

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

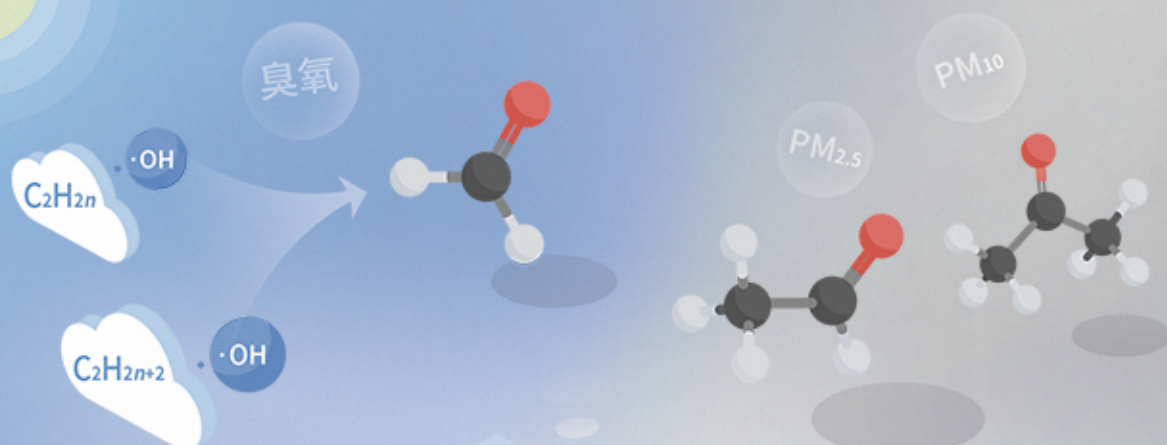
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

基于PMF和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析：以南京市观测为例
胡崑，王鸣，王红丽，景盛翱，陈文泰，卢兴东



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年1月

第42卷 第1期
Vol.42 No.1

目次

2019年国庆节前后北京气态氨和气溶胶铵盐浓度的同步观测	顾梦娜, 潘月鹏, 宋琳琳, 李萍, 田世丽, 武岳洋, 杨婷婷, 李浩洋, 石生伟, 吐莉尼沙, 吕雪梅, 孙倩, 方运霆 (1)
基于无人机探空和数值模拟天津一次重污染过程分析	杨旭, 蔡子颖, 韩素芹, 史静, 唐颖潇, 姜明, 邱晓滨 (9)
中原城市群典型城市秋冬季大气 PM _{2.5} 污染特征及溯源	苗青青, 姜楠, 张瑞芹, 赵孝因, 齐静文 (19)
沈阳市冬季大气 PM _{2.5} 中水溶性离子污染特征及来源解析	王国祯, 任万辉, 于兴娜, 侯思宇, 张毓秀 (30)
保定地区 PM _{2.5} 中重金属元素的污染特征及健康风险评价	雷文凯, 李杏茹, 张兰, 徐静, 赵文吉, 刘子锐 (38)
基于 PMF 和源示踪物比例法的大气羰基化合物来源解析:以南京市观测为例	胡崑, 王鸣, 王红丽, 景盛翔, 陈文泰, 卢兴东 (45)
2019年天津市挥发性有机物污染特征及来源	高璟贇, 肖致美, 徐虹, 李立伟, 李鹏, 唐邈, 杨宁, 李源, 毕温凯, 陈魁 (55)
柳州市春季大气挥发性有机物污染特征及源解析	刘齐, 卢星林, 曾鹏, 于爽 (65)
天津市郊夏季的臭氧变化特征及其前体物 VOCs 的来源解析	罗瑞雪, 刘保双, 梁丹妮, 毕晓辉, 张裕芬, 冯银厂 (75)
2017年春夏期间南京地区臭氧污染输送影响及潜在源区	谢放尖, 陆晓波, 杨峰, 李文青, 李洁, 谢轶嵩, 王艳, 刘益和, 王庆九, 胡建林 (88)
2006~2019年珠三角地区臭氧污染趋势	赵伟, 高博, 卢清, 钟志强, 梁小明, 刘明, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳 (97)
大型石化企业邻近区域大气沉降中多环芳烃赋存特征及源解析	李大雁, 齐晓宝, 吴健, 黄沈发, 王敏, 沙晨燕, 沈城 (106)
叶片大气颗粒物滞纳能力评估方法的定量对比	岳晨, 李广德, 席本野, 曹治国 (114)
东江流域敌敌畏的排放量估算及归趋模拟	张冰, 张芊芊, 应光国 (127)
松花江哈尔滨段及阿什河抗生素的分布规律与生态风险评估	杨尚乐, 王旭明, 王伟华, 胡雪莹, 高立伟, 孙兴滨 (136)
东北小兴凯湖沉积物 POPs 污染特征及生态风险评估	李慧, 李捷, 宋鹏, 程云轩, 焦立新, 杨亚铮 (147)
河南省地表水源中 PPCPs 分布及生态风险评估	周颖, 吴东海, 陆光华, 姚晶晶, 魏磊, 韩枫 (159)
无锡-常州地下水中内分泌干扰物的赋存特征和健康风险评估	王淑婷, 饶竹, 郭峰, 刘成海, 战楠, 王娅南, 彭洁, 杨鸿波 (166)
清江流域地表水重金属季节性分布特征及健康风险评估	刘昭, 周宏, 曹文佳, 刘伟, 兰圣涛 (175)
会仙岩溶湿地丰平枯时期地下水金属元素污染与健康风险	李军, 赵一, 邹胜章, 蓝美宁, 樊连杰, 谢浩, 秦月, 朱丹尼 (184)
三峡库区城镇化影响下河流 DOM 光谱特征季节变化	陈昭宇, 李思悦 (195)
不同植物覆盖下黄河三角洲湿地土壤中微塑料的分布	岳俊杰, 赵爽, 程昊东, 段鑫越, 石洪华, 汪磊, 端正花 (204)
基于宏基因组学探讨东平湖水库的菌群结构、耐药基因谱及其公共健康风险	张红娜, 崔娜, 申红妙 (211)
分层型水库藻类季相演替的细菌种群驱动机制	闫苗苗, 张海涵, 黄廷林, 宗容容, 刘凯文, 苗雨甜, 杨尚业, 黄鑫, 王娜 (221)
丹江口库区浮游真菌组成与功能及其影响因素	郑保海, 王晓宇, 李英军, 陈彦, 李百炼, 李玉英, 陈兆进 (234)
太湖出流河道藻颗粒变化及其水质效应	郭宇龙, 许海, 陈旭清, 郑建中, 詹旭, 朱广伟, 朱梦圆 (242)
石盘丘小流域不同土地利用方式下土壤氮磷流失形态及通量	邓华, 高明, 龙翼, 黎嘉成, 王莹燕, 王子芳 (251)
前期干旱天数对生物滞留系统除氮性能的影响	陈焱, 李欣芮, 郑爽, 刘臻, 余雪花, 程启洪 (263)
浒苔生物炭对雨水径流中氨氮的吸附特性及吸附机制	陈友媛, 李培强, 李闲驰, 孙萍, 赵新月, 李洁, 李晋, 辛至然 (274)
填料对潮汐流人工湿地中 CANON 作用强化的影响	刘冰, 郑煜铭, 秦会安, 古励 (283)
FeMnNi-LDHs 对水中 As(Ⅲ) 的吸附性能与机制	廖玉梅, 余杰, 魏世强, 蒋珍茂 (293)
硝酸钙添加和铅改性膨润土覆盖联用控制底泥中磷释放的效果及机制	张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 俞阳, 张志斌 (305)
某市污水厂抗生素和抗生素抗性基因的分布特征	颜亚玮, 於驰晟, 李菲菲, 姚鹏城, 刘宏远 (315)
不同污泥在微波预处理-厌氧消化过程中抗性基因分布及菌群结构演替	李慧莉, 武彩云, 唐安平, 佟娟, 魏源送 (323)
天然富硒土地划定的富硒阈值	王惠艳, 曾道明, 郭志娟, 成晓梦, 彭敏, 孙跃 (333)
融合自然-人为因子改进回归克里格对土壤镉空间分布预测	高中原, 肖荣波, 王鹏, 邓一荣, 戴伟杰, 刘楚藩 (343)
南方典型水稻土镉(Cd)累积规律模拟	戴雅婷, 傅开道, 杨阳, 王美娥, 陈卫平 (353)
闽西南土壤-水稻系统重金属生物可给性及健康风险	林承奇, 蔡宇豪, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 黄华斌 (359)
干湿交替灌溉制度下纳米修复材料对杂交水稻籽粒 Cd 累积及产量的影响	杨茹, 陈馨睿, 张颖, 崔俊义, 武立权, 马友华, 廖江, 何海兵 (368)
三元复合调理剂对土壤镉赋存形态和糙米镉累积的调控效应	蒋毅, 刘雅, 辜娇峰, 杨世童, 曾雄, 王轩宁, 周航, 廖柏寒 (378)
风化煤组配改良剂结合水分管理对水稻根际土壤与稻米甲基汞含量的影响	郑顺安, 吴泽赢, 杜兆林, 倪润祥, 姚启星 (386)
不同施肥措施对水稻土壤微生物拮抗性的影响	郑开凯, 马志远, 孙波, 梁玉婷 (394)
氮添加影响下新疆天山雪岭云杉林土壤酶活性及其与环境因子的相关性	张涵, 贡璐, 刘旭, 邵康, 李昕竹, 李蕊希 (403)
黄土丘陵区撂荒农田土壤酶活性及酶化学计量变化特征	钟泽坤, 杨改河, 任成杰, 韩新辉 (411)
生物炭对土壤酶活性和细菌群落的影响及其作用机制	冯慧琳, 徐辰生, 何欢辉, 曾强, 陈楠, 李小龙, 任天宝, 姬小明, 刘国顺 (422)
植被恢复对刺萼龙葵根际土壤细菌群落结构与功能的影响	张瑞海, 宋振, 付卫东, 郭玲玲, 高金会, 王然, 王忠辉, 张国良 (433)
黄壤稻田土壤微生物量碳氮及水稻品质对生物炭配施氮肥的响应	史登林, 王小利, 刘安凯, 侯再芬, 梁国太 (443)
等碳量添加秸秆和生物炭对土壤呼吸及微生物量碳氮的影响	何甜甜, 王静, 符云鹏, 符新妍, 刘天, 李亚坤, 李建华 (450)
秸秆与氮肥配比对农田土壤内外源碳释放的影响	孙昭安, 张轩, 胡正江, 王开永, 陈清, 孟凡乔 (459)
生物炭与化肥混合对氨挥发和磷固定的影响	杨文娜, 邓正昕, 李娇, 郑杰炳, 王子芳, 高明 (467)
氮肥减投条件下膜材料使用对稻田氨挥发排放的影响	俞映惊, 王梦凡, 杨根, 何世颖, 段婧婧, 杨林章, 薛利红 (477)
微塑料对斑马鱼胚胎孵化影响及其在幼鱼肠道中的积累	赵佳, 饶本强, 郭秀梅, 高进勇 (485)
无人机热红外支持下的城市微尺度热环境模拟	阳少奇, 冯莉, 田慧慧, 刘艳霞 (492)
基于人居尺度的中国城市热岛强度时空变化及其驱动因子解析	孙艳伟, 王润, 郭青海, 高超 (501)

