ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

# ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第4期

Vol.39 No.4

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 4 期
2018 年 4 月 15 日

# 目 次

京津冀地区钢铁行业污染物排放清单及对 $PM_{2.5}$ 影响 …… 段文娇, 郎建垒, 程水源, 贾佳, 王晓琦(1445)
京津冀内陆平原区 $PM_{2.5}$ 浓度时空变化定量模拟 …… 郝静, 孙成, 郭兴宇, 王卫, 刘方田, 党海燕(1455)
成都市冬季相对湿度对颗粒物浓度和大气能见度的影响 …… 刘凡,谭钦文,江霞,蒋文举,宋丹林(1466)
华山地区 $PM_{2.5}$ 中无机离子垂直分布特征 …… 曹聪, 王格慧, 吴灿, 李建军, 刘浪, 李瑾, 余兴(1473)
烟花爆竹集中燃放的大气细颗粒物($PM_{2.5}$)成分图谱 …… 谢瑞加, 侯红霞, 陈永山(1484)
长三角地区中小燃煤锅炉 $PM_{2.5}$ 成分谱特征 …… 徐健, 黄成, 李莉, 陈勇航, 楼晟荣, 乔利平, 王鸿宇(1493)
民用燃煤排放分级颗粒物中重金属排放因子 …… 严沁, 孔少飞,刘海彪,王伟,吴剑,郑明明,郑淑睿,杨国威,吴方琪(1502)
冬、春季青岛大气气溶胶中乙二酸的分布特征及影响因素 …… 张帅, 石金辉, 姚小红, 高会旺(1512)
青岛大气降水中微量元素的浓度及溶解度 …… 李茜, 石金辉, 李鹏志, 姚小红, 高会旺(1520)
辽东湾大气中多环芳烃的含量组成及气粒分配 …… 张玉凤, 宋永刚, 田金, 赵海勃, 杨爽, 吴金浩(1527)
典型地区大气新型卤代阻燃剂污染特征、来源分析及人体暴露 …… 李琦路, 杨孔, 李军, 张干(1537)
苏州工业园区室内外颗粒物中多溴联苯醚污染特征及人体暴露水平 …… 王俊霞, 顾海东, 张占恩, 钱飞跃(1544)
上海市大气污染对感冒疾病相对危险度的影响 …… 杨丝絮,马玉霞,周建丁, 周骥(1552)
城镇化河流溶解性有机质的荧光特性与水质相关性:以宁波市北仑区芦江为例 …… 曹昌丽, 梁梦琦, 何桂英, 纵亚男, 唐剑锋(1560)
艾比湖区域景观格局与河流水质关系探讨 …… 曹灿, 张飞, 阿依尼格尔·亚力坤, 朱世丹, 郭苗, 阿丽米热·塔力甫江, Kung Hsiangte(1568)
三峡澎溪河水华期间水体 $CH_4$ 浓度及其通量变化特征初探 …… 秦宇, 张渝阳, 李哲, 马健荣(1578)
漓江段地表水体旱季硝酸盐动态变化特征及其来源 …… 苗迎, 章程, 肖琼, 赵海娟, 李成习(1589)
柳江流域饮用水源地重金属污染与健康风险评价 …… 张清华,韦永著,曹建华,于奭(1598)
黄柏河流域梯级水库沉积物磷形态特征及磷释放通量分析 …… 刘佳, 雷丹, 李琼, 王亮, 张平, 肖尚斌(1608)
白洋淀典型持久性有机污染物污染特征与风险评估 …… 高秋生, 焦立新, 杨柳, 田自强, 杨苏文, 安月霞, 贾海斌, 崔志丹(1616)
典型有机氯农药在珠三角地区多介质环境中的归趋模拟 …… 高梓闻, 徐月, 亦如瀚(1628)
河道水旁路处理中试工艺中 PPCPs 的去除效果及机制 …… 李力, 朱栟, 白瑶, 赵健, 曹之淇, 郭泓利, 李凌云, 左剑恶(1637)
萘普生在氯消毒过程中的去除、转化与风险评价 …… 樊鑫鑫, 杜尔登, 李佳琦, 赵丽丽, 王聿琳, 彭明国(1645)
真空紫外/氯处理饮用水典型致嗅物质 …… 孙昕, 张燚, 史路肖, 陈笑涵, 唐晓(1654)
热活化过硫酸盐降解三氯生 …… 蒋梦迪, 张清越, 季跃飞, 陆隽鹤(1661)
水体模拟颗粒物对四环素的吸附特性及基本规律 …… 徐龙凤, 魏群山, 吕强, 唐立朋, 刘亚男, 柳建设(1668)
海水优化 ANAMMOX 包埋固定化及其处理含海水污水的脱氮性能 …… 单晓静, 于德爽, 李津, 陈光辉, 冯莉, 吕延廷, 邵青(1677)
外源甜菜碱投加增强高盐废水厌氧氨氧化脱氮性能 …… 于德爽,吴国栋,李津,周同,王骁静(1688)
硝化污泥富集及其强化高氨氮冲击的中试研究 …… 盛晓琳, 崔灿灿, 王家德, 刘锐, 徐峰, 陈吕军(1697)
分段进水对改良 $A^2$/O-BAF 双污泥系统反硝化除磷脱氮的影响 …… 南彦斌, 彭永臻, 曾立云, 赵智超, 刘宏, 李慧, 陈永志(1704)
不同温度下应用比值控制实现连续流好氧颗粒污泥短程硝化 …… 梁东博, 卞伟, 阚睿哲, 王文啸, 赵青, 孙艺齐, 李军(1713)
智能化曝气控制 A/O 工艺活性污泥特性演化对内源反硝化脱氮的作用机制 …… 徐旻旸, 胡湛波, 张穗生, 李昊航(1720)
温度对一体式厌氧流化床膜生物反应器运行效能及微生物群落结构的影响 …… 李玥, 胡奇, 高大文(1731)
污泥臭氧原位减量工艺中抗生素的去除 …… 汪鲁, 贲伟伟, 李彦刚, 强志民(1739)
零价铁对污泥厌氧消化过程中四环素抗性基因水平转移的作用影响 …… 杨帆, 徐雯丽, 钱雅洁, 刘振鸿, 薛罡, 高品(1748)
环境因子对全自养脱氮颗粒污泥功能菌协同效应的影响 …… 陈希, 钱飞跃, 王建芳, 高军军, 沈耀良, 贾珣(1756)
后置固相反硝化滤池工艺沿程微生物特性 …… 张千, 吉芳英, 徐璇(1763)
复合菌株 YH01 + YH02 强化 SBR 好氧反硝化脱氮及菌群结构分析 …… 陈海升, 曹刚, 张迪, 黄郑郑, 莫测辉(1773)
氮磷失衡下膨胀污泥性能及膨胀菌群落结构变化 …… 贺雪濛, 丁丽丽, 张璐璐, 顾卓江, 任洪强(1782)
1 株铜绿假单胞菌对芘的降解特性及代谢途径 …… 李想, 张雪英, 周俊, 宋军, 王建刚, 雍晓雨, 贾红华(1794)
铜尾矿库坝面土壤微生物群落动态的驱动因子 …… 李毳, 景炬辉, 刘晋仙, 柴宝峰(1804)
垦殖对桂林会仙喀斯特湿地土壤养分与微生物活性的影响 …… 黄科朝, 沈育伊, 徐广平, 黄玉清, 张德楠, 孙英杰, 李艳琼, 何文, 周龙武(1813)
黄土丘陵区退耕还林还草对土壤细菌群落结构的影响 …… 陈孟立, 曾全超, 黄懿梅, 倪银霞(1824)
河岸带表层土壤的铁氨氧化(Feammox)脱氮机制的探究 …… 丁帮璟, 李正魁, 朱鸿杰, 陈浞, 覃云斌, 杨建华, 胡优优(1833)
藏猪扰动作用下的高寒草甸土壤退化特征及微生物群落结构变化 …… 展鹏飞,肖德荣,闫鹏飞,刘振亚,马金成,陈志明,格茸,田伟,王行(1840)
深圳湾典型红树植物根表铁膜及其重金属富集特征 …… 沈小雪, 李瑞利, 柴民伟, 邱国玉(1851)
香港周边海域野生鱼体内 DDTs 和 PCBs 的含量分布和食用风险评估 …… 苏杨, 鲍恋君, 曾永平(1861)
偏远高山湿地土壤中 PAHs 污染特征:以神农架大九湖为例 …… 胡天鹏,邢新丽,柯艳萍,毛瑶,黎荧,郑煌,喻月,张家泉,祁士华(1872)
西南地区典型森林水库土壤和沉积物汞的迁移转化特征 …… 孙涛, 马明, 王永敏, 安思危, 王定勇(1880)
广西西江流域土壤镉含量特征及风险评估 …… 宋波, 杨子杰, 张云霞, 王佛鹏, 周浪, 李藜, 钟雪梅(1888)
长期施肥对旱地红壤及作物中砷累积的影响 …… 张蓉, 余光辉, 李亚青(1901)
三元土壤调理剂对田间水稻镉砷累积转运的影响 …… 辜娇峰, 周航, 贾润语, 王倩倩, 李虹呈, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒(1910)
稻田土壤性质与稻米镉含量的定量关系 …… 王梦梦,何梦媛,苏德纯(1918)
钙基膨润土辅助对堆肥及土壤 Cu、Zn 形态转化和白菜吸收的影响 …… 赵军超, 王权, 任秀娜, 李荣华, Mukesh Kumar Awasthi, Altaf Hussain Lahori, 张增强(1926)
外源碳和氮输入对降水变化下土壤呼吸的短期影响 …… 贺云龙, 齐玉春, 彭琴, 董云社, 郭树芳, 闫钟清, 李兆林, 王丽芹(1934)
模拟降水量减少对大豆-冬小麦轮作农田土壤呼吸的影响 …… 王朝辉, 陈书涛, 孙鹭, 胡正华(1943)
紫色土丘陵区农田源头沟渠一氧化氮排放的季节差异及影响因素 …… 田琳琳, 任光前, 朱波(1952)
季节非对称升温对喀斯特土壤 $CO_2$ 释放的影响 …… 唐国勇, 张春华, 刘方炎, 李昆, 马艳(1962)
《环境科学》征订启事(1472) 《环境科学》征稿简则(1511) 信息(1755, 1839, 1925)

