

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第9期

Vol.35 No.9

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长江三角洲地区霾判别方法的对比分析	刘晓慧,朱彬,高晋徽,张恩红,王红磊,陈焯鑫,王姝(3239)
1980~2012年江苏省城市霾日的时空分布及成因分析	刘端阳,魏建苏,严文莲,吕军,孙燕(3247)
瓦里关大气二氧化碳和甲烷时间变化特征	刘鹏,张国庆,王剑琼,吴昊,李宝鑫,王宁章(3256)
上海城区PM _{2.5} 中有机碳和元素碳变化特征及来源分析	张懿华,王东方,赵倩彪,崔虎雄,李娟,段玉森,伏晴艳(3263)
亚青会期间南京市气溶胶中OC和EC的粒径分布	王红磊,朱彬,安俊琳,段卿,邹嘉南,沈利娟(3271)
无锡市冬季典型天气PM _{2.5} 中碳组分的污染特征	云龙龙,陆钊,张天舒,伍德侠,盛世杰,陆亦怀,刘建国(3280)
高炉炼铁工艺细颗粒物PM _{2.5} 排放特性分析	范真真,赵亚丽,赵浩宁,梁兴印,孙静雯,王保贵,王亚军(3287)
重庆市北碚城区大气中VOCs组成特征研究	祁心,郝庆菊,吉东生,张军科,刘子锐,胡波,王跃思,江长胜(3293)
双组分VOCs的催化氧化及动力学分析	卜龙利,杨力,孙剑宇,梁欣欣,虎雪姣,孟海龙(3302)
汽车排放超细微粒数浓度及粒径谱特征的研究	陆叶强,陈秋方,孙在,蔡志良,杨文俊(3309)
疏勒河上游地表水化学离子特征及其控制因素	周嘉欣,丁永建,曾国雄,吴锦奎,秦甲(3315)
河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量	陈朱虹,陈能汪,吴殷琪,莫琼利,周兴鹏,鲁婷,田蕴(3325)
大辽河感潮段及其近海河口重金属空间分布及污染评价	张雷,秦延文,马迎群,赵艳民,时瑶(3336)
雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价	柏建坤,李潮流,康世昌,陈鹏飞,王建力(3346)
北京奥林匹克公园地表颗粒物粒度特征分析	李海燕,石安邦,瞿杨晨,岳靖冰(3352)
黄河表层沉积物中类二噁英多氯联苯水平分布	李光耀,金军,何畅,王英,马召辉,李明园(3358)
合肥城郊典型源头溪流不同渠道形态的氮磷滞留特征	李如忠,杨继伟,钱靖,董玉红,唐文坤(3365)
基于水资源调度的平原河网区城市河道氮迁移转化研究	刘波,盛明,朱强,杨霜,檀炳超,范冉,南旭军,何茂阳,王国祥(3373)
杭州湾潮滩湿地植物不同分解过程及其磷素动态	邵学新,梁新强,吴明,叶小齐,蒋科毅(3381)
基于数据同化的太湖叶绿素多模型协同反演	李渊,李云梅,吕恒,朱利,吴传庆,杜成功,王帅(3389)
天然日光辐照下两江交汇处溶解性有机质(DOM)光漂白过程:以涪江-嘉陵江为例	高洁,江韬,闫金龙,魏世强,王定勇,卢松,李璐璐(3397)
利用紫外-可见吸收光谱估算三峡库区消落带水体、土壤和沉积物溶解性有机质(DOM)浓度	李璐璐,江韬,卢松,闫金龙,高洁,魏世强,王定勇,郭念,赵铮(3408)
Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA可见光催化剂的制备及其降解2-氯苯酚的研究	王冉,周雪峰,胡学香,胡春(3417)
不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙7的影响及动力学研究	李欢旋,王金泉,马邕文,黄明智,王艳,陈杨梅(3422)
还原脱氯-生物联合降解2,4-二氯苯氧乙酸	周红艺,曾思思,梁思,韩鉴(3430)
多介质土壤滤层系统(MSL)与潜流式人工湿地技术处理海水养殖废水的效能比较	宋颖,黄玉婷,葛川,张浩,陈昕,张志剑,罗安程(3436)
不同碳源在污水处理过程中的变化规律研究	金鹏康,常晋,王先宝,刘柯君,王晓昌(3443)
气升装置对厌氧氨氧化反应器脱氮效能的影响	李祥,张大林,黄勇,陈宗炬,袁怡(3449)
微波及其组合工艺强化污泥厌氧消化研究	刘吉宝,倪晓棠,魏源送,佟娟,王亚伟(3455)
“热水解-高温厌氧消化”工艺处理高含固率剩余污泥的中试研究	吴静,王广启,曹知平,李中华,胡玉瑛,王凯军,左剑恶(3461)
温度对ABR-MBR复合工艺处理生活污水的影响及其微生物群落分析	吴鹏,陆爽君,徐乐中,刘捷,沈耀良(3466)
污水处理厂尾水细菌群落结构分析	徐爱玲,任杰,宋志文,吴等等,夏岩(3473)
沼液养殖钝顶螺旋藻的中试研究	国青青,刘锐,罗金飞,王根荣,陈吕军,刘笑(3480)
内源呼吸过程溶解性代谢产物的光谱特性分析	李志华,张芹,白旭丽,刘毅(3487)
基于呼吸图谱的自养菌与异养菌内源呼吸过程分析	李志华,白旭丽,张芹,刘毅,贺春博(3492)
S-异丙甲草胺与镉对斜生栅藻光合作用的影响	陈彩东,胡晓娜,章小强,刘惠君(3498)
影响浑太河流域鱼类群落结构的不同尺度环境因子分析	李艳利,李艳粉,徐宗学(3504)
河口区新建河道轮虫群落演替及与水环境的关系	马文华,张玮,顾琬雯,张瑞雷,王丽卿(3513)
Fontibacter sp. SgZ-2厌氧腐殖质/Fe(III)还原特性及电子传递机制研究	马晨,杨贵芹,陆琴,周顺桂(3522)
基于UNMIX模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析	艾建超,王宁,杨净(3530)
石河子市土壤环境磁学特征及空间分布研究	杨涵,熊黑钢,陈学刚(3537)
不同施磷量(KH ₂ PO ₄)作用对Cu、Zn在红壤中的迁移转化	郭亮,李忠武,黄斌,王艳,张艳(3546)
硫素对水稻吸收砷的生物有效性及其在土壤中形态影响	杨世杰,唐冰培,王代长,饶伟,张亚楠,王丹,朱云集(3553)
硫对土壤中硒形态变化及油菜硒吸收的影响	刘新伟,段碧辉,夏全杰,矫威,郭再华,胡承孝,赵竹青(3564)
再生水灌溉对土壤化学性质及可培养微生物的影响	龚雪,王继华,关键飞,杨雪辰,陈黛慈(3572)
西南喀斯特山区寿竹林地土壤微生物量与酶活性在不同坡位和剖面层次的分布特征	秦华军,何丙辉,赵旋池,李源,毛文韬,曾清平(3580)
黔中喀斯特石漠化区不同土壤类型对常见植物叶片δ ¹³ C值的影响	杜雪莲,王世杰,罗绪强(3587)
碳底物含量对厌氧条件下水稻土N ₂ 、N ₂ O、NO、CO ₂ 和CH ₄ 排放的影响	陈诺,廖婷婷,王睿,郑循华,胡荣桂,Klaus Butterbach-Bahl(3595)
北京市典型绿化灌木阻滞吸附PM _{2.5} 能力研究	梁丹,王彬,王云琦,张会兰,杨松楠,李昂(3605)
污泥焚烧过程中氯化物对Cd迁移行为的影响	刘敬勇,卓钟旭,孙水裕,罗光前,李晓明,谢武明,王玉洁,杨佐毅,赵素莹(3612)
京津冀区域生产和消费CO ₂ 排放的时空特点分析	汪浩,陈操操,潘涛,刘春兰,陈龙,孙莉(3619)
水泥工业大气污染物排放控制水平确立研究	任春,江梅,邹兰,李晓倩,魏玉霞,赵国华,张国宁(3632)
《环境科学》征稿简则(3279) 《环境科学》征订启事(3545) 信息(3364,3486,3552,3563)	

硫素对水稻吸收砷的生物有效性及其在土壤中形态影响

杨世杰,唐冰培,王代长*,饶伟,张亚楠,王丹,朱云集

(河南农业大学资源与环境学院,郑州 450002)

摘要: 采用外源砷污染水稻土进行水稻盆栽实验,研究不同形态硫肥(单质硫和石膏)对水稻吸收砷的有效性及其在土壤中赋存形态的影响. 结果表明,在水稻不同生育期内,土壤溶液 pH 平均值范围为 7.38~7.45,且 AsS_0 和 AsS_1 处理的高于 AsS_2 处理;土壤溶液氧化还原电位 Eh 值变化在 200 mV 左右,且 AsS_0 处理高于 AsS_1 和 AsS_2 处理;从不同生育期水稻根系、地上部茎叶及籽粒干物重来看,施用 S 肥(单质硫及石膏)能提高水稻的干物质质量,单质硫和石膏处理的差异不显著;水稻根表胶膜以 Fe 膜为主,含量达到 10~30 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,Mn 膜相对较少,含量仅为 0.1~1.3 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,根系吸附的铁锰胶膜含量的差异主要表现在分蘖期,单质硫处理能比石膏硫处理的能促进水稻根系表面铁锰胶膜的形成;水稻根表胶膜吸附 As 量分蘖期为 583~719 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,孕穗期为 466~621 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,扬花期和成熟期为 310~384 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,这与铁锰胶膜形成厚度一致;施用 S 肥能明显降低水稻根系、地上部茎叶以及籽粒中 As 的含量,且施用石膏硫效果更好,这可能与孕穗期铁锰胶膜吸附 As 有关. 根据土壤砷的赋存形态,非专性吸附态和专性吸附态 As 是最有活性的,在分蘖期 AsS_1 处理它们之和显著低于 AsS_2 处理的 As 含量 2.85 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而在扬花期 AsS_1 处理 $\text{As}_{\text{nea}} + \text{As}_{\text{ea}}$ 之和高于 AsS_2 处理的 As 含量 0.77 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,或许有更多的 As 溶解于土壤溶液中,造成处理 AsS_1 的生物有效性高于处理 AsS_2 .

