

E方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

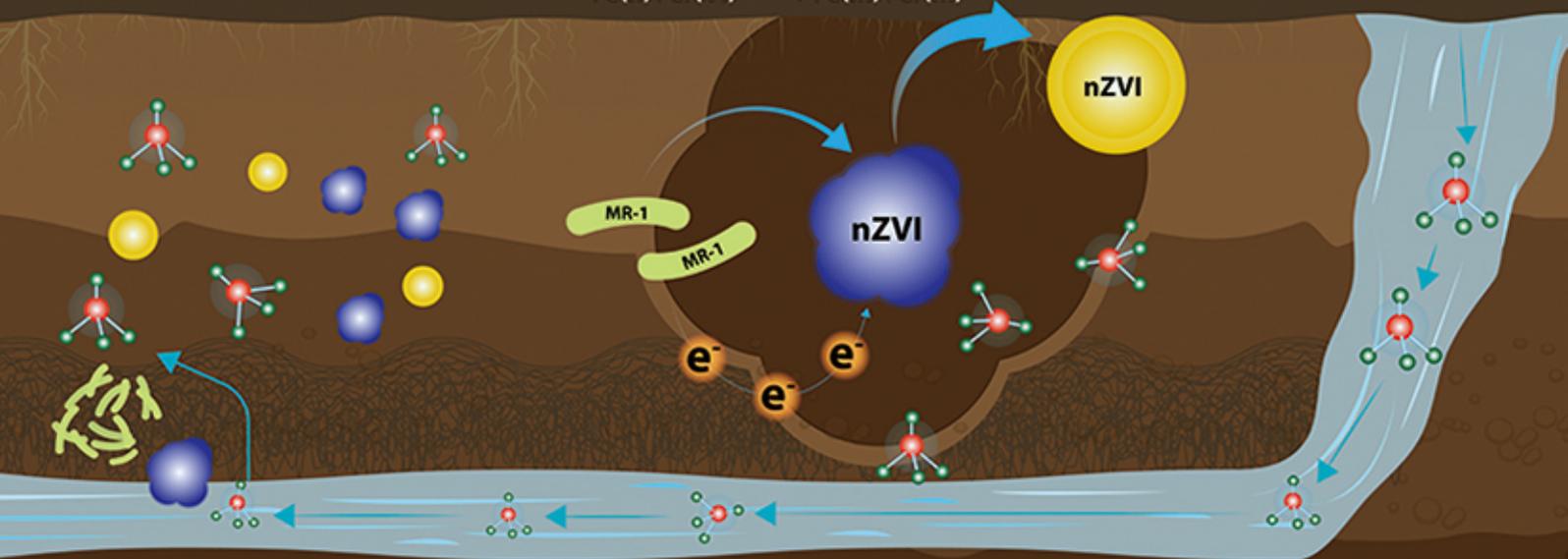
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJIANG KEXUE

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化Cr(VI)及机制

廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年9月

第42卷 第9期
Vol.42 No.9

目次

北京市 2014~2020 年 PM_{2.5} 和 O₃ 时空分布与健康效应评估 陈菁, 彭金龙, 徐彦森 (4071)

京津冀地区高分辨率 PM_{2.5} 浓度时空变化模拟与分析 杨晓辉, 宋春杰, 范丽行, 张凌云, 魏强, 李夫星, 王丽艳, 王卫 (4083)

京津冀典型城市冬季人为源减排与气象条件对 PM_{2.5} 污染影响 邵玄逸, 王晓琦, 钟焜盛, 王瑞鹏 (4095)

太行山两侧污染物传输对横谷城市气溶胶的影响分析 王雁, 郭伟, 闫世明, 裴坤宁, 李明明, 陈二萍 (4104)

嘉善冬季碳质气溶胶变化特征及其来源解析 张颖龙, 李莉, 吴伟超, 吕升, 秦阳, 祝新明, 高晋徽, 唐倩, 夏崢 (4116)

基于机器学习算法的新冠疫情管控对河南省空气质量影响的模拟分析 魏煜, 徐起翔, 赵金帅, 张瑞芹 (4126)

新乡市大气 PM_{2.5} 载带金属元素季节分布、来源特征与健康风险 刘桓嘉, 贾梦珂, 刘永丽, 赵艺洁, 郑爱华, 刘恒志, 徐肃阳, 肖晴晴, 苏晓燕, 任言 (4140)

黄渤海气溶胶中砷的分布特征和季节变化 袁帅, 王艳, 刘汝海, 种习习, 刘晓雨, 邵龙 (4151)

天津市 2020 年冬季重污染过程气溶胶消光特性及其来源 李立伟, 肖致美, 杨宁, 蔡子颖, 闫斌峰, 元洁, 白宇, 郑乃源, 唐逸 (4158)

中国暖季近地面臭氧浓度空间格局演变及主要气象驱动因素 何超, 慕航, 杨璐, 王丹璐, 邸彦峰, 叶志祥, 易嘉慧, 柯碧钦, 田雅, 洪松 (4168)

乌海市夏季臭氧污染特征及基于过程分析的成因探究 张瑞欣, 陈强, 夏佳琦, 刘晓, 郭文凯, 李光耀, 陈梅 (4180)

珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 污染特征与来源 云龙, 李成柳, 张明棣, 何龙, 郭键锋 (4191)

永定河上游地表水-地下水水化学特征及其成因分析 孔晓乐, 杨永辉, 曹博, 王艺璇, 裴宏伟, 沈彦军 (4202)

汉江中下游水质时空变异与驱动因素识别 程兵芬, 张远, 夏瑞, 张楠, 张新飞 (4211)

环境持久性药物在江苏省地表水中的污染水平、分布特征及生态风险评估 赵美美, 范德玲, 古文, 汪贞, 梁梦园, 刘济宁, 张志 (4222)

柳江流域河流溶解态重金属时空分布及污染评价 张婉军, 辛存林, 于爽, 刘齐, 曾鹏 (4234)

雷州半岛地下水重金属来源解析及健康风险评价 师环环, 潘羽杰, 曾敏, 黄长生, 侯清芹, 皮鹏程, 彭红霞 (4246)

龙子祠泉域地下水金属元素分布特征及健康风险评价 谢浩, 梁永平, 李军, 邹胜章, 申豪勇, 赵春红, 王志恒 (4257)

硫氧同位素解析典型岩溶地下河流域硫酸盐季节变化特征和来源 任坤, 潘晓东, 兰干江, 彭聪, 梁嘉鹏, 曾洁 (4267)

包头南海湿地磷形态及污染源定量识别 拜亚红, 钱晨歌, 袁思静, 谢子嫣, 来凌子, 张敏, 刘颖, 苗春林 (4275)

城市新城区公园沟塘沉积物磷释放风险及影响因素分析 李如忠, 宋敏, 杨继伟 (4287)

水力停留时间对潜流湿地净化效果影响及脱氮途径解析 齐冉, 张灵, 杨帆, 颜昌宙 (4296)

锰砂人工湿地对污染物的强化去除 马权, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (4304)

4 种典型沉水植物对去除磷污染底泥的应用效果 陶理, 王沛芳, 袁秋生, 王洵, 胡斌 (4311)

输水情景下白洋淀好氧反硝化菌群落对溶解性有机物的响应 周石磊, 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 于明会, 姚波, 崔建升, 罗晓 (4319)

木屑生物炭在雨水径流中的氮磷淋出和吸附特性 孟依柯, 王媛, 汪传跃 (4332)

海州湾潮间带沙蚕对沉积物微塑料的指示作用 王嘉旋, 宋可心, 孙一鑫, 方涛, 李瑾祯, 张涛, 冯志华 (4341)

纳米二氧化钛与镉对斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 生长的拮抗效应及其作用机制 王璞, 赵丽红, 朱小山 (4350)

螺旋霉素废水处理过程中菌群结构、水质特征及抗性基因之间关系分析 武彩云, 李慧莉, 覃彩霞, 佟娟, 魏源送 (4358)

螯合铁对厌氧铁氨氧化脱氮效能及微生物群落的影响 廖宏燕, 宋诚, 万柳杨, 时绍鹏, 王兴祖 (4366)

溶解氧对低碳源城市污水处理系统脱氮性能与微生物群落的影响 池玉蕾, 石炬, 任童, 王晓昌, 金鹏康 (4374)

间歇梯度曝气下缩短 SRT 强化短程 SNEDPR 系统脱氮除磷 张玉君, 李冬, 王歆鑫, 张杰 (4383)

生物膜系统中部分反硝化实现特性 于莉芳, 张兴秀, 张琼, 王晓玉, 彭党聪, 张日霞 (4390)

厌氧推流进水对反硝化除磷好氧颗粒污泥系统的影响 李冬, 曹思雨, 王琪, 张杰 (4399)

不同好氧/缺氧时长联合分区排泥优化生活污水短程硝化反硝化除磷颗粒系统运行 王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (4406)

中国西南地区金属矿开采对矿区土壤重金属影响的 Meta 分析 张健琳, 瞿明凯, 陈剑, 杨兰芳, 赵永存, 黄标 (4414)

青藏高原典型流域土壤重金属分布特征及其生态风险评价 杜昊霖, 王莺, 王劲松, 姚玉璧, 周悦, 刘晓云, 芦亚玲 (4422)

电子垃圾拆解区土壤-农作物系统中铜元素的空间分布特征及其风险评价 张璐瑶, 赵科理, 傅伟军 (4432)

改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜形态的影响 王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 王佳锐, 张曦, 丁京涛, 周海宾, 李春燕, 程琼仪 (4441)

组配改良剂联合锌肥对土壤-水稻系统镉迁移转运的影响 周坤华, 周航, 王子钰, 刘雅, 刘佳伟, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4452)

不同结构改良剂对铜镉污染土壤水稻生长和重金属吸收的影响 魏玮, 李平, 郎漫 (4462)

1 株草螺属植物内生菌 R-13 的分离鉴定及对龙葵吸收土壤镉的影响 鹿杰, 刘月敏, 黄永春, 王常荣, 刘斌, 刘仲齐, 黄益宗, 黄雁飞, 张长波 (4471)

不同地区土壤古菌群落对重金属污染的响应 李雨桐, 杨杉, 张艺, 范例, 刘坤, 张晟 (4481)

高通量测序分析黄土高原退耕还林区土壤细菌群落特征 刘晓华, 魏天兴 (4489)

餐厨垃圾生物发酵液对黄土丘陵区土壤质量的影响试验 邵立明, 任俊达, 吕凡, 章骅, 何晶晶 (4500)

秦岭不同海拔土壤团聚体稳定性及其与土壤酶活性的耦合关系 马震菲, 胡汗, 李益, 郭鑫鑫, 任成杰, 赵发珠 (4510)

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化 Cr(VI) 及机制 廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚 (4520)

降水变化对荒漠草原土壤呼吸的影响 蒿廉伊, 张丽华, 谢忠奎, 赵锐锋, 王军锋, 郭亚飞, 高江平 (4527)

氮肥分施次数及硝化抑制剂对盆栽玉米 N₂O 排放的影响 符佩娇, 吉恒宽, 何秋香, 汤水荣, 王鸿浩, 伍延正, 孟磊 (4538)

负载 NH₄⁺-N 生物炭对土壤 N₂O-N 排放和 NH₃-N 挥发的影响 马晓刚, 何建桥, 陈玉蓝, 李德天, 刘川, 董建新, 郑学博 (4548)

