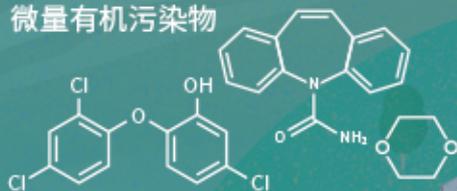


城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路  
王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪营

微量有机污染物



## 深度处理

- 污染物非靶向筛查
- 新型处理技术开发
- 处理效率替代性指标
- 工艺运行指南与排放标准



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年6月

第42卷 第6期  
Vol.42 No.6

目次

综述与专论

- 城市环境生物安全研究的进展与挑战 ..... 苏建强, 安新丽, 胡安谊, 朱永官 (2565)  
城市污水再生处理中微量有机污染物控制的关键难题与解决思路 ..... 王文龙, 吴乾元, 杜焯, 黄南, 陆韻, 魏东斌, 胡洪莹 (2573)  
污泥 EPS 作为阻燃剂的机制归纳与潜力分析 ..... 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 时琛, 吴远远 (2583)

研究报告

- 北京大气 PM<sub>2.5</sub> 载体金属浓度、来源及健康风险的城郊差异 ..... 周安琪, 刘建伟, 周旭, 毕思琪, 张博哈, 高越, 曹红斌 (2595)  
京津冀及周边 MAIAC AOD 和 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度特征及相关性分析 ..... 金国因, 杨兴川, 晏星, 赵文吉 (2604)  
天津市 PM<sub>2.5</sub> 中二次硝酸盐形成及防控 ..... 肖致美, 武婷, 卫昱婷, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 陈魁, 邓小文 (2616)  
南京市大气细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 ..... 傅银银, 文浩哲, 王向华, 于南洋, 李冰, 韦斯 (2626)  
汾渭平原吸收性气溶胶时空演化及潜在源区分析 ..... 刘旻霞, 李亮, 于瑞新, 宋佳颖, 张国娟, 穆若兰, 徐璐 (2634)  
西南典型区域夏季大气含氧挥发性有机化合物来源解析 .....  
..... 陈木兰, 王赛男, 陈天舒, 朱波, 彭超, 周佳维, 车汉雄, 黄汝辉, 杨复沫, 刘合凡, 谭钦文, 韩丽, 陈军辉, 陆克定, 陈阳 (2648)  
气溶胶中溶解性有机质 (DOM) 液相氧化 ..... 陶冶, 陈彦彤, 李楠旺, 张敬宇, 叶招莲, 盖鑫磊 (2659)  
基于 MERRA-2 再分析资料的上海市近 40 年大气黑碳浓度变化及潜在来源解析 .....  
..... 曹闪闪, 段玉森, 高婵婵, 苏玲, 杨怡萱, 张洋, 蔡超琳, 刘敏 (2668)  
石家庄市臭氧和二氧化氮的时空演替特征及来源解析 ..... 王帅, 聂赛赛, 冯亚平, 崔建升, 陈静, 刘大喜, 石文雅 (2679)  
基于光化学指数的邯郸市臭氧生成敏感性 ..... 牛元, 程水源, 欧盛菊, 姚诗音, 沈泽亚, 关攀博 (2691)  
基于 Landsat 数据的关中盆地腹地 AOD 时空格局及城市化对其影响 ..... 郑玉蓉, 王旭红, 张秀, 胡贵贵, 梁秀娟, 牛林芝, 韩海青 (2699)  
基于卫星遥感和地面观测的人为源 VOCs 区域清单多维校验 ..... 王玥, 魏巍, 任云婷, 王晓琦, 陈赛赛, 程水源 (2713)  
中原城市群国家干线公路 SOA 生成潜势估算 ..... 王娜萍, 李海萍, 张帆 (2721)  
北京市“大气十条”实施的空气质量改善效益 ..... 卢亚灵, 范朝阳, 蒋洪强, 牛传真, 李勃 (2730)  
工业大气污染源排放绩效定量评价及应用 ..... 李廷昆, 冯银厂, 吴建会, 毕晓辉, 张裕芬 (2740)  
基于生态风险的我国水环境高风险抗生素筛选排序 ..... 周力, 刘珊, 郭家骅, 李琦 (2748)  
基于 RDA-REM 模型的我国再生水开发利用潜力 ..... 郑锦涛, 马涛, 刘九夫, 彭安帮, 邓晰元, 郑皓 (2758)  
基于模型研究质量评价的 SWAT 模型参数取值特征分析 ..... 荣易, 秦成新, 杜鹏飞, 孙博 (2769)  
大型浅水湖泊水质模型边界负荷敏感性分析 ..... 王亚宁, 李一平, 程月, 唐春燕, 陈刚 (2778)  
不同流域水陆过渡带磷有效态的特征对比及环境意义 ..... 朱海, 袁旭音, 叶宏萌, 成瑾, 毛志强, 韩年, 周慧华 (2787)  
基于不同赋权方法的北运河上游潜在非点源污染风险时空变化特征分析 .....  
..... 李华林, 张建军, 张耀方, 常国梁, 时迪迪, 徐文静, 宋卓远, 于佩丹, 张守红 (2796)  
长期施肥和耕作下紫色土坡耕地径流 TN 和 TP 流失特征 ..... 吴小雨, 李天阳, 何丙辉 (2810)  
渭河和泾河流域浅层地下水水化学特征和控制因素 ..... 刘鑫, 向伟, 司炳成 (2817)  
太湖流域上游南苕溪水夏季水体溶存二氧化碳和甲烷浓度特征及影响因素 .....  
..... 梁佳辉, 田琳琳, 周钟昱, 张海阔, 张方方, 何圣嘉, 蔡廷江 (2826)  
低温期浅水湖泊氮的分布及无机氮扩散通量: 以白洋淀为例 ..... 文艳, 单保庆, 张文强 (2839)  
覆盖条件下底泥微环境对内源磷释放的影响 ..... 陈姝彤, 李大鹏, 徐楚天, 张帅, 丁玉琴, 孙培荣, 黄勇 (2848)  
圩区河道底泥腐殖酸对重金属和抗生素的共吸附 ..... 薛向东, 杨宸豪, 于荐麟, 庄海峰, 方程冉 (2856)  
两种 PPCPs 对雅鲁藏布江沉积物硝化作用的影响 ..... 凌欣, 徐慧平, 陆光华 (2868)  
铁碳微电解及沸石组合人工湿地的废水处理效果 ..... 赵仲婧, 郝庆菊, 张尧钰, 熊维霞, 曾唯, 陈俊江, 江长胜 (2875)  
CDs-BOC 复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型 PPCPs ..... 雷倩, 许路, 艾伟, 李志敏, 杨磊 (2885)  
pg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr/Ag 复合材料的制备及其光催化降解磺胺甲噁唑 ..... 杨利伟, 刘丽君, 夏训峰, 朱建超, 高生旺, 王洪良, 王书平 (2896)  
海藻酸钠负载硫化零价铁对水体中 Cr(VI) 的还原去除 ..... 王旭, 杨欣楠, 黄币娟, 刘壮, 牟诗萌, 程敏, 谢燕华 (2908)  
超顺磁性纳米 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> 功能化材料对镉的吸附机制 ..... 张立志, 易平, 方丹丹, 王强 (2917)  
典型药物在医院废水和城市污水处理厂中的污染特征及去除情况 ..... 叶璞, 游文丹, 杨滨, 陈阳, 汪立高, 赵建亮, 应光国 (2928)  
印染废水循环利用抗生素抗性基因丰度变化特性 ..... 徐瑶瑶, 王锐, 金鑫, 石炬, 王岩, 金鹏康 (2937)  
短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的同步驯化 ..... 王文琪, 李冬, 高鑫, 刘博, 张杰 (2946)  
厌氧氨氧化颗粒污泥的长期保藏及快速活性恢复 ..... 李冬, 刘名扬, 张杰, 曾辉平 (2957)  
市政污泥热解过程中重金属迁移特性及环境效应评估 ..... 姜媛媛, 王彦, 段文焱, 左宁, 陈芳媛 (2966)  
不同作物农田土壤抗生素抗性基因多样性 ..... 黄福义, 周曙仝, 王佳妮, 苏建强, 李虎 (2975)  
宁夏养牛场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征 ..... 张俊华, 陈睿华, 刘吉利, 尚天浩, 沈聪 (2981)  
温度和搅拌对牛粪厌氧消化系统抗生素抗性基因变化和微生物群落的影响 .....  
..... 许继飞, 张秋萍, 朱天骄, 秦帅, 朱文博, 庞小可, 赵吉 (2992)  
小麦秸秆生物质炭施用对不同耕作措施土壤碳含量变化的影响 ..... 刘振杰, 李鹏飞, 黄世威, 金相乐, 张阿凤 (3000)  
农牧交错带典型区土壤氮磷空间分布特征及其影响因素 ..... 张燕江, 王俊鹏, 王瑜, 张兴昌, 甄庆, 李鹏飞 (3010)  
汞矿区周边土壤重金属空间分布特征、污染与生态风险评价 ..... 王锐, 邓海, 贾中民, 王佳彬, 余飞, 曾琴琴 (3018)  
调理剂对磷镉富集土壤中两种元素交互作用的影响 ..... 黄洋, 胡学玉, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (3028)  
S-烯丙基-L-半胱氨酸缓解水稻种子幼根和幼芽镉胁迫机制 ..... 程六龙, 黄永春, 王常荣, 刘仲齐, 黄益宗, 张长波, 王晓丽 (3037)  
连续 4 个生长季大气 CO<sub>2</sub> 升高与土壤铅 (Pb) 污染耦合下刺槐幼苗根际土壤微生物特征 .....  
..... 贾夏, Lkhagvajargal Khadkhurel, 赵永华, 张春燕, 张宁静, 高云峰, 王子威 (3046)  
嗜热脂肪地芽胞杆菌对聚苯乙烯的降解性能 ..... 邢睿智, 赵子强, 赵文琪, 陈志, 陈金凤, 周顺桂 (3056)  
冬青和女贞叶表面颗粒物微形态及叶际细菌群落结构 ..... 李慧娟, 徐爱玲, 乔凤祿, 蒋敏, 宋琪 (3063)  
罗红霉素对大型溛生殖生长及抗氧化系统的影响 ..... 张凌玉, 刘建超, 冷阳, 陆光华 (3074)  
中国粮食作物产量和木本植物生物量与地表臭氧污染响应关系 ..... 冯兆忠, 彭金龙 (3084)  
《环境科学》征订启事(2698) 《环境科学》征稿简则(2712) 信息(3027, 3055, 3073)

