

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第6期

Vol.38 No.6

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

PM _{2.5} 浓度空间分异模拟模型对比:以京津冀地区为例	吴健生,王茜,李嘉诚,涂媛杰(2191)
北京地区近35年大气污染扩散条件变化	郭淳薇,孙兆彬,李梓铭,张小玲,杨慧玲(2202)
北京市典型区域夏季降水及其对大气污染物的影响	韩力慧,张海亮,向欣,张鹏,程水源,魏巍(2211)
北京山谷风环流特征分析及其对PM _{2.5} 浓度的影响	董群,赵普生,王迎春,苗世光,高健(2218)
北京市建筑施工扬尘排放特征	薛亦峰,周震,黄玉虎,王堃,聂滕,聂磊,秦建平(2231)
生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征	吴昌达,张春林,白莉,沈丽冉,王伯光,刘军,杨立辉(2238)
广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O ₃ 与SOA的生成潜势	邹宇,邓雪娇,李菲,殷长泰(2246)
南京北郊大气臭氧周末效应特征分析	王俊秀,安俊琳,邵平,邹嘉南,林旭,张玉欣(2256)
亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降	王杰飞,朱潇,沈健林,曾冠军,王娟,吴金水,李勇(2264)
宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物中铁的价态及其氧化性	王强翔,谭正莹,赵慧,李继华,田林玮,王青曜,米持真一,吕森林(2273)
垃圾焚烧厂区二噁英污染及厂区工人呼吸暴露评估	杜国勇,汪倩,张姝琳,张素坤,邓春萍,张洪铭,朱盟翔,蒋昕,朱成旺,任燕玲(2280)
重庆市新型干法水泥厂汞排放特征	张成,张雅惠,王永敏,王定勇,罗程钟,徐凤,何秀清(2287)
轻型汽油车简易瞬态工况法与定容全流稀释采样法(CVS)的排放相关性	王鸿宇,黄成,胡馨遥,李莉,陈勇航,徐健(2294)
不同排放标准公交车燃用生物柴油颗粒物排放特性	楼狄明,赵成志,徐宁,谭丕强,胡志远(2301)
西江水氢氧同位素组成的空间变化及环境意义	许琦,李建鸿,孙平安,何师意,于爽(2308)
基于SWAT与DNDC模型对比研究亚热带流域氮淋溶与输出过程	韩宁,陈维梁,高扬,郝卓,于贵瑞(2317)
三峡库区澎溪河与磨刀溪电导率等水质特征与水华的关系比较	姜伟,周川,纪道斌,刘德富,任豫霜,Douglas Haffner,谢德体,张磊(2326)
滇池草海间隙水与上覆水氮磷时空变化特征	王一茹,王圣瑞,焦立新,张云,高秋生,杨枫(2336)
香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算	罗玉红,聂小倩,李晓玲,戴泽龙,胥焘,黄应平(2345)
大冶湖表层水和沉积物中重金属污染特征与风险评价	张家泉,田倩,许大毛,占长林,刘婷,姚瑞珍,刘先利,肖文胜(2355)
海水淡化低温多效蒸馏工艺(LT-MED)沿程溴代消毒副产物的生成	齐菲,孙迎雪,杨哲,胡春芳,常学明,胡洪营(2364)
两种水体铜配合容量测试方法的适用性比较及应用	王晨烨,姜括,谢文龙,汪磊(2373)
高地下水位地区透水铺装控制径流污染的现场实验	金建荣,李田,时珍宝(2379)
稳定型纳米零价铁去除地下水中2,4-二氯苯酚	张永祥,常杉,李飞,徐毅,高维春(2385)
超声、紫外增强H ₂ O ₂ /KI降解磺胺甲基嘧啶	魏红,孙博成,杨小雨,李克斌(2393)
不同铅负载量改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比	姜博汇,林建伟,詹艳慧,邢云青,黄宏,储鸣,王星星(2400)
铁炭内电解垂直流人工湿地对污水厂尾水深度脱氮效果	郑晓英,朱星,周翔,徐亚东,王菊,韦诚,高雅洁,周橄(2412)
组合生物滤池对养殖废水的净化效率及影响因素分析	张世羊,张胜花,张翔凌,王广军(2419)
温度对聚磷菌活性及基质竞争的影响	张玲,彭党聪,常蝶(2429)
海洋厌氧氨氧化菌的富集培养及其脱氮特性	冯莉,于德爽,李津,单晓静,杨振琳(2435)
不同生物过滤系统铵态氮转化速率及生物膜特性分析	周洪玉,韩梅琳,仇天雷,高敏,孙兴滨,王旭明(2444)
磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响	周正,刘凯,王凡,林兴,李祥,黄勇,顾澄伟(2453)
碳源胁迫下脱氮除磷颗粒污泥性能变化及其机制	秦诗友,陈威,马兆瑞,刘小英,陈晓国,余文韬,夏媛媛,黄健(2461)
外源Ca ²⁺ 对SBR启动期活性污泥胞外多聚物的动态影响	任丽飞,杨新萍,张雯雯(2470)
膨胀污泥中丝状菌的分离鉴定与特性分析	张崇森,牛全睿,徐丽梅,王陇梅,王岱,武少华(2477)
反硝化悬浮填料适用性及其微生物群落结构解析	谭阳,李激,徐巧,付磊,尤世界,王硕(2486)
硫代硫酸钠对排硫硫杆菌固碳能力的影响及其作用机制	李欢,王磊,王亚楠(2496)
关帝山森林土壤真菌群落结构与遗传多样性特征	乔沙沙,周永娜,柴宝峰,贾彤,李鑫(2502)
基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析	陈秀端,卢新卫(2513)
基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评价:以PAHs为例	佟瑞鹏,杨校毅(2522)
Eh、pH和铁对水稻土钾释放的影响机制	钟松雄,尹光彩,陈志良,林亲铁,黄润林,刘德玲,彭焕龙,黄玲,王欣,蒋晓璐(2530)
典型土壤不同提取态Cd与水稻吸收累积的关系	陈齐,邓潇,陈珊,侯红波,彭佩钦,廖柏寒(2538)
复合改良剂对Cd污染稻田早晚稻产地修复效果	陈立伟,杨文骏,辜娇峰,周航,高子翔,廖柏寒(2546)
两种钝化剂对土壤Pb、Cd、As复合污染的菜地修复效果	田桃,雷鸣,周航,杨文骏,廖柏寒,胡立琼,曾敏(2553)
大豆和小麦根系对非的吸持作用及其生物有效性	王红菊,李倩倩,沈羽,顾若尘,盛好,占新华(2561)
源自腐殖土的溶解性有机质组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑的影响	杨宁伟,毕二平(2568)
地形、树种和土壤属性对喀斯特山区土壤胞外酶活性的影响	罗攀,陈浩,肖孔操,杨利琼,文丽,李德军(2577)
长期定位有机物料还田对关中平原冬小麦-玉米轮作土壤N ₂ O排放的影响	郝耀旭,刘继璇,袁梦轩,周应田,杨学云,顾江新(2586)
基于大气被动式采样的人体头发中类二噁英多氯联苯暴露的途径	袁浩东,白瑶,李秋旭,王英,金军(2594)
广西刁江野生鱼类重金属积累特征及其健康风险评价	王俊能,马鹏程,张丽娟,陈棉彪,黄楚珊,柳晓琳,胡国成,许振成(2600)
活性炭在中高温条件下对玉米秸秆厌氧发酵的影响	甘荣,葛明民,刘勇迪,贾红华,闫志英,雍晓雨,吴夏荒,周俊(2607)
工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展	王红丽,杨肇勋,景盛翱(2617)
《环境科学》征稿简则(2452) 《环境科学》征订启事(2560) 信息(2201, 2230, 2384)	

典型土壤不同提取态 Cd 与水稻吸收累积的关系

陈齐, 邓潇, 陈珊, 侯红波, 彭佩钦*, 廖柏寒

(中南林业科技大学环境科学与工程学院, 长沙 410004)

