糙米 Cd 含量的线性响应

Fig. 8 Linear response of 3D fluorescent component C4 to soil DOM content and Cd accumulation in brown rice

与土壤-水稻系统中 Cd 的富集关联起来, 尽管具有一定的不确定性, 该结果可以为后续改良剂的优选提供参考, 也为传统的光谱技术在环境领域新的应用提供了一个值得参考的切入点.

3 结论

(1) 施加改良剂对土壤 DOM 质量分数的影响

主要基于两个方面: 一是改变土壤固相有机质的溶解度, 二是改良剂自身降解释放 DOM, 且前者起主导作用.

(2) 不同改良剂对土壤 DOM 的光谱特征影响不同, 有机类改良剂提高了土壤 DOM 的相对分子量和新生自生源贡献率; 无机类改良剂提高了土壤 DOM 的芳香性和疏水性组分; 石灰类改良剂提高

了土壤 DOM 的显色组分和腐殖化程度。

(3) 通过 PARAFAC 分析,水稻根际土壤 DOM 共解析出 4 种有效荧光组分: C1 (255/465)、C2 (325/400)、C3 (275/390) 和 C4 (240/460),均为类腐殖质;紫外和荧光光谱相互印证,表明土壤 DOM 来源以陆源输入的一类腐殖质为主。

(4) 光谱特征参数与水稻 Cd 累积的相关性分析结果表明,在红色石灰土-水稻系统中,土壤 DOM 的荧光组分 C4 可用于预测糙米中 Cd 含量;研究结果将为土壤改良剂的优选提供参考。

参考文献:

- [1] Xu Z M, Lu Z Y, Zhang L S, *et al.* Red mud based passivator reduced Cd accumulation in edible amaranth by influencing root organic matter metabolism and soil aggregate distribution [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **275**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.116543.
- [2] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [R]. 北京: 环境保护部, 国土资源部, 2014: 10-11.
- [3] Shen Z T, Jin F, O'Connor D, *et al.* Solidification/stabilization for soil remediation: an old technology with new vitality [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53** (20): 11615-11617.
- [4] Lee S H, Lee J S, Choi Y J, *et al.* In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments [J]. *Chemosphere*, 2009, **77** (8): 1069-1075.
- [5] Bian R J, Joseph S, Cui L Q, *et al.* A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **272**: 121-128.
- [6] Liu L W, Li W, Song W P, *et al.* Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: principles and applicability [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **633**: 206-219.
- [7] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, *et al.* Remediation of heavy metal (loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **266**: 141-166.
- [8] Luo H L, Du P, Shi J, *et al.* DGT methodology is more sensitive than conventional extraction strategies in assessing amendment-induced soil cadmium availability to rice [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **760**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143949.
- [9] Nebbioso A, Piccolo A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, **405** (1): 109-124.
- [10] Guo X J, Xie X, Liu Y D, *et al.* Effects of digestate DOM on chemical behavior of soil heavy metals in an abandoned copper mining areas [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **393**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122436.
- [11] 付美云, 周立祥. 垃圾渗滤液水溶性有机物对土壤 Pb 溶出的影响 [J]. *环境科学*, 2007, **28** (2): 243-248.
Fu M Y, Zhou L X. Effect of dissolved organic matter from landfill-leachates on dissolution of Pb in soils [J]. *Environmental Science*, 2007, **28** (2): 243-248.
- [12] 潘逸, 周立祥. 小麦地土壤水溶性有机物动态及对土壤铜镉活性的影响: 田间微区试验 [J]. *环境科学*, 2007, **28** (4): 859-865.
Pan Y, Zhou L X. Dynamics of dissolved organic matter and its effect on copper and cadmium activity in the contaminated wheat soil: field micro-plot trials [J]. *Environmental Science*, 2007, **28** (4): 859-865.
- [13] Fellman J B, Hood E, Spencer R G M. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: a review [J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, **55** (6): 2452-2462.
- [14] Ren H Y, Ma F Y, Yao X, *et al.* Multi-spectroscopic investigation on the spatial distribution and copper binding ability of sediment dissolved organic matter in Nansi Lake, China [J]. *Journal of Hydrology*, 2020, **591**, doi: 10.1016/j.jhydrol.2020.125289.
- [15] Zhang L, Liu H, Peng Y Z, *et al.* Characteristics and significance of dissolved organic matter in river sediments of extremely water-deficient basins: a Beiyun River case study [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **277**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123063.
- [16] Han H J, Cho H M, Kwon H K, *et al.* Fluorescent dissolved organic matter (FDOM) in the East Sea (Japan sea): distributions, sources, and sinks [J]. *Ocean Science Journal*, 2021, **56** (2): 132-140.
- [17] de Zaruk K-K, Scholer G, Dudal Y. Fluorescence fingerprints and Cu²⁺-complexing ability of individual molecular size fractions in soil- and waste-borne DOM [J]. *Chemosphere*, 2007, **69** (4): 540-548.
- [18] 田雨, 王学东, 陈潇霖, 等. 土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力 [J]. *环境科学*, 2016, **37** (6): 2338-2344.
Tian Y, Wang X D, Chen X L, *et al.* Fluorescence spectroscopic characteristics and Cu²⁺-complexing ability of soil dissolved organic matter [J]. *Environmental Science*, 2016, **37** (6): 2338-2344.
- [19] Yang X, Tsibart A, Nam H, *et al.* Effect of gasification biochar application on soil quality: trace metal behavior, microbial community, and soil dissolved organic matter [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **365**: 684-694.
- [20] Chen H P, Zhang W W, Yang X P, *et al.* Effective methods to reduce cadmium accumulation in rice grain [J]. *Chemosphere*, 2018, **207**: 699-707.
- [21] Jones D L, Willett V B. Experimental evaluation of methods to quantify dissolved organic nitrogen (DON) and dissolved organic carbon (DOC) in soil [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2006, **38** (5): 991-999.
- [22] 刘堰杨, 秦纪洪, 刘琛, 等. 基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体 CDOM 特征 [J]. *环境科学*, 2018, **39** (2): 720-728.
Liu Y Y, Qin J H, Liu C, *et al.* Characteristics of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in rivers of Western Sichuan Plateau based on EEM-PARAFAC analysis [J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (2): 720-728.
- [23] 王齐磊, 江韬, 赵铮, 等. 三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征 [J]. *环境科学*, 2015, **36** (3): 879-887.
Wang Q L, Jiang T, Zhao Z, *et al.* Ultraviolet-visible (UV-Vis) and fluorescence spectral characteristics of soil dissolved organic matter (DOM) in typical agricultural watershed of Three Gorges Reservoir region [J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (3): 879-887.
- [24] Dilling J, Kaiser K. Estimation of the hydrophobic fraction of dissolved organic matter in water samples using UV photometry [J]. *Water Research*, 2002, **36** (20): 5037-5044.