三元复合调理剂对土壤镉砷赋存形态和糙米镉砷累积的调控效应

蒋毅¹, 刘雅¹, 辜娇峰^{1,2*}, 杨世童¹, 曾雄¹, 王轩宁¹, 周航^{1,2*}, 廖柏寒^{1,2}

(1. 中南林业科技大学环境科学与工程学院, 长沙 410004; 2. 稻米品质安全控制湖南省工程实验室, 长沙 410004)

摘要: 为研究三元复合调理剂(石灰石+硅藻土+硫酸铁, LDF)对稻田土壤 Cd 和 As 赋存形态及水稻糙米 Cd 和 As 累积的影响, 开展水稻盆栽试验. LDF 按质量比设置 7 个施用水平(0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 和 16.0 g·kg⁻¹), 种植 2 种水稻(黄华占和 T 优 272). 结果表明: ①施用 LDF 分别提高黄华占和 T 优 272 根际土壤 pH 0.01~0.42 和 0.11~0.54 单位, 降低土壤交换态 Cd 含量 11.1%~61.1% 和 26.5%~52.9%, 同时降低土壤交换态 As 含量 8.2%~60.0% 和 5.6%~49.9%; ②施用 LDF 能促进 Cd、As 向难溶态的转变, 尽管 2 种水稻根际变化趋势不一致, 但都可降低土壤 Cd 的酸可提取态占比, 而增大铁锰结合态、有机结合态和残渣态占比, 同时可降低 As 的交换态占比, 而增大钙结合态占比; ③LDF 的施用能降低根表铁膜中 Cd、As 和 Fe 含量而增大 Mn 含量, Mn 的最大增幅可达 124.2%; ④LDF 施用下 2 种水稻糙米中 Cd 含量最大降低 64.6% 和 65.9%, 总 As 含量最大降低 37.0% 和 42.5%, 对无机 As 含量影响不显著. LDF 施用量在 2~16 g·kg⁻¹ 水平时, T 优 272 糙米中 Cd 和无机 As 含量同时低于 0.2 mg·kg⁻¹, 而黄华占仅在 16 g·kg⁻¹ 水平时, 糙米中 Cd 和无机 As 含量同时低于 0.2 mg·kg⁻¹. 在实际农业生产过程中, 可根据土壤 Cd 和 As 污染程度和水稻品种确定 LDF 施用量.

关键词: 镉; 砷; 糙米; 三元复合调理剂; 土壤; 赋存形态

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)01-0378-08 DOI: 10.13227/j.hjks.202006126

Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice

JIANG Yi¹, LIU Ya¹, GU Jiao-feng^{1,2*}, YANG Shi-tong¹, ZENG Xiong¹, WANG Xuan-ning¹, ZHOU Hang^{1,2*}, LIAO Bo-han^{1,2}

(1. College of Environment Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 2. Hunan Engineering Laboratory for Control of Rice Quality and Safety, Changsha 410004, China)

Abstract: A pot experiment was conducted to identify the effect of a tribasic amendment (limestone + diatomite + ferric sulfate, LDF) on chemical fractions of Cd and As in paddy soils and their accumulation in brown rice. LDF was set to seven levels (0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, and 16.0 g·kg⁻¹) based on the quality ratio, and two genotypes of rice were planted (Huanghuazhan and T-you 272). The results show that: ① The application of LDF increased the rhizosphere soil pH of two varieties of rice, Huanghuazhan and T-you 272, by 0.01-0.42 and 0.11-0.54, respectively, and decreased the concentrations of EX-Cd by 11.1%-61.1% and 26.5%-52.9%, respectively, and the concentrations of EX-As by 8.2%-60.0% and 5.6%-49.9%, respectively. ② Application of LDF promoted the transformation of soil Cd and As from soluble to insoluble forms. Although the trends of the rhizosphere soils of the two rice varieties were not consistent, the application of LDF could decrease the proportion of EX-Cd and increase the proportion of Fe/Mn-Cd, Org-Cd, and O-Cd, which was accompanied by the reduction of the proportion of EX-As and an increase in the proportion of Ca-As. ③ The concentrations of Cd, As, and Fe in the iron plaque decreased by applying LDF, while the concentration of Mn increased, and the maximum increase of Mn could reach 124.2%. ④ Application of LDF decreased the concentrations of Cd in brown rice of the two varieties of rice by 64.6% and 65.9%, respectively, and decreased that of As by 37.0% and 42.5%, respectively. The effect on the concentrations of inorganic As was not significant. When the application amount of LDF was 2-16 g·kg⁻¹, the concentrations of Cd and inorganic As in T-you 272 brown rice were both under 0.2 mg·kg⁻¹, and when the application amount was 16 g·kg⁻¹, the concentrations of Cd and inorganic As in Huanghuazhan brown rice were both under 0.2 mg·kg⁻¹. In actual agricultural production, the application amount of LDF can be adjusted according to the soil pollution levels and the rice varieties.

Key words: cadmium; arsenic; brown rice; tribasic amendment; soil; chemical fractions

2014 年《全国土壤污染状况调查公报》显示,我国土壤污染点位超标率 16.1%, 重金属 Cd、As、Cu、Hg 和 Pb 等元素污染突出, 污染点位超标率分别为 7.0%、3.0%、2.1%、1.6% 和 1.5%^[1], 其中 Cd 和 As 是污染稻田常见元素, 且其复合污染较难治理与修复^[1,2]. 土壤中 Cd 和 As, 不仅阻碍水稻健康生长, 更严重的是通过食物链危害人体健康. 因此, 能否降

低土壤 Cd 和 As 的生物有效性, 降低稻米 Cd 和 As

收稿日期: 2020-06-12; 修订日期: 2020-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(41907126); 湖南省自然科学基金项目(2018JJ3880, 2018JJ3881); 长沙市科技计划项目(kq1901138)

作者简介: 蒋毅(1997~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属污染控制, E-mail: jiangyi102836@163.com

