

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素

李芸邑, 刘利萍, 刘元元



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年8月

第42卷 第8期
Vol.42 No.8

目次

上海市夏季臭氧污染特征及削峰方案	严茹莎, 王红丽, 黄成, 王倩, 安静宇 (3577)
天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源	王文美, 高璟赞, 肖致美, 李源, 毕温凯, 李立伟, 杨宁, 徐虹, 孔君 (3585)
重庆市主城区 O ₃ 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析	李陵, 李振亮, 张丹, 方维凯, 徐芹, 段林丰, 卢培利, 王锋文, 张卫东, 翟崇治 (3595)
汽车维修行业挥发性有机物排放特征及大气化学反应活性	陈鹏, 张月, 张梁, 熊凯, 邢敏, 李珊珊 (3604)
2016 冬季京津冀一次持续重度霾天气过程分析	毛曳, 张恒德, 朱彬 (3615)
北京与成都大气污染特征及空气质量改善效果评估	党莹, 张小玲, 饶晓琴, 康平, 何建军, 卢宁生, 华明, 向卫国 (3622)
郑州市 PM _{2.5} 组分、来源及其演变特征	赵孝因, 王申博, 杨洁茹, 马秋红, 刘洋, 张瑞芹 (3633)
上海市 PM _{2.5} 中重金属元素对 COVID-19 控制的高频响应	程凯, 常运华, 旷雅琼, 邹忠 (3644)
粤港澳大湾区吸收性气溶胶的解析	段家乐, 巨天珍, 黄蕊蕊, 梁卓红, 范佳晨 (3652)
河南省 2016~2019 年机动车大气污染物排放清单及特征	高丹丹, 尹沙沙, 谷幸珂, 卢轩, 张欢, 张瑞芹, 王玲玲, 齐艳杰 (3663)
广州地区室内灰尘中典型邻苯增塑剂的污染特征与暴露风险	刘晓途, 彭长凤, 陈达, 石玉盟, 汤书琴, 谭弘李, 黄维 (3676)
天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评价	武倩倩, 吴强, 宋帅, 任加国, 杨胜杰, 吴颜岐 (3682)
河网水源生态湿地水氢氧同位素分异特征	杨婷, 王阳, 徐静怡, 吴萍, 王为东 (3695)
重要饮用水源地天目湖水库有色可溶性有机物来源与组成特征	周蕾, 周永强, 张运林, 朱广伟 (3709)
城市不同类型水体有色可溶性有机物来源组成特征	俞晓琴, 崔扬, 陈慧敏, 朱俊羽, 李宇阳, 郭燕妮, 周永强, 韩龙飞 (3719)
白洋淀典型淀区沉积物间隙水溶解性有机物的光谱时空演变特征	周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 张紫薇, 孙悦, 姚波, 崔建升, 李再兴, 罗晓 (3730)
夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化	宁成武, 包妍, 黄涛, 王杰 (3743)
洪泽湖浮游动物时空分布特征及其驱动因素	陈业, 彭凯, 张庆吉, 蔡永久, 张永志, 龚志军, 项贤领 (3753)
农业耕作对三峡水库支流库湾消落带土壤氮、磷含量及流失的影响	罗芳, 鲁伦慧, 李哲, 韦方强 (3763)
沱江流域总氮面源污染负荷时空演变	肖宇婷, 姚婧, 湛书, 樊敏 (3773)
微塑料对海水抗生素抗性基因的影响	周曙屹, 朱永官, 黄福义 (3785)
磺胺甲噁唑对海水养殖废水处理过程中抗性细菌及抗性基因的富集作用	王金鹏, 赵阳国, 胡钰博 (3791)
潮汐-复合流人工湿地系统优化及对抗生素抗性基因的去除效果	程羽霄, 吴丹, 陈铨乐, 高方舟, 杨永强, 刘有胜, 应光国 (3799)
三峡库区香溪河库湾土壤多环芳烃时空分布特征及风险评价	黄应平, 金蕾, 朱灿, 李锐, 谢平, David Johnson, 刘慧刚, 席颖 (3808)
长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素	李芸邑, 刘利萍, 刘元元 (3820)
淡水系统中 4 种塑料颗粒的老化过程及 DOC 产物分析	李婉逸, 刘智临, 苗令占, 侯俊 (3829)
DOM 对沉积物悬浮颗粒吸附铜的促进作用及机制	丁翔, 李忠武, 徐卫华, 黄梅, 文佳骏, 金昌盛, 周咪, 陈佳 (3837)
市政污水二级出水中溶解性有机质在紫外/氯处理过程中的转化特性	王雪凝, 张炳亮, 潘丙才 (3847)
亚硝酸盐不同生成方式对短程硝化反硝化除磷颗粒系统的影响	王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (3858)
A ² /O 与倒置 A ² /O 工艺低温条件下的氨氮去除能力解析	李金成, 郭雅妮, 齐蝶, 杨敏 (3866)
厌氧氨氧化启动过程细菌群落多样性及 PICRUS2 功能预测分析	闫冰, 付嘉琦, 夏嵩, 易其臻, 桂双林, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (3875)
活性污泥微生物群落结构及与环境因素响应关系分析	马切切, 袁林江, 牛泽栋, 赵杰, 黄崇 (3886)
汾河沿岸农田土壤微塑料分布特征及成因解析	朱宇恩, 王瀚萱, 李唐慧烟, 李华, 吴超, 张桂香, 阎敬 (3894)
基于 GIS 及 APCS-MLR 模型的兰州市主城区土壤 PAHs 来源解析	管贤贤, 周小平, 雷春妮, 彭熾雯, 张松林 (3904)
典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价	唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 郭飞, 杨峰, 马宏宏, 刘飞, 彭敏, 李括 (3913)
大气 CO ₂ 摩尔分数升高对高、低应答水稻稻田 N ₂ O 排放的影响	于海洋, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (3924)
椰糠生物炭对热区双季稻田 N ₂ O 和 CH ₄ 排放的影响	王紫君, 王鸿浩, 李金秋, 伍延正, 符佩娇, 孟磊, 汤水荣 (3931)
不同水分管理条件下添加生物炭对琼北地区水稻土 N ₂ O 排放的影响	王鸿浩, 谭梦怡, 王紫君, 符佩娇, 李金秋, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (3943)
物种多样性对铅锌尾矿废弃地植被及土壤的生态效应	杨胜香, 曹建兵, 李凤梅, 彭禧柱 (3953)
来利山锡尾矿区优势植物调查与生态修复潜力分析	秦芙蓉, 张仕颖, 夏运生, 张乃明, 吴程龙, 何忠俊, 岳献荣, 田森林 (3963)
黄河源区高寒沼泽湿地土壤微生物群落结构对不同退化的响应	林春英, 李希来, 张玉欣, 孙华方, 李成一, 金立群, 杨鑫光, 刘凯 (3971)
秸秆还田配施化肥对稻-油轮作土壤酶活性及微生物群落结构的影响	靳玉婷, 李先藩, 蔡影, 胡宏祥, 刘运峰, 付思伟, 张博睿 (3985)
镉胁迫对芒草根际细菌群落结构、共发生网络和功能的影响	陈兆进, 林立安, 李英军, 陈彦, 张浩, 韩辉, 吴乃成, Nicola Fohrer, 李玉英, 任学敏 (3997)
岩溶区稻田土壤真菌群落结构及功能类群特征	周军波, 靳振江, 肖筱怡, 冷蒙, 王晓彤, 潘复静 (4005)
锌冶炼地块剖面土壤对镉、铅的吸附特征及机制	刘凌青, 肖细元, 郭朝晖, 彭驰, 姜智超, 阳安迪 (4015)
不同土壤调理剂对土壤镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化影响	王璨, 张煜行, 何明靖, 刘文新, 卢俊峰, 魏世强 (4024)
4 种钝化剂对污染水稻土中 Cu 和 Cd 的固持机制	丁园, 敖师营, 陈怡红, 肖亮亮 (4037)
叶施 L-半胱氨酸对水稻镉和矿质元素含量的影响	张雅芸, 王常荣, 刘月敏, 刘雅萍, 刘仲齐, 张长波, 黄永春 (4045)
镉对不同生长期籽粒菹植物螯合肽的影响	刘佳欣, 陈文清, 杨力, 李娜, 王宇豪, 康愉晨 (4053)
中国造纸业物质代谢演化特征	刘欣, 杨涛, 武慧君, 袁增伟 (4061)
《环境科学》征订启事 (3651) 《环境科学》征稿简则 (3718) 信息 (3836, 3885, 3893)	

不同土壤调理剂对土壤镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化影响

王璨¹, 张煜行², 何明靖^{1,3*}, 刘文新¹, 卢俊峰¹, 魏世强^{1,3}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 解放军陆军勤务学院, 重庆 401311; 3. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400716)

摘要: 有机无机复合污染是目前普遍的土壤污染方式, 镉是土壤污染中最主要的无机元素, 因地膜的广泛使用, 使得邻-苯二甲酸酯成为土壤中主要的有机污染物。故采用盆栽试验, 以西南地区紫色土为供试土壤, 小白菜为指示生物, 分别添加不同含量梯度的镉(Cd)和邻-苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)组成单一污染和复合外源污染模拟试验, 研究钾长石粉、牡蛎壳粉、生物炭粉、氧化钙、碳酸钾和磷酸钙这6种常见土壤调理剂对污染土壤中镉形态及DEHP含量、小白菜中镉及DEHP吸收的影响。随后研究了生物炭添加量对污染土壤中镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化的影响, 选择对照土壤、Cd污染土壤和DEHP污染土壤复合污染为研究对象, 通过盆栽试验研究了0%、0.5%、1%、3%和5% (质量分数)生物炭对污染土壤Cd形态和DEHP含量的影响。结果表明Cd-DEHP复合污染紫色土修复的最优土壤调理剂是生物炭。经过综合考虑, 生物炭添加量为3%时, 复合污染紫色土土壤的修复效果较好, 且生长于土壤中的指示生物不受抑制。

关键词: 镉(Cd); 邻-苯二甲酸酯(DEHP); 复合污染; 土壤调理剂; 迁移; 转化

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)08-4024-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.202012067

Influence of Different Soil Conditioner on the Transfer and Transformation of Cadmium and Phthalate Esters in Soil

WANG Can¹, ZHANG Yu-hang², HE Ming-jing^{1,3*}, LIU Wen-xin¹, LU Jun-feng¹, WEI Shi-qiang^{1,3}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chinese People's Liberation Army Service College, Chongqing 401311, China; 3. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400716, China)

Abstract: This study examines the existing common form of soil pollution, combined organic and inorganic pollution. Cadmium (Cd) is the most important inorganic element in soil pollution. Due to the widespread use of plastic film, phthalates have become the main organic pollutants in soil. Pot experiments were conducted with purple soil from southwest China, and Chinese cabbage was used as a biological indicator. Different concentration gradients of Cd and diethylhexyl phthalate (DEHP) was used as foreign pollutants. The soil was treated with one of the six common soil conditioners, namely potassium feldspar powder, oyster shell powder, biological carbon powder (biochar), calcium, potassium carbonate, and calcium phosphate, to examine the effect of conditioners on cadmium morphology, DEHP content in contaminated soil, and cadmium and DEHP absorption in Chinese cabbage. The results showed that biochar is the optimal soil conditioner for the remediation of cadmium-phthalate composite pollution in purple soil. Subsequently, the effects of soil biochar content on cadmium pollution and phthalate ester migration were studied. Uncontaminated control soil, Cd-contaminated soil, and DEHP-contaminated soil were examined by pot experiments, and biochar treatments with mass fraction of 0%, 0.5%, 1%, 3%, and 5% added to cadmium contaminated soil were used to determine its influence on Cd morphology and DEHP content of contaminated soil.

