

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第4期

Vol.39 No.4

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀地区钢铁行业污染物排放清单及对PM _{2.5} 影响	段文娇, 郎建全, 程水源, 贾佳, 王晓琦 (1445)
京津冀内陆平原区PM _{2.5} 浓度时空变化定量模拟	郝静, 孙成, 郭兴宇, 王卫, 刘方田, 党海燕 (1455)
成都市冬季相对湿度对颗粒物浓度和大气能见度的影响	刘凡, 谭钦文, 江霞, 蒋文举, 宋丹林 (1466)
华山地区PM _{2.5} 中无机离子垂直分布特征	曹聪, 王格慧, 吴灿, 李建军, 刘浪, 李瑾, 余兴 (1473)
烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物(PM _{2.5})成分图谱	谢瑞加, 侯红霞, 陈永山 (1484)
长三角地区中小燃煤锅炉PM _{2.5} 成分谱特征	徐健, 黄成, 李莉, 陈勇航, 楼晟荣, 乔利平, 王鸿宇 (1493)
民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子	严沁, 孔少飞, 刘海彪, 王伟, 吴剑, 郑明明, 郑淑睿, 杨国威, 吴方琪 (1502)
冬、春季青岛大气气溶胶中乙二酸的分布特征及影响因素	张帅, 石金辉, 姚小红, 高会旺 (1512)
青岛大气降水中微量元素的浓度及溶解度	李茜, 石金辉, 李鹏志, 姚小红, 高会旺 (1520)
辽东湾大气中多环芳烃的含量组成及气粒分配	张玉凤, 宋永刚, 田金, 赵海勃, 杨爽, 吴金浩 (1527)
典型地区大气新型卤代阻燃剂污染特征、来源分析及人体暴露	李琦路, 杨孔, 李军, 张干 (1537)
苏州工业园区室内外颗粒物中多溴联苯醚污染特征及人体暴露水平	王俊霞, 顾海东, 张占恩, 钱飞跃 (1544)
上海市大气污染对感冒疾病相对危险度的影响	杨丝絮, 马玉霞, 周建丁, 周骥 (1552)
城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性:以宁波市北仑区芦江为例	曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 纵亚男, 唐剑锋 (1560)
艾比湖区域景观格局与河流水质关系探讨	曹灿, 张飞, 阿依尼格·亚力坤, 朱世丹, 郭苗, 阿丽米热·塔力甫江, Kung Hsiangte (1568)
三峡澎溪河水华期间水体CH ₄ 浓度及其通量变化特征初探	秦宇, 张渝阳, 李哲, 马健荣 (1578)
漓江段地表水体旱季硝酸盐动态变化特征及其来源	苗迎, 章程, 肖琼, 赵海娟, 李成习 (1589)
柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价	张清华, 韦永著, 曹建华, 于爽 (1598)
黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析	刘佳, 雷丹, 李琼, 王亮, 张平, 肖尚斌 (1608)
白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估	高秋生, 焦立新, 杨柳, 田自强, 杨苏文, 安月霞, 贾海斌, 崔志丹 (1616)
典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟	高梓闻, 徐月, 亦如瀚 (1628)
河道水旁路处理中试工艺中PPCPs的去除效果及机制	李力, 朱楦, 白瑶, 赵健, 曹之淇, 郭泓利, 李凌云, 左剑勇 (1637)
蔡普生在氯消毒过程中的去除、转化与风险评价	樊鑫鑫, 杜尔登, 李佳琦, 赵丽丽, 王聿琳, 彭明国 (1645)
真空紫外/氯处理饮用水典型致嗅物质	孙昕, 张焱, 史路肖, 陈笑涵, 唐晓 (1654)
热活化过硫酸盐降解三氯生	蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 陆鸢鹤 (1661)
水体模拟颗粒物对四环素的吸附特性及基本规律	徐龙凤, 魏群山, 吕强, 唐立朋, 刘亚男, 柳建设 (1668)
海水优化ANAMMOX包埋固定化及其处理含海水污水的脱氮性能	单晓静, 于德爽, 李津, 陈光辉, 冯莉, 吕廷廷, 邵青 (1677)
外源甜菜碱投加增强高盐废水厌氧氨氧化脱氮性能	于德爽, 吴国栋, 李津, 周同, 王晓静 (1688)
硝化污泥富集及其强化高氨氮冲击的中试研究	盛晓琳, 崔灿灿, 王家德, 刘锐, 徐峰, 陈吕军 (1697)
分段进水对改良A ² /O-BAF双污泥系统反硝化除磷脱氮的影响	南彦斌, 彭永臻, 曾立云, 赵智超, 刘宏, 李慧, 陈永志 (1704)
不同温度下应用比值控制实现连续流好氧颗粒污泥短程硝化	梁东博, 卞伟, 阚睿哲, 王文啸, 赵青, 孙艺齐, 李军 (1713)
智能化曝气控制A/O工艺活性污泥特性演化对内源反硝化脱氮的作用机制	徐旻昶, 胡湛波, 张穗生, 李昊航 (1720)
温度对一体式厌氧流化床膜生物反应器运行效能及微生物群落结构的影响	李玥, 胡奇, 高文 (1731)
污泥臭原位置量工艺中抗生素的去除	汪鲁, 黄伟伟, 李彦刚, 强志民 (1739)
零价铁对污泥厌氧消化过程中四环素抗性基因水平转移的作用影响	杨帆, 徐雯丽, 钱雅洁, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (1748)
环境因子对全自养脱氮颗粒污泥功能菌协同效应的影响	陈希, 钱飞跃, 王建芳, 高军军, 沈耀良, 贾珣 (1756)
后置固相反硝化滤池工艺沿程微生物特性	张千, 吉芳英, 徐璇 (1763)
复合菌株YH01+YH02强化SBR好氧反硝化脱氮及菌群结构分析	陈海升, 曹刚, 张迪, 黄郑郑, 莫测辉 (1773)
氮磷失衡下膨胀污泥性能及膨胀菌群落结构变化	贺雪濛, 丁丽丽, 张璐璐, 顾卓江, 任洪强 (1782)
1株铜绿假单胞菌对砷的降解特性及代谢途径	李想, 张雪英, 周俊, 宋军, 王建刚, 雍晓雨, 贾红华 (1794)
铜尾矿库坝面土壤微生物群落动态的驱动因子	李鑫, 景炬辉, 刘晋仙, 柴宝峰 (1804)
垦殖对桂林会仙喀斯特湿地土壤养分与微生物活性的影响	黄科朝, 沈育伊, 徐广平, 黄玉清, 张德楠, 孙英杰, 李艳琼, 何文, 周龙武 (1813)
黄土丘陵区退耕还林还草对土壤细菌群落结构的影响	陈孟立, 曾全超, 黄懿梅, 倪银霞 (1824)
河岸带表层土壤的铁氨氧化(Feammox)脱氮机制的探究	丁帮琛, 李正魁, 朱鸿杰, 陈湜, 覃云斌, 杨建华, 胡优优 (1833)
藏猪扰动作用下的高寒草甸土壤退化特征及微生物群落结构变化	展鹏飞, 肖德荣, 闫鹏飞, 刘振亚, 马金成, 陈志明, 格茸, 田伟, 王行 (1840)
深圳湾典型红树植物根表铁膜及其重金属富集特征	沈小雪, 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉 (1851)
香港周边海域野生鱼体内DDTs和PCBs的含量分布和食用风险评估	苏杨, 鲍恋君, 曾永平 (1861)
偏远高山湿地土壤中PAHs污染特征:以神农架大九湖为例	胡天鹏, 邢新丽, 柯艳萍, 毛瑶, 黎荧, 郑煌, 喻月, 张家泉, 祁士华 (1872)
西南地区典型森林水库土壤和沉积物汞的迁移转化特征	孙涛, 马明, 王永敏, 安思危, 王定勇 (1880)
广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估	宋波, 杨子杰, 张云霞, 王佛鹏, 周浪, 李黎, 钟雪梅 (1888)
长期施肥对旱地红壤及作物中砷累积的影响	张蓉, 余光辉, 李亚青 (1901)
三元土壤调理剂对田间水稻镉累积转运的影响	辜娇峰, 周航, 贾润语, 王倩倩, 李虹呈, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (1910)
稻田土壤性质与水稻镉含量的定量关系	王梦梦, 何梦媛, 苏德纯 (1918)
钙基膨润土辅助对堆肥及土壤Cu、Zn形态转化和白菜吸收的影响	赵军超, 王权, 任秀娜, 李荣华, Mukesh Kumar Awasthi, Altaf Hussain Lahori, 张增强 (1926)
外源碳和氮输入对降水变化下土壤呼吸的短期影响	贺云龙, 齐玉春, 彭琴, 董云社, 郭树芳, 闫钟清, 李兆林, 王丽芹 (1934)
模拟降水量减少对大豆-冬小麦轮作农田土壤呼吸的影响	王朝辉, 陈书涛, 孙鹭, 胡正华 (1943)
紫色土丘陵区农田源头沟渠一氧化氮排放的季节差异及影响因素	田琳琳, 任光前, 朱波 (1952)
季节非对称升温对喀斯特土壤CO ₂ 释放的影响	唐国勇, 张春华, 刘方炎, 李昆, 马艳 (1962)
《环境科学》征订启事 (1472) 《环境科学》征稿简则 (1511) 信息 (1755, 1839, 1925)	

