

北京城区PM_{2.5}各组分污染特征及来源分析

安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2022年5月

第43卷 第5期
Vol.43 No.5

目次

北京城区 PM_{2.5} 各组分污染特征及来源分析 安欣欣, 曹阳, 王琴, 富佳明, 王陈婧, 景宽, 刘保献 (2251)

基于时空混合效应模型的京津冀 PM_{2.5} 浓度变化模拟 范丽行, 杨晓辉, 宋春杰, 李梦诗, 段继福, 王卫, 李夫星, 李伟妙 (2262)

2000~2018年京津冀城市群 PM_{2.5} 时空演变及其与城市扩张的关联 赵安周, 相恺政, 刘宪锋, 张向蕊 (2274)

海-陆大气交汇作用下青岛冬季天气 PM_{2.5} 污染特征与来源解析 虞雄, 杨凌霄, 张婉, 齐安安, 王滢铭, 王鹏程, 黄琦, 赵彤, 张雄飞, 徐鹏, 张天琪, 王文兴 (2284)

硫酸盐非均相机制对颗粒物污染的影响: 上海典型污染事件的 WRF-Chem 模拟 张茹涵, 张皓然, 冯伟航, 汤克勤, 马亚平, 王红丽, 黄成, 胡建林, 张宏亮, 李楠 (2294)

省会城市不同功能区大气 PM_{2.5} 化学组分季节变化及来源分析 孙友敏, 范晶, 徐标, 李彦, 韩红, 张桂芹 (2304)

太原市冬季不同污染程度下 PM_{2.5} 的化学组成、消光特征及氧化潜势 任娇, 赵荣荣, 王铭, 张欢欢, 尹诗杰, 薛永刚 (2317)

郑州市冬季大气 PM_{2.5} 金属元素来源及健康风险评估 姚森, 王乾恒, 薛妍, 史来文, 张俊美, 杨书申 (2329)

淄博市冬季 PM_{2.5} 载体金属元素污染特征、生态风险评估及来源分析 白雯宇, 徐勃, 郭丽瑶, 殷宝辉, 马银红, 李丽明, 杨文, 赵雪艳 (2336)

承德市 PM_{2.5} 中多环芳烃的季节分布特征、来源解析及健康风险评估 贺博文, 聂赛赛, 李仪琳, 郭睿瑶, 姚波, 崔建升, 冯亚平, 王帅, 侯晓松 (2343)

珠三角大气中二噁英污染水平与区域迁移 付建平, 谢丹平, 黄锦琼, 杨艳艳, 冯桂贤, 周长风, 廖海婷, 青亮, 张漫雯, 吴明亮, 张素坤 (2355)

华北平原南部农村地区黑碳气溶胶浓度及来源 张玲, 孔少飞, 郑煌, 胡亮, 曾昕, 程溢, 祁士华 (2363)

基于模式过程分析技术天津地区 PM_{2.5} 污染气象成因分析 郝团, 蔡子颖, 韩素芹, 杨旭, 樊文雁, 姚青, 邱晓滨 (2373)

基于排放量和大气反应活性的 VOCs 污染源分级控制 陈鹏, 张月, 邢敏, 李珊珊 (2383)

基于复杂网络的中国臭氧拓扑特征 菅娜, 陈建华, 李冬, 王迪, 薛志钢 (2395)

基于前体物多情景排放的兰州市 2030 年夏季臭氧预测 陈天雷, 吴敏, 潘成珂, 常莉敏, 李洪, 刘鹏, 高宏, 黄韬, 马建民 (2403)

基于源反演和气溶胶同化方法天津空气质量模式预报能力改进 蔡子颖, 唐邈, 肖致美, 杨旭, 朱玉强, 韩素芹, 徐虹, 邱晓滨 (2415)

基于空气质量监测数据的钢铁行业污染源识别方法 石耀鹏, 胡京南, 褚晰晰, 段青春, 胡丙鑫, 殷丽娜, 吕玲玲 (2427)

重污染天气应对“绩效分级、差异化管控”措施首次实践效果后评估 曾景海, 王灿 (2436)

黄河流域水污染风险分区 周夏飞, 曹国志, 於方, 杨威杉, 徐泽升 (2448)

黄河流域甘肃段工业行业水污染物空间排放特征 李雪迎, 杨曦, 乔琦, 刘丹丹, 张玥, 赵若楠, 白璐 (2459)

黄河沉积物重金属时空分布与污染评价 王韬轶, 潘保柱, 韩语, 王雨竹, 李晨辉, 杜蕾 (2467)

APCS-MLR 结合 PMF 模型解析厦门杏林湾近郊流域沉积物金属来源 沈宸宇, 闫钰, 于瑞莲, 胡恭任, 崔建勇, 颜妍, 黄华斌 (2476)

河流底泥 DOM、营养盐与重金属空间分异特征及响应关系 肖艳春, 于会彬, 宋永会 (2489)

太原市汾河河岸带土壤重金属分布特征、评价与来源解析 胡杰, 赵心语, 王婷婷, 苟奎贤, 王春玲 (2500)

洪泽湖溶解态有机质与重金属汞的结合特性 胡斌, 王沛芳, 张楠楠, 包天力, 金秋彤 (2510)

富营养化驱动下西凉湖百年生态演化轨迹 郑佳楠, 徐敏, 郑文秀, 朱可欣, 王荣, 张恩楼 (2518)

基于 DGT 技术的黄河上游典型水库沉积物氮磷释放与污染源解析 马玉坤, 朱翔, 庞晴晴, 孔明, 韩天伦, 彭福全, 谢磊, 汪龙眠, 徐斌, 何斐 (2527)

暴雨前后河南北部河流水质分异特征及其污染源解析 张彦, 邹磊, 梁志杰, 姜明, 李平, 黄仲冬, 齐学斌 (2537)

鄱阳湖流域水葫芦 (*Eichhornia crassipes*) 对水体微塑料的吸附截留效应 李文刚, 吴希恩, 简敏菲, 刘淑丽, 刘海球, 丁惠君 (2548)

太湖塑料添加剂时空分布和生态风险评估 刘舒娇, 丁剑楠, 石浚哲, 张军毅, 庄严, 邹华 (2557)

骆马湖表层沉积物微塑料的分布、来源及储量 姚明轩, 白雪, 徐振佳, 李凤杰, 陆滢, 李畅, 华祖林 (2566)

太湖不同介质中磷的污染特征及其治理启示 蔡梅, 陆志华, 王元元, 钱旭 (2575)

辽河四平段流域河流沉积物微生物群落多样性和结构分析 李鹏洋, 安启睿, 王新皓, 孙思宇, 李元乾, 郑娜 (2586)

面源污染诱导嘉陵江沉积物中细菌群落结构与功能异变 薛玉琴, 徐飞, 刘坤和, 王佳颖, 竹兰萍, 朱志豪, 张拓 (2595)

微塑料对沉积物细菌群落组成和多样性的影响 李汶璐, 王志超, 杨文煊, 张博文, 李卫平 (2606)

白洋淀冬季沉积物好氧反硝化菌垂直分布特征及群落构建 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 周石磊, 孟佳靖, 陈哲, 张一凡, 董宛佳, 崔建升 (2614)

人工诱导水库分层水体提前混合对细菌群落结构和代谢活性的影响 高悦, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 司凡, 杨斌 (2624)

鄱阳湖典型区铜锈环螺体内微塑料分布特征 江为群, 胡启武, 简敏菲, 邹龙, 刘淑丽 (2633)

负载多壁碳纳米管的多孔 Ti/SnO₂-Sb-Ni 电极催化氧化双酚 A 符远航, 刘安迪, 黄纬斌, 唐柏彬, 张进忠 (2640)

磁性 Mn_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄@SiO₂ 催化 H₂O₂ 降解亚甲基蓝效能及机制 徐冬莹, 余静, 郝旗, 杨迎春, 方淑红 (2650)

两种纳米颗粒对沸石吸附环丙沙星的影响 蒋兰翠, 孟昭福, 刘贤, 刘欣, 王新欣, 曹雪雯 (2662)

AMD 污泥复合材料吸附 As(V) 的机制及其影响因素 张亚辉, 张瑞雪, 吴攀, 陈世万, 杨艳, 安丽, 傅渝然, 张子豪 (2673)

三氯生及其降解中间产物对活性污泥中微生物群落变化和硝化反硝化功能基因的影响 卢英源, 董小琦, 彭星然, 贾晓珊 (2685)

污染场地风险管控可持续评价指标体系构建及关键影响因素分析 李笑诺, 易诗懿, 陈卫平 (2699)

基于生态功能的滨海湿地土壤质量综合评价方法构建及实证分析 张雪, 孔范龙, 姜志翔 (2709)

铜山矿区周边农田土壤重金属来源解析及污染评价 陈航, 王颖, 王澍 (2719)

