

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第2期

Vol.39 No.2

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

特别策划:挥发性有机污染物(VOCs)排放特征、减排控制、环境政策研究专辑(III)

序	郝郑平(477)
我国机动车排放 VOCs 及其大气环境影响	陈天增,葛艳丽,刘永春,贺泓(478)
基于 PMF 量化工业排放对大气挥发性有机物(VOCs)的影响:以南京市江北工业区为例	胡崑,王鸣,郑军,王红丽,卢兴东,景盛翱,陈超(493)
南京工业挥发性有机物来源解析及其对臭氧贡献评估	张玉欣,安俊琳,王俊秀,师远哲,刘静达,梁静舒(502)
某工业园区 VOCs 臭氧生成潜势及优控物种	武蕾丹,王秀艳,杨文,郭风艳,刘锦(511)
某石化工业园区秋季 VOCs 污染特征及来源解析	胡天鹏,李刚,毛瑶,郑煌,秦世斌,闵洋,张家泉,邢新丽,祁士华(517)
某典型石油工业园区冬季大气中 VOCs 污染特征	毛瑶,李刚,胡天鹏,郑煌,安艺伟,闵洋,邢新丽,祁士华(525)
杭州市工业源 VOCs 排放清单及排放特征	卢滨,黄成,卢清,杨强,井宝莉,夏阳,唐伟,顾泽平(533)
秦皇岛市工业行业挥发性有机物排放特征	虎啸宇,刘航,王乃玉,王灿,揣莹(543)
浙江省汽摩配行业挥发性有机物排放特征及排放系数	杨忠平,王浙明,何志桥,徐志荣,滕富华,张华岳(551)
汽车制造企业恶臭来源及影响分析	石田立,张伟霞,陈小方,张嘉妮,梁小明,范丽雅,叶代启(557)
典型酿造业厂界无组织排放 VOCs 污染特征与风险评价	高占啟,胡冠九,王荃,朱冰清,陈素兰(567)
成都市大气环境 VOCs 污染特征及其健康风险评价	李友平,唐娅,范忠雨,蒲敏,章金莲,杨铮铮,吴大磊(576)
上海市住宅区儿童卧室中甲醛和苯系物浓度的现场检测分析	蒋巧云,刘平平,王雪颖,路荣春,刘炜,周华元,龚莹莹,周亚欣,黄晨(585)
江苏省人为源 VOCs 排放清单及其对臭氧生成贡献	夏思佳,刘倩,赵秋月(592)
江门市人为源挥发性有机物排放清单	陈小方,张伟霞,陈柄旭,张嘉妮,范丽雅,叶代启(600)
长江三角洲 2014 年天然源 BVOCs 排放、组成及时空分布	刘岩,李莉,安静宇,张伟,严茹莎,黄凌,黄成,王红丽,王卿,王敏(608)
北京城市副中心(通州区)加油站 VOCs 排放清单	黄玉虎,胡玮,李贝贝,纪旋,肖宇,任碧琪,秦建平(618)
公交车使用废食用油制生物柴油的污染物排放及 VOCs 成分谱	胡志远,林骠骑,黄成,王红丽,景盛翱,楼狄明(626)
生物滴滤塔净化甲基叔丁基醚废气的研究	褚其英,姚露露,吕雄标,叶杰旭,叶虹霓,潘梁柱,陈建孟,陈东之(633)
低温等离子体-生物耦合系统对复合 CVOCs 的降解	郭海倩,缪晶晶,姜理英,张迪(640)
水质异味期间钱塘江杭州段表层水体中挥发性和半挥发性有机物污染特征及健康风险评价	陈峰,唐访良,徐建芬,王奕奕,阮东德,张伟,周姗(648)
城市自来水管网中挥发性有机物的空间分布特征	许美佳,王海亮,李春梅,徐雄,王东红(655)
不同通勤模式暴露于 VOCs 的健康风险评价	佟瑞鹏,张磊(663)
家具制造过程中 VOCs 的来源分析及环境健康风险评价	佟瑞鹏,张磊,杨校毅,朱旭波,任传耕(672)
北京市 PM _{2.5} 时空分布特征及其与 PM ₁₀ 关系的时空变异特征	杨文涛,姚诗琪,邓敏,王艳军(684)
小型池塘水-气界面 CH ₄ 冒泡通量的观测	张秀芳,肖薇,张弥,王伟,赵佳玉,胡勇博,谢成玉,张圳,谢燕红,黄文晶(691)
中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险	王鑫璇,张鸿,王艳萍,罗骥(703)
铁岭市河流氮素时空分布及源解析	杨丽标,雷坤,乔飞,孟伟(711)
基于三维荧光及平行因子分析的川西高原河流水体 CDOM 特征	刘堰杨,秦纪洪,刘琛,孙辉,唐翔宇,范诗雨(720)
宁波市地表水重金属污染现状和健康风险评价	徐美娟,鲍波,陈春燕,王永川,高夫燕,虞效益(729)
巢湖水体可溶性重金属时空分布及污染评价	吴蕾,刘桂建,周春财,刘荣琼(738)
广西龙江沉积物重金属污染现状及生物有效性	蓝小龙,宁增平,肖青相,黄正玉,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(748)
内电解人工湿地冬季低温尾水强化脱氮机制	郑晓英,朱星,王菊,周翔,徐亚东,韦诚,高雅洁,周敏(758)
河道型水库支流库湾营养盐动态补给过程	徐雅倩,徐飘,杨正健,刘德富,马骏(765)
降雨对蓝藻水华消退影响及其机制分析	刘心愿,宋林旭,纪道斌,刘德富,崔玉洁,黄佳维,赵冲,唐咏春,平明明(774)
城市河流沉水植物与大型底栖动物群落的关系	梁晓东,余杨,张敏,段龙飞,彭文启(783)
三峡库区兰陵溪流域径流氮磷输出及其降雨径流过程特征	张林,黄志霖,肖文发,曾立雄,宋文梅(792)
基于污染评价的地下水中优控污染物筛选	赵鹏,何江涛,王曼丽,黄德亮,王磊,梁雨(800)
硫和石英砂比对自养填充床反应器去除高浓度高氯酸盐的影响	陶华强,邵冬海,张超,宋圆圆,逯彩彩,郭建博(811)
活性炭/高分子复合水凝胶对水中亚甲基蓝和 Cu(II) 的去除性能	孔岩,庄媛,石宝友,韩志勇,郝昊天,韩昆,于建伟(819)
三维网状 HZO@SGH 对水中氟离子的吸附作用和机制	马福臻,周少奇,刘泽珺,支亮亮,周璇(828)
MgO/活性炭催化臭氧氧化降解有机物的作用机制	许珊珊,林存旺,丁亚磊,童少平(838)
污水厂二级出水中难降解有机物的臭氧化特性	侯瑞,金鑫,金鹏康,苟邦耀,王晓昌(844)
染料探针技术对二级出水中优势污染物的定量检测	孟晓荣,王穗桢,王磊,王旭东,乔茹凯,任婷婷,唐卫婷(852)
污水处理厂厌氧氨氧化工艺小试	李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏泽,张杰(859)
间歇曝气模式下曝气量对短程硝化恢复的影响	刘宏,南彦斌,李慧,王翔,彭永臻,陈永志(865)
好氧/除磷颗粒对亚硝化颗粒污泥启动的影响	李冬,郭跃洲,曹美忠,张泽文,李帅,张杰(872)
处理垃圾渗滤液的 SBR 中微生物种群与污泥比阻	蔡丽云,黄泽彬,须子唯,江志斌,林莉莉,黄宇(880)
基于城镇化进程表层土壤多环芳烃来源解析及风险评价	姚宏,张士超,刘明丽,王静,鲁根涛,于晓华(889)
西江流域土壤砷含量空间变异与污染评价	刘畅,宋波,张云霞,雷梅,田美玲,余元元,庞瑞(899)
开封城市土壤磷素组成特征及流失风险	白秀玲,马建华,孙艳丽,刘德新(909)
电子垃圾拆解区土壤-水稻系统重金属分布特征及健康风险评价	尹伊梦,赵委托,黄庭,程胜高,赵珍丽,余葱葱(916)
上海市稻米中有机氯农药残留水平及健康风险评价	孟媛,刘翠翠,仇雁翎,周轶慧,朱志良(927)
四环素类抗生素对不同蔬菜生长的影响及其富集转运特征	迟荪琳,王卫中,徐卫红,李桃,李彦华,张春来(935)
硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤 As-Cd 生物有效性及稻米累积阻控	李园星露,叶长城,刘玉玲,李丹阳,刘寿涛,罗海艳,刘孝利,铁柏清,孙健(944)
电子垃圾拆解工人的肝功能和肾功能健康状况及影响因素分析:以清远市龙塘镇为例	严晓,李淑圆,王美欢,许榕发,郑晶,任明忠(953)

硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤 As-Cd 生物有效性及稻米累积阻控

李园星露^{1,2}, 叶长城^{1,2}, 刘玉玲^{1,2}, 李丹阳^{1,2}, 刘寿涛^{1,2}, 罗海艳^{1,2}, 刘孝利^{1,2}, 铁柏清^{1,2*}, 孙健³

(1. 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128; 2. 湖南省重金属污染耕地安全高效利用工程研究中心, 长沙 410013; 3. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要: 选取湖南某矿区重金属镉、砷复合污染稻田土, 以泰优 390 号为材料, 通过盆栽试验研究湿润灌溉 (CK)、农艺措施淹水 (WF)、速溶硅肥结合淹水措施 (FYsi)、矿物硅肥结合淹水措施 (FKsi) 及 2 种硅肥结合淹水 (FYK) 对土壤中 As、Cd 生物有效性及水稻糙米中 As、Cd 累积效应的影响。结果表明, 淹水处理土壤 pH 值上升幅度为 0.12~0.72 个单位, 均呈现先升高再下降, 最后趋于中性的规律。淹水后, 土壤 Eh 显著降低, FYsi、FKsi、FYK 这 3 种配合硅肥的淹水处理土壤 Eh 值显著高于 WF 处理, 与对照相比, 淹水处理糙米中 Cd 含量降低了 38.83%~65.05%, 其中, WF、FYK 处理对糙米 Cd 累积抑制效果最佳, 糙米中 Cd 含量为 0.98 mg·kg⁻¹、0.72 mg·kg⁻¹; 除 WF 处理糙米中 As 含量增加了 36.64% 外, FYsi、FKsi、FYK 处理糙米中 As 的含量与对照相比分别降低了 23.80%、38.10%、47.62%。FYsi、FYK 处理对糙米 As 累积抑制效果最佳, 糙米中 As 含量为 0.13 mg·kg⁻¹、0.11 mg·kg⁻¹。Cd 各提取态含量与其在水稻糙米中的含量均呈现出极显著的正相关关系 ($P < 0.01$); 可交换态、TCLP 提取态 As 与水稻糙米中 As 含量无显著相关关系。因此, FYsi、FKsi、FYK 这 3 种施硅耦合淹水处理均可有效阻控稻米镉砷复合污染, 其中 FYK 效果最佳。

关键词: 镉; 砷; 复合污染; 硅肥; 淹水

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)02-0944-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201707011

Bioavailability of Silicon Fertilizer Coupled Water Management on Soil Bioavailability and Cumulative Control of Rice in Compound Contaminated Paddy Soils

LI Yuan-xing-lu^{1,2}, YE Chang-cheng^{1,2}, LIU Yu-ling^{1,2}, LI Dan-yang^{1,2}, LIU Shou-tao^{1,2}, LUO Hai-yan^{1,2}, LIU Xiao-li^{1,2}, TIE Bo-qing^{1,2*}, SUN Jian³

(1. College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China; 2. Engineering Research Center of Efficient Utilization of Heavy Metal Pollution Cultivated, Hunan Province, Changsha 410013, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The effect of wet irrigation (CK), agronomic measure flooding (WF), instantaneous silicon fertilizer combined with flooding measures (FYsi), mineral silicon fertilizer combined with flooding measures (FKsi), and a mix of two kinds of silicon fertilizer combined with flooding measures (FYK) on the bio-availability of As and Cd in soil and the accumulation of As and Cd in rice were investigated by pot experiments. The results showed that the pH of the soils combined with flooding measures was increased by 0.12-0.72 units with similar trends of an increase and then a decrease before finally become neutral. The Eh of the soil combined with flooding was significantly decreased, but the Eh of soil after flooding treated by FYsi, FKsi, and FYK combined with the flooding was significantly higher than that treated by WF, and the content of Cd in brown rice was reduced by 38.83%-65.05% compared with that treated by CK. The WF and FYK treatments can significantly reduce the accumulation of Cd in brown rice, resulting in the lowest Cd contents in brown rice of 0.98 and 0.72 mg·kg⁻¹, respectively. The contents of As in brown rice treated by FYsi, FKsi, and FYK were decreased by 23.80%, 38.10%, and 47.62%, respectively, compared with that with the CK treatment, except that the content of As in brown rice treated by WF increased by 36.64%. FYsi and FYK treatments had the best inhibitory effect on the accumulation of As in brown rice, with the lowest As contents of 0.13 mg·kg⁻¹ and 0.11 mg·kg⁻¹ in brown rice ($P < 0.01$), respectively. There was an extremely significant correlation between the contents of extractable Cd and the total content of Cd in the brown rice ($P < 0.05$), and there was no significant difference between the contents of extractable As and the total content of As in the brown rice. Therefore, FYsi, FKsi, and FYK can effectively inhibit the accumulation of Cd and As in rice grown in Cd-As compound polluted soil,

收稿日期: 2017-07-03; 修订日期: 2017-09-11

基金项目: 湖南省重点研发计划项目(2015NK3015); 国家科技支撑计划项目(2015BAD05B02-07); 农业部、财政部专项(20160418)

作者简介: 李园星露(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为重金属污染治理与修复, E-mail: 1798202311@qq.com

* 通信作者, E-mail: tiebq@qq.com

and FYK showed the best performance.

Key words: cadmium; arsenic; combined pollution; silicon fertilizer; flooding

2014 年《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国土壤总的超标率为 16.1%,无机污染物超标点位数占全部超标点位的 82.8%,其中镉点位超标率为 7.0%、砷点位超标率为 2.7%^[1]. 近年来,一些学者对于湖南省重金属污染进行了一些调查^[2~5],调查结果均显示,湖南地区土壤重金属污染不容乐观,治理刻不容缓,多种重金属并存的复合污染是现今土壤污染的主要形式之一. 周俊驰等^[6]调查结果显示,湖南株洲某县耕地土壤受重金属 Pb、Cd、Cr、Hg、As 复合污染的高风险区域面积达到 23.23 km². 土壤重金属复合污染严重影响区域农业安全生产布局及粮食安全.

土壤重金属修复技术繁多,施加改良剂是一种原位修复技术,因其成本低廉、易于实施,近年来发展较快,受到众多学者的青睐^[7]. 在土壤介质中,砷以阴离子形式存在,镉以阳离子形式存在,在土壤中的吸附性、溶解性以及被水稻吸收富集等方面具有相反的性质^[8]. 对水稻田来说,水分管理和施肥是常用的农艺措施. 水分管理主要通过引起土壤基本理化性质的变化来影响土壤重金属有效态的含量,进而影响植物对重金属的吸收^[9]. 王荣萍等^[10]研究不同水分条件对水稻 Cd、Cu、Zn 和 As 的吸收发现,随着土壤水分含量的增加,水稻 As 含量显著增加,Cd、Cu、Zn 含量则不同程度的降低. 硅(Si)是土壤中丰度最高的元素,研究已证实它能够帮助植物克服各种环境胁迫^[11]. Kim 等^[12]的研究表明硅肥能有效降低糙米中 Cd 的含量,Li 等^[13]通过对全生育期水稻研究得知,施用硅肥能使稻秆、稻壳和籽粒中砷含量降低.

近年来,国内外学者在施加硅肥对单一重金属污染修复方面做了大量的探索,淹水条件下对单一重金属污染土壤修复研究也较多^[14,15],但对水分管理联合硅肥施用修复 As-Cd 复合污染水稻土的报道相对较少,仍需进一步探究. 基于此,本研究通过比较不同硅肥施加结合淹水措施对 Cd、As 复合污染稻田土壤中 Cd、As 生物有效性及其稻米累积影响,以期为 Cd、As 复合型污染土壤重金属活性阻控与水稻安全生产提供数据参考.

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 供试水稻

水稻品种:泰优 390(湘审稻 2013027),系杂交迟熟晚稻,全生育期 118 d. 水稻幼苗是由湖南省株洲县南洲镇农技站根据当地农业习惯,进行田间育苗后提供,于 2016 年 7 月 26 日移栽,2016 年 10 月 15 日收割.

1.1.2 供试土壤

试验土壤采集于湖南株洲市马家河镇新马村试验田 0~20 cm 耕作层. 将采集到的土壤压碎、除去残根和杂物,均匀地摊放在塑料盘上(30 cm×25 cm×5 cm),放置在阴凉、洁净处自然风干,并经常翻倒. 经测定,该土壤 pH 和 Cd、As 重金属含量见表 1.