# 调理剂对磷镉富集土壤中两种元素交互作用的影响

黄洋, 胡学玉\*, 曹坤坤, 张敏, 胡晓晓, 王子劲

(中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074)

**摘要:**以磷镉富集的农业土壤(总 Cd:  $0.94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  和全 P:  $0.86 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 为研究对象,按照湖北地区中稻生育期及至下茬作物播种期的时长进行室内培养试验,探究生物质炭(BC)、钙镁磷肥(CMP)和粉煤灰(FA)影响下土壤磷与镉的生物有效性、二者形态变化及其耦合作用效应。结果表明:①培养至 140d 时,添加调理剂处理土壤有效磷含量与未添加调理剂的对照土壤相比均显著增加,有效磷水平可达  $22.47 \sim 37.81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,在不额外施用磷肥条件下可满足水稻最适生长需求,且添加 BC 处理的效果最佳。②供试土壤中的磷主要为无机正磷酸盐,且不同形态无机磷含量在调理剂作用下均有所提高,并随着时间土壤中固定态的 O-P 和  $\text{Ca}_{10}$ -P 逐渐向活性较高的  $\text{Ca}_2$ -P、 $\text{Ca}_8$ -P、Al-P 和 Fe-P 形态转变。③添加调理剂处理土壤有效态 Cd 含量在对照处理基础上显著降低  $8.74\% \sim 17.48\%$ ,这与 3 种调理剂对土壤 pH 的提高作用相关联。与此同时,添加调理剂的处理与对照相比,可交换态 Cd 显著降低,碳酸盐结合态 Cd 和残渣态 Cd 均有所提高,这与土壤有机质在 BC 的促进效应下,其表面富含的活性基团能够与  $\text{Cd}^{2+}$  吸附螯合有关。结果初步证明,3 种调理剂均能实现供试磷镉富集土壤中磷活化和镉钝化的双重功能,并以生物质炭和钙镁磷肥效果为佳,其效果可覆盖整个水稻生长时段并可延续至其下茬作物播种期。

**关键词:**生物质炭(BC); 钙镁磷肥; 粉煤灰; 磷活化; 镉钝化; 磷镉富集土壤

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)06-3028-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.202010040

## Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium

HUANG Yang, HU Xue-yu\*, CAO Kun-kun, ZHANG Min, HU Xiao-xiao, WANG Zi-jin

(School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Focusing on agricultural soil enriched in phosphorus and cadmium (total Cd =  $0.94 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  and total P =  $0.86 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), indoor cultivation experiments were conducted according to the length of the middle rice growth period and the following crop planting period in Hubei. The bioavailability of soil phosphorus and cadmium were examined along with their morphological changes and coupling effect under the influence of material biochar (BC), calcium magnesium phosphate fertilizer (CMP), and fly ash (FA). The results showed that: ① When cultured for 140 days, the content of available phosphorus in the soil treated with the conditioning agents was significantly increased compared with the control soil, available phosphorus reached  $22.47 \sim 37.81 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , and the optimal growth requirements of rice were met without additional application of phosphate fertilizer, and adding BC had the best effect. ② The phosphorus in the test soil is mainly inorganic orthophosphate, and the content of different forms of inorganic phosphorus increased under the action of the conditioning agents. The fixed O-P and  $\text{Ca}_{10}$ -P in the soil gradually changed to more active forms ( $\text{Ca}_2$ -P,  $\text{Ca}_8$ -P, Al-P and Fe-P) over time. ③ The effective Cd content of the soil treated with the conditioning agents was significantly reduced by  $8.74\% \sim 17.48\%$  relative to the control treatment, which was mainly related to the effect of the three conditioning agents on soil pH. At the same time, compared with the control, the addition of a conditioning agent significantly reduced the exchangeable Cd, and the carbonate-bound Cd and the residual Cd were increased. The abundance of active groups at the surface is related to the adsorption and chelation of  $\text{Cd}^{2+}$ . The results showed that the three conditioners have the dual functions of phosphorus activation and cadmium passivation in phosphorus-and cadmium-enriched soil, and the effect of biomass carbon and calcium magnesium phosphate fertilizer was greatest, which persisted across the entire rice growth period to the sowing date of the next crop.

**Key words:** biochar (BC); calcium magnesium phosphate fertilizer; fly ash; phosphorus activation; cadmium passivation; phosphorus and cadmium enrichment soil

磷(P)不仅是生命体的组成元素,也对生命体生长代谢过程产生重要作用<sup>[1]</sup>。在土地集约化程度提高和粮食需求增加的背景下,基于磷矿开采的化学磷肥已成为农业生态系统磷的主要来源<sup>[2]</sup>。由于矿质磷肥在耕地土壤中的连年施用以及土壤组分对P的强吸附固定作用,我国农田土壤磷素盈余现象已见诸多地。此外,伴生在磷矿石中的重金属镉(Cd)会随磷肥或大气沉降进入土壤,导致耕地土壤P富集与Cd超标的共存现象渐趋普遍。这不但关乎

磷矿资源效率与化学磷肥的农学效益,也会引发一系列的生态环境风险<sup>[3,4]</sup>。全国土壤污染状况调查公报显示,全国土壤污染总的点位超标率为16.1%,其中Cd的超标点位达7.0%<sup>[5]</sup>。农业土壤重金属Cd

收稿日期: 2020-10-10; 修订日期: 2020-11-16

基金项目: 湖北省技术创新专项重大项目(2019ABA118); 国家自然科学基金项目(41371485); 中央高校基本科研业务费专项(CUG170103)

作者简介: 黄洋(1995~),女,硕士研究生,主要研究方向为土壤污染修复,E-mail:1779892448@qq.com

\* 通信作者,E-mail:huxueyu@cug.edu.cn

累积同样存在向水体释放的环境风险,同时影响农产品的安全生产<sup>[6~8]</sup>。

土壤中磷镉交互作用非常复杂,现有研究结果也呈现出了磷与镉间相互作用的多向变化。有研究表明随施磷量增加土壤中 Cd 的有效性能被显著抑制<sup>[9,10]</sup>,当土壤中磷酸盐超过  $400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  时,土壤有效态镉的浓度大幅降低<sup>[11]</sup>。但也有报道显示施磷量增加反而会促进土壤 Cd 有效性提高<sup>[12,13]</sup>。还有研究反映土壤中的 P 与 Cd 的变化未显示二者间明显关联性<sup>[14]</sup>。可见,土壤中磷镉相互作用及其影响因素还需进一步探明。

基于土壤中磷镉共同累积的实际问题及两种元素间耦合变化的复杂性,希望通过向土壤中添加调理剂,既能降低有毒重金属 Cd 的生物有效性、使之钝化,同时又可活化一定量的固定态磷,发挥土壤磷库作用,提高磷素利用率,减缓磷矿资源的耗竭速率。在现有研究中,由于重金属污染土壤治理的迫切性,相对于生源要素 P 而言,针对重金属元素 Cd 钝化作用的研究相对较多。同时,现有研究与农业土壤重金属钝化相关连的重金属钝化剂多来源于工农业废弃物及城市生活垃圾等,由于这些钝化剂特殊的理化特性以及其自身可能还含有一定量的重金属元素,将它们引入农田可能会给农田生态系统带来不可控的环境风险,长期施用亦可能会对土壤物理、化学和生物学特性产生不可逆转的影响,进而影响农业土壤功能的发挥。

生物质炭(biochar, BC)作为一种土壤调理剂,在不同时间尺度下对许多不同类型土壤中的 Cd 都具有一定的钝化效应<sup>[15,16]</sup>,但其对土壤 P 素生物有效性的影响结果不一。BC 一方面可藉自身携带的磷,通过提高土壤 pH 值和增加有机质来提升土壤有效磷含量;另一方面也能通过其所含的矿质成分与土壤磷酸盐形成难溶物而降低其中有效磷的含

量<sup>[17]</sup>。与 BC 不同,钙镁磷肥(CMP)作为一种外源磷肥,在增加土壤供磷水平的同时还可发挥其钝化 Cd 的作用。已有研究显示,CMP 能通过直接吸附 Cd 及与 Cd 生成沉淀来降低 Cd 的移动性,其所含的 P 也会与土壤粘粒边缘、氧化物类等矿物发生专性吸附而占据相应吸附位点,从而提高静电作用下吸附的  $\text{Cd}^{2+}$  含量<sup>[18]</sup>。粉煤灰(FA)作为一种工业副产物已被证实具备重金属钝化剂的潜力<sup>[19]</sup>,也有人认为 FA 可提高土壤磷素的有效利用率<sup>[20,21]</sup>。上述研究结果表明,BC 等调理剂影响下的土壤 P 和 Cd 元素间的相互作用及其偶联效应还需更多的数据支持。

