

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业VOCs排放特征及管控对策

孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金

VOCs



制药



喷涂



橡胶

京津冀 •

• 长三角

珠三角 •

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年3月

第42卷 第3期
Vol.42 No.3

目次

经济快速发展区场地污染特征、源-汇关系与管控对策专辑

我国经济快速发展区工业 VOCs 排放特征及管控对策	孟博文, 李永波, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 周喜斌, 李金灵, 苏贵金 (1023)
长江经济带湖北省人为源 VOCs 排放清单及变化特征	代伶文, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 黄利宏 (1039)
经济快速发展区六氯丁二烯的来源与分布特征	陶誉铭, 孟晶, 李倩倩, 史斌, 苏贵金, 郭立新 (1053)
近 20 年中国表层土壤中多环芳烃时空分布特征及源解析	马妍, 程芦, 阮子渊, 史鹏飞, 路超君, 运晓彤, 李璐嫣, 徐雁秋, 史怡 (1065)
电子废物拆解区微塑料与周围土壤环境之间的关系	柴炳文, 尹华, 魏强, 卢桂宁, 党志 (1073)
焦化场地内外土壤重金属空间分布及驱动因子差异分析	顾高铨, 万小铭, 曾伟斌, 雷梅 (1081)
典型石化工业城市土壤重金属源解析及空间分布模拟	孙雪菲, 张丽霞, 董玉龙, 朱林宇, 王政, 吕建树 (1093)
多功能区工业园土壤和地表灰尘重金属污染及生态风险差异分析	曾伟斌, 顾高铨, 万小铭, 雷梅 (1105)
龙岩市某铁锰矿区土壤重金属地球化学空间分布特征与来源分析	王蕊, 陈楠, 张二喜, 李小赛 (1114)
基于全周期场地概念模型的场地环境精准调查应用案例	李培中, 吴乃瑾, 王海见, 张骥, 荣立明, 李翔, 魏文侠, 宋云 (1123)
造纸厂土壤中短链和中链氯化石蜡的污染特征和风险评估	张佩萱, 高丽荣, 宋世杰, 乔林, 徐驰, 黄帝, 王爽, 蒋思静, 郝明辉 (1131)
典型再生铜冶炼厂周边土壤中 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 的污染特征及健康风险评估	胡吉成, 郭静, 许晨阳, 金军 (1141)
柠檬酸与磷共存对土壤吸附铅的影响	宋子腾, 左继超, 胡红青 (1152)
两种能源草田间条件下对镉和锌的吸收累积	郑瑞伦, 石东, 刘文菊, 孙国新, 侯新村, 胡艳霞, 朱毅, 武菊英 (1158)
钒钛磁铁矿尾矿库复垦土地及周边土壤-玉米重金属迁移富集特征	孙厚云, 卫晓峰, 孙晓明, 贾凤超, 李多杰, 李健 (1166)
盐胁迫下八宝景天不同生态型对土壤中 Cd 积累特征	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 万小铭, 孟晓飞, 陈同斌, 何孟轲, 周小勇, 徐铁兵 (1177)
水分条件对生物炭钝化水稻土铅镉复合污染的影响	汤家庆, 张绪, 黄国勇, 胡红青 (1185)
壳聚糖改性生物炭对水稻土甲基汞生成及其稻米积累的影响	杨雪玲, 王明星, 徐国敏, 王定勇 (1191)
铬污染对土壤细菌群落结构及其构建机制的影响	于皓, 安益君, 金德才, 靳拓, 王兴润 (1197)
研究报告	
COVID-19 疫情期间京津冀大气污染物变化及影响因素分析	赵雪, 沈楠驰, 李令军, 武高峰, 陶静, 赵文吉 (1205)
2020 年初疫情管控对山东省空气质量影响的模拟	刘厚凤, 徐薇, 魏敏, 隋潇, 许鹏举, 李明燕, 张美根 (1215)
南京北郊 PM _{2.5} 中有机组分的吸光性质及来源	尚玥, 余欢, 茅宇豪, 王成, 谢鸣捷 (1228)
西安市大气棕碳污染特性及发色团种类	陈前, 陈庆彩 (1236)
淄博市道路尘细粒子携带金属元素的来源与健康风险评价	郭清源, 白雯宇, 赵雪艳, 郭丽瑶, 王敬华, 耿春梅, 王晓丽, 王静, 杨文, 白志鹏 (1245)
北京市控制 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	杜沛, 王建州 (1255)
西宁市大气污染来源和输送季节特征	刘娜, 余晔, 马学谦 (1268)
青岛近海不同污染过程下大气颗粒态氮磷浓度分布特征	袁刚, 祁建华, 丁雪 (1280)
基于走航监测的长三角工业园区周边大气挥发性有机物污染特征	王红丽, 高雅琴, 景盛翱, 楼晟荣, 胡馨遥, 安静宇, 吴宇航, 高伟, 朱亮, 黄成 (1298)
山地型城市冬季大气重污染过程特征及成因分析	刘伟诚, 牛月圆, 吴婧, 闫雨龙, 胡冬梅, 邱雄辉, 彭林 (1306)
兰-白城市群主要大气污染物网格化排放清单及来源贡献	王文鹏, 王占祥, 李继祥, 高宏, 黄韬, 毛满萱, 马建民 (1315)
2012~2019 年北京市储油库 VOCs 去除及排放水平变化监测分析	华岚英, 崔彤, 李金香, 邹本东, 杨妍妍, 程刚 (1328)
生活垃圾无害化处理大气污染物排放清单	马占云, 姜昱聪, 任佳雪, 张阳, 冯鹏, 高庆先, 孟丹 (1333)
长江口邻近海域表层沉积物中的细菌霍多醇及对低氧区的响应判别	尹美玲, 段丽琴, 宋金明, 张乃星 (1343)
鄱阳湖流域水体和水产品中苯酚的暴露特征及人体健康风险评估	徐倩云, 艾舜豪, 高祥云, 王晓南, 刘征涛, 赵师晴, 葛刚, 李霖 (1354)
衡水湖湿地水环境质量时空变化特征及污染源分析	刘魏魏, 郭子良, 王大安, 张曼胤, 张余广 (1361)
丹江口水库及其入库支流水体中微塑料组成与分布特征	潘雄, 林莉, 张胜, 翟文亮, 陶晶祥, 李丹文 (1372)
金盆水库暴雨径流时空演变过程及水质评价	黄诚, 黄廷林, 李扬, 李楠, 齐允之, 司凡, 华逢耀, 赵凌云 (1380)
汛期暴雨径流对饮用水水库溶解性有机质 (DOM) 光谱特征的影响	李程遥, 黄廷林, 温成成, 梁伟光, 林子深, 杨尚业, 李凯, 蔡晓春 (1391)
苏州古城区河道碳氮磷类污染物的分布特征	白冬锐, 张涛, 陈坦, 王洪涛, 金曦, 郑凯旋, 李忠磊, 杨婷, 金军 (1403)
娘子关泉群水化学特征及成因	唐春雷, 赵春红, 申豪勇, 梁永平, 王志恒 (1416)
过氧化钙重塑底泥对水中磷酸盐的吸附作用	徐楚天, 李大鹏, 王子良, 吴宇涵, 许鑫澎, 黄勇 (1424)
亚热带丘陵区绿狐尾藻人工湿地处理养猪废水氮磷去向	王丽莎, 李希, 李裕元, 张满谔, 吴金水 (1433)
紫外/亚硫酸盐高级还原工艺加速降解水中难降解含碘造影剂	刘子奇, 仇付国, 赖曼婷, 李津, 董慧岭, 强志民 (1443)
太阳能热活化过硫酸盐降解染料罗丹明 B 的效能	马萌, 许路, 金鑫, 金鹏康 (1451)
一步法 La@MgFe ₂ O ₄ 的制备及其吸附水中磷的性能	白润英, 宋博文, 张戎, 郝俊峰, 刘建明, 刘宇红 (1461)
工程规模长填龄渗滤液膜生物-纳滤组合设施各单元污染物去除效能	邵立明, 邓樱桃, 仇俊杰, 吕凡, 章骅, 何品品 (1469)
ANAMMOX 培养物中硫酸盐型氨氧化生物转化机制	毕贞, 董石语, 黄勇 (1477)
不同季节城市污水处理厂微生物群落特性	贺赞, 李魁晓, 王佳伟, 王慰, 樊鹏超, 陈行行, 王军静 (1488)
麻黄碱在斑马鱼体内的器官特异性蓄积及毒代动力学	殷行行, 郭昌胜, 邓洋慧, 邱紫雯, 张艳, 滕彦国, 徐建 (1496)
内蒙古白云鄂博矿区土壤稀土元素污染特征及评价	王哲, 赵莹晨, 骆逸飞, 郑春丽, 卞园, 张光宇 (1503)
广西典型岩溶区农田土壤-作物系统 Cd 迁移富集影响因素	马宏宏, 彭敏, 郭飞, 刘飞, 唐世琪, 杨峰, 张富贵, 周亚龙, 杨柯, 李括, 刘秀金 (1514)
超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响	方丹丹, 张立志, 王强 (1523)
水分管理与施硅对水稻根表铁膜及砷镉吸收的影响	陈佳, 赵秀兰 (1535)
四环素类抗生素对土壤-生菜系统的生物效应及其迁移降解特性	王卫中, 迟菲琳, 徐卫红 (1545)
地膜覆盖对菜地垄沟 CH ₄ 和 N ₂ O 排放的影响	熊维霞, 江长胜, 赵仲婧, 曾唯, 胡曼利, 涂婷婷, 陈俊江, 郝庆菊 (1559)
对比研究生物炭和秸秆对麦玉米轮作系统 N ₂ O 排放的影响	唐占明, 刘杏认, 张晴雯, 李贵春 (1569)
流域生态空间管控下生境监测方法概述	阴琨, 刘海江, 王光, 金小伟 (1581)
《环境科学》征订启事 (1151) 《环境科学》征稿简则 (1342) 信息 (1402, 1415, 1580)	

超顺磁性纳米材料对镉污染稻田土壤微生物和酶的影响

方丹丹^{1,2}, 张立志^{1,2}, 王强^{1,2*}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400716; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 以磁性纳米 Fe_3O_4 和羟基磷灰石等为原料, 制备出超顺磁性纳米 Fe_3O_4 -磷酸盐功能化材料(MFH), 通过在镉污染稻田土壤中投加 MFH, 对土壤进行磁选修复. 选择对 Cd 具有高、低富集两种水稻, 在修复后土壤中进行盆栽试验, 研究 MFH 磁选修复对土壤微生物和酶的影响, 探究该材料应用于农田镉污染修复的可能性. 结果表明, 施用 MFH 修复镉污染土壤, 对 Cd 污染土壤有较好的修复效果, 土壤中总 Cd 和有效态 Cd 浓度有了明显降低, 总镉去除率为 38.9%, 有效镉下降率为 27.3%, 并且两种水稻籽粒中 Cd 含量均显著降低. 采用 MFH 磁选修复土壤镉后, 在两种水稻拔节期、抽穗期和成熟期土壤微生物群落多样性、群落丰富度均有所降低; 栽培 Cd 高富集的玉针香水稻品种的处理在拔节期和抽穗期稻田土壤优势细菌 Firmicutes 丰度显著增加. 采用 MFH 磁选修复土壤镉后, 在两种水稻拔节期、抽穗期和成熟期土壤脲酶活性、过氧化氢酶活性以及土壤过氧化物酶活性均得到了提高; 栽种 Cd 高富集品种玉针香的土壤 POD 酶活性比栽种低富集品种湘晚籼 13 号的土壤 POD 酶活性要略高, 而脲酶活性则相反.

