

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第2期

Vol.36 No.2

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

霾与非霾期间汞在不同粒径颗粒物上的分布特征	朱琮宇,程金平,魏雨晴,薄丹丹,陈筱佳,江璇,王文华(373)
大气传输路径对上甸子本底站气溶胶光学特性的影响	蒲维维,石雪峰,马志强,赵秀娟,张小玲,徐晓峰(379)
近3年太原市夏季降水的化学特征研究	郭晓方,崔阳,王开扬,何秋生,王新明(388)
太原市PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	刘珊,彭林,温彦平,白慧玲,刘凤娴,史美鲜,李丽娟(396)
青海省西宁市和天峻县大气颗粒物中有机氯农药和类二噁英多氯联苯的水平与分布	李秋旭,何畅,马召辉,马丽花,扎西卓玛,王英,金军(402)
北京10个常绿树种颗粒物吸附能力研究	王兵,张维康,牛香,王晓燕(408)
人工湿地空气微生物群落碳源代谢特征	宋志文,王琳,徐爱玲,吴等等,夏岩(415)
春季融雪补给后巩乃斯河水物理化学性质空间分布特征研究	刘翔,郭玲鹏,张飞云,马杰,牟书勇,赵鑫,李兰海(421)
青藏高原湖泊小流域水体离子组成特征及来源分析	李鹤,李军,刘小龙,杨曦,张伟,王洁,牛颖权(430)
亚热带深水水库——龙滩水库季节性分层与富营养化特征分析	张垒,李秋华,黄国佳,欧腾,李钊,吴迪,周黔兰,高廷进(438)
长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性	金晓丹,吴昊,陈志明,宋红军,何义亮(448)
黄河口溶解无机碳时空分布特征及影响因素研究	郭兴森,吕迎春,孙志高,王传远,赵全升(457)
苕溪干流悬浮物和沉积物的磷形态分布及成因分析	陈海龙,袁旭音,王欢,李正阳,许海燕(464)
滇池表层沉积物氮污染特征及其潜在矿化能力	孟亚媛,王圣瑞,焦立新,刘文斌,肖焱波,祖维美,徐天敏,丁帅,周童(471)
城郊排水沟渠溶质传输的暂态存储影响及参数灵敏性	李如忠,钱靖,董玉红,唐文坤,杨继伟(481)
艾比湖表层沉积物重金属的来源、污染和潜在生态风险研究	张兆永,吉力力·阿不都外力,姜逢清(490)
工矿业绿洲城郊排污渠沉积物重金属的形态分布规律及风险评价	臧飞,王胜利,南忠仁,王兆炜,任业萌,王德鹏,廖琴,周婷(497)
山东省典型工业城市土壤重金属来源、空间分布及潜在生态风险评价	戴彬,吕建树,战金成,张祖陆,刘洋,周汝佳(507)
UV协同ClO ₂ 去除三氯生及其降解产物的研究	李玉瑛,何文龙,李青松,金伟伟,陈国元,李国新(516)
氯化铁絮凝-直接过滤工艺对地下水中As(V)的去除机制研究	康英,段晋明,景传勇(523)
负载纳米零价铁铜藻基活性炭的制备及其去除水中Cr(VI)的研究	曾淦宁,武晓,郑林,伍希,屠美玲,王铁杆,艾宁(530)
磁性石墨烯吸附水中Cr(VI)研究	刘伟,杨琦,李博,陈海,聂兰玉(537)
TiO ₂ @酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL的研究	吴菲,张凯强,白波,王洪伦,索有瑞(545)
MnO ₂ /CFP复合电极的制备及电吸附Pb ²⁺ 特性的研究	刘方园,胡承志,李永峰,梁乾伟(552)
吸附相反应技术制备微弱光响应的多组分掺杂TiO ₂ 催化剂	王挺,祝轶琛,孙志轩,吴礼光(559)
掺铁TiO ₂ 纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚A的研究	项国梁,喻泽斌,陈颖,徐天佐,彭振波,刘钰鑫(568)
天然矿物负载Fe/Co催化H ₂ O ₂ 氧化降解阳离子红3R	马楠,刘华波,谢鑫源(576)
臭氧微气泡处理酸性大红3R废水特性研究	张静,杜亚威,刘晓静,周玉文,刘春,杨景亮,张磊(584)
碳源类型、温度及电子受体对生物除磷的影响	韩芸,许松,董涛,王斌帆,王显耀,彭党聪(590)
低温低溶解氧EBPR系统的启动、稳定运行及工艺失效问题研究	马娟,李璐,俞小军,魏雪芬,刘娟丽(597)
O池溶解氧水平对石化废水A/O工艺污染物去除效果和污泥微生物群落的影响	丁鹏元,初里冰,张楠,王星,王建龙(604)
改善污泥脱水性能的丝状真菌的分离及其促进污泥脱水的机制初探	周雨璐,付豪逸,范先锋,王振宇,郑冠宇(612)
热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究	杨世东,陈霞,刘操,肖本益(619)
不同退化程度羊草草原碳收支对模拟氮沉降变化的响应	齐玉春,彭琴,董云社,肖胜生,贾军强,郭树芳,贺云龙,闫钟清,王丽芹(625)
地表臭氧浓度升高对旱作农田N ₂ O排放的影响	吴杨周,胡正华,李岑子,陈书涛,谢燕,肖启涛(636)
亚热带次生林不同土壤呼吸组分的多年观测研究	刘义凡,陈书涛,胡正华,沈小帅,张旭(644)
川中丘陵县域土壤氮素空间分布特征及其影响因素	罗由林,李启权,王昌全,李冰,张新,冯文颖,翁倩,吴冕(652)
黄土丘陵区土地利用变化对深层土壤活性碳组分的影响	张帅,许明祥,张亚锋,王超华,陈盖(661)
汶川地震灾区不同气候区土壤微生物群落碳源代谢多样性	张广帅,林勇明,马瑞丰,邓浩俊,杜锟,吴承祯,洪伟(669)
土壤电动修复的电极空间构型优化研究	刘芳,付融冰,徐珍(678)
有机氯农药污染场地挖掘过程中污染物的分布及健康风险	张石磊,薛南冬,杨兵,李发生,陈宣宇,刘博,孟磊(686)
水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律	杨文骏,王英杰,周航,易开心,曾敏,彭佩钦,廖柏寒(694)
植物根系体外溶液提取方法研究:以多环芳烃为例	朱满党,都江雪,乐乐,李金凤,杨青青,陆守昆,占新华(700)
垂序商陆叶细胞壁结合锰机制研究	徐向华,刘翠英,李平,郎漫,赵小艳,杨建军,官敏(706)
1株筛自柴油污染土壤的铜绿假单胞菌对萘的降解特性研究	刘文超,吴彬彬,李晓森,卢滇楠,刘永民(712)
CdSe/ZnS量子点对斑马鱼胚胎发育的毒性效应	陈慕飞,黄承志,蒲德永,郑朝依,袁开米,金星星,张耀光,金丽(719)
锯齿新米虾对Cu ²⁺ 和毒死蜱毒性的生理响应	李典宝,张玮,王丽卿,张瑞雷,季高华(727)
同步衍生超声乳化微萃取气相色谱法测定环境水样中的苯胺类化合物	田立勋,戴之希,王国栋,翁焕新(736)
热水环境中Na ⁺ 活化斜发沸石吸附钙离子除硬过程研究	张硕,王栋,陈远超,张兴文,陈贵军(744)
区域经济-污染-环境三维评价模型的构建与应用	樊新刚,米文宝,马振宁(751)
《环境科学》征订启事(401)	
《环境科学》征稿简则(437)	
信息(489,522,726,735)	