摘要: 用盆栽试验方法研究典型土壤不同提取态 Cd (TCLP-Cd 和土壤溶液-Cd) 及其与水稻吸收累积的关系. 选取典型水稻土红黄泥 (第四纪红色黏土母质发育) 和紫泥田 (紫色砂页岩母质发育的紫泥田), 添加外源 Cd 梯度为 0、0.5、1、2、5、10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 进行水稻盆栽试验, 研究水稻不同生育期土壤 pH、土壤溶液 Cd (SSE-Cd)、TCLP 提取态 Cd (TCLP-Cd) 及水稻各部位 Cd 积累量变化. 结果表明, 水稻生育期红黄泥 SSE-Cd 范围为 0 ~ 2.50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均 0.57 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 而紫泥田浓度范围为 0 ~ 1.60 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均 0.48 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 红黄泥 TCLP-Cd 范围为 0 ~ 0.25 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均 0.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 而紫泥田为 0 ~ 0.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均 0.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 随着水稻生育期的延长, 土壤溶液 Cd 及 TCLP 提取态 Cd 均不同程度降低, 且红黄泥高于紫泥田. TCLP 提取态 Cd 与土壤溶液 Cd 呈显著正相关. 随着外源 Cd 浓度的增加, 水稻植株 Cd 累积量逐渐增加. 土壤溶液 Cd 与米 Cd、TCLP 提取 Cd 与米 Cd 及水稻植株 Cd 累积量均呈极显著正相关. 两种不同母质土壤环境容量差异很大, 紫泥田土壤中 Cd 安全阈值是红黄泥的 2.06 倍, 且两种土壤水稻 Cd 吸收累积差异明显, 因而不同母质土壤 Cd 污染治理可能需要不同的措施. TCLP 提取 Cd 与水稻 Cd 累积量相关性更高, 提取量更大, 可以准确评价土壤中 Cd 的生物有效性.

关键词: 土壤类型; 镉; 水稻生育期; 土壤溶液; TCLP

中图分类号: X171.1; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)06-2538-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201610158

Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice

CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, HOU Hong-bo, PENG Pei-qin*, LIAO Bo-han

(College of Environmental Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Pot experiments were used to study the correlations between different extractable cadmium levels in typical soil and cadmium accumulation in rice. To analyze the pH, Cd in soil solution (SSE-Cd), TCLP extractable Cd level (TCLP-Cd), and Cd accumulation in rice at different growth stages of rice, we conducted pot experiments which selected the reddish clayey soil (developed from quaternary red clay parent materials) and purple paddy field (developed from purple sandy shale parent materials), meanwhile added with exogenous Cd with the gradients of 0, 0.5, 1, 2, 5, 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The results showed that, during the rice growth period, the content of SSE-Cd in reddish clayey soil was in the range of 0 and 2.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the average content was 0.57 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; TCLP-Cd was in the range of 0 and 0.25 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ with the average content of 0.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; The content of SSE-Cd in purple paddy field was in the range of 0 and 1.6 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ with the average content of 0.48 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; TCLP-Cd was in the range of 0 and 0.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, and the average content was 0.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. It showed that the cadmium concentrations in soil solution and the TCLP extractable Cd levels were both significantly reduced in two types of soil with the extension of rice growth period, and the content in reddish clayey soil was higher than that in purple paddy. The TCLP extractable Cd level was significantly positively correlated with Cd concentration in soil solution. The total Cd accumulation in rice plants gradually increased with increasing exogenous Cd concentration. There were significant positive correlations between Cd concentration in soil solution and Cd concentration in rice, Cd concentration in soil extracted by TCLP method and Cd concentration in rice and total Cd accumulation in rice plant. The soil environmental capacities of the two different parent materials varied greatly, and the safety threshold of Cd in purple paddy field was 2.06 times of that of reddish clayey soil. There were significant differences in Cd uptake and accumulation in different soils, so different measures may be needed to control Cd pollution in different parent materials. TCLP extractable Cd was more relevant with total Cd accumulation in rice, and had more extraction amount. Therefore, the TCLP method can more accurately evaluate the biological availability of soil Cd.

Key words: types of soil; Cd; growth period of rice; soil solution; TCLP

国家环境保护部与国土资源部公布的全国土壤污染状况调查公报^[1]表明, 全国耕地土壤污染中 Cd 的点位超标率达 7.0%. 1990 年受 Cd 污染的土壤已超过 1.3 万 hm^2 . 每年生产的 Cd 超标农产品达 14.6 亿 kg, 且呈现递增的趋势. 已有调查表明^[2], 湖南省一些重要的工矿区附近 (如株洲、衡阳、郴州等) 农田土壤受到重金属污染, 部分糙米中 Cd 含量出现

不同程度的超标^[3,4]. 其中土壤和糙米重金属污染程度往往因土壤类型的不同存在很大差异^[5]. 土壤

收稿日期: 2016-10-23; 修订日期: 2016-12-28

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2015BAD05B02); 农业部财政部重大专项 (农办财函[2015]38 号); 湖南省重点学科建设项目 (2006180)

作者简介: 陈齐 (1993 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生态, E-mail: 15107100259@163.com

* 通信作者, E-mail: pqpeng123@sina.com

类型不同,土壤重金属生物有效性以及 Cd 在土壤-水稻系统中的迁移受到 pH、有机质(OM)、CEC、Eh、土壤黏粒等^[6,7]影响而存在差异。

孔龙等^[8]在研究外源 Cd 对不同类型土壤酶活性影响时发现,土壤酶对 Cd 污染的响应随土壤类型等因素而有所差异,特别是土壤 pH 和有机质的影响最大。郑春荣等发现^[9],在不同类型土壤(草甸棕壤、红壤、灰色石灰土)中,水稻生长和吸收 Cd 的差异显著,这说明不同类型土壤中重金属 Cd 的有效含量存在差异。因此,选取准确的提取方法来评价不同土壤中 Cd 的生物有效性很有必要。TCLP (toxicity characteristic leaching procedure) 法是现在美国法庭所通用的生态环境风险评价方法^[10~13]。国内外已有学者用 TCLP 法评价土壤重金属的生态环境风险^[14~16]。而土壤溶液提取法 (soil in-situ solution extractor) 是目前较新的一种评价土壤 Cd 污染的方法。但 TCLP 提取的 Cd (TCLP-Cd) 以及土壤

溶液原位提取的 Cd (soil in-situ solution extractor-Cd, SSE-Cd) 与水稻 Cd 的吸收累积有何关系,仍然鲜见报道。因此,本研究采用 2 种典型母质发育的水稻土,设置 6 个不同的土壤 Cd 梯度,通过盆栽试验,分析水稻不同生育期土壤 TCLP 提取态 Cd (TCLP-Cd) 及土壤溶液原位提取的 Cd (SSE-Cd) 与糙米 Cd 以及水稻植株 Cd 累积量的关系,以期科学评估不同类型土壤 Cd 在土壤-水稻系统中的迁移以及污染修复与控制提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤采自湖南省长沙市宁乡县水稻土耕作层(0~20 cm),两种土壤为红壤母质发育的水稻土红黄泥,紫色土母质发育的水稻土紫泥田。土壤采回后,用木块压碎,除去残根、杂物,铺成薄层在阴凉、洁净、无污染处自然风干。土壤基本性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of the tested soil

土壤类型	有机质 /g·kg ⁻¹	pH	CEC /cmol·kg ⁻¹	全镉 /mg·kg ⁻¹	有效镉 /mg·kg ⁻¹	黏粒含量 (<0.002 mm)/%
紫泥田	17.47	7.7	37.63	0.17	0.043	30.00
红黄泥	22.86	5.1	9.54	0.14	0.072	30.72