典型铁、锰矿物对稻田土壤砷形态与酶活性的影响 周一敏, 黄雅媛, 刘凯, 赵儒乐, 李冰玉, 雷鸣 (2732)

两种油菜施肥水溶性壳聚糖修复典型铅污染农田土壤 孟晓飞, 郑国砥, 陈同斌, 杨俊兴, 郭俊梅, 刘杰 (2741)

基于贝叶斯理论的小麦籽粒镉铅超标风险预测 王天齐, 李艳玲, 杨阳, 牛硕, 王美娥, 陈卫平 (2751)

紫色土旱坡地油菜/玉米轮作下氮流失的年度变化特征 徐曼, 高明, 余添, 朱浩宇, 邓华, 王子芳 (2758)

不同原料生物炭的理化特性及其作炭基肥缓释载体的潜力评价 邢莉彬, 成洁, 耿增超, 张宏伟, 梁宏旭, 王强, 孙倩倩, 李艳 (2770)

木醋液酸化生物炭与氮素配施对盐渍土壤活性氮及氨挥发的影响 申书伟, 张丹丹, 王敏鸽, 王旭东 (2779)

生物可降解地膜覆盖对关中地区小麦-玉米农田温室气体排放的影响 郭怡婷, 罗晓琦, 王锐, 陈海心, 冯浩 (2788)

戴云山南坡不同海拔森林土壤微生物群落结构特征和影响因素 何中声, 王紫薇, 朱静, 陈佳嘉, 谷新光, 江蓝, 陈博, 吴则焰, 刘金福, 陈文伟 (2802)

模拟增温和降雨增加对撂荒地土壤胞外酶活性及计量特征的影响 王兴, 钟泽坤, 简俊楠, 张硕宏, 杨改河, 任成杰, 冯永忠, 任广鑫, 王晓娇, 韩新辉 (2812)

中国主要城市的城市化对局地增温的贡献 李宇, 周德成, 闫章美, 张良侠 (2822)

《环境科学》征订启事(2293) 《环境科学》征稿简则(2426) 信息(2585, 2672, 2708)

典型铁、锰矿物对稻田土壤砷形态与酶活性的影响

周一敏, 黄雅媛, 刘凯, 赵儒乐, 李冰玉, 雷鸣*

(湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

摘要: 为了探究铁、锰矿物对稻田土壤砷(As)形态与酶活性的影响,将实验室合成的水铁矿和水钠锰矿添加到As污染稻田土壤中进行持续淹水土壤培养实验.结果表明与对照(CK)相比,添加0.1%水铁矿(+Fe)和0.1%水钠锰矿(+Mn)能延缓土壤Eh降低,增加土壤溶液中Fe和Mn的浓度,但是对土壤pH影响较小.与预期相符,+Fe和+Mn处理显著降低大部分监测点土壤溶液中总As(TAs)浓度,提高土壤溶液中砷酸盐[As(V)]占TAs的比例,促使固相As形态向晶型铁氧化物结合态As(F5)转化.此外,与CK相比,+Fe和+Mn处理土壤脲酶活性分别提高5.01%和101.36%,土壤蔗糖酶活性分别提高394.51%和688.84%,土壤过氧化氢酶活性分别提高30.44%和64.71%.因此,外源添加水铁矿和水钠锰矿可以降低As污染土壤的环境风险,提高土壤养分利用率.

关键词: 砷; 水铁矿; 水钠锰矿; 形态; 土壤酶活性

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)05-2732-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202108003

Effects of Typical Iron and Manganese Minerals on Arsenic Speciation and Enzyme Activities in Paddy Soil

ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Kai, ZHAO Ru-le, LI Bing-yu, LEI Ming*

(College of Resources and Environment, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Abstract: Artificially synthesized ferrihydrite and birnessite were added to As-contaminated paddy soil to explore their effects on arsenic (As) speciation and soil enzyme activity in continuously flooding soil. Compared with that of the control treatment (CK), the addition of 0.1% ferrihydrite(+Fe) and 0.1% birnessite(+Mn) delayed the decrease in soil Eh and increased the contents of Fe and Mn in porewater; however, it had little effect on soil pH. Consistent with our expectations, the +Fe and +Mn treatments significantly reduced the content of total As (TAs) in porewater at most monitoring points, increased the proportion of arsenate [As(V)] in porewater to TAs, and promoted the transformation of the soil solid As occurrence form to well-crystallized hydrous oxides of Fe and Al (F5). In addition, compared with that of CK, the soil urease activity of the +Fe and +Mn treatments increased by 5.01% and 101.36%, the soil sucrase activity increased by 394.51% and 688.84%, and the soil catalase activity increased by 30.44% and 64.71%, respectively. Therefore, the exogenous addition of ferrihydrite and birnessite can reduce the ecological risk of As-contaminated soil and improve the utilization rate of soil nutrients.

Key words: arsenic; ferrihydrite; birnessite; speciation; soil enzyme activities

砷(As)是环境中一种分布广泛的持续性有毒污染物,可以通过食物链进入人体并诱发一系列疾病,因此被国际癌症研究机构定级为“第I类明确致癌物质”^[1].水稻是我国60%以上人口的主要食物,As在淹水条件下的高有效性和水稻对As的高富集能力,使得稻米摄入成为我国人群As暴露的主要途径^[2,3].稻田土壤是重金属As从农田走上餐桌过程中非常重要的一环,稻田土壤中As形态的变化直接影响水稻对As的吸收与转移,减少稻米中As浓度的关键是降低土壤As的生物有效性^[4].

土壤矿物质对As的吸附-解析和氧化-还原过程对As在土壤中的迁移转化和生物有效性等方面有重要影响^[5].铁矿物是土壤中含量多且分布广的矿物质,吴川等^[6]的研究表明土壤固相中的As大部分以无定形铁氧化物结合态As和晶型铁氧化物结合态As存在.由于铁矿物具有零点电荷低和比表面积大等特性,对砷酸根等阴离子有较好的吸附性能,常被用作吸附剂去除水体中的As和稳定剂固定土壤中的As^[7,8].如在淹水厌氧条件下的As污染土

壤中添加不同铁矿物(水铁矿、针铁矿和赤铁矿),均可以降低土壤As的生物有效性^[9].有进一步研究指出,利用零价铁钝化含As土壤具有长效稳定性^[10].锰矿物在土壤中丰度远低于铁矿物,但是对As的有效性起着重要作用^[11].首先,锰矿物作为非生物氧化剂能氧化As(III),被氧化的As(III)迅速被土壤矿物吸附,从而降低As的毒性和生物有效性^[12];其次,锰矿物除了自身的氧化能力外,还能通过提升土壤体系的氧化还原电位来减缓铁矿物的还原溶解而降低As的释放速率^[13].

土壤酶是土壤的重要组成部分,可以催化土壤中的所有生物化学反应,其活性可用于表征土壤质量与土壤生态功能^[14].有研究表明,土壤磷酸酶、脲酶、过氧化氢酶和蔗糖酶对包括As在内的许多重金属比较敏感^[15].As可以与土壤酶上的巯基官

收稿日期: 2021-08-01; 修订日期: 2021-10-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(41671475)

作者简介: 周一敏(1998~),男,硕士,主要研究方向为土壤重金属污染修复, E-mail: 852067708@qq.com

* 通信作者, E-mail: leiming8297@163.com

能团结合从而直接影响酶活性,亦可以通过影响土壤微生物群落组成,进而影响微生物分泌土壤酶的数量及种类间接影响土壤酶活性^[16]。

国内外学者关于外源添加含铁、锰材料对土壤 As 的影响已经进行了大量的研究,提出外源添加含铁、锰材料可能是降低土壤 As 污染危害的有效措施^[17]。但是,大多数关于 As 稳定性的研究仅集中于盆栽实验对修复效果的评价,忽略了土壤中 As 组分的动态变化过程及其相应地驱动机制。而且,几乎没有研究探讨外源铁、锰矿物对 As 污染土壤中酶活性的影响。因此本研究将实验室合成的水铁矿和水钠锰矿添加至 As 污染稻田土壤中进行持续淹水培养,探究土壤溶液中 As 浓度和形态、土壤固相 As 赋存形式及土壤酶活的变化,以期水稻土 As 污染

防治提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试的土壤采自亚洲最大的雄黄矿——石门雄黄矿附近的农田土壤表层土(29°39'26"N, 111°02'37"E)。土壤风干后去除石块和动植物残渣,研磨,过 20 目筛后充分混匀,避光储存备用。

土壤基本理化性质如表 1 所示,其中土壤的 As 浓度为《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)中酸性土壤(5.5 < pH < 6.5)的风险筛选值(30 mg·kg⁻¹)的 4.5 倍,低于风险管制值(150 mg·kg⁻¹),可采取一定农艺调控和土壤钝化等措施实现土壤安全利用。