表 1 土壤 pH 及镉砷 Cd、As 含量情况¹⁾

Table 1 Soil pH and content of arsenic and cadmium			
项目	pH	As/mg·kg ⁻¹	Cd/mg·kg ⁻¹
土壤	4.97±0.51	40.25±8.35	25.89±0.21
三级标准	>5.5~6.5	水田≤30.0	≤0.3

1)表中数据为平均值±标准差(n=3),下同

由表 1 可知,供试土壤 pH<6.5,属于偏酸性第四纪红壤,相较《土壤环境质量(GB 15618-2008)》中的三级标准,其中 As、Cd 的含量分别达到该标准的 1.3 与 86.3 倍,为砷镉复合污染土壤.

1.1.3 供试盆栽装置

试验盆栽桶为红色的聚乙烯材质桶,上口径为 40 cm,下口径为 35 cm,桶高为 30 cm. 将风干的土壤每盆称 25 kg 装入盆中,统一将土壤分层填压至桶高 28 cm 处,并保持表土平整、湿润,于室外淹水一个月待土壤稳定紧实后,土层可下沉至桶高 25 cm 处. 土层表面积约为 0.15 m².

1.1.4 供试硅肥

矿物硅肥:俄罗斯进口矿物硅肥,主要成分是古微生物化石(硅藻、原始海绵体、海龙),富含 70% 以上二氧化硅和植物可用的氮、磷、钙、镁等微量元素,正常施用量 30 kg·hm⁻².

速溶硅肥:有效成分是可溶硅+微量元素+其它养分≥50%,正常施用量 200 g·hm⁻²、推荐喷施浓度为 3.3 g·L⁻¹,喷液量以作物叶片正背面沾满雾滴为宜.

1.2 盆栽试验设计

本文采用完全随机区组室外盆栽试验方案设计,具体试验处理技术见表 2. 试验共设置了 5 个处理:湿润灌溉(CK)、农艺措施淹水(WF)、速溶硅肥结合淹水措施(FYsi)、矿物硅肥结合淹水措施(FKsi)及 2 种硅肥结合农艺淹水措施(FYK),每个处理水平重复 3 次. 在水稻盆栽试验开展前,采集

盆栽土壤样品,测定土壤理化性质,并于移栽前 1 周,根据正常的水稻栽培施肥技术和盆栽土表面积的换算,在每盆土壤中均匀地施加底肥(过磷酸钙 6.5 g, 尿素 6.5 g, 硝酸钾 2 g). 分别于水稻不同时期采集土壤样品及成熟期水稻样品,测定水稻糙米中 Cd、As 的含量及土壤中 Cd、As 有效态、酸可提取态、TCLP 提取态含量.

表 2 试验处理名称及操作规程
Table 2 Treatments and details of the experiments

处理	具体操作规程
CK	保持土面上始终保持湿润状态,直至收获前一周落干
WF	土面上始终保持 3~5 cm 水层的淹水状态,直至收获前一周落干
FYsi	于移栽前 3 d 基施速溶硅肥,用量为 200 g·hm ⁻² ,折合为 0.045 g·盆 ⁻¹ ,然后在水稻分蘖期喷施 1 次速溶硅肥,剂量为 3.3 g·L ⁻¹ ,喷至水稻叶片正背面沾满雾滴即可,其他措施同 WF
FKsi	移栽前 3 d 基施矿物硅肥,用量为 30 kg·hm ⁻² ,折合为 22.6 g·盆 ⁻¹ ,其他措施同 WF
FYK	在 FYsi 处理的基础上,再增加 FKsi,其他措施同 WF

1.3 样品采集与分析

1.3.1 土壤样品分析

土壤 pH^[16]及氧化还原电位均采用 FJA-6 型氧化还原电位(ORP)去极化法全自动测定仪测定^[17]. 镉弱酸可提取态采用重金属形态分析 BCR 法第一步(0.11 mol·L⁻¹ CH₃COOH)溶液提取^[18],所有样品处理过程均同时带试剂空白、平行样和质控样;用 ICP-OES 分析测定. 土壤 Cd 和 As 的 TCLP 提取态采用毒性浸出试验方法提取^[19]. 全量 Cd 用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄^[20] 坩埚湿法消解土壤样品,土壤总砷采用(1+1)王水水浴消解法提取(GB/T 22105-2008),有效态 As 参考 DB35/T 859-2008 中 Na₂HPO₄ 的方法进行提取.

1.3.2 水稻样品采集与分析

水稻样品采集后,先用自来水小心洗净根系,

然后用去超纯水清洗,将植株根部用手工分离,在 105℃ 杀青 1 h, 70℃ 烘至恒重. 稻谷风干晒干后按农业部颁布标准《米质测定方法》(NY147-88)除糙,分离出糙米和谷壳,所有样品粉碎过 100 目筛,全部装入自封袋内密封保存备用. 水稻样品经混合酸^[21](HNO₃:HClO₄=4:1)湿法消解、定容.

所有样品采用 ICP-OES 直接测定 Cd 的浓度,采用原子荧光法测定 As 的浓度.

1.4 数据处理

本文数据采用 Microsoft Excel 2013 进行图表处理,运用 SPSS 21.0 进行多重差异显著性分析.

2 结果与分析

2.1 硅肥对土壤理化性质的影响

由图 1 可知,在同一生育期,各处理之间 Eh 值

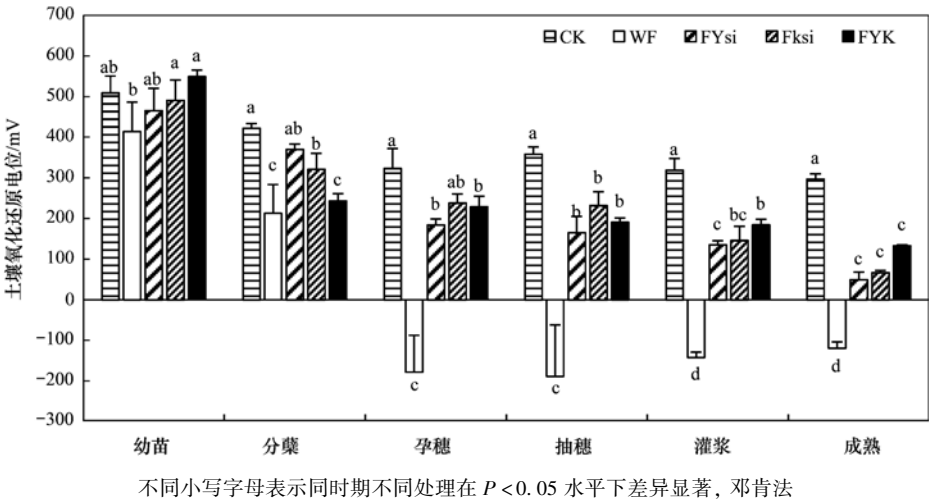


图 1 施加硅肥对稻田土壤基本理化性质(Eh)的影响
Fig. 1 Effects of the silicon fertilizer on basic properties (Eh) of the tested paddy soils

差异显著. CK 处理水稻幼苗期后土壤 Eh 值显著高于其它 4 种淹水处理. WF 处理分蘖期后土壤 Eh 值迅速下降, 土壤由氧化状态迅速转化为还原状态. 同一时期, 施用硅肥的 3 种处理的土壤 Eh 值均显著高于 WF 处理, 并始终处于氧化状态, 但 FYsi、FKsi 和 FYK3 种处理间在相同时期差异并不显著.

由图 2 可知, 在水稻生育期时间内, 施用硅肥并结合淹水措施处理的土壤 pH 均高于对照, 呈现出先上升后下降再逐渐趋于平稳的状态. CK 处理水稻全生育期土壤 pH 值无明显变化, 成熟期与移栽前相比 pH 值略上升 0.12 个单位. WF 处理波动最大, 成熟期与移栽前相比 pH 值上升 0.72 个单位. 其次是 FYsi 和 FYK 处理, 成熟期与幼苗期相比 pH 值分别上升 0.39、0.28 个单位, 呈显著差异 (图 2). FKsi 处理 pH 值随水稻生长周期的延长上升幅度小, 成熟期与移栽前相比 pH 值上升 0.22 个单位.

2.2 硅肥对土壤中 Cd 和 As 的生物有效性的影响

施加改良剂和进行农艺淹水措施均能显著降低 Cd 的有效态 (EX-Cd), 酸可提取态 (ACI-Cd) 和 TCLP 提取态含量 (TCLP-Cd).