1.2 试验设计

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,光、水、气、热等环境条件均为自然状态,无人为干扰。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 16.8~7.3℃,年均降水量 1 358.6~1 552.5 mm。盆栽试验用具为无盖圆形胶质盆,高 20 cm,桶底半径 10 cm。每盆装土 5 kg,加入 CdCl₂ 溶液,Cd 水平为 0、0.5、1、2、5、10 mg·kg⁻¹,平衡老化 30 d 以后,按 N 0.15 g·kg⁻¹,P₂O₅ 0.1 g·kg⁻¹,K₂O 0.15 g·kg⁻¹ 作为基肥施入。供试水稻品种为威优 46,属迟熟杂交晚籼稻组合。将水稻种子在 0.5% 的 H₂O₂ 溶液中浸泡 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。取长势一致、健康的水稻幼苗进行插秧移栽至培育好的 Cd 污染土壤中。2015 年 7 月 28 日育秧及土壤培育完成,7 月 31 日种植水稻,每盆 2 穴,每穴 2 株。11 月 3 日收获。按水稻的 4 个生育期(分蘖盛期、抽穗期、灌浆期和成熟期)设置 4 个区组,每个区组设置 6 个 Cd 水平,共设置 48 盆(红黄泥和紫泥田各 24 盆)。

1.3 样品采集

试验采用破坏性取样法(即采样处理不进入下一步试验)。分别于采集水稻分蘖盛期、抽穗期、灌浆期和成熟期水稻和土壤样品。土壤样品于阴凉处自然风干、碾磨并过 10 目和 100 目尼龙筛,塑料封口袋保存待测。水稻样品用自来水和去离子水洗净,晾干后放入 105℃ 烘箱杀青 30 min,调至 70℃ 烘干至恒重,使用剪刀将水稻根系、茎叶、谷粒分离,使用小型脱壳机将水稻谷粒脱壳。

1.4 样品测定方法

土壤样品采用 HNO₃-HCl-HClO₄ 消解,用石墨炉原子吸收分光光度计测定 Cd 含量^[17];采用干灰化法^[18]测定水稻各器官中 Cd 含量。土壤 pH 值用酸度计(pHs-3C,上海精密科学仪器有限公司)水土比 2.5:1 测定^[19];有机质用重铬酸钾容量法-外加热测定^[20];有效态镉采用 DTPA 提取剂提取^[21],ICP-AES(ICP 6300,Thermo)测定;CEC 采用氯化钡缓冲溶液法测定^[22]。土壤机械组成采用比重计法^[23],测定土壤各粒径(黏粒 <2 μm,粉粒 2~50 μm,砂粒 >50 μm)的颗粒组成比例。

上述样品 Cd 分析过程中以国家标准物质土壤

[(GBW(E)-070009)] 和湖南大米 [GBW 10045 (GSB-23)] 进行质量控制分析, 标样中 Cd 含量的平均回收率分别为 96%、97%, 同时全程做空白试验。

1.5 TCLP 对重金属 Cd 的提取、测定与计算

TCLP 提取剂为 pH 值 4.93 ± 0.05 的醋酸溶液, 配制方法为: 准确吸取 5.7 mL 醋酸至 500 mL 超纯水中加 64.3 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠, 稀释至 1 L。取 5.0 g 样品到锥形瓶中, 加入 100 mL 确定好的提取液, 在 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下振荡 18 h, 在振荡过程中可能有气体产生, 应该定时在通风柜中打开锥形瓶, 释放一点气体压力。振荡完成后, 离心 5 min, 定量滤纸过滤, 保存滤液^[24]。TCLP 提取液用石墨炉原子吸收分光光度计 (iCE-3500, Thermo) 测定 Cd 含量。

土壤中 TCLP 提取态 Cd 的总量计算:

$$M = c_{\text{TCLP}} \cdot T_1 \quad (1)$$

式中, M 为整盆盆栽土壤中 TCLP 提取态 Cd 的总量, 单位 mg; c_{TCLP} 为风干土中 Cd 的 TCLP 提取态含量, 单位 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; T_1 为整盆盆栽风干土重, 5 kg。

1.6 土壤溶液中重金属 Cd 的提取、测定与计算

土壤溶液应用离心法^[25] 采集 (专利号: 201510255368.7)。取 450 g 鲜土样于离心瓶中, $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 高速离心 3 min, 取上清液, 保存。用石墨炉原子吸收分光光度计测定其 Cd 浓度。

土壤溶液中 Cd 总量计算:

$$N = c_{\text{土壤溶液}} \cdot T_2 \quad (2)$$

式中, N 为整盆盆栽的土壤溶液中 Cd 的总量, 单位 μg ; $c_{\text{土壤溶液}}$ 为土壤溶液 Cd 浓度, 单位 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; T_2 为整盆盆栽的平均水量 ($9.1 - 5.0 = 4.1 \text{ kg}$, 相当于 4.1 L)。

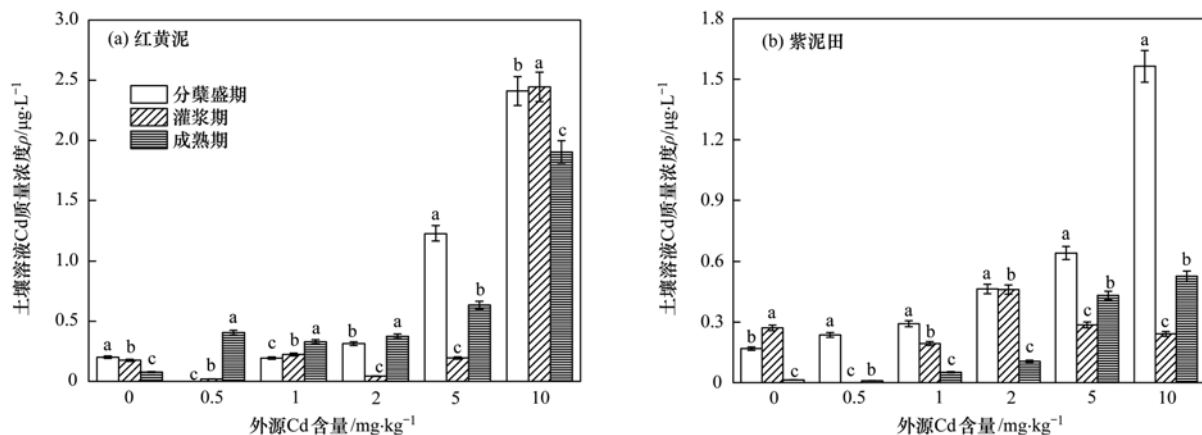
1.7 数据分析

本试验中的数据结果采用显著性 F 测验和 Duncan 多重比较法 ($P < 0.05$) 进行统计分析, 应用 Excel 2010、SPSS19.0 和 OriginPro 8.5 进行处理。

2 结果与分析

2.1 水稻各生育期土壤溶液 Cd (SSE-Cd)

由于不同土壤类型的理化性质不同, 水稻根系所处的外界环境也不同。土壤溶液中的溶解物质反映了生态系统因子对于游离离子浓度的调节, 其游离离子浓度高低对于植物吸收利用相当重要。水稻各生育期土壤溶液 Cd 测定结果表明, 红黄泥土壤溶液 Cd^{2+} 质量浓度在水稻全生育期范围在 $0 \sim 2.50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均 $0.57 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 紫泥田土壤溶液 Cd^{2+} 质量浓度范围为 $0 \sim 1.60 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均 $0.48 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。图 1 表明, 随着外源 Cd 含量的增加, 土壤溶液 Cd^{2+} 的质量浓度提高; 同一外源 Cd 水平下, 红黄泥土壤溶液 Cd^{2+} 浓度均高于紫泥田。



不同小写字母表示同一母质相同 Cd 水平不同生育期土壤溶液 Cd 质量浓度差异显著 ($P < 0.05$)

图 1 水稻各生育期土壤溶液 Cd^{2+} 质量浓度变化

Fig. 1 Changes of Cd concentration in soil solution at different growth stages of rice

2.2 水稻不同生育期 TCLP 提取的 Cd (TCLP-Cd)

测定结果表明, 水稻全生育期红黄泥 TCLP-Cd 范围在 $0 \sim 0.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均 $0.10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 而紫泥田含量范围为 $0 \sim 0.20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均 $0.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本研究结果还表明 (图 2), 随着水稻的生长, 土壤毒性浸出 Cd 含量均显著降低, 与分蘖盛期相比, 紫泥田中 Cd 的 TCLP 提取态含量总共降低

