

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素

李芸邑, 刘利萍, 刘元元



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年8月

第42卷 第8期

Vol.42 No.8

目次

上海市夏季臭氧污染特征及削峰方案 ..... 严茹莎, 王红丽, 黄成, 王倩, 安静宇 (3577)

天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源 ..... 王文美, 高璟赞, 肖致美, 李源, 毕温凯, 李立伟, 杨宁, 徐虹, 孔君 (3585)

重庆市主城区 O<sub>3</sub> 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析 .....  
..... 李陵, 李振亮, 张丹, 方维凯, 徐芹, 段林丰, 卢培利, 王锋文, 张卫东, 翟崇治 (3595)

汽车维修行业挥发性有机物排放特征及大气化学反应活性 ..... 陈鹏, 张月, 张梁, 熊凯, 邢敏, 李珊珊 (3604)

2016 冬季京津冀一次持续重度霾天气过程分析 ..... 毛曳, 张恒德, 朱彬 (3615)

北京与成都大气污染特征及空气质量改善效果评估 ..... 党莹, 张小玲, 饶晓琴, 康平, 何建军, 卢宁生, 华明, 向卫国 (3622)

郑州市 PM<sub>2.5</sub> 组分、来源及其演变特征 ..... 赵孝因, 王申博, 杨洁茹, 马秋红, 刘洋, 张瑞芹 (3633)

上海市 PM<sub>2.5</sub> 中重金属元素对 COVID-19 控制的高频响应 ..... 程凯, 常运华, 旷雅琼, 邹忠 (3644)

粤港澳大湾区吸收性气溶胶的解析 ..... 段家乐, 巨天珍, 黄蕊蕊, 梁卓红, 范佳晨 (3652)

河南省 2016~2019 年机动车大气污染物排放清单及特征 ..... 高丹丹, 尹沙沙, 谷幸珂, 卢轩, 张欢, 张瑞芹, 王玲玲, 齐艳杰 (3663)

广州地区室内灰尘中典型非邻苯增塑剂的污染特征与暴露风险 ..... 刘晓途, 彭长风, 陈达, 石玉盟, 汤书琴, 谭弘李, 黄维 (3676)

天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评价 ..... 武倩倩, 吴强, 宋帅, 任加国, 杨胜杰, 吴颜岐 (3682)

河网水源生态湿地水氢氧同位素分异特征 ..... 杨婷, 王阳, 徐静怡, 吴萍, 王为东 (3695)

重要饮用水源地天目湖水库有色可溶性有机物来源与组成特征 ..... 周蕾, 周永强, 张运林, 朱广伟 (3709)

城市不同类型水体有色可溶性有机物来源组成特征 ..... 俞晓琴, 崔扬, 陈慧敏, 朱俊羽, 李宇阳, 郭燕妮, 周永强, 韩龙飞 (3719)

白洋淀典型淀区沉积物间隙水溶解性有机物的光谱时空演变特征 .....  
..... 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 张紫薇, 孙悦, 姚波, 崔建升, 李再兴, 罗晓 (3730)

夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化 ..... 宁成武, 包妍, 黄涛, 王杰 (3743)

洪泽湖浮游动物时空分布特征及其驱动因素 ..... 陈业, 彭凯, 张庆吉, 蔡永久, 张永志, 龚志军, 项贤领 (3753)

农业耕作对三峡水库支流库湾消落带土壤氮、磷含量及流失的影响 ..... 罗芳, 鲁伦慧, 李哲, 韦方强 (3763)

沱江流域总氮面源污染负荷时空演变 ..... 肖宇婷, 姚婧, 湛书, 樊敏 (3773)

微塑料对海水抗生素抗性基因的影响 ..... 周曙屹, 朱永官, 黄福义 (3785)

磺胺甲噁唑对海水养殖废水处理过程中抗性细菌及抗性基因的富集作用 ..... 王金鹏, 赵阳国, 胡钰博 (3791)

潮汐-复合流人工湿地系统优化及对抗生素抗性基因的去除效果 ..... 程羽霄, 吴丹, 陈铨乐, 高方舟, 杨永强, 刘有胜, 应光国 (3799)

三峡库区香溪河库湾土壤多环芳烃时空分布特征及风险评价 ..... 黄应平, 金蕾, 朱灿, 李锟, 谢平, David Johnson, 刘慧刚, 席颖 (3808)

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素 ..... 李芸邑, 刘利萍, 刘元元 (3820)

淡水系统中 4 种塑料颗粒的老化过程及 DOC 产物分析 ..... 李婉逸, 刘智临, 苗令占, 侯俊 (3829)

DOM 对沉积物悬浮颗粒吸附铜的促进作用及机制 ..... 丁翔, 李志武, 徐卫华, 黄梅, 文佳骏, 金昌盛, 周咪, 陈佳 (3837)

市政污水二级出水中溶解性有机质在紫外/氯处理过程中的转化特性 ..... 王雪凝, 张炳亮, 潘丙才 (3847)

亚硝酸盐不同生成方式对短程硝化反硝化除磷颗粒系统的影响 ..... 王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (3858)

A<sup>2</sup>/O 与倒置 A<sup>2</sup>/O 工艺低温条件下的氨氮去除能力解析 ..... 李金成, 郭雅妮, 齐蝶, 杨敏 (3866)

厌氧氨氧化启动过程细菌群落多样性及 PICRUS2 功能预测分析 .....  
..... 闫冰, 付嘉琦, 夏嵩, 易其臻, 桂双林, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (3875)

活性污泥微生物群落结构与与环境因素响应关系分析 ..... 马切切, 袁林江, 牛泽栋, 赵杰, 黄崇 (3886)

汾河沿岸农田土壤微塑料分布特征及成因解析 ..... 朱宇恩, 文瀚萱, 李唐慧烟, 李华, 吴超, 张桂香, 阎敬 (3894)

基于 GIS 及 APCS-MLR 模型的兰州市主城区土壤 PAHs 来源解析 ..... 管贤贤, 周小平, 雷春妮, 彭熾雯, 张松林 (3904)

典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价 .....  
..... 唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 郭飞, 杨峰, 马宏宏, 刘飞, 彭敏, 李括 (3913)

大气 CO<sub>2</sub> 摩尔分数升高对高、低应答水稻稻田 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 于海洋, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (3924)

椰糠生物炭对热区双季稻田 N<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 排放的影响 ..... 王紫君, 王鸿浩, 李金秋, 伍延正, 符佩娇, 孟磊, 汤水荣 (3931)

不同水分管理条件下添加生物炭对琼北地区水稻土 N<sub>2</sub>O 排放的影响 .....  
..... 王鸿浩, 谭梦怡, 王紫君, 符佩娇, 李金秋, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (3943)

物种多样性对铅锌尾矿废弃地植被及土壤的生态效应 ..... 杨胜香, 曹建兵, 李凤梅, 彭禧柱 (3953)

米利山锡尾矿区优势植物调查与生态修复潜力分析 ..... 秦芙蓉, 张仕颖, 夏运生, 张乃明, 吴程龙, 何忠俊, 岳献荣, 田森林 (3963)

黄河源区高寒沼泽湿地土壤微生物群落结构对不同退化的响应 .....  
..... 林春英, 李希来, 张玉欣, 孙华方, 李成一, 金立群, 杨鑫光, 刘凯 (3971)

秸秆还田配施化肥对稻-油轮作土壤酶活性及微生物群落结构的影响 ..... 靳玉婷, 李先藩, 蔡影, 胡宏祥, 刘运峰, 付思伟, 张博睿 (3985)

镉胁迫对芒草根际细菌群落结构、共发生网络和功能的影响 .....  
..... 陈兆进, 林立安, 李英军, 陈彦, 张浩, 韩辉, 吴乃成, Nicola Fohrer, 李玉英, 任学敏 (3997)

岩溶区稻田土壤真菌群落结构及功能类群特征 ..... 周军波, 靳振江, 肖筱怡, 冷蒙, 王晓彤, 潘复静 (4005)

锌冶炼地块剖面土壤对镉、铅的吸附特征及机制 ..... 刘凌青, 肖细元, 郭朝晖, 彭驰, 姜智超, 阳安迪 (4015)

不同土壤调理剂对土壤镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化影响 ..... 王璨, 张煜行, 何明靖, 刘文新, 卢俊峰, 魏世强 (4024)

4 种钝化剂对污染水稻土中 Cu 和 Cd 的固持机制 ..... 丁园, 教师营, 陈怡红, 肖亮亮 (4037)

叶施 L-半胱氨酸对水稻镉和矿质元素含量的影响 ..... 张雅荟, 王常荣, 刘月敏, 刘雅萍, 刘仲齐, 张长波, 黄永春 (4045)

镉对不同生长期籽粒菟植物螯合肽的影响 ..... 刘佳欣, 陈文清, 杨力, 李娜, 王宇豪, 康愉晨 (4053)

中国造纸业物质代谢演化特征 ..... 刘欣, 杨涛, 武慧君, 袁增伟 (4061)

《环境科学》征订启事(3651) 《环境科学》征稿简则(3718) 信息(3836, 3885, 3893)

# DOM对沉积物悬浮颗粒吸附铜的促进作用及机制

丁翔<sup>1</sup>, 李忠武<sup>1,2\*</sup>, 徐卫华<sup>1</sup>, 黄梅<sup>1</sup>, 文佳骏<sup>1</sup>, 金昌盛<sup>1</sup>, 周咪<sup>2</sup>, 陈佳<sup>1</sup>

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 湖南师范大学资源与环境学院, 长沙 410081)

**摘要:** 沉积物悬浮颗粒对重金属吸附是重金属在湖泊中迁移的关键环节, 受到多种环境条件的影响. 为了探究溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 对沉积物悬浮颗粒吸附Cu(II)的影响及作用机制, 通过室内模拟沉积物悬浮液进行Cu(II)吸附试验. 结果表明, 两种DOM(富里酸和沉积物DOM)不同程度地促进了Cu(II)在悬浮颗粒上的吸附; 吸附48 h后, 吸附百分比从71.51%分别提高到了75.31%和85.69%. 扫描电子显微镜-能谱结果显示, 在DOM的影响下, Cu(II)被吸附后存在于沉积物颗粒内部. 紫外-可见光谱技术分析结果表明, 在吸附反应过程中, Cu(II)与DOM存在先络合后解离的过程. 荧光激发发射矩阵结合平行因子分析、同步荧光光谱结合二维相关分析的结果表明, 类蛋白组分能够促进Cu(II)在沉积物悬浮颗粒上的吸附, 其中酪氨酸组分在促进Cu(II)被沉积物颗粒吸附沉淀过程中优先发挥作用, 而类腐殖酸组分几乎没有促进吸附作用. 完善了湖泊重金属迁移的相关理论, 为沉积物重金属污染防治提供了一定的依据.