- [25] 李璐璐, 江韬, 闫金龙, 等. 三峡库区典型消落带土壤及沉积物中溶解性有机质 (DOM) 的紫外-可见光谱特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(3): 933-941.
- Li L L, Jiang T, Yan J L, *et al.* Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectral characteristics of dissolved organic matter (DOM) in soils and sediments of typical water-level fluctuation zones of Three Gorges Reservoir areas[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(3): 933-941.
- [26] 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 等. 周村水库四季变化过程中水体溶解性有机物的分布与光谱特征[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(10): 3492-3502.
- Zhou S L, Sun Y, Zhang Y R, *et al.* Impact of seasonal variations on distribution and spectral characteristics of dissolved organic matter in Zhoucun Reservoir [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(10): 3492-3502.
- [27] Hansen A M, Kraus T E C, Pellerin B A, *et al.* Optical properties of dissolved organic matter (DOM): effects of biological and photolytic degradation [J]. *Limnology and Oceanography*, 2016, **61**(3): 1015-1032.
- [28] 晏彩霞, 杨雪, 文鑫梅, 等. 南昌市灰尘中可淋溶态 DOM 的光谱特性[J]. 环境科学学报, 2019, **39**(5): 1452-1463.
- Yan C X, Yang X, Wen X M, *et al.* Spectral characterization of leaching dissolved organic matter (LDOM) from the dust in Nanchang City [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(5): 1452-1463.
- [29] Yan C X, Liu H H, Sheng Y R, *et al.* Fluorescence characterization of fractionated dissolved organic matter in the five tributaries of Poyang Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **637-638**: 1311-1320.
- [30] Murphy K R, Stedmon C A, Wenig P, *et al.* OpenFluor- an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment [J]. *Analytical Methods*, 2014, **6**(3): 658-661.
- [31] Jing F, Chen C, Chen X M, *et al.* Effects of wheat straw derived biochar on cadmium availability in a paddy soil and its accumulation in rice [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **257**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113592.
- [32] Egene C E, Van Poucke R, Ok Y S, *et al.* Impact of organic amendments (biochar, compost and peat) on Cd and Zn mobility and solubility in contaminated soil of the Campine region after three years [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **626**: 195-202.
- [33] Li H H, Li Z, Khaliq M A, *et al.* Chlorine weaken the immobilization of Cd in soil-rice systems by biochar [J]. *Chemosphere*, 2019, **235**: 1172-1179.
- [34] Jiao Y, Grant C A, Bailey L D. Effects of phosphorus and zinc fertilizer on cadmium uptake and distribution in flax and durum wheat [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2004, **84**(8): 777-785.
- [35] 唐守寅, 董海霞, 赵明柳, 等. 羟基磷灰石对铅、镉在土壤-水稻体系中吸收和转移的影响 [J]. 农业环境科学学报, 2016, **35**(2): 266-273.
- Tang S Y, Dong H X, Zhao M L, *et al.* Effects of hydroxyapatite on absorption and transfer of Pb and Cd in soil-rice system [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, **35**(2): 266-273.
- [36] Liang X F, Han J, Xu Y M, *et al.* In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite [J]. *Geoderma*, 2014, **235-236**: 9-18.
- [37] Sun Y B, Xu Y, Xu Y M, *et al.* Reliability and stability of immobilization remediation of Cd polluted soils using sepiolite under pot and field trials [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **208**: 739-746.
- [38] Li Y, Wang T, Camps-Arbestain M, *et al.* Lime and/or phosphate application affects the stability of soil organic carbon: evidence from changes in quantity and chemistry of the soil water-extractable organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(21): 13908-13916.
- [39] Grybos M, Davranche M, Gruau G, *et al.* Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions [J]. *Geoderma*, 2009, **154**(1-2): 13-19.
- [40] 罗燕清, 万智巍, 晏彩霞, 等. 鄱阳湖沉积物溶解性有机质光谱特征 [J]. 环境科学, 2022, **43**(2): 847-858.
- Luo Y Q, Wang Z W, Yan C X, *et al.* Spectral characteristics of dissolved organic matter in sediments from Poyang Lake [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 847-858.
- [41] Oste L A, Temminghoff E J M, Van Riemsdijk W H. Solid-solution partitioning of organic matter in soils as influenced by an increase in pH or Ca concentration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(2): 208-214.
- [42] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [43] 理鹏, 吴建强, 沙晨燕, 等. 粪肥和有机肥施用对稻田土壤微生物群落多样性影响 [J]. 环境科学, 2020, **41**(9): 4262-4272.
- Li P, Wu J Q, Sha C Y, *et al.* Effects of manure and organic fertilizer application on soil microbial community diversity in paddy fields [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(9): 4262-4272.
- [44] Ishii S K L, Boyer T H. Behavior of reoccurring PARAFAC components in fluorescent dissolved organic matter in natural and engineered systems: a critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(4): 2006-2017.
- [45] Du Y X, Lu Y H, Roebuck J A Jr, *et al.* Direct versus indirect effects of human activities on dissolved organic matter in highly impacted lakes [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **752**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141839.
- [46] Stedmon C A, Markager S, Bro R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(3-4): 239-254.
- [47] Amaral V, Romera-Castillo C, Forja J. Submarine mud volcanoes as a source of chromophoric dissolved organic matter to the deep waters of the Gulf of Cádiz [J]. *Scientific Reports*, 2021, **11**(1), doi: 10.1038/s41598-021-82632-3.
- [48] Hambly A C, Arvin E, Pedersen L F, *et al.* Characterising organic matter in recirculating aquaculture systems with fluorescence EEM spectroscopy [J]. *Water Research*, 2015, **83**: 112-120.
- [49] Sharma P, Laor Y, Raviv M, *et al.* Compositional characteristics of organic matter and its water-extractable components across a profile of organically managed soil [J]. *Geoderma*, 2017, **286**: 73-82.
- [50] Sereďnyńska-Sobecka B, Stedmon C A, Boe-Hansen R, *et al.* Monitoring organic loading to swimming pools by fluorescence excitation-emission matrix with parallel factor analysis (PARAFAC) [J]. *Water Research*, 2011, **45**(6): 2306-2314.
- [51] Lambert T, Bouillon S, Darchambeau F, *et al.* Effects of human land use on the terrestrial and aquatic sources of fluvial organic matter in a temperate river basin (The Meuse River, Belgium)

