ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双效期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第37卷 第7期
2016年7月15日

目 次

2015年北京市两次红色预警期间 $PM_{2.5}$ 浓度特征 …… 程念亮,张大伟,陈添,石爱军,孙峰,刘保献,邹本东,王琴,李倩,王小菊,姜磊,孟凡(2409)
北京市冬季雾霾天人体呼吸高度 $PM_{2.5}$ 变化特征对气象因素的响应 …… 张南,熊黑钢,葛秀秀,段鹏程,毛先如,王亚龙(2419)
兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析 …… 李英红,饶志国,谭吉华,段菁春,马永亮,贺克斌(2428)
南京北郊冬季 $PM_{2.5}$ 中芳香酸的测定及来源解析 …… 张亚飞,马嫣,亓鲁,王振,王利朋,朱麟(2436)
海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响 …… 孔亚文,盛立芳,刘骞,李秀镇(2443)
新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价 …… 杨春,塔西甫拉提·特依拜,侯艳军,高宇潇,刘芳,夏楠(2453)
重庆地区大气场降水中氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系 …… 温艳茹,王建力(2462)
湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因子分析 …… 徐敬争,肖薇,肖启涛,王伟,温学发,胡诚,刘诚,刘寿东,李旭辉(2470)
河水-地下水侧向交互带地球化学特征:以重庆市马鞍溪为例 …… 张宇,杨平恒,王建力,谢世友,陈峰,詹兆君,任娟,张海月,刘黛薇,孟元可(2478)
亚热带典型岩溶溪流水气界面 CO_2 交换通量变化过程及其环境影响 …… 李丽,蒲俊兵,李建鸿,于奭,肖琼,张陶(2487)
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征:紫外-可见吸收光谱 …… 梁俭,江韬,卢松,魏世强,王定勇,陈雪霜,王齐磊(2496)
淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放 DOM 的光谱特征:荧光光谱 …… 梁俭,江韬,卢松,魏世强,王定勇,陈雪霜,王齐磊(2506)
华东地区某水源水中13种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价 …… 金磊,姜蕾,韩琪,薛佳怡,叶辉,曹国民,林匡飞,崔长征(2515)
北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平 …… 张华方,杨军,杜鹏,王琮淙,李喜青(2522)
输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险 …… 昌盛,赵兴茹,付青,郭睿,王山军(2530)
卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征 …… 何明靖,李琦,赵佳渊,王登祥(2539)
岩溶地下河水中多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析 …… 谢正兰,孙玉川,张媚,廖昱,江泽利,王尊波,梁作兵(2547)
哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性 …… 孙夕涵,刘硕,万鲁河,王宏(2556)
降水对洋河水质和水体微生物的影响 …… 卢思丹,孙寓姣,赵轩,王蕾,郑丹阳(2563)
不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对砷酸盐的响应 …… 王振红,张汉鹏,罗专溪(2570)
布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究 …… 景瑞瑛,杨扬,戴玉女,万翔,邰义萍,樊静静(2577)
化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响 …… 蔡广强,傅学敏,刘丽君,卢小艳,张金松,刘嘉祺,曲莹(2586)
活性炭负载 Co_3O_4 活化过一硫酸盐降解金橙 G …… 王忠明,陈家斌,张黎明,李文卫,黄天寅(2591)
碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙 G 过程及动力学 …… 张黎明,陈家斌,李文卫,王忠明,黄天寅(2601)
碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素 …… 邓飞,唐柏彬,张进忠,汤民,刘江(2610)
铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中 AOX、色度和 TOC 的去除效果研究 …… 舒小铭,徐灿灿,文晓刚,朱静娜,赵远,刘锐,陈吕军(2618)
Fenton 氧化去除制药企业活性污泥中 AOX 的效果研究 …… 陈思,徐灿灿,刘锐,李国华,陈吕军,郑炜(2625)
中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估 …… 刘春,张晶,张静,陈晓轩,张磊,曹丽亚(2632)
基于 CANON 工艺的新型 HABR 反应器生物脱氮性能研究 …… 鲍林林,陈婉秋(2639)
异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究 …… 李祥,马航,黄勇,朱亮,杨朋兵,朱强(2646)
基于高通量测序的 ABR 厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析 …… 陈重军,张海芹,汪瑶琪,喻徐良,王建芳,沈耀良(2652)
NUA-DAS 生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究 …… 汪龙眠,仇皓雨,车昱晓,张松贺,郭照冰,张毅敏(2659)
葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合 …… 程鹏飞,王艳,杨期勇,汤明,刘天中(2666)
拉乌尔菌 sari01 的分离及其异养硝化好氧反硝化特性 …… 颜薇芝,郝健,孙俊松,史吉平(2673)
海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌 $SLWX_2$ 的筛选及脱氮特性 …… 成钰,李秋芬,费聿涛,张艳(2681)
焦化废水活性污泥中降解硫氰化物细菌种群多样性分析 …… 徐伟超,蒙小俊,尹莉,张玉秀,李海波,曹宏斌(2689)
浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应 …… 戴文芳,阳石页,阙治家,熊金波(2696)
磷脂脂肪酸(PLFA)法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构 …… 左易灵,贺学礼,王少杰,赵丽莉(2705)
半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应 …… 赵慢,王蕊,李如剑,杜兰兰,吴得峰,孙棋棋,高鑫,郭胜利(2714)
三峡库区消落带 N_2O 排放及其影响因素 …… 李睿,雷利国,江长胜,柴雪思,黄哲,范志伟,郝庆菊(2721)
不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与 N_2O 排放研究 …… 高雪梅,佘冬立,颜晓元,夏永秋(2731)
冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征 …… 易建婷,杨雨洽,张成,陈宏,赵秀兰,木志坚(2738)
藏东南色季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析 …… 罗东霞,张淑娟,杨瑞强(2745)
基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析 …… 宋志廷,赵玉杰,周其文,刘潇威,张铁亮(2756)
水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响 …… 丁长欢,王莲阁,唐江,慈恩,谢德体(2763)
减磷配施有机肥对紫色土旱坡地磷素流失的消减效应 …… 韩晓飞,高明,谢德体,王子芳,陈晨(2770)
水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律 …… 杜光辉,饶伟,李鑫,张亚楠,王代长,杨军,化党领,刘世亮,李培培,刘红恩(2779)
组配改良剂对污染稻田中 Pb、Cd、Cu 和 Zn 钝化效果持续性比较 …… 吴玉俊,周航,杨文弢,邹紫今,朱维,辜娇峰,彭佩钦,张平,曾敏,廖柏寒(2791)
生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制 …… 商儒,朱能武,康乃馨,石超宏(2799)
热处理天然褐铁矿制备 γ-Fe_2O_3 及其 NH_3-SCR 活性探究 …… 徐彬,陈天虎,刘海波,朱承驻,陈冬,邹雪华,蒋阳(2807)
《环境科学》征订启事(2569) 《环境科学》征稿简则(2576) 信息(2744, 2769, 2790)

水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律

杜光辉[1],饶伟[1],李鑫[2],张亚楠[1,3],王代长[1*],杨军[1],化党领[1],刘世亮[1],李培培[1],刘红恩[1]

(1. 河南农业大学资源与环境学院,郑州 450002; 2. 河南农业大学理学院,郑州 450002; 3. 中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室,南京 210008)

摘要: 在未污染及重金属污染水稻土上施用不同硫肥处理,通过池栽试验研究硫在水稻根际与非根际土壤中迁移规律及其赋存形态的影响. 结果表明,在水稻生育期内,根际与非根际土壤溶液 Eh、pH 和 *pe* + pH 范围分别在 93 ~ 283 mV 和 83 ~ 254 mV 之间、7.5 ~ 8.4 和 7.7 ~ 8.4 之间、9.1 ~ 13.2 和 9.1 ~ 12.5 之间. 根际土 Eh 总体上高于非根际土,根际土 pH 总体上低于非根际土. 在根际土壤中,水溶性硫(占总无机硫的 41% ~ 81%,下同)≫吸附性硫(9% ~ 34%) > 盐酸可溶性硫(8% ~ 24%) > 盐酸挥发性硫(2% ~ 8%). 在分蘖期和抽穗扬花期,水溶性硫和吸附性硫的质量分数,施用石膏处理的显著性高于单质硫处理的; 对未污染水稻土,其质量分数显著性高于污染水稻土的. 在非根际土壤,水溶性硫(40% ~ 69%)≫盐酸可溶性硫(18% ~ 41%) > 盐酸挥发性硫(6% ~ 16%) > 吸附性硫(0.7% ~ 7.5%). 根际土与非根际土壤的无机硫质量分数分别为 223 ~ 738 mg·kg^{-1}和 68 ~ 128 mg·kg^{-1},土壤有机硫质量分数分别为 574 ~ 1 647 mg·kg^{-1}和 108 ~ 391 mg·kg^{-1},总硫的质量分数分别为 825 ~ 2 287 mg·kg^{-1}和 200 ~ 477 mg·kg^{-1}. 水稻根际土中,无机硫和有机硫分别占总硫 20% ~ 40% 和 60% ~ 80%; 非根际土为 18% ~ 46% 和 54% ~ 82%. 水稻根际土在总硫、有机硫、水溶性硫、吸附性硫和盐酸可溶性硫的质量分数分别是非根际土壤的 3 ~ 11 倍、3 ~ 5 倍、5 ~ 7 倍,12 ~ 20 倍、2 ~ 3 倍,而盐酸挥发性硫的质量分数低于非根际土.