水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律

杨文毅, 王英杰, 周航, 易开心, 曾敏, 彭佩钦, 廖柏寒*

(中南林业科技大学环境学院, 长沙 410004)

摘要: 选取湖南某矿区污染稻田土, 以盆栽试验的方式, 采用美国 TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) 和砷形态分析分级测定法, 研究了水稻 (*Oryza sativa* L.) 各生育期 (分蘖期、拔节期、孕穗期、灌浆期、成熟期) 根际和非根际土壤中砷的赋存形态及转化规律。结果表明: ①随着水稻生育期的延长, 根际及非根际土壤 pH 值和砷 TCLP 提取态含量均逐渐上升, 且非根际土壤 pH 值和砷 TCLP 提取态含量均高于同时期根际土壤。②水稻各生育期根际和非根际土壤中交换态砷 (AE-As) 含量均低于水稻种植前, 并随着水稻生育期的延长逐渐上升。与水稻种植前相比, 铝型砷 (Al-As)、铁型砷 (Fe-As) 和钙型砷 (Ca-As) 含量在水稻种植后逐渐上升, 但并不显著。残渣态砷 (O-As) 和总砷 (T-As) 含量在水稻种植后逐渐下降, 在根际土壤中下降了 37.30% 和 14.69%, 在非根际土壤中分别下降了 31.38%、8.67%。③在水稻不同生育期, 土壤中各形态砷含量均表现为: 残渣态 > 铁型砷 > 铝型砷 > 钙型砷 > 交换态砷。在 pH 值为 5.0~5.8 的范围内, 各砷形态和砷 TCLP 提取态含量与 pH 值之间大都呈极显著或显著正相关, 但根际土壤中钙型砷与 pH 值的相关关系较差。

关键词: 根际土壤; 非根际土壤; 水稻; TCLP; 砷

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)02-0694-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.02.042

Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice

YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, YI Kai-xin, ZENG Min, PENG Pei-qin, LIAO Bo-han*

(College of Environment, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Speciation and bioavailability of arsenic in the rhizosphere and non-rhizosphere soils at different growth stages (tillering stage, jointing stage, booting stage, filling stage and maturing stage) of rice (*Oryza sativa* L.) were studied using toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) and arsenic speciation analysis. Pot experiments were conducted and the soil samples were taken from a certain paddy soil in Hunan Province contaminated by mining industry. The results showed that: ①With the extension of rice growth period, pH values and TCLP extractable arsenic levels in the rhizosphere and non-rhizosphere soils increased gradually. Soil pH and TCLP extractable arsenic levels in non-rhizosphere soils were higher than those in the rhizosphere soils at the same growth stage. ②At the different growth stages of rice, contents of exchangeable arsenic (AE-As) in rhizosphere and non-rhizosphere soils were lower than those before the rice planting, and increased gradually with the extension of the rice growing period. Contents of Al-bound arsenic (Al-As), Fe-bound arsenic (Fe-As) and Ca-bound arsenic (Ca-As) increased gradually after rice planting, but not significantly. Residual arsenic (O-As) and total arsenic (T-As) decreased gradually after rice planting, by 37.30% and 14.69% in the rhizosphere soils and by 31.38% and 8.67% in the non-rhizosphere soils, respectively. ③At the different growth stages of rice, contents of various forms of arsenic in the soils were in the following order: residual arsenic (O-As) > Fe-bound arsenic (Fe-As) > Al-bound arsenic (Al-As) > Ca-bound arsenic (Ca-As) > exchangeable arsenic (AE-As). In the pH range of 5.0-5.8, significant positive linear correlations were found between most forms of arsenic or TCLP extractable arsenic levels and pH values, while the Ca-bound arsenic was poorly correlated with pH values in the rhizosphere soils.

Key words: rhizosphere soil; non-rhizosphere soil; rice; TCLP; arsenic

水稻是我国最主要的粮食作物。研究表明, 砷污染会导致水稻产量和品质下降, 并经食物链危害人体健康^[1]。根部吸收是砷进入水稻的主要途径, 因此根际土壤中砷的生物有效性一定程度上决定了水稻的受害程度。反过来, 水稻根系作用也改变了土壤中砷的含量与形态, 影响砷对水稻本身的生物毒性^[2]。有研究表明, 砷的毒性效应与总量无显著关系, 而是与砷在土壤中的形态有关^[3]。TCLP 毒性浸出方法是当前国际上最常用的一种生态风险评价方法, 主要用于检测固体介质或废弃物中重金属元

素的溶出性和迁移性, 国内已有许多学者利用 TCLP 毒性浸出方法评价水稻土壤中重金属的生物有效性^[4~6]。砷作为一种类重金属元素, 在一些性质上与重金属元素相似。因此, 采用 TCLP 毒性浸出方法评价土壤中砷的生物有效性在一定程度上是可行

收稿日期: 2014-08-22; 修订日期: 2014-09-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41201530); 湖南省科技计划项目 (2013FJ3042); 湖南省农业厅项目 (湘农业联 2014112-02); 湖南省重点学科建设项目 (2006180)

作者简介: 杨文毅 (1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤污染与控制, E-mail: trickmen593@126.com

* 通讯联系人, E-mail: liaobh1020@163.com

的. 本研究采用砷形态分析分级测定法和 TCLP 毒性浸出方法对水稻各生育期根际及非根际土壤砷的生物有效性进行评价,以期为我国砷污染耕地的修复和粮食作物的安全生产提供一些参考.