- [J]. Biogeochemistry, 2017, **136**(2): 191-211.
- [52] Kothawala D N, von Wachenfeldt E, Koehler B, *et al.* Selective loss and preservation of lake water dissolved organic matter fluorescence during long-term dark incubations[J]. Science of the Total Environment, 2012, **433**: 238-246.
- [53] Hunt J F, Ohno T. Characterization of fresh and decomposed dissolved organic matter using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and multiway analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, **55**(6): 2121-2128.
- [54] Beggs K M H, Summers R S. Character and chlorine reactivity of dissolved organic matter from a mountain pine beetle impacted watershed[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(13): 5717-5724.
- [55] 朱永娟, 张凤君, 吴磊, 等. 富里酸对 As·Ni·Cd·Pb 在土壤-玉米体内迁移的影响[J]. 安徽农业科学, 2012, **40**(2): 817-818, 824.
- Zhu Y J, Zhang F J, Wu L, *et al.* Effects of fulvic acid on migration rule of As, Ni, Cd and Pb in soil-maize system[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, **40**(2): 817-818, 824.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2021 年 12 月 27 日, 中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上发布了 2020 年度中国科技论文统计结果. 统计结果显示《环境科学》2020 年度总被引频次 12 709, 影响因子 2. 736, 多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.