**关键词:** 溶解性有机质(DOM); 沉积物悬浮颗粒; 铜离子; 吸附; 平行因子分析; 二维相关分析

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)08-3837-10 DOI: 10.13227/j.hjcx.202012017

## Promotion and Mechanisms of DOM on Copper Adsorption by Suspended Sediment Particles

DING Xiang<sup>1</sup>, LI Zhong-wu<sup>1,2\*</sup>, XU Wei-hua<sup>1</sup>, HUANG Mei<sup>1</sup>, WEN Jia-jun<sup>1</sup>, JIN Chang-sheng<sup>1</sup>, ZHOU Mi<sup>2</sup>, CHEN Jia<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. College of Resources and Environmental Sciences, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

**Abstract:** The adsorption of heavy metals by suspended sediment particles is a key process in the migration of heavy metals in lakes and is affected by various environmental conditions. To reveal the effects and mechanisms of dissolved organic matter (DOM) on the adsorption of copper ions by suspended sediment particles, a Cu(II) adsorption test was conducted through a laboratory simulation test. The results showed that DOM promoted the adsorption of Cu(II) onto the suspended particles. Under the respective influences of fulvic acid and DOM extracted from the sediment of the Xiangjiang River, the adsorption percentage of Cu(II) increased from 71.51% to 75.31% and 85.69%. Scanning electron microscope-energy spectroscopy results showed that under the influence of DOM, Cu(II) existed inside the sediment particles after being adsorbed. The results of UV-visible (UV-Vis) spectroscopy showed that Cu(II) and DOM were first complexed and then dissociated during the adsorption reaction. The results of fluorescent excitation-emission matrix spectroscopy combined with parallel factor analysis and synchronous fluorescence spectroscopy combined with two-dimensional correlation analysis indicate that protein-like components promoted the adsorption of Cu(II) onto the sediment suspended particles. In particular, tyrosine-like components played a critical role in promoting adsorption. However, humic-like components hardly promote this adsorption. This study has improved the theory of heavy metal migration in lakes and can be used as a basis for the prevention and control of heavy metal pollution in sediments.

**Key words:** dissolved organic matter (DOM); suspended sediment particle; copper ions; absorption; parallel factor analysis; two-dimensional correlation analysis

铜(Cu)是一种典型的重金属元素也是一种重要的战略金属. 在过去20年, 中国的Cu和Zn年产量高于其他重金属, 而且被开采的Cu大部分在国内被加工使用<sup>[1]</sup>. 由于尾矿污染、加工工业废水的排放等导致中国水生生态系统中Cu(II)浓度增加<sup>[1]</sup>. 近期的国内外研究表明, Cu(II)对湖泊水生生物的危害高于Pb(II)和Cd(II)等重金属离子<sup>[2,3]</sup>. 其中英国生态水文中心的研究指出Cu(II)是对淡水生物危害最大的金属<sup>[4]</sup>. 由于重金属的非生物降解和生物积累, 将通过食物链危害到人体健康. 因此为了保护水生生物及人体健康亟需完善Cu(II)在湖泊中的迁移行为. 据研究, 外源输入水

体的Cu(II), 在物理、化学及生物作用的综合影响下将富集到表层沉积物中<sup>[5,6]</sup>, 从而对沉积环境造成危害并作为潜在的污染源具有一定的生态环境风险<sup>[7]</sup>. 在此富集过程中, 沉积物悬浮颗粒对Cu(II)的吸附作用是Cu(II)进入沉积物的关键. 因此, Cu(II)在沉积物悬浮颗粒上吸附的影响因素及微观机制成为亟待解决的关键问题.

收稿日期: 2020-12-02; 修订日期: 2021-01-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(51879103); 湖南省科技发展重点项目(2017SK2351); 湖南省科技创新计划项目(2018SK2047)

作者简介: 丁翔(1996~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为湖泊沉积物重金属污染与防治, E-mail: xiangding@hnu.edu.cn

\* 通信作者, E-mail: lizw@hnu.edu.cn

重金属在沉积物悬浮颗粒上的吸附受多种环境条件的影响. 已有研究表明<sup>[8,9]</sup>, 环境温度、悬浮液的 pH 值以及悬浮颗粒粒径等能够影响重金属的吸附. 悬浮物粒径越小, 吸附能力越强, 吸附量越高<sup>[10]</sup>; 但也有研究表明悬浮颗粒吸附重金属并非由悬浮物尺寸决定, 也受到悬浮液中其他物质组成影响, 如有机质等<sup>[11]</sup>. 溶解性有机质 (dissolved organic matter, DOM) 是有机质的重要部分, 普遍存在于沉积物等自然环境中, 具有复杂的化学组成、结构以及环境化学行为, 表面含有多种活性官能团, 易与 Cu(II) 发生络合反应<sup>[12]</sup>, 能够影响 Cu(II) 的迁移转化. 国内外学者大多聚焦于 DOM 对沉积物吸附重金属的影响, 大多数学者认为 DOM 能限制沉积物对 Cu(II) 的吸附<sup>[13,14]</sup>. 但也有学者认为 DOM 与沉积物颗粒表面发生相互作用, 增加了颗粒表面的吸附位点, 从而提高 Cu(II) 的吸附量<sup>[15]</sup>. 沉积物悬浮液是沉积物与水体的混合物, 与沉积物不完全相同. 在水体环境中, DOM 与 Cu(II) 络合后将增强 Cu(II) 的迁移能力<sup>[16]</sup>. 由于 DOM 本身复杂的性质以及沉积物悬浮液既有沉积物颗粒又有水体的复杂组成, 导致 DOM 对沉积物悬浮液中 Cu(II) 迁移的影响存在较大的不确定性, DOM 对重金属在沉积物悬浮颗粒上吸附的影响不明确, 亟需进一步研究.

扫描电子显微镜-能谱分析 (scanning electron microscope-energy spectrum analysis, SEM-EDS) 通常被用于活性炭或其他材料吸附去除水溶液中 Pb(II)、Zn(II) 或 Cu(II) 等重金属离子过程中表面元素检测<sup>[17]</sup>, 也被用于沉积物中污染物的源解析<sup>[18]</sup>. 在本研究中, SEM-EDS 被用于检测沉积物悬浮颗粒吸附重金属后表面的元素组成, 结合电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 用于分析重金属离子在沉积物悬浮液中的分布. 由于 DOM 具有丰富的光吸收和发射基团, 且 DOM 与重金属离子发生络合反应后通常会引起 DOM 光谱特性改变, 因此光谱学 [如紫外-可见吸收光谱 (UV-visible absorbance, UV-Vis)、荧光激发发射矩阵光谱 (fluorescent excitation-emission matrix, EEM) 和同步荧光光谱 (synchronous fluorescence spectroscopy, SFS)] 通常被用来跟踪 DOM 固有性质的变化或络合反应机制分析<sup>[19,20]</sup>. 通过对 UV-Vis 分析, 可派生出许多参数, 被用于 DOM 基本性质探究及与重金属离子络合量分析<sup>[21]</sup>. 荧光光谱数据结合平行因子 (parallel factor, PARAFAC) 分析和二维相关分析 (two-dimensional correlation analysis, 2D-COS) 通常被用于精确揭示 DOM 中的荧光组分组成以及在 DOM 与重金属络合过程中所

起的作用<sup>[22,23]</sup>, 而且由于荧光光谱法具有灵敏度高、速度快且能够半定量和定量分析等特点, 在 DOM 的性质表征及 DOM 与重金属络合过程探究方面应用广泛<sup>[24,25]</sup>. 通过对沉积物悬浮颗粒吸附过程中 DOM 的 EEM 数据进行 PARAFAC 分析, 可进一步深入揭示 DOM 的不同荧光组分对沉积物悬浮颗粒吸附重金属离子的影响水平差异, 提高 EEM 的定量解释<sup>[26]</sup>. 将 EEM-PARAFAC 分析和 2D-SFS-COS 联合运用可更加清楚地揭示荧光组分对沉积物悬浮颗粒吸附重金属的作用机制.

在本研究中, 运用能谱和光谱分析富里酸和沉积物 DOM 的基本性质及其对悬浮颗粒吸附 Cu(II) 的影响, 再结合 UV-Vis 相关参数变化对沉积物悬浮液中的反应过程进行剖析, 通过 EEM-PARAFAC 分析和 2D-SFS-COS 对 DOM 的作用机制进行深入研究, 以期为湖泊沉积物重金属污染防治及水生生态环境保护提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 沉积物样品采集

沉积物样品于 2020 年 5 月取自湖南省岳阳市湘江入洞庭湖湖口 (28°37'18"N, 112°48'24"E). 湘江作为汇入洞庭湖的河流, 是我国重金属污染最严重的河流之一<sup>[27]</sup>. 用采泥器采集适量表层 (0~10 cm) 沉积物样品, 将其密闭保存在黑暗环境中. 样品运回实验室后, 在 -24℃ 的冰柜中冷冻 24 h, 然后在黑暗环境下真空冷冻干燥 48 h, 除杂、研磨、过筛 (100 目)、混合均匀后保存于聚乙烯自封袋, 置于干燥器中待用<sup>[28]</sup>, 取适量样品通过 SEM-EDS 测定沉积物颗粒表面元素组成.

### 1.2 DOM 准备

用超纯水提取沉积物样品中的 DOM<sup>[29]</sup>, 以水土比 5:1 均匀混合, 在 25℃ 条件下以 220 r·min<sup>-1</sup> 连续振荡 24 h, 离心 (25℃, 4 000 r·min<sup>-1</sup>) 30 min, 取上清液过 0.45 μm 水系滤膜, 滤液即为所需的沉积物 DOM, 保存于棕色瓶, 放置于 4℃ 冰箱中一周内使用.