微塑料添加对橘园土壤有机碳矿化的影响 张秀玲, 鄢紫薇, 王峰, 王玺, 徐晗, 胡荣桂, 严昶, 林杉 (4558)

1985~2019 年中国全氟辛酸磺酰基化合物的动态物质流分析 王佳钰, 陈景文, 唐伟豪, 崔蕴晗, 王中钰, 宋国宝, 陈伟强 (4566)

《环境科学》征订启事(4201) 《环境科学》征稿简则(4340) 信息(4382, 4537, 4565)

组配改良剂联合锌肥对土壤-水稻系统镉迁移转运的影响

周坤华¹, 周航^{1,2*}, 王子钰¹, 刘雅¹, 刘佳炜¹, 辜娇峰^{1,2*}, 曾鹏^{1,2}, 廖柏寒^{1,2}

(1. 中南林业科技大学环境科学与工程学院, 长沙 410004; 2. 稻米品质安全控制湖南省工程实验室, 长沙 410004)

摘要: 选取湖南省长沙市北山镇某中重度 Cd 污染稻田进行田间试验, 通过连续种植早晚两季水稻, 研究了组配改良剂 LS (石灰石 + 海泡石), 同时结合土施 Zn 肥和叶面喷施 Zn 肥对水稻 Cd 吸收的影响. 结果表明: ①施用 LS (2 250 kg·hm⁻² 和 4 500 kg·hm⁻²) 的各处理均能使早、晚稻土壤 pH 值增加 0.28 ~ 1.26 个单位, 土壤 CEC 增加 7.7% ~ 33.4%, 而土施 Zn 肥 (90 kg·hm⁻²) 和叶面喷施 Zn 肥 (0.2 g·L⁻¹ 和 0.4 g·L⁻¹) 对土壤 pH 值无明显影响. ②基施 LS 的各处理能使早、晚稻土壤中 TCLP 和 CaCl₂ 提取态 Cd 含量分别降低 11.5% ~ 38.8% 和 24.0% ~ 81.0%, 土施 Zn 肥和叶面喷施 Zn 肥对土壤 Cd 两种提取态含量无明显影响. ③单一处理均能显著降低糙米 Cd 含量, 但降低效果均不如联合处理, 组配改良剂 LS 联合 Zn 肥的处理 (L1Z1F1、L1Z1F2、L2Z1F1 和 L2Z1F2) 使早稻和晚稻糙米 Cd 含量分别降低 64.9% ~ 67.5% 和 56.1% ~ 80.6%, 其中 L2Z1F1 (4 500 kg·hm⁻² 的 LS + 90 kg·hm⁻² 的 Zn 肥 + 叶面喷施 0.2 g·L⁻¹ 的 Zn 肥) 处理效果最佳. ④各处理下水稻各部位 Cd/Zn 比显著降低, 糙米中 Cd/Zn 比值与 Cd 含量呈极显著正线性相关, 说明各部位中 Zn 含量的增加是糙米 Cd 含量显著降低的关键原因之一. 组配改良剂联合 Zn 肥修复技术能有效阻隔水稻对 Cd 的吸收和转运, 降低水稻糙米 Cd 含量, 是一种能有效实现中重度 Cd 污染稻田安全利用的技术模式.

关键词: 锌肥; 组配改良剂; 水稻; Cd 污染土壤; 叶面阻控

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)09-4452-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.202101150

Combined Effects of Soil Amendment and Zinc Fertilizer on Accumulation and Transportation of Cadmium in Soil-Rice System

ZHOU Kun-hua¹, ZHOU Hang^{1,2*}, WANG Zi-yu¹, LIU Ya¹, LIU Jia-wei¹, GU Jiao-feng^{1,2*}, ZENG Peng^{1,2}, LIAO Bo-han^{1,2}

(1. College of Environment Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Hunan Engineering Laboratory for Control of Rice Quality and Safety, Changsha 410004, China)

Abstract: A field experiment was conducted in moderately and severely Cd contaminated paddy fields in Beishan Town, Changsha City, Hunan Province. This study examined the effects of LS amendment (limestone + sepiolite), in combination with soil application and foliar spraying of Zn fertilizer, on Cd uptake in early and late rice plants. The results showed that: ① the application of LS (2 250 kg·hm⁻² and 4 500 kg·hm⁻²) significantly increased pH and CEC values in paddy soil during the early and late rice seasons, but the addition of Zn fertilizer (90 kg/hm²) to soil and through foliar spraying (0.2 g·L⁻¹ and 0.4 g·L⁻¹) had no significant effects on the pH or CEC of the soil. ② LS application decreased concentrations of TCLP-Cd and CaCl₂-Cd in the soils, by 11.5% - 38.8% and 24.0% - 81.0%, respectively, while neither of the treatments involving the addition of Zn fertilizer to soil or through foliar spraying had any significant effects on the concentrations of TCLP-Cd and CaCl₂-Cd. ③ Single treatments involving only LS amendment, Zn fertilizer in soil, or foliar spraying of Zn fertilizer also reduced Cd concentrations in brown rice, but to a lesser degree than the combined treatments. The combined treatments (L1Z1F1, L1Z1F2, L2Z1F1, and L2Z1F2) reduced Cd concentrations in brown rice by 64.9% - 67.5% and 56.1% - 80.6%, for early and late rice, respectively, while L2Z1F1 (4 500 kg·hm⁻² LS + 90 kg·hm⁻² Zn fertilizer + foliar spraying 0.2 g·L⁻¹ Zn fertilizer) resulted in the largest reduction in Cd concentration in brown rice. ④ The Cd/Zn ratio in brown rice was significantly positively correlated with Cd concentrations, indicating that increased Zn concentration in different rice tissues was one of the key reasons for decreased Cd concentration in brown rice. Clearly, as a remediation technology, combining LS amendments with zinc fertilizer is an effective method for achieving the safe utilization of moderately and severely Cd contaminated paddy fields, by effectively inhibiting the uptake, accumulation, and transportation of Cd in rice plants and decreasing Cd concentrations in brown rice.

Key words: zinc fertilizer; combined amendment; rice; Cd contaminated soil; foliar resistance control

耕地重金属污染是我国当前面临的重大环境问题之一, 主要集中在我国中部、西南部及华东地

区^[1]. 据统计, 我国重金属污染的耕地点位超标率为 19.4%, 其中镉 (Cd) 是最主要的污染元素, 其点

收稿日期: 2021-01-18; 修订日期: 2021-02-19

基金项目: 湖南省 2020 高新技术产业科技创新引领计划项目 (2020NK2001); 湖南省科技人才托举工程项目 (2019TJ-N05)

作者简介: 周坤华 (1997 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染控制, E-mail: 1390952910@qq.com

* 通信作者, E-mail: zhouhang4607@163.com; gujiaofeng@163.com

位超标率为 7%^[2]. 耕地 Cd 污染的重要来源为大气沉降、施肥不当、污水灌溉和矿山酸性废水等^[3]. 土壤中过量的 Cd 能对农作物产生毒害作用, 同时能通过食物链进入人体, 危害人体健康^[4]. 水稻 (*Oryza sativa* L.) 作为我国主要粮食作物, 是易于吸收 Cd 的大宗谷类作物, 对 Cd 具有较强的耐受性^[5], 尤其在中重度 Cd 污染耕地中, 其籽粒中 Cd 含量很容易超过 0.2 mg·kg⁻¹ 的食品中污染物限量标准 (GB 2762-2017). 因此, 亟待开发能有效实施的 Cd 污染耕地修复治理技术.

目前, 耕地重金属污染修复治理技术主要有低累积作物品种、生理阻隔、农艺措施和土壤原位钝化等^[6], 其中土壤原位钝化修复技术因效果优异和成本低廉而备受关注^[7], 其原理是通过向受污染土壤中施加改良剂, 降低重金属在土壤中的生物有效性和迁移能力, 从而减少农作物对重金属的吸收累积^[8]. 常见的钝化剂或改良剂有石灰石、粉煤灰、膨润土、沸石、海泡石、赤泥、生物炭和碱性磷酸盐等^[9]. 有研究表明, 向污染土壤中施加改良剂能有效降低土壤中 Cd 向水稻迁移, 进而降低糙米中 Cd 含量, 且两种或多种改良剂组配的效果优于单一改良剂^[10]. Sun 等^[11]通过盆栽试验发现, 单一或混施海泡石、膨润土和磷酸盐均能有效固定土壤中 Cd, 使水稻各部位的 Cd 含量降低. 鄢德梅等^[12]通过田间试验发现, 施用钙镁磷肥可促进石灰、海泡石组配的钝化修复效果. Gu 等^[13]通过盆栽试验发现, 施用复合改良剂 (羟基磷灰石 + 沸石 + 生物炭, HZB) 能降低土壤中 Cd 和 As 的生物有效性. 本课题组前期研究表明^[14,15], 当添加组配改良剂“石灰石 + 海泡石”时, 能显著降低土壤中重金属 (Pb、Cd、Cu 和 Zn) 有效态含量, 抑制了糙米中重金属的积累.

锌 (Zn) 是植物细胞不可或缺的微量营养元素, 在植物生长周期中发挥着重要作用^[16]. Zn 和 Cd 属于同族元素, 具有相似的化学性质和近似的离子半径, 两者在植物体内存在复杂的交互作用, 利用 Zn 来调控 Cd 对植株毒害的研究也越来越多^[17]. Zn 能通过激活和调控植物发育的酶、蛋白质和生长激素并与其相互作用来缓解 Cd 胁迫^[18]. 有研究发现, 基施 Zn 肥能增加水稻对 Zn 的吸收积累, 并抑制水稻对 Cd 的吸收^[19]. 土施 Zn 肥对轻、中度 Cd 污染土壤上生长的水稻籽粒 Cd 积累有明显的抑制作用, 比

对照分别下降了 37.04% 和 28.21%^[20]. 另有研究表明, 叶面喷施 Zn 肥也能降低水稻糙米中 Cd 含量. 韩潇潇等^[21]通过叶面喷施 Zn 肥的大田试验发现, 在水稻孕穗期喷施不同浓度的 ZnSO₄, 能显著降低早、晚稻籽粒中的 Cd 含量. Wang 等^[22]在水稻灌浆期前叶面喷施 0.3% 和 0.5% 的乙二胺四乙酸锌的研究发现, 其能显著降低糙米中 Cd 含量.

近年来, 对轻、中度 Cd 污染稻田土壤的修复治理研究中, 单一技术措施具有显著的效果, 但对于中重度 Cd 污染稻田, 单一技术措施往往难以实现安全利用. 因此, 在中重度 Cd 污染稻田中, 将多种单一技术措施联合实施, 将会是一种行之有效的技术方法. 本研究针对中重度 Cd 污染稻田, 通过将组配改良剂、土施 Zn 肥和叶面喷施 Zn 肥等单一技术措施进行联合, 分析不同单一技术措施和联合技术措施对土壤 Cd 和 Zn 生物有效性及水稻对 Cd 吸收转运的影响, 以期为中重度 Cd 污染稻田安全生产提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 供试植物和土壤

试供水稻早稻品种为株两优 189 (湘审稻 2009005, 两系杂交中熟早粳, 湖南希望种业科技有限公司); 晚稻品种为泰优 390 (湘审稻 2013027, 三系杂交迟熟晚稻, 湖南金稻种业有限公司). 选用课题组前期筛选出对土壤 Cd 具有较好钝化效果的组配改良剂石灰石和海泡石 (LS)^[23], 石灰石和海泡石的质量比为 2:1, 其基本性质见文献^[24]. 基施和叶面喷施锌肥均选用七水合硫酸锌分析纯 (ZnSO₄·7H₂O), 由国药集团化学试剂有限公司提供.