Key words: cadmium(Cd); diethylhexyl phthalate (DEHP); combined pollution; soil conditioner; migration; transformation

随着社会的经济发展和人类生产行为的不断扩大,一系列人为活动已使耕地土壤受到前所未有的重金属和有机复合污染^[1],这些有机和重金属污染物对全球环境和人类健康构成了令人担忧的风险^[2],文献[3]显示,我国Cd污染点位超标率为7.0%,在所有重金属中排位第一,并且Cd污染的土壤类型不断增多,程度不断提高,面积不断扩大,危害不断加深^[4]。另一方面,我国农田土壤大量使用的塑料地膜使得土壤中邻-苯二甲酸酯污染普遍存在,近几年研究发现,在我国银川、安徽、江苏、东北和长江三角洲等农田土壤环境中均已检测出邻-苯

二甲酸酯的存在^[5~9]。Hu等^[10]的研究发现,我国各地区农膜使用量与当地土壤中DEHP含量之间有很好的相关性($r=0.58, P<0.004$),而我国农田土壤使用塑料地膜的常年面积达到1500万 hm^2 ,使用量达到世界第一,地膜回收率仅为80.3%,残留量达12.1万 t ^[11]。存在于农田中特别是大棚内土壤中的邻-苯二甲酸酯具有稳定性、持久性和生物累积特

收稿日期: 2020-12-08; 修订日期: 2021-01-16

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0800600-03)

作者简介: 王璨(1999~),女,硕士研究生,主要研究方向为持久性有机污染物地球化学行为, E-mail: 1462529078@qq.com

* 通信作者, E-mail: mjhe@swu.edu.cn

性^[12],其可通过生物累积和生物放大作用富集,而后由食物链进入人体,危害人类健康^[13].有研究表明,邻-苯二甲酸酯是一类环境雌激素物质,具有生殖和发育毒性,干扰生物体内元素代谢^[14].于云江等^[15]在考虑烹饪方式后,主食中 PAEs 残留量所占初始比例为 69.6%~72.1%,蔬菜中残留量所占比例为 60.7%~67.8%.邻-苯二甲酸(2-乙基己基)酯(DEHP)是一种应用最广泛的邻-苯二甲酸酯,因其侧链较长,故最具抗性^[16,17].一项流行病学研究显示^[18],血清中游离甲状腺素(T4)、碘甲腺氨酸(T3)含量水平与 DEHP 代谢产物 MEHP 含量存在关联.Niu 等^[19]对全国不同省市 123 个土壤样品检测显示,15 种邻-苯二甲酸酯总含量范围 75.0~6 369 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中 DEHP 占据质量分数最大,最高达 71.5%.然而就像上面介绍的,无论是土壤中 Cd 还是邻-苯二甲酸酯污染,均可以从土壤中迁移进入农作物如稻米和蔬菜中,导致污染物在农作物中进行累积,从而对人体健康构成威胁^[20~22].

由此可见,当前土壤污染形式趋向于复合化和多元化,土壤中的污染物不仅仅是单一的状态,而往往是重金属-重金属、重金属-有机物和有机物-有机物复合污染.这些有机和重金属污染物已经在全球范围内对环境和人类健康构成了令人担忧的威胁^[23],但目前关于土壤修复技术的研究往往是针对单一污染物,而对于重金属-有机物复合污染的修复技术还较为缺乏,因此突破国内外现有理论及技术模式,研发生态环境可接受和易于大面积推广的技术及产品是我国目前土壤重金属-有机物复合污染治理的关键.

土壤改良法是一种原位修复污染的技术,其原材料来源广泛、操作简单且成本低廉^[24].目前,土壤

改良剂针对单一镉污染的研究较多,如生物炭、钾长石、海泡石、磷矿粉和石灰等对土壤中的 Cd 都有较好的钝化效果,而针对镉-邻-苯二甲酸酯复合污染研究较少.且研究大多集中于添加某一种土壤调理剂对土壤污染的影响,将多种调理剂放置同一试验中进行共同比较的较少.

本文选用钾长石粉、牡蛎壳粉、生物炭粉、氧化钙、碳酸钾和磷酸钙等常见易得的几种土壤改良剂,通过盆栽试验,同时以紫色土为供试土壤,小白菜为指示生物,研究土壤调理剂对土壤中以及小白菜根上部分重金属形态及有机污染物含量的影响,并针对最优调理剂探究最优添加量,考察土壤调理剂对土壤重金属 Cd 和 DEHP 复合污染的土壤修复效果,以期为土壤重金属-有机物复合污染修复提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 供试材料

小白菜品种:金品 2 号.

供试土壤:紫色土,取自西南大学农学院试验田,取表面 0~20 cm 土壤,然后在温室中风干,去除石块和植物残体,磨碎后过 3 mm 筛,充分混匀后备用,其基本理化性质见表 1,其 Cd 和 DEHP 含量背景值很小, Cd 为 0.19 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, DEHP 含量未检出,对后续试验不会产生误差.

土壤调理剂:钾长石选自湖南岳阳平江兴泰长石粉厂,牡蛎壳选自浙江省金华市经方集药材公司,生物炭选自重庆市钛新化工有限公司,氧化钙、碳酸钾、磷酸钙均为纯物质,选自成都市科龙化工试剂厂.各土壤调理剂的性质见表 2.

表 1 土壤理化性质									
Table 1 Chemical and physical properties of soil									
项目	pH	有机质 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全氮 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全磷 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全钾 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	阳离子交换量 / $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	机械组成/%		
							黏粒	粉粒	砂粒
数值	6.36	29.11	1.42	13.61	20.65	27.407	17.9	42.3	39.8

表 2 各土壤调理剂的化学性质								
Table 2 Chemical properties of soil conditioners								
土壤调理剂	pH	全氮 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全磷 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	全钾 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	镉含量 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	相对分子质量
钾长石	7.62	1.63	16.76	50.65	0.43	/	/	/
牡蛎壳	9.44	1.71	16.13	18.21	3.39	/	/	/
生物炭	10.65	1.78	15.97	43.16	0.38	/	/	/
氧化钙	12.65	/	/	/	/	2 572	3.35	56
碳酸钾	11.61	/	/	/	/	891	2.43	138
磷酸钙	10.56	/	/	/	/	1 391	3.14	310

1.2 盆栽试验方案

选取紫色土作为供试土壤,小白菜作为指示植物,采取盆栽试验.向供试土壤中添加污染物,陈化平衡 15 d 备用,小白菜种子先用温水浸

泡,去除浮种,而后在陈化后的污染土壤:①低镉含量 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计,下同)、高镉含量 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计)、低 DEHP 含量 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计)、高 DEHP 含量 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计)、复合污染: $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计)和 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计)这 5 个处理水平.②设置空白、 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计)、 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计)、复合污染: $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计)和 $5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计)这 4 个处理水平中每盆撒种 10~15 颗,取 3 株定苗,小白菜发芽后拔出多余的菜苗,

于西南大学温室内培养,定期浇水、施肥,保持土壤水分及营养,培养约 45 d 后收获.每种污染处理土壤再分别设:①空白、钾长石粉(3%,质量分数,下同)、牡蛎壳粉(3%)、生物炭粉(3%)、氧化钙($0.2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、碳酸钾($1.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)和磷酸钙($0.35\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)这 7 个处理;② 0% 生物炭(空白)、0.5% 生物炭、1% 生物炭、3% 生物炭和 5% 生物炭这 5 个梯度处理.每个处理再设 3 个平行,由此①和②一共设置 165 个盆栽.盆栽设计方案见表 3 和表 4.

表 3 盆栽试验设计①¹⁾

Table 3 Pot experiment design①

污染处理	对照	钾长石 (3%)	牡蛎壳 (3%)	生物炭 (3%)	氧化钙 ($0.2\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	碳酸钾 ($1.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	磷酸钙 ($0.35\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
$1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计)	处理 1	处理 2	处理 3	处理 4	处理 5	处理 6	处理 7
$5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计)	处理 8	处理 9	处理 10	处理 11	处理 12	处理 13	处理 14
$1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计)	处理 15	处理 16	处理 17	处理 18	处理 19	处理 20	处理 21
$5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计)	处理 22	处理 23	处理 24	处理 25	处理 26	处理 27	处理 28
复合污染土壤	处理 29	处理 30	处理 31	处理 32	处理 33	处理 34	处理 35

1) 盆栽 0、25 和 45 d 取样,每个处理 3 个重复,共 105 盆;括号里数值为其添加量

表 4 盆栽试验设计②¹⁾

Table 4 Pot experiment design②

污染处理	空白	0.5% 生物炭	1% 生物炭	3% 生物炭	5% 生物炭
对照	处理 1	处理 2	处理 3	处理 4	处理 5
$1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计)	处理 6	处理 7	处理 8	处理 9	处理 10
$5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计)	处理 11	处理 12	处理 13	处理 14	处理 15
复合污染	处理 16	处理 17	处理 18	处理 19	处理 20

1) 盆栽 0、15、30 和 45 d 取样,每个处理 3 个重复,共 60 盆

1.3 样品采集与分析

在整个盆栽过程中,试验设计①:于陈化后(0 d)、小白菜生长中期(25 d)、小白菜收获时(45 d)对土壤进行取样;试验设计②:于陈化后(0 d)、小白菜生长中期(15 d)、小白菜生长后期(30 d)、小白菜收获时(45 d)对土壤进行取样,每次取样土壤约 50 g,风干后过 2 mm 尼龙筛,用锡箔纸装好备用.45 d 小白菜收获后,70℃ 烘至恒重,并将根、叶分离,用锡箔纸装好备用.

按照土水质量比 1.0:2.5 测定土壤 pH 值.小白菜地上和地下部分的 Cd 含量采用湿式消解法^[25],检测限 $0.026\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,回收率 89.90%.用改进的 BCR 方法测镉的形态,测酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态这 4 种形态,用原子吸收分光光度计和已经绘制的标准曲线测得镉含量.

测定土壤中及小白菜地上、地下部分 DEHP:准确称取样品 1.000 g(0.149 mm),用 200 mL 丙酮/正己烷混合溶剂(1:1,体积比)萃取,萃取液中加入铜.萃取液用旋蒸仪浓缩为 1.0 mL,通过正己烷转移,而后由多层复合硅胶柱纯化,最后用丙酮/乙酸

乙酯体积比为 3:7 的混合溶剂洗脱,洗脱完毕后浓缩为 1 mL,由甲醇转移,通过氮气定容至 200 μL .

DEHP 的分析仪器为 Waters Xevo G2QTOF 超高效液相色谱仪飞行时间串联质谱仪,选用 ESI 正离子扫描模式,以 MSE 模式对待测物进行定性和定量分析. PAEs 用 ACQUITY BEH C18 (100 mm $\times$ 2.1 mm i. d., 1.7 μm , Waters Corp, USA) 色谱柱进行分离,采用的流动相为 A(乙腈),B(0.1% 甲酸水溶液),流动相梯度洗脱条件(体积比):0 min:25 A, 75 B; 0~3 min:30 A, 70 B; 3~7 min:70 A, 30 B; 7~15 min:90 A, 10 B 保持 6 min 后结束梯度洗脱,后运行时间 5 min;流速为 $0.2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样体积为 1 μL .

