

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.11
第41卷 第11期

目次

中国工业源挥发性有机物排放清单 梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 叶代启, 陈来国(4767)

中国水泥排放清单及分布特征 汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 郭静, 王鹏, 翟文慧, 崔维庚, 汪寿阳, 李时蓓, 董广霞(4776)

环境空气 PM_{2.5} 化学组分监测数据审核指标的建立:以长三角地区为例 张哲, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 郭会琴, 王红丽, 楼晟荣, 陶士康, 陈长虹(4786)

南京江北新区大气颗粒物化学组分的粒径分布特征 张毓秀, 于兴娜, 刘偲嘉, 安俊琳, 张程(4803)

郑州市 PM_{2.5} 化学组分的季节变化特征及来源解析 张剑飞, 姜楠, 段时光, 孙有昌, 郝祺, 张瑞芹(4813)

山西大学城 PM_{2.5} 中元素特征、来源及健康风险评估 李雪梅, 牟玲, 田妹, 郑利荣, 李杨勇(4825)

2000~2019年中国 PM_{2.5} 时空演化特征 夏晓圣, 汪军红, 宋伟东, 程先富(4832)

北京地区偏南风 and 偏东风条件下污染特征差异 尹晓梅, 乔林, 朱晓婉, 郭恒, 刘湘雪, 熊亚军(4844)

基于天气背景天津大气污染输送特征分析 蔡子颖, 杨旭, 韩素芹, 姚青, 刘敬乐(4855)

基于天气分型的上甸子大气本底站臭氧污染气象条件 吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 朱晓婉, 董璠(4864)

基于环境空气中 VOCs 在线监测数据精准识别化工园区 VOCs 排放源 孙佳宁, 谢绍东(4874)

芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析 高亢, 章慧, 刘梦迪, 赵晓宇, 吴婷, 贾其娜(4885)

密云水库上游白河地表水质对不同空间尺度景观格局特征的响应 张微微, 李晓娜, 王超, 赵春桥, 史瑞双(4895)

北京密云水库流域水体夏季 DOC 和 DIC 质量浓度及同位素组成初探 陈吉吉, 郭婧, 徐苏士, 陶蕾, 荆红卫(4905)

2009~2018年太湖湖泛强度变化及其影响因素 辛华荣, 朱广伟, 王雷松, 李骏, 陆隽(4914)

雷州半岛岭北地区地下水水文地球化学特征 张宏鑫, 吴亚, 罗炜宇, 陈雯, 刘怀庆(4924)

基于多环境介质氮素和同位素的滦平盆地地下水硝酸盐来源示踪 孙厚云, 卫晓锋, 贾凤超, 李多杰, 李健, 李霞, 殷志强(4936)

会仙岩溶湿地水体金属元素分布与健康风险评价 李军, 邹胜章, 梁永平, 林永生, 周长松, 赵一(4948)

太白山自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征 张文浩, 赵铎霖, 王晓毓, 郝强州, 李喜梅, 高鹏程(4958)

强降雨对平原河网区入湖河道氮、磷影响 连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海(4970)

长江流域淡水生态系统内分泌干扰物、药物和个人护理品的风险排序 苏超, 崔严(4981)

嘉兴市城市河网区多环芳烃污染源解析及生态风险评价 杨延梅, 赵航晨, 孟睿, 何连生, 赵昊, 杜士林, 丁婷婷(4989)

污水处理厂对漓江桂林市城区河段淡水生物中微塑料累积的影响 谢元沅, 张清科, 张漓杉, 钟山, 刘俊勇, 侯晓映, 王华, 冯静培, 梁祖鸿, 陈舞阳(4999)

村镇生活污水处理设施抗生素浓度分布规律 卢亚楠, 郭雅妮, 王坤, 陆伟东, 王拓, 柴玉峰, 柳蒙蒙, 钟慧, 陈梅雪, 魏源送(5008)

冬季小流域水体微生物多样性及影响因素 朱金山, 秦海兰, 孙启耀, 王宝珍, 高润霞, 郭锐利, 李武斌(5016)

水库热分层期沉积物中有机物特性及对好氧反硝化细菌脱氮的影响 王彤, 文刚, 黄廷林, 司凡, 王晨旭, 路林超, 林薇(5027)

长三角地区 MBBR 泥膜复合污水厂低温季节微生物多样性分析 韩文杰, 吴迪, 周家中, 何强, 阚渝姣(5037)

类群划分方法对南亚热带水库夏季浮游植物群落与环境响应关系的影响 郭芳, 顾继光, 赵剑, 余华章, 肖利娟(5050)

基于决策树的城市黑臭水体遥感分级 李玲玲, 李云梅, 吕恒, 徐杰, 杨子谦, 毕顺, 许佳峰(5060)

纳米零价铁强化微生物电催化-厌氧膜生物组合反应器抗膜污染能力及其调控机制 潘阳, 牛承鑫, 支忠祥, 王建辉, 陆雪琴, 戴金山, 甄广印, 孙彤彤, 康娜英(5073)

温度和基质浓度对厌氧氨氧化工艺中 N₂O 释放的影响 王丝可, 于恒, 左剑恶(5082)

以污泥发酵液与尾水混合液为补碳源的 A²/O 污染物去除特性 荣懿, 邵劲博, 于优城, 石恒, 金鹏康(5089)

不同曝气比对连续流亚硝化颗粒污泥运行的影响 张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清(5097)

中温厌氧消化与高温厌氧消化对污泥重金属风险及稳定性的影响 田中科, 王芬, 闫钊(5106)

基于 PMF 模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价 韩琳, 徐夕博(5114)

再开发利用工业场地土壤重金属含量分布及生态风险 沈城, 刘馥雯, 吴健, 黄沈发, 王敏, 黄波涛(5125)

有机改性蒙脱土对苯的吸附机制和影响因子 侯静雯, 施维林, 高娟(5133)

硫酸亚铁和硝酸铁施用对根际土壤-水稻系统中镉迁移的影响 李义纯, 陈勇, 唐明灯, 李林峰, 林晓扬, 王艳红, 许迪豪, 艾绍英(5143)

叶用油菜和孔雀草间作对植物生长和镉累积的影响 闫秀秀, 徐应明, 王林, 陶雪莹, 孙约兵, 梁学峰(5151)

重金属固定细菌调控土壤铁氧化物阻控小麦 Cd 吸收效应 王晓宇, 韩辉(5160)

油-稻轮作模式下修复材料对土壤铜修复的持续性影响 赵颖颖, 李虹川, 胡宏祥, 薛中俊, 刘娜, 吴孟君(5168)

氮肥使用对北方夏玉米季氨挥发的影响 张薇, 倪邦, 许秀春, 杨轩, 孟凡乔(5176)

生物炭影响下土壤呼吸温度敏感性及其细菌群落结构的变化 曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 黄洋(5185)

铜尾矿白羊草重金属含量对叶际和根际真菌群落的影响 贾彤, 郭婷艳, 王瑞宏, 柴宝峰(5193)

典型水环境微生物源异味物研究进展 张海涵, 苗雨甜, 黄廷林, 刘凯文, 刘祥, 黄鑫, 杨尚业, 司凡, 李程遥(5201)

广告:国家微生物科学数据中心 (前插)

《环境科学》征订启事(4785) 《环境科学》征稿简则(4947) 信息(5015, 5124, 5132)

硫酸亚铁和硝酸铁施用对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响

李义纯^{1,2,3}, 陈勇^{1,2,3}, 唐明灯^{1,2,3}, 李林峰^{1,2,3}, 林晓扬¹, 王艳红^{1,2,3}, 许迪豪^{1,2,3}, 艾绍英^{1,2,3*}

(1. 广东省农业科学院农业资源与环境研究所, 广州 510640; 2. 农业部南方植物营养与肥料重点实验室, 广州 510640; 3. 广东省养分资源循环利用与耕地保育重点实验室, 广州 510640)

