

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

近20年来中国典型区域PM_{2.5}时空演变过程 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)

西安市PM_{2.5}健康损害价值评估 魏国茹,史兴民 (3014)

河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 江琪,王飞,孙业乐 (3022)

南京北郊秋季PM_{2.5}碳质组分污染特征及来源分析 徐足飞,曹芳,高嵩,鲍孟盈,石一凡,章炎麟,刘晓妍,范美益,张雯淇,卞航,刘寿东 (3033)

临安夏季霾和清洁天气PM_{2.5}化学组成特征比较 梁林林,孙俊英,张养梅,刘畅,徐婉筠,张根,刘旭艳,马千里 (3042)

盘锦市秋冬季节PM_{2.5}中碳组分特征及来源解析 张蕾,姬亚芹,张军,王士宝,李越洋,赵静琦,张伟 (3051)

南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 黄聪聪,马嫣,郑军 (3057)

夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 李鹏志,李茜,石金辉,高会旺,姚小红 (3067)

太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)

杭州地区大气CO₂体积分数变化特征及影响因素 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)

典型工业源VOCs治理现状及排放组成特征 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)

地级市域工业VOCs排放源排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)

青霉素发酵尾气VOCs污染特征及健康风险评价 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康江,王姗姗 (3102)

轻型汽油车尾气OC和EC排放因子实测研究 黄成,胡馨遥,鲁君 (3110)

南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 田春晖,杨若杼,古丽扎尔·依力哈木,钱新,王金凤,李慧明 (3118)

西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 石栋奇,卢新卫 (3126)

三峡库区主要河流秋季pCO₂及其影响因素 罗佳宸,毛蓉,李思悦 (3134)

泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)

生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)

淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)

抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)

蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 王永平,谢瑞,晁建颖,姬昌辉,于剑 (3179)

生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 徐德福,潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)

Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧氧化对苯二酚效能 张兰河,高伟国,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)

Fe/Cu双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)

铈酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(II)的吸附行为及机制 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)

铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 蔡言安,毕学军,张嘉凝,董杨,刘文哲 (3222)

制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)

电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 陆宇琴,刘金梦,王新华,李秀芬,李晔 (3240)

不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的COD需求 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)

基质浓度对ABR反应器SAD协同脱氮除碳效能影响 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)

采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)

间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)

基于高通量测序的SBR反应器丝状膨胀污泥菌群分析 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)

纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 苏润华,丁丽雨,任洪强 (3286)

气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)

活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)

耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌H97的鉴定及其好氧反硝化特性 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)

PFOS前体物质(PreFOs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳丽芬 (3321)

采油井场土壤微生物群落结构分布 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)

铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)

广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)

邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)

成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)

塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)

塔里木盆地北缘绿洲4种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)

高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)

施硼对水稻幼苗吸收和分泌硼的影响 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)

不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)

南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)

三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 程楠,谢青,樊宇飞,王永敏,张成,王定勇 (3426)

人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)

COD/SO₄²⁻对青霉素菌渣厌氧消化影响 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)

果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 何品晶,蒋宁玲,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)

曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田NH₃挥发的影响 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)

《环境科学》征订启事(3141) 《环境科学》征稿简则(3202) 信息(3229, 3433, 3451)

不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析

胡雪芳^{1,2}, 田志清^{1,2}, 梁亮^{1,2}, 陈俊德³, 张志民^{1,2}, 朱祥民⁴, 王士奎^{1,2*}

(1. 农业部规划设计研究院, 北京 100125; 2. 农业部农产品产后处理重点实验室, 北京 100121; 3. 国家海洋局第三海洋研究所, 厦门 361005; 4. 上海贯发海洋生物科技有限公司, 上海 200052)

摘要: 以无机类土壤改良剂材料海泡石(SEP)、有机类土壤改良剂材料生物炭(BC)作为对比, 考察新型交联改性甲壳素(CC)对大田环境下土壤重金属的生物有效性、水稻生长、产量以及吸收累积重金属的影响, 为土壤改良剂开发提供新的材料选择, 并为该材料培肥改土及合理农用提供依据. 选取辽宁凌海市某 Pb、Cd 污染稻田作为试验地块, 于 2015~2016 年进行田间小区试验, 分析试验前(2015 年 3 月)和 2016 年 10 月水稻收获后土壤的 pH 值、土壤中 Pb、Cd 有效态的变化, 比较不同处理对水稻生育性状、产量及水稻根系、茎叶、籽粒各部位吸收 Pb、Cd 的影响. 结果表明, 添加 167~333 kg·hm⁻² 剂量的 CC 可使土壤 pH 值提高 0.36~0.45 个单位, 使得土壤中有效 Pb、Cd 的含量分别显著($P < 0.05$)下降 46.39%~64.01%、29.73%~43.24%. 添加 167~333 kg·hm⁻² 剂量的 CC 与 CK 相比可显著降低水稻各部位中的 Pb、Cd 含量($P < 0.05$), 其中根系中分别降低 16.09%~38.14%、21.22%~31.38%, 茎叶中分别降低了 19.17%~46.92%、25.66%~45.34%, 籽粒中分别降低了 29.47%~58.25%, 44.75%~64.02%, 添加 333 kg·hm⁻² 剂量的 CC 可使水稻籽粒中的 Pb、Cd 含量分别降低到(0.2041 ± 0.011) mg·kg⁻¹ 和(0.1922 ± 0.021) mg·kg⁻¹, 低于或接近于 GB 2762-2005 中大米 Pb、Cd 的限量值(0.20 mg·kg⁻¹). 施用 167~333 kg·hm⁻² 的 CC 与 CK、SEP 处理及 BC 处理相比, 亩产分别增加了 33.6~47、27.6~44、8.67~34.77 kg. 其中 CC-2 增产效果最明显, 亩增产 47 kg, 增产率为 8.59%. CC 对 Pb、Cd 污染土壤重金属修复及降低水稻体内 Pb、Cd 含量效果不亚于 SEP、BC, 对重金属 Pb、Cd 在土壤-水稻系统的迁移与再分配具有较好的阻控作用, 且其增产作用明显, 具有较好的保障实现水稻安全生产的潜力, 具有一定推广应用价值.