CONTENTS

Impacts of Changes in Meteorological Conditions During COVID-19 Lockdown on PM _{2.5} Concentrations over the Jing-Jin-Ji Region	QIU Yu-lu, CHEN Lei, ZHU Jia, <i>et al.</i> (2831)
Influence of COVID-19 Prevention and Control Measures on PM _{2.5} Concentration, Particle Size Distribution, Chemical Composition, and Source in Zhengzhou, China	 HUANG Bing-yi, WANG Shen-bo, HE Bing, <i>et al.</i> (2840)
Concentration Variation and Source Analysis of Metal Elements in PM _{2.5} During COVID-19 Control in Suzhou	MIAO Qing, YANG Qian, WU Ye-zheng, <i>et al.</i> (2851)
Changes in Carbonaceous Aerosol in the Northern Suburbs of Nanjing from 2015 to 2019	XIE Tian, CAO Fang, ZHANG Yan-lin, <i>et al.</i> (2858)
Source Apportionment of PM _{2.5} Based on Hybrid Chemical Transport and Receptor Model in Chongqing	PENG Chao, LI Zhen-liang, CAO Yun-qing, <i>et al.</i> (2867)
Analysis on the Characteristics of Oxidation Potential and Influence Sources of PM _{2.5} in Baoding City in Winter	WU Ji-yan, YANG Chi, ZAHNG Chun-yan, <i>et al.</i> (2878)
Pollution Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Nitrogen in PM _{2.5} in Jiangbei New Area, Nanjing	GUAN Lu, DING Cheng, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2888)
Organic Aerosols and Source Analysis of Fine Particles in the Background of Shiwanda Mountain, Guangxi	XING Jia-li, CAO Fang, WANG Qian, <i>et al.</i> (2895)
Comparison of Regional Transportation and Transformation Models of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Research on Key Influencing Factors: Take the Beijing-Tianjin-Hebei Region as Example	ZHANG Xin-lu, LIU Shi-jie, HAN Mei-li, <i>et al.</i> (2906)
Exploring Formation of Ozone in Typical Cities in Beijing-Tianjin-Hebei Region Using Process Analysis	TANG Ying-xiao, YAO Qing, CAI Zi-ying, <i>et al.</i> (2917)
Characteristics and Meteorological Factors of PM _{2.5} -O ₃ Compound Pollution in Tianjin	XIAO Zhi-mei, LI Yuan, KONG Jun, <i>et al.</i> (2928)
Spatio-temporal Characteristics of Air Quality and Influencing Factors in Shandong Province from 2016 to 2020	ZHOU Meng-ge, YANG Yi, SUN Yuan, <i>et al.</i> (2937)
Trend Changes in Ozone Pollution and Sensitivity Analysis of Ozone in Henan Province	YAN Yang-yang, YIN Sha-sha, HE Qin, <i>et al.</i> (2947)
Effects of Tropical Cyclones on Ozone Pollution in the Pearl River Delta in Autumn	ZHAO Wei, LÜ Meng-yao, LU Qing, <i>et al.</i> (2957)
Real-time Composition and Sources of VOCs in Summer in Wuhan	SU Wei-feng, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2966)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Summer in Yuncheng City	WEN Xiao-yu, ZHAO Wen-ting, LUO Shu-zhen, <i>et al.</i> (2979)
Neonicotinoid Insecticides Threaten Surface Waters at the National Scale in China	FAN Dan-dan, LIU Hong-ling, YANG Liu-yan (2987)
Spatiotemporal Distribution and Risk Assessment of Pharmaceuticals in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River	 WU Jun-mei, WEI Lin, PENG Jing-qian, <i>et al.</i> (2996)
Pollution Characteristics and Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Underground and Surface Drinking Water Sources in Northeast Inner Mongolia	 ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, FU Qing, <i>et al.</i> (3005)