秸秆生物质炭、粉煤灰和钙镁磷肥分别作为农业生态系统废弃物、工业副产物以及矿质磷肥的代表,将它们应用于磷镉富集土壤的调理和修复,并在一定程度上阐明土壤调理剂-P-Cd 三者共存下的相互作用及其影响因素,可为选择绿色可持续的土壤调理剂、并在高镉富磷土壤环境中同时实现其 Cd 钝化和 P 活化的双重功能提供理论依据和技术途径。这对于磷镉富集土壤中固定态 P 的活化、磷矿资源的高效利用以及重金属 Cd 超标耕地土壤的安全利用均有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

本试验用土采自湖北省黄石市大冶市某水稻田,取样深度为 0~20 cm。取回的土样经室内风干和破碎筛分(2 mm 筛)等前处理后置于 4℃ 环境下保存。供试生物质炭为 400℃ 玉米秸秆生物质炭,过 0.149 mm 筛备用。供试钙镁磷肥购自湖北金明珠化工有限公司,其中  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量为 12%。供试粉煤灰来自河南巩义市蓝科净水材料有限公司,为实验室专用电厂一级超细粉煤灰(粒径  $\leq 5 \mu\text{m}$ )。供试材料基本理化性质见表 1。

表 1 供试材料基本理化性质<sup>1)</sup>

Table 1 Basic physical and chemical properties of the test materials

供试材料	pH 值	有机质质量分数 /%	总镉 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	有效镉 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	全磷 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	有效磷 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
土壤	6.92	2.33	0.94	0.45	0.86	15.17
生物质炭	7.93	49.6	N. D	N. D	2.10	83.90
钙镁磷肥	8.30	—	—	0.054	—	95.58
粉煤灰	11.29	—	—	0.209	—	59.62

1) “—”表示未做检测, N. D 表示未检出; 全磷和有效磷含量均以 P 计,下同

### 1.2 试验设计

本试验培养时长的设计基于两点:一是模拟鄂东南水稻(中稻)140 d 左右的生长周期;二是水稻收获后下茬作物开始播种的时间节点,因此整个培养期延续为 170 d。采用室内恒温恒湿培养试验的方法,

每个培养瓶装入 2 kg 过 2 mm 筛的风干土样,瓶上留 1 个小孔供通气和加水使用。将其置于 25℃ 培养箱中设置白天 12 h 30 000 lx 和夜晚 12 h 0 lx 的光照强度进行培养,用称重法保持土壤含水量为田间持水量的  $65\% \pm 5\%$ 。试验设置 4 个处理(调理剂施加量以质量

比计),处理代号及其意义如下. ①SCK:不添加调理剂的对照、②SBC:4% 生物质炭的添加量、③SCMP:0.17% 钙镁磷肥添加量和④SFA:4% 粉煤灰添加量. 每个处理3次重复. 有研究表明在  $P_2O_5$   $0.2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  施磷量下,钙镁磷肥降低稻米 Cd 积累效果相较其他含磷材料更为显著且对水稻产量提升效果明显<sup>[22]</sup>. 但过量磷肥的投入会引起土壤磷素累积,基于此确定钙镁磷肥施加量为  $0.17\%$ .

### 1.3 样品采集、制备与分析测定

样品采集节点基于模拟中稻生长过程中的不同时期,即分别在培养的第0、30(分蘖期)、60(幼穗发育期)、100(开花结实期)、140(成熟收获期)以及170 d(第二茬作物种植前)采集土壤样品(在培养瓶的上、中、下分别采集组成混合样),单次采集量为  $60\text{ g}$  湿土,整个培养期间共取土  $360\text{ g}$  (仅占土壤总质量  $18\%$ ,对土壤扰动较小). 取样后风干,分别过  $2\text{ mm}$  和  $0.149\text{ mm}$  筛后装入自封袋,置于  $4^\circ\text{C}$  冰箱保存,用于各指标测试.

测出每次取样后土壤有效磷和有效态 Cd 含量的变化. 并采用第0 d 和 140 d 的土样进行土壤的理化性质、Cd 形态以及磷形态分析. 土壤 pH 值采用电极法;土壤有机质用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定;有效态磷用碳酸氢钠浸提-钼锑抗比色法测定;有效态 Cd 采用 DTPA 浸提,原子吸收分光光度法测定;与此同时,通过 FTIR 观察培养始末土壤表面官能团的变化特征. Cd 形态采用 Tessier 等<sup>[23]</sup> 的方法提取出可交换态、碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机物及硫化物结合态及残渣态后,用原子吸收分光光度法测定. 磷形态采用我国学者<sup>[24]</sup> 所细分的无机磷形态划分方法<sup>[25]</sup>,测出  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{Fe-P}$ 、 $\text{O-P}$  和  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  6 种形态磷含量;并结合  $^{31}\text{P-NMR}$  测定土壤中磷的具体存在形式.

### 1.4 数据处理与分析

数据处理与分析所使用软件主要有 Office 2010、SPSS 21.0 和 Origin 8.0,结果为平均值  $\pm$  标准偏差 ( $n=3$ ). 用 LSD 多重比较法 ( $P<0.05$ ) 进行差异显著性测定分析. 采用双变量皮尔逊相关系数进行简单相关性分析.

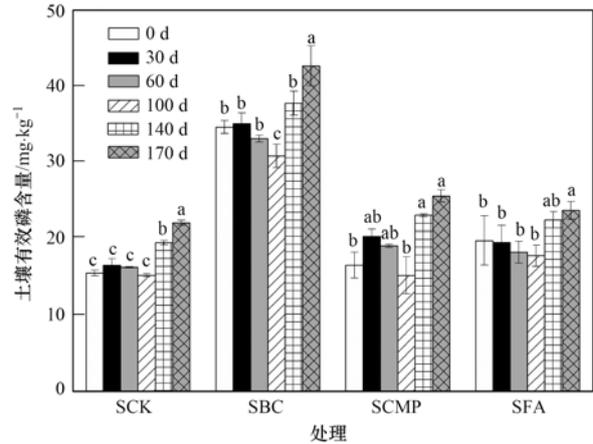
## 2 结果与分析

### 2.1 不同调理剂影响下磷镉富集土壤中磷的有效性及其形态变化特征

#### 2.1.1 不同调理剂对土壤有效磷含量的影响

培养期间不同取样时间不同调理剂处理土壤有效磷含量变化如图 1 所示. 培养第 0 d, SCK、SBC、SCMP 和 SFA 这 4 个处理的土壤有效磷含量

分别为  $15.55$ 、 $34.66$ 、 $16.60$  和  $19.81\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 添加调理剂的 SBC、SCMP 和 SFA 处理土壤有效磷含量在 SCK 基础上分别增加了  $19.11$ 、 $1.05$  和  $4.25\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 统计分析结果表明, SBC 处理与 SCK 间差异达极显著水平 ( $P<0.01$ ), 但 SCMP 和 SFA 处理土壤有效磷含量变化与对照处理无显著差异.



不同小写字母表示不同培养期间的差异显著 ( $P<0.05$ ), 下同

图 1 培养期间不同处理土壤有效磷的含量变化

Fig. 1 Changes in soil available phosphorus under the different treatments

在培养开始至 100 d 期间,各处理的有效磷含量变化趋势不明显. 至 140 d 时,4 个处理的土壤有效磷含量均呈现出显著增加,分别达到  $19.53$ 、 $37.81$ 、 $23.07$  和  $22.47\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,此期各处理与第 0 d 相比,土壤有效磷含量分别增加了  $3.98$ 、 $3.15$ 、 $6.47$  和  $2.66\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,增幅为  $9.08\%$ ~ $38.97\%$  ( $P<0.05$ ) 增加显著,这说明在此培养时间段存在一个磷的活化过程. 添加调理剂处理土壤中磷的活化效应更为显著,与 SCK 处理相比, SBC、SCMP 和 SFA 土壤有效磷含量分别显著增加了  $18.28$ 、 $3.54$  和  $2.93\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,提高幅度分别为  $93.58\%$ 、 $18.10\%$  和  $15.02\%$  ( $P<0.05$ ). 在第 170 d 时, SCK、SCMP 和 SFA 处理土壤有效磷含量较前一个时期略微提升但不明显,而 SBC 处理在前期基础上仍有显著增加,可见玉米秸秆生物质炭加入到土壤环境中,可在一定时间范围内保证土壤磷素活化效应的持续性.

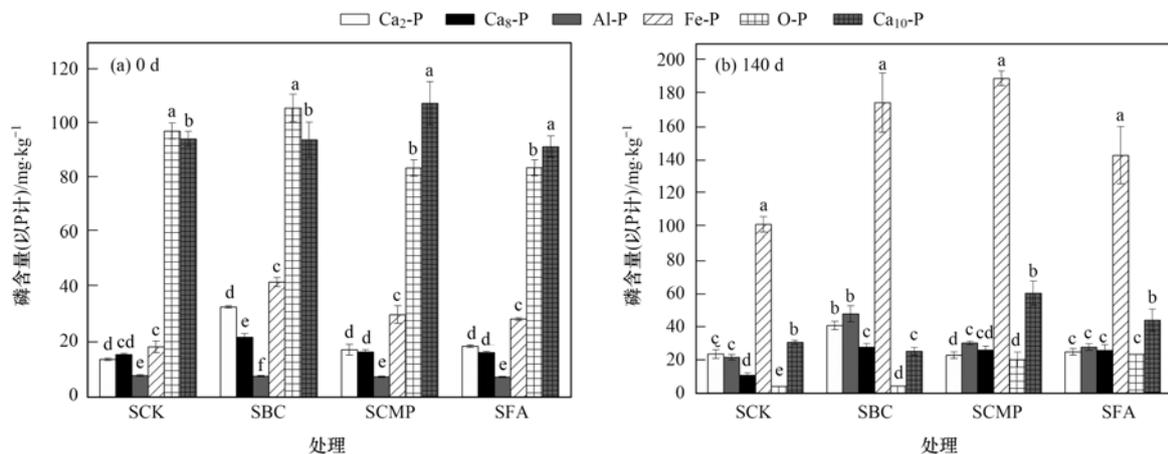
由此表明,BC、CMP 和 FA 都可以显著提高土壤有效磷水平,在不额外施用磷肥条件下可满足最适水稻生长土壤有效磷含量  $21.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[26]</sup>. BC 的功效优于其它两种调理剂,这可能是由于生物质炭的有机质含量高,有机质矿化分解使 BC 中部分磷被释放出来,增加了土壤有效态磷含量<sup>[27]</sup>.