* 通信作者, E-mail: gujiaofeng@163.com; zhouhang4607@163.com

含量,使之符合《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)^[3]要求,是亟需解决的环境问题。

有研究表明,石灰石能够降低重金属有效性和迁移性,减少 Cd 在水稻各部位的累积^[4,5]。向 Cd 含量为 6.79 mg·kg⁻¹ 的土壤施用石灰石后,水稻根、秸秆和籽粒中 Cd 含量分别降低 38.8%、68.4% 和 45.1%^[5]。硅藻土孔隙度高、比表面积大和吸附能力强,能有效降低 Cd 的生物有效性^[6,7]。施用不同产地硅藻土(施用量 30 g·kg⁻¹)于 Cd 污染土壤(Cd 含量约 15 mg·kg⁻¹),土壤有效态 Cd 含量降低 27.7%~57.2%^[6]。硫酸铁水解产生新的铁氧化物,对土壤中重金属产生吸附作用^[8,9],加之 SO₄²⁻ 被还原成 S²⁻,能降低有效态 Cd 含量^[10]。向 Cd 含量约 5.7 mg·kg⁻¹ 的土壤施用硫酸铁,可使 TCLP 提取态 Cd 含量降低 0.1%~3.9%^[9]。对于元素 As,石灰石及硅藻土中的钙可降低土壤 As 活性^[11,12],施用石灰石于 As 污染土壤(As 含量约 144 mg·kg⁻¹),土壤有效态 As 含量减少 63.7%,交换态 As、铝结合态 As 和铁结合态 As 含量均降低^[12]。同时,硫酸铁也能钝化土壤 As^[13,14],向 As 含量约 309 mg·kg⁻¹ 土壤,施用硫酸铁 22 d 后,土壤有效态 As 含量降低 85.5%^[14]。另外,硫酸铁施加到土壤中的 Fe³⁺ 是水稻根表铁膜的主要组成^[15],而根表铁膜显著影响水稻植株 Cd 和 As 的累积^[16,17]。

水稻糙米 Cd 和 As 含量与土壤 Cd 和 As 的赋存形态紧密相关^[18]。石灰石、硅藻土及硫酸铁的施用影响 Cd 和 As 在土壤中的迁移,进而影响糙米 Cd 和 As 的累积。当前治理 Cd 和 As 污染土壤的研究中,多侧重于单一污染研究,将上述物质组配用于治理 Cd 和 As 复合污染稻田的研究则需更加深入。本研究从调控土壤 Cd 和 As 赋存形态以及根表铁膜量 2 个角度,将石灰石、硅藻土和硫酸铁按质量比组配形成三元复合调理剂,种植 2 种不同基因型水稻,探讨其对稻田土壤 Cd 和 As 赋存形态及水稻累积 Cd 和 As 的影响,以期为 Cd 和 As 复合污染土壤的治理提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤取自湖南省柿竹园铅锌矿区附近稻田耕作 0~20 cm 土壤(25°48.797'N, 113°06.044'E),土壤类型是普通潜育水耕人为土,土壤碱解氮、有效磷和速效钾分别为 73.32、19.73 和 123.35 mg·kg⁻¹。石灰石(100 目)为重质碳酸钙,天津市大茂化学试剂厂生产;硅藻土(100 目)和硫酸铁为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。黄华占(常规稻)和 T 优 272(3 系杂交籼稻)分别由湖南农丰种业有限公司和湖南亚华种业有限公司生产。供试材料基本理化性质见表 1。

表 1 供试材料基本性质¹⁾

Table 1 Physical and chemical properties of the tested materials

供试材料	pH	有机质 /g·kg ⁻¹	阳离子交换量 /cmol·kg ⁻¹	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	重金属总量/mg·kg ⁻¹						
					Pb	Cd	Cu	Zn	As	Fe	Mn
水稻土	5.84	36.91	12.67	—	256.61	4.17	45.28	430.97	133.48	3.08×10 ⁴	347.89
石灰石	9.75	0	—	9.60	1.06	ND	ND	7.76	6.66	ND	ND
硅藻土	5.46	0	—	46.20	2.85	ND	ND	6.88	9.50	ND	ND
硫酸铁	3.22	0	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	2.8×10 ⁵	ND
LDF	4.27	0	—	35.15	ND	ND	ND	ND	ND	1.12×10 ⁵	ND

1) —表示未做检测,ND 表示未检出;比表面积采用 BET 法计算;LDF 表示 limestone + diatomite + ferric sulfate

1.2 三元复合调理剂的配制和盆栽试验

本试验采用硅钙物质和铁盐物质组配,经前期筛选确定石灰石、硅藻土和硫酸铁按 2:1:2 的质量比混合,形成三元复合调理剂(limestone + diatomite + ferric sulfate, LDF)。

水稻盆栽试验在中南林业科技大学校内水稻种植场进行,环境条件均为自然状态。采用内径 25 cm,高 29 cm 的塑料桶种植水稻,每桶装混合均匀的干土 4.0 kg。LDF 按质量比设置 7 个施用量水平(0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 和 16.0 g·kg⁻¹),每个水平设置 3 个平行,0 g·kg⁻¹ 施用量为对照 CK,共 42 盆。LDF 施用后与土壤混合均匀,在田间持水率

下培养 20 d。禾苗移栽前施用基肥尿素(按 N 计算)0.28 g·kg⁻¹, (NH₄)₃PO₄ (按 P₂O₅ 计算)0.21 g·kg⁻¹, K₂CO₃ (按 K₂O 计算)0.22 g·kg⁻¹。继续培养 2 d 后,取无污染土壤培育、长势良好的黄华占和 T 优 272 禾苗(五叶一心)移栽,每盆 1 穴 2 株。水稻 7 月 22 日移栽,10 月 26 日收获,种植过程中,根据长势补施上述基肥,常规病虫害防治。水稻种植期自来水灌溉,模拟常规农田水分管理,即秧苗期,水层深 4 cm;分蘖期,水层深 2 cm;育穗、抽穗期和灌浆期,淹水灌溉,水层深 4 cm;灌浆末期至成熟期干湿交替,灌溉时水层深 2 cm,然后当天自然落干,第 2 d 再次灌溉使水层深 2 cm,水稻收割前 2~3 d 停止

灌溉至表层土壤发白. 水稻成熟后, 采集植株样品, 用超纯水洗净, 采集根表铁膜后, 105℃杀青再 70℃烘干, 分根、茎叶、穗、谷壳和糙米这 5 个部位, 称干重, 粉碎保存备用. 同时采集水稻根系 0~2 cm 处根际土壤, 预处理后保存待测.

1.3 样品分析测定方法

用文献[19]所述测定土壤基本理化性质. 土壤 Cd 的交换态用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液提取^[20], 总 Cd 用王水-高氯酸消解^[19], 总 As 用(1+1)王水水浴法消解^[21]. 修正 BCR 法^[22]分析土壤 Cd 赋存形态, SEPs 法^[22]分析土壤 As 赋存形态. 水稻各部位 Cd 和 As 总量采用干灰法消解^[20], 糙米无机 As 用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 浸提^[20]. 水稻根部根表铁膜用 Dithionite-citrate-bicarbonate 试剂提取^[22]. 土壤样品、植株样品(不含糙米)及根表铁膜溶液中 Cd 含量用 ICP-AES(ICP 6300, Thermo)测定, 糙米溶液 Cd 含量用石墨炉原子吸收分光光度计(iCE-3500, Thermo)测定; 土壤 As 含量和水稻样品溶液中总 As 和无机 As 含量均用 AFS-8220 原子荧光分光光度计(北京吉天仪器有限公司)测定. 所有样品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, 同时做空白试验. Cd 和 As 回收率分别为 90.1%~105.3% 和

90.0%~110.0%.

1.4 数据统计与分析

软件 SPSS 22.0 统计与分析数据, 文中数据表示为平均值±标准偏差($n=3$), ANOVA 中 Duncan 多重比较法($P<0.05$)分析处理间差异, 图表中不同小写字母表示差异具有统计学意义, 并使用 Spearman 指数分析数据间相关关系. 软件 OriginPro 9.0 绘图.

2 结果与分析

2.1 三元复合调理剂对土壤基本理化性质及土壤交换态镉砷的影响

由表 2 可知, 随 LDF 施用量($0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)的增大, 与对照相比, 黄华占和 T 优 272 根际土壤 pH 均呈增大趋势, 分别增大 0.01~0.42 和 0.11~0.54 单位, $4 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用量处理达到显著差异($P<0.05$); LDF 施用对土壤 CEC 也有增大效应, $4 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用处理, 可增大 T 优 272 土壤 CEC 1.6%~51.4%; LDF 施用对 2 种水稻根际土壤 OM 无显著影响. 黄华占和 T 优 272 根际土壤交换态 Cd 和 As 含量随 LDF 施用量($0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)的增大而降低, 与对照相比, 交换态 Cd 含量分别降低 11.1%~61.1% 和 26.5%~52.9%, 交换态 As 含量分别降低 8.2%~60.0% 和 5.6%~49.9%.