关键词:硫肥; 根际土; 非根际土; 污染水稻土; 硫赋存形态

中图分类号: X171; X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2016)07-2779-12 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.2016.07.047

Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil

DU Guang-hui[1], RAO Wei[1], LI Xin[2], ZHANG Ya-nan[1,3], WANG Dai-chang[1*], YANG Jun[1], HUA Dang-ling[1], LIU Shi-liang[1], LI Pei-pei[1], LIU Hong-en[1]

(1. College of Resources and Environment, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 2. College of Sciences, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China; 3. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: A pool culture experiment was carried out to investigate the influence of different forms of sulfur fertilizers (sulfur and gypsum) on the transformation and migration of sulfur speciation in the rhizosphere and bulk soil of unpolluted and polluted paddy soils. The results showed that the redox potential (Eh) was about 93-283 mV and 83-254 mV, respectively, the soil solution pH was 7.5-8.4 and 7.7-8.4, respectively, and *pe* + pH was 9.1-13.2 and 9.1-12.5, respectively, in the bulk and bulk soil. Solution Eh values in Rhizosphere soil were generally higher than those in bulk soil, and solution pH in the former was generally lower than that in the latter. The different forms of inorganic sulfur followed the order of water-soluble sulfur (41%-81% of total inorganic sulfur, similarly hereinafter) ≫ sulfur adsorption (9%-34%) > hydrochloric acid soluble sulfur (8%-24%) > hydrochloric acid volatile sulfide (2%-8%) in the rhizosphere. In tillering and earing flowering, the concentrations of water-soluble and absorbed sulfur by application of gypsum were significantly higher than those using elemental sulfur. And its content in unpolluted paddy soil was significantly higher than that in polluted paddy soil. In the bulk soil, the forms of inorganic sulfur followed the order of water-soluble sulfur (40%-69%) ≫ hydrochloric acid soluble sulfur (18%-41%) > hydrochloric acid volatile sulfide (6%-16%) > adsorbed sulfur (0.7%-7.5%). The mass fractions of inorganic sulfur, organic sulphur and the total sulfur in the rhizosphere soil were in the range of 223-738 mg·kg^{-1}, 574-1 647 mg·kg^{-1} and 825-2 287 mg·kg^{-1}, respectively, and the corresponding fractions were in the range of 68-128 mg·kg^{-1}, 108-391 mg·kg^{-1} and 200-477 mg·kg^{-1} in the bulk soil, respectively. Inorganic sulfur and organic sulfur of total sulfur in the rhizosphere were 20%-40% and 60%-80%, respectively, and those in the bulk were 18%-46% and 54%-82%, respectively. Total sulfur. organic sulfur and water-soluble sulfur and adsorbed sulfur and hydrochloric acid soluble sulfur in the rhizosphere were 3-11 times, 3-5 times, 5-7 times, 12-20 times, and 2-3 times of those in the bulk soil, respectively, whereas the hydrochloric acid volatile sulfur in the rhizosphere was lower than that in the bulk soil.

Key words: sulfur fertilizer; the rhizosphere soil; the bulk soil; polluted paddy soil; sulfur speciation

收稿日期: 2016-01-17; **修订日期**: 2016-02-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41271471, 41371311, 41401273, 41201286)

作者简介: 杜光辉(1992 ~),男,硕士研究生,主要研究方向为土壤化学,E-mail:18736046075@163.com

* 通讯联系人,E-mail:dzwang@henau.edu.cn

根际由植物根系周围的土壤组成,它是自身生命活动最活跃、最强烈的区域[1],它是根系相对独立的活动区域,它的物理、化学和生物性质不同于非根际土壤[2]. 根际是土壤植物交互作用的界面,是关系到植物营养元素的吸收,重金属防治的重要区域[3].

硫是水稻生长发育所必需的中量营养元素,由于对水稻产量和品质的提高有重要影响[4,5],将硫作为在氮磷钾之后的第四大营养元素[6]. 近些年,水稻的高产高效,导致土壤缺硫日益严重[7~9]. 此外,硫素在根际与非根际具有特殊化学行为和生物效应,并能对作物吸收重金属具有一定的阻碍作用[10,11]. 单质硫和石膏是现在比较重要的两种硫肥,前者含硫量高、肥效时间长,后者成本低、分布广.

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,硫素对重金属吸收、积累方面的研究也有进一步的探索,但不同硫素的根际与非根际形态变化以及其迁移规律的研究却鲜有报道. 本研究拟施用不同形态的硫素,模拟污染与未污染水稻土的池栽试验,探索水稻全生育期内,硫素在根际与非根际的迁移规律以及无机硫的赋存形态变化,对于深刻了解不同硫素在土壤中的化学行为及其迁移转化规律及评价土壤污染修复、植物营养吸收具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 材料

供试土样采自河南省信阳市新县无污染稻田耕层(0~20 cm),土样采回后室内风干,混匀,碾碎过筛,其土壤基本理化性质分别为:土壤 pH 7.05,有机碳 9.05 $g\cdot kg^{-1}$,全 N 0.73 $g\cdot kg^{-1}$,全 S 167.8 $mg\cdot kg^{-1}$,速效 P 25.67 $mg\cdot kg^{-1}$,速效 K 125.07 $mg\cdot kg^{-1}$.

利用上述未污染水稻土和施用重金属镉砷污染的水稻土进行池栽试验. 对未污染水稻土添加砷和镉的质量分数分别为 30 $mg\cdot kg^{-1}$ 和 5 $mg\cdot kg^{-1}$,种植水稻使重金属老化一年,砷和镉的质量分数分别为 (28.33 ± 2.47) $mg\cdot kg^{-1}$ 和 (4.67 ± 0.46) $mg\cdot kg^{-1}$. 选用规格 100 cm × 72 cm × 56 cm(长宽高)塑料盆,每盆均装 400 kg 水稻土,再施入基肥. 基肥为尿素,底肥 50%,分蘖肥 30%,穗肥 20%,折合纯 N 0.4 $g\cdot kg^{-1}$;磷酸二氢钙,底肥 100%,折合纯 P 0.2 $g\cdot kg^{-1}$;氯化钾,底肥 70%,穗肥 30%,折合纯 K 0.16 $g\cdot kg^{-1}$. 混匀,均衡到每个池中. 选用规格 20 cm × 25 cm(长高),300 目的尼龙布作为根际袋,每个根际袋均装池中混匀土 1 kg 作为根际土,填埋进池中. 然后淹水,保持水层 2~3 cm,平衡 15 d 后移栽水稻幼苗. 试验设计共计 6 个处理,对上述添加重金属的设不施 S 处理记 MS_0,施单质硫记 MS_1,施石膏记 MS_2,同时对未污染水稻土设置不施硫处理、施用单质硫、施用石膏,分别记 S_0、S_1、S_2,施硫量折合纯 S 为 0.15 $g\cdot kg^{-1}$,每个处理重复 4 次,随机排列. 水稻品种为丰两优 1 号,理论全生育期 135 d. 播种日期 2014 年 5 月 5 日,6 月 12 日移栽. 按照大田生长状况进行水分管理,分蘖期浅水勤灌、分蘖末期排水晾田、幼穗分化期浅水勤灌、抽穗扬花期保持水层、灌浆乳熟期保持湿润. 在水稻分蘖期(7 月 21 日)、孕穗期(8 月 22 日)、成熟期(10 月 12 日)采集植株样品进行相关分析.

1.2 分析方法

1.2.1 土壤溶液监测

通过 DZS-707 型多参数水质分析仪(上海)在线监测土壤溶液的氧化还原电位(Eh)和 pH 等水质数据.

1.2.2 土壤硫的测定

土壤无机硫采用连续提取法进行提取测定[12].

(1)水溶性硫 称取 5.00 g 磨细土样(相当烘干土重)于离心管内,加 15 mL 蒸馏水,振荡 30 min,然后离心得清液,待测定.

(2)吸附性硫 倾去离心液的土样(1)中加入约 12.5 mL 0.025 $mol\cdot L^{-1}$ NaH_2PO_4,使水土比刚好为 5∶1. 振荡 15 min,离心后倾出清液,待测定.

(3)酸溶性硫及挥发性硫 将倾去离心液的土样(2)用 20 mL 0.5 $mol\cdot L^{-1}$ HCl 洗入蒸馏瓶中,加热 0.5 h(微沸). 同时,挥发出的 H_2S 用 25 mL 0.05 $mol\cdot L^{-1}$ NaOH 置于三角瓶内吸收,30 min 后取下,用水将蒸馏瓶内物质洗入 50 mL 离心管内,3 000 $r\cdot min^{-1}$ 离心 10 min,定容待测. 三角瓶内加入 2 mL H_2O_2(优级纯),电炉加热微沸 10 min,定容待测.

土壤总硫采用 CNS 分析仪(Elementar Vario Max,Germany)进行测定,土壤有机硫采用差减法,通过总硫与水溶性硫、吸附性硫、酸溶性及挥发性硫的差值获得.

1.2.3 数据分析

使用 Microsoft Excel 2013、GraphPad Prism 5.0 和 SPSS 19.0 对数据进行处理分析与绘图.

