

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

不同国家农用地土壤环境标准比较与启示
李勣之, 姜璐, 王国庆, 陈玉东, 龙涛, 林玉锁

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年2月

第43卷 第2期
Vol.43 No.2

目次

综述

- 不同国家农用地土壤环境标准比较与启示 李助之, 姜蓉, 王国庆, 陈玉东, 龙涛, 林玉锁 (577)
- 再生水水质稳定性评价指标与体系 张馨怡, 魏东斌, 杜宇国 (586)

研究报告

- 兰州市采暖期和非采暖期大气降尘重金属的分布特征及来源 黄文, 王胜利 (597)
- 基于多种新型受体模型的 PM_{2.5} 来源解析对比 王振宇, 李永斌, 郭凌, 宋志强, 许艳玲, 王丰, 梁维青, 史国良, 冯银厂 (608)
- 华中地区夏季 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源分析 苏业旺, 刘威杰, 毛瑶, 程铨, 石明明, 许安, 李星谕, 胡天鹏, 祁士华, 邢新丽 (619)
- 淄博 2021 年元宵节 PM_{2.5} 水溶性离子污染特征 陈巧, 吴丽萍, 徐勃, 张向炎, 李梦辉, 赵雪艳, 杨文 (629)
- 浙江省大气颗粒物 PM_{2.5} 中全氟化合物污染特征分析及健康风险评估 李冰洁, 陈金媛, 刘铮铮, 王静, 何士冲 (639)
- 2001~2019 年气象条件对江苏省 PM_{2.5} 分布的影响 潘晨, 康志明 (649)
- 基于神经网络和数值模型的重点区域 PM_{2.5} 预报比较分析 高愈霄, 汪巍, 黄永海, 王晓彦, 朱媛媛, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (663)
- 2015~2020 年海南省臭氧时空变化及其成因分析 符传博, 徐文帅, 丹利, 佟金鹤 (675)
- 济南市城区夏季臭氧污染过程及来源分析 孙晓艳, 赵敏, 申恒青, 刘杨, 杜明月, 张文娟, 许宏宇, 范国兰, 公华林, 李青松, 李大秋, 高晓梅, 张丽娜 (686)
- 山东临沂大气夏季典型时段臭氧污染特征及其控制因素分析 杨雪, 安馨悦, 刘玉启, 江春美, 张鹏程, 李灵婕, 赵世阳, 张书源 (696)
- 基于气团老化程度对挥发性有机物分类改善 PMF 源解析效果 朱玉凡, 陈强, 刘晓, 张瑞欣, 郭文凯 (707)
- 日照市夏季 VOCs 物种空间分布特征及其对臭氧生成的影响 姚维杰, 王大玮, 谢付堂, 朱宏伟, 孟祥宇, 田雨, 刘航, 刘晓咏, 张宇婷, 雷山东, 孙业乐, 吴林, 潘小乐, 王自发 (714)
- 泰山大气卤代烃的长期变化趋势与来源 赵峰, 陈天舒, 董灿, 李洪勇, 刘子璐, 毕于健, 国兆新, 王新锋, 杨凌霄, 王韬, 王文兴, 薛丽坤 (723)
- 典型内燃叉车尾气挥发性有机物与正构烷烃的排放特征 周文钦, 李成, 刘俊文, 朱曼妮, 桂小亮, 余飞, 廖松地, 姜帆, 李光辉, 蒋斌, 郑君瑜 (735)
- 2000~2020 年黄河流域植被时空演化驱动机制 田智慧, 任祖光, 魏海涛 (743)
- 西南喀斯特流域土地利用对河流溶解无机碳及其同位素的影响 徐森, 李思亮, 钟君 (752)
- 生物炭添加对太湖滨岸带土壤氮化和淋失特征的影响 熊钰婷, 袁旭音, 周慧华, 高一丹, 汪宜敏 (762)
- 不同降雨条件下北运河河岸带类型对径流污染削减效果的影响 朱利英, 赵凯, 张俊亚, 王春荣, 魏源送 (770)
- 雨源型城市河流污染特征及水质联合评价: 以深圳龙岗河为例 毕业亮, 王华彩, 夏兵, 姜参参, 吴伟业, 李志林, 李诗敏, 宿辉, 白志辉, 徐圣君, 庄绪亮 (782)
- 廊坊市区径流污染时空分布特征及来源解析 潘欣荣, 左剑恶, 张宇, 门聪, 张丽萍, 黄守斌 (795)
- 北运河京津冀段河道浮游微生物群落多样性变化分析 郭芝芝, 苏振华, 邱琰茗, 郭道宇 (803)
- 河北省典型景观水体反硝化菌群落时空分布特征及驱动因素: 以石家庄为例 陈召莹, 张紫薇, 张甜娜, 周石磊, 张艺冉, 董宛佳, 于明会, 张一凡, 张家丰 (813)
- 青海湖流域有色可溶性有机物来源与特征分析 俞晓琴, 孟先强, 吴华武, 陈慧敏, 李宇阳, 朱俊羽, 郭燕妮, 姚磊 (826)
- 鄱阳湖丰枯情景对有色可溶性有机物生物可利用性及收支平衡的影响 郭燕妮, 姚晓龙, 陈慧敏, 俞晓琴, 李宇阳, 朱俊羽, 韩龙飞, 周蕾, 周永强 (837)
- 鄱阳湖沉积物溶解性有机质光谱特征 罗燕清, 万智巍, 晏彩霞, 聂明华, 丁明军, 鞠民, 刘赞 (847)
- 汤逊湖表层沉积物重金属污染与潜在生态风险评价 李星谕, 李朋, 苏业旺, 石明明, 胡天鹏, 毛瑶, 刘力, 张雅, 邢新丽, 祁士华 (859)
- 基于核密度估计的城市基础要素与街尘营养元素含量特征关联 王子娇, 李叙勇 (867)
- 新冠疫情下武汉典型饮用水水源中 DBPs 污染特征与风险评估 张坤峰, 昌盛, 涂响, 付青, 杨光, 樊月婷, 孙兴滨 (878)
- 铁改性石英砂过滤协同控制饮用水含氮消毒副产物和条件致病菌 齐鹏, 胡春, 邢学群, 毕志浩, 李泽松 (887)
- 氮掺杂生物炭催化臭氧对于布洛芬的降解特性与机制 柴铨, 许路, 金鑫, 石炬, 吴晨曦, 金鹏康 (896)
- 环糊精多孔聚合物对水中染料分子的吸附性能及主客效应 赵传靓, 王子婕, 闫仪, 徐慧, 周俊垣, 杨利伟, 王东升 (907)
- 冷冻 PN/A 颗粒污泥快速活化过程中的污泥形态与菌群演化特征分析 黄子恒, 张立, 崔舒惠, 张琦英, 文言, 钱飞跃 (920)
- 不同阳离子聚丙烯酰胺有机脱水剂对污泥脱水性能的影响 冯齐云, 高宝玉, 岳钦艳, 石伟杰, 冯春晖, 周继柱, 王国瑞 (928)
- 云南某矿区小流域土壤重金属健康风险评价 刘洋, 何朝辉, 牛学奎, 张迪, 潘波 (936)
- 山地平原过渡带耕地土壤重金属空间特征及潜在生态风险因素探析 张丁, 黄容, 高雪松 (946)
- 地累积指数法评价多金属环境质量的方法优化探索: 以农业发达地区为例 鞠铁男, 雷梅 (957)
- 西南地质高背景区蔬菜 Pb 的安全生产阈值与土地质量类别划分 穆德苗, 孙约兵 (965)
- 典型锰矿区周边农田土壤-农作物重金属污染特征及生态风险评价 黄钟霆, 易盛炜, 陈贝贝, 彭锐, 石雪芳, 李峰 (975)
- 矿业废弃地不同生态修复模式下植物多样性及重金属富集迁移特征 周鹏飞, 张世文, 罗明, 魏洪斌, 宋强, 方兵, 庄红娟, 陈弘扬 (985)
- 不同种植年限蔬菜大棚土壤特性、重金属累积和生态风险 任强, 孙瑞玲, 郑凯旋, 刘祎丹, 阮心玲, 王洋洋 (995)
- 温室与大田种植方式对胡萝卜生长过程中重金属吸收的影响 曹春, 任丹, 吕贞英, 张鹏, 李锦超, 陈勋文, 王俊坚 (1004)
- 两种淹水模式下施用钝化材料对镉污染农田水稻安全的影响 王港, 余海英, 李廷轩, 唐婵 (1015)
- 复合淋洗条件下农用地耕作层土壤去镉效率及其功能调节 曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 张敏, 胡晓晓, 王子劲 (1023)
- 产多胺细菌调控根际细菌群落阻控小麦 Cd 吸收效应 李晓哲, 覃善梅, 陈兆进, 张君, 姚伦广, 李娜, 庞发虎, 韩辉 (1031)
- 土壤 *phoC* 和 *phoD* 微生物群落对化肥和有机肥配施生物炭的响应 杨文娜, 余冻, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 王子芳, 高明 (1040)
- 刺槐林恢复过程中土壤微生物碳降解酶的变化及与碳库组分的关系 李文杰, 张颖皎, 赵雅萍, 许森平, 任成杰, 杨改河, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娟, 韩新辉 (1050)
- 中亚热带不同林龄马尾松林土壤酶学计量特征 焦鹏宇, 郭文, 陈泽龙, 刘先, 胡亚林, 王玉哲 (1059)
- 稻田与旱地土壤中真菌和细菌对秸秆碳的利用特征 邓少虹, 郑小东, 毛婉琼, 陈香碧, 胡亚军, 程爱武, 何寻阳, 苏以荣 (1069)
- 模拟及实际根系分泌物对苤蓝土壤微生物群落的影响 韩博远, 张闻, 胡芳雨, 赵庆庆, 卢媛, 孔学, 吕俊岗 (1077)
- 德兴铜矿区抗生素抗性基因污染特征及其驱动因子 韩柳, 楼倩, 乔敏, 刘梦婷, 钟家有, 丁惠君 (1089)
- 陕西渭北旱塬区农田土壤有机质空间预测方法 尉芳, 刘京, 夏利恒, 徐仲伟, 龙小翠 (1097)
- 长三角农田轮作系统氨排放特征、转化机制和减排潜力 徐昶, 苗文亮, 倪远之, 沈根祥, 钱晓雍, 付侃, 高宗源, 王振旗 (1108)
- 《环境科学》征订启事(618) 信息(685, 935, 956)