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Basic properties of topsoil

项目	pH (水土比 2.5:1)	$\omega(\text{As})$ /mg·kg ⁻¹	$\omega(\text{Mn})$ /mg·kg ⁻¹	$\omega(\text{Fe})$ /mg·kg ⁻¹	$\omega(\text{有机质})$ /g·kg ⁻¹	$\omega(\text{速效磷})$ /mg·kg ⁻¹
数值	6.25 ± 0.75	136.75 ± 9.05	269.54 ± 24.51	5 670.84 ± 245.58	21.4	3.62

1.2 铁、锰矿物的合成及 XRD 分析

1.2.1 水铁矿的合成

参照 Moon 等^[18]的报道,通过共沉淀法合成水铁矿。首先将 500 mL 0.1 mol·L⁻¹ Fe(NO₃)₃·9H₂O 加入到 1 L 聚乙烯烧杯中,开启磁力搅拌;然后逐滴加入 6 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液至反应体系 pH 为 7.5, pH 达到终点后继续反应 12 h;反应结束后,离心洗涤沉淀数次至上清液电导率小于 20 μS·cm⁻¹,然后将得到的棕红色沉淀物冷冻干燥,研磨后过 100 目筛保存备用。

1.2.2 水钠锰矿的合成

参照张风钦^[19]的报道,通过酸性合成法制备水钠锰矿。首先将 500 mL 0.4 mol·L⁻¹ KMnO₄ 加入到 1 L 三口烧瓶中,恒温油浴煮沸后,开启磁力搅拌;然后按 1 mL·min⁻¹ 的速率逐滴加入 75 mL 6 mol·L⁻¹ 的浓盐酸,滴加完毕后继续反应 30 min;冷却后将产物转移至丝口瓶,在 60℃ 下老化 12h;反应结束后,待悬浮液自然冷却至室温,离心洗涤沉淀数次至上清液电导率小于 20 μS·cm⁻¹,然后将得到的黑褐色沉淀物冷冻干燥,研磨后过 100 目筛保存备用。

1.2.3 铁、锰矿物的 XRD 分析

将上述干燥后的沉淀物用粘接剂调和后填入式样架凹槽中,使粉末表面刮平与框架平面一致,样品量需要 20 ~ 50 mg,设定仪器的扫描角度为 0° ~ 80°,扫描速度为 8(°)·min⁻¹,扫描模式为 θ - 2θ 联动。通过 Jade 软件分析比对标准图谱,便可得知材

料的物质组成。

1.3 土壤培养实验

1.3.1 实验设置

称取 300 g 过 20 目筛的供试土壤 9 份,3 份不做任何添加(CK),3 份加入 0.3 g 合成的水铁矿(+Fe),3 份加入 0.3 g 合成的水钠锰矿(+Mn)。然后,将其装入黑色聚乙烯杯中,使之形成约 10 cm 厚的土层,使用翻转振荡仪 60 r·min⁻¹ 充分混合 30 min。接着,按水土比 2:3 的比例往杯中缓缓加入 200 mL 去离子水,使之完全淹没土壤,每天加去离子水保证土壤表面有 2 ~ 3 cm 水层。最后,在每个杯子底部平埋入一根土壤溶液管以保证取样深度相同,盖上杯子上盖于 25℃ 恒温培养 60 d。

1.3.2 样品采集

以土壤开始淹水培养之日记为 0 d,分别在 0、3、7、15、21、30、40、50 和 60 d 时采集土壤溶液样品 10 mL。其中第一次采集时间为淹水后 1 h(0 d),因为淹水时间较短,土壤氧化还原状态未发生明显改变,所以第一次采集的土壤溶液可认为是土壤中原有的 As 形态。每次取样弃去最开始的 2 mL 土壤溶液,将采集的土壤溶液过 0.22 μm 滤膜(尼龙材质)后收集在离心管中,每个离心管加入 2 滴浓盐酸以防止 As 形态之间发生转化,摇匀后放入冰箱,4℃ 保存待后续分析。

在 0、30 和 60 d 时采集土壤样品,具体为待土壤溶液采集完成后,用药匙挖取土层深度约 2 cm 处的土壤装入离心管,放入超低温冰箱, -80℃ 保存

待后续分析.

1.4 分析测定

1.4.1 土壤各指标的测定

供试土壤的基本理化性质参照鲁如坤^[20]的方法测定. 土壤中 As、Fe 和 Mn 总量采用王水-HClO₄ 湿法消解^[21], 用土壤标准物质 GB 07457 进行质量控制, 其回收率为 86.72%~106.43%, 采用原子荧光光度计 (AFS9530, 北京海光仪器有限公司) 测定 As 的浓度, 采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES intima 8300, PerkinElmer) 测定 Fe 和 Mn 的浓度. 土壤培养实验过程中土壤的 pH 和 Eh 使用多参数测量仪 (SevenCompactS220, Mettler Toledo, USA) 直接测定.

1.4.2 土壤溶液各指标的测定

土壤溶液中总 As (TAs) 的分析利用 2% 硼氢

化钾和 0.5% 氢氧化钾为还原剂, 5% 盐酸为载体, 样品中添加 1% 硫脲将五价 As [As(V)] 还原成三价 As [As(III)], 采用原子荧光光度计测定. 而 As(III) 的分析为往样品中添加 1% 抗坏血酸掩蔽五价 As [As(V)] 的信号, 样品中 As(V) 的浓度用 TAs 和 As(III) 的差表示. 土壤溶液中 Fe 和 Mn 的浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪直接测定.

1.4.3 土壤固相 As 赋存形态的连续提取

土壤固相 As 赋存形态的连续提取采用改良的 Wenzel 法^[22,23]. 具体过程: 将土壤冷冻干燥后称取 (1.000 0 ± 0.000 5) g 到 50 mL 离心管中, 按照表 2 的步骤提取. 每一步提取后, 将上清液过 0.22 μm 滤膜 (尼龙材质) 至离心管, 并加入 2 滴浓盐酸, 采用原子荧光光度计测定 As 的浓度.

表 2 优选的土壤固相 As 赋存形态的连续提取步骤

Table 2 Preferred sequential fractionation procedures for arsenic speciation

目标组分	萃取剂	提取条件	清洗步骤
非专性吸附态 (F1)	0.05 mol·L ⁻¹ (NH ₄) ₂ SO ₄	1:25 (固:萃取剂), 25℃, 振荡:150 r·min ⁻¹ , 4 h 离心:3 500 r·min ⁻¹ , 10 min	1:10 (土:超纯水), 振荡:150 r·min ⁻¹ , 5 min 离心:3 000 r·min ⁻¹ , 10 min
专性吸附态 (F2)	0.05 mol·L ⁻¹ NH ₄ H ₂ PO ₄	1:25 (固:萃取剂), 25℃ 振荡:150 r·min ⁻¹ , 16 h 离心:3 500 r·min ⁻¹ , 10 min	同上
与锰氧化物结合态 (F3)	1 mol·L ⁻¹ HCl	1:25 (固:萃取剂), 25℃ 振荡:150 r·min ⁻¹ , 1 h 离心:3 500 r·min ⁻¹ , 10 min	同上
无定形铁铝结合态 (F4)	0.2 mol·L ⁻¹ NH ₄ -oxalate pH = 3.25	1:25 (固:萃取剂), 25℃ 振荡:150 r·min ⁻¹ , 4 h, 黑暗环境 离心:3 500 r·min ⁻¹ , 10 min	1:10 (土:草酸氨), 振荡:150 r·min ⁻¹ , 10 min 离心:3 000 r·min ⁻¹ , 10 min 上清液与主萃取步骤一起收集
晶形铁铝结合态 (F5)	0.2 mol·L ⁻¹ NH ₄ -oxalate + 0.1 mol·L ⁻¹ ascorbic acid pH = 3.25	1:25 (固:萃取剂), 90℃ 水浴 0.5 h 离心:3 500 r·min ⁻¹ , 10 min	同上
与硫化物及有机物结合态 (F6)	5% (质量浓度) KClO ₄ + HCl	1:10 (固:萃取剂), 25℃ 偶尔摇晃 40 min 离心:3 500 r·min ⁻¹ , 10 min	1:10 (土:超纯水), 振荡:150 r·min ⁻¹ , 5 min 离心:3 000 r·min ⁻¹ , 10 min
残渣态 (F7)	3:1 (体积比) HCl:HNO ₃	10 mL 王水, 沸水浴 90 min	—

1.4.4 土壤酶活性的测定

取培育至第 60 d 的土壤, 解冻后自然风干, 研磨过 30 目筛, 用于测定土壤蔗糖酶 (S-SC)、脲酶 (S-UE)、酸性磷酸酶 (S-ACP)、碱性磷酸酶 (S-AKP) 和过氧化氢酶 (S-CAT). 具体操作步骤分别根据试剂盒 SSC-1-Y、SUE-1-Y、SACP-1-W、SAKP-1-W 和 SCAT-1-Y (苏州科铭生物技术有限公司) 的指示进行测定.

