

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非邻苯增塑剂的污染特征与暴露风险	刘晓途, 彭长风, 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, 齐嵘, 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)	

叶施 L-半胱氨酸对水稻镉和矿质元素含量的影响

张雅荟^{1,2}, 王常荣^{2*}, 刘月敏¹, 刘雅萍^{1,2}, 刘仲齐², 张长波², 黄永春^{2*}

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津 300384; 2. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要: 为评估将 L-半胱氨酸(L-Cys)作为水稻降 Cd 叶面调理剂的可行性,通过湖南的田间试验,采用小区试验法研究了 L-Cys 对水稻籽粒中 Cd 和矿质元素含量的影响,并通过检测水稻各营养器官的 Cd 分布和 Cd 赋存形态的变化,探究了 L-Cys 调控水稻籽粒 Cd 积累的作用机制. 结果表明,在开花期叶面喷施一次 L-Cys 即可使水稻籽粒 Cd 含量显著降低,同时提高其 Mg 和 K 的含量,对 Ca、Mn 和 Zn 的含量无显著影响. L-Cys 的降 Cd 效果随喷施浓度增加而增强,当浓度为 10 mmol·L⁻¹时,籽粒中 Cd 含量降至我国食品安全标准 0.2 mg·kg⁻¹以内,降幅达 59.2%,同时显著降低了水稻营养器官穗轴、第一节、穗颈、旗叶、第二节间、第二节、第二叶、基部茎叶和根中的 Cd 含量,降幅分别为 58.3%、56.0%、62.7%、67.0%、59.3%、61.5%、60.2%、54.9% 和 50.3%. 水稻不同部位间的 Cd 转移因子显示,第一节是水稻营养体拦截有害元素 Cd 的关键器官. 叶面喷施 L-Cys 提高了 Cd 从旗叶到第一节和第二节间到第一节的转移因子,增幅最高达 105.4% 和 45.8%,并抑制了 Cd 从第一节继续向上到穗颈的转运,降幅最高达 27.5%. 在水稻第一节中,L-Cys 处理同时降低了无机态、水溶态和残渣态 Cd 的含量,并提高了其中残渣态 Cd 的比例至 94.4%. 由此可见,叶面喷施 L-Cys 能够降低水稻各营养器官 Cd 积累量,并促进水稻中 Cd 向第一节的转运及其对 Cd 的固定作用,进而提高关键器官第一节对 Cd 的拦截能力,最终显著抑制 Cd 向籽粒中的转运积累,同时,叶面喷施 L-Cys 不降低水稻籽粒中矿质营养元素的含量,具有较好的应用前景.

关键词: 水稻; 镉; L-半胱氨酸(L-Cys); 叶面喷施; 矿质元素

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)08-4045-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.202101092

Foliar Application of L-Cysteine: Effects on the Concentration of Cd and Mineral Elements in Rice

ZHANG Ya-hui^{1,2}, WANG Chang-rong^{2*}, LIU Yue-min¹, LIU Ya-ping^{1,2}, LIU Zhong-qi², ZHANG Chang-bo², HUANG Yong-chun^{2*}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: To evaluate the feasibility of applying L-cysteine (L-Cys) as a foliar conditioner for Cd reduction in rice, a field experiment was conducted to investigate the concentration of Cd and mineral elements in rice after the foliar application of L-Cys. The variation in Cd distribution and morphology in key rice organs was examined to study the Cd reduction mechanisms of spraying L-Cys on rice. The results showed that foliar application of L-Cys at the rice-flowering stage significantly decreased Cd concentration in grains, in a concentration dependent manner, without inhibiting the accumulation of mineral elements Ca, Mg, K, Mn, and Zn. With a 10 mmol·L⁻¹ L-Cys application, Cd concentration in rice grains decreased by 59.2%, to below 0.2 mg·kg⁻¹, which is the maximum safety limit in China. Foliar application of L-Cys also inhibited Cd accumulation in rice vegetative organs, including rachises, first nodes, neck-panicles, flag leaves, second internodes, second nodes, second leaves, stalks, and roots (58.3%, 56.0%, 62.7%, 67.0%, 59.3%, 61.5%, 60.2%, 54.9%, and 50.3%, respectively). After transfer factor calculation, first nodes were found to be the key organ for Cd blocking in rice. The application of L-Cys increased Cd transfer from flag leaves and second internodes to first nodes (105.4% and 45.8%, respectively), but decreased Cd transfer from first nodes up to neck-panicles (27.5%). In rice first nodes, the concentrations of Cd in the inorganic, water soluble, and residue states were all lower following L-Cys application, and the proportion of residual Cd increased to 94.4%. Therefore, foliar application of L-Cys significantly inhibited Cd transport and accumulation in rice grains, by decreasing the Cd concentrations of various vegetative organs and improving Cd interception in the first nodes. This is a promising way to produce rice with lower Cd concentrations and normal mineral element concentrations in Cd-contaminated paddy fields.

Key words: rice; cadmium; L-cysteine (L-Cys); foliar application; mineral element

由于农业和工矿业生产等人类活动的影响,环境中的镉(Cd)污染问题日益严重,2014 年的全国土壤污染状况调查公报显示,不同土地利用类型的土壤均有不同程度的 Cd 污染,其中 Cd 点位超标率为 7.0%^[1]. Cd 是我国污染土壤中常见的重金属元素之一,具有分解周期长、移动性大和难降解等特

点,会对植株产生毒害作用^[2]. Cd 胁迫会改变细胞

收稿日期: 2021-01-11; 修订日期: 2021-02-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(41501249, 42077153); 中国农业科学院科技创新工程项目(CAAS-XTCX2016018)

作者简介: 张雅荟(1996~),女,硕士研究生,主要研究方向为重金属污染防治与环境微生物,E-mail:592534837@qq.com

* 通信作者,E-mail:wangchangrong109@163.com; nylab@126.com

质膜的通透性,影响矿质元素的吸收,导致植株体内矿质元素含量和成分改变,致使植物矿质营养缺乏,引起代谢活动和物质合成过程紊乱,从而影响植物的生长和发育^[3]. 水稻能够吸收污染土壤中的 Cd 并将其积累在籽粒中,我国食品卫生标准中稻谷、糙米和大米中 Cd 的限量标准为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[4]. 水稻中的 Cd 可通过食物链进入人体,在人体内代谢缓慢,对人体的健康和生命安全造成严重危害^[5]. 因此,为降低重金属污染农田中水稻可食用部位的 Cd 含量,保证粮食安全生产,研发探索一套环境友好和安全有效的水稻 Cd 污染防治技术尤为重要.