关键词: 土壤改良剂; 重金属; 铅; 镉; 交联改性甲壳素; 生物炭; 海泡石; 水稻产量

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)07-3409-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201711084

Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland

HU Xue-fang^{1,2}, TIAN Zhi-qing^{1,2}, LIANG liang^{1,2}, CHEN Jun-de³, ZHANG Zhi-min^{1,2}, ZHU Xiang-min⁴, WANG Shi-kun^{1,2*}

(1. Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100125, China; 2. Key Laboratory of Agro-Products Postharvest Handling, Ministry of Agriculture, Beijing 100121, China; 3. Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China; 4. Shanghai GuanFa Marine Biotechnology Co., Ltd., Shanghai 200052, China)

Abstract: Using selected sepiolite (SEP) and biochar (BC) as contrasts, we investigated the effects of a new cross-linked modified chitin (CC) on the bioavailability of Pb and Cd in soils, the yield of rice, and the absorption and accumulation of Pb and Cd in different parts of rice plants in a field environment. We hope this study provides the basis for the application of this material to improve soil fertility, and a direction for further soil improvement studies. A field experiment was carried out in 2015-2016 on selected Pb- and Cd-contaminated rice fields in Linghai, Liaoning. The changes in soil pH and available Pb and Cd in the soil were analyzed after the rice was harvested (October 2016). The effects of different treatments on the growth traits and yield of rice, the absorption of Pb and Cd by rice roots, stems and leaves, and grains were compared. The results showed that adding 167-333 kg·hm⁻² CC could increase the soil pH value by 0.36-0.45 units, decreasing the contents of available Pb and Cd in the soil by 46.39%-64.01% and 29.73%-43.24% respectively ($P < 0.05$). This treatment significantly reduced the Pb and Cd contents in all parts of rice ($P < 0.05$) compared to conventional fertilization; Pb and Cd contents in different parts of rice were significantly reduced ($P < 0.05$) by 16.09%-38.14% and 21.22%-31.38% in the root, 19.17%-46.92% and 25.66%-45.34% in the stem and leaf, and 29.47%-58.25% and 44.75%-64.02% in the grain, respectively. The treatment of adding 333 kg·hm⁻² CC (CC-2) reduced the contents of Pb and Cd in rice grains to 0.2041 ± 0.011 mg·kg⁻¹ and 0.1922 ± 0.021 mg·kg⁻¹, respectively, which were lower than or close to the limit

收稿日期: 2017-11-09; 修订日期: 2017-12-25

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2013BAB01B00); 北部湾海洋生物资源系列特色产品关键技术研发与应用示范项目

作者简介: 胡雪芳(1983~), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为新型生物源农药及肥料开发、土壤修复研发, E-mail: xuefang1022@126.com

* 通信作者, E-mail: wosk1963@shou.com

values of Pb and Cd in rice ($0.20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) as per GB 2762-2005. Compared to conventional fertilization, SEP treatment, and BC treatment, without adding any amendments, the yield per mu of rice under CC treatment increased by 33.6-47, 27.6-44, and 8.67-34.77 kg, respectively. The effect of CC-2 treatment on yield was the most obvious; the yield of rice per mu increased by 47 kg, and the yield increase rate was 8.59%. The ability of CC to repair soil contaminated by Pb and Cd and to reduce the contents of Pb and Cd in rice was not weaker than that of SEP and BC. The CC treatment also controlled the migration and redistribution of Pb and Cd in soil-rice systems, and significantly increased the yield of rice. It has good potential to ensure the safe production of rice.

Key words: soil conditioner; heavy metals; Pb; Cd; cross-linking modification chitin (CC); biochar (BC); sepiolite (SEP); rice yield

目前我国耕地污染问题日益突出,大量的化肥、农药、灌溉污水、固体废弃物等不断流入耕地,对生态环境、粮食安全构成威胁^[1],据统计,我国有超过2 000万 hm^2 耕地受到重金属污染,全国每年受重金属污染的粮食多达1 200万 t,导致粮食减产高达100多万 t,直接经济损失至少200亿元^[2]. 2014年《全国土壤污染状况调查公报》指出,土壤点位超标率为19.4%,无机污染物Pb和Cd的点位超标率分别为1.5%和7.0%^[3]. 由于土壤重金属污染的隐蔽性、滞后性、积累性和长期性,以及重金属污染修复受重金属分布形态、土壤基质等因素影响,存在去除效果不理想、修复难度大等问题^[4,5]. 水稻作为我国最重要的粮食作物,在农业生产中占有重要地位,尤其是Pb、Cd在低剂量下对动植物及人体存在较高的毒性,通过食物链途径进入人体严重危害人体的健康^[6,7]. 如何有效减少重金属在水稻中的吸收和富集,保障食品安全和农业可持续发展已成为当前的一项重要课题.

目前对于稻田土壤重金属钝化修复的方法主要有物理、化学、生物和生态修复等技术^[8,9],其中应用最广泛的为化学钝化修复法,钝化剂类型可分为无机类、有机类、微生物类、复合型等^[10],该方法是通过向土壤添加无机、有机或者杂化的钝化材料,吸附、固化重金属离子降低其生物有效性和在环境中的迁移性,达到修复污染土壤的目的. 近年来许多钝化材料如海泡石^[11-13]、石灰、煤灰粉^[14,15]、沸石、钢渣^[16,17]、生物质炭^[18-21]以及不同类型钝化材料复配^[22-25]被应用于土壤修复领域,并取得了一定成效. 然而通过对比以上钝化材料修复能力,可看出其修复效果及机制大同小异,重金属离子在多变的土壤微环境中极易活化使得钝化剂失效,且大面积重金属钝化剂的大量施用会对土壤结构产生不良影响,同时可能带入其他有害重金属元素,造成二次污染^[26]. 因此,培育和筛选应用范围广、抗干扰性强,环境适应性好的新型材料是目前土壤修复方向研究的重点之一. 本文以新型改性甲壳素为代表纤维素类衍生物土壤改良剂材料作为考

察对象,选取两种不同来源的土壤改良剂材料:以海泡石为代表的无机土壤改良剂材料、以生物质炭为代表的有机土壤固化剂材料作为对比,以杂交水稻盐粳939为模式作物,选取辽宁凌海市某Pd、Cd污染水稻地块进行重金属污染修复田间试验,通过分析比较以上3种不同来源土壤改良剂材料对大田环境下土壤重金属的生物有效性、水稻生长、产量以及吸收累积重金属的影响,考察施用改性甲壳素减少土壤及水稻重金属积累、吸收的可行性,以期甲壳素生物质资源在土壤改良方向的应用提供依据.

1 材料与方法

1.1 试验时间和地点

田间试验地点:辽宁凌海市建业乡平安村六组,试验前试验地土壤农化性质:土壤类型为棕壤性土,土壤pH值为6.5,有机质含量为 $19.6 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$,碱解氮(全氮)含量为 $82 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有效磷含量为 $40.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,速效钾含量为 $110 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,总Pb含量为 $306.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,总Cd含量为 $3.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有效Pb含量为 $16.23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有效Cd含量为 $1.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 总Cd、总Pb含量均超出GB 15618-1995《土壤环境质量标准》中酸性(≤ 6.5)土壤环境质量二级标准值.

样品分析试验地点:农业部农产品产后处理重点实验室.

试验时间:2015年3月至2016年12月.

