

目次

复合污染条件下人为源 VOCs 的 SOA 生成研究进展	陈天增, 刘俊, 马庆鑫, 楚碧武, 张鹏, 刘永春, 刘昌庚, 贺泓 (1201)
全氟和多氟烷基化合物微生物降解与转化研究进展	孙红文, 方博, 陈浩, 赵茂森, 张耀之, 乔碧汀, 喻蒙 (1214)
湖泊水质参数遥感监测研究进展	王思梦, 秦伯强 (1228)
淡水环境中微塑料与重金属的“木马效应”研究进展	赵伟高, 田一梅, 赵鹏, 赵令铨, 金超 (1244)
长江经济带二氧化碳净排放时空演变特征及脱钩效应	吴一帆, 许杨, 唐洋博, 贾宁, 李玮, 李翀, 殷国栋 (1258)
中国土地利用碳排放变化及协调分区	李缘缘, 魏伟, 周俊菊, 郝瑞军, 陈帝伯 (1267)
基于 STIRPAT 模型天津减污降碳协同效应多维度分析	刘茂辉, 岳亚云, 刘胜楠, 李婧, 刘佳泓, 孙猛 (1277)
基于燃料生命周期的中国铁路排放趋势	佟惠, 范朝阳, 梁晓宇, 孙露娜, 门正宇, 赵肖阳, 毛洪钧 (1287)
浙江省大气颗粒物 PM _{2.5} 化学组分污染特征分析	周菁清, 余磊, 陈书鑫, 陆佳峰, 许亚璐, 季海冰, 张柳芳, 刘劲松, 王静 (1297)
南京亚微米级颗粒物化学组成的季节变化、粒径分布和来源	徐振麒, 尚玥, 丁峰, 谢鸣捷, 王勤耕 (1310)
洛阳地区碳质组分季节特征及来源解析: 棕碳的重要贡献	闫广轩, 侯明阳, 张朴真, 王洁琦, 王虎, 李崇浩, 王跃思 (1319)
江苏省 2019 年 S/IVOCs 排放清单及分布特征	宋童艾, 张佳颖, 关璐, 胡建林, 于兴娜 (1328)
珠三角典型工业区挥发性有机物 (VOCs) 组成特征: 含氧挥发性有机物的重要性	宋鑫, 袁斌, 王思行, 何贤俊, 李小兵, 彭钰雯, 陈钰彬, 齐吉朋, 蔡嘉骅, 黄山, 胡丹, 魏文, 刘可旋, 邵敏 (1336)
2000 ~ 2020 年天津市机动车全过程 VOCs 排放特征及演变	孙露娜, 仲崇智, 孙世达, 刘妍, 佟惠, 吴亚君, 宋鹏飞, 张丽娜, 黄旭, 吴琳, 毛洪钧 (1346)
港口自有移动源大气污染物排放清单	徐小凡, 王宝庆, 吴俊成, 李怡诺 (1357)
基于改进水资源生态足迹模型的中国水资源可持续利用仿真及调控	欧阳兴涛, 廖浩宇, 姜秋香, 王子龙 (1368)
黄河流域入海口典型区域有机磷酸酯分布特征和风险评估	曹渺, 郭昌胜, 张恒, 刘士清, 陈苗, 吕佳佩, 侯嵩, 尤新军, 徐建 (1378)
桂林会仙岩溶湿地水体与沉积物中有机氯农药污染特征	余悦, 邢新丽, 程铖, 刘威杰, 张标, 孔祥胜, 李森, 余海阔, 罗为群, 祁士华 (1387)
广东茂名主要水系表层沉积物重金属风险评估及源解析	陈小霞, 张敏, 李蓓, 温鹏翀, 丁平, 姚玲爱, 马千里, 李廷真, 蔡丹, 胡国成 (1397)
宁波市地表水重金属时空分布特性和健康风险评价	徐美娟, 杨佳, 任晓景, 赵红燕, 高夫燕, 蒋跃军 (1407)
典型西北山地-绿洲系统不同水体水化学特征及其水力关系分析	王诗语, 孙从建, 陈伟, 周思捷, 张鑫 (1416)
牟汶河中上游孔隙水化学特征及控制因素	刘元晴, 周乐, 吕琳, 李伟, 王新峰, 邓启军, 郑一迪, 李常锁 (1429)
石河子-昌吉地区地下水水质时空变化及污染源解析	丁启振, 周金龙, 季彦桢, 杨方源, 张淑霞 (1440)
北方富营养分层型水库藻类季节性暴发机制及其阈值分析	温成成, 黄廷林, 孔昌昊, 张志刚, 田鹏飞 (1452)
拉林河流域底栖硅藻群落结构特征及水生态健康评价	单涛, 袁安龙, 黄子芮, 周静怡, 陆欣鑫, 范亚文 (1465)
南昌市湖泊丰水期浮游细菌群落结构及影响因素	高鹏飞, 王鹏, 黄伟, 丁明军, 张华, 聂明华, 黄高翔 (1475)
调蓄水库细菌群落季节变化特征与影响因素	丁宁, 杨莹莹, 万年新, 徐爱玲, 葛建华, 宋志文 (1484)
典型城市内河细菌组成与氮循环功能垂直分布及溯源分析	谭秋阳, 吕金燕, 白献宇, 程莉蓉, 李晓艳, 郭蕾 (1497)
滇中高原水库外源污染负荷贡献解析与环境容量核算	郭玉静, 李红兵, 王树明, 白乙娟, 任良锁, 丁爱中 (1508)
窄孔径含磷棉秆生物质炭的制备及对四环素的吸附机制	曾少毅, 李坤权 (1519)
高比表面疏脲改性花生壳炭的制备及对四环素和铜的吸附	闵炳坤, 李坤权 (1528)
不同供水管材生物膜抗生素抗性基因分布特征	刘晨旭, 白晓慧 (1537)
水蚀环境植被恢复对土壤有机碳固存和团聚体稳定的影响: Meta 分析	杨睿哲, 杨世龙, 翁希哲, 徐灵颖, 刘雪健, 杜运田, 张雪辰, 郑伟, 翟丙年, 王朝辉, 李紫燕 (1542)
增温施肥对稻麦农田土壤有机碳及其活性组分的影响	邓旭哲, 韩晨, 薛利祥, 侯朋福, 薛利红, 杨林章 (1553)
三江源地区高寒草地土壤功能的水平分异特征及其沿发生层的垂直变化	李柏键, 申聪聪, 刘四义, 吴华勇, 王继琛, 赵冬辉, 葛源 (1562)
鄱阳湖平原直播稻 CH ₄ 通量及其与 CO ₂ 通量的综合温室效应	时元智, 崔远来, 时硕, 洪大林, 程婕 (1572)
不同土地利用类型土壤多环芳烃的纵向污染特征及来源解析	周芷嫣, 张秀秀, 王飞, 朱昌达, 潘剑君 (1583)
石家庄道路灰尘中全氟/多氟化合物及其新型替代品的污染特征及健康风险评估	李鹏飞, 王媛, 杨晨, 史亚利, 崔建升 (1593)
南方典型矿区农业小流域耕地土壤重金属空间分布特征及污染评价	杨宇, 郭婷婷, 刘孝利, 铁柏清 (1602)
三峡库区(重庆段)菜地土壤重金属污染特征、潜在生态风险评估及源解析	石雨佳, 方林发, 方标, 叶莘莘, 范晓霞, 高坤鹏, 陈征, 肖然 (1611)
兰州市耕地表层土壤重金属的积累特征及其影响因素分析	康乐, 彭鑫波, 马延龙, 张利瑞, 张妍娥, 王泉灵, 张松林 (1620)
粤北典型工矿区土壤重金属富集特征、来源解析及风险评价	王越, 莫莉, 余新晓, 师华定, 费杨 (1636)
三门峡某铝业厂遗留场地土壤重金属空间分布特征及来源解析	卢小慧, 余方中, 范一鸣, 杨阳 (1646)
某试验场土壤重金属分布特征及其污染评价	王诗雨, 李淳, 赵洪伟, 陈希, 张慧君, 朱勇兵, 赵三平, 计超, 刘晓东 (1657)
化学淋洗联合电动技术修复重金属污染土壤的效果及其机制	马强, 卫泽斌, 吴启堂 (1668)
再生铜冶炼过程中重金属排放特征和控制	林炳丞, 吴广龙, 郑明辉, 刘国瑞 (1678)
长江流域(安徽段)土壤-作物系统重金属污染特征及健康风险评价	刘海, 魏伟, 黄健敏, 赵国红 (1686)
稻-麦轮作模式下不同钝化材料对镉污染农田土壤的原位钝化效应	张路, 唐婵, 余海英, 李廷轩, 张锡洲, 黄化刚 (1698)
巯基化蒙脱石用于镉污染农田安全生产的效果及其持久性	冯先翠, 陈亚刚, 焦洪鹏, 曹鹏, 朱凤榕, 李媛媛, 江海燕 (1706)
蚯蚓、秸秆和柠檬酸对少花龙葵与韭菜修复铅镉污染土壤的影响	陈敏妮, 袁小奇, 张金峰, 何川黔, 高波 (1714)
地质高背景区富 Se 耕地可利用性研究及区划建议	王锐, 李瑜, 余京, 周蛟, 余飞, 张云逸, 蒋玉莲 (1727)
张家口市北新屯地区蔬菜种植区锆元素富集特征及成因分析	安永龙, 殷秀兰, 金爱芳, 李文娟, 鲁青原 (1735)
三峡库区消落带落羽杉人工林土壤细菌群落结构多样性及动态变化	谭雪, 董智, 张丽苗, 袁中勋, 李昌晓 (1748)
黄土丘陵区退耕还林对土壤真菌群落的影响	张蕾, 王强, 杨新月, 吕俊平 (1758)
化肥减量配施有机肥对土壤功能微生物和柠檬产量及品质的影响	王蕊燕, 熊子怡, 罗东海, 王子芳, 高明 (1768)
鸡粪和猪粪生物发酵过程中抗生素抗性基因的动态变化	张丹, 彭双, 王丹青, 王一鸣, 林先贵 (1780)
牛粪还田对土壤微生物群落特征的影响	张雅丽, 郭晓明, 胡慧, 郭暖, 徐小涛, 李建林 (1792)
《环境科学》征订启事(1406) 《环境科学》征稿简则(1592) 信息(1635, 1667, 1677)	