现有的水稻 Cd 污染治理技术主要集中在添加土壤钝化剂和施加叶面阻控剂等方面^[6,7],其中土壤钝化剂处理总体上能够降低稻米对 Cd 的吸收,但土壤钝化剂修复效果不稳定,且自身有毒或有一定副作用,长期使用会提高土壤 pH 值,造成土壤板结,破坏土壤结构等^[8],这些都造成了土壤钝化剂在使用中的局限性. 而近年来,叶面阻隔技术在重金属污染防治方面成为研究热点. 在水稻特定生长期叶面喷施调理剂,能够通过调控重金属 Cd 在水稻内的转运,抑制 Cd 向水稻可食用部位转运,从而降低农产品中 Cd 含量^[9]. 该方法成本低、环境友好、无二次污染、甚至能够高效增产,有面积应用于中轻度重金属污染农田的潜力^[10]. 有研究表明,叶面喷施低浓度 S-烯丙基-L-半胱氨酸可降低水稻籽粒中 Pb 含量^[11]. 叶面施加硅^[12]和锌^[13]可显著抑制 Cd 向稻米的转运. 叶面喷施苹果酸^[14]可显著降低稻米中的 Cd 含量. 杨晓荣等^[7]的研究证实叶面喷施二巯基丁二酸可通过与水稻叶片中的 Cd^{2+} 形成螯合物显著降低籽粒 Cd 含量.

L-Cys (L-半胱氨酸, L-cysteine) 是一种生物体内常见的含硫 α -氨基酸, L-Cys 中的活性巯基 ($-\text{SH}$) 基团具有还原性和化学反应活性,在蛋白质和细胞膜的生物合成中发挥关键作用,能够保护细胞免受氧化损伤,在生物体中起着多种重要作用^[15]. L-Cys 是合成自由基清除剂 GHS 的重要前体,其结构中的巯基作为重要活性官能团,能够与金属离子形成不溶性的硫醇盐,在抗氧化、排除体内毒素、构建和维持细胞膜和髓鞘等方面发挥关键作用,而 L-Cys 水平太低则会损害生物体的免疫系统^[16,17]. 富含 L-Cys 的转运蛋白,如金属硫蛋白是生物体内最广泛的 Cd 转运蛋白,而植物螯合肽在水稻中也起到运输和储存 Cd 的作用^[18]. 有研究表明, L-Cys 是水稻叶片中的一种重要巯基化合物,在 Cd 胁迫下其含量下降^[19]. 植株体内半胱氨酸含量显著增加是导致水稻突变体 *cad1* 耐 Cd 性增强的主要原因之一^[20].

由于 L-Cys 有助于缓解植物对重金属诱导的氧化应激^[21],近年来利用 L-Cys 应对重金属胁迫逐渐成为焦点. 有研究表明,喷施 $1.0 \sim 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的外源 L-Cys 可提高小麦幼苗对铜胁迫的耐受性^[22]. 与 L-Cys 合成相关的酶参与了稻米中的 Cd 解毒^[23]. Cd 与 L-Cys 形成的复合物可能参与了 Cd 在哺乳动物中的转运^[24]. 由此可见, L-Cys 参与包括 Cd 在内的重金属转运,并且在缓解重金属毒性方面发挥重要作用. 然而,叶面喷施 L-Cys 对 Cd 污染水稻的作用及其机制研究还鲜见报道. 本文通过田间试验,在 Cd 污染农田水稻开花期叶面喷施不同浓度的 L-Cys,研究其对水稻籽粒中 Cd 和矿质营养元素含量的影响,并通过分离水稻各部位营养器官并检测其 Cd 分布和 Cd 赋存形态的方法,探索叶面喷施 L-Cys 对水稻 Cd 积累和转运的调控机制,以期为其作为水稻降 Cd 叶面调理剂的应用提供数据支持和理论依据.

1 材料与方法

1.1 试验地点与试验材料

湖南省湘潭市是重要的矿冶和重工业基地,早期工业污染严重,同时我国南方降雨频繁且水网复杂,造成农田 Cd 污染直接影响水稻安全生产^[25]. 本试验地点位于湖南省湘潭市 ($27^{\circ}52' \text{N}$, $112^{\circ}51' \text{E}$), 试验田土壤类型为水稻土,耕层土壤 pH 5.6,有机质含量 $69.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,阳离子交换量 $9.5 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd 含量 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. 本试验水稻品种为当地主栽品种华占,种子购于当地种子公司. L-Cys 购于上海麦克林生化科技有限公司,纯度 99%.

1.2 试验方法

称取适量的 L-Cys 溶于田间灌溉水,并加水稀释至 1.0 L,配制成 0.5 、 5 和 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ L-Cys 水溶液,作为处理组,本试验共设置 1 个空白对照喷施组 CK, 3 个处理组,每组设 4 次重复. 田间试验小区面积设定为 5 m^2 ($2 \text{ m} \times 2.5 \text{ m}$). 水稻于 2019 年 6 月育秧,7 月下旬移栽至稻田,9 月下旬 (开花期) 在叶面均匀喷施不同浓度 L-Cys. 整个生育期无显著病虫害发生.

1.3 样品的采集与处理

于水稻成熟期,选取小区中心处喷施较为均匀部分,用铁锹每小区随机连根挖取 4 株水稻植株,装入网袋. 常温自然风干后,将水稻植株分为籽粒、穗轴、穗颈 (第一节间)、旗叶、第一节 (穗下节)、第二节、第二节间、基部茎叶和根共 10 个部分 (如图 1). 去离子水冲洗 3 次,于 70°C 下烘干 72 h,冷却至室温. 籽粒用砬谷机脱壳后磨成粉末,其余部