2　结果与分析

2.1　根际与非根际土壤溶液 Eh、pH 和 *pe* + pH 值的变化

水稻根际土壤溶液 Eh、pH 和 *pe* + pH 值变化趋势如图 1(a). 在整个生育期,土壤溶液 Eh 在 93 ~283 mV 之间,且呈现波动特征. 在分蘖期,出现大幅度下降,Eh 从 254 mV 下降到 152 mV; 在抽穗扬花期,Eh 回升到 170 mV; 在抽穗扬花后期成熟前期,Eh 下降到最低为 100 mV,在成熟期,有所回升. 土壤溶液 pH 变化范围在 7.5 ~8.4,在分蘖期,从 pH 8.5 急速下降到 7.8 左右; 在抽穗扬花期,土壤溶液 pH 在 7.7 左右; 在成熟期,土壤溶液 pH 在 7.8 左右. 土壤溶液 *pe* + pH 变化范围 9.1 ~13.2,且呈波动性下降趋势.

水稻非根际土壤溶液 Eh、pH 和 *pe* + pH 值变化趋势如图 1(b). 非根际土 Eh 与根际土相似,呈波动特征,波动范围在 83 ~254 mV 之间. 土壤溶液 pH 变化范围 7.7 ~8.4,在成熟期又逐渐稳定在 8 左右. 土壤溶液 *pe* + pH 在 9.1 ~12.5 之间变化,且呈下降趋势.

2.2　水稻根际与非根际土中无机硫赋存形态质量分数变化

2.2.1　水稻根际与非根际土水溶性硫质量分数变化

由图 2 看出,根际土与非根际土相比,根际土水溶性硫质量分数显著地增加,大约是非根际土的 5

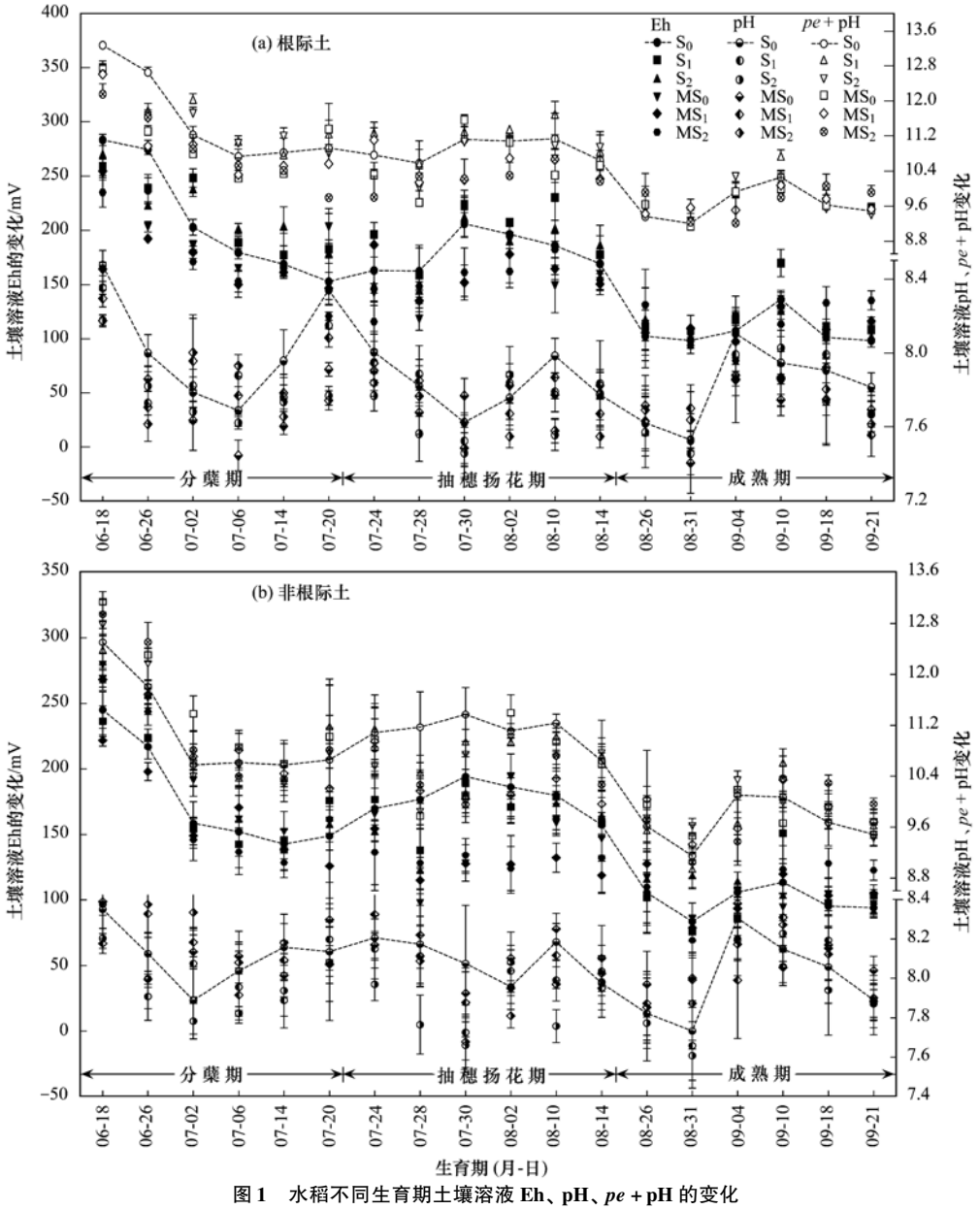

图 1　水稻不同生育期土壤溶液 Eh、pH、*pe* + pH 的变化

Fig. 1　Change of Eh, pH and *pe* + pH in soil solution at different growth stages of rice

~10 倍. 根际土中各处理的水溶性硫在不同生育期差异显著(其中同一时期不同小写字母表示显著差异性,$P<0.05$,下同),非根际土在抽穗扬花期与成熟期无明显变化.

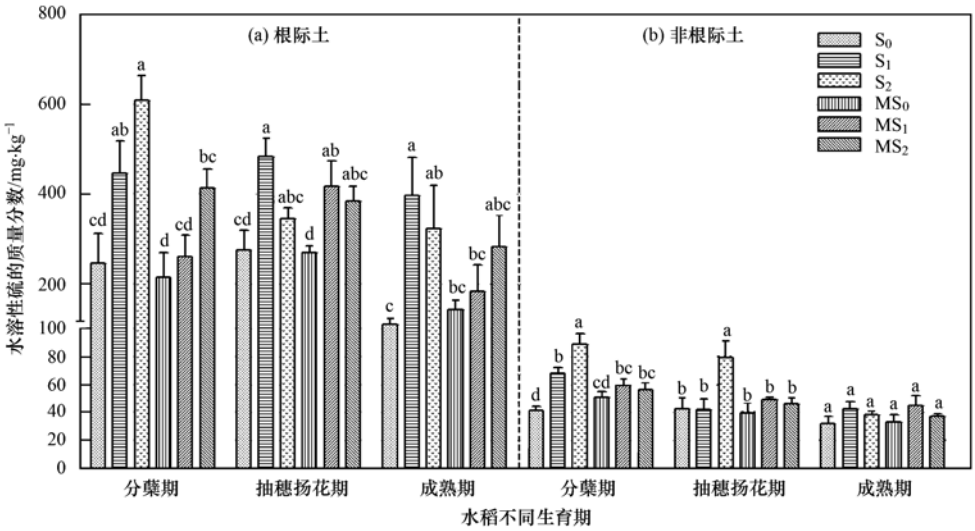

图 2 不同生育期水稻土水溶性硫的质量分数变化

Fig. 2 Mass fractions of water soluble sulfate at different growth stages of rice

水稻根际土水溶性硫质量分数显著差异性分析如图 2(a)所示. 不同处理的水溶性硫质量分数,随生育期的延长呈递减的趋势,且未污染水稻土的水溶性硫含量显著性高于污染水稻土的. 在未污染与污染水稻土中,不施硫处理水溶性硫的质量分数分别在 106 ~275 mg·kg^{-1}和 143 ~270 mg·kg^{-1}; 施用硫单质的分别在 396 ~482 mg·kg^{-1}和 184 ~416 mg·kg^{-1}; 施用石膏的分别在 323 ~607 mg·kg^{-1}和 283 ~413 mg·kg^{-1}. 不同处理间水溶性硫质量分数,在分蘖期为 $S_2 > S_1 > MS_2 > MS_1 > S_0 > MS_0$,其中未污染水稻土的水溶性硫质量分数显著高于重金属污染的,施用石膏硫能提高水溶性硫的质量分数. 在抽穗扬花期,单质硫处理的水溶性硫质量分数反而高于石膏处理的,但差异不显著. 在成熟期,施用单质硫与石膏处理的水溶性硫质量分数差异不显著.

水稻非根际土水溶性硫浓度变化显著差异性分析如图 2(b)所示. 在全生育期内,各处理的水溶性硫的质量分数在 30 ~90 mg·kg^{-1}间. 在分蘖期,对未污染水稻土,施用单质硫与石膏能显著提高水溶性硫的质量分数,3 个处理之间存在差异显著性水平; 在污染水稻土,各处理无明显差异. 在抽穗扬花期,石膏 S_2 处理显著高于其他处理. 在成熟期,不同处理的水溶性硫的质量分数在 35 mg·kg^{-1}左右,基本无差异.

2.2.2 水稻根际与非根际土吸附性硫质量分数变化

从图 3 看出,根际土中吸附性硫质量分数在 22 ~101 mg·kg^{-1}之间,非根际土中的质量分数较低,在 0.5 ~6.7 mg·kg^{-1}之间.