46.65% ~ 76.36%, 红黄泥中降低 47.53% ~ 75.03%; 随着外源 Cd 含量的增加, TCLP 提取态 Cd 含量增加同一外源 Cd 水平下, 红黄泥 TCLP 提取态 Cd 含量均高于紫泥田。

2.3 不同生育期水稻对添加 Cd 的吸收累积

通过测定水稻各部位 (根、茎、叶、穗、壳、糙米) Cd 含量及干重, 汇总计算出水稻植株 Cd 累积总

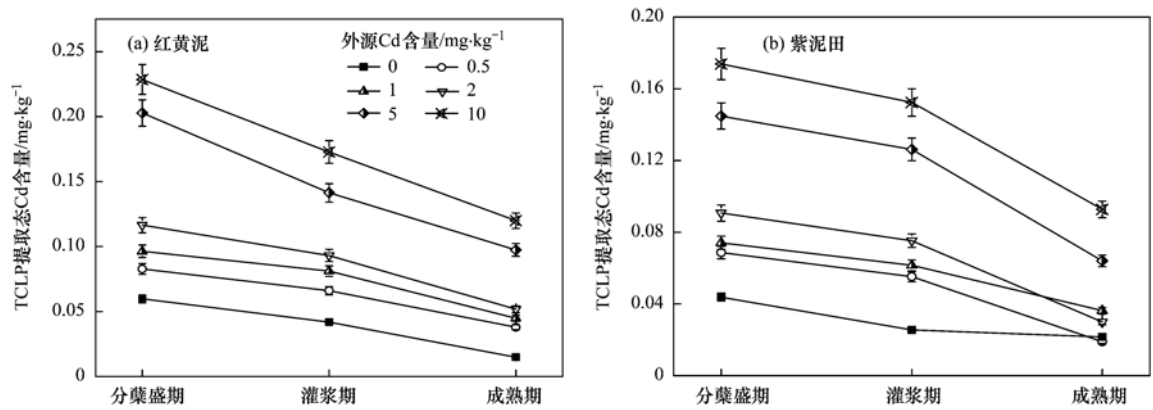
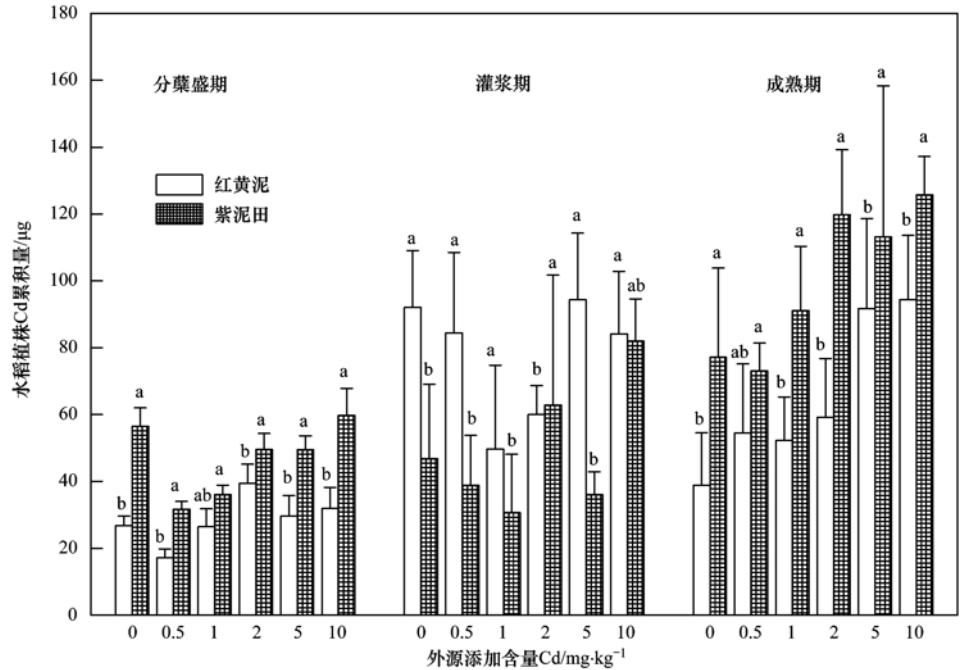


图2 水稻各生育期 TCLP 提取态 Cd 含量变化

Fig. 2 Changes of TCLP extracted Cd at different growth stages of rice

量,结果表明:随着水稻生育期的延长,水稻植株中 Cd 总量呈逐渐增加趋势,从分蘖盛期到成熟期,紫泥田中增加了2.11倍,红黄泥中增加了2.28倍. 随着外源 Cd 含量的增加,水稻植株 Cd 累积总量逐渐增加,紫泥田中平均累积量为 65.60 μg ,红黄泥中平均累积量为 57.03 μg ,紫泥田高于红黄泥(图3).



不同小写字母表示同一生育期同一 Cd 水平的不同母质土壤中水稻累积 Cd 差异显著 ($P < 0.05$)

图3 水稻各生育期植株 Cd 累积总量

Fig. 3 Cd accumulation of rice plants at different growth stages

图4 表明,糙米中 Cd 含量均随外源 Cd 添加的升高而增加,同一处理组红黄泥中糙米 Cd 含量均高于紫泥田. 红黄泥中糙米 Cd 含量范围 0 ~ 0.60 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量 0.29 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;紫泥田中糙米 Cd 含量范围 0 ~ 0.30 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量 0.14 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 根据国家标准(GB 2762-2012)中规定的糙米中 Cd 含量的限值为 0.20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,红黄泥土壤添加 Cd 含量在 2 ~ 5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,紫泥田为 5 ~ 10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,糙米中 Cd 含量超标.

3 讨论

3.1 水稻 Cd 的吸收累积与土壤溶液 Cd 的关系
按照 1.6 节土壤溶液中重金属 Cd 的提取总量计算公式,计算成熟期 SSE-Cd 提取总量. 分别建立成熟期土壤溶液提取 Cd 总量与米 Cd 含量以及水稻植株 Cd 累积总量的相关关系,由图 5 可以看出,土壤溶液 Cd 提取 Cd 总量与米 Cd 含量呈极显著正相关 ($R^2_{\text{红黄泥-糙米}} = 0.8075, n = 6; R^2_{\text{紫泥田-糙米}} =$

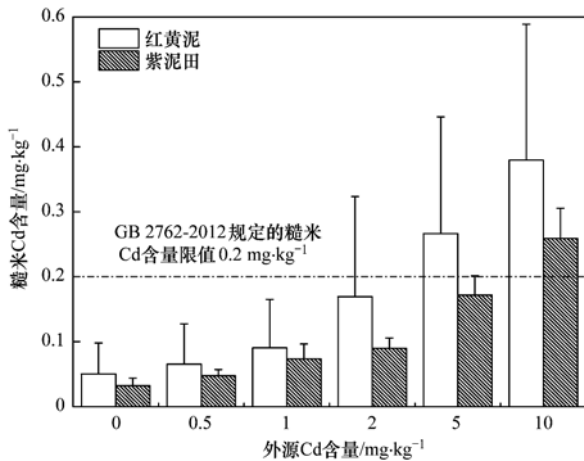


图4 添加不同浓度 Cd 对糙米 Cd 的影响

Fig. 4 Effects of different concentrations of Cd on the Cd content in brown rice

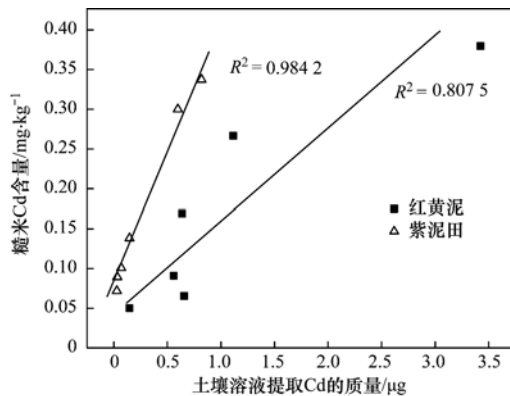


图5 水稻 Cd 的吸收累积与土壤溶液 Cd 的关系

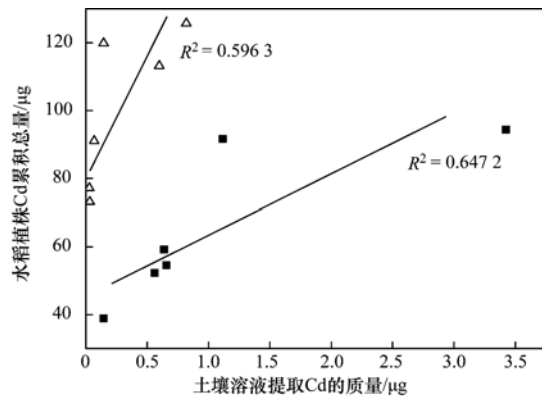


Fig. 5 Relationship between Cd uptake and accumulation in rice and the Cd content in soil solution