关键词: 镉污染; 土壤; 磁性纳米材料; 稻田微生物; 酶活性

中图分类号: X171 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)03-1523-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202007303

Effects of Superparamagnetic Nanomaterials on Soil Microorganisms and Enzymes in Cadmium-Contaminated Paddy Fields

FANG Dan-dan^{1,2}, ZHANG Li-zhi^{1,2}, WANG Qiang^{1,2*}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China; 2. Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment of Chongqing, Chongqing 400716, China)

Abstract: Using Fe_3O_4 and hydroxyapatite as raw materials, superparamagnetic nanometer-sized Fe_3O_4 -phosphate functionalized materials (MFH) were prepared. Soil was subsequently magnetically repaired by adding MFH to cadmium-contaminated paddy field soil. Two kinds of rice with high (Yuzhenxiang) and low (Xiangwanxian-13) cadmium enrichment were selected for conduct pot experiments to study the effect of MFH magnetic separation on soil microorganisms and enzymes, and explore the possibility of application in the remediation of cadmium-polluted farmland. The results showed that MFH application improved the soil remediation effect, with significantly reduced total Cd (38.9%) and available Cd (27.3%) contents. In addition, the Cd content of the two kinds of rice grain was significantly reduced. After MFH magnetic separation, soil microbial community diversity and richness were decreased during the jointing, heading, and maturing stages of the two rice varieties. Treatment of cultivated Yuzhenxiang rice with high concentrations of Cd significantly increased the abundance of dominant Firmicute bacteria in the rice field during the jointing and heading stages. With the use of MFH in the magnetic separation, urease, catalase, and soil peroxidase activity were improved during the jointing, heading, and maturing stages of the two rice soils. The POD enzyme activity in the soil planted with Yuzhenxiang was slightly higher than that planted with Xiangwanxian-13, while urease activity showed the opposite trend.

Key words: cadmium pollution; soils; magnetic nanomaterial; paddy microorganism; enzyme activity

近年来,工业生产和快速城镇化等人为活动的加强,已经导致我国部分区域重金属污染日趋严重^[1],其中土壤镉污染最为严重^[2]. 稻田重金属 Cd 易被水稻吸收,而且可以通过食物链进行富集对人体健康造成威胁^[3,4]. 水稻是我国最重要的粮食产物之一, Cd 污染问题已经成为影响稻田土壤环境安全的重要隐患^[5]. 农田重金属污染对农产品质量和农田生态系统健康都有较大影响,对污染的农田进行治理修复具有巨大的生态-社会-经济效益^[6]. 近年来,随着纳米科技的进步,以纳米技术为依托的新型材料不断涌现,纳米材料在污染环境修复研究中的应用越来越广泛^[7]. 其中,磁性纳米复合材料除了具有一般纳米材料的优良特性外,还拥

有独特的磁学性能^[8]. 目前,已经有一些学者在尝试研究磁性纳米材料对土壤镉污染的修复问题. 聂新星等^[9]通过向土壤中投加磁性固体螯合材料 MSC 0.4%~1.2%,磁选回收能有效移除土壤总 Cd 达 15.91%~18.55%,有效态 Cd 达 33.33%~50.26%. 范力仁等^[10]用自制的 MSC-IDA 吸附土壤中的镉,土壤中 Cd 的含量由 $(10.91 \pm 2.06) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,下降至 $1.639 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,去除率达到

收稿日期: 2020-07-31; 修订日期: 2020-09-01

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0801005)

作者简介: 方丹丹(1995~),女,硕士,主要研究方向为土壤污染修复, E-mail: fangac@foxmail.com

* 通信作者, E-mail: 781216966@qq.com

84.9%。欧阳光明等^[11]将 FS@IDA 材料用于土壤污染修复,总 Cd、DTPA-Cd 和 HCl-Cd 的去除率在 0.40% 投加量下达到最大,分别为 16.80%、50.15% 和 30.10%。

尽管将纳米型环境功能材料应用于土壤污染修复具有十分广阔的发展前景,但目前对纳米型环境功能材料在土壤中的行为还缺乏一定的了解,还难以对其环境安全性和生态健康风险进行科学评估^[12]。土壤微生物和酶是生态系统中不可或缺的部分,其中土壤微生物是土壤生态系统中物质和能量循环的主要参与者,能够维持土壤生物活性和调节土壤养分循环,微生物群落组成和活性特征常被用作土壤质量的指标^[13,14]。而土壤酶活性变化易受到土壤理化和生物性质的影响,可直接反映土壤生物化学过程的方向和强度,也可作为评价土壤肥料的一个灵敏性生物指标^[15]。土壤微生物物种多样性与土壤肥力和生产力密切相关,其种群在很大程度上决定着土壤中有机质的分解、营养物质的循环和能量流动,有关土壤微生物功能多样性的信息对于阐明微生物群落在不同环境中的作用至关重要^[16]。虽然很多学者关于磁性纳米材料对土壤镉污染的修复问题已经有过研究,但就磁性纳米材料对土壤微生物和酶活性可能造成的影响却鲜见报道。经过表面修饰的纳米 Fe_3O_4 磁性功能化材料,较单一的纳米材料尺寸有所增大,介于微米与纳米之间,关于其是否会对微生物区系和酶活性带来负面效应还有待研究。基于此,本文采用超顺磁性微纳米 Fe_3O_4 -磷酸盐功能化材料 MFH 修复水稻土壤重金属镉后,分别栽种对 Cd 具有高富集的玉针香和低富集的湘晚籼 13 号两种水稻品种,研究了水稻不同生育期土壤微生物和土壤酶活性变化特征,探究 MFH 材料修复镉污染土壤对其理化性质、微生物和酶活性可能造成的影响,以期为该材料的实际应用奠定理论和实践基础,预期研究成果可广泛应用于我国重金属污染土壤的修复与改良,对于提高土壤肥力、农产品品质和保障人民健康具有重要的研究价值。

1 材料与方法

1.1 供试材料

(1) 供试土壤 取自重庆市西南大学国家紫色土研究基地耕地土壤,采集表层土壤(0~20 cm),自然晾干,去除杂物,磨碎土样过 2 mm 筛。向供试土壤中按 1:2 的水土比,加入一定浓度的 CdCl_2 溶液,搅拌均匀后陈化 30 d 得到相应的镉污染土壤(土壤理化性质参见表 1)。

(2) 修复材料 以 Fe_3O_4 和羟基磷灰石等为原

料,制备羟基磷灰石包裹修饰的 Fe_3O_4 微纳米颗粒。以 Fe_3O_4 :HAP 质量比为 7:8,加入适量蒸馏水充分搅拌,超声混合 3 min,在 80℃ 水浴条件下反应 2 h,使 Fe_3O_4 和 HAP 结合在一起;用磁铁吸附分离沉淀,将沉淀真空干燥 24 h,以得到现有实验室条件下经济且对重金属吸附效果好的微纳米 Fe_3O_4 -HAP 功能化永磁材料。MFH 具有超顺磁性、较强的饱和磁感应强度($33.36 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$)以及较大比表面积($83.06 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。

(3) 供试水稻品种 湖南省农科院土壤肥料研究所筛选提供的玉针香-高 Cd 和湘晚籼 13 号-低 Cd 两种晚稻品种。

1.2 研究方法

(1) 镉污染土壤磁选修复 采用 $23.5 \text{ cm} \times 22.5 \text{ cm}$ 的塑料桶为盆栽容器,每盆加 4 kg 供试镉污染土壤,按照 1% 的比例加入 MFH 材料,保持水土比为 1:1,混匀,间歇搅拌 20 min,静置 2 h,待材料与土壤中镉充分接触并相互作用后,用直径为 3 cm 磁感应强度为 0.4 T 的磁棒插入土壤并进行搅拌 10 min,磁力回收反应体系中的 MFH,土壤中部分重金属镉被 MFH 带出,重复 3 次。对照试验不加 MFH,其余操作相同。

(2) 水稻盆栽 上述污染土壤经修复后,分别以尿素、磷酸二氢钾和磷酸氢二钾施加底肥氮磷钾。其中 $\text{N } 0.15 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5 \text{ } 0.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $\text{K}_2\text{O } 0.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,混合均匀,淹水;分别选取上述高低富集两种不同的稻种秧苗,移栽入盆,每盆种植 3 株水稻,分别栽种在修复/对照的土壤中,两种土壤中 Cd 含量分别为 $0.825 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。4 个处理分别是加 MFH 修复剂 + 湘晚籼 13 号(处理 1, T1)、未加修复剂 + 湘晚籼 13 号(对照 1, CK1)、加 MFH 修复剂 + 玉针香(处理 2, T2)和不加修复剂 + 玉针香(对照 2, CK2)。按常规方法进行种植管理,平行 3 次。在水稻拔节期、抽穗期和成熟期的 3 个处理中分别采用五点取样法在各盆栽里采集深度为 0~20 cm 的土壤样品。

(3) 土壤理化性质检测 土壤 pH 采用 PB-10 型 pH 测试仪检测;土壤中氧化还原电位用铂电极直接测定法;土壤有机质含量采用重铬酸钾氧化容量法检测;土壤有效态 Cd 和 Fe 采用 DTPA 浸提剂浸提;土壤镉、铁总量采用土壤消化(王水 + HClO_4)法,用火焰原子吸收分光光度计法测定。

(4) 土壤微生物多样性、丰富度检测 根据 E. Z. N. A.® soil 试剂盒(Omega Bio-tek, Norcross, GA, U. S.)说明书进行总 DNA 抽提, DNA 浓度和纯度采用 NanoDrop2000 进行检测,利

用 1% 琼脂糖凝胶电泳检测 DNA 提取质量；用 338F (5'-ACTC CTACGGGAGGCAGCAG-3') 和 806R (5'-GGACTAC HVGGGTWTCTAAT-3') 引物对 V3-V4 可变区进行 PCR 扩增,扩增程序为:95℃ 预变性 3 min,27 个循环(95℃ 变性 30 s, 55℃ 退火 30 s, 72℃ 延伸 30 s),最后 72℃ 延伸 10 min (PCR 仪:ABI GeneAmp® 9700 型). 扩增体系为 20 μL, 4 μL 5* FastPfu 缓冲液, 2 μL 2.5 mmol·L⁻¹ dNTPs, 0.8 μL 引物(5 μmol·L⁻¹), 0.4 μL FastPfu 聚合酶; 10 ng DNA 模板. 利用 Illumina 公司的 MiSeq PE300 平台进行测序(上海美吉生物医药科技有限公司).

(5) 土壤酶活性检测 采用苯酚钠-次氯酸钠比色法测定土壤脲酶活性,以培养 24 h 后每 g 土中生成的 NH₄⁺-N 的 mg 数表示; 采用高锰酸钾滴定法测定土壤过氧化氢酶活性,以 20 min 内每 g 土壤分解的过氧化氢的 mg 数表示; 采用试剂盒法测定土壤过氧化物酶活性,以 U·g⁻¹ 为单位.