关键词: 硫肥;水稻;砷形态;铁锰氧化物胶膜;生物有效性

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)09-3553-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.09.043

Influence of Sulfur on the Bioavailability of Arsenic Uptake by Rice (*Oryza sativa* L.) and Its Speciation in Soil

YANG Shi-jie, TANG Bing-pei, WANG Dai-chang, RAO Wei, ZHANG Ya-nan, WANG Dan, ZHU Yun-ji

(College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Pot experiments using exogenous arsenic-polluted paddy soils were carried out to investigate the influence of different forms of sulfur fertilizers (sulfur and gypsum) on As uptake by rice and its chemical speciation. Soil solution pH value ranged 7.38-7.45 in different growth period of rice, and the pH value of AsS_0 and AsS_1 treatments was higher than that of AsS_2 treatment. Variation of Eh value in soil solution was about 200 mV and the Eh of AsS_0 was higher than those of AsS_1 and AsS_2 treatments. From dry matter weight of root and stem and grain of rice, S-fertilizer applied by sulfur and gypsum could improve the amounts of dry matter in rice, while the effects of sulfur treatments and gypsum treatments were not significant. Concentrations of Fe and Mn in iron-manganese plaque on rice roots were 10-30 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and 0.1-1.3 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, respectively. Contents of Fe-Mn plaque were mainly different in the tiller stage. Elemental S treatment could more greatly promote the formation of Fe-Mn plaque of rice root than gypsum treatment. Concentrations of As adsorbed by rice roots surface plaque were 583-719 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in tiller stage, 466-621 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in boot stage, and 310-384 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in flower and matur stage. And it was consistent with the thickness of Fe-Mn plaque on rice root surface. Concentrations of As uptake in roots and stem and leaf and grain were significantly reduced by the application of S fertilizer, and it may be related to the amount of As adsorbed by Fe-Mn plaque at boot stage. According to chemical speciation of soil arsenic, As of non-specific and specific adsorption was most active, and their amounts of As adsorbed in AsS_1 treatment were significantly lower by 2.85 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ than that in AsS_2 treatment in tiller stage, and was 0.77 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ higher than that in AsS_2 treatment in the flower stage. Perhaps soil arsenic was easily dissolved in the soil solution and the bioavailability of AsS_1 treatment was better than that of AsS_2 treatment.

Key words: sulfur fertilizer; rice (*Oryza sativa* L.); arsenic speciation; Fe/Mn oxide plaque; bioavailability

砷在环境中是一种普遍存在的潜在有毒元素^[1],其来源主要包括自然源和人为源. 砷存在的形态分为有机态和无机态,有机态砷主要包括甲基砷酸盐和二甲基砷酸盐,无机态砷则主要是As(III)和As(V). 环境中砷的形态不同,其毒性和生物可利用性也不同^[2]. 近些年来,由于砷污染而引起的危害粮食生产及通过食物链影响人类健康等问题在全球范围内时有发生^[3~5].

水稻土中含有大量含铁锰矿物^[6,7],在稻田中经过连续氧化还原交替作用后,会在水稻根系表面及根质外体形成一层明显可见的红色铁锰胶膜^[8]. 该层不规则多孔性氧化物胶膜具有特殊的电化性

收稿日期: 2014-01-28; 修订日期: 2014-03-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271471)

作者简介: 杨世杰(1987~),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤化学研究,E-mail: yangsj0371@126.com

* 通讯联系人,E-mail: dzwang@henanau.edu.cn

质,有潜在净化重金属污染的功能^[9~13].

硫是水稻生长发育必需的营养元素之一,参与植株体内多种酶类的合成^[14],被认为是继氮、磷、钾之后第四大植物营养元素. 近几十年来,土壤缺硫现象在全球日益扩展. 由于单质硫中含 S 量高,肥效时间长,而石膏分布广泛,成本低廉等优势,人们越来越多的将它们作为重要的硫肥.

土壤中砷的存在状态受土壤酸碱度、氧化还原电位和铁锰氧化物等条件显著影响,而单质硫、石膏的施用必定会引起土壤 pH、Eh 等的改变,进而改变砷的氧化-还原、吸附-解吸、沉淀-溶解、甲基化-脱甲基以及生物富集等进程,同时影响铁锰胶膜含量,由此影响砷的活性及生物可利用性^[15~17].

目前关于施用不同形态硫素对水稻生长发育的影响已有大量研究;也有不少关于施用硫素对砷污染下土壤-水稻中砷的吸收、积累与分布影响的研究;但在探索不同形态硫素施用对土壤-水稻体系中砷分布与转移的影响方面还没有较为明确的结果. 本研究拟施用不同形态的硫素,模拟水稻砷污染盆栽实验,探索其对整个生育期内水稻对砷吸收、分布及土壤中砷的形态变化,保证水稻主产区安全生产具有重要指导意义.

1 材料与方法

1.1 材料

供试耕层水稻土为河南省信阳市新县无污染水稻土,土样采回后室内风干,混匀,碾碎过筛,备用,其基本理化性质分别为 pH 6.65,有机质 20.29 g·kg⁻¹,全 N 0.78 g·kg⁻¹,全 S 364.7 mg·kg⁻¹,速效 P 25.67 mg·kg⁻¹,速效 K 125.07 mg·kg⁻¹.

利用上述无污染水稻土开展盆栽实验,选用规格为 Φ 29 cm × H 22 cm 塑料盆,每盆均装水稻土 7.5 kg. 基础肥料为尿素,底肥 50%,分蘖肥 30%,穗肥 20%;磷酸二氢钙和氯化钾底肥 70%,穗肥

30%;施肥折纯 N 0.4 g·kg⁻¹,纯 P 0.2 g·kg⁻¹,纯 K 0.16 g·kg⁻¹ 土. 所有处理土壤均添加外源 As (Na₂HAsO₄·12H₂O),施入 As 浓度为 60 mg·kg⁻¹. 设置不施硫处理,记 AsS₀;施单质态硫,记 AsS₁,施入量折纯 S 含量 0.3 g·kg⁻¹;施石膏 (CaSO₄·2H₂O),记 AsS₂,施入量折纯 S 含量 0.3 g·kg⁻¹. 混匀后在塑料盆中淹水,保持水层 3 cm,平衡 20 d. 实验设计共 3 个处理,每个处理各 6 个重复,随机排列. 水稻品种为丰两优 1 号,水稻栽培播种期 2013 年 5 月 5 日,移栽期 6 月 17 日,全生育期为 144 d. 按照大田生长状况,移栽返青后开始监测根系 0~5 cm 范围内土壤溶液 pH 和氧化还原电位 Eh 等水质参数,并分别于分蘖期 (2013-07-20)、孕穗期 (2013-08-14)、扬花期 (2013-08-29)、成熟期 (2013-09-27) 采集植株样品和土壤样品,进行相关化学分析.

1.2 分析方法

1.2.1 土壤基本理化性质

分析方法参照文献^[18],通过 DZS-707 型多参数水质分析仪 (上海) 测定每日 pH 和氧化还原电位 (Eh) 等水质数据;水稻根系表面铁锰胶膜用抗坏血酸 + 柠檬酸钠 + 乙酸钠方法 (ACA, 浸提剂包括 0.3 mol·L⁻¹ 柠檬酸钠、10% 乙酸钠和抗坏血酸) 浸提^[19],原子吸收分光光度计 (ZEE nit-700) 进行测定 Fe 和 Mn 的含量,同时测定水稻根表胶膜吸附砷含量,根表铁锰胶膜厚度以每千克干根重所含铁锰毫克数计算的方法参照文献^[20],植株中 As 采用湿灰化法消煮,原子荧光分光光度计 (AFS 2202E) 测定上述溶液 As 的浓度.

1.2.2 土壤砷赋存形态采用连续分级提取方法

准确称取土壤 1.000 g, As 连续分级提取步骤如下 (表 1). 每一步提取后提取液均在 4 000 r·min⁻¹ 下离心 20 min, 0.45 μm 滤膜过滤后,待测液 As 用原子荧光分光光度计 (AFS 2202E) 进行测定.

表 1 As 的连续分级提取¹⁾

Table 1 Sequential extraction procedure for As

As 赋存形态	提取试剂	提取条件	洗涤步骤
非专性吸附态 (As _{nea})	10 mL (NH ₄) ₂ SO ₄ (0.05 mol·L ⁻¹)	20℃, 振荡 4 h	
专性吸附态 (As _{ea})	10 mL NH ₄ H ₂ PO ₄ (0.05 mol·L ⁻¹)	20℃, 振荡 16 h	
无定形铁锰氧化物结合态 (As _{am})	10 mL 草酸铵 (0.2 mol·L ⁻¹): pH 3.25 缓冲液	20℃, 避光振荡 4 h	5 mL 草酸铵 (0.2 mol·L ⁻¹): pH 3.25 缓冲液, 20℃, 避光振荡 10 min
结晶铁锰氧化物结合态 (As _{cr})	10 mL 草酸铵 (0.2 mol·L ⁻¹) + 抗坏血酸 (0.1 mol·L ⁻¹) 缓冲液; pH 3.25	96℃ ± 3℃, 30 min	5 mL 草酸铵 (0.2 mol·L ⁻¹): pH 3.25 缓冲液, 20℃, 避光振荡 10 min
残渣态 (As _{rl})	4 mL 王水 HCl + HNO ₃ (3:1)	70℃, 1 h	