1.5 数据分析

本实验所有数据用 Microsoft Excel 2010 软件进行数据整理, 用 SPSS 24.0 软件进行统计分析, 用

GraphPad Prism 8 软件作图. 使用单因素方差分析和 LSD 多重比较分析确定不同处理间差异, 其中 $P < 0.05$ 表示具有统计学意义.

2 结果与分析

2.1 合成铁、锰矿物的 XRD 表征

为了证实合成的材料是水铁矿和水钠锰矿, 对材料进行了 X 射线衍射分析, 结果如图 1 所示. 由图 1(a) 可以看出, 图中无明显衍射峰, 在 2θ 位置 32° 和 62° 有峰, 说明该物质为无定形晶体, 结晶度低, 符合水铁矿标准性质, 表明合成的

物质是水铁矿. 由图 1(b) 可以看出, 在 12.44° 、 25° 、 37° 和 68° 这 4 处有较为明显的衍射峰, 这与水钠锰矿的标准图谱基本吻合, 表明合成的物质是水钠锰矿.

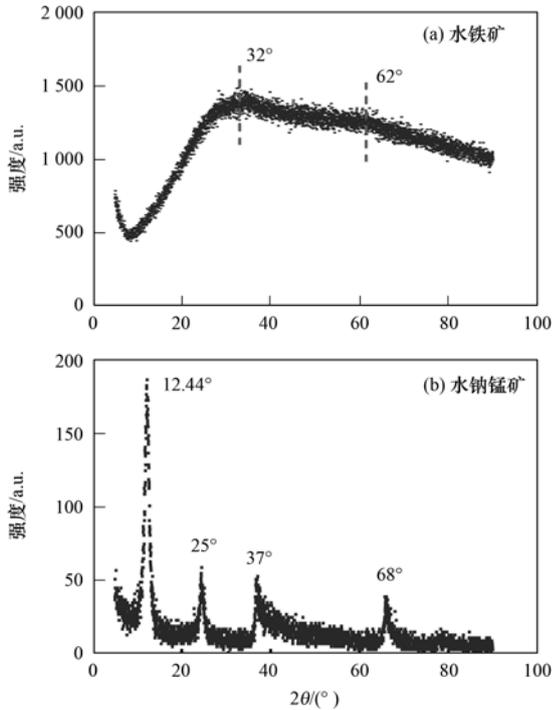


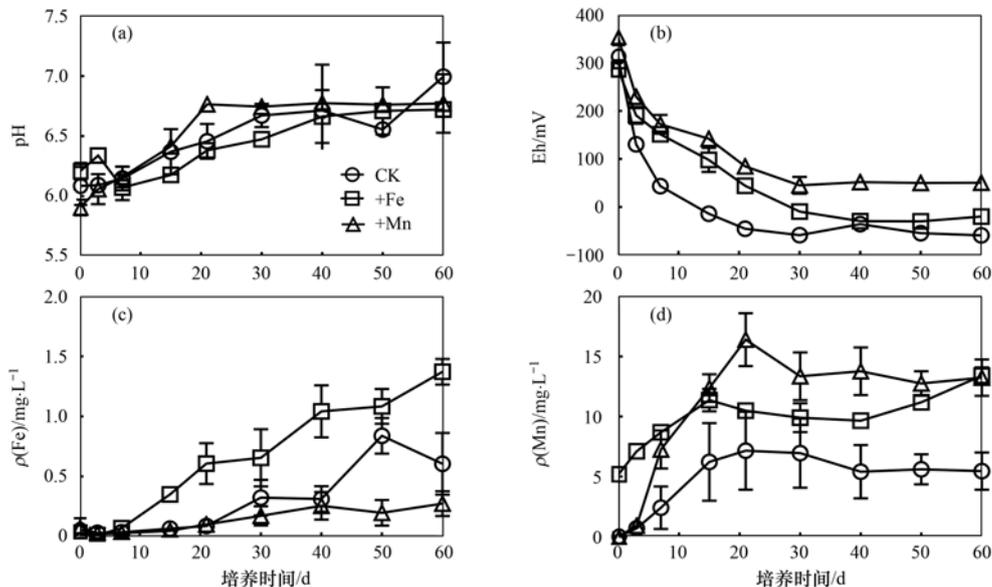
图 1 人工合成铁、锰矿物 XRD 图谱表征

Fig. 1 X-ray diffractograms of synthetic Fe and Mn minerals

2.2 土壤 pH、Eh 和土壤溶液中 Fe、Mn 浓度的变化
在为期 60 d 的淹水培育进程中, 各处理土壤 pH、Eh 和土壤溶液中 Fe、Mn 浓度的动态变化如图 2 所示. 由图 2(a) 可知, 随着淹水培育时间的延长, 土壤的 pH 值稳步上升, 趋于中性 ($\text{pH} = 7$), 各处理间无

显著性差异 ($P > 0.05$), 表明两种矿物添加至土壤后相对稳定. 由图 2(b) 可知, 3 种处理下淹水后土壤的 Eh 均下降, 这是因为土壤淹水后水分先把土壤孔隙中的氧气排出, 接着微生物活动消耗土壤中残留的氧气导致土壤 Eh 下降. 其中 CK 处理淹水后土壤 Eh 迅速下降, 21 d 后稳定在 $(-58 \pm 6.03) \sim (-35 \pm 7.32)$ mV; 与 CK 处理相比, +Fe 处理培育前 21 d 土壤 Eh 下降速率明显降低, 且稳定后土壤 Eh 为 $(-29 \pm 8.55) \sim (-20 \pm 7.81)$ mV, 大部分时期检测的 Eh 显著高于 CK 处理 ($P < 0.05$); +Mn 处理培育前 21 d 土壤 Eh 下降速率最低, 且在各个时期检测的 Eh 显著高于 CK 处理 ($P < 0.05$), 大部分时期检测的 Eh 显著高于 +Fe 处理 ($P < 0.05$).

由图 2(c) 可知, 各处理土壤溶液中的 Fe 浓度随着培养时间的延长逐渐增加, 整体处于较低浓度水平, CK 和 +Mn 处理土壤溶液中 $\rho(\text{Fe})$ 在 $(0.02 \pm 0.01) \sim (0.83 \pm 0.14)$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内波动, 而 +Fe 处理的 $\rho(\text{Fe})$ 在 $(0.01 \pm 0.001) \sim (1.37 \pm 0.10)$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内波动. 与 CK 和 +Mn 处理相比, +Fe 处理显著增加了 7 d 后土壤溶液中 Fe 浓度 ($P < 0.05$). 由图 2(d) 可知, 各处理土壤溶液中的 Mn 浓度随着培养时间的延长逐渐增加, 60 d 时, CK、+Fe 和 +Mn 处理土壤溶液中的 $\rho(\text{Mn})$ 分别为 (5.46 ± 1.56) 、 (13.40 ± 0.68) 和 (13.23 ± 1.52) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 与 CK 相比, +Mn 处理显著增加了 15 d 后土壤溶液中的 Mn 浓度 ($P < 0.05$). 值得注意的是, 在培养前期 (0~7 d), +Fe 处理显著增加了土壤溶液中 Mn 的浓度.



CK 表示空白对照, +Fe 表示加铁处理, +Mn 表示加锰处理, 下同

图 2 不同处理土壤 pH、Eh 和土壤溶液中 Fe、Mn 浓度的变化

Fig. 2 Changes in soil pH and Eh and the contents of Fe and Mn in soil porewater under different treatments

2.3 土壤溶液中 As 浓度和形态的变化

各处理土壤溶液中 As(III)、As(V) 和 TAs 的浓度随时间的变化如图 3 所示,在培育开始时(0 d),各处理土壤溶液中 $\rho(\text{TAs})$ 较低 [$(28.87 \pm 1.72) \sim (33.21 \pm 7.623) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$],且主要为 As(V)(约占土壤溶液中 TAs 的 62.9%~69.4%),这说明在自然未淹水的土壤中,As 主要以 As(V) 存在.随着淹水培育时间的延长,各处理土壤溶液中的 TAs 增加,且主要以 As(III) 存在,约占土壤溶液中 TAs 的 83.52%~96.65%.