三元土壤调理剂对田间水稻镉砷累积转运的影响

辜娇峰^{1,2}, 周航^{1,2}, 贾润语¹, 王倩倩¹, 李虹呈¹, 张平^{1,2}, 彭佩钦^{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. 中南林业科技大学稻米品质安全控制湖南省工程实验室, 长沙 410004)

摘要: 通过镉砷复合污染稻田的土壤调理剂原位治理, 研究了三元土壤调理剂 QFJ(羟基磷灰石 + 沸石 + 改性秸秆炭)对稻田土壤基本理化性质和水稻各部位镉砷累积转运的影响. 结果表明, 在土壤 Cd 总量 $3.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, As 总量 $124.79 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 污染程度下, 施用 QFJ 后, 水稻根际土壤 pH 值、阳离子交换量及有机质含量有增大的趋势; 土壤交换态 Cd 和 As 含量可分别从 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. QFJ 的施用, 可有效降低水稻各部位中 Cd 和 As 含量, 在 $9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 施用量水平, 可将糙米中 Cd 含量从 $0.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 无机 As 含量从 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 同时低于国家食品污染物限量标准 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的要求, 实现水稻安全生产. 施用 QFJ 减少了水稻根系对 Cd 和 As 的富集, 降低了水稻植株将 Cd 从地下部转运到地上部的能力, 降低了根系转运 Cd 的能力以及茎叶、谷壳转运 As 的能力.

关键词: 三元土壤调理剂; 镉; 砷; 累积; 转运; 水稻; 大田

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)04-1910-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201708206

Effects of a Tribasic Amendment on Cadmium and Arsenic Accumulation and Translocation in Rice in a Field Experiment

GU Jiao-feng^{1,2}, ZHOU Hang^{1,2}, JIA Run-yu¹, WANG Qian-qian¹, LI Hong-cheng¹, ZHANG Ping^{1,2}, PENG Pei-qin^{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, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: An *in-situ* paddy field experiment was carried out to study the influence of a tribasic amendment (QFJ, hydroxyapatite + zeolite + biochar) on Cd and As accumulation and translocation in rice grown in soil contaminated with cadmium and arsenic, with the concentrations of soil Cd and As being $3.58 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $124.79 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The results showed that, after application of QFJ, the pH, CEC, and OM contents of the rice rhizosphere soil tended to increase. The exchangeable concentrations of Cd and As were reduced from $0.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ to $0.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The concentrations of Cd and As in rice tissues decreased after *in-situ* restoration. When $9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ of QFJ was applied, the Cd concentration in brown rice was reduced from 0.46 to $0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and that of inorganic As was reduced from 0.25 to $0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, both lower than $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, meeting the requirement set by the National Food Standards (GB 2762-2012). QFJ application decreased the Cd and As bioaccumulation capacity of the roots and decreased the rice plant's capacity of Cd translocation quantity from the underground parts to the aerial parts; at same time, the Cd transferring capacity of the roots and the As transferring capacity in straw and husk were also decreased.

Key words: tribasic amendment; cadmium; arsenic; accumulation; translocation; rice; field

原位钝化技术是目前治理土壤重金属污染的一种高效且常用技术, 通过向土壤中原位施用一定量的化学调理剂材料, 调控土壤基本理化性质, 改变土壤中重金属的赋存形态并将其“钝化”, 降低土壤重金属的生物有效性^[1,2]. 镉(Cd)和砷(As)对环境的污染具有不可降解性且持续时间长, 从环境中自然减量的难度较大^[3,4]. 土壤中的 Cd 主要以阳离子 Cd^{2+} 存在, 而 As 是变价元素, 在土壤中主要以阴离子 AsO_4^{3-} (As^{5+}) 和 AsO_3^{3-} (As^{3+}) 的形式存在^[5], 调控土壤环境降低土壤 Cd 和 As 生物有效性的方

法通常是不同的, 因此治理 Cd 污染土壤的原位钝化技术不一定能用于治理 As 污染土壤. 治理 Pb、Cd、Cu、Zn 等重金属的化学调理剂一般提高了土壤 pH 值, 这在很大程度上可能提高土壤 As 的生物活性, 因此 Cd、As 复合污染土壤的治理与修复难

收稿日期: 2017-08-24; 修订日期: 2017-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(41501344); 农业部财政部科研专项([2016]6号); 湖南省教育厅科学研究项目(17C1645)

作者简介: 辜娇峰(1979~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为土壤污染与控制, E-mail: gujiaofeng@163.com

* 通信作者, E-mail: liaobh1020@163.com

度很大^[6,7]. 本研究基于表面吸附、有机络合、共价结合与沉淀等原理, 以同时降低糙米中 Cd 和 As 含量为目的, 从功能材料(羟基磷灰石、硅藻土、石灰石等)、黏土矿物(海泡石、沸石、膨润土等)和辅助材料(生物炭、高炉渣、飞灰等)中筛选制备出以羟基磷灰石、沸石和改性秸秆炭为主要材料组配而成的三元土壤调理剂(QFJ)^[8,9], 施用于 Cd 和 As 复合污染稻田中, 观察 QFJ 田间应用时能否同时降低土壤 Cd 和 As 的交换态含量, 能否同时降低糙米 Cd 和 As 含量, 探讨 QFJ 田间施用对稻田土壤性质和水稻累积转运 Cd 和 As 的影响, 以期 Cd 和 As 复合污染土壤的治理与修复提供案例.

1 材料与方法

1.1 实验材料

2016 年在湖南省郴州市柿竹园铅锌矿区

(25°48.8'N, 113°06.0'E)附近的 Cd 和 As 复合污染稻田内进行土壤调理剂原位改良治理实验. 矿区位于中亚热带季风湿润气候区, 年平均降水量在1 400 ~ 1 700 mm 之间, 平均气温在 15.6 ~ 18.3℃ 之间. 施用调理剂前的土壤基本理化性质如表 1 所示.

三元土壤调理剂(QFJ)成分中羟基磷灰石[Ca₁₀(PO₄)₆OH₂, 100 目]由广西省桂林红星生物科技有限公司提供; 沸石(100 目)由湖南省宁乡道林镇尚杰矿石厂提供; 秸秆炭由沈阳隆泰生物工程有限公司提供, 并在实验室粉碎, 过 0.149 mm 筛后加入 1.0 mol·L⁻¹ HCl 搅拌 1 h, 去水面浮灰, 连续 3 次, 用超纯水洗至接近中性后烘干至恒重, 干燥保存. 调理剂基本性质见表 1. 水稻品种选用常规稻黄华占, 属于湖南常见水稻品种, 由湖南农丰种业有限公司提供.