根际土中吸附性硫质量分数如图 3(a)所示. 在分蘖期,各处理吸附性硫质量分数在 22 ~77 mg·kg^{-1}之间,施用硫肥能明显增加吸附性硫质量分数,施用石膏与不施硫相比较,达到差异显著性水平. 在抽穗扬花期,各处理吸附性硫质量分数在 40 ~102 mg·kg^{-1}之间,且均高于分蘖期的. 在分蘖期和抽穗扬花期,污染水稻土的吸附性硫质量分数均低于未污染水稻土的. 在成熟期,各处理吸附性硫质量分数在 63 ~87 mg·kg^{-1}之间,没有显著性差异.

非根际土吸附性硫质量分数如图 3(b)所示. 在分蘖期、抽穗扬花期和成熟期,吸附性硫分别在 4.7 ~6.7、3.4 ~5.2、和 0.5 ~1.6 mg·kg^{-1}间. 各时期的不同处理,随生育期延长呈下降趋势.

2.2.3 水稻根际与非根际土盐酸可溶性硫质量分数变化

根际土的盐酸可溶性硫质量分数如图 4(a)所示. 在分蘖期,盐酸可溶性硫质量分数变化为石膏硫的处理 > 单质硫的 > 不施硫的,处理间没有显著性差异,其质量分数在 38 ~40 mg·kg^{-1}之间; 在抽穗扬花期,盐酸可溶性硫质量分数与分蘖期的顺序一致,施用石膏处理其质量分数显著高于不施硫的; 在整个生育期,盐酸可溶性硫呈上升趋势,其平均质量分数从分蘖期 36 mg·kg^{-1}上升到成熟期的 63 mg·kg^{-1}.

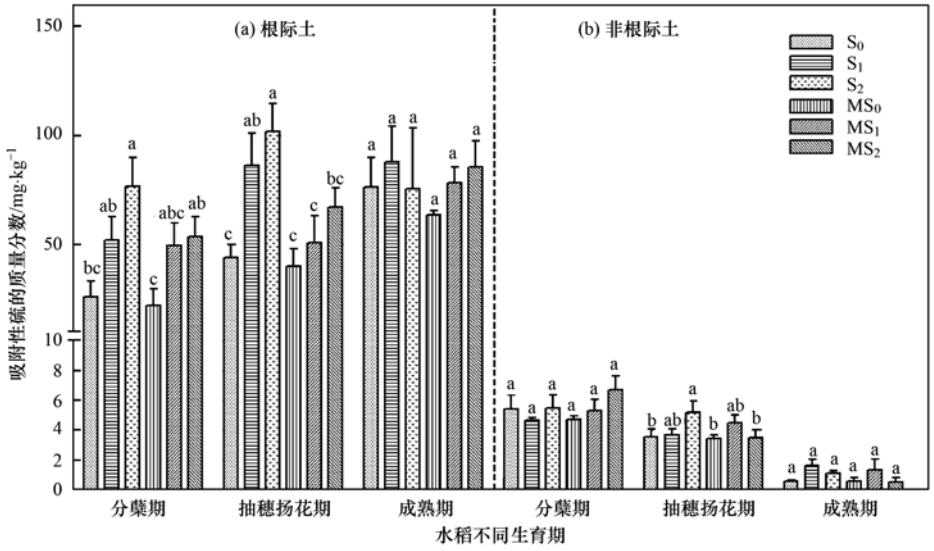

图 3　不同生育期水稻土吸附性硫的质量分数变化

Fig. 3　Mass fractions of adsorbed-S at different growth stages of rice

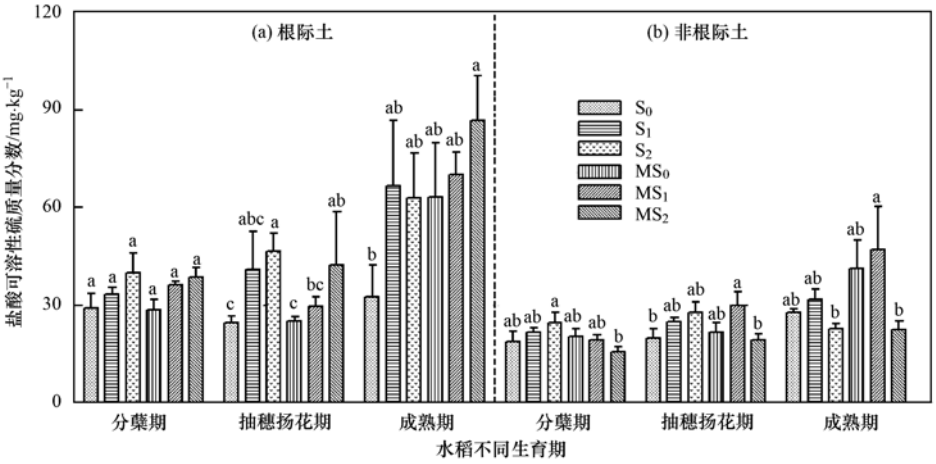

图 4　不同生育期水稻土盐酸可溶性硫质量分数变化

Fig. 4　Mass fractions of hydrochloric acid soluble sulfur at different growth stages of rice

随生育期延长，非根际土壤盐酸可溶性硫质量分数如图 4(b)，也是逐渐增加的趋势. 其平均质量分数从分蘖期的 20 $mg\cdot kg^{-1}$，增加到成熟期的 32 $mg\cdot kg^{-1}$. 根际土壤盐酸可溶性硫的质量分数是非根际土的 2 ~ 3 倍.

2.2.4　水稻根际与非根际土盐酸挥发性硫质量分数变化

盐酸挥发性硫在整个生育期的质量分数的变化如图 5 所示，整个生育期根际土的质量分数在 2.5 ~ 12.3 $mg\cdot kg^{-1}$ 之间，非根际土的在 4.5 ~ 16.3 $mg\cdot kg^{-1}$ 之间，且不同生育期非根际土均高于同水平下的根际土.

根际土盐酸挥发性硫的质量分数如图 5(a). 在分蘖期，施用硫肥能够增加盐酸挥发性硫的质量分数，石膏处理的增加更显著；在抽穗扬花期与成熟期，各处理的盐酸挥发性硫无显著差异性，分别在 3.5 $mg\cdot kg^{-1}$ 和 7.5 $mg\cdot kg^{-1}$ 左右；在抽穗扬花期，盐酸挥发性硫的质量分数比其它 2 个时期显著性降低.

非根际土盐酸挥发性硫的质量分数如图 5(b). 在分蘖期，各处理的盐酸挥发性硫的质量分数无显著性差异，其质量分数在 12 ~ 16 $mg\cdot kg^{-1}$ 之间；在抽穗扬花期，盐酸挥发性硫的质量分数在 4.5 ~ 10 $mg\cdot kg^{-1}$ 之间；在成熟期，各处理盐酸挥发性硫的质量分数无显著性差异，其质量分数在 6.1 ~ 7.8 $mg\cdot kg^{-1}$ 之间. 盐酸挥发性硫的质量分数，随生育期延长呈下降趋势.

2.2.5　水稻根际与非根际土无机硫质量分数变化

无机硫的质量分数 = 水溶性硫的 + 吸附性硫的

+盐酸可溶性硫的 + 盐酸挥发性硫的. 无机硫的质量分数变化如图 6 所示. 根际土无机硫的质量分数在 223 ~ 738 mg·kg^{-1}之间,非根际土无机硫的质量分数在 68 ~ 128 mg·kg^{-1}之间. 在不同生育期,根际土与非根际土无机硫质量分数差异达到极显著水平.