1) 由文献^[21]修改而来

1.3 数据统计分析

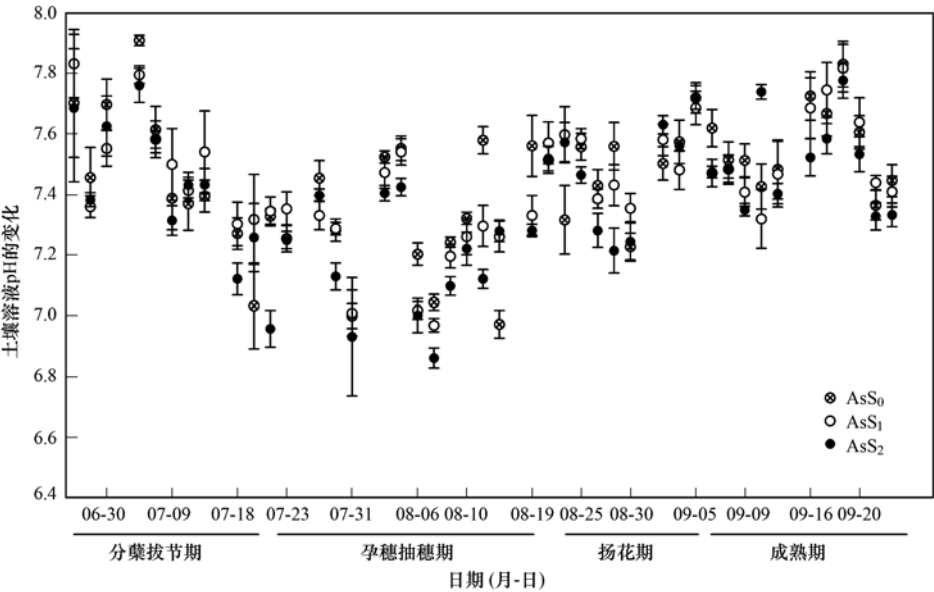
采用 Microsoft Excel 2003、GraphPad Prism 5.0 和 SPSS 19.0 对所得数据进行处理与分析,方差分析采用新复极差法.

2 结果与分析

2.1 水稻生育期内土壤溶液 pH 的变化趋势

水稻生育期间在根表 0~5 cm 范围内土壤溶液 pH 的变化如图 1. 从 2013 年 6 月 27 日~8 月 8 日,土壤溶液 pH 值从 7.8 开始下降到 7.0 左右,8 月 8 日后溶液 pH 又开始上升至 7.5 左右,pH 平均值范围为 7.38~7.45.

根据水稻生长的不同生育期 pH 的变化(表 2),分蘖期土壤溶液 pH 的变化为单质硫>不施硫>石膏硫,但三者均值在 7.5 左右,相互间差异不显著. 在孕穗期溶液 pH 值较分蘖期的有所下降,施用石膏硫处理降幅最大,平均降低 0.29,施用单质硫处理平均降低 0.26,不施硫处理 pH 降低幅度最小,平均降低 0.17. 在扬花期不同处理的溶液 pH 均较孕穗期有所上升,施用石膏硫的上升幅度最大,平均升高 0.30,施用单质硫的平均升高 0.26,不施硫处理上升幅度最小,平均升高 0.18; 在成熟期,各个处理 pH 值均略有升高.



日期为 2013-06-27~2013-09-22, 下同

图 1 根系 0~5 cm 深度土壤溶液 pH 变化

Fig. 1 Changes in pH of soil solution at 0-5 cm depth of root surface

表 2 根表 0~5 cm 深度土壤溶液 pH 变化频数分布

Table 2 Frequency distribution of soil solution pH change at 0-5 cm depth of root surface

水稻生育期(月-日)	处理	观测数	最小值	25% 百分位数	中值	75% 百分位数	最大值	平均值	标准差
分蘖拔节期 06-27~07-20	AsS ₀	10	7.03	7.35	7.43	7.70	7.91	7.48	0.25
	AsS ₁	10	7.30	7.35	7.52	7.64	7.83	7.52	0.18
	AsS ₂	10	7.12	7.30	7.43	7.64	7.76	7.46	0.20
抽穗孕穗期 07-22~08-19	AsS ₀	14	6.97	7.16	7.30	7.53	7.58	7.31	0.21
	AsS ₁	14	6.97	7.15	7.29	7.35	7.54	7.26	0.17
	AsS ₂	14	6.86	6.99	7.18	7.31	7.43	7.17	0.18
扬花期 08-22~09-05	AsS ₀	9	7.23	7.37	7.52	7.57	7.72	7.49	0.15
	AsS ₁	9	7.36	7.41	7.57	7.59	7.69	7.52	0.11
	AsS ₂	9	7.22	7.26	7.52	7.60	7.72	7.47	0.18
灌浆成熟期 09-6~09-22	AsS ₀	11	7.37	7.45	7.52	7.67	7.83	7.56	0.14
	AsS ₁	11	7.32	7.41	7.47	7.69	7.82	7.54	0.16
	AsS ₂	11	7.33	7.35	7.48	7.59	7.78	7.50	0.15

2.2 水稻生育期内土壤溶液氧化还原电位 Eh 值变化趋势

水稻生育期间根部 0~5 cm 范围内土壤溶液 Eh 的变化如图 2。从 3013 年 6 月 29 日~7 月 23

日土壤溶液 Eh 值开始下降,7 月 25 日后溶液 Eh 值又开始上升,8 月 8~23 日逐渐下降,8 月 24 日后维持在 200 mV 左右,Eh 值大多出现在 100~300 mV。

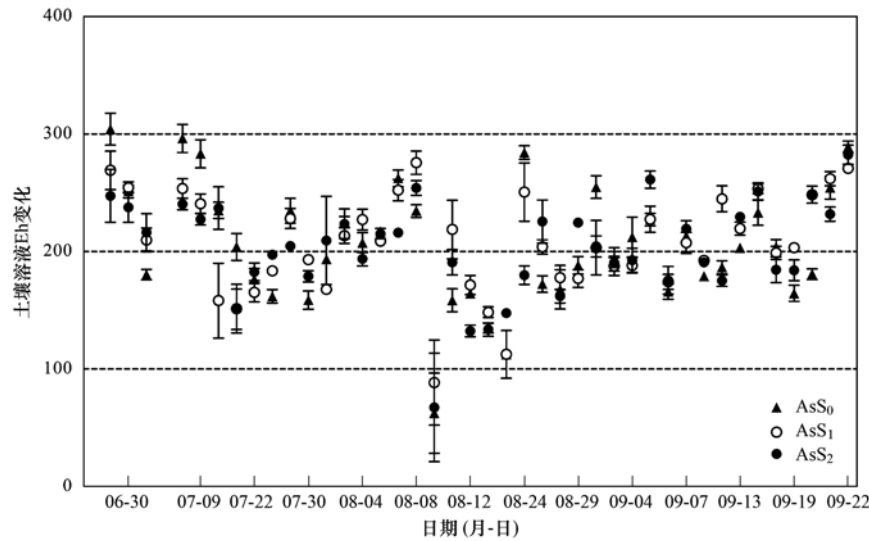


图 2 根系 0~5 cm 深度土壤溶液 Eh 变化
Fig. 2 Changes in Eh of soil solution at 0-5 cm depth of root surface

根据水稻生长的不同生育期 Eh 的变化(表 3),在拔节期与分蘖期保持浅水发棵,促进稻苗生长,无论是中值还是平均数来看,不施硫肥处理的溶液 Eh 值最大,其次是施用石膏处理和施用单质硫处理的,两者差异不明显;在抽穗孕穗期由于深水(7~10 cm)护苗,Eh 比分蘖期的降低明显,不施硫的降低幅度最大,平均降低 65 mV,施用石膏的平均降低

37 mV,施用单质硫的 Eh 降低幅度最小,平均降低 24 mV。在开花期保持浅水层(4~6 cm),不施硫和施用石膏的处理 Eh 有不同程度的上升,但施用单质硫的处理平均 Eh 继续降低;在成熟期水分管理是后水不见前水,Eh 平均值继续上升,施用单质硫的上升幅度最大,平均上升 33 mV,其次施用石膏的平均上升 17 mV,不施硫的平均上升 5 mV。

表 3 根系 0~5 cm 深度土壤溶液 Eh 变化频数分布

Table 3 Frequency distribution of soil solution Eh change at 0-5 cm depth of root surface									
水稻生育期(月-日)	处理	观测数	最小值	25% 百分位数	中值	75% 百分位数	最大值	平均值	标准差
分蘖拔节期 06-27~07-20	AsS ₀	7	180.3	203.8	251.2	296.2	304	250.5	47.18
	AsS ₁	7	151.3	158.2	240.7	254.3	269	219.6	47.93
	AsS ₂	7	150.8	216.3	236.8	240.3	247.3	222.4	33.08
抽穗孕穗期 07-22~08-19	AsS ₀	14	62.5	158.6	184.9	227.4	262.3	185.1	51.18
	AsS ₁	14	88.5	167.2	200.9	227.4	275.5	195.8	47.06
	AsS ₂	14	67.33	167.5	195.5	215.4	254	185.7	46.94
扬花期 08-22~09-05	AsS ₀	9	112.3	170.1	193.3	241	284.2	201.4	50.79
	AsS ₁	9	112.5	177.4	188.2	215.6	250.5	192	38.27
	AsS ₂	9	147.7	170.9	192.5	225	261.2	198.7	34.88
灌浆成熟期 09-6~09-22	AsS ₀	11	164.3	179	203	233.2	289	206.6	38.85
	AsS ₁	11	174.2	198.8	219.5	253.3	270.7	224.9	32.15
	AsS ₂	11	175.2	184	219.2	247.5	282.3	215.6	36.09

2.3 水稻不同生育期根系及地上部的干物重变化

不同处理下各个生育期水稻根系、地上部茎叶及籽粒干物重见图 3。水稻根系、地上部及成熟期的总生物量,施硫处理与不施硫处理间有差异性显

著($P<0.05$),其中单质硫处理效果最好,其次为施石膏处理,不施硫处理效果最差。整个生育期内水稻生物量,无论是根系,还是地上部及籽粒,施硫处理(AsS₁、AsS₂)均较对照(AsS₀)处理有一定的提