表 1 供试材料基本性质
Table 1 Physical and chemical properties of the tested materials

材料	pH 值	阳离子交换量 /cmol·kg ⁻¹	有机质 /g·kg ⁻¹	Cd 总量 /mg·kg ⁻¹	As 总量 /mg·kg ⁻¹
试验田土壤	5.54	18.67	36.92	3.58	124.79
羟基磷灰石	8.25	70.90	0	0.001	7.10
沸石	8.80	163.10	0	0.009	14.11
改性秸秆炭	6.02	25.93	53.22	0.11	5.42
三元土壤调理剂 QFJ	7.16	70.26	21.34	0.04	7.88
土壤环境质量 II 标准 ^[10]	<6.5	—	—	0.3	30
有机肥料标准(NY 525-2012) ^[11]	—	—	—	3	15

1.2 实验方法

将羟基磷灰石、沸石和改性秸秆炭 3 种材料过 100 筛后, 按一定的质量比混合均匀制成 QFJ. 每公顷(hm²)稻田土壤按 2.25 × 10⁶ kg 核算土壤重量^[12], 设置 4 个 QFJ 施用量水平(0、2.25、4.50 和 9.00 t·hm⁻²), 0 t·hm⁻²施用量设为对照组 CK, 每水平设置 3 个平行样, 每块样方面积为 9 m²(3 m × 3 m), 共 12 个样方, 所有样方按随机区组排列编号. 于插秧前 7d 对应施入不同水平的 QFJ, 然后人工浅层犁田以混合均匀, 保持当地田间含水率直至插秧. 2016 年 4 月中旬进行育秧, 5 月中旬进行水稻移栽, 秧苗行间距约 0.2 m × 0.2 m, 每个样方外设 3 行水稻作为保护行. 水稻种植管理参照当地农业生产实际情况.

2016 年 8 月 17 日水稻成熟收获. 采集土壤和水稻样品, 具体操作是: 在每个种植样方中随机采集 3 株水稻, 同时采集相应的水稻根系 0 ~ 2cm 内根际土壤样品. 水稻带回实验室后, 用超纯水洗

净, 105℃ 杀青再在 70℃ 烘干, 分根、茎叶、谷壳和糙米 4 个部位, 恒重后称干重, 粉碎干燥保存备用. 土壤自然风干、去杂质、磨碎后过 0.149 mm 和 2 mm 筛, 干燥保存备用.

1.3 样品分析测定方法

采用文献^[13]所述方法测定土壤 pH 值、有机质含量和阳离子交换量; 用 1 mol·L⁻¹ Mg(NO₃)₂ 溶液提取土壤中 Cd 的交换态含量^[14], 1 mol·L⁻¹ NH₄Cl 溶液提取土壤中 As 的交换态含量^[15]. 水稻植株各部位 Cd 含量及 As 总量采用干灰法消解(GB/T 5009.15-2003^[16], GB/T 5009.11-2003^[17]), 糙米无机 As 含量采用 6 mol·L⁻¹ HCl 浸提法(GB/T 5009.11-2003^[17]). 用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP 6300, Thermo)测定土壤样品中 Cd 含量, 原子吸收分光光度计(石墨炉)(iCE-3500, Thermo)测定水稻样品中 Cd 含量, 原子荧光光度计(AFS-8220, 北京吉天仪器有限公司)测定土壤、水稻样品中总 As 以及无机 As 含量. 以国家标准物质土壤[GBW

(E)-070009 和湖南大米(GBW 10045(GSB-23)]进行质量控制,同时做空白实验,Cd、As 的回收率分别为 94.0%~105.9%和 95.3%~107.6%.

1.4 数据统计与分析

应用生物富集系数(bioaccumulation factor, BAF, 水稻根系中重金属含量与土壤中重金属含量的比值)^[18]、转运系数(translocation factor, TF, 水稻后一部位中重金属含量与前一部位中重金属含量的比值)^[18]以及转运量系数(translocation quantity factor, TQF, 水稻地上累积重金属总量与根部累积重金属总量的比值)^[19]研究 Cd 和 As 在水稻各部位中的累积转运能力. 所有数据均采用 Microsoft Excel 2007 和 SPSS 19.0 进行统计分析,文中显示结果为平均值±标准偏差($n=3$),采用单因素方差分析(One-way ANOVA)和 Duncan 多重比较法($P<0.05$ 和 $P<0.01$)进行差异性分析,图中不同字母表示差异具有统计学意义,图形采用 OriginPro 8.5 进行处理.

$$BAF = \frac{C_r}{C_s}$$

$$TF = \frac{C_{latter}}{C_{former}}$$

$$TQF = \frac{\sum C_{latter} \times m_{latter}}{C_r \times m_r}$$

式中, C_r 为根系中重金属 Cd 或 As 含量

($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_s 为土壤中重金属 Cd 或 As 含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_{latter} 为水稻后一部位(分别对应为茎叶、谷壳、糙米)中重金属 Cd 或 As 含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_{former} 为水稻前一部位(分别对应为根系、茎叶、谷壳)中重金属 Cd 或 As 含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); m_r 为根系干重(g); m_{latter} 为水稻地上各部位(分别对应为茎叶、谷壳、糙米)的干重(g).

2 结果与分析

2.1 QFJ 对土壤基本理化性质及镉砷交换态含量的影响

表 2 显示了 QFJ 原位治理稻田后,土壤 pH 值、阳离子交换量和有机质含量随 QFJ 施用量的增加($2.25 \sim 9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$)而增大,土壤 pH 值上升了 $0.47 \sim 0.78$,阳离子交换量增加了 $14.9\% \sim 25.0\%$,有机质含量也增加了 $5.0\% \sim 9.7\%$. QFJ 的施用对土壤中交换态 Cd 含量降低作用显著,可降低 $39.2\% \sim 68.9\%$,当 QFJ 施用量为 $9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时,交换态 Cd 含量从 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 逐渐下降到 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,下降幅度最大. QFJ 的施用也可降低土壤交换态 As 含量,降低幅度为 $28.6\% \sim 45.9\%$,与对照组 CK 相比,当 QFJ 施用量为 $2.25 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时,土壤交换态 As 含量从 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,降幅最大;随 QFJ 施用量增加,土壤中交换态 As 略有增大,但仍低于对照组 CK.

表 2 土壤基本理化性质及镉砷交换态含量的变化

Table 2 Changes in the soil physicochemical properties and concentrations of exchangeable Cd/As

施用量 ¹⁾ / $\text{t} \cdot \text{hm}^{-2}$	pH 值	阳离子交换量 / $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	有机质 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	交换态 Cd 含量 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	交换态 As 含量 / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
CK	$5.32 \pm 0.04\text{b}$	$19.90 \pm 0.29\text{c}$	$37.40 \pm 0.02\text{c}$	$0.37 \pm 0.02\text{a}$	$0.07 \pm 0.01\text{a}$
2.25	$5.79 \pm 0.27\text{a}$	$22.87 \pm 0.73\text{b}$	$41.04 \pm 1.11\text{a}$	$0.23 \pm 0.03\text{b}$	$0.04 \pm 0.01\text{b}$
4.50	$6.01 \pm 0.13\text{a}$	$23.07 \pm 1.32\text{b}$	$39.24 \pm 0.35\text{b}$	$0.18 \pm 0.03\text{b}$	$0.04 \pm 0.01\text{b}$
9.00	$6.10 \pm 0.10\text{a}$	$24.87 \pm 0.61\text{a}$	$40.45 \pm 0.41\text{a}$	$0.12 \pm 0.02\text{c}$	$0.05 \pm 0.01\text{b}$

1) CK、2.25、4.50 和 9.00 表示 QFJ 施用量依次为 0、2.25、4.50 和 $9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$, 同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$),下同

2.2 QFJ 对水稻累积镉砷的影响

2.2.1 累积镉砷总量的影响

图 1 显示了施用 QFJ 对水稻糙米、谷壳、茎叶、根中 Cd 和总 As 含量的影响. 施用 QFJ ($2.25 \sim 9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$)可逐渐降低糙米 Cd 含量,降低幅度为 $4.8\% \sim 61.8\%$ [图 1(a)]. 当 QFJ 施用量为 $9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时,糙米 Cd 含量从对照组 $0.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,下降到最低值 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,低于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,符合国家食品中污染物限量标准(GB 2762-2012)^[20]. QFJ 施用也可逐渐降低糙米总 As 含量,从对照组 $0.53 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,逐渐下降到 0.35

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,下降率为 34.1% .

施用 QFJ 可降低谷壳 Cd 和总 As 含量[图 1(b)]. 与对照组 CK 相比, QFJ 施用量为 $2.25 \sim 9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$,谷壳 Cd 含量降低 $5.1\% \sim 66.5\%$,As 含量降低 $20.0\% \sim 22.0\%$.