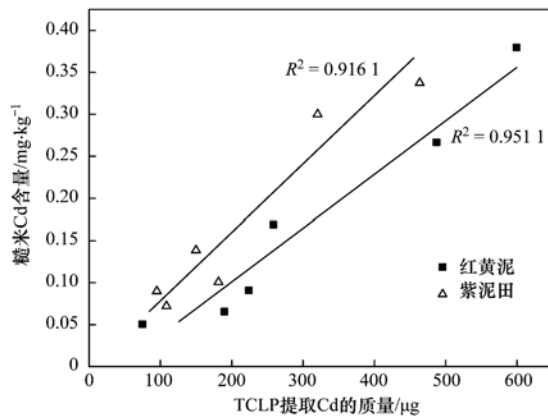


图6 水稻 Cd 的吸收累积与土壤毒性浸出 Cd 的关系

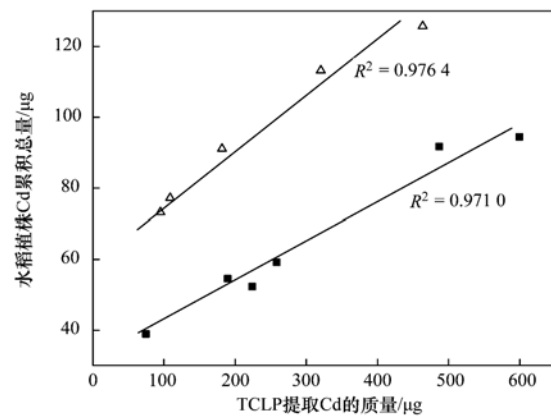


Fig. 6 Relationship between uptake and accumulation of Cd in rice and the TCLP extracted Cd

3.3 不同提取方法评价土壤中 Cd 的生物有效性

土壤中重金属的生物有效性及其对生物毒性主要依赖于重金属自由离子的活性也就是土壤中可溶性或可交换态金属的质量分数^[26,27]. 目前,关于评价土壤中 Cd 的生物有效性的方法很多,如国内

外使用较多的 DTPA 提取剂、中性盐、HCl 等. 本研究采用了美国 EPA 法定重金属污染评价方法——TCLP 提取法以及目前新提出的土壤溶液提取法,来评价两种不同类型母质土壤 Cd 污染状况. 刘春早等采用美国 TCLP (toxicity characteristic leaching

3.2 水稻 Cd 的吸收累积与土壤 TCLP-Cd 提取总量的关系

按照 1.5 节土壤中 TCLP 提取态 Cd 的总量计算公式,计算成熟期 TCLP-Cd 提取总量. 建立成熟期土壤 Cd 的 TCLP 提取量与米 Cd 含量以及水稻植株 Cd 累积总量的相关关系(图 6). 由图 6 可看出, TCLP-Cd 提取总量与米 Cd 含量 ($R^2_{\text{红黄泥-糙米}} = 0.9511, n=6$; $R^2_{\text{紫泥田-糙米}} = 0.9161, n=6$) 及水稻植株 Cd 累积总量均呈极显著正相关 ($R^2_{\text{红黄泥-水稻}} = 0.9710, n=6$; $R^2_{\text{紫泥田-水稻}} = 0.9764, n=6$).

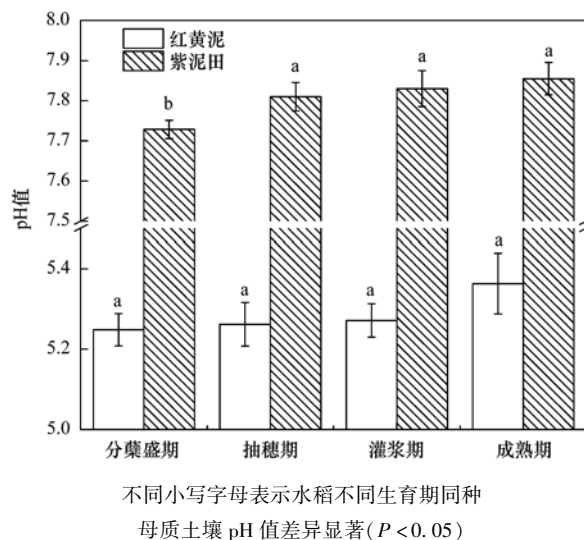
外使用较多的 DTPA 提取剂、中性盐、HCl 等. 本研究采用了美国 EPA 法定重金属污染评价方法——TCLP 提取法以及目前新提出的土壤溶液提取法,来评价两种不同类型母质土壤 Cd 污染状况. 刘春早等采用美国 TCLP (toxicity characteristic leaching

procedure) 提取法对湖南省湘江、资江流域土壤重金属生态环境风险进行评价时发现^[29,30], TCLP 法对 Cd、Cu、Zn 的提取效率较高, 且 TCLP 提取的有效态重金属含量与该重金属总量间存在着显著的相关关系. 在本研究中, 不同提取方法的提取效果不尽相同. 相对于土壤溶液提取法, 用 TCLP 法提取 Cd 的量更接近水稻植株对 Cd 的吸收量. 这可能是由于, 土壤溶液所提取的 Cd 仅能代表在自然条件下土壤液相中的 Cd 浓度, 这种可溶态金属的含量在土壤系统中所占比例较低, 因此相对于整个土壤金属库来说, 推测该提取态对植物有效态金属的贡献可能不占据重要地位^[31]. 而其他方法, 如 DTPA 提取剂所提取的 Cd 包括络合态、吸附态以及碳酸盐结合态, 这些形态的 Cd 在某些条件下对植物生长存在有效性. Maiz 等^[32]研究还发现, 污染土壤中生长的某些草本植物中的 Fe、Cr、Ni 和 Pb 含量与土壤铁锰氧化物结合态和有机结合态金属相关. 用 TCLP 法提取 Cd 的量与水稻累积 Cd 的量相关性更好, 可能正是由于该法所提取 Cd 与水稻吸收 Cd 的形态契合度更高, 故能准确反映重金属 Cd 在土壤中的生物有效性. 周航等^[33]也发现, 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.