本试验地点为湖南省长沙市北山镇 (28°26'07"N, 113°03'55"E) 某中重度 Cd 污染稻田, 土壤质地为砂质土. 北山镇 (工矿区) 稻田 Cd 的主要来源为大气干湿沉降, 其次是灌溉水 Cd 输入, 肥料中 Cd 输入量较小; 该地区已通过对违规工矿企业废气排放进行了关停和整改, 严禁生活和工业垃圾以及秸秆的焚烧, 使该地区的主要 Cd 污染来源得到缓解^[25]. 该地属于亚热带季风性气候, 气候温和, 降水充沛, 雨热同期, 四季分明, 年降水量为 1 358.6 ~ 1 552.5 mm, 年平均气温 16.8 ~ 17.3°C. 供试稻田土壤基本理化性质见表 1.

表 1 试验田土壤基本理化性质¹⁾

Table 1 Physical and chemical properties of the tested paddy soil

| 土壤类型 | pH | OM /g·kg ⁻¹ | CEC /cmol·kg ⁻¹ | 总 Cd /mg·kg ⁻¹ | 总 Zn /mg·kg ⁻¹ | 土壤机械组成/% | | |
|------|------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------|------|------|
| | | | | | | 砂粒 | 粉砂粒 | 黏粒 |
| 水稻土 | 5.31 | 36.84 | 35.60 | 1.61 | 93.6 | 19.6 | 51.0 | 29.4 |

1) OM 表示有机质含量, CEC 表示阳离子交换量

1.2 试验设计

本试验将基施组配改良剂 LS、土施 Zn 肥和叶面喷施 Zn 肥 3 种技术进行组合,其中组配改良剂 LS 设置 2 250 和 4 500 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 两个添加浓度,土施 Zn 肥 90 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$,叶面喷施 Zn 肥设置 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 两个浓度. 试验各处理设置见表 2. 各处理样方水稻种植面积为 21 m^2 (3 m \times 7 m), 每个处理 3 次重复, 共计 30 个样方, 所有样方随机区组排列. 于早稻翻耕时将不同浓度 LS (2 250 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 和 4 500 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$) 添加进入样方, 通过多次翻耕使其与耕作层土壤充分混合. 在早、晚稻孕穗期和灌浆期均按照表 2 试验设计进行土施 Zn 肥和叶面喷施 Zn 肥, 在对应处理小区土施 90 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ 的 Zn 肥, 其中孕穗期和灌浆期分别施用 45 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$; 在对应处理小区喷施 150 $\text{L}\cdot\text{hm}^{-2}$ 叶面 Zn 肥 (0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 其中孕穗期和灌浆期分别喷施 75 $\text{L}\cdot\text{hm}^{-2}$, 使叶片表面湿润不挂滴. 每个样方内种植 299 株 (13 株 \cdot 行 $^{-1}$ \times 23 行) 水稻, 样方四周设置 3 行水稻作为保护行. 水稻栽培与病虫害防治方式同当地正常田间管理一致.

表 2 试验设计

Table 2 Experimental design

| 编号 | 试验处理 |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CK | 不添加(对照) |
| L1 | 基施 2 250 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ LS |
| L2 | 基施 4 500 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ LS |
| Z1 | 土施 Zn 肥 90 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ |
| F1 | 叶面喷施 Zn 肥 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| F2 | 叶面喷施 Zn 肥 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| L1Z1F1 | 基施 2 250 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ LS + 土施 Zn 肥 90 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ + 叶面喷施 Zn 肥 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| L1Z1F2 | 基施 2 250 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ LS + 土施 Zn 肥 90 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ + 叶面喷施 Zn 肥 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| L2Z1F1 | 基施 4 500 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ LS + 土施 Zn 肥 90 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ + 叶面喷施 Zn 肥 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |
| L2Z1F2 | 基施 4 500 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ LS + 土施 Zn 肥 90 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ + 叶面喷施 Zn 肥 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ |

早稻于 2019 年 4 月中旬种植, 7 月中旬收获, 晚稻于 2019 年 7 月下旬种植, 11 月初收获. 水稻成熟后, 每个处理按照梅花布点法采集 5 株水稻, 置于尼龙布网袋, 同时采集相应根际土壤带回实验室. 采集的水稻植株用自来水、超纯水清洗干净, 105 $^{\circ}\text{C}$ 杀青, 然后在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重. 用小型脱谷机将水稻谷粒脱壳, 然后将水稻植株分为根、茎、叶、糙米和谷壳 5 个部位分别称取干重, 粉碎后用塑料密封袋保存待测. 采回的根际土壤样品自然风干, 磨碎, 过 10 目和 100 目尼龙筛, 用塑料密封袋保存待测.

1.3 土壤和植物分析测试

土壤 pH 值用酸度计 (PHS-3C, 雷磁) 测定, 溶液为超纯水, 固液比为 1:2.5^[26]; 土壤有机质采用水合热重铬酸钾氧化-比色法测定^[27]; TCLP 提取态 Cd 采用美国 EPA 的 TCLP 毒性浸出方法浸提^[28]; CaCl_2 提取态 Cd 采用 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 (土水比 1:10) 提取 3 h^[29]. 水稻植株 Cd 和 Zn 含量采用干灰化消解测定 (GB/T 5009-2003). 土壤浸提液、谷壳、叶、茎和根中 Cd 和 Zn 含量使用 ICP-AES (ICP6300, Thermo Fisher) 测定, 糙米中 Cd 和 Zn 含量使用石墨炉-原子吸收分光光度计 (240Z, Agilent) 测定. 采用国家标准物质土壤 [GBW (E)-070009] 和湖南大米 [GBW 10045 (GSB-23)] 对消解过程进行质量控制, Cd 和 Zn 的回收率分别为 94.0%~106.1% 和 96.4%~101.1%.

1.4 数据统计与分析

采用 Office 2016、SPSS 19 和 Origin 9.0 软件进行数据处理和图表绘制, 结果表示为平均值 \pm 标准偏差 ($n=3$). 在 $P<0.05$ 和 $P<0.01$ 显著水平下进行 F 检验、单因素方差分析 (One-way ANOVA)、Duncan 多重比较和 Pearson 相关性分析.

2 结果与分析

2.1 根际土壤 pH、OM 和 CEC

表 3 为 9 种处理对早、晚稻根际土壤基本理化性质的影响. 从中可以看出, 基施 LS 的各处理对土壤 pH 值和 CEC 有明显影响, 而土施 Zn 肥的各处理仅对土壤 CEC 有明显影响, 各处理均对土壤有机质 (OM) 含量影响不明显. 与 CK 相比, 基施 2 250 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ LS 的 L1、L1Z1F1 和 L1Z1F2 处理使早、晚稻土壤 pH 值分别增加了 0.55~0.67 和 0.28~0.33; 基施 4 500 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ LS 的 L2、L2Z1F1 和 L2Z1F2 处理使早、晚稻土壤 pH 值分别增加 1.12~1.26 和 0.41~0.71, 均与对照差异显著 ($P<0.05$). 与 CK 相比, L1、L2 和 Z1 单一处理使早、晚稻土壤 CEC 分别增加了 7.7%~14.7% 和 19.7%~27.2%; 组配改良剂 LS 联合 Zn 肥处理 (L1Z1F1、L1Z1F2、L2Z1F1 和 L2Z1F2) 使早、晚稻土壤 CEC 分别增加了 11.4%~33.4% 和 12.7%~29.5%. 显然各单一和联合处理对早、晚稻土壤中 pH 值和 CEC 均具有明显的提升作用, 且各处理对晚稻土壤 pH 值和 CEC 的影响均明显大于早稻. 此外, 叶面喷施 Zn 肥的 F1、F2 (0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 处理对早、晚稻土壤 pH 值和 CEC 均无明显影响.

2.2 根际土壤 Cd 和 Zn 的有效态含量

采用 TCLP 毒性浸出方法和 CaCl_2 提取法来评

表 3 不同处理对稻田土壤基本理化性质的影响¹⁾

Table 3 Effects of different treatments on basic physical and chemical properties of the tested paddy soil