1.3 数据处理

微生物原始测序序列使用 Trimmomatic 软件质控,使用 FLASH 软件进行拼接. 使用 UPARSE 软件 (version 7.1 <http://drive5.com/uparse/>), 根据 97% 的相似度对序列进行 OTU 聚类,并在聚类的过程中去除单序列和嵌合体. 利用 RDP classifier ([\[rdp.cme.msu.edu/\]\(http://rdp.cme.msu.edu/\)\) 对每条序列进行物种分类注释,比对 Silva 数据库 \(SSU123\), 设置比对阈值为 70%. 测序数据图形绘制均在 I-Sanger 云平台上完成. 土壤酶活性均以烘干土 \(105℃, 24 h\) 来表达. 所得数据采用 SPSS 25.0 软件进行处理与统计分析, 图形绘制采用 Origin 2018 和 Excel.](http://</p></div><div data-bbox=)

2 结果与分析

2.1 MFH 修复对镉污染土壤理化性质的影响

2.1.1 修复前后土壤理化性质

表 1 为添加纳米磷酸盐功能化材料 (MFH) 前后 Cd 污染土壤的基本理化性质. 从中可以看出,在 MFH 加入 Cd 污染土壤前后,土壤中 pH 和有机质含量没有明显变化,有效态 Fe 浓度略有增加,主要来自于部分修复材料在土壤中的残留,而总 Cd 和有效态 Cd 浓度有了明显降低,总镉去除率为 38.4%,有效镉下降率为 27.3%,说明该材料对 Cd 污染土壤有较好地修复效果. 有研究表明 MFH 可以通过离子交换、表面络合和溶解沉淀等机制与重金属离子结合,去除环境介质中的镉离子. 丛丽娟^[17] 研究磁性介孔纳米材料对土壤中 Cd 的修复,结果显示,修复前后土壤的理化性质基本不发生变化,可以表明加入的吸附剂对环境不会产生危害,较为安全.

表 1 修复前后土壤基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of soil before and after remediation					
项目	pH	有机质/mg·g ⁻¹	总 Cd/μg·g ⁻¹	有效态 Cd/μg·g ⁻¹	有效态 Fe/μg·g ⁻¹
修复前	7.87	22.59	1.35	0.11	12.688
对照	7.89	22.45	1.34	0.11	12.670
修复后	7.94	22.33	0.825	0.08	13.824

2.1.2 水稻栽培过程中土壤 pH 的变化

图 1 为添加 MFH 修复土壤后,水稻从拔节期到成熟期 pH 的变化,从中可以看出,随着水稻栽培时间的延长,4 种处理总的趋势是 pH 降低; 对照组和处理组刚开始的 pH 在 8 左右上下浮动最后下降稳定在 7 左右,而且对照组 pH 略高于处理组. 供试土壤为弱碱性土壤,修复后残留的 MFH 导致了土壤 pH 的降低,原因是由于合成 MFH 的前体材料羟基四氧化三铁偏酸性,使 MFH 为弱酸性的复合物,修复后残留于土壤中的 MFH 使土壤 pH 略微升高.

2.1.3 水稻栽培过程中土壤氧化还原电位的变化

图 2 为水稻从拔节期到成熟期土壤 Eh 的变化,从中可以看出,随着水稻栽培时间的延长,4 种处理氧化还原电位总体呈上升趋势,初期约为 -250 mV 左右,后期上升至约 0 ~ 150 mV; 前 60 d 的 4 种处理差别不显著,后期 (100 d 后) T1 处理氧化还原电

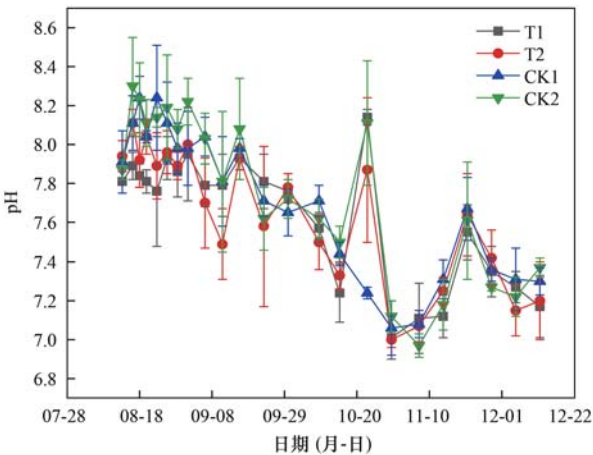


图 1 MFH 修复镉污染稻田土壤后稻田土壤 pH 随时间的变化
Fig. 1 Changes in soil pH over time after the MFH remediation of cadmium-contaminated paddy soil

位高于 CK1,CK2 高于 T2,表明 MFH 及水稻品种对栽培后期土壤氧化还原电位存在一定的影响.

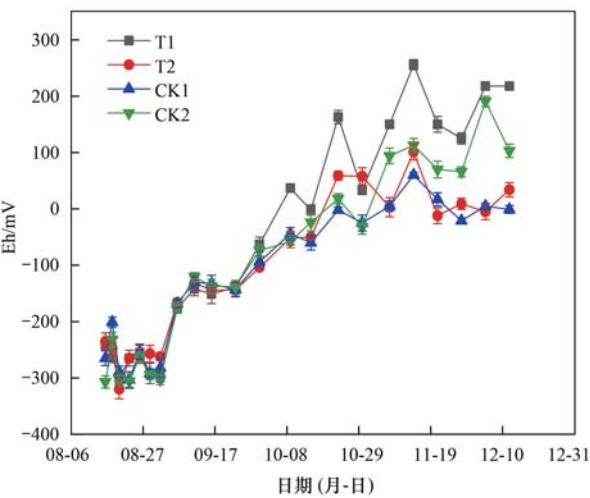


图2 MFH 修复镉污染稻田土壤后土壤 Eh 随时间的变化

Fig. 2 Changes in soil Eh over time after the MFH remediation of cadmium-contaminated paddy soil

表2 添加 MFH 材料修复土壤后对湘晚籼 13 号和玉针香不同生长期各部位 Cd 含量的影响¹⁾/mg·kg⁻¹

Table 2 Effects of adding MFH on Cd content in different parts and different growing periods of Xiangwanxian-13 and Yuzhenxiang/mg·kg⁻¹

水稻生长期	处理	根	茎	叶	籽粒
拔节期	CK1	0.78 ± 0.005a	0.16 ± 0.038a	0.31 ± 0.025a	
	T1	0.67 ± 0.009a	0.15 ± 0.008a	0.29 ± 0.010a	
	CK2	0.84 ± 0.012a	0.21 ± 0.041a	0.38 ± 0.025a	
	T2	0.76 ± 0.059a	0.18 ± 0.021a	0.33 ± 0.021a	
抽穗期	CK1	0.70 ± 0.009a	0.23 ± 0.009a	0.50 ± 0.007a	
	T1	0.79 ± 0.008a	0.18 ± 0.004a	0.39 ± 0.003b	
	CK2	1.03 ± 0.004a	0.40 ± 0.001a	0.53 ± 0.075b	
	T2	0.85 ± 0.054b	0.33 ± 0.024a	0.55 ± 0.105a	
成熟期	CK1	1.97 ± 0.180a	0.72 ± 0.113a	0.63 ± 0.043a	0.29 ± 0.025a
	T1	1.76 ± 0.078b	0.80 ± 0.109a	0.60 ± 0.090a	0.18 ± 0.042b
	CK2	2.27 ± 0.193a	0.96 ± 0.095a	0.65 ± 0.014a	0.36 ± 0.017a
	T2	2.13 ± 0.193a	0.86 ± 0.076a	0.58 ± 0.109a	0.20 ± 0.011b

1) 不同小写字母表示各处理间差异显著 ($P < 0.05$)

2.3 MFH 修复镉污染对土壤微生物群落多样性的影响

香农指数 (Shannon 指数) 用来反映样品的多样性程度,其值越高表明群落物种的多样性越高^[16]. 表3 反映了添加 MFH 修复镉污染土壤后,两种水稻不同生长期土壤微生物多样性. 从中可知,在两种水稻拔节期、抽穗期和成熟期土壤处理组 (T1 和 T2) 的 Shannon 指数均比对照组小,说明添加 MFH 修复

2.2 MFH 修复对水稻各部位 Cd 含量的影响

由表2 可知,在拔节期,与对照 (CK1 和 CK2) 相比,T1 和 T2 处理水稻根、茎和叶中 Cd 含量均有所降低,但未达显著水平. 抽穗期,与对照 (CK1) 相比,T1 处理湘晚籼 13 号水稻叶中 Cd 含量显著降低,降幅为 22%,茎中 Cd 含量有所降低,但未达显著水平; 抽穗期,与对照 (CK2) 相比,T2 处理玉针香水稻叶中 Cd 含量显著增加,增幅为 3.64%,根中 Cd 含量显著降低,降幅为 17.48%. 成熟期,与对照 (CK1) 相比,T1 处理湘晚籼 13 号水稻根中 Cd 含量显著降低,降幅为 10.66%. 与对照 (CK1 和 CK2) 相比,T1 和 T2 处理两种水稻籽粒中 Cd 含量均显著降低,降幅分别为 37.93% 和 44.4%,处理后籽粒中 Cd 含量均低于《食品安全国家标准》(GB 2762-2017) 中镉限量 ($0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) 标准.

镉土壤后,使得微生物群落多样性有所降低. 然而,拔节期和成熟期处理与对照差异并不显著,抽穗期处理与对照达到极显著性差异 ($P < 0.01$). 栽种不同品种水稻的土壤处理前后,对土壤微生物多样性影响不同,其中栽种 Cd 高富集品种玉针香的土壤 Shannon 指数整体上比栽种低富集品种湘晚籼 13 号的土壤 Shannon 指数略大,说明栽种玉针香的土壤群落多样性略高.

表3 添加 MFH 材料修复土壤后对湘晚籼 13 号和玉针香不同生长期土壤微生物群落多样性的影响¹⁾

Table 3 Effects of adding MFH on the diversity of soil microbial communities during different growing periods of Xiangwan xian-13 and Yuzhenxiang

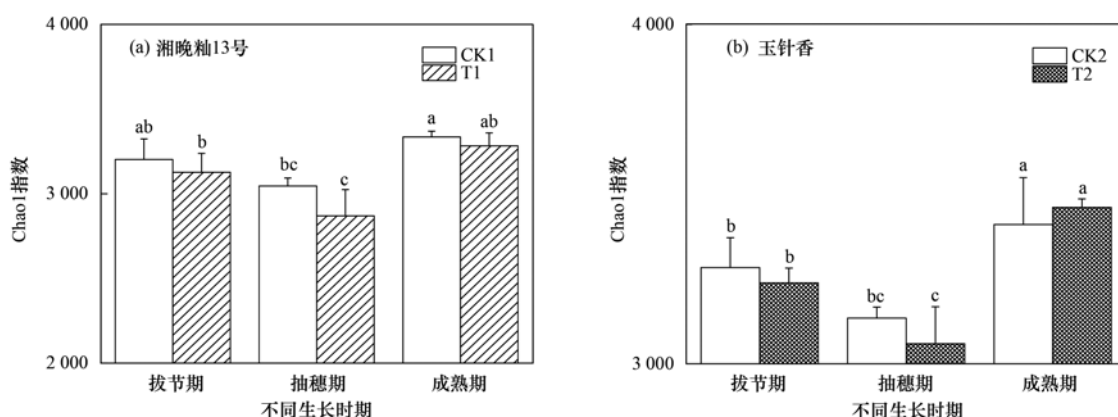
水稻生长时期	湘晚籼 13 号		玉针香	
	类型	Shannon 指数	类型	Shannon 指数
拔节期	CK1	6.24 ± 0.06	CK2	6.31 ± 0.07
	T1	6.18 ± 0.16	T2	6.15 ± 0.06
抽穗期	CK1	6.26 ± 0.05	CK2	6.33 ± 0.08
	T1	6.08 ± 0.07 **	T2	6.17 ± 0.05 **
成熟期	CK1	6.43 ± 0.04	CK2	6.58 ± 0.02
	T1	6.39 ± 0.07	T2	6.51 ± 0.03

1) T1 与 CK1 和 T2 与 CK2 比较的显著性水平; ** 表示 $P < 0.01$

2.4 MFH 修复镉污染对土壤微生物群落丰富度的影响

微生物群落丰富度用 Chao1 指数表示,其值越高,表明群落物种丰富度越高^[16]。由图 3 可知,处理组(T1 和 T2)土壤在拔节期和成熟期的 Chao1 指数与对照组(CK1 和 CK2)无显著性差异,但在抽穗期