复合淋洗条件下农用地耕作层土壤去镉效率及其功能调节

曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉*, 张敏, 胡晓晓, 王子劲

(中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430078)

摘要:为探究中(重)度重金属元素镉(Cd)污染农用地土壤淋洗修复的可行性,采用土柱模拟原位淋洗的方法,选择柠檬酸(CA)+氯化铁(FeCl_3)复合淋洗剂,在最佳浓度组合及淋洗剂添加量下,探究Cd在耕作层及其以下剖面层的分布特征,同时考察淋洗过程对土壤健康质量的影响及生物炭的调节效果.结果表明:① $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CA与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 是最佳浓度组合,此浓度组合下,当淋洗剂添加量为9孔隙体积时,淋洗后20 cm土柱中Cd含量低于供试土壤相应pH值的风险筛选值 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 15618-2018).②最佳淋洗条件下,60 cm土柱中Cd的纵向分布结果表明,淋洗后随土层深度增加总Cd含量依次递增,且土柱淋出液中含有一定量Cd,淋洗过程促进了Cd向下迁移.复合淋洗后土壤有效态Cd含量也随土层深度的增加而增加,这部分归因于不同土层可交换态及碳酸盐结合态Cd含量的变化.③CA+ FeCl_3 复合淋洗可导致土壤部分健康指标及酶活性降低.生物炭添加可改善淋洗后土壤的健康状况,使土壤健康指标及酶活性显著性恢复,亦可降低Cd二次活化的风险.结果表明,CA+ FeCl_3 复合淋洗能够将土壤中部分Cd淋洗到耕作层以下,但淋洗过程可能对土壤健康产生一定的影响,生物炭对淋洗后土壤恢复性调节效果显著.

关键词:复合淋洗; 重金属; 土壤健康; 迁移转化; 生物炭

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)02-1023-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202106088

Effect of Composite Leaching on Cadmium Removal Efficiency in Plow Layer Soil of Agricultural Land and Its Functional Regulation

CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu*, ZHANG Min, HU Xiao-xiao, WANG Zi-jin

(School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China)

Abstract: In order to explore the feasibility of soil leaching and the remediation of agricultural land polluted by medium (heavy) cadmium (Cd), the soil column was used to simulate in-situ leaching, and the citric acid (CA) + ferric chloride (FeCl_3) composite leaching agent was selected. Under the optimal concentration combination and the addition amount of the composite leaching agent, the distribution characteristics of Cd in the plow-layer soil and below were investigated. The influence of the leaching process on soil health and the regulation effect of biochar were also investigated. The results showed that: ① $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CA and $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 were the best concentration combinations; under this concentration combination, when the eluent reached 9 pore volume, the content of Cd in the 20 cm soil column was lower than the risk screening value of $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 15618-2018) in the corresponding pH value of the tested soil after leaching. ② Under the optimal leaching conditions, the longitudinal distribution of Cd in the 60 cm soil column showed that the content of total Cd increased with the increase in soil depth after leaching, and the leachate of the soil column contained a certain amount of Cd, indicating that the leaching process promoted the downward migration of Cd. The content of available Cd in the soil after composite leaching also increased with the increase in soil depth, which was partly due to the change in exchangeable and carbonate-bound Cd in different soil layers. ③ A portion of the soil health indexes and enzyme activities decreased after CA + FeCl_3 composite leaching. The addition of biochar can improve the health status of the soil after leaching; the soil health indexes and enzyme activities were restored significantly, and the risk of Cd reactivation also decreased after the addition of biochar. The results showed that part of Cd in the soil can be leached below the plow layer by CA + FeCl_3 composite leaching; however, the leaching process may have a certain impact on soil health, and biochar has a significant effect on the recovery of soil after leaching.

Key words: composite leaching; heavy metals; health of soil; migration and transformation; biochar

我国耕地资源有限且后备资源不足,相关资料显示我国中低等耕地占比超过70%^[1].与此同时,因土壤污染或土地生态退化导致耕地资源出现质量型短缺,全国耕地土壤污染点位超标率达19.4%^[2].在耕地数量短缺和耕地质量下降的双重胁迫下,为保障粮食有效供给及农产品的质量安全,对重金属污染耕地土壤的安全利用十分必要和迫切.

对于重金属污染农用地土壤,基于污染程度及利用特点,其安全利用的途径主要包括农艺措施如替代种植、生物修复和化学修复等^[3].在化学修复

技术中,钝化与活化是两个主要方向.就轻(中)度重金属污染农用地而言,钝化治理是安全利用的常用措施之一.对于中(重)度重金属污染农田的安全利用,采用基于活化原理的化学淋洗技术或许是一条相对可行的途径^[3].

淋洗剂的选择是影响淋洗效果的关键因素之

收稿日期: 2021-06-10; 修订日期: 2021-07-10

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

作者简介: 曹坤坤(1994~),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: 1638981729@qq.com

* 通信作者, E-mail: huxueyu@cug.edu.cn

一,淋洗剂与污染土壤接触,通过解吸、溶解、螯合等作用将土壤固相中的重金属转移到土壤液相,使其活化而被彻底去除^[4,5]. 自然源柠檬酸可通过溶解和螯合等作用有效去除土壤中重金属,且其在土壤中易降解,因而受到广泛关注^[6,7]. 氯化铁作为无机淋洗剂的一种,可通过水解作用释放质子以及土壤中重金属形成可溶络合物,使重金属活化去除^[7,8]. 氯化铁水解释放质子的过程是可逆的,是一种相对温和的淋洗剂^[5,9,10]. 此外,有研究还表明柠檬酸与氯化铁复合淋洗可进一步提高对土壤中重金属的淋洗效率,二者复合淋洗显示出正向叠加效应,土壤中重金属更容易被去除^[7],但淋洗过程可能会对土壤功能产生一定影响^[11]. 为降低淋洗过程对土壤功能的损害,采用土壤调理剂对淋洗后土壤进行恢复性调节,为化学淋洗技术应用于重金属污染农用地土壤的安全利用提供了进一步的可能性. 生物质炭作为土壤调理剂的一种,在土壤结构改良、增加养分供给和提高微生物活性等方面已表现出一定潜力,可一定程度改善土壤健康状况^[12~14].

