E方知库
Eco-Environmental Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2020
Vol.41 No.4
第41卷 第4期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第41卷 第4期
2020年4月15日

目 次

基于深度学习的华东地区 $PM_{2.5}$ 浓度遥感反演 …… 刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一(1513)
秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响 …… 李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉(1520)
基于GAM模型的西安市 O_3 浓度影响因素解析 …… 黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎(1535)
北京及周边6个城市大气 $PM_{2.5}$ 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征 …… 朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕(1544)
典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析 …… 李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤(1550)
成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析 …… 王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛(1561)
天津夏季郊区VOCs对臭氧生成的影响 …… 姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖(1573)
涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响 …… 吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正(1582)
典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因 …… 邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤(1589)
中国地表水硝酸盐分布及其来源分析 …… 张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦(1594)
中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险 …… 杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇(1607)
小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析 …… 范新凤, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟(1619)
浙江省H市水处理及供水系统4种人工甜味剂的分布特征 …… 马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖(1629)
三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系 …… 米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书晗, 吴忠兴(1636)
骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子 …… 张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军(1648)
拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系 …… 王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁(1657)
基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素 …… 周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升(1666)
岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析 …… 赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航(1676)
巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应 …… 李如忠, 王莉, 刘超(1684)
镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复 …… 丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇(1692)
氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用 …… 杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君(1700)
北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性 …… 陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡(1709)
新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用 …… 黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵娴, 冯华军(1716)
Ni掺杂 $Sb\text{-}SnO_2$ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶 …… 石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠(1725)
磁性 Fe_3O_4-CuO 非均相活化过碳酸钠降解AO7 …… 徐劼, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅(1734)
赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星:性能和机制 …… 史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟(1743)
工业废水水质对微气泡臭氧化深度处理影响 …… 张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜(1752)
污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性 …… 陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇(1761)
改性西瓜皮生物炭的制备及其对Pb(Ⅱ)的吸附特性 …… 毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆(1770)
A^2/O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性 …… 刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康(1779)
基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制 …… 杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮(1787)
HRT对CSTR亚硝化颗粒污泥性能影响 …… 王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪(1794)
低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征 …… 朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良(1801)
不同HRT下污水中有机物在ABR中的转化过程及污泥形态特征 …… 程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良(1808)
投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响 …… 杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪(1816)
中国193个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险 …… 李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新(1825)
基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染 …… 胡梦珺, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜(1838)
扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险 …… 姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然(1847)
桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估 …… 陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波(1855)
重庆市主要农耕区土壤Cd生物有效性及影响因素 …… 王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜(1864)
棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用 …… 刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛(1871)
连续4 a施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量 …… 薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颗榴, 周清, 宋达清, 张杨珠(1880)
纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响 …… 邓继宝, 张春来, 徐卫红(1888)
矿业废弃地复垦土壤-作物硒吸收特征及其对重金属拮抗效应 …… 尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文(1904)
不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响 …… 杨彩迪, 宗玉统, 卢升高(1914)
化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响 …… 朱浩宇, 高明, 龙翼,徐国鑫, 王富华, 王子芳(1921)
紫色土旱坡地氮流失通量对减肥配施秸秆的响应 …… 熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明(1930)
浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径 …… 吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰(1941)
极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素 …… 孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国(1950)
红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应 …… 吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽(1960)
稻田土壤 N_2O 消纳能力及 *nosZ-I* 型功能种群应答机制 …… 郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅(1968)
京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估 …… 陈盼, 施晓清(1976)
中国城市工业化发展与 $PM_{2.5}$ 的关系:兼论EKC曲线形成的内在机制 …… 李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波(1987)
《环境科学》征订启事(1618) 《环境科学》征稿简则(1635) 信息(1724, 1769, 1800)

Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第41卷第4期 2020年4月
Vol.41, No.4 Apr., 2020

矿业废弃地复垦土壤-作物硒吸收特征及其对重金属拮抗效应

尹炳[1], 汪建飞[1,2], 师胜[2], 卜中原[1], 霍天满[2], 张世文[1*]

(1. 安徽理工大学地球与环境学院, 淮南 232001; 2. 安徽科技学院资源与环境学院, 滁州 233100)

摘要: 针对矿业废弃地复垦土壤硒与重金属"双高"现象,为充分开发其富硒土地资源,确保作物安全,本文基于"点对点"采集的土壤和玉米样品,利用反距离权重(inverse distance weighted,IDW)、多元线性回归(multiple linear regression,MLR)、偏最小二乘回归(partial least squares regression,PLSR)和随机森林回归(random forest regression,RFR)等方法,开展了西南某硫磺矿复垦区玉米硒元素吸收预测的同时,分析硒(Se)对重金属(Hg、As、Cd 和 Cr)的拮抗效应. 结果表明研究区土壤中硒资源丰富,土壤 Se 平均含量达到 0.83 mg·kg^{-1},是中国土壤 Se 平均含量的 2.87 倍,玉米籽粒硒含量处于 0.02 ~ 0.16 mg·kg^{-1}之间. 由相关性分析和模型预测可知,研究区玉米籽粒硒含量主要影响因素为土壤硒、pH 值、有机质和重金属 As 等,多元线性回归(MLR)对其预测最为有效,决定系数 R^2 为 0.52. 通过比较研究区土壤硒不同含量梯度下玉米对重金属(Hg、As、Cd 和 Cr)富集特性,表明了土壤 Se 对重金属 Hg、As、Cd 和 Cr 存在一定的拮抗作用. 本研究结果可为今后同类矿业废弃地复垦土地发展特色富硒农业提供依据.

关键词: 复垦土壤; 玉米; 硒; 富集特征; 重金属; 拮抗效应

中图分类号: X171.5 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2020)04-1904-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201910034

Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals

YIN Bing[1], WANG Jian-fei[1,2], SHI Sheng[2], BU Zhong-yuan[1], HUO Tian-man[2], ZHANG Shi-wen[1*]

(1. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China; 2. College of Resource and Environment, Anhui Science and Technology University, Chuzhou 233100, China)

Abstract: To fully exploit selenium-rich land resources and ensure crop safety, the phenomenon of "double high" of Se and heavy metals in reclaimed soil of mining wasteland was studied. Soil and maize samples collected from "point-to-point" were weighted by the inverse distance weighted (IDW) method; multiple linear regression (MLR), partial least squares regression (PLSR), random forest regression (RFR), and other methods were used to predict selenium uptake by maize in a sulfur mine reclamation area in southwest China. Meanwhile, the antagonistic effects of selenium (Se) on heavy metals (Hg, As, Cd, and Cr) were analyzed. The results showed that the soil in the study area was rich in selenium resources. The average Se content in the soil reached 0.83 mg·kg^{-1}, which was 2.87 times that of the average Se content in Chinese soil. The Se content in maize grains ranged from 0.02 mg·kg^{-1} to 0.16 mg·kg^{-1}. According to correlation analysis and model prediction, the main influencing factors of selenium content in maize grains in the study area were soil selenium, pH value, organic matter, and heavy metal As. Multivariate linear regression (MLR) was the most effective method for predicting selenium content in maize grains, and the determinant coefficient R^2 was 0.52. By comparing the enrichment characteristics of maize to heavy metals (Hg, As, Cd, and Cr) under different concentration gradients of Se in the soil of the study area, the results showed that Se had antagonistic effects on Hg, As, Cd, and Cr. The results can provide a basis for the development of selenium-rich agriculture in similar mining wasteland reclamation in the future.

Key words: reclaimed soil; maize; selenium; enrichment characteristics; heavy metals; antagonistic effect

硒是人和动物所必需的微量元素,其丰缺与人及动物的正常机体代谢和健康密切相关[1]. 同时,硒还是一种天然的解毒剂,它能够与镉、汞、砷等有毒重金属元素产生拮抗作用,形成金属硒蛋白复合,从而达到抵消毒性的效果[2],但硒的过量或缺失也会产生不良影响[3]. 我国是世界上缺硒严重的国家,同时硒资源的分布极不均匀[4],存在着一条从东北到西南的低硒带,缺硒省份多达 22 个,缺硒区约占国土面积的 72%,只有极少部分地区有较高的硒储备量,被称为足硒区或富硒区[5]. 缺硒地区不同类型土壤中硒含量存在不同的消涨规律,且不同作物的硒富集能力也有所不同,这会导致一些地方出现新的病情及潜在风险,因此开展不同类型土壤及作物中硒含量分布和影响因素的研究具有极为重要的意义[6].