由表 3 可知, 对照 CK 土壤有效态与酸可提取态 Cd 含量比移栽前略微下降, 降幅分别为 11.62%、3.98%, 而 TCLP 提取态 Cd 则升高

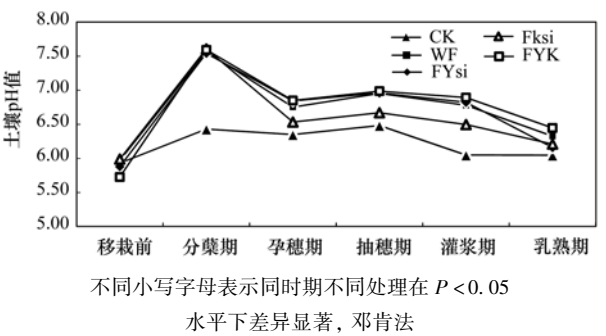


图 2 施加硅肥对稻田土壤基本理化性质 (pH) 的影响
Fig. 2 Effects of the silicon fertilizer on basic properties (pH) of the tested paddy soils

13.09%. 成熟后 WF 处理土壤中有有效态、酸可提取态和 TCLP 提取态 Cd 含量比移栽前分别下降了 31.30%、24.76%、53.82%, 下降幅度分别是对照的 2.57、3.91、0.25 倍. FYsi 土壤中有有效态、酸可提取态和 TCLP 提取态 Cd 含量, 比移栽前分别下降了 27.31%、22.22%、37.02%, 下降幅度分别是对照的 2.29、2.94、0.37 倍. FKsi 土壤中的有效态、酸可提取态和 TCLP 提取态 Cd 含量, 比移栽前分别下降了 19.71%、15.33%、21.82%, 下降幅度分别是对照的 1.56、2.90、0.72 倍. FYK 土壤中的有效态、酸可提取态和 TCLP 提取态 Cd 含量比移栽前分别下降了 28.87%、26.16%、24.52%, 下降幅度分别是对照的 2.32、5.56、1.43 倍.

表 3 硅肥对土壤中 Cd 的 3 种提取态含量的影响¹⁾

Table 3 Effects of the silicon fertilizer on three kinds of extractable concentrations of Cd in the tested paddy soils					
提取态	处理	移栽前/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	成熟期/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	降低量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	降低率/%
EX-Cd	CK	9.21 ± 0.34	8.14 ± 0.41	$1.08 \pm 0.41\text{c}$	$11.62 \pm 4.47\text{c}$
	WF	8.79 ± 0.41	6.04 ± 0.39	$2.76 \pm 0.4\text{a}$	$31.30 \pm 4.5\text{a}$
	FYsi	8.94 ± 0.47	6.5 ± 0.16	$2.44 \pm 0.17\text{a}$	$27.31 \pm 1.83\text{a}$
	FKsi	8.49 ± 0.28	6.82 ± 0.14	$1.67 \pm 0.13\text{b}$	$19.71 \pm 1.59\text{b}$
	FYK	8.58 ± 0.67	6.11 ± 0.25	$2.48 \pm 0.26\text{a}$	$28.87 \pm 3.02\text{a}$
ACI-Cd	处理	移栽前/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	成熟期/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	降低量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	降低率/%
	CK	7.43 ± 0.63	7.13 ± 0.79	$0.3 \pm 1.2\text{b}$	$3.98 \pm 0.19\text{b}$
	WF	4.66 ± 0.51	3.51 ± 0.48	$1.15 \pm 0.48\text{ab}$	$24.76 \pm 1.29\text{a}$
	FYsi	3.9 ± 0.53	3.03 ± 0.19	$0.87 \pm 0.19\text{ab}$	$22.22 \pm 4.79\text{a}$
	FKsi	5.58 ± 0.60	4.72 ± 0.41	$0.86 \pm 0.42\text{ab}$	$15.33 \pm 7.42\text{ab}$
	FYK	6.28 ± 0.84	4.64 ± 0.18	$1.64 \pm 0.19\text{a}$	$26.16 \pm 2.97\text{a}$
TCLP-Cd	处理	移栽前/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	成熟期/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	降低量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	降低率/%
	CK	4.43 ± 0.22	5.01 ± 0.41	$-0.68 \pm 0.21\text{c}$	$-13.09 \pm 0.71\text{c}$
	WF	3.32 ± 0.25	1.53 ± 0.23	$1.79 \pm 0.46\text{a}$	$53.82 \pm 3.64\text{a}$
	FYsi	2.71 ± 0.11	1.71 ± 0.17	$1.0 \pm 0.1\text{b}$	$37.02 \pm 3.92\text{b}$
	FKsi	3.04 ± 0.26	2.37 ± 0.26	$0.67 \pm 0.26\text{b}$	$21.82 \pm 4.42\text{b}$
	FYK	2.49 ± 0.17	1.88 ± 0.04	$0.61 \pm 0.17\text{b}$	$24.52 \pm 1.95\text{b}$

1) 表中数据为平均值 $\pm$ 标准差 ($n = 3$); 同列数据后不同小写字母表示在 $P < 0.05$ 水平下差异显著 (邓肯法), 下同

由表 4 可以看出, 施加硅肥与淹水均能显著升高 As 的有效态 (EX-As) 和 TCLP 提取态含量

(TCLP-As). 单一淹水与其它 3 种施硅淹水处理相比, 2 种形态 As 的上升幅度更明显.

对照组 CK 比移栽前土壤中有效态 As 含量略微升高,上升了 4.68%,而 As 的 TCLP 提取态呈现出略微下降,降幅达到 9.00%。水稻成熟期,WF 处理土壤有效态、TCLP 提取态 As 含量,比移栽前分别上升了 29.04%、40.58%,上升幅度分别是对照组 7.82、6.25 倍。FYsi 处理土壤有效态、TCLP 提取态 As 含量,比移栽前分别上升了 25.87%、

36.22%,上升幅度分别是对照组的 5.40、5.23 倍。FKsi 处理土壤有效态、TCLP 提取态 As 含量,比移栽前分别上升了 21.43%、18.81%,上升幅度分别是对照的 4.49、3.18 倍。FYK 处理土壤有效态、TCLP 提取态 As 含量,比移栽前分别上升了 19.19%、16.01%,上升幅度分别是对照的 3.63、3.18 倍。

表 4 硅肥对土壤中 As 两种提取态含量的影响

Table 4 Effects of the silicon fertilizer on exchangeable and TCLP extractable concentrations of As in the tested paddy soils					
提取物	处理	移栽前/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	成熟期/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	降低量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	降低率/%
EX-As	CK	0.59 ± 0.09	0.62 ± 0.06	$0.03 \pm 0.05\text{c}$	$4.68 \pm 0.19\text{b}$
	WF	0.74 ± 0.10	0.96 ± 0.02	$0.22 \pm 0.02\text{a}$	$29.04 \pm 2.81\text{a}$
	FYsi	0.68 ± 0.07	0.86 ± 0.03	$0.18 \pm 0.04\text{ab}$	$25.87 \pm 6.34\text{a}$
	FKsi	0.71 ± 0.09	0.86 ± 0.07	$0.15 \pm 0.06\text{ab}$	$21.43 \pm 8.39\text{a}$
	FYK	0.66 ± 0.05	0.79 ± 0.06	$0.12 \pm 0.06\text{b}$	$19.19 \pm 8.5\text{a}$
	处理	移栽前/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	成熟期/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	降低量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	降低率/%
TCLP-As	CK	0.8 ± 0.22	0.72 ± 0.19	$-0.08 \pm 0.18\text{b}$	$-9.00 \pm 2.87\text{b}$
	WF	0.96 ± 0.03	1.35 ± 0.11	$0.39 \pm 0.15\text{a}$	$40.58 \pm 4.69\text{a}$
	FYsi	0.87 ± 0.05	1.18 ± 0.10	$0.31 \pm 0.04\text{a}$	$36.22 \pm 4.83\text{a}$
	FKsi	0.86 ± 0.05	1.02 ± 0.03	$0.16 \pm 0.1\text{a}$	$18.81 \pm 11.3\text{a}$
	FYK	1.01 ± 0.14	$1.18 \pm 0.10\text{a}$	$0.17 \pm 0.11\text{a}$	$16.01 \pm 10.68\text{a}$

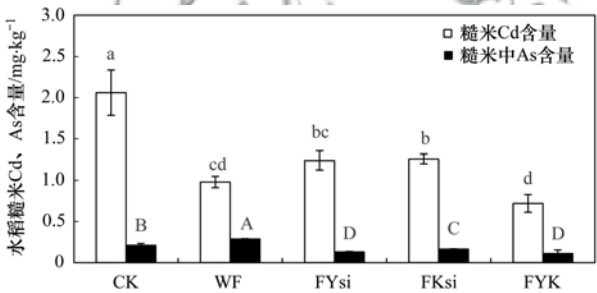
2.3 硅肥对水稻糙米中 Cd 和 As 的吸收积累的影响

从图 3 可以看出,与对照相比,4 种淹水处理糙米中 Cd 的含量降低了 38.83%~65.05%,均呈现出显著性差异。FYK、WF 处理对糙米 Cd 累积抑制效果最佳,显著优于 FYsi、FKsi 处理, FYK、WF 处理降 Cd 幅度分别达到 65.05%,52.43%,但两者间差异不显著。FYsi、FKsi 处理糙米中 Cd 含量分别为 $1.24 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $1.26 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,相比对照降低了 39.81%、38.83%,两者无显著差异。各处理糙米中 Cd 的含量均高于我国食品标准 $0.20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