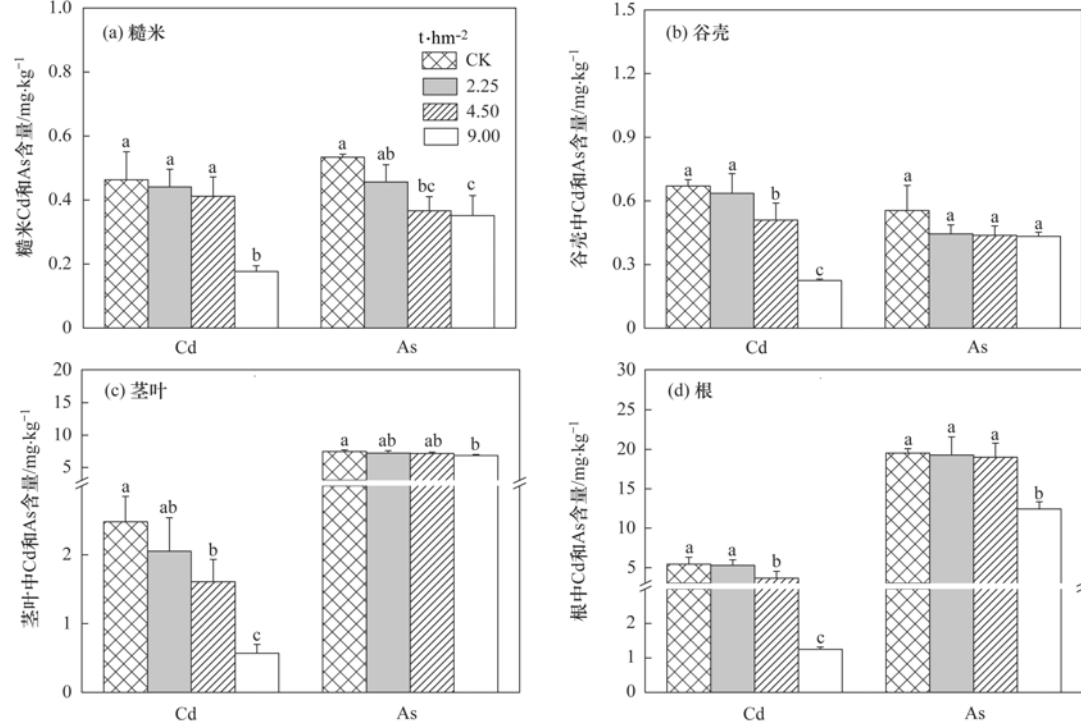
图 1(c)显示, QFJ 的施用对水稻茎叶 Cd 和总 As 含量均有降低作用. 茎叶 Cd 和 As 含量随 QFJ 施用量的增加逐渐降低,分别降低 $16.1\% \sim 77.0\%$ 和 $3.0\% \sim 8.3\%$. 不同施用量处理对茎叶 Cd 含量存在显著差异($P<0.05$),而对 As 含量差异性不显著($P>0.05$). 与对照组 CK 相

比, QFJ 施用量为 $9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 茎叶 Cd 含量从 $2.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 逐渐下降到最低值 $0.57 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; As 含量从 $7.45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 逐渐下降到最低值 $6.84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

根中 Cd 和总 As 含量随 QFJ 施用量的增加呈现出逐渐降低的趋势[图 1(d)], 与对照组 CK 相

比, QFJ 施用量为 $9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 根中 Cd 和 As 含量分别从 $8.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $79.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 逐渐降低到 $3.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $64.56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别降低 60.7% 和 18.8% .

综上所述, QFJ 的施用可有效降低水稻糙米、谷壳、茎叶和根中 Cd 和总 As 含量.



CK、2.25、4.50 和 9.00 表示 QFJ 施用量依次为 0、2.25、4.50 和 $9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$; 误差线上不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 下同

图 1 水稻各部位 Cd 和 As 含量的变化

Fig. 1 Changes in the Cd and As concentrations in various rice organs

2.2.2. 糙米无机砷含量的影响

水稻糙米无机 As 含量的变化如图 2 所示. 随 QFJ 施用量的增加 ($2.25 \sim 9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$), 糙米无机 As 含量从 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. QFJ 施用量为 $4.5 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 和 $9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 糙米无机 As 含量均低于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 符合国家标准食品中污染物限量 (GB 2762-2012) 对 As 含量的限制标准的要求. 结合糙米 Cd 含量标准可知, QFJ 施用量为 $9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时, 水稻糙米 Cd 和无机 As 含量同时低于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 实现了水稻安全生产.

2.3 QFJ 对水稻生物量的影响

表 3 显示, 水稻各部位干重随 QFJ 施用量 ($2.25 \sim 9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$) 的增加而增大. QFJ 的施用促进了根系的生长, 进而促进了水稻各部位干重的增大, 对水稻产量提高有一定促进作用.

2.4 QFJ 对镉砷富集转运系数的影响

2.4.1 对镉砷富集系数和转运量系数的影响

表 4 中显示, 根系对 Cd 的富集系数 (BAF_{Cd})

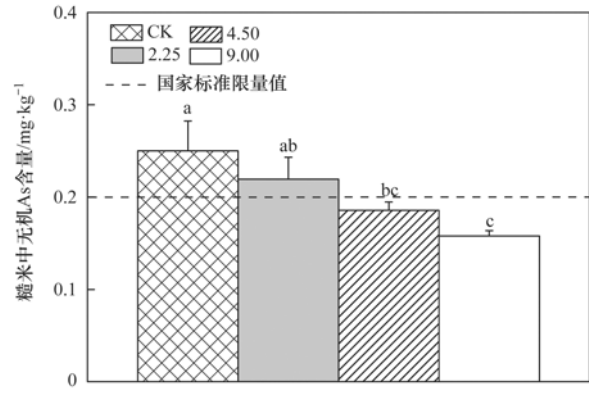


图 2 水稻糙米中无机 As 含量的变化

Fig. 2 Changes in the inorganic As concentrations in brown rice

为 $0.88 \sim 2.25$, As 的富集系数 (BAF_{As}) 为 $0.52 \sim 0.64$; 与对照组 CK 相比, QFJ 的施用对根系 Cd 和 As 的富集系数有降低趋势, 表明 QFJ 降低了根系对 Cd 和 As 的富集能力. 对比根系 Cd 和 As 富集系数的大小, BAF_{Cd} 均明显大于 BAF_{As} , 可见根系富集 Cd 的能力远大于 As.

表 3 土壤调理剂 QFJ 对水稻生物量的影响

Table 3 Effects of the combined amendment QFJ on the biomass of rice

施用量 /t·hm ⁻²	水稻各部位干重/g·株 ⁻¹			
	根	茎叶	谷壳	糙米
CK	4.32 ± 0.14b	27.63 ± 1.39b	7.50 ± 0.85b	26.27 ± 2.07a
2.25	4.66 ± 0.20a	28.70 ± 0.94ab	8.19 ± 0.75b	27.79 ± 4.13a
4.50	4.86 ± 0.15a	29.34 ± 1.32ab	8.03 ± 1.66b	29.28 ± 3.06a
9.00	4.94 ± 0.16a	30.70 ± 1.90a	10.93 ± 1.38a	28.81 ± 3.13a

分析转运量系数,与对照组 CK 相比,QFJ 的施用对水稻植株 Cd 的转运量系数有降低趋势,而对 As 的转运量系数有升高趋势,这表明 QFJ 能够降低水稻植株对 Cd 的累积转运能力,使得更少的 Cd 转运累积到水稻地上部位,但对水稻地上部位

累积 As 有增大风险;各处理中 TQF_{Cd} 也均大于 TQF_{As},表示水稻植株可将大量的 Cd 从地下部转运到地上部,地上部是 Cd 的主要累积部位,而 As 则以地下部累积为主,只有少量转运累积到地上部。

表 4 QFJ 对 Cd 和 As 在水稻中富集系数和转运量系数的影响

Table 4 Effects of application of QFJ on the bioaccumulation factors and translocation quantity factors of Cd and As in rice plant