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤来源于湖南省某矿区 (113°06.042' E, 25°48.775' N) 周围稻田耕作层土壤 (0~30 cm). 稻田土壤基本理化性质,见表 1.

1.2 盆栽试验与土壤样品采集

盆栽试验在中南林业科技大学生命科学大楼 3 楼露天试验天台进行,花坛内光、水、气、热等环境条件均为自然状态,无人干扰. 该地区属亚热带季风性湿润气候,气候温和,降水充沛,雨热同期,四季分明. 年平均气温 16.8~17.3℃, 年均降水量

1 358.6~1 552.5 mm. 盆栽试验用箱为无盖正方形,长×宽×高=200 mm×200 mm×200 mm (内径),离中线 20 mm 两侧有 400 目尼龙网,并以中线对称. 每箱装土 4.0 kg,将水稻种于两尼龙网之间,尼龙网内为根际土壤,左右两侧为非根际土壤. 水稻整个生育期划分为 5 个时期,分别为分蘖期、拔节期、孕穗期、灌浆期和成熟期,每个时期 3 个平行样,共 15 盆. 供试水稻品种为湖南省常见杂交水稻 II 优 93 (湖南亚华种业有限公司),种子浸泡于 0.5% 的 H₂O₂ 24 h 后,覆上湿润纱布在培养皿中培养发芽,然后在未受污染的土壤中育秧. 育秧约 20 d 后,选取长势一致的水稻幼苗移栽,移栽时添加基肥 K₂CO₃ (按 K₂O 计) 0.22 g·kg⁻¹, (NH₄)₃PO₄ (按 P₂O₅ 计) 0.21 g·kg⁻¹, 尿素 (按 N 计) 0.28 g·kg⁻¹. 水稻生长期间根据生长情况补充氮肥和有机肥,喷洒农药防止病虫害.

表 1 供试土壤基本性质

土壤类型	pH	有机质/%	CEC /cmol·kg ⁻¹	砷各形态含量/mg·kg ⁻¹					
				AE-As	Al-As	Fe-As	Ca-As	O-As	T-As
供试土壤	5.58	11.84	15.77	0.324	5.71	17.77	3.86	60.23	87.89
土壤环境质量标准 (Ⅱ级)	<6.5	—	—	—	—	—	—	—	40.00

1.3 样品分析测定方法

土壤 pH 值用酸度计 (PHS-3C, 雷磁) 测定,固液比为 *m* (固): *V* (液) = 1:2.5. 砷形态分析采用分级测定的方法^[7],分为交换态砷 (AE-As)、铝型砷 (Al-As)、铁型砷 (Fe-As)、钙型砷 (Ca-As)、残渣态砷 (O-As). TCLP 毒性浸出试验^[8]. 所有砷含量均用 AFS-8220 原子荧光分光光度计 (北京吉天仪器有限公司) 测定.

1.4 数据统计与分析

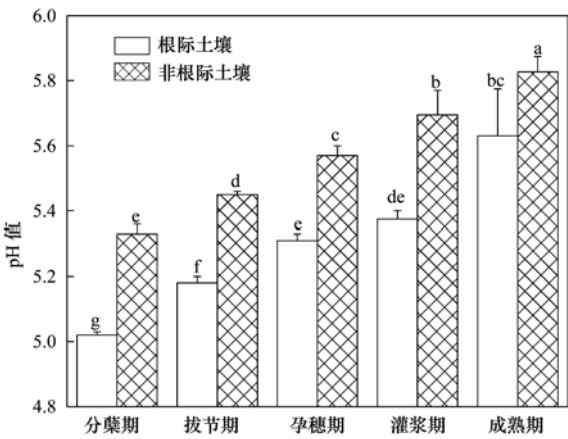
本研究数据统计与分析均采用 OriginPro 8.5 和 SPSS 17.0 进行处理.

2 结果与分析

2.1 水稻不同生育期根际及非根际土壤 pH 值的变化

从图 1 可以看出,随着水稻生育期的延长,根际及非根际土壤 pH 值均逐渐上升. 与分蘖期相比,根际土壤成熟期 pH 值上升了 0.62,非根际土壤上升了 0.50. 这可能是因为,在水淹种植的情况下,土壤中硫酸盐会被还原生成硫化物,造成土壤 pH 值升高^[9]. 非根际土壤 pH 在水稻各生育期均高于同时期的根际土壤. 已有研究发现^[10],水稻根系对 NH₄⁺

的吸收会降低根际 pH 值,此外,根际微生物和根呼吸会产生 CO₂,同时也会分泌有机酸.



数据后不同字母表示差异显著,其中大写字母表示极显著差异 ($P < 0.01$),小写字母表示显著差异 ($P < 0.05$),下同

图 1 水稻不同生育期根际及非根际土壤 pH 的变化

Fig. 1 Change of pH values in rhizosphere and non-rhizosphere soils at different growth stages of rice

2.2 水稻不同生育期根际及非根际土壤砷 TCLP 提取态含量的变化

采用 TCLP 毒性浸出方法来评价水稻在不同生育期土壤中砷的迁移变化规律,如图 2 所示. 从中可以看出,随着水稻生育期的延长,根际及非根际土

壤中砷 TCLP 提取态含量均上升显著,成熟期含量分别为分蘖期的 10.32 倍和 5.32 倍,此外,非根际土壤 TCLP 砷提取态含量在水稻各生育期均高于同时期的根际土壤,这可能是因为根际土壤 pH 低于非根际土壤(图 1),导致一部分活性砷被减少.而在孕穗期根际土壤的砷 TCLP 提取态含量出现下降,这可能与水稻在孕穗期生长比较快,对养分和砷的吸收较快有关^[11].