与对照组相比, FYsi、FKsi、FYK 处理糙米中 As 的含量呈现出下降趋势,而 WF 处理呈现出上升趋势。FYsi、FYK 处理对糙米 As 累积抑制效果最佳,显著优于 FKsi 处理,相比对照糙米中 As 含量分别降低了 38.10%、47.62%,但 FYsi、FYK 间差异不显著。WF 处理对糙米 As 累积效应最大,与对照组相比糙米中 As 的含量上升了 36.64%,达到 $0.29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,与各处理呈现出显著性差异。

2.4 水稻糙米中 Cd、As 含量与其土壤中各提取态含量的关系

图 4 为各处理下,水稻糙米 Cd 含量(x)与土壤 Cd 各提取态含量的关系(y)之间的回归分析($n =$



不同小写字母表示不同处理糙米中 Cd 含量在 $P < 0.05$ 水平下差异显著,不同大写字母表示不同处理糙米中 As 含量在 $P < 0.05$ 水平下差异显著,邓肯法

图 3 硅肥对水稻糙米中 Cd 和 As 含量的影响

Fig. 3 Effect of silicon fertilizer on the contents of Cd and As in brown rice

15)。分析结果表明,土壤 Cd 各提取态含量与其在水稻糙米中的含量均呈现出极显著的正相关关系,土壤中 Cd 有效态、酸可提取态和 TCLP 提取态的相关系数 r 分别为($r_{\text{EX-Cd}} = 0.912$; $r_{\text{ACI-Cd}} = 0.701$; $r_{\text{TCLP-Cd}} = 0.866$),说明不同处理下土壤 Cd 各提取态对供试土壤 Cd 的生物有效性能进行一个合理评价。图 5 为不同处理下,水稻糙米 As 含量(x)与土壤 As 各提取态含量的关系(y)之间的回归分析($n = 15$)。分析结果表明,土壤 As 各提取态含量与其在水稻糙米中的含量无显著相关关系,土壤中 As 有效态和 TCLP 提取态的相关系数 r 分别为($r_{\text{EX-As}}$

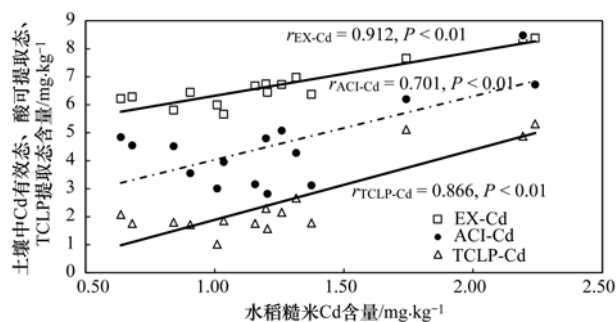


图4 水稻糙米中 Cd 含量与其土壤中 3 种提取态含量的相关系数

Fig. 4 Correlation of Cd concentrations of rice and three options for the production of Cd in soil

= 0.201; $r_{\text{TCLP-As}} = 0.159$). TCLP 毒性浸出试验和 Na_2HPO_4 提取 As 有效态试验对供试淹水土壤 As 的生物有效性难以给出合理评价。

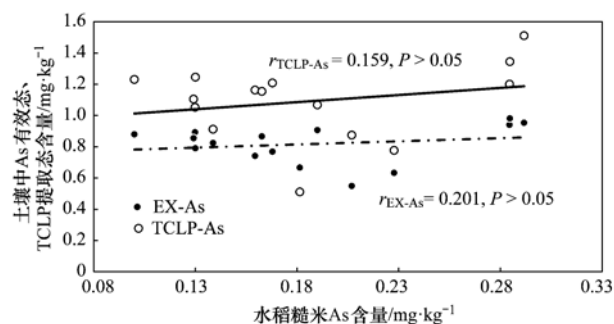


图5 水稻糙米中 As 含量与其土壤中 2 种提取态含量的相关系数

Fig. 5 Correlation of As concentrations in rice and two options for the production of As in soil

3 讨论

3.1 土壤 pH、Eh 对稻田土壤中 Cd 和 As 的生物有效性的影响

众多学者认为通过改变土壤中重金属的形态变化可以改变其在土壤中的生物有效性^[22]。试验结果表明,WF、FYsi、FKsi、FYK 处理均能使土壤中 Cd 有效态、酸可提取态和 TCLP 提取态有不同程度的下降(表 3)。长期淹水降低了土壤氧化还原电位,从而增加了土壤中还原态铁、锰等阳离子和 S^{2-} 等阴离子含量,而淹水后土壤 pH 逐渐升高,加剧了还原态阳离子与 Cd^{2+} 的竞争吸附及还原态阴离子与 Cd^{2+} 的共沉淀作用,从而降低土壤中重金属 Cd 的生物有效性^[23]。崔晓丹等^[24]的研究表明淹水处理使得土壤溶液中 As 浓度增加,淹水较干湿交替提高了 As 移动性和有效性。这与本试验结果相同,淹水处理后土壤中 As 的形态含量有不同程度地上升(表 4)。出现该现象的原因可能是土壤淹水通过两

条途径增加了 As 的有效性:As(V) 被还原为 As(III),后者在铁氧化物表面的吸附弱于前者,从而更容易被释放到土壤溶液中;淹水条件下,Fe(III) 作为电子受体被还原成 Fe(II),致使土壤中铁氧化物发生还原溶解,造成吸附于表面的 As 释放^[25]。

其中 FYsi、FKsi、FYK 施硅结合淹水对 Cd 的钝化作用比 WF 单一淹水效果更好,降低土壤中 Cd 形态,但同时升高了土壤中 As 的形态含量。出现该现象的原因:一方面从水稻生理学的角度来看,供硅可以增强水稻通气组织的刚性,提高水稻输送氧的能力和根系的氧化力,硅还可激活水稻根际的过氧化物酶,促进好气微生物的活动^[26]。这些机制综合作用最终导致 FYsi、FKsi、FYK 处理土壤 Eh 比 WF 下降更为缓慢并处于弱还原状态;另一方面硅肥含有氧化钙等多种碱性氧化物,水解后土壤中 OH^- 的浓度增加,土壤中的致酸离子被中和;硅酸钙与土壤中 Al^{3+} 等反应形成稳定的非晶形羟基铝硅酸盐,从而提高土壤 pH^[27],而土壤 pH 的升高会引起土壤中 As 的释放,提高了环境中砷的生物有效性^[28,29]。另外相关研究表明,pH 对 Cd 的影响正好相反,则出现土壤中的有效态 Cd 含量减少,这与本研究研究结果一致^[30]。

3.2 稻田土壤中 Cd 和 As 的生物有效性对水稻糙米中 Cd 和 As 的吸收积累的影响

水稻糙米中 Cd 含量与土壤中 Cd 形态有着显著的相关性(图 4),与已有研究结果一致^[31]。但土壤中有有效态 As、TCLP 提取态 As 与水稻糙米中 As 含量相关性较差,并无显著性(图 5)。可能是因为淹水的水稻田土壤中,三价砷是 As 的主要存在形态,三价砷形成的同时,As 的生物有效性也随之增强^[32],Ma 等^[33]的研究发现,三价砷和硅共用水通道蛋白,施硅之后导致竞争吸收。As 的甲基化是水稻体内 As 代谢的另一条途径^[34],一些研究发现土壤中高含量的有机化合物和还原性的条件能够促进砷的甲基化作用^[35]。对非超富集植物来说,亚砷酸盐的植物络合肽 PCs(phytochelatin)在对砷的解毒机制与耐性机制中也发挥着重要的作用。Duan 等^[36]通过对 6 种水稻的研究结果表明,水稻叶片中三价砷与 PC 的络合作用降低了 As 从叶片向稻米中的运输。As 在水稻体内的代谢机制对减少稻米中的 As 富集也有重要意义^[37]。基于此,TCLP 毒性浸出试验和 Na_2HPO_4 提取 As 有效态试验对供试淹水土壤 As 的生物有效性难以给出合理评价。

单一淹水 WF 处理能够显著降低水稻糙米中 Cd 的含量(图 3),而 WF 处理对糙米 As 累积效应最大,说明全生育期淹水能使糙米中 Cd 的含量显著下降,这与田桃等^[38]的研究结果一致.同时龙水波等^[39]通过盆栽试验表明,淹水灌溉会导致糙米中 As 的含量上升,也与本试验 WF 处理结果相一致.