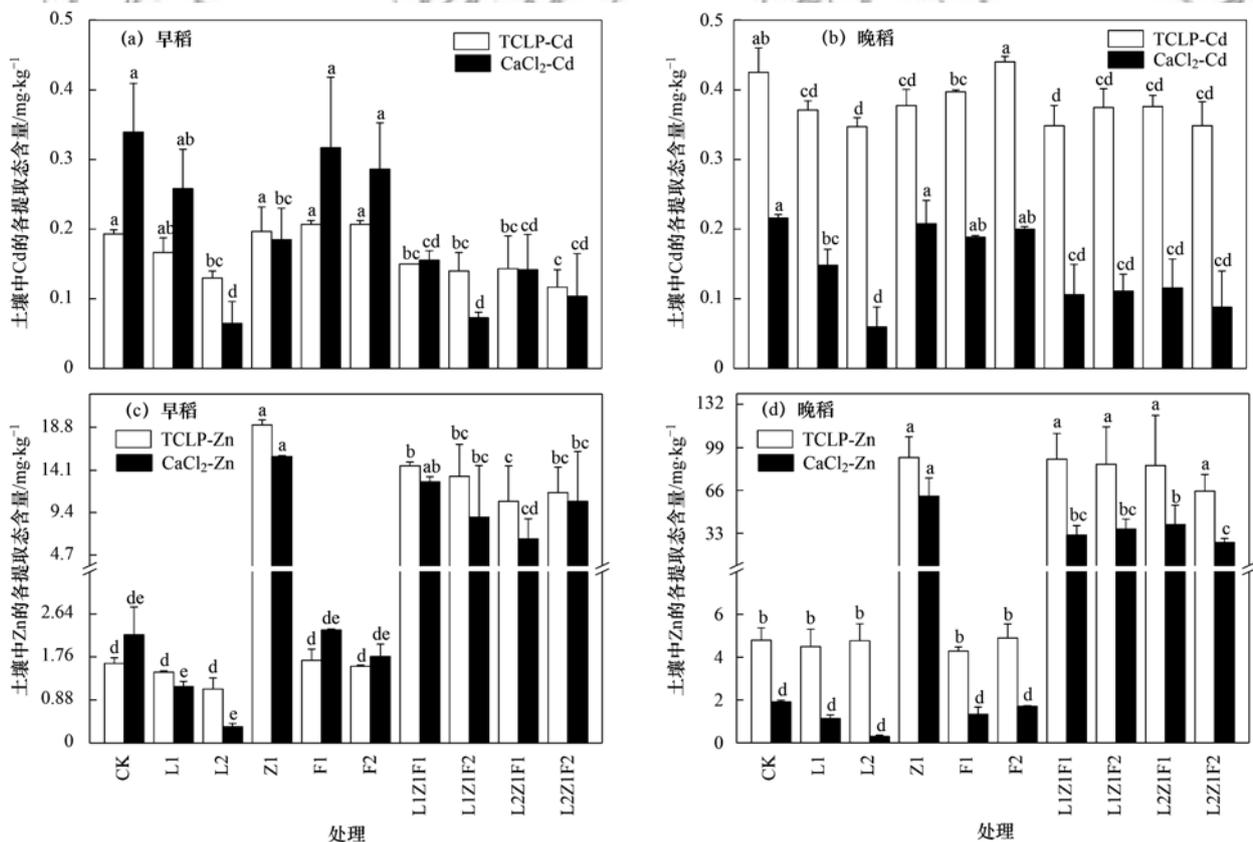
| 时期 | 不同处理 | pH 值 | OM /g·kg ⁻¹ | CEC /cmol·kg ⁻¹ |
|----|--------|---------------|---------------------------|-------------------------------|
| 早稻 | CK | 5.31 ± 0.20d | 36.84 ± 2.39a | 35.60 ± 1.43d |
| | L1 | 5.98 ± 0.13bc | 36.69 ± 3.35a | 38.35 ± 1.31cd |
| | L2 | 6.56 ± 0.41a | 39.23 ± 2.24a | 40.54 ± 2.26bc |
| | Z1 | 5.36 ± 0.33d | 38.41 ± 0.71a | 40.82 ± 4.87bc |
| | F1 | 5.35 ± 0.22d | 40.80 ± 3.10a | 36.75 ± 1.43cd |
| | F2 | 5.39 ± 0.24d | 38.62 ± 3.98a | 36.32 ± 1.19cd |
| | L1Z1F1 | 5.87 ± 0.28c | 38.82 ± 0.41a | 40.00 ± 1.81bcd |
| | L1Z1F2 | 5.86 ± 0.30c | 38.06 ± 0.36a | 39.65 ± 1.36bcd |
| | L2Z1F1 | 6.42 ± 0.18ab | 37.96 ± 1.37a | 43.79 ± 2.89ab |
| | L2Z1F2 | 6.53 ± 0.28a | 38.87 ± 0.15a | 47.49 ± 3.39a |
| 晚稻 | CK | 5.44 ± 0.10c | 36.02 ± 0.86a | 33.96 ± 1.91d |
| | L1 | 5.77 ± 0.15bc | 39.77 ± 3.28a | 43.03 ± 5.25ab |
| | L2 | 6.14 ± 0.33a | 37.57 ± 2.85a | 43.19 ± 5.26ab |
| | Z1 | 5.41 ± 0.15c | 39.68 ± 0.56a | 40.65 ± 0.96ab |
| | F1 | 5.45 ± 0.04c | 35.91 ± 4.91a | 35.39 ± 1.43cd |
| | F2 | 5.42 ± 0.15c | 38.95 ± 3.14a | 34.44 ± 0.48d |
| | L1Z1F1 | 5.77 ± 0.12bc | 39.63 ± 1.78a | 38.26 ± 0.48bcd |
| | L1Z1F2 | 5.72 ± 0.10bc | 39.60 ± 1.69a | 39.69 ± 0.00abc |
| | L2Z1F1 | 5.85 ± 0.13ab | 38.50 ± 5.10a | 43.99 ± 2.39a |
| | L2Z1F2 | 6.00 ± 0.37ab | 38.07 ± 2.63a | 41.60 ± 1.91ab |

1) 不同小写字母表示在 $P < 0.05$ 水平上差异显著, 下同

价土壤中 Cd、Zn 的生物有效性, 图 1 为不同处理对

早、晚稻根际土壤中这两种提取态含量的影响. 从图 1(a) 和图 1(b) 可以看出, 除 Z1、F1 和 F2 处理外, 其余各处理均能显著降低早、晚稻土壤中 TCLP 和 CaCl_2 提取态 Cd 含量. 与 CK 相比, 基施 2 250 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ LS 的 L1、L1Z1F1 和 L1Z1F2 处理使早稻土壤 TCLP 和 CaCl_2 提取态 Cd 含量分别下降 13.7%~28.9% 和 24.0%~78.5%, 使晚稻土壤中两种提取态 Cd 含量分别下降 11.8%~18.0% 和 31.5%~50.9%; 基施 4 500 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ LS 的 L2、L2Z1F1 和 L2Z1F2 处理使早稻土壤 TCLP 和 CaCl_2 提取态 Cd 含量分别下降 25.8%~38.8% 和 58.2%~81.0%, 使晚稻土壤这两种提取态 Cd 含量分别下降 11.5%~18.4% 和 46.5%~72.4%, 且各处理均与对照存在显著差异 ($P < 0.05$). 显然, 基施 4 500 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ LS 的各处理降低有效 Cd 含量的效果均好于基施 2 250 $\text{kg}\cdot\text{hm}^{-2}$ LS 的处理.

从图 1(c) 和 1(d) 可以看出, 土施 Zn 肥处理能显著提高早、晚稻土壤中 Zn 的 TCLP 和 CaCl_2 提取态含量, 但基施 LS 则明显降低了 Zn 的生物有效性, 而组配改良剂 LS 联合 Zn 肥处理则增加了土壤有效态 Zn 含量. 与 CK 相比, L1Z1F1、L1Z1F2、L2Z1F1 和 L2Z1F2 处理使早稻土壤 Zn 的 TCLP 和



不同字母表示 $P < 0.05$ 水平上差异显著, 下同

图 1 不同处理对土壤 TCLP 提取态、 CaCl_2 交换态 Cd 和 Zn 含量的影响

Fig. 1 Effects of different treatments on Cd and Zn concentrations, extractable TCLP, and exchangeable CaCl_2 in soil

CaCl₂ 提取态含量分别增加 9.5 ~ 13.0 mg·kg⁻¹ 和 6.5 ~ 12.8 mg·kg⁻¹, 使晚稻土壤 Zn 的这两种提取态分别增加 65.1 ~ 89.7 mg·kg⁻¹ 和 18.2 ~ 50.8 mg·kg⁻¹. 显然, 土施 Zn 肥能显著提高土壤中有有效态 Zn 含量. 此外, 叶面喷施 Zn 肥的 F1 和 F2 (0.2 g·L⁻¹ 和 0.4 g·L⁻¹) 处理对早、晚稻土壤中有有效态 Zn 含量无明显影响.

2.3 水稻各部位 Cd 含量

图 2 为不同处理模式对早、晚稻各部位中 Cd 含量的影响. 可以看出, 各处理均能降低早、晚稻糙米 Cd 含量, 因早、晚稻品种基因型的不同, 对 Cd 的抗

性、耐性和积累不同, 晚稻各部位中 Cd 含量均明显高于早稻. 与 CK 相比, 单一技术处理 L1、L2、Z1、F1 和 F2 使早稻糙米 Cd 含量分别降低 16.9%、48.0%、53.7%、41.8% 和 38.3%, 使晚稻糙米 Cd 含量分别降低 7.4%、22.9%、59.4%、30.9% 和 28.9%. 显然, 降低糙米 Cd 含量效果最好的单一技术处理是 Z1 处理. 各单一技术处理糙米 Cd 含量与对照之间差异显著 ($P < 0.05$). 除 F1、F2 处理外, 各单一技术处理也能显著降低谷壳、叶、茎和根中 Cd 含量, 而 F1 和 F2 处理仅降低了糙米和叶中 Cd 含量.

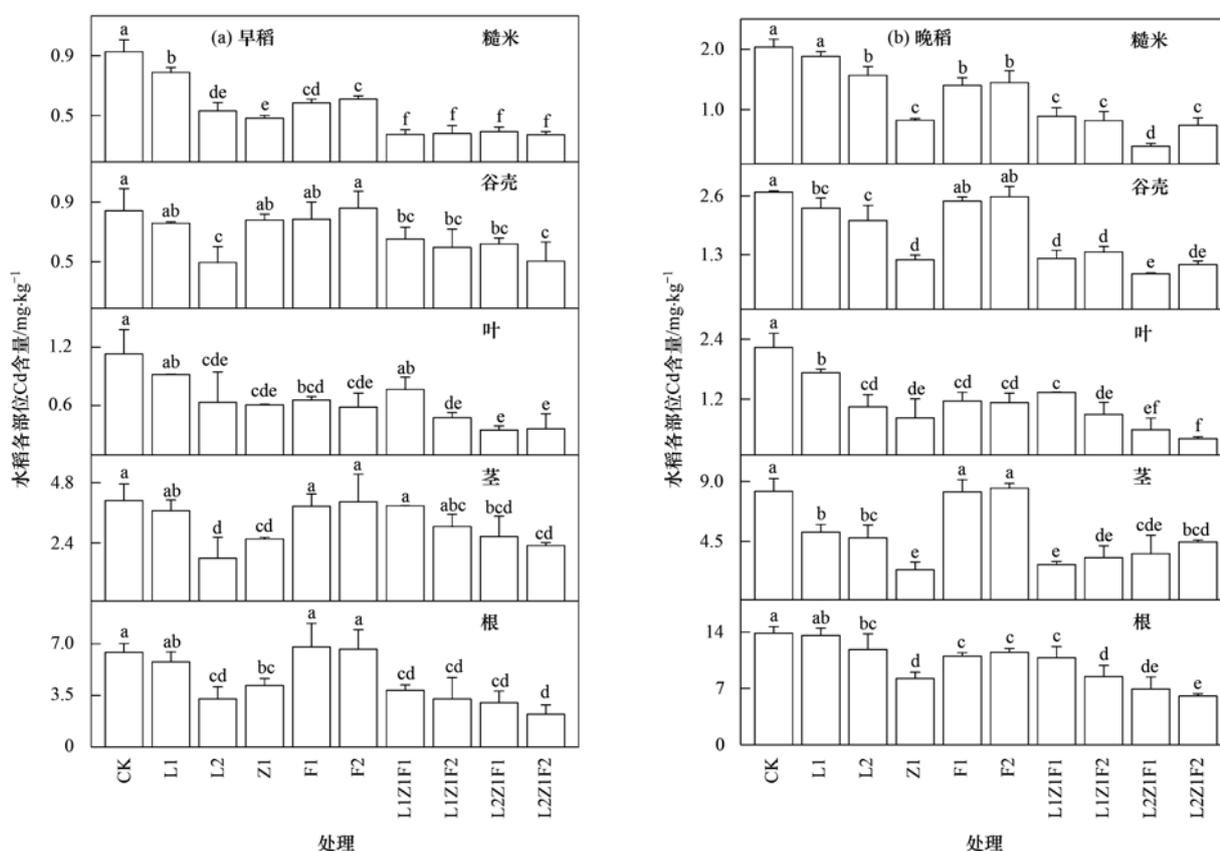


图 2 不同处理对水稻各部位 Cd 含量的影响

Fig. 2 Effects of different treatments on Cd concentrations in rice tissues

与 CK 相比, 组配改良剂 LS 联合 Zn 肥处理 (L1Z1F1、L1Z1F2、L2Z1F1 和 L2Z1F2) 使早稻糙米、谷壳、叶、茎和根中 Cd 含量分别降低 64.6% ~ 67.5%、25.4% ~ 45.8%、32.4% ~ 69.1%、5.2% ~ 43.8% 和 40.2% ~ 65.3%, 使晚稻各部位中 Cd 含量分别降低 56.1% ~ 80.6%、49.2% ~ 67.3%、40.3% ~ 81.5%、46.2% ~ 66.8% 和 22.0% ~ 56.3%. 显然, 与单一技术处理相比, 联合处理降低糙米中 Cd 含量效果更好, 其中 L2Z1F1 处理效果最佳.