位剪刀剪碎后用万能粉碎机磨粉, 分别收集备用。

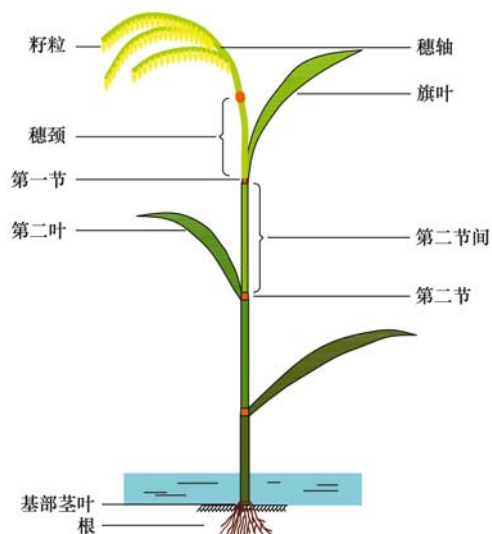


图 1 水稻各营养器官示意

Fig. 1 Structure diagram of different vegetative organs of rice

1.4 Cd 及水稻矿质元素的测定方法

分别称取 0.5 g 籽粒粉末或 0.25 g 营养器官粉末于聚四氟乙烯消解管中, 加入 7 mL 浓硝酸, 摇匀, 室温下静置过夜. 于电热消解仪 (Digi Block ED54) 上进行消解, 110℃ 加热 2.5 h 后冷却至室温, 加入 1 mL H_2O_2 摇匀, 110℃ 继续加热 1.5 h, 最后于 170℃ 下赶酸至 0.5 mL 以内, 用去离子水稀释并转移至 25 mL 容量瓶内过滤定容, 用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Agilent 7500a, USA) 测定样品中 Cd、Mg、K、Ca、Mn 和 Zn 含量. 在本研究中, 籽粒中 Cd 及营养元素测定的标准样品为 TMQC0009 (BBS-1 大米), Cd、Mg、K、Ca、Mn 和 Zn 的回收率分别为 101.85%、95.49%、97.75%、100.22%、100.86% 和 97.78%. 其它营养器官中 Cd 含量测定的标准样品为 GBW10020 (GSB-11 柑橘叶), 回收率为 101.26%.

1.5 Cd 赋存形态提取方法

参照 Xue 等^[26]的方法进行了调整, 采用不同的萃取剂依次提取: 80% 乙醇提取无机态 Cd; 去离子水提取水溶态 Cd; 其余为残渣态 Cd. 称取植物样品粉末 0.2 g 于离心管中, 加入 20 mL (样品与萃取剂比值为 1:100, 质量: 体积比) 80% 乙醇, 匀浆, 室温下振荡 22 h, 5 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心 10 min 后收集上清液至聚四氟乙烯消解管, 重复上述操作两次, 按照相同比例加入去离子水, 重复上述萃取操作, 将收集到的萃取液及样品残渣分别于 70℃ 电热板上蒸发至恒重, 按 1.4 节的方法测定 Cd 含量.

1.6 数据统计及分析

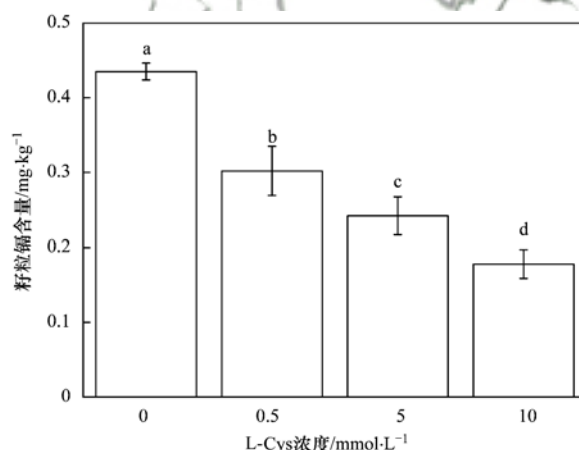
利用 Microsoft Excel 2007 进行相关数据的计算、统计及处理. 利用 SPSS 17.0 软件进行统计分

析, 新复极差法 (Duncan's) 进行多重比较、差异显著性检验. 利用 Origin 2019 作图.

2 结果与分析

2.1 叶面喷施 L-Cys 对水稻籽粒 Cd 含量的影响

经测定, 水稻籽粒中 Cd 含量结果如图 2 所示, 田间试验的稻田为中轻度 Cd 污染土壤, 空白对照喷施组中籽粒 Cd 含量为 $0.435 mg \cdot kg^{-1}$, 超出我国食品安全国家标准. 叶面喷施 L-Cys 能够显著降低水稻籽粒 Cd 积累量, 且其降 Cd 效果随着 L-Cys 喷施浓度的增加而提高, 呈现浓度依赖性趋势. 与空白对照相比, 当喷施浓度为 $0.5 mmol \cdot L^{-1}$ 时, 籽粒中 Cd 含量下降 30.6%, 当喷施浓度为 $5 mmol \cdot L^{-1}$ 时, 籽粒中 Cd 含量下降 44.5%, 当喷施浓度为 $10 mmol \cdot L^{-1}$ 时, 籽粒中 Cd 含量下降至 $0.2 mg \cdot kg^{-1}$ 以下, 降幅高达 59.2%, 符合我国食品安全标准.



不同小写字母表示处理间差异达到 5% 显著水平 ($n=4$), 下同

图 2 喷施 L-Cys 对水稻籽粒中 Cd 含量的影响

Fig. 2 Effects of foliar application of L-Cys on Cd concentration in rice grains

2.2 叶面喷施 L-Cys 对水稻籽粒矿质元素含量的影响

为了评价叶面喷施 L-Cys 对稻米品质的影响, 检测水稻籽粒中矿质元素 Mg、K、Ca、Mn 和 Zn 的含量变化发现, 水稻开花期叶面喷施一次 L-Cys 对水稻籽粒中的矿质元素积累没有抑制作用. 如图 3 所示, 水稻籽粒中矿质元素含量差异很大, 其中 K 含量最高, Mg 含量其次, 且远高于 Ca、Mn 和 Zn 含量. 在水稻开花期, 叶面喷施 $0.5 mmol \cdot L^{-1}$ L-Cys 对籽粒中各矿质元素含量的影响最大. 与对照相比, 叶面喷施 $0.5 mmol \cdot L^{-1}$ L-Cys 对 Mg、K 和 Mn 含量都有显著性提高, 含量分别增长 28.4%、22.2% 和 10.6%; 对 Ca 和 Zn 含量无明显影响. 喷施 $5 mmol \cdot L^{-1}$ L-Cys 时, Mg 和 K 含量分别增长 14.1% 和 21.0%, 对 Ca、Mn 和 Zn 含量无显著影响; 喷施