在进行样品分析的同时,进行方法空白、空白加标及样品平行样等质量保证与控制措施.在空白加标中 DEHP 标准样品的平均回收率为 93.5%;化合物的定量采用多点校正曲线法,每个化合物的校正曲线的相关系数均大于 0.99.本试验的定量限(limits of quantification, LOQ)被定义为 10 倍信噪比,取混合标准曲线第一点溶液进样,经过逐级稀释

使得信噪比为 10 的含量作为其定量限, 10 种 PAEs 单体的 LOQ 范围(以干重计)为 $0.5 \sim 1.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 连续进样 5 次, 测得相对偏差小于 10%.

2 结果与讨论

2.1 不同土壤调理剂对土壤镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化的影响

2.1.1 不同土壤调理剂对土壤 pH 的影响

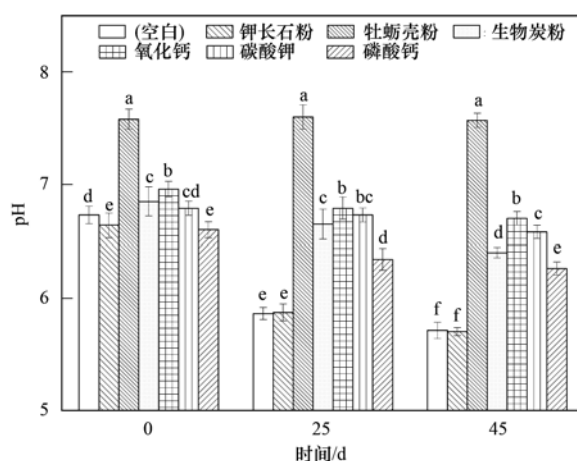
整个盆栽培养过程中, 空白及加入各调理剂的土壤, 其 pH 值均随时间呈现下降的趋势(图 1), 可能是因为植物在生长过程中, 其根系会向土壤分泌有机酸, 降低了土壤的 pH^[26]. 土壤调理剂加入后, 大多都能提高土壤的 pH, 较高的 pH 可以使重金属更易形成其氢氧化物, 从而减少其有效态含量^[27]. 有研究表明, 土壤 pH 与土壤中弱酸提取态镉含量有极显著负相关关系, 与残渣态镉含量呈正相关关系^[28].

0、25 和 45 d 时不同土壤调理剂加入后 pH 值由大至小的顺序分别为: 牡蛎壳 > 氧化钙 > 生物炭 ≈ 碳酸钾 > 空白 > 磷酸钙 ≈ 钾长石, 牡蛎壳 > 氧化钙 ≈ 碳酸钾 > 生物炭 > 磷酸钙 > 空白 ≈ 钾长石, 牡蛎壳 > 氧化钙 > 碳酸钾 > 生物炭 > 磷酸钙 > 空白 ≈ 钾长石. 这表明不同调理剂对土壤 pH 影响程度随着盆栽试验的进行会有所不同.

牡蛎壳粉的加入能显著提升土壤的 pH, 且在整个盆栽时间内加入牡蛎壳粉的土壤 pH 变化不大, 这与它本身 pH 值、结构组成有关系. 牡蛎壳粉 pH 值为 9.44, 比土壤 pH 值高; 此外, 牡蛎壳粉主要成分是碳酸钙, 碳酸钙在土壤中水解, 使 OH^- 增多, 消耗土壤中 H^+ , 从而使土壤的 pH 升高^[29], 同时, 盐基离子(Ca^{2+})和 CO_2 的释放, 在土壤中具有缓冲作用, 使 pH 保持稳定^[30]. 氧化钙、碳酸钾在土壤中水解呈碱性, pH 值比土壤 pH 高. 有机调理剂生物炭的 pH 值为 10.65, 比土壤 pH 高; 此外, 生物炭中还含有一些盐基离子(钙、镁、钠和钾), 可转变为碱性物质如氧化物类、氢氧化物类和碳酸盐类, 也可以提高土壤的 pH^[11], 但这些盐基离子从大部分为有机质的生物炭中迁移出来需要一定的时间, 所以其作用效果显著低于牡蛎壳粉和氧化钙.

2.1.2 不同土壤调理剂对土壤中镉形态分布的影响

(1) 不同土壤调理剂对低镉污染土壤镉形态的影响 在整个盆栽过程中, 所有试验土壤的镉的酸提取态均随着时间而降低(图 2), 0、25 和 45 d 时, 不同土壤调理剂加入后, 酸提取态含量由小至大的顺序分别为: 生物炭、氧化钙 < 钾长石 < 碳酸钾、磷酸钙、空白 < 牡蛎壳, 生物炭、氧化钙、钾长石 < 碳酸



两种调理剂处理间使用相同字母表示没有显著性差异, 不同小写字母表示有显著性差异

图 1 不同时间下土壤调理剂对土壤 pH 的影响

Fig. 1 Influence of soil conditioner on pH in soil at different time

钾、磷酸钙 < 空白 < 牡蛎壳, 生物炭 < 钾长石、氧化钙 < 碳酸钾、磷酸钙 < 空白 < 牡蛎壳. 其中, 添加生物炭对土壤酸提取态镉降低效果最好. 45 d 后, 酸提取态镉为 11%, 较空白低了 3%.

同时, 在整个盆栽过程中, 所有试验土壤中, 活性最低的残渣态镉呈现上升趋势, 添加生物炭粉土壤由 27% 升至 37%, 添加氧化钙土壤由 31% 升至 37%. 添加碳酸钾土壤由 27% 升至 33%, 说明这些调理剂都有利于降低土壤中镉的活性.

(2) 不同土壤调理剂对高镉污染土壤镉形态的影响 在盆栽过程中, 所有试验土壤的镉的酸提取态均随着时间而降低(图 3), 其中空白由 37% 降至 33%, 土壤中酸提取态镉的含量较低镉污染土壤高, 因其添加入土壤中的镉均为离子态(CdCl_2), 活性较高, 所以酸提取态镉含量较高. 0、25 和 45 d 时不同土壤调理剂加入后, 酸提取态由小至大的顺序分别为: 生物炭、氧化钙、钾长石、碳酸钾、磷酸钙、空白 < 牡蛎壳, 生物炭、钾长石 < 磷酸钙 < 碳酸钾、氧化钙、空白 < 牡蛎壳, 生物炭、钾长石、氧化钙 < 碳酸钾、磷酸钙 < 空白 < 牡蛎壳. 其中, 生物炭添加对土壤酸提取态镉降低效果最好. 45 d 后, 酸提取态镉为 31%, 较空白低了 3%.

(3) 不同土壤调理剂对复合污染土壤镉形态的影响 所有试验土壤镉的酸提取态均随着时间而降低(图 4), 0、25 和 45 d 时不同土壤调理剂加入后, 酸提取态由小至大的顺序分别为: 生物炭和钾长石 < 氧化钙和磷酸钙 < 碳酸钾 < 空白 < 牡蛎壳, 生物炭、氧化钙、钾长石和磷酸钙 < 碳酸钾 < 空白 < 牡蛎壳, 生物炭和氧化钙 < 钾长石、碳酸钾和磷酸钙 < 空白 < 牡蛎壳. 其中, 生物炭添加对土壤酸提取态镉降低效果最好, 45 d 后, 酸提取态镉为 13%, 较空白低

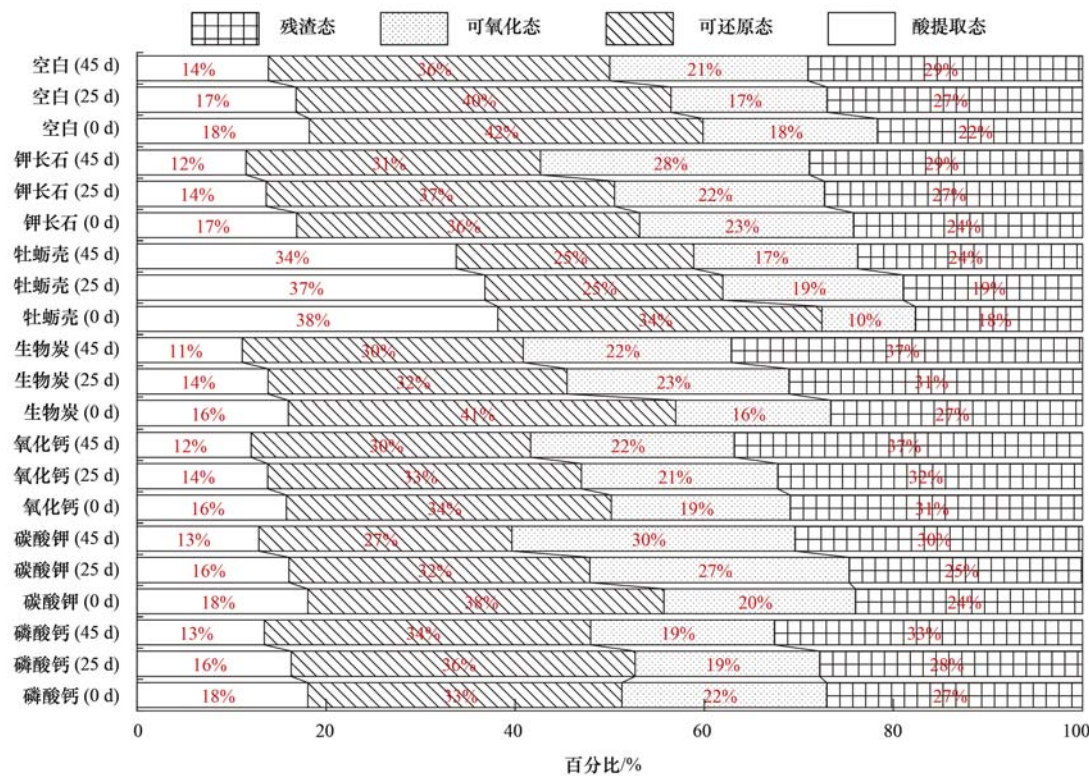


图 2 不同时间下土壤调理剂对低镉污染土壤镉形态的影响

Fig. 2 Influence of soil conditioner on the form of cadmium in soil with low cadmium level at different time

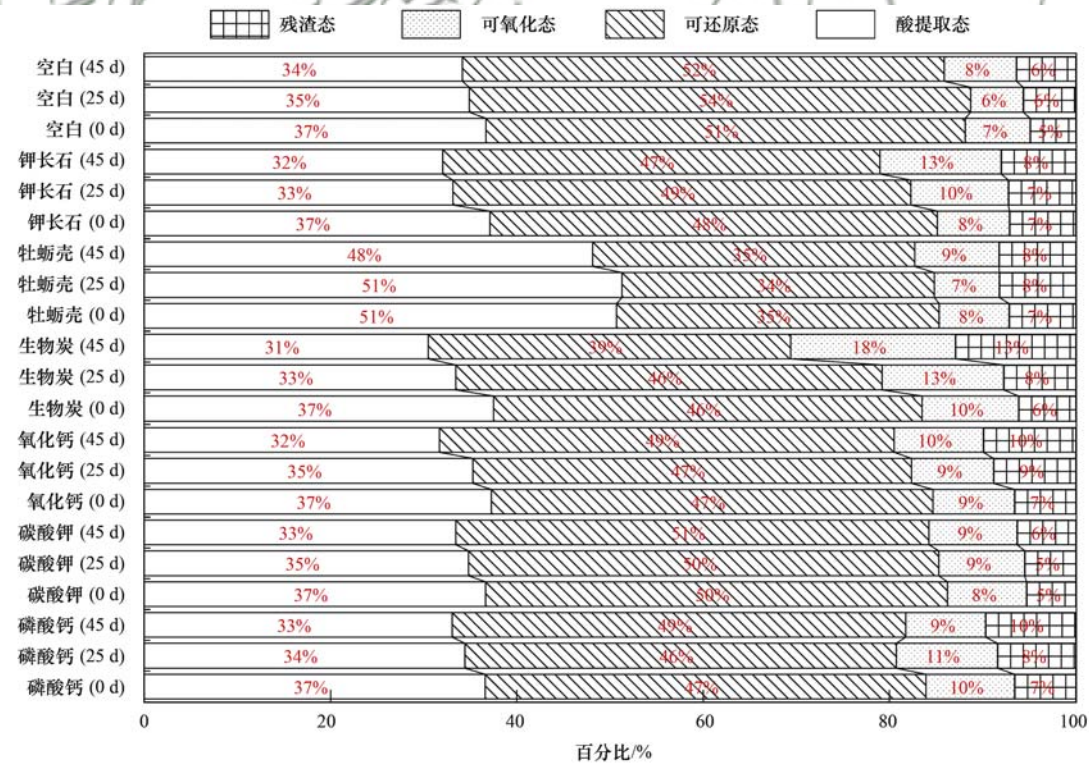


图 3 不同时间下土壤调理剂对高镉污染土壤镉形态的影响

Fig. 3 Influence of soil conditioner on the form of cadmium in soil with high cadmium level at different time