用超纯水配置富里酸<sup>[30]</sup>, 取 20 mg 富里酸粉末加入 1 L 超纯水中, 在 25℃ 条件下用磁力搅拌器搅拌 24 h. 将所得液体过 0.45 μm 水系滤膜, 滤液为备用富里酸, 保存于棕色瓶, 放置于 4℃ 冰箱中一周内使用.

分别取部分沉积物 DOM 和富里酸用于有机碳含量测定 (TOC-VCPH, 日本岛津), 通常用溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 浓度代表 DOM 的含量<sup>[31]</sup>. 测得沉积物 DOM 和富里酸的 DOC 浓度

分别为  $32.613 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $19.566 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.3 沉积物悬浮液模拟试验

#### 1.3.1 Cu(II) 吸附平衡试验

称取 13 份 30 mg 的沉积物样品于 50 mL 离心管中,分别加入 30 mL 浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaCl 溶液,使沉积物浓度为  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ [32]。在恒温振荡器 ( $25^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 中振荡 30 min,构建沉积物的悬浮液体系[33]。分别加入 30  $\mu\text{L}$  浓度为  $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CuCl}_2$  溶液,使溶液中 Cu(II) 浓度为  $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。继续放置于恒温振荡器中,在相同的设定条件下振荡。分别在振荡 10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、8 h、14 h、24 h、30 h、38 h、48 h、60 h 和 72 h 后取样,过  $0.45 \mu\text{m}$  水系滤膜,用 ICP-MS 测定滤液中的 Cu(II) 浓度。

#### 1.3.2 Cu(II) 吸附试验

称取 21 份 30 mg 的沉积物样品于 50 mL 离心管中,分别加入了 6 mL 浓度为  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaCl 溶液,其中 7 份加入 4.6 mL 备用的沉积物 DOM 溶液,另外 7 份加入 7.7 mL 备用的富里酸溶液,未添加 DOM 的 7 份作为对照组(CK)。向这 21 个离心管中分别添加不同体积的超纯水(沉积物 DOM:19.4 mL; 富里酸:16.3 mL; CK:24 mL)。使每个离心管中溶液体积均为 30 mL,悬浮液中 NaCl 浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,沉积物 DOM 和富里酸的浓度一致( $[\text{DOC}] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。置于恒温振荡器 ( $25^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 中振荡 30 min,然后加入  $30 \mu\text{L}$  Cu(II) 溶液 ( $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),继续振荡反应。在振荡后的 10 min、30 min、1 h、4 h、12 h、24 h 和 48 h 取样,过  $0.45 \mu\text{m}$  水系滤膜后用 ICP-MS 测定滤液中 Cu(II) 浓度,用紫外-可见分光光度计 (UV-2250, Shimadzu, Japan) 和 Hitachi F-7000 型荧光光谱分析仪 (Hitachi, Japan) 对滤液中的 DOM 进行表征。将振荡反应 48 h 后的沉积物颗粒真空冷冻干燥用于 SEM-EDS 测定。以上所有试验均设置 3 个平行试验组。

### 1.4 光谱测定与分析

#### 1.4.1 UV-Vis 测定与分析

采用紫外-可见分光光度计测量滤液的 UV-Vis 光谱,测量波长范围为 200 ~ 800 nm,扫描间隔为 1 nm,以超纯水作为空白。

波长  $\lambda$  处的吸收系数  $a(\lambda)$  ( $\text{m}^{-1}$ ) 公式为:

$$a(\lambda) = 2.303 \times A(\lambda)/l$$

式中,  $A(\lambda)$  为波长在  $\lambda$  处的吸光度,  $l$  为光程路径 (m) [34]。

单位有机碳吸光度  $\text{SUVA}(\lambda)$  计算公式为:

$$\text{SUVA}(\lambda) = a(\lambda)/[\text{DOC}]$$

式中,  $a(\lambda)$  是 DOM 的吸收系数,  $[\text{DOC}]$  为 DOC 浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) [34]。本文分别用  $\text{SUVA}_{254}$  和  $\text{SUVA}_{260}$  表征 DOM 的芳香组分[35] 和疏水组分[19,36] 含量。用波长为 250 nm 和 365 nm 的吸收系数的比值 ( $E_2/E_3$ ) 来指示 DOM 的分子量大小,  $E_2/E_3$  值越大,分子量越小[37]。

#### 1.4.2 荧光光谱测定与分析

用 Hitachi F-7000 型荧光光谱分析仪进行 EEM 测定。激发波长 ( $E_x$ ) 范围为 200 ~ 500 nm,发射波长范围 ( $E_m$ ) 范围为 250 ~ 600 nm,扫描速度为  $2400 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $E_x$  和  $E_m$  的狭缝均设置为  $5 \text{ nm}$ [38]。以 Milli-Q 超纯水的拉曼光谱监控试验过程中荧光光谱仪的稳定性。

在 MATLAB 2012b (MathWorks, Natick, MA) 中用内插值法去除拉曼散射和瑞利散射;样品的荧光强度以超纯水  $E_x$  为 350 nm,  $E_m$  为 371 ~ 428 nm 范围内拉曼谱进行单位校正,再用 DOMFluor 工具包对吸附反应前后的沉积物 DOM 和富里酸分别进行 PARAFAC 分析,筛选最佳模型后,用半分法和随机取值法对模型进行检验[39]。

运用 Hitachi F-7000 型荧光光谱分析仪在室温下进行 SFS 测定。激发波长范围为 200 ~ 550 nm,扫描间隔为 0.6 nm,扫描速度为  $240 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。扫描波长与发射波长的差值固定为 50 nm,激发和发射狭缝设置为 5 nm。运用 Kwansai-Gakuin 大学发布的 2D-Shige 软件对滤液中的 DOM 的 SFS 数据进行 2D-COS,根据 Noda 和 Ozaki 的方法进行运算和读图[40]。

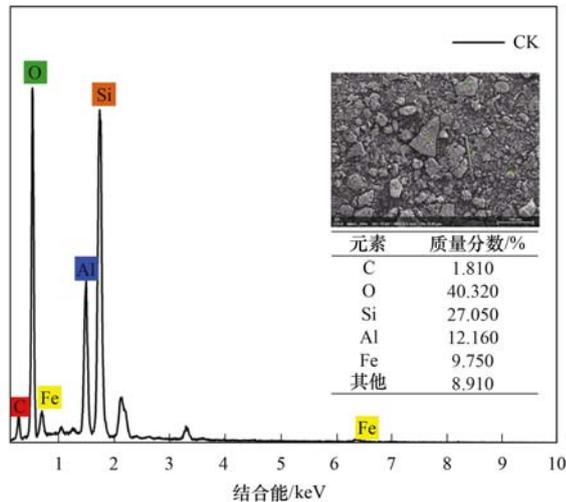
用 OriginPro 2016 绘制表征图、光谱图及指标图。用 SPSS Statistics 22 进行显著性分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物和 DOM 的基本性质

对所采集的沉积物样品进行粒度分析,湘江入湖口的沉积物以粉粒为主(质量分数为 72.73% ~ 81.82%),砂粒次之(质量分数为 9.09% ~ 18.18%),黏粒最少(质量分数为 2.94% ~ 9.09%)。有研究表明,洞庭湖全湖沉积物中砂粒含量最高[41],黏粒粒度小于砂粒粒度。这是由于入湖口水体流速较慢,粒度较小的沉积物颗粒在河口三角洲沉积。对沉积物悬浮液以及 DOM 的 pH 值进行了测定,测得沉积物悬浮液的 pH 值为  $6.36 \pm 0.056$ ,富里酸和沉积物 DOM 溶液的 pH 值分别为  $6.70 \pm 0.004$  和  $6.10 \pm 0.147$ 。三者的 pH 值都偏酸性,因此后续进行 Cu(II) 吸附试验时消除了 pH 对 Cu(II) 沉淀的影响。对沉积物颗粒表面元素进行分

析,结果如图 1 所示,碳(C)含量较低,硅(Si)和氧(O)含量较高,因此沉积物表面硅酸盐含量较高.表面具有一定的铝(Al)和铁(Fe),因此沉积物表面有铝盐和铁盐存在.



扫描图中绿色标记点为被选取用于元素质量分数检测的位点

图 1 沉积物样品的 SEM-EDS 图

Fig. 1 SEM-EDS image of sediment sample

DOM 的光谱性质分析结果显示,富里酸和沉积物 DOM 的  $SUVA_{254}$  (以 C 计) 分别为  $(7.262 \pm 0.4487) L \cdot (mg \cdot m)^{-1}$  和  $(3.700 \pm 0.5270) L \cdot (mg \cdot m)^{-1}$ ,  $SUVA_{260}$  (以 C 计) 分别为  $(7.032 \pm 0.5480) L \cdot (mg \cdot m)^{-1}$  和  $(3.501 \pm 0.4337) L \cdot (mg \cdot m)^{-1}$ . 因此富里酸的芳香性组分和疏水性组分都高于沉积物 DOM ( $P < 0.05$ ). 富里酸的 E2/E3 值  $(3.974 \pm 0.0765)$  低于沉积物 DOM  $(4.280 \pm 0.01957)$  ( $P < 0.05$ ), 因此富里酸的分子量大于沉积物 DOM. 对沉积物 DOM 和富里酸测得的荧光激发发射矩阵光谱数据进行平行因子分析,结果显示富里酸包含 2 个类腐殖酸组分和 1 个类蛋白组分,沉积物 DOM 包含 1 个类腐殖酸组分和 2 个类蛋白组分<sup>[41-43]</sup>. 其中,富里酸的类腐殖酸组分和类蛋白组分的荧光强度分别为  $1.695 \pm 0.018$  和  $1.195 \pm 0.002$ , 而沉积物 DOM 的值分别为  $0.438 \pm 0.007$  和  $0.798 \pm 0.021$ . 因此,富里酸中类腐殖酸类组分多于类蛋白组分,而沉积物 DOM 与之相反.

## 2.2 Cu(II) 的迁移过程分析

### 2.2.1 Cu(II) 吸附平衡

如图 2 所示,在未添加 DOM 的沉积物悬浮液中, Cu(II) 吸附过程的开始阶段(0~6 h) 吸附速率较快,而 6 h 后,吸附速率较低,平衡时间约为 48 h. 因此后续 Cu(II) 吸附试验时间设定为 0~48 h.