摘要: 我国稻田镉(Cd)污染治理刻不容缓。氮(N)、硫(S)和铁(Fe)的生物地球化学循环,以及Fe-N和Fe-S循环耦合体系,都与土壤-水稻系统中Cd运移密切相关。以N、S和Fe对水稻生长的营养供给为切入点,研发抑制稻米Cd累积的营养型阻控技术及产品,势必能为稻田Cd污染治理提供新的解决途径。本文在前期研究成果的基础上开展根际袋-盆栽试验,分析硫酸亚铁(FeSO_4)和硝酸铁 $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ 处理条件下根际土壤中Cd活性变化与水稻体内Cd转运规律,探索糙米Cd累积的影响因素及制约机制。结果表明, FeSO_4 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理都显著减小了根际土壤中有效态Cd($\text{NH}_4\text{Ac-Cd}$)含量,且前者减小的幅度(55.6%)小于后者(76.0%); FeSO_4 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理都明显改变了水稻体内Cd分布特征,但前者增大了糙米Cd含量($0.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),而后者却减小了糙米Cd含量($0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)。根表铁膜对Cd的吸附或与Cd共沉淀、水稻根、茎和叶对Cd的累积量增大以及根、茎和结点对Cd的转运能力增强,是导致 FeSO_4 处理中糙米Cd含量增大的重要原因; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理中糙米Cd含量减小,则可归结为无定形铁矿物对Cd的吸附或与Cd共沉淀、铁硫化物与Cd共沉淀、茎和结点对Cd的累积量减小以及根、叶和结点对Cd的转运能力减弱。本研究成果将为后期营养型阻控产品及施用技术研发提供科学依据,并为我国稻田Cd污染治理提供重要参考。

关键词: 营养元素; Cd活性; Cd转运; 根际土壤-水稻系统; 糙米

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)11-5143-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.202004166

Effects of Ferrous Sulfate and Ferric Nitrate on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System

LI Yi-chun^{1,2,3}, CHEN Yong^{1,2,3}, TANG Ming-deng^{1,2,3}, LI Lin-feng^{1,2,3}, LIN Xiao-yang¹, WANG Yan-hong^{1,2,3}, XU Di-hao^{1,2,3}, AI Shao-ying^{1,2,3*}

(1. Institute of Agricultural Resources and Environment, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory of Plant Nutrition and Fertilizer in South Region, Ministry of Agriculture, Guangzhou 510640, China; 3. Guangdong Key Laboratory of Nutrient Cycling and Farmland Conservation, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Cadmium (Cd) contamination in the agricultural soils of China is a serious and growing environmental problem that urgently needs to be controlled and completely remediated. The biogeochemical cycles of nitrogen (N), sulfur (S), and iron (Fe), and the coupled cycles of Fe-N and Fe-S have been reported to control Cd transportation in the soil-rice system. Exploring practical remediation strategies for Cd from the perspective of the application of nutrients such as N, S, and Fe for rice growth is expected to obtain farm-specific and state-of-the-art technologies and products to reduce the accumulation of Cd in rice grains. Using our earlier study as a basis, the rhizosphere bag-pot experiment with ferrous sulfate (FeSO_4) and ferric nitrate $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ treatments was conducted to investigate Cd bioavailability in rhizosphere soil and Cd translocation in rice plants, and to highlight some possible factors and mechanisms controlling Cd accumulation in rice grains. The results showed that both FeSO_4 and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ treatments reduced the bioavailable Cd ($\text{NH}_4\text{Ac-Cd}$) content in rhizosphere soil, with the decreasing extent being significantly lower in the former (55.6%) than in the latter (76.0%). Both FeSO_4 and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ treatments changed the distribution characteristics of Cd in rice tissues, and the FeSO_4 treatment increased the Cd content in brown rice ($0.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), but the $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ treatment decreased the Cd content in brown rice ($0.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Adsorption or co-precipitation of Cd by iron plaque, increased accumulations of Cd in root, stem, and leaf, and enhanced translocations of Cd from root, stem, and nodule to brown rice occurred with the increased Cd content in brown rice of the FeSO_4 treatment. However, the decreased Cd content in brown rice with the $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ treatment was ascribed to adsorption or co-precipitation of Cd by poorly crystalline Fe oxides and solid Fe sulfides, decreased accumulations of Cd in stem and nodule, and weakened translocations of Cd from root, leaf, and nodule to brown rice. These findings provide a scientific basis for the exploration and application of nutritive soil amendment, and will have significance in regards to the remediation of Cd-contaminated agricultural soils in China.

Key words: nutrient elements; Cd bioavailability; Cd translocation; rhizosphere soil-rice system; brown rice

收稿日期: 2020-04-20; 修订日期: 2020-05-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(41403104); 广东省自然科学基金项目(2014A030313768); 广东省重点领域研发计划项目(2019B020218002); 广东省农业科技创新及推广项目(2019KJ118)

作者简介: 李义纯(1979~),男,博士研究生,副研究员,主要研究方向为农田土壤重金属污染与控制, E-mail: yichunli@gdaas.cn

* 通信作者, E-mail: aishaoying@gdaas.cn

过去 30 年的工业化和环保措施不到位导致我国南方地区稻田土壤镉(Cd)污染较为严重^[1,2]。根据 2014 年全国土壤污染状况调查显示,在所有被调查的重金属(Cd、Hg、As、Cu、Pb、Cr、Zn 和 Ni)中,Cd 的耕地点位超标率最大,达到 7%^[3]。土壤 Cd 污染常常会导致稻米 Cd 累积。摄入含 Cd 稻米会影响人体健康。有研究表明,Cd 在人体内滞留的半衰期长达 10~33 a,人体内的 Cd 累积量会随着年龄的增长而增加^[4];并且,人群长期暴露于 Cd 污染环境中,肾、肺、膀胱和乳腺等多个器官都会受到不同程度的损伤^[5]。因此,我国稻田 Cd 污染治理刻不容缓。

氮(N)是水稻生长必不可少的大量营养元素;铵态氮(NH_4^+)和硝态氮(NO_3^-)是被水稻吸收和利用的主要无机 N 源^[6,7];同时,N 也是烟草胺(nicotianamine)、谷胱甘肽(glutathione, GSH)和植物络合素(phytochelatins, PCs)等一类与植物体内 Cd 转运密切相关的化合物中的重要组成元素^[8]。研究表明, NO_3^- 不仅会刺激水稻根系分泌有机酸以提高根际土壤溶液中 Cd 的含量^[8],而且还可能促进水稻体内 OsIRT1 表达和增大水稻根系伸长区 Cd^{2+} 输入量以提高糙米中 Cd 累积量^[9]。并且, NH_4^+ 一方面会减少土壤固相表面对 Cd^{2+} 的吸附量以增大 Cd 活性^[8],另一方面则可能降低水稻根毛区 Cd^{2+} 输入量、抑制 OsIRT1、OsNRAPM5 和 OsHMA2 表达^[10]、提高超氧化物歧化酶(SOD)活性,以及促进谷胱甘肽-抗坏血酸循环(GSH-AsA cycle)^[11],从而抑制水稻地上部吸收 Cd。其次,硫(S)也是植物生长必需的营养元素,在植物需求量上仅次于 N、磷(P)和钾(K)^[12],对植物光合作用、呼吸以及碳水化合物代谢过程起重要作用^[13]。硫化镉(CdS)形成^[14]、硫酸根(SO_4^{2-})参与还原反应消耗 H^+ 以提高土壤 pH^[15],以及石膏或单质硫施用增大 Cd 的铁锰氧化物结合态和残渣态含量^[16],都会降低土壤 Cd 活性。此外,S 肥会通过促进 PCs 与 GSH 合成^[15]和阻碍 Cd 从水稻根部向地上部转运^[17]来减少糙米 Cd 累积。第三,铁(Fe)既是水稻生长必需的营养元素^[18,19],也是稻田土壤中最重要氧化还原活性元素^[20,21]。Fe 氧化还原过程不仅可以释放原先吸附于铁矿物表面的 Cd 以增强其活性,而且还可以通过改变自身无定形或晶形结构、提高土壤固相表面负电荷数量,以及与溶液中的 Cd^{2+} 或离子团发生共沉淀以降低 Cd 的活性^[22]。根表铁膜对 Cd 的吸附或共沉淀^[23~25],会影响水稻根系对 Cd 的吸收;在缺 Fe 条件下,OsNRAMP1 表达会增大水稻根系对 Cd 的吸收^[26]。