了 2%。

在复合污染条件下,土壤中酸提取态镉较单一镉污染高,可能是因为 DEHP 和镉吸附于除牡蛎壳外的调理剂时,存在竞争吸附机制,镉的吸附点位变

少,活性增强,酸提取态增多^[31]。

2.1.3 不同土壤调理剂对土壤中 DEHP 含量的影响
在 25 d 和 45 d 后,可以看出所有试验组土壤的 DEHP 含量均降低(图 5)。45 d 后,对照组的降解率

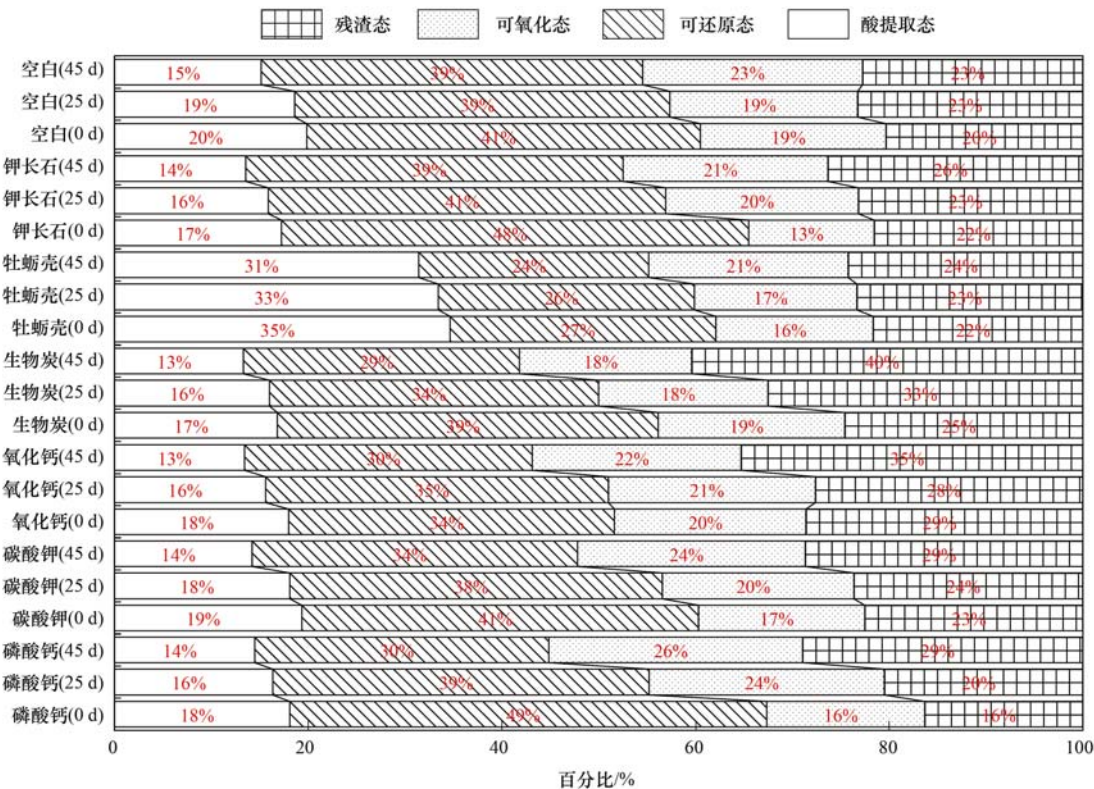
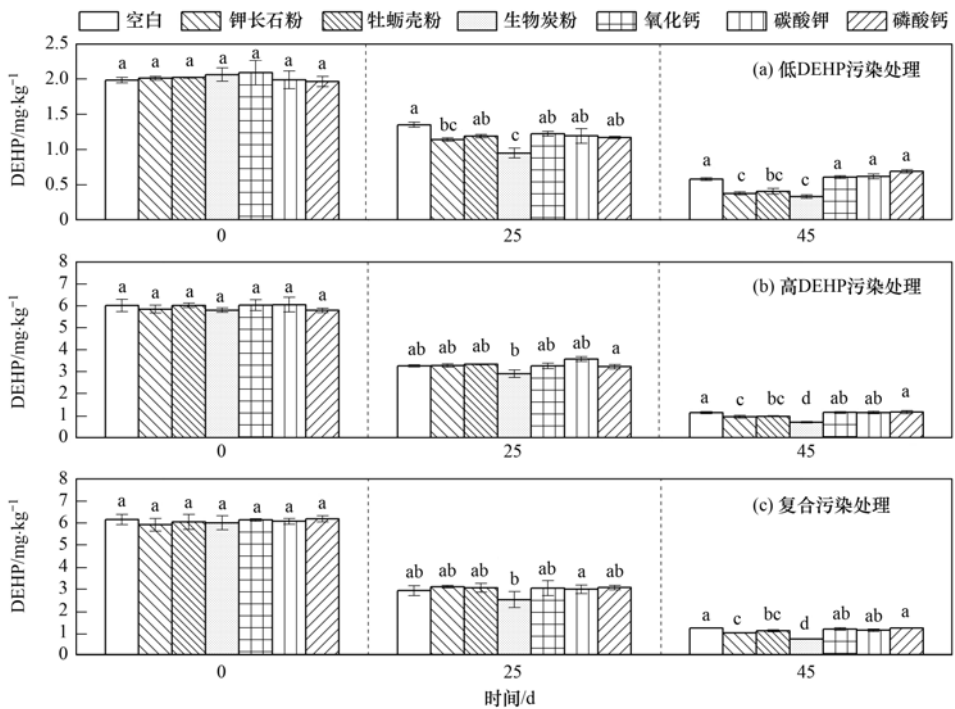


图 4 不同时间下土壤调理剂对复合污染土壤镉形态的影响

Fig. 4 Influence of soil conditioner on the form of cadmium in soil with multi-contaminated at different time

分别是 72.2%、81.4% 和 82.2%，这主要是由于土壤中还原微生物降解作用的影响；试验组中，添加生物炭粉试验组中 DEHP 下降更多，在低 DEHP 处理中，由 $2.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $0.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 下降了 83.5%，在高 DEHP 处理中，加生物炭粉土壤由 $5.79 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $0.73 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，下降了 87.4%，而在复合污染处理中，由 $5.84 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 降至 $0.87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，下降了 85.1%。45 d 后，钾长石粉、牡蛎



两种调理剂处理间使用相同字母表示没有显著性差异，不同字母表示有显著性差异，下同

图 5 不同时间下土壤调理剂对土壤 DEHP 含量的影响

Fig. 5 Influence of soil conditioner on soil DEHP content at different time

壳粉和生物炭粉处理土壤 DEHP 含量同空白均有显著性差异,这 3 种土壤调理剂中以生物炭的处理效果最好,DEHP 去除率最高,因为生物炭的比表面积较钾长石、牡蛎壳大,提供更多吸附点位,且本身还能改善土壤理化性质,为微生物提供营养物质,促进微生物的生长和有机物的降解^[32]. 添加氧化钙、碳酸钾和磷酸钙土壤 DEHP 含量同空白均没有显著性差异,说明添加氧化钙、碳酸钾和磷酸钙在低 DEHP 污染土壤,对土壤中有机污染物降解的影响不大.

2.1.4 不同土壤调理剂对小白菜生物量的影响

45 d 后,空白处理生物量为 2.58 g,添加钾长石粉、牡蛎壳粉和生物炭粉生物量为 3.08、2.99 和 3.04 g (图 6),分别较空白高了 18.9%、15.7% 和 17.6%,添加钾长石粉、牡蛎壳粉和生物炭粉可以显著地增加小白菜的生物量,其原因可能是牡蛎壳、钾长石和生物炭本身含有一定的营养物质,它们的加入能给植物提供养分,促进其生长;二是其较大的比表面积增加了土壤的阳离子交换量,促进微生物生长,减少了 Cd 和 DEHP 的生物有效性,钾长石中的硅酸盐能阻碍镉由根向地上部分迁移,提高小白菜对镉的耐受性^[33].

添加碳酸钾、氧化钙和磷酸钙生物量为 3.01、3.12 和 3.14 g,分别较空白高了 16.3%、20.4% 和 21.4%. 添加氧化钙、碳酸钾和磷酸钙可以显著地增

加小白菜的生物量,其原因可能是它们的加入增加了土壤中营养物质的含量,同时提高土壤 pH 和阳离子交换性能,减少了镉的生物有效性,降低了镉的生物毒性,提高了土壤中微生物的活性,从而促进小白菜的生长.

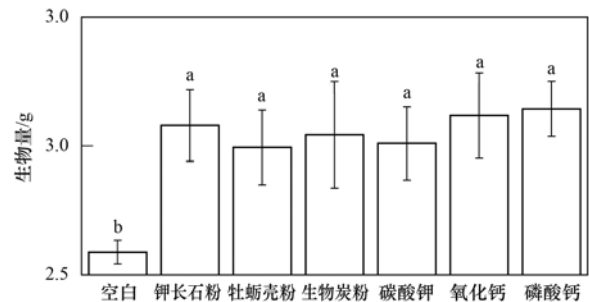


图 6 不同土壤调理剂加入后土壤小白菜生物量

Fig. 6 Biomass of Chinese cabbage after adding different soil conditioners

2.1.5 不同土壤调理剂小白菜中 Cd 含量的影响

本研究同时也测定了小白菜地下和地上部分的 Cd 的含量 (图 7),可以看出,空白和调理剂处理的小白菜地下部分 Cd 含量普遍高于地上部分,表明土壤调理剂与 Cd 在小白菜体内的向上运输可能没有明显的关系,不能减少叶片中 Cd 的含量,从而不能减少其健康风险. 结果发现,添加牡蛎壳粉、生物炭粉对小白菜地下和地上部分镉含量的减少效果最