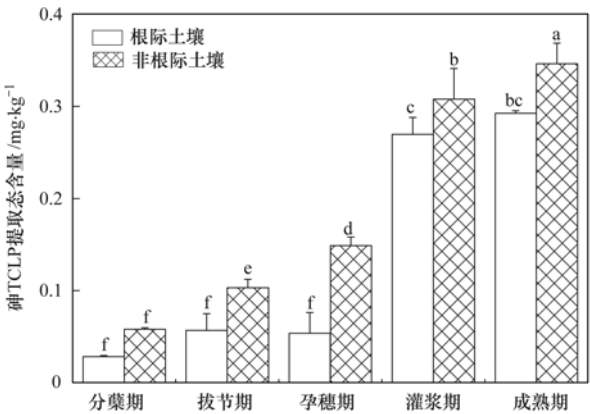


图 2 水稻不同生育期根际及非根际土壤砷 TCLP 提取态含量的变化

Fig. 2 Change of TCLP extractable concentrations of arsenic in rhizosphere and non-rhizosphere soils at different growth stages of rice

2.3 水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态的分布

研究表明,砷在土壤中的迁移能力和生物有效性并不仅仅取决于砷的总量,还与其存在形态有较大的关系^[12].目前,一些学者将砷形态分为交换态砷(AE-As)、铝型砷(Al-As)、铁型砷(Fe-As)、钙型砷(Ca-As)这 5 种^[13,14].其中交换态砷易迁移、生物有效性高,而其它 4 种形态统称为难溶性砷.

由表 2 可以看出,水稻各生育期根际和非根际

土壤中交换态砷(AE-As)含量均低于水稻种植前(表 1),并随着水稻生育期的延长逐渐上升.这可能是因为,随着水稻生育期的延长,土壤 pH 值逐渐上升,促进了土壤中砷的释放^[15].与水稻种植前相比,根际土壤与非根际土壤中的铝型砷(Al-As)、铁型砷(Fe-As)和钙型砷(Ca-As)含量在水稻不同生育期逐渐上升,但并不显著.这可能与这 3 种砷形态在土壤中溶解度低,水稻生长和 pH 值上升对其影响较小有关^[16].残渣态砷和总砷含量在水稻种植后逐渐下降,在根际土壤中下降了 37.30% 和 14.69%,非根际土壤中分别下降了 31.38%、8.67%.这表明,随着水稻生育期的延长,土壤中残渣态砷逐渐被活化,各形态砷含量均逐渐上升,低毒性砷被逐渐转化为高毒性砷,土壤砷毒性也逐渐上升.此外,随着水稻生育期的延长,各砷形态含量上升幅度与该砷形态对水稻受害毒性有关,均表现出,交换态砷>钙型砷>铝型砷>铁型砷.

2.4 根际及非根际土壤中 pH 值与砷各形态含量之间的关系

随着水稻生育期的延长,在根际及非根际土壤中,土壤 pH 值逐渐上升(图 1),且土壤中交换态砷(AE-As)、铝型砷(Al-As)、铁型砷(Fe-As)和钙型砷(Ca-As)含量逐渐上升(表 2),为研究水稻各生育期土壤 pH 值的变化对交换态砷(AE-As)、铝型砷(Al-As)、铁型砷(Fe-As)和钙型砷(Ca-As)含量的影响,对 pH 值和上述不同砷形态之间进行相关性分析(图 3).

由图 3(a)可以看出,在根际土壤中,pH 值与交换态砷(AE-As)、铝型砷(Al-As)和铁型砷(Fe-As)含量之间均呈现极显著的正相关关系($R^2_{AE-As} = 0.716, R^2_{Al-As} = 0.464, R^2_{Fe-As} = 0.520; n = 15, R^2_{0.01} = 0.411$),而与钙型砷(Ca-As)含量之间相关性不显

表 2 水稻根际及非根际土壤各生育期砷形态的含量

Table 2 Contents of various forms of arsenic in rhizosphere and non-rhizosphere soils at different growth stages of rice

土壤类型	生育期	AE-As /mg·kg ⁻¹	Al-As /mg·kg ⁻¹	Fe-As /mg·kg ⁻¹	Ca-As /mg·kg ⁻¹	O-As /mg·kg ⁻¹	T-As /mg·kg ⁻¹
根际土壤	分蘖期	0.054 ± 0.012c	5.19 ± 1.06a	12.92 ± 2.09b	2.97 ± 0.03c	69.36 ± 7.51a	90.50 ± 6.43a
	拔节期	0.107 ± 0.008c	5.19 ± 1.73a	13.31 ± 2.00b	3.72 ± 0.11bc	57.88 ± 4.18b	84.18 ± 5.76a
	孕穗期	0.082 ± 0.002c	6.09 ± 0.69a	20.86 ± 1.33a	5.66 ± 3.45ab	55.93 ± 2.33b	88.62 ± 0.82a
	灌浆期	0.211 ± 0.103b	5.62 ± 0.68a	20.04 ± 0.09a	6.45 ± 0.98a	53.33 ± 5.67b	85.13 ± 6.48a
	成熟期	0.295 ± 0.035a	6.77 ± 1.27a	21.73 ± 7.29a	4.92 ± 0.63abc	43.49 ± 9.31c	77.21 ± 1.99b
非根际土壤	分蘖期	0.026 ± 0.025c	4.53 ± 0.34ab	16.71 ± 7.75ab	2.41 ± 0.70c	60.73 ± 14.02a	84.41 ± 5.93a
	拔节期	0.075 ± 0.001c	2.59 ± 1.59b	13.27 ± 0.68b	3.24 ± 0.49bc	65.32 ± 14.77a	88.57 ± 13.45a
	孕穗期	0.050 ± 0.028c	5.44 ± 0.24a	21.28 ± 5.31ab	4.46 ± 2.53ab	49.82 ± 4.30ab	84.04 ± 1.79a
	灌浆期	0.179 ± 0.066b	6.82 ± 0.91a	18.81 ± 2.11ab	5.73 ± 0.24a	51.12 ± 10.85ab	82.19 ± 10.50a
	成熟期	0.246 ± 0.036a	4.74 ± 2.72ab	25.42 ± 10.55a	5.01 ± 0.64a	41.67 ± 9.06b	77.09 ± 3.45a