近年来,相关方面的研究工作已受到环境和健康学界的高度重视,国内外学者展开了大量的研究. 邵亚等[7]以西南典型岩溶区为研究对象,通过预测土壤硒空间分布特征揭示了土壤硒与土壤环境因子

收稿日期: 2019-10-08; **修订日期**: 2019-11-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0300801);陕西省土地整治中心重点实验室开放基金项目(2018-ZD07)

作者简介: 尹炳(1993 ~),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤中硒元素及其生物有效性,E-mail:1741514351@qq.com

* 通信作者,E-mail:mamin1190@126.com

的相关性. 孙朝等[8]对四川省成都经济区不同土壤类型中硒含量分布特征的研究结果表明,不同类型土壤中硒向植物中的迁移转化主要受土壤硒全量、pH 值、有机质及土壤黏粒等影响. Sasmaz 等[9]调查研究了土耳其库塔哈省 Gumuskoy 矿区土壤硒在 12 种植物中的吸收迁移和影响因素. Ryser 等[10]以美国西部磷矿资源回收区土壤中硒为研究对象,分析了硒的化学形态与其生物利用度以及在环境中的迁移能力的关系. 不同地区不同类型土壤硒含量、空间分布和影响因素以及作物的硒富集特征等具有很大的区域差异性. 目前针对有关矿业废弃地的调查研究多集中在铅、镉、砷和汞等重金属元素评价[11, 12],而关于复垦后土壤及主导作物中的硒含量及其影响因素的研究鲜见报道. 同时针对矿业废弃地重金属高背景值,严重限制了其土地复垦后农业发展,而众多研究也表明了土壤硒对重金属存在一定的拮抗作用,降低作物对重金属的富集吸收[13].

针对以上问题,本文以西南地区某历史遗留硫磺矿废弃地为研究区域,以复垦后重构土壤和主导作物玉米为研究对象,探讨玉米籽粒中硒含量与土壤理化参数的相互关系,从而在此基础之上利用多元线性回归(multiple linear regression, MLR)、偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLSR)和随机森林回归(random forest regression, RFR)等方法建立玉米籽粒硒吸收模型,为进一步研究预测矿业废弃地复垦后重构土壤-作物硒空间吸收特征提供数据支撑;同时通过分析研究区土壤硒不同浓度梯度下玉米对重金属富集系数的差异性变化,探讨土壤硒对作物重金属 Cr、Cd、As 和 Hg 富集能力的拮抗效应,以期为今后矿业废弃地复垦后发展特色富硒农业提供科学依据.

1　材料与方法

1.1　研究区概况

研究区为典型的硫磺矿区,位于我国西南地区,地理位置介于 105°59′54″~106°01′57″E, 28°01′13″~28°02′51″N 之间,总面积为 296.79 hm^2. 该硫磺矿采矿选厂始建于 1958 年,复垦试点工作按一区、二区、三区、四区和五区开始于 2013 年,于 2014 年底完成复垦并验收. 复垦方向分为耕地、林地和草地,主要采用 V 型整地、穴状种植、土地平整和酸性土壤改良等措施,主要种植作物为玉米. 复垦区建设规模共 266.49 hm^2. 研究区地处四川盆地南部边缘向贵州高原的过渡地带,具有四川盆地气候和贵州高原气候特征,雨热同期,日照相对充足,年平均气温在 17℃左右,年降水量约为1 000 mm. 该区土壤为黄壤,成土母质多为碳酸盐岩、砂页岩残坡积物等.

1.2　数据获取和处理

在研究区均匀随机采样,土壤取样深度为 0~20 cm,共布设采样点 39 个(图 1),作物样品的采集与土壤采样点一一对应. 其中作物样品采集时,每个采样点为 3~5 个样品的混合样.

实验室测试指标包括土壤和玉米籽粒中的硒(Se)、砷(As)、镉(Cd)、铬(Cr)、汞(Hg)和土壤有机质、速效钾、pH 值以及玉米籽粒中铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn). 土壤和玉米籽粒中 Se、Hg、As 采用微波消解-氢化物发生原子荧光光谱法(HG-AFS)测定,具体可参考《土壤和沉积物汞、砷、硒、铋、锑的测定微波消解/原子荧光法》(HJ 680-2013);Cd、Pb 采用石墨炉原子吸收分光光度法测定,具体参考《土壤质量铅、镉的测定石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141-1997);Cr、Cu 和 Zn 采用波长色散 X 射线荧光光谱法,具体可参考《土壤和沉积物无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780-2015). 此外,采用离子计法测定土壤 pH 值,重铬酸钾容量法测定土壤有机质,火焰光度法测定土壤速效钾. 为保证实验数据的可靠性,土壤和玉米样品消解过程中采用国家标准土壤样品 GBW07403(GSS-3)和国家标准植物样品 GBW10012(GSB-3)进行质量控制,土壤和植物样品中所测元素的回收率均在 95%~102% 之间,结果符合质量控制要求. 本文利用 Excel 2016 和 SPSS 22.0 进行数据统计与分析,并采用 ArcGIS 10.1 和 OriginPro 2017 进行相关图件的绘制.

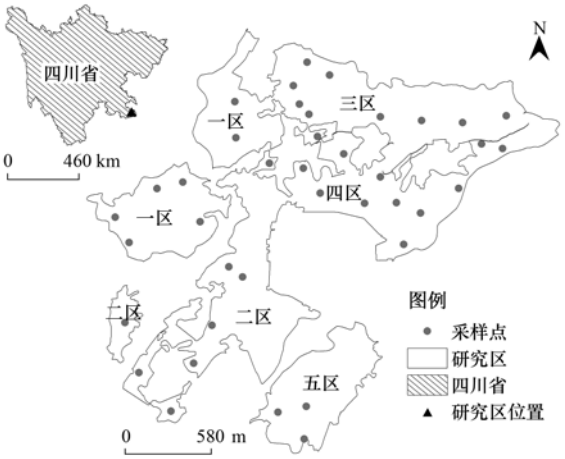


图 1　研究区位置和样点分布示意

Fig. 1　Study area location and sample distribution

2　结果与分析

2.1　土壤-作物主要指标描述性统计

利用 SPSS 22.0 软件获取土壤和玉米中主要指标的描述性统计量(表 1),包括总体变化、含量分布和其它属性的信息.

表 1 土壤-作物主要指标含量特征[1)]

Table 1 Content characteristics of main soil-crop indicators

类型	指标	最小值	最大值	平均值	标准差	变异系数/%	偏度	峰度
土壤	Se/mg·kg^{-1}	0.22	1.68	0.83	0.33	37.93	0.67	0.34
	pH	3.47	8.19	6.46	1.15	17.80	−0.30	−0.47
	速效钾/mg·kg^{-1}	50.80	220.00	106.66	39.60	37.13	0.98	0.65
	有机质/g·kg^{-1}	1.43	12.14	4.10	2.01	49.02	2.17	6.58
	Cr/mg·kg^{-1}	95.30	444.00	170.79	76.46	44.77	2.09	4.70
	Cd/mg·kg^{-1}	0.09	2.46	0.77	0.51	66.23	1.64	2.53
	As/mg·kg^{-1}	4.19	32.90	15.89	8.09	50.91	0.36	−0.90
	Hg/mg·kg^{-1}	0.05	0.37	0.19	0.09	47.37	0.20	−1.12
玉米籽粒	Se/mg·kg^{-1}	0.02	0.16	0.06	0.03	50.00	1.68	4.10
	Cr/mg·kg^{-1}	0.08	1.91	0.18	0.29	161.11	5.70	34.08
	Cd/mg·kg^{-1}	0.003 9	0.705 3	0.045 4	0.120 0	300.00	5.09	28.47
	As/mg·kg^{-1}	0.01	0.04	0.02	0.01	25.00	1.79	5.05
	Hg/mg·kg^{-1}	0.001 1	0.001 9	0.001 4	0.000 2	14.29	0.48	0.39