# 长期施肥对旱地红壤及作物中砷累积的影响

张蓉, 余光辉*, 李亚青
(南京农业大学资源与环境科学学院, 江苏省固体有机废弃物资源化高技术研究重点实验室, 南京 210095)

**摘要**: 以湖南祁阳农田生态系统国家野外试验站的土壤为研究对象, 分析了长期施肥措施对砷在土壤及作物籽粒和秸秆中累积的影响. 供试土壤选择了 4 个不同施肥处理:不施肥(CK)、单施化肥(NPK)、单施有机肥(M)和化肥有机肥配施(NPKM). 结果表明, 与不施肥相比, 长期(26 a)施肥措施(NPK、M 和 NPKM)均显著增加了红壤中总砷(As)和有效态砷含量, 其中, NPK 处理的红壤中砷含量超过国家标准值(40 mg·kg$^{-1}$). 长期施肥处理对非专性吸附态 As 影响最大, 其次为残渣态 As, 晶型氧化物结合态 As, 但对专性吸附态 As 和无定型铁铝氧化物结合态 As 的影响较小. 与 CK、NPK、M 处理相比, NPKM 处理能显著降低土壤中As(Ⅲ)和As(Ⅴ)含量. 此外, 施用有机肥(猪粪)会导致玉米籽粒和秸秆中 As 的累积, 而不会导致小麦籽粒和秸秆中的 As 累积. 同步辐射红外显微成像和微束 X 射线荧光谱图显示了红壤样品中 As、黏土矿物和有机官能团在微空间尺度上的高度异质性特征, 表明 As 的有效性主要受铁氧化物和羟基碳的影响.

**关键词**:砷累积; 同步辐射; 土壤; 长期定位施肥试验; 矿物; 有机肥
**中图分类号**: X171.5; X705 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)04-1901-09 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201707038

# Effects of Long-term Fertilization Regimes on As Accumulation in Upland Red Earth and the Crops Growing on It

ZHANG Rong, YU Guang-hui*, LI Ya-qing
(Jiangsu Key Laboratory for Organic Solid Waste Utilization, College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract**: To investigate the effects of different long-term fertilization treatments on arsenic (As) accumulation in upland red earth and the crops growing on it, different fertilization treatments, including no fertilization (CK), fertilization with chemical fertilizers containing nitrogen, phosphorus and potassium (NPK), fertilization with swine manure (M), and fertilization with chemical fertilizers plus manure (NPKM), in a long-term fertilization site located in Qiyang County, Hunan Province, were selected.. The results showed that after 26 years of fertilization, both the total and available As concentrations in the soils were significantly improved in the fertilized soils (i.e., NPK, M, and NPKM) when compared to the CK soil. Meanwhile, NPK treatment had the highest As concentration (44.68 mg·kg$^{-1}$), which was higher than the national standard value (40 mg·kg$^{-1}$) in acidic soils. Fertilization practices had the biggest impacts on the non-specifically-absorbed As, followed by the residual As, and the well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al absorbed As, but minor impacts on the amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al-absorbed As, and the specifically absorbed As. Furthermore, NPKM treatment significantly decreased the concentrations of As(Ⅲ) and As(Ⅴ) in the soils, when compared to the other treatments. Also, M treatment could cause the accumulation of As in the grains and straws in corn. In contrast, M treatment could not cause the accumulation of As in the grains and straws in wheat. Furthermore, correlative synchrotron-radiation-based FTIR and micro X-ray fluorescence spectromicroscopic analysis showed that As had a similar distribution pattern with clay —OH and C—OH.

**Key words**: As accumulation; synchrotron radiation techniques; soil; long-term fertilization experiment; minerals; organic fertilizers

施化肥和有机肥是粮食增产的有效措施[1]. 然而, 长期施化肥和有机肥均会导致砷(As)在土壤、甚至农作物中累积[2]. 有研究表明, 土壤中矿物和有机组分均可以对 As 产生一定程度的固定作用, 并形成不同形态的 As; 但不同施肥处理可以影响土壤对 As 的固定能力[2~4]. 砷在不同土壤中的毒性和生物有效性差异较大, 通常砷化物毒性为 $AsH_3$ > As(Ⅲ) > As(Ⅴ) > 一甲基砷(MMA) > 二甲基砷(DMA), 说明土壤中无机态的 As 具有较高的毒性, 且三价砷的毒性比五价砷高 20~60 倍[5].

小麦和玉米是我国主要的粮食作物, 以砷酸根离子的吸收为主, 易受土壤中磷酸盐、铁铝氧化物的影响[6]. 然而, 目前研究者主要关注长期施肥处理对土壤质量和作物品质的影响效果[7], 但对长期施肥影响土壤和作物中 As 累积的机制还不十分理解. 同步辐射作为一种新型的光源, 具有光谱宽(10~10 000 cm$^{-1}$)、亮度高(比传统光源高 2~3 个数量

**收稿日期**: 2017-07-05; **修订日期**: 2017-09-15
**基金项目**: 国家自然科学基金项目(41371248); 国家重点研发计划项目(2017YFD0800803-04)
**作者简介**: 张蓉(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤肥力提升, E-mail:1026561317@qq.com
* 通信作者, E-mail:yuguanghui@njau.edu.cn

级)、发散度小以及具有时间结构等优良特性[8]. 近年来发展起来的同步辐射红外显微成像(SR-FTIR)和微束 X 射线荧光(μ-XRF)可以原位检测土壤中矿物和有机官能团与重金属和有机污染物的分布特征[9,10], 提供了一种探究土壤中重金属络合机制的方法. 然而, 目前国内外采用基于同步辐射技术研究土壤中重金属络合机制的报道还相对较少.

本文依托中国农业科学院祁阳农田生态系统国家野外试验站, 通过对不同长期施肥处理下红壤中 As 的全量、形态和价态以及作物中 As 含量的测定, 研究长期施肥处理对土壤和作物中 As 累积的影响; 同时, 采用同步辐射红外显微成像和微束 X 射线荧光方法, 分析了土壤中络合 As 的主要组分, 以期为农业的可持续发展、合理施肥和农产品生态安全提供科学依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 长期施肥试验站和施肥处理概况

祁阳农田生态系统国家野外试验站位于中国南部的湖南省祁阳县(26°45′N, 111°52′E), 海拔 120 m, 该地区属于亚热带季风气候, 年平均温度为 18℃, 无霜期 300 d, 年平均降雨量为1 255 mm, 约 70% ~80% 降雨量发生在 4 ~10 月之间. 年平均蒸发量为1 470 mm, 光照时长为1 610 h. 该红壤属于铁铝始成土(Ferralic Cambisol). 该长期定位施肥试验开始于 1990 年 9 月, 采用小麦-玉米轮作模式.

试验设有 4 个施肥处理:不施肥(CK)、单施化肥(NPK)、单施有机肥(M)和化肥有机肥混施(NPKM). 每个施肥小区面积 196 $m^2$, 各小区之间用 100 cm 深水泥埂隔开. 相应地肥料在小麦、玉米播种前作基肥一次施用, 肥料用量为年施用纯 N 300 $kg\cdot hm^{-2}$、$P_2O_5$ 120 $kg\cdot hm^{-2}$、$K_2O$ 120 $kg\cdot hm^{-2}$. 氮肥为尿素, 含 N 46%, 施用量为小麦季 90 $kg\cdot hm^{-2}$, 玉米季 210 $kg\cdot hm^{-2}$; 磷肥为过磷酸钙, 含 $P_2O_5$ 12.5%, 施用量为小麦季 45 $kg\cdot hm^{-2}$, 玉米季 105 $kg\cdot hm^{-2}$; 钾肥为氯化钾, 含 $K_2O$ 60%, 施用量为小麦季 30 $kg\cdot hm^{-2}$, 玉米季 75 $kg\cdot hm^{-2}$. 有机肥料为猪粪, 猪粪含 N 16.7 $g\cdot kg^{-1}$. NPKM 处理中有机 N 与无机 N 的比例为 7∶3, 小麦季施用12 300 $kg\cdot hm^{-2}$, M 处理施用18 000 $kg\cdot hm^{-2}$, 玉米季施用 29 400 $kg\cdot hm^{-2}$, M 处理施用42 000 $kg\cdot hm^{-2}$.