Impact of Land Use Types at Different Scales on Surface Water Environment Quality and Its Driving Mechanism	SONG Jing-wen, ZHANG Xue-xia, JIANG Dong-yang, <i>et al.</i> (3016)
Shallow Groundwater Around Plateau Lakes: Spatiotemporal Distribution of Nitrogen and Its Driving Factors	LI Gui-fang, YANG Heng, YE Yuan-hang, <i>et al.</i> (3027)
Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Lake Qinghai	ZHANG Ya-ran, CHE Fei-fei, FU Zheng-hui, <i>et al.</i> (3037)
Analysis of Heavy Metal Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Surface Sediments in Dongjiang Lake	ZHAO Xiao-liang, LI Xiang, LU Hong-bin, <i>et al.</i> (3048)
Kinetic Release Characteristics of Organic Phosphorus of Sediment-water and Water Quality Risks	LIU Zhe-zhe, NI Zhao-kui, LIU Si-ru, <i>et al.</i> (3058)
Distribution Characteristics, Source Analysis, and Pollution Evaluation of Organic Matter in Surface Sediments of Qingpu District, Yangtze River Delta Integration Demonstration Area	 ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, TU Yao-jen, <i>et al.</i> (3066)
Distribution Characteristics of Microplastics and Their Migration Patterns in Xiangxi River Basin	CHEN Sheng-sheng, LI Wei-ming, ZHANG Kun, <i>et al.</i> (3077)
Community Structure and Microbial Function Responses of Biofilms Colonizing on Microplastics with Vertical Distribution in Urban Water	 CHEN Yu-fang, YAN Zhen-hua, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (3088)
Community Structure of Phytoplankton and Environmental Impact Factors in Lake Hongze from 2015 to 2020	QU Ning, DENG Jian-ming, ZHANG Zhen, <i>et al.</i> (3097)
Structural Characteristics of Zooplankton and Phytoplankton Communities and Its Relationship with Environmental Factors in Different Regions of Nanhu Lake in Jiaxing City	 WANG Ya-wen, LI Ying-he, ZHANG Bo, <i>et al.</i> (3106)
Temporal and Spatial Variation Characteristics and Source Analysis of Agricultural Non-point Source Pollution Load in Guangdong During the Past 20 Years	 GE Xiao-jun, HUANG Bin, YUAN Zai-jian, <i>et al.</i> (3118)
Output Characteristics and Driving Mechanism of Agricultural Non-point Source (AGNPS) Pollutant in Plain and Valley Region of Upper Yangtze River, China	 TAN Shao-jun, LIU Yang, ZHU Xiao-jie, <i>et al.</i> (3128)
Risk Assessment Method of Non-point Source Pollution Output for Watershed Using High Resolution Data	GU Jing-jing, YE Yun-tao, DONG Jia-ping, <i>et al.</i> (3140)
Spectral Characteristics Change in Dissolved Organic Matter in Urban River Under the Influences of Different Intensities of Non-point Source Pollution	CHEN Xu-dong, GAO Liang-min (3149)
Combination of Ecological Ditch and Bioretention Pond to Control Rural Runoff Pollution	SHI Lei, YANG Xiao-li, WU Qing-yu, <i>et al.</i> (3160)
Influence of Different Hydraulic Disturbance Intensities on the Migration of Aged PSMPs Between Sediment and Water	WU Xiang-xiang, AI Ping, LI Da-peng (3168)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Rainfall Runoff from Roofs in the Central District of Beijing	XI Yue, GUO Jing, TAO Lei, TIAN Ying, <i>et al.</i> (3177)
Inter-annual Changes in Runoff Quality from Green Roofs with Different Vegetation	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, GE De, <i>et al.</i> (3187)