1)玉米籽粒中重金属 Cd 和 Hg 含量较低,为表述准确,故保留 4 位小数

由表 1 可知,研究区土壤 Se 含量介于 0.22 ~ 1.68 mg·kg^{-1}之间;pH 值介于 3.47 ~ 8.19 之间,近 54% 的土壤样品呈酸性(pH 值 < 6.5);4 种重金属含量变化范围均相对较大,Cr、Cd、As 和 Hg 含量的平均值分别为(170.79 ± 76.46)、(0.77 ± 0.51)、(15.89 ± 8.09)和(0.19 ± 0.09) mg·kg^{-1}之间;速效钾介于 50.80 ~ 222.00 mg·kg^{-1};有机质介于 1.43 ~ 12.14 g·kg^{-1}之间. 其中土壤 pH 与其他土壤性质指标相比,变异系数相对较小(CV = 17.80%);变异系数相对较高的指标主要是 Cd 和 As(CV 为 66.23% 和 50.91%),处于高度变异水平,主要原因可能是受原采矿影响较大,不确定性因素较多,致使 Cd 等易发生突变. 关于玉米籽粒中部分指标含量特征,Se 含量介于 0.02 ~ 0.16 mg·kg^{-1}之间;4 种重金属含量变化范围相对较小,Cr、Cd、As 和 Hg 含量的平均值分别为(0.18 ± 0.29)、(0.045 4 ± 0.120 0)、(0.02 ± 0.01)和(0.001 4 ± 0.000 2) mg·kg^{-1}. 玉米籽粒中变异系数相对较小的是 Hg(CV = 14.29%),处于高变异水平的指标主要是重金属 Cd 和 Cr(CV 为 300.00% 和 161.11%).

集中趋势和离散趋势是频数分布的两个重要特征,当频数分布不对称时,就产生了峰度(kurtosis, Ku)和偏度(skewness, Sk)的问题. 峰度系数和偏度系数可以通过描述数据分布形状的对称性、偏斜程度以及扁平程度等来反应数据的离散程度,并度量其数据分布特征与正态分布差异[14]. 土壤样本和作物样本中硒含量的偏度、峰度值表明样本数据服从正态分布,其中作物样本偏度值 1.68 和峰度值 4.10 表示频数曲线出现轻微的右偏和尖峰.

2.2 土壤-作物硒含量分布特征

根据文献[15,16]的评价标准,本文对研究区土壤和玉米籽粒硒含量进行丰度划分(表 2 和表 3). 统计结果表明,研究区土壤中硒资源丰富,足硒和富硒土壤样品所占比例为 5.13% 和 94.87%,这也与李家熙等[17]的研究认为中国的黄壤属于高硒土壤的结论相一致. 研究区玉米籽粒硒含量等级处于“中等”和“高”的样品所占比例高达 69.23%,处于“缺乏”和“边缘”等级的玉米籽粒样品所占比例为 30.77%.

表 2 土壤硒含量分级标准及统计

Table 2 Classification criteria and statistics of selenium contents of soils

硒含量范围/mg·kg^{-1}	分级	土壤富硒水平	样品数/件	比例/%
< 0.125	缺乏	缺硒土壤	0	0
0.125 ~ 0.175	边缘	少硒土壤	0	0
0.175 ~ 0.4	适量	足硒土壤	2	5.13
0.4 ~ 3.0	高	富硒土壤	37	94.87
≥3.0	过剩	过量硒土壤	0	0

表 3 玉米硒含量分级标准及统计

Table 3 Classification criteria and statistics of selenium contents of maize

玉米硒含量/mg·kg^{-1}	分级	硒效应	样品数/件	比例/%
< 0.025	缺乏	硒反应病	2	5.13
0.025 ~ 0.040	边缘	潜在硒不足	10	25.64
0.040 ~ 0.070	中等	足硒	19	48.72
0.070 ~ 1.0	高	富硒	8	20.51
≥1.0	过剩	硒中毒	0	0

由于研究区玉米籽粒中高硒点位比例相对较小,考虑到高硒区域应作为优先识别的对象,故采用反距离权重法. 反距离权重法(inverse distance weighted, IDW)是基于相近相似原理,以样本点与插值点间的距离为权重进行加权平均,距插值点越近的样本被赋予权重越大,反之越小. 与普通克里格法

相比较,其平滑作用较小,能够反映局部极值信息,更好地识别出高硒区域.

根据土壤和玉米籽粒中硒含量,利用 ArcGIS 10.1 中反距离权重法插值得到研究区土壤和玉米籽粒中硒含量空间分布(图 2).从图 2 可知,一区东部、三区西部和四区西部土壤硒呈现较高含量,一区西部和三区东部土壤硒含量相对较低,采集的土壤样品中硒含量最大值为 1.68 mg·kg^{-1},位于四区东北部.玉米样品在三区西部、一区东北部和四区东北部硒含量相对较高,这与土壤高硒区域分布相近,在一区和三区中部含量相对较低,玉米籽粒硒含量处于缺乏等级的两个点位(0.023 0 mg·kg^{-1}和0.023 4 mg·kg^{-1})分布在三区中部和西北部.