处理组(T1 和 T2)土壤 Chao1 指数显著性低于对照;水稻品种对土壤微生物丰富度存在影响,其中对栽种 Cd 高富集品种玉针香的土壤 Chao1 指数整体上比栽种低富集品种湘晚籼 13 号的土壤 Chao1 指数略大,说明栽种玉针香的土壤微生物群落丰富度略高。



图中不同小写字母表示各处理间差异显著 ($P < 0.05$),下同

图 3 栽培水稻湘晚籼 13 号和玉针香在水稻不同生长时期土壤 Chao1 指数

Fig. 3 Soil Chao1 index of the cultivated rice Xiangwanxian-13 and Yuzhenxiang during different rice growth periods was obtained

2.5 MFH 修复镉污染对土壤微生物群落组成的影响

加入 MFH 修复土壤对土壤中主要优势菌门丰度的影响见图 4~6。从中可知,T1、T2、CK1 和 CK2 这 4 种处理土壤在拔节期、抽穗期和成熟期稻田土壤优势细菌均为 Firmicutes (厚壁菌门)、Proteobacteria (变形菌门)、Chlorflexi (绿弯菌门) 和 Bacteroidetes (拟杆菌门),大约占总细菌群落的 75% 以上。但 T1 处理在水稻生长 3 个时期与 CK1 优势细菌无显著性差异,而 T2 处理土壤在拔节期和抽穗期 Firmicutes 丰度与 CK2 存在显著变化 ($P < 0.05$),Firmicutes 丰度分别增加了 8.05% 和 7.65% (见图 5~9)。

可见栽种不同品种水稻的土壤处理前后,对土壤微生物群落组成的影响也是不同的。说明添加 MFH 修复镉污染土壤后栽培 Cd 低富集的湘晚籼 13 号,土壤优势细菌没有显著变化;而添加 MFH 修复镉污染土壤后,栽培 Cd 高富集的玉针香,显著提高了群落中厚壁菌门的数量。

2.6 MFH 修复镉污染对土壤酶活性的影响

2.6.1 土壤脲酶

MFH 修复镉污染土壤后,处理组和对照组土壤脲酶活性见图 10。T1 和 T2 处理在拔节期、抽穗期和成熟期土壤脲酶活性均高于对照。因而,采用 MFH 磁选修复镉污染土壤,可以提高土壤脲酶活性。栽培不同水稻品种,总的趋势是栽培湘晚籼 13 号的土壤处理组(T1)脲酶活性高于栽培玉针香品种的处理组(T2)。

2.6.2 土壤过氧化氢酶(CAT)

MFH 修复镉污染土壤后,处理组和对照组土壤 CAT 活性见图 11。T1 和 T2 处理组在拔节期、抽穗期和成熟期土壤 CAT 活性均大于对照组。表明采用 MFH 磁选修复镉污染土壤,可以提高土壤 CAT 活性。栽培不同水稻品种,总的趋势是栽培玉针香的处理组(T2)和栽培湘晚籼 13 号品种处理组(T1)土壤 CAT 活性差异性不显著。

2.6.3 土壤过氧化物酶(POD)

MFH 修复镉污染土壤后,处理组和对照组土壤 POD 活性见图 12。T1 和 T2 处理组在拔节期、抽穗期和成熟期土壤 CAT 活性均大于对照组。采用 MFH 磁选修复镉污染土壤,可以提高土壤 POD 活性。栽培不同水稻品种,在抽穗期和成熟期,栽培玉针香的土壤处理组(T2)POD 活性高于栽培湘晚籼 13 号品种的处理组(T1),而拔节期则差异性不显著。

2.7 土壤总 Cd、有效态 Cd 和微生物群落多样性、丰富度以及酶活性之间的相关性

表 4 为土壤总 Cd、有效态 Cd 和微生物群落多样性、丰富度以及酶活性之间的相关性分析,结果表明,Chao1 指数、Shannon 指数、土壤脲酶活性、土壤 CAT 活性和土壤 POD 活性均和土壤总 Cd 含量呈负相关,其中土壤 POD 活性与总 Cd 含量呈显著负相关关系($P < 0.05$)。说明加入 MFH 后降低土壤中总 Cd 含量会使土壤微生物群落多样性、丰富度和土壤酶活性都有所增加。Shannon 指数与土壤有效态 Cd 含量呈显著正相关关系($P < 0.05$),Chao1 指数与土

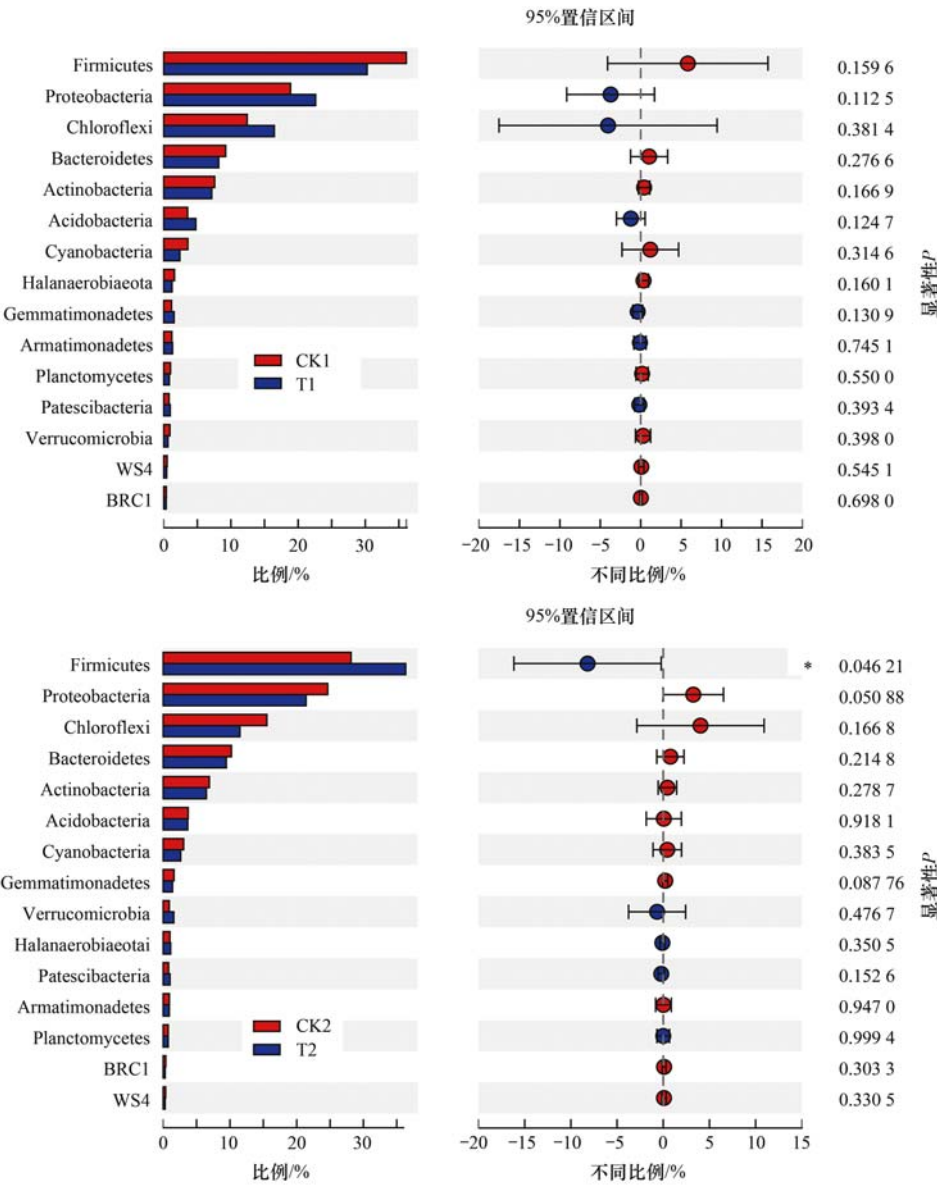


图4 拔节期MFH对湘晚籼13号和玉针香土壤在门水平上的主要优势菌丰度的影响

Fig. 4 Effect of MFH on dominant bacterial abundance at the phylum level in soils growing Xiangwanxian-13 and Yuzhenxiang during the jointing stage

表4 土壤总Cd、有效态Cd和微生物群落多样性、丰富度以及酶活性的相关系数¹⁾

Table 4 Correlation coefficients for total Cd, available Cd, microbial community diversity, richness, and enzyme activity

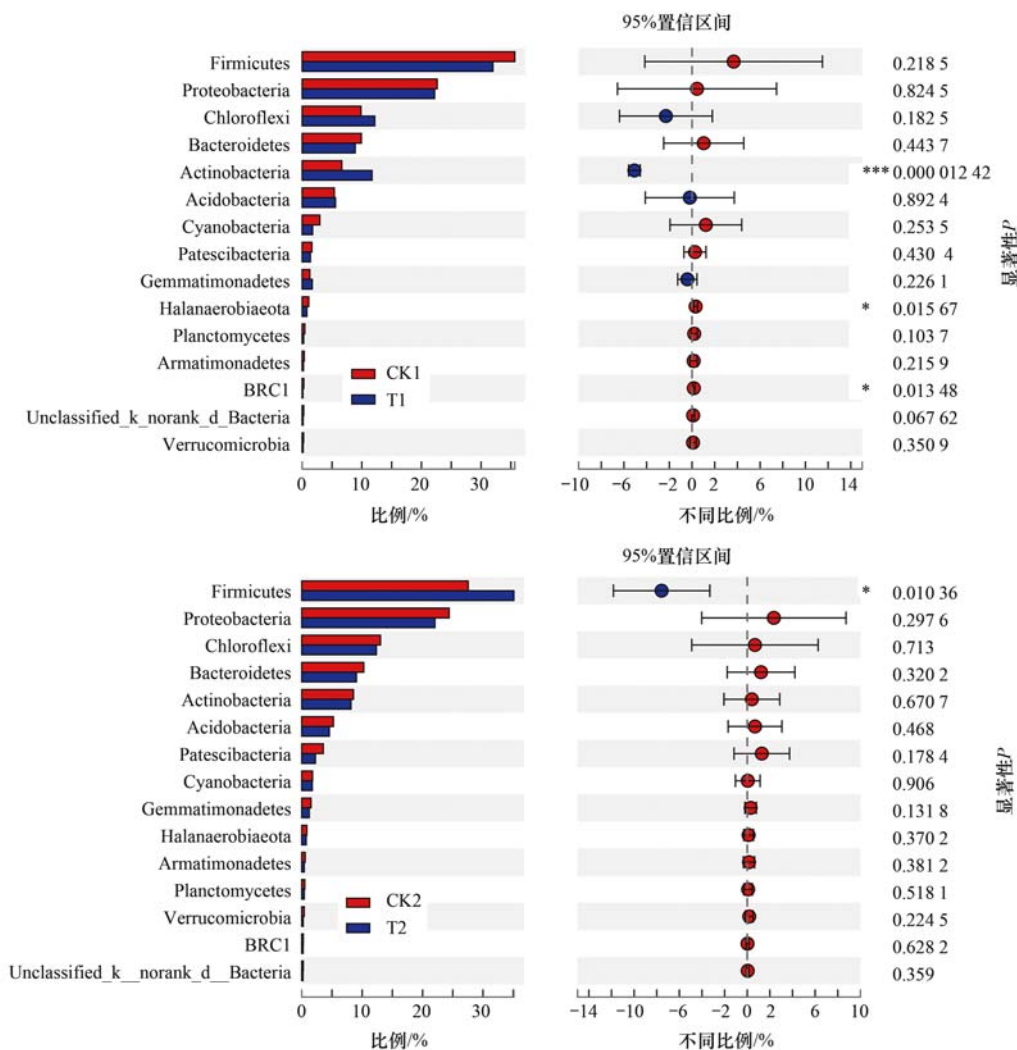
	土壤总 Cd	土壤有效态 Cd	Chao1 指数	Shannon 指数	土壤脲酶	土壤 CAT	土壤 POD
土壤总 Cd	1						
土壤有效态 Cd	0.285	1					
Chao1 指数	-0.178	0.079 **	1				
Shannon 指数	-0.392	0.0643 *	0.846 **	1			
土壤脲酶	-0.526	-0.06	0.044	0.238	1		
土壤 CAT	-0.498	-0.473	-0.365	0.06	0.406	1	
土壤 POD	-0.581 *	0.02	0.358	0.42	0.279	0.308	1

1) * 表示显著相关($P < 0.05$), ** 表示极显著相关($P < 0.01$)

壤有效态 Cd 含量和 Shannon 指数都呈极显著正相关关系($P < 0.01$). 说明土壤微生物群落多样性和丰富度会随着土壤有效态 Cd 含量的降低而降低.