而 FYsi、FKsi、FYK 施硅结合淹水处理对糙米 Cd、As 的累积均有抑制作用(图 3),3 种处理降 Cd 幅度分别达到 39.81%、38.83%、65.05%,FYK 处理显著优于 FYsi、FKsi 处理;许珂等^[40]的研究表明施硅肥不但可以显著抑制水稻根系吸收土壤中的 Cd,同时还可以强烈抑制根系吸收积累的 Cd 向地上部转移,这与本试验结果相一致.陈喆等^[41]通过室外盆栽试验研究得出,基施硅肥能将 Cd^{2+} 沉积于根部细胞壁中,而喷施叶面硅肥可能将地上部的 Cd^{2+} 沉积于茎部和叶部的细胞壁中,形成 Si-Cd 的复合物,进而减少 Cd 向稻谷部的迁移及其在穗部和糙米中的积累.本研究中 FYsi 为基施结合喷施处理、FKsi 为基施处理,是致使 FYsi 处理抑 Cd 效果优于 FKsi 处理的原因(图 3).

结果显示, FYsi、FKsi、FYK 这 3 种处理导致土壤 As 的有效态升高(表 4),但是糙米中 As 的降幅却分别达到 38.10%、23.80%、47.62%,其中 FYsi、FYK 显著优于 FKsi 处理(图 3).这可能是由于 As(Ⅲ)和硅共用吸收通道,施硅之后导致竞争吸收的关系,有效地降低了水稻对砷的吸收,减少砷在籽粒积累.同时刘文菊等^[42]的研究发现水稻硅转运蛋白 Lsi1 在短期内影响了水稻根系对亚砷酸盐的吸收, Lsi2 影响着亚砷酸盐向木质部的转运,从而在较长的生育期内影响着砷在水稻地上部和稻米中的富集.李仁英等^[43]的研究发现分蘖期施硅,籽粒和根中砷含量最低,这也解释了本试验分蘖期加施叶面硅肥的 FYsi、FYK 处理对糙米 As 累积抑制效果显著优于 FKsi 处理的结果(图 3).综上所述,施硅不仅是一种有效的降镉措施还是一种有效的降砷措施.

4 结论

(1)相比对照,淹水处理致使土壤 Eh 值迅速下降,而同一生育期配施硅肥的 FYsi、FKsi、FYK 这 3 种淹水处理土壤 Eh 值显著高于 WF 单一淹水处理,并始终处于弱还原状态.

(2)各处理土壤 pH 值均呈现出迅速升高再逐渐下降最后趋于中性的趋势.

(3)施用硅肥结合农艺淹水措施均能显著降低土壤 Cd 的有效态,酸可提取态和 TCLP 提取态含量,但会显著升高 As 的有效态和 TCLP 提取态含量.

(4)Cd 各提取态含量与其在水稻糙米中的含量均呈现出极显著的正相关关系($P < 0.01$). As 可交换态、TCLP 提取态含量与水稻糙米中 As 含量无显著相关关系.

(5)与对照相比,WF 单一淹水处理能显著降低糙米中 Cd 的含量,增加糙米中 As 的含量.而 FYsi、FKsi、FYK 3 种配施硅肥处理均能同时降低糙米中 As、Cd 的含量,其中 FYK 处理对糙米 Cd、As 的累积抑制效果更佳.

参考文献:

- [1] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报[J].中国环保产业,2014,(5):10-11.
- [2] 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.
- [3] 曾清如,杨仁斌,铁柏清,等.郴县东西河流域重金属污染农田的防治技术和生态利用模式[J].农业环境保护,2002,21(5):428-431.
Zeng Q R, Yang R B, Tie B Q, et al. Control of pollution of heavy metals on farmland by ecological engineering in east and west Valley in Chen county [J]. Agro-Environmental Protection, 2002, 21(5): 428-431.
- [4] 雷鸣,曾敏,郑袁明,等.湖南采矿区和冶炼区水稻土重金属污染及其潜在风险评价[J].环境科学学报,2008,28(6):1212-1220.
Lei M, Zeng G, Zheng Y M, et al. Heavy metals pollution and potential ecological risk in paddy soils around mine areas and smelting areas in Hunan Province [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(6): 1212-1220.
- [5] 黄益宗,郝晓伟,雷鸣,等.重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J].农业环境科学学报,2013,32(3):409-417.
Huang Y Z, Hao X W, Lei M, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, 32(3): 409-417.
- [6] 周俊驰,铁柏清,刘孝利,等.湖南矿区县域耕地重金属污染空间特征及潜在风险评价[J].湖南农业科学,2017,(4):75-79,82.
Zhou J C, Tie B Q, Liu X L, et al. Spatial characteristics and potential risk assessment of heavy metal pollution in Farmland in Hunan Mining Area [J]. Hunan Agricultural Sciences, 2017, (4): 75-79, 82.
- [7] 尚俊腾,王志.石油污染土壤的原位生物修复技术和多种土壤改良剂应用研究[J].环境科学与管理,2016,41(8):122-125.
Shang J T, Wang Z, Review of remediation technologies for oil-contaminated soil and effect of different soil amendments on

- bioremediation efficacy [J]. Environmental Science and Management, 2016, **41**(8): 122-125.
- [8] 钟倩云, 曾敏, 廖柏寒, 等. 碳酸钙对水稻吸收重金属 (Pb、Cd、Zn) 和 As 的影响[J]. 生态学报, 2015, **35**(4): 1242-1248.
- Zhong Q Y, Zeng M, Liao B H, *et al.* Effects of CaCO_3 addition on uptake of heavy metals and arsenic in paddy fields[J]. Acta Ecologica Sinica, 2015, **35**(4): 1242-1248.
- [9] 邓林, 李柱, 吴龙华, 等. 水分及干燥过程对土壤重金属有效性的影响[J]. 土壤, 2014, **46**(6): 1045-1051.
- Deng L, Li Z, Wu L H, *et al.* Influence of moisture and drying process on soil heavy metal availability[J]. Soils, 2014, **46**(6): 1045-1051.
- [10] 王荣萍, 张雪霞, 郑煜基, 等. 水分管理对重金属在水稻根区及在水稻中积累的影响[J]. 生态环境学报, 2013, **22**(12): 1956-1961.
- Wang R P, Zhang X X, Zheng Y J, *et al.* Accumulation of heavy metal in rhizosphere of rice and their uptake in rice with different water managements [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, **22**(12): 1956-1961.
- [11] 陈喆, 张森, 叶长城, 等. 富硅肥料和水分管理对稻米镉污染阻控效果研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(12): 4003-4011.
- Chen Z, Zhang M, Ye C C, *et al.* Mitigation of Cd accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) with Si fertilizers and irrigation managements [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(12): 4003-4011.
- [12] Kim Y H, Khan A L, Kim D H, *et al.* Silicon mitigates heavy metal stress by regulating P-type heavy metal ATPases, *Oryza sativa* low silicon genes, and endogenous phytohormones [J]. BMC Plant Biology, 2014, **14**: 13.
- [13] Li R Y, Stroud J L, Ma J F, *et al.* Mitigation of arsenic accumulation in rice with water management and silicon fertilization[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(10): 3778-3783.
- [14] 龙灵芝, 李忠武, 罗宁临, 等. 水分管理联合磷酸盐施用对水稻土中镉转化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36**(5): 900-906.
- Long L Z, Li Z W, Luo N L, *et al.* Effects of water management and phosphate application on the transformation of Cd in paddy soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, **36**(5): 900-906.
- [15] 杨定清, 雷绍荣, 李霞, 等. 大田水分管理对控制稻米镉含量的技术研究[J]. 中国农学通报, 2016, **32**(18): 11-16.
- Yang D Q, Lei S R, Li X, *et al.* Controlling cadmium concentration in rice by field water management technology[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2016, **32**(18): 11-16.
- [16] 李海玲. 土壤 pH 值的测定——电位法[J]. 农业科技与信息, 2011, (13): 47-48.
- [17] 刘志光. 土壤氧化还原电位的去极化测定法及其应用[J]. 土壤, 1983, **15**(5): 198-200.
- [18] Rauret G, López-Sánchez J F, Sahuquillo A, *et al.* Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. Journal of Environmental Monitoring, 1999, **1**(1): 57-61.
- [19] Chang E E, Chang 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.
- [20] 刘凤枝. 农业环境监测实用手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2001. 97-107.
- [21] Liu J G, Qian M, Cai G L, *et al.* Variations between rice cultivars in root secretion of organic acids and the relationship with plant cadmium uptake[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2007, **29**(3): 189-195.
- [22] 何梦媛, 董同喜, 茹淑华, 等. 畜禽粪便有机肥中重金属在土壤剖面中积累迁移特征及生物有效性差异[J]. 环境科学, 2017, **38**(4): 1576-1586.
- He M Y, Dong T X, Ru S H, *et al.* Accumulation and migration characteristics in soil profiles and bioavailability of heavy metals from livestock manure [J]. Environmental Science, 2017, **38**(4): 1576-1586.
- [23] 陈喆, 铁柏清, 刘孝利, 等. 改良-农艺综合措施对水稻吸收积累镉的影响[J]. 农业环境科学学报, 2013, **32**(7): 1302-1308.
- Chen Z, Tie B Q, Liu X L, *et al.* Impacts of optimized agronomic regulation management on cadmium absorption and accumulation by late rice [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2013, **32**(7): 1302-1308.
- [24] 崔晓丹, 王玉军, 周东美. 水分管理对污染土壤中砷梯形态及有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2015, **34**(9): 1665-1673.
- Cui X D, Wang Y J, Zhou D M. Influence of wetting-drying and flooding water managements on forms and availability of arsenic and antimony in polluted soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2015, **34**(9): 1665-1673.
- [25] Sparks D L. Environmental soil chemistry[M]. USA: Academic Press, 2003.
- [26] 杨丹, 刘鸣达, 姜峰, 等. 酸性和中性水田土壤施用硅肥的效应研究 I. 对土壤 pH、Eh 及硅动态的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, **31**(4): 757-763.
- Yang D, Liu M D, Jiang F, *et al.* Effect of silicon fertilizer in acid and neutral paddy field soils I. Effect on dynamic changes of pH, Eh and Si in soil solution[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2012, **31**(4): 757-763.
- [27] 刘鸣达, 张玉龙, 王耀晶, 等. 施用钢渣对水稻土 pH、水溶态硅动态及水稻产量的影响[J]. 土壤通报, 2002, **33**(1): 47-50.
- Liu M D, Zhang Y L, Wang Y J, *et al.* Effects of slag application on dynamic changes of pH, water-soluble silicon concentrations in paddy soil and rice yield[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2002, **33**(1): 47-50.
- [28] 陈同斌, 刘更另. 砷对水稻生长发育的影响及其原因[J]. 中国农业科学, 1993, **26**(6): 50-58.
- Chen T B, Liu G L. Effect of arsenic on rice (*Oryza sativa* L.) growth and development and its mechanism [J]. Scientia Agricultura Sinica, 1993, **26**(6): 50-58.
- [29] 杨俐苹, 金继运, 梁鸣早, 等. ASI 法测定土壤有效 P、K、Zn、Cu、Mn 与我国常规化学方法的相关性研究[J]. 土壤通报, 2000, **31**(6): 277-279.
- Yang L P, Jin J Y, Liang M Z, *et al.* Correlation of ASI method for determination of P, K, Zn, Cu, Mn with conventional methods used in China [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2000, **31**(6): 277-279.
- [30] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态