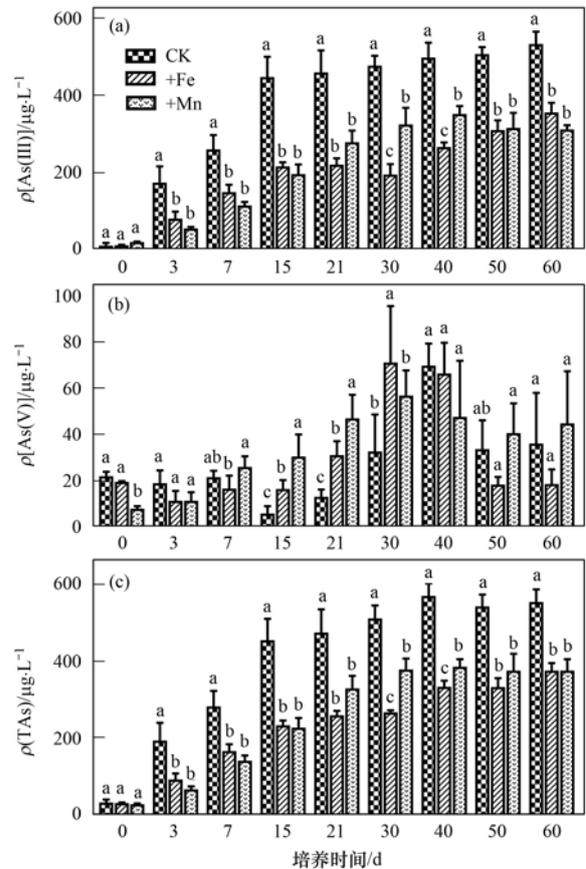
由图 3(a)和图 3(c)可知,各处理土壤溶液中 As(III) 和 TAs 变化趋势一致,表现为随淹水培育时间的延长浓度增加,21 d 后达到相对平衡状态,但 +Fe 和 +Mn 处理土壤溶液中 As(III) 和 TAs 溶出速率显著低于 CK 处理 ($P < 0.05$),如 21 d 时,CK、+Fe 和 +Mn 处理土壤溶液中的 $\rho[\text{As(III)}]$ 分别为 (459 ± 57.02) 、 (220.89 ± 16.42) 和 $(278.73 \pm 29.81) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\rho(\text{TAs})$ 分别为 (472.56 ± 60.01) 、 (258.56 ± 11.88) 和 $(328.20 \pm 32.54) \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.与 CK 相比,+Fe 和 +Mn 处理显著降低了培养期内大部分时间土壤溶液中的 As(III) 和 TAs 浓度 ($P < 0.5$),如 60 d 时,+Fe 处理土壤溶液中 As(III) 与 TAs 分别降低了 33.27% 和 32.12%,+Mn 处理土壤溶液中 As(III) 与 TAs 分别降低了 41.54% 和 32.15%.

由图 3(b)可知,土壤溶液中的 $\rho[\text{As(V)}]$ 一直处于较低水平 ($< 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),表现为先增加后降低.与 CK 相比,+Fe 和 +Mn 处理增加了部分时期土壤溶液中 As(V) 的浓度.此外,+Fe 和 +Mn 处理大部分取样点土壤溶液中 As(III) 与 TAs 的占比均低于 CK.因此,在 As 污染土壤上添加水铁矿和水钠锰矿不仅可以降低土壤溶液中 As 的溶出量,还可以提高 As(V) 在土壤溶液中的占比,降低环境风险.

2.4 铁、锰矿物对土壤固相 As 形态的影响

为了研究 As 在土壤中的赋存形态,本实验采取七步连续提取法提取固相土壤上的 As,分别为:非专性吸附态 As(F1)、专性吸附态 As(F2)、与锰氧化物结合态 As(F3)、无定形铁铝结合态 As(F4)、晶形铁铝结合态 As(F5)、与硫化物及有机物结合态 As(F6) 和残渣态 As(F7),具体的提取方法参照表 2.七步连续提取法提取出来的 As 浓度之和与土壤 TAs 浓度基本一致,偏差占全量的 $\pm 10\%$ 以内.

不同处理在培养 0、30 和 60 d 时的土壤中 As 赋存形态占比的变化具体情况如图 4 所示,各处理土壤中 As 的 F1 组分占土壤 TAs 的比例从 0.69%~2.62% 不等,是所有组分中占比最低的;F1 组分随



不同小写字母表示不同处理之间差异达到显著水平 ($P < 0.05$)

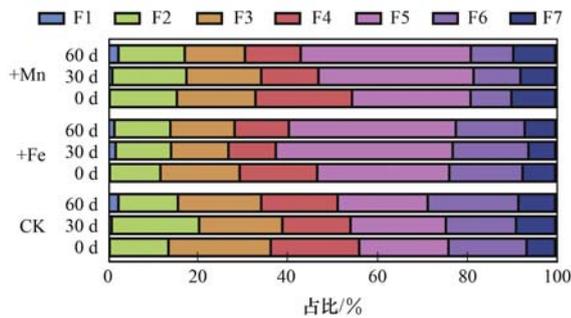
图 3 土壤溶液中 As(III)、As(V) 和 TAs 的浓度

Fig. 3 Contents of As(III), As(V), and TAs in soil porewater

培育时间延长略有增加,与土壤溶液中 TAs 的变化趋势一致.

CK 处理下,土壤中 As 组分占比随时间变化较大的组分为 F3、F4 和 F6.其中 F3 组分占比先下降而后保持稳定(0、30 和 60 d 时占比分别为 22.75%、18.56% 和 18.55%),F4 组分占比先下降后上升(0、30 和 60 d 时占比分别为 19.73%、15.20% 和 17.02%),F6 组分占比先下降后上升(0、30 和 60 d 时占比分别为 17.42%、15.61% 和 20.21%).表明土壤淹水后主要影响土壤中与锰氧化物结合态 As、无定形铁铝氧化物结合态 As 和与硫化物及有机物结合态 As 的占比,从而改变土壤中 As 的有效性.

+Fe 处理下,土壤中 As 的 F5 组分占 TAs 比例在 0~30 d 内上升 9.67%,与之相反的是 F3 和 F4 组分占比在 0~30 d 内分别下降 4.83% 和 6.75%,而 F6 组分占比在整个培养期内基本保持不变(15.30%~16.90%).+Mn 下,土壤中 F3 组分占 TAs 比例在 0~30 d 内无明显变化(0 和 30 d 时占比分别为 17.52% 和 16.67%),F4 组分占比在整个培养期内下降 9.08%,而 F5 组分占比在整个培养期内上升 11.53%.



F1 表示非专性吸附态 As, F2 表示专性吸附态 As, F3 表示与锰氧化物结合态 As, F4 表示无定形铁铝结合态 As, F5 表示晶形铁铝结合态 As, F6 表示与硫化物及有机物结合态 As, F7 表示残渣态 As

图 4 土壤固相 As 赋存形态占比

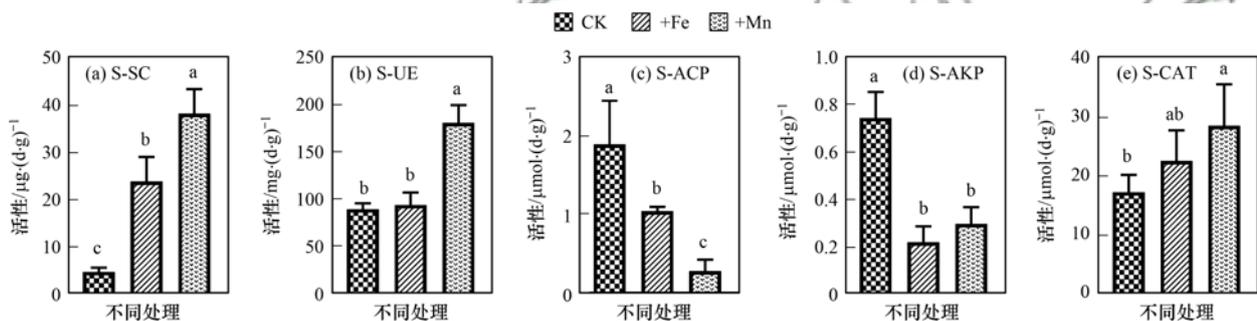
Fig. 4 Proportion of the occurrence forms of As in the soil solid phase

2.5 铁、锰矿物对土壤酶活性的影响

为了研究添加水铁矿和水钠锰矿后 As 污染土壤酶功能多样性的变化, 测定了培养 60 d 时的

S-SC、S-UE、S-ACP、S-AKP 和 S-CAT 的活性. S-SC, 也称转化酶, 能够酶促蔗糖水解为果糖和葡萄糖, 增加土壤可溶性养分. S-UE 是专一性水解尿素的酶, 在农田氮素循环中具有重要作用. S-ACP 和 S-AKP/ALP 催化有机磷为无机磷, 增加土壤中有效磷的供给. S-CAT 是土壤微生物代谢的重要酶类, 在 H_2O_2 的清除系统中具有重要作用.