重金属镉(Cd)相对易于生物积累、农产品超标风险相对较高,但鉴于农用地土壤的资源属性和

利用特点,结合目前研究现状,将淋洗技术应用于Cd污染农用地土壤的治理与修复还存在一些待解决的技术难点:一是不扰动土层结构的原位淋洗效率偏低,二是淋洗过程可能对土壤健康质量及地下水环境产生一定的影响^[11,15,16]. 因此,本研究采用自然源柠檬酸和氯化铁这2种环境相对友好的淋洗剂,优化淋洗条件,以将土壤中Cd淋洗到耕作层以下作为治理与修复目标,使农田作物根系主要分布层Cd含量达到安全利用标准,同时探究淋洗过程中Cd的纵向迁移转化及土壤健康质量的变化,并以生物质炭为调理剂对淋洗后土壤进行恢复性调理,保障淋洗后土壤的基本生态功能,以期为中(重)度Cd污染农用地的安全利用提供技术支持.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤:基于前期调研,选取湖北省黄石市大冶市某水稻田,去除地表杂物后采集0~20 cm表层土壤,于室内自然风干,研磨过2 mm筛备用. 供试土壤的基本理化性质及其镉含量见表1.

表1 供试土壤的理化性质

Table 1 Basic properties of the experimental soil

项目	pH	有机质 /%	土壤粒径占比/%			ω (总镉) /mg·kg ⁻¹	ω (有效镉) /mg·kg ⁻¹
			黏粒(<2 μ m)	粉砂(2~2 000 μ m)	砂粒(>2 000 μ m)		
参数	5.92 $\pm$ 0.11	3.32 $\pm$ 0.08	19.06 $\pm$ 0.45	78.10 $\pm$ 1.16	2.80 $\pm$ 0.72	1.32 $\pm$ 0.03	0.47 $\pm$ 0.05

供试淋洗剂:柠檬酸与氯化铁均为分析纯(AR),用纯水配成相应浓度梯度.

供试生物质炭:由玉米秸秆在400℃温度条件下裂解制备而成. 其pH为9.21 $\pm$ 0.04, ω (全钾)为(23.73 $\pm$ 0.08)g·kg⁻¹,总镉含量未检出.

1.2 试验设计

1.2.1 振荡淋洗试验

取5 g过2 mm筛的风干土样于100 mL塑料离心管中,分别加入不同浓度的复合淋洗剂25 mL,固液比1:5,于室温下180 r·min⁻¹振荡12 h. 然后离心过滤,测定滤液中Cd含量,计算去除率,确定最佳淋洗浓度组合. 复合淋洗剂浓度设置:将浓度为0、0.1、0.2、0.4和0.8 mol·L⁻¹柠檬酸溶液分别添加到浓度为0、0.01、0.02、0.04和0.08 mol·L⁻¹的氯化铁溶液中,体积比1:1. 每个处理设置3个重复.

1.2.2 土柱淋洗试验

20 cm土柱淋洗:将装有高20 cm污染土(900 g)的土柱称重,置于盛有适量去离子水的容器中,

使去离子水从土柱底部通过毛细作用向上迁移,室温下静置3 d,使土柱内环境条件趋于平衡,且使土壤孔隙内充满水. 3 d后将土柱再次称重,二者质量差除以水密度为土壤孔隙中去离子水体积,即土壤孔隙体积. 采用间歇淋洗的方法,从土柱上方加入1孔隙体积最佳浓度组合的复合淋洗剂,收集土柱淋出液,待上1孔隙体积淋洗液流尽后再加入下1孔隙体积,如此反复进行. 测定每孔隙体积土柱淋出液中Cd含量,确定将土柱中Cd含量淋洗至安全利用标准所需的淋洗剂添加量. 并测定淋洗前后土壤健康指标及酶活性的变化. 用纯水代替复合淋洗剂进行相同操作.

将复合淋洗后的土壤从土柱中取出并混合均匀,分别加入质量分数为0%、2%和4%的生物质炭后装入梅森瓶,将梅森瓶置于25℃的恒温培养箱中培养60 d,用重量法调节瓶内含水量为最大田间持水量的(65 $\pm$ 5)%. 分别在培养第0、20、40和60 d采集土壤样品进行相关指标的测定. 试验共计3个处理(CK、2%-BC和4%-BC).

60 cm 土柱淋洗:设置高为 60 cm 的土柱,平衡土柱内环境,具体操作同上.采用最佳浓度组合的复合淋洗剂间歇淋洗,当 9 孔隙体积(20 cm 土柱试验确定的最佳淋洗剂添加量)淋洗剂流尽后,取 0 ~ 20、20 ~ 30、30 ~ 40、40 ~ 50 和 50 ~ 60 cm 土层土样测定 Cd 相关指标,并测定土柱淋出液中 Cd 含量.所有试验的每个处理均设置 3 个重复,环境温度变化范围为(26 ± 2)℃.

1.3 试验样品测定

土样理化性质的测定^[17],土样总 Cd 采用 HF-HClO₄-HNO₃ 消解,有效态 Cd 采用 DTPA 浸提,Cd 形态采用 Tessier 连续提取法^[18],设置空白和国家标准物质进行分析质量控制,用原子吸收分光光度计(ZA3000)测定 Cd 含量.

1.4 数据处理与分析

土壤中 Cd 淋洗效率 = $\frac{\text{淋洗液中 Cd 含量}}{\text{土壤中 Cd 的总量}} \times 100\%$

表 2 复合淋洗条件下土壤中 Cd 淋洗率的变化/%

Table 2 Changes in the leaching rate of Cd in soil during composite leaching conditions/%	
$c(\text{氯化铁})$ $/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(\text{柠檬酸})/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
0	0.05
0.005	0.1
0.01	0.2
0.02	0.4
0.04	

2.2 最佳浓度组合下不同用量对土壤中镉淋洗效率的影响

由图 1 可知,20 cm 土柱原位淋洗方式下,随着 0.1 mol·L⁻¹ CA + 0.01 mol·L⁻¹ FeCl₃ 复合淋洗剂添加量的增加,土壤中 Cd 的淋洗效率不断增加.添加 1、3、5、7 和 9 孔隙体积的复合淋洗剂对土壤中 Cd 的累积淋洗率分别为 15.09%、41.99%、55.13%、64.11% 和 71.03%.当淋洗剂添加量为 9 孔隙体积时,淋洗后土壤中 ω(总 Cd) 为 0.382 mg·kg⁻¹,低于供试土壤 pH 条件下《土壤环境质量标准》(GB 15618-2018)中 Cd 的风险筛选值(0.4 mg·kg⁻¹),且淋洗效率显著高于 1、3、5 和 7 孔隙体积($P < 0.05$).CA + FeCl₃ 复合淋洗剂在该试验条件下能够将土壤中部分 Cd 淋洗至耕作层以下,使农田作物根系主要分布层 Cd 含量达到安全利用标准.

2.3 最佳淋洗条件下土壤中镉的纵向分布特征

2.3.1 最佳淋洗条件下不同土层总镉含量的变化

结合 2.1 节和 2.2 节的结果,0.1 mol·L⁻¹ CA + 0.01 mol·L⁻¹ FeCl₃ 淋洗 9 孔隙体积为最佳的淋洗条件.最佳淋洗条件下,60 cm 土柱淋洗结果表

采用 Excel 2016 和 SPSS 22.0 进行数据分析,Origin 8.5 进行相关图表制作.采用独立样本 T 检验及单因素方差分析(ANOVA)进行显著性检验,显著性水平设为 $P < 0.05$.

2 结果与分析

2.1 柠檬酸与氯化铁不同浓度组合对土壤中镉的淋洗效果

不同浓度柠檬酸与氯化铁复合淋洗对土壤中 Cd 的淋洗效果如表 2 所示.与柠檬酸和氯化铁单独淋洗相比,二者复合作用时土壤中 Cd 的淋洗效率明显增加.结合淋洗效率及淋洗剂浓度综合考虑,0.1 mol·L⁻¹ 柠檬酸(CA) + 0.01 mol·L⁻¹ 氯化铁(FeCl₃)为最佳浓度组合,此浓度组合下,对土壤中 Cd 的淋洗率达 74.5%,显著高于相同浓度下柠檬酸单独淋洗的 36.8% 和氯化铁单独淋洗的 42.3% ($P < 0.05$),分别提高了 102.4% 和 76.1%.