表 2 三元复合调理剂对土壤基本理化性质及土壤交换态 Cd 和 As 含量的影响¹⁾

Table 2 Effects of LDF on the basic physiochemical properties of the tested soil and the concentrations of exchangeable Cd and As in the soil

施用量 / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	黄华占					T 优 272				
	pH	CEC / $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	OM / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	交换态 Cd / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	交换态 As / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	pH	CEC / $\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	OM / $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	交换态 Cd / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	交换态 As / $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
CK	5.86±0.03b	13.72±1.75ab	3.87±0.32ab	0.36±0.04a	0.05±0.01a	5.80±0.14c	13.12±0.51b	3.92±0.01ab	0.34±0.04a	0.04±0.01a
0.5	5.87±0.21b	10.24±1.84c	3.68±0.17b	0.32±0.02a	0.02±0.01c	5.91±0.31c	11.67±0.75bc	3.90±0.23ab	0.25±0.06ab	0.03±0.01ab
1	5.91±0.16b	14.88±0.82ab	4.01±0.18ab	0.32±0.07a	0.03±0.01c	5.93±0.13c	10.67±1.04c	3.76±0.25b	0.23±0.09b	0.02±0.00b
2	6.01±0.13ab	11.80±0.68bc	4.11±0.05a	0.18±0.04b	0.04±0.01abc	6.04±0.15abc	12.51±1.72bc	4.13±0.06b	0.17±0.00b	0.03±0.00ab
4	6.26±0.20a	14.63±2.75ab	3.88±0.03ab	0.14±0.01b	0.04±0.00abc	6.02±0.06bc	18.02±1.28a	3.87±0.13ab	0.17±0.02b	0.03±0.01ab
8	6.27±0.19a	15.39±1.46a	3.78±0.12ab	0.17±0.04b	0.05±0.01ab	6.31±0.17ab	19.87±1.76a	3.98±0.19ab	0.16±0.04b	0.04±0.00a
16	6.28±0.07a	15.83±2.18a	3.84±0.34ab	0.18±0.05b	0.03±0.01bc	6.34±0.06a	13.33±1.00b	3.99±0.20ab	0.20±0.07b	0.04±0.01a

1) 数据为平均值±标准偏差; 同列数据不同字母表示处理间差异显著($P<0.05$)

2.2 三元复合调理剂对土壤镉砷赋存形态的影响

由图 1(a)可知, LDF 较低施用量时(0 和 $0.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 黄华占根际土壤 Cd 赋存形态以酸可提取态(43.0%和 42.6%)为主, 其次是残渣态(42.5%和 41.3%), 铁锰结合态(9.4%和 10.3%)和有机结合态(5.2%和 5.9%); 随 LDF 施用量提高($1 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$), Cd 的赋存形态以残渣态(45.9%~51.1%)为主, 其次是酸可提取态(35.4%~36.8%), 铁锰结合态(9.2%~11.4%)和有机结合态(3.4%~7.7%); 与对照相比, LDF 施用($1 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)可显著降低土壤 Cd 酸可提取态占比, 降低

14.5%~17.6% ($P<0.05$), 也可增大有机结合态和残渣态占比, 分别增大 11.3%~48.9% 和 7.9%~20.2%, $4 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 LDF 施用处理与对照差异显著($P<0.05$); 土壤 Cd 的铁锰结合态占比也略有增大, 但各处理与对照差异不显著. 水稻 T 优 272, 土壤 Cd 赋存形态以残渣态(41.5%~46.5%)为主, 其次是酸可提取态(37.5%~41.2%), 铁锰结合态(9.8%~14.4%)和有机结合态(4.8%~7.0%); 与对照相比, LDF 施用($0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)使得土壤 Cd 铁锰结合态和有机结合态占比分别增大 3.3%~47.0% 和 2.3%~44.1%, $16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用

量处理增幅最显著($P < 0.05$); 土壤 Cd 酸可提取态占比呈现降低趋势,残渣态占比呈现增大趋势,但与对照差异不显著。

由图 1(b)可知,黄华占和 T 优 272 根际土壤 As 赋存形态主要是残渣态(64.3%~76.0%和 69.8%~73.5%),其次是铁结合态(20.3%~30.7%和 22.3%~26.3%),钙结合态(2.2%~3.7%和 2.1%~3.3%),铝结合态(0.8%~1.6%和 1.0%~1.4%)和交换态(0.02%~0.04%和 0.02%~0.04%)。水稻黄华占根际土壤与对照相比,LDF 0.5 和 $1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用量处理可降低土壤 As 交换态赋存占比,降低 43.5%~55.1%,而增大铝结合态占

比,增大 70.5%~105.1% ($P < 0.05$); LDF 施用 ($0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 也增大了铁结合态和钙结合态占比,分别增大 5.0%~30.5% 和 1.9%~42.4%, $1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用量处理增幅最显著($P < 0.05$),但对残渣态占比无显著影响。水稻 T 优 272 根际土壤,与对照相比,LDF 施用 ($0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 有降低 As 交换态、铝结合态和铁结合态占比的趋势,分别降低 0.5%~47.7%、5.0%~30.9% 和 1.6%~14.7%, $1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用量处理差异显著($P < 0.05$); LDF 施用 ($0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 显著增大 As 钙结合态占比,增大 16.6%~61.0% ($P < 0.05$),残渣态占比也呈增大趋势,但与对照差异不显著。

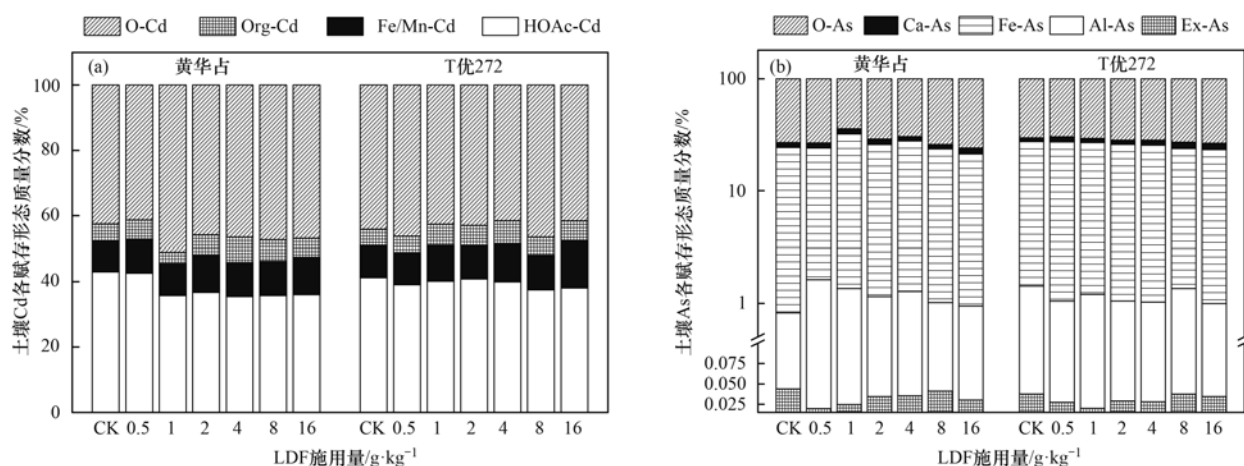


图 1 三元复合调理剂对水稻根际土壤 Cd 和 As 赋存形态的影响
O-Cd:残渣态 Cd, Org-Cd:有机结合态 Cd, Fe/Mn-Cd:铁锰结合态 Cd, HOAc-Cd:酸可提取态 Cd;
O-As:残渣态 As, Ca-As:钙结合态 As, Fe-As:铁结合态 As, Al-As:铝结合态 As, Ex-As:交换态 As

图 1 三元复合调理剂对水稻根际土壤 Cd 和 As 赋存形态的影响

Fig. 1 Effects of the application of LDF on the percentage of various fractions of Cd and As in the soils