更为重要的是,N 和 S 的生物地球化学循环都与 Fe 的氧化还原过程存在耦合关系^[27,28]。并且,这

两种耦合关系分别与土壤-水稻系统中 Cd 运移密切相关。首先, NO_3^- 依赖的厌氧铁氧化过程[microbial NO_3^- -dependent Fe(II) oxidation, NDFO]所生成的新的铁矿物对 Cd^{2+} 专性吸附和与 Cd^{2+} 共沉淀,会降低土壤中有效态 Cd 含量; NH_4^+ 氧化与 Fe(III)还原发生的耦合过程[anaerobic NH_4^+ oxidation coupled to Fe(III) reduction, Feammox]会提高土壤 pH 而减小 Cd 在土壤固相表面吸附量,进而增大土壤 Cd 活性^[28]。 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 会激发 NDFO 过程而增大根际土壤中无定形铁矿物含量,其对 Cd 的吸附或共沉淀会降低土壤中 Cd 的迁移能力^[29]。其次,铁硫化物与 Cd 共沉淀,会降低土壤 Cd 活性^[14];并且,作为我国农业施用的主要含硫微肥^[12], FeSO_4 在水稻分蘖期追施,会增大水稻根表铁膜对 Cd 的吸附量而减少糙米 Cd 累积量^[30]。那么,以 N、S 和 Fe 对水稻生长的营养供给为切入点,研发抑制稻米 Cd 累积的营养型阻控技术及产品,势必能为我国稻田 Cd 污染治理提供新的解决途径。

在以往的研究中,作者以自主研发的改良剂为对象,通过野外田间试验研究发现,改良剂对 Cd 在根际土壤-水稻系统中的运移过程表现出明显的阻控效应;然而,这种阻控效应尽管减少了 Cd 在糙米中的分布比例,但仍然没有显著降低糙米 Cd 含量以达到食品安全国家标准($\text{Cd} \leq 0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[31]。为此,本文在前期研究成果的基础上开展根际袋-盆栽试验,分析在改良剂施用前提下, FeSO_4 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 添加对根际土壤中 Cd 活性变化与水稻体内 Cd 转运规律的影响,探索糙米 Cd 累积的影响因素及制约机制,以期营养型阻控产品及施用技术研发提供科学依据,并为我国稻田 Cd 污染治理提供重要参考。

1 材料与方法

1.1 供试土壤与水稻

供试土壤:于 2019 年 7 月,在广东省兴宁市周边水稻田(24°18'N, 115°45'E)采集水稻土,自然风干、研磨、过 2 cm 尼龙筛后备用。土壤的理化性质为:pH6.0;有机质 $37.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$;阳离子交换量(CEC) $6.8 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$;质地:黏粒($< 0.002 \text{ mm}$)8.0%、粉粒(0.05~0.002 mm)32.4%、砂粒(2~0.05 mm)59.6%;碱解氮 $179.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;有效磷 $51.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;速效钾 $155.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。土壤中总 Cd 的含量为 $1.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,是《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)中 Cd 风险筛选值(水田, $5.5 < \text{pH} \leq 6.5$, $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)的 3.5 倍。根据文献[32]的分级方法,可以判定本研究的供试土壤存在中度 Cd 污染。

供试水稻: 马坝油黏, 为我国南方大规模种植的常规稻水稻品种。

1.2 根际袋-盆栽试验设计

于 2019 年 7~11 月在温室开展根际袋-盆栽试验。先将供试土壤与改良剂(主要成分为硅酸钙、熟石灰、硫酸钾和无水硫酸镁)^[31]按照质量比 1 000:1 均匀混合, 然后装盆。在每个试验盆(PVC 管材质, 高 25 cm, 直径 15 cm)的中央放置一个根际袋(尼龙网材质, 孔径 20 μm , 高 15 cm, 直径 8 cm), 根际袋内、外分别装 1.0 kg 和 3.0 kg 土壤与改良剂的混合物。待装盆完毕, 再将每个试验盆淹水(淹水层厚度 2~3 cm)、静置一周, 随后再依次进行秧苗移栽和试验处理设置。在每个试验盆的根际袋表层土壤中, 移栽 2 颗呈三叶一心且大小相近的水稻秧苗。本试验设置 3 种处理, 即: ①不施用 FeSO_4 或 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (对照, CK); ②施用 FeSO_4 (+ FeSO_4); ③施用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ [+ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$]。每种处理再设置 3 次重复。其中, FeSO_4 以七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 固体粉末形式添加, 根据我国每年水稻化肥中 S 素输入量 ($31.2 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$) 换算确定用量为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{盆}^{-1}$ ^[12]; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 以九水合硝酸铁 [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 固体粉末形式添加, 根据我国每年水稻化肥中 N 素输入量 ($200 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$) 换算确定用量为 $3.4 \text{ g} \cdot \text{盆}^{-1}$ ^[33]。分别于水稻秧苗移栽后的第 7 d 和第 20 d, 对每个试验盆追施 0.7 g 水稻复合肥(广州新农科肥业科技有限公司生产, $\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O} \geq 31\%$)。从秧苗移栽到水稻收割, 各试验盆的淹水层厚度一直保持 2~3 cm。

1.3 样品采集与测定方法

采用文献[34]介绍的方法测定土壤的理化性质和总 Cd。采用国家土壤成分分析标准物质 GBW07XXX (GSS-31) (地球物理地球化学勘察研究所 IGGE 生产) 对整个消解和分析测定过程进行质量控制, 标样中总 Cd 的回收率为 99.6%。

在水稻成熟期进行根际土壤和水稻植株样品的采集。

根际土壤: 将样品在 1 h 内带回实验室、转至 -80°C 超低温冷藏箱 (ULT1386-3-V) 中保存 24 h 后, 再在 -50°C 条件下进行真空冷冻干燥处理。然后, 依次采用乙酸铵浸提法和石墨炉原子吸收光谱仪 (PE AA600) 浸提和测定有效态 Cd 含量 (用 $\text{NH}_4\text{Ac}-\text{Cd}$ 表示, 下同)^[31], 依次采用盐酸浸提法和比色法浸提和测定可浸提态 Fe(II) 含量 [用 $\text{HCl}-\text{Fe}(\text{II})$ 表示, 下同]^[33], 依次采用草酸铵浸提法和原子吸收光谱仪 (PE AA800) 浸提和测定无定形 Fe 含量^[34]。

水稻植株样品: 将鲜样分离出根、茎、叶、结节、

壳和糙米。对于根样, 先称鲜重, 然后将其分成两部分, 一部分经杀青、烘干处理后测定含水量^[34], 另一部分先依次采用 DCB (dithionite-citrate-bicarbonate) 法和原子吸收光谱仪 (PE AA800) 浸提和测定根表铁膜中 Fe、Cd 的含量 (分别用 DCB-Fe 和 DCB-Cd 表示, 下同)^[35], 然后再将其烘干、粉碎和消解, 采用石墨炉原子吸收光谱仪 (PE AA600) 测定消解液中 Cd 的含量^[36]。对于茎、叶、结节和壳, 先按照与根样相同的方法测定含水量, 然后再将一定质量的烘干样粉碎、消解后, 利用石墨炉原子吸收光谱仪 (PE AA600) 测定消解液中 Cd 的含量^[36]。将糙米依次进行粉碎、消解后, 再利用石墨炉原子吸收光谱仪 (PE AA600) 测定消解液中 Cd 的含量^[36]。采用国家成分分析标准物质 GBW10048 (GSB-26) (地球物理地球化学勘察研究所 IGGE 生产) 对整个消解过程和分析测定过程进行质量控制, 标样中总 Cd 的回收率为 97.8%。

1.4 数据处理

水稻某一组织器官的干重 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为单位质量的水稻植株干样中该组织器官的质量; 水稻某一组织器官中 Cd 含量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为单位质量的该组织器官干样中 Cd 的质量; 水稻某一组织器官中 Cd 累积量 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 为单位质量的水稻植株干样中该组织器官内 Cd 的质量, 也即是该组织器官中 Cd 含量与该组织器官干重的乘积; 水稻某一组织器官对 Cd 的转运系数为糙米中 Cd 含量与该组织器官中 Cd 含量的比值。此外, 采用 SPSS17.0 进行单因素方差分析 (One-way ANOVA) 和 T 检验 (Paired-Samples T test), 显著性检验采用 Duncan 法; 采用 OriginPro 8.1 对数据作图; 采用 Excel 2010 进行表格制作。