3 讨论

土壤微生物群落(即微生物多样性)是指土壤



*** 表示达到 $P < 0.001$ 显著性差异,下同

图5 抽穗期 MFH 对湘晚籼 13 号和玉针香土壤在门水平上的主要优势菌丰度的影响

Fig. 5 Effect of MFH on the dominant bacterial abundance at the phylum level in soils growing Xiangwanxian-13 and Yuzhenxiang during the heading stage

微生物的种类和种间差异,土壤微生物种群结构是表征土壤生态系统群落结构和稳定性的重要参数之一,它能较早地预测土壤养分及环境质量的 变化过程,被认为是最有潜力的敏感性生物指标之一.土壤微生物群落的变化将影响土壤养分和能量的转化.本研究发现,采用纳米磷酸盐功能化材料(MFH)修复镉土壤后,使得土壤微生物群落多样性、丰富度有所降低,同时 T2 处理使土壤在拔节期和抽穗期稻田土壤优势细菌 Firmicutes 丰度显著增加.

有研究表明,重金属对微生物毒性的效应与其浓度有很大的关系,低浓度的某些重金属能促进微生物的生长,但随着重金属浓度的增加,会出现明显抑制作用,二者一般呈负相关,不同微生物区系对重金属的敏感程度不同,其敏感性顺序为细菌>放线菌>真菌^[18].张雪晴等^[19]对重金属污染下土壤细菌和真菌群落多样性的研究发现,随重金属污染的

加深,细菌群落和真菌群落的丰富度受影响.周斌等^[20]研究了施用石灰、钙镁磷肥、海泡石和腐植酸矿粉这 4 种钝化剂对土壤微生物的影响,结果表明施用钝化剂后的土壤细菌 Shannon 指数均呈降低趋势.土壤总镉及有效镉含量是影响土壤微生物多样性的主要原因之一.段学军等^[21]通过盆栽大豆和水稻试验研究,认为土壤添加 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 镉时,土壤细菌开始受到抑制,本研究镉污染土壤修复前后镉总量分别为 $1.35\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.825\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,介于临界值附近,可能修复前后土壤镉总量的减少不是造成土壤微生物群落结构变化的主要原因,否则,土壤微生物受到镉胁迫应该减轻,微生物群落多样性、丰富度应该增加,但结果却相反. MFH 降低土壤中 Cd 的机制主要是 MFH 结构中 HAP 发挥主导作用, HAP 可通过表面吸附和静电相互作用以及离子交换和络合整合反应与 Cd^{2+} 发生相互作用^[22]. HAP

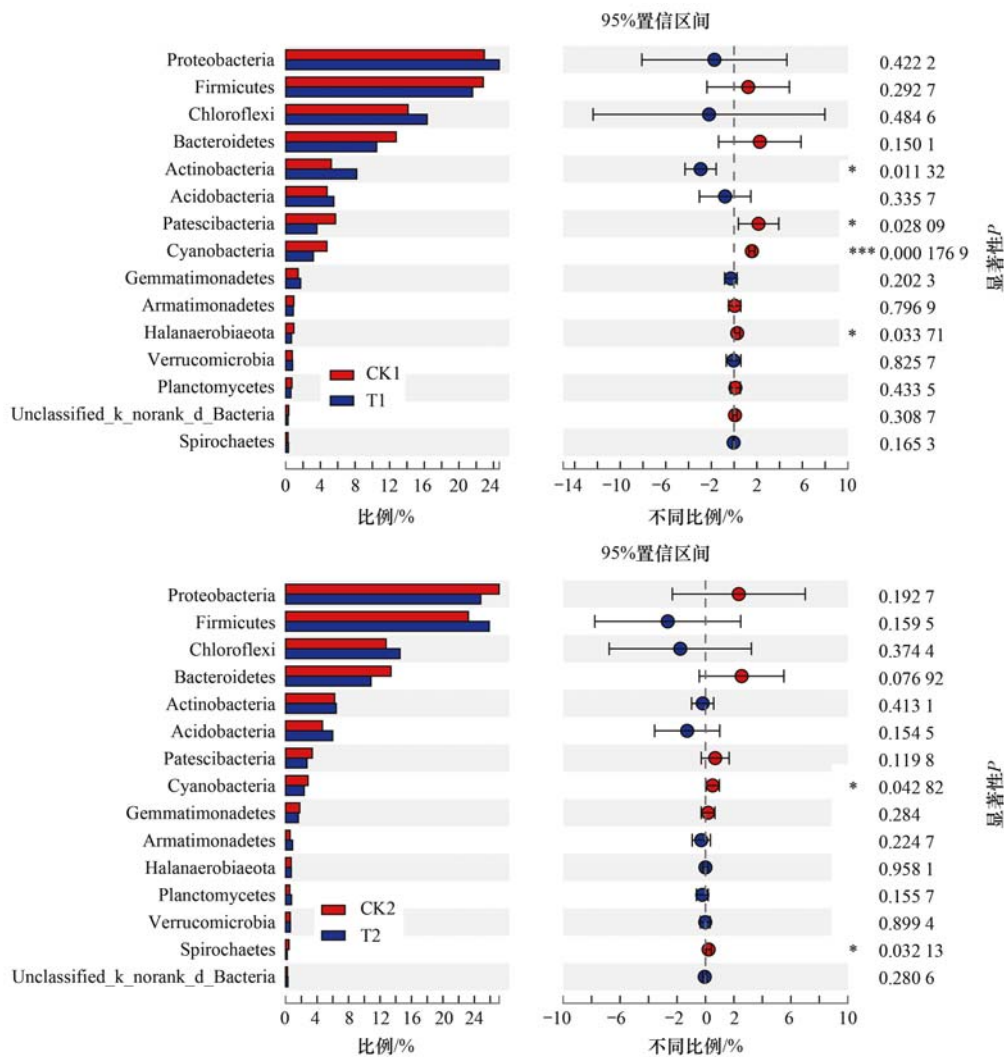


图6 成熟期MFH对湘晚籼13号和玉针香土壤在门水平上的主要优势菌丰度的影响

Fig. 6 Effect of MFH on dominant bacterial abundance at the phylum level in soils growing Xiangwanxian-13 and Yuzhenxiang during the maturing stage

表面电荷主要是 Ca^{2+} 和 OH^- , 当 Ca^{2+} 离子位于晶体表面时, HAP 主要存在两种吸附位置能吸附 Cd^{2+} , 一种是连着 3 个带负电的 O 原子的 Ca^{2+} 形成一个较弱的吸附位置, 另一种是连着 6 个带负电的 O 原子的 Ca^{2+} 位置就形成较强的吸附位置. 由于 HAP 晶格中两种位置 Ca^{2+} 的价键与半径不同, 对各种半径的二价金属阳离子有着广泛的容纳性, 土壤中 Cd^{2+} 的进入将产生位置选择性而形成有序的超结构^[23]. 除此以外 Cd^{2+} 还可与 HAP 表面 OH^- 快速络合, 随后扩散至颗粒内与 Ca^{2+} 发生离子交换作用以及溶解沉淀作用达到去除土壤 Cd 的目的. 造成修复后土壤微生物群落多样性、丰富度降低及土壤优势细菌变化的原因可能来自于土壤中残留 MFH 对微生物的胁迫, He 等^[24] 的研究发现加入铁氧化物磁性纳米颗粒后对土壤微生物群落有一定的负面影响, 这种影响可能与纳米颗粒体积小特性有关, 使其更容易发生离子的分解和释放, 更容易运输到

土壤中, 铁基纳米颗粒由于产生活性氧类物质, 会引起过氧化损伤, 导致细胞膜受到破坏, 渗透性增加, 使得细菌的生长代谢受到影响^[25]. 也有研究者认为纳米材料的引入不会对土壤群落结构造成较大的变化^[26].

土壤质地、有机质含量、pH 以及植物品种等也是影响土壤微生物多样性的原因, 栽种 Cd 高富集品种玉针香的稻田土壤 Shannon 指数整体上比栽种低富集品种湘晚籼 13 号的土壤 Shannon 指数略大, 同时栽培 Cd 高富集的玉针香, 土壤群落中厚壁菌门的数量也显著性提高. 植物根系分泌物为根际微生物提供营养和能源, 使微生物大量繁殖, 当根系处于逆境胁迫时, 植物为适应环境胁迫, 可以通过自身的调节, 分泌专一性的物质, 并且不同植物根系分泌物的种类和数量有很大差异^[27]. 水稻根际微生物种类丰富、功能多样, 其中植物根际促生菌 (PGPR) 可促进植物生长及其对矿质营养的吸收和利用, 并能

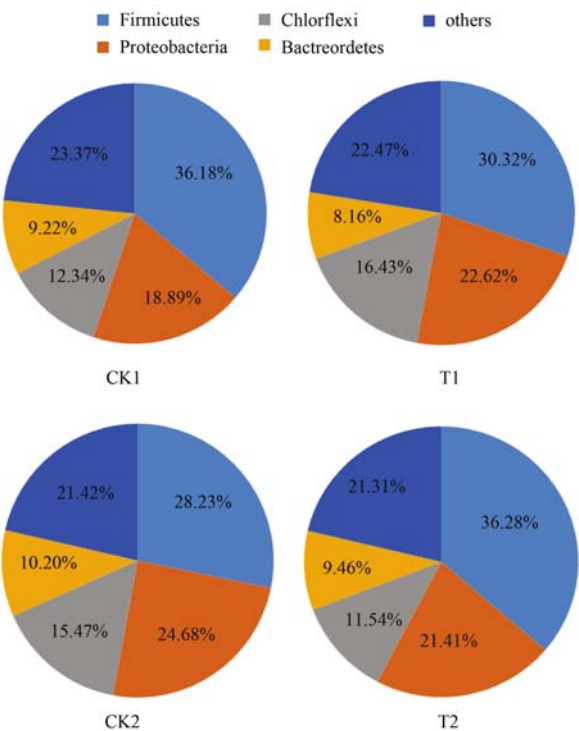


图 7 拔节期湘晚粳 13 号和玉针香土壤细菌占比
Fig. 7 Proportion of bacteria in soil growing Xiangwanxian-13 and Yuzhenxiang during the jointing stage