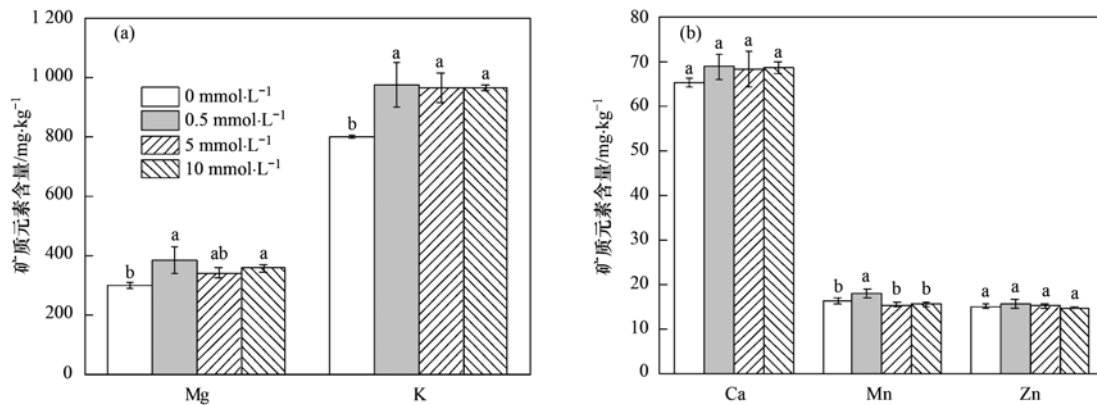


图3 水稻籽粒中矿质元素含量

Fig. 3 Mineral element concentrations in rice grains

10 mmol·L⁻¹ L-Cys 时, Mg 和 K 含量显著提高, 分别增长 19.8% 和 20.9%, Ca、Mn 和 Zn 含量无显著性差异。

2.3 叶面喷施 L-Cys 对水稻不同营养器官 Cd 含量的影响

由图 4 可见, 水稻各营养器官对 Cd 的富集能力有很大差异, 顶端第一节 Cd 积累浓度最高, 可达 7.276 mg·kg⁻¹; 其次是根 Cd 积累浓度可达 6.185 mg·kg⁻¹; 其余部位 Cd 积累浓度由高到低依次是顶端第二节 > 基部茎叶 > 第二节间 > 穗颈 > 旗叶 > 穗轴 > 第二叶。其中, 顶端第一节 Cd 含量可达第二叶 Cd 含量的 7 倍, 是相邻营养器官 Cd 含量的 2~5 倍, 由此可见, 第一节是水稻拦截 Cd 的重要营养器官。与空白对照组相比, 叶面喷施 L-Cys 能够降低水稻各营养器官中的 Cd 含量, 且其降 Cd 效果呈现浓度依赖性趋势。当喷施浓度为 0.5 mmol·L⁻¹ 时, L-Cys 显著降低了水稻穗轴、旗叶、穗颈、第二叶、第一节、第二节和第二节间的 Cd 含量, 但是基部茎叶和根的 Cd 含量变化不显著。随着 L-Cys 喷施浓度的增加, 水稻各器官 Cd 含量呈下降趋势。当喷施浓度为 5 mmol·L⁻¹ 时, 与空白

对照相比, 基部茎叶 Cd 含量也显著性降低。当喷施浓度为 10 mmol·L⁻¹ 时, 水稻各器官 Cd 含量均显著下降, 水稻中穗轴、第一节、穗颈、旗叶、第二节间、第二节、第二叶、基部茎叶和根中 Cd 含量降幅分别为 58.3%、56.0%、62.7%、67.0%、59.3%、61.5%、60.2%、54.9% 和 50.3%。综上, 叶面喷施 L-Cys 能够有效抑制水稻各部位营养器官中的 Cd 积累, 进而影响可食用部位籽粒中的 Cd 含量。

为了进一步探究叶面喷施 L-Cys 的降 Cd 作用机制, 本研究对 Cd 在水稻各营养器官间的转运进行研究 (图 5)。水稻不同部位的 Cd 积累浓度分布反映其迁移能力, 一般用转移因子 (transfer factor, TF) 来表示:

$$TF_{a/b} = \frac{a \text{ 器官 Cd 含量}}{b \text{ 器官 Cd 含量}}$$

图 5 显示了不同浓度 L-Cys 喷施后各器官 Cd 转移因子变化。在空白对照组中, Cd 从第二叶向第二节的转运能力最强, 其次是 Cd 从旗叶向第一节的转运, 说明在水稻各营养器官中, 节对 Cd 转运的拦截起到关键作用。由图 5 可见, 与空白对照

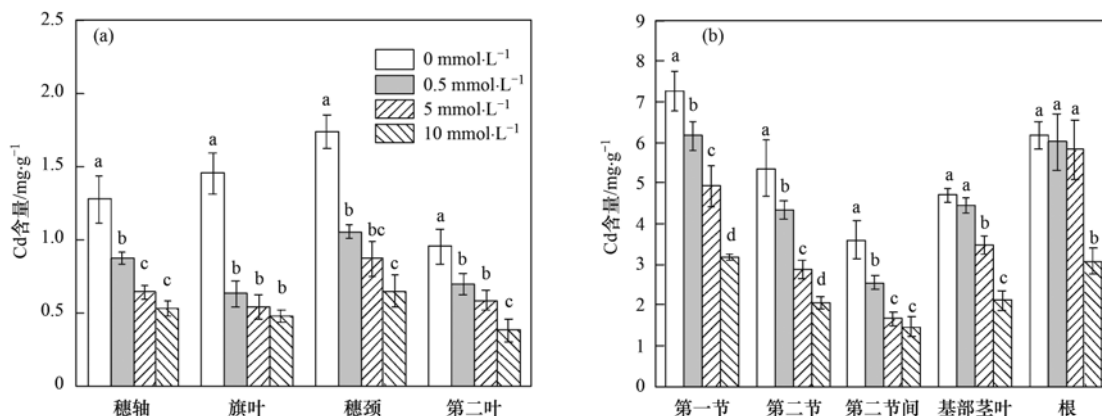


图4 喷施 L-Cys 对水稻各器官中 Cd 含量的影响

Fig. 4 Effects of foliar application of L-Cys on Cd concentration in rice organs

组相比,叶面喷施 L-Cys 对 Cd 在第一节转运有显著影响,转移因子 $TF_{\text{第一节/旗叶}}$ 和 $TF_{\text{第一节/第二节间}}$ 均显著提高,而 $TF_{\text{穗颈/第一节}}$ 则显著降低. 当 L-Cys 喷施浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $TF_{\text{第一节/旗叶}}$ 可增长 105.4%,即 Cd 从旗叶向第一节的转运率成倍增长; $TF_{\text{第一节/第二节间}}$ 增长幅度则达 45.8%,即 Cd 从第二节间向第一节的转运率也增长了近一半;而同时 $TF_{\text{穗颈/第一节}}$ 则显著下降,降幅达 27.5%,即 Cd 从第一节向上到穗颈的转运率降低了近四分之一.