3.4 不同土壤类型 Cd 的迁移与控制

本研究进行了一个生长季的 Cd 污染水稻盆栽试验, 采用了两种不同的提取方法(毒性浸出法及土壤溶液提取法)来评价不同土壤类型中 Cd 的生物有效性. 研究发现在相同条件下, 红黄泥土壤中提取 Cd 的量显著高于紫泥田, 糙米中 Cd 含量也是红黄泥要高于紫泥田. 这可能是由于不同类型土壤发育的母质不同, 由不同母质演化而来的黏土矿物具有较强的离子交换性和吸附性, 能很好地吸附重金属离子及其他污染物^[34]. 红黄泥土壤主要由第四纪红黏土和花岗岩母质发育而来, 其黏土矿物以 1:1 型高岭石为主, 而紫泥田土壤则以 2:1 型蒙脱石、伊利石为主. 不同类型土壤黏土矿物组成结构各异, 1:1 型黏土矿物(高岭石)由一个硅氧四面体晶片与一个铝氧八面体晶片构成, 比表面积较低, 且几乎不存在晶格取代, 因此负电荷量较少, CEC 含量低; 2:1 型黏土矿物(蒙脱石、伊利石)由两个硅氧四面体晶片与一个铝氧八面体晶片构成, 由晶格取代产生较多负电荷, 膨胀性大, CEC 高. CEC 反映土壤胶体的

负电荷量, CEC 越高, 能提供吸附重金属离子的点位也就越多, 重金属离子的吸附量也就越大^[35], 而有研究表明^[36], 土壤对 Cd^{2+} 的吸附量随土壤阳离子交换量(CEC)的增加而增加. 本研究也发现, 阳离子交换量更大的紫泥田中土壤溶液 Cd 浓度更低, 说明紫泥田土壤对 Cd^{2+} 的亲合度更大. 由图 1 和图 2 可以看出, 随着水稻生育期的延长, 土壤溶液提取 Cd 与 TCLP 提取 Cd 的量均呈下降趋势. 这可能是由于, 随着水稻的生长, 土壤 pH 值逐渐升高(图 7), 与分蘖盛期相比, 成熟期紫泥田土壤 pH 值平均上升了 0.13, 红黄泥田土壤 pH 值平均上升了 0.12. 而 pH 值对土壤中重金属的生物有效性影响显著, 随着土壤 pH 值的升高, 带负电荷的土壤胶体对带正电荷的重金属离子吸附能力增加, 而且土壤中的 Fe、Mn 等离子会与 OH^- 结合形成羟基化合物为重金属离子提供更多的吸附位点^[37], 从而降低了重金属的生物有效性.



不同小写字母表示水稻不同生育期同种

母质土壤 pH 值差异显著 ($P < 0.05$)

图 7 水稻不同生育期两种土壤 pH 的变化

Fig. 7 The pH changes in different rice growth period of two different types of soil

不同土壤类型中重金属 Cd 的环境容量可能不同. 如图 8 所示, 根据食品安全国家标准 (GB 2762-2012) 里规定的糙米 Cd 含量限值 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 并通过多项式拟合计算出对应土壤中 Cd 安全阈值, 红黄泥土壤中 Cd 安全含量为 $3.08 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 紫泥田中为 $6.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 紫泥田土壤中 Cd 安全阈值是红黄泥的 2.06 倍. 因此在确定 Cd 污染的安全阈值时, 不能一概而论, 土壤母质类型的差异, 对水稻中 Cd 的吸收累积影响显著^[9]. 在进行土壤修复的时, 也应针对土壤类型的差异而采取不同的措施, 如本试验中偏酸性的红黄泥土壤中 Cd 的生物有效性

更大(见图 1 和图 2),有必要施加土壤酸碱调节剂,改善土壤的酸碱环境以降低 Cd 的生物有效性,进而减少 Cd 在水稻植株的累积,使糙米中 Cd 含量达标。

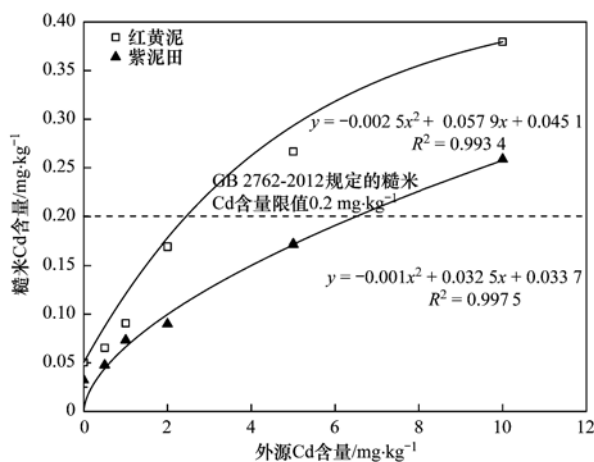


图 8 外源 Cd 与糙米 Cd 含量关系拟合

Fig. 8 Relationship between Cd content in brown rice and exogenous Cd addition

4 结论

(1) 水稻生育期红黄泥 SSE-Cd 平均 $0.57 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 紫泥田平均 $0.48 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 红黄泥 TCLP-Cd 平均 $0.10 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 紫泥田平均 $0.07 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 随着水稻生育期的延长, 土壤溶液中 Cd 及 TCLP 提取态 Cd 均不同程度降低, 且红黄泥高于紫泥田。

(2) 随着外源 Cd 浓度的增加, 水稻植株 Cd 累积量逐渐增加. 土壤溶液 Cd 与米 Cd、TCLP 提取 Cd 与米 Cd 及水稻植株 Cd 累积量均呈极显著正相关. 不同土壤水稻 Cd 吸收累积差异明显. TCLP 提取 Cd 与水稻 Cd 累积量相关性更高, 提取量更大, 可以准确评价土壤中 Cd 的生物有效性。

(3) 不同母质土壤的环境容量不同, 其环境质量标准与治理措施应该有所不同。

参考文献:

- [1] 王玉军, 刘存, 周东美, 等. 客观地看待我国耕地土壤环境质量的现状——关于《全国土壤污染状况调查公报》中有关问题的讨论和建议[J]. 农业环境科学学报, 2014, **33**(8): 1465-1473.
Wang Y J, Liu C, Zhou D M, *et al.* A critical view on the status quo of the farmland soil environmental quality in China: discussion and suggestion of relevant issues on report on the national general survey of soil contamination[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, **33**(8): 1465-1473.
- [2] 甘国娟, 刘伟, 邱亚群, 等. 湘中某冶炼区农田土壤重金属污染及生态风险评价[J]. 环境化学, 2013, **32**(1): 132-138.
Gan G J, Liu W, Qiu Y Q, *et al.* Heavy metal pollution and

ecological risk assessment of the paddy soils in a smelting area in central Hunan[J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(1): 132-138.

- [3] 朱维, 周航, 吴玉俊, 等. 组配改良剂对稻田土壤中镉铅形态及糙米中镉铅累积的影响[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(11): 3688-3694.
Zhu W, Zhou H, Wu Y J, *et al.* Effects of combined amendment on forms of cadmium/lead in paddy soil and accumulation of cadmium/lead in brown rice[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(11): 3688-3694.
- [4] 辜娇峰, 周航, 吴玉俊, 等. 复合改良剂对稻田 Cd、As 活性与累积的协同调控[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(1): 206-214.
Gu J F, Zhou H, Wu Y J, *et al.* Synergistic control of combined amendment on bioavailability and accumulation of Cd and As in rice paddy soil[J]. China Environmental Science, 2016, **36**(1): 206-214.
- [5] 孙慧, 毕如田, 袁宇志, 等. 广东省土壤镉含量影响因子解析与评估[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(11): 4173-4183.
Sun H, Bi R T, Yuan Y Z, *et al.* Influence factors analysis and evaluation of soil Cd in Guangdong Province[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, **36**(11): 4173-4183.
- [6] 辜娇峰, 杨文毅, 周航, 等. 外源锌刺激下水稻对土壤镉的累积效应[J]. 环境科学, 2016, **37**(9): 3554-3561.
Gu J F, Yang W T, Zhou H, *et al.* Provoking effects of exogenous Zn on cadmium accumulation in rice[J]. Environmental Science, 2016, **37**(9): 3554-3561.
- [7] 王坤, 宁国辉, 谢建治, 等. 土壤有机质和螯合剂对龙葵富集重金属 Cd 的影响[J]. 水土保持学报, 2014, **28**(3): 259-263, 270.
Wang K, Ning G H, Xie J Z, *et al.* Influence of soil organic matter and chelating agent on enrichment heavy metal Cd of Solanum nigrum L. [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2014, **28**(3): 259-263, 270.
- [8] 孔龙, 谭向平, 和文祥, 等. 外源 Cd 对中国不同类型土壤酶活性的影响[J]. 中国农业科学, 2013, **46**(24): 5150-5162.
Kong L, Tan X P, He W X, *et al.* Response of soil enzyme activity in different type of soils to cadmium exposure in China[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2013, **46**(24): 5150-5162.
- [9] 郑春荣, 孙兆海, 周东美, 等. 土壤 Pb Cd 污染的植物效应 II——Cd 污染对水稻生长和 Cd 含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2004, **23**(5): 872-876.
Zhang C R, Sun Z H, Zhou D M, *et al.* Plant responses to soil lead and cadmium pollution II. Effects of soil cadmium pollution on wetland rice growth and its uptake of cadmium[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2004, **23**(5): 872-876.
- [10] Alpaslan B, Yukselen M A. Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2002, **133**(1-4): 253-263.
- [11] 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.
- [12] Yukselen M A, Alpaslan B. Leaching of metals from soil contaminated by mining activities[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, **87**(1-3): 289-300.
- [13] Stouraiti C, Xenidis A, Paspaliaris I. Reduction of Pb, Zn and Cd availability from tailings and contaminated soils by the application of lignite fly ash[J]. Water, Air, and Soil Pollution,