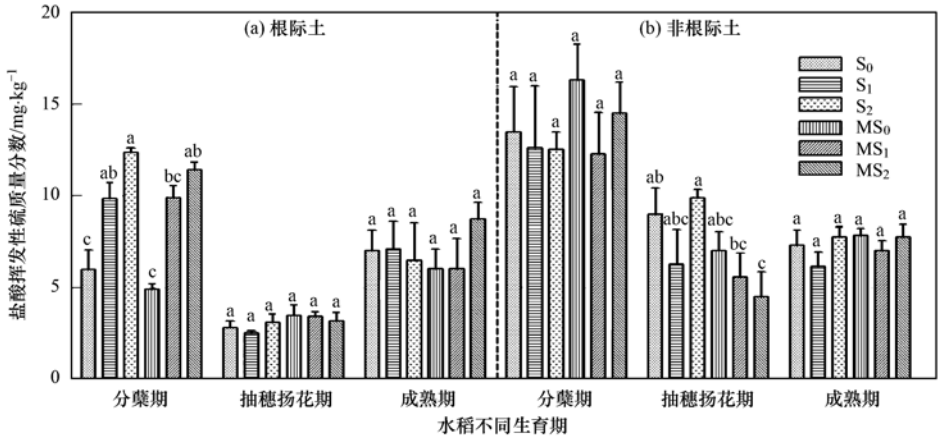

图 5 不同生育期水稻土盐酸挥发性硫质量分数变化

Fig. 5 Mass fractions of HCl-volatilized-S at different growth stages of rice

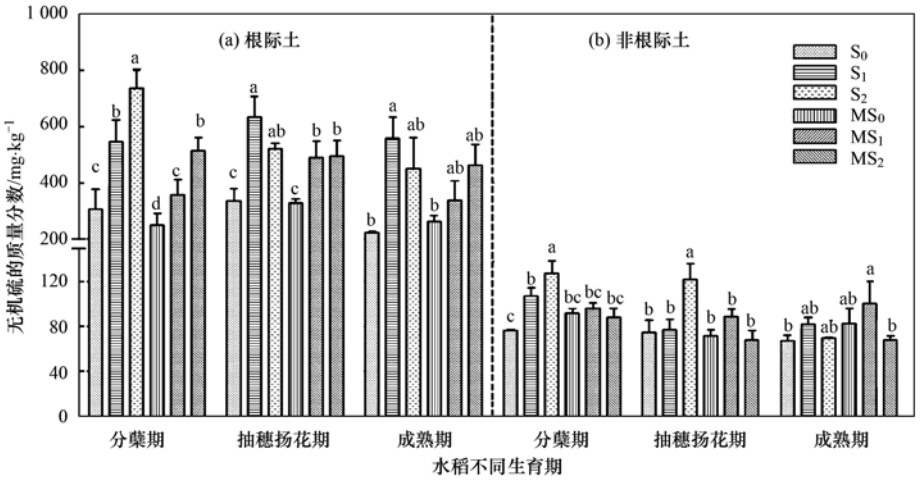

图 6 不同生育期水稻土壤无机硫的质量分数变化

Fig. 6 Mass fractions of inorganic sulfur at different growth stages of rice

根际土无机硫的质量分数如图 6(a)所示. 在整个生育期,各处理无机硫的质量分数在 223 ~ 738 mg·kg^{-1}间,呈下降趋势. 在分蘖期,施用石膏、单质硫和不施硫处理的无机硫质量分数差异达到显著水平,施用石膏能显著增加无机硫质量分数,且未污染水稻土的无机硫质量分数显著高于污染水稻土的. 在抽穗扬花期和成熟期,施用石膏和单质硫均能显著提高无机硫质量分数.

非根际土无机硫质量分数如图 6(b)所示. 在整个生育期,各处理无机硫质量分数在 67 ~ 127 mg·kg^{-1},也是呈下降趋势. 在分蘖期和抽穗扬花期,石膏处理(S_2)的无机硫质量分数能显著高于其他处理的. 在成熟期,各处理无机硫质量分数无显著性差异.

2.3 水稻根际与非根际有机硫质量分数变化

有机硫质量分数 = 总硫的 - 无机硫的. 水稻根际与非根际有机硫的质量分数变化如图 7. 在全生育期,水稻根际土壤有机硫的质量分数为 574 ~ 1 647 mg·kg^{-1},非根际土壤为 108 ~ 391 mg·kg^{-1}.

水稻根际土有机硫质量分数如图 7(a). 在分蘖期和抽穗扬花期,石膏处理(S_2)的有机硫质量分数最高,且施用硫素的处理显著增加了有机硫质量分数,未污染水稻土有机硫质量分数显著高于污染水稻土的. 在成熟期,施硫肥处理的有机硫质量分数差异不显著. 对于未污染水稻土,石膏处理(S_2)有机硫质量分数到成熟期下降了 30% 左右,单质硫与不施硫的处理有机硫质量分数变化差异不显著; 对于污染水稻土,各处理的有机硫质量分数上升了 20% 左右.

水稻非根际土有机硫质量分数如图 7(b). 在分蘖期,施用硫肥的处理显著增加了有机硫质量分数. 在抽穗扬花期和成熟期,施用单质硫的处理显著高于未施硫肥的处理.

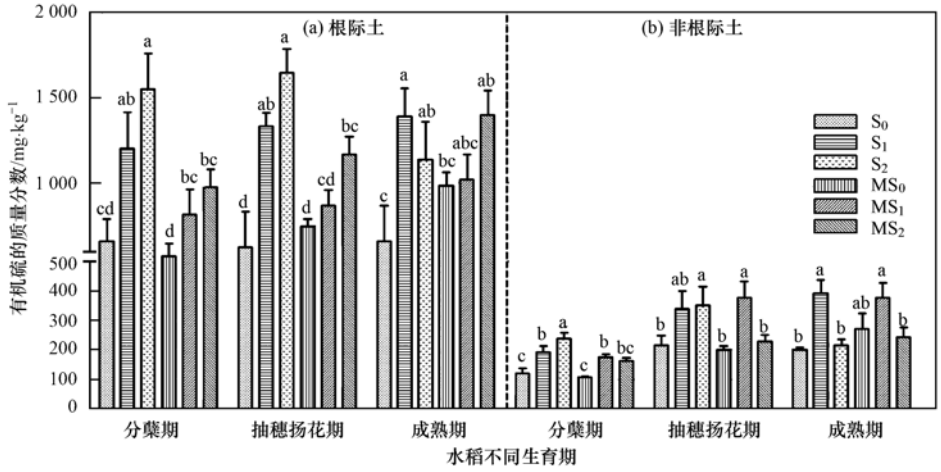

图 7　不同生育期水稻土壤有机硫质量分数变化

Fig. 7　Mass fractions of organic sulfur at different growth stages of rice

2.4　水稻根际与非根际土中总硫质量分数变化

水稻根际土壤总硫的变化如图 8(a). 总硫的质量分数在 825 ~ 2 287 mg·kg^{-1}之间. 未污染水稻土总硫质量分数均高于同水平的污染水稻土的; 施用石膏处理总硫的质量分数一般高于施用单质硫处理的,但差异不显著; 不施硫处理、施用单质硫处理和施用石膏处理总硫的平均质量分数分别为 988、1 571和1 842 mg·kg^{-1},施用硫肥显著增加根际土壤总硫的质量分数.

水稻非根际土壤总硫的变化如图 8(b). 总硫的质量分数在 200 ~ 477 mg·kg^{-1}之间,根际土壤总硫的质量分数是非根际土的 3 ~ 11 倍. 在分蘖期,石膏处理(S_2)的总硫质量分数显著高于其他处理的,施用硫肥能增加土壤总硫质量分数; 在抽穗扬花期和成熟期,单质硫处理(MS_1)总硫质量分数显著高于其他处理.

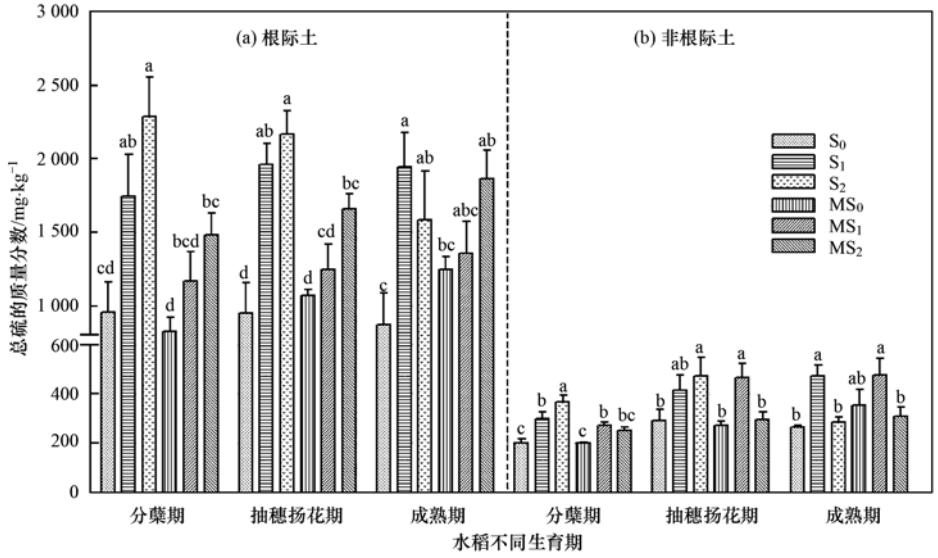

图 8　不同生育期水稻土壤总硫的质量分数变化

Fig. 8　Mass fractions of total sulfur at different growth stages of rice

3　讨论

3.1　水稻根际与非根际 Eh、pH 和 *pe* + pH 值变化

Eh 决定土壤的氧化还原状况,pH 决定土壤的酸碱度,二者直接或间接影响土壤营养元素变化和重金属形态. *pe* + pH 则揭示了氧化还原反应中电子与质子活度的变化,是表征土壤氧化还原平衡状况的特征值[13~15].

水稻生育期间根际与非根际 Eh 变化受水分管理的影响比较显著. 根际土壤溶液 Eh 值显著高于非根际土壤环境,可能是因为水稻根系能分泌 O_2,从而提高了根际的 Eh 值. 由于在分蘖期保持浅水勤灌,促进稻苗生长,Eh 开始缓慢下降,在分蘖后期抽穗扬花前期开始排水晾田,Eh 有所回升,随后干湿交替 Eh 趋于稳定,在扬花期,深水灌溉,Eh 大幅度下降,在成熟期由于不停下雨,Eh 有较小回升.

在稻田淹水后,水稻根际土 pH 低于非根际土. 水稻根系与土壤微生物在缺氧的情况下进行无氧呼吸,产生酒精与乳酸,降低溶液 pH. Grasso 等[16]研究表明,土壤中微生物的呼吸作用释放出 CO_2 溶于水,形成 H_2CO_3,并进一步水解为 H^+ 和 HCO_3^-,从而使土壤溶液酸化,pH 值急剧地减小. 未添加硫肥的处理,在污染与未污染水稻土中,溶液 pH 均高于施硫肥的处理,该结果与朱神海等[17]研究一致. 在淹水后土壤根际溶液 pH 出现急剧下降,与 Khaokaew 等[18]的结果一致.