喷施浓度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, L-Cys 对水稻第一节 Cd 转运的调控与 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时相近;而当喷施浓度达到 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, L-Cys 仅显著降低了转移因子 $TF_{\text{第一节/旗叶}}$,而对 $TF_{\text{第一节/第二节间}}$ 和 $TF_{\text{穗颈/第一节}}$ 的影响不具有显著性. 由此可见,叶面喷施适当浓度的 L-Cys 可以促进 Cd 从旗叶和第二节间向第一节的转运,同时抑制了 Cd 从第一节继续向上到穗颈部分转运,从而提高了第一节对 Cd 的拦截能力.

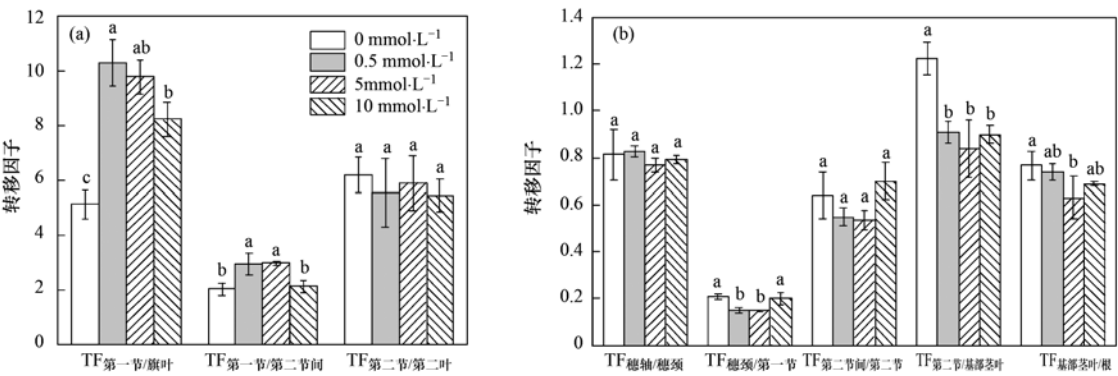


图5 喷施 L-Cys 对水稻各器官转移因子的影响
Fig. 5 Effects of L-Cys application on TF in rice organs

2.4 叶面喷施 L-Cys 对水稻第一节中 Cd 赋存形态的影响

为了深入探索叶面喷施 L-Cys 对水稻 Cd 拦截关键器官第一节的作用机制,对第一节中 Cd 的赋存形态进行检测分析. 如图 6 所示,喷施不同浓度的 L-Cys 显著降低了水稻第一节中水溶态 Cd、无机态 Cd 和残渣态 Cd 的含量,且降 Cd 幅度随喷施浓度的升高而升高. 当喷施浓度达到 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水溶态 Cd、无机态 Cd 和残渣态 Cd 的含量分别降低了 77.5%、75.0% 和 66.0%. 通过分析 Cd 的赋存形态比例发现,水稻第一节中的 Cd 主要以残渣态形式存在,其含量高达 89%,远高于可移动态 Cd

的比例(无机态 Cd 比例 4.1%,水溶态 Cd 比例 6.9%),残渣态 Cd 含量约为可移动态 Cd 含量的 8 倍左右. 当喷施浓度为 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水稻第一节中残渣态 Cd 比例提高至 91.5%,是可溶态 Cd 比例的 11 倍左右. 当喷施浓度为 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对第一节中 Cd 形态影响最大,残渣态 Cd 比例提高至 94.4%,高达水溶态 Cd 比例的 17 倍左右. 当喷施浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,残渣态 Cd 比例也提高到 92.2%. 由此可见,叶面喷施 L-Cys 能够同时降低第一节中水溶态 Cd、无机态 Cd 和残渣态 Cd 的含量,并改变第一节中 Cd 的赋存形态,促进可移动态 Cd 向残渣态 Cd 的转化,提高其中残渣态

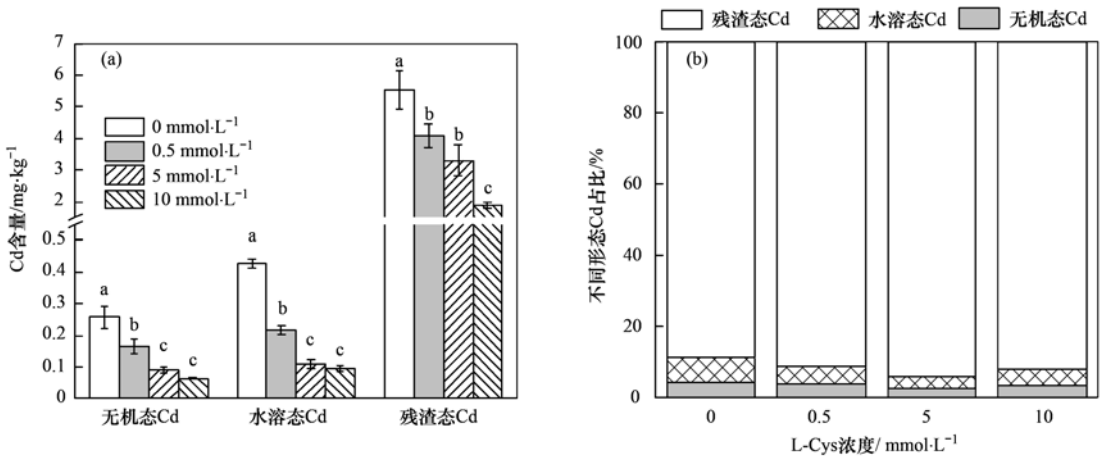


图6 喷施不同浓度 L-Cys 后水稻第一节中不同化学形态 Cd 的含量和所占比例

Fig. 6 Concentration and proportion of Cd with different chemical forms in rice first node under L-Cys application