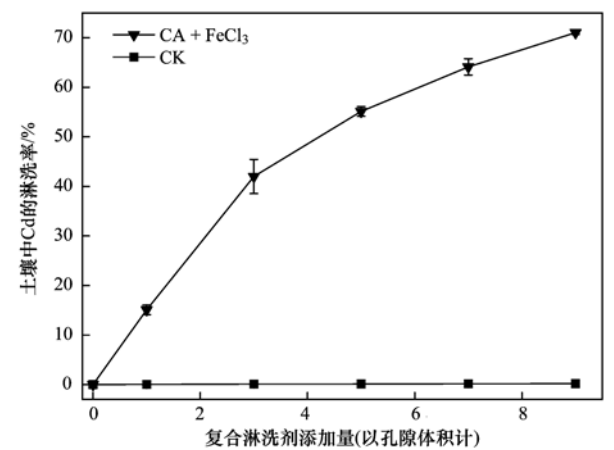


图 1 复合淋洗剂不同添加量下土壤中 Cd 的淋洗率
Fig. 1 Leaching rate of Cd in soil with different amounts of eluent

明,随着土层深度的增加,土壤中总 Cd 含量不断增加(图 2).0 ~ 20、20 ~ 30、30 ~ 40、40 ~ 50 和 50 ~ 60 cm 土层中 ω(总 Cd) 分别为 0.65、0.92、1.19、1.70 和 1.90 mg·kg⁻¹,各土层 Cd 含量差异显著($P < 0.05$).与 CK 处理相比,CA + FeCl₃ 复合淋洗后 0 ~ 40 cm 土层 Cd 含量显著降低($P < 0.05$),其中 0 ~ 20 cm 土层降幅最大,达 54.5%,表明该淋洗条件下对去除耕作层中 Cd 效果显著;40 ~ 60 cm 土层

Cd 含量较 CK 处理增加,淋洗液中的 Cd 部分富集在 40~60 cm 土层中。

测定 60 cm 土柱淋出液中 Cd 含量即下渗至 60 cm 以下土层 Cd 的量. 添加纯水的 CK 处理土柱淋出液中 Cd 含量未检出,复合淋洗处理淋出液中 $\rho(\text{Cd})$ 为 $0.116 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 高于 CK 处理. 表明最佳浓度组合及淋洗剂添加量下, 土壤中 Cd 的最大迁移深度大于 60 cm, 淋洗过程促进了 Cd 向土层深处迁移, 可能对地下水环境产生一定的风险, 但由于地下水的补径排过程及其作用, 淋出液中 Cd 的浓度随时间会出现稀释和削减效应, 其风险亦会相应降低。

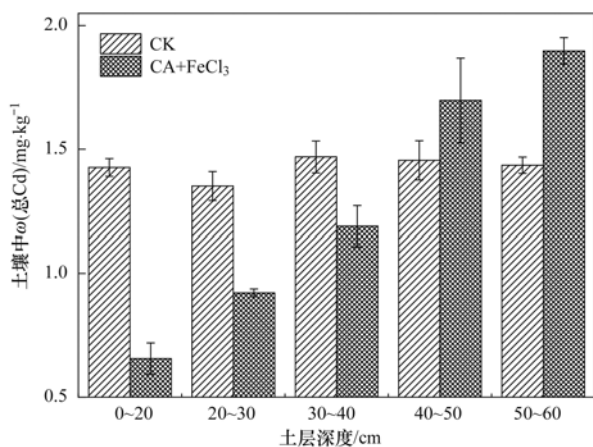


图2 不同土层 $\omega(\text{总Cd})$ 的变化

Fig. 2 Changes in $\omega(\text{total Cd})$ in different soil layers

2.3.2 最佳淋洗条件下不同土层有效态镉含量的变化

化学淋洗在降低重金属总量的同时, 伴随着重金属的活化过程, 导致淋洗后土壤仍存在一定的生态风险^[19,20], 因此淋洗过程对土壤重金属有效性的影响也值得关注. $\text{CA} + \text{FeCl}_3$ 复合淋洗后土壤中有效态 Cd 含量也随土层深度的增加而增加(图3). 复合淋洗处理 0~20、20~30、30~40、40~50 和 50~60 cm 土层有效态 $\omega(\text{Cd})$ 分别为 0.39、0.61、0.79、0.94 和 $1.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 与 CK 处理相比, 0~30 cm 土层有效态 Cd 含量降低, 其中 0~20 cm 土层有效态 Cd 含量降幅最大, 较 CK 处理显著降低了 44.6% ($P < 0.05$); 30~60 cm 土层则相反. 当 $\text{CA} + \text{FeCl}_3$ 复合淋洗剂添加量为 9 孔隙体积时, 不仅能够显著降低耕层土壤(0~20 cm)中总 Cd 的量(2.3.1 节), 也可显著降低 Cd 的有效态含量, 其生物可利用度下降。

2.3.3 最佳淋洗条件下不同土层镉形态的变化

淋洗后不同土层 Cd 形态的变化结果见图 4. 复合淋洗处理 0~20、20~30、30~40、40~50 和 50~60 cm 土层可交换态 $\omega(\text{Cd})$ 分别为 0.42、0.59、0.79、1.08 和 $1.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 与 CK 处理相

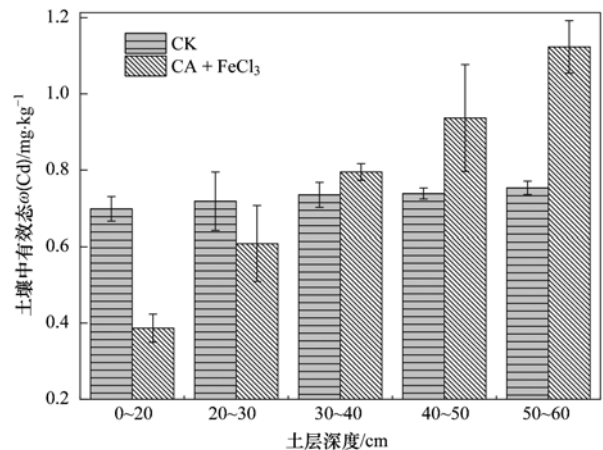


图3 不同土层有效态 $\omega(\text{Cd})$ 的变化

Fig. 3 Changes in available $\omega(\text{Cd})$ in different soil layers

比, 0~30 cm 土层可交换态(F1) Cd 含量降低, 30~60 cm 土层 F1 形态 Cd 含量升高, 与有效态 Cd 含量的变化结果一致(2.3.2 节). 复合淋洗后不同土层 F1 形态 Cd 的变化量较大, 各土层间差异显著($P < 0.05$), 这可能是导致复合淋洗后有效态 Cd 含量变化的重要原因之一。

对其余 4 种形态的 Cd 而言, 除残渣态外, 复合淋洗后其含量均低于相同条件下的 CK 处理. 与可交换态 Cd 一样, 复合淋洗过程对土壤中碳酸盐结合态(F2)和铁锰氧化物结合态(F3) Cd 含量的影响也很显著, 使二者含量大幅度降低. 其中 0~20 cm 土层 2 种形态 Cd 含量的降幅最大, 随着土层深度的增加其降幅逐渐收窄, 这可能是导致淋洗后有效态 Cd 含量随土层深度的增加依次递增的又一原因。