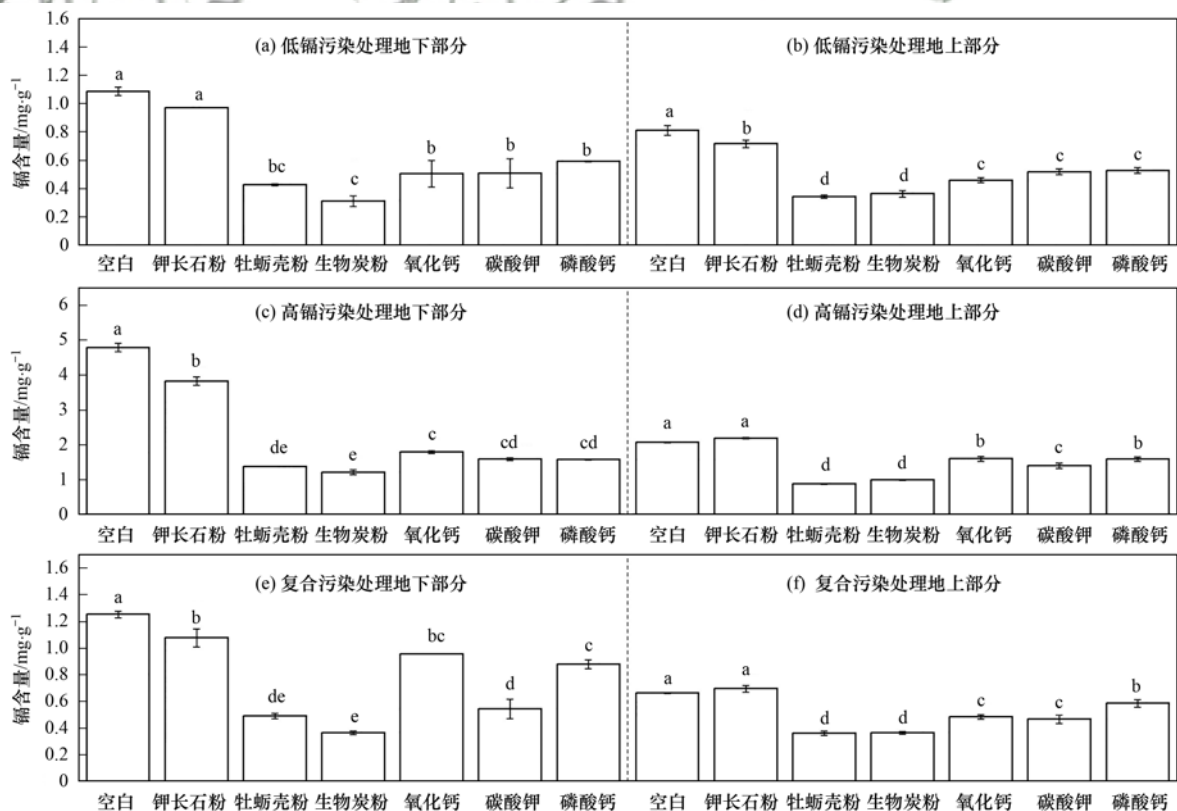


图 7 不同土壤调理剂加入后小白菜镉含量

Fig. 7 Cadmium content of Chinese cabbage after adding different soil conditioners

好. 可能是因为两者提高了土壤 pH, 具有很大的表面积, 具有很多的吸附位点, 且生物炭还含有大量酚羟基、羧基和羰基^[34], 这些基本性质使其具备了良好的吸附特性及稳定性^[35], 对固定土壤中有效态镉的效果显著, 因此减少了镉在土壤-小白菜体系内的迁移量.

2.1.6 不同土壤调理剂小白菜中 DEHP 含量的影响

图 8 反映了不同土壤调理剂对小白菜地上、地下部分 DEHP 含量的影响, 小白菜地下部分 DEHP 含量要高于地上部分. 由图 8(a)、8(c) 和 8(e) 可知, 添加生物炭粉对小白菜地下部分 DEHP 含量的减少效

果最好. 由图 8(b)、8(d) 和 8(f) 可知, 添加生物炭粉对小白菜地上部分 DEHP 含量的减少效果最好.

2.2 生物炭添加量对污染土壤中镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化的影响

2.2.1 生物炭添加量对土壤中镉形态的影响

在 0~45 d 的培养期, 所有盆栽土壤的酸提取态镉均随着培养时间的增加而逐渐降低, 残渣态镉随着时间的增加逐渐升高(图 9~11). 对比不同含量生物炭的镉形态, 酸提取态随着生物炭的增多而逐渐降低, 残渣态则随着生物炭含量的增多而升高, 同杨晓宁^[36]的研究类似.

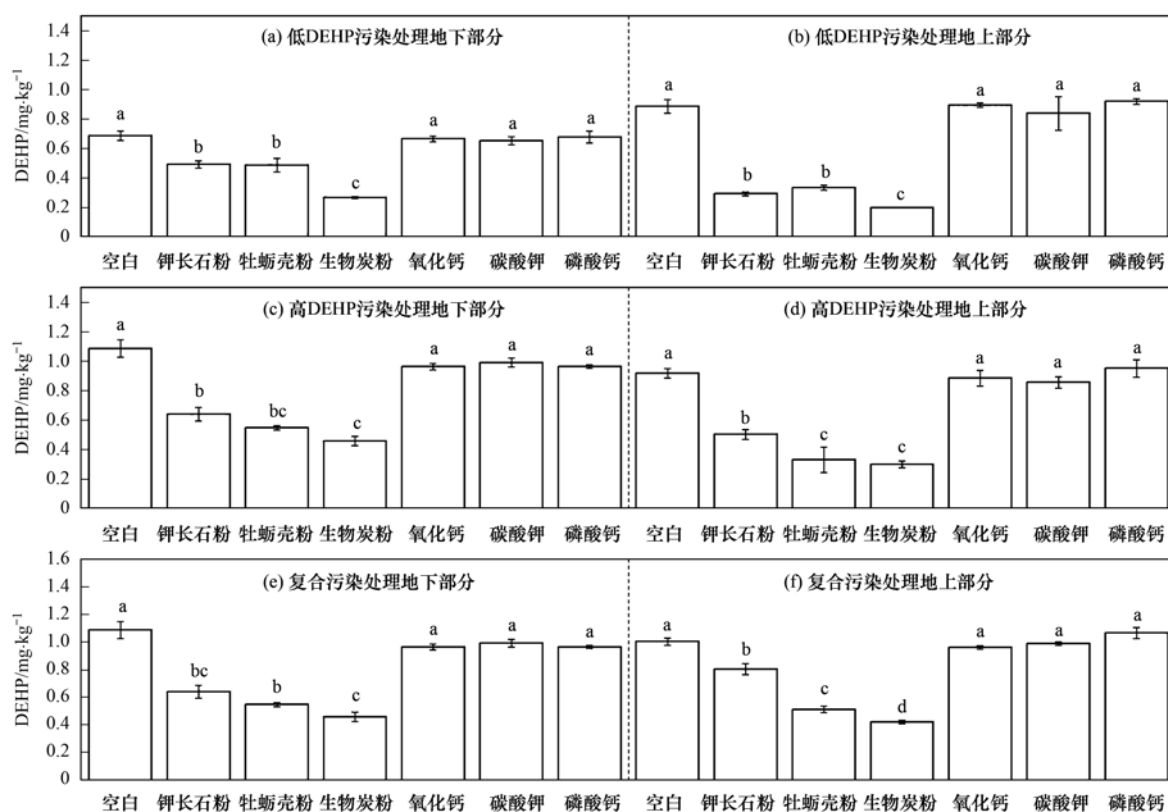


图 8 不同土壤调理剂加入后小白菜 DEHP 含量

Fig. 8 DEHP content of Chinese cabbage after adding different soil conditioners

图 9 为生物炭添加对对照土壤镉形态的影响, 在盆栽试验的过程中, 随着生物炭的添加酸提取态镉降低了 12%~16%, 残渣态提高了 18%~29%. 随着生物炭含量的增加, 土壤中酸提取态镉降低, 残渣态镉升高, 效果最好的是添加 5% 生物炭, 45 d 后, 土壤中酸提取态 Cd 为 6%, 残渣态为 62%.

图 10 为生物炭对镉污染土壤镉形态的影响, 在盆栽试验的过程中, 随着生物炭的添加酸提取态镉降低了 6%~9%, 残渣态提高了 7%~17%. 随着生物炭含量的增加, 土壤中酸提取态镉降低, 残渣态镉升高, 效果最好的是添加 5% 生物炭, 45 d 后, 土壤中酸提取态 Cd 为 16%, 残渣态为 36%.

图 11 为生物炭对复合土壤镉形态的影响, 在盆

栽试验的过程中, 随着生物炭的添加酸提取态镉降低了 5%~10%, 残渣态提高了 9%~22%. 随着生物炭含量的增加, 土壤中酸提取态镉降低, 残渣态镉升高, 效果最好的是添加 5% 生物炭, 45 d 后, 土壤中酸提取态 Cd 为 19%, 残渣态为 35%. 复合污染较单一镉污染酸提取态高, 其可能原因是 DEHP 同镉存在吸附竞争行为, 竞争生物炭的吸附点位, 使土壤中有效态的镉增加, 镉的生物有效性增强^[37].

2.2.2 生物炭添加量对土壤中 DEHP 含量的影响

在盆栽试验过程中, 土壤中 DEHP 含量随时间逐渐降低(图 12 和图 13). DEHP 污染土壤 45 d 后, 空白、添加 0.5% 生物炭、1% 生物炭、3% 生物炭和 5% 生物炭, DEHP 分别降低了 82.28%、88.55%、

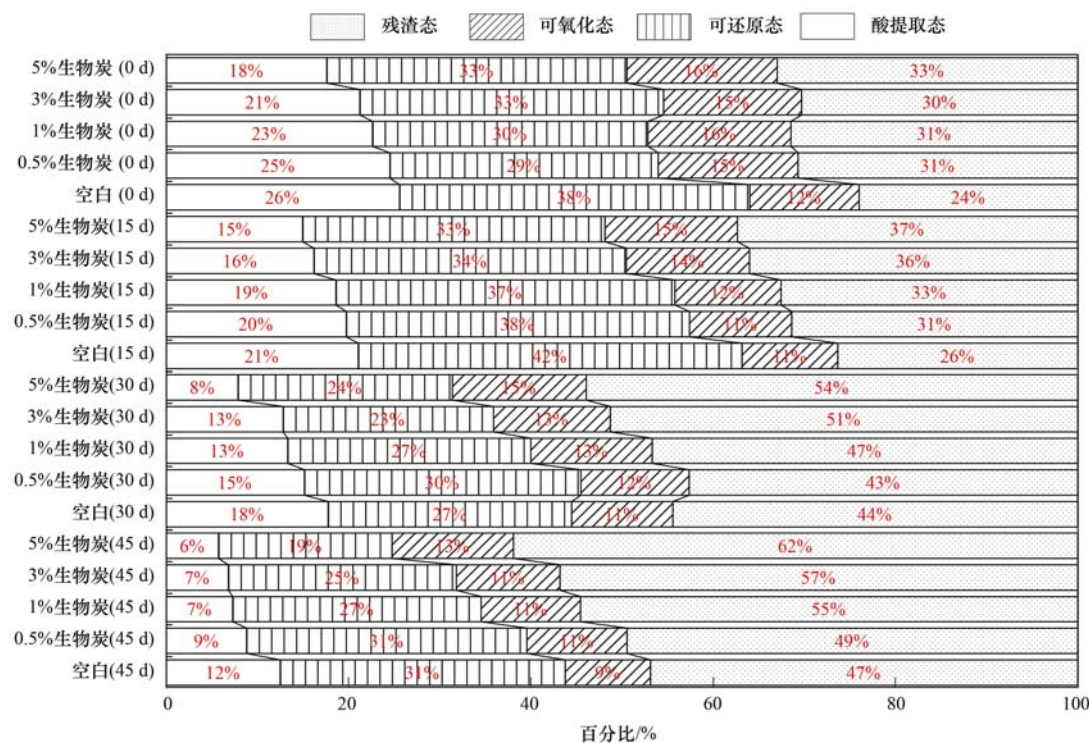


图 9 不同时间下生物炭含量对对照土壤镉形态的影响

Fig. 9 Effect of biochar content on cadmium morphology in control soil under different treatment time