- 的影响[J]. 环境科学学报, 1999, **19**(1): 81-86.
- Liao M, Huang C Y, Xie Z M. Effect of pH on transport and transformation of cadmium in soil-water system [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, **19**(1): 81-86.
- [31] 杨文强, 周航, 邓贵友, 等. 组配改良剂对污染稻田中铅、镉和砷生物有效性的影响[J]. 环境科学学报, 2016, **36**(1): 257-263.
- Yang W T, Zhou H, Deng G Y, *et al.* Effects of combined amendment on bioavailability of Pb, Cd, and As in polluted paddy soil [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(1): 257-263.
- [32] Xu X Y, McGrath S P, Meharg A A, *et al.* Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(15): 5574-5579.
- [33] Ma J F, Yamaji N, Mitani N, *et al.* Transporters of arsenite in rice and their role in arsenic accumulation in rice grain [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, **105**(29): 9931-9935.
- [34] 叶文玲, 徐晓燕. 水稻对砷的吸收及代谢机制研究进展[J]. 植物生理学报, 2012, **48**(2): 111-117.
- Ye W L, Xu X Y. Arsenic uptake and metabolism in rice [J]. *Plant Physiology Journal*, 2012, **48**(2): 111-117.
- [35] Huang J H, Matzner E. Dynamics of organic and inorganic arsenic in the solution phase of an acidic fen in Germany [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, **70**(8): 2023-2033.
- [36] Duan G L, Hu Y, Liu W J, *et al.* Evidence for a role of phytochelatins in regulating arsenic accumulation in rice grain [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2011, **71**(3): 416-421.
- [37] 彭小燕, 王茂意, 刘凤杰, 等. 水稻砷污染及其对砷的吸收和代谢机制[J]. 生态学报, 2010, **30**(17): 4782-4791.
- Peng X Y, Wang M Y, Liu F J, *et al.* Arsenic contamination, uptake and metabolism in rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, **30**(17): 4782-4791.
- [38] 田桃, 曾敏, 周航, 等. 水分管理模式与土壤 Eh 值对水稻 Cd 迁移与累积的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 343-351.
- Tian T, Zeng M, Zhou H, *et al.* Effects of different water managements and soil Eh on migration and accumulation of Cd in rice [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 343-351.
- [39] 龙水波, 曾敏, 周航, 等. 不同水分管理模式对水稻吸收土壤砷的影响[J]. 环境科学学报, 2014, **34**(4): 1003-1008.
- Long S B, Zeng M, Zhou H, *et al.* Effects of different water management modes on soil arsenic uptake by rice plants [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, **34**(4): 1003-1008.
- [40] 许珂, 铁柏清, 陈喆, 等. 硅肥与硒肥施用对水稻吸收积累 Cd 的影响规律研究[J]. 湖南农业科学, 2012, (11): 56-59.
- Xu K, Tie B Q, Chen Z, *et al.* Influence rule of single fertilization of Si or Se on uptake and accumulation of Cd by rice [J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2012, (11): 56-59.
- [41] 陈喆, 铁柏清, 雷鸣, 等. 施硅方式对稻米镉阻隔潜力研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(7): 2762-2770.
- Chen Z, Tie B Q, Lei M, *et al.* Phytoexclusion potential studies of Si fertilization modes on rice cadmium [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(7): 2762-2770.
- [42] 刘文菊, 赵方杰. 植物砷吸收与代谢的研究进展[J]. 环境化学, 2011, **30**(1): 56-62.
- Liu W J, Zhao F J. A brief review of arsenic uptake and metabolism in plants [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **30**(1): 56-62.
- [43] 李仁英, 李苏霞, 谢晓金, 等. 施硅期对砷污染土中水稻体内磷砷含量与分布的影响[J]. 生态环境学报, 2015, **24**(6): 1050-1056.
- Li R Y, Li S X, Xie X J, *et al.* Effect of application periods of silicon on concentrations and distributions of arsenic and phosphorus in rice plants [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2015, **24**(6): 1050-1056.