在分蘖期,根际与非根际 $pe + pH$ 均逐渐减小;抽穗扬花期起,$pe + pH$ 缓慢上升,并趋于稳定;在抽穗扬花后期,整体大幅度下降,且非根际土的下降幅度大于根际土;在成熟期,土壤溶液从还原状态向着氧化状态转变. $pe + pH$ 的变化类似 Eh 的变化.

3.2 水稻根际与非根际土中无机硫赋存形态的变化

根际是指受植物根系活动的影响,一般离根轴表面数毫米之内的微域土区,在物理、化学和生物学性质上不同于土体(非根际)的那部分. 土壤中无机硫主要包括水溶性硫、吸附性硫、酸溶性硫、酸挥发性硫,其中水溶性硫、吸附性硫移动性很高,是植物高效利用的有效硫库.

水溶性硫是能溶解在土壤溶液中的硫酸盐. 从图 2(a)来看,随生育期的延长,水溶性硫质量分数逐渐降低. 未污染水稻根际土中,水溶性硫均高于污染水稻土的,在分蘖期表现为极显著的水平,这个时期土壤溶液 Eh 在 150 ~ 250mV,土壤溶液 pH 在 7.6 ~ 8.0,$pe + pH$ 在 10 ~ 12 间[如图 1(a)],根际土的环境处于氧化状态[19],有一部分单质硫被氧化生成硫酸盐,成为水溶性硫酸盐的一部分;施用石膏的一部分硫酸盐微溶于水,高于单质硫的处理. 重金属污染的处理可能影响单质硫的氧化细菌[20,21]. 有研究表明,在受重金属污染的水稻土中污染越严重,微生物群落越小[22],受重金属污染使根际土中硫氧化菌群落减少,降低了硫的氧化能力. 另一方面,在淹水条件下,硫的还原产生 S^{2-},与重金属和铁锰反应生成硫化物沉淀,降低了硫的活性,影响水溶性硫的质量分数. 非根际土水溶性硫的质量分数变化[图 2(b)]类似根际土状态,水溶性硫的浓度急剧降低,可能是水稻吸收水分的蒸腾作用,大量水溶性硫酸盐受质流的影响,从非根际进入根际土壤环境[23,24]. 在分蘖期、抽穗扬花期,非根际土壤处于淹水状态,根系的泌氧梯度逐渐减弱,单质硫被氧化的趋势也逐渐减弱,单质硫处理转化 SO_4^{2-} 量较少,石膏处理(S_2)显著高于其他处理. 在成熟期各处理均无明显差异.

吸附性硫是指以阴离子交换吸收和配位吸附方式保留在土壤胶体表面的硫酸盐. 从图 3(a)来看,在分蘖期和抽穗扬花期,未污染水稻根际土的吸附性硫质量分数高于污染水稻土,在成熟期无明显差异. 在分蘖期,吸附性硫与水溶性硫质量分数呈极显著正相关,相关系数 $r = 0.858^{**}$ ($n = 24$);在抽穗扬花期和成熟期相关系数没有达到差异显著性水平. 非根际土壤吸附性硫质量分数变化[图 3(b)],也呈较急剧下降趋势. 在抽穗扬花期和成熟期,吸附性硫与水溶性硫质量分数也呈极显著正相关,相关系数分别为 $r = 0.787^{**}$ ($n = 24$) 和 $r = 0.564^{**}$ ($n = 24$);在分蘖期相关系数没有达到差异显著性水平. 徐成凯等[25]研究表明,吸附性硫与水溶性硫质量分数呈显著正相关. 吸附性硫与水溶性硫处于动态平衡中,硫酸盐的吸附与黏土矿物组成、氧化铁和铝的浓度呈显著正相关[26,27]. 水稻土中土壤无定型铁的含量,随淹水与排水晒田出现周期性变化,在淹水条件下,无定形铁含量增加,排水晒田条件下,无定形铁向晶态铁转化[19],因而水稻土中硫酸盐的吸附受到土壤无定形铁的影响. 成熟期由于排水晾田,土壤吸附性硫质量分数在根际土相对较高.

盐酸可溶性硫主要是指和碳酸钙、碳酸镁等结合在一起生成沉淀的硫,这部分硫易于被酸提取,其有效性仅次于水溶性硫和吸附性硫[25]. 水稻根际土盐酸可溶性硫如图 4(a),在分蘖期、抽穗扬花期呈缓慢增加的趋势,在成熟期显著增加. 非根际土盐酸可溶性硫[图 4(b)]在整个生育期与根际土有相同的趋势,只是其质量分数下降. 前者研究跟李金娟[28]的研究一致,后者可能因为成熟期处于晒田状态,形成更多的共沉淀含硫化合物,进一步增加了盐酸可溶性硫的质量分数. 在分蘖期、抽穗扬花期根系较活跃,作物根系能分泌有机酸和有机络合物[29],有机酸能够将碳酸钙、碳酸镁与硫形成的共沉淀溶解,减少盐酸可溶性硫的质量分数,且有机络

合物对离子的络合作用会增强有机酸的溶解作用. 在成熟期根系衰老,有机酸含量减少,盐酸可溶性硫质量分数快速增加.

盐酸挥发性硫是指在酸性条件下,可溶解并放出 H_2S 的沉积物固相部分. 根际土盐酸挥发性硫如图 5(a),在分蘖期,施用硫素能显著增加盐酸挥发性硫的质量分数,在抽穗扬花期和成熟期整体无差异. 欧阳涛等[30]的研究表明,有机质供给越多、硫酸盐含量越高,则酸挥发性硫化物的浓度也越高. 在分蘖期由于硫肥的施用,显著增加了硫酸盐的含量,从而增加了分蘖期盐酸挥发性硫的质量分数; 在抽穗扬花期、成熟期各处理硫酸盐的变化逐渐趋于稳定,各处理盐酸挥发性硫质量分数差异较小. 在 3 个时期水稻根际土酸挥发性硫质量分数呈现先减少后增加的趋势,可能是在抽穗扬花期,采集土壤样品时土壤溶液 Eh 值较高,在成熟期由于较长时间下雨,采集土壤样品时溶液 Eh 下降[图 1(a)],因为硫化物与重金属发生共沉淀和置换反应[31],固定一部分盐酸挥发性硫,增加了酸挥发性硫的质量分数. 水稻非根际土盐酸挥发性硫[图 5(b)]整个生育期呈下降趋势,不同处理不同生育期无明显差异,但在非根际污染水稻土中,盐酸挥发性硫质量分数高于未污染水稻土,非根际土壤由于长期缺氧,产生更多 S^{2-}、HS^-,从而增加了盐酸挥发性硫的质量分数,这主要是根际土与非根际土壤溶液的氧化还原电位有关[32].

水稻各个生育期水溶性硫、吸附性硫、盐酸可溶性硫的质量分数均高于非根际土,分别是非根际土的 5 ~ 7 倍,12 ~ 20 倍、2 ~ 3 倍,而盐酸挥发性硫质量分数非根际土高于根际土. 水稻与较多水下植物、挺水植物和渍水环境中的陆生植物一样,其根系分泌氧化性物质,具有氧化根际环境的能力[33 ~ 35]. 由于根系的泌氧作用,土壤还原态硫氧化成硫酸盐,是水溶性和吸附性的硫酸盐的一部分[36]. 并且,根际土中还原态硫的氧化以及非根际土中硫酸盐的还原这一过程受微生物的控制[37]. Lin 等[38]通过 K 边 XANES 表明,根际土中高价硫的质量分数比非根际土的质量分数高,并说明了水稻根际土及非根际土存在着氧梯度,水溶态硫、吸附性硫及盐酸可溶性硫的质量分数均高于非根际土. Hu 等[39]研究根际中可溶性 SO_4^{2-} 和吸附性 SO_4^{2-} 都比非根际高. 由于根系的泌氧能力,使根际的氧化性远远高于非根际土壤,从而减少了根际硫酸盐的还原. 郭亚芬等[40]的研究表明,水溶性硫和吸附性硫有效性最高,与作物吸收硫的关系达到了极显著和显著水平,盐酸可溶性硫有效性比较差. 迟凤琴等[41]的研究表明,在黑土耕层中,水溶性硫占无机硫的比例为 27.3%,吸附性硫为 13.6%,盐酸可溶性硫为 59.1%. 本试验可能是因为外源硫肥的施用,增加了水溶性硫的浓度,且无机硫的氧化与还原受温度、土壤类型、pH 等多重因素影响,并在整个生育期具有明显季节动态特点[42].

3.3　水稻根际与非根际土中有机硫变化

土壤中的有机硫主要存在于动植物残体和土壤有机质中,要转化为无机硫才能被作物吸收利用,是植物的潜在硫素.