著 ($R^2_{Ca-As} = 0.238$; $n = 15$, $R^2_{0.05} = 0.264$)。图 3(b) 为非根际土壤中 pH 值与各砷形态之间的相关关系。pH 值与交换态砷 (AE-As) 和铝型砷 (Al-As) 之间呈现极显著的正相关关系 ($R^2_{AE-As} = 0.648$, $R^2_{Fe-As} =$

0.530 ; $n = 15$, $R^2_{0.01} = 0.411$), 与钙型砷 (Ca-As) 和铝型砷 (Al-As) 含量之间呈现显著正相关关系 ($R^2_{Ca-As} = 0.306$, $R^2_{Al-As} = 0.274$; $n = 15$, $R^2_{0.05} = 0.264$)。

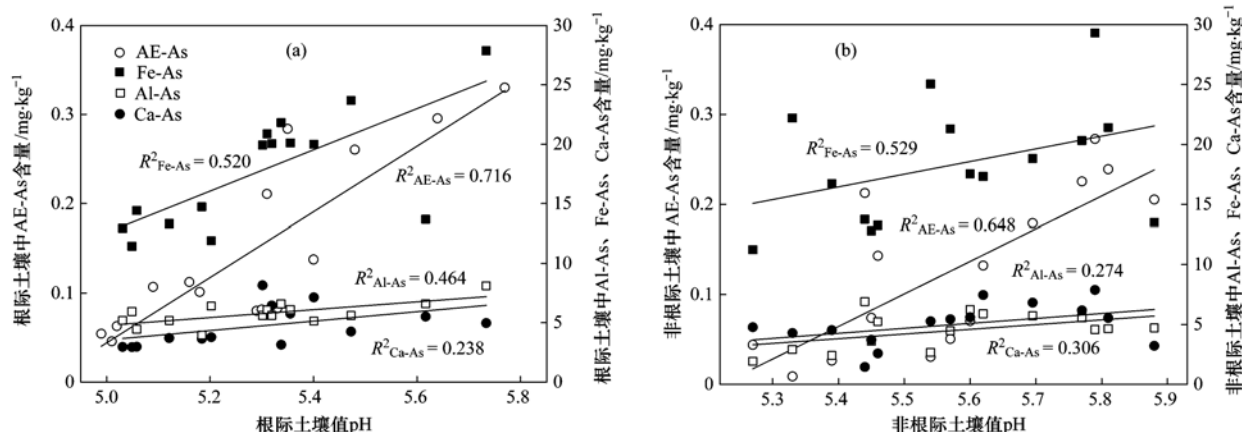


图 3 根际及非根际土壤中 pH 值与砷各形态含量的关系

Fig. 3 Correlations between pH values and various forms of arsenic contents in the rhizosphere and non-rhizosphere soils

2.5 根际及非根际土壤中 pH 值与砷 TCLP 提取态含量之间的关系

为研究水稻各生育期土壤 pH 值的变化对根际及非根际土壤中砷 TCLP 提取态含量的影响, 分别对其进行相关性分析 (图 4)。结果表明, 土壤 pH 值与根际及非根际土壤 TCLP 砷提取态含量之间均呈现极显著正相关关系 ($R^2_{根际} = 0.648$, $R^2_{非根际} = 0.752$; $n = 15$, $R^2_{0.01} = 0.411$)。

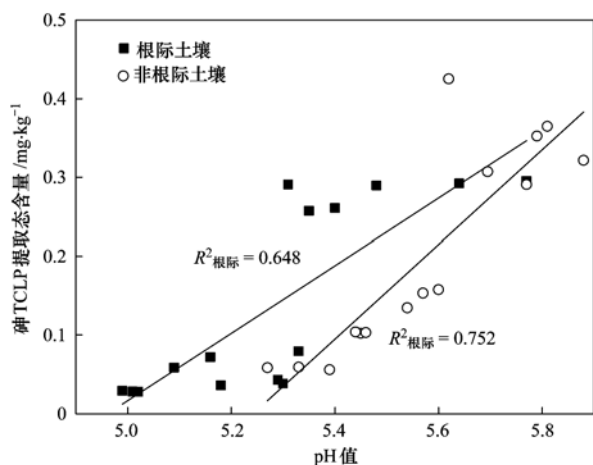


图 4 根际及非根际土壤中 pH 值与砷 TCLP 提取态含量之间的关系

Fig. 4 Correlations between pH values and TCLP extractable concentrations of arsenic in the rhizosphere and non-rhizosphere soils

3 讨论

本研究采用 TCLP 方法对水稻各生育期根际及

非根际土壤砷的生物有效性进行评价。随着水稻生育期的延长, 根际及非根际土壤中砷 TCLP 提取态含量均逐渐上升 (图 2), 且根际土壤中含量低于非根际土壤。其原因可能是, 在水稻根系分泌物和微生物的影响下根际土壤 pH 值低于非根际土壤 (图 1)。有研究表明^[3], 土壤 pH 值对土壤中砷的生物有效性有显著的影响, 土壤中的砷主要以阴离子形式存在, 土壤 pH 的升高会促进土壤中砷的解吸, 从而提高砷的生物有效性。比较根际及非根际土壤中砷 TCLP 提取态和交换态砷含量, 在根际土壤中砷 TCLP 提取态含量低于非根际土壤, 但交换态砷含量高于非根际土壤, 这可能与水稻根系分泌物和微生物作用有关, 水稻根系能富集土壤中的砷, 但也降低了根际土壤中砷的生物有效性。采用 TCLP 法评价土壤重金属生态风险在美国已经开展较长时间, 而我国则刚刚起步。刘春早等^[17]、孙叶芳等^[18]利用 TCLP 法评价了土壤重金属污染及其生态环境风险, 并认为 TCLP 法可评价土壤污染物的潜在风险并且成为现阶段方便快捷的主要评价方法。周航等^[19]研究发现, 土壤 Pb、Cd 和 Cu 的 TCLP 提取态含量与水稻根系和糙米中 Pb、Cd 和 Cu 的含量之间存在显著或极显著的正相关关系, TCLP 提取态含量能较好地表示重金属在土壤中的生物有效性。陈杰华等^[20]研究了纳米羟基磷灰石对土壤重金属的固定和修复, 并通过 TCLP 法对固定效果进行了评价。