1.2 供试材料

供试改良剂:交联改性甲壳素,其有效成是在甲壳素(脱乙酰度 $\geq 55\%$)微球半溶解状态下经过EDTA酰基后,与戊二醛交联反应所得的交联甲壳素(CC),其中:甲壳素含量 $\geq 20\%$ 、壳聚糖含量 $\geq 12\%$,上海贯发海洋生物科技有限公司提供;生物质炭为玉米秸秆炭(BC),在缺氧条件下 $550 \sim 600^\circ\text{C}$ 热解 $6 \sim 8 \text{ h}$ 制备,炭含量 $\geq 35\%$,平均孔径 3.8 nm ,江苏华丰农业生物工程有限公司提供;海泡石(SEP):主要成分为: H_2O 12.8%、 MgO

23.6%、 Al_2O_3 7.4%、 SiO_2 56.2%, 湖南天捷海泡石有限公司提供。

供试作物: 水稻-盐梗 939。

1.3 试验设计及施用方法

试验共设置 7 个不同处理, 随机排列, 重复 3 次, 共 21 个试验小区, 每个小区面积 30m^2 。采用覆塑料薄膜的泥巴埂分隔, 外设保护区。试验设计: ① 不添加任何改良剂, CK; ② 海泡石: $167\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ (SEP-1)、 $333\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ (SEP-2); ③ 生物质炭: $167\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ (BC-1)、 $333\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ (BC-2); ④ 改性甲壳素: $167\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ (CC-1)、 $333\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ (CC-2), 每个小区面积 30m^2 。试验期间, 分别每年 3 月底即水稻播种前将不同改良剂与常规施肥的肥料充分混合后施用于稻田耕层土壤, 于每年 4 月上旬播种水稻, 5 月中下旬插秧, 于 10 月上旬收割水稻。

常规施肥: 亩底施水稻专用复合肥 30 kg, 生育期内追施尿素 15 kg。其他灌溉、防病虫害措施相同。

1.4 样品采集和测定方法

2016 年 10 月水稻收获后, 采集附着于根系表面 0~0.5 cm 的土壤样品, 自然风干后磨碎过 1 mm 尼龙筛保存待测; 每个种植小区随机采取 5 株水稻植株, 将植株根、秸秆和籽粒分开, 用去离子水洗净, 晾干后放入烘箱, 105°C 杀青 30 min, 然后在 60°C 下烘干至恒重, 使用小型脱壳机将水稻谷粒脱壳, 收集籽粒。水稻各部位(根系、茎叶、籽粒)粉碎后过 100 目筛, 密封保存待测。

土壤 pH 值用酸度计 (PHS-3C, 雷磁) 测定, 固液比为 1:2.5 (即 10 g 土加 25 mL 水), 用 $5\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 DTPA 恒温振荡浸提-原子吸收分光光度计法 (Z-2300, 日本 HITACH 公司) 测定土壤样品中重金属 Pb、Cd 有效态含量^[27], 用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 消解-石墨炉原子吸收光谱法测水稻各器官中重金属 Pb、Cd 含量, 测产方法为各小区选取 1m^2 样方测定平均株高、穗长、穗粒数、千粒重, 各小区单打单收, 测定实际产量。

1.5 数据处理

所有数据输入 Excel 2007 (Microsoft, USA) 作预处理, 后采用 SPSS19.0 (Statistical Product and Service Solution, USA) 统计分析软件进行单因素方差分析 (One-way ANOVA), 利用 Duncan 新复极差法对差异显著性进行分析, 试验作图采用 Sigma plot12.5 软件。

2 结果与分析

2.1 3 种改良剂对土壤 pH 值、重金属 Pb、Cd 含量的影响

由表 1 可见, 随着 3 种改良剂添加量的增加, 各处理使土壤 pH 值增加了 0.34~0.64 个单位, 且对土壤 pH 值的影响效果与 CK 相比均达到极显著水平 ($P<0.01$), SEP-2 处理对土壤 pH 值影响最为显著, 土壤 pH 值达到 7.09, 与其他各处理差异显著 ($P<0.05$)。CC-1、CC-2 处理相对 CK 可使土壤 pH 值提高 0.36~0.45 个单位, 与 BC 对土壤 pH 值的影响效果相当 ($P>0.05$), 弱于 SEP 处理。SEP、BC、CC 各处理均能显著 ($P<0.05$) 降低土壤中 Pb、Cd 有效态的含量, SEP-1、SEP-2 处理使土壤有效 Pb、Cd 含量分别下降了 51.07%~73.81%、22.52%~33.33%, BC-1、BC-2 处理使土壤有效 Pb、Cd 含量分别下降了 44.54%~66.42%、27.02%~37.84%, CC-1、CC-2 处理使土壤有效 Pb、Cd 含量分别下降了 46.40%~64.01%、29.73%~43.24%。通过方差分析可知, SEP 处理降低土壤中 Pb 含量效果最好, CC 与 BC 在各处理水平上对土壤中 Pb 含量的影响效果相当, 不存在显著性差异 ($P>0.05$); CC、BC、SEP 在各处理水平上降低土壤中 Cd 含量效果相当, 不存在显著性差异。比较各处理对土壤有效 Pb、Cd 降低程度可发现, 3 种改良剂对土壤中 Pb 的钝化效果高于 Cd, 其中 CC-2 处理对 Cd 的钝化效果略优于 SEP、BC。

表 1 不同处理对土壤 pH 及 Pb、Cd 生物有效态含量的影响¹⁾

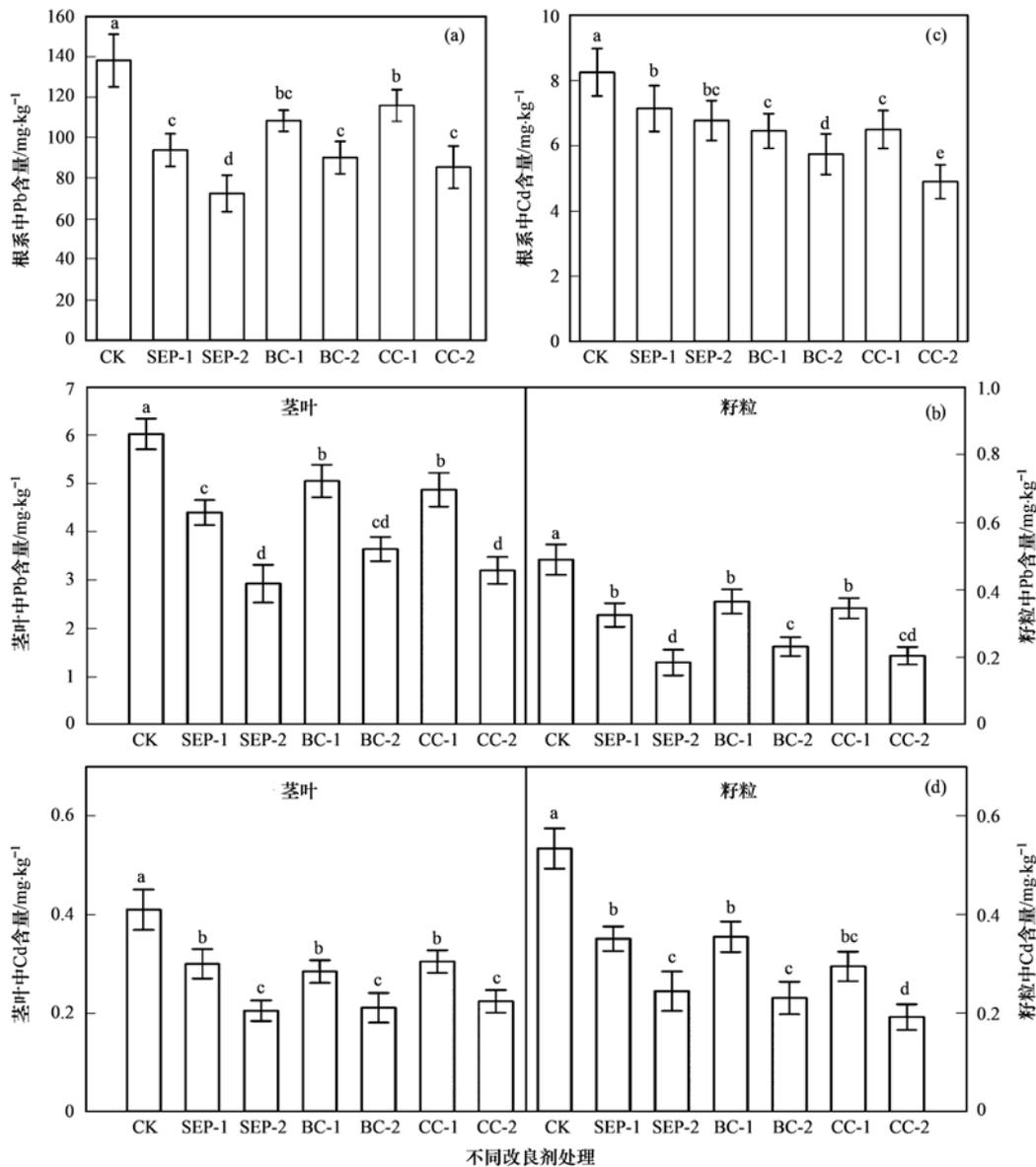
Table 1 Effects of different treatments on the soil pH and bioavailability of Pb and Cd