施用量 /t·hm ⁻²	富集系数		转运量系数	
	BAF _{Cd}	BAF _{As}	TQF _{Cd}	TQF _{As}
CK	2.25 ± 0.22a	0.64 ± 0.01a	2.47 ± 0.20a	0.65 ± 0.02a
2.25	2.05 ± 0.27a	0.60 ± 0.01b	2.27 ± 0.23b	0.64 ± 0.07a
4.50	1.59 ± 0.23b	0.56 ± 0.02c	2.29 ± 0.29b	0.66 ± 0.05a
9.00	0.88 ± 0.10c	0.52 ± 0.01d	1.63 ± 0.45b	0.70 ± 0.02a

2.4.2 对镉砷转运系数的影响

表 5 分别显示了 QFJ 处理后,水稻植株内 Cd、As 从根系到茎叶、茎叶到谷壳和谷壳到糙米的转运系数.水稻对 Cd 的转运系数从大到小依次均是 TF_{谷壳/糙米} > TF_{茎叶/谷壳} > TF_{根/茎叶},对 As 的则是 TF_{谷壳/糙米} > TF_{根/茎叶} > TF_{茎叶/谷壳},这表明水稻谷壳对

Cd 和 As 的转运能力最强,而根系对 Cd、茎叶对 As 的转运能力最弱.就 Cd 的转运而言,QFJ 的施用有降低 TF_{根/茎叶} 的趋势,但对 TF_{茎叶/谷壳} 和 TF_{谷壳/糙米} 有增大的趋势;就 As 的转运而言,QFJ 的施用有降低 TF_{茎叶/谷壳} 和 TF_{谷壳/糙米} 的趋势,但对 TF_{根/茎叶} 有增大趋势。

表 5 QFJ 对 Cd 和 As 在水稻各器官中转运系数的影响

Table 5 Effects of application of QFJ on the translocation factors of Cd and As in various rice organs

施用量 /t·hm ⁻²	Cd			As		
	TF _{根/茎叶}	TF _{茎叶/谷壳}	TF _{谷壳/糙米}	TF _{根/茎叶}	TF _{茎叶/谷壳}	TF _{谷壳/糙米}
CK	0.31 ± 0.03a	0.27 ± 0.05a	0.69 ± 0.10a	0.09 ± 0.00b	0.07 ± 0.01a	0.99 ± 0.20a
2.25	0.29 ± 0.05a	0.33 ± 0.12a	0.70 ± 0.07a	0.10 ± 0.01ab	0.06 ± 0.01a	0.97 ± 0.02a
4.50	0.28 ± 0.04a	0.33 ± 0.10a	0.81 ± 0.07a	0.10 ± 0.01ab	0.06 ± 0.01a	0.85 ± 0.18a
9.00	0.18 ± 0.05b	0.41 ± 0.09a	0.79 ± 0.05a	0.11 ± 0.00a	0.06 ± 0.00a	0.82 ± 0.18a

3 讨论

3.1 QFJ 对土壤镉砷的作用机制

田间实验显示,QFJ 施用量的增加,土壤中 Cd 的交换态含量逐渐下降(表 2).QFJ 的作用机制表现在以下三点:第一,QFJ 提高了土壤 pH 值(表 2),土壤 pH 值的升高,土壤中 OH⁻ 增多,土壤中高价 Fe³⁺、Mn⁴⁺ 还原成 Fe²⁺、Mn²⁺,并能与 OH⁻ 结合形成羟基化合物为 Cd²⁺ 提供更多的吸附位点^[21];同时,土壤 pH 值上升,土壤胶体负电荷也相应增多,土壤对 Cd²⁺ 的吸附能力也相应增大^[22],

从而降低 Cd 的生物有效性.QFJ 成分中的羟基磷灰石和沸石均属碱性物质,自身 pH 值较大,这是提高土壤 pH 值的原因(表 1).第二,秸秆炭表面含有大量含氧官能团,羧基和酚羟基可通过络合或螯合作用与土壤溶液中的 Cd²⁺ 反应形成难溶性络合物,进而钝化土壤中游离的 Cd²⁺^[23],降低其酸提取态含量;秸秆炭还含有丰富的有机质(表 1),施用到土壤中后有机质离解产生的配体与土壤胶体的表面活性位点相结合,形成了更多的重金属离子交换中心,从而增强土壤对重金属离子的专性吸附^[24],增加了土壤中有机结合态 Cd 含量,减少了

交换态 Cd 含量. 第三, QFJ 的 3 种成分物质均具有较大的比表面积, 能够吸附土壤溶液中游离的 Cd^{2+} [9,25,26].

QFJ 的施用也降低了土壤中 As 的交换态含量 (表 2). QFJ 作用机制是: 第一, 羟基磷灰石和秸秆炭中含有大量的钙物质 [27,28], 能够与土壤中交换态 As 反应, 使之向难溶的钙结合态 As 转化 [9]; 第二, 羟基磷灰石、沸石和秸秆炭中的含氧官能团 (羧基、羟基和内酯基团等), 能够与 As 共价结合, 从而钝化 As [29]; 第三, QFJ 的 3 种成分物质因其较大的比表面积 [9], 对 As 具有较强的吸附作用, 能够将土壤溶液中游离 As 固定在孔洞内.

有研究表明, 应用单一土壤调理剂或两组配土壤调理剂可同时降低土壤 Pb、Cd、Cu、Zn 等重金属的生物有效性 [26,30,31], 但同时降低 Cd 和 As 的生物有效性较难 [6,7,32,33]. 例如, 施用磷酸氢二铵可以稳定重金属和 As 复合污染底泥中的 Pb, 但对 Zn 和 As 有活化作用, 碳酸钙可同时稳定 Pb、Cd 和 Zn, 但对 As 的作用效果不明显 [32]; 赤泥、骨炭、石灰以及赤泥加骨炭的组配可降低土壤中 Pb 和 Zn 的交换态含量, 却同时增大了土壤中 As 的交换态含量 [33]. 羟基磷灰石 [25,30]、沸石 [26,30] 以及两者的组配混合物 [31] 可有效降低土壤中交换态 Cd 含量, 但单独施用羟基磷灰石会活化土壤中的 As, 释放土壤中的 AsO_4^{3-} , 土壤 As 活性增强 [34]; 施用 5% 沸石的土壤培养 30d, 可降低土壤中酸可提取态 As 含量 5.1%, 但培养 60d 后对 As 的生物有效态含量没有影响 [35]; 生物炭自身呈碱性, 可通过表面吸附和有机络合固化土壤中游离的 Cd 离子 [7,9], 生物炭也因大幅度提高土壤 pH 值, 而对土壤中 As 具有活化的作用 [7,35]. 本研究将水稻秸秆制备的生物炭经 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 改性, 不仅使其呈弱酸性 (表 1), 也使其比表面积得以大幅度提高 [9], 从而弱化生物炭提高土壤 pH 值的能力, 而强化其固化土壤中交换态 Cd 和 As 的能力. 三元土壤调理剂 QFJ, 将羟基磷灰石、沸石和改性秸秆炭按一定质量比混合, 施用到土壤中后, 改性秸秆炭“缓冲”了羟基磷灰石和沸石大幅度提高土壤 pH 值的能力, 使得土壤在 pH 值小幅增大, 而土壤 As 活性没有被活化的情况下, 最大程度发挥羟基磷灰石、沸石和改性秸秆炭这 3 种物质表面吸附、有机络合、共价结合等固化土壤中交换态 Cd 和 As 的能力, 从而达到同时降低土壤 Cd 和 As 的生物有效性的目的. 因此, 这一三元土壤改良剂在治理 Cd 和 As 复合污染上较单一土壤

调理剂或两组配土壤调理剂更具优势.

3.2 水稻富集系数与转运量系数的差异

富集系数 (BAF) 用于评估植物组织从土壤中吸收累积重金属的能力, 富集系数越大, 对重金属的富集能力越强 [18], 本文用根系中重金属含量与土壤重金属含量的比值来表示. 从表 4 中可以看到, 根系对 Cd 的富集系数大于对 As 的富集系数, 根系可将更多的土壤中 Cd 富集体内, 根系富集 Cd 的能力强于 As. QFJ 的施用降低了根系对 Cd 和 As 的富集系数, 表明 QFJ 降低了根系对 Cd 和 As 的富集能力, 可以减少水稻植株中 Cd 和 As 的含量.