### 1.2 长期施肥试验站土壤的采集与制备

土壤样品于 2016 年 6 月采集于该长期定位施肥试验站的耕层红壤(0 ~20 cm). 每个小区按五点法采样, 采集 10 个点并混合均匀, 带回实验室, 剔除石块、根系等杂物, 在阴凉通风处风干, 研磨过 10 目和 100 目筛网准备两种土壤样品, 密封保存备用. 土壤的基本理性质如表 1 所示.

**表 1 长期施肥条件下表层土壤(0 ~20 cm)基本理化性质**

Table 1 Basic physical and chemical properties of soils (0-20 cm) under long-term fertilization

| 施肥处理 | 有机质 /g·kg$^{-1}$ | 有效磷 /mg·kg$^{-1}$ | pH | 全氮 /g·kg$^{-1}$ | 全碳 /g·kg$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| CK | 12.4 ±1.23 d | 10.5 ±1.19 d | 5.61 ±0.29 d | 0.9 ±0.05 d | 7.2 ±1.23 d |
| NPK | 18.1 ±1.24 c | 35.5 ±3.96 c | 4.42 ±0.09 c | 1.1 ±0.13 c | 10.1 ±0.93 c |
| NPKM | 26.4 ±1.37 b | 185.6 ±8.07 b | 6.11 ±0.11 b | 1.3 ±0.15 b | 12.3 ±1.51 b |
| M | 33.7 ±1.47 a | 160.4 ±10.23 a | 6.57 ±0.52 a | 1.5 ±0.09 a | 13.4 ±0.76 a |

### 1.3 测定项目及方法

#### 1.3.1 土壤基本理化性质

土壤基本理化性质采用常规方法[11]:有效磷采用碳酸氢钠浸提-钼锑抗比色法, 有机质采用重铬酸钾容量法, pH 采用电位法测定(土水比为 1∶2.5), 全碳、全氮采用元素分析仪测定.

#### 1.3.2 全砷、不同形态砷、三价砷及五价砷的测定

(1)样品中 As 含量测定 土壤样品采用 $HNO_3$-HCl(1∶4,体积比)消解, 玉米和小麦籽粒采用 $HNO_3$ 消解, 玉米和小麦秸秆采用 $HNO_3$-$HClO_4$ (85%∶15%,体积比)微波消解[12]. 然后, 利用电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS, NexION 300X, 美国 PE 公司)测定消解样品中 As 含量.

(2)土壤中As(Ⅲ)和As(Ⅴ)含量的测定 采用 $H_3PO_4$ 和抗坏血酸微波消解[13], 称取 0.2 g 的土, 加入 30 mL 1 $mol\cdot L^{-1}$ $H_3PO_4$ 和 0.5 $mol\cdot L^{-1}$抗坏血酸在 50 mL 的消煮管里, 然后在 105℃条件下消解 10 min, 冷却后以4 000 $r\cdot min^{-1}$离心 10 min, 最后过 0.22 μm 的水相滤膜; 以 pH 6.2 的 8.0 $mmol\cdot L^{-1}$ $(NH_4)_2HPO_4$ 和 8.0 $mmol\cdot L^{-1}$ ($NH_4NO_3$)为流动相, 利用高效液相-电感耦合等离子质谱仪(HPLC-ICP-MS, NexION 300X, 美国 PE 公司)测定.

(3)土壤不同形态砷的提取方法 采用文献[14]中提到的改进的五步提取法(sequential extraction procedure, SEP)测定不同形态砷含量

(表 2). 这种方法将土壤砷形态划分为 5 种形态，即非专性吸附态(non-specifically sorbed, NS1)、专性吸附态(specifically-sorbed, SS2)、不定型铁铝氧化物结合态(amorphous and poorly-crystalline hydrous oxides of Fe and Al, AF3)、晶型铁铝氧化物结合态(well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al, CF4)和残渣态(residual, RS5[15]). 其中，非专性吸附态、专性吸附态、不定型铁铝氧化物结合态砷统称为有效态砷. 文中用到的所有试剂均是优级纯.

**表 2　土壤不同形态砷的提取**

Table 2　Sequential extraction procedure for As in soils

| 形态 | 提取剂 | 提取条件 | 土水质量比 | 清洗步骤 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | $(NH_4)_2SO_4$ (0.05 mol·L$^{-1}$) | 振荡 4 h,20℃ | 1∶25 | — |
| 2 | $(NH_4)H_2PO_4$ (0.05 mol·L$^{-1}$) | 振荡 16 h,20℃ | 1∶25 | — |
| 3 | 草酸铵缓冲液(0.2 mol·L$^{-1}$), pH = 3.25 | 振荡 4 h,20℃(避光条件) | 1∶25 | 形态 3、4：草酸铵缓冲液(0.2 mol·L$^{-1}$)1∶12.5 pH = 3.25，振荡 10 min，20℃(避光条件) |
| 4 | 草酸铵缓冲液(0.2 mol·L$^{-1}$) + 抗坏血酸(0.1 mol·L$^{-1}$), pH = 3.25 | 在 96℃ ±3℃,水浴 30 min | 1∶25 | |
| 5 | $HNO_3/H_2O_2$ | 微波消解 | 1∶50 | — |

(4)同步辐射红外显微成像(SR-FTIR)和微束 X 射线荧光(μ-XRF)分析　取过 10 目筛的土壤样品置于 10 mL 离心管中，用喷雾方式喷洒蒸馏水，使土壤润湿 24 h，并尽量保持土壤颗粒的完整性[10]；随后将水包埋的土壤样品采用全封闭式快速冷冻切片机(徕卡，型号 CM1 950，德国)进行低温(−20℃)冷冻切片，切片的厚度约为 2 μm. 将切好的样品放置在低辐射(Low-E)(美国科弗里有限公司)镜片上，带到中科院上海应用物理研究所上海光源(Shanghai Synchrotron Radiation Facility)国家蛋白质科学研究(上海)设施五线六站 BL01B 线站红外显微成像仪和 BL15U 硬 X 射线微聚焦及应用(微束)光束线站进行观察. 土壤中官能团的指定如下：黏土矿物(Clay—OH, 3 623 cm$^{-1}$)、脂肪碳(C—H, 2 923 cm$^{-1}$)、羧酸碳(C═O, 1 734 cm$^{-1}$)、芳香碳(C═C, 1 640 cm$^{-1}$)、羟基碳(C—OH, 1 030 cm$^{-1}$). 官能团的相关性分析和微区域红外光谱的提取通过 OMNIC 9.0 和 Origin 9.0 软件实现.

### 1.4　数据分析

采用 Excel 2010、Origin 8.5 和 SPSS 20.0 软件进行数据统计分析，使用最小显著差异法(least significant difference, LSD)检验进行多重比较($P < 0.05$)，变异系数(CV)的计算公式如下[16]：

$$CV = \frac{SD}{MN} \times 100\% \quad (1)$$

式中，SD 为标准偏差，MN 为平均值.

## 2　结果与分析

### 2.1　长期施肥旱地红壤 pH、有机质、有效磷、总碳、总氮含量

由表 1 可知，经过 26 a 的长期施肥处理，湖南祁阳的土壤 pH 分化较为明显，较原始土样的 pH 5.70 而言，NPK 下降了 1.28 个单位，甚至较 CK 对照组也下降了 0.09 个单位；而有机肥添加组 NPKM 和 M 处理，特别是处理 M 有机肥单一肥料组的 pH 显著高于对照组 0.96 个单位，较原始土壤也提高了 0.87 个单位；有机无机肥料配施处理 NPKM 也提高 pH 0.41 个单位. 肥料的使用均增加了土壤有效磷、总碳、总氮的含量，其中有机肥施用的增加量较大.

### 2.2　长期施肥旱地红壤中总砷、有效态砷及不同形态砷含量

由表 3 可知，与 CK 相比，长期施肥土壤中总 As 含量显著提升. 其中，NPK 处理的土壤中 As 含量最高，其次是 M 和 NPKM 处理的土壤. 对有效态 As 而言，与 CK 相比，NPK 和 M 处理的土壤有效态 As 明显提高. 其中，M 处理的土壤中有效态 As 含量最高，其次是 NPKM、NPK 处理的土壤.

变异系数是一组数据的变异指标与其平均指标之比，表征样本离散程度的一个参量[16]. 文中计算变异系数，为了说明是不同施肥对土壤中的总砷，有效态砷及各形态的砷的影响，结果表明，不同施肥的旱地红壤中，晶型铁铝氧化物结合态 As 比例最高(占总量的 65% ~70%)，其次为无定型铁铝氧化物结合态 As(20% ~25%)、残渣态 As(5% ~10%)、专性吸附态 As(4% ~7%)和非专性吸附态 As(0.1% ~1%)(表 3). 由变异系数的值(表 3)可知，长期施肥处理对非专性吸附态 As 影响最大，其次为残渣态 As、晶型氧化物结合态 As，但对专性吸附态 As 和无定型铁铝氧化物结合态 As 的影响较小. 总体而言，长期施肥处理对总 As 的影响最小，其变异系数仅为 2.86%；而对有效态 As 的影

**表 3 长期施肥旱地红壤中总砷、有效态砷及不同形态砷含量**

Table 3 Concentrations of total As, available As, and the different forms of As in soils under long-term fertilization

| 项目 | As/mg·kg$^{-1}$ | | | | 变异系数(CV)/% |
|---|---|---|---|---|---|
| | CK | M | NPK | NPKM | |
| 总量 | 38.37 ± 1.31 c | 43.48 ± 1.19 ab | 44.69 ± 1.50 a | 40.37 ± 0.76 b | 2.86 |
| 有效态 | 8.74 ± 0.33 c | 10.93 ± 0.18 a | 9.35 ± 0.52 bc | 9.64 ± 0.57 b | 4.14 |
| 非专性吸附态 | 0.04 ± 0.00 d | 0.24 ± 0.01 a | 0.09 ± 0.00 c | 0.17 ± 0.06 b | 18.4 |
| 专性吸附态 | 2.61 ± 0.06 a | 2.33 ± 0.05 b | 1.52 ± 0.10 d | 1.63 ± 0.02 c | 2.72 |
| 无定型铁铝氧化物结合态 | 6.54 ± 0.28 c | 8.36 ± 0.17 a | 7.75 ± 1.23 b | 7.84 ± 0.57 b | 7.39 |
| 晶型氧化物结合态 | 22.57 ± 1.15 b | 23.46 ± 1.91 ab | 23.52 ± 1.92 ab | 24.52 ± 1.87 a | 12.6 |
| 残渣态 | 2.52 ± 0.31 b | 2.45 ± 0.39 c | 2.76 ± 0.27 a | 2.39 ± 0.39 d | 16.4 |

响略大，其变异系数约为 4.14%.