- 2002, **137**(1-4): 247-265.
- [14] Sun Y F, Xie Z M, Li J, *et al.* Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by the toxicity characteristic leaching procedure[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, **28**(1-2): 73-78.
- [15] Kim J Y, Kim K W, Ahn J S, *et al.* Investigation and risk assessment modeling of as and other heavy metals contamination around five abandoned metal mines in Korea[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2005, **27**(2): 193-203.
- [16] 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.
- Sun Y F, Xie Z M, Xu J M, *et al.* Assessment of toxicity of heavy metal contaminated soils by toxicity characteristic leaching procedure [J]. *Environmental Science*, 2005, **26**(3): 152-156.
- [17] 鲁如坤. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000. 22-29.
- [18] GB 5009.15-2014. 食品安全国家标准 食品中镉的测定[S].
- [19] 祖艳群, 李元, 陈海燕, 等. 蔬菜中铅镉铜锌含量的影响因素研究[J]. *农业环境科学学报*, 2003, **22**(3): 289-292.
- Zu Y Q, Li Y, Chen H Y, *et al.* Research on factors influencing concentrations of Pb, Cd, Cu and Zn in vegetables[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2003, **22**(3): 289-292.
- [20] 钱宝, 刘凌, 肖潇. 土壤有机质测定方法对比分析[J]. *河海大学学报(自然科学版)*, 2011, **39**(1): 34-38.
- Qian B, Liu L, Xiao X, *et al.* Comparative tests on different methods for content of soil organic matter[J]. *Journal of Hohai University: Natural Sciences*, 2011, **39**(1): 34-38.
- [21] 赵明柳, 唐守寅, 董海霞, 等. 硅酸钠对重金属污染土壤性质和水稻吸收 Cd Pb Zn 的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2016, **35**(9): 1653-1659.
- Zhao M L, Tang S Y, Dong H X, *et al.* Effects of sodium silicate on soil properties and Cd, Pb and Zn absorption by rice plant [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, **35**(9): 1653-1659.
- [22] 陈芝桂, 唐兴敏, 陈萍, 等. ICP-OES 法测定土壤中的阳离子交换总量(CEC)[J]. *资源环境与工程*, 2012, **26**(1): 84-86.
- Chen Z G, Tang X M, Chen P, *et al.* Determination of cation Exchange Capacity by ICP-OES[J]. *Resources Environment & Engineering*, 2012, **26**(1): 84-86.
- [23] 杨乐苏, 于彬. 比重计法测定酸性土壤机械组成的方法改进[J]. *河南林业科技*, 2005, **25**(3): 43-44, 52.
- Yang L S, Yu B. The improvement of using hydrometer method to mensurate acidic soil composition [J]. *Journal of Henan Forestry Science and Technology*, 2005, **25**(3): 43-44, 52.
- [24] Zhou H, Zhou X, Zeng M, *et al.* Effects of combined amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on contaminated paddy soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, **101**: 226-232.
- [25] 彭佩钦, 赖婧, 丁咸庆. 一种土壤溶解性氮的提取方法及装置: 中国, CN104833563A[P]. 2015-08-12.
- [26] McBride M B. Cadmium uptake by crops estimated from soil total cd and pH[J]. *Soil Science*, 2002, **167**(1): 62-67.
- [27] Sauvé S, Cook N, Hendershot W H, *et al.* Linking plant tissue concentrations and soil copper pools in urban contaminated soils [J]. *Environmental Pollution*, 1996, **94**(2): 153-157.
- [28] 王斐, 黄益宗, 王小玲, 等. 江西某铜矿冶炼厂周边土壤重金属生态风险评价[J]. *环境化学*, 2014, **33**(7): 1066-1074.
- Wang F, Huang Y Z, Wang X L, *et al.* Ecological risk assessment of heavy metals in surrounding soils of a copper smelting plant in Jiangxi Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, **33**(7): 1066-1074.
- [29] 刘春早, 黄益宗, 雷鸣, 等. 重金属污染评价方法(TCLP)评价资江流域土壤重金属生态风险[J]. *环境化学*, 2011, **30**(9): 1582-1589.
- Liu C Z, Huang Y Z, Lei M, *et al.* Assessment of ecological risks of heavy metal contaminated soils in the Zijiang river region by toxicity characteristic leaching procedure [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(9): 1582-1589.
- [30] 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.
- Liu C Z, Huang Y Z, Lei M, *et al.* Soil contamination and assessment of heavy metals of Xiangjiang river basin [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(1): 260-265.
- [31] 闭向阳, 杨元根, 冯新斌, 等. 简化连续提取法评价污染土壤中 Zn、Cd 的植物有效性[J]. *环境科学*, 2006, **27**(4): 770-774.
- Bi X Y, Yang Y G, Feng X B, *et al.* Evaluation of phytoavailability of zinc and cadmium in contaminated soils by a short sequential extraction procedure [J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(4): 770-774.
- [32] Maiz I, Arambarri I, Garcia R, *et al.* Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2000, **110**(1): 3-9.
- [33] 周航, 周歆, 曾敏, 等. 2 种组配改良剂对稻田土壤重金属有效性的效果[J]. *中国环境科学*, 2014, **34**(2): 437-444.
- Zhou H, Zhou X, Zeng M, *et al.* Effects of two combined amendments on heavy metal bioaccumulation in paddy soil [J]. *China Environmental Science*, 2014, **34**(2): 437-444.
- [34] 李小虎, 张新虎, 郑朋, 等. 土壤矿物学研究综述[J]. *甘肃地质学报*, 2003, **12**(1): 37-42.
- Li X H, Zhang X H, Zheng P, *et al.* Advance on the research of soil mineralogy[J]. *Acta Geologica Gansu*, 2003, **12**(1): 37-42.
- [35] 李朝丽, 周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究[J]. *环境科学*, 2008, **29**(5): 1406-1411.
- Li Z L, Zhou L X. Kinetics and thermodynamics of Cd (II) adsorption onto particle-sized fractions of yellow-brown soil [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(5): 1406-1411.
- [36] 刘妍, 朱晓龙, 丁咸庆, 等. 不同母质发育水稻土对 Cd、Pb 吸附解吸特性及其影响因子分析[J]. *农业现代化研究*, 2014, **35**(5): 663-667.
- Liu Y, Zhu X L, Ding X Q, *et al.* Characteristics of Cd and Pb adsorption-desorption in paddy soils developed from various parent materials and its impacting factors [J]. *Research of Agricultural Modernization*, 2014, **35**(5): 663-667.
- [37] 朱奇宏, 黄道友, 刘国胜, 等. 改良剂对镉污染酸性水稻土的修复效应与机理研究[J]. *中国生态农业学报*, 2010, **18**(4): 847-851.
- Zhu Q H, Huang D Y, Liu G S, *et al.* Effects and mechanisms of amendments on remediation of cadmium contaminated acid paddy soils [J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, **18**(4): 847-851.