从图 3 可以看出,添加 DOM 后,被吸附的 Cu(II) 的量高于未添加的情况 ( $P < 0.05$ ). 因此

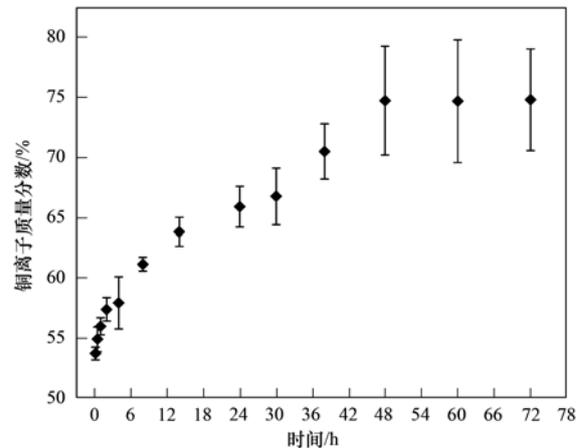


图 2 吸附平衡试验中铜离子被吸附量(质量分数)的变化

Fig. 2 Variation in adsorbed amount (mass fraction) of copper ions in adsorption equilibrium test

DOM 促进了沉积物悬浮物对 Cu(II) 的吸附. 在 10 min 时,未添加 DOM 时,吸附 Cu(II) 的质量分数约为 53.71%, 吸附速率约为  $2.686 \mu mol \cdot min^{-1}$ ; 而添加富里酸和沉积物 DOM 后,吸附 Cu(II) 的质量分数分别为 61.36% 和 70.02%, 吸附速率分别为  $3.068 \mu mol \cdot min^{-1}$  和  $3.501 \mu mol \cdot min^{-1}$ . 因此在吸附开始阶段,DOM 存在时, Cu(II) 的吸附速率得到了提高. 在本试验模拟的环境条件下,悬浮颗粒浓度较低,在开始阶段 DOM 未与悬浮颗粒竞争 Cu(II); 但由于沉积物颗粒表面具有铁、铝等金属,因此 DOM 会被吸附和固定到沉积物颗粒表面<sup>[43,44]</sup>. 虽然 DOM 占据了部分沉积物颗粒表面的吸附位点,但 DOM 含有大量的—COOH 和—OH 等与 Cu(II) 配位的官能团<sup>[43]</sup>,从而增加了 Cu(II) 在沉积物颗粒上的吸附量和吸附速率,DOM 在其中扮演了“架桥”作用<sup>[20]</sup>. 如图 3 所示,在 10 min 以后,3 种试验条件下 Cu(II) 吸附速率接近. 但添加富里酸的试验组在 12 h

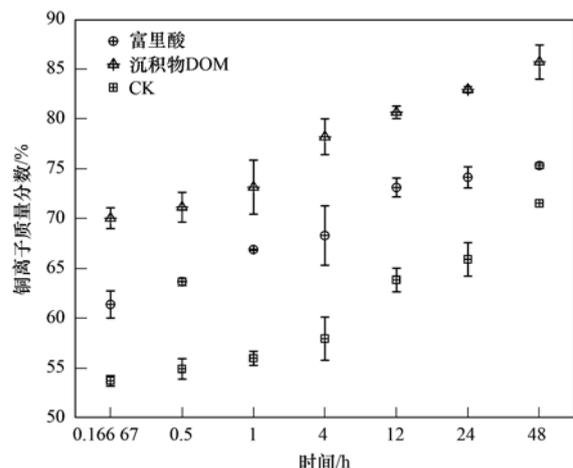


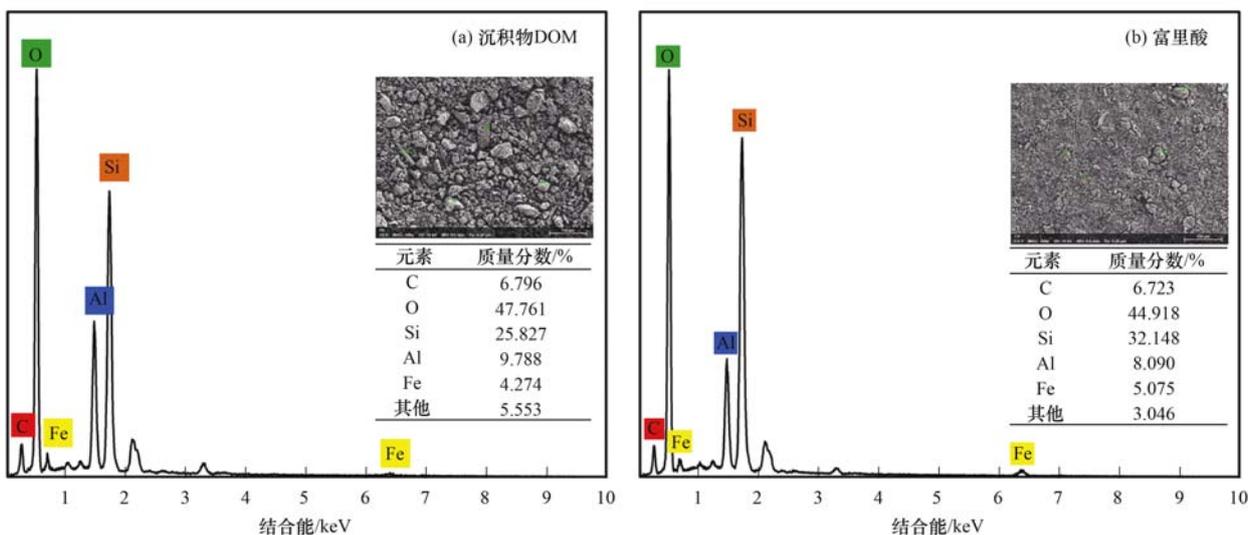
图 3 DOM 对被吸附的铜离子量(质量分数)的影响

Fig. 3 Influence of DOM on the amount (mass fraction) of adsorbed copper ions

后, Cu(II)的吸附量几乎不再增加,而添加沉积物 DOM 的试验组保持增势,这与二者的化学特性差异或作用机制差异有关,如主要的荧光组分、对重金属的敏感性差异等.在第 48 h 时,3 种情况下的吸附质量分数分别为:71.51% (CK)、75.31% (富里酸)和 85.69% (沉积物 DOM).比较分析,以 48 h 为时间节点,富里酸对沉积物悬浮颗粒吸附Cu(II)的促进作用较小,而沉积物 DOM 所起的作用较明显.

为了进一步明确沉积物颗粒对Cu(II)的吸附作用,采用 SEM-EDS 对沉积物颗粒表面元素组成进行了分析.如图 4 所示,沉积物颗粒表面未检测到

Cu(II),但上清液中部分Cu(II)被沉积物悬浮颗粒所吸附(图 3),因此Cu(II)被沉积物颗粒吸附后,被沉积物颗粒和/或 DOM 覆盖.将添加了富里酸和沉积物 DOM 的沉积物颗粒表面元素占比与原始的沉积物颗粒表面元素比例比较分析,结果表明碳和氧元素增加,而铝和铁元素减少.这是由于 DOM 作为一种有机物质,碳和氧元素的含量较高.部分铝和铁元素被吸附的铜元素取代而释放到溶液中,被吸附的铜以及存在于沉积物颗粒表面的其他金属则被 DOM 覆盖.结合前文分析可知,DOM 和 Cu(II)互相促进对方在沉积物颗粒上的吸附.



扫描图中绿色标记点为被选取用于元素质量分数检测的位点

图 4 添加 DOM 的吸附反应结束后沉积物的 SEM-EDS 图

Fig. 4 SEM-EDS diagram of the sediment after the adsorption reaction with DOM

### 2.2.2 DOM 和Cu(II)的络合反应

如图 5 所示,富里酸和沉积物 DOM 的 E2/E3 值均低于原始值,因此富里酸和沉积物 DOM 与 Cu(II)发生了络合反应后分子量增大<sup>[44]</sup>.在 10 min 到 24 h 这一阶段,E2/E3 整体上呈现减小的趋势,分子量逐渐增大.而 24 h 后 E2/E3 开始增大,分

子量开始减小.24 h 为 DOM 与Cu(II)滴定反应的平衡时间点<sup>[42]</sup>.即约 24 h 时,DOM 与Cu(II)的络合反应在悬浮液中基本达到平衡.DOM 分子量升高是由于 DOM 与Cu(II)发生的络合反应,分子量降低则是 DOM 与Cu(II)的络合物解离作用.有研究表明<sup>[43]</sup>,水溶液中的其他金属离子能够与Cu(II)

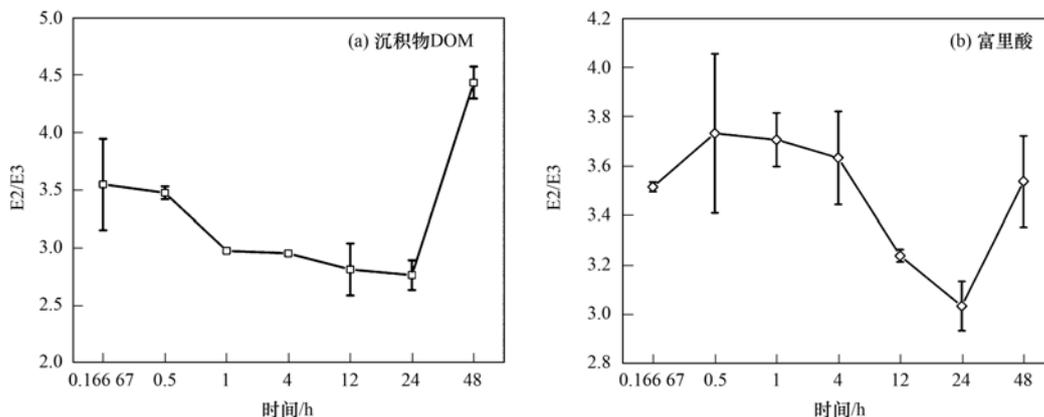


图 5 吸附反应过程中沉积物 DOM 或富里酸的 E2/E3 的变化

Fig. 5 Variation in the E2/E3 value of DOM (extracted from the sediment) and fulvic acid during the adsorption reaction

竞争 DOM 上的结合位点. 由于释放的铝、铁等金属离子与 DOM 的络合能力强于 Cu(II)<sup>[45]</sup>, 因此沉积物颗粒表面释放的铝、铁等金属离子取代了络合物中的 Cu(II). 而释放出的 Cu(II) 又将发生 2.2.1 节中所述被沉积物颗粒吸附后又与 DOM 络合的反应, 导致无法在沉积物颗粒表面检测到 Cu(II). DOM 的存在使 Cu(II) 在沉积物悬浮颗粒上的吸附过程变得复杂, 荧光 DOM 是 DOM 的重要组成部分且易与重金属反应而导致荧光猝灭<sup>[26]</sup>, 荧光性质的差异可用于区分不同 DOM 来源和性质<sup>[46]</sup> 及其与重金属离子络合的差异<sup>[47]</sup>. 在本研究中通过对荧光 DOM 的作用进行分析不仅完善了 DOM 的作用机制的论述而且有利于比较不同类型 DOM 对沉积物悬浮颗粒吸附重金属作用的异同, 因此研究荧光 DOM 在该过程中所起作用也是必要的.