处理	土壤 pH 值	生物有效态含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	
		Pb	Cd
CK	6.45 ± 0.16c	16.23 ± 1.13a	1.11 ± 0.89a
SEP1	6.85 ± 0.20b	7.94 ± 0.64c	0.86 ± 0.11b
SEP2	7.09 ± 0.06a	4.25 ± 0.58e	0.74 ± 0.10c
BC1	6.79 ± 0.14 b	9.04 ± 0.64b	0.81 ± 0.04b
BC2	6.93 ± 0.12ab	5.45 ± 0.58d	0.69 ± 0.08c
CC1	6.81 ± 0.22 b	8.75 ± 0.42bc	0.78 ± 0.04b
CC2	6.90 ± 0.07ab	5.84 ± 0.25d	0.63 ± 0.07c

1) 不同小写字母表示各处理间在 $P=0.05$ 水平上存在显著性差异, 下同

2.2 3 种改良剂对水稻各部位重金属 Pb、Cd 含量的影响

图 1 表示的是不同处理对水稻体内 Cd 和 Pb 含量的影响。各改良剂处理均能显著降低水稻各部位



不同小写字母表示各处理间在 $P=0.05$ 水平上存在显著性差异,下同

图1 不同处理对水稻各部位 Pb、Cd 含量的影响

Fig. 1 Effects of different treatments on the Pb and Cd contents in different organs of rice

中的 Pb、Cd 含量 ($P < 0.05$). 图 1 可看出,施用 $167 \sim 333 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的 CC 与 CK 相比可显著降低水稻各部位中的 Pb、Cd 含量 ($P < 0.05$),其中根系中分别降低了 $16.09\% \sim 38.14\%$ 、 $21.22\% \sim 31.38\%$,茎叶中分别降低了 $19.17\% \sim 46.92\%$ 、 $25.66\% \sim 45.34\%$,籽粒中分别降低了 $29.47\% \sim 58.25\%$ 、 $44.75\% \sim 64.02\%$,CC-2 处理可使水稻籽粒中的 Pb、Cd 含量分别降低到 $(0.2041 \pm 0.011) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(0.1922 \pm 0.021) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,低于或接近于 GB 2762-2005 中大米 Pb、Cd 的限量值 ($0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 由方差分析可看出,CC 处理降低水稻根系中 Pb 含量效果显著低于 SEP 处理 ($P <$

0.05),与 BC 处理效果相当 ($P > 0.05$),即对水稻根系中 Pb 含量固化能力依次为 $\text{SEP} > \text{BC} \approx \text{CC}$. 由图 1 (b)可以看出,CC-1 与 BC-1 降低水稻茎叶中 Pb 含量效果相当 ($P > 0.05$),低于施用 SEP-1 处理 ($P < 0.05$),但 CC-2 处理与 BC-2 及 SEP-2 处理间不存在显著性差异 ($P > 0.05$);施用 CC、BC、SEP 对水稻籽粒中 Pb 含量影响在各处理水平上效果相当,不存在显著性差异 ($P > 0.05$). 由图 1(c)、1(d)可看出,CC 降低水稻根系、籽粒中 Cd 含量的效果总体优于 SEP 和 BC. 尤其是高剂量 CC 处理 ($333 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$) 与其他各个处理存在显著性差异 ($P < 0.05$);施用 CC、BC、SEP 对水稻茎叶中 Cd 含量影响在各处理水平上

效果相当,不存在显著性差异($P > 0.05$).

另外还可以看出, Pb 在植物体内的含量由高到低的顺序为: 根、茎叶、籽粒, Cd 的顺序为: 根、籽粒、茎叶, 籽粒中 Cd 含量高于茎叶, 与陈少毅等^[28]、丁凌云等^[29]的研究结果一致, 原因可能为 Cd 更易于与籽粒中的小分子有机物比如可溶性蛋白质等物质结合, 有利于其转运积累到水稻籽粒中. 已有研究证明, 在水稻籽粒中, 以蛋白质相结合的 Cd 比例最高, 其中以球蛋白和谷蛋白结合的 Cd 比例为高, Cd 蛋白复合体的分子量为 54.5×10^3 和 5.5×10^3 ^[30]; 另外有研究表明^[31,32], 蒸腾作用影响植物对 Cd 的吸收转运, 水稻生长期叶片蒸腾作用的影响也会导致 Cd 向水稻籽粒中迁移.

转运系数是指植物地上部某元素含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 与植物地下部元素含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 之比 (包括根到茎叶、茎叶到籽粒、根系到籽粒), 用于评估水稻各部位对重金属的转运能力. 转运系数

越大, 说明该部位对重金属的转运能力越强. 表 2 为各处理水稻中 Pb 和 Cd 的根系到茎叶、茎叶到籽粒、根系到籽粒的转运系数. 从中可看出, 与 CK 相比, 添加 $167 \sim 333 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 剂量的 BC 和 CC, 水稻中 Pb 的根系到茎叶转运系数变化不大 ($P > 0.05$), 添加 $167 \sim 333 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的 SEP 使 Pb 的根系到茎叶转运系数明显提高, 即添加 SEP 可促进 Pb 从根系到茎叶的迁移, 添加 $167 \sim 333 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 剂量的 SEP、BC 和 CC 均可显著降低 Pb 茎叶到籽粒的迁移, 且 CC 与 BC 效果相当, 高于 SEP; 添加 $167 \sim 333 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的 BC 和 CC 可显著降低 Pb 根系到籽粒的转运系数, 而 SEP 各处理对其影响效果不显著. 与 CK 相比, 添加 $167 \sim 333 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的 CC 可不同程度降低 Cd 根系到茎叶的转运系数但差于 SEP、BC 处理、可显著降低 Cd 茎叶到籽粒、根系到籽粒中转运系数且效果优于 SEP、BC 处理.