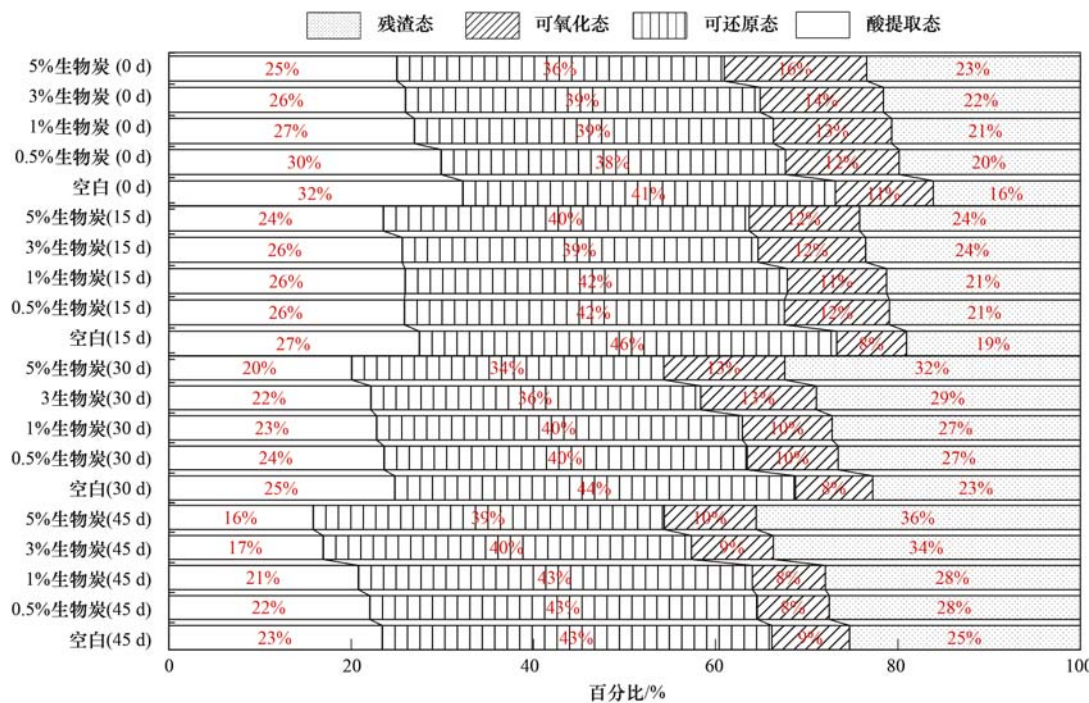


图 10 不同时间下生物炭含量对镉污染土壤镉形态的影响

Fig. 10 Effect of biochar content on cadmium form in soil polluted by cadmium under different treatment time

89.48%、90.45% 和 92.30%。复合污染 45 d 后, DEHP 分别降低了 78.10%、85.97%、87.44%、88.27% 和 89.74%。随着生物炭添加量的增大,土壤中 DEHP 含量降低越大,是由于生物炭有着复杂而又巨大的孔隙结构,吸附土壤中的水分和肥料,为土壤微生物提供良好栖息环境^[38, 39],同时生物炭含

有一定的碳、磷和氮等营养元素,以及一些土壤需要的微量元素,促进土壤中的微生物生长繁殖和土壤中 DEHP 的降解。

图 12 为生物炭含量对 DEHP 污染中 DEHP 含量的影响,生物炭添加量 0.5% 时,在 0、15 和 30 d 时,土壤中 DEHP 的降低同空白没有显著差异,45

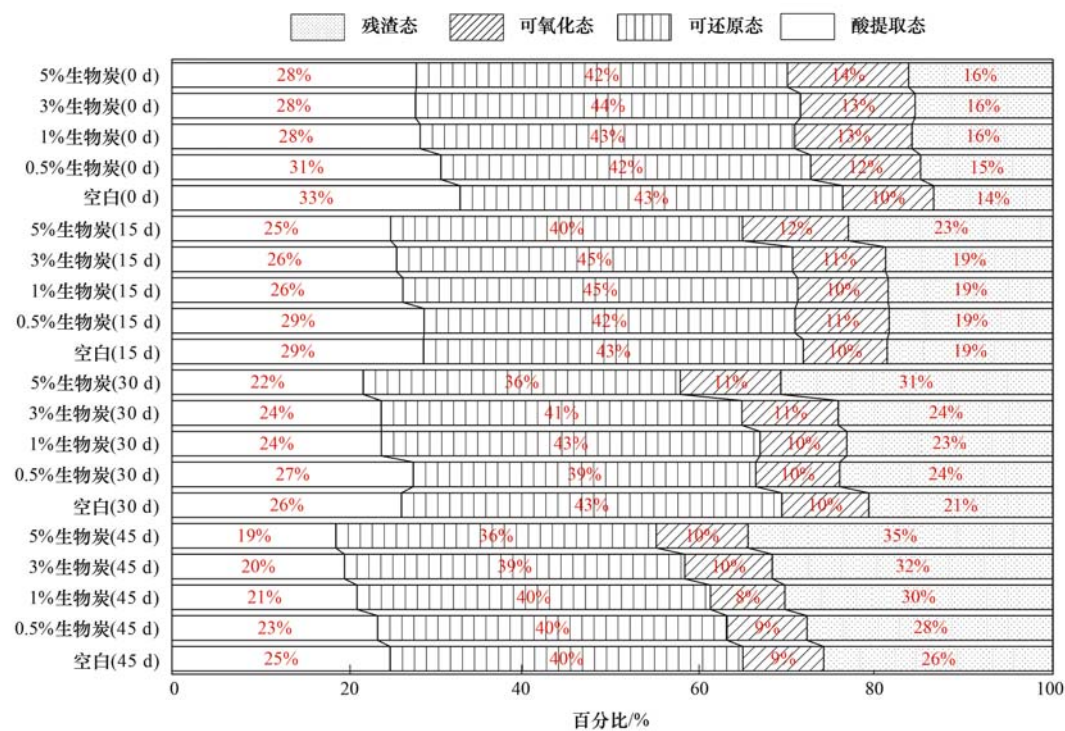


图 11 不同时间下生物炭含量对复合污染土壤镉形态的影响

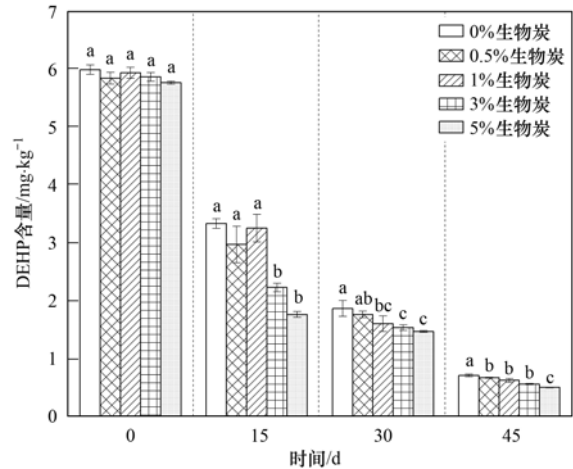
Fig. 11 Effect of biochar content on cadmium form in multi-contaminated soil under different treatment time

d 时同空白差异显著；生物炭添加量为 1% 时，土壤中 DEHP 的降低在 0 和 15 d 同空白没有显著差异，30 d 和 45 d 时同空白差异显著；生物炭添加量为 3% 和 5% 时，土壤中 DEHP 的降低在 0 d 时同空白没有显著差异，15、30 和 45 d 同空白差异显著。

图 13 为生物炭含量对复合污染中 DEHP 含量的影响，生物炭添加量 0.5% 和 1% 时，在 0、15 和 30 d 时，DEHP 的降低同空白没有显著差异，45 d 时同空白差异显著；生物炭添加量为 3% 时，DEHP

的降低在 0 d 和 15 d 同空白没有显著差异，30 d 和 45 d 时同空白差异显著；生物炭添加量为 5% 时，DEHP 的降低在 0d 时同空白没有显著差异，15、30 和 45 d 同空白差异显著。无论是单一 DEHP 污染还是复合污染，45 d 后，生物炭添加量 $\geq 0.5\%$ ，土壤中的 DEHP 降低同空白差异显著。

单一 DEHP 污染条件下，添加生物炭对土壤中 DEHP 降解的效率更高，其原因可能是复合污染时重金属镉的存在，会抑制土壤中酶和微生物的活性，降低土壤中微生物对 DEHP 的降解，刘明明^[40]的研究发现，在 DBP 和 Cd 的复合作用下，土壤中脲酶、过氧化氢酶及蔗糖酶的活性均被抑制，均比 DBP 单



两种调理剂处理间使用相同字母表示没有显著性差异，不同小写字母表示有显著性差异，下同

图 12 不同时间下生物炭含量对 DEHP 污染土壤 DEHP 含量的影响

Fig. 12 Effect of biochar content on DEHP content in DEHP contaminated soil under different treatment time

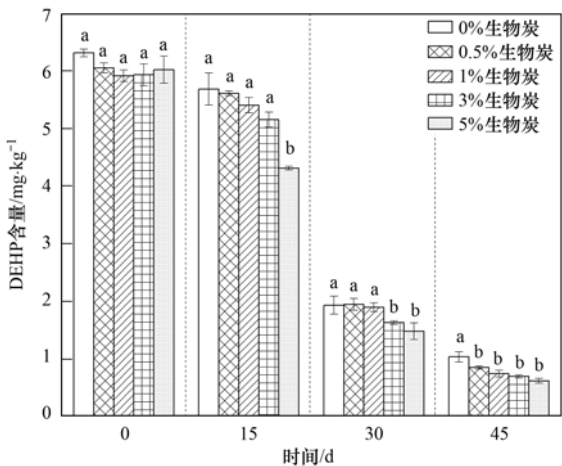


图 13 不同时间下生物炭含量对复合污染土壤 DEHP 含量的影响

Fig. 13 Effect of biochar content on DEHP content in multi-contaminated soil under different treatment time

一污染低.

综合考虑不同生物炭添加量对土壤中镉和 DEHP 迁移转化的影响. 生物炭添加量为 5% 时, 对土壤镉形态、DEHP 含量的降低最大. 对于复合污染土壤小白菜地上、地下部分镉和 DEHP 的含量, 生物炭的添加量至少为 3% 时, 其同空白比较显著降低. 综合考虑经济成本等问题, 本试验认为, 当生物炭的添加量为 3% 时, 为最佳的生物炭添加量.

3 结论

(1) 各土壤调理剂对土壤 pH 的变化各不相同, 能够起到显著提升作用的是牡蛎壳粉、氧化钙、碳酸钾、生物炭粉和磷酸钙. 通过分析土壤中的镉形态, 在 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计) 污染、 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计) 污染和复合污染 [$1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计), $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计)] 时, 添加牡蛎壳粉土壤中酸提取态镉较空白高, 其他土壤调理剂均能降低土壤镉的酸提取态含量, 降低镉生物有效性. 其中添加生物炭粉在 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计) 污染、 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计) 污染和复合污染处理土壤中对酸提取态镉降低最大, 45 d 后酸提取态为 11%、31% 和 13%, 分别比空白低了 3%、3% 和 2%. 通过分析土壤中的 DEHP 含量, 在 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计) 污染、 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计) 污染和复合污染时, 土壤中 DEHP 含量较空白显著降低的有添加生物炭粉、钾长石粉和牡蛎壳粉, 其中添加生物炭粉 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计) 污染、 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 DEHP 计) 污染和复合污染处理土壤中对 DEHP 降低最大, 45 d 后分别降低了 84.3%、87.4% 和 87.2%. 添加钾长石、牡蛎壳、生物炭、氧化钙、碳酸钾和磷酸钙都能显著提高小白菜生物量, 分别较空白提高了 18.9%、15.7%、17.6%、16.3%、20.4% 和 21.4%; 在 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计) 污染、 $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (以 Cd 计) 污染和复合污染时, 能显著降低小白菜地下、地上部分镉含量的有生物炭和牡蛎壳; 能显著降低小白菜地下、地上部分 DEHP 含量的有: 生物炭、钾长石和牡蛎壳.