2 结果与分析

2.1 根际土壤中有效态 Cd 和根表铁膜中 Cd 的含量

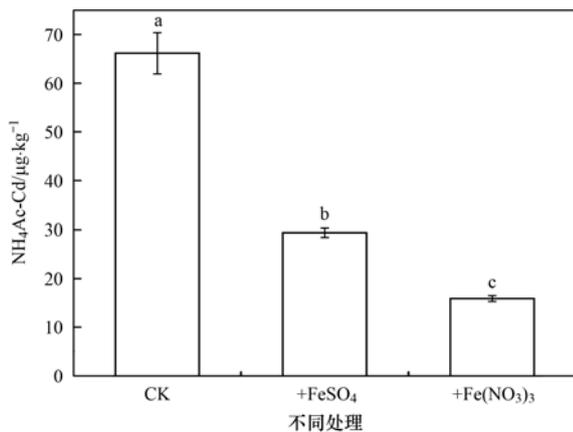
FeSO_4 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理都显著减小根际土壤中有效态 Cd 含量。与 CK 相比, FeSO_4 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理中 $\text{NH}_4\text{Ac}-\text{Cd}$ 含量较 CK 相比分别减少 55.6% 和 76.0% (图 1)。 FeSO_4 处理导致 DCB-Cd 含量增大 36.9%, 但 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理使得 DCB-Cd 含量减小 56.5% (图 2)。

2.2 根际土壤中 Fe(II) 和根表铁膜中 Fe 的含量

在 FeSO_4 处理中, $\text{HCl}-\text{Fe}(\text{II})$ 含量较 CK 减小 14.9% (图 3), 而 DCB-Fe 含量较 CK 增大 44.2% (图 4)。在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理中, $\text{HCl}-\text{Fe}(\text{II})$ 含量较 CK 增大 32.2% (图 3), 但 DCB-Fe 含量与 CK 相比无显著差异 (图 4)。

2.3 根际土壤中无定形 Fe 的含量

FeSO_4 处理没有显著影响根际土壤中无定形 Fe



不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$), 下同
图 1 根际土壤中 NH₄Ac-Cd 含量

Fig. 1 Contents of NH₄Ac-Cd in rhizosphere soils at different treatments

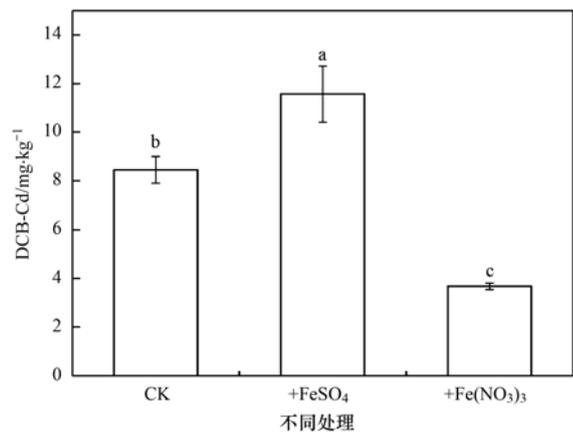


图 2 根表铁膜中 DCB-Cd 含量

Fig. 2 Contents of Cd in Fe plaques at different treatments

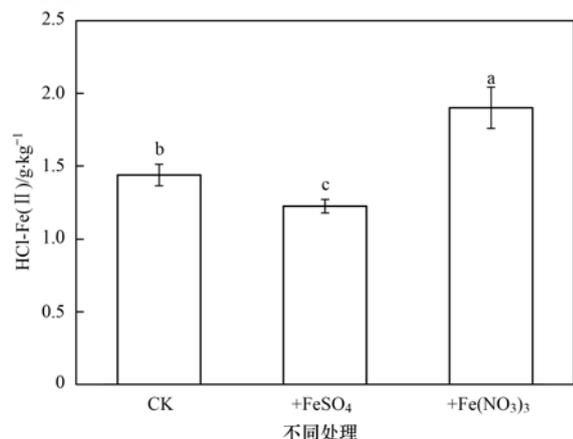


图 3 根际土壤中 HCl-Fe(II) 含量

Fig. 3 Contents of HCl-Fe(II) in rhizosphere soils at different treatments

含量(图 5). 相比而言, Fe(NO₃)₃ 处理中无定形 Fe 含量较 CK 增大 13.4% (图 5).

2.4 水稻组织器官的干重

在 CK 中, 水稻组织器官的干重呈现为: 糙米 > 茎 > 叶 > 壳 > 根 > 结节(表 1). 当 FeSO₄ 处理后, 水

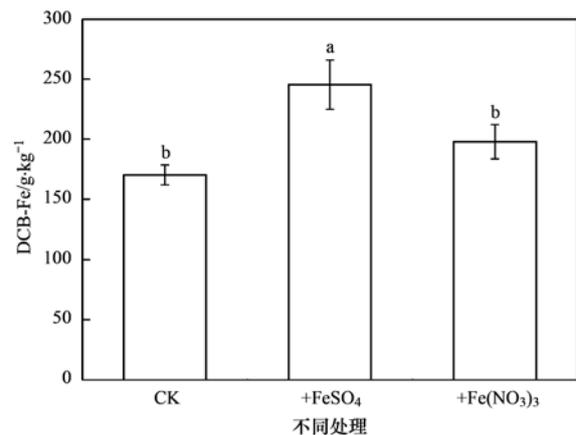


图 4 根表铁膜中 DCB-Fe 含量

Fig. 4 Contents of Fe in Fe plaques at different treatments

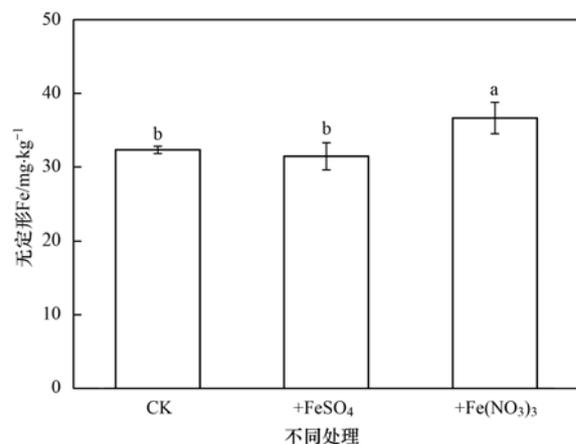


图 5 根际土壤中无定形 Fe 含量

Fig. 5 Contents of poorly crystalline Fe oxides in rhizosphere soils at different treatments

稻组织器官的干重则呈现为: 糙米 > 茎 > 叶 > 根 > 壳 > 结节; Fe(NO₃)₃ 处理没有显著影响水稻组织器官的干重所呈现的特征(表 1). 此外, 如表 1 所示, 在 FeSO₄ 处理中, 根和茎的干重较 CK 显著增大, 而叶、结节、壳和糙米的干重较 CK 显著减小; 在 Fe(NO₃)₃ 处理中, 根和壳的干重较 CK 显著增大, 而叶和结节的干重较 CK 显著减小, 且没有显著影响茎和糙米的干重.

2.5 水稻组织器官中 Cd 的含量及累积量

FeSO₄ 处理较 CK 提高了糙米 Cd 含量 (0.6 mg·kg⁻¹), 其幅度为 128.6%; 相反, Fe(NO₃)₃ 处理较 CK 降低了糙米 Cd 含量 (0.1 mg·kg⁻¹), 其幅度为 59.3% [图 6(a)]. 并且, CK (0.3 mg·kg⁻¹) 和 FeSO₄ 处理的糙米中 Cd 含量显著超过《食品安全国家标准食品中污染物限量》(GB 2762-2017) 中 Cd 的限量值 (0.2 mg·kg⁻¹) ($P < 0.05$). 此外, 与 CK 相比, FeSO₄ 处理的根、茎、叶、结节和壳中 Cd 含量分别增大 38.2%、77.0%、249.0%、74.7% 和 69.2%; Fe(NO₃)₃ 处理的叶中 Cd 含量增大 30.2%, 而茎、结

表 1 水稻组织器官的干重¹⁾/g·kg⁻¹

Table 1 Dry weight of rice tissues by different treatments/g·kg⁻¹

处理	根	茎	叶	结节	壳	糙米
CK	55.0 ± 0.4cE	198.7 ± 7.1bB	152.1 ± 4.8aC	18.7 ± 0.5aF	80.7 ± 1.3bD	494.9 ± 11.2aA
+FeSO ₄	106.5 ± 10.9aD	213.9 ± 4.2aB	137.6 ± 3.8bC	11.5 ± 0.2bF	71.1 ± 2.2cE	459.4 ± 13.8bA
+Fe(NO ₃) ₃	81.6 ± 8.6bE	211.0 ± 9.5abB	133.2 ± 3.6bC	6.0 ± 0.3cF	84.5 ± 1.1aD	483.7 ± 12.7abA

1) 不同小写字母表示不同处理相同组织器官间差异显著($P < 0.05$), 不同大写字母表示相同处理不同组织器官间差异显著($P < 0.05$), 下同

节和壳中 Cd 含量分别减小 62.0%、49.2% 和 54.4% [图 6(a)]. Fe(NO₃)₃ 处理对根系 Cd 含量影响不大[图 6(a)].