高,与对照处理相,AsS₁ 处理与 AsS₂ 处理水稻根生物量分别提高了 14% ~ 26% 和 24% ~ 42%; 地上部茎叶生物量分别提高了 48% ~ 66% 和 32% ~ 42%; 成熟期籽粒干物重分别提高了 308% 和 252%; 总生物量提高了 37% ~ 49% 和 37% ~

41%。从整体来看,AsS₁ 处理与 AsS₂ 处理下水稻各部位生物量差异并不显著,基本没有差异。

2.4 水稻不同生育期根系表面铁锰胶膜厚度变化

水稻根系表面形成的铁锰氧化物胶膜(图 4),以铁氧化物胶膜为主[图 4(a)],含量达到 10 ~ 30 g·kg⁻¹; 锰氧化物胶膜相对较少,含量仅为 0.1 ~ 1.3 g·kg⁻¹。在分蘖期时,水稻根系表面铁胶膜厚度达到最大值 29.5 ~ 35.4 g·kg⁻¹,随后孕穗期骤减至 20 g·kg⁻¹ 左右,在扬花期降到最小 8.2 ~ 10.2 g·kg⁻¹,随后有所回升,在成熟期升至 16.1 ~ 18.4 g·kg⁻¹。水稻根系表面锰胶膜厚度变化趋势与铁胶膜一致[图 4(b)],在分蘖期时最大至 1.1 ~ 1.3 g·kg⁻¹,在扬花期降到最低至 0.07 ~ 0.14 g·kg⁻¹,在成熟期升高至 0.32 ~ 0.37 g·kg⁻¹。

不同处理间铁胶膜厚度大小,在分蘖期为 AsS₁ 处理 > AsS₀ 处理 > AsS₂ 处理,其中 AsS₁ 处理与 AsS₂ 处理间差异达到 5% 显著水平; 在孕穗期,AsS₁ 处理最高,而 AsS₀ 处理最低,两者差异达到 5% 显著水平,AsS₂ 与 AsS₁、AsS₀ 处理之间差异不显著。在扬花期和成熟期,AsS₂ 处理胶膜厚度略高于其余两个处理,但差异不显著。在分蘖期锰胶膜厚度 AsS₀ 处理 > AsS₁ 处理 > AsS₂ 处理,在其他时期表现为 AsS₂ 处理 > AsS₀ 处理、AsS₁ 处理,但各处理之间差异并不显著。

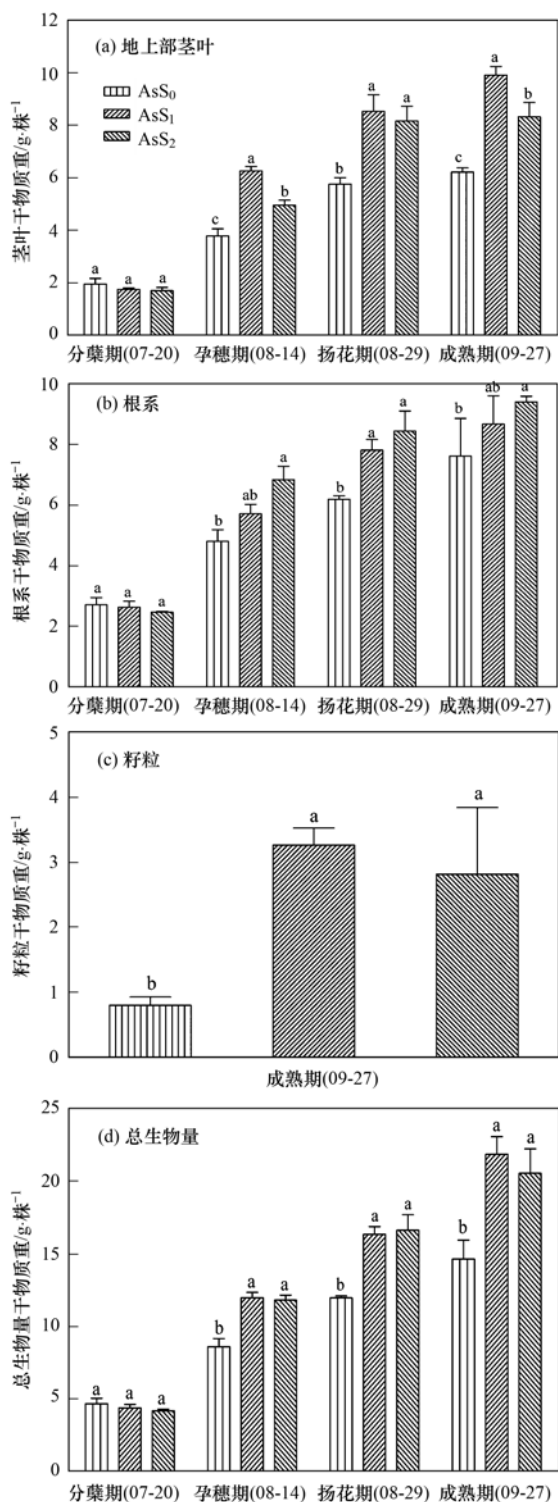


图 3 水稻生育期内不同部位干物重

Fig. 3 Dry matter weight of different parts in rice growth stage

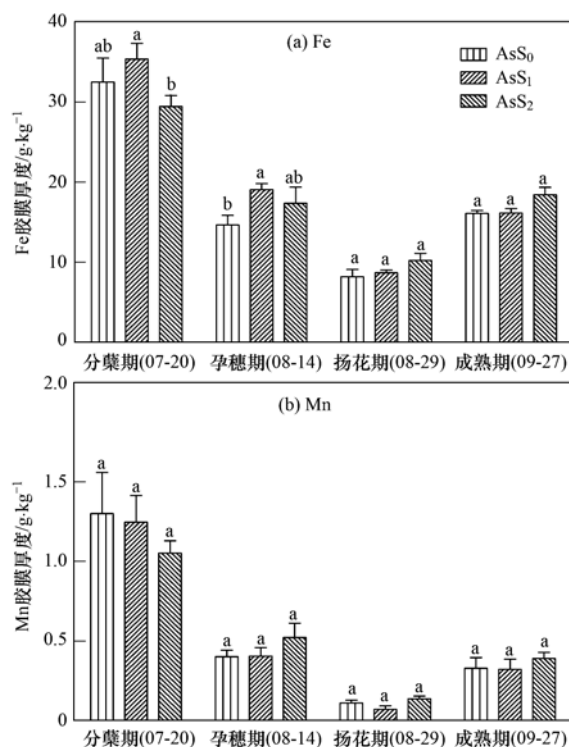


图 4 不同生育期水稻根表铁锰胶膜厚度

Fig. 4 Thickness of Fe and Mn plaque in rice growth stages

2.5 不同生育期水稻根系表面胶膜上 As 吸附量变化

不同生育期水稻根系表面胶膜吸附 As 量见图 5。在分蘖期时水稻根表胶膜吸附 As 达到最大值, 为 $583 \sim 719 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 随着生育期推进, As 吸附量逐渐降低, 在孕穗期为 $466 \sim 621 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在扬花期和成熟期降至 $310 \sim 384 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

在分蘖期, AsS_1 处理要显著高于对照, 而 AsS_2 处理介于两者之间, 差异并不显著; 在孕穗期, AsS_2 处理显著高于 AsS_0 处理和 AsS_1 处理; 在扬花期, AsS_2 处理 $> \text{AsS}_1$ 处理 $> \text{AsS}_0$ 处理, 三者差异并不显著; 在成熟期, AsS_2 处理和 AsS_1 处理要显著低于对照处理。可知 AsS_1 处理下水稻分蘖期根表胶膜吸附 As 含量较高, 在孕穗期及其后期降低较为明显; 而 AsS_2 处理下水稻孕穗期根表胶膜吸附 As 含量较高, 与分蘖期相比, 降幅不大, 但在扬花期和成熟期降低较为明显。

2.6 不同生育期水稻各部位 As 的积累变化

水稻吸收的 As 主要集中在根内, 地上部含量相对较低, 而籽粒中 As 的含量最低 (图 6)。

地上部茎叶中 As 含量在分蘖期有显著性差异 [图 6(a)], 施用硫肥处理要显著低于不施硫肥处理; 在孕穗期, AsS_1 处理的茎叶 As 含量显著高于其余 2 个处理; 扬花期地上部茎叶 As 含量 3 个处理间差异不显著, 但 AsS_1 处理高于其余 2 个处理; 成熟期地上部茎叶吸收 As 含量有显著性差异, 吸收 As 含量为 AsS_0 处理 $> \text{AsS}_1$ 处理 $> \text{AsS}_2$ 处理。

根系中 As 含量变化趋势与地上部茎叶吸收 As 含量相似 [图 6(b)]。在分蘖期, 水稻根系正在快速生长过程, 吸收 As 的绝对量较低, 各处理之间差异不显著; 至孕穗期, 植株生长吸收 As 量快速增加, 在扬花期达到最大值为 $498 \sim 534 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在成熟期有所下降, 不施硫肥处理水稻根系吸收 As 含量要显著高于施硫肥处理, AsS_1 与 AsS_2 处理间水稻根