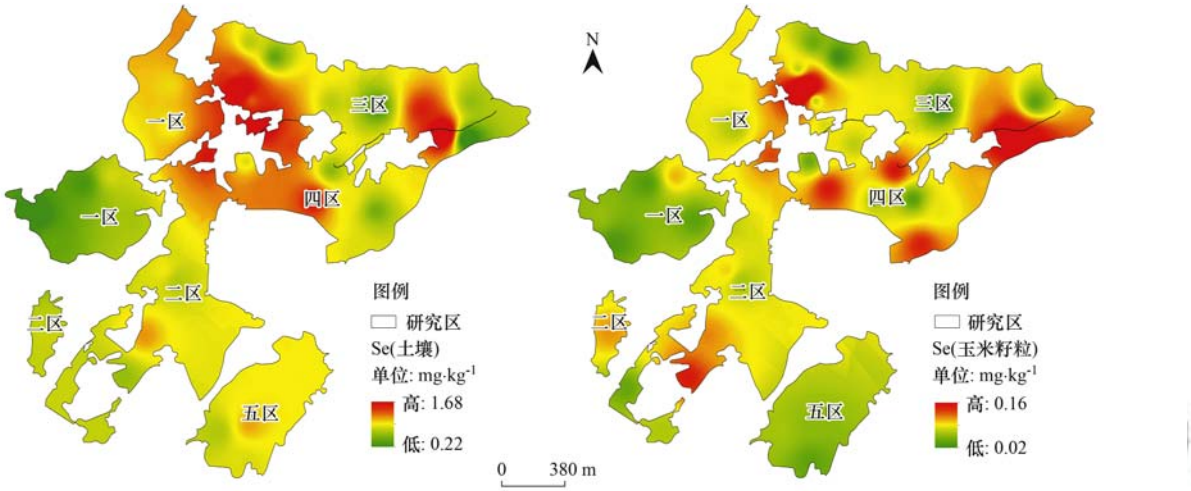


图 2　土壤-玉米籽粒硒含量空间分布

Fig. 2　Spatial distribution of selenium content in soil and maize kernel

2.3　土壤-作物硒吸附特征

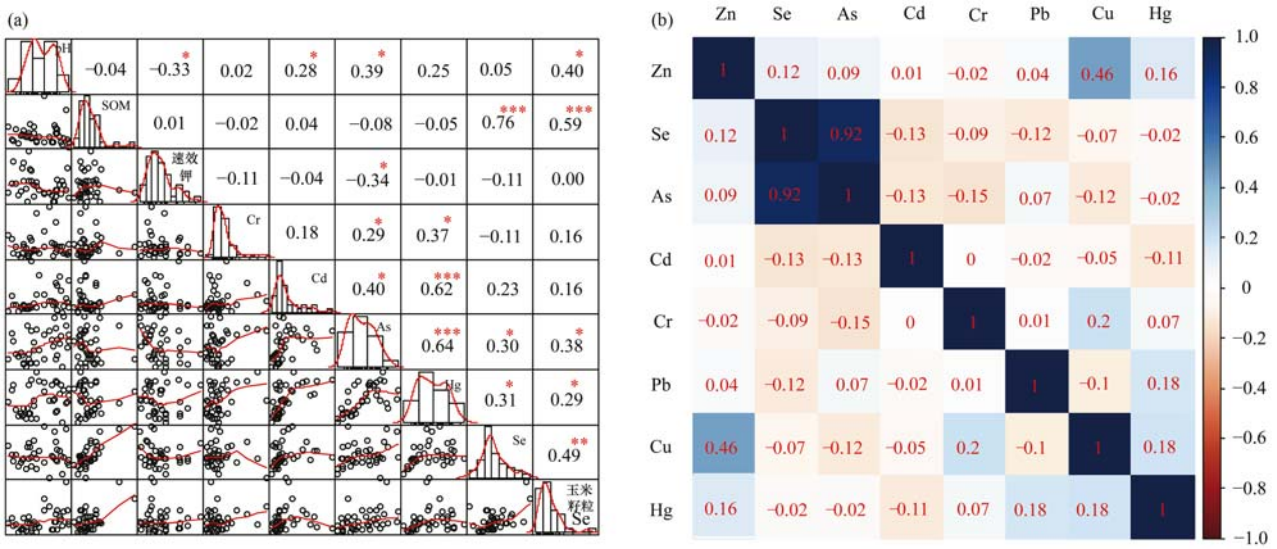
2.3.1　相关性分析

对玉米籽粒硒含量与土壤理化参数的相关性分析结果见图 3(a),从散点图的下三角形矩阵中可以看出,玉米籽粒硒含量与土壤各属性的散点分布呈现出较高的非线性关系;上三角形矩阵显示玉米籽粒硒含量与土壤各属性之间的 Pearson 相关系数(P).可以看出,研究区玉米籽粒硒含量与土壤硒含量、pH 值、有机质和重金属砷等呈现不同程度的相关性.其中,玉米籽粒硒含量与土壤有机质呈现极显著的正相关线性关系(P = 0.59***),这与曹容浩等[18]的研究结果相一致,蔡立梅等[19]的研究认为硒是典型的亲生物元素,在富含有机质的土壤环境中易富集.玉米籽粒硒含量与土壤硒含量和 pH 值也呈现出显著的正相关线性关系(P 为 0.49** 和 0.40*),硒在土壤中的赋存形式主要有硒酸盐、亚硒酸盐、元素硒及硒化合物等,土壤 pH 值对硒的赋存形式起着重要作用,酸性或碱性土壤都会对土壤硒的赋存形态产生不同的影响[20].玉米籽粒硒含量与土壤重金属砷存在正相关的线性关系(P = 0.38*),这与耿建梅等[21]的研究结果相一致.玉米籽粒硒含量与其他土壤属性的相关系数介于 0.00 ~0.29 之间,线性相关均处于较低水平,这与下三角矩阵所得结论一致.

图 3(b)玉米籽粒中硒含量与对应 7 种重金属进行相关性分析.其中玉米籽粒硒含量与对应重金属砷含量存在极显著的正相关性水平(P = 0.92),刘爱华指出作物中硒与砷相关性较高主要原因是硒与砷之间存在较大的化学亲合力,能够在作物体内生成一种较稳定、毒性低的硒-砷复合物,从而减轻砷对抗氧化酶活性的抑制作用[22].此外,其他 6 种重金属与硒的相关系数介于 -0.13 ~0.12,均处于较低程度的线性相关.

2.3.2　吸收模型

基于相关性分析结果,利用 OriginPro 2017 和 MATLAB 等软件,以玉米籽粒硒为因变量,以土壤硒、pH 值、有机质和重金属砷为自变量进行模型模拟.在建模可用的 39 件样本中,使用随机数据发生器程序,随机选取 13 件样本留作模型验证和误差分析,26 件样本留作建模集.分别采用多元线性回归(MLR)、偏最小二乘回归(PLSR)和随机森林回归(RFR)进行模型拟合,最终得到玉米籽粒硒的 3 种吸收模型.其中,偏最小二乘回归(PLSR)是一种多元数据统计分析方法,与传统的模型相比其最大特点是可以消除多重相关性的影响、允许样本个数少于变量个数,其模型建立方法已在众多领域得到了广泛的应用[23, 24].而随机森林回归(RFR)则是一种基于分类与回归决策树的机器学习方法,其主要原理是通过由弱分类器组成的 bootstrap aggregation (bagging)集成分类器和节点利用随机分类技术,分



(a)中下三角形(对角线左下方)各属性数据的散点图;上三角形(对角线右上方)数字表示连个属性的相关性值,星号表示显著程度(星号越多表示越显著);(b)中颜色从棕色到蓝色表示相关性的大小,数字表示相关性值

图 3 玉米籽粒与土壤属性的相关系数及自身相关参数

Fig. 3 Correlation coefficients between maize grain and soil attributes and their related parameters

为若干决策树,最终通过投票的方式选择出最佳分类结果[25].

选择平均绝对误差(mean absolute error, MAE)和均方根误差(root mean squared error, RMSE)作为精度指标来衡量模型的预测程度. 其中平均绝对误差能更好地反映预测值误差的实际情况,而均方根误差可以显示模型的估算能力,数据越小估算能力越强.

$$\mathrm{MAE} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{n}(|y_i - \hat{y}_i|) \quad (1)$$

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(y_i - \hat{y}_i)^2}{N}} \quad (2)$$

式中,N 为验证集样本数;y_i 为第 i 个验证点的实测值;$\hat{y}_i$ 为第 i 个验证点的模拟值.

使用验证集样本($n = 13$)对 3 种模型的模拟结果进行验证,如图 4 所示. 对比发现,对玉米籽粒硒含量的直接预测验证中,MLR 模型的验证结果要好于 PLSR 和 RFR 模型,其验证 MAE 由0.021 2降低至0.020 2,RMSE 由0.030 9降低至0.024 4. 3 种模型的拟合曲线 MLR 较其它两种模型也更接近 1∶1 线,其 R^2(0.52)较 PLSR(R^2 = 0.48)和 RFR(R^2 = 0.43)均有所提高. 总体而言,MLR 模型在玉米籽粒硒含量的模型预测中优势相对比较明显.

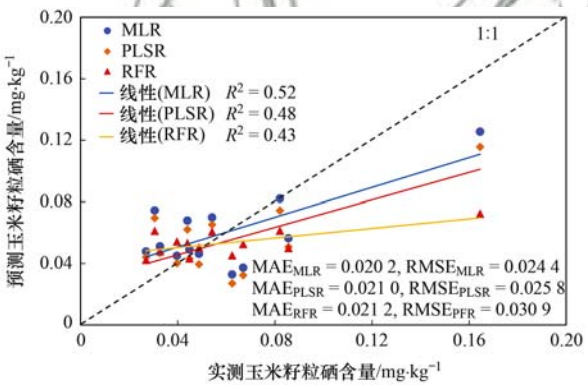


图 4 玉米籽粒硒含量 3 种预测模型结果比较

Fig. 4 Comparison of three prediction models for selenium content in maize kernels

2.4 土壤-作物系统硒对重金属拮抗效应

2.4.1 富集特征

富集系数(enrichment factor, EF)是指某种元素或污染物在生物体内的浓度与其生长环境中该物质或元素的浓度之比[26],能够很好地表征作物从土壤中富集某种物质的能力,具体计算公式如下:

$$\text{富集系数} = \frac{\text{玉米体内某元素或污染物质含量}}{\text{土壤中某元素或污染物质含量}} \quad (3)$$

玉米中元素的主要来源是其根系土壤,引入富集系数,比较玉米对复垦后土壤中元素吸收与累积特性,即玉米籽粒元素累积量与对应根系土壤元素全量的比值来衡量玉米吸收元素能力的强弱[27]. 利用 ArcGIS 10.1 中栅格计算工具,将土壤与玉米籽粒中硒(Se)和重金属(Hg、Cd、As 和 Cr)含量空间插值后结果进行计算,得到玉米籽粒硒及 4 种重金属富集系数的空间分布(图 5).