巯基化蒙脱石用于镉污染农田安全生产的效果及其持久性

冯先翠, 陈亚刚, 焦洪鹏, 曹鹏, 朱凰榕, 李媛媛, 江海燕*

(广东省地质实验测试中心, 广州 510080)

摘要:为探讨巯基化蒙脱石(TM)实现镉(Cd)污染农田安全生产的效果及其持久性,开展了连续两年共四季田间水稻试验,研究了在Cd高污染($2.46 \sim 3.81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)土壤中,仅第一季施用不等量TM后,不再补施对每季水稻各部位Cd含量和土壤有效态Cd含量的影响.结果发现,TM可显著降低水稻各部位Cd含量和土壤中有有效态Cd含量,且钝化效果持久性明显.按0.5%和1%施用TM后,第一季水稻各部位Cd含量比对照显著降低,糙米 $\omega(\text{Cd})$ 相比对照的 $0.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 分别降至 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降幅各达84.0%和91.9%,含量低于国家标准GB 2762-2017中Cd的限量值 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.0.5%和1%处理下连续种植的后季水稻糙米基本都达标,Cd含量分别降低了50.2%~67.8%和56.0%~81.6%.0.5%和1%处理下,第一季土壤有效态Cd质量分数从对照的48.4%分别降至27.9%和18.4%,降低了20.5%和29.9%,后季分别降低了10.0%~17.1%和12.4%~20.8%,与对照差异显著.土壤中有有效态Cd含量与水稻各部位Cd含量之间存在极显著的正相关关系,TM主要通过降低土壤中有有效态Cd含量而减少水稻对土壤Cd的吸收累积,从而使水稻各部位Cd含量降低.综合两年效果试验来看,TM抑制水稻吸收土壤中Cd效果显著,且两年内效果持久性良好,可较好地应用于Cd高污染农田安全生产.

关键词:巯基化蒙脱石(TM); 镉(Cd); 钝化; 水稻; 安全生产; 持久性

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)03-1706-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202204138

Effect and Persistent Effect of Thiolated Montmorillonite on Safe Production in Cadmium-contaminated Cropland

FENG Xian-cui, CHEN Ya-gang, JIAO Hong-peng, CAO Peng, ZHU Huang-rong, LI Yuan-yuan, JIANG Hai-yan*

(Guangdong Province Research Center for Geoanalysis, Guangzhou 510080, China)

Abstract: To explore the effect and persistent effect of thiolated montmorillonite (TM) on safe production in cadmium (Cd) contaminated cropland, a two-year field experiment was conducted with different application amounts of TM. By adding to highly contaminated soils containing $2.46 \sim 3.81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ Cd with no replenishment, the impacts of TM on concentrations of Cd in different parts of rice and available Cd in soils were investigated. The results showed that TM could significantly reduce the contents of Cd in brown rice as well as the contents and proportions of available Cd in soils, and its persistent effects on the passivation of Cd were obvious. After applying 0.5% or 1% TM to soils, the contents of Cd in different parts of the rice decreased significantly in the first season compared with that in the control. The contents of Cd in brown rice in the first season decreased to $0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively, by 84.0% and 91.9% compared with that of the control ($0.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Contents of Cd in brown rice were significantly lower than the maximum allowable amount ($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) set by China (GB 2762-2017). Under the 0.5% and 1% treatments, the contents of Cd in brown rice of the subsequent three seasons under successive planting decreased by 50.2%-67.8% and 56.0%-81.6%, respectively, which were within the allowable amount. The proportions of available Cd in soils in the first season decreased from 48.4% under the control to 27.9% and 18.4%, respectively, which decreased by 20.5% and 29.9% under the 0.5% and 1% treatments. Compared with that in the control, proportions of available Cd in soils of the following three seasons decreased by 10.0%-17.1% and 12.4%-20.8%. There was a significant positive correlation between available Cd contents in soils and Cd contents in various parts of the rice. TM mainly reduced available Cd contents in soils, then reduced the absorption and accumulation of Cd in rice. The results of the two-year field experiment showed significant and continuous effects of TM on inhibiting Cd uptake by rice, which could be applied to the safe production in heavily Cd contaminated cropland.

Key words: thiolated montmorillonite(TM); cadmium(Cd); passivation; rice; safe production; persistent effect

随着经济社会的快速发展,工业和农业等人类活动使得重金属等潜在有毒污染物向环境中过量释放,导致土壤受到严重污染.镉(cadmium, Cd)是一种危害性极强的有毒重金属元素,能通过土壤-作物食物链系统进入人体,对人体健康造成潜在危害^[1~4].据调查,我国耕地土壤重金属污染超标严重,其中Cd污染最为突出^[5~7],分布上南方比北方重,尤其西南和中南地区超标范围广^[1,8].水稻是我国的主要粮食作物,全国约65%的人口以此为主食,同时它也是一种Cd易累积作物,食用含Cd大米成为人群镉暴露的主要途径^[1,5,9].文献[10,11]

明确指出,到2030年受污染耕地安全利用率要达到95%以上,Cd污染农田的安全利用与修复成为当前面临的紧迫任务.

施用钝化剂是一种简单高效且应用广泛的重金属污染控制技术,尤其在南方酸性水稻田中效果较好^[12].在众多钝化剂中,天然矿物材料,尤其黏土类

收稿日期: 2022-04-12; 修订日期: 2022-06-14

基金项目: 广西重点研发计划生态环保项目(912260075018, 桂科AB19245050)

作者简介: 冯先翠(1988~),女,硕士研究生,工程师,主要研究方向为土壤污染治理, E-mail: trelial@sina.cn

* 通信作者, E-mail: qingshuiyayan8304@sina.com

矿物,因其具有比表面积大、离子交换性强及吸附性好等优良性能,加之种类丰富、分布广、储量大和价格低廉等优势,被广泛用于重金属污染农田土壤修复研究^[13,14],且在应用中多对其改性,以获得更佳效果.已有研究表明,天然黏土矿物及对其改性后制成的重金属钝化材料,能使土壤 Cd 形态向植物难利用态转化,减少土壤 Cd 的迁移,降低其生物有效性,从而降低水稻等作物对土壤中 Cd 的吸收累积^[15~21]. 巯基改性黏土材料作为新型钝化剂开始受到关注,有研究发现,巯基改性海泡石、巯基化凹凸棒石(坡缕石)用于污染土壤时,能显著降低作物 Cd 等重金属含量,且钝化效应显著优于未改性前^[12,17,19,22,23]. 然而,以上研究主要着眼于小规模室内盆栽试验,且大多为单次效果试验,田间试验和材料钝化效果的持久性研究较少.此外,目前关于巯基化蒙脱石的研究多集中于去除水体中重金属的机制探究^[24,25],个别用于土壤 Hg 的修复^[26,27],少见应用于农田土壤 Cd 污染修复治理.

本研究通过单次施入巯基化蒙脱石后连续种植四季水稻,研究材料实现镉污染农田安全生产的效果及材料钝化重金属 Cd 的持久性,以期对巯基类钝化剂修复农田土壤 Cd 污染提供理论依据和实践参考.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

本试验于华南某铅锌矿区附近水稻田进行,土壤 pH 为 4.63 ~ 4.86, ω (总 Cd) 为 2.46 ~ 3.81 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超过国家标准《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)中对应的土壤污染风险筛选值(0.3 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),超标率 100%,土壤产出的农产品不符合质量安全标准的风险高.