从图 7(a)可知,在水稻不同生育期,未污染水稻土不施用硫的处理,有机硫的质量分数基本保持不变,为 650 $mg \cdot kg^{-1}$ 左右; 施用硫单质处理的呈上升趋势; 施用石膏处理的先上升后下降趋势. 有研究表明,土壤微生物的作用能够在土壤有效硫的质量分数降低时,硫的周转朝着释放硫的方向进行,有效硫质量分数增加时,朝着同化硫的方向进行[43]. 未施用硫的处理,由于硫的供应不足,有机硫分解; 施用单质硫处理,硫素不易流失,肥效时间长,有机硫持续增加; 施用石膏处理,前期供给充足,有机硫增加,后期由于流失和吸收,肥效不足,有机硫减少. 受污染水稻土的各个处理,有机硫质量分数增加,其中未施用硫素的增幅最大,到成熟期增加了 60% 左右; 且施用单质硫比施用石膏处理的有机硫质量分数要低. 杨世杰等[44]的研究表明,施用硫肥能够显著增加水稻的干物重,且施用单质硫的更明显,水稻生物量的增加,对硫素的需求量更大,未施用硫肥的处理由于生物量的减少,使作物在中后期对硫的需求量减少,增加了有机硫质量分数.

从图 7(b)可知,非根际土壤各处理有机硫的质量分数基本上均呈上升趋势,石膏(S_2)处理呈先上升后下降趋势. 未污染水稻土在中后期由于生物量大,对硫的需求量大,未施用及施用石膏处理,在中后期水稻的对硫大量需求,非根际土 SO_4^{2-} 迁移到根际,有机硫分解来增加非根际土无机硫质量分数. 在污染的水稻土中,在整个生育期,施用单质硫处理的有机硫的质量分数逐渐增加,且显著高于不施硫和石膏的处理,可能与淹水条件下微生物更容易还原单质硫,转化成有机硫有关,其原因需要进一步探讨.

从图 7 可以看出,水稻根际土有机硫质量分数是非根际土的 3 ~ 5 倍. 有研究表明,在不种水稻条

件下,培养 42 d,5.58% ~ 10.15% 的硫被氧化,3.23% ~5.6%转化为有机硫;种水稻的条件下,培养42 d,10.28% ~ 14.87% 的硫被氧化,5.74% ~ 8.06%转化为有机硫[45],根际比非根际更容易转化为有机硫.

3.4 水稻根际与非根际土壤硫素迁移规律

稻田土壤硫素主要通过无机硫氧化与还原、腐殖化与矿化过程、生物固定作用等方式进行循环转化[43]. 总硫的质量分数从图 8 可知,根际土总硫质量分数是非根际土 3 ~11 倍. 水稻根际土无机硫和有机硫分别占总硫 20% ~40% 和 60% ~80%,平均为 30.3% 和 69.70%;非根际土为 18% ~46% 和 54% ~82%,平均为 30.94% 和 69.06%.

有研究表明,SO_4^{2-} 从土壤向根际迁移,以质流为主,且 SO_4^{2-} 能够在根系富集[39]. Friesen[46] 发现作物收获时,播种所施的石膏 4% 的 SO_4^{2-} 存在于 0 ~15cm 的表土,33% 的 SO_4^{2-} 存在于 30 ~45cm 的底土,31% 的 SO_4^{2-} 存在于 45 ~60cm 的底土. 非根际土壤硫素的沉降以及迁移到根际土壤,这可能是总硫质量分数在非根际土低于根际土的主要原因.

根际是直接为水稻生长提供养分的区域,水稻对硫的吸收利用是根际土硫素变化的直接因素. 有研究表明,种水稻季节耕层土壤硫的主要来源是灌溉水,供硫量占该时期输入量的 54%,底层土供硫补给占 21%,大气硫干湿沉降占 19%[47]. 在分蘖期到抽穗扬花期,水稻对硫的需求量较小,根系对营养的富集能力较弱,使非根际土硫素的来源大于硫的输出,增加了非根际土硫的质量分数;在成熟期水稻对硫的大量需求,非根际硫的输出大于硫的来源,水稻非根际硫质量分数降低. 对于污染处理,根际与非根际总硫呈上升趋势. 由于本研究采用野外池栽试验,对硫素的输入控制较差,硫素来源变化可能较大. 由于受重金属胁迫,使水稻整体生物质量小于未污染水稻土,对硫素的需求量小于未污染水稻土,所以污染水稻土总硫质量分数整体增加,该结果与杨世杰等[48]的研究一致.

4 结论

(1)水稻全生育期根际土与非根际土氧化还原电位分别在 93 ~283 mV 和 83 ~254 mV 之间,非根际土氧化还原电位总体上低于根际土;水稻根际土与非根际土 pH 分别在 7.5 ~8.4 和 7.7 ~8.4 间变动;*pe* + pH 值在 9.1 ~13.2 和 9.1 ~12.5 之间.

(2)在根际土壤,硫肥能够显著增加水溶性硫和吸附性硫的质量分数,未污染水稻土的其质量分数显著性高于重金属污染的水稻土. 根际土中无机硫主要以水溶性硫为主,其次为吸附性硫与盐酸可溶性硫,盐酸挥发性硫的质量分数最少. 对非根际土壤,在分蘖期和抽穗扬花期,施用石膏比单质硫能更显著地增加水溶性硫和吸附性硫的质量分数,在成熟期吸附性硫的质量分数降到 0.5 ~1.6 $mg \cdot kg^{-1}$. 非根际土无机硫主要以水溶性硫为主,盐酸可溶性硫和盐酸挥发性硫次之,吸附性硫最少.

(3)水稻根际土无机硫和有机硫分别占总硫 20% ~ 40% 和 60% ~ 80%;非根际土为 18% ~ 46% 和 54% ~82%. 根际土有机硫、水溶性硫、吸附性硫和盐酸可溶性硫的质量分数,显著高于非根际土,盐酸挥发性硫低于非根际土.

参考文献:

[1] 杨文弢, 王英杰, 周航, 等. 水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 694-699.

[2] Jones D L, Hodge A, Kuzyakov Y. Plant and mycorrhizal regulation of rhizodeposition[J]. New Phytologist, 2004, **163**(3): 459-480.

[3] Schenkeveld W D C, Kraemer S M. Equilibrium and kinetic modelling of the dynamic rhizosphere[J]. Plant and Soil, 2015, **386**(1-2): 395-397.

[4] Crusciol C A C, Nascente A S, Soratto R P, *et al*. Upland rice growth and mineral nutrition as affected by cultivars and sulfur availability[J]. Soil Science Society of America Journal, 2013, **77**(1): 328-335.

[5] Haque M M, Saleque M A, Shah A L, *et al*. Long-term effects of sulfur and zinc fertilization on rice productivity and nutrient efficiency in double rice cropping paddy in Bangladesh[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2015, **46**(22): 2877-2887.

[6] Scherer H W. Sulphur in crop production-invited paper[J]. European Journal of Agronomy, 2001, **14**(2): 81-111.

[7] Kertesz M A, Mirleau P. The role of soil microbes in plant Sulphur nutrition[J]. Journal of Experimental Botany, 2004, **55**(404): 1939-1945.

[8] Tsujimoto Y, Yamamoto Y, Hayashi K, *et al*. Topographic distribution of the soil total carbon content and sulfur deficiency for rice cultivation in a floodplain ecosystem of the Northern region of Ghana[J]. Field Crops Research, 2013, **152**: 74-82.

[9] Kozłowska-Strawska J. Utilization of selected plant indicators for evaluating the supply of plants in sulfur[J]. Ecological Chemistry and Engineering A, 2012, **19**(6): 513-524.

[10] 徐卫红, 王宏信, 刘怀, 等. Zn、Cd 单一及复合污染对黑麦草根分泌物及根际 Zn、Cd 形态的影响[J]. 环境科学, 2007, **28**(9): 2089-2095.