CONTENTS

Preface	HAO Zheng-ping (477)
VOCs Emission from Motor Vehicles in China and Its Impact on the Atmospheric Environment	CHEN Tian-zeng, GE Yan-li, LIU Yong-chun, <i>et al.</i> (478)
Quantification of the Influence of Industrial Emissions on Volatile Organic Compounds (VOCs) Using PMF Model; A Case Study of Jiangbei Industrial Zone in Nanjing	 HU Kun, WANG Ming, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (493)
Source Analysis of Volatile Organic Compounds in the Nanjing Industrial Area and Evaluation of Their Contribution to Ozone	ZHANG Yu-xin, AN Jun-lin, WANG Jun-xiu, <i>et al.</i> (502)
Ozone Formation Potential and Priority Species of VOCs in an Industrial Park	WU Lei-dan, WANG Xiu-yan, YANG Wen, <i>et al.</i> (511)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs of a Petrochemical Industrial Park During Autumn in China	HU Tian-peng, LI Gang, MAO Yao, <i>et al.</i> (517)
Characteristics of VOCs Pollution in the Winter Atmosphere of a Typical Petrochemical Industry Park	MAO Yao, LI Gang, HU Tian-peng, <i>et al.</i> (525)
Emission Inventory and Pollution Characteristics of Industrial VOCs in Hangzhou, China	LU Bin, HUANG Cheng, LU Qing, <i>et al.</i> (533)
Industrial VOCs Emission in Qinhuangdao	HU Xiao-yu, LIU Hang, WANG Nai-yu, <i>et al.</i> (543)
Pollution Characteristics and Emission Coefficient of Volatile Organic Compounds from Auto/motorcycle Parts & Accessories Manufacturing in Zhejiang Province	 YANG Zhong-ping, WANG Zhe-ming, HE Zhi-qiao, <i>et al.</i> (551)
Stench Sources and Impact Analysis in Automobile Making	SHI Tian-li, ZHANG Wei-xia, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (557)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs Fugitively Emitted from Typical Brewers	GAO Zhan-qi, HU Guan-ju, WANG Hui, <i>et al.</i> (567)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Atmospheric VOCs in Chengdu	LI You-ping, TANG Ya, FAN Zhong-yu, <i>et al.</i> (576)
Indoor Formaldehyde and Benzene Series in Shanghai Residences and Their Associations with Building Characteristics and Lifestyle Behaviors	 JIANG Qiao-yun, LIU Ping-ping, WANG Xue-ying, <i>et al.</i> (585)
Emission Inventory of Anthropogenically Sourced VOCs and Its Contribution to Ozone Formation in Jiangsu Province	XIA Si-jia, LIU Qian, ZHAO Qiu-yue (592)
Emission Inventory of Anthropogenic VOCs in Jiangmen City	CHEN Xiao-fang, ZHANG Wei-xia, CHEN Bing-xu, <i>et al.</i> (600)
Emissions, Chemical Composition, and Spatial and Temporal Allocation of the BVOCs in the Yangtze River Delta Region in 2014	LIU Yan, LI Li, AN Jing-yu, <i>et al.</i> (608)
VOCs Emission Inventory of Service Stations in a Subcenter (Tongzhou District) of the City of Beijing	HUANG Yu-hu, HU Wei, LI Bei-bei, <i>et al.</i> (618)
Pollutant Emissions from Diesel Buses Fueled with Waste Cooking Oil Based Biodiesel	HU Zhi-yuan, LIN Biao-qi, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (626)
Treatment of the Waste Gas Containing Methyl <i>tert</i> -Butyl Ether via a Biotrickling Filter	CHU Qi-ying, YAO Lu-lu, LÜ Xiong-biao, <i>et al.</i> (633)
Composite CVOCs Removal in a Combined System of Nonthermal Plasma and a Biotrickling Filter	GUO Hai-qian, MIAO Jing-jing, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (640)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds (VOCs) and Semi-volatile Organic Compounds (SVOCs) in Qiantang River's Hangzhou Section During a Water Odor Pollution Event	CHEN Feng, TANG Fang-liang, XU Jian-fen, <i>et al.</i> (648)
Occurrence and Spatial Distribution of Volatile Organic Compounds in Urban Drinking Water Distribution Systems	XU Mei-jia, WANG Hai-liang, LI Chun-mei, <i>et al.</i> (655)
Health Risk Assessment of Volatile Organic Compounds for Different Commuting Modes	 TONG Rui-peng, ZHANG Lei (663)
Source Analysis and Environmental Health Risk Assessment of VOCs in Furniture Manufacturing	TONG Rui-peng, ZHANG Lei, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (672)
Spatio-temporal Distribution Characteristics of PM _{2.5} and Spatio-temporal Variation Characteristics of the Relationship Between PM _{2.5} and PM ₁₀ in Beijing	 YANG Wen-tao, YAO Shi-qi, DENG Min, <i>et al.</i> (684)
Quantification of Methane Ebullition Flux from Small Ponds Using the Inverted-Funnel Method	ZHANG Xiu-fang, XIAO Wei, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (691)
Contamination Levels and Exposure Risk via Drinking Water from Perfluoroalkyl Acids in Seven Major Drainage Basins of China	 WANG Xin-xuan, ZHANG Hong, WANG Yan-ping, <i>et al.</i> (703)
Spatio-temporal Distribution and Source Apportionment of Nitrogen in Rivers of Tieling	YANG Li-biao, LEI Kun, QIAO Fei, <i>et al.</i> (711)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Rivers of Western Sichuan Plateau Based on EEM-PARAFAC Analysis	 LIU Yan-yang, QIN Ji-hong, LIU Chen, <i>et al.</i> (720)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Human Health Risk of Surface Waters in the City of Ningbo, China	XU Mei-juan, BAO Bo, CHEN Chun-yan, <i>et al.</i> (729)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Dissolved Heavy Metals in Chaohu Lake	WU Lei, LIU Gui-jian, ZHOU Chun-cai, <i>et al.</i> (738)
Spatial Distribution, Sources and Bioavailability of Heavy Metals in the Surface Sediments of Longjiang River, Southern China	 LAN Xiao-long, NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, <i>et al.</i> (748)
Mechanism on Enhanced Nitrogen Removal in Municipal Secondary Effluent via Internal-Electrolysis Constructed Wetlands at Low Temperature in Winter	 ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, WANG Ju, <i>et al.</i> (758)
Dynamic Replenishment Process of Nutrients in Tributary of Channel Reservoir	XU Ya-qian, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (765)
Effect of the Rainfall on Extinction of Cyanobacteria Bloom and Its Mechanism Analysis	LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (774)
Relationship Between Macrophyte Communities and Macroinvertebrate Communities in an Urban Stream	QU Xiao-dong, YU Yang, ZHANG Min, <i>et al.</i> (783)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output in Runoff and Rainfall Runoff in Lanlingxi Watershed, Three Gorges Reservoir Area	 ZHANG Lin, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (792)
Screening Method of Priority Control Pollutants in Groundwater Based on Contamination Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (800)
Effect of Sulfur to Quartz Sand Ratios on the Removal of High-Concentration Perchlorate in Packed-Bed Reactors	TAO Hua-qiang, SHAO Dong-hai, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (811)
Adsorption of Methylene Blue and Cu(II) by Activated Carbon/Macromolecule Composite Hydrogel	KONG Yan, ZHUANG Yuan, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (819)
Adsorption Performance and Mechanism of HZO@SGH for the Removal of Fluoride from Aqueous Solution	MA Fu-zhen, ZHOU Shao-qi, LIU Ze-jun, <i>et al.</i> (828)
Mechanism of MgO/GAC Catalyzed Ozonation of Organic Compounds	XU Shan-shan, LIN Cun-wang, DING Ya-lei, <i>et al.</i> (838)
Ozonation Characteristics of Low Coagulability Organic Matter from the Secondary Effluent of WWTPs	HOU Rui, JIN Xin, JIN Peng-kang, <i>et al.</i> (844)
Quantitative Analysis of Dominant Pollutants in Secondary Effluent via Dye Probe Technology	MENG Xiao-rong, WANG Cong-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (852)
Lab-scale ANAMMOX Process in a Wastewater Treatment Plant	LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, <i>et al.</i> (859)
Effect of Aeration Rate on Shortcut Nitrification Recovery in Intermittent Aeration Mode	LIU Hong, NAN Yan-bin, LI Hui, <i>et al.</i> (865)
Effect of Aerobic/Phosphorus Granules on Start-up of Partial Nitrification Granular Sludge	LI Dong, GUO Yue-zhou, CAO Mei-zhong, <i>et al.</i> (872)
Microbial Communities and Sludge Specific Resistance in Two SBRs Treating Leachate	CAI Li-yun, HUANG Ze-bin, XU Zi-wei, <i>et al.</i> (880)
Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Urbanization Process of Topsoil	YAO Hong, ZHANG Shi-chao, LIU Ming-li, <i>et al.</i> (889)
Spatial Variability and Contamination of Arsenic in Soils of Xijiang River Basin	LIU Chang, SONG Bo, ZHANG Yun-xia, <i>et al.</i> (899)
Characterization of Phosphorus in Urban Surface Soils in Kaifeng City and Its Risk of Loss	BAI Xiu-ling, MA Jian-hua, SUN Yan-Li, <i>et al.</i> (909)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Rice System in an E-waste Dismantling Area	YIN Yi-meng, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, <i>et al.</i> (916)
Residue Levels and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Rice from Shanghai	MENG Yuan, LIU Cui-cui, QIU Yan-ling, <i>et al.</i> (927)
Effects of Tetracycline Antibiotics on Growth and Characteristics of Enrichment and Transformation in Two Vegetables	CHI Sun-lin, WANG Wei-zhong, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (935)
Bioavailability of Silicon Fertilizer Coupled Water Management on Soil Bioavailability and Cumulative Control of Rice in Compound Contaminated Paddy Soils	 LI Yuan-xing-lu, YE Chang-cheng, LIU Yu-ling, <i>et al.</i> (944)
Liver and Kidney Function of E-waste Dismantling Workers and Potential Influencing Factors	YAN Xiao, LI Shu-yuan, WANG Mei-huan, <i>et al.</i> (953)