如图 5 所示, 添加 0.1% 水铁矿和 0.1% 水钠锰矿后, 土壤不同酶活性变化不一. +Fe 处理下, 与 CK 相比, S-SC 活性提高 394.51% ($P < 0.05$), S-UE 活性提高 5.01% ($P > 0.05$), S-ACP 的活性降低 44.68% ($P < 0.05$), S-AKP 活性降低 69.33% ($P < 0.05$), S-CAT 的活性提高 30.44% ($P > 0.05$). +Mn 处理下, 与 CK 相比, S-SC 活性提高 688.84% ($P < 0.05$), S-UE 活性提高 101.36% ($P > 0.05$), S-ACP 的活性降低 85.11% ($P < 0.05$), S-AKP 活性降低 60.82% ($P < 0.05$); S-CAT 的活性提高 64.71% ($P < 0.05$).



不同小写字母表示不同处理之间差异达到显著水平 ($P < 0.05$)

图 5 不同处理下土壤酶活性

Fig. 5 Soil enzyme activity under different treatments

3 讨论

各处理淹水后土壤 pH 值稳步上升, 趋于中性 [图 2(a)], 这与前人的研究结论一致, 淹水后土壤 pH 的上升可以归因于土壤还原过程中质子的消耗^[24]. pH 影响着 As 在溶液相和土壤相的分配, pH 的改变会导致土壤矿物的表面电荷及溶解度发生变化, 从而影响 As 的溶解与沉淀^[25]. 具体而言, 低 pH 条件下, 土壤矿物发生还原溶解, 吸附在矿物表面的 As 释放^[26]; pH 升高时, 铁、锰矿物等吸附剂表面负电荷增加, 对 As 的吸附作用力减弱, 促进 As 的解吸^[27]. 本研究中各处理土壤 pH 的上升伴随着土壤孔隙水中 Fe、Mn 和 As 浓度的增加 [图 2(c)、图 2(d) 和图 3], 说明铁、锰矿物的还原溶解耦合 As 的溶解释放. 厌氧淹水条件下, 土壤 Eh 的降低伴随着土壤溶液 As 浓度的升高, 当 Eh 值在 21 d 趋于稳定时, As 的释放量达到最大且趋于稳定 [图 2(b) 和图 3]. 进一步有研究说明与厌氧淹水处理相比, 间歇

有氧淹水处理能显著降低土壤溶液中 As 浓度^[28], 说明土壤 Eh 下降是驱动土壤 As 释放的原因. 相比于 CK 处理, +Fe 和 +Mn 处理组淹水后土壤 Eh 值下降的速率和幅度依次降低, 说明施加不同矿物对土壤溶液的 Eh 值产生不同的影响. Yamaguchi 等^[29]的研究指出较低的土壤 Eh 值是 As 主要以 As(III) 形态存在的先决条件. 在本研究中, 土壤刚淹水时 Eh 值较高, 土体呈氧化状态, 此时土壤溶液中 As(V) 占主导; 随着土壤 Eh 值的下降, 土壤溶液中 As(III) 成为了主要形态, 这说明 Eh 不仅能驱动土壤 As 的释放, 也会影响 As 形态之间的转变.

相比于 CK 处理, +Fe 处理土壤溶液中的 Fe 浓度升高 [图 2(c)], 说明水铁矿在淹水土壤中会发生还原溶解^[28]; 而 +Mn 处理土壤溶液中的 Fe 浓度降低 [图 2(c)], 这可能是由于锰氧化物相较于铁氧化物在热力学上是更优先的电子受体, 在大量的 Mn 供给条件下, 可以显著抑制铁氧化物的还原溶解^[13]. 相比于 CK 处理, +Fe 和 +Mn 处理土壤溶

液中的 Mn 浓度均升高[图 2(d)],刘毓^[30]的研究指出利用铁基材料(水铁矿和黄腐酸铁)钝化农田土壤 As 时会发生 Mn 溶出现象,因为铁基材料拥有丰富的官能团(如—OH 和—COO 等)和 Fe,容易与 Mn-As 结构发生晶格置换破坏土壤中原有的 Mn-As 平衡,使得稳定态 Mn 转化为活跃态 Mn. 添加水钠锰矿后土壤溶液中 Mn 浓度上升是因为水钠锰矿发生还原溶解,这与前人的研究结果一致^[31].

在土壤培养前期(0~15 d),+Mn 处理土壤溶液 TAs 浓度相比于+Fe 处理上升趋势更缓慢[图 3(c)]. 一方面是因为在培养前期+Fe 处理水铁矿水解使得土壤 pH 上升[图 2(a)],而+Mn 处理土壤 pH 与 CK 相比无显著变化,pH 升高促进 As 在土壤矿物表面的解吸^[27],这使+Fe 处理较+Mn 处理加快了 As 的释放;另一方面,由表 1 可知,在 0.1% 相同添加量下,相较于土壤 Fe、Mn 浓度的本底值来说水钠锰矿添加量大于水铁矿,水钠锰矿抑制 As 释放效果优于水铁矿就不足为奇了. 此外,在 60 d 时+Fe 和+Mn 处理土壤溶液中 TAs 浓度相近且均低于对照组[图 3(c)],说明水铁矿和水钠锰矿均是 As 污染土壤的良好钝化修复材料.

Fe 矿物在自然界中广泛存在,在土壤 As 的迁移转化过程中扮演重要角色. 在本研究中,+Fe 处理显著降低了土壤溶液中的 TAs 浓度[图 3(c)],且提高了土壤溶液中 As(V) 的比例[图 3(b)],这可能是由于水铁矿是良好的吸附剂,可以通过表面电荷吸附,含氧官能团上氢键结合以及与表面羟基结合形成内表面螯合物来钝化 As,导致土壤溶液中的 TAs 浓度下降^[32]. 虽然水铁矿单独存在时不具有将 As(V) 还原为 As(III) 的能力^[33],但与成核剂形成 Fe 氧化物涂层对 Mn 氧化物的成核和生长至关重要^[34],因此,水铁矿可能通过影响 Mn 氧化物的丰度与活性参与 As 的氧化还原过程.+Fe 处理亦可促使土壤固相赋存的 As 往晶型铁氧化物结合态(F5)转化(图 4),这可能是由于 Fe 还原过程中会生成更加稳定的次生矿物,其对 As 的吸附能力更强,并将 As 固定在铁矿的晶格结构中,因此降低了土壤 As 的环境风险^[35]. 如 Kocar 等^[36]的研究发现微生物还原含 As(V) 的水铁矿可生成含 As 的绿锈和磁铁矿等次生矿物. Saalfield 等^[37]的研究发现水铁矿还原过程中生成了结晶度和稳定性更高的针铁矿和磁铁矿,降低了 As 的有效性.

+Mn 处理下大部分监测点的土壤 Eh 值显著高于 CK 处理[图 2(b)],这可能是因为水钠锰矿是强氧化剂,可以为微生物活动提供充足的电子受体,延缓土壤 Eh 值下降^[12]. +Mn 处理土壤溶液中的

TAs 浓度显著低于 CK 处理[图 3(c)],而 As(V) 浓度高于 CK 处理[图 3(b)],土壤固相非晶型铁氧化物结合态 As(F4) 占比下降、晶型铁氧化物结合态 As(F5) 占比上升(图 4). Yu 等^[38]的研究指出,土壤中 Mn 和 As 之间一个重要的直接耦合是锰氧化物(III/IV)作为强氧化剂将 As(III) 氧化为 As(V),随后 As(V) 被结晶性差的锰氧化物所吸附,使之固存在土壤中. 此外,锰氧化物可以氧化 Fe(II) 使之形成对 As(III) 和 As(V) 吸附能力强的 Fe(III) 氧化物,或通过抑制 Fe(III) 的还原溶解间接控制 As 的释放^[13]. 近期的一系列研究发现,天然富 Mn 的土壤^[31]或以合成锰氧化物^[8]和 Mn 改性生物炭^[39]等形式外源添加 Mn 改良的土壤均显示出较低的 As 活性,表明锰氧化物能抑制淹水土壤中 As 的活化,而这可能要归功于锰氧化物的高吸附性和强氧化性.