图 5 展示了玉米籽粒对土壤硒及 4 种重金属富集系数的全区分布. 玉米籽粒对土壤硒的富集系数范围在 3.33%~43.89%,其中在四区中部和三区西南部富集系数最低,在五区和三区西部相对较低,在

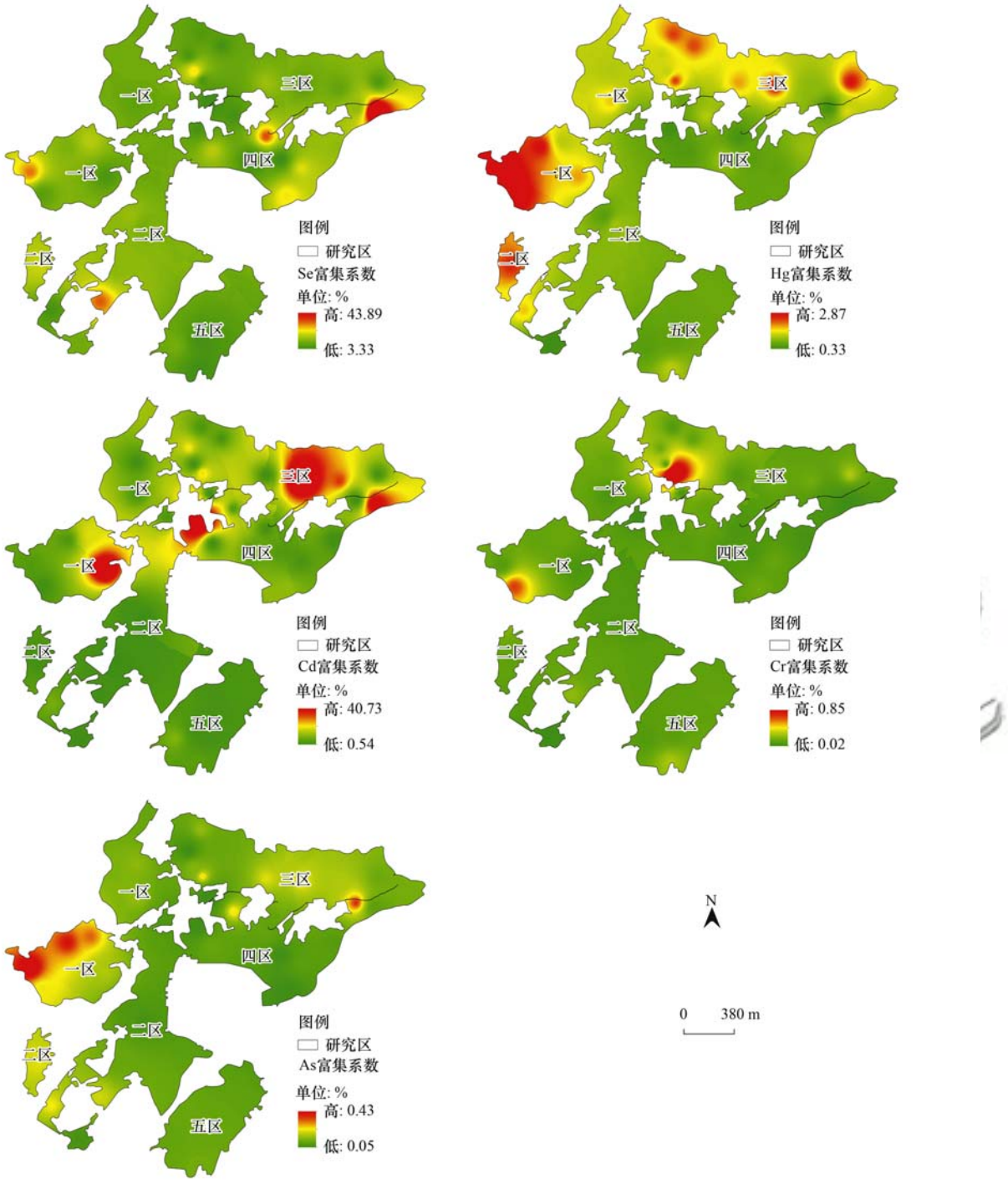


图 5　玉米籽粒硒及重金属富集系数空间分布

Fig. 5　Spatial distribution of Se and heavy metal concentration coefficient in maize kernel

三区和四区东部、一区西部和二区西南部最高. 玉米籽粒对 4 种重金属富集能力较强的是 Cd,富集系数在 0. 54% ~ 40. 73%,全区范围内 Cd 富集系数较高的区域主要集中在三区中部、一区中东部和四区西北部,其中玉米籽粒对 Cd 富集系数出现 40. 73% 高值的情况,主要原因可能是与样点异常值(40. 68%)有关;Hg 和 As 的富集系数分布特征相似,较高区域主要集中在一区西部,其中玉米籽粒对 As 的富集能力相对较弱,富集系数范围在 0. 05% ~ 0. 43%;Cr 的富集系数在 0. 02% ~ 0. 85% 范围内,主要分布在一区东北部.

2. 4. 2　拮抗效应

参考前人在盆栽试验中关于土壤硒拮抗重金属的硒浓度梯度设置以及关于天然富硒土壤中硒对重金属的拮抗效应研究[13, 28~31],结合本文研究区土壤硒样点数据的具体分布特征,将 39 个土壤硒样点数据以 0. 65、0. 75、0. 82 和 1. 10 mg·kg^{-1}为节点划分 5 个浓度梯度(n 为 8、8、7、8 和 8),通过比较分析不同土壤硒浓度梯度下重金属富集系数均值的差异来表现硒对重金属的拮抗作用. 利用

OriginPro 2017 软件,分析土壤硒不同浓度梯度下的玉米籽粒对重金属 Cr、Cd、As 和 Hg 富集能力的变化规律(图 6).

图 6 表明了研究区土壤硒浓度在一定范围内的不断增加, 4 种重金属的富集系数均表现出一定程度的降低. Hg 和 Cd 富集系数变化趋势较为显著,在总浓度梯度内表现出较大程度的降低. 其中 Hg 在土壤硒不同浓度梯度下的富集系数均值依次为 1.42%、0.94%、0.78%、0.75% 和 0.66%, 降低幅度为 53.18%. Cd 富集系数虽然在 0.75 ~ 0.82 mg·kg^{-1} 和 1.10 ~ 1.68 mg·kg^{-1} 范围内表现出变化程度为 33.40% 和 97.31% 的上升,但在总浓度梯度内降低了 52.51%,同时异常值的总体变化趋势也在一定程度上反映了 Se 对 Cd 的拮抗. 研究区玉米籽粒对 As 的富集系数虽然在 0.75 ~ 0.82 mg·kg^{-1} 和 1.10 ~ 1.68 mg·kg^{-1} 内出现小范围的上升(7.67% 和 10.79%),但在总浓度梯度下表现出 29.54% 水平的降低. 土壤重金属 Cr 在总浓度梯度内表现为 39.82% 程度的降低,虽然在 0.82 ~ 1.10 mg·kg^{-1} 出现 74.75% 的上升,这可能与异常值(Cr 富集系数 = 0.85%)有关.