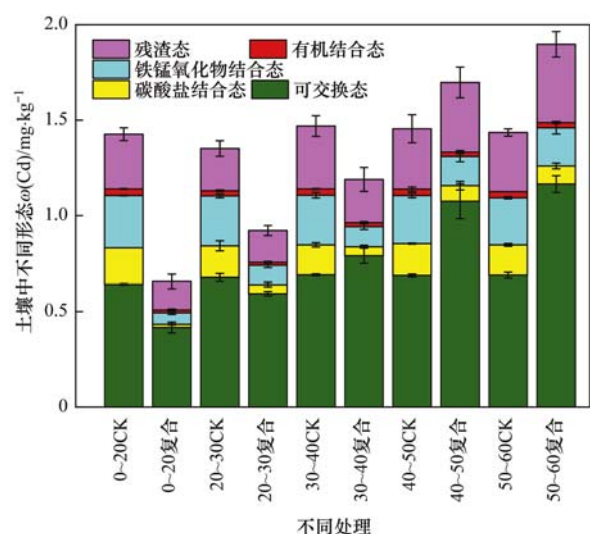


图4 不同处理 Cd 形态的变化

Fig. 4 Change in Cd morphology in different treatments

0~20 CK 和 0~20 复合分别表示 0~20 cm 土层添加纯水的 CK 处理和添加柠檬酸+氯化铁复合淋洗剂的处理, 其他代号依次类推

2.4 复合淋洗过程对土壤健康指标及酶活性的影响

农用地土壤淋洗修复不仅要关注对目标污染物的作用效果,还要保障淋洗后的土壤具备基本的生态功能. 20 cm 土柱淋洗前后土壤健康指标变化结果见表 3. 经淋洗剂用量为 9 孔隙体积的 0.1 mol·L⁻¹ CA + 0.01 mol·L⁻¹ FeCl₃ 复合淋洗后,土壤有机质、电导率和有效磷含量较淋洗前不同程度升高,其余指标则显著降低 ($P < 0.05$). 复合淋洗后土壤 pH、CEC、 ω (碱解氮)和 ω (速效钾)分别为 3.49、4.35 cmol·kg⁻¹、128.3 mg·kg⁻¹ 和 71.5

mg·kg⁻¹,较淋洗前分别降低了 42.7%、48.8%、18.5% 和 32.1% ($P < 0.05$),也均低于 CK 处理的对应指标.

土壤酶系统作为评价土壤质量的生物活性指标,与土壤中各种物理化学过程密切相关^[21]. 淋洗前土壤中过氧化氢酶、蔗糖酶和脲酶活性分别为 0.51 mg·(g·20 min)⁻¹、9.57 mg·(g·d)⁻¹ 和 0.08 mg·(g·d)⁻¹. CA + FeCl₃ 复合淋洗后上述 3 种酶活性不同程度降低,降幅分别为 23.4%、1.7% 和 89.2%,其中脲酶活性的降幅最大,与淋洗前差异显著 ($P < 0.05$).

表 3 淋洗前后土壤健康指标及酶活性的变化
Table 3 Changes in soil health indexes and enzyme activities before and after leaching

指标	项目	淋洗前	CK	CA + FeCl ₃
土壤健康指标	pH	6.100 ± 0.010	6.763 ± 0.040	3.493 ± 0.057
	有机质/%	3.189 ± 0.047	3.016 ± 0.037	3.329 ± 0.049
	CEC/cm ² ·kg ⁻¹	8.501 ± 0.077	8.604 ± 0.178	4.353 ± 0.089
	电导率/μS·cm ⁻¹	265.333 ± 7.024	86.700 ± 2.252	375.667 ± 9.504
	碱解氮/mg·kg ⁻¹	157.500 ± 3.500	156.333 ± 4.041	128.333 ± 4.041
	有效磷/mg·kg ⁻¹	11.317 ± 0.530	11.000 ± 0.687	27.883 ± 0.501
	速效钾/mg·kg ⁻¹	105.333 ± 1.607	102.833 ± 1.528	71.500 ± 3.629
土壤酶活性	过氧化氢酶/mg·(g·20 min) ⁻¹	0.512 ± 0.002	0.495 ± 0.004	0.392 ± 0.009
	蔗糖酶/mg·(g·d) ⁻¹	9.567 ± 0.926	7.800 ± 0.989	9.407 ± 0.278
	脲酶/mg·(g·d) ⁻¹	0.083 ± 0.003	0.124 ± 0.002	0.009 ± 0.002

2.5 生物质炭对复合淋洗土壤健康质量的恢复性调理作用

为保障淋洗后土壤的有效利用,添加不同量生物质炭对复合淋洗后土壤进行恢复性调理. 生物质炭影响下土壤 pH、CEC、 ω (速效钾)和脲酶活性均不同程度升高,且 4%-BC 处理的升高幅度大于 2%-BC 处理(表 4,第 0 d 脲酶活性除外). 经 60 d

室内培养,4%-BC 处理上述 4 项指标分别为 4.75、4.18 cmol·kg⁻¹、447.8 mg·kg⁻¹ 和 0.158 mg·(g·d)⁻¹,较未施加生物质炭的 CK 处理分别升高了 20.7%、32.5%、469.7% 和 61.2% ($P < 0.05$). 4%-BC 处理对复合淋洗后土壤具有显著的改良效果.

此外,复合淋洗后随着培养时间的延长,CK处

表 4 生物质炭影响下土壤性质的变化
Table 4 Changes in soil properties under the influence of biochar

监测指标	类型	培养时间/d			
		0	20	40	60
土壤 pH	CK	3.563 ± 0.006	3.697 ± 0.015	3.857 ± 0.031	3.937 ± 0.050
	2%-BC	3.917 ± 0.015	4.163 ± 0.012	4.397 ± 0.012	4.433 ± 0.023
	4%-BC	4.193 ± 0.023	4.517 ± 0.031	4.720 ± 0.030	4.753 ± 0.006
土壤 CEC/cm ² ·kg ⁻¹	CK	4.169 ± 0.122	4.375 ± 0.271	3.357 ± 0.121	3.155 ± 0.079
	2%-BC	4.727 ± 0.166	4.635 ± 0.090	3.674 ± 0.242	3.524 ± 0.046
	4%-BC	4.886 ± 0.046	4.922 ± 0.135	3.700 ± 0.375	4.181 ± 0.079
土壤速效钾/mg·kg ⁻¹	CK	79.800 ± 2.265	73.900 ± 1.353	78.000 ± 0.520	78.600 ± 1.345
	2%-BC	233.600 ± 4.371	249.300 ± 4.036	261.500 ± 2.425	287.600 ± 4.660
	4%-BC	376.800 ± 3.341	413.200 ± 9.755	425.900 ± 9.498	447.800 ± 3.666
土壤脲酶活性/mg·(g·d) ⁻¹	CK	0.020 ± 0.001	0.063 ± 0.002	0.063 ± 0.006	0.098 ± 0.006
	2%-BC	0.016 ± 0.002	0.078 ± 0.003	0.104 ± 0.008	0.122 ± 0.002
	4%-BC	0.019 ± 0.002	0.131 ± 0.006	0.154 ± 0.009	0.158 ± 0.007
有效态镉/mg·kg ⁻¹	CK	0.065 ± 0.022	0.090 ± 0.000	0.118 ± 0.006	0.128 ± 0.003
	2%-BC	0.070 ± 0.005	0.077 ± 0.003	0.103 ± 0.003	0.110 ± 0.000
	4%-BC	0.063 ± 0.008	0.073 ± 0.008	0.087 ± 0.003	0.088 ± 0.003

理有效态 Cd 含量不断增加,不同取样节点有效态 Cd 含量差异显著(第 40 和 60 d 除外),Cd 存在二次活化的风险.与此相反,添加生物质炭后土壤有效态 Cd 含量较 CK 处理均不同程度降低(除第 0 d 外),到第 60 d 培养结束时,CK、2%-BC 和 4%-BC 处理土壤有效态 $\omega(\text{Cd})$ 分别为 0.128、0.110 和 0.088 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.与 CK 处理相比,添加生物质炭的 2 个处理有效态 Cd 含量显著降低($P<0.05$),且 4%-BC 处理降幅更大,达 31.3%.生物质炭添加能够降低 Cd 二次活化的风险.

3 讨论

3.1 复合淋洗条件下土壤中镉的纵向迁移转化

3.1.1 淋洗过程对土壤中镉纵向迁移的影响

本研究中,原位淋洗方式下,柠檬酸与氯化铁复合淋洗一定条件下能够将土壤中部分镉淋洗至耕作层以下,复合淋洗效果显著优于二者单独作用,这是因为柠檬酸的添加促进了金属-氯化物的形成,降低了土壤环境的 pH 值所致^[11,22].

复合淋洗后随着土层深度的增加,0~60 cm 土层中总镉含量依次递增,并在 40~60 cm 土层呈现累积趋势,该土层总镉含量高于 CK 处理,但 0~40 cm 土层总镉含量低于 CK 处理,这表明淋洗出来的镉并未稳定停留在耕作层以下的相邻土层间,复合淋洗有效促进了土壤中镉向下迁移.镉具有较高的移动性,这部分归因于其电负性较低导致与土壤胶体表面官能团的作用力较弱有关^[19,23,24],使得镉从土壤组分中被交换出来更加容易^[11].