对不同形态 As 而言，NPK 和 M 处理的土壤中非专性吸附态 As 明显高于 CK 处理，其中，M 处理的土壤中非专性吸附态 As 含量最高，其次是 NPKM 处理，NPK 处理的土壤含量最低. 在专性吸附态 As 中，CK 处理的土壤 As 含量显著高于 M 处理，而 M 处理的土壤则显著高于 NPK 和 NPKM 处理，其中以 NPK 处理的土壤中非专性吸附态 As 含量最低. 在无定型铁铝氧化物结合态中，M 处理的土壤中 As 含量显著高于 NPK 和 NPKM 的土壤，所有施肥处理的土壤中 As 含量均显著高于 CK 处理. 在晶型氧化物结合态中，所有施肥处理的土壤中 As 含量均显著高于 CK 处理，但施肥处理间差异较小. 在残渣态中，NPK 处理的土壤中 As 含量最高；与 CK 相比，M 和 NPKM 处理略降低了土壤中 As 含量.

**2.3** 长期施肥旱地红壤中As(Ⅲ)和As(Ⅴ)含量

由图 1 可知，长期施肥能显著降低土壤中 As(Ⅲ)含量，其中以 NPK 处理的土壤As(Ⅲ)含量降低最少，M 的土壤次之，NPKM 土壤中As(Ⅲ)含量最低. 对于土壤中As(Ⅴ)而言，M 和 NPK 处理的土壤中As(Ⅴ)含量略低于 CK 处理的土壤，而 NPKM 土壤中As(Ⅴ)含量与 CK 处理相比显著降低.

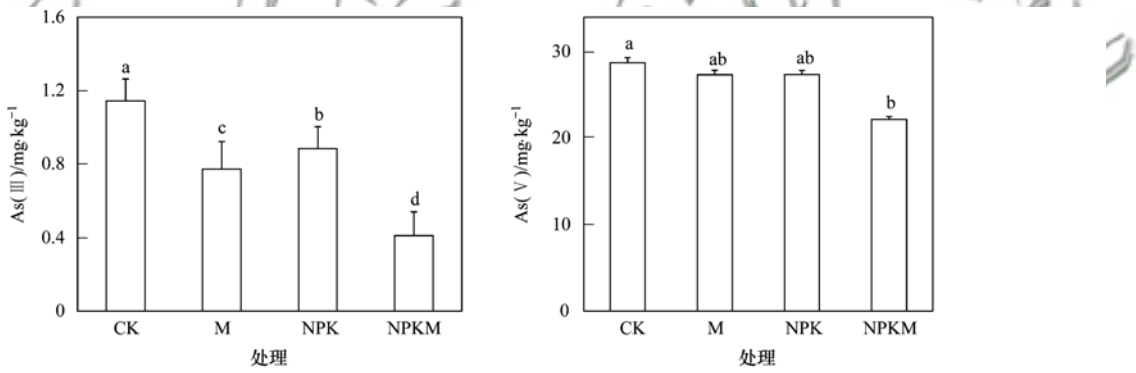



**图 1 长期施肥旱地红壤中As(Ⅲ)和As(Ⅴ)含量**

Fig. 1 Concentration of As(Ⅲ) and As(Ⅴ) in soils under long-term fertilization

**2.4** 长期施肥旱地红壤中玉米和小麦的籽粒和秸秆中砷的含量

由图 2 可知，长期不同施肥条件下，M 和 NPKM 处理的玉米籽粒和秸秆中 As 含量均显著高于 CK 和 NPK 处理. 与玉米相反，与 CK 处理相比，NPK、M、NPKM 处理中的小麦籽粒和秸秆中的 As 含量均显著降低. 其中，尤以 NPK 处理的小麦籽粒和秸秆中的 As 含量最低. 上述结果表明，施用有机肥(猪粪)会导致玉米的籽粒和秸秆中 As 累积，而不会导致小麦籽粒和秸秆中的 As 累积.

**2.5** 长期施肥旱地红壤中砷和土壤组分的分布特征

微束 X 射线荧光(μ-XRF)分析表明(图 3)，M 处理的土壤中 As 和 Fe 有相似的分布模式；图 4 进一步表明，Fe 和 As 相关性较好($R^2$ = 0.605). 从同步辐射红外显微成像(SR-FTIR)图可知，黏土矿物和不同有机官能团在土壤中的分布具有高度的异质性. 其中，在波数3 623 cm$^{-1}$处为黏土矿物—OH 的伸缩振动，2 923 cm$^{-1}$处为脂肪碳 C—H 振动，1 734 cm$^{-1}$处为羧酸碳的—COOH 振动，1 640 cm$^{-1}$处为芳香碳 C ═C 振动，1 030 cm$^{-1}$处为羟基碳 C—OH 的振动. 黏土矿物、脂肪碳和羟基碳的分布模式相似，主要分布在土壤颗粒的内部，边缘处分布较少；而羧酸碳和芳香碳的分布模式相似，均呈分散状分布，主要分布在土壤颗粒的边缘.

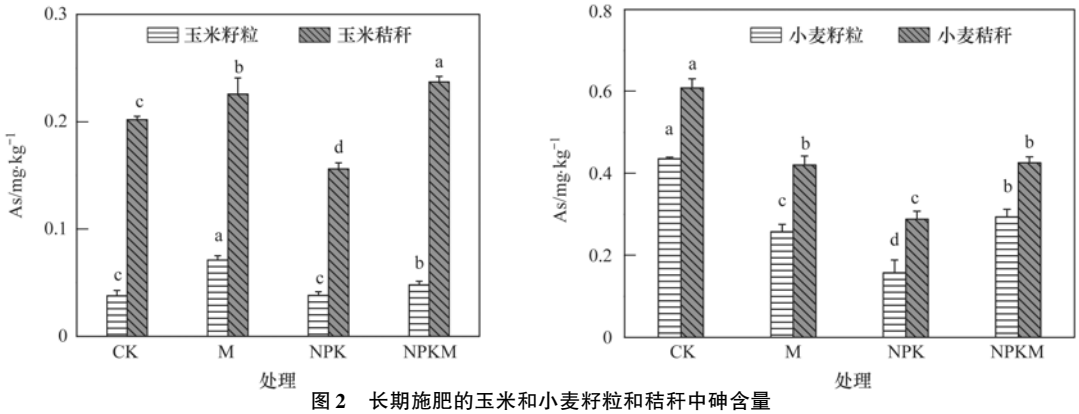
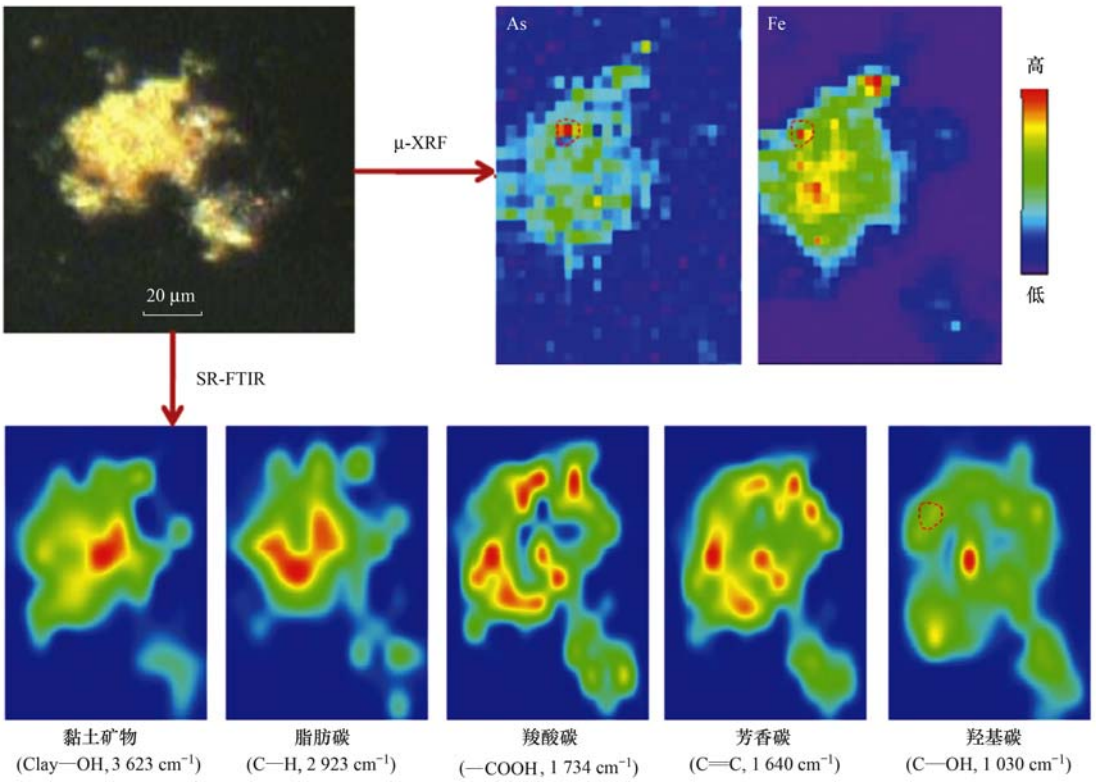