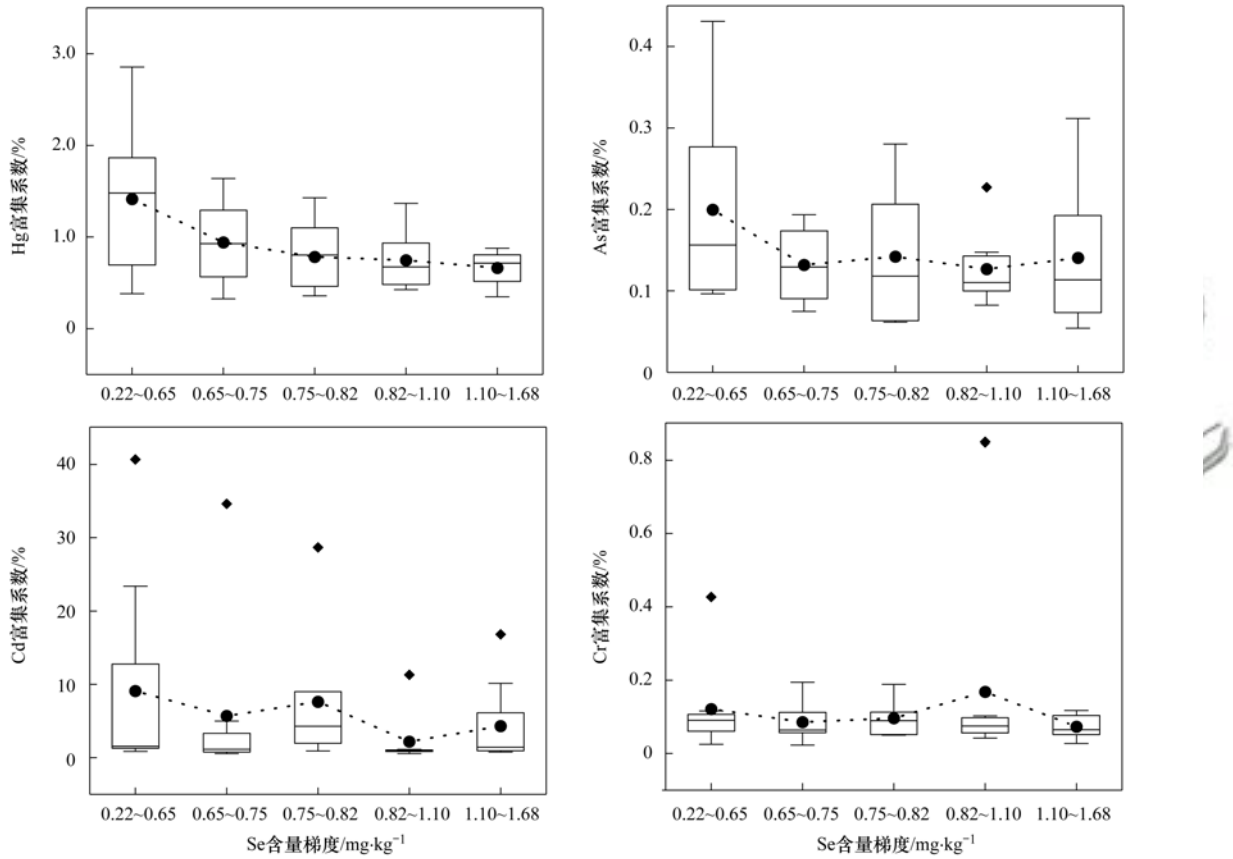


图 6 土壤硒不同浓度梯度下玉米-重金属富集系数变化规律

Fig. 6 Variation of enrichment coefficients of maize and heavy metals under different concentration gradients of selenium in soil

3 讨论

研究区富硒土地资源丰富,发展富硒农业前景广阔. 但硒等元素的生物有效性受到环境中诸多因素的影响,文献[32 ~ 34]指出土壤中硒的生物有效性主要受到土壤中全硒、pH 值和有机质等土壤属性影响,这与本文 Pearson 相关性分析结果相一致. 已有研究表明,土壤中约 80% 的硒与有机质结合,在偏酸性且富含有机质的土壤中更易富集[35,36]. 同时研究区玉米籽粒硒含量与土壤 4 种重金属(As、Cr、Cd 和 Hg)相关性分析结果表明玉米籽粒硒含量与土壤重金属 As 呈现较高程度的正相关(P = 0.38*),与其它 3 种重金属也存在一定的线性关系(P 为 0.16、0.16 和 0.29),这与曾庆良等[37]以湖北恩施沙地为对象,分析玉米籽实硒含量与土壤重金属的相关性结果相一致,文献[21,38]也证明了该观点.

作物对土壤硒等元素的吸收是一个复杂的过程,目前针对相关方面的研究是将生物体内元素含量与土壤元素全量或形态及其他影响有效性的土壤性质作相关或者统计分析[39],通过数学模型模拟元素从土壤中迁移到植株体内的过程,常见的建模方法有多元逐步回归、偏最小二乘回归、随机森林回归和 BP 神经网络等. 本文通过玉米籽粒硒含量与土壤相关参数建立 3 种模型(MLR、PLSR 和 RFR)并比较其验证精度,筛选出最优玉米籽粒硒含量预测

模型,为进一步分析预测研究区主导作物富硒情况提供科学依据.模型验证精度的对比结果表明,逐步回归模型相比于其它两种模型更能够简单、高效和准确地预测研究区玉米籽粒硒含量,这也与前人众多研究中关于采用 MLR 建立玉米对硒元素的吸收模型的结论相一致[40,41].

本文研究区为典型硫磺矿废弃地,土壤重金属 Cd、Cr 和 As 等含量超标,作物中可能存在重金属污染风险[12],而近几年来越来越多的研究也证明了 Se 能够与多种重金属元素产生拮抗效应,降低作物对多种重金属的吸收和拮抗其引起的毒性,如 Cd、Hg、Cu 和 As 等[31,42,43].例如胡居吾等[31]的研究发现作物在土壤高硒背景下重金属 Cd 累积速率较低硒缓慢,本文研究结果也证明了该观点,玉米对 Cd 富集系数在土壤硒高含量梯度(1.10 ~ 1.68 mg·kg^{-1})下较低含量梯度(0.22 ~ 0.65 mg·kg^{-1})降低了 52.51%.铁梅等[30]也指出土壤中硒含量在 1.50 mg·kg^{-1}左右会对 Cd 产生一定的拮抗作用.硒对重金属 Hg、As 和 Cr 的拮抗作用机制可能是与硒能增强植物抗氧化性以及能够与 Hg、As、Cr 形成溶解度很低的复合物有关[44].前人众多实验研究也进一步证实土壤硒含量的升高能够显著降低植物根部 Hg 和 As 等重金属的吸收,抑制重金属从根部向地上部的转运[45~47].如 Zhang 等[46]发现 Se 的增加使得 Hg 从土壤向水稻籽粒的迁移量降低;管远清[47]通过添加外源硒(0、1.0 和 5.0 mg·kg^{-1})改变土壤硒含量实验,发现硒对作物 As 富集与转运的拮抗.这些均与本研究的结果相似.

4　结论

(1)研究区土壤中硒资源丰富,土壤样品富硒水平均处于足硒及以上,主导作物玉米中 69.23% 的样品硒含量等级处于“中等”及以上,部分样品(30.77%)处于“缺乏”和“边缘”等级,主要原因是该区可能存在着土壤硒含量分布不均.因此,加强对研究区存在的足硒、富硒土壤进行合理地开发利用至关重要,从地学角度,足硒土壤属于潜在富硒土壤,二者是一种特殊的资源.这一特殊资源为研究区复垦后发展特色富硒农业奠定了坚实的基础.

(2)Pearson 相关性分析表明,研究区玉米籽粒硒含量与土壤硒含量、pH、有机质和重金属砷呈现较高程度的相关(P 为 0.49**、0.40*、0.59*** 和 0.38*).基于相关性结果,采用逐步线性回归(MLR)、偏最小二乘回归(PLSR)和随机森林回归(RFR)3 种方法构建模型.综合比较 3 种回归模型的模型精度指标以及拟合散点图可知,逐步回归模型被认为是一种可以简单、高效和准确地预测研究区玉米籽粒硒含量的模型,且模拟结果与实测值相关性相对较高.

(3)以土壤硒不同含量梯度下玉米对重金属富集系数的差异性变化为手段,研究土壤硒对重金属(Hg、As、Cd 和 Cr)拮抗效应,分析表明在研究区土壤硒含量梯度内,玉米对重金属 Hg、Cd、Cr 和 As 的富集系数均出现不同程度的降低(53.18%、52.51%、39.82% 和 29.54%),在一定程度上表明了 Se 对 4 种重金属存在拮抗作用.这一研究为研究区今后发展特色富硒农业提供了依据.

参考文献:

[1] 黄杰, 崔泽玮, 杨文晓, 等. 陕西泾惠渠灌区土壤-小麦体系中硒的空间分布特征[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(2): 722-729.
Huang J, Cui Z W, Yang W X, *et al*. Spatial distribution of selenium in soils and winter wheat grain of Jinghui irrigation area of Shaanxi (China)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(2): 722-729.

[2] 郦逸根, 董岩翔, 郑洁, 等. 地质因素影响下的硒在土壤-水稻系统中的迁移转化[J]. 物探与化探, 2007, **31**(1): 77-80.
Li Y G, Dong Y X, Zheng J, *et al*. The transport and transformation of selenium in the soil-paddy plant system affected by geological factors [J]. Geophysical & Geochemical Exploration, 2007, **31**(1): 77-80.

[3] 李日邦, 朱文郁, 王五一, 等. 河北省生态环境中的硒与克山病[J]. 地方病通报, 1992, **7**(2): 85-88.
Li R B, Zhu W Y, Wang W Y, *et al*. The relation of Se contents in the ecological environment to keshan disease in Hebei province [J]. Endemic Diseases Bulletin, 1992, **7**(2): 85-88.