表 2 不同处理下水稻各器官间重金属转运系数

Table 2 Translation factor of heavy metals in different rice organs under different treatments

处理	Pb 转运系数			Cd 转运系数		
	茎叶/根	籽粒/茎叶	籽粒/根系	茎叶/根	籽粒/茎叶	籽粒/根系
CK	0.029b	0.146a	0.004 3a	0.050a	1.303a	0.065a
SEP-1	0.041ab	0.107b	0.004 4a	0.042ab	1.170b	0.049bc
SEP-2	0.051a	0.104b	0.005 3a	0.030c	1.193ab	0.036c
BC-1	0.031b	0.084 9c	0.002 6b	0.044a	1.247a	0.055ab
BC-2	0.036b	0.074c	0.002 7b	0.038bc	1.093b	0.042c
CC-1	0.029b	0.081c	0.002 4b	0.046a	0.968bc	0.044bc
CC-2	0.030b	0.073c	0.002 2b	0.041b	0.858c	0.035c

2.3 3 种改良剂对水稻生长发育性状的影响

3 种土壤改良剂对水稻生育期生育性状影响见表 3. 施用 $167 \sim 333 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 的 CC 与 CK、SEP 处理及 BC 处理相比, 株高分别增加了 1.1 ~ 2.6、1.1 ~ 1.2、0.2 ~ 1.1 cm; 穗长分别增加了 0.6 ~ 1.2、0.7 ~ 0.8、0.1 ~ 1.0 cm. 穗粒数分别增加了 3.5 ~ 4.1、2.5 ~ 2.8、-0.3 ~ 2.1 个; 千粒重分别增加了 5.5 ~ 6.1、5.0 ~ 6.2、2.7 ~ 4.5 g. 通过方差分析可知, CC 效果最好, $167 \sim 333 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$

改性甲壳素处理相对于 CK 和 SEP 处理, 对水稻株高、穗长、千粒重有显著提高效果 ($P < 0.05$), $167 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ BC 处理与对照相比可显著 ($P < 0.05$) 提高水稻株高、穗长及千粒重, 但是增加其用量到 $333 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$, 其改善水稻生育性状效果下降, 与对照组相比无显著性差异 ($P > 0.05$), $167 \sim 333 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ SEP 处理对以上各指标的影响均不显著 ($P > 0.05$). 另外, 3 种改良剂各处理对水稻穗粒数增加效果均不显著 ($P > 0.05$).

表 3 不同处理对水稻生育期生育性状影响

Table 3 Effects of different treatments on the growth characteristics of rice

改良剂	处理	株高/cm	穗长/cm	穗粒数/个	千粒重/g
	CK	94.0 ± 0.16d	15.2 ± 0.33cd	112.0 ± 4.32a	26.4 ± 1.18c
海泡石	SEP-1	94.0 ± 0.28d	15.1 ± 0.29d	113.0 ± 5.72a	26.9 ± 0.79c
	SEP-2	94.4 ± 0.17cd	15.6 ± 0.37bc	113.3 ± 7.25a	26.3 ± 0.67c
生物质炭	BC-1	94.9 ± 0.25bc	15.7 ± 0.08bc	115.8 ± 2.39a	29.2 ± 1.79b
	BC-2	94.5 ± 0.28 cd	15.4 ± 0.41cd	114.0 ± 8.60a	28.0 ± 2.16bc
改性甲壳素	CC-1	95.1 ± 0.21ab	15.8 ± 0.16bc	115.5 ± 5.31a	31.9 ± 1.59a
	CC-2	95.6 ± 0.37a	16.4 ± 0.14a	116.1 ± 8.64a	32.5 ± 2.94a

2.4 3种改良剂对水稻产量的影响

稻谷产量增加表明了改良剂减轻了重金属对水稻的毒害作用,也是考察土壤改良剂效果的关键指标之一,对产量无明显抑制作用甚至有增产作用的材料在实际生产中才具有较好的推广应用前景.如图2所示,各处理稻谷产量在8 200~8 900 kg·hm⁻²范围,折合亩产量在546~594 kg,达到当地中晚熟稻正常平均水平.施用167~333 kg·hm⁻²的CC与CK、SEP处理及BC处理相比,亩产分别增加了33.6~47、27.6~44、8.67~34.77 kg.通过方差分析可知,CC-2处理相比CK及SEP和BC各处理,增产效果最明显($P < 0.05$),亩增产47kg,增产率为8.59%.生物质炭在167 kg·hm⁻²处理水平下较CK可明显提高水稻产量($P < 0.05$),而提高其用量到333 kg·hm⁻²,其增产效果减弱,施用海泡石略有增产作用,但差异无统计学意义($P > 0.05$).

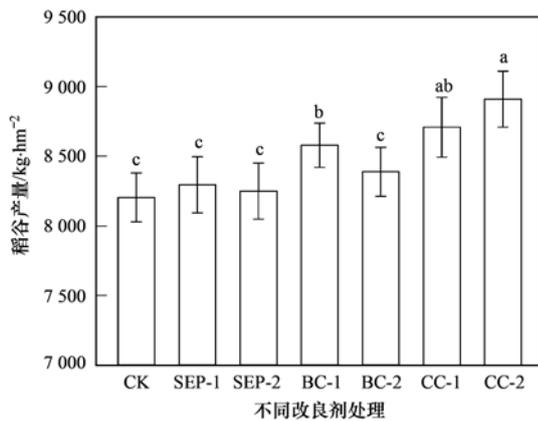


图2 不同处理对水稻产量的影响

Fig. 2 Effects of different treatments on rice yield

3 讨论

甲壳素是自然界第二丰富的生物质资源,是唯一带正电荷的一种天然高分子聚合物,每年的生物合成量约为100亿t以上.甲壳素经过改性之后生成的改性高分子具有无毒,环境相容性好、在自然界形成良性循环等诸多优点,有良好的应用前景^[33].近年来,关于甲壳素的研究热点主要集中在肥料开发领域,而其在重金属污染土壤修复中的相关研究相对滞后.甲壳素含有丰富的羟基、氨基基团,是一种天然的阳离子交换剂,具有较强的金属离子配位能力,与许多金属离子能形成稳定的螯合物^[34].本文利用脱乙酰度55%的甲壳素作为原料,通过戊二醛交联和EDTA接枝对其进行改性,其机械性能提高的同时,增加了其吸附作用和活性中心.以常用的土壤固化剂材料SEP和新型土壤固化剂

材料BC作为对比,研究了交联改性甲壳素对重金属污染稻田修复效果及对水稻重金属积累和产量的影响.