在水稻种植前及水稻各生育期, 根际及非根际

土壤中各砷形态含量变化显著. 比较表 1 与表 2, 水稻各生育期根际及非根际土壤中交换态砷(AE-As)、铝型砷(Al-As)、铁型砷(Fe-As)和钙型砷(Ca-As)含量均低于水稻种植前, 并随着水稻生育期的延长逐渐上升, 这可能与水稻根表铁膜的形成有关. 郭伟等^[21]研究发现, 在水稻生长的分蘖期, 根表铁膜的存在成为根际砷的富集库, 促进了水稻植株对砷的吸收. Greipsson 等^[22,23]也指出, 不同厚度和处于不同老化程度的铁氧化物膜在一定条件下可以钝化污染物的活性, 使其吸附在铁膜中, 从而成为减少根系吸收污染物的屏障. 因此, 在水稻根表铁膜的作用下, 水稻根系对根际土壤中砷的吸收应该主要发生在水稻生育的前期. 比较根际及非根际土壤各砷形态的含量可以发现, 根际土壤中交换态砷(AE-As)、铝型砷(Al-As)、铁型砷(Fe-As)和钙型砷(Ca-As)含量均高于非根际土壤. 这说明了水稻根系对土壤中的砷有富集作用, 这与张广莉等^[24]研究结果相同. 同样, 水稻根系也会吸收根际土壤中的砷, 会降低根际土壤中砷含量. 从试验结果可以看出, 在上述的两种相反的作用中, 水稻根系对土壤中各形态砷的富集作用是占主导地位的. 分析水稻根际及非根际土壤各生育期各砷形态的含量(表 2), 水稻不同生育期时期土壤中砷以残渣态(46.5%~68.3%)为主, 其次是铁型砷(14.0%~40.8%), 之后为铝型砷(3.8%~6.8%)和钙型砷(3.0%~9.6%), 交换态砷(0.03%~0.33%)所占比例最低. 这说明在整个水稻生育期内, 土壤中砷均主要以残渣态形式存在, 有效态砷含量最低, 这与一些学者^[25]的研究结果相同. 同时, 谢正苗等^[26]也指出, 土壤中砷的形态与水稻的受害程度密切相关, 水稻的受害程度顺序为交换态砷(AE-As) > 钙型砷(Ca-As) > 铝型砷(Al-As) > 铁型砷(Fe-As) > 残渣态砷(O-As), 交换态砷(AE-As)是土壤中毒性最强的一种砷形态, 易被植物吸收. 因此, 水稻根际土壤中交换态砷的含量能直接反映水稻的砷受害程度.

4 结论

(1) 随着水稻生育期的延长, 根际及非根际土壤 pH 值和砷 TCLP 提取态含量均逐渐上升, 且非根际土壤 pH 值和砷 TCLP 提取态含量均高于同时期根际土壤.

(2) 水稻各生育期根际和非根际土壤中交换态砷(AE-As)含量均低于水稻种植前, 并随着水稻生育期的延长逐渐上升. 与水稻种植前相比, 铝型砷

(Al-As)、铁型砷(Fe-As)和钙型砷(Ca-As)含量在水稻种植后逐渐上升, 但并不显著. 残渣态砷(O-As)和总砷(T-As)含量在水稻种植后逐渐下降, 在根际土壤中下降了 37.30% 和 14.69%, 非根际土壤中分别下降了 31.38% 和 8.67%.

(3) 在水稻不同生育期, 土壤各形态砷含量均表现为: 残渣态 > 铁型砷 > 铝型砷 > 钙型砷 > 交换态砷. 残渣态砷含量占总砷的 68.3%~46.5%, 交换态砷所占比例不到 0.5%.

(4) 在 pH 值为 5.0~5.8 的范围内, 各砷形态和砷 TCLP 提取态含量与 pH 值之间大都呈极显著或显著正相关, 但根际土壤中钙型砷与 pH 值的相关关系较差.

参考文献:

- [1] 李婧菲, 方晰, 曾敏, 等. 2 种含铁材料对水稻土中砷和重金属生物有效性的影响[J]. 水土保持学报, 2013, 27(1): 136-140.
- [2] 胡留杰, 白玲玉, 李莲芳, 等. 土壤中砷的形态和生物有效性研究现状与趋势[J]. 核农学报, 2008, 22(3): 383-388.
- [3] 雷鸣, 曾敏, 廖柏寒, 等. 含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(8): 3149-3154.
- [4] 陈建军, 俞天明, 王碧玲, 等. 用 TCLP 和形态法评估含磷物质修复铅锌矿污染土壤的效果及其影响因素[J]. 环境科学, 2010, 31(1): 185-191.
- [5] 孙约兵, 徐应明, 史新, 等. 污灌区镉污染土壤钝化修复及其生态效应研究[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8): 1467-1473.
- [6] 许超, 夏北成, 吴海宁, 等. 酸性矿山废水污灌区水稻土重金属的形态分布及生物有效性[J]. 环境科学, 2009, 30(3): 900-906.
- [7] Onken B M, Adriano D C. Arsenic availability in soil with time under saturated and subsaturated conditions [J]. Soil Science Society of America Journal, 1997, 61(3): 746-752.
- [8] Chang E E, Chiang P C, Lu P H, et al. Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods [J]. Chemosphere, 2001, 45(1): 91-99.
- [9] 朱姗姗, 张雪霞, 王平, 等. 多金属硫化物矿区水稻根际土壤中重金属形态的迁移转化[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(5): 944-952.
- [10] 刘芷宇. 根际微域环境的研究[J]. 土壤, 1993, 25(5): 225-230.
- [11] 许仙菊, 张永春, 沈睿, 等. 水稻不同生育期土壤砷形态分布特征及其生物有效性研究[J]. 生态环境, 2010, 19(8): 1983-1987.
- [12] Pongratz R. Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil [J]. Science of the Total Environment, 1998, 224(1-3): 133-141.
- [13] 武斌, 廖晓勇, 陈同斌, 等. 石灰性土壤中砷形态分级方法的比较及其最佳方案[J]. 环境科学学报, 2006, 26(9): 1467-1473.