2.4 水稻各部位 Cd/Zn 比值

在水稻生长过程中, Zn 与 Cd 之间的拮抗作用

是影响 Cd 毒性的重要因素. 有研究认为水稻植株中 Cd/Zn 比值低于健康临界值 0.015, 即能减轻 Cd 对水稻的毒害作用^[30]. 将水稻各部位 Cd 含量除以 Zn 含量得到各部位的 Cd/Zn 比值 (表 4). 从表中可以看出, 各处理均能降低早、晚稻各部位的 Cd/Zn 比值, 晚稻各部位的 Cd/Zn 比值要远大于早稻. 就早、晚稻糙米 Cd/Zn 比值而言, 与 CK 相比, 单一技术处理降低 Cd/Zn 比值顺序依次是: 土施 Zn 肥 (Z1) 处理 > 叶面喷施 Zn 肥 (F1 和 F2) 处理 > 基施组配改良剂 LS (L1 和 L2) 处理, 但都高于健康临界值 0.015. 各单一技术处理糙米 Cd/Zn 比值与对照之间差异显著 ($P < 0.05$). 与 CK 相比, 组配改良剂

LS 联合 Zn 肥处理 (L1Z1F2 和 L2Z1F2) 使早稻糙米、谷壳、叶和茎, 以及晚稻叶和茎中 Cd/Zn 比值均低于健康临界值 0.015. 联合处理降低水稻各部位

Cd/Zn 比值的效果均优于各单一技术处理, 这说明联合处理可以显著降低中重度 Cd 污染稻田 Cd 对水稻的毒害作用.

表 4 不同处理对水稻各部位 Cd 和 Zn 含量比值 (Cd/Zn) 的影响

Table 4 Effects of different treatments on Cd and Zn concentration ratios in rice tissues

| 时期 | 不同处理 | Cd/Zn | | | | |
|----|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | 糙米 | 谷壳 | 叶 | 茎 | 根 |
| 早稻 | CK | 0.058 ± 0.006a | 0.029 ± 0.005a | 0.055 ± 0.005a | 0.025 ± 0.012a | 0.418 ± 0.087ab |
| | L1 | 0.050 ± 0.002b | 0.028 ± 0.002a | 0.053 ± 0.004a | 0.027 ± 0.004a | 0.486 ± 0.030a |
| | L2 | 0.029 ± 0.006c | 0.017 ± 0.004b | 0.038 ± 0.015b | 0.016 ± 0.008b | 0.345 ± 0.107b |
| | Z1 | 0.023 ± 0.002d | 0.020 ± 0.002b | 0.009 ± 0.002cd | 0.005 ± 0.000cd | 0.060 ± 0.008c |
| | F1 | 0.026 ± 0.002cd | 0.020 ± 0.003b | 0.017 ± 0.001c | 0.028 ± 0.006c | 0.453 ± 0.086ab |
| | F2 | 0.025 ± 0.002cd | 0.019 ± 0.002b | 0.011 ± 0.003cd | 0.020 ± 0.005cd | 0.444 ± 0.138ab |
| | L1Z1F1 | 0.016 ± 0.002ef | 0.010 ± 0.002cd | 0.009 ± 0.002cd | 0.008 ± 0.000cd | 0.095 ± 0.010c |
| | L1Z1F2 | 0.013 ± 0.002ef | 0.009 ± 0.003cd | 0.007 ± 0.001d | 0.007 ± 0.001d | 0.074 ± 0.039c |
| | L2Z1F1 | 0.018 ± 0.002e | 0.012 ± 0.001c | 0.004 ± 0.001d | 0.010 ± 0.004d | 0.077 ± 0.017c |
| | L2Z1F2 | 0.012 ± 0.001f | 0.006 ± 0.002d | 0.005 ± 0.003d | 0.007 ± 0.001d | 0.048 ± 0.012c |
| 晚稻 | CK | 0.136 ± 0.019a | 0.146 ± 0.021a | 0.145 ± 0.029a | 0.054 ± 0.012a | 0.577 ± 0.203a |
| | L1 | 0.119 ± 0.011b | 0.096 ± 0.011b | 0.112 ± 0.012b | 0.034 ± 0.013c | 0.461 ± 0.062a |
| | L2 | 0.095 ± 0.005c | 0.113 ± 0.033b | 0.069 ± 0.011c | 0.034 ± 0.008c | 0.503 ± 0.098a |
| | Z1 | 0.033 ± 0.001e | 0.023 ± 0.002d | 0.003 ± 0.001e | 0.002 ± 0.001d | 0.045 ± 0.001b |
| | F1 | 0.073 ± 0.006d | 0.101 ± 0.003b | 0.031 ± 0.005d | 0.041 ± 0.006c | 0.537 ± 0.066a |
| | F2 | 0.077 ± 0.010d | 0.064 ± 0.016c | 0.017 ± 0.005de | 0.049 ± 0.008ab | 0.452 ± 0.141a |
| | L1Z1F1 | 0.035 ± 0.004e | 0.024 ± 0.006d | 0.005 ± 0.000e | 0.001 ± 0.001d | 0.037 ± 0.015b |
| | L1Z1F2 | 0.032 ± 0.006ef | 0.017 ± 0.002d | 0.003 ± 0.001e | 0.002 ± 0.000d | 0.026 ± 0.004b |
| | L2Z1F1 | 0.018 ± 0.002f | 0.013 ± 0.003d | 0.002 ± 0.001e | 0.002 ± 0.001d | 0.023 ± 0.002b |
| | L2Z1F2 | 0.031 ± 0.003ef | 0.018 ± 0.001d | 0.002 ± 0.001e | 0.003 ± 0.001d | 0.025 ± 0.009b |

2.5 土壤基本理化参数、土壤有效 Cd 和水稻各部位 Cd 含量之间的相关性

为研究早、晚稻土壤基本理化参数、土壤中 Cd 的 TCLP 和 CaCl₂ 提取态含量和水稻各部位 Cd 含

量之间的关系, 分别对其进行了相关性分析 (表 5). 从中可以看出, 早、晚稻土壤中 Cd 的 TCLP 和 CaCl₂ 提取态含量均分别与土壤 pH 值和 CEC 呈极显著或显著负相关关系. TCLP 提取态 Cd 含量与早稻谷

表 5 土壤基本理化参数、Cd 各提取态和水稻各部位 Cd 含量之间的相关系数¹⁾

Table 5 Correlation coefficients between basic physicochemical parameters of soil, Cd availability, and Cd concentrations in rice tissues

| 时期 | 基本理化参数 | | | 土壤各提取态 Cd | | 水稻各部位 Cd 含量 | | | | | |
|----|-----------------------|----|--------|-----------|-----------------------|-------------|----------|-----------|----------|----------|-----------|
| | pH | OM | CEC | TCLP-Cd | CaCl ₂ -Cd | 糙米 | 谷壳 | 叶 | 茎 | 根 | |
| 早稻 | pH | 1 | -0.005 | 0.772 ** | -0.923 ** | -0.768 ** | -0.481 | -0.901 ** | -0.506 | -0.725 * | -0.795 ** |
| | OM | | 1 | 0.092 | 0.053 | -0.113 | -0.468 | -0.203 | -0.433 | -0.168 | -0.028 |
| | CEC | | | 1 | -0.747 * | -0.724 * | -0.701 * | -0.774 ** | -0.715 * | -0.744 * | -0.884 ** |
| | TCLP-Cd | | | | 1 | 0.874 ** | 0.565 | 0.955 ** | 0.458 | 0.665 * | 0.881 ** |
| | CaCl ₂ -Cd | | | | | 1 | 0.776 ** | 0.912 ** | 0.645 * | 0.806 ** | 0.939 ** |
| | 糙米 | | | | | | 1 | 0.663 * | 0.852 ** | 0.529 | 0.773 ** |
| | 谷壳 | | | | | | | 1 | 0.573 | 0.788 ** | 0.897 ** |
| | 叶 | | | | | | | | 1 | 0.604 | 0.653 * |
| | 茎 | | | | | | | | | 1 | 0.803 ** |
| | 根 | | | | | | | | | | 1 |
| 晚稻 | pH | 1 | 0.139 | 0.759 * | -0.800 ** | -0.960 ** | -0.242 | -0.423 | -0.392 | -0.460 | -0.274 |
| | OM | | 1 | 0.449 | -0.332 | -0.223 | -0.416 | -0.509 | -0.291 | -0.688 * | -0.269 |
| | CEC | | | 1 | -0.769 ** | -0.687 * | -0.418 | -0.611 | -0.498 | -0.715 * | -0.430 |
| | TCLP-Cd | | | | 1 | 0.825 ** | 0.438 | 0.661 * | 0.443 | 0.777 ** | 0.403 |
| | CaCl ₂ -Cd | | | | | 1 | 0.381 | 0.515 | 0.471 | 0.539 | 0.357 |
| | 糙米 | | | | | | 1 | 0.924 ** | 0.847 ** | 0.696 * | 0.931 ** |
| | 谷壳 | | | | | | | 1 | 0.730 * | 0.882 ** | 0.857 ** |
| | 叶 | | | | | | | | 1 | 0.505 | 0.914 ** |
| | 茎 | | | | | | | | | 1 | 0.577 |
| | 根 | | | | | | | | | | 1 |

1) * 和 ** 分别表示 $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$ 显著水平, $n = 10$, $r_{0.05} = 0.632$, $r_{0.01} = 0.765$

壳、茎和根及晚稻谷壳和茎中 Cd 含量分别呈正相关关系,其相关系数分别为 0.955、0.665、0.881、0.661 和 0.777 ($n = 10, r_{0.05} = 0.632, r_{0.01} = 0.765$); 而 CaCl_2 提取态 Cd 含量仅与早稻糙米、谷壳、茎、叶和根中 Cd 含量之间存在显著或极显著正的线性相关性,相关系数分别为 0.776、0.912、0.645、0.806 和 0.939 ($n = 10, r_{0.05} = 0.632, r_{0.01} = 0.765$). 这说明土壤中 Cd 的 TCLP 和 CaCl_2 提取态含量受到 pH 值和 CEC 的显著影响,能较好地表示土壤中 Cd 的生物有效性.