转运量系数 (TQF) 是衡量植物将土壤中重金属转运累积到地上部位的能力 [19], 该系数的计算涉及到植物各部位累积重金属的含量也涉及到各部位的生物量, 因此可直观地评估植物对重金属的累积转运能力. 转运量系数越大, 则植物地上部位对重金属的累积总量相比地下部位越大, 植物可将更多的重金属从地下部转运累积到地上部. 本文用水稻地上各部位 (茎、叶、籽实等) 累积的重金属总量与地下部位根累积的重金属总量比值来表示. 从表 4 可知, 水稻对 Cd 的转运量系数大于对 As 的转运量系数, 这表明水稻地上部累积的 Cd 总量远大于地下部位, 而地上部累积的 As 总量却小于地下部, 说明水稻植株转运 Cd 的能力大于 As. Cd 的转运量系数在数值上是 As 的转运量系数的数倍, 主要原因是水稻根系可吸收累积更多 As (图 1), 以及土壤 As 背景值远大于 Cd (表 1), 这也意味着水稻更加耐受 As 的污染. QFJ 的施用降低了水稻对 Cd 的转运量系数, 即降低了水稻将 Cd 从地下部转运累积到地上部位的能力, 从而降低了地上部 Cd 的累积量; 但就 As 的转运量系数而言, QFJ 的施用有增大趋势, 有增大水稻地上部 As 累积量的风险.

3.3 水稻各部位转运系数的差异

转运系数 (TF) 用于评估植物各部位之间对于重金属的转运能力, 转运系数越大, 说明该部位对重金属的转运能力越强 [18]. 从表 5 可知, 水稻各部位对 Cd 的转运系数从大到小依次是 $\text{TF}_{\text{谷壳/糙米}} > \text{TF}_{\text{茎叶/谷壳}} > \text{TF}_{\text{根/茎叶}}$, 水稻根系到茎叶 Cd 的转运系数最小, 这说明根系对 Cd 的转运能力最小. 作为水稻生长所不需要的有毒元素 Cd, 尽管水稻根系 Cd 含量最大, 但是仅有少量的 Cd 通过根系转运到了茎叶中, 根系对 Cd 具有很强的“截留”作用, 根系是水稻 Cd 的主要富集部位. Cd 的转运系数 $\text{TF}_{\text{谷壳/糙米}}$ 最大, 说明谷壳对 Cd 的转运能力最强, 很

容易将 Cd 转运到糙米中。研究表明,重金属在水稻根系向茎中的转运是通过茎中木质部进行的,而木质部的终点就是谷壳的节点^[36],谷壳是水稻累积 Cd 的重要部位之一,因此如何控制水稻通过茎的木质部向谷壳转运 Cd 是减少 Cd 在水稻糙米中积累的关键。QFJ 的施用,增大了 $TF_{\text{茎叶/谷壳}}$ 和 $TF_{\text{谷壳/糙米}}$,但降低了 $TF_{\text{根/茎叶}}$,表明 QFJ 施用有提高茎叶和谷壳转运 Cd 的能力,但其最关键的是能够降低根系转运 Cd 的能力,从源头降低水稻植株地上部位 Cd 的累积,最终降低糙米 Cd 含量。

水稻各部位对 As 的转运系数是 $TF_{\text{谷壳/糙米}} > TF_{\text{根/茎叶}} > TF_{\text{茎叶/谷壳}}$,茎叶到谷壳的 As 转运系数最小,说明茎叶对 As 的转运能力最小。水稻茎叶累积了大量的 As(图 1),只有少部分转运到谷壳和糙米中,因此茎叶是 As 的主要累积部位,另一方面也说明水稻是通过茎叶大量富集 As 从而增强自身对土壤 As 的耐受能力。水稻谷壳到糙米 As 的转运系数 $TF_{\text{谷壳/糙米}}$ 最大,说明谷壳对 As 的转运能力最强;因此,降低谷壳中 As 含量是降低水稻糙米中 As 含量的重要措施。QFJ 的施用,对 $TF_{\text{根/茎叶}}$ 有增大趋势,但有降低 $TF_{\text{茎叶/谷壳}}$ 和 $TF_{\text{谷壳/糙米}}$ 的趋势,表明 QFJ 施用有提高根系转运 As、降低茎叶和谷壳转运 As 的能力,使得茎叶和谷壳“截留”大量的 As,从而降低糙米 As 含量。

4 结论

(1)施用 $2.25 \sim 9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 三元土壤调理剂 QFJ 原位治理稻田后,土壤 pH 值上升 $0.47 \sim 0.78$ 单位,阳离子交换量增加 $14.9\% \sim 25.0\%$,有机质含量增加 $5.0\% \sim 9.7\%$ 。QFJ 的施用可将土壤交换态 Cd 含量从 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 逐渐下降到 $0.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,交换态 As 含量从 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降到 $0.04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(2)三元土壤调理剂 QFJ 的施用,可有效降低水稻糙米、谷壳、茎叶和根中 Cd 和 As 含量,对水稻生物量提高有促进作用。当施用量为 $9.00 \text{ t} \cdot \text{hm}^{-2}$ 时,糙米 Cd 含量从对照组 $0.46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,逐渐下降到最低值 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,糙米无机 As 含量从 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,同时低于 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,符合国家食品中污染物限量标准(GB 2762-2012)要求,达到水稻安全生产。

(3)三元土壤调理剂 QFJ 的施用,减少了水稻根系对 Cd 和 As 的富集,降低了水稻植株将 Cd 从地下部转运到地上部的能力,降低了根系转运 Cd

的能力以及茎叶、谷壳转运 As 的能力。

参考文献:

- [1] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, *et al.* Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils-To mobilize or to immobilize? [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **266**: 141-166.
- [2] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. *农业环境科学学报*, 2013, **32**(3): 409-417. Huang Y Z, Hao X W, Lei M, *et al.* The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, **32**(3): 409-417.
- [3] Shao X X, Huang B, Zhao Y C, *et al.* Impacts of human activities and sampling strategies on soil heavy metal distribution in a rapidly developing region of China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, **104**: 1-8.
- [4] Zhang H Z, Luo Y M, Song J, *et al.* Predicting As, Cd and Pb uptake by rice and vegetables using field data from China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, **23**(1): 70-78.
- [5] Li Z Y, Ma Z W, van der Kuijp T J, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **468-469**: 843-853.
- [6] Honma T, Ohba H, Kaneko-Kadokura A, *et al.* Optimal soil Eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(8): 4178-4185.
- [7] Zheng R L, Cai C, Liang J H, *et al.* The effects of biochars from rice residue on the formation of iron plaque and the accumulation of Cd, Zn, Pb, As in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings [J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(7): 856-862.
- [8] 辜娇峰,周航,吴玉俊,等. 复合改良剂对稻田 Cd、As 活性与累积的协同调控[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(1): 206-214. Gu J F, Zhou H, Wu Y J, *et al.* Synergistic control of combined amendment on bioavailability and accumulation of Cd and As in rice paddy soil [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(1): 206-214.
- [9] 辜娇峰,周航,杨文弢,等. 复合改良剂对镉砷化学形态及在水稻中累积转运的调控[J]. *土壤学报*, 2016, **53**(6): 1576-1585. Gu J F, Zhou H, Yang W T, *et al.* Effect of combined soil amendment regulating chemical forms of cadmium and arsenic in paddy soil and their bioaccumulation and translocation in rice [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2016, **53**(6): 1576-1585.
- [10] GB 15618-1995, 土壤环境质量标准[S]. GB15618-1995, Environmental quality standard for soils[S].
- [11] NY 525-2012, 有机肥料[S]. NY 525-2012, Organic fertilizer[S].
- [12] 石生伟,李玉娥,万运帆,等. 不同氮、磷肥用量下双季稻田的 CH_4 和 N_2O 排放[J]. *环境科学*, 2011, **32**(7): 1899-1907. Shi S W, Li Y E, Wan Y F, *et al.* Observation for CH_4 and N_2O emissions under different rates of nitrogen and phosphate fertilization in double rice fields [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(7): 1899-1907.
- [13] 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.