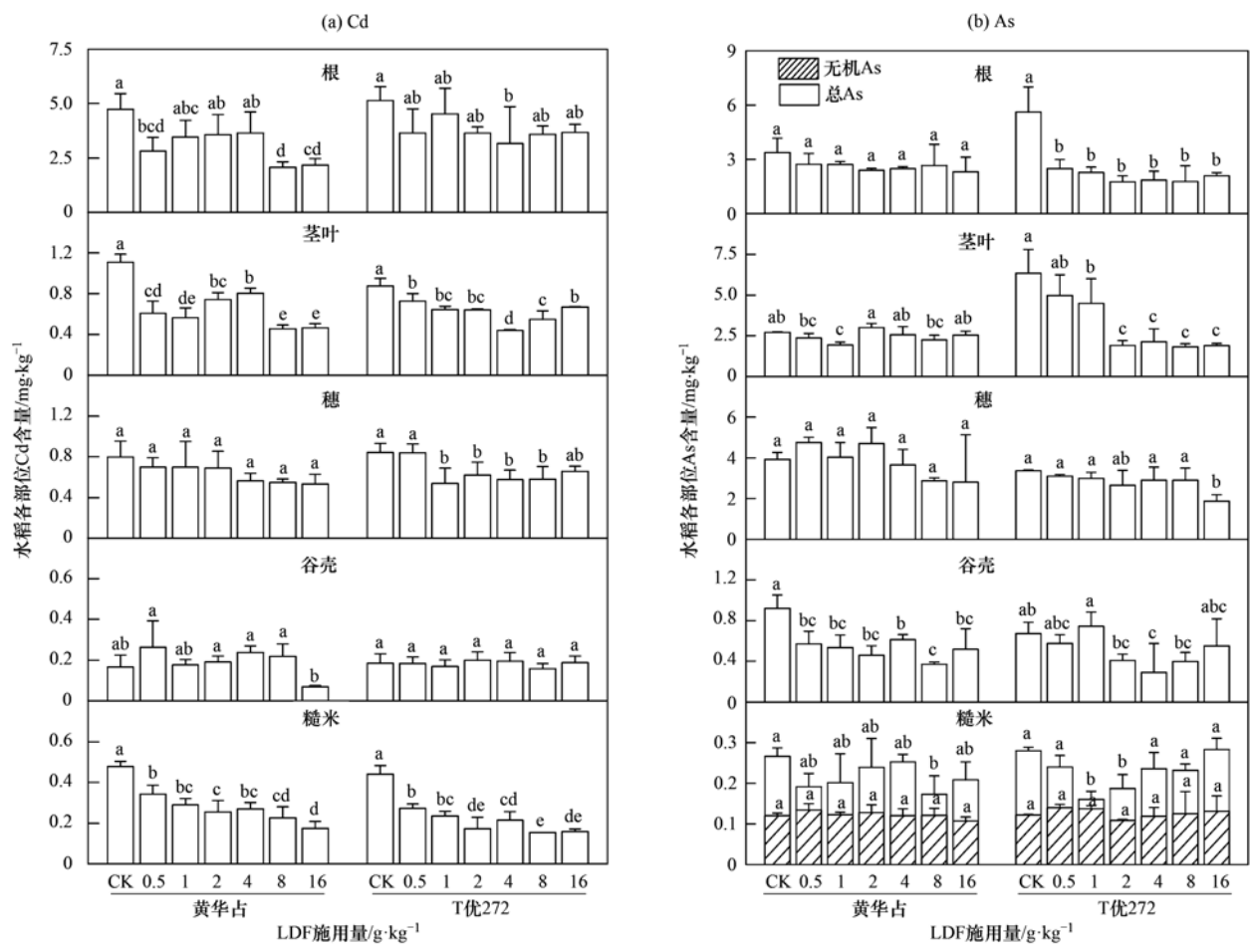
2.3 三元复合调理剂对水稻镉砷吸收累积的影响

由图 2(a)可知,施用 LDF 对 2 种水稻各部位 Cd 含量有降低效应,但不同水稻品种,各部位降低效应的规律不一致。与对照相比,LDF 施用 ($0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 能显著降低黄华占根、茎叶和糙米 Cd 含量 ($P < 0.05$),分别降低 23.2%~56.4%、27.9%~58.6% 和 29.2%~64.6%,而对穗和谷壳 Cd 含量的降低效应不显著,尽管 $16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用量时显著降低了谷壳 Cd 含量。对水稻 T 优 272, LDF 施用 ($0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 能显著降低茎叶和糙米 Cd 含量 ($P < 0.05$),分别降低 18.2%~50.0% 和 36.6%~65.9%,且 LDF 在 $1 \sim 8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用量时能显著降低穗 Cd 含量 ($P < 0.05$),降低 26.3%~35.7%。

由图 2(b)可知,施用 LDF 对 2 种水稻糙米无机 As 含量降低效应不显著,但对水稻各部位总 As 含量有降低效应。与对照相比,LDF 施用 ($0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 能显著降低水稻黄华占谷壳总 As 含量 ($P < 0.05$),降低 33.7%~59.8%,茎叶和糙米总 As 含量也有降低,降低了 5.5%~28.8% 和 7.4%~

37.0%。水稻 T 优 272 处理中, LDF 施用降低根、茎叶总 As 含量的效应较显著, LDF $0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用量能显著降低根部总 As 含量 55.6%~68.8% ($P < 0.05$), $1 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用量显著降低茎叶总 As 含量 29.3%~71.3% ($P < 0.05$); 随 LDF 施用量 ($0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的增大,谷壳和糙米总 As 含量呈现先降低后增大趋势,与对照相比, $2 \sim 8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用量能显著降低谷壳总 As 含量 38.8%~56.7% ($P < 0.05$),仅在 $1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用量能显著降低糙米总 As 含量 42.5% 和 33.2% ($P < 0.05$)。

当 LDF 施用量在 $16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,黄华占糙米 Cd 含量从 $0.48 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $0.17 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,无机 As 含量降低为 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,同时符合《食品安全国家标准 食品中污染物限量》(GB 2762-2017)对糙米 Cd 和 As 的要求,是安全的。对水稻 T 优 272, LDF 施用量为 $2 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,糙米 Cd 含量从 $0.44 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降低到 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与糙米无机 As 含量同时符合国家标准要求,也是安全的。



同字母表示 $P < 0.05$ 水平上差异显著,下同
图2 三元复合调理剂对水稻各部位 Cd 和 As 含量的影响

Fig. 2 Effects of LDF on the concentrations of Cd and As in various rice organs

2.4 三元复合调理剂对水稻根表铁膜中镉、砷、铁、锰的影响

由图 3(a)可知,随 LDF 施用量($0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)增大,水稻黄华占和 T 优 272 根表铁膜中 Cd 含量呈现降低趋势,分别降低 13.8%~38.6%和 21.1%~53.5%。根表铁膜 As 含量,2 种水稻也呈降低趋势,黄华占仅在 $0.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 施用量降低为最低值 $714.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,与对照差异显著($P < 0.05$),而 T 优 272 整体呈现降低趋势,降低 23.6%~84.8%,且各处理与对照差异显著($P < 0.05$)。

由图 3(b)可知,施用 LDF($0.5 \sim 16 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)能显著提高 2 种水稻根表铁膜 Mn 含量,而对根表铁

膜 Fe 含量有降低效应。与对照相比,黄华占和 T 优 272 的根表铁膜 Mn 含量分别增大 45.2%~124.2%和 56.9%~97.7%($P < 0.05$),Fe 含量则可最大降低 23.2%和 42.0%($P < 0.05$)。

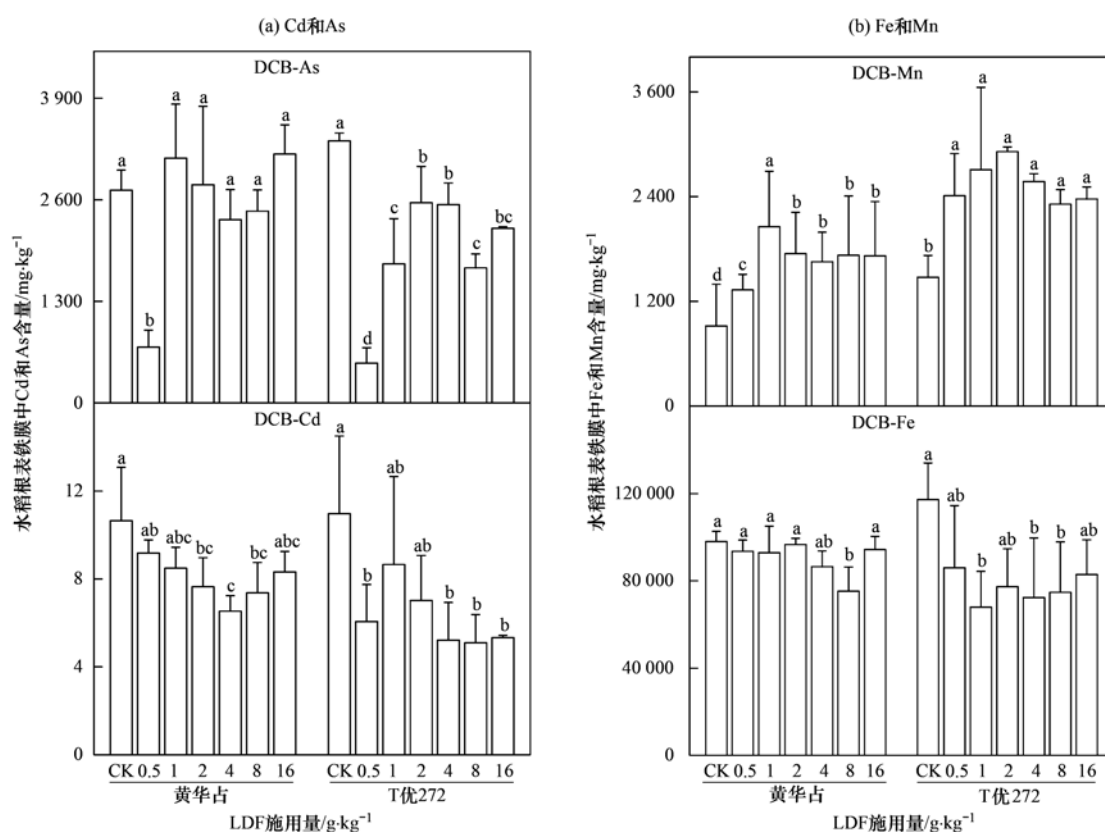
2.5 糙米中镉砷含量与根表铁膜中镉、砷、铁、锰含量的关系

施用 LDF 影响水稻糙米 Cd 和 As 含量与根表铁膜 Cd、As、Fe 和 Mn 含量。为进一步探讨它们的关系,分别进行相关性分析(表 3)。结果表明,黄华占糙米 Cd 含量与 DCB-Cd 含量极显著正相关关系,与 DCB-Mn 含量极显著负相关关系;糙米总 As 含量则与 DCB-Fe 极显著正相关关系。T 优 272 糙米