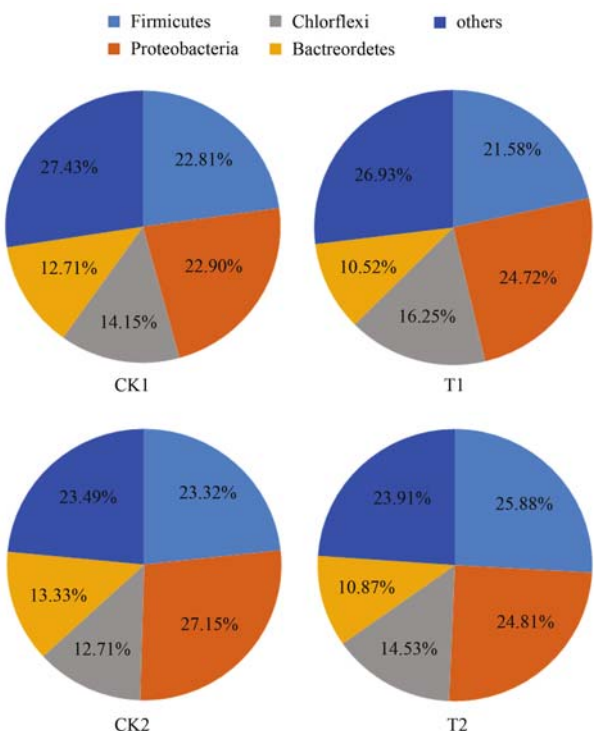


图 9 成熟期湘晚粳 13 号和玉针香土壤细菌占比
Fig. 9 Proportion of bacteria in soil growing Xiangwanxian-13 and Yuzhenxiang during the maturing stage

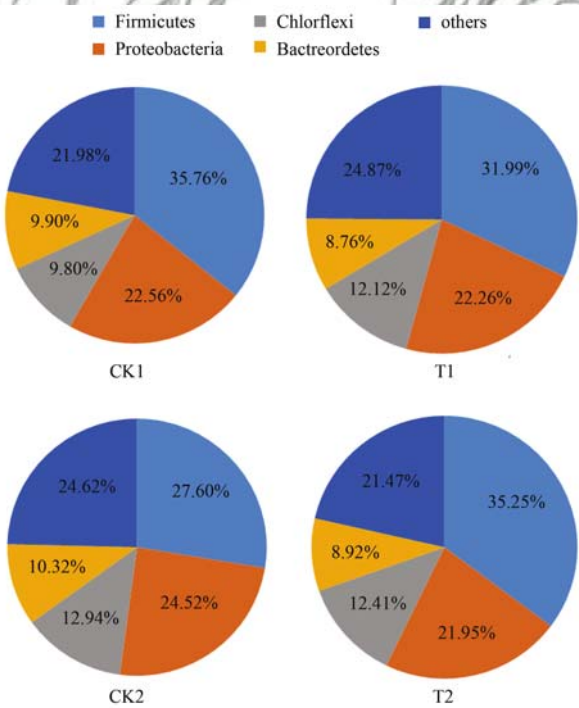


图 8 抽穗期湘晚粳 13 号和玉针香土壤细菌占比
Fig. 8 Proportion of bacteria in soil growing Xiangwanxian-13 and Yuzhenxiang during the heading stage

抑制有害微生物的有益菌类^[28]. 栽培两种水稻的土壤微生物群落组成的差异可能是由于水稻品种的不同导致 PGPR 的不同而引起的.

土壤酶是土壤中的高分子活性物质,主要由植物根系或微生物等分泌产生,它们以催化剂的作用

参与土壤的各类生物化学反应,如动植物残体的降解、有机化合物的合成和转化等,因而土壤酶活性对于土壤物质循环(如氮素转化)与能量的转化、作物的生长等方面均有重要的意义.

土壤脲酶活性能够在一定程度上反映土壤的供氮能力^[29]. 郭星亮等^[30]研究矿区土壤重金属污染状况结果显示,随重金属污染增长,微生物群落代谢发生变化,相应地土壤脲酶、过氧化氢酶和蛋白酶等活性表现为抑制. 王学峰等^[31]在土壤中外源添加重金属镉条件下发现,低浓度的镉对土壤中脲酶、过氧化氢酶有激活作用;高浓度镉对土壤中脲酶、过氧化氢酶和蔗糖酶则有抑制作用,且抑制大小为:脲酶>蔗糖酶>过氧化氢酶. 史长青^[32]研究了重金属污染对水稻土酶活性的影响,结果表明,土壤脲酶活性与土壤有效 Cd 含量呈显著负相关. 本研究加入 MFH 材料修复土壤后降低了土壤中总 Cd 含量以及有效镉浓度,减少了对脲酶的胁迫,有助于改善土壤脲酶活性,提高土壤供氮能力. 同时,栽培 Cd 高富集的玉针香品种,由于对 Cd 的富集能力更强,土壤中剩余的总 Cd 含量以及有效镉浓度更低,理论上对脲酶的抑制进一步减弱,然而栽培玉针香品种的脲酶活性却低于栽培湘晚粳 13 号的土壤处理组,暗示水稻品种也会影响脲酶活性,这与对土壤微生物多样性的影响结果是一致的. 重金属离子对酶的胁迫,其机制为重金属占了酶的活性中心,或与酶分子

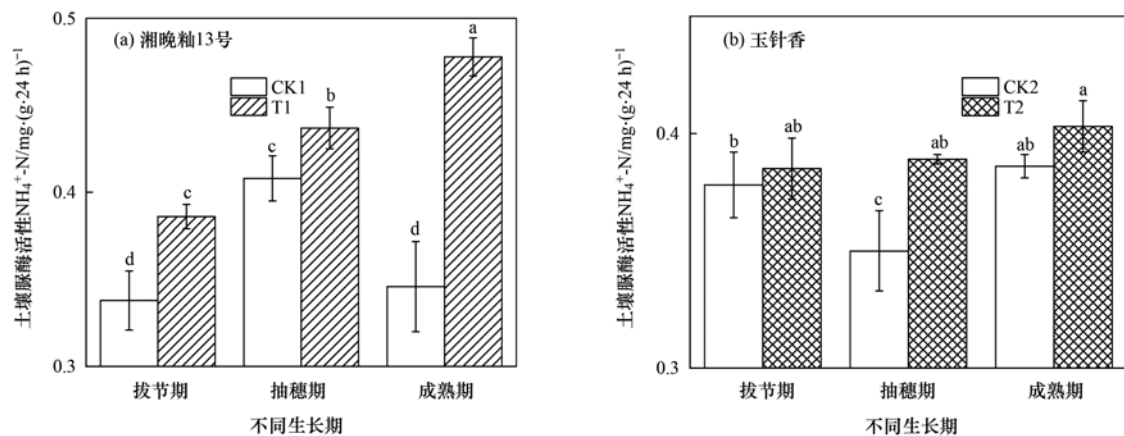


图 10 湘晚籼 13 号和玉针香在不同生长期土壤脲酶活性

Fig. 10 Urease activity in soil growing Xiangwanxian-13 and Yuzhenxiang during different growth stages

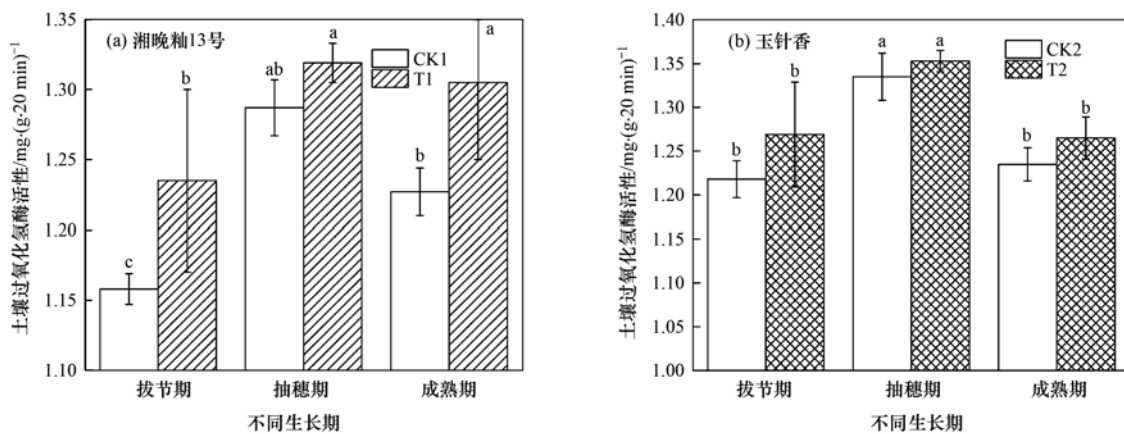


图 11 湘晚籼 13 号和玉针香在不同生长期土壤过氧化氢酶活性

Fig. 11 Catalase activity in soil growing Xiangwanxian-13 and Yuzhenxiang during different growing stages

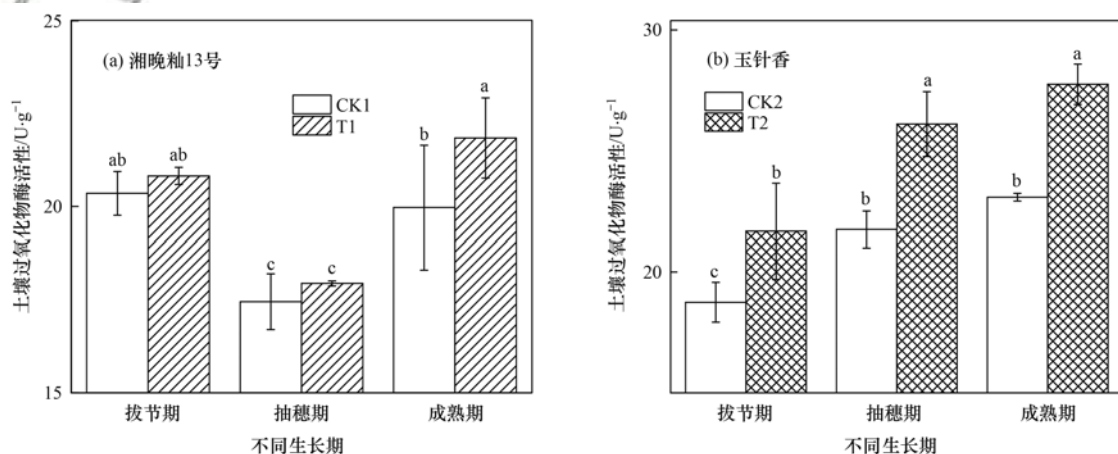


图 12 湘晚籼 13 号和玉针香在不同生长期土壤过氧化物酶活性

Fig. 12 Soil peroxidase activity in Xiangwanxian-13 and Yuzhenxiang during different growth stages

的巯基、胺基和羧基结合,形成较稳定的络合物,产生了与底物的竞争性抑制作用,或者重金属通过抑制土壤微生物的生长和繁殖,减少体内酶的合成和分泌,导致酶活性降低。

土壤过氧化氢酶活性与土壤微生物活动相关,其活性可以表征土壤总的生物活性^[32]。本研究结果显示,由于加入 MFH 材料修复镉污染土壤后,在水

稻栽培的不同时期均降低了土壤 CAT 活性,表明土壤 CAT 活性与土壤 Cd 含量可能存在负相关。这与史长青^[32]的研究结果一致。陈海燕等^[33]研究了三叶草、高羊茅、紫花苜蓿和黑麦草这 4 种植物对重金属复合污染土壤中微生物数量与酶活性的影响,结果表明,未修复对照土壤中过氧化氢酶活性最低,4 种富集植物处理后土壤过氧化氢酶活性均有所提

高.可见,重金属胁迫会降低土壤 CAT 活性.其原因可能与脲酶一样,是由重金属与酶促基因络合而导致过氧化氢酶活性降低.

过氧化物酶能将土壤微生物活动和某些氧化酶作用形成的过氧化氢和其他有机过氧化物中的氧作为电子受体,氧化土壤有机物质酚、胺和某些杂环化合物,对腐殖质的合成与分解具有重要意义.不同金属离子对土壤过氧化物酶活性的作用形式多样,会在很大程度上影响土壤的微生物代谢和过氧化物酶活性^[34].本研究结果显示,加入 MFH 材料修复土壤后使得两处理组 POD 活性高于对照组,表明土壤 POD 活性与 Cd 浓度可能存在负相关.同样由于玉针香品种对 Cd 的富集能力更强,土壤中剩余的总镉含量更低,所以栽培玉针香品种 T2 处理组的 POD 活性应高于栽培湘晚粳 13 号的 T1 处理组.抽穗期和成熟期的实验结果也证实了这一点.