积聚在 40~60 cm 土层的镉是否会对地下水产生实质性的风险,这是本研究今后需要进一步证实的内容.已有研究者通过原位淋洗的方式探究不同淋洗剂对土壤中重金属的去除效果,结果表明,柠檬酸- FeCl_3 淋洗在有效去除表层土壤中的镉等重金属的同时,镉并未显示出向土层深处迁移的风险^[25].该结论与本研究结果略显不同,这可能与淋洗剂浓度及添加量不同有关.如有研究认为低浓度柠檬酸能够促进土壤对 Cd^{2+} 的吸附,抑制其向下迁移,当柠檬酸浓度增加到一定值后会与 Cd^{2+} 形成络合物,抑制土壤胶体对 Cd^{2+} 的吸附,促进其向下迁移^[26].可见,同种淋洗剂其浓度不同对土壤中重金属吸附解吸有不同甚至相反的作用效果,因此可通过淋洗条件的优化降低重金属向下迁移的风险.此外,有研究发现 20~30 cm 土层添加硫酸盐还原菌钝化处理也可降低淋洗过程中重金属对深层土壤及地下水的污染风险^[3].

3.1.2 淋洗过程对土壤中镉形态转化的影响

镉形态分析结果表明,淋洗后不同土层可交换态镉与有效态镉含量的变化趋势相同.除可交换态外,淋洗过程对土壤碳酸盐结合态及铁锰氧化物结合态镉含量的影响也很显著,致其含量大幅度降低,但降幅随土层深度的增加而收窄,这与土壤有效态镉含量的变化结果相吻合.碳酸盐结合态镉对环境 pH 较敏感,复合淋洗后土壤 pH 的下降是导致其含量降低的原因之一^[27].铁锰氧化物结合态镉含量的降低则可能与淋洗过程降低了土壤氧化还原电位有关^[27,28].此外,羧酸类有机酸如柠檬酸可以与铁元素形成表面环形复合物,电子密度向铁离子转移,导致铁与固体晶格的作用力变弱,促进了铁脱离进入溶液中,进而使铁锰氧化物结合态金属被浸提出来,土壤铁锰氧化物结合态镉含量降低^[11].

3.2 淋洗过程对土壤健康质量的影响及生物质炭恢复性调节作用

本研究结果显示,柠檬酸与氯化铁复合淋洗后土壤 pH、CEC、碱解氮和速效钾含量均较淋洗前显著降低,其中 pH 和 CEC 的降幅最大. pH 作为土壤最基本的属性之一,不仅与重金属的活性有关,也与土壤养分循环及其生物利用、微生物活性及数量均密切相关^[29,30].此外土壤 CEC 也是影响土壤生产功能、土壤环境容量及污染物迁移转化的重要因素之一^[29,31].碱解氮与速效钾则可灵敏反映土壤速效养分的供给情况.复合淋洗后上述指标的降低表明淋洗过程对土壤理化性质产生了一定的负面影响.土壤酶作为土壤健康指标体系中的生物活性指标,其活性的降低与淋洗过程改变了土壤环境条件如降低了土壤 pH 有关^[21].

有研究显示,生物质炭可不同程度改善氯化铁淋洗后的土壤 pH、CEC、有机质、养分含量和土壤酶活性等健康指标^[3,32],本研究也显示出相似的研究结果.生物质炭灰分中含有钾钠钙镁等碱金属或碱土金属元素,且表面负载有丰富的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 等含氧官能团,使其本身的 pH 和 CEC 较高,添加到土壤环境后碱性物质释放可使土壤 pH 和交换性盐基数量增加^[14,33,34],土壤速效钾含量升高.此外,生物质炭可通过与土壤黏土矿物结合,促进溶钾细菌生长,有利于缓效钾向速效钾的转化^[35].土壤脲酶活性的增加则可能由土壤环境改善导致微生物活性和数量增加所致^[12,36].脲酶对重金属胁迫的反应敏感,生物质炭对 Cd 的钝化效应也有利于其活性的恢复性提高^[14,37].

4 结论

(1) 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸与 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化铁

是最佳淋洗浓度组合,此浓度组合下对土壤中 Cd 的淋洗率达 74.5%,淋洗效果显著优于二者单独作用($P < 0.05$).

(2)最佳淋洗浓度组合下,当淋洗剂添加量为 9 孔隙体积时,能够通过原位淋洗的方式将土壤中的一部分 Cd 淋洗至耕作层以下.淋洗后 0~20 cm 土层土壤中 Cd 含量低于供试土壤 pH 条件下 Cd 的风险筛选值 $0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 15618-2018).

(3)复合淋洗后土壤中总 Cd 含量随土层深度的增加而增加,且土柱淋出液中含有一定量的 Cd,淋洗过程促进了 Cd 向下迁移.此外,有效态 Cd 含量也随土层深度的增加依次递增,这与不同土层可交换态及碳酸盐结合态 Cd 含量的差异有关.

(4)复合淋洗可导致土壤部分健康指标及酶活性的降低.生物质炭调理可显著改善淋洗后土壤的健康状况,且能同时降低重金属 Cd 的二次活化风险.

参考文献:

- [1] GB/T 33469-2016, 耕地质量等级[S].
- [2] 环境保护部. 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, 2014-04-17.
- [3] 杜蕾. 化学淋洗与生物技术联合修复重金属污染土壤[D]. 西安: 西北大学, 2018. 6-9.
Du L. Remediation of heavy metals contaminated soil by combined chemical leaching and biotechnology[D]. Xi'an: Northwest University, 2018. 6-9.
- [4] Alghamdi S I, Al Sulami A F, El-Zayat T A, *et al.* Acid leaching of heavy metals from contaminated soil collected from Jeddah, Saudi Arabia: kinetic and thermodynamics studies[J]. International Soil and Water Conservation Research, 2015, **3** (3): 196-208.
- [5] 刘培亚, 李玉姣, 胡鹏杰, 等. 复合淋洗剂土柱淋洗法修复 Cd、Pb 污染土壤[J]. 环境工程, 2015, **33**(1): 163-167.
Liu P Y, Li Y J, Hu P J, *et al.* Column leaching of cadmium and lead from a contaminated soil using composite leaching agent[J]. Environmental Engineering, 2015, **33**(1): 163-167.
- [6] Ke X, Zhang F J, Zhou Y, *et al.* Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching[J]. Chemosphere, 2020, **255**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126690.
- [7] Shi J Y, Pang J L, Liu Q L, *et al.* Simultaneous removal of multiple heavy metals from soil by washing with citric acid and ferric chloride[J]. RSC Advances, 2020, **10** (13): 7432-7442.
- [8] Zhai X Q, Li Z W, Huang B, *et al.* Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization[J]. Science of the Total Environment, 2018, **635**: 92-99.
- [9] Makino T, Takano H, Kamiya T, *et al.* Restoration of cadmium-contaminated paddy soils by washing with ferric chloride: Cd extraction mechanism and bench-scale verification[J]. Chemosphere, 2008, **70**(6): 1035-1043.
- [10] Zhou Y Y, Li H, Li B, *et al.* Process design and validation of a new mixed eluent for leaching Cd, Cr, Pb, Cu, Ni, and Zn from heavy metal-polluted soil[J]. Analytical Methods, 2021, **13** (10): 1269-1277.
- [11] Gao J B, Zhao J, Dong C X, *et al.* Remediation of metal-contaminated paddy soils by chemical washing with FeCl_3 and citric acid[J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, **18**(3): 1020-1028.
- [12] Li S P, Li Z L, Feng X, *et al.* Effects of biochar additions on the soil chemical properties, bacterial community structure and rape growth in an acid purple soil[J]. Plant Soil and Environment, 2021, **67**(3): 121-129.
- [13] Yue Y, Cui L, Lin Q M, *et al.* Efficiency of sewage sludge biochar in improving urban soil properties and promoting grass growth[J]. Chemosphere, 2017, **173**: 551-556.
- [14] 黄洋, 郭晓, 胡学玉. 生物质炭对磷镉富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响[J]. 环境科学, 2020, **41** (6): 2861-2868.
Huang Y, Guo X, Hu X Y. Effects of biochar on bioavailability of two elements in phosphorus and cadmium-enriched soil and accumulation of cadmium in crops[J]. Environmental Science, 2020, **41**(6): 2861-2868.
- [15] 张炜华, 于瑞莲, 杨玉杰, 等. 厦门某旱地土壤垂直剖面中重金属迁移规律及来源解析[J]. 环境科学, 2019, **40**(8): 3764-3773.
Zhang W H, Yu R L, Yang Y J, *et al.* Migration and source analysis of heavy metals in vertical soil profiles of the drylands of Xiamen city[J]. Environmental Science, 2019, **40**(8): 3764-3773.
- [16] Wang Z Z, Wang H B, Wang H J, *et al.* Effect of soil washing on heavy metal removal and soil quality: a two-sided coin[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, **203**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110981.
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- [18] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844-851.
- [19] 陈春乐, 田甜, 王果. 淋洗对农田土壤镉铅锌的去除、移动性和有效性的影响[J]. 安全与环境学报, 2019, **19**(2): 674-682.
Chen C L, Tian T, Wang G. Impact of soil washing on Cd, Pb and Zn removal, mobility and availability for farming soil[J]. Journal of Safety and Environment, 2019, **19**(2): 674-682.
- [20] Guo X F, Wei Z B, Penn C J, *et al.* Effect of soil washing and liming on bioavailability of heavy metals in acid contaminated soil[J]. Soil Science Society of America Journal, 2013, **77**(2): 432-441.
- [21] 靳玉婷, 李先藩, 蔡影, 等. 秸秆还田配施化肥对稻-油轮作土壤酶活性及微生物群落结构的影响[J]. 环境科学, 2021, **42**(8): 3985-3996.
Jin Y T, Li X F, Cai Y, *et al.* Effects of straw returning with chemical fertilizer on soil enzyme activities and microbial community structure in rice-rape rotation[J]. Environmental Science, 2021, **42**(8): 3985-3996.
- [22] Li Y J, Hu P J, Zhao J, *et al.* Remediation of cadmium- and lead-contaminated agricultural soil by composite washing with chlorides and citric acid[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, **22**(7): 5563-5571.
- [23] Gusiati Z M, Klimiuk E. Metal (Cu, Cd and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin[J]. Chemosphere, 2012, **86**(4): 383-391.
- [24] Hong K J, Tokunaga S, Kajuchi T. Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy

- metals from contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2002, **49** (4): 379-387.
- [25] 陈欣园. 复合淋洗剂对多种重金属污染土壤的淋洗技术研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2019. 59-60.
- Chen X Y. Remediation of multi-heavy metals contaminated soil by composite washing agents[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2019. 59-60.
- [26] 李燕丽, 李博文, 刘微, 等. 有机酸淋洗对土壤 Cd 纵向迁移及有效性的影响[J]. *水土保持学报*, 2011, **25**(1): 34-38.
- Li Y L, Li B W, Liu W, *et al.* Effects of soil leaching with organic acid on vertical movement and the availability of Cd in soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2011, **25**(1): 34-38.
- [27] 周双. 土壤重金属污染淋洗修复模拟实验研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2020. 34-35.
- Zhou S. Study on simulation experiment of soil heavy metal pollution washing remediation[D]. Shanghai: East China Normal University, 2020. 34-35.
- [28] Wu G M, Hu P J, Zhou J W, *et al.* Sulfur application combined with water management enhances phytoextraction rate and decreases rice cadmium uptake in a *Sedum plumbizincicola*-*Oryza sativa* rotation[J]. *Plant and Soil*, 2019, **440**(1-2): 539-549.
- [29] 李玉姣. 有机酸和无机盐复合淋洗修复 Cd、Pb 污染农田土壤的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015. 35-37.
- Li Y J. Remediation of cadmium and lead contaminated farmland soil by washing with organic acid and chlorides[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015. 35-37.
- [30] 张忠启, 茆彭, 于东升, 等. 近 25 年来典型红壤区土壤 pH 变化特征——以江西省余江县为例[J]. *土壤学报*, 2018, **55**(6): 1545-1553.
- Zhang Z Q, Mao P, Yu D S, *et al.* Characteristics of soil pH variation in typical red soil region of South China in the past 25 years—a case study of Yujiang county, Jiangxi province[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, **55**(6): 1545-1553.
- [31] 白志强, 张世熔, 钟钦梅, 等. 四川盆地西缘土壤阳离子交换量的特征及影响因素[J]. *土壤*, 2020, **52**(3): 581-587.
- Bai Z Q, Zhang S R, Zhong Q M, *et al.* Characteristics and impact factors of soil cation exchange capacity (CEC) in western margin of Sichuan basin[J]. *Soils*, 2020, **52**(3): 581-587.
- [32] 翟秀清. 化学淋洗和钝化技术联合修复重金属污染土壤[D]. 长沙: 湖南大学, 2018. 24-30.
- Zhai X Q. Remediation of multiple heavy metal-contaminated soil through the combination of soil washing and in situ immobilization[D]. Changsha: Hunan University, 2018. 24-30.
- [33] 陈义轩, 宋婷婷, 方明, 等. 四种生物炭对潮土土壤微生物群落结构的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38**(2): 394-404.
- Chen Y X, Song T T, Fang M, *et al.* The effect of four biochar on the structure of microbial communities in alluvial soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, **38**(2): 394-404.
- [34] 孔丝纺, 姚兴成, 张江勇, 等. 生物质炭的特性及其应用的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2015, **24**(4): 716-723.
- Kong S F, Yao X C, Zhang J Y, *et al.* Review of characteristics of biochar and research progress of its applications[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, **24**(4): 716-723.
- [35] Zhang M Y, Riaz M, Liu B, *et al.* Two-year study of biochar: achieving excellent capability of potassium supply via alter clay mineral composition and potassium-dissolving bacteria activity[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **717**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137286.
- [36] Li J S, Shao X Q, Huang D, *et al.* The addition of organic carbon and nitrogen accelerates the restoration of soil system of degraded alpine grassland in Qinghai-Tibet Plateau [J]. *Ecological Engineering*, 2020, **158**, doi: 10.1016/j.ecoleng.2020.106084.
- [37] 陈玲玲. 土壤酶活性对土壤重金属污染的指示研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2012. 18-21.
- Chen L L. Indication of soil enzymes activity on the pollution of heavy metals in soil[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2012. 18-21.