## 2.3 不同种类荧光 DOM 的作用差异分析

### 2.3.1 EEM-PARAFAC 分析

对沉积物 DOM 和富里酸的荧光激发发射光谱数据分开处理(分别包含 21 个样品, 二者都有 1 个异常值在平行因子分析时被去除), 分析表明二者都可以分解成 3 个组分, 结果如图 6 所示.

根据荧光峰的激发波长( $E_x$ )和发射波长( $E_m$ )可知沉积物 DOM 的荧光组分包含 1 种类腐殖酸物质[图 6(a1)]( $E_x/E_m = 250 \text{ nm}/424 \text{ nm}$ )<sup>[48]</sup>和 2 种类蛋白质物质[图 6(a2)和图 6(a3)]( $E_x/E_m = 220 \text{ nm}/326 \text{ nm}$ ,  $275 \text{ nm}/326 \text{ nm}$ 和  $E_x/E_m = 220 \text{ nm}/288$

$\text{nm}$ ,  $250 \text{ nm}/288 \text{ nm}$ ), 其中沉积物 DOM 的组分 2 属于类色氨酸物质, 沉积物 DOM 的组分 3 属于类酪氨酸物质<sup>[49]</sup>. 富里酸的组分 1[图 6(b1)]的次峰和主峰的  $E_x/E_m$  最大值分别在  $250 \text{ nm}/420 \text{ nm}$  和  $320 \text{ nm}/420 \text{ nm}$  处, 属于类腐殖酸物质; 组分 2[图 6(b2)]的次要和主要的荧光峰位置分别在  $230 \text{ nm}/330 \text{ nm}$  和  $275 \text{ nm}/330 \text{ nm}$  处, 属于类色氨酸物质<sup>[49]</sup>, 组分 3[图 6(b3)]的次峰和主峰的  $E_x/E_m$  最大值分别在  $240 \text{ nm}/445 \text{ nm}$ ,  $270 \text{ nm}/445 \text{ nm}$  和  $375 \text{ nm}/445 \text{ nm}$  处, 可以归类为类腐殖酸物质<sup>[50]</sup>. 因此, 沉积物 DOM 和富里酸均包含类腐殖酸物质和类蛋白质物质两类荧光组分.

在沉积物悬浮液中, DOM 与 Cu(II) 络合再被吸附, 或 DOM 直接被悬浮颗粒吸附再络合 Cu(II) 是促进 Cu(II) 吸附的主要化学反应, 且都将导致荧光组分的荧光强度降低. 分析图 7 可知, 两种 DOM 中的类腐殖酸物质的荧光强度均低于原始值, 在吸附反应开始的 10 min 最低, 整体保持增加的趋势. 这是由于初始悬浮液中游离态 Cu(II) 浓度高, 类腐殖酸物质与 Cu(II) 快速络合导致荧光强度降低, 这与 2.2.2 节中分析出的 DOM 分子量增加密不可分; 反应一段时间后带负电的悬浮沉积物颗粒与类腐殖酸物质竞争游离的 Cu(II), 导致类腐殖酸物质与 Cu(II) 的络合物解离从而导致荧光强度增加. 在 2.2 节的分析中, 笔者发现在 24 ~ 48 h, DOM 与 Cu(II) 的络合物被吸附而沉淀, 而类腐殖酸物质的

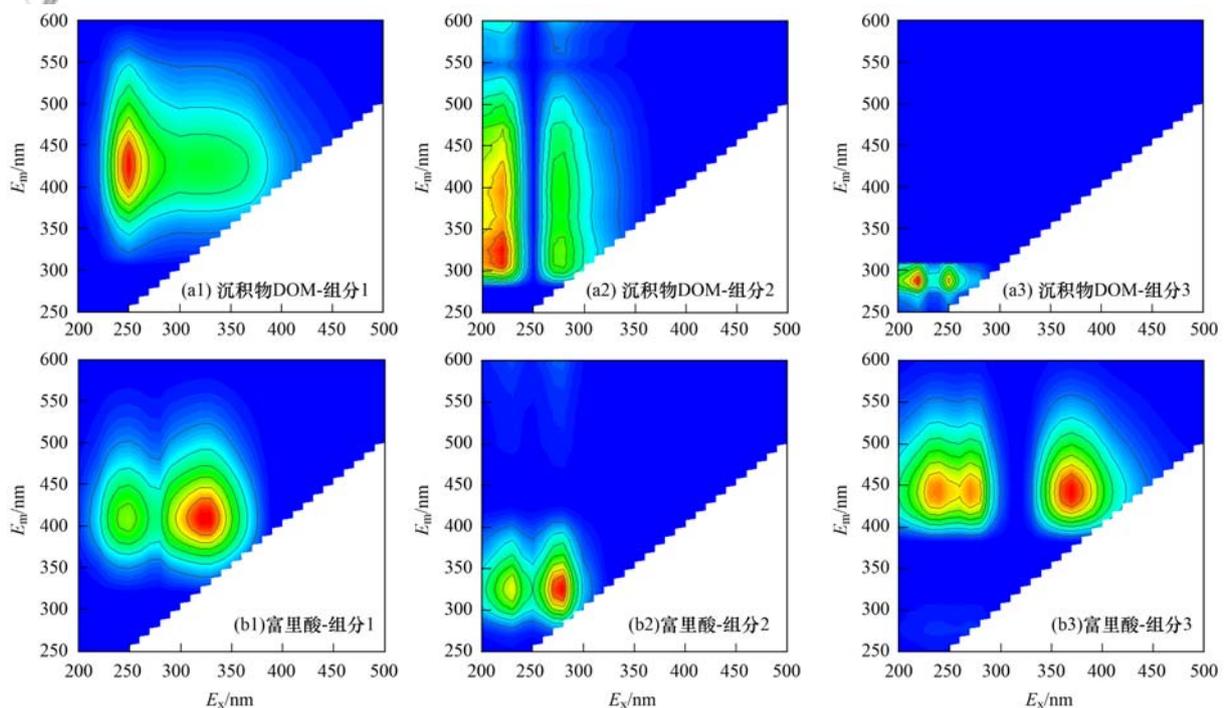


图 6 沉积物 DOM 和富里酸的荧光组分

Fig. 6 Fluorescence component diagrams for sediment-extracted DOM and fulvic acid

荧光强度依旧保持增加. 因此, 类腐殖酸物质对 Cu(II) 络合物的解离大于被吸附, 基本未起到促进 Cu(II) 吸附的作用.

从图 7 可知, 两种 DOM 的类蛋白组分的荧光强度一直低于原始 DOM 溶液中类蛋白组分的荧光强度, 因此类蛋白组分与 Cu(II) 发生了络合反应; 与类腐殖酸物质不同的是, 类蛋白组分的荧光强度持续降低而无上升趋势, 由此推断类蛋白组分与 Cu(II) 的络合物未发生解离且无被吸附作用大于解离作用的情况. 这也合理地解释了 2.2.2 节中 DOM 的分子量的变化, 虽然类腐殖酸组分与 Cu(II) 的络合物在第 10 min 后发生了解离, 但是类

蛋白组分与 Cu(II) 持续络合, 因此 E2/E3 值并未在第 10 min 后立即增大. 从图 7(b) 可知, 在 0.5 h 前, 富里酸中类腐殖酸组分的荧光强度低于类蛋白组分, 而 0.5 h 后, 类腐殖酸的荧光组分大于类蛋白组分, 且差距越来越大. 这充分证明在 0.5 h 后类腐殖酸组分与 Cu(II) 的络合物发生了解离而类蛋白组分与 Cu(II) 的络合物未解离. 根据 2.1 节中沉积物 DOM 的 2 类荧光组分的荧光强度可知, 沉积物 DOM 中类腐殖酸组分的量远少于类蛋白组分, 因此虽然类蛋白组分的荧光强度逐渐降低但始终高于类腐殖酸组分[图 7(a)]. 综合以上可知类蛋白组分在 Cu(II) 被沉积物颗粒吸附的过程中起了促进作用.