结果表明:①在偏酸性Pb、Cd复合污染土壤中,施用CC不仅可以提高土壤pH值,还能显著降低土壤有效态Pb、Cd含量.其可能的机制是:CC作为碱性高分子物质一方面可提升土壤pH值,土壤pH值的升高将增加土壤表面胶体所带负电荷量,从而增加重金属离子的电性吸附^[34],直接导致或诱导重金属形成氢氧化物沉淀,从而达到钝化目的,另一方面,CC通过离子交换、专性吸附及共沉淀反应降低土壤中重金属活性也是重金属污染土壤钝化修复的一个重要机制.②CC可显著降低水稻各部位中的Pb、Cd含量及其在水稻地上部的分配积累,不同程度降低Pb、Cd从根系到茎叶、茎叶到籽粒、根系到籽粒的转运系数.其主要机制可能是CC的添加对重金属的直接固定作用降低土壤中重金属的有效性、通过改善土壤的理化性质间接减少重金属的生物毒性,从而改善水稻的根系微环境,增强了水稻根表铁膜吸附沉淀重金属的能力^[36],将重金属滞留在根系表面,减少水稻植株对重金属的富集,进而阻控Pb、Cd向水稻地上部分各器官的迁移和分配,降低了Pb、Cd在茎、叶和籽粒中累积.③CC可显著改善水稻生育期性状、显著提高水稻产量.其可能机制为:一方面,甲壳素可激发和强化土壤中微生物数量的成倍增加,提高土壤微生物活性.有研究发现土壤中添加甲壳素增加了壤中固氮菌、纤维分解菌、乳酸菌、放线菌等有益微生物的数量,减少霉菌和其它一些丝状真菌,改善土壤微生物区系的组成,为植物生长创造良好的微生态环境^[37,38];另一方面,甲壳素/壳聚糖可促进根系生长,活化根际状态,改善土壤理化性质,加快土壤中的有机物质腐殖化速,加快了土壤团粒结构的形成,土壤的透气性和保水保肥能力增强,有效活化土壤中的养分,提高氮、磷、钾等养分能被植物吸收的效率.④CC虽与SEP、BC对重金属土壤修复、改善水稻重金属吸收积累效应相比呈现出或高或低的效果,但与CK相比改善效果显著,且CC在改善水稻生育性状、提高水稻产量效果比SEP及BC效果显著,这是由于CC本身兼具肥料的功效,而SEP作为一种无机黏土矿物,其本身没有肥效,主要是间接通过改善土壤pH值和降低土壤中重金属有效态含量来达到增产效果,因此在本研究中,虽然其对水稻略有增产作用但与CK比并没有显著性差异;BC作

为新兴的土壤改良剂材料,虽然在作物增产方面报道居多,但本研究发现,167 kg·hm⁻²添加量的生物炭可以明显提高水稻产量,但是提高到333 kg·hm⁻²,反而与CK差异不显著,这与Deenik等^[40]和Rondon等^[41]的研究结果相似,这可能初步归因于随着生物炭添加量的增多,生物炭中易分解态有机碳随之增加,所产生的激发效应使土壤微生物大量固氮,从而减少氮素的作物可利用性^[42]。同时生物炭自身性质、土壤理化特性、作物品种等复杂的交互作用也会使试验结果不尽一致。

综上,施用CC与SEP、BC相比,对Pb、Cd污染土壤重金属修复及降低水稻体内Pb、Cd含量效果并不差,对重金属Pb、Cd在土壤-水稻系统的迁移与再分配具有较好的阻控作用,且其增产作用明显,具有较好的保障实现水稻安全生产的潜力。另外,本文研究只是在短期内评价了改性甲壳素修复重金属污染土壤、改善土壤酸碱度的效果,未将土壤环境在时空上的复杂性和随变性因素考虑在内,建议加强对甲壳素及其改性衍生物在修复土壤重金属污染、改善土壤理化性质、降低水稻对重金属吸收积累机制的基础研究,以及其治理镉铅复合污染稻田的时效性研究,为进一步开发甲壳素资源在土壤改良剂开发方向的应用奠定理论基础。

4 结论

(1) 改性甲壳素的添加可使土壤pH值提高0.36~0.45个单位,显著改善土壤pH值,使土壤中有效Pb、Cd的含量分别显著($P < 0.05$)下降46.39%~64.01%、29.73%~43.24%。

(2) 改性甲壳素的添加可有效降低水稻各部位Cd、Pb含量。施用167~333 kg·hm⁻²的CC与CK相比可显著降低水稻各部位中的Pb、Cd含量($P < 0.05$),其中根系中分别降低了16.09%~38.14%、21.22%~31.38%,茎叶中分别降低了19.17%~46.92%、25.66%~45.34%,籽粒中分别降低了29.47%~58.25%、44.75%~64.02%,施用333 kg·hm⁻²的CC可使水稻籽粒中的Pb、Cd含量分别降低到(0.2041 ± 0.011) mg·kg⁻¹和(0.1922 ± 0.021) mg·kg⁻¹,低于或接近于GB 2762-2005中大米Pb、Cd的限量值(0.20 mg·kg⁻¹)。

(3) 改性甲壳素可显著提高水稻产量。施用167~333 kg·hm⁻²的CC与不添加任何改良剂的CK、SEP处理及BC处理相比,亩产分别增加了33.6~47、27.6~44、8.67~34.77kg。其中CC-2

增产效果最明显,亩增产47kg,增产率为8.59%。

参考文献:

- [1] 刘腾飞, 杨代凤, 谢修庆, 等. 我国耕地污染状况、成因及对策建议[J]. 环境与可持续发展, 2017, 42(3): 129-132.
Liu T F, Yang D F, Xie X Q, et al. The arable land pollution in China: status, causes and counter measures[J]. Environment and Sustainable Development, 2017, 42(3): 129-132.
- [2] 赵其国, 黄国勤, 钱海燕. 生态农业与食品安全[J]. 土壤学报, 2007, 44(6): 1127-1134.
Zhao Q G, Huang G Q, Qian H Y. Ecological agriculture and food safety[J]. Agricultural Technology Service, 2007, 44(6): 1127-1134.
- [3] 王玉军, 刘存, 周东美, 等. 客观地看待我国耕地土壤环境质量的现状——关于《全国土壤污染状况调查公报》中有问题的讨论和建议[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(8): 1465-1473.
Wang Y J, Liu C, Zhou D M, et al. A critical view on the status quo of the farmland soil environmental quality in china: discussion and suggestion of relevant issues on report on the national general survey of soil contamination[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(8): 1465-1473.
- [4] 朱清清, 邵超英, 张琢, 等. 生物表面活性剂皂角苷增效去除土壤中重金属的研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(12): 2491-2498.
Zhu Q Q, Shao C Y, Zhang Z, et al. Saponin biosurfactant-enhanced flushing for the removal of heavy metals from soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(12): 2491-2498.
- [5] 傅丽君, 杨磊, 林景阳. 柠檬酸-1-酰胺二乙烯三胺的制备及其修复土壤重金属离子的行为[J]. 水土保持学报, 2014, 28(4): 252-256.
Fu L J, Yang L, Lin J Y. Synthesis of citric acid-1-amide diethylene triamine and its remediation behavior for soil heavy metal pollution[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2014, 28(4): 252-256.
- [6] Sharma R K, Agrawal M, Marshall F. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007, 66(2): 258-266.
- [7] 孙晋伟, 黄益宗, 石孟春, 等. 土壤重金属生物毒性研究进展[J]. 生态学报, 2008, 28(6): 2861-2869.
Sun J W, Huang Y Z, Shi M C, et al. The review of heavy metals biotoxicity in soil[J]. Acta Ecologica Sinica, 2008, 28(6): 2861-2869.
- [8] 郭观林, 周启星, 李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 应用生态学报, 2005, 16(10): 1990-1996.
Guo G L, Zhou Q X, Li X Y. Advances in research on in situ chemo-immobilization of heavy metals in contaminated soil[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2005, 16(10): 1990-1996.
- [9] 王凯荣, 张玉焯, 胡荣桂. 不同土壤改良剂对降低重金属污染土壤上水稻糙米铅镉含量的作用[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2): 476-481.
Wang K R, Zhang Y Z, Hu R G. Effects of different types of soil amelioration materials on reducing concentrations of Pb and Cd in brown rice in heavy metal polluted paddy soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2007, 26(2): 476-481.