3 讨论

3.1 组配改良剂降低土壤 Cd 生物有效性的机制

本研究中基施组配改良剂 LS 的各处理均显著提升了早晚稻土壤 pH 值和 CEC (表 3),降低了土壤中 TCLP 和 CaCl_2 提取态 Cd 含量(图 1),显著降低水稻各部位中 Cd 含量(图 2). 早晚稻土壤中 TCLP 和 CaCl_2 提取态 Cd 含量与土壤 pH 值和 CEC 呈显著或极显著的负相关关系,而与水稻部分部位呈显著或极显著的正相关关系(表 5). 这说明土壤中 TCLP 和 CaCl_2 提取态 Cd 含量与水稻植株对 Cd 的吸收累积相关,这两种提取态含量在一定程度上能反映土壤中 Cd 的生物有效性. 基施组配改良剂 LS 显著降低了土壤中有效态 Cd 含量,缓解了 Cd 对水稻植株的毒害作用,其原因可能是基施 LS 提升了土壤 pH 值和 CEC. 组配改良剂 LS 的成分有石灰石,属于碱性材料,施入后消耗了土壤中的质子,使土壤溶液中 OH^- 增加,与 Cd^{2+} 形成了氢氧化物的沉淀,同时土壤中 Fe 和 Mn 等离子与 OH^- 结合成羟基化合物,能为重金属离子提供更多的吸附位点^[31],从而降低了 Cd 的可迁移性和生物有效性. 此外,LS 中的海泡石属于黏土矿物,具有较大的比表面积和层状结构,其层状结构单元之间有大量的可交换的阳离子,可以通过吸附和离子交换作用固定重金属^[32],进一步减少了 Cd 向地上部位的转运. 石灰石和海泡石含有 Ca^{2+} 、 Si^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子,施入土壤后会对土壤表面电荷密度和水溶性阳离子间的动态平衡产生影响,使土壤 CEC 增加^[33]. 土壤 CEC 增加能改变土壤渗透参数和导水率,使土壤胶体对 Cd^{2+} 的吸附固定作用增强^[34]. 再洪珍等^[35]的研究发现,在重度污染稻田上施用有机肥、石灰或石灰与有机肥配施均能显著提高稻田土壤 pH 值,降低土壤中有效态 Cd 含量和水稻各部位 Cd 含量. Hamid 等^[36]的研究发现,在中度 Cd 污染稻田上施用海泡石、有机肥和石灰石的复合物提升了土壤 pH 值,使土壤有效态 Cd 含量降低了 42%~66%. 本研

究结果与以上报道的结果相一致.

3.2 Zn 与 Cd 在土壤-水稻系统中的竞争拮抗作用

由于基施组配改良剂 LS 使土壤 pH 值升高,土壤中 Zn 的有效态含量也有一定程度的降低(图 1). Zn 是 Cd 在土壤中胶体、铁锰氧化物和阳离子交换吸附点位的主要竞争者,也是 Cd 在水稻根系的主要竞争阳离子^[37],土壤中有有效态 Zn 含量的降低可能间接提高了水稻对 Cd 的累积,这可能就是组配改良剂 LS 针对中重度 Cd 污染土壤修复效果有限的原因之一. 因此,在基施 LS 稳定 Cd 的基础上,通过在水稻孕穗期和灌浆期这两个 Cd 累积的关键生育期土施适量 Zn 肥,加强 Zn^{2+} 对 Cd^{2+} 的拮抗作用是减少水稻糙米 Cd 含量的可行措施. 本研究中土施 Zn 肥的 Z1 处理使早、晚稻各部位 Cd 含量(图 2)和 Cd/Zn 比值(表 4)显著降低,这可能是土施 Zn 肥增强了 Zn 在水稻根系对 Cd 的拮抗作用,大量的活性 Zn^{2+} 参与竞争在根部的离子通道,减少了 Cd 在根部的累积^[38],同时 Zn 与 Cd 在水稻植株内竞争相同的转运蛋白,如 AtHMA3 和 OsHMA2^[39,40],这种竞争关系降低了 Cd 从木质部向韧皮部的转运. 此外,有研究发现,叶面喷施微量元素也能显著降低水稻糙米中 Cd 含量,如 Zn、Si 和 Se 等^[41]. 本研究中叶面喷施 Zn 肥的 F1 和 F2 处理能显著降低早、晚稻叶和糙米中 Cd 含量(图 2). 有研究表明,叶面喷施 Zn 肥能抑制水稻的蒸腾作用,从而对 Cd 的吸收、转运和再分配产生影响^[42]; 同时,细胞壁中的 [Si-半纤维素-Zn] 络合物能与 Cd 产生共沉淀,将 Cd 固定在叶片细胞壁中,从而抑制了 Cd 向籽粒的再转运^[43]. 水稻糙米中 Cd/Zn 比值决定了 Cd 的潜在毒性,较高的 Cd/Zn 比值可提高 Cd 对生物的毒害作用^[44]. 张良运等^[45]的研究发现,通过分析受污染地区收集的稻米样品 Cd/Zn 比值,其中 73% 的样品超过健康临界值 0.015,数值主要集中在 0.020~0.061 之间. Bunluesin 等^[46]的研究发现,降低糙米 Cd/Zn 比值有利于缓解 Cd 的生物毒性. 本研究中各处理均降低了水稻各部位中 Cd/Zn 比值,联合处理使早、晚稻糙米中 Cd/Zn 比值降为 0.012~0.035(表 4). 各处理下早、晚稻糙米 Cd/Zn 比值与 Cd 含量均呈极显著的正相关关系(图 3),其相关系数分别为 $R^2_{\text{早稻}} = 0.873$ 和 $R^2_{\text{晚稻}} = 0.950$ ($n = 10, R^2_{0.05} = 0.399, R^2_{0.01} = 0.595$). 这些结果均说明,水稻各部位中 Zn 含量的增加是稻米 Cd 含量显著降低的关键原因之一.

3.3 联合技术模式降低水稻 Cd 积累的效果与机制

本研究对象为中重度 Cd 污染土壤,各单一技

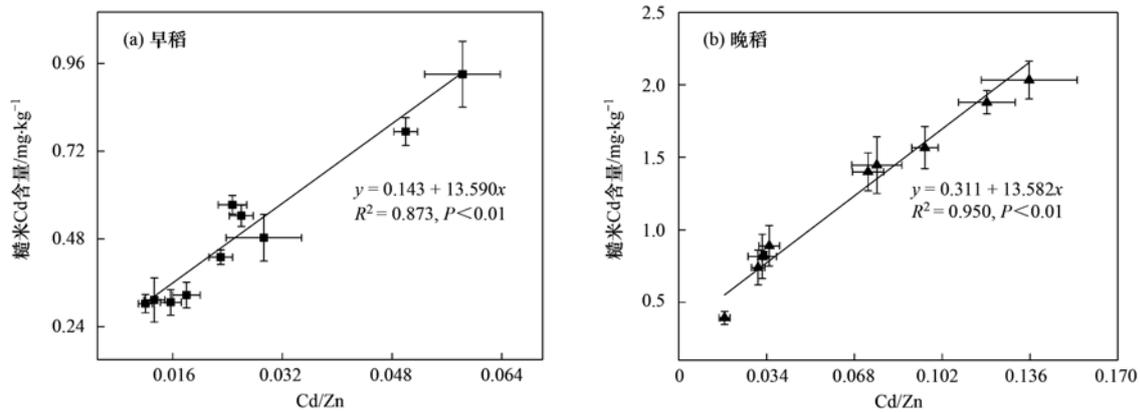


图3 水稻糙米中 Cd/Zn 比值与 Cd 含量的关系

Fig. 3 Relationship between Cd/Zn ratios and Cd concentrations in brown rice

术处理降低糙米 Cd 含量效果十分有限,而组配改良剂 LS 联合 Zn 肥处理表现出更好的效果(图 2),其中 L2Z1F1 处理降低早晚稻糙米 Cd 含量效果最显著.联合处理降低水稻 Cd 积累的机制源于各单一技术措施的作用机制:①组配改良剂 LS 提升土壤 pH 值和 CEC,改变了土壤中 Cd 的赋存形态,降低了 Cd 的生物有效性;②土施 Zn 肥能增强 Zn 对 Cd 在根系外和植株内产生竞争效应,减少水稻对 Cd 的吸收和转运;③叶面喷施 Zn 肥使 Cd 固定在叶片细胞壁中,阻碍了 Cd 的转运,减少了叶片中累积的 Cd 在水稻生殖生育期再活化后向籽粒的运输.同时,本研究还发现,各处理早晚稻各部位对 Cd 积累差异明显,晚稻各部位 Cd 含量均明显高于早稻(图 2),除水稻品种基因型差异以外,早晚稻灌溉方式的不同也显著影响水稻 Cd 积累.有研究发现,水稻孕穗期和灌浆期是糙米 Cd 积累的关键生育期,对糙米中 Cd 相对贡献率较大^[47];在湖南早稻种植期间降雨较多,灌溉水充足,使早稻孕穗期和灌浆期处于淹水状态,而晚稻种植期间降雨量偏少,灌溉水难以保障,造成晚稻孕穗期和灌浆期处于干湿交替或处于湿润状态.土壤在淹水条件下处于还原状态,还原性细菌将 SO_4^{2-} 还原成 S^{2-} 与 Cd^{2+} 形成了 CdS 的沉淀,降低了 Cd 的有效态含量;土壤在湿润条件下处于氧化状态,土壤中 CdS 沉淀会转化为水溶性和可交换性的 Cd,增加土壤中 Cd 的有效态含量^[48].

本研究中组配改良剂 LS 联合 Zn 肥处理显著降低了中重度 Cd 污染稻田糙米中 Cd 含量,但仍未达到食品中污染物限量标准(GB 2762-2017)中 Cd 的限量值($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).依据该联合处理降低早晚稻糙米 Cd 含量的效果,当早稻和晚稻糙米 Cd 含量分别低于 $0.60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,实施联合处理才能实现水稻安全生产.在今后的研究和实际应用过程中,对于中重度 Cd 污染稻田可以结合

关键生育期淹水灌溉和种植低 Cd 累积水稻品种等技术措施,确保安全生产.同时,对于多种技术联合修复模式的适用范围,效果的稳定性和持续性等都需要进一步开展长期定位研究.

4 结论

(1) 施用组配改良剂 LS ($2250 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$ 和 $4500 \text{ kg} \cdot \text{hm}^{-2}$) 的各处理使早晚稻土壤的 pH 升高了 $0.28 \sim 1.26$, CEC 增加 $7.7\% \sim 33.4\%$,使土壤中 TCLP 和 CaCl_2 提取态 Cd 含量分别下降了 $11.5\% \sim 38.8\%$ 和 $24.0\% \sim 81.0\%$.土施 Zn 肥和叶面喷施 Zn 肥对土壤 Cd 有效性无明显影响.

(2) 各单一技术处理均降低糙米 Cd 含量,效果顺序为:土施 Zn 肥 > 叶面喷施 Zn 肥 > 施用改良剂 LS; 组配改良剂 LS 与 Zn 肥联合处理降低水稻糙米中 Cd 含量效果优于各单一技术处理,能使早晚稻糙米 Cd 含量分别降低 $64.6\% \sim 67.5\%$ 和 $56.1\% \sim 80.6\%$,其中 L2Z1F1 处理效果最佳.

(3) 各处理下早晚稻各部位 Cd/Zn 比值显著降低,糙米中 Cd/Zn 比值与 Cd 含量呈极显著正线性相关,说明各部位中 Zn 含量的增加是糙米 Cd 含量显著降低的关键原因之一.

(4) 组配改良剂 LS 联合 Zn 肥修复技术(组配改良剂 LS + 土施 Zn 肥 + 叶面喷施 Zn 肥)能有效阻隔水稻对 Cd 的吸收和转运,降低水稻糙米 Cd 含量,是一种能有效实现中重度 Cd 污染稻田安全利用的技术模式.

参考文献:

- [1] 袁珊珊,肖细元,郭朝晖.中国镉矿的区域分布及土壤镉污染风险分析[J].环境污染与防治,2012,34(6):51-56,100.
- Yuan S S, Xiao X Y, Guo Z H. Regional distribution of cadmium minerals and risk assessment for potential cadmium pollution of soil in China [J]. Environmental Pollution and Control, 2012, 34(6): 51-56, 100.