[11] Karlsson T, Skyllberg U. Complexation of zinc in organic soils-EXAFS evidence for sulfur associations [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(1): 119-124.
[12] 单孝全, 陈斌, 铁军, 等. 土壤和河流沉积物中硫的形态分析[J]. 环境科学学报, 1991, **11**(2): 172-177.
[13] 王丹, 李鑫, 王代长, 等. 硫素对水稻根系铁锰胶膜形成及吸收镉的影响[J]. 环境科学, 2015, **36**(5): 1877-1887.
[14] Herbel M J, Suarez D L, Goldberg S, *et al*. Evaluation of chemical amendments for pH and redox stabilization in aqueous suspensions of three California soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2007, **71**(3): 927-939.
[15] 杨钙仁, 童成立, 肖和艾, 等. 水分控制下的湿地沉积物氧化还原电位及其对有机碳矿化的影响[J]. 环境科学, 2009, **30**(8): 2381-2386.
[16] Grasso D, Subramaniam K, Butkus M, *et al*. A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems [J]. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2002, **1**(1): 17-38.
[17] 朱神海, 杨建军, 孙丽娟, 等. 不同形态硫肥和淹水时间段对污染水稻土中铜活性和分布的影响[J]. 浙江大学学报(理学版), 2014, **41**(3): 331-337.
[18] Khaokaew S, Chaney R L, Landrot G, *et al*. Speciation and release kinetics of cadmium in an alkaline paddy soil under various flooding periods and draining conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(10): 4249-4255.
[19] 唐冰培, 杨世杰, 王代长, 等. 硫素对氧化还原条件下水稻土氧化铁和砷形态影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(10): 3851-3861.
[20] Prabhu S V, Baskar R. Kinetics of heavy metal biosolubilization from electroplating sludge: effects of sulfur concentration[J]. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry, 2015, **58**(2): 185-194.
[21] 刘新展, 贺纪正, 张丽梅. 水稻土中硫酸盐还原微生物研究进展[J]. 生态学报, 2009, **29**(8): 4455-4463.
[22] Lin H R, Shi J Y, Chen X N, *et al*. Effects of lead upon the actions of sulfate-reducing bacteria in the rice rhizosphere[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2010, **42**(7): 1038-1044.
[23] Castellano S D, Dick R P. Cropping and sulfur fertilization influence on sulfur transformations in soil [J]. Soil Science Society of America Journal, 1991, **55**(1): 114-121.
[24] Wind T, Conrad R. Sulfur compounds, potential turnover of sulfate and thiosulfate, and numbers of sulfate-reducing bacteria in planted and unplanted paddy soil[J]. FEMS Microbiology Ecology, 1995, **18**(4): 257-266.
[25] 徐成凯, 胡正义, 章钢娅, 等. 石灰性土壤中硫形态组分及其影响因素[J]. 植物营养与肥料学报, 2001, **7**(4): 416-423.
[26] Jung K, Ok Y S, Chang S X. Sulfate adsorption properties of acid-sensitive soils in the Athabasca oil sands region in Alberta, Canada[J]. Chemosphere, 2011, **84**(4): 457-463.
[27] 衡利沙, 王代长, 蒋新, 等. 黄棕壤铁铝氧化物与土壤稳定性有机碳和氮的关系[J]. 环境科学, 2010, **31**(11): 2748-2755.
[28] 李金娟. 硫的化学行为对水稻 Cd 积累及土壤酶活的影响机制[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2014.
[29] Duarte B, Freitas J, Caçador I. The role of organic acids in assisted phytoremediation processes of salt marsh sediments[J]. Hydrobiologia, 2011, **674**(1): 169-177.
[30] 欧阳涛, 张海芹, 常定明, 等. 城市河湖沉积物-水体系中硫化物的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2013, **36**(12M): 179-186.
[31] 尹洪斌, 范成新, 丁士明, 等. 太湖梅梁湾与五里湖沉积物活性硫和重金属分布特征及相关性研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1791-1796.
[32] Shaheen S M, Rinklebe J, Rupp H, *et al*. Lysimeter trials to assess the impact of different flood-dry-cycles on the dynamics of pore water concentrations of As, Cr, Mo and V in a contaminated floodplain soil[J]. Geoderma, 2014, **228-229**: 5-13.
[33] Baruah K K, Gogoi B, Gogoi P. Plant physiological and soil characteristics associated with methane and nitrous oxide emission from rice paddy[J]. Physiology and Molecular Biology of Plants, 2010, **16**(1): 79-91.
[34] Colmer T D, Cox M C H, Voesenek L A C J. Root aeration in rice (*Oryza sativa*): evaluation of oxygen, carbon dioxide, and ethylene as possible regulators of root acclimatizations[J]. New Phytologist, 2006, **170**(4): 767-778.
[35] Laskov C, Horn O, Hupfer M. Environmental factors regulating the radial oxygen loss from roots of *Myriophyllum spicatum* and *Potamogeton crispus*[J]. Aquatic Botany, 2006, **84**(4): 333-340.
[36] Hu Z Y, Hanekalus S, Cao Z H, *et al*. Chemical behavior of soil sulfur in the rhizosphere and its ecological significance [A]. In: Report of the first Sino-German Sulfur Workshop, Aspects of sulfur nutrition of plants; evaluation of China's current, future and available resources to correct plant nutrient sulfur deficiencies [C]. Landbauforschung Völkenrode, Special issue, 2005. 53-60.
[37] Engel A S, Lichtenberg H, Prange A, *et al*. Speciation of sulfur from filamentous microbial mats from sulfidic cave springs using X-ray absorption near-edge spectroscopy[J]. FEMS Microbiology Letters, 2007, **269**(1): 54-62.
[38] Lin H R, Shi J Y, Wu B, *et al*. Speciation and biochemical transformations of sulfur and copper in rice rhizosphere and bulk soil-XANES evidence of sulfur and copper associations [J]. Journal of Soils and Sediments, 2010, **10**(5): 907-914.
[39] 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.
[40] 郭亚芬, 陈魁卿, 刘元英, 等. 黑龙江省主要土壤硫的形态及其有效性的研究(Ⅰ)[J]. 东北农业大学学报, 1995, **26**(1): 27-33.
[41] 迟凤琴, 汪景宽, 张玉龙, 等. 东北 3 个典型黑土区土壤无

机硫的形态分布[J]. 中国生态农业学报, 2011, **19**(3): 511-515.

[42] Azzoni R, Giordani G, Bartoli M, *et al*. Iron, sulphur and phosphorus cycling in the rhizosphere sediments of a eutrophic *Ruppia cirrhosa* meadow (Valle Smarlacca, Italy)[J]. Journal of Sea Research, 2001, **45**(1): 15-26.

[43] 曹志洪, 孟赐福, 胡正义. 中国农业与环境中的硫[M]. 北京: 科学出版社, 2011.

[44] 杨世杰, 唐冰培, 王代长, 等. 硫素对水稻吸收砷的生物有效性及其在土壤中形态影响[J]. 环境科学, 2014, **35**(9): 3553-3563.

[45] Zhou W, Wan M, He P, *et al*. Oxidation of elemental sulfur in paddy soils as influenced by flooded condition and plant growth in pot experiment[J]. Biology and Fertility of Soils, 2002, **36**(5): 384-389.

[46] Friesen D K. Fate and efficiency of sulfur fertilizer applied to food crops in West Africa[J]. Fertilizer Research, 1991, **29**(1): 35-44.

[47] 胡正义, 沈善敏. 江淮丘陵地区油-稻轮作条件下土壤硫库变化研究[J]. 应用生态学报, 1998, **9**(5): 481-486.

[48] 杨世杰. 硫和砷在水稻体内的累积分布及其在土壤中赋存形态的变化[D]. 郑州: 河南农业大学, 2014.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊”称号

2015 年 10 月 21 日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”获奖名单.《环境科学》连续 14 次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号.“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 37 No. 7

Jul. 15, 2016

CONTENTS

Concentration Characteristics of $PM_{2.5}$ in Beijing During Two Red Alert Periods ····· CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, *et al.* (2409)

Response of Human Respiratory Height $PM_{2.5}$ Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing ····· ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, *et al.* (2419)

Pollutional Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City ····· LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, *et al.* (2428)

Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in $PM_{2.5}$ from the Northern Suburb of Nanjing in Winter ····· ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, *et al.* (2436)

Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea ····· KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, *et al.* (2443)

Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang ····· YANG Chun, Tashpolat Tiyip, HOU Yan-jun, *et al.* (2453)

Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing ····· WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)

Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors ····· XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, *et al.* (2470)

Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing ····· ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, *et al.* (2478)

Variations of CO_2 Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China ····· LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, *et al.* (2487)

Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas: UV-Vis Spectrum ····· LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, *et al.* (2496)

Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas: Fluorescence Spectra ····· LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, *et al.* (2506)

Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China ····· JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, *et al.* (2515)

Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing ····· ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, *et al.* (2522)

Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period ····· CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, *et al.* (2530)

Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River ····· HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, *et al.* (2539)

Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River ····· XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, *et al.* (2547)

Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin ····· SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, *et al.* (2556)

Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms ····· LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, *et al.* (2563)

Response of *Microcystis aeruginosa* Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes ····· WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)

Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands ····· JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-nü, *et al.* (2577)

Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine ····· CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, *et al.* (2586)

Activated Carbon Supported Co_3O_4 Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation ····· WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, *et al.* (2591)

Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes ····· ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, *et al.* (2601)

Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrocatalytic Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode ····· DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, *et al.* (2610)

Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dyestuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process ····· SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, *et al.* (2618)

Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation ····· CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, *et al.* (2625)

Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor ····· LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, *et al.* (2632)

Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process ····· BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)

Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water ····· LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, *et al.* (2646)

Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing ····· CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, *et al.* (2652)

Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter ····· WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, *et al.* (2659)

Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with *Botryococcus braunii* Biofilm Attached Cultivation ····· CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, *et al.* (2666)

Isolation of *Raoultella* sp. sari01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics ····· YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, *et al.* (2673)

Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria $SLWX_2$ from Sea Water ····· CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, *et al.* (2681)

Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater ····· XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, *et al.* (2689)

Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges ····· DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, *et al.* (2696)

Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of *Ammopiptanthus mongolicus* by Phospholipid Fatty Acid (PLFA) ····· ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, *et al.* (2705)

Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions ····· ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, *et al.* (2714)

Features and Influencing Factors of N_2O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir ····· LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, *et al.* (2721)

Denitrification Loss and N_2O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments ····· GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, *et al.* (2731)

Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter ····· YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, *et al.* (2738)

Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau ····· LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)

Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China ····· SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, *et al.* (2756)

Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir ····· DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, *et al.* (2763)

Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field ····· HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, *et al.* (2770)

Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil ····· DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, *et al.* (2779)

Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil ····· WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, *et al.* (2791)

Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism ····· SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, *et al.* (2799)

Preparation of γ-Fe_2O_3 Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH_3 ····· XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, *et al.* (2807)

《环境科学》第 6 届编辑委员会

主　编：赵进才

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　刘　毅　汤鸿霄　孟　伟　周宗灿　林金明

赵进才　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）

2016 年 7 月 15 日　第 37 卷　第 7 期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

（Monthly　Started in 1976）

Vol. 37　No. 7　Jul. 15, 2016

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	赵进才	**Editor-in -Chief**	ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 （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