**图 2　长期施肥的玉米和小麦籽粒和秸秆中砷含量**

Fig. 2　Concentration of As in grains and straws from corn and wheat under long-term fertilization




其中红色虚线圈代表砷富集的区域

**图 3　长期猪粪(M)处理土壤的同步辐射红外显微成像和微束 X 射线荧光成像分析**

Fig. 3　The μ-XRF and SR-FTIR analysis of the manure-treated soil

综合 μ-XRF 和 SR-FTIR 可知，M 处理的土壤中 As 富集的区域与铁矿物和羟基碳的分布相似(黄色虚线圈标出部分)，而与黏土矿物和其它有机官能团(C—H、C ═O、C ═C)的分布模式差异较大. 因此，M 处理的土壤中 As 的络合可能主要受 Fe 矿物和羟基碳的影响.

## 3　讨论

### 3.1　长期施肥对红壤中 pH、有机质、有效磷、总碳、总氮含量的影响

长期施用化肥引起土壤酸度增加，进而导致土壤 pH 值降低. 有研究表明，长期 NPKM 和 M 处理会不同程度提高土壤有机质的含量；但也有相关的研究表明，在有机质含量较低的土壤上，施用足量的化肥对提高有机质含量有明显作用[17]. 其机制可能为作物的光合作用产物通过根系输入到土壤中，进而被土壤中的矿物固定[18]. 赵广帅等[19]的研究发现长期施用化肥对土壤有机质的影响取决于土壤本身的有机质含量，例如，在有机质含量较高的地区，长期施用化肥反而会降低土壤有机质的含量. 因此，长期施用化肥对土壤肥力的影响取决于土壤类型，应该分地区讨论. 长期施肥对不同土壤

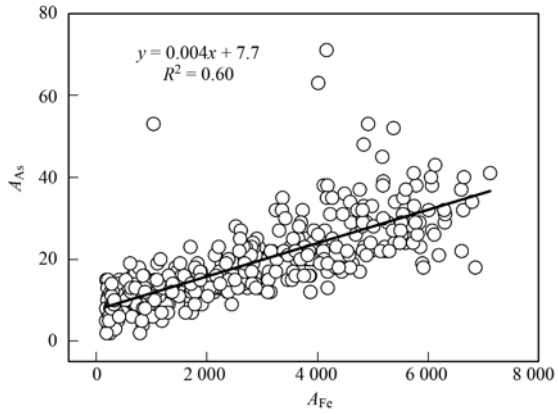



**图 4 基于微束 X 射线荧光成像的 Fe 和 As 相关性分析**

Fig. 4 Correlation analysis of Fe and As based on μ-XRF images

有机质含量的影响有差异，受肥料类型、供试土壤类型以及施肥方式等因素影响[20]. 此外，长期施肥也能显著提高土壤有效磷、全碳、全氮的含量，这与李欢的研究结果一致[21].

**3.2** 长期施肥对红壤中砷含量的影响

本研究中，长期施肥红壤中总 As 含量显著增加，且施化肥红壤中 As 含量显著高于施有机肥和有机无机配施的红壤，这与 Zhou 等[22]的研究结果一致. 有研究表明，施用化肥会导致土壤中 As 的累积[23]. 在化肥中，磷肥通常含有多种重金属，其长期施用可能是造成土壤中 As 累积的原因之一[24,25]. 此外，饲料中通常含有 As，畜禽粪便也成为可能的土壤污染源；长期施用畜禽粪便等有机肥，也可能导致 As 在土壤中蓄积[26].

在施肥措施中，有机无机肥配施已被证明可以显著提高红壤有机质及活性有机质含量，进而改变 As 迁移性质及形态[27]. 本研究发现，土壤中非晶形铁铝氧化物结合态和晶型铁铝氧化物结合态 As 含量较高(表 3)，可能是由于施肥增加了土壤溶液中的铁铝氧化物，而铁铝氧化物能有效地降低土壤中 As 的移动性和生物有效性[28]. 有机无机配施改善了土壤的物理性质，增加土壤溶液中铁氧化物[29]，从而增加了土壤 As 含量. 由于长期施有机肥可以增加土壤有机质，而有机质中有较多的羧基(—COOH)、羟基(—OH)、羰基(—C ═O)和氨基(—$NH_2$)等有机官能团，这些官能团能与重金属发生螯合和络合，因此，长期施有机肥可以起到减少 As 毒性的效果[30].

另外，pH 值也是影响红壤对 As 吸附、解吸的重要因素[31]. 在红壤中，As 主要以阴离子的形式存在，pH 降低时，含砷阴离子可以迅速地被带有正电荷的铁氧化物吸附；pH 值升高时，土壤表面负电荷增多，导致土壤吸附 As 的能力降低[31]，促进了含砷阴离子溶解，提高了土壤中 As 的生物有效性. 长期施用化肥使土壤酸度增加，重金属移动增强，可活化有害重金属元素，增加它们在土壤中的活性，或导致有毒重金属物质 As 的释放；而施有机肥和有机无机配施提高了土壤的 pH，pH 值的升高能够降低 As 的吸附量，且吸附态 As 的解吸量随着 pH 的升高而增加.

此外，本研究中，与不施肥处理相比，长期施肥红壤中 As(Ⅴ) 和 As(Ⅲ) 含量均降低；同时，As(Ⅴ)含量显著高于 As(Ⅲ)含量. 该结果可能是由于 As(Ⅲ)在土壤中不稳定，极易被氧化而导致. 施化肥土壤中 As(Ⅴ) 和 As(Ⅲ)含量高于施有机肥和有机无机配施，可能是由于施化肥提高了土壤中有效磷的含量，$PO_4^{3-}$ 的存在会抑制砷酸根离子与稳定剂亚铁盐的结合[27].

**3.3** 长期施肥对作物中砷含量的影响

本研究发现，经过长期(26 a)施肥后，玉米籽粒和秸秆中的 As 含量与土壤有效态 As 含量变化成正相关关系，而 As 在玉米籽粒中的含量显著低于其在秸秆中的含量. 虽然各施肥处理间的差异相对较小，但与土壤有效磷、有机质含量及作物产量呈正相关. 由于长期施用有机肥增加了土壤中有效磷和有机质的含量，并通过竞争吸附提高了 As 的生物有效性及其在作物体内的含量，因此，施有机肥的玉米中 As 含量高于施化肥[32]. 另一方面也表明，作物产量的不同也是影响 As 在玉米组织中转运的主要原因，在作物产量较高情况下，通过加强对 As 的转运能力，提高了其在茎叶中的含量. 玉米生长期较短，在作物产量较高的情况下对 As 的需求量较大，对 As 的吸收期较为集中，在作物产量较高的情况下，土壤有机质含量较高，并通过与 As 的螯合作用抑制了其在环境中的迁移，与土壤有效磷相比更能影响环境中 As 的生物有效性；在作物产量较低的情况下，作物生长对生物有效性 As 的需求量相对较低，土壤有机质及有效磷含量的增加通过提高 As 的生物有效性，促进其在作物中的富集[30].

小麦籽粒和秸秆中 As 含量总体与土壤有效磷和有机质量显著正相关. As 在小麦组织中的吸收、转运均与磷离子通道有关[33]. 在土壤 As 含量相对较低的情况下，土壤有效磷含量的提高，并不一定会对 As 的根系吸收及其在作物组织中的转运产生拮抗作用，而是通过对土壤的活化作用促进了其在

作物组织中的累积[34]. 土壤有机质含量的升高提高了土壤中 As 的生物毒性和磷的有效性，影响了作物体内的 As 含量[35]. 因此，小麦组织对 As 的转运有着较强的选择性，且该选择性导致 As 在小麦秸秆及籽粒中的含量均较低. As 在小麦籽粒中的含量低于国家食品安全相关标准值（0.7 $mg \cdot kg^{-1}$）.

在不同施肥处理下，土壤有机质和有效磷含量的增加，促进了 As 在作物体内的富集，尤其对 As 在小麦体内含量分布的影响较为明显. 玉米生长期较短，在作物产量较高的情况下对 As 的需求量较大，土壤中有效态 As 含量的不足抑制了其在玉米组织中的分布，但作物通过加强组织对 As 的转移能力，提高了其在茎叶中的含量[32].