1.2 试验材料

蒙脱石是膨润土的主要成分,具有黏土矿物的多种优良性能,我国膨润土储量居世界第一位^[25]. S 元素对 Cd、Pb 和 Zn 等阳离子具有较高的亲和能力,低价态的 S 易与之生成难溶性重金属硫化物^[28],巯基有很强的络合能力,能很好地固定重金属离子,且不易被洗脱^[24]. 据此,本研究以钙基蒙脱石为基础,对其进行改性,制得了巯基化蒙脱石钝化材料(thiolated montmorillonite, TM),研究其实现镉污染农田安全生产的效果及其持久性.

1.3 试验设计

试验区总面积约 333 m^2 (约 0.5 亩),设置为 1 个对照和 3 个材料处理,分别对应 CK (对照)、

0.1%、0.5% 和 1% (材料施用量与对应试验小区土壤总质量的比值,以 20 cm 耕作层厚度计算,用百分数表示),每种处理设置 3 个平行,共 12 个试验小区,各小区约 20 m^2 ,随机排布,小区周边以田埂保护. 试验作物选种华南地区常见的杂交水稻天优 390,田间管理参照当地生产习惯进行,水分管理整体遵循深水返青、浅水分蘖、有水壮苞和干湿壮籽的原则. 为考察 TM 钝化土壤重金属 Cd 的持久性,本研究仅第一季试验施加 TM 材料,后续不再补施,连续种植 4 季天优 390 品种水稻,早、晚稻各 2 季(晚、早、晚、早的顺序),早稻 3 月栽种,6 月底收割,晚稻 7 月初栽种,10 月下旬收割.

1.4 样品处理

每个试验小区采集 3 个成熟水稻样品,同时采取 3 个土壤样. 水稻手动敲打脱粒,洗净晾干后 50℃ 烘至恒重,分糙米、谷壳和秸秆 3 个部分,用小型粉碎机粉碎,封口袋密封保存待测. 土壤自然风干后木槌敲碎,去除杂质,粗碎后过 10 目尼龙筛测定土壤 pH 值和有效态 Cd; 细碎后过 100 目筛测总 Cd.

1.5 样品分析

水稻样品用 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 混合酸经微波消解仪消解后,用 NexION 300X 型 ICP-MS 测定 Cd 含量,以国家生物标准物质 GBW10010 进行质量控制. 土壤 pH 值测定采用玻璃电极法,水土质量比为 2.5:1.0,用 Sartorius PB-10 型 pH 计测定. 土壤总 Cd 用 $\text{HF-HCl-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 混合酸消解,以 Rh 内标法在 NexION 300X 型 ICP-MS 上测定,用一级土壤标样物质 GBW07430 和 GBW07456 进行质量控制. 土壤有效态 Cd 采用 DTPA 浸提法,用 Optima 8000 型 ICP-OES 测定,以土壤形态成分分析标准物质 GBW07443 和 GBW07445 进行质量控制. 水稻及土壤 Cd 总量分析加标回收率保证在 90% ~ 110%.

1.6 数据处理

本文采用 Excel 2019 对所有数据进行处理,用 SPSS 25.0 进行统计学分析,用 Origin 2021 绘图.

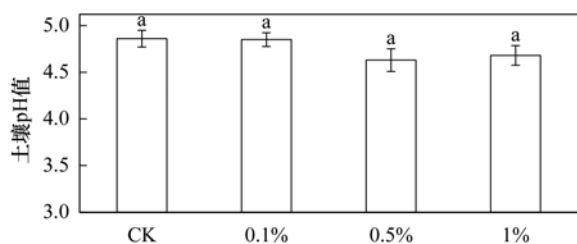
2 结果与分析

2.1 材料对土壤 pH 的影响

图 1 显示了 TM 材料对土壤 pH 值的影响. 结果显示,添加 TM 后,各处理与对照及各处理之间的土壤 pH 值均不存在显著性差异 ($P > 0.05$),说明 TM 的施入并不会明显改变原土壤的 pH 值,这可能是由于 TM 为非碱性材料且施加量有限.

2.2 材料对水稻各部位吸收累积 Cd 的影响

图 2 为施加 TM 材料后,连续种植的四季水稻



横轴表示不同的试验处理(对照,以及0.1、0.5和1%施用TM处理),下同;相同小写字母表示差异不显著($P > 0.05$)

图1 TM对土壤pH值的影响

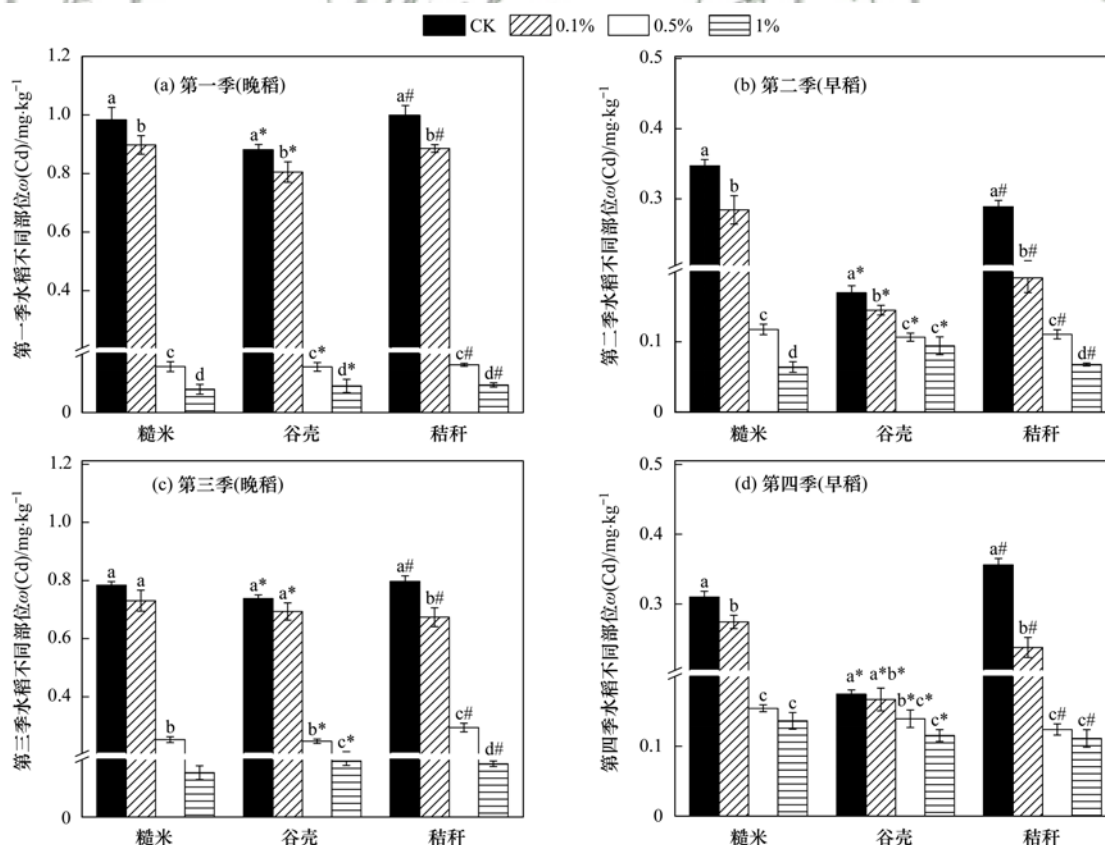
Fig. 1 Effect of TM on soil pH

各部位Cd含量情况,图2(b)~2(d)为不补加TM仅继续种植水稻的结果.总体上,在0.1%~1%内,TM添加量越多,水稻各部位Cd含量越低.

图2(a)为添加TM后种植的第一季水稻(晚稻).结果显示,糙米Cd含量与对照皆存在显著性差异($P < 0.05$),0.5%和1%处理的与对照差异极显著($P < 0.01$),各处理之间差异也显著.0.1%处理下,糙米 $\omega(\text{Cd})$ 平均值为 $0.90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,比对照 $0.98 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低了仅8.65%,且含量超过了现行国家标准《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)的最大限量值($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),超标严重.0.5%和1%处理下,糙米Cd含量比对照分

别降低了84.0%和91.9%,各降至 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,低于上述国家食品安全限量值. TM处理下,谷壳和秸秆Cd含量与对照均存在显著性差异,谷壳Cd含量分别降低了8.56%、82.3%和89.6%,秸秆Cd含量分别降低了11.3%、82.6%和90.6%,0.5%和1%处理下与对照差异极显著.显然,TM能有效降低水稻各部位Cd含量,0.5%和1%处理效果远优于0.1%.