Cd 的比例,也就是说,提高了水稻第一节对 Cd 的固定拦截作用。

3 讨论

L-Cys 是一种生物体内常见的氨基酸,具有提高植物抗氧化活性^[27]和延缓衰老^[28]等作用,具有较好的安全性,是组成谷胱甘肽的天然成分之一,分子中含有活泼的巯基,能够与金属离子形成硫醇盐,作为解毒类药物使用^[15,29]。叶面喷施 L-Cys 能够影响植物对重金属的耐受性和积累量,有研究表明,喷施 L-Cys 可提高小麦幼苗对铜胁迫的耐受性,增加小麦叶片和根系中的铜积累量^[22],而本研究发现喷施 L-Cys 显著抑制了水稻各器官中的 Cd 积累,由此可见,叶面喷施 L-Cys 对不同植物中不同重金属的吸收积累可能发挥不同的作用,因此研究 L-Cys 的作用机制对于指导其应用具有十分重要的意义。目前 L-Cys 制备工艺相对成熟,成本低廉,产率高,已广泛应用于农业及食品工业等。因此,将 L-Cys 作为叶面调理剂的主要成分,应用于 Cd 污染水稻修复具有较好的安全性和前景。本研究发现,水稻开花期叶面喷施一次 L-Cys,就能够显著降低籽粒 Cd 积累量,操作方便简单。喷施 L-Cys 对水稻的降 Cd 效果随着喷施浓度的增加而提高,在适当 L-Cys 浓度作用下,能够降低稻米 Cd 含量至我国食品安全标准 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围以内,从而保障稻米安全生产。同时,喷施 L-Cys 不会对水稻籽粒中矿质营养元素的积累产生不利影响,为稻米的营养品质提供了保障。矿质元素,特别是阳离子矿质元素,不仅对植物的生长发育起着重要的作用,同时也影响着水稻中 Cd 的转运^[14,30~32]。水稻开花期叶面喷施适当浓度的 L-Cys 能够提高籽粒中矿质元素 Mg、K 和 Mn 的含量。有同位素研究表明,水稻细胞能够识别必需元素和有害元素,并优先转运生长所必需的营养元素^[33],而有害元素 Cd 主要通过“蹭车”的方式伴随着必需元素进行跨膜运输^[34]。水稻细胞利用离子泵和离子通道等膜蛋白转运各种元素,不同膜蛋白对于不同离子的选择性不同,目前还没有发现 Cd 转运的专属蛋白,但是已经证明了锌/铁转运蛋白家族、自然抗性巨嗜细胞蛋白、主要易化子超家族和非选择性阳离子通道 NSCCs 等膜蛋白,与 Cd 的转运密切相关^[32, 35, 36],因此,阳离子矿质元素的增加很可能竞争性地抑制 Cd 转运,从而降低水稻籽粒中 Cd 积累。

在长期的自然进化过程中,水稻的根茎叶等营养器官能够把大量的 Cd 固定在细胞壁中,或封存在液泡中,经过层层拦截,最终只有极少数的 Cd 转

运进入到籽粒中。在此过程中,叶片中的 Cd 也可以通过茎中的韧皮部转运到籽粒中^[37],有研究表明^[12~14],喷施降 Cd 叶面调理剂通过提高叶片等营养器官对 Cd 的固定作用,抑制茎叶中可移动态 Cd 的转运,进而降低籽粒中的 Cd 含量。因此,叶面喷施 L-Cys 能够直接作用于叶片,调控 Cd 向籽粒中的转运。本研究发现,叶面喷施 L-Cys 不但能够抑制籽粒 Cd 积累,对水稻各营养器官的 Cd 转运积累也有调控作用,能够显著降低水稻各营养器官中的 Cd 含量,其降 Cd 效果随喷施浓度的增加而提高。其中,水稻的第一节富集了高浓度的 Cd,约是第二节间和穗颈 Cd 浓度的 2~4 倍,在水稻营养器官拦截 Cd 转运进入籽粒中起到重要作用,而叶面喷施适当浓度的 L-Cys 可以促进 Cd 从旗叶和第二节间向第一节的转运积累,同时抑制 Cd 从第一节继续向上到穗颈部分积累,从而提高了第一节对 Cd 的拦截能力。水稻节组织中的厚壁细胞充满原生质,细胞壁很厚,叶、分蘖及根的输导组织都在茎节内会合,很有可能与 Cd 的固定相关。其他研究也证明了本文的推测,在高污染环境中,第一节中的 Cd 浓度可高达 $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[30],扫描电镜检测结果显示,水稻中 Cd 主要分布在节和节间维管束组织的细胞壁上^[38],而水稻开花期第一节中表达水平显著提高的 *OsLCT1* 基因,可以有效降低稻米 Cd 含量^[39]。Feng 等^[37]的研究显示,根和节是阻碍 Cd 进入籽粒的两个关键障碍,顶端第一节 Cd 隔离能力最强,且具有高基因表达参与糖酵解和 Cd 解毒,顶端第一节对抑制 Cd 向籽粒转运发挥重要作用^[34,40]。由此可见,第一节是水稻营养体拦截 Cd 转运的关键器官,而叶面喷施 L-Cys 不但能够降低水稻各营养器官的 Cd 积累量,同时还能够调控关键器官第一节的作用,提高第一节对 Cd 的拦截能力,进而有效地抑制营养体中 Cd 向籽粒的转运。

为了深入探究叶面喷施 L-Cys 影响水稻第一节 Cd 积累转运的作用机制,对第一节中 Cd 的赋存形态进行了分析。重金属的生物有效性与其存在形态密切相关,反映了其对环境动植物以及人类的毒性危害,而改变重金属在环境和生物体内的化学形态,可以有效降低有害元素的生物有效性及其在可食用部位积累量^[29]。在水稻体内, Cd 赋存形态的变化与其可移动性密切相关,是 Cd 转运积累的重要影响因素。叶面喷施 L-Cys 能够同时降低第一节中水溶态 Cd、无机态 Cd 和残渣态 Cd 的含量,并改变第一节中 Cd 的赋存形态,提高其中残渣态 Cd 的比例,促进顶端第一节中活跃的可移动态 Cd(水溶态 Cd 和无机态 Cd)转化为稳定的残渣态 Cd,提高水稻第

一节对 Cd 的固定能力. 由此可见, 在水稻开花期叶面喷施 L-Cys, 不但能够降低水稻各器官的 Cd 积累量, 还能够调控 Cd 拦截能力最强的营养器官第一节对 Cd 的固定作用, 促进相邻营养器官将 Cd 转运到第一节中, 并降低第一节中 Cd 的可移动性, 将 Cd 固定在第一节中, 进而抑制 Cd 向穗颈的转运, 最终降低籽粒 Cd 积累. 综上所述, 在水稻开花期叶面喷施 L-Cys, 能够通过降低营养器官 Cd 积累量和提高第一节对 Cd 转运的拦截能力这两种途径, 抑制水稻籽粒 Cd 积累, 因此, 将 L-Cys 作为水稻降 Cd 叶面调理剂的主要成分, 应用于污染农田稻米安全生产, 具有较好的前景.