CONTENTS

Comparison of Models on Spatial Variation of PM _{2.5} Concentration; A Case of Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Jian-sheng, WANG Xi, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (2191)
Change of Atmospheric Pollution Diffusion Conditions in Beijing in Recent 35 Years	GUO Chun-wei, SUN Zhao-bin, LI Zi-ming, <i>et al.</i> (2202)
Precipitation and Its Effects on Atmospheric Pollutants in a Representative Region of Beijing in Summer	HAN Li-hui, ZHANG Hai-liang, XIANG Xin, <i>et al.</i> (2211)
Impact of Mountain-Valley Wind Circulation on Typical Cases of Air Pollution in Beijing	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2218)
Fugitive Dust Emission Characteristics from Building Construction Sites of Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (2231)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers	WU Chang-da, ZHANG Chun-lin, BAI Li, <i>et al.</i> (2238)
Effect of VOCs on O ₃ and SOA Formation Potential During the Combined Pollution Process in Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (2246)
Characteristic Study on the "Weekend Effect" of Atmospheric O ₃ in Northern Suburb of Nanjing	WANG Jun-xiu, AN Jun-lin, SHAO Ping, <i>et al.</i> (2256)
Atmospheric Ammonia/Ammonium-nitrogen Concentrations and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	WANG Jie-fei, ZHU Xiao, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2264)
Species of Iron in Size-resolved Particle Emitted from Xuanwei Coal Combustion and Their Oxidative Potential	WANG Qiang-xiang, TAN Zheng-ying, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2273)
Dioxin Pollution and Occupational Inhalation Exposure of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerator	DU Guo-yong, WANG Qian, ZHANG Shu-lin, <i>et al.</i> (2280)
Characteristics of Mercury Emissions from Modern Dry Processing Cement Plants in Chongqing	ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (2287)
Correlations of Light-duty Gasoline Vehicle Emissions Based on VMAS and CVS Measurement Systems	WANG Hong-yu, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2294)
Emission Characteristics of Particulate Matter from Diesel Buses Meeting Different China Emission Standards Fueled with Biodiesel	LOU Di-ming, ZHAO Cheng-zhi, XU Ning, <i>et al.</i> (2301)
Spatial Variation and Environmental Significance of δ ¹⁸ O and δD Isotope Composition in Xijiang River	XU Qi, LI Jian-hong, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (2308)
Comparative Study of SWAT and DNDC Applied to N Leach and Export from Subtropical Watershed	HAN Ning, CHEN Wei-liang, GAO Yang, <i>et al.</i> (2317)
Comparison of Relationship Between Conduction and Algal Bloom in Pengxi River and Modao River in Three Gorges Reservoir	JIANG Wei, ZHOU Chuan, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2326)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in Sediment Pore Water and Overlying Water of Dianchi Caohai Lake	WANG Yi-nu, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2336)
Distribution and Emission Flux Estimation of Phosphorus in the Sediment and Interstitial Water of Xiangxi River	LUO Yu-hong, NIE Xiao-qian, LI Xiao-ling, <i>et al.</i> (2345)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment from Daye Lake	ZHANG Jia-quan, TIAN Qian, XU Da-mao, <i>et al.</i> (2355)
Formation of Brominated Disinfection By-products in Low Temperature Multi-effect Distillation (LT-MED) Process for Seawater Desalination	QI Fei, SUN Ying-xue, YANG Zhe, <i>et al.</i> (2364)
Applicability Comparison and Application Study of Two Methods for Determination of the Copper Complexing Capacity of Waters	WANG Chen-ye, JIANG Kuo, XIE Wen-long, <i>et al.</i> (2373)
Performance of Applying Scale Permeable Pavements for Control of Runoff Pollution in an Area with High Groundwater Level	JIN Jian-rong, LI Tian, SHI Zhen-bao, <i>et al.</i> (2379)
Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron	ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan, LI Fei, <i>et al.</i> (2385)
Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H ₂ O ₂ /KI System by Ultrasound and UVA Irradiation	WEI Hong, SUN Bo-cheng, YANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (2393)
Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels	JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2400)
Removal of Nitrogen in Municipal Secondary Effluent by a Vertical Flow Constructed Wetland Associated with Iron-carbon Internal Electrolysis	ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, ZHOU Xiang, <i>et al.</i> (2412)
Purification Efficiency and Influencing Factors of Combined Bio-filters for Aquaculture Wastewater	ZHANG Shi-yang, ZHANG Sheng-hua, ZHANG Xiang-ling, <i>et al.</i> (2419)
Effect of Temperature on PAO Activity and Substrate Competition	ZHANG Ling, PENG Dang-cong, CHANG Die, <i>et al.</i> (2429)
Enrichment and Nitrogen Removal Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	FENG Li, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2435)
Ammonia Removal Rate and Microbial Community Structures in Different Biofilters for Treating Aquaculture Wastewater	ZHOU Hong-yu, HAN Mei-lin, QIU Tian-lei, <i>et al.</i> (2444)
Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	ZHOU Zheng, LIU Kai, WANG Fan, <i>et al.</i> (2453)
Characteristics and Mechanism of Biological Nitrogen and Phosphorus Removal Granular Sludge Under Carbon Source Stress	QIN Shi-you, CHEN Wei, MA Zhao-nui, <i>et al.</i> (2461)
Evolution of Extracellular Polymeric Substances of the Activated Sludge with Calcium Ion Addition During Set-up Period of Sequencing Batch Reactors	REN Li-fei, YANG Xin-ping, ZHANG Wen-wen, <i>et al.</i> (2470)
Isolation, Identification and Characterization of the Filamentous Microorganisms from Bulking Sludge	ZHANG Chong-miao, NIU Quan-rui, XU Li-mei, <i>et al.</i> (2477)
Applicability and Microbial Community Structure of Denitrification Suspended Carriers	TAN Yang, LI Ji, XU Qiao, <i>et al.</i> (2486)
Effect of Thiosulfate on the Carbon Fixation Capability of <i>Thiobacillus thioparus</i> and Its Mechanism	LI Huan, WANG Lei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> (2496)
Characteristics of Fungi Community Structure and Genetic Diversity of Forests in Guandi Mountains	QIAO Sha-sha, ZHOU Yong-na, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (2502)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in City Residential Areas Based on the Receptor Model and Geostatistics	CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei, <i>et al.</i> (2513)
Environmental Health Risk Assessment of Contaminated Soil Based on Monte Carlo Method; A Case of PAHs	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (2522)
Influencing Mechanism of Eh, pH and Iron on the Release of Arsenic in Paddy Soil	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2530)
Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice	CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, <i>et al.</i> (2538)
Remedying Effects of a Combined Amendment for Paddy Soil Polluted with Cd for Spring and Autumn Rice	CHEN Li-wei, YANG Wen-tao, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (2546)
Effects of Two Amendments on Remedying Garden Soil Complexly Contaminated with Pb, Cd and As	TIAN Tao, LEI Ming, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (2553)
Sorption of Phenanthrene to Soybean and Wheat Roots and the Bioavailability of Sorbed Phenanthrene	WANG Hong-ju, LI Qian-qian, SHEN Yu, <i>et al.</i> (2561)
Effects of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Humus Soil on Sorption of Benzotriazole in Brown Soil and Black Soil	YANG Ning-wei, BI Er-ping, <i>et al.</i> (2568)
Effects of Topography, Tree Species and Soil Properties on Soil Enzyme Activity in Karst Regions	LUO Pan, CHEN Hao, XIAO Kong-cai, <i>et al.</i> (2577)
Effects of Long-term Organic Amendments on Soil N ₂ O Emissions from Winter Wheat-maize Cropping Systems in the Guanzhong Plain	HAO Yao-xu, LIU Ji-xuan, YUAN Meng-xuan, <i>et al.</i> (2586)
Exposure Route of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Hair Based on Passive Sampling	YUAN Hao-dong, BAI Yao, LI Qiu-xu, <i>et al.</i> (2594)
Accumulation Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wild Fish Species from Diaojiang River, Guangxi	WANG Jun-neng, MA Peng-cheng, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (2600)
Effect of Activated Carbon Addition on the Anaerobic Fermentation of Corn Straw in Mesophilic and Thermophilic Conditions	GAN Rong, GE Ming-min, LIU Yong-di, <i>et al.</i> (2607)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Source Profiles of Industrial Processing and Solvent Use Emissions; A Review	WANG Hong-li, YANG Zhao-xun, JING Sheng-ao, <i>et al.</i> (2617)