对于不补加TM材料,直接在原试验小区连续种植的后续三季水稻,整体上,材料效果与第一季类似,0.5%和1%处理下水稻各部位Cd含量与对照均存在显著性差异. TM处理下,第二季(早稻)糙米 $\omega(\text{Cd})$ 在 $0.06 \sim 0.28 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,比对照 $0.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 显著下降了18.1%~81.6%,除0.1%处理下糙米超标外,0.5%和1%处理的糙米均未超标;第二季谷壳Cd含量显著下降了14.5%~44.4%,秸秆Cd含量显著下降了33.8%~76.6%. 第三季(晚稻)糙米 $\omega(\text{Cd})$ 比对照 $0.78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降了6.76%~80.2%,除1%处理下糙米 $\omega(\text{Cd})$ 为 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 达标外,0.1%和0.5%处理的糙米 $\omega(\text{Cd})$ 分别为 $0.73 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,未达标;第三季谷壳Cd含量下降了6.01%~73.5%,秸秆Cd



不同小写字母或叠加对应符号表示差异显著($P < 0.05$),相同小写字母或叠加对应符号表示差异不显著($P > 0.05$),下同

图2 TM对水稻各部位Cd含量的影响

Fig. 2 Effects of TM on contents of Cd in different parts of rice

含量下降了 15.5%~76.7%。第四季(早稻)糙米 $\omega(\text{Cd})$ 与对照 $0.31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 差异显著,下降了 11.5%~56.0%,仅 0.5% 和 1% 处理下糙米达标,但二者间差异不显著($P>0.05$);第四季谷壳 Cd 含量下降了 4.20%~33.8%,秸秆 Cd 含量降低了 33.2%~68.8%。该结果说明 TM 钝化 Cd 的效果具有良好的持久性。

四季水稻试验中,早稻各部位 Cd 含量比晚稻整体偏低,原因可能是种植期间,降水量早稻比晚稻明显偏多,土壤 Cd 活动性减弱,降低了水稻对土壤 Cd 的吸收累积。

2.3 材料对土壤有效态 Cd 的影响

图 3 显示 TM 对土壤有效态 Cd 的影响。随 TM 添加量增加,土壤有效态 Cd 含量和质量分数逐渐下降,0.5% 和 1% 处理下与对照均差异显著。0.1%、0.5% 和 1% 添加量下,第一季土壤 $\omega(\text{有效态 Cd})$ 从对照的 $1.84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 分别降至 1.42、0.76 和 $0.52 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。鉴于研究区土壤 Cd 污染分布存在不均匀性,通过土壤有效态 Cd 质量分数变化分析 TM

作用效果更具参考性。结果显示,第一季土壤有效态 Cd 质量分数从对照的 48.4% 分别降至 41.5%、27.9% 和 18.4%,依次降低了 6.87%、20.5% 和 29.9% (见图 4),各处理与对照以及各处理之间均差异显著。不补加 TM,在初始添加量下,第二季土壤 $\omega(\text{有效态 Cd})$ 从对照的 $0.95 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降至 $0.19 \sim 0.59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有效态 Cd 质量分数从对照的 27.4% 降至 6.60%~19.4%,降低了 7.96%~20.8%。第三季土壤, $\omega(\text{有效态 Cd})$ 从对照的 $1.17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降至 $0.50 \sim 0.99 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有效态 Cd 质量分数从对照的 34.5% 降至 17.0%~30.4%,降低了 4.19%~17.6%。第四季土壤 $\omega(\text{有效态 Cd})$ 从对照的 $0.91 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降至 $0.43 \sim 0.84 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,有效态 Cd 质量分数从对照的 29.7% 降至 17.3%~27.7%,降低了 2.03%~12.4%。显然,TM 能有效降低土壤中 Cd 的生物有效性,虽然随种植季数增加,钝化效果有减弱趋势,但效果持久性依旧较好。早稻土壤有效态 Cd 质量分数整体低于晚稻,这与当季水稻各部位 Cd 含量差异趋势一致。

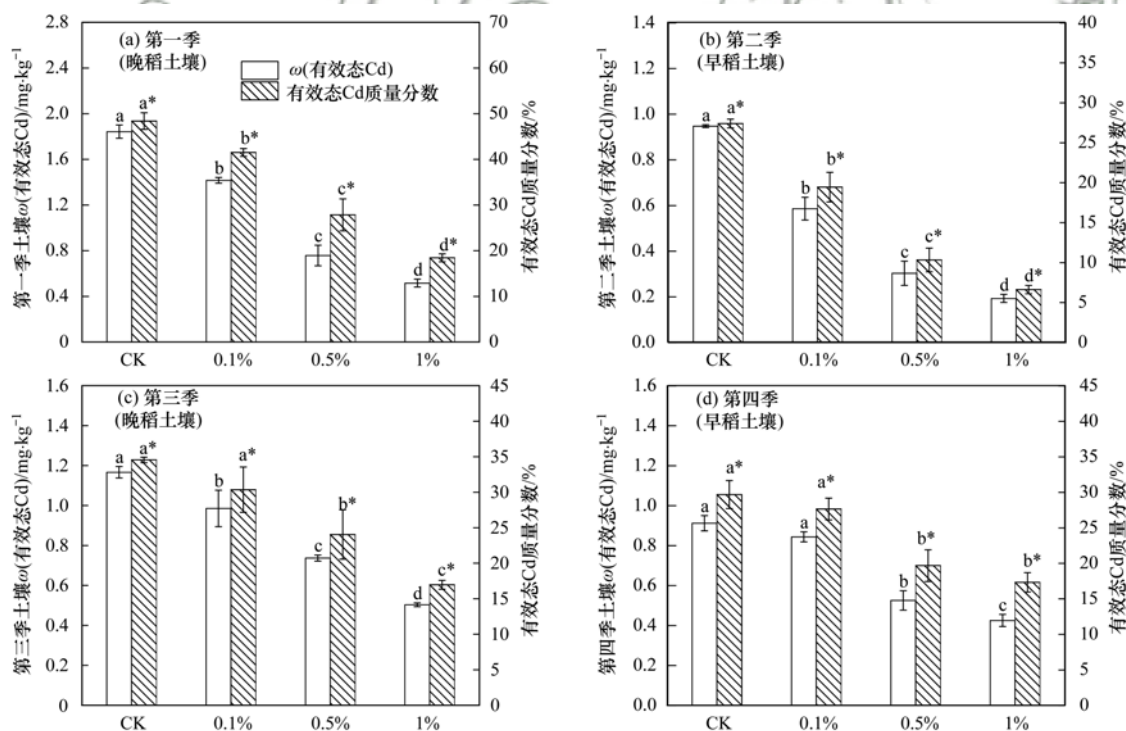


图 3 TM 对土壤有效态 Cd 含量的影响

Fig. 3 Effects of TM on contents of available Cd in soils

3 讨论

3.1 土壤 Cd 有效态含量与水稻各部位 Cd 含量的相关性

从受污染耕地安全利用和农产品安全生产的角度看,作物成熟收获时重金属在土壤和农作物中的分布特征是至关重要的考核评价指标^[17]。在表征重

金属毒性的多种重金属形态中,DTPA 提取态重金属含量能较好地反映重金属对植物和微生物的毒性,通常被用作衡量重金属毒性大小的重要指标^[29],故本文以 Cd 的 DTPA 提取态表征土壤 Cd 的生物有效性。为研究土壤有效态 Cd 含量与水稻各部位 Cd 含量的关系,分别对其做相关性分析(表 1)。

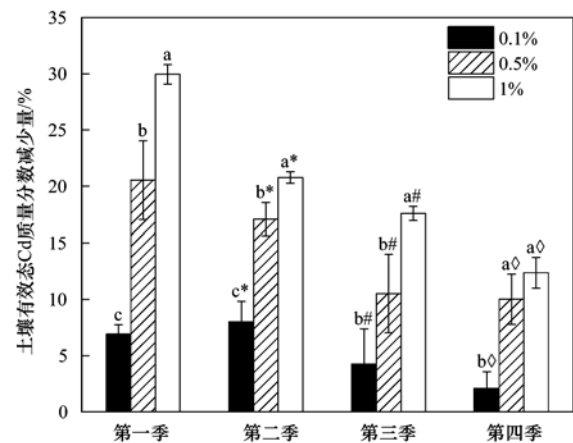


图4 TM钝化土壤有效态Cd的持久性

Fig. 4 Persistent effect of TM on passivation of available Cd in soil

表1 水稻各部位Cd含量与土壤有效态Cd含量的相关关系¹⁾

Table 1 Correlations between contents of Cd in different parts of rice and available contents of Cd in soil

土壤有效态Cd含量	水稻各部位Cd含量		
	糙米	谷壳	秸秆
第一季	0.963 **	0.963 **	0.968 **
第二季	0.958 **	0.936 **	0.993 **
第三季	0.927 **	0.920 **	0.951 **
第四季	0.981 **	0.818 **	0.927 **

1) ** 表示显著水平为 $P < 0.01$, $n = 12$

结果表明,土壤有效态Cd含量与水稻糙米、谷壳和秸秆的Cd含量之间存在极显著的正相关关系,各相关系数见表1.说明水稻各部位Cd含量受土壤中Cd的有效态影响强烈,TM主要是通过降低土壤中有有效态Cd含量而减少水稻对土壤Cd的吸收累积,从而使水稻各部位Cd含量降低.这与本团队此前研究的结果一致,盆栽和田间试验研究表明,TM可明显减少不同程度Cd污染土壤中活性态Cd的含量,从而有效阻止Cd进入水稻或小白菜,降低植株中Cd的含量^[18,30,31].李林峰等^[32]研究也发现,早、晚稻糙米Cd含量与土壤有效态Cd含量呈正相关关系.吴义茜等^[17]通过盆栽水稻试验也表明,按不同比例添加巯基化凹凸棒石后,土壤有效态Cd含量减少35.80%~55.08%,相应的水稻分蘖期根茎叶Cd含量明显降低40%以上,收获的糙米Cd含量最大降幅可达76.65%,与本研究结果趋势一致.