4 结论

(1) 在水稻开花期叶面喷施一次 L-Cys 可以显著降低籽粒中 Cd 含量, 且其降 Cd 效果随喷施浓度增大而提高, 同时不抑制籽粒中矿质元素 Mg、K、Mn、Ca 和 Zn 的积累.

(2) 叶面喷施 L-Cys 显著降低了水稻各营养器官中 Cd 含量, 同时促进了 Cd 从旗叶和第二节间向第一节的积累, 抑制了 Cd 从第一节向穗颈的积累, 进而提高了水稻第一节对 Cd 转运的拦截作用.

(3) 叶面喷施 L-Cys 能够同时降低水稻第一节中无机态、水溶态和残渣态 Cd 的含量, 并提高其中残渣态 Cd 的比例, 从而提高第一节对 Cd 的结合和固定, 抑制可移动 Cd 向籽粒的转运.

(4) L-Cys 作为一种水稻降 Cd 叶面调理剂的主要成分, 具有较好的应用前景.

参考文献:

- [1] 陈能场, 郑煜基, 何晓峰, 等. 《全国土壤污染状况调查公报》探析[J]. 农业环境科学学报, 2017, **36**(9): 1689-1692.
Chen N C, Zheng Y J, He X F, *et al.* Analysis of the report on the national general survey of soil contamination[J]. Journal of Agro-Environment Science 2017, **36**(9): 1689-1692.
- [2] 蔡红, 王晓宇, 韩辉. 产脲酶细菌矿化修复 Cd 和 Pb 污染土壤效应和机制[J]. 中国环境科学, 2020, **40**(11): 4883-4892.
Cai H, Wang X Y, Han H. Effects and mechanisms of urease-producing bacteria mineralization on remediation of Cd- and Pb-contaminated soil[J]. China Environmental Science, 2020, **40**(11): 4883-4892.
- [3] Zhang X X, Li X, Tang L, *et al.* The root iron transporter 1 governs cadmium uptake in *Vicia sativa* roots[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **398**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122873.
- [4] GB 2762-2017《食品安全国家标准 食品中污染物限量》[J]. 中国食品卫生杂志, 2018, **30**(3): 329-340.
- [5] 李义纯, 陈勇, 唐明灯, 等. 硫酸亚铁和硝酸铁施用对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(11): 5143-5150.
Li Y C, Chen Y, Tang M D, *et al.* Effects of ferrous sulfate and ferric nitrate on cadmium transportation in the rhizosphere soil-rice system[J]. Environmental Science, 2020, **41**(11): 5143-5150.
- [6] 李阳, 尹英杰, 朱司航, 等. 不同混施钝化剂对水稻吸收累积 Cd 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, **39**(2): 247-255.
Li Y, Yin Y J, Zhu S H, *et al.* Effects of different combined amendments on Cd uptake and accumulation by rice[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, **39**(2): 247-255.
- [7] 杨晓荣, 黄永春, 刘仲齐, 等. 叶面喷施二巯基丁二酸对晚稻籽粒镉及矿质元素含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(8): 1802-1808.
Yang X R, Huang Y C, Liu Z Q, *et al.* Foliar application of DMSA: effects on Cd and other mineral elements in rice grains [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(8): 1802-1808.
- [8] 鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 等. 钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响[J]. 环境科学, 2020, **41**(3): 1491-1497.
Yan D M, Guo Z H, Huang F L, *et al.* Effect of calcium magnesium phosphate on remediation paddy soil contaminated with cadmium using lime and sepiolite [J]. Environmental Science, 2020, **41**(3): 1491-1497.
- [9] 高敏, 周俊, 刘海龙, 等. 叶面喷施硅硒联合水分管理对水稻镉吸收转运特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(2): 215-222.
Gao M, Zhou J, Liu H L, *et al.* Effect of silica and selenite foliar sprays on the uptake and transport of cadmium by rice under water management [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(2): 215-222.
- [10] 刘家豪, 赵龙, 孙在金, 等. 叶面喷施硫对镉污染土壤中水稻累积镉的机制研究[J]. 环境科学研究, 2019, **32**(12): 2132-2138.
Liu J H, Zhao L, Sun Z J, *et al.* Protective effect of foliar application of sulfur on rice under the stress of Cd[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, **32**(12): 2132-2138.
- [11] 程六龙, 黄永春, 周桂华, 等. 叶面喷施 S-烯丙基-L-半胱氨酸对晚稻籽粒中铅含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, **39**(10): 2134-2142.
Cheng L L, Huang Y C, Zhou G H, *et al.* Foliar application of SAC reduces lead concentration in late rice grains by decreasing the translocation of lead from the roots to the above-ground parts [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, **39**(10): 2134-2142.
- [12] Li N, Feng A X, Liu N, *et al.* Silicon application improved the yield and nutritional quality while reduced cadmium concentration in rice [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, **27**(16): 20370-20379.
- [13] Wang H, Xu C, Luo Z C, *et al.* Foliar application of Zn can reduce Cd concentrations in rice (*Oryza sativa* L.) under field conditions[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(29): 29287-29294.
- [14] 张烁, 陆仲烟, 唐琦, 等. 水稻叶面调理剂的降 Cd 效果及其对营养元素转运的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, **37**(11): 2507-2513.
Zhang S, Lu Z Y, Tang Q, *et al.* Effects of foliar modulators on cadmium accumulation and transport of nutrient elements in rice [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, **37**(11): 2507-2513.
- [15] Na G, Salt D E. The role of sulfur assimilation and sulfur-containing compounds in trace element homeostasis in plants[J].