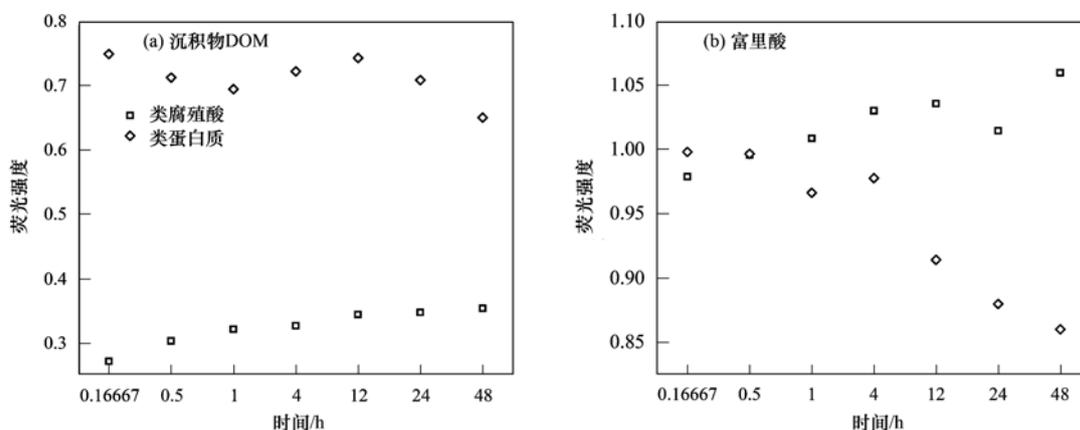


图 7 吸附反应过程中沉积物 DOM 或富里酸的类腐殖酸荧光组分和类蛋白组分荧光强度变化

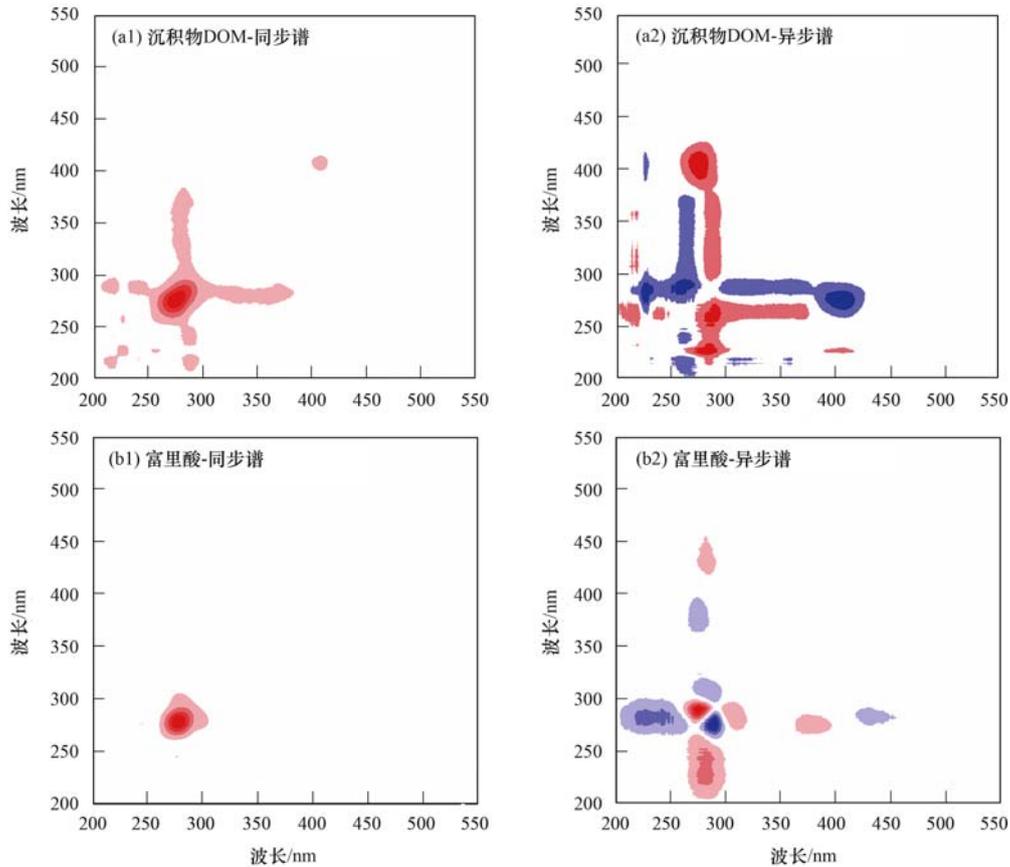
Fig. 7 Changes in humic-acid like fluorescence intensity and protein-like fluorescence intensity of sediment-extracted DOM and fulvic acid during adsorption reaction

### 2.3.2 2D-SFS-COS

根据已有的研究, 激发波长范围为 250 ~ 300 nm 时, 与类蛋白质物质有关; 波长范围为 300 ~ 380 nm 时, 与类富里酸物质有关; 激发波长为 380 ~ 550 nm 时, 与类腐殖酸组分密切相关<sup>[51]</sup>. 在富里酸的同步谱图中[图 8(b1)], 只有一个位于 276 nm 处的自相关峰, 被归类为类蛋白质, 二维相关分析后该处的荧光峰强对应值 (Corr.) 为 600 104. 而在沉积物 DOM 的同步谱图中[图 8(a1)], 有多个正的自相关峰, 位于 215、226 和 276 nm 处的峰与类蛋白质物质相关, 位于 408 nm 处的峰与类腐殖酸物质相关, 类蛋白质与类腐殖酸物质在反应中的变化方向一致. 其最明显的峰位于 276 nm, 属于类蛋白物质的荧光峰 (Corr. = 115 846). 因此在反应体系中, 沉积物 DOM 的类蛋白荧光组分与 Cu(II) 的反应对振荡反应时长相对类腐殖酸荧光组分更敏感. 富里酸和沉积物 DOM 中 276 nm 处对应的类蛋白荧光组分的敏感性顺序为: 沉积物 DOM (Corr. = 115 846) > 富里酸 (Corr. = 600 104). 该结果与 2.2.1 节中所述相统一, 在前 10 min, 沉积物 DOM (3.501

$\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 促进 Cu(II) 吸附速率大于富里酸 ( $3.068 \mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ ). 有研究表明, 当太湖的沉积物有机质与 Cu(II) 在溶液中发生络合反应时, 类腐殖酸荧光物质对 Cu(II) 的亲合力更高<sup>[52]</sup>. 但悬浮颗粒有机质中的类蛋白荧光组分比类腐殖酸荧光组分对 Cu(II) 表现出更高的亲合力<sup>[26]</sup>, 与本研究结果相似. 因此水溶液中 DOM 与 Cu(II) 的络合机制在沉积物悬浮液中并不适用.

在富里酸的异步谱图中[图 8(b2)], 有 2 个正的交叉峰位于 276 nm/288 nm 和 280 nm/430 nm 处, 3 个负的交叉峰位于 226 nm/280 nm、280 nm/310 nm 和 276 nm/375 nm 处. 根据二维相关分析图谱分析规则<sup>[40]</sup>, 得到波段的变化顺序为: 276 ~ 288 (280) ~ 430 nm 和 276 ~ 375 nm. 因此在添加富里酸的悬浮液体系中, Cu(II) 与富里酸的荧光组分结合顺序为: 类酪氨酸、类色氨酸、类腐殖酸和类酪氨酸、类富里酸. 在沉积物 DOM 的异步谱图中[图 8(a2)], 有 1 个明显的正交叉峰位于 276 nm/408 nm 处和 2 个明显的负相关峰位于 226 nm/276 nm 和 260 nm/290 nm 处, 波段变化为: 276 ~ 408 nm、276



红色代表正相关,蓝色代表负相关;颜色越深,表示正相关或负相关越强

图8 沉积物DOM和富里酸的同步谱图和异步谱图

Fig. 8 Synchronous and asynchronous spectra of sediment-extracted DOM and fulvic acid

~226 nm 和 290 ~ 260 nm. 因此沉积物 DOM 中的类蛋白组分(类酪氨酸和类色氨酸)最先变化. 比较分析两种 DOM 的分析结果得出一致的结论,类蛋白荧光组分先于类腐殖酸荧光组分对Cu(II)在沉积物悬浮颗粒上吸附产生影响,且波长为276 nm 对应的类酪氨酸组分在两种 DOM 参与反应时都最先发挥作用<sup>[23]</sup>. 本结果与荧光 DOM 和Cu(II)在水溶液中发生络合反应的顺序结果一致<sup>[24]</sup>,但不同的是,未发现短波长和长波长分别对应的荧光组分在结合顺序方面的明显差异,可能与沉积物悬浮液的复杂性有关,有待进一步研究.

### 3 结论

(1)沉积物 DOM 的分子量小于富里酸,二者均能解析出2类荧光组分,但沉积物 DOM 中以类蛋白组分为主而富里酸中以类腐殖酸类物质为主. DOM 对沉积物悬浮颗粒吸附Cu(II)的影响与 DOM 的分子量及荧光组分有关,沉积物 DOM 促进沉积物(以粉粒为主)悬浮颗粒吸附Cu(II)的能力强于富里酸.

(2)在吸附反应开始时,大量的Cu(II)与 DOM

发生络合反应,但是随着被沉积物悬浮颗粒吸附的Cu(II)增加,DOM 与Cu(II)的络合物一方面被沉积物悬浮颗粒吸附,另一方面二者的部分络合物发生了解离反应. 解离过程产生的Cu(II)或被沉积物悬浮颗粒吸附或重新与 DOM 络合,但可以肯定的是被吸附的Cu(II)均未分布于沉积物悬浮颗粒表面.

(3)DOM 中的类蛋白组分在促进沉积物颗粒吸附Cu(II)方面作用明显,其中类酪氨酸组分优先对沉积物悬浮液中Cu(II)的吸附发挥促进作用,而类腐殖酸类组分促进Cu(II)被吸附的作用不明显. 因此以类蛋白组分为主的 DOM(沉积物 DOM)比以类腐殖酸组分为为主的 DOM(富里酸)更能够促进Cu(II)被沉积物悬浮颗粒吸附.

#### 参考文献:

- [1] Fu Z Y, Guo W J, Dang Z, *et al.* Refocusing on nonpriority toxic metals in the aquatic environment in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51** (6): 3117-3118.
- [2] Feng J X, Zhu X S, Wu H, *et al.* Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of a typical restored mangrove-aquaculture wetland in Shenzhen, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, **124** (2): 1033-1039.
- [3] Fu Z Y, Wu F C, Chen L L, *et al.* Copper and zinc, but not