### 2.1.2 不同调理剂对培养始末土壤磷形态变化的影响

培养开始与结束时段,不同处理土壤的无机磷形态变化如图 2 所示. 培养 0d 时, SCK 处理的  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{Fe-P}$ 、 $\text{O-P}$  和  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  的含量分别为 13.88、15.66、7.95、18.48、97.60 和 94.75  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 添加调理剂的 SBC、SCMP 和 SFA 处理的  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$  和  $\text{Fe-P}$  含量在空白对照 SCK 的基础上均有所提高,增幅分别为 40.49%~139.05%、6.45%~64.07% 和 4.92%~55.47%; 非活性态的  $\text{O-P}$  或  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  含量相对降低(除 SBC 处理外),  $\text{Al-P}$  也呈现出略微降低之势.

培养第 140 d 时,对照 SCK 处理的  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$ 、 $\text{Fe-P}$ 、 $\text{O-P}$  和  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  含量分别为 23.62、

21.71、10.85、101.46、4.33 和 30.64  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 添加调理剂的 SBC、SCMP 和 SFA 处理的  $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$  和  $\text{Fe-P}$  含量在对照 SCK 的基础上分别显著提升 27.91%~120.54%、138.25%~155.94% 和 41.02%~86.69%. 与对照相比,仅 SBC 处理的  $\text{Ca}_2\text{-P}$  含量显著提高 72.99%,另两个处理与对照相当;与此同时,SCMP 和 SFA 处理的  $\text{O-P}$  和  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  呈现出累积态势. 此期各处理相较于第 0 d,  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$  和  $\text{Fe-P}$  的含量都显著提高,增幅为 23.16%~524.76%;与此同时  $\text{O-P}$  和  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  的含量均显著下降,降幅为 44.06%~95.56%. 这说明,培养过程中土壤中固定态的  $\text{O-P}$  和  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  会逐渐向活性态较高的  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$  或  $\text{Fe-P}$  形态转变,有效磷含量也随之提升.



不同小写字母表示不同的磷形态间差异显著 ( $P < 0.05$ )

图 2 培养第 0 d 与第 140 d 各处理的磷形态分布

Fig. 2 Phosphorus distributions in each treatment at day 0 and 140

结合培养第 140 d 各处理土壤的  $^{31}\text{P-NMR}$  图谱分析发现(图 3),在化学位移为 7.97 ppm 处 4 个处理均出现一个强共振峰,有机磷的峰均不明显,说明土壤中的磷基本以无机正磷酸盐的形态存在( $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  或  $\text{HPO}_4^{2-}$ )<sup>[28]</sup>. 与对照处理 SCK 相比,添加调理剂的 SBC、SCMP 和 SFA 处理的共振峰化学位移变化微小,仅 SCMP 处理略向低场移动. 这可能是磷酸盐中的  $\text{H}^+$  被钙镁磷肥中的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  等取代后,与磷原子相连的氧原子变成氧负离子,电负性增大核外电子云密度降低产生了屏蔽作用,化学位移向低场运动<sup>[29]</sup>. 与此同时,SCMP 处理出现朝下的峰,可能是土壤分子内部磷原子和它临近的氢原子间相互干扰而发生裂分<sup>[30]</sup>. 最后,本研究发现添加调理剂处理的共振峰高度均高于空白对照, SBC 处理的共振峰高度甚至为 SCK 处理的 2 倍. 进一步说明添加调理剂可以提高土壤有效磷的含量,与本试验所得土壤有

效磷含量变化相呼应.

### 2.2 不同调理剂影响下磷镉富集土壤中 Cd 的有效性及其形态特征

#### 2.2.1 不同调理剂对土壤有效态 Cd 含量的影响

培养期间不同取样时间不同调理剂处理土壤有效态 Cd 含量变化如图 4 所示. 培养第 0 d, SCK、SBC、SCMP 和 SFA 处理的土壤有效态 Cd 含量分别为 0.455、0.446、0.416 和 0.474  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 其中, SFA 处理土壤有效态 Cd 含量显著提高 6.37%, 增量为 0.029  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $P < 0.05$ ). 这可能与粉煤灰中相对高的 Cd 含量有关(表 1).

之后随着培养时间的推移,各处理有效态 Cd 含量都呈现出缓慢下降趋势. 第 140 d 时, SCK、SBC、SCMP 和 SFA 处理土壤有效态 Cd 含量分别为 0.389、0.355、0.326 和 0.321  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 与第 0 d 相比,其土壤有效态 Cd 含量分别降低 14.51%、20.40%、21.63% 和 32.28% ( $P < 0.05$ ), 减量为

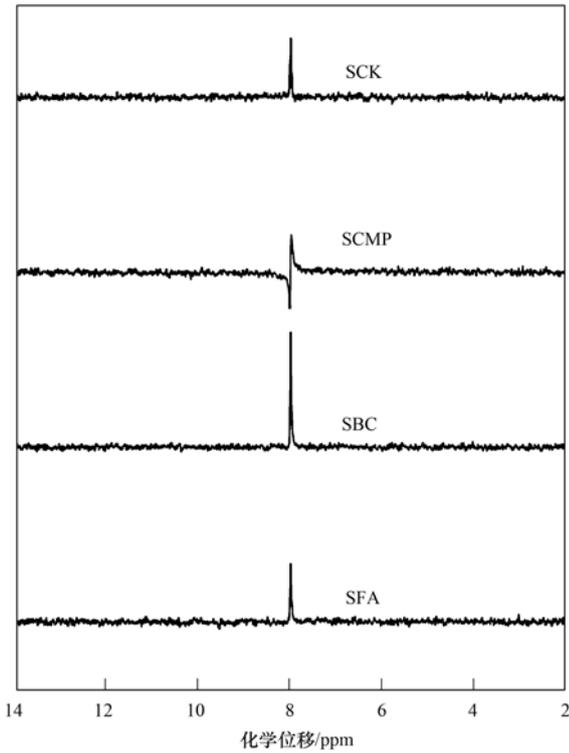


图3 培养第140 d各处理土壤的<sup>31</sup>P-NMR图谱

Fig. 3 <sup>31</sup>P-NMR spectra for each treated soil at day 140

0.066 ~ 0.153 mg·kg<sup>-1</sup>,这说明在此培养时间段存在一个镉的钝化过程. 添加调理剂处理土壤中镉的钝化效应更显著,与 SCK 处理相比,SBC、SCMP 和 SFA 处理土壤有效态 Cd 含量分别显著降低 8.74%、16.20% 和 17.48% ( $P < 0.05$ ).

培养进行到 170 d 时, SBC、SCMP 和 SFA 处理土壤有效 Cd 含量相对对照处理分别降低 14.68%、21.15% 和 18.95% ( $P < 0.05$ ). 由此表明,BC、CMP 和 FA 都能够 在 140 d 内有效降低土壤中有有效态 Cd 含量,其钝化效果可持续至下茬作物播种期. 在重金属 Cd 污染农业土壤钝化修复过程中,Cd 的重新活化、钝化修复效果的时效性、修复效果的评估是一

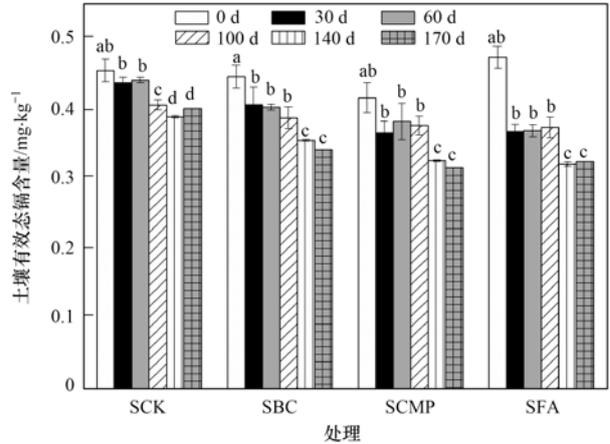


图4 培养期间不同处理土壤的有效态镉含量变化

Fig. 4 Changes in soil available cadmium content under different treatments during cultivation

个值得被关注的问题.

### 2.2.2 不同调理剂对培养始末土壤 Cd 形态变化的影响

培养第 0 d 与第 140 d,不同处理土壤镉形态分布变化如图 5 所示. 培养第 0 d, SCK 处理的可交换态 Cd(F1)、碳酸盐结合态 Cd(F2)、铁锰氧化物结合态 Cd(F3)、有机物及硫化物结合态 Cd(F4) 及残渣态 Cd(F5) 的含量分别为 0.019、0.344、0.116、0.282 和 0.178 mg·kg<sup>-1</sup>. 添加调理剂的 SBC、SCMP 和 SFA 处理 F1、F3 和 F4 形态 Cd 在对照处理 SCK 基础上均显著提高,增幅分别为 25.18% ~ 165%, 45.04% ~ 250%, 8.51% ~ 365%. 除 SBC 处理 F2 和 F5 形态 Cd 与对照相比有所提升外,SCMP 和 SFA 处理均显著降低,降幅为 11.34% ~ 71.91% 和 31.98% ~ 51.12% ( $P < 0.05$ ).