- Environmental and Experimental Botany, 2011, **72**(1): 18-25.
- [16] Kanikarla-Marie P, Micinski D, Jain S K. Hyperglycemia (high-glucose) decreases L-cysteine and glutathione levels in cultured monocytes and blood of Zucker diabetic rats[J]. Molecular and Cellular Biochemistry, 2019, **459**(1-2): 151-156.
- [17] Sameem B, Khan F, Niaz K. L-cysteine[A]. In: Nabavi S M, Silva A S, (Eds.). Nonvitamin and Nonmineral Nutritional Supplements[C]. New York: Academic Press, 2019. 53-58.
- [18] Saeed-Ur-Rahman, Khalid M, Hui N, *et al.* Diversity and versatile functions of metallothioneins produced by plants: a review[J]. Pedosphere, 2020, **30**(5): 577-588.
- [19] Wu Z Y, Zhang C H, Yan J L, *et al.* Separation and quantification of cysteine, glutathione and phytochelators in rice (*Oryza sativa* L.) upon cadmium exposure using reverse phase ultra performance liquid chromatography (RP-UPLC) with fluorescence detection[J]. Analytical Methods, 2013, **5**(21): 6147-6152.
- [20] Chen J, Huang X Y, Salt D E, *et al.* Mutation in *OsCADT1* enhances cadmium tolerance and enriches selenium in rice grain [J]. New Phytologist, 2020, **226**(3): 838-850.
- [21] Rajab H, Khan M S, Wirtz M, *et al.* Sulfur metabolic engineering enhances cadmium stress tolerance and root to shoot iron translocation in *Brassica napus* L[J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2020, **152**: 32-43.
- [22] 彭向永, 宋敏. 外源半胱氨酸对铜胁迫下小麦幼苗生长、铜积累量及抗氧化系统的影响[J]. 生态学报, 2011, **31**(12): 3504-3511.
- Peng X Y, Song M. Effects of exogenous cysteine on growth, copper accumulation and antioxidative systems in wheat seedlings under Cu stress[J]. Acta Ecologica Sinica, 2011, **31**(12): 3504-3511.
- [23] Shen J, Su Y, Zhou C, *et al.* A putative rice L-cysteine desulphydrase encodes a true L-cysteine synthase that regulates plant cadmium tolerance[J]. Plant Growth Regulation, 2019, **89**(2): 217-226.
- [24] Morris T T, Keir J L A, Boshart S J, *et al.* Mobilization of Cd from human serum albumin by small molecular weight thiols[J]. Journal of Chromatography B, 2014, **958**: 16-21.
- [25] 徐晶晶, 吴波, 张玲妍, 等. 基于贝叶斯方法的湖南湘潭稻米 Cd 超标风险评估[J]. 应用生态学报, 2016, **27**(10): 3221-3227.
- Xu J J, Wu B, Zhang L Y, *et al.* Risk assessment of cadmium in rice in Xiangtan, Hunan, China based on Bayesian method[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2016, **27**(10): 3221-3227.
- [26] Xue W J, Zhang C B, Wang P P, *et al.* Rice vegetative organs alleviate cadmium toxicity by altering the chemical forms of cadmium and increasing the ratio of calcium to manganese[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **184**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.109640.
- [27] Li T T, Wu Q X, Zhou Y J, *et al.* L-Cysteine hydrochloride delays senescence of harvested longan fruit in relation to modification of redox status [J]. Postharvest Biology and Technology, 2018, **143**: 35-42.
- [28] 令阳, 邓丽莉, 姚世响, 等. L-半胱氨酸处理对青脆李果实常温贮藏品质的影响[J]. 食品科学, 2019, **40**(21): 222-228.
- Ling Y, Deng L L, Yao S X, *et al.* Effect of L-cysteine treatment on the quality of 'Qingcui' Plum fruit during storage at room temperature[J]. Food Science, 2019, **40**(21): 222-228.
- [29] Piotrowska-Niczyporuk A, Bajguz A, Zambrzycka-Szelewa E. Response and the detoxification strategies of green alga *Acutodesmus obliquus* (Chlorophyceae) under lead stress[J]. Environmental and Experimental Botany, 2017, **144**: 25-36.
- [30] 韩潇潇, 任兴华, 王培培, 等. 叶面喷施锌离子对水稻各器官镉积累特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(8): 1809-1817.
- Han X X, Ren X H, Wang P P, *et al.* Effects of foliar application with zinc on the characteristics of cadmium accumulation in organs of rice plants [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(8): 1809-1817.
- [31] Tang Qi, Zhang S, Li H X, *et al.* Alleviation of calcium on toxicity of cadmium to rice seedlings by inhibiting cadmium accumulation and relieving oxidative damage [J]. Journal of Northeast Agricultural University (English Edition), 2019, **26**(2): 33-40.
- [32] Han X X, Zhang C B, Wang C R, *et al.* Gadolinium inhibits cadmium transport by blocking non-selective cation channels in rice seedlings [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, **179**: 160-166.
- [33] Fujimaki S, Suzui N, Ishioka N S, *et al.* Tracing cadmium from culture to spikelet: noninvasive imaging and quantitative characterization of absorption, transport, and accumulation of cadmium in an intact rice plant[J]. Plant Physiology, 2010, **152**(4): 1796-1806.
- [34] 刘仲齐, 张长波, 黄永春. 水稻各器官镉阻控功能的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(4): 721-727.
- Liu Z Q, Zhang C B, Huang Y C. Research advance on the functions of rice organs in cadmium inhibition: a review[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(4): 721-727.
- [35] Pinto E, Ferreira I M P L V O. Cation transporters/channels in plants: tools for nutrient biofortification [J]. Journal of Plant Physiology, 2015, **179**: 64-82.
- [36] Yan H L, Xu W X, Xie J Y, *et al.* Variation of a major facilitator superfamily gene contributes to differential cadmium accumulation between rice subspecies [J]. Nature Communications, 2019, **10**(1), doi: 10.1038/s41467-019-10544-y.
- [37] Feng X M, Han L, Chao D Y, *et al.* Ionomics and transcriptomic analysis provides new insight into the distribution and transport of cadmium and arsenic in rice[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **331**: 246-256.
- [38] Ma J, Cai H M, He C W, *et al.* A hemicellulose-bound form of silicon inhibits cadmium ion uptake in rice (*Oryza sativa*) cells [J]. New Phytologist, 2015, **206**(3): 1063-1074.
- [39] Uruguchi S, Kamiya T, Sakamoto T, *et al.* Low-affinity cation transporter (*OsLCT1*) regulates cadmium transport into rice grains[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, **108**(52): 20959-20964.
- [40] Chen R, Zhang C B, Zhao Y L, *et al.* Foliar application with nano-silicon reduced cadmium accumulation in grains by inhibiting cadmium translocation in rice plants [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, **25**(3): 2361-2368.

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-nui, <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)