- [2] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [R]. 北京: 环境保护部, 国土资源部, 2014.
- [3] 李婧, 周艳文, 陈森, 等. 我国土壤镉污染现状、危害及其治理方法综述[J]. 安徽农学通报, 2015, **21**(24): 104-107.
Li J, Zhou Y W, Chen S, *et al.* Actualities, damage and management of soil cadmium pollution in China [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2015, **21**(24): 104-107.
- [4] 冯文强, 涂仕华, 秦鱼生, 等. 水稻不同基因型对铅镉吸收能力差异的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(2): 447-451.
Feng W Q, Tu S H, Qin Y S, *et al.* Uptake capacity of different rice genotypes for lead and cadmium from soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(2): 447-451.
- [5] Chaney R L, Reeves P G, Ryan J A, *et al.* An improved understanding of soil Cd risk to humans and low cost methods to phytoextract Cd from contaminated soils to prevent soil Cd risks [J]. Biometals, 2004, **17**(5): 549-553.
- [6] 沈倩, 党秀丽. 土壤重金属镉污染及其修复技术研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2015, **43**(15): 92-94.
Shen Q, Dang X L. Review of soil heavy metal cadmium pollution and remediation technology [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2015, **43**(15): 92-94.
- [7] 李剑睿, 徐应明, 林大松, 等. 农田重金属污染原位钝化修复研究进展[J]. 生态环境学报, 2014, **23**(4): 721-728.
Li J R, Xu Y M, Lin D S, *et al.* *In situ* immobilization remediation of heavy metals in contaminated soils: a review [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, **23**(4): 721-728.
- [8] 方至萍, 廖敏, 张楠, 等. 施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 3028-3035.
Fang Z P, Liao M, Zhang N, *et al.* Effect of sepiolite application on the migration and redistribution of Pb and Cd in soil rice system in soil with Pb and Cd combined contamination [J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 3028-3035.
- [9] 陈思慧, 张亚平, 李飞, 等. 钝化剂联合农艺措施修复镉污染水稻土[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(3): 563-572.
Chen S H, Zhang Y P, Li F *et al.* Remediation of Cd-polluted paddy soils using amendments combined with agronomic measures [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(3): 563-572.
- [10] ur Rehman M Z, Khalid H, Akmal F, *et al.* Effect of limestone, lignite and biochar applied alone and combined on cadmium uptake in wheat and rice under rotation in an effluent irrigated field [J]. Environmental Pollution, 2017, **227**: 560-568.
- [11] Sun Y B, Sun G H, Xu Y M, *et al.* Evaluation of the effectiveness of sepiolite, bentonite, and phosphate amendments on the stabilization remediation of cadmium-contaminated soils [J]. Journal of Environmental Management, 2016, **166**: 204-210.
- [12] 鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 等. 钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1491-1497.
Yan D M, Guo Z H, Huang F L, *et al.* Effect of calcium magnesium phosphate on remediation paddy soil contaminated with cadmium using lime and sepiolite [J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1491-1497.
- [13] 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.
- [14] Zhou H, Zhou X, Zeng M, *et al.* Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, **101**: 226-232.
- [15] Wu Y J, Zhou H, Zou Z J, *et al.* A three-year in-situ study on the persistence of a combined amendment (limestone + sepiolite) for remedying paddy soil polluted with heavy metals [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2016, **130**: 163-170.
- [16] Adhikary S, Mandal N, Rakshit R, *et al.* Field evaluation of Zincated nanoclay polymer composite (ZNCPC): impact on DTPA-extractable Zn, sequential Zn fractions and apparent Zn recovery under rice rhizosphere [J]. Soil and Tillage Research, 2020, **201**, doi: 10.1016/j.still.2020.104607.
- [17] Yang Y, Li Y L, Chen W P, *et al.* Dynamic interactions between soil cadmium and zinc affect cadmium phytoavailability to rice and wheat: regional investigation and risk modeling [J]. Environmental Pollution, 2020, **267**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.115613.
- [18] Lilay G H, Castro P H, Campilho A, *et al.* The Arabidopsis bZIP19 and bZIP23 activity requires zinc deficiency-insight on regulation from complementation lines [J]. Frontiers in Plant Science, 2019, **9**, doi: 10.3389/fpls.2018.01955.
- [19] 吴佳, 纪雄辉, 魏维, 等. Zn肥基施对水稻吸收转运Cd的影响[J]. 华北农学报, 2017, **32**(S1): 313-318.
Wu J, Ji X H, Wei W, *et al.* Effect of zinc fertilization on cadmium absorption and transport in rice [J]. Acta Agriculturae Boreali-sinica, 2017, **32**(S1): 313-318.
- [20] 应金耀, 徐颖菲, 杨良飏, 等. 施用锌肥对水稻吸收不同污染水平土壤中镉的影响[J]. 江西农业学报, 2018, **30**(7): 51-55.
Ying J Y, Xu Y F, Yang L Y, *et al.* Effect of zinc fertilizer application on cadmium uptake by rice plants grown in soils polluted by different levels of cadmium [J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2018, **30**(7): 51-55.
- [21] 韩潇潇, 任兴华, 王培培, 等. 叶面喷施锌离子对水稻各器官镉积累特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(8): 1809-1817.
Han X X, Ren X H, Wang P P, *et al.* Effects of foliar application with zinc on the characteristics of cadmium accumulation in organs of rice plants [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(8): 1809-1817.
- [22] Wang Z Y, Wang H, Xu C, *et al.* Foliar application of Zn-EDTA at early filling stage to increase grain Zn and Fe, and reduce grain Cd, Pb and grain yield in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2020, **105**(3): 428-432.
- [23] 曾卉, 徐超, 周航, 等. 几种固化剂组配修复重金属污染土壤[J]. 环境化学, 2012, **31**(9): 1368-1374.
Zeng H, Xu C, Zhou H, *et al.* Effects of mixed curing agents on the remediation of soils with heavy metal pollution [J]. Environmental Chemistry, 2012, **31**(9): 1368-1374.
- [24] 周歆, 周航, 曾敏, 等. 石灰石和海泡石组配对水稻糙米重金属积累的影响[J]. 土壤学报, 2014, **51**(3): 555-563.
Zhou X, Zhou H, Zeng M, *et al.* Effects of combined amendment (Limestone + Sepiolite) on heavy metal accumulation in brown rice [J]. Acta Pedologica Sinica, 2014, **51**(3): 555-563.
- [25] 蔡佳佩, 朱坚, 彭华, 等. 不同镉污染消减措施对水稻-土壤镉累积的影响[J]. 生态环境学报, 2018, **27**(12): 2337-2342.
Cai J P, Zhu J, Peng H, *et al.* Accumulation of cadmium in paddy rice and soil affected by different reduction measures [J].

- Ecology and Environmental Sciences, 2018, **27** (12): 2337-2342.
- [26] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000. 12-14, 109, 208-211, 334-335.
- [27] 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, 2000.
- [28] 孙叶芳, 谢正苗, 徐建明, 等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. 环境科学, 2005, **26**(3): 152-156.
Sun Y F, Xie Z M, Xu J M, *et al.* Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by toxicity characteristic leaching procedure[J]. Environmental Science, 2005, **26**(3): 152-156.
- [29] Feng M H, Shan X Q, Zhang S Z, *et al.* A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley[J]. Environmental Pollution, 2005, **137** (2): 231-240.
- [30] Simmons R W, Pongsakul P, Chaney R L, *et al.* The relative exclusion of zinc and iron from rice grain in relation to rice grain cadmium as compared to soybean; implications for human health [J]. Plant and Soil, 2003, **257**(1): 163-170.
- [31] Li D Q, Li W Y, Lu Q, *et al.* Cadmium bioavailability well assessed by DGT and factors influencing cadmium accumulation in rice grains from paddy soils of three parent materials [J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, **18**(7): 2552-2561.
- [32] Liang X F, Xu Y, Xu Y M, *et al.* Two-year stability of immobilization effect of sepiolite on Cd contaminants in paddy soil [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23** (13): 12922-12931.
- [33] Wang X M, Li X J, Ma R Y, *et al.* Quadratic discriminant analysis model for assessing the risk of cadmium pollution for paddy fields in a county in China[J]. Environmental Pollution, 2018, **236**: 366-372.
- [34] 迟菡琳, 徐卫红, 熊仕娟, 等. 不同镉水平下纳米沸石对土壤 pH、CEC 及 Cd 形态的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1654-1666.
Chi S L, Xu W H, Xiong S J *et al.* Effect of nano zeolites on pH, CEC in Soil and Cd fractions in plant and soil at different cadmium levels [J]. Environmental Science, 2017, **38** (4): 1654-1666.
- [35] 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.
- [36] Hamid Y, Tang L, Hussain B, *et al.* Adsorption of Cd and Pb in contaminated gleysol by composite treatment of sepiolite, organic manure and lime in field and batch experiments [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, **196**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110539.
- [37] Huang G X, Ding C F, Zhou Z G, *et al.* A tillering application of zinc fertilizer based on basal stabilization reduces Cd accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **167**: 338-344.
- [38] 辜娇峰, 杨文波, 周航, 等. 外源锌刺激下水稻对土壤镉的累积效应[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3554-3561.
Gu J F, Yang W T, Zhou H, *et al.* Provoking effects of exogenous Zn on cadmium accumulation in rice [J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3554-3561.
- [39] Morel M, Crouzet J, Grivot A, *et al.* AtHMA3, a P_{1B}-ATPase allowing Cd/Zn/Co/Pb vacuolar storage in Arabidopsis [J]. Plant Physiology, 2009, **149**(2): 894-904.
- [40] Yamaji N, Xia J X, Mitani-Ueno N, *et al.* Preferential delivery of zinc to developing tissues in rice is mediated by P-type heavy metal ATPase OsHMA2 [J]. Plant Physiology, 2013, **162** (2): 927-939.
- [41] Fahad S, Hussain S, Khan F, *et al.* Effects of tire rubber ash and zinc sulfate on crop productivity and cadmium accumulation in five rice cultivars under field conditions [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(16): 12424-12434.
- [42] Ali S, Rizwan M, Noureen S, *et al.* Combined use of biochar and zinc oxide nanoparticle foliar spray improved the plant growth and decreased the cadmium accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) plant [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, **26**(11): 11288-11299.
- [43] Ma J, Zhang X Q, Wang L J. Synergistic effects between [Si-hemicellulose matrix] ligands and Zn ions in inhibiting Cd ion uptake in rice (*Oryza sativa*) cells [J]. Planta, 2017, **245** (5): 965-976.
- [44] Shi J, Li L Q, Pan G X. Variation of grain Cd and Zn concentrations of 110 hybrid rice cultivars grown in a low-Cd paddy soil [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, **21** (2): 168-172.
- [45] 张良运, 李恋卿, 潘根兴. 南方典型产地大米 Cd、Zn、Se 含量变异及其健康风险探讨 [J]. 环境科学, 2009, **30**(9): 2792-2797.
Zhang L Y, Li L Q, Pan G X. Variation of Cd, Zn and Se contents of polished rice and the potential health risk for subsistence-diet farmers from typical areas of south China [J]. Environmental Science, 2009, **30**(9): 2792-2797.
- [46] Bunluesin S, Pokethitiyook P, Lanza G R, *et al.* Influences of cadmium and zinc interaction and humic acid on metal accumulation in *Ceratophyllum demersum* [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2007, **180**(1-4): 225-235.
- [47] 王倩倩, 贾润语, 李虹呈, 等. Cd 胁迫水培试验下水稻糙米 Cd 累积的关键生育时期 [J]. 中国农业科学, 2018, **51** (23): 4424-4433.
Wang Q Q, Jia R Y, Li H C, *et al.* Key growth stage of Cd accumulation in brown rice through a hydroponic experiment with Cd stress [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2018, **51** (23): 4424-4433.
- [48] Tian T, Zhou H, Gu J F, *et al.* Cadmium accumulation and bioavailability in paddy soil under different water regimes for different growth stages of rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Plant and Soil, 2019, **440**(1-2): 327-339.