培养第 140 d,此时空白对照 SCK 处理 5 种形态 Cd 含量分别为 0.038、0.043、0.015、0.022 和 0.824 mg·kg<sup>-1</sup>. 添加调理剂的 SBC、SCMP 和 SFA 处理 F1 形态 Cd 在 SCK 基础上分别显著降低

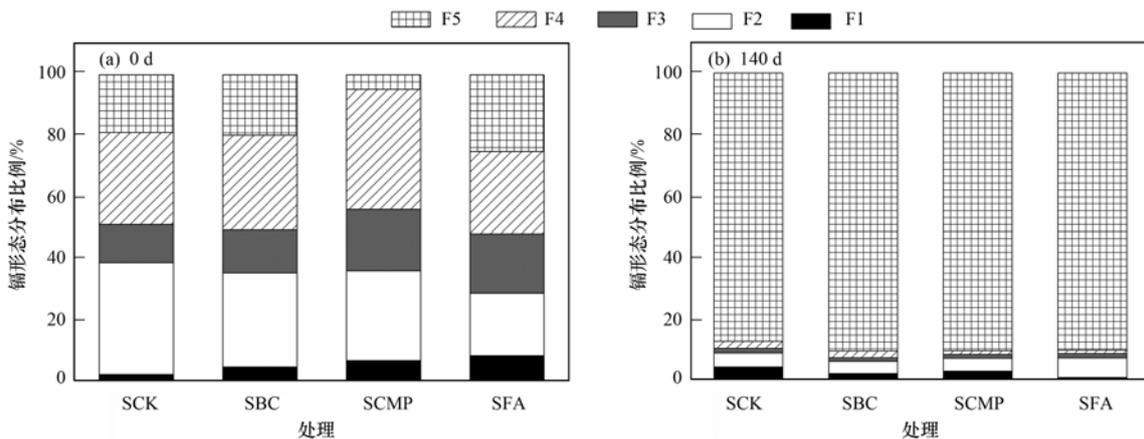


图5 第0 d与第140 d的土壤镉形态分布

Fig. 5 Distribution of cadmium in soil at day 0 and 140

44.72%、26.32% 和 81.58%；F5 形态 Cd 显著提高,增幅为 8.37%~25.61%,同时 F3 与对照相当, F2 也呈提升之势. 与对照处理相比,除 SBC 的 F4 形态 Cd 显著提高外,SCMP 和 SFA 处理分别显著降低 40.91% 和 45.45%. 此期处理与第 0 d 相比,添加调理剂 3 个处理的 F5 形态 Cd 含量增幅大幅度提高,同时除 SCMP 和 SFA 处理 F2 形态 Cd 增幅扩大外,各处理的 F1~F4 形态 Cd 增幅全部收窄. 由此说明,施用调理剂后,土壤的高活性态 Cd 能够逐渐向低活性态转化,从而降低了 Cd 的生物有效性.

### 2.3 不同调理剂影响下土壤理化性状及其与土壤磷镉有效性的耦合变化

不同处理土壤 0 d 与 140 d pH 和有机质变化如表 2 所示. 从中可以看出,添加调理剂后土壤 pH 值相

比对照迅速且显著提高;并且在 140 d 时,3 种调理剂提升 pH 的效应依然显著,其中粉煤灰对 pH 影响最大,这可能与各调理剂自身 pH 有关(表 1).

培养第 0 d 和 140 d 时,SBC 处理有机质含量在 SCK 基础上分别显著提高 82.67% 和 79.5% ( $P < 0.01$ ). SCMP 和 SFA 处理有机质含量与对照相比前期都无明显变化,培养 140 d 时均显著下降,降幅分别为 12.06% 和 16.63% ( $P < 0.05$ ).

综合所得数据,笔者发现土壤有效态 Cd 含量变化与 pH 值呈中等负相关关系,相关性系数  $-0.477$ ,说明调理剂对土壤 pH 的增高效应有助于土壤 Cd 的固定. 此外,土壤有效磷和有机质之间存在显著正相关关系 ( $P < 0.05$ ),相关系数为  $0.748$ ,说明土壤有机质含量可能与有效态磷的活化过程密切相关.

表 2 不同处理土壤 0 d 与 140 d pH 和有机质的变化<sup>1)</sup>

Table 2 Changes in pH and organic matter content between day 0 and 140 under the different treatments

项目	pH		有机质的质量分数/%	
	0 d	140 d	0 d	140 d
SCK	7.07 ± 0.03c	5.93 ± 0.03c	2.32 ± 0.01b	3.35 ± 0.30b
SBC	7.19 ± 0.01b	6.22 ± 0.03b	4.24 ± 0.16a	6.02 ± 1.07a
SCMP	7.22 ± 0.02b	6.24 ± 0.02b	2.35 ± 0.08b	2.95 ± 0.10b
SFA	7.63 ± 0.02a	6.62 ± 0.04a	2.14 ± 0.11c	2.79 ± 0.10b

1) 数据为 3 个重复的平均值 ± 标准误差,同一列中不同字母表示差异显著,显著水平为  $P < 0.05$

### 2.4 不同调理剂对磷镉富集土壤表面官能团的影响

图 6 是表示培养 140 d 时各处理土样的红外光谱图,添加调理剂处理与空白对照相比发现,土壤表面官能团种类变化微小,3 种调理剂均富含含氧官

能团,能够与土壤中的镉离子发生吸附整合等反应. 各处理在波数  $3697\text{ cm}^{-1}$  的—OH 同步对称伸缩振动峰为尖锐吸收峰<sup>[31]</sup>,  $3444\text{ cm}^{-1}$  处的宽伸缩振动峰是—OH 分子间伸缩振动,这是醇和酚的主要特征.  $3619\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰是属于内部羟基官能团.

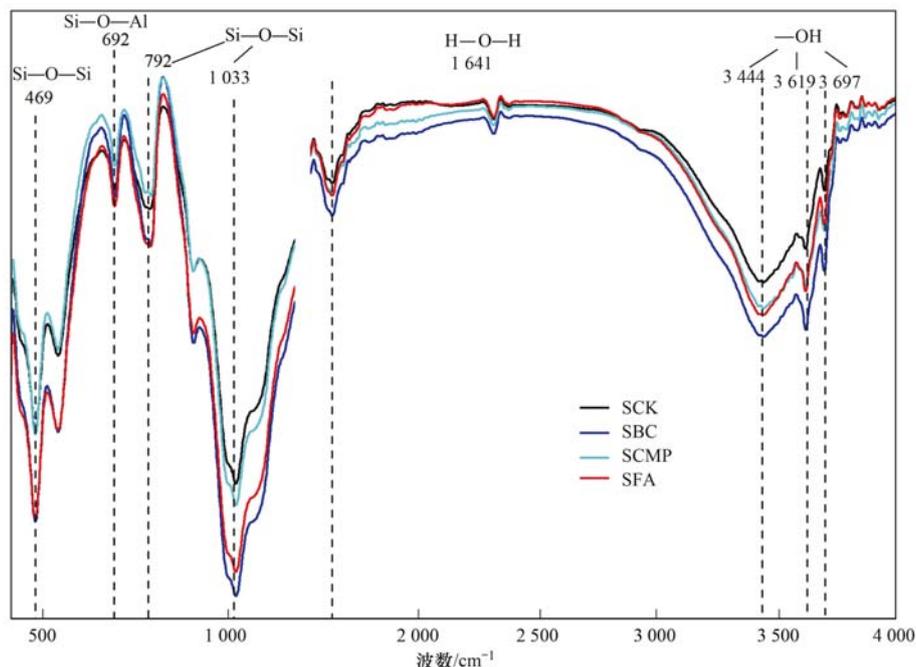


图 6 培养第 140 d 各处理土样的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of soil samples treated for 140 days

1 641  $\text{cm}^{-1}$  处对应各处理土壤的 H—O—H 弯曲振动. 波数 1 033  $\text{cm}^{-1}$  和 792  $\text{cm}^{-1}$  处分别对应的是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 同时 792  $\text{cm}^{-1}$  也是六配位 Al—O 振动<sup>[32]</sup>, 在波数 692  $\text{cm}^{-1}$  处可能显现的是 Si—O—Al 官能团, 也可能是 Al—O 的四配位伸缩振动. 波数 469  $\text{cm}^{-1}$  处表示的是 Si—O—Si 的弯曲振动.

在波数 3 700 ~ 1 500  $\text{cm}^{-1}$  的范围内观察发现, 添加调理剂的 3 个处理土壤红外光谱峰强度与对照相比均有所下降, 其中 SBC 降幅最大. 出现这种差异的原因: 一方面可能是波数 3 444  $\text{cm}^{-1}$  处红外光谱是由于水分子 H—O—H 伸缩振动, 通过弱氢键结合在 Si—O 结构表面; 另一方面可能是调理剂中富含各类矿物质, 其中高岭石转化成了伊利石<sup>[33]</sup>. 这表明在培养期间调理剂会调控土壤理化性质, 进而影响土壤对磷的吸附解吸, 也会间接改变 Cd 的生物有效性.

SBC 和 SCMP 处理与对照相比, 792  $\text{cm}^{-1}$  和 692  $\text{cm}^{-1}$  这两处的红外光谱峰强度均有增加. 有研究发现, 这是因为调理剂粘土矿物的铝氧八面体中的 Al 取代了硅氧四面体中的 Si<sup>[33]</sup>. Al 比 Si 少一个电子, Si 被 Al 取代后的粘土矿物晶格有吸电子能力, 使土壤调理剂中的活性  $\text{K}^+$  等阳离子含量增加, 促进粘土矿物转变为伊利石<sup>[34]</sup>, 从而增强土壤对磷酸盐的吸附.