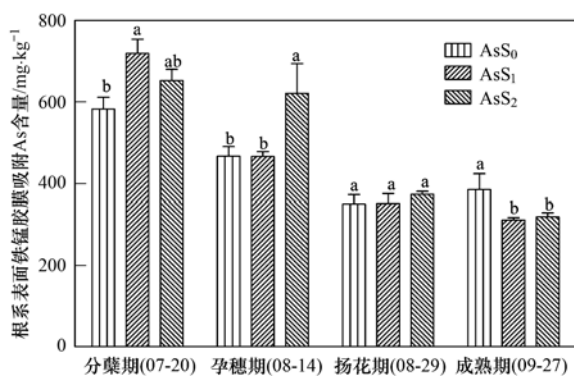


图 5 水稻根表吸附 As 含量

Fig. 5 Concentrations of As adsorbed onto root surface of rice

系 As 含量也差异显著。

水稻籽粒中 As 含量表现为 AsS_0 处理 $> \text{AsS}_1$ 处理 $> \text{AsS}_2$ 处理, 且差异显著 [图 6(c)]。

2.7 不同生育期水稻土 As 赋存形态的变化

不同生育期水稻土中 As 赋存形态含量见图 7。整个生育期内, 土壤 As 的形态以非专性吸附态所占比例为 $2.1\% \sim 5.1\%$, 专性吸附态所占比例为 $32.5\% \sim 36.6\%$, 无定形铁锰氧化物结合态所占比例为 $29.3\% \sim 39.6\%$, 结晶铁锰氧化物结合态所占比例为 $11.7\% \sim 15.3\%$; 残渣态含量所占比例为 $9.7\% \sim 22.4\%$ 。专性吸附态和无定形铁锰氧化物结合态所占比例达到 $61.8\% \sim 73.5\%$, 非专性吸附态所占比例最低。

在分蘖期 [图 7(a)], AsS_1 处理的专性吸附态和无定形铁锰氧化物结合态 As 显著低于 AsS_2 处

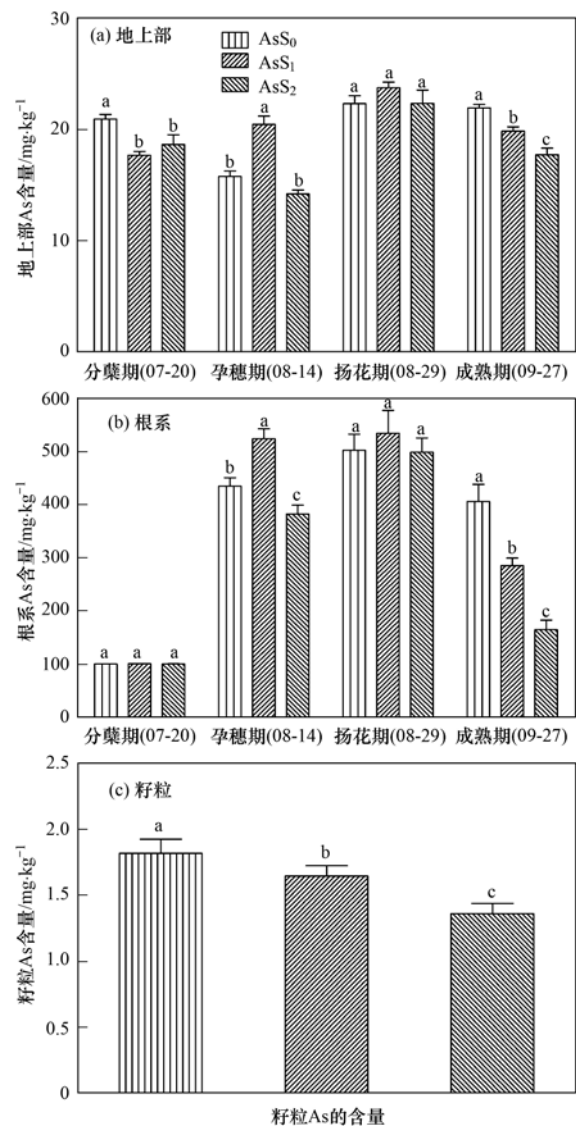


图 6 不同生育期水稻各部位 As 含量

Fig. 6 Concentration of As in different parts in rice growth stage

理,土壤 As 的其他形态之间差异不显著. 在扬花期[图 7(b)],AsS₁ 处理的专性吸附态、无定形铁锰氧化物结合态和残渣态 As 显著高于 AsS₂ 处理,非专性吸附态与结晶铁锰氧化物结合态的 3 个处理之间差异不显著. 在成熟期[图 7(c)],AsS₀ 处理的专性吸附态和无定形铁锰氧化物结合态 As 显著高于 AsS₁ 和 AsS₂ 处理,后两者处理差异不显著,残渣态差异显著性为 AsS₁ > AsS₀ > AsS₂,3 个处理的非专性吸附态和结晶铁锰氧化物结合态 As 的含量之间差异不显著.

从图 7 还可以发现,随生育期的延长,各处理的非专性吸附态 As 的含量显著下降. AsS₀ 和 AsS₂ 处理的专性吸附态 As 含量在分蘖期显著高于在扬花期,AsS₁ 处理的在分蘖期显著低于扬花期;3 个处理的无定形铁锰氧化物结合态 As 含量在分蘖期显

著高于在扬花期,AsS₁ 处理的结合态 As 的含量随生育期延长显著下降,其他 2 个处理在扬花期与成熟期土壤 As 含量变化不显著.

3 讨论

3.1 硫素对水稻干物重的影响

有研究发现,外源添加含硫的还原型谷胱甘肽和半胱氨酸可提高水稻幼苗对 As(Ⅲ)或 As(V)的耐性,缓解由其产生的氧化胁迫,从而改善幼苗生长状况^[22,23]. 水稻分子遗传学研究发现,硫酸根同化的质体 ATP 硫酸化酶基因可能是控制水稻砷积累的基因之一^[24]. Abedin 等^[4]研究发现,随着灌溉水中 As 含量的增加,水稻株高、根系生物量、籽粒重等显著降低. 从图 3 可知,AsS₁ 处理和 AsS₂ 处理能明显提高 As 污染下水稻根系、地上部茎叶及籽粒的干物重,说明通过施用 S 肥(单质硫及石膏)能够缓解 As 对水稻生长发育的毒害作用. 整体上施用单质硫与石膏处理间没有显著差异,但单质硫效果要稍好于石膏,这可能是因为单质硫属于还原性物质,单质硫经过一系列生物、非生物作用被氧化为 SO₄²⁻,从表 3 看出,在孕穗抽穗期的 Eh 值,处理 AsS₁ 比 AsS₂ 的要高,可能水稻根系分泌更多氧,为单质硫氧化成 SO₄²⁻ 提供条件,为水稻生长发育吸收利用;而石膏微溶于水后,有一部分游离的 SO₄²⁻ 可被水稻吸收利用. 为水稻提供硫素主要集中在生长发育的营养临界期,而后期则相对减少.

3.2 硫素对水稻根系铁锰胶膜含量的影响

在淹水环境中生长的一些水生植物,通过根系泌氧等途径来氧化其根际环境,经过连续氧化后,厌氧环境中大量存在的 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 离子在水稻根系表面被氧化,并形成红棕色铁锰氧化物胶膜^[8],该层氧化物胶膜对植物抗重金属毒害等有一定的积极作用^[10,11]. 土壤环境 pH、Eh 等对水稻根表胶膜的生成有重要影响^[25]. 刘文菊等^[26]研究后发现,水稻生长环境中不同来源(来自土壤和来自灌溉水)的砷对水稻根系表面胶膜的形成也有显著的影响. 此外,不同基因型品种的水稻因其氧化能力不同,根表形成的胶膜也存在有显著差异^[27].

图 4 结果显示,水稻根系表面的铁锰氧化物胶膜以 Fe 膜为主,Mn 膜相对较少. Ye 等^[28]研究发现,尽管向营养液中添加了相同浓度的铁和锰,来诱发铁锰胶膜的形成,但在水稻根系表面锰的数量要远低于铁的数量. 水稻根表胶膜呈现先降后升的趋势,原因可能为分蘖期前后水稻处于淹水状态下,土

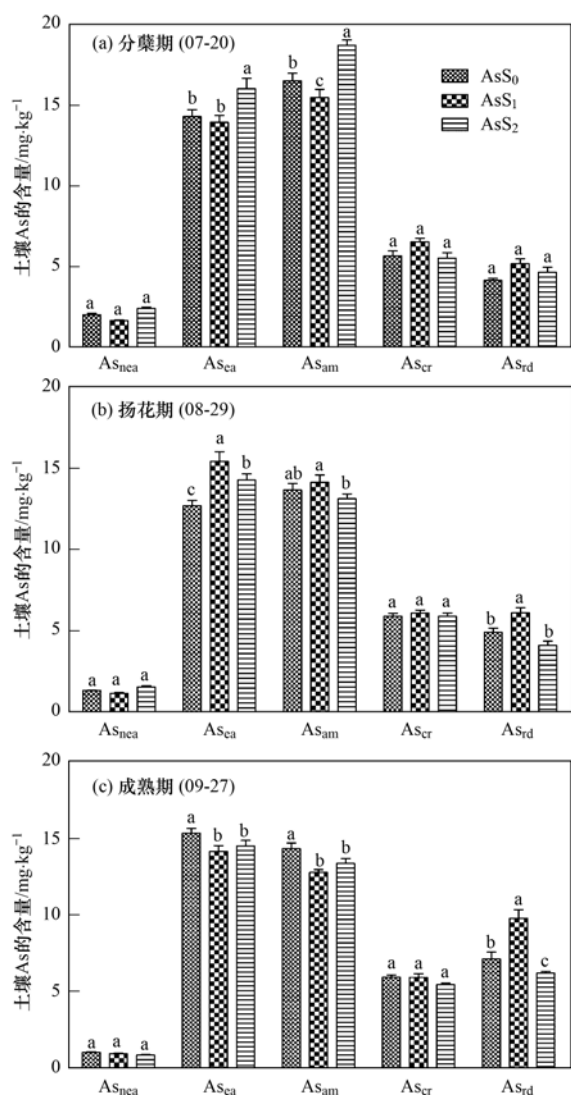


图 7 水稻不同生育期 As 不同形态含量

Fig. 7 Concentration of As in different speciation in rice growth stages

壤保持厌氧还原状态(图2),稻根周围存在有大量的还原性 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} ,这些还原性物质迁移至水稻根系表面后,被水稻分泌的氧气及氧化物等氧化形成铁锰氧化物胶膜附着在稻根表面;随后进行的晾田等田间管理措施改变了土壤厌氧还原状态,还原性物质被氧化,迁移至根表的还原性 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等大量减少,根表铁锰氧化物胶膜厚度降低;后期保持水层,土壤中氧化态铁锰离子被还原为 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等还原性离子,根表胶膜厚度又开始升高。