4 结论

(1)采用 MFH 磁选修复土壤镉后,两种水稻籽粒中 Cd 含量均显著降低,满足我国《食品安全国家标准》(GB 2762-2017)中镉限量标准.

(2)采用 MFH 磁选修复土壤镉后,在两种水稻拔节期、抽穗期和成熟期土壤微生物群落多样性、群落丰富度均有所降低;栽培 Cd 高富集的玉针香水稻品种的处理使拔节期和抽穗期稻田土壤优势细菌 Firmicutes 丰度显著增加.

(3)采用 MFH 磁选修复土壤镉后,在两种水稻拔节期、抽穗期和成熟期土壤脲酶活性、过氧化氢酶活性以及土壤过氧化物酶活性均得到了提高,3 种酶活性与土壤镉含量存在明显的负相关关系,土壤总镉含量的降低减少了对 3 种酶的胁迫,提高了土壤 3 种酶的活性;栽种 Cd 高富集品种玉针香的土壤 POD 酶活性略高于栽种低富集品种湘晚粳 13 号的土壤 POD 酶活性,而脲酶活性则相反.

参考文献:

- [1] 刘鹏,胡文友,黄标,等.大气沉降对土壤和作物中重金属富集的影响及其研究进展[J].土壤学报,2019,56(5):1048-1059.
- Liu P, Hu W Y, Huang B, *et al.* Advancement in researches on effect of atmospheric deposition on heavy metals accumulation in soils and crops[J]. Acta Pedologica Sinica, 2019, 56(5): 1048-1059.
- [2] 袁林,赖星,杨刚,等.钝化材料对镉污染农田原位钝化修复效果研究[J].环境科学与技术,2019,42(3):90-97.
- Yuan L, Lai X, Yang G, *et al.* In-situ remediation of cadmium-polluted agriculture land using passivating materials[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 42(3): 90-97.
- [3] 宋文恩,陈世宝,唐杰伟.稻田生态系统中镉污染及环境风险管理[J].农业环境科学学报,2014,33(9):1669-1678.
- Song W E, Chen S B, Tang J W. Cadmium pollution and its environmental risk management in rice ecosystem[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2014, 33(9): 1669-1678.
- [4] 谢晓梅,方至萍,廖敏,等.低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力[J].环境科学,2018,39(9):4348-4358.
- Xie X M, Fang Z P, Liao M, *et al.* Potential to ensure safe production from rice fields polluted with heavy cadmium by combining a rice variety with low cadmium accumulation, humic acid, and sepiolite[J]. Environmental Science, 2018, 39(9): 4348-4358.
- [5] 韩雷,陈娟,杜平,等.不同钝化剂对 Cd 污染农田生态安全的影响[J].环境科学研究,2018,31(7):1289-1295.
- Han L, Chen J, Du P, *et al.* Assessing the ecological security of the cadmium contaminated farmland treated with different amendments[J]. Research of Environmental Sciences, 2018, 31(7): 1289-1295.
- [6] 陈卫平,杨阳,谢天,等.中国农田土壤重金属污染防治挑战与对策[J].土壤学报,2018,55(2):261-272.
- Chen W P, Yang Y, Xie T, *et al.* Challenges and countermeasures for heavy metal pollution control in farmlands of China[J]. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55(2): 261-272.
- [7] 张钧,鞠伟.基于纳米技术的环境保护新材料与污染防治新工艺的研究[J].环境技术,2006,24(3):26-32.
- Zhang J, Ju W. Research on the new environmental protection materials and the new pollution prevention and control technics based on nanotechnology[J]. Environmental Technology, 2006, 24(3): 26-32.
- [8] 吴潜.磁性纳米材料研究进展及展望[J].化学工业,2017,35(6):19-22.
- Wu Q. Research progress and prospect of magnetic nanomaterials[J]. Chemical Industry, 2017, 35(6): 19-22.
- [9] 聂新星,刘骏龙,欧阳光明,等.一种磁性固体螯合材料对农田土壤 Cd 的移除修复效果研究[J].农业资源与环境学报,2017,34(6):525-530.
- Nie X X, Liu J L, Ouyang G M, *et al.* Removal and remediation effects of Cd from cadmium-contaminated farmland soils by a magnetic solid chelator[J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2017, 34(6): 525-530.
- [10] 范力仁,宋吉青,周洋,等.磁性固体螯合剂(MSC-IDA)对土壤镉污染的移除净化[J].环境化学,2017,36(6):1204-1212.
- Fan L R, Song J Q, Zhou Y, *et al.* Cd removal from contaminated soil by magnetic solid chelator microparticles(MSC-IDA)[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(6): 1204-1212.
- [11] 欧阳光明,聂新星,刘骏龙,等.磁性固体螯合材料修复农田镉污染土壤研究[J].环境科学与技术,2018,41(4):122-126.
- Ouyang G M, Nie X X, Liu J L, *et al.* Remediation of cadmium-polluted farmland soils by magnetic solid chelator[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(4): 122-126.
- [12] 王萌,陈世宝,李娜,等.纳米材料在污染土壤修复及污水净化中应用前景探讨[J].中国生态农业学报,2010,18(2):434-439.
- Wang M, Chen S B, Li N, *et al.* A review on the development and application of nano-scale amendment in remediating polluted soils and waters[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2010, 18(2): 434-439.
- [13] Luo L Y, Xie L L, Jin D C, *et al.* Bacterial community response to cadmium contamination of agricultural paddy soil[J]. Applied

- Soil Ecology, 2019, **139**: 100-106.
- [14] 李磊, 韩成, 王宵宵, 等. 镉胁迫下转基因水稻对根际土壤微生物的影响[J]. 江苏农业科学, 2019, **47**(14): 282-287.
- [15] 郭碧林, 陈效民, 景峰, 等. 外源 Cd 胁迫对红壤性水稻土壤微生物量碳氮及酶活性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(9): 1850-1855.
- Guo B L, Chen X M, Jing F, *et al.* Effects of exogenous cadmium on microbial biomass and enzyme activity in red paddy soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(9): 1850-1855.
- [16] 周阳, 黄旭, 赵海燕, 等. 麦秸秆和沼液配施对水稻苗期生长和土壤微生物的调控[J]. 土壤学报, 2020, **57**(2): 479-489.
- Zhou Y, Huang X, Zhao H Y, *et al.* Regulation of wheat straw and biogas slurry application on rice seedling growth and soil microorganism[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, **57**(2): 479-489.
- [17] 丛丽娟. 磁性介孔纳米材料吸附与磁动力分离联合修复镉污染土壤研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.
- Cong L J. Experimental study on the adsorption of cadmium contaminated soil by magnetic mesoporous nanomaterial adsorption and magnetodynamic separation[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.
- [18] 段学军. 淹水稻田土壤微生物对镉污染毒性的生理生态反应及其抗性 *czcC* 基因的克隆与表达[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- Duan X J. Studies on microbial physiological and ecological characteristics in paddy soil polluted by Cd and its cloning and expression of the resistant gene *czcC*[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.
- [19] 张雪晴, 张琴, 程园园, 等. 铜矿重金属污染对土壤微生物群落多样性和酶活力的影响[J]. 生态环境学报, 2016, **25**(3): 517-522. Zhang X Q, Zhang Q, Cheng Y Y, *et al.* The impact of heavy metal contamination on soil microbial diversity and enzyme activities in a copper mine [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, **25**(3): 517-522.
- [20] 周斌, 黄道友, 朱奇宏, 等. 施用钝化剂对镉污染稻田土壤微生物学特征的影响[J]. 农业现代化研究, 2012, **33**(2): 234-238.
- Zhou B, Huang D Y, Zhu Q H, *et al.* Effects of amendments on soil microbial properties in cadmium contaminated paddy soil [J]. Research of Agricultural Modernization, 2012, **33**(2): 234-238.
- [21] 段学军, 盛清涛. 土壤重金属污染的微生物生态效应[J]. 中原工学院学报, 2005, **16**(1): 1-4, 8.
- Duan X J, Sheng Q T. Effects of heavy metal on microbial in soil [J]. Journal of Zhongyuan Institute of Technology, 2005, **16**(1): 1-4, 8.
- [22] 李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 等. 纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生[J]. 环境科学, 2019, **40**(4): 1849-1856.
- Li Y J, Yang Z M, Chen Y C, *et al.* Adsorption, reclaim, and regeneration of Cd by magnetic calcium dihydrogen phosphate nanoparticles[J]. Environmental Science, 2019, **40**(4): 1849-1856.
- [23] 陈杰华. 纳米羟基磷灰石在重金属污染土壤治理中的应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.
- Chen J H. Application and research of nano-hydroxyapatite in heavy metal polluted soil remediation[D]. Chongqing: Southwest University, 2009.
- [24] He S Y, Feng Y Z, Ren H X, *et al.* The impact of iron oxide magnetic nanoparticles on the soil bacterial community [J]. Journal of Soils and Sediments, 2011, **11**(8): 1408-1417.
- [25] Franco-Correa M, Quintana A, Duque C, *et al.* Evaluation of actinomycete strains for key traits related with plant growth promotion and mycorrhiza helping activities [J]. Applied Soil Ecology, 2010, **45**(3): 209-217.
- [26] Tong Z H, Bischoff M, Nies L, *et al.* Impact of fullerene (C60) on a soil microbial community [J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(8): 2985-2991.
- [27] 常二华, 杨建昌. 根系分泌物及其在植物生长中的作用[J]. 耕作与栽培, 2006, (5): 13-16.
- [28] 李鸿波, 吴朝晖. 水稻根际微生物的影响因素研究进展[J]. 杂交水稻, 2018, **33**(4): 1-6, 54.
- Li H B, Wu Z H. Research progress on factors influencing rhizosphere microorganisms of rice[J]. Hybrid Rice, 2018, **33**(4): 1-6, 54.
- [29] 刘善江, 夏雪, 陈桂梅, 等. 土壤酶的研究进展[J]. 中国农学通报, 2011, **27**(21): 1-7.
- Liu S J, Xia X, Chen G M, *et al.* Study progress on functions and affecting factors of soil enzymes[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2011, **27**(21): 1-7.
- [30] 郭星亮, 谷洁, 陈智学, 等. 铜川煤矿区重金属污染对土壤微生物群落代谢和酶活性的影响[J]. 应用生态学报, 2012, **23**(3): 798-806.
- Guo X L, Gu J, Chen Z X, *et al.* Effects of heavy metals pollution on soil microbial communities metabolism and soil enzyme activities in coal mining area of Tongchuan, Shaanxi Province of Northwest China [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2012, **23**(3): 798-806.
- [31] 王学锋, 尚菲, 刘修和, 等. Cd、Ni 单一及复合污染对土壤酶活性的影响[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(9): 4027-4034.
- Wang X F, Shang F, Liu X H, *et al.* Effects of single and combined pollution of cadmium, nickel on soil enzyme activity[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(9): 4027-4034.
- [32] 史长青. 重金属污染对水稻土酶活性的影响[J]. 土壤通报, 1995, **26**(1): 34-35.
- [33] 陈海燕, 樊霆, 张泽, 等. 不同植物修复重金属复合污染土壤对土壤中微生物数量与酶活性的影响[J]. 环境保护, 2018, **46**(1): 65-69.
- Chen H Y, Fan T, Zhang Z, *et al.* Effects of four plants on soil microbial biomass and soil enzyme activity in heavy metal combined polluted soil[J]. Environmental Protection, 2018, **46**(1): 65-69.
- [34] 高璟贻. 稻田土壤氧化酶活性与有机碳转化关系研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.
- Gao J Y. Oxidase activities and organic carbon transformation of paddy soils [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010.