Effectivity of Multiphase Fenton-like System of Iron Reduction Induced by Bisphenol A Authigenic Photoelectron	CAO Si-yu, XU Lu, FU Quan-chao, <i>et al.</i> (3195)
Removal Characteristics of Four Typical Antibiotics in Denitrification System	TANG Jia, CHEN Xi, QIN Mu-chuan, <i>et al.</i> (3204)
Adsorption Capacity and Mechanism of Biochar Derived from Typical Agricultural Wastes for Cadmium in Aqueous Solutions	GONG Pei-yun, SUN Li-juan, SONG Ke, <i>et al.</i> (3211)
Effect of Humic Acid-Heavy Metals on the Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Bacteria and Its Kinetic Analysis	LI Yun, CUI Nan, XIONG Xing-xing, <i>et al.</i> (3221)
Responding Mechanism of Vegetation Cover to Climate Change and Human Activities in Southwest China from 2000 to 2020	XU Yong, HUANG Wen-ting, DOU Shi-qing, <i>et al.</i> (3230)
Spatial Distribution and Eco-stoichiometric Characteristics of Soil Nutrient Elements Under Different Vegetation Types in the Yellow River Delta Wetland	 SUN De-bin, LI Yun-zhao, YU Jun-bao, <i>et al.</i> (3241)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Perfluoroalkyl Substances in Surface Soils of the Northeast Tibetan Plateau	 WEN Xiang-jie, CHEN Zhao-hui, XU Wei-xin, <i>et al.</i> (3253)
Effect of Land Use/Land Cover Change on the Concentration of Se and Heavy Metals in Soils from a "Return Cropland to Forest" Area, Southwest China	 LIU Yong-lin, LIU Shu-ling, WU Mei, <i>et al.</i> (3262)
Speciation Characteristics and Risk Assessment of Soil Heavy Metals from Puding Karst Critical Zone, Guizhou Province	 ZHANG Qian, HAH Gui-lin (3269)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Germanium in Soil in the Eastern Mountainous Area of the Nanyang Basin	DONG Qiu-yao, LAI Shu-ya, SONG Chao, <i>et al.</i> (3278)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Risk Assessment of Golden Snub-nosed Monkey (<i>Rhinopithecus roxellana</i>) Habitat in Shennongjia Mountains	 YAN Jia-li, YU Zi-ling, YU Hui-liang, <i>et al.</i> (3288)
Utilization and Remediation of Heavily Cadmium-Contaminated Agricultural Soils by Two Crop Rotation Patterns After Lime and Sepiolite Passivation	 XU Lu, ZHOU Chun-hai, LIU Mei, <i>et al.</i> (3299)
Effects of Phosphorus Sufficiency and Deficiency on Cadmium Uptake and Transportation by Rice	TAN Wen-tao, HUO Yang, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3308)
Responses of Cd Accumulation in Rice and Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter Regulated by Soil Amendments	LUO Hui-long, CHEN Juan, ZHANG Yun-hui, <i>et al.</i> (3315)
Responses of Soil Fungal Communities to Subalpine Meadow Degradation in Mount Wutai	LUO Zheng-ming, HE Lei, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (3328)
Response of Soil Fungal Communities in Diversified Rotations of Wheat and Different Crops	JIN Hai-yang, YUE Jun-qin, YAN Ya-qian, <i>et al.</i> (3338)
Spatial Characterization of Stable Isotope Composition of Organic Carbon from Farmland Soils in Chongqing	LIAO Yu-qin, LONG Juan, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (3348)
Characteristics of Soil NO Emissions in the Yangtze River Delta Region for Year 2018	LIAO Jia-qiang, XUE Jin, WANG Wen-jin, <i>et al.</i> (3357)
Thermal Environment Evolution and Response Mechanism of Urban Sprawl Based on Multi-source Data	LIANG Jian-she, BAI Yong-ping, YANG Xue-di, <i>et al.</i> (3365)