由图 6(b)可知, 在 FeSO₄ 处理中, Cd 在根、茎、叶、壳和糙米中的累积量分别增大 165.3%、74.8%、203.6%、49.3% 和 112.0%; 在 Fe(NO₃)₃ 处理中, Cd 根中的累积量增大 70.4%, 但 Cd 在茎、结节、壳和糙米中的累积量却分别减小 61.2%、85.2%、50.0% 和 58.0%. FeSO₄ 处理没有显著影响 Cd 在结节中的累积量, 而 Fe(NO₃)₃ 处理没有显著影响 Cd 在叶中的累积量.

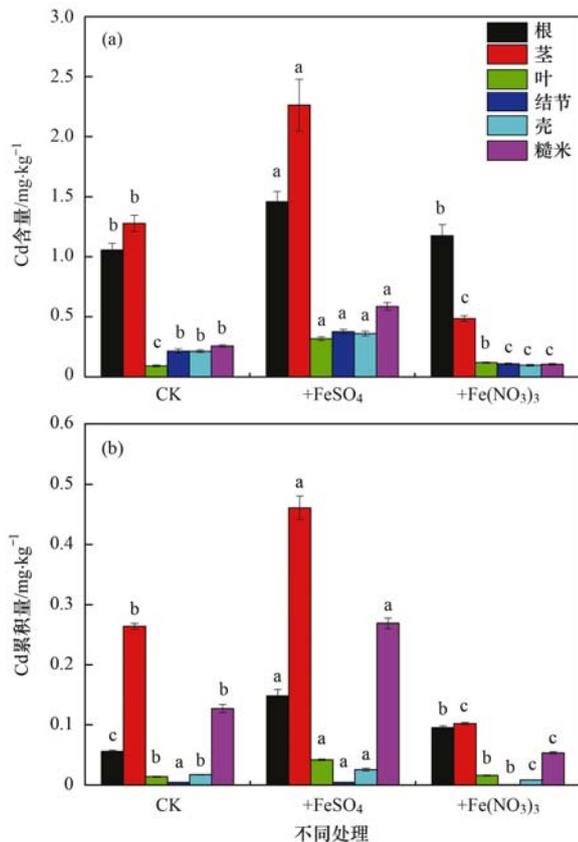


图 6 水稻组织器官中 Cd 的含量及累积量

Fig. 6 Cd contents and accumulations in rice tissues by different treatments

2.6 水稻体内 Cd 的分布特征

FeSO₄ 和 Fe(NO₃)₃ 处理都显著改变了水稻体内 Cd 的分布特征. 如图 7 所示, CK 的水稻体内 Cd 分布特征表现为茎 > 糙米 > 根 > 叶、壳 > 结节 ($P < 0.05$); 然而, FeSO₄ 和 Fe(NO₃)₃ 处理后, 水稻体内 Cd 的分布特征分别表现为: 茎 > 糙米 > 根 > 叶 > 壳 > 结节和茎 > 根 > 糙米 > 叶 > 壳 > 结节 ($P < 0.05$). 由图 7 还可以发现, FeSO₄ 和 Fe(NO₃)₃ 处理都增大了 Cd 在根和叶中的分布比例 ($P < 0.05$), 但减小了 Cd 在茎、结节和壳中的分布比例 ($P < 0.05$). 重要的是, FeSO₄ 处理导致糙米中 Cd 的分布比例较 CK 显著增大 7.6% ($P < 0.05$), 而 Fe(NO₃)₃ 处理却使得糙米中 Cd 的分布比例较 CK 显著减小 26.5% ($P < 0.05$, 图 7).

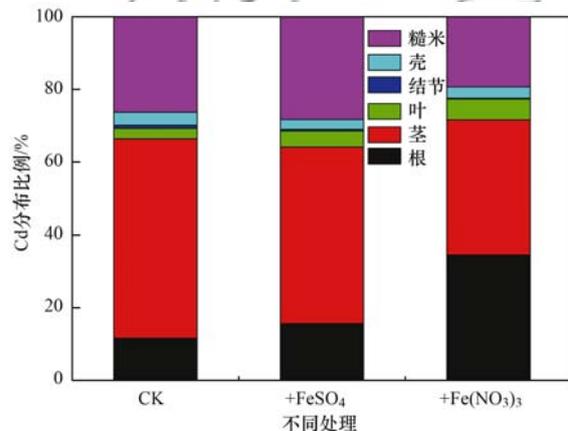


图 7 水稻体内 Cd 的分布特征

Fig. 7 Distribution proportion of Cd in rice tissues by different treatments

2.7 水稻组织器官对 Cd 的转运系数

与 CK 相比, FeSO₄ 处理中根、茎和结节对 Cd 的转运系数显著增大, 而叶对 Cd 的转运系数显著减小; 然而, Fe(NO₃)₃ 处理中根、叶和结节对 Cd 的转运系数显著减小, 而茎对 Cd 的转运系数变化不大(表 2).

表 2 水稻组织器官对 Cd 的转运系数

Table 2 Translation factors of Cd in different rice tissues by different treatments

处理	糙米/根	糙米/茎	糙米/叶	糙米/结节
CK	0.2 ± 0.01b	0.2 ± 0.004b	2.8 ± 0.2a	1.2 ± 0.05b
+FeSO ₄	0.4 ± 0.04a	0.3 ± 0.02a	1.8 ± 0.08b	1.6 ± 0.09a
+Fe(NO ₃) ₃	0.09 ± 0.003c	0.2 ± 0.01b	0.9 ± 0.05c	1.0 ± 0.03c

3 讨论

3.1 根际土壤中 Cd 活性变化及制约机制

不论 FeSO_4 还是 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理,根际土壤中 NH_4Ac -Cd 含量较 CK 都显著减小(图 1). 这说明, FeSO_4 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 施用,都会显著降低根际土壤 Cd 活性.

最近的研究表明, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 会激发根际土壤中 NDFO 过程的发生,从而增大根际土壤中无定形铁矿物的含量,其对 Cd 的吸附或共沉淀则会降低根际土壤 Cd 活性^[29]. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理在减小 NH_4Ac -Cd 含量(图 1)的同时,无定形 Fe 含量却显著增大(图 5). 无定形铁矿物对 Cd 的吸附或共沉淀^[29],则导致 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理的根际土壤中 Cd 活性下降. 此外,铁硫化物的形成,不仅会减少土壤溶液中 $\text{Fe}(\text{II})$ 含量而减弱 $\text{Fe}(\text{II})$ 从根际土壤向根表迁移的能力,根表铁膜中 Fe 含量随之下降^[26],而且还会与 Cd 发生共沉淀^[14],致使土壤 Cd 活性降低. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 尽管显著增大了根际土壤中 $\text{HCl-Fe}(\text{II})$ 含量(图 3),但是并没有显著影响根表铁膜中 DCB-Fe 含量(图 4). 由此可以推测, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理在一定程度上制约了 $\text{Fe}(\text{II})$ 从根际土壤向根表的迁移. 考虑到 SO_4^{2-} 为所施用底肥的主要组成成分(见 1.2 节),本研究将其归结为铁硫化物的形成对根际土壤中 $\text{Fe}(\text{II})$ 迁移能力的制约. 铁硫化物与 Cd 共沉淀^[14],则导致 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理的根际土壤中 NH_4Ac -Cd 含量减小(图 1). 根际土壤中 Cd 活性下降,致使 Cd 从根际土壤向根表的迁移量减小,因此 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理的根表铁膜中 DCB-Cd 含量较 CK 相比显著减小(图 2).