CONTENTS

Industrial Emission Characteristics and Control Countermeasures of VOCs in Chinese Rapid Economic Development Areas	MENG Bo-wen, LI Yong-bo, MENG Jing, <i>et al.</i>	(1023)
VOCs Emission Inventory and Variation Characteristics of Artificial Sources in Hubei Province in the Yangtze River Economic Belt	DAI Ling-wen, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1039)
Sources and Distribution Characteristics of HCBd in Rapid Economic Development Areas	TAO Yu-ming, MENG Jing, LI Qian-qian, <i>et al.</i>	(1053)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soil of China (2000-2020): Temporal and Spatial Distribution, Influencing Factors	MA Yan, CHENG Lu, RUAN Zi-yuan, <i>et al.</i>	(1065)
Relationships Between Microplastic and Surrounding Soil in an E-Waste Zone of China	CHAI Bing-wen, YIN Hua, WEI Qiang, <i>et al.</i>	(1073)
Analysis of the Spatial Distribution of Heavy Metals in Soil from a Coking Plant and Its Driving Factors	GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, ZENG Wei-bin, <i>et al.</i>	(1081)
Source Apportionment and Spatial Distribution Simulation of Heavy Metals in a Typical Petrochemical Industrial City	SUN Xue-fei, ZHANG Li-xia, DONG Yu-long, <i>et al.</i>	(1093)
Heavy Metal Contents of Soil and Surface Dust and Its Ecological Risk Analysis in a Multifunctional Industrial Park	ZENG Wei-bin, GU Gao-quan, WAN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1105)
Geochemical Patterns and Source Analysis of Soil Heavy Metals in an Iron and Manganese Ore Area of Longyan City	WANG Rui, CHEN Nan, ZHANG Er-xi, <i>et al.</i>	(1114)
Application Case of Accurate Site Investigation with Life-Cycle Conceptual Site Model Development	LI Pei-zhong, WU Nai-jin, WANG Hai-jian, <i>et al.</i>	(1123)
Levels and Risk Assessment of Short and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soil from Paper Mill Area	ZHANG Pei-xuan, GAO Li-rong, SONG Shi-jie, <i>et al.</i>	(1131)
Characterization and Health Risks of PCDD/Fs, PCBs, and PCNs in the Soil Around a Typical Secondary Copper Smelter	HU Ji-cheng, WU Jing, XU Chen-yang, <i>et al.</i>	(1141)
Effect of Citric Acid and Phosphorus Coexistence on Cadmium Adsorption by Soil	SONG Zi-teng, ZUO Ji-chao, HU Hong-qing	(1152)
Uptake and Accumulation of Cadmium and Zinc by Two Energy Grasses: A Field Experiment	ZHENG Rui-lun, SHI Dong, LIU Wen-ju, <i>et al.</i>	(1158)
Bioaccumulation and Translocation Characteristics of Heavy Metals in a Soil-Maize System in Reclaimed Land and Surrounding Areas of Typical Vanadium-Titanium Magnetite Tailings	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, SUN Xiao-ming, <i>et al.</i>	(1166)
Cd Accumulation Characteristics in Different Populations of <i>Hylotelephium spectabile</i> Under Salt Stress	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(1177)
Effect of Water Regimes on Pb and Cd Immobilization by Biochar in Contaminated Paddy Soil	TANG Jia-qing, ZHANG Xu, HUANG Guo-yong, <i>et al.</i>	(1185)
Effects of Chitosan-modified Biochar on Formation of Methylmercury in Paddy Soils and Its Accumulation in Rice	YANG Xue-ling, WANG Ming-xing, XU Guo-min, <i>et al.</i>	(1191)
Effects of Chromium Pollution on Soil Bacterial Community Structure and Assembly Processes	YU Hao, AN Yi-jun, JIN De-cai, <i>et al.</i>	(1197)
Analysis of Changes and Factors Influencing Air Pollutants in the Beijing-Tianjin-Hebei Region During the COVID-19 Pandemic	ZHAO Xue, SHEN Nan-chi, LI Ling-jun, <i>et al.</i>	(1205)
Impact of Pollutant Emission Reduction on Air Quality During the COVID-19 Pandemic Control in Early 2020 Based on RAMS-CMAQ	LIU Hou-feng, XU Wei, WEI Min, <i>et al.</i>	(1215)
Light-absorbing Properties and Sources of PM _{2.5} Organic Components at a Suburban Site in Northern Nanjing	SHANG Yue, YU Huan, MAO Yu-hao, <i>et al.</i>	(1228)
Pollution Characteristics and Chromophore Types of Brown Carbon in Xi'an	CHEN Qian, CHEN Qing-cai	(1236)
Source and Health Risk Assessment of PM _{2.5} -Bound Metallic Elements in Road Dust in Zibo City	GUO Qing-yuan, BAI Wen-yu, ZHAO Xue-yun, <i>et al.</i>	(1245)
Health Benefit Assessment of PM _{2.5} Pollution Control in Beijing	DU Pei, WANG Jian-zhou	(1255)
Seasonal Characteristics of Air Pollutant Sources and Transport Pathways in Xining City	LIU Na, YU Ye, MA Xue-qian	(1268)
Concentrations and Patterns of Atmospheric Particulate Nitrogen and Phosphorus During Different Weather Conditions in Qingdao Coastal Region	YUAN Gang, QI Jian-hua, DING Xue	(1280)
Characterization of Volatile Organic Compounds (VOCs) Using Mobile Monitoring Around the Industrial Parks in the Yangtze River Delta Region of China	WANG Hong-li, GAO Ya-qin, JING Sheng-ao, <i>et al.</i>	(1298)
Characteristics and Cause Analysis of Heavy Air Pollution in a Mountainous City During Winter	LIU Zhuo-cheng, NIU Yue-yuan, WU Jing, <i>et al.</i>	(1306)
Gridded Emission Inventories of Major Criteria Air Pollutants and Source Contributions in Lan-Bai Metropolitan Area, Northwest China	WANG Wen-peng, WANG Zhan-xiang, LI Ji-xiang, <i>et al.</i>	(1315)
VOCs Removal and Emission Monitoring of Beijing Bulk Gasoline Terminals in 2012-2019	HUA Lan-ying, CUI Tong, LI Jin-xiang, <i>et al.</i>	(1328)
Emission Inventory of Air pollutants for the Harmless Treatment of Municipal Solid Waste	MA Zhan-yun, JIANG Yu-cong, REN Jia-xue, <i>et al.</i>	(1333)
Response of Bacteriophage Polymers to Hypoxic Conditions in the Surface Sediments of the Yangtze Estuary and Its Adjacent Areas	YIN Mei-ling, DUAN Li-qin, SONG Jin-ming, <i>et al.</i>	(1343)
Human Health Risk Assessment of Phenol in Poyang Lake Basin	XU Qian-yun, AI Shun-hao, GAO Xiang-yun, <i>et al.</i>	(1354)
Spatial-Temporal Variation of Water Environment Quality and Pollution Source Analysis in Hengshui Lake	LIU Wei-wei, GUO Zi-liang, WANG Da-an, <i>et al.</i>	(1361)
Composition and Distribution Characteristics of Microplastics in Danjiangkou Reservoir and Its Tributaries	PAN Xiong, LIN Li, ZHANG Sheng, <i>et al.</i>	(1372)
Temporal and Spatial Evolution of Storm Runoff and Water Quality Assessment in Jinpen Reservoir	HUANG Cheng, HUANG Ting-lin, LI Yang, <i>et al.</i>	(1380)
Influence of Storm Runoff on the Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in a Drinking Water Reservoir During the Flood Season	LI Cheng-yao, HUANG Ting-lin, WEN Cheng-cheng, <i>et al.</i>	(1391)
Distribution Characteristics of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Bearing Pollutants in the Ancient Town Rivers of Suzhou	BAI Dong-rui, ZHANG Tao, CHEN Tan, <i>et al.</i>	(1403)
Chemical Characteristics and Causes of Groups Water in Niangziguan Spring	TANG Chun-lei, ZHAO Chun-hong, SHEN Hao-yong, <i>et al.</i>	(1416)
Adsorption Behavior of Phosphate by CaO ₂ Remolded Sediment	XU Chu-tian, LI Da-peng, WANG Zi-liang, <i>et al.</i>	(1424)
Nitrogen and Phosphorus Removal in Surface Flow Constructed Wetland Planted with <i>Myriophyllum elatinoide</i> s Treating Swine Wastewater in Subtropical Central China	WANG Li-sha, LI Xi, LI Yu-yuan, <i>et al.</i>	(1433)
Accelerated Degradation of Aqueous Recalcitrant Iodinated Contrasting Media Using a UV/SO ₃ ²⁻ Advanced Reduction Process	LIU Zi-qi, QIU Fu-guo, LAI Man-ting, <i>et al.</i>	(1443)
Degradation of Dye Rhodamine B by Solar Thermally Activated Persulfate	MA Meng, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(1451)
One-step Preparation of Lanthanum-Magnesium Ferrite and Its Phosphate Adsorption Capacity in Aqueous Solutions	BAI Run-ying, SONG Bo-wen, ZHANG Yu, <i>et al.</i>	(1461)
Pollutant Removal Efficiency of Different Units Along a Mature Landfill Leachate Treatment Process in a Membrane Biological Reactor-Nanofiltration Combined Facility	SHAO Li-ming, DENG Ying-tao, QIU Jun-jie, <i>et al.</i>	(1469)
Biological Conversion Mechanism of Sulfate Reduction Ammonium Oxidation in ANAMMOX Consortia	BI Zhen, DONG Shi-yu, HUANG Yong	(1477)
Microbial Community Structure of Waste Water Treatment Plants in Different Seasons	HE Yun, LI Kui-xiao, WANG Jia-wei, <i>et al.</i>	(1488)
Organ-Specific Accumulation and Toxicokinetics of Ephedrine in Adult Zebrafish (<i>Danio rerio</i>)	YIN Xing-xing, GUO Chang-sheng, DENG Yang-hui, <i>et al.</i>	(1496)
Characteristics and Evaluation of Soil Rare Earth Element Pollution in the Bayan Obo Mining Region of Inner Mongolia	WANG Zhe, ZHAO Ying-chen, LUO Yi-fei, <i>et al.</i>	(1503)
Factors Affecting the Translocation and Accumulation of Cadmium in a Soil-Crop System in a Typical Karst Area of Guangxi Province, China	MA Hong-hong, PENG Min, GUO Fei, <i>et al.</i>	(1514)
Effects of Superparamagnetic Nanomaterials on Soil Microorganisms and Enzymes in Cadmium-Contaminated Paddy Fields	FANG Dan-dan, ZHANG Li-zhi, WANG Qiang	(1523)
Effects of Water Management and Silicon Application on Iron Plaque Formation and Uptake of Arsenic and Cadmium by Rice	CHEN Jia, ZHAO Xiu-lan	(1535)
Biological Effect of Tetracycline Antibiotics on a Soil-Lettuce System and Its Migration Degradation Characteristics	WANG Wei-zhong, CHI Sun-lin, XU Wei-hong	(1545)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane and Nitrous Oxide Emissions from the Ridges and Furrows of a Vegetable Field	XIONG Wei-xia, JIANG Chang-sheng, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1559)
Effects of Biochar and Straw on Soil N ₂ O Emission from a Wheat Maize Rotation System	TANG Zhan-ming, LIU Xing-ren, ZHANG Qing-wen, <i>et al.</i>	(1569)
Overview on Habitat Monitoring Methods Under Watershed Ecological Space Management	YIN Kun, LIU Hai-jiang, WANG Guang, <i>et al.</i>	(1581)