图4表明,施用石膏处理在分蘖期 Fe 胶膜厚度低于对照,其原因可能与石膏在渍水环境中的还原过程有关。Murase 等^[29]研究表明,在渍水还原状态下,植株根系周围存在有大量 Fe^{2+} 等低价态离子,而 SO_4^{2-} 在硫酸盐还原菌的作用下被还原,还原产物 S^{2-} 会与 Fe^{2+} 反应生成 FeS 等沉淀,这个过程减少了迁移到根表的 Fe^{2+} 等还原性离子的数量。而施用单质硫的处理使 Fe 胶膜厚度高于对照,可能是单质硫属于还原性物质,在浅水还原状态下可使土壤中的还原性离子不被氧化,与对照相比,有更多 Fe^{2+} 等离子可迁移至根系表面形成胶膜。分蘖期后,施 S (AsS_1 、 AsS_2) 处理在一定程度上促进了水稻根系表面铁氧化物胶膜的形成。Hu 等^[30]研究表明,施用 S 肥能诱导水稻根表胶膜的形成。

结果表明, AsS_2 处理在水稻生长前期,根表胶膜低于 AsS_1 处理,而中后期开始高于 AsS_1 处理。原因在于,前期淹水状态下 AsS_2 处理生成 FeS 等沉淀,致使其胶膜厚度低于 AsS_1 处理;中后期以后, FeS 等沉淀中的低价态 S 被氧化为 SO_4^{2-} ,释放其中的 Fe、Mn 等离子,为胶膜的形成提供更多 Fe^{2+} 等。

整体上比较, SO_4^{2-} -S 的施入能增加水稻根系表面铁锰胶膜的含量,这与前人的研究结果一致;而单质硫能促进 Fe 膜的形成,对 Mn 膜则有一定的抑制作用;并且在同一浓度水平下,施用 SO_4^{2-} 较单质硫能促进水稻根系表面生成更多的铁锰胶膜,此结论与 Hu 等^[30]的研究结果一致。

3.3 硫素对水稻根表胶膜 As 吸附量的影响

水稻根系表面的铁锰氧化物胶膜与土壤中的铁锰氧化物及其胶膜的性质极为相似,其有很大的比表面积和—OH功能团,有明显的吸附特性和一定的氧化还原作用,同重金属和其它的阴离子、阳离子发生共沉淀和吸附作用^[9~11]。在淹水还原状态下,由于铁氧化物还原溶解和 As(V) 还原成 As(III),As 主要以 As(III) 为主^[31]。As(III) 通过扩散和质流移动到根部表面,水稻根系特殊的泌氧作用保持根际

的氧化状态,导致根表 Fe(II) 的氧化和沉淀,从而吸附 As 离子^[11],在一定程度上抑制 As 离子进入水稻植株体内。

实验中,水稻根表胶膜 As 吸附量呈现下降的趋势,该现象与根表胶膜厚度变化有关,一是前期根系生长量小,后期根系生长量增加,由于根系生长量的稀释效应,导致前期水稻根表胶膜厚度较大,吸附 As 含量较高,随后胶膜厚度下降,导致吸附 As 含量也逐渐降低;二是水稻根表胶膜上所吸附的 As 有一部分在水稻生长发育过程中逐步被吸收,运移进入水稻根系内,并向地上部分转移;三是有一部分因为其他离子,如 SO_4^{2-} 等与 As 离子竞争吸附位点,从而被重新释放到土壤溶液当中。

不同处理间,水稻根表吸附 As 含量也不相同。在分蘖期, AsS_1 处理最大, AsS_2 处理次之,二者均高于对照。原因可能是,在还原状态下,施用单质硫处理还原性最强,根际周围有更多低价态 As(III) 移动到根系表面而被吸附沉淀在根表胶膜上。施用石膏硫处理,溶解释放的 SO_4^{2-} 在淹水状态下部分被还原为 S^{2-} ,其与根表附近的 As 离子反应生成 AsS 等沉淀,降低了根表胶膜对 As 的吸附^[32]。同时也可能与石膏溶解释放出的大量 SO_4^{2-} 有关。 SO_4^{2-} 从土壤向水稻根际迁移以质流为主,当环境中 SO_4^{2-} 过多,超过水稻对 S 的吸收量时,会使 SO_4^{2-} 富集在根系表面,这些被富集在根表的 SO_4^{2-} 对 AsO_2^- 、 HAsO_4^{2-} 等重金属离子的吸附/解吸、吸收/拮抗都有一定的影响^[33]。

在水稻生育后期根表胶膜吸附 As 含量,施 S 处理下要显著低于对照,说明施用 S 肥能提高水稻根表胶膜对根际环境中 As 的阻碍作用,该结果与 Liu 等^[10]研究结果相一致。整体上看,不同 S 肥处理对水稻根表胶膜吸附 As 含量影响并没有显著差异。

3.4 硫素对 As 在水稻植株体中分布的影响

水稻植株体内 As 含量表现为自下而上依次递减,根系中 As 含量最高,地上部茎叶次之,籽粒中 As 含量最低,这与前人的研究结果一致^[34~36]。Lei 等^[37]采用取自湖南省冶炼厂区污染水稻土进行盆栽实验,其研究结果表明,水稻植株内 As 的分布为:根系>茎叶>稻穗。Abedin 等^[4]用 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ As 污染水进行灌溉,收获的水稻根系、茎叶和糙米中 As 含量可达到 107.5、91.8、0.42 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,而本实验中根系 As 含量要远大于地上部茎叶中的 As 含量。原因可能是,本实验添加了硫素,S 可通过改变水稻

根际环境 pH、氧化还原状态等影响水稻对 As 的吸收, 以及 As 在水稻植株内的运输转移; 而 Abedin 等^[4]在实验中添加磷酸盐, P 与 As 属于同族元素, 两者之间存在拮抗作用。

Wang 等^[38]研究发现, As 污染下水稻根系、茎叶中 As 浓度在分蘖期前后增加很快, 孕穗期和扬花灌浆期有小幅增加, 成熟期达到最高, 这与本实验的结果不同。有可能因为, 在 Wang 等^[38]的实验中采用的是罗沙肿和氨苯肿酸, 而本实验用的是无机砷酸钠。砷的形态及化学价不同, 其生物有效性及对水稻的毒害作用不同^[2], 也影响着水稻对 As 的吸收等。

图 6 中可以看出, 除分蘖期 AsS₂ 处理地上部 As 含量略高于 AsS₁ 处理外, 其余时期前者根系、地上部茎叶及籽粒中 As 浓度均低于后者, 说明 AsS₂ 处理较 AsS₁ 处理能更有效地降低水稻植株内的 As 含量。

以上结果表明, 施用 S 肥能明显降低水稻根系、地上部茎叶以及籽粒中 As 的含量, 并且施用石膏硫效果较单质硫更好。

3.5 硫素对土壤 As 赋存形态的影响

土壤砷形态分级能够反映砷的潜在移动性、生物有效性及污染危害水平等信息^[20,39]。其中, As_{nea} 易被生物吸收, 危害性较大; As_{ea} 和 As_{am} 均可能在土壤理化条件改变时被释放成为有效态砷, 而 As_{cr} 和 As_{rd} 则不易释放和被生物吸收, 危害性较低^[40]。

本实验结果 (图 7) 表明, 土壤中 As 以 As_{ea}、As_{am} 为主, As_{cr}、As_{rd} 次之, As_{nea} 最少。而 N6voa-Muñoz 等^[41]对位于西班牙的葡萄园区受污染酸性土壤进行研究发现, 土壤中 As 以 As_{cr} 为主, 所占比例为 30% ~ 34%, 其次为 As_{rd}, 比例为 24% ~ 30%, As_{am} 所占比例约 18% ~ 20%, 而 As_{nea}、As_{ea} 最少, 两者相加后占总 As 含量比例低于 4%。其与本实验研究结果不同的原因可能是, 酸性土壤中铁锰氧化物含量较高, 而水稻土中因其长期氧化还原交替进行而存在较多的铁锰氧化物等与 As 结合性较强的物质, 同时本实验为外源 As 污染, 在土壤中存在时间相对较短, 故其中 As_{rd} 含量所占比例不高。

非专性吸附态及专性吸附态有较大的迁移性, 可对植物造成较大毒性危害, 称为有效态 As^[39]。由图 7 看出, 在分蘖期 AsS₁ 处理 As_{nea} + As_{ea} 之和显著低于 AsS₂ 处理的 As 含量 2.85 mg·kg⁻¹, 而在扬花期由于保持浅水层, AsS₁ 处理 As_{nea} + As_{ea} 之和高于 AsS₂ 处理的 As 含量 0.77 mg·kg⁻¹, 或许有更多的

As 溶解于土壤溶液中, 造成 AsS₁ 的生物有效性高于 AsS₂, 从图 6 中不同处理的水稻植株内 As 含量变化, 反映 AsS₁ 处理下土壤 As 有较高生物活性。

因此, S 肥的使用能有效降低土壤 As 的生物有效性, 使 As 在土壤中以更稳定的状态存在。施用单质硫在前期提高了 As 的有效性, 在中后期有所降低; 石膏硫可提高 As 在土壤中的稳定性, 所以使用石膏硫降低 As 潜在危害性。

4 结论

(1) 在水稻不同生育期内, 土壤溶液 pH 平均值范围为 7.38 ~ 7.45, 且 AsS₀ 和 AsS₁ 处理高于 AsS₂ 处理; 土壤溶液 Eh 变化在 200 mV 左右, 且 AsS₀ 处理高于 AsS₁ 和 AsS₂ 处理。

(2) 从不同生育期水稻根系、地上部茎叶及籽粒干物重来看, 施用 S 肥 (单质硫及石膏) 能够缓解 As 对水稻生长发育的毒害作用。

(3) 水稻根表胶膜以 Fe 膜为主, 含量达到 10 ~ 30 g·kg⁻¹, Mn 膜相对较少, 含量仅为 0.1 ~ 1.3 g·kg⁻¹; 施用硫肥促进根表铁锰胶膜的形成, 且单质硫处理比石膏处理的在分蘖期能促进根表铁锰胶膜的形成。