### 3 讨论

本研究向土壤中添加一定比例的生物质炭、钙镁磷肥和粉煤灰可显著提高土壤有效磷含量, 并在短期内可使土壤  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$  和  $\text{Fe-P}$  含量迅速提升 ( $P < 0.05$ ), 与此同时  $\text{Al-P}$ 、 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  和  $\text{O-P}$  一定程度降低. 但在培养第 140 d 时, 添加调理剂处理的  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  和  $\text{O-P}$  显著提高 (除 SBC 处理外), 且其他形态磷均有所提升. 有研究发现磷肥在显著提高土壤无机磷含量的同时, 其中的磷主要转化为具有较高生物利用度的  $\text{Ca}_2\text{-P}$ 、 $\text{Ca}_8\text{-P}$ 、 $\text{Al-P}$  和  $\text{Fe-P}$ , 在作物生长后期  $\text{O-P}$  和  $\text{Ca}_{10}\text{-P}$  才出现累积<sup>[32]</sup>, 本研究的结果也有同样表现. 3 种调理剂都含有一定量的有效磷 (表 1), 此外与其他两种调理剂相比, BC 还含有大量有机质, 其中的腐殖酸类物质可有效稳定无定形磷酸钙, 并延迟其转化为热力学更稳定的二水磷酸氢钙或羟基磷灰石<sup>[35]</sup>. 腐殖酸分子中的正负官能团牢固地结合在无定形磷酸钙的表面, 形成有机-矿物分子键, 抑制了无定形磷酸钙的相变<sup>[35]</sup>, 从而提高土壤有效磷含量. BC 还可以在高浓度  $\text{Cd}^{2+}$  胁迫下保护土壤中的微生物, 其中的溶磷细菌在得到保

护的同时, 其生物溶磷功能将加速 BC 以及土壤环境中磷的释放, 使 BC 活化磷的水平显著高于另两者. 有机质的腐殖化也有利于土壤团聚体结构的形成, 增强土壤渗透性和保水保肥能力<sup>[36,37]</sup>. 另一方面, 施加调理剂提高了土壤 pH 值, 可能降低磷酸盐与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  等离子间的相互作用强度. 此外调理剂中的  $\text{K}^+$  和  $\text{SiO}_2$  可与钾长石反应生成伊利石, 并促进高岭石 (1:1 型矿物) 转变为蒙脱石 (2:1 型矿物), 最后向伊利石转变<sup>[33,38]</sup>. 在土壤矿物转化过程中可能产生的  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}^+$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  等物质, 既改良了土壤结构, 同时也可能增加土壤对 P 的吸附, 这部分吸附态磷既可暂时保蓄在土壤组分中, 也可在作物生长需磷旺盛时期重新释放为作物生长所用.

本研究结果表明, 3 种调理剂都能够显著降低土壤有效态 Cd 含量, 促进可交换态 Cd、铁锰氧化物结合态 Cd 和有机物及硫化物结合态 Cd 逐渐向碳酸盐结合态 Cd 和残渣态 Cd 转化, 从而降低 Cd 的生物有效性. 有研究将石灰、钙镁磷肥、泥炭和碱渣这 4 种土壤改良剂施加在镉污染的赤红壤上进行盆栽试验, 发现施用改良剂均能使土壤有效态 Cd 含量显著降低, 同时降低小白菜地上部 Cd 含量<sup>[39]</sup>. 也有报道称, 通过大田试验施用生物质炭和褐煤等钝化剂, 在小麦成熟期添加钝化剂的处理与空白对照相比, 残渣态 Cd 和有机物及硫化物结合态 Cd 含量显著提升, 可交换态 Cd 和铁锰氧化物结合态 Cd 均有所下降<sup>[27]</sup>. 上述研究结果与本研究结果有一定程度的契合性. 究其原因可能是, 调理剂中含有的碱性物质导致土壤 pH 提高, 使其表面胶体所带负电荷大量增加, 可诱导  $\text{Cd}^{2+}$  生成  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  或  $\text{CdCO}_3$  沉淀<sup>[37]</sup>. 此外, 土壤调理剂富含的醇羟基和酚羟基等官能团能够与土壤中的  $\text{Cd}^{2+}$  发生吸附螯合等反应, 降低土壤有效态 Cd 含量. 生物质炭的有机质水平远高于钙镁磷肥和粉煤灰, 会促进碳酸盐结合态 Cd 向有机物及硫化物结合态 Cd 转化<sup>[40]</sup>, 这也解释了培养 140d 时 SBC 处理有机物及硫化物结合态 Cd 含量在对照基础上显著提高的缘由.

由本研究中数据分析可知, 各处理土壤有效磷与有效态 Cd 间存在较强负相关关系, 这种负向关联在施用钙镁磷肥处理中表现更为明显. 这说明土壤中 P 和 Cd 可能通过络合作用生成  $\text{CdHPO}_4$  或  $\text{CdH}_2\text{PO}_4$ . 调理剂对 P 的吸附解吸受土壤 pH 值对无机磷的吸附及其对土壤结构的影响. 另有研究发现, 具有较高 pH 的生物质炭可以迅速促进碳酸盐的形成, 从而加剧短时间内  $\text{Cd}^{2+}$  毒性的降低, 土壤中微生物如细菌类的反馈作用促进碳酸盐向磷酸盐转

化<sup>[41]</sup>. 与此同时, 磷含量提升将促进其与土壤中 Cd 之间发生络合反应, 增强 Cd 的固定, 降低土壤中有有效态 Cd 含量. 本研究结果对 BC 等调理剂-磷-镉三者之间在土壤环境中的耦合作用关系给出了部分解释.

高镉富磷农田土壤中同时实现 Cd 钝化和 P 活化的双重功效对农田生态及其关联环境介质的保护具有重大的理论意义和长远的实用价值. 本研究结果仅限于模拟湖北地区中稻生育期及至下茬作物播种期的时长而进行的室内土壤培养试验, 下一步应重点探究这 3 种调理剂或更多其它调理剂类型在野外田间条件下土壤-作物系统中的作用效果并揭示其机制.

#### 4 结论

(1) 在磷镉富集土壤中, 添加一定量的生物质炭、钙镁磷肥和粉煤灰都能够显著增加土壤有效磷含量, 同时有效降低土壤有效态镉水平.

(2) 核磁共振分析结果表明, 供试土壤中的磷素主要为无机正磷酸盐. 在调理剂的作用下, 不同无机磷形态含量均有所提高, 同时土壤中固定态磷随时间逐渐向较高活性态转变, 在不额外施加磷肥条件下, 土壤有效磷水平可满足水稻等作物对磷的需求, 且以生物质炭处理的效果更为显著, 钙镁磷肥处理次之, 并且可在一定时间范围内保证土壤磷素活化效应的持续性.

(3) 调理剂输入土壤后短期内都会使可交换态 Cd、碳酸盐结合态 Cd、铁锰氧化物结合态 Cd 和有机物及硫化物结合态 Cd 含量提高, 但后期高活性态 Cd 会逐渐向低活性态 Cd 转化, 土壤有效态 Cd 含量也随之降低.

(4) 3 种调理剂均能有效提高土壤 pH 值, 且土壤有效态 Cd 含量与其相关联. 同时, 生物质炭的较高有机质含量不仅有利于土壤磷活化、提升有效磷水平, 而且其表面富含的活性基团能够与 Cd<sup>2+</sup> 吸附螯合, 增强土壤 Cd 的固定作用.

#### 参考文献:

[ 1 ] 王永壮, 彭文凤, 陈荣英, 等. 磷肥类型及其对土壤植物磷镉交互作用的影响[J]. 土壤与作物, 2019, 8(2): 139-149.  
Wang Y Z, Peng W F, Chen R Y, *et al.* Types of phosphorus fertilizers and their influences on cadmium and phosphorus interactions in soil-plant system[J]. Soils and Crops, 2019, 8(2): 139-149.

[ 2 ] 汪涛, 杨元合, 马文红. 中国土壤磷库的大小、分布及其影响因素[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2008, 44(6): 945-952.  
Wang T, Yang Y H, Ma W H. Storage, patterns and environmental controls of soil phosphorus in China[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2008, 44(6):

945-952.

[ 3 ] Sun Y B, Xu Y, Xu Y M, *et al.* Reliability and stability of immobilization remediation of Cd polluted soils using sepiolite under pot and field trials[J]. Environmental Pollution, 2016, 208: 739-746.

[ 4 ] Li D W, Yang K, Fan M. Research progress on heavy metal pollution control and remediation [J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2013, 17(2): 76-83.

[ 5 ] 环境保护部, 国土资源部. 环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报[EB/OL]. [http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417\\_270670.htm](http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670.htm), 2014-04-17.

[ 6 ] Gu J F, Zhou H, Tang H L, *et al.* Cadmium and arsenic accumulation during the rice growth period under *in situ* remediation[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 171: 451-459.

[ 7 ] Alloway B J. Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability (3rd ed.) [M]. Dordrecht: Springer, 2013.

[ 8 ] 余忠, 胡学玉, 刘伟, 等. 武汉市城郊蔬菜种植区重金属积累特征及健康风险评估[J]. 环境科学研究, 2014, 27(8): 881-887.  
Yu Z, Hu X Y, Liu W, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in suburban agricultural areas of Wuhan, China [J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(8): 881-887.

[ 9 ] 区惠平, 周柳强, 刘昔辉, 等. 不同施磷量对土壤-玉米系统中镉生物有效性的影响[J]. 生态环境学报, 2013, 22(7): 1220-1225.  
Ou H P, Zhou L Q, Liu X H, *et al.* Effect of phosphate fertilizer on phytoavailability of cadmium in soil-corn system[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(7): 1220-1225.