CONTENTS

A Comparative Study of Soil Environmental Standards for Agricultural Land Among Different Countries and Its Implication for China	LI Xu-zhi, JIANG Rong, WANG Guo-qing, <i>et al.</i> (577)
Evaluation Parameters and System for Reclaimed Water Quality Stability	ZHANG Xin-yi, WEI Dong-bin, DU Yu-guo (586)
Distribution Characteristics and Sources of Heavy Metals in Atmospheric Deposition During Heating and Non-heating Period in Lanzhou	HUANG Wen, WANG Sheng-li (597)
PM _{2.5} Source Apportionment Based on a Variety of New Receptor Models	WANG Zhen-yu, LI Yong-bin, GUO Ling, <i>et al.</i> (608)
Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Pollution in PM _{2.5} During Summer in Central China	SU Ye-wang, LIU Wei-jie, MAO Yao, <i>et al.</i> (619)
Pollution Characteristics of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During the Lantern Festival of 2021 in Zibo City	CHEN Qiao, WU Li-ping, XU Bo, <i>et al.</i> (629)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Perfluorinated Compounds in PM _{2.5} in Zhejiang Province	LI Bing-jie, CHEN Jin-yuan, LIU Zheng-zheng, <i>et al.</i> (639)
Impact of Meteorological Conditions on PM _{2.5} in Jiangsu Province from 2001 to 2019	PAN Chen, KANG Zhi-ming (649)
Comparison and Analysis of PM _{2.5} Forecast in Key Areas Based on the Neural Network Model and Numerical Model	GAO Yu-xiao, WANG Wei, HUANG Yong-hai, <i>et al.</i> (663)
Temporal and Spatial Variations in Ozone and Its Causes over Hainan Province from 2015 to 2020	FU Chuan-bo, XU Wen-shuai, DAN Li, <i>et al.</i> (675)
Ozone Formation and Key VOCs of a Continuous Summertime O ₃ Pollution Event in Ji'nan	SUN Xiao-yan, ZHAO Min, SHEN Heng-qing, <i>et al.</i> (686)
Pollution Characteristic and Control Factor Analysis of Atmospheric Ozone During Summer Typical Periods in Linyi, Shandong	YANG Xue, AN Xin-yue, LIU Yu-qi, <i>et al.</i> (696)
Improved Performance of PMF Source Apportionment for Volatile Organic Compounds Based on Classification of VOCs' Aging Degree in Air Mass	ZHU Yu-fan, CHEN Qiang, LIU Xiao, <i>et al.</i> (707)
Spatial Distribution Characteristics of VOCs and Its Impact on Ozone Formation Potential in Rizhao City in Summer	YAO Wei-jie, WANG Da-wei, XIE Fu-ying, <i>et al.</i> (714)
Long-term Trends and Sources of Atmospheric Halocarbons at Mount Taishan, Northern China	ZHAO Feng, CHEN Tian-shu, DONG Can, <i>et al.</i> (723)
Emission Characteristics of VOCs and <i>n</i> -alkanes from Diesel Forklifts	ZHOU Wen-qin, LI Cheng, LIU Jun-wen, <i>et al.</i> (735)
Driving Mechanism of the Spatiotemporal Evolution of Vegetation in the Yellow River Basin from 2000 to 2020	TIAN Zhi-hui, REN Zu-guang, WEI Hai-tao (743)
Effects of Land Use on Riverine Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in a Karst River Basin, Southwestern China	XU Sen, LI Si-liang, ZHONG Jun (752)
Effects of Biochar Addition on Soil Nitrogen Mineralization and Leaching Characteristics in Riparian Zone of Taihu Lake	XIONG Yu-ting, YUAN Xu-yin, ZHOU Hui-hua, <i>et al.</i> (762)
Impacts of Riparian Buffer Zone Type on Reduction in Runoff Pollution in the North Canal River Under Different Rainfall Events	ZHU Li-ying, ZHAO Kai, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i> (770)
Pollution Characterization and Comprehensive Water Quality Assessment of Rain-source River: A Case Study of the Longgang River in Shenzhen	BI Ye-liang, WANG Hua-cai, XIA Bing, <i>et al.</i> (782)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Runoff Pollution in Langfang City	PAN Xin-rong, ZUO Jian-e, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (795)
Analysis on Diversity of Plankton Microbial Community in the Beijing-Tianjin-Hebei Section of the North Canal River	GUO Zhi-zhi, SU Zhen-hua, DI Yan-ming, <i>et al.</i> (803)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Bacterial Community Structure from Landscape Water in Hebei Province: Taking Shijiazhuang as Example	CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (813)
Source and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Watershed of Lake Qinghai	YU Xiao-qin, MENG Xian-qiang, WU Hua-wu, <i>et al.</i> (826)
Influences of Hydrological Scenarios on the Bioavailability, Fate, and Balance of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lake Poyang	GUO Yan-ni, YAO Xiao-long, CHEN Hui-min, <i>et al.</i> (837)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Sediments from Poyang Lake	LUO Yan-qing, WAN Zhi-wei, YAN Cai-xia, <i>et al.</i> (847)
Pollution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Tangxun Lake	LI Xing-yu, LI Peng, SU Ye-wang, SHI Ming-ming, <i>et al.</i> (859)
Identifying Relationship Between Nutrient Contents in Road-Deposited Sediment and Urban Basic Elements Based on Kernel Density Estimation	WANG Zi-qiao, LI Xu-yong (867)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of DBPs in Typical Drinking Water Sources in Wuhan Under the COVID-19 Pandemic	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, TU Xiang, <i>et al.</i> (878)
Synergistic Control of Nitrogenous Disinfection By-products and Opportunistic Pathogens in Drinking Water by Iron-Modified Quartz Sand Filtration	QI Peng, HU Chun, XING Xue-ci, <i>et al.</i> (887)
Degradation Characteristics and Mechanism of Ibuprofen by Ozone Catalyzed by Nitrogen-Doped Biochar	CHAI Cheng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i> (896)
Adsorption Properties and Host-guest Effects of Porous Cyclodextrin Polymers for Dye Molecules in Water	ZHAO Chuan-liang, WANG Zi-jie, YAN Yi, <i>et al.</i> (907)
Characterization of Sludge Morphology and Bacterial Community Evolution in the Rapid Activation of Freeze-stored PV/A Granular Sludge	HUANG Zi-heng, ZHANG Li, CUI Shu-hui, <i>et al.</i> (920)
Effect of Different Cationic Polyacrylamide Organic Dehydrating Agents on Sludge Dewatering Performance	FENG Qi-yun, GAO Bao-yu, YUE Qin-yan, <i>et al.</i> (928)
Health Risk Assessment of Soil Heavy Metals in a Small Watershed of a Mining Area in Yunnan	LIU Yang, HE Zhao-hui, NIU Xue-kui, <i>et al.</i> (936)
Spatial Characteristics and Potential Ecological Risk Factors of Heavy Metals in Cultivated Land in the Transition Zone of a Mountain Plain	ZHANG Ding, HUANG Rong, GAO Xue-song (946)
Geo-accumulation Index Method to Optimize the Evaluation Method of Polymetallic Environment Quality: Taking Developed Agricultural Areas as an Example	JU Tie-nan, LEI Mei (957)
Safety Production Threshold and Land Quality Classification of Vegetable Pb in High Geological Background Area of Southwest China	MU De-miao, SUN Yue-bing (965)
Pollution Properties and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils and Crops Around a Typical Manganese Mining Area	HUANG Zhong-ting, YI Sheng-wei, CHEN Bei-bei, <i>et al.</i> (975)
Characteristics of Plant Diversity and Heavy Metal Enrichment and Migration Under Different Ecological Restoration Modes in Abandoned Mining Areas	ZHOU Peng-fei, ZHANG Shi-wen, LUO Ming, <i>et al.</i> (985)
Soil Properties, Heavy Metal Accumulation, and Ecological Risk in Vegetable Greenhouses of Different Planting Years	REN Qiang, SUN Rui-ling, ZHENG Kai-xuan, <i>et al.</i> (995)
Effects of Greenhouse and Open-field Cultivation on Heavy Metal Uptake During Carrot Growth	CAO Chun, REN Dan, LÜ Zhen-ying, <i>et al.</i> (1004)
Effects of Different Amendments on Cadmium Accumulation in Rice Safety in Cadmium-Contaminated Farmland Under Two Flooding Treatments	WANG Gang, YU Hai-ying, LI Ting-xuan, <i>et al.</i> (1015)
Effect of Composite Leaching on Cadmium Removal Efficiency in Plow Layer Soil of Agricultural Land and Its Functional Regulation	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (1023)
Polyamine-producing Bacteria Regulated the Community Structure of Rhizosphere Bacteria and Reduced the Absorption of Cd in Wheat	LI Xiao-zhe, QIN Shan-mei, CHEN Zhao-jin, <i>et al.</i> (1031)
Responses of Soil <i>PhoC</i> and <i>PhoD</i> Gene Microbial Communities to the Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizers and Organic Fertilizers	YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i> (1040)
Changes in Soil Microbial Carbon-Degrading Enzymes and Their Relationships with Carbon Pool Components During the Restoration Process of <i>Robinia pseudoacacia</i>	LI Wen-jie, ZHANG Zhen-jiao, ZHAO Ya-ping, <i>et al.</i> (1050)
Soil Enzyme Stoichiometric Characteristics of <i>Pinus massoniana</i> Plantations at Different Stand Ages in Mid-subtropical Areas	JIAO Peng-yu, GUO Wen, CHEN Ze-long, <i>et al.</i> (1059)
Characteristics of Microbial Utilization for Crop Residue-Derived C in Paddy and Upland Soils	DENG Shao-hong, ZHENG Xiao-dong, MAO Wan-qiong, <i>et al.</i> (1069)
Influence of Artificial Root Exudates and Actual Root Exudates on the Microbial Community in Pyrene-contaminated Soil	HAN Bo-yuan, ZHANG Wen, HU Fang-yu, <i>et al.</i> (1077)
Pollution Characteristics and Driving Factors of Antibiotic Resistance Genes in Dexing Copper Mine	HAN Liu, LOU Qian, QIAO Min, <i>et al.</i> (1089)
Spatial Prediction Method of Farmland Soil Organic Matter in Weiwei Dryland of Shaanxi Province	WEI Fang, LIU Jing, XIA Li-heng, <i>et al.</i> (1097)
Emission Characteristics, Transformation Mechanism, and Reduction Potential of Ammonia Emissions from a Crop Rotation System in Yangtze River Delta	XU Chang, MIAO Wen-liang, NI Yuan-zhi, <i>et al.</i> (1108)