此外,本研究发现,试验区早稻(第二季和第四季)各部位Cd含量和土壤有效态Cd含量整体低于晚稻(第一季和第三季),二者具有一致性,这可能与试验区降水量有关.研究区属于亚热带季风湿润气候区,夏季高温多雨,冬季温和少雨,降水主要集中在上半年,下半年降水明显减少,这使得早稻多处于淹水种植状态,而晚稻处于干湿交替状态情况更多.持续淹水会使土壤处于较强的还原环境,在此情

况下,土壤高价铁锰氧化物被还原、溶解并恢复其胶体活性,促进羟基化和高活性官能团的形成并增加胶体颗粒的比表面积和可变电荷,使土壤中游离的Cd离子被更强地固持于胶体颗粒表面,其运移能力被有效抑制^[32~35]. Eh降低至-150 mV以下时,含硫有机化合物在专性厌氧细菌作用下被分解,产生HS⁻、S²⁻和H₂S等产物,还原产生的S²⁻可与Cd²⁺反应生成难溶的CdS沉淀,使得Cd的活动性降低,有效减少土壤有效态Cd含量和水稻Cd积累^[5,36~38].李明远等^[1]研究发现,持续淹水使得土壤Cd发生由可交换态向铁锰结合态的形态转化,土壤有效态Cd降幅17.7%~39.2%.张雨婷等^[39]研究也有类似发现,淹水处理的3种水稻土有效态Cd含量较干湿交替降低了14.39%~36.56% ($P < 0.05$),糙米Cd含量较干湿交替降低了57.84%~93.79%.水稻糙米累积Cd的关键时期在灌浆成熟期,甚至能贡献籽粒Cd含量的98%,该时期的持续淹水,会明显降低水稻对Cd的吸收累积^[40].本研究结果与已有研究类似,早稻对照组糙米Cd含量平均值比晚稻降低了62%,即水分对糙米Cd含量降低的贡献率约为62%,但在晚稻降水整体偏少时,1%施用量下,TM对水稻糙米Cd降低的贡献率最高可达约90%.

3.2 TM材料对土壤有效态Cd的影响

土壤中重金属总量是确定土壤重金属污染水平及环境容量的重要指标,但总量并不能很好地表征其污染特性和危害程度,无法提供重金属的生物有效性和移动性方面的信息.陈岭啸等^[41]研究发现,土壤Cd总量与水稻籽实及秸秆Cd含量几乎不存在相关性,而在 ω (总Cd)为0.6~1.5 mg·kg⁻¹的土壤中,水稻糙米Cd含量却未超标,在 ω (总Cd) < 0.2 mg·kg⁻¹的土壤中,糙米 ω (Cd)却能达到0.25 mg·kg⁻¹.Chojnacka等^[42]认为土壤中重金属能否被植物吸收,主要取决于该重金属元素的有效态.李林峰等^[32]也研究发现,早、晚稻糙米Cd含量与土壤总Cd呈弱相关关系,而与试验处理降低了有效态Cd含量密切相关.由此可见,土壤中重金属元素总量是影响稻米安全性的重要因素,却并非核心因素,作物对重金属的吸收累积与土壤中重金属的生物有效性密切相关.化学钝化主要针对可以被植物吸收利用的有效态重金属,因此土壤重金属有效态含量的变化是评价材料钝化效果的重要指标.本研究中,TM材料能显著降低土壤中有有效态Cd的含量和质量分数,从而降低水稻对Cd的吸收累积,但并未显著改变处理土壤的pH值,说明TM材料并不是通过改变土壤pH值来实现钝化效应,有别于传统的石

灰等 pH 调节型钝化剂,这与已有的关于巯基改性黏土类钝化剂的研究结果类似^[12,17,43]。

蒙脱石本身具有良好的离子交换性能及吸附性能,在制备 TM 材料时,巯基改性剂可通过较强的共价键或离子键较为稳定地固定在黏土矿物上^[44,45]。改性后制得的 TM 材料在吸附 Cd 时显示出了优异的性能,通过表征测试研究发现,TM 对 Cd 的吸附作用除了原黏土所具有的静电吸附、离子交换吸附、羟基配位吸附外,还主要存在巯基配位吸附^[46]。本团队此前研究中发现,TM 可将土壤中的 Cd 由活性较强的水溶态和离子交换态转化为较稳定的专性结合态,稳定程度相当于铁锰氧化结合态^[30],由此降低了 Cd 的移动性和活性。

此外,土壤胶体是土壤重要且活跃的部分,对土壤中重金属的迁移与固定起到重大作用^[30,46]。以黏土矿物为主体的土壤胶体,在大多数情况下带有负电荷,能吸附带相反电荷的重金属离子及其络合物,降低重金属污染物在土壤中的移动性和生物有效性^[47]。本研究将 TM 添加到土壤中,一定程度增加了土壤中的胶体总量,从而增强土壤对重金属的固定能力。总之,TM 通过前述作用机制将土壤中 Cd 固定,从而降低可被植物利用的有效态 Cd,减少植物对 Cd 的吸收累积。

3.3 TM 材料实现典型 Cd 污染农田安全生产的效果及持久性

农田重金属污染钝化修复属于受污染耕地安全利用范畴,其目的在于保障农产品质量安全。现行的国家农业行业标准《耕地污染治理效果评价准则》(NY/T 3343-2018)以农作物可食部位重金属含量作为评价治理修复效果的关键指标。本研究中,至少按 0.5% 仅施用一次 TM 材料后,连续种植的四季水稻糙米 $\omega(\text{Cd})$ 从最高超标近 5 倍降至 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,两年内可基本保障产出的糙米达标,充分说明 TM 具有降低稻米 Cd 含量的显著性能,即使在 Cd 高污染土壤中,依然能实现水稻的安全生产。随种植季数增加,TM 钝化土壤 Cd 的效果有减弱趋势(图 4),一方面 TM 对 Cd 达到饱和吸附量后,难以继续吸附活性态的 Cd,另一方面,种植过程中的环境条件变化,可能影响了 TM 的巯基活性基团对 Cd 的吸附性能。但整体上,TM 对 Cd 钝化效果持久性较好,对实现 Cd 污染农田安全生产具有良好的持久性。为确保 TM 实现高 Cd 污染农田安全生产的持久稳定,建议跟踪监测其钝化效果,必要时进行材料补施。目前,相比于石灰等其它钝化材料,TM 施用成本相对偏高,需进行降成本研究,以期实现更好的大规模应用。

4 结论

(1) TM 对降低水稻各部位吸收累积土壤中的 Cd 具有显著效果。TM 通过降低土壤中有有效态 Cd 的含量,从而减少水稻对土壤 Cd 的吸收累积,使水稻各部位 Cd 含量降低。在 Cd 高污染($2.46 \sim 3.81 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)土壤中,至少按 0.5% 仅施用一次 TM,后续不再补施的情况下,连续种植四季水稻,每季水稻各部位 Cd 含量比对照显著降低,基本实现水稻达标生产。

(2) 早稻各部位 Cd 含量和对应土壤有效态 Cd 含量及质量分数明显低于晚稻,主要因早稻降水充足,土壤长期处于淹水状态,导致土壤中 Cd 的活动性降低,从而减少了早稻对 Cd 的吸收累积。

(3) TM 对抑制水稻吸收土壤中的 Cd 具有良好的持久性,可较好地应用于 Cd 高污染土壤安全生产。但为确保安全生产的持久稳定,建议跟踪监测钝化效果,必要时进行材料补施。

参考文献:

- [1] 李明远, 张小婷, 刘汉葵, 等. 水分管理对稻田土壤铁氧化物形态转化的影响及其与镉活性变化的耦合关系[J]. 环境科学, 2022, **43**(8): 4301-4312.
Li M Y, Zhang X T, Liu H Y, et al. Effects of water management on the transformation of iron oxide forms in paddy soils and its coupling with changes in cadmium activity[J]. Environmental Science, 2022, **43**(8): 4301-4312.
- [2] 宋波, 王佛鹏, 周浪, 等. 广西高镉异常区水田土壤 Cd 含量特征及生态风险评价[J]. 环境科学, 2019, **40**(5): 2443-2452.
Song B, Wang F P, Zhou L, et al. Cd content characteristics and ecological risk assessment of paddy soil in high cadmium anomaly area of Guangxi[J]. Environmental Science, 2019, **40**(5): 2443-2452.
- [3] Li K, Cao C L, Ma Y B, et al. Identification of cadmium bioaccumulation in rice (*Oryza sativa* L.) by the soil-plant transfer model and species sensitivity distribution[J]. Science of the Total Environment, 2019, **692**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.091.
- [4] 彭华, 邓凯, 石宇, 等. 连续施硅对双季稻镉硅累积效应的影响[J]. 环境科学, 2022, **43**(8): 4271-4281.
Peng H, Deng K, Shi Y, et al. Impacts of uptake and accumulation of Cd on double rice-paddy soil by silicon fertilizer continuous application[J]. Environmental Science, 2022, **43**(8): 4271-4281.
- [5] 张燕, 江建锋, 黄奇娜, 等. 水分管理调控水稻镉污染的研究与应用进展[J]. 中国稻米, 2021, **27**(3): 10-16.
Zhang Y, Jiang J F, Huang Q N, et al. Advances in research and application of water management related to cadmium contamination in rice[J]. China Rice, 2021, **27**(3): 10-16.
- [6] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X N, et al. A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: Pollution and risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2018, **642**: 690-700.
- [7] Gao Z Q, Fu W J, Zhang M J, et al. Potentially hazardous metals contamination in soil-rice system and its spatial variation

- in Shengzhou city, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, **167**, doi: 10.1016/j.gexplo.2016.05.006.
- [8] 王锐, 胡小兰, 张永文, 等. 重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1864-1870.
- Wang R, Hu X L, Zhang Y W, *et al.* Bioavailability and influencing factors of soil Cd in the major farming areas of Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1864-1870.
- [9] 张剑, 孔繁艺, 卢升高. 无机钝化剂对镉污染酸性水稻土的修复效果及其机制[J]. *环境科学*, 2022, **43**(10): 4679-4686.
- Zhang J, Kong F Y, Lu S G. Remediation effect and mechanism of inorganic passivators on cadmium contaminated acidic paddy soil [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(10): 4679-4686.
- [10] 吴媛. 土壤污染防治行动计划分析与实施建议[J]. *环境与发展*, 2020, **32**(6): 40, 42.
- Wu Y. Analysis and implementation of action plans for soil pollution control [J]. *Environment and Development*, 2020, **32**(6): 40, 42.
- [11] 马中, 徐湘博, 赵航, 等. 论“土十条”污染耕地修复资金需求及实现机制[J]. *环境保护*, 2017, **45**(16): 43-46.
- Ma Z, Xu X B, Zhao H, *et al.* Finance demand and realization mechanism of farmland remediation in the action plan on prevention and control of soil pollution [J]. *Environmental Protection*, 2017, **45**(16): 43-46.
- [12] 王雅乐, 徐应明, 秦旭, 等. 模拟酸雨对巯基坡缕石修复镉污染土壤的影响[J]. *环境科学与技术*, 2020, **43**(2): 33-40.
- Wang Y L, Xu Y M, Qin X, *et al.* Effect of simulated acid rain on the remediation of Cd-contaminated soil by mercapto-palygorskite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **43**(2): 33-40.
- [13] 刘雪梅, 屈凌霄. 土壤重金属污染钝化修复技术研究进展[J]. *应用化工*, 2022, **51**(6): 1799-1803.
- Liu X M, Qu L X. Research progress of passivation remediation technology for soil heavy metal pollution [J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, **51**(6): 1799-1803.
- [14] 任凌伟. 典型矿物材料钝化修复重金属污染农田土壤的作用及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- Ren L W. The remediation of heavy metal contaminated farmland soils by typical mineral materials [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [15] 周嗣江. 含铁材料钝化稻田土壤镉和砷的效果研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
- Zhou S J. Immobilization of cadmium and arsenic in paddy soil by iron-containing materials [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2020.
- [16] 马烁. 铁改性粘土矿物对稻田土壤镉和砷的钝化效果及机制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2019.
- Ma S. Passivation of cadmium and arsenic in paddy soil by iron-modified clay minerals and its mechanism [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2019.
- [17] 吴义茜, 宋常志, 徐应明, 等. 巯基化凹凸棒石对水稻土中镉钝化效应的动态变化特征[J]. *环境科学学报*, 2021, **41**(9): 3792-3802.
- Wu Y Q, Song C Z, Xu Y M, *et al.* Dynamic characteristic of the immobilization effect of thiolated attapulgite on cadmium in paddy soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, **41**(9): 3792-3802.
- [18] 陈泽雄, 朱凤榕, 周志军, 等. 改性蒙脱石修复镉污染对水稻根际土壤酶活性的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2019, **36**(4): 528-533.
- Chen Z X, Zhu H R, Zhou Z J, *et al.* Effects of functionalized montmorillonite on rhizospheric enzyme activities in Cd contaminated soil [J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2019, **36**(4): 528-533.
- [19] 何丽质. 酸性镉污染土壤钝化修复对叶菜累积镉特征影响研究[D]. 天津: 中国农业科学院, 2020.
- He L Z. Effect of immobilization remediation of acidic Cd contaminated soil on Cd accumulation in leafy vegetables [D]. Tianjin: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020.
- [20] 许璐, 周春海, 刘梅, 等. 石灰海泡石钝化后两种轮作模式对重度镉污染农田土壤的利用及修复[J]. *环境科学*, 2022, **43**(6): 3299-3307.
- Xu L, Zhou C H, Liu M, *et al.* Utilization and remediation of heavily cadmium-contaminated agricultural soils by two crop rotation patterns after lime and sepiolite passivation [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(6): 3299-3307.
- [21] 周嗣江, 刘针延, 熊双莲, 等. 同步钝化土壤 Cd 和 As 材料的筛选[J]. *环境科学*, 2021, **42**(7): 3527-3534.
- Zhou S J, Liu Z Y, Xiong S L, *et al.* Screening of amendments for simultaneous Cd and As immobilization in soil [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3527-3534.
- [22] 何丽质, 徐应明, 宋常志, 等. 巯基化坡缕石对碱性土壤镉污染的快速钝化修复效应[J]. *农业环境科学学报*, 2021, **40**(2): 319-328.
- He L Z, Xu Y M, Song C Z, *et al.* Using thiolated palygorskite to remediate Cd-contaminated alkaline soil via rapid immobilization [J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2021, **40**(2): 319-328.
- [23] 李玉龙. 巯基改性坡缕石钝化镉污染土壤及微生物学特征研究[D]. 保定: 河北大学, 2020.
- Li Y L. Impact of mercapto functionalized palygorskite on cadmium immobilization and Microbial dynamic in cadmium contaminated soil [D]. Baoding: Hebei University, 2020.
- [24] 朱霞萍, 刘慧, 谭俊, 等. 巯基改性蒙脱石对 Cd(II) 的吸附机理研究[J]. *岩矿测试*, 2013, **32**(4): 613-620.
- Zhu X P, Liu H, Tan J, *et al.* Mechanism study of cadmium (II) adsorption on thiol-modified montmorillonite [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, **32**(4): 613-620.
- [25] 刘慧, 朱霞萍, 韩梅, 等. 巯基改性蒙脱石对 Cd²⁺ 的吸附及酸雨解吸[J]. *非金属矿*, 2013, **36**(3): 69-72.
- Liu H, Zhu X P, Han M, *et al.* Cd²⁺ adsorption on thiol-modified montmorillonite and desorption by acid rain [J]. *Non-Metallic Mines*, 2013, **36**(3): 69-72.
- [26] 韩怡新, 何天容, 王祖波. 改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复[J]. *环境科学*, 2019, **40**(11): 5107-5113.
- Han Y X, He T R, Wang Z B. Inhibition and remediation of methylmercury contaminated soil by use of modified montmorillonite [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(11): 5107-5113.
- [27] 王亚玲, 李述贤, 杨合. 有机改性蒙脱石负载巯基修复汞污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2018, **12**(12): 3433-3439.
- Wang Y L, Li S X, Yang H. Mercury contaminated soils remediation by using organic modified montmorillonite with sulfhydryl group loading [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, **12**(12): 3433-3439.
- [28] Huang H, Ji X B, Cheng L Y, *et al.* Free radicals produced from the oxidation of ferrous sulfides promote the remobilization of cadmium in paddy soils during drainage [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(14): 9845-9853.