[ 10 ] 刘昭兵, 纪雄辉, 彭华, 等. 磷肥对土壤中镉的植物有效性影响及其机理[J]. 应用生态学报, 2012, 23(6): 1585-1590.  
Liu Z B, Ji X H, Peng H, *et al.* Effects of phosphorus fertilizers on phytoavailability of cadmium in its contaminated soil and related mechanisms [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2012, 23(6): 1585-1590.

[ 11 ] Hong C O, Lee D K, Kim P J. Feasibility of phosphate fertilizer to immobilize cadmium in a field[J]. Chemosphere, 2008, 70(11): 2009-2015.

[ 12 ] Wang Q, Niida H, Apar P, *et al.* Clarification of the reaction at the solution interface of pyrite during oil agglomeration for developing desulfurization and coal cleaning efficiency[J]. Wit Transactions on Ecology and the Environment, 2013, 176(11): 3-13.

[ 13 ] Jiao Y, Grant C A, Bailey L D. Effects of phosphorus and zinc fertilizer on cadmium uptake and distribution in flax and durum wheat[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004, 84(8): 777-785.

[ 14 ] McLaughlin M J, Maier N A, Freeman K, *et al.* Effect of potassic and phosphatic fertilizer type, fertilizer Cd concentration and zinc rate on cadmium uptake by potatoes [J]. Fertilizer Research, 1995, 40(1): 63-70.

[ 15 ] Peng H B, Gao P, Chu G, *et al.* Enhanced adsorption of Cu (II) and Cd (II) by phosphoric acid-modified biochars [J]. Environmental Pollution, 2017, 229: 846-853.

[ 16 ] Tan X F, Liu Y G, Gu Y L, *et al.* Immobilization of Cd(II) in acid soil amended with different biochars with a long term of incubation[J]. Environmental Science and Pollution Research,

- 2015, **22**(16): 12597-12604.
- [17] Lu K P, Yang X, Gielen G, *et al.* Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, **186**: 285-292.
- [18] Agbenin J O. Phosphate-induced zinc retention in a tropical semi-arid soil [J]. *European Journal of Soil Science*, 1998, **49** (4): 693-700.
- [19] 曹心德, 魏晓欣, 代革联, 等. 土壤重金属复合污染及其化学钝化修复技术研究进展 [J]. *环境工程学报*, 2011, **5**(7): 1441-1453.
- Cao X D, Wei X X, Dai G L, *et al.* Combined pollution of multiple heavy metals and their chemical immobilization in contaminated soils: a review [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, **5**(7): 1441-1453.
- [20] 王长垒. 粉煤灰场复垦土壤养分含量及其与土壤理化性质的响应研究 [J]. *安徽农业科学*, 2019, **47**(9): 64-67.
- Wang C L. Study on the nutrient content of reclaimed soil and its response to soil physicochemical properties in fly ash field [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2019, **47**(9): 64-67.
- [21] 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 等. 磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(1): 389-398.
- Zhao Q Y, Li X M, Yang Q, *et al.* Passivation of simulated Pb- and Cd-contaminated soil by applying combined treatment of phosphate, humic acid, and fly ash [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(1): 389-398.
- [22] 陈青云, 胡承孝, 谭启玲, 等. 不同磷源对土壤镉有效性的影响 [J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(10): 2254-2259.
- Chen Q Y, Hu C X, Tan Q L, *et al.* Effect of different phosphate sources on availability of cadmium in soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, **31**(10): 2254-2259.
- [23] Tessier A, Campbell C P G, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [24] 蒋柏藩, 顾益初. 石灰性土壤无机磷分级体系的研究 [J]. *中国农业科学*, 1989, **22**(3): 58-66.
- [25] Chang S C, Jackson M L. Fractionation of soil phosphorus [J]. *Soil Science*, 1957, **84**(2): 133-144.
- [26] 邓九胜, 张炜, 朱荣松, 等. 基于土壤有效磷水稻磷肥施用推荐体系的探讨 [J]. *西北农业学报*, 2011, **20**(2): 81-84.
- Deng J S, Zhang W, Zhu R S, *et al.* Rice phosphorus fertilizer recommendation system study based on soil available phosphorus [J]. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*, 2011, **20** (2): 81-84.
- [27] 张静静, 朱爽阁, 朱利楠, 等. 不同钝化剂对微碱性土壤镉、镍形态及小麦吸收的影响 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(1): 460-468.
- Zhang J J, Zhu S G, Zhu L N, *et al.* Effects of different amendments on fractions and uptake by winter wheat in slightly alkaline soil contaminated by cadmium and nickel [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(1): 460-468.
- [28] 邢维芹, 王亚利, Scheckel K G, 等. 不同阴离子对水溶性磷酸盐稳定污染土壤中重金属的影响 [J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(10): 2814-2820.
- Xing W Q, Wang Y L, Scheckel K G, *et al.* Effects of anions on the immobilization of heavy metals in a polluted soil with soluble phosphate [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(10): 2814-2820.
- [29] 彭喜玲, 方海兰, 占新华, 等. 利用<sup>31</sup>P核磁共振技术研究污泥中磷在土壤中的形态转换 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, **28**(10): 2104-2110.
- Peng X L, Fang H L, Zhan X H, *et al.* Transformation of phosphorus forms in soils with application of sewage sludge by using phosphorus-31-nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, **28**(10): 2104-2110.
- [30] 张艾明, 陈振华, 陈利军, 等. 冷冻干燥过程中pH调节、缓冲液添加对土壤<sup>31</sup>P核磁共振谱图的影响 [J]. *土壤通报*, 2013, **44**(2): 328-332.
- [31] Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2003, **31**(1): 1-10.
- [32] Deng Y J, Dixon J B, White G N. Molecular configurations and orientations of hydrazine between structural layers of kaolinite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **257**(2): 208-227.
- [33] 晏晓丹. 矿物质土壤调理剂对氮磷的固持影响及其机理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- Yan X D. The immobilization effects and mechanism analysis of mineral soil conditioner on nitrogen and phosphorus [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [34] 刘佳丽, 王庆平, 闵凡飞, 等. 粉煤灰改性及其吸附含油废水的研究 [J]. *化工新型材料*, 2017, **45**(1): 243-245.
- Liu J L, Wang Q P, Min F F, *et al.* Modification of fly ash and its adsorption of oily wastewater [J]. *New Chemical Materials*, 2017, **45**(1): 243-245.
- [35] Ge X F, Wang L J, Zhang W J, *et al.* Molecular understanding of humic acid-limited phosphate precipitation and transformation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(1): 207-215.
- [36] Kaur S, Brar B S, Dheri G S. Effect of long-term use of inorganic and integrated fertilization on soil phosphorus fractions in rice-wheat cropping system [J]. *Agricultural Research Journal*, 2015, **52**(4): 39-43.
- [37] 冉洪珍, 郭朝晖, 肖细元, 等. 改良剂连续施用对农田水稻Cd吸收的影响 [J]. *中国环境科学*, 2019, **39**(3): 1117-1123.
- Ran H Z, Guo Z H, Xiao X Y, *et al.* Effects of continuous application of soil amendments on cadmium availability in paddy soil and uptake by rice [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39**(3): 1117-1123.
- [38] 杜辉辉. Cd(II)、Pb(II)在土壤矿物—有机互作界面的分子结合机制 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2017.
- Du H H. Molecular binding mechanisms of cadmium and lead at the mineral-organic interface [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2017.
- [39] Naeem A, Saifullah, Zia-Ur-Rehman M, *et al.* Silicon nutrition lowers cadmium content of wheat cultivars by regulating transpiration rate and activity of antioxidant enzymes [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **242**: 126-135.
- [40] 鱼银虎, 王卫兵, 杨斌武, 等. 玉米秸秆生物质炭的制备及性质表征 [J]. *内蒙古科技与经济*, 2019, (4): 85-86.
- [41] Chen H M, Tang L Y, Wang Z J, *et al.* Evaluating the protection of bacteria from extreme Cd(II) stress by P-enriched biochar [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **263**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114483.