- [14] Shuman L M. Fractionation method for soil microelements[J]. Soil Science, 1985, **140**(1): 11-22.
- [15] Rahman S, Kim K H, Saha S K, *et al.* Review of remediation techniques for arsenic (As) contamination: a novel approach utilizing bio-organisms [J]. Journal of Environmental Management, 2014, **134**: 175-185.
- [16] GB/T 5009.15-2003, 食品中镉的测定[S].
GB/T 5009.15-2003, Determination of cadmium in foods[S].
- [17] GB/T 5009.11-2003, 食品中总砷及无机砷的测定[S].
GB/T 5009.11-2003, Determination of total arsenic and abio-arsenic in food[S].
- [18] Liu J G, Ma X M, Wang M X, *et al.* Genotypic differences among rice cultivars in lead accumulation and translocation and the relation with grain Pb levels [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2013, **90**: 35-40.
- [19] 欧阳林男, 吴晓芙, 李芸, 等. 锰矿修复区泡桐与栎树生长与重金属积累特性[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(3): 908-916.
Ouyang L N, Wu X F, Li Y, *et al.* Growth and heavy metal accumulation of *Paulownia fortunei* and *Koelreuteria bipinnata* in an ecological restoration site of the manganese-ore tailing [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(3): 908-916.
- [20] GB 2762-2012, 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2012, National food safety standard-Maximum levels of contaminants in foods[S].
- [21] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **277**(1): 1-18.
- [22] Gomes P C, Fontes M P F, da Silva A G, *et al.* Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2001, **65**(4): 1115-1121.
- [23] Beesley L, Moreno-Jiménez E, Gomez-Eyles J L, *et al.* A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(12): 3269-3282.
- [24] Nawab J, Khan S, Aamir M, *et al.* Organic amendments impact the availability of heavy metal(loid)s in mine-impacted soil and their phytoremediation by *Penisetum americanum* and *Sorghum bicolor* [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(3): 2381-2390.
- [25] 梁媛, 王晓春, 曹心德. 基于磷酸盐、碳酸盐和硅酸盐材料化学钝化修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 环境化学, 2012, **31**(1): 16-25.
Liang Y, Wang X C, Cao X D. Immobilization of heavy metals in contaminated soils with phosphate-, carbonate-, and silicate-based amendments: a review [J]. Environmental Chemistry, 2012, **31**(1): 16-25.
- [26] 王秀丽, 梁成华, 马子惠, 等. 施用磷酸盐和沸石对土壤镉形态转化的影响[J]. 环境科学, 2015, **36**(4): 1437-1444.
Wang X L, Liang C H, Ma Z H, *et al.* Effects of phosphate and zeolite on the transformation of Cd speciation in soil [J]. Environmental Science, 2015, **36**(4): 1437-1444.
- [27] 方巧, 林建伟, 詹艳惠, 等. 羟基磷灰石-四氧化三铁-沸石复合材料制备及去除水中刚果红研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(8): 2992-3001.
Fang Q, Lin J W, Zhan Y H, *et al.* Synthesis of hydroxyapatite/magnetite/zeolite composite for Congo red removal from aqueous solution [J]. Environmental Science, 2014, **35**(8): 2992-3001.
- [28] 杨兰, 李冰, 王昌全, 等. 改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3562-3574.
Yang L, Li B, Wang C Q, *et al.* Effect of modified biochars on soil cadmium stabilization in paddy soil suffered from original or exogenous contamination[J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3562-3574.
- [29] 李大成. 国家饮用水标准与砷、镉去除技术[J]. 污染防治技术, 2009, **22**(2): 74-76.
Li D C. The technologies of removal of arsenic and cadmium, and national drinking water standard [J]. Pollution Control Technology, 2009, **22**(2): 74-76.
- [30] 王立群, 罗磊, 马义兵, 等. 不同钝化剂和培养时间对 Cd 污染土壤中可交换态 Cd 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2009, **28**(6): 1098-1105.
Wang L Q, Luo L, Ma Y B, *et al.* Effects of different amendments and incubation times on exchangeable cadmium in contaminated soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2009, **28**(6): 1098-1105.
- [31] 周航, 周歆, 曾敏, 等. 2 种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(2): 437-444.
Zhou H, Zhou X, Zeng M, *et al.* Effects of two combined amendments on heavy metal bioaccumulation in paddy soil [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(2): 437-444.
- [32] 钟倩云, 曾敏, 廖柏寒, 等. 2 种固化剂对重金属和砷复合污染底泥的稳定化处理效果[J]. 水土保持学报, 2012, **26**(6): 190-193.
Zhong Q Y, Zeng M, Liao B H, *et al.* Effect of two immobilization materials on stabilization treatment for heavy metal and arsenic compound polluted sediment [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2012, **26**(6): 190-193.
- [33] 黄益宗, 郝晓伟. 赤泥、骨炭和石灰对玉米吸收积累 As、Pb 和 Zn 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(3): 456-462.
Huang Y Z, Hao X W. Effect of red mud, bone char and lime on uptake and accumulation of As, Pb and Zn by maize (*Zea mays*) planted in contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, **32**(3): 456-462.
- [34] Boisson J, Ruttens A, Mench M, *et al.* Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation [J]. Environmental Pollution, 1999, **104**(2): 225-233.
- [35] 李季, 黄益宗, 保琼莉, 等. 几种改良剂对矿区土壤中 As 化学形态和生物可给性的影响[J]. 环境化学, 2015, **34**(12): 2198-2203.
Li J, Huang Y Z, Bao Q L, *et al.* Effect of several amendments on the speciation and bio-accessibility of arsenic polluted soils in adjacent areas of mine [J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(12): 2198-2203.
- [36] Uruguchi S, Mori S, Kuramata M, *et al.* Root-to-shoot Cd translocation via the xylem is the major process determining shoot and grain cadmium accumulation in rice [J]. Journal of Experimental Botany, 2009, **60**(9): 2677-2688.