(2) 无论单一还是复合污染, 随着生物炭含量的增加, 土壤中酸提取态镉降低, 残渣态镉增多, 生物炭添加量为 5% 时对土壤酸提取态镉降低最大; 在添加 5% 生物炭情况下, 对比 Cd 污染及复合污染处理, 因 DEHP 及镉在土壤中存在吸附点位竞争, Cd 污染的酸提取态较复合污染低. 45 d 后, 添加 5% 生物炭 Cd 污染和复合污染中酸提取态镉含量为 16% 和 19%, 较空白低了 7% 和 6%, 残渣态含量为 36% 和 35%, 比空白低了 11% 和 9%. 无论单一还

是复合污染, 随着生物炭的增加, 土壤中 DEHP 的含量降低, 生物炭添加量为 5% 时对土壤 DEHP 含量降低最大. 生物炭添加量 $\geq 0.5\%$ 时, 其对土壤中 DEHP 的降解同空白有显著差异. 45 d 后, 添加 5% 生物炭, DEHP 污染和复合污染土壤 DEHP 含量分别下降了 92.3% 和 89.74%, 复合污染时, 土壤中因重金属对土壤微生物的毒害作用, 同等条件下, DEHP 污染土壤中 DEHP 含量较复合污染低. 同等生物炭添加量时, 单一污染修复效果比复合污染好.

(3) 通过对比 6 种土壤调理剂对土壤 pH 值、小白菜生物量、土壤中 Cd 和 DEHP 迁移转化的影响, 生物炭对降低土壤中镉形态、DEHP 含量、小白菜中 Cd 和 DEHP 含量的效果最好. 综合考虑不同生物炭添加量对土壤中 Cd 和 DEHP 的降低和经济成本, 本试验认为, 当生物炭的添加量为 3% 时, 为最佳的生物炭添加量.

参考文献:

- [1] Qi F J, Kuppusamy S, Naidu R, *et al.* Pyrogenic carbon and its role in contaminant immobilization in soils[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, **47**(10): 795-876.
- [2] He L Z, Fan S L, Müller K, *et al.* Comparative analysis biochar and compost-induced degradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate in soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **625**: 987-993.
- [3] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 (2014 年 4 月 17 日)[J]. *环境教育*, 2014, (6): 8-10.
- [4] 李婧, 周艳文, 陈森, 等. 我国土壤镉污染现状、危害及其治理方法综述[J]. *安徽农学通报*, 2015, **21**(24): 104-107.
- [5] Li J, Zhou Y W, Chen S, *et al.* Actualities, damage and management of soil cadmium pollution in China[J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2015, **21**(24): 104-107.
- [6] 梁浩花, 王亚娟, 陶红, 等. 银川市东郊设施蔬菜基地土壤中邻苯二甲酸酯污染特征及健康风险评估[J]. *环境科学学报*, 2018, **38**(9): 3703-3713.
- [7] Liang H H, Wang Y J, Tao H, *et al.* Pollution characteristics of phthalate esters (PAEs) in soils of facility vegetable bases and health risk assessment in eastern suburb of Yinchuan[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, **38**(9): 3703-3713.
- [8] 王梅, 褚玥, 段劲生, 等. 安徽省蔬菜基地土壤和灌溉水中邻苯二甲酸酯的残留状况[J]. *安徽农业科学*, 2016, **44**(1): 149-151.
- [9] Wang M, Chu Y, Duan J S, *et al.* Residual PAEs in soil and irrigating water from typical vegetable fields in Anhui province[J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2016, **44**(1): 149-151.
- [10] 冯艳红, 张亚, 郑丽萍, 等. 江苏省不同地区设施菜地土壤-蔬菜中邻苯二甲酸酯分布特征[J]. *生态与农村环境学报*, 2017, **33**(4): 308-316.
- [11] Feng Y H, Zhang Y, Zheng L P, *et al.* Distribution characteristics of phthalic acid esters in soil and vegetables under greenhouse in different areas of Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017, **33**(4): 308-316.
- [12] Zhang Y, Wang P J, Wang L, *et al.* The influence of facility

- agriculture production on phthalate esters distribution in black soils of Northeast China[J]. Science of the Total Environment, 2015, **506-507**: 118-125.
- [9] Sun J T, Pan L L, Zhan Y, *et al.* Contamination of phthalate esters, organochlorine pesticides and polybrominated diphenyl ethers in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China [J]. Science of the Total Environment, 2016, **544**: 670-676.
- [10] Hu X Y, Wen B, Shan X Q. Survey of phthalate pollution in arable soils in China[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2003, **5**(4): 649-653.
- [11] 第一次全国污染源普查资料编纂委员会. 污染源普查技术报告(上)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [12] 王凯荣, 崔明明, 史衍玺. 农业土壤中邻苯二甲酸酯污染研究进展[J]. 应用生态学报, 2013, **24**(9): 2699-2708.
- Wang K R, Cui M M, Shi Y X. Phthalic acid esters (PAEs) pollution in farmland soils: a review [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2013, **24**(9): 2699-2708.
- [13] Morgenroth III V. Scientific evaluation of the data-derived safety factors for the acceptable daily intake. Case study: Diethylhexylphthalate [J]. Food Additives & Contaminants, 1993, **10**(3): 363-373.
- [14] 杨晓林, 黄建龙, 高保娇, 等. 聚合物微球固载的 *N*-羟基邻苯二甲酰亚胺在分子氧化苯甲醇反应过程中的催化特性[J]. 化工学报, 2015, **66**(4): 1318-1323.
- Yang X L, Huang J L, Gao B J, *et al.* Catalytic characteristics of *N*-hydroxyphthalimide immobilized on polymer microspheres in oxidation of benzyl alcohol by molecular oxygen [J]. CIESC Journal, 2015, **66**(4): 1318-1323.
- [15] 于云江, 叶昊, 杨彦, 等. 太湖流域(苏南地区)经口介质中邻苯二甲酸酯的生物有效性及人体暴露评估[J]. 环境化学, 2014, **33**(2): 194-205.
- Yu Y J, Ye H, Yang Y, *et al.* The bioaccessibility and exposure assessment of PAEs via oral media in Taihu Lake basin of south Jiangsu province [J]. Environmental Chemistry, 2014, **33**(2): 194-205.
- [16] Xu J M, Lu Q H, de Toledo R A, *et al.* Degradation of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) by an indigenous isolate *Acinetobacter* sp. SN13 [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, **117**: 205-214.
- [17] Zhang J F, Zhang C N, Zhu Y P, *et al.* Biodegradation of seven phthalate esters by *Bacillus mojavensis* B1811 [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2018, **132**: 200-207.
- [18] Meeker J D, Calafat A M, Hauser R. Di (2-ethylhexyl) phthalate metabolites may alter thyroid hormone levels in men [J]. Environmental Health Perspectives, 2007, **115**(7): 1029-1034.
- [19] Niu L L, Xu Y, Xu C, *et al.* Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks[J]. Environmental Pollution, 2014, **195**: 16-23.
- [20] Gao M L, Qi Y, Song W H, *et al.* Effects of di-n-butyl phthalate and di (2-ethylhexyl) phthalate on the growth, photosynthesis, and chlorophyll fluorescence of wheat seedlings [J]. Chemosphere, 2016, **151**: 76-83.
- [21] 沈小明, 吕爱娟, 时磊, 等. 土壤中邻苯二甲酸酯分布特征、来源及风险评价研究进展[J]. 环境污染与防治, 2019, **41**(12): 1495-1503.
- Shen X M, Lv A J, Shi L, *et al.* Distribution characteristics, sources and risk assessment of phthalate esters in soils: a review [J]. Environmental Pollution and Control, 2019, **41**(12): 1495-1503.
- [22] 宋玉芳, 许华夏, 任丽萍, 等. 土壤重金属对白菜种子发芽与根伸长抑制的生态毒性效应[J]. 环境科学, 2002, **23**(1): 103-107.
- Song Y F, Xu H X, Ren L P, *et al.* Eco-toxicological effects of heavy metals on the inhibition of seed germination and root elongation of Chinese cabbages in soils [J]. Environmental Science, 2002, **23**(1): 103-107.
- [23] Antoniadis V, Levizou E, Shaheen S M, *et al.* Trace elements in the soil-plant interface: phytoavailability, translocation, and phytoremediation-a review [J]. Earth-Science Reviews, 2017, **171**: 621-645.
- [24] 卢红玲, 肖光辉, 刘青山, 等. 土壤镉污染现状及其治理措施研究进展[J]. 南方农业学报, 2014, **45**(11): 1986-1993.
- Lu H L, Xiao G H, Liu Q S, *et al.* Advances in soil Cd pollution and solution measures [J]. Journal of Southern Agriculture, 2014, **45**(11): 1986-1993.
- [25] GB/T 5009.15-2003, 食品中镉的测定[S].
- [26] 胡克伟, 关连珠. 改良剂原位修复重金属污染土壤研究进展[J]. 中国土壤与肥料, 2007, (4): 1-5.
- Hu K W, Guan L Z. Research advances on amendment in-situ immobilization in soil contaminated by heavy metals[J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2007, (4): 1-5.
- [27] Sun K N, Wen D, Yang N, *et al.* Heavy metal and soil nutrient accumulation and ecological risk assessment of vegetable fields in representative facilities in Shandong province, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2019, **191**(4), doi: 10.1007/s10661-019-7396-1.
- [28] 刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 等. 棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用[J]. 环境科学, 2020, **41**(4): 1871-1879.
- Liu S D, Zhu X P, Han Y G, *et al.* Control of cadmium migration and transformation in alkaline paddy soil-rice using cotton stalk biochar[J]. Environmental Science, 2020, **41**(4): 1871-1879.
- [29] 田中学. 四种土壤调理剂对污染土壤镉行为的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.
- Tian Z X. Effects of four soil amendments on behavior of cadmium in polluted soil [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2017.
- [30] 刘桂华, 吴永贵, 付天岭, 等. 石灰性旱地土壤对酸性矿山废水污染的酸缓冲能力与作用[J]. 贵州农业科学, 2014, **42**(8): 243-248.
- Liu G H, Wu Y G, Fu T L, *et al.* Acid buffer performance of calcareous dry land soil against continuing AMD pollution [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2014, **42**(8): 243-248.
- [31] 汪鹏, 王静, 陈宏坪, 等. 我国稻田系统镉污染风险与阻控[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(7): 1409-1417.
- Wang P, Wang J, Chen H P, *et al.* Risk and control of cadmium pollution in rice field systems in China [J]. Journal of Aco-Environment Science, 2018, **37**(7): 1409-1417.
- [32] Yan H, Pan G. Increase in Biodegradation of dimethyl phthalate by *Closterium lunula* using inorganic carbon [J]. Chemosphere, 2004, **55**(9): 1281-1285.
- [33] 胡俊栋, 沈亚婷, 王学军. 离子强度、pH 对土壤胶体释放、分配沉积行为的影响[J]. 生态环境学报, 2009, **18**(2): 629-637.
- Hu J D, Shen Y T, Wang X J. The effect of ionic strength and pH conditions on the release, deposition and dispersibility behaviors of natural soil colloid [J]. Ecology and Environment, 2009, **18**(2): 629-637.
- [34] Huang J H, Hsu S H, Wang S L. Effects of rice straw ash