[4] 韩笑, 周越, 吴文良, 等. 富硒土壤硒含量及其与土壤理化性状的关系——以江西丰城为例[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(6): 1177-1183.
Han X, Zhou Y, Wu W L, *et al*. Selenium contents of farmland soils and their relationship with main soil properties in Fengcheng, Jiangxi[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(6): 1177-1183.

[5] 李海蓉, 杨林生, 谭见安, 等. 我国地理环境硒缺乏与健康研究进展[J]. 生物技术进展, 2017, **7**(5): 381-386.
Li H R, Yang L S, Tan J A, *et al*. Progress on selenium deficiency in geographical environment and its health impacts in China[J]. Current Biotechnology, 2017, **7**(5): 381-386.

[6] 袁知洋, 许克元, 黄彬, 等. 恩施富硒土壤区绿色富硒农作物筛选研究[J]. 资源环境与工程, 2018, **32**(4): 569-575.
Yuan Z Y, Xu K Y, Huang B, *et al*. Screening of high quality crops in selenium rich and high cadmium soil area of Enshi[J]. Resources Environment & Engineering, 2018, **32**(4): 569-575.

[7] 邵亚, 王毅伟, 蔡崇法, 等. 西南典型岩溶区土壤硒空间分布预测[J]. 农业工程学报, 2016, **32**(22): 178-183.
Shao Y, Wang Y W, Cai C F, *et al*. Prediction on spatial distribution of soil selenium in typical karst area of southwest China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, **32**(22): 178-183.

[8] 孙朝, 侯青叶, 杨忠芳, 等. 典型土壤环境中硒的迁移转化影响因素研究-以四川省成都经济区为例[J]. 中国地质, 2010, **37**(6): 1760-1768.

Sun Z, Hou Q Y, Yang Z F, *et al*. Factors controlling the transport and transformation of selenium in typical soil environments: a case study of the Chengdu economic zone in Sichuan Province[J]. Geology in China, 2010, **37**(6): 1760-1768.

[9] Sasmaz M, Akgül B, Sasmaz A. Distribution and accumulation of selenium in wild plants growing naturally in the Gumuskoy (Kutahya) mining area, Turkey[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2015, **94**(5): 598-603.

[10] Ryser A L, Strawn D G, Marcus M A, *et al*. Microscopically focused synchrotron X-ray investigation of selenium speciation in soils developing on reclaimed mine lands[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(2): 462-467.

[11] 张世文, 周妍, 罗明, 等. 废弃地复垦土壤重金属空间格局及其与复垦措施的关系[J]. 农业机械学报, 2017, **48**(12): 237-247.
Zhang S W, Zhou Y, Luo M, *et al*. Spatial pattern of heavy metal in reclaimed soil of wasteland and its relationship to reclamation measures[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, **48**(12): 237-247.

[12] 胡青青, 聂超甲, 沈强, 等. 矿业废弃复垦地主导作物重金属健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(3): 534-543.
Hu Q Q, Nie C J, Shen Q, *et al*. Assessment of health risk of heavy metals in major crops in mining abandoned reclamation land[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(3): 534-543.

[13] 陈晞. 富硒蔬菜中重金属拮抗作用和元素形态分析研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
Chen X. Study on heavy metal antagonism and species analysis in selenium-rich vegetables[D]. Ji'nan: Shandong University, 2014.

[14] 卞之卓. 基于神经网络模型与地统计学的土壤硒空间分布预测研究——以南京市溧水区为例[D]. 南京: 南京农业大学, 2017.
Bian Z Z. Prediction of soil selenium spatial distribution based on neural network model combined with geostatistics——a case study of Lishui district, Nanjing[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2017.

[15] DZ/T 0295-2016, 土地质量地球化学评价规范[S].
DZ/T 0295-2016, Determination of land quality geochemical evaluation[S].

[16] 谭见安. 中华人民共和国地方病与环境图集[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 39.
Tan J A. The atlas of endemic diseases and their environments in the people's republic of China[M]. Beijing: Science Press, 1989. 39.

[17] 李家熙, 张光弟, 葛晓立, 等. 人体硒缺乏与过剩的地球化学环境特征及其预测[M]. 北京: 地质出版社, 2000.
Li J X, Zhang G D, Ge X L, *et al*. Prediction and geochemical environmental character of human selenium imbalances[M]. Beijing: Geographic Press, 2000.

[18] 曹容浩. 福建省龙海市表层土壤硒含量及影响因素研究[J]. 岩矿测试, 2017, **36**(3): 282-288.
Cao R H. Study on selenium content of surface soils in Longhai, Fujian and its influencing factors[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, **36**(3): 282-288.

[19] 蔡立梅, 王硕, 温汉辉, 等. 土壤硒富集空间分布特征及影响因素研究[J]. 农业工程学报, 2019, **35**(10): 83-90.
Cai L M, Wang S, Wen H H, *et al*. Enrichment spatial distribution characteristics of soil selenium and its influencing factors[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, **35**(10): 83-90.

[20] 朱建明, 梁小兵, 凌宏文, 等. 环境中硒存在形式的研究现状[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, **22**(1): 75-81.
Zhu J M, Liang X B, Ling H W, *et al*. Advances in studying occurrence modes of selenium in environment[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003, **22**(1): 75-81.

[21] 耿建梅, 王文斌, 温翠萍, 等. 海南稻田土壤硒与重金属的含量、分布及其安全性[J]. 生态学报, 2012, **32**(11): 3477-3486.
Geng J M, Wang W B, Wen C P, *et al*. Concentrations and distributions of selenium and heavy metals in Hainan paddy soil and assessment of ecological security[J]. Acta Ecologica Sinica, 2012, **32**(11): 3477-3486.

[22] 刘爱华, 段克清, 张大明. 硒对农作物影响的探讨[J]. 现代农业科技, 2008, (22): 209-210.
Liu A H, Duan K Q, Zhang D M. Discussion on the effect of selenium on crops[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2008, (22): 209-210.

[23] 李朋成, 朱军桃, 马云栋, 等. 基于偏最小二乘法的近红外光谱分析应用[J]. 测绘地理信息, 2015, **40**(2): 53-56.
Li P C, Zhu J T, Ma Y D, *et al*. Near infrared spectral analysis based on partial least squares[J]. Journal of Geomatics, 2015, **40**(2): 53-56.

[24] Horemans B, Breugelmans P, Saeys W, *et al*. Soil-bacterium compatibility model as a decision-making tool for soil bioremediation[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(3): 1605-1615.

[25] 陈元鹏. 基于遥感数据的工矿复垦区分类与反演方法研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018.
Chen Y P. Classification and inversion methods research in industrial and mining reclamation area based remote sensing data[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2018.

[26] 范荣伟, 王时雄, 王俊霞, 等. 硒、砷及重金属在苏州地区水稻中分布特征及风险评价[J]. 环境监测管理与技术, 2018, **30**(4): 37-41.
Fan R W, Wang S X, Wang J X, *et al*. Distribution characteristics and dietary exposure risk assessment of selenium, arsenic and heavy metals in rice in Suzhou region[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2018, **30**(4): 37-41.

[27] 何江华, 柳勇, 王少毅, 等. 蔬菜对重金属富集能力的研究-以广州蔬菜生产基地为例[J]. 重庆环境科学, 2003, **25**(12): 4-6, 12.
He J H, Liu Y, Wang S Y, *et al*. A study on the enrichment ability of some popular vegetables for heavy metals in Guangzhou vegetable production base[J]. Chongqing Environmental Science, 2003, **25**(12): 4-6, 12.

[28] Shanker K, Mishra S, Srivastava S, *et al*. Study of mercury-selenium (Hg-Se) interactions and their impact on Hg uptake by the radish (*Raphanus sativus*) plant[J]. Food and Chemical Toxicology, 1996, **34**(9): 883-886.

[29] 陈珊珊. 土壤-植物系统中 Se 与重金属 Hg、Cd 相互关系的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2009.
Chen S S. The study of interrelation between Se and Hg、Cd in the system of soil-plant[D]. Guiyang: Guizhou University, 2009.