表3 糙米中 Cd、As 含量与根表铁膜 Cd、As、Fe 和 Mn 含量的相关系数¹⁾

Table 3 Correlation coefficients of the concentrations Cd and As in brown rice and the concentrations of Cd, As, Fe, and Mn in the iron plaque		黄华占根表铁膜浸提液				T 优 272 根表铁膜浸提液			
水稻	糙米	DCB-Cd	DCB-As	DCB-Fe	DCB-Mn	DCB-Cd	DCB-As	DCB-Fe	DCB-Mn
黄华占	Cd	0.582 **		0.404	-0.668 **				
	总 As		-0.053	0.559 **	-0.208				
T 优 272	Cd					0.676 **		0.613 **	-0.605 **
	总 As						0.123	0.270	-0.473 *

1) * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$



DCB-Cd:根表铁膜 Cd, DCB-As:根表铁膜 As, DCB-Fe:根表铁膜 Fe, DCB-Mn:根表铁膜 Mn

图3 三元复合调理剂对水稻根表铁膜 Cd、As、Fe 和 Mn 含量的影响

Fig. 3 Effects of LDF on the concentrations of Cd, As, Fe, and Mn in the iron plaque

Cd 含量与 DCB-Cd 和 DCB-Fe 同时极显著正相关关系,与 DCB-Mn 含量极显著负相关关系;糙米总 As 含量与 DCB-Mn 含量显著负相关关系.这表明,降低根表铁膜 Cd 和 Fe 含量而增大 Mn 含量,有利于糙米 Cd 和 As 含量的降低.

3 讨论

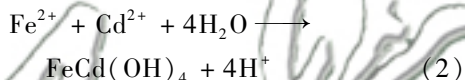
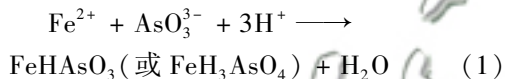
本研究表明,施用 LDF 能降低黄华占和 T 优 272 根际土壤交换态 Cd 含量(表 2),原因是, LDF 施用后显著提高土壤 pH(表 2),土壤 pH 的提高能增大带负电荷的土壤胶体对重金属阳离子的吸附能力;同时, LDF 中的硫酸铁成分促进土壤中 Fe 和 Mn 离子与羟基结合形成羟基化合物,为 Cd 离子提供更多吸附位点^[8,9],有利于土壤对 Cd 的吸附,加之 SO_4^{2-} 被还原成 S^{2-} ,形成硫化镉沉淀^[10],降低 Cd 离子的迁移性.另外,硅藻土比表面积大(表 1),除可物理吸附游离 Cd 离子^[6,23],降低交换态 Cd 含量外,其含有的活性硅成分能与土壤有效态 Cd 形成聚硅酸凝胶的硅镉复合物,使酸可提取态 Cd 向残渣态转变^[24].石灰石更可促进金属离子形成沉淀,降低土壤中 Cd 等重金属的活性^[25].对 2 种水稻根际土壤 Cd 赋存形态的分析,也证明了 LDF 的施用能促进酸可提取态 Cd 向难溶的铁锰结合态、有机

结合态和残渣态的转变(图 1),较好地降低土壤 Cd 的生物有效性.

土壤 As 的生物有效性从大到小依次是交换态 As > 钙结合态 As > 铝结合态 As > 铁结合态 As > 残渣态 As^[26],后 4 种 As 的形态均为难溶态.试验结果表明, LDF 施用使得 2 种水稻根际土壤中 As 的交换态占比降低,而钙结合态和残渣态占比增大,其原因是石灰石和硅藻土的施用增大了土壤中 Ca 离子,游离 As 与 Ca 离子结合,使得钙结合态 As 占比提高.硫酸铁促进了硫铁矿物的形成,增大了对 As 的吸附^[13]以及 Fe 离子进入土壤生成铁氧化物或氢氧化物,吸附土壤中的 As,使其转化为残渣态 As^[27,28],同时游离 As 直接与 Fe 离子反应生成难溶的铁结合态 As^[29],从而降低交换态 As 占比.本试验中 T 优 272 根际土壤中 Fe 结合态 As 占比降低,残渣态占比上升的主要原因则可能是土壤中 Fe 离子多生成铁氧化物或氢氧化物,吸附的 As 大于结合反应的 As.

本试验数据显示,施用 LDF 后,水稻黄华占和 T 优 272 根表铁膜 Cd 含量降低, T 优 272 根表铁膜 As 含量降低,原因是稻田土壤 Cd 和 As 迁移至水稻根表的量与 Cd 和 As 的赋存形态密切相关^[30], LDF 施用降低了土壤交换态 Cd 和 As 含量(表 2),增大了

难溶态 Cd 和 As 占比(图 1),故降低了根表铁膜累积的 Cd 和 As. 施用 LDF 后, 2 种水稻根表铁膜 Fe 含量呈现降低趋势(图 3),这是因为土壤中 Fe 离子更多地与羟基结合形成羟基化合物或与土壤 As 反应生成难溶性铁结合态 As,从而使得根表铁膜吸收的 Fe 减少,对 2 种水稻根际土壤 Cd 和 As 的赋存形态的分析(图 1)也证明了这点. 2 种水稻的根表铁膜 Mn 含量显著提高,则是因为试验水稻分蘖期至灌浆前期均为淹水灌溉,土壤处还原条件,氧化还原电位(Eh)降低,高价 Fe 和 Mn 还原为二价 Fe 和 Mn,使得土壤溶液中二价 Fe 和 Mn 增多^[31],土壤溶液中二价 Fe 更多地与可溶性 Cd 和 As 生产难溶的化合物,其反应过程可以用公式(1)和(2)表示,基于解离平衡和溶解平衡常数,土壤溶液中 Fe 含量降低,促进更多的高价 Mn 被还原解吸成二价 Mn,在水稻叶片运送到根系氧气的作用下氧化成高价 Mn,被根表铁膜吸收,从而铁膜中 Mn 含量增大.



本试验供试土壤 Cd 和 As 含量分别为 4.17 mg·kg⁻¹和 133.48 mg·kg⁻¹,Cd 污染程度远超出农用地土壤污染风险管控值(GB 15618-2018),而 As 超出农用地土壤污染风险筛选值,Cd 污染程度较重. LDF 施用量在 16 g·kg⁻¹水平时,常规稻黄华占糙米 Cd 和无机 As 含量均符合国家标准要求;三系杂交籼稻 T 优 272,当 LDF 施用控制在 2~16 g·kg⁻¹水平时,糙米 Cd 和无机 As 含量也符合国家标准要求. 虽 LDF 施用(2~16 g·kg⁻¹)降低了糙米总 As,对糙米无机 As 含量的降低效应不显著(图 2),但由此可知 LDF 施用可降低糙米有机 As,间接降低糙米在烹饪过程中有机 As 中 DMA(二甲基砷酸)反向转化为无机 As 的量^[32],有利于减小食用此糙米对人体健康的影响. 本试验对照组糙米无机 As 含量未超过 0.2 mg·kg⁻¹,但也接近 0.15 mg·kg⁻¹,当土壤环境条件和外源输入等因素变化时,就有超标风险,尤其是在治理土壤 Cd 和 As 复合污染时,降低土壤 Cd 交换态含量的土壤调理剂一般会提高土壤 pH,而过高的 pH 会导致土壤中 As 的活化. 因此,针对此复合污染土壤,在治理 Cd 污染降低水稻糙米 Cd 含量的同时不能忽略对 As 的调控,不能提高糙米 As 含量,尤其是无机 As 含量.

LDF 的施用降低了土壤交换态 Cd 和 As 含量(表 2),提高了土壤 CEC 和 OM(表 2),缓解 Cd 和 As 对水稻毒害^[33]的同时增大了土壤肥力,既利于

水稻生长也有利于降低水稻吸收累积 Cd 和 As(图 2); 本试验 LDF 施用显著降低糙米 Cd 含量且降低糙米总 As 含量,也降低了水稻因累积过量 As 产生水稻直穗病^[34]的概率,这为治理 Cd 和 As 复合污染土壤以及 LDF 的施用提供了数据参考.

4 结 论

LDF 的施用,能增大水稻黄华占和 T 优 272 根际土壤 pH,降低土壤交换态 Cd 和 As 含量,促进酸可提取态 Cd 向铁锰结合态、有机结合态和残渣态的转变,也促进 As 从可溶的交换态向难溶的钙结合态的转变. LDF 的施用,能降低根表铁膜中 Cd、As 和 Fe 含量而增大 Mn 含量,有利于糙米 Cd 和 As 含量的降低. 施用 LDF 能够降低 2 种水稻各部位 Cd 和总 As 含量,施用量在 2~16 g·kg⁻¹时,水稻糙米 Cd 和无机 As 含量同时低于国家标准限定值.