**3.4**　长期施肥对旱地红壤中砷分布的影响

同步辐射红外显微成像可以很好地用于鉴别土壤中黏土矿物和有机官能团，然而，由于缺乏元素特异性，不能用于研究土壤中重金属的分布特征；而微束 X 射线荧光（μ-XRF）具有元素特异性，可以用于观测土壤中含量较低的重金属（如 As），但是却不能研究质量较轻的元素（如有机物主要包含的 C、H、O）. 因此，将两者结合起来，可以优势互补，用于研究土壤中重金属[9]和有机污染物[10]的络合机制.

Gong 等[36]的研究表明土壤颗粒中的砷含量与黏粒比例呈正相关，且黏土矿物对砷有一定的吸附作用. 砷在铁矿物表面覆盖率为低、中、高时能分别形成单核单齿、单核双齿、双核双齿表面螯合物[37]，且配位键数越多则螯合物越稳定，其中，螯合物又可分为内圈螯合物（砷与铁矿物表面的羟基进行配体交换）和外圈螯合物（砷与羟基的氧或氢连接），内圈螯合物稳定性比外圈螯合物更高，因而砷与铁矿物的螯合方式影响着铁矿物对砷的稳定化效果[38]. 由于铁矿物表面存在一种羟基与一种水和离子基团，可以与砷发生配位体交换[39]，赤铁矿具有 3 种不同羟基基团，只有在较高的温度下才能去除，而砷被稳定的赤铁矿螯合时也更为稳定. 这也说明铁矿物的比表面积、结晶度和表面活性基团能够影响铁矿物对砷的稳定化效果[39]. 土壤铁矿物含量越多，会导致有效态砷含量下降，由于铁矿表面活性高，这与表面有较高的单配位—OH位点密度有关. 钟松雄等[40]进一步指出铁矿的—OH/Fe 有利于砷与铁矿表面发生配位体交换，促进铁矿对砷的吸持稳定化；当铁矿物表面吸附基团既有羟基和羧酸时，砷离子优先与羟基螯合. 在将来的研究中，可以通过二维相关光谱的方法区别 As 的有效性没有受到羧基碳的影响[9]. 本研究中，同步辐射红外显微成像和微束 X 射线荧光（图 3）表明了土壤样品中 As、黏土矿物和有机官能团在微空间尺度上的高度异质性，以及 As 的有效性主要受 Fe 矿物和羟基碳的影响. 与钟松雄等[40]的研究结果一致. 该结果不能通过化学或者物理等宏观测定方法表现出来，但在同步辐射显微成像观测下却可以很好地观测到这一现象. 与传统的宏观表征方法相比，这也是同步辐射显微成像方法的一个优势.

## 4　结论

（1）与不施肥土壤相比，长期（26 a）施肥土壤中总 As 含量显著提升. 其中，施化肥的土壤中 As 含量最高，其次是施有机肥、化肥和有机肥配施的土壤；与不施肥相比，施化肥和有机肥后土壤有效态 As 明显提高. 施肥处理对非专性吸附态 As 影响最大，其次为残渣态 As，晶型氧化物结合态 As、但对专性吸附态 As 和无定型铁铝氧化物结合态 As 的影响较小. 长期有机无机配施能显著降低土壤中 As（Ⅲ）和As（Ⅴ）含量.

（2）在晶型氧化物结合态中，所有施肥的土壤 As 均显著高于不施肥. 在残渣态中，施化肥的土壤中 As 含量最高. 在无定型铁铝氧化物结合态中，施有机肥的土壤 As 含量显著高于施化肥和有机无机配施. 在非专性吸附态 As 中，施化肥和有机肥的土壤中非专性吸附态 As 明显高于不施肥土壤. 在专性吸附态 As 中，施有机肥的土壤中 As 含量显著高于不施肥土壤.

（3）施有机肥会导致玉米的籽粒和秸秆中 As 累积，但不会导致小麦籽粒和秸秆中的 As 累积. 同步辐射红外显微成像和微束 X 射线荧光原位表明了土壤样品中 As、黏土矿物和有机官能团在微空间尺度具有高度异质性，且 As 的络合主要受铁氧化物和羟基碳的影响.

致谢：感谢中科院上海应用物理研究所上海光源国家蛋白质科学研究（上海）设施五线六站 BL01B 线站和 BL15U 硬 X 射线微聚焦及应用（微束）光束线站对本研究的支持. 感谢祁阳农田生态系统国家野外试验站王伯仁研究员、南京农业大学资环学院唐珠等在采样和实验方面提供帮助，在此一并致谢！

**参考文献：**


[1] 宁川川，王建武，蔡昆争. 有机肥对土壤肥力和土壤环境质量的影响研究进展[J]. 生态环境学报，2016，**25**(1)：175-181.
Ning C C，Wang J W，Cai K Z. The effects of organic fertilizers on soil fertility and soil environmental quality：a review[J]. Ecology and Environmental Sciences，2016，**25**(1)：175-181.

[2] 胡明勇，蒋丽萍，张啸，等. 常用肥料重金属含量的调查分析——以长沙市为例[J]. 湖南农业科学，2014，(24)：27-29.

[3] 沈孝辉，李仁英，徐向华，等. 土壤-水稻系统砷迁移累积的影响因素及调控措施[J]. 土壤通报，2014，**45**(5)：1273-1280.
Shen X H，Li R Y，Xu X H，*et al*. Influencing factors of arsenic transfer in soil-rice system and control measures to mitigate arsenic accumulation in rice[J]. Chinese Journal of Soil Science，2014，**45**(5)：1273-1280.

[4] 刘秋辛，阎秀兰，廖晓勇，等. 不同水分条件对蜈蚣草修复砷污染土壤的影响[J]. 环境科学，2015，**36**(8)：3056-3061.
Liu Q X，Yan X L，Liao X Y，*et al*. Effects of soil moisture on phytoremediation of As-contaminated soils using As-hyperaccumulator *Pteris vittata* L.[J]. Environmental Science，2015，**36**(8)：3056-3061.

[5] 张娟，闫振广，高富，等. 不同形态的砷水生生物基准探讨及在辽河流域的初步应用[J]. 环境科学学报，2015，**35**(4)：1164-1173.
Zhang J，Yan Z G，Gao F，*et al*. Development of aquatic life criteria for arsenic species and its application in Liao River[J]. Acta Scientiae Circumstantiae，2015，**35**(4)：1164-1173.

[6] Sharma S，Singh N，Kapoor R. Arbuscular mycorrhizal fungi in redeeming arsenic toxicity in plants[A]. In：Varma A，Prasad R，Tuteja N (Eds.). Mycorrhiza-Eco-Physiology，Secondary Metabolites，Nanomaterials[M]. Cham：Springer，2017.

[7] 陈鸽，汤春纯，李祖胜，等. 不同施肥措施对洞庭湖区旱地肥力及作物产量的影响[J]. 中国生态农业学报，2017，**25**(5)：689-697.
Chen G，Tang C C，Li Z S，*et al*. Influence of different fertilization modes on soil fertility and crop yield in Dongting Lake upland areas[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture，2017，**25**(5)：689-697.

[8] 凌盛杰，邵正中，陈新. 同步辐射红外光谱成像技术对细胞的研究[J]. 化学进展，2014，**26**(1)：178-192.
Ling S J，Shao Z Z，Chen X. Application of synchrotron FTIR imaging for cells[J]. Progress in Chemistry，2014，**26**(1)：178-192.

[9] Sun F S，Polizzotto M L，Guan D X，*et al*. Exploring the interactions and binding sites between Cd and functional groups in soil using two-dimensional correlation spectroscopy and synchrotron radiation based spectromicroscopies[J]. Journal of Hazardous Materials，2017，**326**：18-25.

[10] Luo L，Lv J T，Xu C，*et al*. Strategy for characterization of distribution and associations of organobromine compounds in soil using synchrotron radiation based spectromicroscopies[J]. Analytical Chemistry，2014，**86**(22)：11002-11005.

[11] 雷鸣，曾敏，廖柏寒，等. 含磷物质对水稻吸收土壤砷的影响[J]. 环境科学，2014，**35**(8)：3149-3154.
Lei M，Zeng M，Liao B H，*et al*. Effects of phosphorus-containing substances on arsenic uptake by rice[J]. Environmental Science，2014，**35**(8)：3149-3154.

[12] Soudek P，Petrová Š，Vaněk T. Increase of metal accumulation in plants grown on biochar-biochar ecotoxicity for germinating seeds[J]. International Journal of Environmental Science and Development，2015，**6**(**7**)：508-511.

[13] Xu J Y，Li H B，Liang S，*et al*. Arsenic enhanced plant growth and altered rhizosphere characteristics of hyperaccumulator *Pteris vittata*[J]. Environmental Pollution，2014，**194**：105-111.

[14] 钟松雄，尹光彩，黄润林，等. 利用 *in vitro* 方法研究不同铁矿对土壤砷生物可给性的影响[J]. 环境科学，2017，**38**(3)：1201-1208.
Zhong S X，Yin G C，Huang R L，*et al*. Effect of different iron minerals on bioaccessibility of soil arsenic using *in vitro* methods[J]. Environmental Science，2017，**38**(3)：1201-1208.

[15] Liang S，Guan D X，Li J，*et al*. Effect of aging on bioaccessibility of arsenic and lead in soils[J]. Chemosphere，2016，**151**：94-100.

[16] 李传华，赵军，师银芳，等. 基于变异系数的植被 NPP 人为影响定量研究——以石羊河流域为例[J]. 生态学报，2016，**36**(13)：4034-4044.
Li C H，Zhao J，Shi Y F，*et al*. The impact of human activities on net primary productivity based on the coefficient of variation：a case study of the Shiyang River Basin[J]. Acta Ecologica Sinica，2016，**36**(13)：4034-4044.