[30] 铁梅, 刘阳, 李华为, 等. 硒镉处理对萝卜硒镉吸收的影响及其交互作用[J]. 生态学杂志, 2014, **33**(6): 1587-1593.
Tie M, Liu Y, Li H W, *et al*. Uptake of Se and Cd in radish and

their effects on growth[J]. Chinese Journal of Ecology, 2014, **33**(6): 1587-1593.

[31] 胡居吾, 熊华. 天然富硒土壤的性质及硒对重金属的拮抗研究[J]. 生物化工, 2019, **5**(2): 11-16.
Hu J W, Xiong H. Study on properties of natural Se-enrichment soil and the antagonistic effect of Se to heavy metals[J]. Biological Chemical Engineering, 2019, **5**(2): 11-16.

[32] 梁东丽, 彭琴, 崔泽玮, 等. 土壤中硒的形态转化及其对有效性的影响研究进展[J]. 生物技术进展, 2017, **7**(5): 374-380.
Liang D L, Peng Q, Cui Z W, *et al*. Progress on selenium bioavailibility and influential factors in soil[J]. Current Biotechnology, 2017, **7**(5): 374-380.

[33] Winkel L H E, Vriens B, Jones G D, *et al*. Selenium cycling across soil-plant-atmosphere interfaces: a critical review[J]. Nutrients, 2015, **7**(6): 4199-4239.

[34] Jia M M, Zhang Y X, Huang B, *et al*. Source apportionment of selenium and influence factors on its bioavailability in intensively managed greenhouse soil: a case study in the east bank of the Dianchi Lake, China[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **170**: 238-245.

[35] 陈显著, 李就好. 广州市土壤硒含量的分布及其影响因素研究[J]. 福建农业学报, 2016, **31**(4): 401-407.
Chen X Z, Li J H. Concentration, distribution, and influencing factors on soil selenium in Guangzhou[J]. Fujian Journal of Agricultural Sciences, 2016, **31**(4): 401-407.

[36] Cao Z H, Wang X C, Yao D H, *et al*. Selenium geochemistry of paddy soils in Yangtze River Delta[J]. Environment International, 2001, **26**(5-6): 335-339.

[37] 曾庆良, 余涛, 王锐. 土壤硒含量影响因素及富硒土地资源区划研究——以湖北恩施沙地为例[J]. 现代地质, 2018, **32**(1): 105-112.
Zeng Q L, Yu T, Wang R. The influencing factors of selenium in soils and classifying the selenium-rich soil resources in the typical area of Enshi, Hubei[J]. Geoscience, 2018, **32**(1): 105-112.

[38] 王秋营. 富硒红壤中硒与重金属关系及作物对硒的吸收规律研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2016.
Wang Q Y. Study on the relationship of Se and heavy metal and selenium uptake of crop in Se-rich red soil[D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2016.

[39] Favorito J E, Eick M J, Grossl P R, *et al*. Selenium geochemistry in reclaimed phosphate mine soils and its relationship with plant bioavailability[J]. Plant and Soil, 2017, **418**(1-2): 541-555.

[40] 王显炜, 梅晓波, 谢颖, 等. 陕西咸阳某地富硒土地资源的可开发性初探[J]. 矿产勘查, 2018, **9**(9): 1820-1826.
Wang X W, Mei X B, Xie Y, *et al*. Discussion about the exploitation of selenium-rich soil resources somewhere of Xianyang[J]. Mineral Exploration, 2018, **9**(9): 1820-1826.

[41] 杨奎, 李湘凌, 张敬雅, 等. 安徽庐江潜在富硒土壤硒生物有效性及其影响因素[J]. 环境科学研究, 2018, **31**(4): 715-724.
Yang K, Li X L, Zhang J Y, *et al*. Selenium bioavailability and the influential factors in potentially selenium enriched soils in Lujiang county, Anhui Province[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, **31**(4): 715-724.

[42] Thangavel P, Sulthana A S, Subburam V. Interactive effects of selenium and mercury on the restoration potential of leaves of the medicinal plant, *Portulaca oleracea* Linn[J]. Science of the Total Environment, 1999, **243-244**: 1-8.

[43] 陈成. 硒对砷胁迫水稻生长及砷、硒积累的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.
Chen C. The influence of selenium on rice growth and the accumulation of arsenic and selenium under arsenic stress[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016.

[44] Tu S, Ma L Q. Interactive effects of pH, arsenic and phosphorus on uptake of As and P and growth of the arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. under hydroponic conditions[J]. Environmental and Experimental Botany, 2003, **50**(3): 243-251.

[45] 刘锦嫦, 熊双莲, 马烁, 等. 硒砷交互作用对水稻幼苗生理特性及砷硒累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(3): 423-430.
Liu J C, Xiong S L, Ma S, *et al*. Interactive effects of selenite and arsenite on physiological characteristics and accumulation of arsenic and selenium in rice seedlings[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(3): 423-430.

[46] Zhang H, Feng X B, Zhu J M, *et al*. Selenium in soil inhibits mercury uptake and translocation in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(18): 10040-10046.

[47] 管远清. 不同水分条件下硒影响旱稻砷吸收的效应与机理[D]. 北京: 中国农业科学院, 2018.
Guan Y Q. Effects and mechanism of selenium on arsenic uptake in upland rice under different water conditions[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2018.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 41 No. 4

Apr. 15, 2020

CONTENTS

$PM_{2.5}$ Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning ····· LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, *et al.* (1513)

Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities ····· LI Rui, LI Qing, XU Jian, *et al.* (1520)

Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models ····· HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, *et al.* (1535)

Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in $PM_{2.5}$ in Beijing and Six Surrounding Cities ····· ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, *et al.* (1544)

Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period ····· LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, *et al.* (1550)

Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu ····· WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, *et al.* (1561)

Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer ····· YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Yu-fen, *et al.* (1573)

Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry ····· WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, *et al.* (1582)

Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants ····· DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, *et al.* (1589)

Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China ····· ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, *et al.* (1594)

Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea ····· YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, *et al.* (1607)

Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Rears ····· FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, *et al.* (1619)

Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province ····· MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, *et al.* (1629)

Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir ····· MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, *et al.* (1636)

Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province ····· ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, *et al.* (1648)

Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland ····· WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, *et al.* (1657)

Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir ····· ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, *et al.* (1666)

Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake ····· ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, *et al.* (1676)

Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone ····· LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)

Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar ····· DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, *et al.* (1692)

Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments ····· YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, *et al.* (1700)

Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing ····· CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, *et al.* (1709)

3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment ····· HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, *et al.* (1716)

Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO_2 Ceramic Ring Particle Electrode ····· SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, *et al.* (1725)

Degradation of AO7 with Magnetic Fe_3O_4-CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System ····· XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, *et al.* (1734)

Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism ····· SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, *et al.* (1743)

Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation ····· ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, *et al.* (1752)

Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue ····· CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, *et al.* (1761)

Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(Ⅱ) ····· BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, *et al.* (1770)

Construction and Denitrification Performance of A^2/O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System ····· LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, *et al.* (1779)

Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants ····· YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, *et al.* (1787)

Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor ····· WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, *et al.* (1794)

Realization Process of Nitritation and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment ····· ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, *et al.* (1801)

Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs ····· CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, *et al.* (1808)

Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO_2) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge ····· YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, *et al.* (1816)

Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities ····· LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, *et al.* (1825)

Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests ····· HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, *et al.* (1838)

Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China ····· YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, *et al.* (1847)

Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi ····· CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, *et al.* (1855)

Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing ····· WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, *et al.* (1864)

Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar ····· LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, *et al.* (1871)

Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer ····· XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, *et al.* (1880)

Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil ····· DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)

Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals ····· YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, *et al.* (1904)

Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland ····· YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)

Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field ····· ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, *et al.* (1921)

Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw ····· XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, *et al.* (1930)

Effect and Approach of *Enteromorpha prolifera* Biochar to Improve Coastal Saline Soil ····· WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, *et al.* (1941)

Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert ····· MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, *et al.* (1950)

Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation ····· LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, *et al.* (1960)

Consumption Capacity of N_2O in Paddy Soil and the Response Mechanism of *nosZ-I*-containing Communities ····· GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, *et al.* (1968)

Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei ····· CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)

Relationship Between Urban Industrialization and $PM_{2.5}$ Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC ····· LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, *et al.* (1987)