参考文献:

- [1] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, *et al.* Soil contamination in China: current status and mitigation strategies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(2): 750-759.
- [2] Roy M, McDonald L M. Metal uptake in plants and health risk assessments in metal-contaminated smelter soils [J]. *Land Degradation & Development*, 2015, **26**(8): 785-792.
- [3] GB 2762-2017, 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
- [4] Rehman M Z U, Khalid H, Akmal F, *et al.* Effect of limestone, lignite and biochar applied alone and combined on cadmium uptake in wheat and rice under rotation in an effluent irrigated field[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **227**: 560-568.
- [5] Li P, Wang X X, Zhang T L, *et al.* Distribution and accumulation of copper and cadmium in soil-rice system as affected by soil amendments[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2009, **196**(1-4): 29-40.
- [6] 朱健,王平,林艳,等. 不同产地硅藻土原位控制土壤镉污染差异效应与机制[J]. *环境科学*, 2016, **37**(2): 717-725.
Zhu J, Wang P, Lin Y, *et al.* Differential effect and mechanism of *in situ* immobilization of cadmium contamination in soil using diatomite produced from different areas [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(2): 717-725.
- [7] 王建乐,谢仕斌,涂国权,等. 多种材料对铅镉污染农田土壤原位修复效果的研究[J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38**(2): 325-332.
Wang J L, Xie S B, Tu G Q, *et al.* Comparison of several amendments for in-situ remediation of lead-and cadmium-contaminated farmland soil [J]. *Journal of Agro-environment Science*, 2019, **38**(2): 325-332.
- [8] 卢明,屠乃美,胡华勇. 氯化铁和硫酸铁对酸性土壤中有效态镉和铅污染的修复作用[J]. *环境工程学报*, 2015, **9**(1): 469-476.
Lu M, Tu N M, Hu H Y. Remediation of available Cd and Pb contamination in acidic soil by ferric chloride and ferric sulfate [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, **9**(1): 469-476.
- [9] 田桃,雷鸣,周航,等. 两种钝化剂对土壤 Pb、Cd、As 复合污染的菜地修复效果[J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2553-2560.

- Tian T, Lei M, Zhou H, *et al.* Effects of two amendments on remedying garden soil complexly contaminated with Pb, Cd and As[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2553-2560.
- [10] Huang J H, Wang S L, Lin J H, *et al.* Dynamics of cadmium concentration in contaminated rice paddy soils with submerging time[J]. *Paddy and Water Environment*, 2013, **11**(1-4): 483-491.
- [11] Moon D H, Dermatas D, Menounou N. Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **330**(1-3): 171-185.
- [12] 张敏. 化学添加剂对土壤砷生物有效性调控的效果和初步机理研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
- Zhang M. Influence of chemical additives on bioavailability of soil arsenic and its preliminary mechanisms[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2009.
- [13] Jia Y, Bao P, Zhu Y G. Arsenic bioavailability to rice plant in paddy soil: influence of microbial sulfate reduction[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, **15**(9): 1960-1967.
- [14] 向猛, 黄益宗, 蔡立群, 等. 改良剂对土壤 As 钝化作用及生物可给性的影响[J]. *环境化学*, 2016, **35**(2): 317-322.
- Xiang M, Huang Y Z, Cai L Q, *et al.* Influence of amendments on inactivation and bio-accessibility of arsenic in soils [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(2): 317-322.
- [15] 于晓莉, 傅友强, 甘海华, 等. 干湿交替对作物根际特征及铁膜形成的影响研究进展[J]. *土壤*, 2016, **48**(2): 225-234.
- Yu X L, Fu Y Q, Gan H H, *et al.* Impacts of drying-wetting cycles on changes of rhizosphere characteristic and the formation of iron plaque: a review[J]. *Soils*, 2016, **48**(2): 225-234.
- [16] Fu Y Q, Yang X J, Shen H. Root iron plaque alleviates cadmium toxicity to rice (*Oryza sativa*) seedlings [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **161**: 534-541.
- [17] Seyferth A L, Webb S M, Andrews J C, *et al.* Arsenic localization, speciation, and co-occurrence with iron on rice (*Oryza sativa* L.) roots having variable Fe coatings [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(21): 8108-8113.
- [18] 杨文戮, 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.
- [19] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [20] 辜娇峰, 周航, 贾润语, 等. 三元土壤调理剂对田间水稻镉砷累积转运的影响[J]. *环境科学*, 2018, **39**(4): 1910-1917.
- Gu J F, Zhou H, Jia R Y, *et al.* Effects of a tribasic amendment on cadmium and arsenic accumulation and translocation in rice in a field experiment[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(4): 1910-1917.
- [21] 李园星露, 叶长城, 刘玉玲, 等. 硅肥耦合水分管理对复合污染稻田土壤 As-Cd 生物有效性及糙米累积阻控[J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 944-952.
- Li Y X L, Ye C C, Liu Y L, *et al.* Bioavailability of silicon fertilizer coupled water management on soil bioavailability and cumulative control of rice in compound contaminated paddy soils [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 944-952.
- [22] Gu J F, Zhou H, Yang W T, *et al.* Effects of an additive (hydroxyapatite-biochar-zeolite) on the chemical speciation of Cd and As in paddy soils and their accumulation and translocation in rice plants[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**(9): 8608-8619.
- [23] Zhu J, Wang P, Lei M J, *et al.* Analysis of the adsorption behaviour of cadmium on aluminium-pillared diatomite in a solid/liquid system using classical adsorption theory [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2013, **31**(8): 659-670.
- [24] 陈喆, 张森, 叶长城, 等. 富硅肥料和水分管理对稻田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.
- [25] Mahar A, Wang P, Li R H, *et al.* Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: a review [J]. *Pedosphere*, 2015, **25**(4): 555-568.
- [26] Cao X D, Ma L Q, Shiralipour A. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata* L. [J]. *Environmental Pollution*, 2003, **126**(2): 157-167.
- [27] Aredes S, Klein B, Pawlik M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, **60**: 71-76.
- [28] Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-a review [J]. *Waste Management*, 2008, **28**(1): 215-225.
- [29] 徐文义. 含铁材料对砷污染土壤的稳定化效果研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2018.
- Xu W Y. The study on stabilization effect of arsenic contaminated soil by iron containing materials [D]. Shanghai: East China Normal University, 2018.
- [30] 于焕云, 崔江虎, 乔江涛, 等. 稻田镉砷污染阻控原理与技术应用[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(7): 1418-1426.
- Yu H Y, Cui J H, Qiao J T, *et al.* Principle and technique of arsenic and cadmium pollution control in paddy field[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(7): 1418-1426.
- [31] 毛凌晨, 叶华. 氧化还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展[J]. *环境科学研究*, 2018, **31**(10): 1669-1676.
- Mao L C, Ye H. Influence of redox potential on heavy metal behavior in soils: a review [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(10): 1669-1676.
- [32] Kersten M, Daus B. Silicic acid competes for dimethylarsinic acid (DMA) immobilization by the iron hydroxide plaque mineral goethite[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **508**: 199-205.
- [33] 杨文戮, 王英杰, 周航, 等. 水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律[J]. *环境科学*, 2015, **36**(2): 694-699.
- Yang W T, Wang Y J, Zhou H, *et al.* Transformation and mobility of arsenic in the rhizosphere and non-rhizosphere soils at different growth stages of rice [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(2): 694-699.
- [34] Limmer M A, Wise P, Dykes G E, *et al.* Silicon decreases dimethylarsinic acid concentration in rice grain and mitigates straighthead disorder [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, **52**(8): 4809-4816.