- other priority toxic metals, pose risks to native aquatic species in a large urban lake in Eastern China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 1069-1076.
- [4] Donnachie R L, Johnson A C, Moeckel C, *et al.* Using risk-ranking of metals to identify which poses the greatest threat to freshwater organisms in the UK [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **194**: 17-23.
- [5] Pourabadehei M, Mulligan C N. Effect of the resuspension technique on distribution of the heavy metals in sediment and suspended particulate matter [J]. *Chemosphere*, 2016, **153**: 58-67.
- [6] 王晟亦, 盛媛, 张军, 等. 再悬浮作用下大环江和刁江沉积物中 Pb、Cd 和 As 的释放 [J]. *环境科学与技术*, 2017, **40** (7): 86-92.  
Wang S Y, Sheng Y, Zhang J, *et al.* Effects of sediment resuspension on release of Pb, Cd and As in sediments from Dahuan River and Diao River [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **40** (7): 86-92.
- [7] Bi B, Liu X H, Guo X C, *et al.* Occurrence and risk assessment of heavy metals in water, sediment, and fish from Dongting Lake, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25** (34): 34076-34090.
- [8] 杜佳, 王永红, 黄清辉, 等. 珠江河口悬浮物中重金属时空变化特征及其影响因素 [J]. *环境科学*, 2019, **40** (2): 625-632.  
Du J, Wang Y H, Huang Q H, *et al.* Temporal and spatial characteristics of heavy metals in suspended particulate matter in Pearl River estuary and its influencing factors [J]. *Environmental Science*, 2019, **40** (2): 625-632.
- [9] Turner A, Millward G E. Suspended particles: their role in estuarine biogeochemical cycles [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2002, **55** (6): 857-883.
- [10] 姚兼辉. 湛江湾悬浮物及其对重金属相间分配影响的研究 [D]. 湛江: 广东海洋大学, 2015.
- [11] 翁仲颖, 黄延林. 沉积物粒度对重金属吸附的影响 [J]. *环境工程*, 1996, **14** (1): 47-50.  
Weng Z Y, Huang Y L. Particle-size effects of Wei River sediment on heavy metal adsorption [J]. *Environmental Engineering*, 1996, **14** (1): 47-50.
- [12] 方小满, 施雯, 李非里, 等. 溶解性有机质对水中重金属生物有效性的影响研究 [J]. *环境科技*, 2016, **29** (2): 59-63.  
Fang X M, Shi W, Li F L, *et al.* A review for effect of dissolved organic matter on the bioavailability of heavy metals in aquatic environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, **29** (2): 59-63.
- [13] 李雨清. 腐殖质对重金属在沉积物上吸附行为和形态分布的影响 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2015.
- [14] Dang D H, Layglon N, Ferretto N, *et al.* Kinetic processes of copper and lead remobilization during sediment resuspension of marine polluted sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **698**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.134120.
- [15] 贾华丽, 郗敏, 孔范龙, 等. 土壤溶解性有机质生物降解研究进展 [J]. *生态科学*, 2016, **35** (2): 183-188.  
Jia H L, Xi M, Kong F L, *et al.* Research progress on the biodegradation of soil dissolved organic matter [J]. *Ecological Science*, 2016, **35** (2): 183-188.
- [16] Bondareva L, Fedorova N. The effect of humic substances on metal migration at the border of sediment and water flow [J]. *Environmental Research*, 2020, **190**, doi: 10.1016/j.envres.2020.109985.
- [17] Adebisi G A, Chowdhury Z Z, Alaba P A. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from palm oil mill effluent [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, **148**: 958-968.
- [18] Dash S, Borah S S, Kalamdhad A S. Application of positive matrix factorization receptor model and elemental analysis for the assessment of sediment contamination and their source apportionment of Deepor Beel, Assam, India [J]. *Ecological Indicators*, 2020, **114**, doi: 10.1016/j.ecolind.2020.106291.
- [19] Liu C, Li Z W, Berhe A A, *et al.* Characterizing dissolved organic matter in eroded sediments from a loess hilly catchment using fluorescence EEM-PARAFAC and UV-Visible absorption: insights from source identification and carbon cycling [J]. *Geoderma*, 2019, **334**: 37-48.
- [20] Xu H C, Guan D X, Zou L, *et al.* Contrasting effects of photochemical and microbial degradation on Cu(II) binding with fluorescent DOM from different origins [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **239**: 205-214.
- [21] Li P H, Hur J. Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, **47** (3): 131-154.
- [22] Wu J, Zhang H, Yao Q S, *et al.* Toward understanding the role of individual fluorescent components in DOM-metal binding [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **215-216**: 294-301.
- [23] 陈营营, 郑昭佩, 杨芳, 等. 同步荧光结合主成分与二维相关研究盐碱性土溶解性有机质组成与结构特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, **40** (2): 489-493.  
Chen Y Y, Zheng Z P, Yang F, *et al.* The composition and structure of dissolved organic matter in saline soil were studied by synchronous fluorescence spectroscopy combined with principal components and two-dimensional correlation [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, **40** (2): 489-493.
- [24] Guo X J, He X S, Li C W, *et al.* The binding properties of copper and lead onto compost-derived DOM using Fourier-transform infrared, UV-vis and fluorescence spectra combined with two-dimensional correlation analysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **365**: 457-466.
- [25] Zhang X K, Li B L, Deng J M, *et al.* Regional-scale investigation of dissolved organic matter and lead binding in a large impacted lake with a focus on environmental risk assessment [J]. *Water Research*, 2020, **172**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115478.
- [26] Hu B, Wang P F, Wang C, *et al.* Investigating spectroscopic and copper-binding characteristics of organic matter derived from sediments and suspended particles using EEM-PARAFAC combined with two-dimensional fluorescence/FTIR correlation analyses [J]. *Chemosphere*, 2019, **219**: 45-53.
- [27] 李芬芳, 李利强, 符哲, 等. 洞庭湖水系入湖口表层沉积物中重金属的污染特征与生态风险 [J]. *地球化学*, 2017, **46** (6): 580-589.  
Li F F, Li L Q, Fu Z, *et al.* Pollution characteristics and ecological risk of heavy metals in the surface sediments of the inlets of Dongting Lake, China [J]. *Geochimica*, 2017, **46** (6): 580-589.
- [28] 黄俊霖, 苏婧, 孙源媛, 等. 白水江表层沉积物溶解性有机质荧光特性研究 [J]. *环境污染与防治*, 2020, **42** (6): 775-779, 787.  
Huang J L, Su J, Sun Y Y, *et al.* Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in surface sediments of Baishui River

- [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2020, **42**(6): 775-779, 787.
- [29] Huang M, Li Z W, Chen M, *et al.* In situ investigation of intrinsic relationship between protonation behavior and HA characteristics in sediments [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **683**: 258-266.
- [30] Yang R, Li Z W, Huang M, *et al.* Characteristics of fulvic acid during coprecipitation and adsorption to iron oxides-copper aqueous system[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **274**: 664-672.
- [31] Maizel A C, Remucal C K. Molecular composition and photochemical reactivity of size-fractionated dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(4): 2113-2123.
- [32] Wang J B, Xu J, Xia J, *et al.* A kinetic study of concurrent arsenic adsorption and phosphorus release during sediment resuspension[J]. *Chemical Geology*, 2018, **495**: 67-75.
- [33] Li X L, Guo M L, Duan X D, *et al.* Distribution of organic phosphorus species in sediment profiles of shallow lakes and its effect on photo-release of phosphate during sediment resuspension [J]. *Environment International*, 2019, **130**, doi: 10.1016/j.envint.2019.104916.
- [34] 陈昭宇, 李思悦. 三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征 [J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5309-5317.  
Chen Z Y, Li S Y. Absorption and fluorescence spectra of dissolved organic matter in rivers of the Three Gorges Reservoir area under the background of urbanization [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5309-5317.
- [35] 何伟, 白泽琳, 李一龙, 等. 溶解性有机质特性分析与来源解析的研究进展 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(2): 359-372.  
He W, Bai Z L, Li Y L, *et al.* Advances in the characteristics analysis and source identification of the dissolved organic matter [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(2): 359-372.
- [36] 马琦琦, 李刚, 魏永. 城郊关键带土壤中溶解性有机质的光谱特性及其时空变异 [J]. *环境化学*, 2020, **39**(2): 455-466.  
Ma Q Q, Li G, Wei Y. Spectral characteristics and spatiotemporal variation of DOM in peri-urban critical zone [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(2): 455-466.
- [37] 程庆霖. 高原湖泊沉积物有机碳、氮来源与表征——以滇池为例 [D]. 上海: 华东师范大学, 2014.
- [38] 何杰, 朱学惠, 魏彬, 等. 基于 EEMs 与 UV-vis 分析苏州汛期景观河道中 DOM 光谱特性与来源 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(4): 1889-1900.  
He J, Zhu X H, Wei B, *et al.* Spectral characteristics and sources of dissolved organic matter from landscape river during flood season in Suzhou based on EEMs and UV-vis [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(4): 1889-1900.
- [39] 李帅东, 姜泉良, 黎焯, 等. 环滇池土壤溶解性有机质 (DOM) 的光谱特征及来源分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, **37**(5): 1448-1454.  
Li S D, Jiang Q L, Li Y, *et al.* Spectroscopic characteristics and sources of dissolved organic matter from soils around Dianchi Lake, Kunming [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, **37**(5): 1448-1454.
- [40] Noda I, Ozaki Y. Two-dimensional correlation spectroscopy: applications in vibrational and optical spectroscopy [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004.
- [41] 赵艳民, 秦延文, 曹伟, 等. 洞庭湖表层沉积物重金属赋存形态及生态风险评价 [J]. *环境科学研究*, 2020, **33**(3): 572-580.  
Zhao Y M, Qin Y W, Cao W, *et al.* Speciation and ecological risk of heavy metals in surface sediments of Dongting Lake [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, **33**(3): 572-580.
- [42] Xu H C, Zou L, Guan D X, *et al.* Molecular weight-dependent spectral and metal binding properties of sediment dissolved organic matter from different origins [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **665**: 828-835.
- [43] Xu H C, Yu G H, Yang L Y, *et al.* Combination of two-dimensional correlation spectroscopy and parallel factor analysis to characterize the binding of heavy metals with DOM in lake sediments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **263**: 412-421.
- [44] Yan M Q, Ma J, Ji G D. Examination of effects of Cu(II) and Cr(III) on Al(III) binding by dissolved organic matter using absorbance spectroscopy [J]. *Water Research*, 2016, **93**: 84-90.
- [45] Chappaz A, Curtis P J. Integrating empirically dissolved organic matter quality for WHAM VI using the DOM optical properties: a case study of Cu-Al-DOM interactions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(4): 2001-2007.
- [46] Zhang F, Li X, Duan L Z, *et al.* Effect of different DOM components on arsenate complexation in natural water [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **270**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116221.
- [47] Xu H C, Li Y N, Zhao L, *et al.* Molecular weight-dependent heterogeneities in photochemical formation of hydroxyl radical from dissolved organic matters with different sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **725**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138402.
- [48] Murphy K R, Stedmon C A, Waite T D, *et al.* Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy [J]. *Marine Chemistry*, 2008, **108**(1-2): 40-58.
- [49] Li W T, Chen S Y, Xu Z X, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in municipal wastewater using fluorescence PARAFAC analysis and chromatography multi-excitation/emission scan: a comparative study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(5): 2603-2609.
- [50] Lü W W, Yao X, Ren H Y, *et al.* Characterizing the interactions between sediment dissolved organic matter and zinc using multispectroscopic techniques [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **261**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113644.
- [51] Chen W, Habibul N, Liu X Y, *et al.* FTIR and synchronous fluorescence heterospectral two-dimensional correlation analyses on the binding characteristics of copper onto dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(4): 2052-2058.
- [52] Liu X, Lv H, Xu H C. Two-dimension fluorescence correlation spectroscopy to characterize the binding of organic ligands with zinc in eutrophic lake [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2015, **26**(2): 205-209.