CONTENTS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Spatiotemporal Distribution and Health Impacts of PM _{2.5} and O ₃ in Beijing, from 2014 to 2020 | CHEN Jing, PENG Jin-long, XU Yan-sen (4071) |
| High-resolution Estimation of Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region | YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, FAN Li-hang, <i>et al.</i> (4083) |
| Impacts of Anthropogenic Emission Reduction and Meteorological Conditions on PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of Beijing-Tianjin-Hebei in Winter | SHAO Xuan-yi, WANG Xiao-qi, ZHONG Yi-sheng, <i>et al.</i> (4095) |
| Influence of Pollutant Transport from Both Sides of the Taihang Mountains on Cross-Valley Urban Aerosols | WANG Yan, GUO Wei, YAN Shi-ming, <i>et al.</i> (4104) |
| Variation Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Aerosols in Winter in Jiashan | ZHANG Ying-long, LI Li, WU Wei-chao, <i>et al.</i> (4116) |
| Simulation Analysis of the Impact of COVID-19 Pandemic Control on Air Quality in Henan Province based on Machine Learning Algorithm | WEI Yu, XU Qi-xiang, ZHAO Jin-shuai, <i>et al.</i> (4126) |
| Seasonal Variation, Source Identification, and Health Risk of PM _{2.5} -bound Metals in Xinxiang | LIU Huan-jia, JIA Meng-ke, LIU Yong-li, <i>et al.</i> (4140) |
| Distribution Characteristics and Seasonal Variations of Arsenic in Atmospheric Aerosols over the Yellow Sea and Bohai Sea | YUAN Shuai, WANG Yan, LIU Ru-hai, <i>et al.</i> (4151) |
| Extinction Characteristics of Aerosols and the Contribution of Pollution Sources to Light Extinction During Three Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2020 in Tianjin | LI Li-wei, XIAO Zhi-mei, YANG Ning, <i>et al.</i> (4158) |
| Spatial Variation of Surface Ozone Concentration During the Warm Season and Its Meteorological Driving Factors in China | HE Chao, MU Hang, YANG Lu, <i>et al.</i> (4168) |
| Exploring Characteristics and Causes of Summer Ozone Pollution Based on Process Analysis in Wuhai | ZHANG Rui-xin, CHEN Qiang, XIA Jia-qi, <i>et al.</i> (4180) |
| Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric VOCs in the Coastal Background of the Pearl River Delta | YUN Long, LI Cheng-liu, ZHANG Ming-di, <i>et al.</i> (4191) |
| Hydrochemical Characteristics and Factors of Surface Water and Groundwater in the Upper Yongding River Basin | KONG Xiao-le, YANG Yong-hui, CAO Bo, <i>et al.</i> (4202) |
| Temporal and Spatial Variations in Water Quality of Hanjiang River and Its Influencing Factors in Recent Years | CHENG Bing-fen, ZHANG Yuan, XIA Rui, <i>et al.</i> (4211) |
| Pollution Level, Distribution Characteristic, and Ecological Risk Assessment of Environmentally Persistent Pharmaceutical Pollutants in Surface Water of Jiangsu Province | ZHAO Mei-mei, FAN De-ling, GU Wen, <i>et al.</i> (4222) |
| Spatial and Temporal Distribution and Pollution Evaluation of Soluble Heavy Metals in Liujiang River Basin | ZHANG Wan-jun, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4234) |
| Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Groundwater of Leizhou Peninsula | SHI Huan-huan, PAN Yu-jie, ZENG Min, <i>et al.</i> (4246) |
| Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements in Groundwater of Longzici Spring Area | XIE Hao, LIANG Yong-ping, LI Jun, <i>et al.</i> (4257) |
| Seasonal Variation and Sources Identification of Dissolved Sulfate in a Typical Karst Subterranean Stream Basin Using Sulfur and Oxygen Isotopes | REN Kun, PAN Xiao-dong, LAN Gan-jiang, <i>et al.</i> (4267) |
| Phosphorus Fractions and Quantitative Identification of Pollution Sources in Nanhai Wetland, Baotou | BAI Ya-hong, QIAN Chen-ge, YUAN Si-jing, <i>et al.</i> (4275) |
| Release Risk of Phosphorus by Sediments and Its Influencing Factors in Ponds and Ditches of a New Urban District Park | LI Ru-zhong, SONG Min, YANG Ji-wei (4287) |
| Effect of Hydraulic Residence Time on Removal Efficiency of Pollutants in Subsurface Flow Constructed Wetlands and Analysis of Denitrification Mechanism | QI Ran, ZHANG Ling, YANG Fan, <i>et al.</i> (4296) |
| Enhanced Removal of Pollutants in Constructed Wetlands with Manganese Sands | MA Quan, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (4304) |
| Application Effect of Four Typical Submerged Macrophytes on Removing Cadmium from Polluted Sediment | TAO Li, WANG Pei-fang, YUAN Qiu-sheng, <i>et al.</i> (4311) |
| Structure of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Response to Dissolved Organic Matter in Baiyangdian Lake During the Water Delivery Period | ZHOU Shi-lei, ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (4319) |
| Nitrogen and Phosphorus Leaching Characteristics and Adsorption Properties of Hardwood Biochar in Stormwater Runoff | MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue (4332) |
| Indicator Function of Ragworm (Nereididae) on Sediment Microplastic in Haizhou Bay Intertidal Zone | WANG Jia-xuan, SONG Ke-xin, SUN Yi-xin, <i>et al.</i> (4341) |
| Antagonistic Effect and Mechanism of Nano Titanium Dioxide and Cadmium on the Growth of <i>Scenedesmus obliquus</i> | WANG Pu, ZHAO Li-hong, ZHU Xiao-shan (4350) |
| Mutual Influence Between Microbial Community, Wastewater Characteristics, and Antibiotic Resistance Genes During Spiramycin Production Wastewater Treatment | WU Cai-yun, LI Hui-li, QIN Cai-xia, <i>et al.</i> (4358) |
| Effect of Chelated Iron on Nitrogen Removal Efficiency and Microbial Community Structure in the Anaerobic Ferric Ammonium Oxidation | LIAO Hong-yan, SONG Cheng, WAN Liu-yang, <i>et al.</i> (4366) |
| Effects of Dissolved Oxygen on Nutrient Removal Performance and Microbial Community in Low Carbon/Nitrogen Municipal Wastewater Treatment Process | CHI Yu-lei, SHI Xuan, REN Tong, <i>et al.</i> (4374) |
| Shortening SRT of Intermittent Gradient Aeration to Realize Nitrogen and Phosphorus Removal in Short-range SNEDPR System | ZHANG Yu-jun, LI Dong, WANG Xin-xin, <i>et al.</i> (4383) |
| Characteristics of Partial Denitrification in Biofilm System | YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, ZHANG Qiong, <i>et al.</i> (4390) |
| Effect of Anaerobic Plug-flow on Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Aerobic Granular Sludge with Intermittent Aeration | LI Dong, CAO Si-yu, WANG Qi, <i>et al.</i> (4399) |
| Combining Different Aerobic/Anoxic Durations with Zoned Sludge Discharge to Optimize Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules in Domestic Sewage | WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (4406) |
| Meta-analysis of the Effects of Metal Mining on Soil Heavy Metal Concentrations in Southwest China | ZHANG Jian-lin, QU Ming-kai, CHEN Jian, <i>et al.</i> (4414) |
| Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Watersheds of the Qinghai-Tibet Plateau | DU Hao-lin, WANG Ying, WANG Jin-song, <i>et al.</i> (4422) |
| Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Cadmium Pollution in Soil-crops system of an E-waste Dismantling Area | ZHANG Lu-yao, ZHAO Ke-li, FU Wei-jun (4432) |
| Characteristics of Modified Biochars and Their Immobilization Effect on Cu and Cd in Polluted Farmland Soil Around Smelter | WANG Xin-yu, MENG Hai-bo, SHEN Yu-jun, <i>et al.</i> (4441) |
| Combined Effects of Soil Amendment and Zinc Fertilizer on Accumulation and Transportation of Cadmium in Soil-Rice System | ZHOU Kun-hua, ZHOU Hang, WANG Zi-yu, <i>et al.</i> (4452) |
| Effects of Different Soil Conditioners on Rice Growth and Heavy Metal Uptake in Soil Contaminated with Copper and Cadmium | WEI Wei, LI Ping, LANG Man (4462) |
| Isolation and Identification of the Plant Endophyte R-13 and Its Effect on Cadmium Accumulation in <i>Solanum nigrum</i> L. | PANG Jie, LIU Yue-min, HUANG Yong-chun, <i>et al.</i> (4471) |
| Response of Soil Archaeal Community to Heavy Metal Pollution in Different Typical Regions | LI Yu-tong, YANG Shan, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (4481) |
| High-throughput Sequencing Analysis of Soil Bacterial Community in the Grain for Green Project Areas of the Loess Plateau | LIU Xiao-hua, WEI Tian-xing (4489) |
| Experimental Influence of Food Waste Fermentation Broth on the Soil Quality in a Loess Hilly Area | SHAO Li-ming, REN Jun-da, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4500) |
| Stability of Soil Aggregates at Different Altitudes in Qinling Mountains and Its Coupling Relationship with Soil Enzyme Activities | MA Huan-fei, HU Han, LI Yi, <i>et al.</i> (4510) |
| Reactivation of Passivated Biochar/Nanoscale Zero-Valent Iron by an Electroactive Microorganism for Cooperative Hexavalent Chromium Removal and Mechanisms | LIAO Cong-jian, ZHAO Xiao-lei, LIU Kai, <i>et al.</i> (4520) |
| Influence of Precipitation Change on Soil Respiration in Desert Grassland | HAO Lian-yi, ZHANG Li-hua, XIE Zhong-kui, <i>et al.</i> (4527) |
| Effects of Nitrogen Fertilizer Application Times and Nitrification Inhibitor on N ₂ O Emission from Potted Maize | FU Pei-jiao, JI Heng-kuan, HE Qiu-xiang, <i>et al.</i> (4538) |
| Gaseous Nitrogen Emission from Soil After Application of NH ₄ ⁺ -N Loaded Biochar | MA Xiao-gang, HE Jian-qiao, CHEN Yu-lan, <i>et al.</i> (4548) |
| Effects of Microplastics Addition on Soil Organic Carbon Mineralization in Citrus Orchard | ZHANG Xiu-ling, YAN Zi-wei, WANG Feng, <i>et al.</i> (4558) |
| Dynamic Material Flow Analysis of Perfluorooctane Sulfonate in China; 1985-2019 | WANG Jia-yu, CHEN Jing-wen, TANG Wei-hao, <i>et al.</i> (4566) |