- amendment on Cu solubility and distribution in flooded rice paddy soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(2-3): 1801-1807.
- [35] Li J H, Zhang M, Ye Z Y, *et al.* Effect of manganese oxide-modified biochar addition on methane production and heavy metal speciation during the anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **76**: 267-277.
- [36] 杨晓宁. 生物炭对镉污染土壤上水稻生长及镉形态的影响[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2018.
Yang X N. Effect of biochar on growth of rice and cadmium forms in cadmium-contaminated soil[D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2018.
- [37] 赵杰. 邻苯二甲酸二丁酯及 Cr(VI) 复合作用对小白菜生理生化指标的影响研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2015.
Zhao J. Effects of physiological and biochemical indexes in pakchoi under DBP and Cr(VI) [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2015.
- [38] 吴丹萍, 李芳芳, 赵婧, 等. 生物炭在制备及土壤应用中的潜在环境风险[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2019, **44**(1): 98-103.
Wu D P, Li F F, Zhao J, *et al.* Potential environmental risks in the preparation and application of biochars in soil[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science)*, 2019, **44**(1): 98-103.
- [39] Noguera D, Rondón M, Laossi K R, *et al.* Contrasted effect of biochar and earthworms on rice growth and resource allocation in different soils [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2010, **42**(7): 1017-1027.
- [40] 刘明明. 邻苯二甲酸二丁酯和镉复合作用对油菜生理生化指标和土壤酶活性的影响研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014.
Liu M M. Effect of physiological indicators in brassica campestris and soil enzyme activity under DBP and Cd [D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2014.



CONTENTS

Characteristics and Control Strategies on Summertime Peak Ozone Concentration in Shanghai	YAN Ru-sha, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (3577)
Characteristics and Sources of VOCs at Different Ozone Concentration Levels in Tianjin	WANG Wen-mei, GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (3585)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs During Ozone Pollution Period in the Main Urban Area of Chongqing	LI Ling, LI Zhen-liang, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3595)
Emission Characteristics and Atmospheric Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Automobile Repair Industry	CHEN Peng, ZHANG Yue, ZHANG Liang, <i>et al.</i> (3604)
Analysis of the Continuous Heavy Pollution Process in the Winter of 2016 in Beijing, Tianjin, and Hebei	MAO Ye, ZHANG Heng-de, ZHU Bin (3615)
Evaluation of Air Pollution Characteristics and Air Quality Improvement Effect in Beijing and Chengdu	DANG Ying, ZHANG Xiao-ling, RAO Xiao-qin, <i>et al.</i> (3622)
Chemical Components and Sources of PM _{2.5} and Their Evolutive Characteristics in Zhengzhou	ZHAO Xiao-nan, WANG Shen-bo, YANG Jie-ru, <i>et al.</i> (3633)
High-frequency Responses to the COVID-19 Shutdown of Heavy Metal Elements in PM _{2.5} in Shanghai	CHENG Kai, CHANG Yun-hua, KUANG Ya-qiong, <i>et al.</i> (3644)
Analysis of Ultraviolet Aerosol Index in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	DUAN Jia-le, JU Tian-zhen, HUANG Rui-rui, <i>et al.</i> (3652)
Vehicle Air Pollutant Emission Inventory and Characterization in Henan Province from 2016 to 2019	GAO Dan-dan, YIN Sha-sha, GU Xing-ke, <i>et al.</i> (3663)
Characterization and Exposure Risk Assessment of Non-phthalate Plasticizers in House Dust from Guangzhou	LIU Xiao-tu, PENG Chang-feng, CHEN Da, <i>et al.</i> (3676)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polyfluoroalkyl Substances in Main Rivers and Soils of Tianjin	WU Qian-qian, WU Qiang, SONG Shuai, <i>et al.</i> (3682)
Differentiation of Hydrogen and Oxygen Isotopes in the Water Source Treatment Wetlands of Stream Networks	YANG Ting, WANG Yang, XU Jing-yi, <i>et al.</i> (3695)
Characterizing Sources and Composition of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Key Drinking Water Reservoir Lake Tianmu	ZHOU Lei, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (3709)
Sources and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Different Types of Urban Water Bodies	YU Xiao-qin, CUI Yang, CHEN Hui-min, <i>et al.</i> (3719)
Temporal and Spatial Evolution Characteristics of DOM Spectra in Sediment Interstitial Water in Typical Zones of Baiyangdian Lake	ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i> (3730)
Sources and Spatial Variation of Dissolved Organic Matter in Summer Water of Inflow Rivers Along Chaohu Lake Watershed	NING Cheng-wu, BAO Yan, HUANG Tao, <i>et al.</i> (3743)
Spatio-temporal Distribution Characteristics and Driving Factors of Zooplankton in Hongze Lake	CHEN Ye, PENG Kai, ZHANG Qing-ji, <i>et al.</i> (3753)
Effects of Farming Practices on Soil Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Its Loss in the Drawdown Area of the Tributary Embayment of the Three Gorges Reservoir	LUO Fang, LU Lun-hui, LI Zhe, <i>et al.</i> (3763)
Temporal and Spatial Evolution of Non-point Source Pollution Load of Total Nitrogen in Tuojiang River Basin	XIAO Yu-ting, YAO Jing, CHEN Shu, <i>et al.</i> (3773)
Microplastic-Induced Alterations to Antibiotic Resistance Genes in Seawater	ZHOU Shu-yi-dan, ZHU Yong-guan, HUANG Fu-yi (3785)
Enrichment of Antibiotic Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes by Sulfamethoxazole in the Biological Treatment System of Mariculture Wastewater	WANG Jin-peng, ZHAO Yang-guo, HU Yu-bo (3791)
Optimization of Tidal-Combined Flow Constructed Wetland System and Its Removal Effect on Antibiotic Resistance Genes	CHENG Yu-xiao, WU Dan, CHEN Quan-le, <i>et al.</i> (3799)
Temporal-spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil of Xiangxi Bay in Three Gorges Reservoir Area	HUANG Ying-ping, JIN Lei, ZHU Can, <i>et al.</i> (3808)
Spatial Distribution Pattern and Influencing Factors of Industrial Pollution Emissions in Yangtze River Economic Belt	LI Yun-yi, LIU Li-ping, LIU Yuan-yuan (3820)
Aging Process and DOC Analysis of Four Different Types of Plastic Particles in Freshwater Systems	LI Wan-yi, LIU Zhi-lin, MIAO Ling-zhan, <i>et al.</i> (3829)
Promotion and Mechanisms of DOM on Copper Adsorption by Suspended Sediment Particles	DING Xiang, LI Zhong-wu, XU Wei-hua, <i>et al.</i> (3837)
Transformation Characteristics of Dissolved Organic Matter During UV/Chlorine Treatment of Municipal Secondary Effluent	WANG Xue-ning, ZHANG Bing-liang, PAN Bing-cai (3847)
Effects of Different Nitrite Generation on the Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules System	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (3858)
Ammonia Nitrogen Removal Performance with Parallel Operation of Conventional and Inverted A ² /O Sewage Treatment Processes in Winter	LI Jin-cheng, GUO Ya-ni, QI Rong, <i>et al.</i> (3866)
Diversity and PICRUS2-based Predicted Functional Analysis of Bacterial Communities During the Start-up of ANAMMOX	YAN Bing, FU Jia-qi, XIA Song, <i>et al.</i> (3875)
Microbial Community Structure of Activated Sludge and Its Response to Environmental Factors	MA Qie-qie, YUAN Ling-jiang, NIU Ze-dong, <i>et al.</i> (3886)
Distribution and Sources of Microplastics in Farmland Soil Along the Fenhe River	ZHU Yu-en, WEN Han-xuan, LI Tang-hui-xian, <i>et al.</i> (3894)
Source Apportionment of Soil PAHs in Lanzhou Based on GIS and APCS-MLR Model	GUAN Xian-xian, ZHOU Xiao-ping, LEI Chun-ni, <i>et al.</i> (3904)
Migration, Transformation Characteristics, and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metal Fractions in Cultivated Soil Profiles in a Typical Carbonate-Covered Area	TANG Shi-qi, LIU Xiu-jin, YANG Ke, <i>et al.</i> (3913)
Effect of Elevated CO ₂ on N ₂ O Emissions from Different Rice Cultivars in Rice Fields	YU Hai-yang, HUANG Qiong, WANG Tian-yu, <i>et al.</i> (3924)
Effects of Coconut Chaff Biochar Amendment on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Paddy Fields in Hot Areas	WANG Zi-jun, WANG Hong-hao, LI Jin-qiu, <i>et al.</i> (3931)
Effects of Biochar Addition Under Different Water Management Conditions on N ₂ O Emission From Paddy Soils in Northern Hainan	WANG Hong-hao, TAN Meng-yi, WANG Zi-jun, <i>et al.</i> (3943)
Ecological Effects of Species Diversity on Plant Growth and Physico-Chemical Properties in a Pb-Zn Mine Tailings	YANG Sheng-xiang, CAO Jian-bing, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (3953)
Investigation of Dominant Plants and Analysis of Ecological Restoration Potential in Lailishan Tin Tailings	QIN Fu-rong, ZHANG Shi-ying, XIA Yun-sheng, <i>et al.</i> (3963)
Responses of Different Degradation Stages of Alpine Wetland on Soil Microbial Community in the Yellow River Source Zone	LIN Chun-ying, LI Xi-lai, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (3971)
Effects of Straw Returning with Chemical Fertilizer on Soil Enzyme Activities and Microbial Community Structure in Rice-Rape Rotation	JIN Yu-ting, LI Xian-fan, CAI Ying, <i>et al.</i> (3985)
Shifts in Rhizosphere Bacterial Community Structure, Co-occurrence Network, and Function of <i>Miscanthus</i> Following Cadmium Exposure	CHEN Zhao-jin, LIN Li-an, LI Ying-jun, <i>et al.</i> (3997)
Investigation of Soil Fungal Communities and Functionalities within Karst Paddy Fields	ZHOU Jun-bo, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i> (4005)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cd and Pb in Tiered Soil Profiles from a Zinc Smelting Site	LIU Ling-qing, XIAO Xi-yuan, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i> (4015)
Influence of Different Soil Conditioner on the Transfer and Transformation of Cadmium and Phthalate Esters in Soil	WANG Can, ZHANG Yu-liang, HE Ming-jing, <i>et al.</i> (4024)
Immobilization Mechanism of Four Types of Amendments on Cu and Cd in Polluted Paddy Soil	DING Yuan, AO Shi-ying, CHEN Yi-hong, <i>et al.</i> (4037)
Foliar Application of L-Cysteine: Effects on the Concentration of Cd and Mineral Elements in Rice	ZHANG Ya-hui, WANG Chang-rong, LIU Yue-min, <i>et al.</i> (4045)
Effect of Cadmium Stress on Phytochelatins in <i>Amaranthus hypochondriacus</i> L. During Different Growth Periods	LIU Jia-xin, CHEN Wen-qing, YANG Li, <i>et al.</i> (4053)
Evolution of Material Metabolism in China's Pulp and Paper Industry	LIU Xin, YANG Tao, WU Hui-jun, <i>et al.</i> (4061)