- [10] 瞿飞, 范成五, 刘桂华, 等. 钝化剂修复重金属污染土壤研究进展[J]. 山西农业科学, 2017, **45**(9): 1561-1565, 1576. Qu F, Fan C W, Liu G H, *et al.* Research progress on remediation of heavy metal contaminated soils with different kinds of passivation agents [J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2017, **45**(9): 1561-1565, 1576.
- [11] 梁学峰, 韩君, 徐应明, 等. 海泡石及其复配原位修复镉污染稻田[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(9): 4571-4577. Liang X F, Han J, Xu Y M, *et al.* In-situ remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and combined amendments [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(9): 4571-4577.
- [12] 方至萍, 廖敏, 张楠, 等. 施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 3028-3035. Fang Z P, Liao M, Zhang N, *et al.* Effect of sepiolite application on the migration and redistribution of Pb and Cd in soil rice system in soil with Pb and Cd combined contamination [J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 3028-3035.
- [13] 孙约兵, 王朋超, 徐应明, 等. 海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4720-4726. Sun Y B, Wang P C, Xu Y M, *et al.* Immobilization remediation of Cd and Pb contaminated soil: remediation potential and soil environmental quality [J]. Environmental Science, 2014, **35**(12): 4720-4726.
- [14] 朱奇宏, 黄道友, 刘国胜, 等. 石灰和海泡石对镉污染土壤的修复效应与机理研究[J]. 水土保持学报, 2009, **23**(1): 111-116. Zhu Q H, Huang D Y, Liu G S, *et al.* Effects and mechanism of lime and sepiolite on remediation of Cd contaminated soils [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2009, **23**(1): 111-116.
- [15] 李念, 李荣华, 冯静, 等. 粉煤灰改良重金属污染农田的修复效果植物甄别[J]. 农业工程学报, 2015, **31**(16): 213-219. Li N, Li R H, Feng J, *et al.* Remediation effects of heavy metals contaminated farmland using fly ash based on bioavailability test [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, **31**(16): 213-219.
- [16] 邓腾灏博, 谷海红, 仇荣亮. 钢渣施用对多金属复合污染土壤的改良效果及水稻吸收重金属的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, **30**(3): 455-460. Deng T H B, Gu H H, Qiu R L. Ameliorative effects of steel slag application on multi-metal contaminated soil and heavy metal uptake of rice [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2011, **30**(3): 455-460.
- [17] 周贵宇, 姜慧敏, 杨俊诚, 等. 几种有机物料对设施菜田土壤 Cd、Pb 生物有效性的影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 4011-4019. Zhou G Y, Jiang H M, Yang J C, *et al.* Effects of different organic materials on bio-availability of Cd, Pb in a contaminated greenhouse soil [J]. Environmental Science, 2016, **37**(10): 4011-4019.
- [18] 段然, 胡红青, 付庆灵, 等. 生物炭和草酸活化磷矿粉对镉镍复合污染土壤的应用效果[J]. 环境科学, 2017, **38**(11): 4836-4843. Duan R, Hu H Q, Fu Q L, *et al.* Remediation of Cd/Ni contaminated soil by biochar and oxalic acid activated phosphate rock [J]. Environmental Science, 2017, **38**(11): 4836-4843.
- [19] 郭文娟, 梁学峰, 林大松, 等. 土壤重金属钝化修复剂生物炭对镉的吸附特性研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3716-3721. Guo W J, Liang X F, Lin D S, *et al.* Adsorption of Cd²⁺ on biochar from aqueous solution [J]. Environmental Science, 2013, **34**(9): 3716-3721.
- [20] 殷飞, 王海娟, 李燕燕, 等. 不同钝化剂对重金属复合污染土壤的修复效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(3): 438-448. Yin F, Wang H J, Li Y Y, *et al.* Remediation of multiple heavy metal polluted soil using different immobilizing agents [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(3): 438-448.
- [21] 战秀梅, 彭靖, 王月, 等. 生物炭及炭基肥改良棕壤理化性状及提高花生产量的作用[J]. 植物营养与肥料学报, 2015, **21**(6): 1633-1641. Zhan X M, Peng J, Wang Y, *et al.* Influences of application of biochar and biochar-based fertilizer on brown soil physiochemical properties and peanut yields [J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizer, 2015, **21**(6): 1633-1641.
- [22] 周航, 周歆, 曾敏, 等. 2 种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(2): 437-444. Zhou H, Zhou X, Zeng M, *et al.* Effects of two combined amendments on heavy metal bioaccumulation in paddy soil [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(2): 437-444.
- [23] 李立平, 邢维芹, 向国强, 等. 不同添加剂对铅冶炼污染土壤中铅、镉稳定效果的研究[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(7): 1717-1724. Li L P, Xing W Q, Xiang G Q, *et al.* Immobilization of Pb and Cd in a lead smelting polluted soil with different amendments [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(7): 1717-1724.
- [24] 高瑞丽, 唐茂, 付庆灵, 等. 生物炭、蒙脱石及其混合添加对复合污染土壤中重金属形态的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 361-367. Gao R L, Tang M, Fu Q L, *et al.* Fractions transformation of heavy metals in compound contaminated soil treated with biochar, montmorillonite and mixed addition [J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 361-367.
- [25] 杨文晔, 周航, 邓贵友, 等. 组配改良剂对污染稻田中铅、镉和砷生物有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(1): 257-263. Yang W T, Zhou H, Deng G Y, *et al.* Effects of combined amendment on bioavailability of Pb, Cd, and As in polluted paddy soil [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(1): 257-263.
- [26] 黄凯, 张杏峰, 李丹. 改良剂修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 江苏农业科学, 2014, **42**(1): 292-296.
- [27] 城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986.
- [28] 陈少毅, 许超, 张文静, 等. 生物质炭与氮肥配施降低水稻重金属含量的盆栽试验[J]. 农业工程学报, 2014, **30**(14): 189-197. Chen S Y, Xu C, Zhang W J, *et al.* Combined application of biochar and nitrogen fertilizers reducing heavy metals contents in potted rice planted in contaminated soil [J]. Transactions of the

- Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, **30** (14): 189-197.
- [29] 丁凌云, 蓝崇钰, 林建平, 等. 不同改良剂对重金属污染农田水稻产量和重金属吸收的影响[J]. 生态环境, 2006, **15** (6): 1204-1208.
- Ding L Y, Lan C Y, Lin J P, *et al.* Effects of different ameliorations on rice production and heavy metals uptake by rice grown on soil contaminated by heavy metals[J]. Ecology and Environment, 2006, **15** (6): 1204-1208.
- [30] 杨居荣, 何孟常, 查燕, 等. 稻、麦籽实中 Cd 的结合形态[J]. 中国环境科学, 2000, **20**(5): 404-408.
- Yang J R, He M C, Zha Y, *et al.* Binding forms of Cd in the rice and wheat seeds[J]. China Environmental Science, 2000, **20**(5): 404-408.
- [31] Van Der Vliet L, Peterson C, Hale B. Cd accumulation in roots and shoots of durum wheat: The roles of transpiration rate and apoplastic bypass[J]. Journal of Experimental Botany, 2007, **58** (11): 2939-2947.
- [32] 季玉洁, 万亚男, 王琪, 等. 不同铁营养状况下根系特征及蒸腾对黄瓜幼苗吸收镉的影响[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(5): 1939-1946.
- Ji Y J, Wan Y N, Wang Q, *et al.* Effects of root characteristics and transpiration on cadmium uptake by cucumber seedlings under varied iron levels [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(5): 1939-1946.
- [33] 高瑞杰, 刘金凤, 谭启玲, 等. 甲壳素对土壤养分及番茄品质的影响[J]. 山东农业科学, 2005, (4): 50-52.
- [34] Shaneen S M, Eissa F I, Ghanem K M, *et al.* Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various by products[J]. Journal of Environmental Management, 2013, **128**: 514-521.
- [35] Naidu R, Bolan N S, Kookana R S, *et al.* Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils [J]. European Journal of Soil Science, 1994, **45** (4): 419-429.
- [36] 胡莹, 黄益宗, 黄艳超, 等. 根表铁膜对水稻铅吸收转运的影响[J]. 生态毒理学报, 2014, **9**(1): 35-41.
- Hu Y, Huang Y Z, Huang Y C, *et al.* Influence of iron plaque on Pb uptake and translocation by rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2014, **9**(1): 35-41.
- [37] 赵春燕, 孙军德, 刘志恒, 等. 甲壳素对土壤微生物区系组成的影响[J]. 辽宁农业科学, 2000, (5): 7-8.
- [38] 董俊霞, 魏成熙, 王晓峰, 等. 甲壳素有机肥对烤烟根际土壤微生物数量的影响[J]. 贵州农业科学, 2010, **38**(2): 109-111.
- Dong J X, Wei C X, Wang X F, *et al.* Effect of chitin organic fertilizer on rhizosphere soil microbe quantity of flue-cured tobacco [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2010, **38**(2): 109-111.
- [39] 王希群, 郭少华, 林建军, 等. 壳聚糖生产肥料的原理、工艺及其在农业上的应用研究[J]. 山东农业科学, 2008, (8): 75-80.
- [40] Deenik J L, McClellan T, Uehara G, *et al.* Charcoal volatile matter content influences plant growth and soil nitrogen transformations [J]. Soil Science Society of America Journal, 2010, **74**(4): 1259-1270.
- [41] Rondon M A, Lehmann J, Ramírez J, *et al.* Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions [J]. Biology and Fertility of Soils, 2007, **43** (6): 699-708.
- [42] 王欣, 尹带霞, 张凤, 等. 生物炭对土壤肥力与环境质量的影响机制与风险解析[J]. 农业工程学报, 2015, **31** (4): 248-257.
- Wang X, Yin D X, Zhang F, *et al.* Analysis of effect mechanism and risk of biochar on soil fertility and environmental quality [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, **31** (4): 248-257.

CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of PM _{2.5} in Typical Regions of China in Recent 20 Years	LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, <i>et al.</i> (3003)
Evaluation the Extent of Health Damage Caused by PM _{2.5} Particulate in Xi'an City	WEI Guo-ru, SHI Xing-min (3014)
Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province	JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le (3022)
Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of PM _{2.5} During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing	XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, <i>et al.</i> (3033)
Comparison of Chemical Components Characteristics of PM _{2.5} Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an	LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, <i>et al.</i> (3042)
Characteristics and Sources of Carbon Components in PM _{2.5} During Autumn and Winter in Panjin City	ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (3051)
Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing	HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun (3057)
Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer	LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (3067)
Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China	YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (3075)
Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO ₂ Concentration in Hangzhou	PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, <i>et al.</i> (3082)
Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources	JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, <i>et al.</i> (3090)
Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City HU Xu-ru, HU Xiao-yu, WANG Can (3096)
Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production	GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, <i>et al.</i> (3102)
Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles	HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun (3110)
Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing	TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, <i>et al.</i> (3118)
Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China	SHI Dong-qí, LU Xin-wei (3126)
pCO ₂ in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors	LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue (3134)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River	KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, <i>et al.</i> (3142)
Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems	LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, <i>et al.</i> (3150)
Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, <i>et al.</i> (3158)
Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake	LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, <i>et al.</i> (3168)
Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface	WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland	XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, <i>et al.</i> (3187)
Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone	ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, <i>et al.</i> (3194)
Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate	LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, <i>et al.</i> (3203)
Behavior and Mechanisms of Cd(II) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets	KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, <i>et al.</i> (3212)
Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (3222)
Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing	ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, <i>et al.</i> (3230)
Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell	LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, <i>et al.</i> (3240)
COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i> (3247)
Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor	ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (3254)
Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, <i>et al.</i> (3262)
Stability of Nitrification Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration	GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, <i>et al.</i> (3271)
Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing	HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, <i>et al.</i> (3279)
Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang (3286)
Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, <i>et al.</i> (3297)
Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge	SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping (3306)
Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium <i>Pseudomonas monteilii</i> Strain H97	CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, <i>et al.</i> (3314)
Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, <i>et al.</i> (3321)
Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site	CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, <i>et al.</i> (3329)
Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam	WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, <i>et al.</i> (3339)
Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi	GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, <i>et al.</i> (3349)
Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (3358)
Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain	LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3365)
Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i> (3373)
Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (3382)
Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (3391)
Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings	ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, <i>et al.</i> (3400)
Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, <i>et al.</i> (3409)
Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, <i>et al.</i> (3418)
Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors	CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, <i>et al.</i> (3426)
Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian (3434)
Effect of COD/SO ₄ ²⁻ Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues	QIANG Hong, LI Yu-yu, PEI Meng-fu (3443)
Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application	HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, <i>et al.</i> (3452)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, <i>et al.</i> (3460)