(4) 水稻根表胶膜吸附 As 量与铁锰胶膜形成厚度一致, 施用 S 肥能提高水稻根表胶膜对 As 的吸附量, 在分蘖期单质硫处理比石膏处理的高, 在孕穗期石膏处理的反而显著高于单质硫处理。

(5) 水稻吸收的 As 主要集中在根内, 地上部含量相对较低, 而籽粒中 As 的含量最低。施用 S 肥能明显降低水稻根系、地上部茎叶以及籽粒中 As 的含量, 并且施用石膏效果更好。

(6) 水稻土中 As 以专性吸附态、无定形铁锰氧化物结合态为主, 两者所占比例达到 61.8% ~ 73.5%。在分蘖期 AsS₁ 处理 As_{nea} + As_{ea} 之和显著低于 AsS₂ 处理 As 含量 2.85 mg·kg⁻¹, 而在扬花期 AsS₁ 处理 As_{nea} + As_{ea} 之和高于 AsS₂ 处理 As 含量 0.77 mg·kg⁻¹, 或许有更多的 As 溶解于土壤溶液中, 造成 AsS₁ 处理的生物有效性高于 AsS₂ 处理。

参考文献:

- [1] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. *Applied Geochemistry*, 2002, **17**(5): 517-568.
- [2] 王春旭, 李生志, 许荣玉. 环境中砷的存在形态研究[J]. *环境科学*, 1993, **14**(4): 53-57.
- [3] Meharg A A. Arsenic in rice-understanding a new disaster for South-East Asia[J]. *Trends Plant Science*, 2004, **9**(9): 415-

- 417.
- [4] Abedin M J, Cresser M S, Meharg A A, *et al.* Arsenic accumulation and metabolism in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36** (5) : 962-968.
- [5] Brammer H, Ravenscroft P. Arsenic in groundwater; a threat to sustainable agriculture in South and South-east Asia [J]. Environment International, 2009, **35** (3) : 647-654.
- [6] Gong Z T, Chen H Z, Yuan D G, *et al.* The temporal and spatial distribution of ancient rice in China and its implications [J]. Chinese Science Bulletin, 2007, **52** (8) : 1071-1079.
- [7] Quantin C, Grunberger O, Suvannang N, *et al.* Land management effects on biogeochemical functioning of salt-affected paddy soils [J]. Pedosphere, 2008, **18** (2) : 183-194.
- [8] Weis J S, Weis P. Metal uptake, transport and release by wetland plants; Implications for phyto remediation and restoration [J]. Environment International, 2004, **30** (5) : 685-700.
- [9] Liu W J, Zhu Y G, Smith F A, *et al.* Do phosphorus nutrition and iron plaque alter arsenate (As) uptake by rice seedlings in hydroponic culture? [J]. New Phytologist, 2004, **162** (2) : 481-488.
- [10] Liu W J, Zhu Y G, Smith F A, *et al.* Do iron plaque and genotypes affect arsenate uptake and translocation by rice seedlings (*Oryza sativa* L.) grown in solution culture? [J]. Journal of Experimental Botany, 2004, **55** (403) : 1707-1713.
- [11] Xu W, Wang H J, Liu R P, *et al.* Arsenic release from arsenic-bearing Fe-Mn binary oxide; Effects of Eh condition [J]. Chemosphere, 2011, **83** (7) : 1020-1027.
- [12] Couture R M, Gobeil C, Tessier A. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2010, **74** (4) : 1238-1255.
- [13] Zhu Y G, Sun G X, Lei M, *et al.* High percentage inorganic arsenic content of mining impacted and nonimpacted Chinese rice [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42** (13) : 5008-5013.
- [14] Anderson J W, Fitzgerald M A. Physiological and metabolic origin of sulphur for the synthesis of seed storage proteins [J]. Journal of Plant Physiology, 2001, **158** (4) : 447-456.
- [15] Kumpiene J, Montesinos I C, Lagerkvist A, *et al.* Evaluation of the critical factors controlling stability of chromium, copper, arsenic and zinc in iron-treated soil [J]. Chemosphere, 2007, **67** (2) : 410-417.
- [16] Al-Abed S R, Jegadeesan G, Purandare J, *et al.* Arsenic release from iron rich mineral processing waste; Influence of pH and redox potential [J]. Chemosphere, 2007, **66** (4) : 775-782.
- [17] Borch T, Kretzschmar R, Kappler A, *et al.* Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44** (1) : 15-23.
- [18] 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.
- [19] 高明霞, 胡正义, 王国栋. 水稻根表胶膜的浸提及其元素测定方法 [J]. 环境化学, 2007, **26** (3) : 331-334.
- [20] Taylor G T, Crowder A A. Use of DCB technique for extraction of hydrous iron oxides from roots of wetland plant [J]. American Journal of Botany, 1983, **70** (8) : 1254-1257.
- [21] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, *et al.* Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, **436** (2) : 309-323.
- [22] Tuli R, Chakrabarty D, Trivedi P K, *et al.* Recent advances in arsenic accumulation and metabolism in rice [J]. Molecular Breeding, 2010, **26** (2) : 307-323.
- [23] Shri M, Kumar S, Chakrabarty D, *et al.* Effect of arsenic on growth, oxidative stress, and antioxidant system in rice seedlings [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009, **72** (4) : 1102-1110.
- [24] Zhang J, Zhu Y G, Zeng D L, *et al.* Mapping quantitative trait loci associated with arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa*) [J]. New Phytologist, 2008, **177** (2) : 350-355.
- [25] Chen C C, Dixon J B, Turner F T. Iron coatings on rice roots: mineralogy and quantity influencing factors [J]. Soil Science Society of America Journal, 1980, **44** (3) : 635-639.
- [26] 刘文菊, 朱永官, 胡莹, 等. 来源于土壤和灌溉水的砷在水稻根表及其体内的富集特性 [J]. 环境科学, 2008, **29** (4) : 862-868.
- [27] 胡莹, 黄益宗, 刘云霞. 砷污染土壤中不同基因型水稻根表铁膜的形成及其对砷吸收和转运影响 [J]. 生态毒理学报, 2013, **8** (6) : 923-930.
- [28] Ye Z H, Cheung K C, Wong M H. Copper uptake in *Typha latifolia* as affected by iron and manganese plaque on the root surface [J]. Canadian Journal of Botany, 2001, **79** (3) : 314-320.
- [29] Murase J, Kimura M. Anaerobic reoxidation of Mn^{2+} , Fe^{2+} , S^0 and S^{2-} in submerged paddy soil [J]. Biology and Fertility of Soils, 1997, **25** (3) : 302-306.
- [30] Hu Z Y, Zhu Y G, Li M, *et al.* Sulfur (S)-induced enhancement of iron plaque formation in the rhizosphere reduces arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings [J]. Environmental Pollution, 2007, **147** (2) : 387-393.
- [31] Sigfusson B, Meharg A A, Gislason S R. Regulation of arsenic mobility on basaltic glass surfaces by speciation and pH [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42** (23) : 8816-8821.
- [32] Wang X, Yao H, Wong M H, *et al.* Dynamic changes in radial oxygen loss and iron plaque formation and their effects on Cd and As accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2013, **35** (6) : 779-788.
- [33] Hu Z Y, Haneklaus S, Wang S P, *et al.* Comparison of mineralization and distribution of soil sulfur fractions in the rhizosphere of oilseed rape and rice [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2003, **34** (15-16) : 2243-2257.
- [34] 王玲梅, 韦朝阳, 杨林生, 等. 两个品种水稻对砷的吸收富集与转化特征及其健康风险 [J]. 环境科学学报, 2010, **30** (4) : 832-840.

[35] Rofkarl J R, Dwyer D F. Effects of light regime, temperature, and plant age on uptake of arsenic by *Spartina pectinata* and *Carex stricta* [J]. International Journal of Phytoremediation, 2001, **13**(6): 528-537.

[36] Rahman M A, Hasegawa H, Rahman M M, et al. Accumulation of arsenic in tissues of rice plant (*Oryza sativa* L.) and its distributions in fractions of rice grain[J]. Chemosphere, 2007, **69**(6): 942-948.

[37] Lei M, Tie B Q, Williams P N, et al. Arsenic, cadmium, and lead pollution and uptake by rice (*Oryza sativa* L.) grown in greenhouse[J]. Journal of Soils and Sediments, 2011, **11**(1): 115-123.

[38] Wang F M, Chen Z L, Zhang L, et al. Arsenic uptake and accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) at different growth stages following soil incorporation of roxarsone and arsanilic acid[J]. Plant and Soil, 2006, **285**(1-2): 359-367.

[39] Lombi E, Sletten R S, Wenzel W W. Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2000, **124**(3-4): 319-332.

[40] Caussy D. Case studies of the impact of understanding bioavailability: Arsenic [J]. Ecotoxicology and Environment Safety, 2003, **56**(1): 164-173.

[41] Nóvoa-Muñoz J C, Queijeiro J M, Blanco-Ward D, et al. Arsenic fractionation in agricultural acid soils from NW Spain using a sequential extraction procedure[J]. Science of the Total Environment, 2007, **378**(1-2): 18-22.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2013 年 9 月 27 日,中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了 2012 年度中国科技论文统计结果. 统计结果显示 2012 年度《环境科学》多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.

《环境科学》综合评价总分 77.8,排名第一,总被引频次6 489,影响因子 1.156.

综合评价总分是根据中国科技期刊综合评价指标体系,计算多项科学计量指标(总被引频次、影响因子、他引率、基金论文比、引文率等),采用层次分析法确定重要指标的权重,分学科对每种期刊进行综合评定,计算出每个期刊的综合评价总分. 这项指标屏蔽了各个学科之间总体指标背景值的差异,使科技期刊可以进行跨学科比较. 根据发布的统计结果,2012 年度《环境科学》综合评价总分 77.8,在被统计的 30 种环境科学技术及资源科学技术类期刊中名列第一.