CONTENTS

Concurrent Collection of Ammonia Gas and Aerosol Ammonium in Urban Beijing During National Celebration Days Utilizing an Acid-Coated Honeycomb Denuder in Combination with a Filter System	GU Meng-na, PAN Yue-peng, SONG Lin-lin, <i>et al.</i>	(1)
Heavy Pollution Episode in Tianjin Based on UAV Meteorological Sounding and Numerical Model	YANG Xu, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i>	(9)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of the Central Plains Urban Agglomeration in Autumn and Winter	MIAO Qing-qing, JIANG Nan, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(19)
Characteristics and Sources of Water-soluble Ion Pollution in PM _{2.5} in Winter in Shenyang	WANG Guo-zhen, REN Wan-hui, YU Xing-na, <i>et al.</i>	(30)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} Collected in Baoding	LEI Wen-kai, LI Xing-ru, ZHANG Lan, <i>et al.</i>	(38)
Source Apportionment of Ambient Carbonyl Compounds Based on a PMF and Source Tracer Ratio Method: A Case Based on Observations in Nanjing	HU Kun, WANG Ming, WANG Hong-li, <i>et al.</i>	(45)
Characterization and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Tianjin in 2019	GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, XU Hong, <i>et al.</i>	(55)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Liuzhou	LIU Qi, LU Xing-lin, ZENG Peng, <i>et al.</i>	(65)
Characteristics of Ozone and Source Apportionment of the Precursor VOCs in Tianjin Suburbs in Summer	LUO Rui-xue, LIU Bao-shuang, LIANG Dan-ni, <i>et al.</i>	(75)
Transport Influence and Potential Sources of Ozone Pollution for Nanjing During Spring and Summer in 2017	XIE Fang-jian, LU Xiao-bo, YANG Feng, <i>et al.</i>	(88)
Ozone Pollution Trend in the Pearl River Delta Region During 2006-2019	ZHAO Wei, GAO Bo, LU Qing, <i>et al.</i>	(97)
Distribution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Deposition in Areas Adjacent to a Large Petrochemical Enterprise	LI Da-yan, QI Xiao-bao, WU Jian, <i>et al.</i>	(106)
Quantitative Comparison of Methods to Assess the Airborne Particulate Matter Retention Capacity of Leaves	YUE Chen, LI Guang-de, XI Ben-ye, <i>et al.</i>	(114)
Emission Estimation and Fate Simulation of Dichlorvos in the Dongjiang River Watershed	ZHANG Bing, ZHANG Qian-qian, YING Guang-guo	(127)
Distribution and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in the Songhua River Basin of the Harbin Section and Ashe River	YANG Shang-le, WANG Xu-ming, WANG Wei-hua, <i>et al.</i>	(136)
Characteristics and Ecological Risk Assessment of POPs Pollution in Sediments of Xiaoxingkai Lake in the Northeast China	LI Hui, LI Jie, SONG Peng, <i>et al.</i>	(147)
Distribution and Ecological Risk Assessment of PPCPs in Drinking Water Sources of Henan Province	ZHOU Ying, WU Dong-hai, LU Guang-hua, <i>et al.</i>	(159)
Occurrence Characteristics and Health Risk Assessment of Endocrine Disrupting Chemicals in Groundwater in Wuxi-Changzhou	WANG Shu-ting, RAO Zhu, GUO Feng, <i>et al.</i>	(166)
Seasonal Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water of Qingjiang River	LIU Zhao, ZHOU Hong, CAO Wen-jia, <i>et al.</i>	(175)
Metal Pollutions and Human Health Risks in Groundwater from Wet, Normal, and Dry Periods in the Huixian Karst Wetland, China	LI Jun, ZHAO Yi, ZOU Sheng-zhang, <i>et al.</i>	(184)
Seasonal Variation of DOM Spectral Characteristics of Rivers with Different Urbanization Levels in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Zhao-yu, LI Si-yue	(195)
Distribution of Micro-plastics in the Soil Covered by Different Vegetation in Yellow River Delta Wetland	YUE Jun-jie, ZHAO Shuang, CHENG Hao-dong, <i>et al.</i>	(204)
Metagenomic Analysis Provides Insights into Bacterial Communities, Antibiotic Resistomes, and Public Health Risks in the Dongping Lake Reservoir	ZHANG Hong-na, CUI Na, SHEN Hong-miao	(211)
Mechanism of Algal Community Dynamics Driven by the Seasonal Water Bacterial Community in a Stratified Drinking Water Reservoir	YAN Miao-miao, ZHANG Hai-han, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(221)
Community Structure, Function, and Influencing Factors of Planktonic Fungi in the Danjiangkou Reservoir	ZHENG Bao-hai, WANG Xiao-yu, LI Ying-jun, <i>et al.</i>	(234)
Changes in Algal Particles and Their Water Quality Effects in the Outflow River of Taihu Lake	GUO Yu-long, XU Hai, CHEN Xu-qing, <i>et al.</i>	(242)
Characteristics of Soil Nitrogen and Phosphorus Losses Under Different Land-use Schemes in the Shipanqiu Watershed	DENG Hua, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i>	(251)
Influence of Antecedent Dry Days on Nitrogen Removal in Bioretention Systems	CHEN Yao, LI Xin-rui, ZHENG Shuang, <i>et al.</i>	(263)
Effect of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar on the Adsorption Characteristics and Adsorption Mechanisms of Ammonia Nitrogen in Rainfall Runoff	CHEN You-yuan, LI Pei-qiang, LI Xian-chi, <i>et al.</i>	(274)
Effect of Filter Medium on the Enhancement of Complete Autotrophic Nitrogen Removal over Nitrite Process in a Tidal Flow Constructed Wetland	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, QIN Hui-an, <i>et al.</i>	(283)
Adsorption Effect and Mechanism of Aqueous Arsenic on FeMnNi-LDHs	LIAO Yu-mei, YU Jie, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i>	(293)
Combined Use of Zirconium-Modified Bentonite Capping and Calcium Nitrate Addition to Control the Release of Phosphorus from Sediments	ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(305)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	XIE Ya-wei, YU Chi-sheng, LI Fei-fei, <i>et al.</i>	(315)
Occurrence of Antibiotic Resistance Genes and Bacterial Community Structure of Different Sludge Samples During Microwave Pretreatment-Anaerobic Digestion	LI Hui-li, WU Cai-yun, TANG An-ping, <i>et al.</i>	(323)
Selenium Threshold for the Delimitation of Natural Selenium-Enriched Land	WANG Hui-yan, ZENG Dao-ming, GUO Zhi-juan, <i>et al.</i>	(333)
Improved Regression Kriging Prediction of the Spatial Distribution of the Soil Cadmium by Integrating Natural and Human Factors	GAO Zhong-yuan, XIAO Rong-bo, WANG Peng, <i>et al.</i>	(343)
Simulation Cadmium (Cd) Accumulation in Typical Paddy Soils in South China	DAI Ya-ting, FU Kai-dao, YANG Yang, <i>et al.</i>	(353)
Bioaccessibility and Health Risks of the Heavy Metals in Soil-Rice System of Southwest Fujian Province	LIN Cheng-qi, CAI Yu-hao, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(359)
Effects of Nano Material on Cadmium Accumulation Capacity and Grain Yield of Indica Hybrid Rice Under Wetting-drying Alternation Irrigation	YANG Ru, CHEN Xin-rui, ZHANG Ying, <i>et al.</i>	(368)
Regulation Control of a Tribasic Amendment on the Chemical Fractions of Cd and As in Paddy Soil and Their Accumulation in Rice	JIANG Yi, LIU Ya, GU Jiao-feng, <i>et al.</i>	(378)
Combined Effect of Weathered Coal Based Amendments and Soil Water Management on Methylmercury Accumulation in Paddy Soil and Rice Grains	ZHENG Shun-an, WU Ze-ying, DU Zhao-ling, <i>et al.</i>	(386)
Effects of Fertilization Strategies on the Cadmium Resistance of Paddy Soil Microorganisms	ZHENG Kai-kai, MA Zhi-yuan, SUN Bo, <i>et al.</i>	(394)
Soil Enzyme Activity in <i>Picea schrenkiana</i> and Its Relationship with Environmental Factors in the Tianshan Mountains, Xinjiang	ZHANG Han, GONG Lu, LIU Xu, <i>et al.</i>	(403)
Effects of Farmland Abandonment on Soil Enzymatic Activity and Enzymatic Stoichiometry in the Loess Hilly Region, China	ZHONG Ze-kun, YANG Gai-he, REN Cheng-jie, <i>et al.</i>	(411)
Effect of Biochar on Soil Enzyme Activity & the Bacterial Community and Its Mechanism	FENG Hui-lin, XU Chen-sheng, HE Huan-hui, <i>et al.</i>	(422)
Effects of Vegetation Restoration on the Structure and Function of the Rhizosphere Soil Bacterial Community of <i>Solanum rostratum</i>	ZHANG Rui-hai, SONG Zhen, FU We-dong, <i>et al.</i>	(433)
Response of Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Rice Quality in a Yellow Soil Paddy Field to Biochar Combined with Nitrogen Fertilizer	SHI Deng-lin, WANG Xiao-li, LIU An-kai, <i>et al.</i>	(443)
Effects of Adding Straw and Biochar with Equal Carbon Content on Soil Respiration and Microbial Biomass Carbon and Nitrogen	HE Tian-tian, WANG Jing, FU Yun-peng, <i>et al.</i>	(450)
How Different Ratios of Straw Incorporation to Nitrogen Fertilization Influence Endogenous and Exogenous Carbon Release from Agricultural Soils	SUN Zhao-an, ZHANG Xuan, HU Zheng-jiang, <i>et al.</i>	(459)
Effect of Biochar and Chemical Fertilizer Mixture on Ammonia Volatilization and Phosphorus Fixation	YANG Wen-na, DENG Zhen-xin, LI Jiao, <i>et al.</i>	(467)
Effects of Film Materials on Ammonia Volatilization Emissions from a Paddy System After Reducing Nitrogen Fertilizer Application	YU Ying-liang, WANG Meng-fan, YANG Bei, <i>et al.</i>	(477)
Effects of Microplastics on Embryo Hatching and Intestinal Accumulation in Larval Zebrafish <i>Danio rerio</i>	ZHAO Jia, RAO Ben-qiang, GUO Xiu-mei, <i>et al.</i>	(485)
Urban Micro-Scale Thermal Environment Simulation Supported by UAV Thermal Infrared Data	YANG Shao-qi, FENG Li, TIAN Hui-hui, <i>et al.</i>	(492)
Estimation of the Urban Heat Island Intensity Change and Its Relationships with Driving Factors Across China Based on the Human Settlement Scale	SUN Yan-wei, WANG Run, GUO Qing-hai, <i>et al.</i>	(501)