- [29] 谭川疆, 潘忠图, 罗有发, 等. 不同改良剂对黔西北锌冶炼区农用地土壤重金属修复效果研究[J]. 地球与环境, 2022, **50**(4): 575-585.
Tan C J, Pan Z T, Luo Y F, *et al.* Remediation effect of different amendments on heavy metals in agricultural soil in zinc smelting area of northwest Guizhou[J]. Earth and Environment, 2022, **50**(4): 575-585.
- [30] 朱凤榕, 赵秋香, 倪卫东, 等. 巯基-蒙脱石复合材料对不同程度 Cd 污染农田土壤修复研究[J]. 生态环境学报, 2018, **27**(1): 174-181.
Zhu H R, Zhao Q X, Ni W D, *et al.* Immobilization of cadmium by thiol-functionalized montmorillonite in soils contaminated by cadmium in various degrees[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, **27**(1): 174-181.
- [31] 冯先翠, 朱凤榕, 赵秋香. 巯基改性膨润土对小白菜吸收累积镍的影响[J]. 环境污染与防治, 2017, **39**(6): 664-668.
Feng X C, Zhu H R, Zhao Q X. Effects of thiol-functionalized bentonite on absorption and accumulation of Ni in pakchoi[J]. Environmental Pollution & Control, 2017, **39**(6): 664-668.
- [32] 李林峰, 王艳红, 李义纯, 等. 调理剂耦合水分管理对双季稻镉和铅累积的阻控效应[J]. 环境科学, 2022, **43**(1): 472-480.
Li L F, Wang Y H, Li Y C, *et al.* Inhibitory effects of soil amendment coupled with water management on the accumulation of Cd and Pb in double-cropping rice[J]. Environmental Science, 2022, **43**(1): 472-480.
- [33] Mansfeldt T. *In situ* long-term redox potential measurements in a dyked marsh soil[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2003, **166**(2): 210-219.
- [34] Patrick W H, Henderson R E. Reduction and reoxidation cycles of manganese and iron in flooded soil and in water solution[J]. Soil Science Society of America Journal, 1981, **45**(5): 855-859.
- [35] Xiao W D, Ye X Z, Yang X E, *et al.* Effects of alternating wetting and drying versus continuous flooding on chromium fate in paddy soils[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, **113**: 439-445.
- [36] De Livera J, McLaughlin M J, Hettiarachchi G M, *et al.* Cadmium solubility in paddy soils: Effects of soil oxidation, metal sulfides and competitive ions[J]. Science of the Total Environment, 2011, **409**(8): 1489-1497.
- [37] 胡正义, 夏旭, 吴丛杨慧, 等. 硫在稻根微域中化学行为及其对水稻吸收重金属的影响机理[J]. 土壤, 2009, **41**(1): 27-31.
Hu Z Y, Xia X, Wu C Y H, *et al.* Chemical behaviors of sulfur in the rhizosphere of rice and its impacts on heavy metals uptake in rice[J]. Soils, 2009, **41**(1): 27-31.
- [38] Chen H P, Wang P, Gu Y, *et al.* The within-field spatial variation in rice grain Cd concentration is determined by soil redox status and pH during grain filling[J]. Environmental Pollution, 2020, **261**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.114151.
- [39] 张雨婷, 田应兵, 黄道友, 等. 典型污染稻田水分管理对水稻镉累积的影响[J]. 环境科学, 2021, **42**(5): 2512-2521.
Zhang Y T, Tian Y B, Huang D Y, *et al.* Effects of water management on cadmium accumulation by rice (*Oryza sativa* L.) growing in typical paddy soil[J]. Environmental Science, 2021, **42**(5): 2512-2521.
- [40] Huang B Y, Zhao F J, Wang P. The relative contributions of root uptake and remobilization to the loading of Cd and As into rice grains: Implications in simultaneously controlling grain Cd and As accumulation using a segmented water management strategy[J]. Environmental Pollution, 2022, **293**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118497.
- [41] 陈岭啸, 宋垠先, 袁旭音, 等. 长江三角洲典型地区土壤-水稻系统中 Cd 的分布及其迁移制约因素[J]. 地球科学与环境学报, 2011, **33**(3): 288-295.
Chen L X, Song Y X, Yuan X Y, *et al.* Distribution of Cd and impact factors on the migration in soil-rice system in typical area of Yangtze river delta region[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2011, **33**(3): 288-295.
- [42] Chojnacka K, Chojnacki A, Górecka H, *et al.* Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants[J]. Science of the Total Environment, 2005, **337**(1-3): 175-182.
- [43] Liang X F, Qin X, Huang Q Q, *et al.* Mercapto functionalized sepiolite: a novel and efficient immobilization agent for cadmium polluted soil[J]. RSC Advances, 2017, **7**(63): 39955-39961.
- [44] Song K, Sandí G. Characterization of montmorillonite surfaces after modification by organosilane[J]. Clays and Clay Minerals, 2001, **49**(2): 119-125.
- [45] Guimarães A D M F, Ciminelli V S T, Vasconcelos W L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions[J]. Applied Clay Science, 2009, **42**(3-4): 410-414.
- [46] 曾燕君, 周志军, 赵秋香. 蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 2314-2319.
Zeng Y J, Zhou Z J, Zhao Q X. Mechanism study of the smectite-OR-SH compound for reducing cadmium uptake by plants in contaminated soils[J]. Environmental Science, 2015, **36**(6): 2314-2319.
- [47] 杭小帅, 周健民, 王火焰, 等. 粘土矿物修复重金属污染土壤[J]. 环境工程学报, 2007, **1**(9): 113-120.
Hang X S, Zhou J M, Wang H Y, *et al.* Remediation of heavy metal contaminated soils using clay minerals[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, **1**(9): 113-120.