CONTENTS

Comparative Analysis Methods of Haze Distinction over Yangtze River Delta Region	LIU Xiao-hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i> (3239)
Trends of Urban Haze in Jiangsu Province China over the Past 33 Years	LIU Duan-yang, WEI Jian-su, YAN Wen-lian, <i>et al.</i> (3247)
Temporal Variation of Background Atmospheric CO ₂ and CH ₄ at Mount Waliguan, China	LIU Peng, ZHANG Guo-qing, WANG Jian-qiong, <i>et al.</i> (3256)
Characteristics and Sources of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shanghai Urban Area	ZHANG Yi-hua, WANG Dong-fang, ZHAO Qian-biao, <i>et al.</i> (3263)
Size Distribution and Characterization of OC and EC in Atmospheric Aerosols During the Asian Youth Games of Nanjing, China	WANG Hong-lei, ZHU Bin, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (3271)
Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During Typical Winter Days in Wuxi City	YUN Long-long, LU Fan, ZHANG Tian-shu, <i>et al.</i> (3280)
Emission Characteristics of PM _{2.5} from Blast Furnace Iron Making	FAN Zhen-zhen, ZHAO Ya-li, ZHAO Hao-ning, <i>et al.</i> (3287)
Composition Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Urban Area of Beibei District, Chongqing	QI Xin, HAO Qing-ju, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3293)
Catalytic Oxidation of Two-component VOCs and Kinetic Analysis	BO Long-li, YANG Li, SUN Jian-yu, <i>et al.</i> (3302)
Ultrafine Particle Number Concentration and Size Distribution of Vehicle Exhaust Ultrafine Particles	LU Ye-qiang, CHEN Qiu-fang, SUN Zai, <i>et al.</i> (3309)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Upper Reach of Shule River Basin and the Possible Controls	ZHOU Jia-xin, DING Yong-jian, ZENG Guo-xiong, <i>et al.</i> (3315)
Sediment-water Flux and Processes of Nutrients and Gaseous Nitrogen Release in a China River Reservoir	CHEN Zhu-hong, CHEN Neng-wang, WU Yin-qi, <i>et al.</i> (3325)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Tidal Reach and Its Adjacent Sea Estuary of Daliaohe Area, China	ZHANG Lei, QIN Yan-wen, MA Ying-qun, <i>et al.</i> (3336)
Chemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in the Middle Part of Yarlung Zangbo Surface Sediments	BAI Jian-kun, LI Chao-liu, KANG Shi-chang, <i>et al.</i> (3346)
Analysis of Particle Size Characteristics of Road Sediments in Beijing Olympic Park	LI Hai-yan, SHI An-bang, QU Yang-sheng, <i>et al.</i> (3352)
Levels and Distribution of the Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Surface Sediment of the Yellow River	LI Guang-yao, JIN Jun, HE Chang, <i>et al.</i> (3358)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Retention in Two Different Channel Forms in a Typical Headwater Stream in the Suburb of Hefei City, China	LI Ru-zhong, YANG Ji-wei, QIAN Jing, <i>et al.</i> (3365)
Migration and Transformation of Nitrogen in Urban Stream Located in Plain River-net Area Based on Water Resources Regulation	LIU Bo, SHENG Ming, ZHU Qiang, <i>et al.</i> (3373)
Decomposition and Phosphorus Dynamics of the Litters in Standing and Litterbag of the Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LIANG Xin-qiang, WU Ming, <i>et al.</i> (3381)
Muti-model Collaborative Retrieval of Chlorophyll a in Taihu Lake Based on Data Assimilation	LI Yuan, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (3389)
Photobleaching of Dissolved Organic Matter (DOM) from Confluence of Two Rivers Under Natural Solar Radiation; A Case Study of Fujiang River-Jialingjiang River	GAO Jie, JIANG Tao, YAN Jin-long, <i>et al.</i> (3397)
Using Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Spectrum to Estimate the Dissolved Organic Matter (DOM) Concentration in Water, Soils and Sediments of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas	LI Lu-lu, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (3408)
Synthesis of Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA Visible Photocatalyst and Its Performance in Degradation of 2-Chlorophenol	WANG Ran, ZHOU Xue-feng, HU Xue-xiang, <i>et al.</i> (3417)
Effects of Particle Size of Zero-Valent Iron on the Reactivity of Activating Persulfate and Kinetics for the Degradation of Acid Orange 7	LI Huan-xuan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (3422)
Degradation of 2,4-D by Combined Catalytic Dechlorination and Biological Oxidation	ZHOU Hong-yi, ZENG Si-si, LIANG Si, <i>et al.</i> (3430)
Treatment of Marine-Aquaculture Effluent by the Multi-Soil-Layer (MSL) System and Subsurface Flow Constructed Wetland	SONG Ying, HUANG Yu-ting, GE Chuan, <i>et al.</i> (3436)
Variation of Different Carbon Sources in the Sewage Treatment Process	JIN Peng-kang, CHANG Jin, WANG Xian-bao, <i>et al.</i> (3443)
Effect of Gas-lift Device on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Reactor	LI Xiang, ZHANG Da-lin, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3449)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Pretreated by Microwave and Its Combined Processes	LIU Ji-bao, NI Xiao-tang, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3455)
Pilot Study of Thermal Treatment/Thermophilic Anaerobic Digestion Process Treating Waste Activated Sludge of High Solid Content	WU Jing, WANG Guang-qi, CAO Zhi-ping, <i>et al.</i> (3461)
Effects of Temperature on Combined Process of ABR and MBR for Domestic Sewage Treatment and Analysis of Microbial Community	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, <i>et al.</i> (3466)
Microbial Community of Municipal Discharges in A Sewage Treatment Plant	XU Ai-ling, REN Jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i> (3473)
Pilot-Scale Cultivation of <i>Spirulina plantensis</i> with Digested Piggery Wastewater	GUO Qing-qing, LIU Rui, LUO Jin-fei, <i>et al.</i> (3480)
Spectral Characteristics of Soluble Metabolites During Endogenous Respiration	LI Zhi-hua, ZHANG Qin, BAI Xu-li, <i>et al.</i> (3487)
Endogenous Respiration Process Analysis of Heterotrophic Biomass and Autotrophic Biomass Based on Respiration Map	LI Zhi-hua, BAI Xu-li, ZHANG Qin, <i>et al.</i> (3492)
Influence of S-Metolachlor and Cd ²⁺ on Photosynthesis of <i>Scenedesmus obliquus</i>	CHEN Cai-dong, HU Xiao-na, ZHANG Xiao-qiang, <i>et al.</i> (3498)
Effect of Environmental Factors on Fish Community Structure in the Huntai River Basin at Multiple Scales	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue (3504)
Succession of Rotifer Community and Its Relationship with Environmental Factors in a New Estuarial Landscape River, Shanghai	MA Wen-hua, ZHANG Wei, GU Wan-wen, <i>et al.</i> (3513)
Anaerobic Reduction of Humus/Fe(III) and Electron Transport Mechanism of <i>Fontibacter</i> sp. SgZ-2	MA Chen, YANG Gui-qin, LU Qin, <i>et al.</i> (3522)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Jiapigou Goldmine Based on the UNMIX Model	AI Jian-chao, WANG Ning, YANG Jing (3530)
Environmental Magnetic Properties and Their Spatial Variability of Topsoil in Shihezi City	YANG Han, XIONG Hei-gang, CHEN Xue-gang (3537)
Effects of Different Amounts of Phosphate Fertilizers on Copper, Zinc Transfer in Red Soil Under the Application of KH ₂ PO ₄	GUO Liang, LI Zhong-wu, HUANG Bin, <i>et al.</i> (3546)
Influence of Sulfur on the Bioavailability of Arsenic Uptake by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) and Its Speciation in Soil	YANG Shi-jie, TANG Bing-pei, WANG Dai-chang, <i>et al.</i> (3553)
Effects of Sulfur on Transformation of Selenium in Soil and Uptake of Selenium in Rape	LIU Xin-wei, DUAN Bi-hui, XIA Quan-jie, <i>et al.</i> (3564)
Impact of Reclaimed Water Irrigation on Soil Chemical Properties and Culturable Microorganisms	GONG Xue, WANG Ji-hua, GUAN Jian-fei, <i>et al.</i> (3572)
Influence of Different Slope Position and Profile in <i>Disporopsis pernyi</i> Forest Land on Soil Microbial Biomass and Enzyme Activity in Southwest Karst Mountain of China	QIN Hua-Jun, HE Bing-Hui, ZHAO Xuan-chi, <i>et al.</i> (3580)
Effects of Different Soil Types on the Foliar δ ¹³ C Values of Common Local Plant Species in Karst Rocky Desertification Area in Central Guizhou Province	DU Xue-lian, WANG Shi-jie, LUO Xu-qiang (3587)
Effect of Carbon Substrate Concentration on N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions from a Paddy Soil in Anaerobic Condition	CHEN Nuo, LIAO Ting-ting, WANG Rui, <i>et al.</i> (3595)
Ability of Typical Greenery Shrubs of Beijing to Adsorb and Arrest PM _{2.5}	LIANG Dan, WANG Bin, WANG Yun-qi, <i>et al.</i> (3605)
Effects of Chlorides on Cd Transformation in a Simulated Grate Incinerator During Sludge Incineration Process	LIU Jing-yong, ZHUO Zhong-xu, SUN Shui-yu, <i>et al.</i> (3612)
Spatial Temporal Differentiation of Product-based and Consumption-based CO ₂ Emissions and Balance in the Beijing-Tianjin-Hebei Region: an Economic Input-Output Analysis	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i> (3619)
Study on Feasible Emission Control Level of Air Pollutions for Cement Industry	REN Chun, JIANG Mei, ZOU Lan, <i>et al.</i> (3632)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年9月15日 第35卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 9 Sep. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street , Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian) , P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人