- [14] 胡立琼, 曾敏, 雷鸣, 等. 零价铁固定稻田土壤砷的持久性研究[J]. 水土保持学报, 2014, **28**(2): 267-271.
- [15] 陈静, 王学军, 朱立军. pH 值和矿物成分对砷在红土中迁移的影响[J]. 环境化学, 2003, **22**(2): 121-125.
- [16] 薛培英, 刘文菊, 刘会玲, 等. 中轻度砷污染土壤-水稻体系中砷迁移行为研究[J]. 土壤学报, 2010, **47**(5): 872-879.
- [17] 刘春早, 黄益宗, 雷鸣, 等. 湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价[J]. 环境科学, 2012, **33**(1): 260-265.
- [18] 孙叶芳, 谢正苗, 徐建明, 等. TCLP 法评价矿区土壤重金属的生态环境风险[J]. 环境科学, 2005, **26**(3): 152-156.
- [19] 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.
- [20] 陈杰华, 王玉军, 王汉卫, 等. 基于 TCLP 法研究纳米羟基磷灰石对污染土壤重金属的固定[J]. 农业环境科学学报, 2009, **28**(4): 645-648.
- [21] 郭伟, 林咸永, 程旺大. 不同地区土壤中分蘖期水稻根表铁氧化物的形成及其对砷吸收的影响[J]. 环境科学, 2010, **31**(2): 496-502.
- [22] Greipsson S. Effects of iron plaque on roots of rice on growth and metal concentration of seeds and plant tissues when cultivated in excess copper [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1994, **25**(15-16): 2761-2769.
- [23] Greipsson S, Crowder A A. Amelioration of copper and nickel toxicity by iron plaque on roots of rice (*Oryza sativa*) [J]. Canadian Journal of Botany, 1992, **70**(4): 824-830.
- [24] 张广莉, 宋光煜, 赵红霞. 磷影响下根际无机砷的形态分布及其对水稻生长的影响[J]. 土壤学报, 2002, **39**(1): 23-28.
- [25] 魏显有, 王秀敏, 刘云惠, 等. 土壤中砷的吸附行为及其形态分布研究[J]. 河北农业大学学报, 1999, **22**(3): 28-30, 55.
- [26] 谢正苗, 黄昌勇, 何振立. 土壤中砷的化学平衡[J]. 环境科学进展, 1998, **6**(1): 22-37.