[17] 王阳，赵兰坡，朱孟龙，等. 长期单施化肥对土壤有机质的影响[J]. 吉林农业科学，2015，**40**(1)：45-50.
Wang Y，Zhao L P，Zhu M L，*et al*. Effects of long-term application of chemical fertilizer on soil organic matter[J]. Journal of Jilin Agricultural Sciences，2015，**40**(1)：45-50.

[18] Jiang Y，van Groenigen K J，Huang S，*et al*. Higher yields and lower methane emissions with new rice cultivars[J]. Global Change Biology，2017，**23**(11)：4728-4738，doi：10.1111/gcb.13737.

[19] 赵广帅，李发东，李运生，等. 长期施肥对土壤有机质积累的影响[J]. 生态环境，2012，**21**(5)：840-847.
Zhao G S，Li F D，Li Y S，*et al*. Effects of long-term fertilization on soil organic matter accumulation[J]. Ecology and Environmental Sciences，2012，**21**(5)：840-847.

[20] Mangalassery S，Mooney S J，Sparkes D L，*et al*. Impacts of zero tillage on soil enzyme activities，microbial characteristics and organic matter functional chemistry in temperate soils[J]. European Journal of Soil Biology，2015，**68**：9-17.

[21] 李欢. 土壤短程有序矿物形成的化学与生物学机制研究[D]. 南京：南京农业大学，2016.
Li H. Chemical and biological mechanisms of the formation of short-range-ordered minerals in soils[D]. Nanjing：Nanjing Agricultural University，2016.

[22] Zhou S W，Liu J，Xu M G，*et al*. Accumulation，availability，and uptake of heavy metals in a red soil after 22-year fertilization and cropping[J]. Environmental Science and Pollution Research，2015，**22**(19)：15154-15163.

[23] Grifoni M，Schiavon M，Pezzarossa B，*et al*. Effects of phosphate and thiosulphate on arsenic accumulation in the species *Brassica juncea*[J]. Environmental Science and Pollution Research，2015，**22**(4)：2423-2433.

[24] Rutkowska B, Murawska B, Spychaj-Fabisiak E, *et al*. Evaluation of the mercury content of loamy sand soil after long-term nitrogen and potassium fertilization [J]. Plant Soil Environment, 2015, **61**(12): 537-543.

[25] 奚功芳, 周守标, 丁海城, 等. 上海市郊区养殖场周边环境中砷含量特征[J]. 环境科学, 2014, **35**(5): 1928-1932.
Xi G F, Zhou S B, Ding H C, *et al*. Characteristics of arsenic content in the livestock farms' surrounding environment in Shanghai suburbs[J]. Environmental Science, 2014, **35**(5): 1928-1932.

[26] 柳开楼, 余跑兰, 谭武贵, 等. 长期施用猪粪对红壤旱地和水稻土肥力和土壤 As 转化的影响[J]. 生态环境学报, 2015, **24**(6): 1057-1062.
Liu K L, Yu P L, Tan W G, *et al*. Effect of long-term application of pig manure on soil arsenic content and fertility of red upland and paddy soils[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, **24**(6): 1057-1062.

[27] 邱丹, 杜芮萍, 孟德凯, 等. 玉米套作蜈蚣草修复砷污染农田土壤的效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36**(1): 101-107.
Qiu D, Du R P, Meng D K, *et al*. Effect of maize (*Pteris vittata* L.) intercropping on remediation of As-contaminated farmland soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2017, **36**(1): 101-107.

[28] 王英杰, 邹佳玲, 杨文弢, 等. 组配改良剂对稻田系统 Pb、Cd 和 As 生物有效性的协同调控[J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 4004-4010.
Wang Y J, Zou J L, Yang W T, *et al*. Synergetic control of bioavailability of Pb, Cd and As in the rice paddy system by combined amendments[J]. Environmental Science, 2016, **37**(10): 4004-4010.

[29] Yu G H, Xiao J, Hu S J, *et al*. Mineral availability as a key regulator of soil carbon storage[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(9): 4960-4969.

[30] 王飞, 秦方锦, 吴丹亚, 等. 不同施肥制度对稻田耕层土壤的环境质量效应[J]. 中国农学通报, 2016, **32**(14): 112-118.
Wang F, Qin F J, Wu D Y, *et al*. Effects of different fertilization systems on environment quality of paddy soil [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2016, **32**(14): 112-118.

[31] 孙跃嘉, 田甜, 何娜, 等. 冻融周期对棕壤性质及砷吸附解吸特性的影响[J]. 生态环境学报, 2016, **25**(4): 724-728.
Sun Y J, Tian T, He N, *et al*. Effects of freeze-thaw on soil characters and arsenate adsorption and desorption[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, **25**(4): 724-728.

[32] 赵小燕, 吕家珑, 代允超, 等. 我国主要农田土壤对外源 As(Ⅴ)吸附的差异及其与理化性质的关系[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2014, **42**(9): 144-148.
Zhao X Y, Lü J L, Dai Y C, *et al*. Differences in exogenous As(Ⅴ) adsorption and the relationship with soil physicochemical properties in major farmland types in China [J]. Journal of Northwest A&F University (Natural Science Edition), 2014, **42**(9): 144-148.

[33] 杨青青, 陆守昆, 王红菊, 等. 小麦根系菲与磷吸收及转运的相互作用[J]. 生态毒理学报, 2016, **11**(3): 219-225.
Yang Q Q, Lu S K, Wang H J, *et al*. Interaction of uptake and acropetal translocation between phenanthrene and phosphate in wheat roots[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, **11**(3): 219-225.

[34] Ma R, Shen J L, Wu J S, *et al*. Impact of agronomic practices on arsenic accumulation and speciation in rice grain [J]. Environmental Pollution, 2014, **194**: 217-223.

[35] Honma T, Ohba H, Kaneko-Kadokura A, *et al*. Optimal soil Eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(8): 4178-4185.

[36] Gong C, Ma L, Cheng H, *et al*. Characterization of the particle size fraction associated heavy metals in tropical arable soils from Hainan Island, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, **139**: 109-114.

[37] Wang Z H, Xiao D X, Bush R T, *et al*. Coprecipitated arsenate inhibits thermal transformation of 2-line ferrihydrite: implications for long-term stability of ferrihydrite[J]. Chemosphere, 2015, **122**: 88-93.

[38] Bolanz R M, Wierzbicka-Wieczorek M, Čaplovičová M, *et al*. Structural incorporation of $As^{5+}$ into hematite[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(16): 9140-9147.

[39] Seyfferth A L, McCurdy S, Schaefer M V, *et al*. Arsenic concentrations in paddy soil and rice and health implications for major rice-growing regions of Cambodia [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(9): 4699-4706.

[40] 钟松雄, 尹光彩, 何宏飞, 等. 不同铁矿物对水稻土砷的稳定化效果及机制[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(5): 1931-1938.
Zhong S X, Yin G C, He H F, *et al*. Stabilization effect of arsenic by different iron minerals in paddy soils and the related mechanism[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(5): 1931-1938.

# HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 4

Apr. 15, 2018


## CONTENTS


Air Pollutant Emission Inventory from Iron and Steel Industry in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and Its Impact on $PM_{2.5}$ …… DUAN Wen-jiao, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, *et al.* (1445)

Simulation of the Spatio-temporally Resolved $PM_{2.5}$ Aerosol Mass Concentration over the Inland Plain of the Beijing-Tianjin-Hebei Region …… HAO Jing, SUN Cheng, GUO Xing-yu, *et al.* (1455)

Effect of Relative Humidity on Particulate Matter Concentration and Visibility During Winter in Chengdu …… LIU Fan, TAN Qin-wen, JIANG Xia, *et al.* (1466)

Vertical Distributional Characteristics of Inorganic Ions of $PM_{2.5}$ at Mt. Huashan, Inland China …… CAO Cong, WANG Ge-hui, WU Can, *et al.* (1473)

Analysis of the Composition of Atmospheric Fine Particles ($PM_{2.5}$) Produced by Burning Fireworks …… XIE Rui-jia, HOU Hong-xia, CHEN Yong-shan (1484)

Chemical Composition Characteristics of $PM_{2.5}$ Emitted by Medium and Small Capacity Coal-fired Boilers in the Yangtze River Delta Region …… XU Jian, HUANG Cheng, LI Li, *et al.* (1493)

Emission Factors of Heavy Metals in Size-resolved Particles Emitted from Residential Coal Combustion …… YAN Qin, KONG Shao-fei, LIU Hai-biao, *et al.* (1502)

Distribution of Oxalate in Atmospheric Aerosols and the Related Influencing Factors in Qingdao, During Winter and Spring …… ZHANG Shuai, SHI Jin-hui, YAO Xiao-hong, *et al.* (1512)

Concentrations and Solubility of Trace Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao …… LI Qian, SHI Jin-hui, LI Peng-zhi, *et al.* (1520)

Occurrence and Gas-particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Air of Liaodong Bay …… ZHANG Yu-feng, SONG Yong-gang, TIAN Jin, *et al.* (1527)

Analysis of Sources, Pollution Characteristics, and Human Exposure to Atmospheric New Halogenated Flame Retardants in Selected Areas …… LI Qi-lu, YANG Kong, LI Jun, *et al.* (1537)