在 FeSO_4 处理中,因为根际土壤 pH 与 CK 相比并没有发生显著变化(结果未报道),所以 SO_4^{2-} 参与还原反应消耗 H^+ 以提高土壤 pH 而导致土壤固相表面对 Cd 的吸附量增大^[15],不可能是 FeSO_4 处理的根际土壤中 Cd 活性降低的主要原因. FeSO_4 处理在减少根际土壤中 $\text{HCl-Fe}(\text{II})$ 含量(图 3)的同时,也增大了根表铁膜中 DCB-Fe 含量(图 4). 根表铁膜中更多的无定形和晶形铁矿物^[20]对 Cd 的吸附或与 Cd 共沉淀^[23~25]则加速了 Cd 在根表铁膜中的分配,最终导致 FeSO_4 处理中 NH_4Ac -Cd 含量减小(图 1)、而根表铁膜中 DCB-Cd 含量增大(图 2).

由以上的讨论可知,在 FeSO_4 处理中,根表铁膜对 Cd 的吸附或与 Cd 共沉淀可能是导致根际土壤中 Cd 活性降低的关键因素. 然而,在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理中,根际土壤中无定形铁矿物对 Cd 的吸附或与 Cd 共沉淀,以及铁硫化物与 Cd 共沉淀,则很可能是

导致根际土壤中 Cd 活性大幅度降低的主要原因. 因为 FeSO_4 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理的根际土壤 Cd 活性的制约机制截然不同,所以导致这两种处理中 Cd 活性降低的幅度存在显著差异(图 1). 在 FeSO_4 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理中,因为 NH_4Ac -Cd 含量(图 1)相对于 $\text{HCl-Fe}(\text{II})$ 含量(图 3)要低至少 2 个数量级,所以纯 CdS 形成的可能性较小^[37]. 因此,本研究中由于 CdS 的形成^[14]而导致根际土壤中 Cd 活性降低的可能性不大.

3.2 水稻体内 Cd 转运及制约机制

有研究表明,水稻糙米中 Cd 含量与土壤中 Cd 含量密切相关^[36,38,39]. 尽管 FeSO_4 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理都显著降低了根际土壤 Cd 活性(见 3.1 节),但是,前者增大了糙米 Cd 含量,而后者却减小了糙米 Cd 含量[图 6(a)]. 而且, FeSO_4 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理都显著改变了水稻体内 Cd 的分布特征(图 7). 这些结果暗示,糙米中 Cd 累积,除了与根际土壤中 Cd 活性有关外,还会受水稻对 Cd 的吸收及转运所制约.

根系对根际土壤中固定态 Cd 的活化与吸收,是水稻吸收 Cd 的关键过程^[26]; 被根系吸收的 Cd 再经木质部装载随蒸腾流向地上部转运,最后累积在各组织器官中^[40]; Cd 在水稻茎、结节中微管组织之间重新分配与向糙米转运,以及 Cd 通过韧皮部从叶部到糙米的重新分配与转运,最终导致 Cd 在糙米中累积^[1,2]. 因此,水稻根、茎、叶和结节对 Cd 的累积与向糙米直接转运,深刻地影响着糙米 Cd 含量^[41]. 一方面,水稻某一组织器官对 Cd 的累积,是该组织器官将 Cd 转运至糙米的前提条件^[1,2,26]. 在 FeSO_4 处理中,水稻根、茎和叶对 Cd 的累积量增大[图 6(b)],可能导致糙米 Cd 累积量增大[图 6(b)],加之糙米的生物量减小(表 1),所以糙米 Cd 含量增大[图 6(a)]; 然而,在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理中,茎和结节对 Cd 的累积量减小[图 6(b)],则可能致使糙米 Cd 累积量减小[图 6(b)],加之糙米的生物量变化不大(表 1),所以糙米 Cd 含量减小[图 6(a)]. 另一方面,水稻组织器官对 Cd 的转运,是 Cd 在糙米中逐渐累积的重要途径^[1,2,26]. 水稻某一组织器官转运 Cd 至糙米的能力可根据糙米 Cd 含量与该组织器官 Cd 含量的比值,即转运系数进行表征和评估; 转运系数越大,表明该组织器官对 Cd 的转运能力越强^[42]. 在本研究中, FeSO_4 处理显著增大了水稻根、茎和结节对 Cd 的转运系数(表 2),而 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理却显著减小了水稻根、叶和结节对 Cd 的转运系数(表 2). 所以, FeSO_4 处理的糙米 Cd 含量增大可能与根、茎和结节对 Cd 的转运能力增

强有关,而 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理的糙米 Cd 含量减小,则可能因根、叶和结节对 Cd 的转运能力减弱所致. 在后期的研究中,将进一步探究从根、茎、叶和结节直接转运的 Cd 占糙米 Cd 累积的比例,以明确水稻糙米中 Cd 的主要来源.

Cd 在水稻组织器官间转运,以及在糙米中累积,涉及一系列连续动态的生理生化过程^[1,2,26]. 最近研究表明,Cd 主要是通过搭便车的形式,利用营养元素转运蛋白被水稻吸收^[4]; 并且, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Fe 有可能通过影响 OsIRT1 表达^[9]、PCs 和 GSH 合成^[15]、以及 OsNRAMP1 表达^[26] 而制约水稻对 Cd 的累积及转运. 因此,后期深入研究 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Fe 影响水稻 Cd 累积与转运的分子机制,势必能为进一步揭示 N、S 和 Fe 调控糙米 Cd 累积的机制提供重要的理论依据.

4 结论

(1) 根表铁膜对 Cd 的吸附或与 Cd 共沉淀,降低了 FeSO_4 处理的根际土壤 Cd 活性; 无定形铁矿物对 Cd 的吸附或与 Cd 共沉淀,以及铁硫化物与 Cd 共沉淀,降低了 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理的根际土壤 Cd 活性. 根际土壤中 Cd 活性制约机制的不同,导致 FeSO_4 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理 Cd 活性下降的幅度出现明显差异.

(2) 水稻根、茎和叶对 Cd 的累积量增大,以及根、茎和结节对 Cd 的转运能力增强,可能是导致 FeSO_4 处理的糙米 Cd 含量增大的重要原因. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理的糙米 Cd 含量减小,可能因茎和结节对 Cd 的累积量减小,以及根、叶和结节对 Cd 的转运能力减弱所致.

参考文献:

- [1] Wang P, Chen H P, Kopittke P M, et al. Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety [J]. *Environmental Pollution*, 2019, **249**: 1038-1048.
- [2] Zhao F J, Wang P. Arsenic and cadmium accumulation in rice and mitigation strategies[J]. *Plant and Soil*, 2020, **446**(1-2): 1-21.
- [3] 陈宏坪, 戴碧川, 杨新萍, 等. 土壤与水稻籽粒镉含量相关性分析及水稻产地土壤镉临界值的研究[J]. *土壤*, 2018, **50**(2): 361-368.
Chen H P, Dai B C, Yang X P, et al. Cadmium (Cd) threshold values of paddy soils to brown rice as determined by Cd concentrations in soils and rice grains as well as soil properties [J]. *Soils*, 2018, **50**(2): 361-368.
- [4] 汪鹏, 王静, 陈宏坪, 等. 我国稻田系统镉污染风险与阻控[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(7): 1409-1417.
Wang P, Wang J, Chen H P, et al. Cadmium risk and mitigation in paddy systems [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(7): 1409-1417.
- [5] Schaefer H R, Dennis S, Fitzpatrick S. Cadmium: mitigation strategies to reduce dietary exposure [J]. *Journal of Food Science*, 2020, **85**(2): 260-267.
- [6] 陈沂岭, 赵学强, 张玲玉, 等. 铵硝营养对水稻氮效率和矿物质养分吸收的影响[J]. *土壤*, 2019, **51**(2): 243-250.
Chen Y L, Zhao X Q, Zhang L Y, et al. Effects of NH_4^+ and NO_3^- on nitrogen efficiency and mineral nutrient contents of rice [J]. *Soils*, 2019, **51**(2): 243-250.
- [7] Wang M, Chen S B, Zheng H, et al. The responses of cadmium phytotoxicity in rice and the microbial community in contaminated paddy soils for the application of different long-term N fertilizers [J]. *Chemosphere*, 2020, **238**: 124700.
- [8] Yang Y J, Xiong J, Tao L X, et al. Regulatory mechanisms of nitrogen (N) on cadmium (Cd) uptake and accumulation in plants; a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **708**: 135186.
- [9] Yang Y J, Xiong J, Chen R J, et al. Excessive nitrate enhances cadmium (Cd) uptake by up-regulating the expression of *OsIRT1* in rice (*Oryza sativa*) [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2016, **122**: 141-149.
- [10] Wu Z C, Zhang W J, Xu S J, et al. Increasing ammonium nutrition as a strategy for inhibition of cadmium uptake and xylem transport in rice (*Oryza sativa* L.) exposed to cadmium stress [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2018, **155**: 734-741.
- [11] Wu Z C, Jiang Q, Yan T, et al. Ammonium nutrition mitigates cadmium toxicity in rice (*Oryza sativa* L.) through improving antioxidant system and the glutathione-ascorbate cycle efficiency [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **189**: 110010.
- [12] 王利, 高祥照, 马文奇, 等. 中国农业中硫的消费现状、问题与发展趋势[J]. *植物营养与肥料学报*, 2008, **14**(6): 1219-1226.
Wang L, Gao X Z, Ma W Q, et al. Sulphur consumption in Chinese agriculture: situation and outlook [J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2008, **14**(6): 1219-1226.
- [13] Liu J H, Hou H, Zhao L, et al. Protective effect of foliar application of sulfur on photosynthesis and antioxidative defense system of rice under the stress of Cd [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **710**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136230.
- [14] Wang G X, Hu Z Y, Li S Y, et al. Sulfur controlled cadmium dissolution in pore water of cadmium-contaminated soil as affected by DOC under waterlogging [J]. *Chemosphere*, 2020, **240**: 124846.
- [15] Zheng H, Wang M, Chen S B, et al. Sulfur application modifies cadmium availability and transfer in the soil-rice system under unstable pe + pH conditions [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **184**: 109641.
- [16] Zhang D X, Du G H, Chen D, et al. Effect of elemental sulfur and gypsum application on the bioavailability and redistribution of cadmium during rice growth [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **657**: 1460-1467.
- [17] Liu T T, Huang D Y, Zhu Q H, et al. Increasing soil moisture facilitates the outcomes of exogenous sulfate rather than element sulfur in reducing cadmium accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **191**: 110200.
- [18] 李芳柏, 李勇珠. 稻田体系中铁的生物地球化学过程及铁同位素分馏机制研究进展[J]. *生态环境学报*, 2019, **28**(6): 1251-1260.
Li F B, Li Y Z. Biogeochemical process of iron and its isotope

- fractionation mechanism in paddy field system: a review [J]. Ecology and Environment Sciences, 2019, **28** (6): 1251-1260.
- [19] Qin S Y, Liu H G, Nie Z J, *et al.* Toxicity of cadmium and its competition with mineral nutrients for uptake by plants: a review [J]. Pedosphere, 2020, **30**(2): 168-180.
- [20] Yu H Y, Li F B, Liu C S, *et al.* Iron redox cycling coupled to transformation and immobilization of heavy metals: implications for paddy rice safety in the red soil of South China[J]. Advances in Agronomy, 2016, **137**: 279-317.
- [21] 于焕云, 崔江虎, 乔江涛, 等. 稻田镉污染阻控原理与技术应用[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(7): 1418-1426.
Yu H Y, Cui J H, Qiao J T, *et al.* Principle and technique of arsenic and cadmium pollution control in paddy field[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(7): 1418-1426.
- [22] 熊娟, 杨成峰, 陈鑫蕊, 等. 氧化铁/水界面 Cd 吸附研究: CD-MUSIC 模型模拟[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(7): 1362-1369.
Xiong J, Yang C F, Chen X R, *et al.* The adsorption of Cd to iron oxide/water interface: the CD-MUSIC modeling[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(7): 1362-1369.
- [23] Zhang Q, Chen H F, Xu C, *et al.* Heavy metal uptake in rice is regulated by pH-dependent iron plaque formation and the expression of the metal transporter genes[J]. Environmental and Experimental Botany, 2019, **162**: 392-398.
- [24] Xiao A W, Li W C, Ye Z H. Effects of Fe-oxidizing bacteria (FeOB) on iron plaque formation, As concentrations and speciation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, **190**: 110136.
- [25] Li S S, Chen S B, Wang M, *et al.* Iron fractions responsible for the variation of Cd bioavailability in paddy soil under variable pe + pH conditions[J]. Chemosphere, 2020, **251**: 126355.
- [26] Li H, Luo N, Li Y W, *et al.* Cadmium in rice: transport mechanisms, influencing factors, and minimizing measures[J]. Environmental Pollution, 2017, **224**: 622-630.
- [27] Wang J, Wang P M, Gu Y, *et al.* Iron-manganese (Oxyhydro) oxides, rather than oxidation of sulfides, determine mobilization of Cd during soil drainage in paddy soil systems [J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53** (5): 2500-2508.
- [28] 李义纯, 李永涛, 李林峰, 等. 水稻土中铁-氮循环耦合体系影响镉活性机理研究[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(1): 328-335.
Li Y C, Li Y T, Li L F, *et al.* Mechanisms of the iron-nitrogen coupled cycles controlling variations of cadmium activity in paddy soil[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38** (1): 328-335.
- [29] Wang X Q, Yu H Y, Li F B, *et al.* Enhanced immobilization of arsenic and cadmium in a paddy soil by combined applications of woody peat and Fe (NO₃)₃: possible mechanisms and environmental implications [J]. Science of the Total Environment, 2019, **649**: 535-543.
- [30] Huang G X, Ding C F, Hu Z Y, *et al.* Topdressing iron fertilizer coupled with pre-immobilization in acidic paddy fields reduced cadmium uptake by rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Science of the Total Environment, 2018, **636**: 1040-1047.
- [31] 李义纯, 王艳红, 唐明灯, 等. 改良剂对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响[J]. 环境科学, 2019, **40**(7): 3331-3338.
Li Y C, Wang Y H, Tang M D, *et al.* Effects of an amendment on cadmium transportation in the rhizosphere soil-rice system[J]. Environmental Science, 2019, **40**(7): 3331-3338.
- [32] 陈能场, 郑煜基, 何晓峰, 等. 《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36** (9): 1689-1692.
Chen N C, Zheng Y J, He X F, *et al.* Analysis of the Report on the national general survey of soil contamination [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, **36**(9): 1689-1692.
- [33] Ding L J, An X L, Li S, *et al.* Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction from paddy soils in a chronosequence [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(18): 10641-10647.
- [34] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- [35] Cao Z Z, Qin M L, Lin X Y, *et al.* Sulfur supply reduces cadmium uptake and translocation in rice grains (*Oryza sativa* L.) by enhancing iron plaque formation, cadmium chelation and vacuolar sequestration [J]. Environmental Pollution, 2018, **238**: 76-84.
- [36] Chen H P, Zhang W W, Yang X P, *et al.* Effective methods to reduce cadmium accumulation in rice grain [J]. Chemosphere, 2018, **207**: 699-707.
- [37] Alloway B J. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability [M]. Netherlands: Springer, 2013.
- [38] 王梦梦, 何梦媛, 苏德纯. 稻田土壤性质与稻米镉含量的定量关系[J]. 环境科学, 2018, **39**(4): 1918-1925.
Wang M M, He M Y, Su D C. Quantitative relationship between paddy soil properties and cadmium content in rice grains [J]. Environmental Science, 2018, **39**(4): 1918-1925.
- [39] Wen Y B, Li W, Yang Z F, *et al.* Evaluation of various approaches to predict cadmium bioavailability to rice grown in soils with high geochemical background in the karst region, Southwestern China [J]. Environmental Pollution, 2020, **258**: 113645.
- [40] 王学华, 戴力. 作物根系镉滞留作用及其生理生化机制[J]. 中国农业科学, 2016, **49**(22): 4323-4341.
Wang X L, Dai L. Immobilization effect and its physiology and biochemical mechanism of the cadmium in crop roots [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2016, **49**(22): 4323-4341.
- [41] 喻华, 上官宇先, 涂仕华, 等. 水稻籽粒中镉的来源[J]. 中国农业科学, 2018, **51**(10): 1940-1947.
Yu H, Shanguan Y X, Tu S H, *et al.* Sources of cadmium accumulated in rice grain [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2018, **51**(10): 1940-1947.
- [42] 胡雪芳, 田志清, 梁亮, 等. 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[J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3409-3417.
Hu X F, Tian Z Q, Liang L, *et al.* Comparative analysis of different soil amendment treatments on rice heavy metal accumulation and yield effect in Pb and Cd contaminated farmland [J]. Environmental Science, 2018, **39** (7): 3409-3417.