## CONTENTS

Characteristics and Control Strategies on Summertime Peak Ozone Concentration in Shanghai .....	YAN Ru-sha, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (3577)
Characteristics and Sources of VOCs at Different Ozone Concentration Levels in Tianjin .....	WANG Wen-mei, GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (3585)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs During Ozone Pollution Period in the Main Urban Area of Chongqing .....	LI Ling, LI Zhen-liang, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3595)
Emission Characteristics and Atmospheric Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Automobile Repair Industry .....	CHEN Peng, ZHANG Yue, ZHANG Liang, <i>et al.</i> (3604)
Analysis of the Continuous Heavy Pollution Process in the Winter of 2016 in Beijing, Tianjin, and Hebei .....	MAO Ye, ZHANG Heng-de, ZHU Bin (3615)
Evaluation of Air Pollution Characteristics and Air Quality Improvement Effect in Beijing and Chengdu .....	DANG Ying, ZHANG Xiao-ling, RAO Xiao-qin, <i>et al.</i> (3622)
Chemical Components and Sources of PM <sub>2.5</sub> and Their Evolutive Characteristics in Zhengzhou .....	ZHAO Xiao-nan, WANG Shen-bo, YANG Jie-ru, <i>et al.</i> (3633)
High-frequency Responses to the COVID-19 Shutdown of Heavy Metal Elements in PM <sub>2.5</sub> in Shanghai .....	CHENG Kai, CHANG Yun-hua, KUANG Ya-qiong, <i>et al.</i> (3644)
Analysis of Ultraviolet Aerosol Index in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area .....	DUAN Jia-le, JU Tian-zhen, HUANG Rui-ni, <i>et al.</i> (3652)
Vehicle Air Pollutant Emission Inventory and Characterization in Henan Province from 2016 to 2019 .....	GAO Dan-dan, YIN Sha-sha, GU Xing-ke, <i>et al.</i> (3663)
Characterization and Exposure Risk Assessment of Non-phthalate Plasticizers in House Dust from Guangzhou .....	LIU Xiao-tu, PENG Chang-feng, CHEN Da, <i>et al.</i> (3676)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polyfluoroalkyl Substances in Main Rivers and Soils of Tianjin .....	WU Qian-qian, WU Qiang, SONG Shuai, <i>et al.</i> (3682)
Differentiation of Hydrogen and Oxygen Isotopes in the Water Source Treatment Wetlands of Stream Networks .....	YANG Ting, WANG Yang, XU Jing-yi, <i>et al.</i> (3695)
Characterizing Sources and Composition of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Key Drinking Water Reservoir Lake Tianmu .....	ZHOU Lei, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (3709)
Sources and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Different Types of Urban Water Bodies .....	YU Xiao-qin, CUI Yang, CHEN Hui-min, <i>et al.</i> (3719)
Temporal and Spatial Evolution Characteristics of DOM Spectra in Sediment Interstitial Water in Typical Zones of Baiyangdian Lake .....	ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (3730)
Sources and Spatial Variation of Dissolved Organic Matter in Summer Water of Inflow Rivers Along Chaohu Lake Watershed .....	NING Cheng-wu, BAO Yan, HUANG Tao, <i>et al.</i> (3743)
Spatio-temporal Distribution Characteristics and Driving Factors of Zooplankton in Hongze Lake .....	CHEN Ye, PENG Kai, ZHANG Qing-ji, <i>et al.</i> (3753)
Effects of Farming Practices on Soil Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Its Loss in the Drawdown Area of the Tributary Embayment of the Three Gorges Reservoir .....	LUO Fang, LU Lun-hui, LI Zhe, <i>et al.</i> (3763)
Temporal and Spatial Evolution of Non-point Source Pollution Load of Total Nitrogen in Tuojiang River Basin .....	XIAO Yu-ting, YAO Jing, CHEN Shu, <i>et al.</i> (3773)
Microplastic-Induced Alterations to Antibiotic Resistance Genes in Seawater .....	ZHOU Shu-yi-dan, ZHU Yong-guan, HUANG Fu-yi (3785)
Enrichment of Antibiotic Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes by Sulfamethoxazole in the Biological Treatment System of Mariculture Wastewater .....	WANG Jin-peng, ZHAO Yang-guo, HU Yu-bo (3791)
Optimization of Tidal-Combined Flow Constructed Wetland System and Its Removal Effect on Antibiotic Resistance Genes .....	CHENG Yu-xiao, WU Dan, CHEN Quan-le, <i>et al.</i> (3799)
Temporal-spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil of Xiangxi Bay in Three Gorges Reservoir Area .....	HUANG Ying-ping, JIN Lei, ZHU Can, <i>et al.</i> (3808)
Spatial Distribution Pattern and Influencing Factors of Industrial Pollution Emissions in Yangtze River Economic Belt .....	LI Yun-yi, LIU Li-ping, LIU Yuan-yuan (3820)
Aging Process and DOC Analysis of Four Different Types of Plastic Particles in Freshwater Systems .....	LI Wan-yi, LIU Zhi-lin, MIAO Ling-zhan, <i>et al.</i> (3829)
Promotion and Mechanisms of DOM on Copper Adsorption by Suspended Sediment Particles .....	DING Xiang, LI Zhong-wu, XU Wei-hua, <i>et al.</i> (3837)
Transformation Characteristics of Dissolved Organic Matter During UV/Chlorine Treatment of Municipal Secondary Effluent .....	WANG Xue-ning, ZHANG Bing-liang, PAN Bing-cai (3847)
Effects of Different Nitrite Generation on the Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules System .....	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (3858)
Ammonia Nitrogen Removal Performance with Parallel Operation of Conventional and Inverted A <sup>2</sup> /O Sewage Treatment Processes in Winter .....	LI Jin-cheng, GUO Ya-ni, QI Rong, <i>et al.</i> (3866)
Diversity and PICRUSt2-based Predicted Functional Analysis of Bacterial Communities During the Start-up of ANAMMOX .....	YAN Bing, FU Jia-qi, XIA Song, <i>et al.</i> (3875)
Microbial Community Structure of Activated Sludge and Its Response to Environmental Factors .....	MA Qie-qie, YUAN Ling-jiang, NIU Ze-dong, <i>et al.</i> (3886)
Distribution and Sources of Microplastics in Farmland Soil Along the Fenhe River .....	ZHU Yu-en, WEN Han-xuan, LI Tang-hui-xian, <i>et al.</i> (3894)
Source Apportionment of Soil PAHs in Lanzhou Based on GIS and APCS-MLR Model .....	GUAN Xian-xian, ZHOU Xiao-ping, LEI Chun-ni, <i>et al.</i> (3904)
Migration, Transformation Characteristics, and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metal Fractions in Cultivated Soil Profiles in a Typical Carbonate-Covered Area .....	TANG Shi-qi, LIU Xiu-jin, YANG Ke, <i>et al.</i> (3913)
Effect of Elevated CO <sub>2</sub> on N <sub>2</sub> O Emissions from Different Rice Cultivars in Rice Fields .....	YU Hai-yang, HUANG Qiong, WANG Tian-yu, <i>et al.</i> (3924)
Effects of Coconut Chaff Biochar Amendment on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Paddy Fields in Hot Areas .....	WANG Zi-jun, WANG Hong-hao, LI Jin-qiu, <i>et al.</i> (3931)
Effects of Biochar Addition Under Different Water Management Conditions on N <sub>2</sub> O Emission From Paddy Soils in Northern Hainan .....	WANG Hong-hao, TAN Meng-yi, WANG Zi-jun, <i>et al.</i> (3943)
Ecological Effects of Species Diversity on Plant Growth and Physico-Chemical Properties in a Pb-Zn Mine Tailings .....	YANG Sheng-xiang, CAO Jian-bing, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (3953)
Investigation of Dominant Plants and Analysis of Ecological Restoration Potential in Lailishan Tin Tailings .....	QIN Fu-rong, ZHANG Shi-ying, XIA Yun-sheng, <i>et al.</i> (3963)
Responses of Different Degradation Stages of Alpine Wetland on Soil Microbial Community in the Yellow River Source Zone .....	LIN Chun-ying, LI Xi-lai, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (3971)
Effects of Straw Returning with Chemical Fertilizer on Soil Enzyme Activities and Microbial Community Structure in Rice-Rape Rotation .....	JIN Yu-ting, LI Xian-fan, CAI Ying, <i>et al.</i> (3985)
Shifts in Rhizosphere Bacterial Community Structure, Co-occurrence Network, and Function of <i>Miscanthus</i> Following Cadmium Exposure .....	CHEN Zhao-jin, LIN Li-an, LI Ying-jun, <i>et al.</i> (3997)
Investigation of Soil Fungal Communities and Functionalities within Karst Paddy Fields .....	ZHOU Jun-bo, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i> (4005)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cd and Pb in Tiered Soil Profiles from a Zinc Smelting Site .....	LIU Ling-qing, XIAO Xi-yuan, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i> (4015)
Influence of Different Soil Conditioner on the Transfer and Transformation of Cadmium and Phthalate Esters in Soil .....	WANG Can, ZHANG Yu-hang, HE Ming-jing, <i>et al.</i> (4024)
Immobilization Mechanism of Four Types of Amendments on Cu and Cd in Polluted Paddy Soil .....	DING Yuan, AO Shi-ying, CHEN Yi-hong, <i>et al.</i> (4037)
Foliar Application of L-Cysteine: Effects on the Concentration of Cd and Mineral Elements in Rice .....	ZHANG Ya-hui, WANG Chang-rong, LIU Yue-min, <i>et al.</i> (4045)
Effect of Cadmium Stress on Phytochelatins in <i>Amaranthus hypochondriacus</i> L. During Different Growth Periods .....	LIU Jia-xin, CHEN Wen-qing, YANG Li, <i>et al.</i> (4053)
Evolution of Material Metabolism in China's Pulp and Paper Industry .....	LIU Xin, YANG Tao, WU Hui-jun, <i>et al.</i> (4061)