Contamination Characterization and Human Exposure Levels to Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor and Outdoor Air in Industrial Park of Suzhou City …… WANG Jun-xia, GU Hai-dong, ZHANG Zhan-en, *et al.* (1544)

Effect of Air Pollution on the Cold Disease in Shanghai …… YANG Si-xu, MA Yu-xia, ZHOU Jian-ding, *et al.* (1552)

Fluorescent Dissolved Organic Matter and Its Correlation with Water Quality in a Urban River: A Case Study of the Lujiang River in Beilun, Ningbo …… CAO Chang-li, LIANG Meng-qi, HE Gui-ying, *et al.* (1560)

Relationship Between Landscape Pattern and Water Quality in the Ebinur Lake Region …… CAO Can, ZHANG Fei, Ayinigeer·Yalikun, *et al.* (1568)

$CH_4$ Fluxes During the Algal Bloom in the Pengxi River …… QIN Yu, ZHANG Yu-yang, LI Zhe, *et al.* (1578)

Dynamic Variations and Sources of Nitrate During Dry Season in the Lijiang River …… MIAO Ying, ZHANG Cheng, XIAO Qiong, *et al.* (1589)

Heavy Metal Pollution of the Drinking Water Sources in the Liujiang River Basin, and Related Health Risk Assessments …… ZHANG Qing-hua, WEI Yong-zhu, CAO Jian-hua, *et al.* (1598)

Characteristics of Phosphorus Fractions and Phosphate Diffusion Fluxes of Sediments in Cascade Reservoirs of the Huangbai River …… LIU Jia, LEI Dan, LI Qiong, *et al.* (1608)

Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Baiyangdian Lake …… GAO Qiu-sheng, JIAO Li-xin, YANG Liu, *et al.* (1616)

Simulating the Fate of Typical Organochlorine Pesticides in the Multimedia Environment of the Pearl River Delta …… GAO Zi-wen, XU Yue, YI Ru-han (1628)

Mechanisms and Efficiencies of Removal of PPCPs by Pilot River Water Bypass Treatment Process …… LI Li, ZHU Bing, BAI Yao, *et al.* (1637)

Chlorination of Naproxen: Removal, Transformation and Risk Assessment …… FAN Xin-xin, DU Er-deng, LI Jia-qi, *et al.* (1645)

Removing Typical Odorants in Drinking Water by Vacuum Ultraviolet Combined with Chlorine …… SUN Xin, ZHANG Yi, SHI Lu-xiao, *et al.* (1654)

Degradation of Triclosan by Heat Activated Persulfate Oxidation …… JIANG Meng-di, ZHANG Qing-yue, JI Yue-fei, *et al.* (1661)

Adsorption of Tetracycline on Simulated Suspended Particles in Water …… XU Long-feng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, *et al.* (1668)

Characteristics and Performance of Embedded ANAMMOX Bacteria in Treating Saline Wastewater …… SHAN Xiao-jing, YU De-shuang, LI Jin, *et al.* (1677)

Enhanced Nitrogen Removal of ANAMMOX Treating Saline Wastewater With Betaine Addition …… YU De-shuang, WU Guo-dong, LI Jin, *et al.* (1688)

Pilot-scale Experiment on Enrichment of Nitrifying Activated Sludge and Its Application in Enhancing a Wastewater Biological Treatment System Against Ammonia Shocking Loads …… SHENG Xiao-lin, CUI Can-can, WANG Jia-de, *et al.* (1697)

Effect of Step Feed on Denitrifying Phosphorus and Nitrate Removal in a Modification of the Two Sludge $A^2$/O-BAF System …… NAN Yan-bin, PENG Yong-zhen, ZENG Li-yun, *et al.* (1704)

Achieving Partial Nitritation in a Continuous-flow Aerobic Granular Sludge Reactor at Different Temperatures Through Ratio Control …… LIANG Dong-bo, BIAN Wei, KAN Rui-zhe, *et al.* (1713)

Mechanism of Action of Activated Sludge Properties in Nitrogen Removal by Endogenous Denitrification Through an Intelligent Aeration-controlled A/O Process …… XU Min-yang, HU Zhan-bo, ZHANG Sui-sheng, *et al.* (1720)

Effect of Temperature on the Performance and Microbial Community Structure in an Integrated Anaerobic Fluidized-bed Membrane Bioreactor Treating Benzothiazole Wastewater …… LI Yue, HU Qi, GAO Da-wen (1731)

Removal of Antibiotics During In-situ Sludge Ozone-reduction Process …… WANG Lu, BEN Wei-wei, LI Yan-gang, *et al.* (1739)

Effect of Zero Valent Iron on the Horizontal Gene Transfer of Tetracycline Resistance Genes During Anaerobic Sludge Digestion Process …… YANG Fan, XU Wen-li, QIAN Ya-jie, *et al.* (1748)

Effects of Environmental Factors on the Synergy of Functional Bacteria in Completely Autotrophic Granular Sludge …… CHEN Xi, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, *et al.* (1756)

Microbiological Characteristics of a Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process …… ZHANG Qian, JI Fang-ying, XU Xuan (1763)

Aerobic Denitrification and Microbial Community Shift in SBR Bioaugmented with Strains YH01 and YH02 …… CHEN Hai-sheng, CAO Gang, ZHANG Di, *et al.* (1773)

Performance, Sludge Characteristics, and the Microbial Community Dynamics of Bulking Sludge Under Different Nitrogen and Phosphorus Imbalances …… HE Xue-meng, DING Li-li, ZHANG Lu-lu, *et al.* (1782)

Degradation Characteristics and Metabolic Pathway of a Pyrene-Degrading *Pseudomonas aeruginosa* Strain …… LI Xiang, ZHANG Xue-ying, ZHOU Jun, *et al.* (1794)

Driving Factors of the Dynamics of Microbial Community in a Dam of Copper Mine Tailings …… LI Cui, JING Ju-hui, LIU Jin-xian, *et al.* (1804)

Effects of Reclamation on Soil Nutrients and Microbial Activities in the Huixian Karst Wetland in Guilin …… HUANG Ke-chao, SHEN Yu-yi, XU Guang-ping, *et al.* (1813)

Effects of the Farmland-to-Forest/Grassland Conversion Program on the Soil Bacterial Community in the Loess Hilly Region …… CHEN Meng-li, ZENG Quan-chao, HUANG Yi-mei, *et al.* (1824)

Insight into the Mechanism of Feammox in the Surface Soils of a Riparian Zone …… DING Bang-jing, LI Zheng-kui, ZHU Hong-jie, *et al.* (1833)

Soil Degradation-Associated Microbial Community Structure Changes in an Alpine Meadow Under Tibetan Pig Herding …… ZHAN Peng-fei, XIAO De-rong, YAN Peng-fei, *et al.* (1840)

Characteristics of Iron Plaque and Its Heavy Metal Enrichment in Typical Mangrove Plants in Shenzhen Bay, China …… SHEN Xiao-xue, LI Rui-li, CHAI Min-wei, *et al.* (1851)

Spatial Distribution of DDTs and PCBs in Wild Fish from Hong Kong Coastal Areas and Potential Human Health Risk Assessment …… SU Yang, BAO Lian-jun, ZENG Eddy Y (1861)

Pollution Characteristics of PAHs in Soil from a Remote Mountain Wetland-Dajiuhu Lake, Shengnongjia …… HU Tian-peng, XING Xin-li, KE Yan-ping, *et al.* (1872)

Migration and Transformation of Mercury in Unsubmerged Soil and Sediment at One Typical Forest Reservoir in Southwest China …… SUN Tao, MA Ming, WANG Yong-min, *et al.* (1880)

Accumulation of Cd and Its Risks in the Soils of the Xijiang River Drainage Basin in Guangxi …… SONG Bo, YANG Zi-jie, ZHANG Yun-xia, *et al.* (1888)

Effects of Long-term Fertilization Regimes on As Accumulation in Upland Red Earth and the Crops Growing on It …… ZHANG Rong, YU Guang-hui, LI Ya-qing (1901)

Effects of a Tribasic Amendment on Cadmium and Arsenic Accumulation and Translocation in Rice in a Field Experiment …… GU Jiao-feng, ZHOU Hang, JIA Run-yu, *et al.* (1910)

Quantitative Relationship Between Paddy Soil Properties and Cadmium Content in Rice Grains …… WANG Meng-meng, HE Meng-yuan, SU De-chun (1918)

Effect of Ca-bentonite on Cu and Zn Forms in Compost and Soil, and Their Absorption by Chinese Cabbage …… ZHAO Jun-chao, WANG Quan, REN Xiu-na, *et al.* (1926)

Effects of Short-term Exogenous Nitrogen and Carbon Input on Soil Respiration Under Changing Precipitation Pattern …… HE Yun-long, QI Yu-chun, PENG Qin, *et al.* (1934)

Effects of Simulated Precipitation Reduction on Soil Respiration in a Soybean-Winter Wheat Rotation Cropland …… WANG Zhao-hui, CHEN Shu-tao, SUN Lu, *et al.* (1943)

Seasonal Variation in Nitric Oxide Emission from an Agricultural Headwater Ditch in the Hilly Purple Soil Area and the Factors Influencing Emission …… TIAN Lin-lin, REN Guang-qian, ZHU Bo (1952)

Effects of Seasonal Asymmetric Warming on Soil $CO_2$ Release in Karst Region …… TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, *et al.* (1962)