CONTENTS

Size Distribution Characteristics of Particulate Mercury on Haze and Non-haze Days	ZHU Qiong-yu, CHENG Jin-ping, WEI Yu-qing, <i>et al.</i> (373)
Impact of Atmospheric Pollutants Transport Pathways on Aerosol Optical Properties at Shangdianzi Background Station	PU Wei-wei, SHI Xue-feng, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (379)
Chemical Characteristics of 3-year Atmospheric Precipitation in Summer, Taiyuan	GUO Xiao-fang, CUI Yang, WANG Kai-yang, <i>et al.</i> (388)
Pollution Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Taiyuan	LIU Shan, PENG Lin, WEN Yan-ping, <i>et al.</i> (396)
Levels and Distribution of Organochlorine Pesticides and Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls in Atmospheric Particulates in Xining and Tianjun, Qinghai Province, China	LI Qiu-xu, HE Chang, MA Zhao-hui, <i>et al.</i> (402)
Particulate Matter Adsorption Capacity of 10 Evergreen Species in Beijing	WANG Bing, ZHANG Wei-kang, NIU Xiang, <i>et al.</i> (408)
Carbon Sources Metabolic Characteristics of Airborne Microbial Communities in Constructed Wetlands	SONG Zhi-wen, WANG Lin, XU Ai-ling, <i>et al.</i> (415)
Spatial Distribution Characteristics of the Physical and Chemical Properties of Water in the Kunes River After the Supply of Snowmelt During Spring	LIU Xiang, GUO Ling-peng, ZHANG Fei-yun, <i>et al.</i> (421)
Composition Characteristics and Source Analysis of Major Ions in Four Small Lake-watersheds on the Tibetan Plateau, China	LI He, LI Jun, LIU Xiao-long, <i>et al.</i> (430)
Seasonal Stratification and Eutrophication Characteristics of a Deep Reservoir, Longtan Reservoir in Subtropical Area of China	ZHANG Lei, LI Qiu-hua, HUANG Guo-jia, <i>et al.</i> (438)
Phosphorus Fractions, Sorption Characteristics and Its Release in the Sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China	JIN Xiao-dan, WU Hao, CHEN Zhi-ming, <i>et al.</i> (448)
Spatial-Temporal Distributions of Dissolved Inorganic Carbon and Its Affecting Factors in the Yellow River Estuary	GUO Xing-sen, LÜ Ying-chun, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (457)
Distributions of Phosphorus Fractions in Suspended Sediments and Surface Sediments of Tiaoxi Mainstreams and Cause Analysis	CHEN Hai-long, YUAN Xu-yin, WANG Huan, <i>et al.</i> (464)
Characteristics of Nitrogen Pollution and the Potential Mineralization in Surface Sediments of Dianchi Lake	MENG Ya-yuan, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (471)
Influence of Transient Storage on Solute Transport and the Parameter Sensitivity Analysis in a Suburban Drainage Ditch	LI Ru-zhong, QIAN Jing, DONG Yu-hong, <i>et al.</i> (481)
Sources, Pollution Statue and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Aibi Lake, Northwest China	ZHANG Zhao-yong, Jilili Abuduwaili, JIANG Feng-qing (490)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments in Suburban Outfall of Industrial Oasis Region	ZANG Fei, WANG Sheng-li, NAN Zhong-ren, <i>et al.</i> (497)
Assessment of Sources, Spatial Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in Soils in a Typical Industry-based City of Shandong Province, Eastern China	DAI Bin, LÜ Jian-shu, ZHAN Jin-cheng, <i>et al.</i> (507)
Removal of Triclosan with the Method of UV/ClO ₂ and Its Degradation Products	LI Yu-ying, HE Wen-long, LI Qing-song, <i>et al.</i> (516)
Mechanism of Groundwater As(V) Removal with Ferric Flocculation and Direct Filtration	KANG Ying, DUAN Jin-ming, JING Chuan-yong (523)
Preparation of Nano Zero-valent Iron/ <i>Sargassum horneri</i> Based Activated Carbon for Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution	ZENG Gan-ming, WU Xiao, ZHENG Lin, <i>et al.</i> (530)
Adsorption of Cr(VI) on Magnetic Graphene from Aqueous Solution	LIU Wei, YANG Qi, LI Bo, <i>et al.</i> (537)
Adsorption of the TiO ₂ @Yeast Composite Microspheres for Adsorbing Fluorescent Whitening Agent-VBL in Fixed Bed	WU Fei, ZHANG Kai-qiang, BAI Bo, <i>et al.</i> (545)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of MnO ₂ /CFP Composite Electrode	LIU Fang-yuan, HU Cheng-zhi, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (552)
Preparation of Weak Light Driven TiO ₂ Multi Composite Photocatalysts via Adsorption Phase Synthesis	WANG Ting, ZHU Yi-chen, SUN Zhi-xuan, <i>et al.</i> (559)
Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A in Water by Fe Doped-TiO ₂ Nanotube Arrays Under Simulated Solar Light Irradiation	XIANG Guo-liang, YU Ze-bin, CHEN Ying, <i>et al.</i> (568)
Oxidation of Cationic Red 3R in Water with H ₂ O ₂ Catalyzed by Mineral Loaded with Fe/Co	MA Nan, LIU Hua-bo, XIE Xin-yuan (576)
Characteristics of Acid Red 3R Wastewater Treatment by Ozone Microbubbles	ZHANG Jing, DU Ya-wei, LIU Xiao-jing, <i>et al.</i> (584)
Effects of Carbon Sources, Temperature and Electron Acceptors on Biological Phosphorus Removal	HAN Yun, XU Song, DONG Tao, <i>et al.</i> (590)
Startup, Stable Operation and Process Failure of EBPR System Under the Low Temperature and Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, LI Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (597)
Effects of Dissolved Oxygen in the Oxidative Parts of A/O Reactor on Degradation of Organic Pollutants and Analysis of Microbial Community for Treating Petrochemical Wastewater	DING Peng-yuan, CHU Li-bing, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (604)
Isolation of Filamentous Fungi Capable of Enhancing Sludge Dewaterability and Study of Mechanisms Responsible for the Sludge Dewaterability Enhancement	ZHOU Yu-jun, FU Hao-yi, FAN Xian-feng, <i>et al.</i> (612)
Impacts of Alkaline Thermal Treatment on Characteristics of Sludge from Sewage Treatment Plant	YANG Shi-dong, CHEN Xia, LIU Cao, <i>et al.</i> (619)
Responses of Ecosystem Carbon Budget to Increasing Nitrogen Deposition in Differently Degraded <i>Leymus chinensis</i> Steppes in Inner Mongolia, China	QI Yu-chun, PENG Qin, DONG Yun-she, <i>et al.</i> (625)
Impacts of Elevated Ozone Concentration on N ₂ O Emission from Arid Farmland	WU Yang-zhou, HU Zheng-hua, LI Cen-zi, <i>et al.</i> (636)
Multi-Year Measurement of Soil Respiration Components in a Subtropical Secondary Forest	LIU Yi-fan, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (644)
Spatial Variability of Soil Nitrogen and Related Affecting Factors at a County Scale in Hilly Area of Mid-Sichuan Basin	LUO You-lin, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (652)
Effects of Land Use Change on Soil Active Organic Carbon in Deep Soils in Hilly Loess Plateau Region of Northwest China	ZHANG Shuai, XU Ming-xiang, ZHANG Ya-feng, <i>et al.</i> (661)
Carbon Source Metabolic Diversity of Soil Microbial Community Under Different Climate Types in the Area Affected by Wenchuan Earthquake	ZHANG Guang-shuai, LIN Yong-ming, MA Rui-feng, <i>et al.</i> (669)
Optimization of Electrode Configuration in Soil Electrokinetic Remediation	LIU Fang, FU Rong-bing, XU Zhen (678)
Distribution and Health Risk of HCHs and DDTs in a Contaminated Site with Excavation	ZHANG Shi-lei, XUE Nan-dong, YANG Bing, <i>et al.</i> (686)
Transformation and Mobility of Arsenic in the Rhizosphere and Non-Rhizosphere Soils at Different Growth Stages of Rice	YANG Wen-tao, WANG Ying-jie, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (694)
Extraction of Plant Root Apoplast Solution; A Case Study with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	ZHU Man-dang, DU Jiang-xue, YUE Le, <i>et al.</i> (700)
Mechanism of Manganese Binding to Leaf Cell Wall of <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LIU Cui-ying, LI Ping, <i>et al.</i> (706)
Degradation Characteristics of Naphthalene with a <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Strain Isolated from Soil Contaminated by Diesel	LIU Wen-chao, WU Bin-bin, LI Xiao-sen, <i>et al.</i> (712)
Toxic Effects of CdSe/ZnS QDs to Zebrafish Embryos	CHEN Mu-fei, HUANG Cheng-zhi, PU De-yong, <i>et al.</i> (719)
Physiological Response of <i>Neocaridina denticulata</i> to the Toxicity of Cu ²⁺ and Chlorpyrifos	LI Dian-bao, ZHANG Wei, WANG Li-qing, <i>et al.</i> (727)
Determination of Anilines in Environmental Water Samples by Simultaneous Derivatization and Ultrasound Assisted Emulsification Microextraction Combined with Gas Chromatography-Flame Ionization Detectors	TIAN Li-xun, DAI Zhi-xi, WANG Guo-dong, <i>et al.</i> (736)
Adsorption of Calcium Ion from Aqueous Solution Using Na ⁺ -Conditioned Clinoptilolite for Hot-Water Softening	ZHANG Shuo, WANG Dong, CHEN Yuan-chao, <i>et al.</i> (744)
Construction and Application of Economy-Pollution-Environment Three-Dimensional Evaluation Model for District	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ni (751)

《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)

2015年2月15日 第36卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 2 Feb. 15, 2015

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行