CONTENTS

Research Progress of SOA Formation from Anthropogenic VOCs Under Complex Pollution Condition	CHEN Tian-zeng, LIU Jun, MA Qing-xin, <i>et al.</i>	(1201)
Advances in Microbial Degradation and Transformation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)	SUN Hong-wen, FANG Bo, CHEN Hao, <i>et al.</i>	(1214)
Research Progress on Remote Sensing Monitoring of Lake Water Quality Parameters	WANG Si-meng, QIN Bo-qiang	(1228)
Research Progress on Trojan-horse Effect of Microplastics and Heavy Metals in Freshwater Environment	ZHAO Wei-gao, TIAN Yi-mei, ZHAO Peng, <i>et al.</i>	(1244)
Temporal and Spatial Characteristics of Net CO ₂ Emissions and Decoupling Analysis in Yangtze River Economic Belt	WU Yi-fan, XU Yang, TANG Yang-bo, <i>et al.</i>	(1258)
Changes in Land Use Carbon Emissions and Coordinated Zoning in China	LI Yuan-yuan, WEI Wei, ZHOU Jun-ju, <i>et al.</i>	(1267)
Multi-dimensional Analysis of the Synergistic Effect of Pollution Reduction and Carbon Reduction in Tianjin Based on the STIRPAT Model	LIU Mao-hui, YUE Ya-yun, LIU Sheng-nan, <i>et al.</i>	(1277)
Railway Emission Trends in China Based on Fuel Life Cycle Analysis	TONG Hui, FAN Zhao-yang, LIANG Xiao-yu, <i>et al.</i>	(1287)
Pollution Characteristics of PM _{2.5} Chemical Composition in Zhejiang Province	ZHOU Jing-qing, YU Lei, CHEN Shu-xin, <i>et al.</i>	(1297)
Seasonal Variations, Size Distributions, and Sources of Chemical Components of Submicron Particulate Matter in Nanjing	XU Zhen-qi, SHANG Yue, DING Feng, <i>et al.</i>	(1310)
Seasonal Variations and Source Apportionment of Carbonaceous Components in Luoyang: Implication for Brown Carbon Contribution	YAN Guang-xuan, HOU Ming-yang, ZHANG Pu-zhen, <i>et al.</i>	(1319)
Establishment and Spatial Distribution of S/IVOCs Emission Inventory in Jiangsu Province in 2019	SONG Tong-ai, ZHANG Jia-ying, GUAN Lu, <i>et al.</i>	(1328)
Compositional Characteristics of Volatile Organic Compounds in Typical Industrial Areas of the Pearl River Delta: Importance of Oxygenated Volatile Organic Compounds	SONG Xin, YUAN Bin, WANG Si-hang, <i>et al.</i>	(1336)
Evolution and Characteristics of Full-process Vehicular VOCs Emissions in Tianjin from 2000 to 2020	SUN Lu-na, ZHONG Chong-zhi, SUN Shi-da, <i>et al.</i>	(1346)
Port-owned Mobile Source Air Pollutant Emission Inventory	XU Xiao-fan, WANG Bao-qing, WU Jun-cheng, <i>et al.</i>	(1357)
Simulation and Regulation of Sustainable Utilization of Water Resources in China Based on Improved Water Resources Ecological Footprint Model	OUYANG Xing-tao, LIAO Hao-yu, JIANG Qiu-xiang, <i>et al.</i>	(1368)
Occurrence Distribution and Risk Assessment of Organophosphate Esters in A Typical Area of the Estuary in the Yellow River Basin	CAO Miao, GUO Chang-sheng, ZHANG Heng, <i>et al.</i>	(1378)
Pollution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Sediments of Huixian Karst Wetland in Guilin	YU Yue, XING Xin-li, CHENG Cheng, <i>et al.</i>	(1387)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Surface Sediments from Major River Systems in Maoming City, Guangdong Province	CHEN Xiao-xia, ZHANG Min, LI Bei, <i>et al.</i>	(1397)
Temporal-spatial Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Water of Ningbo	XU Mei-juan, YANG Jia, REN Xiao-jing, <i>et al.</i>	(1407)
Analysis of Water Chemistry Characteristics and Hydraulic Relationships of Different Water Bodies in Typical Mountain-oasis Systems in the Northwest Inland Area	WANG Shi-yu, SUN Cong-jian, CHEN Wei, <i>et al.</i>	(1416)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Pore-water in the Middle and Upper Reaches of Muwen River	LIU Yuan-qing, ZHOU Le, LÜ Lin, <i>et al.</i>	(1429)
Spatial-temporal Variation in Groundwater Quality and the Contamination Source Analysis in Shihezi-Changji Area	DING Qi-zhen, ZHOU Jin-long, JI Yan-zhen, <i>et al.</i>	(1440)
Analysis of Mechanism and Start-up Thresholds of Seasonal Algal Blooms in a Northern Eutrophic Stratified Reservoir	WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, KONG Chang-hao, <i>et al.</i>	(1452)
Characteristics of Benthic Diatom Community Structure and Water Ecological Health Evaluation in the Lalin River Basin	SHAN Tao, YUAN An-long, HUANG Zi-rui, <i>et al.</i>	(1465)
Bacterioplankton Communities and Assembly Mechanisms in Wet Season of Lakes, Nanchang	GAO Peng-fei, WANG Peng, HUANG Yi, <i>et al.</i>	(1475)
Seasonal Variation and Influencing Factors of Bacterial Communities in Storage Reservoirs	DING Ning, YANG Ying-ying, WAN Nian-xin, <i>et al.</i>	(1484)
Vertical Distribution and Source Tracking Analysis of Bacteria Composition and Nitrogen Metabolism Function of a Typical Urban Inland River	TAN Qiu-yang, LÜ Jin-yan, BAI Xian-yu, <i>et al.</i>	(1497)
Contribution Analysis of External Source Pollution Load and Environmental Capacity Estimation of Reservoirs in Central Yunnan Plateau	GUO Yu-jing, LI Hong-bing, WANG Shu-ming, <i>et al.</i>	(1508)
Preparation of Narrow Pore Diameter Phosphorus Containing Cotton Stalk Carbon and Its Adsorption Mechanism for Tetracycline	ZENG Shao-yi, LI Kun-quan	(1519)
Preparation of High Specific Surface Thiourea Modified Peanut Shell Carbon and Adsorption of Tetracycline and Copper	MIN Bing-kun, LI Kun-quan	(1528)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes on Different Water Supply Pipes	LIU Chen-xu, BAI Xiao-hui	(1537)
Effects of Vegetation Restoration on Soil Organic Carbon Sequestration and Aggregate Stability in Water-Eroded Environment: A Meta-analysis	YANG Rui-zhe, YANG Shi-long, WENG Xi-zhe, <i>et al.</i>	(1542)
Effects of Warming and Fertilization on Soil Organic Carbon and Its Labile Components in Rice-wheat Rotation	DENG Xu-zhe, HAN Chen, XUE Li-xiang, <i>et al.</i>	(1553)
Horizontal Variation Characteristics of Alpine Grassland Soil Function and Vertical Changes Along Soil Genetic Horizons in the Three-River Headwaters Region	LI Bo-jian, SHEN Cong-cong, LIU Si-yi, <i>et al.</i>	(1562)
CH ₄ Fluxes and Their Comprehensive Greenhouse Effects with CO ₂ Fluxes in Direct-seeded Rice in Poyang Lake Plain	SHI Yuan-zhi, CUI Yuan-lai, CAI Shuo, <i>et al.</i>	(1572)
Vertical Pollution Characteristics and Source Analysis of Soil PAHs in Different Land Use Types	ZHOU Zhi-yan, ZHANG Xiu-xiu, WANG Fei, <i>et al.</i>	(1583)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Emerging Alternatives in Road Dust, Shijiazhuang	LI Peng-fei, WANG Yuan, YANG Chen, <i>et al.</i>	(1593)
Spatial Distribution Characteristics and Assessment of Heavy Metal Pollution in Cultivated Soil of Agricultural Small Watershed in Typical Mining Area in South China	YANG Yu, GUO Ting-ting, LIU Xiao-li, <i>et al.</i>	(1602)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in Vegetable Field in the Three Gorges Reservoir Area (Chongqing Section)	SHI Yu-jia, FANG Lin-fa, FANG Biao, <i>et al.</i>	(1611)
Accumulation Characteristics and Influencing Factors of Heavy Metals in Cultivated Land Surface Soil in Lanzhou	KANG Le, PENG Xin-bo, MA Yan-long, <i>et al.</i>	(1620)
Enrichment Characteristics, Source Apportionment, and Risk Assessment of Heavy Metals in the Industrial and Mining Area of Northern Guangdong Province	WANG Yue, MO Li, YU Xin-xiao, <i>et al.</i>	(1636)
Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Soil of a Lead Plant in Sanmenxia	LU Xiao-hui, YU Fang-zhong, FAN Yi-ming, <i>et al.</i>	(1646)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Heavy Metals in Soils of a Testing Range	WANG Shi-yu, LI Chun, ZHAO Hong-wei, <i>et al.</i>	(1657)
Effectiveness and Mechanisms of Chemical Leaching Combined with Electrokinetic Technology on the Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil	MA Qiang, WEI Ze-bin, WU Qi-tang	(1668)
Emission Characteristics and Control of Heavy Metals in Secondary Copper Smelting Process	LIN Bing-cheng, WU Guang-long, ZHENG Ming-hui, <i>et al.</i>	(1678)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Soil-crops System in Anhui Section of the Yangtze River Basin	LIU Hai, WEI Wei, HUANG Jian-min, <i>et al.</i>	(1686)
In-situ Remediation Effect of Cadmium-polluted Agriculture Land Using Different Amendments Under Rice-wheat Rotation	ZHANG Lu, TANG Chan, YU Hai-ying, <i>et al.</i>	(1698)
Effect and Persistent Effect of Thiolated Montmorillonite on Safe Production in Cadmium-contaminated Cropland	FENG Xian-cui, CHEN Ya-gang, JIAO Hong-peng, <i>et al.</i>	(1706)
Effects of Earthworm, Straw, and Citric Acid on the Remediation of Zn, Pb, and Cd Contaminated Soil by <i>Solanum photeinocarpum</i> and <i>Pterocypselia indica</i>	CHEN Min-ni, NIE Xiao-qi, ZHANG Xing-feng, <i>et al.</i>	(1714)
Availability of Se-rich Arable Land in High Geological Background Area and Suggestions for Zoning	WANG Rui, LI Yu, YU Jing, <i>et al.</i>	(1727)
Characteristics and Causes of Ge Enrichment in Vegetable Growing Areas of Beixintun Town, Zhangjiakou City	AN Yong-long, YIN Xiu-lan, JIN Ai-fang, <i>et al.</i>	(1735)
Structural Diversity and Its Temporal Variation in the Soil Bacterial Community Under Plantations of <i>Taxodium distichum</i> in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir Area	TAN Xue, DONG Zhi, ZHANG Li-miao, <i>et al.</i>	(1748)
Effect of the Process of Returning Farmland to Forest in the Loess Hilly Area on Soil Fungal Communities	ZHANG Lei, WANG Qiang, YANG Xin-yue, <i>et al.</i>	(1758)
Effects of Chemical Fertilizer Reduction Substitute with Organic Fertilizer on Soil Functional Microbes and Lemon Yield and Quality	WANG Ying-yan, XIONG Zi-yi, LUO Dong-hai, <i>et al.</i>	(1768)
Dynamic Changes in Antibiotic Resistance Genes During Biological Fermentation of Chicken Manure and Pig Manure	ZHANG Dan, PENG Shuang, WANG Dan-qing, <i>et al.</i>	(1780)
Effects of Cow Manure Application on Soil Microbial Community in Farmland	ZHANG Ya-li, GUO Xiao-ming, HU Hui, <i>et al.</i>	(1792)