CONTENTS

Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, XU Jian-tie, <i>et al.</i> (4767)
Contribution of Emissions from Cement to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (4776)
Audit Indicators and Suggested Ranges for Data Validation of Chemical Components in Ambient PM _{2.5} : A Case Study of the Yangtze River Delta ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (4786)
Size Distribution of Particulate Chemical Components in Nanjing Jiangbei New Area	ZHANG Yu-xiu, YU Xing-na, LIU Si-jia, <i>et al.</i> (4803)
Seasonal Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhengzhou	ZHANG Jian-fei, JIANG Nan, DUAN Shi-guang, <i>et al.</i> (4813)
Characteristics, Sources, and Health Risks of Elements in PM _{2.5} in Shanxi University Town	LI Xue-mei, MU Ling, TIAN Mei, <i>et al.</i> (4825)
Spatio-temporal Evolution of PM _{2.5} Concentration During 2000-2019 in China	XIA Xiao-sheng, WANG Jun-hong, SONG Wei-dong, <i>et al.</i> (4832)
Differences in Pollution Characteristics Under the Southerly and Easterly Wind in Beijing	YIN Xiao-mei, QIAO Lin, ZHU Xiao-wan, <i>et al.</i> (4844)
Transport Characteristics of Air Pollution in Tianjin Based on Weather Background	CAI Zi-ying, YAN Xu, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4855)
Influence of Meteorological Conditions on Ozone Pollution at Shangdianzi Station Based on Weather Classification	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4864)
Accurate Identification of Ambient VOCs Emission Sources in an Industrial Park Using On-Line Monitoring Data	SUN Jia-ning, XIE Shao-dong (4874)
Characteristics, Atmospheric Reactivity, and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Wuhu	GAO Kang, ZHANG Hui, LIU Meng-di, <i>et al.</i> (4885)
Water Quality Response to Landscape Pattern at Different Spatial Scales in Baihe River in the Upper Reaches of the Miyun Reservoir	ZHANG Wei-wei, LI Xiao-na, WANG Chao, <i>et al.</i> (4895)
Concentration and Carbon Isotope Composition of DOC and DIC in the Miyun Reservoir Watershed in Summer	CHEN Ji-ji, GUO Jing, XU Su-shi, <i>et al.</i> (4905)
Variation and Driving Factors of Black Water Event Intensity in Lake Taihu During 2009 to 2018	XIN Hua-rong, ZHU Guang-wei, WANG Xue-song, <i>et al.</i> (4914)
Hydrogeochemical Investigations of Groundwater in the Lingbei Area, Leizhou Peninsula	ZHANG Hong-xin, WU Ya, LUO Wei-yu, <i>et al.</i> (4924)
Source of Groundwater Nitrate in Luanping Basin Based on Multi-environment Media Nitrogen Cycle and Isotopes	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, JIA Feng-chao, <i>et al.</i> (4936)
Metal Distributions and Human Health Risk Assessments on Waters in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, LIANG Yong-ping, <i>et al.</i> (4948)
Absorption and Three Dimensional Fluorescence Spectra of CDOM in the Water of the Taibaishan Nature Reserve	ZHANG Wen-hao, ZHAO Duo-lin, WANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (4958)
Effect of Heavy Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Concentrations in Rivers at River-net Plain	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4970)
Risk Ranking of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in the Aquatic Environment of the Yangtze River Basin	SU Chao, CUI Yan (4981)
Sources and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Jiaxing River Network	YANG Yan-mei, ZHAO Hang-chen, MENG Rui, <i>et al.</i> (4989)
Impact of a Sewage Treatment Plant on the Accumulation of Microplastics in Freshwater Organisms in the Lijiang River of the Guilin Urban Section XIE Yuan-shan, ZHANG Qing-ke, ZHANG Li-shan, <i>et al.</i> (4999)
Distribution of Antibiotic Concentration in Domestic Wastewater Treatment Facilities in Villages and Towns	LU Ya-nan, GUO Ya-ni, WANG Kun, <i>et al.</i> (5008)
Microbial Diversity and Influencing Factors in a Small Watershed in Winter	ZHU Jin-shan, QIN Hai-lan, SUN Qi-yao, <i>et al.</i> (5016)
Characteristics of Organic Matter in Sediments During the Thermal Stratification of a Reservoir and Effects on an Aerobic Denitrifier	WANG Tong, WEN Gang, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5027)
Microbial Diversity Analysis of WWTPs Based on Hybrid-MBBR Process in a Low Temperature Season in the Yangtze River Delta	HAN Wen-jie, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (5037)
Effects of Phytoplankton Classifications on the Relationship Between Phytoplankton Community and Environment in Summer Subtropical Reservoirs, Southern China GUO Fang, GU Ji-Guang, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (5050)
Remote Sensing Classification of Urban Black-odor Water Based on Decision Tree	LI Ling-ling, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (5060)
Enhanced Membrane Anti-fouling Ability of Anaerobic Membrane Bioreactor Equipped with Bio-electrochemical System Using Nano-zero-valent Iron and Its Regulation Mechanism PAN Yang, NIU Cheng-xin, ZHI Zhong-xiang, <i>et al.</i> (5073)
Effects of Temperature and Substrate Concentration on N ₂ O Release of ANAMMOX Process	WANG Si-ke, YU Heng, ZUO Jian-e (5082)
Characteristics of Nutrient Removal in a Pilot-scale A ² /O with Mixture of Sludge Fermentation Liquor and Tail Water as External Carbon Source RONG Yi, SHAO Jin-bo, YU You-cheng, <i>et al.</i> (5089)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Operation of a Continuous-Flow Reactor with Partial Nitrification Granules ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i> (5097)
Effects of Mesophilic Anaerobic Digestion and Thermophilic Anaerobic Digestion on the Risk and Stability of Heavy Metals in Sludge	TIAN Zhong-ke, WANG Fen, YAN Zhao (5106)
Quantitative Evaluation of Human Health Risk of Heavy Metals in Soils Based on Positive Matrix Factorization Model and Geo-statistics	HAN Lin, XU Xi-bo (5114)
Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in the Soil of Redevelopment Industrial Sites	SHEN Cheng, LIU Fu-wen, WU Jian, <i>et al.</i> (5125)
Investigating Adsorption of Naphthalene to Organo-Modified Montmorillonites and Influencing Factors	HOU Jing-wen, SHI Wei-lin, GAO Juan (5133)
Effects of Ferrous Sulfate and Ferric Nitrate on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System	LI Yi-chun, CHEN Yong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (5143)
Effects of Intercropping of <i>Brassica chinensis</i> L. and <i>Tagetes patula</i> L. on the Growth and Cadmium Accumulation of Plants	YAN Xiu-xiu, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (5151)
Effects of Heavy Metal-immobilizing Bacteria on Reducing Wheat Uptake Cd by Regulation Soil Iron Oxides	WANG Xiao-yu, HAN Hui (5160)
Sustained Effects of Remediation Materials on Soil Copper Remediation Under Oil-Rice Rotation	ZHAO Ying-ying, LI Hong-chuan, HU Hong-xiang, <i>et al.</i> (5168)
Impacts of Nitrogen Application on Ammonia Volatilization During Maize Season in Northern China	ZHANG Wei, NI Bang, XU Xiu-chun, <i>et al.</i> (5176)
Effect of Biochar on Changes of the Temperature Sensitivity of Soil Respiration and Bacterial Community Structure	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (5185)
Effects of Heavy Metal Contents on Phyllosphere and Rhizosphere Fungal Communities for <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings Area JIA Tong, GUO Ting-yan, WANG Rui-hong, <i>et al.</i> (5193)
Advances in Microbe-Derived Taste and Odor Compounds in Typical Aquatic Ecosystems	ZHANG Hai-han, MIAO Yu-tian, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5201)