## CONTENTS

Advances and Challenges in Biosafety Research for Urban Environments .....	SU Jian-qiang, AN Xin-li, HU An-yi, <i>et al.</i>	(2565)
Key Problems and Novel Strategy of Controlling Emerging Trace Organic Contaminants During Municipal Wastewater Reclamation .....	WANG Wen-long, WU Qian-yuan, DU Ye, <i>et al.</i>	(2573)
Mechanisms Summary and Potential Analysis of EPS as a Flame Retardant .....	HAO Xiao-di, ZHAO Zi-cheng, LI Ji, <i>et al.</i>	(2583)
Concentrations, Sources, and Health Risks of PM <sub>2.5</sub> Carrier Metals in the Beijing Urban Area and Suburbs .....	ZHOU An-qi, LIU Jian-wei, ZHOU Xu, <i>et al.</i>	(2595)
MAIAC AOD and PM <sub>2.5</sub> Mass Concentrations Characteristics and Correlation Analysis in Beijing-Tianjin-Hebei and Surrounding Areas .....	JIN Jian-nan, YANG Xing-chuan, YAN Xing, <i>et al.</i>	(2604)
Formation and Prevention of Secondary Nitrate in PM <sub>2.5</sub> in Tianjin .....	XIAO Zhi-mei, WU Ting, WEI Yu-ting, <i>et al.</i>	(2616)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitro Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in PM <sub>2.5</sub> of Nanjing, China .....	FU Yin-yin, WEN Hao-zhe, WANG Xiang-hua, <i>et al.</i>	(2626)
Spatio-temporal Patterns and Potential Sources of Absorbing Aerosols in the Fenwei Plain .....	LIU Min-xia, LI Liang, YU Rui-xin, <i>et al.</i>	(2634)
Sources Apportionment of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) in a Typical Southwestern Region in China During Summer .....	CHEN Mu-lan, WANG Sai-nan, CHEN Tian-shu, <i>et al.</i>	(2648)
Aqueous-phase Oxidation of Dissolved Organic Matter (DOM) from Extracts of Ambient Aerosols .....	TAO Ye, CHEN Yan-tong, LI Nan-wang, <i>et al.</i>	(2659)
Changes and Potential Sources of Atmospheric Black Carbon Concentration in Shanghai over the Past 40 Years Based on MERRA-2 Reanalysis Data .....	CAO Shan-shan, DUAN Yu-sen, GAO Chan-chan, <i>et al.</i>	(2668)
Spatio-Temporal Evolution Characteristics and Source Apportionment of O <sub>3</sub> and NO <sub>2</sub> in Shijiazhuang .....	WANG Shuai, NIE Sai-sai, FENG Ya-ping, <i>et al.</i>	(2679)
Applying Photochemical Indicators to Analyze Ozone Sensitivity in Handan .....	NIU Yuan, CHENG Shui-yuan, OU Sheng-ju, <i>et al.</i>	(2691)
Spatiotemporal Distribution of Aerosol Optical Depth Based on Landsat Data in the Hinterland of the Guanzhong Basin and Its Relationship with Urbanization .....	ZHENG Yu-rong, WANG Xu-hong, ZHANG Xiu, <i>et al.</i>	(2699)
Multidimensional Verification of Anthropogenic VOCs Emissions Inventory Through Satellite Retrievals and Ground Observations .....	WANG Yue, WEI Wei, REN Yun-ting, <i>et al.</i>	(2713)
Estimation of the SOA Formation Potential of the National Trunk Highway in Central Plains Urban Agglomeration .....	WANG Na-ping, LI Hai-ping, ZHANG Fan, <i>et al.</i>	(2721)
Economic Benefit of Air Quality Improvement During Implementation of the Air Pollution Prevention and Control Action Plan in Beijing .....	LU Ya-ling, FAN Zhao-yang, JIANG Hong-qiang, <i>et al.</i>	(2730)
Emission Performance Quantitative Evaluation and Application of Industrial Air Pollution Sources .....	LI Ting-kun, FENG Yin-chang, WU Jian-hui, <i>et al.</i>	(2740)
Screening and Sequencing High-risk Antibiotics in China's Water Environment Based on Ecological Risks .....	ZHOU Li, LIU Shan, GUO Jia-hua, <i>et al.</i>	(2748)
China's Reuse Water Development and Utilization Potential Based on the RDA-REM Model .....	ZHENG Jin-tao, MA Tao, LIU Jiu-fu, <i>et al.</i>	(2758)
Characteristic Analysis of SWAT Model Parameter Values Based on Assessment of Model Research Quality .....	RONG Yi, QIN Cheng-xin, DU Peng-fei, <i>et al.</i>	(2769)
Sensitivity Analysis of Boundary Load Reduction in a Large Shallow Lake Water Quality Model .....	WANY Ya-ning, LI Yi-ping, CHENG Yue, <i>et al.</i>	(2778)
Comparison of Available Nitrogen and Phosphorus Characteristics in the Land-Water Transition Zone of Different Watersheds and Their Environmental Significance .....	ZHU Hai, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i>	(2787)
Analysis of Spatial-Temporal Variation Characteristics of Potential Non-point Source Pollution Risks in the Upper Beiyun River Basin Using Different Weighting Methods .....	LI Hua-lin, ZHANG Jian-jun, ZHANG Yao-fang, <i>et al.</i>	(2796)
Characteristics of Runoff-related Total Nitrogen and Phosphorus Losses Under Long-term Fertilization and Cultivation on Purple Soil Sloping Croplands .....	WU Xiao-yu, LI Tian-yang, HE Bing-hui, <i>et al.</i>	(2810)
Hydrochemistry and Its Controlling Factors and Water Quality Assessment of Shallow Groundwater in the Weihe and Jinghe River Catchments .....	LIU Xin, XIANG Wei, SI Bing-cheng, <i>et al.</i>	(2817)
Characteristics and Drivers of Dissolved Carbon Dioxide and Methane Concentrations in the Nantiaoxi River System in the Upper Reaches of the Taihu Lake Basin During Summer-Autumn .....	LIANG Jia-hui, TIAN Lin-lin, ZHOU Zhong-yu, <i>et al.</i>	(2826)
Nitrogen Distribution and Inorganic Nitrogen Diffusion Flux in a Shallow Lake During the Low Temperature Period: A Case Study of the Baiyangdian Lake .....	WEN Yan, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang, <i>et al.</i>	(2839)
Effects of Sediment Microenvironment on Sedimentary Phosphorus Release Under Capping .....	CHEN Shu-tong, LI Da-peng, XU Chu-tian, <i>et al.</i>	(2848)
Coadsorption of Heavy Metal and Antibiotic onto Humic Acid from Polder River Sediment .....	XUE Xiang-dong, YANG Chen-hao, YU Jian-lin, <i>et al.</i>	(2856)
Effects of Two PPCPs on Nitrification in Sediments in the Yarlung Zangbo River .....	LING Xin, XU Hui-ping, LU Guang-hua, <i>et al.</i>	(2868)
Wastewater Treatment Effects of Ferric-carbon Micro-electrolysis and Zeolite in Constructed Wetlands .....	ZHAO Zhong-jing, HAO Qing-ju, ZHANG Yao-yu, <i>et al.</i>	(2875)
CDS-BOC Nanophotocatalyst Activating Persulfate Under Visible Light for the Efficient Degradation of Typical PPCPs .....	LEI Qian, XU Lu, AI Wei, <i>et al.</i>	(2885)
Preparation of pg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /BiOBr/Ag Composite and Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole .....	YANG Li-wei, LIU Li-jun, XIA Xun-feng, <i>et al.</i>	(2896)
Sodium Alginate Loading of Zero-Valent Iron Sulfide for the Reduction of Cr(VI) in Water .....	WANG Xu, YANG Xin-nan, HUANG Bi-jian, <i>et al.</i>	(2908)
Adsorption Mechanism of Cadmium by Superparamagnetic Nano-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> Functionalized Materials .....	ZHANG Li-zhi, YI Ping, FANG Dan-dan, <i>et al.</i>	(2917)
Pollution Characteristics and Removal of Typical Pharmaceuticals in Hospital Wastewater and Municipal Wastewater Treatment Plants .....	YE Pu, YOU Wen-dan, YANG Bin, <i>et al.</i>	(2928)
Abundance Change of Antibiotic Resistance Genes During PDWW Recycling and Correlations with Environmental Factors .....	XU Yao-yao, WANG Rui, JIN Xin, <i>et al.</i>	(2937)
Simultaneous Domestication of Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules .....	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i>	(2946)
Long-term Storage and Rapid Activity Recovery of ANAMMOX Granular Sludge .....	LI Dong, LIU Ming-yang, ZHANG Jie, <i>et al.</i>	(2957)
Migration and Environmental Effects of Heavy Metals in the Pyrolysis of Municipal Sludge .....	JIANG Yuan-yuan, WANG Yan, DUAN Wen-yang, <i>et al.</i>	(2966)
Profiling of Antibiotic Resistance Genes in Different Croplands .....	HUANG Fu-yi, ZHOU Shu-yi-dan, WANG Jia-ni, <i>et al.</i>	(2975)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Cattle Farms in Ningxia .....	ZHANG Jun-hua, CHEN Rui-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i>	(2981)
Effects of Temperature and Stirring on the Changes of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Communities in Anaerobic Digestion of Dairy Manure .....	XU Ji-fei, ZHANG Qiu-ping, ZHU Tian-jiao, <i>et al.</i>	(2992)
Effects of Wheat Straw-derived Biochar Application on Soil Carbon Content Under Different Tillage Practices .....	LIU Zhen-jie, LI Peng-fei, HUANG Shi-wei, <i>et al.</i>	(3000)
Spatial Patterns of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Their Influencing Factors in a Typical Agro-pastoral Ecotone .....	ZHANG Yan-jiang, WANG Jun-peng, WANG Yu, <i>et al.</i>	(3010)
Spatial Distribution Characteristics, Pollution, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals Around Mercury Mining Areas .....	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i>	(3018)
Interaction and Mechanism Between Conditioning Agents and Two Elements in the Soil Enriched with Phosphorus and Cadmium .....	HUANG Yang, HU Xue-yu, CAO Kun-kun, <i>et al.</i>	(3028)
Mechanism of S-allyl-L-cysteine Alleviating Cadmium Stress in Seedling Roots and Buds of Rice Seedlings .....	CHENG Liu-long, HUANG Yong-chun, WANG Chang-rong, <i>et al.</i>	(3037)
Consecutive 4-year Elevated Atmospheric CO <sub>2</sub> on Shaped Microbial Communities in the Rhizosphere Soil of <i>Robinia pseudoacacia</i> L. Seedlings Grown in Pb-contaminated Soils .....	JIA Xia, Lkhagvajargal Khadkhurel, ZHAO Yong-hua, <i>et al.</i>	(3046)
Biodegradation of Polystyrene by <i>Geobacillus stearothermophilus</i> .....	XING Rui-zhi, ZHAO Zi-qiang, ZHAO Wen-qi, <i>et al.</i>	(3056)
Micro-morphological Characteristics of Particles on Holly and Ligustrum Leaf Surfaces and Seasonal Changes in Bacterial Communities .....	LI Hui-juan, XU Ai-ling, QIAO Feng-lu, <i>et al.</i>	(3063)
Effects of Roxithromycin on Reproduction, Growth, and Anti-oxidation System of <i>Daphnia magna</i> .....	ZHANG Ling-yu, LIU Jian-chao, LENG Yang, <i>et al.</i>	(3074)
Relationship Between Relative Crop Yield/Woody Plant Biomass and Ground-level Ozone Pollution in China .....	FENG Zhao-zhong, PENG Jin-long, <i>et al.</i>	(3084)