CONTENTS

Air Pollutant Emission Inventory from Iron and Steel Industry in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and Its Impact on PM _{2.5}	DUAN Wen-jiao, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (1445)
Simulation of the Spatio-temporally Resolved PM _{2.5} Aerosol Mass Concentration over the Inland Plain of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	HAO Jing, SUN Cheng, GUO Xing-yu, <i>et al.</i> (1455)
Effect of Relative Humidity on Particulate Matter Concentration and Visibility During Winter in Chengdu	LIU Fan, TAN Qin-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1466)
Vertical Distributional Characteristics of Inorganic Ions of PM _{2.5} at Mt. Huashan, Inland China	CAO Cong, WANG Ge-hui, WU Can, <i>et al.</i> (1473)
Analysis of the Composition of Atmospheric Fine Particles (PM _{2.5}) Produced by Burning Fireworks	XIE Rui-jia, HOU Hong-xia, CHEN Yong-shan (1484)
Chemical Composition Characteristics of PM _{2.5} Emitted by Medium and Small Capacity Coal-fired Boilers in the Yangtze River Delta Region	XU Jian, HUANG Cheng, LI Li, <i>et al.</i> (1493)
Emission Factors of Heavy Metals in Size-resolved Particles Emitted from Residential Coal Combustion	YAN Qin, KONG Shao-fei, LIU Hai-biao, <i>et al.</i> (1502)
Distribution of Oxalate in Atmospheric Aerosols and the Related Influencing Factors in Qingdao, During Winter and Spring	ZHANG Shuai, SHI Jin-hui, YAO Xiao-hong, <i>et al.</i> (1512)
Concentrations and Solubility of Trace Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	LI Qian, SHI Jin-hui, LI Peng-zhi, <i>et al.</i> (1520)
Occurrence and Gas-particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air of Liaodong Bay	ZHANG Yu-feng, SONG Yong-gang, TIAN Jin, <i>et al.</i> (1527)
Analysis of Sources, Pollution Characteristics, and Human Exposure to Atmospheric New Halogenated Flame Retardants in Selected Areas	LI Qi-lu, YANG Kong, LI Jun, <i>et al.</i> (1537)
Contamination Characterization and Human Exposure Levels to Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor and Outdoor Air in Industrial Park of Suzhou City	WANG Jun-xia, GU Hai-dong, ZHANG Zhan-en, <i>et al.</i> (1544)
Effect of Air Pollution on the Cold Disease in Shanghai	YANG Si-xu, MA Yu-xia, ZHOU Jian-ding, <i>et al.</i> (1552)
Fluorescent Dissolved Organic Matter and Its Correlation with Water Quality in a Urban River: A Case Study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo	CAO Chang-li, LIANG Meng-qi, HE Gui-ying, <i>et al.</i> (1560)
Relationship Between Landscape Pattern and Water Quality in the Ebinur Lake Region	CAO Can, ZHANG Fei, Ayinigeer·Yalikun, <i>et al.</i> (1568)
CH ₄ Fluxes During the Algal Bloom in the Pengxi River	QIN Yu, ZHANG Yu-yang, LI Zhe, <i>et al.</i> (1578)
Dynamic Variations and Sources of Nitrate During Dry Season in the Lijiang River	MIAO Ying, ZHANG Cheng, XIAO Qiong, <i>et al.</i> (1589)
Heavy Metal Pollution of the Drinking Water Sources in the Lujiang River Basin, and Related Health Risk Assessments	ZHANG Qing-hua, WEI Yong-zhu, CAO Jian-hua, <i>et al.</i> (1598)
Characteristics of Phosphorus Fractions and Phosphate Diffusion Fluxes of Sediments in Cascade Reservoirs of the Huangbai River	LIU Jia, LEI Dan, LI Qiong, <i>et al.</i> (1608)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Baiyangdian Lake	GAO Qiu-sheng, JIAO Li-xin, YANG Liu, <i>et al.</i> (1616)
Simulating the Fate of Typical Organochlorine Pesticides in the Multimedia Environment of the Pearl River Delta	GAO Zi-wen, XU Yue, YI Ru-han (1628)
Mechanisms and Efficiencies of Removal of PPCPs by Pilot River Water Bypass Treatment Process	LI Li, ZHU Bing, BAI Yao, <i>et al.</i> (1637)
Chlorination of Naproxen: Removal, Transformation and Risk Assessment	FAN Xin-xin, DU Er-deng, LI Jia-qi, <i>et al.</i> (1645)
Removing Typical Odorants in Drinking Water by Vacuum Ultraviolet Combined with Chlorine	SUN Xin, ZHANG Yi, SHI Lu-xiao, <i>et al.</i> (1654)
Degradation of Triclosan by Heat Activated Persulfate Oxidation	JIANG Meng-di, ZHANG Qing-yue, JI Yue-fei, <i>et al.</i> (1661)
Adsorption of Tetracycline on Simulated Suspended Particles in Water	XU Long-feng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i> (1668)
Characteristics and Performance of Embedded ANAMMOX Bacteria in Treating Saline Wastewater	SHAN Xiao-jing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1677)
Enhanced Nitrogen Removal of ANAMMOX Treating Saline Wastewater With Betaine Addition	YU De-shuang, WU Guo-dong, LI Jin, <i>et al.</i> (1688)
Pilot-scale Experiment on Enrichment of Nitrifying Activated Sludge and Its Application in Enhancing a Wastewater Biological Treatment System Against Ammonia Shocking Loads	SHENG Xiao-lin, CUI Can-can, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (1697)
Effect of Step Feed on Denitrifying Phosphorus and Nitrate Removal in a Modification of the Two Sludge A ² /O-BAF System	NAN Yan-bin, PENG Yong-zhen, ZENG Li-yun, <i>et al.</i> (1704)
Achieving Partial Nitrification in a Continuous-flow Aerobic Granular Sludge Reactor at Different Temperatures Through Ratio Control	LIANG Dong-bo, BIAN Wei, KAN Rui-zhe, <i>et al.</i> (1713)
Mechanism of Action of Activated Sludge Properties in Nitrogen Removal by Endogenous Denitrification Through an Intelligent Aeration-controlled A/O Process	XU Min-yang, HU Zhan-bo, ZHANG Sui-sheng, <i>et al.</i> (1720)
Effect of Temperature on the Performance and Microbial Community Structure in an Integrated Anaerobic Fluidized-bed Membrane Bioreactor Treating Benzothiazole Wastewater	LI Yue, HU Qi, GAO Da-wen (1731)
Removal of Antibiotics During In-situ Sludge Ozone-reduction Process	WANG Lu, BEN Wei-wei, LI Yan-gang, <i>et al.</i> (1739)
Effect of Zero Valent Iron on the Horizontal Gene Transfer of Tetracycline Resistance Genes During Anaerobic Sludge Digestion Process	YANG Fan, XU Wen-li, QIAN Ya-jie, <i>et al.</i> (1748)
Effects of Environmental Factors on the Synergy of Functional Bacteria in Completely Autotrophic Granular Sludge	CHEN Xi, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (1756)
Microbiological Characteristics of a Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, XU Xuan (1763)
Aerobic Denitrification and Microbial Community Shift in SBR Bioaugmented with Strains YH01 and YH02	CHEN Hai-sheng, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (1773)
Performance, Sludge Characteristics, and the Microbial Community Dynamics of Bulking Sludge Under Different Nitrogen and Phosphorus Imbalances	HE Xue-meng, DING Li-li, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (1782)
Degradation Characteristics and Metabolic Pathway of a Pyrene-Degrading <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain	LI Xiang, ZHANG Xue-ying, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (1794)
Driving Factors of the Dynamics of Microbial Community in a Dam of Copper Mine Tailings	LI Cui, JING Ju-hui, LIU Jin-xian, <i>et al.</i> (1804)
Effects of Reclamation on Soil Nutrients and Microbial Activities in the Huixian Karst Wetland in Guilin	HUANG Ke-chao, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, <i>et al.</i> (1813)
Effects of the Farmland-to-Forest/Grassland Conversion Program on the Soil Bacterial Community in the Loess Hilly Region	CHEN Meng-li, ZENG Quan-chao, HUANG Yi-mei, <i>et al.</i> (1824)
Insight into the Mechanism of Feammox in the Surface Soils of a Riparian Zone	DING Bang-jing, LI Zheng-kui, ZHU Hong-jie, <i>et al.</i> (1833)
Soil Degradation-Associated Microbial Community Structure Changes in an Alpine Meadow Under Tibetan Pig Herding	ZHAN Peng-fei, XIAO De-rong, YAN Peng-fei, <i>et al.</i> (1840)
Characteristics of Iron Plaque and Its Heavy Metal Enrichment in Typical Mangrove Plants in Shenzhen Bay, China	SHEN Xiao-xue, LI Rui-li, CHAI Min-wei, <i>et al.</i> (1851)
Spatial Distribution of DDTs and PCBs in Wild Fish from Hong Kong Coastal Areas and Potential Human Health Risk Assessment	SU Yang, BAO Lian-jun, ZENG Eddy Y (1861)
Pollution Characteristics of PAHs in Soil from a Remote Mountain Wetland-Dajiu Lake, Shengnongjia	HU Tian-peng, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1872)
Migration and Transformation of Mercury in Unsubmerged Soil and Sediment at One Typical Forest Reservoir in Southwest China	SUN Tao, MA Ming, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (1880)
Accumulation of Cd and Its Risks in the Soils of the Xijiang River Drainage Basin in Guangxi	SONG Bo, YANG Zi-jie, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (1888)
Effects of Long-term Fertilization Regimes on As Accumulation in Upland Red Earth and the Crops Growing on It	ZHANG Rong, YU Guang-hui, LI Ya-qing (1901)
Effects of a Tribasic Amendment on Cadmium and Arsenic Accumulation and Translocation in Rice in a Field Experiment	GU Jiao-feng, ZHOU Hang, JIA Run-yu, <i>et al.</i> (1910)
Quantitative Relationship Between Paddy Soil Properties and Cadmium Content in Rice Grains	WANG Meng-meng, HE Meng-yuan, SU De-chun (1918)
Effect of Ca-bentonite on Cu and Zn Forms in Compost and Soil, and Their Absorption by Chinese Cabbage	ZHAO Jun-chao, WANG Quan, REN Xiu-na, <i>et al.</i> (1926)
Effects of Short-term Exogenous Nitrogen and Carbon Input on Soil Respiration Under Changing Precipitation Pattern	HE Yun-long, QI Yu-chun, PENG Qin, <i>et al.</i> (1934)
Effects of Simulated Precipitation Reduction on Soil Respiration in a Soybean-Winter Wheat Rotation Cropland	WANG Zhao-hui, CHEN Shu-tao, SUN Lu, <i>et al.</i> (1943)
Seasonal Variation in Nitric Oxide Emission from an Agricultural Headwater Ditch in the Hilly Purple Soil Area and the Factors Influencing Emission	TIAN Lin-lin, REN Guang-qian, ZHU Bo (1952)
Effects of Seasonal Asymmetric Warming on Soil CO ₂ Release in Karst Region	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (1962)