土壤酶活性能够反映微生物生态功能对长期重金属污染胁迫的响应,在本研究中,添加水铁矿和水钠锰矿后,供试土壤酶活性变化不一,如 S-ACP、S-AKP 活性显著降低($P < 0.05$),S-UE、S-SC 和 S-CAT 活性提高(图 5). 有研究表明,长期重金属污染导致土壤酶活性降低,削弱土壤生态功能^[40,41]. Ciarkowska^[16]的研究指出并不是所有情况下重金属对土壤酶都有毒性抑制作用,而是土壤酶可能会产生积极效应或者没有显著影响. 如有研究者发现 As 可以激活土壤过氧化氢酶和脲酶活性^[15],亦可以抑制脱氢酶、磷酸酶、脲酶和蔗糖酶活性^[42,43]. S-ACP、S-AKP 对土壤中重金属较敏感,本研究添加的铁、锰矿物有较大的表面活性,容易对微生物造成生物毒性^[44],这可能是 S-ACP、S-AKP 活性降低的原因. 添加铁、锰矿物后 S-ACP、S-AKP 活性降低,意味着土壤有效磷浓度减少,赵建宁^[45]的研究指出在低磷胁迫下,水稻根部的磷酸盐转运蛋白基因会强烈表达. 而无机砷酸盐[As(V)]是一种磷酸盐类似物,可以被磷酸盐转运蛋白吸收从而进入到水稻根部^[6],因此,添加铁、锰矿物是否会造成水稻吸收富集 As 值得进一步研究. 添加铁、锰矿物后,土壤溶液中 TAs 浓度显著降低[图 3(c)],土壤中 S-UE、S-SC 和 S-CAT 活性增高(图 5),表明土壤中微生物受到 As 胁迫得到缓解,从而对土壤中的养分利用率更高.

4 结论

(1) 水铁矿和水钠锰矿能延缓土壤 Eh 下降,促使土壤固相 As 形态向晶型铁氧化物结合态 As 转化,因而减少了 As 的溶出,降低了 As 污染土壤的环

境风险。

(2) 添加水铁矿和水钠锰矿后, S-UE、S-SC 和 S-CAT 活性有不同程度的提升, 表明铁、锰矿物还可以提高土壤养分利用率。

参考文献:

- [1] Kim S, Kim H B, Kwon E E, *et al.* Mitigating translocation of arsenic from rice field to soil pore solution by manipulating the redox conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **762**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143124.
- [2] Cao Z Z, Pan J Y, Yang Y J, *et al.* Water management affects arsenic uptake and translocation by regulating arsenic bioavailability, transporter expression and thiol metabolism in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **206**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111208.
- [3] Zhou Y M, Long S S, Li B Y, *et al.* Enrichment of cadmium in rice (*Oryza sativa* L.) grown under different exogenous pollution sources [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, **27**(35): 44249-44256.
- [4] Farhat Y A, Kim S H, Seyfferth A L, *et al.* Altered arsenic availability, uptake, and allocation in rice under elevated temperature[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **763**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143049.
- [5] Ackermann J, Vetterlein D, Kuehn T, *et al.* Minerals controlling arsenic distribution in floodplain soils[J]. *European Journal of Soil Science*, 2010, **61**(4): 588-598.
- [6] 吴川, 安文慧, 薛生国, 等. 土壤-水稻系统砷的生物地球化学过程研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2019, **38**(7): 1429-1439.
- Wu C, An W H, Xue S G, *et al.* Arsenic biogeochemical processing in the soil-rice system [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, **38**(7): 1429-1439.
- [7] Hou Q X, Han D Y, Zhang Y, *et al.* The bioaccessibility and fractionation of arsenic in anoxic soils as a function of stabilization using low-cost Fe/Al-based materials: a long-term experiment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **191**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110210.
- [8] Li B Y, Zhou S, Wei D N, *et al.* Mitigating arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) from typical arsenic contaminated paddy soil of southern China using nanostructured α -MnO₂: pot experiment and field application[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 546-556.
- [9] 钟松雄, 尹光彩, 何宏飞, 等. 不同铁矿物对水稻土砷的稳定化效果及机制[J]. *环境科学学报*, 2017, **37**(5): 1931-1938.
- Zhong S X, Yin G C, He H F, *et al.* Stabilization effect of arsenic by different iron minerals in paddy soils and the related mechanism[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, **37**(5): 1931-1938.
- [10] Kumpiene J, Carabante I, Kasiuliene A, *et al.* LONG-TERM stability of arsenic in iron amended contaminated soil [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **269**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.116017.
- [11] Suda A, Makino T. Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: a review[J]. *Geoderma*, 2016, **270**: 68-75.
- [12] Dong G W, Han R W, Pan Y J, *et al.* Role of MnO₂ in controlling iron and arsenic mobilization from illuminated flooded arsenic-enriched soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **401**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123362.
- [13] Maguffin S C, Abu-Ali L, Tappero R V, *et al.* Influence of manganese abundances on iron and arsenic solubility in rice paddy soils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, **276**: 50-69.
- [14] 莫雪, 陈斐杰, 游冲, 等. 黄河三角洲不同植物群落土壤酶活性特征及影响因子分析[J]. *环境科学*, 2020, **41**(2): 895-904.
- Mo X, Chen F J, You C, *et al.* Characteristics and factors of soil enzyme activity for different plant communities in Yellow River Delta[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(2): 895-904.
- [15] 梁月香. 砷在土壤中的转化及其生物效应[D]. 武汉: 华中农业大学, 2007.
- [16] Ciarkowska K. Enzyme activities in soils contaminated with heavy metals in varying degrees [A]. In: Sherameti I, Varma A (Eds.). *Heavy Metal Contamination of Soils [M]*. Cham: Springer, 2015.
- [17] Alka S, Shahir S, Ibrahim N, *et al.* Arsenic removal technologies and future trends: a mini review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **278**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123805.
- [18] Moon E M, Peacock C L. Adsorption of Cu(II) to ferrihydrite and ferrihydrite-bacteria composites: Importance of the carboxyl group for Cu mobility in natural environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, **92**: 203-219.
- [19] 张风嶽. 水钠锰矿和锰钾矿的形成、转化途径与机制及对苯酚的降解特性[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
- [20] 鲁如坤. *土壤农业化学分析方法 [M]*. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
- [21] 周一敏, 黄雅媛, 刘晓月, 等. 叶面喷施纳米 MnO₂ 对水稻富集镉的影响机制[J]. *环境科学*, 2021, **42**(2): 932-940.
- Zhou Y M, Huang Y Y, Liu X Y, *et al.* Effect and mechanism of foliar application nano-MnO₂ on cadmium enrichment of rice [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 932-940.
- [22] Huang J H, Kretschmar R. Sequential extraction method for speciation of arsenate and arsenite in mineral soils[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, **82**(13): 5534-5540.
- [23] Sun W M, Xiao E Z, Xiao T F, *et al.* Response of soil microbial communities to elevated antimony and arsenic contamination indicates the relationship between the innate microbiota and contaminant fractions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(16): 9165-9175.
- [24] Ding C F, Du S Y, Ma Y B, *et al.* Changes in the pH of paddy soils after flooding and drainage: modeling and validation [J]. *Geoderma*, 2019, **337**: 511-513.
- [25] Mohan D, Pittman Jr C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-a critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **142**(1-2): 1-53.
- [26] Bayard R, Chatain V, Gachet C, *et al.* Mobilisation of arsenic from a mining soil in batch slurry experiments under bio-oxidative conditions[J]. *Water Research*, 2006, **40**(6): 1240-1248.
- [27] Yang J K, Barnett M O, Zhuang J L, *et al.* Adsorption, oxidation, and bioaccessibility of As(III) in soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(18): 7102-7110.
- [28] 钟松雄, 尹光彩, 陈志良, 等. Eh、pH 和铁对水稻土砷释放的影响机制[J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2530-2537.
- Zhong S X, Yin G C, Chen Z L, *et al.* Influencing mechanism of Eh, pH and iron on the release of arsenic in paddy soil [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2530-2537.
- [29] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, *et al.* Arsenic release from

- flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution[J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(7): 925-932.
- [30] 刘毓. 铁基材料钝化土壤砷过程中锰溶出及其机理初探[D]. 南宁: 广西大学, 2020.
- [31] Xu X W, Chen C, Wang P, *et al.* Control of arsenic mobilization in paddy soils by manganese and iron oxides[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **231**: 37-47.
- [32] Ying S C, Masue-Slowey Y, Kocar B D, *et al.* Distributed microbially- and chemically-mediated redox processes controlling arsenic dynamics within Mn-/Fe-oxide constructed aggregates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, **104**: 29-41.
- [33] 马玉玲, 马杰, 陈雅丽, 等. 水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态[J]. *环境科学*, 2018, **39**(1): 179-186.
Ma Y L, Ma J, Chen Y L, *et al.* Arsenic adsorption and its species on ferrihydrite and ferrihydrite colloid[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(1): 179-186.
- [34] Yuan Z F, Gustave W, Boyle J, *et al.* Arsenic behavior across soil-water interfaces in paddy soils: coupling, decoupling and speciation [J]. *Chemosphere*, 2021, **269**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128713.
- [35] Perez J P H, Schiefler A A, Rubio S N, *et al.* Arsenic removal from natural groundwater using 'green rust': solid phase stability and contaminant fate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **401**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123327.
- [36] Kocar B D, Borch T, Fendorf S. Arsenic repartitioning during biogenic sulfidization and transformation of ferrihydrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, **74**(3): 980-994.
- [37] Saalfield S L, Bostick B C. Changes in iron, sulfur, and arsenic speciation associated with bacterial sulfate reduction in ferrihydrite-rich systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(23): 8787-8793.
- [38] Yu Z H, Qiu W W, Wang F, *et al.* Effects of manganese oxide-modified biochar composites on arsenic speciation and accumulation in an indica rice (*Oryza sativa* L.) cultivar[J]. *Chemosphere*, 2017, **168**: 341-349.
- [39] Lin L N, Gao M L, Qiu W W, *et al.* Reduced arsenic accumulation in indica rice (*Oryza sativa* L.) cultivar with ferromanganese oxide impregnated biochar composites amendments [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **231**: 479-486.
- [40] Ciarkowska K, Solek-Podwika K, Wieczorek J. Enzyme activity as an indicator of soil-rehabilitation processes at a zinc and lead ore mining and processing area [J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, **132**: 250-256.
- [41] Shukla G, Varma A. *Soil enzymology* [M]. Berlin: Springer, 2011. 119-148.
- [42] 谢伟, 谭向平, 田海霞, 等. 土壤水分对稻田土壤有效砷及碱性磷酸酶活性影响[J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(8): 2418-2424.
Xie W, Tan X P, Tian H X, *et al.* Effects of soil moisture on available arsenic and alkaline phosphatase activity in paddy soil [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(8): 2418-2424.
- [43] 周丹, 赵永红, 王春晖, 等. 钨矿区砷污染与土壤微生物及酶活性相关性研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2013, **4**(6): 57-62.
Zhou D, Zhao Y H, Wang C H, *et al.* Correlation between soil microorganism, soil enzyme activity and arsenic contamination in the tungsten mining area [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2013, **4**(6): 57-62.
- [44] 黄一帆. 纳米二氧化锰吸附重金属铜、镉离子特性及安全评价[D]. 北京: 中国农业科学院, 2016.
- [45] 赵建宁. 水稻 Ph1 家族磷酸盐转运蛋白基因的时空表达特征研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2008.

CONTENTS

Chemical Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} in Urban Area of Beijing	AN Xin-xin, CAO Yang, WANG Qin, <i>et al.</i> (2251)
Modeling of PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region Using a Space-time Linear Mixed Effects Model	FAN Li-hang, YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, <i>et al.</i> (2262)
Spatio-temporal Evolution Patterns of PM _{2.5} and Relationship with Urban Expansion in Beijing-Tianjin-Hebei Urban Agglomeration from 2000 to 2018	ZHAO An-zhou, XIANG Kai-zheng, LIU Xian-feng, <i>et al.</i> (2274)
Characteristics and Source Analysis of PM _{2.5} in Qingdao in Winter Under the Action of Sea-Land-Atmosphere Convergence	TUO Xiong, YANG Ling-xiao, ZHANG Wan, <i>et al.</i> (2284)
Impacts of Heterogeneous Uptake Pathway on Sulfate Formation: A Case Study in Shanghai Based on WRF-Chem	ZHANG Ru-han, ZHANG Hao-ran, FENG Wei-hang, <i>et al.</i> (2294)
Source Apportionment and Seasonal Changes in PM _{2.5} Chemical Components from Different Functional Areas of a Provincial Capital City	SUN You-min, FAN Jing, XU Biao, <i>et al.</i> (2304)
Chemical Compositions, Light Extinction Effect, and Oxidative Potential of PM _{2.5} Under Different Pollution Levels During Winter in Taiyuan	REN Jiao, ZHAO Rong-rong, WANG Ming, <i>et al.</i> (2317)
Source Apportionment and Health Risk Assessment of Metal Elements in Ambient PM _{2.5} in the Winter of Zhengzhou	YAO Sen, WANG Qian-heng, XUE Yan, <i>et al.</i> (2329)
Characteristics, Ecological Risk Assessment, and Sources of the Polluted Metallic Elements in PM _{2.5} During Winter in Zibo City	BAI Wen-yu, XU Bo, GUO Li-yao, <i>et al.</i> (2336)
Seasonal Distribution Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Evaluation of PAHs in PM _{2.5} in Chengde	HE Bo-wen, NIE Sai-sai, LI Yi-lin, <i>et al.</i> (2343)
Pollution Level and Regional Migration of PCDD/Fs in Ambient Air from Pearl River Delta, China	FU Jian-ping, XIE Dan-ping, HUANG Jin-qiong, <i>et al.</i> (2355)
Concentrations and Sources of Black Carbon Aerosols in Rural Areas of Southern North China Plain	ZHANG Ling, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i> (2363)
Research on Causes of Severely Polluted Weather in Tianjin Based on Process Analytical Technology	HAO Jian, CAI Zi-ying, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (2373)
Classification Control of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Pollution Sources Based on Emission Amounts and Atmospheric Reactivity	CHEN Peng, ZHANG Yue, XING Min, <i>et al.</i> (2383)
Complex Networks Reveal the Characteristics of Ozone in China	YING Na, CHEN Jian-hua, LI Dong, <i>et al.</i> (2395)
Ozone Simulation of Lanzhou City Based on Multi-scenario Emission Forecast of Ozone Precursors in the Summer of 2030	CHEN Tian-lei, WU Min, PAN Cheng-ke, <i>et al.</i> (2403)
Improvement of Environmental Model Prediction Based on Inversion and Aerosol Assimilation	CAI Zi-ying, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i> (2415)
Method of Identifying Air Pollution from Iron and Steel Industry Based on Ambient Air Quality Monitoring Data Analysis	SHI Yao-peng, HU Jing-nan, CHU Yang-xi, <i>et al.</i> (2427)
Assessment of "Differentiated Response Requirement Based on Performance Grading" Policy During Heavy Air Pollution Alert	ZENG Jing-hai, WANG Can (2436)
Risk Zoning of Water Pollution in the Yellow River Basin	ZHOU Xia-fei, CAO Guo-zhi, YU Fang, <i>et al.</i> (2448)
Emission Characteristics of Industrial Water Pollutants in Gansu Section of the Yellow River Basin	LI Xue-ying, YANG Xi, QIAO Qi, <i>et al.</i> (2459)
Spatial-temporal Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Yellow River	WANG Tao-yi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (2467)
APCS-MLR Combined with PMF Model to Analyze the Source of Metals in Sediment of Xinglin Bay Suburban Watershed, Xiamen	SHEN Chen-yu, YAN Yu, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2476)
Spatial Differentiation Characteristics and Response Relationship of DOM, Nutrients, and Heavy Metals in River Sediments	XIAO Yan-chun, YU Hui-bin, SONG Yong-hui (2489)
Distribution Characteristics, Evaluation, and Source Analysis of Heavy Metals in Soils of Fenhe Riparian Zone in Taiyuan City	HU Jie, ZHAO Xin-yu, WANG Ting-ting, <i>et al.</i> (2500)
Binding Affinity Between Heavy Metal Hg and Dissolved Organic Matter in Hongze Lake	HU Bin, WANG Pei-fang, ZHANG Nan-nan, <i>et al.</i> (2510)
Ecosystem Evolutionary Trajectory of Lake Xiliang over the Past Century Driven by Eutrophication	ZHENG Jia-nan, XU Min, ZHENG Wen-xiu, <i>et al.</i> (2518)
Sediment Release and Pollution Source Analysis of Typical Reservoirs in the Upper Reaches of the Yellow River Based on DGT Technology	MA Yu-shen, ZHU Xiang, PANG Qing-qing, <i>et al.</i> (2527)
Differential Characteristics and Source Identification of Water Quality of the Rivers in Northern Henan Before and After Rainstorm	ZHANG Yan, ZOU Lei, LIANG Zhi-jie, <i>et al.</i> (2537)
Adsorption and Interception Effects of <i>Eichhornia crassipes</i> on Microplastics in Water of the Poyang Lake Basin	LI Wen-gang, WU Xi-en, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2548)
Spatiotemporal Distribution and Ecological Risk Assessment of Plastic Additives in Taihu Lake	LIU Shu-jiao, DING Jian-nan, SHI Jun-zhe, <i>et al.</i> (2557)
Distribution Characteristics, Sources, and Storage of Microplastics in Surface Sediments of Luoma Lake	YAO Ming-xuan, BAI Xue, XU Zhen-jia, <i>et al.</i> (2566)
Pollution Characteristics of Phosphorus in Different Media in Taihu Lake and Its Treatment Enlightenment	CAI Mei, LU Zhi-hua, WANG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (2575)
Analysis on Diversity and Structure of Microbial Community in River Sediment of Siping Section of Liaohe River	LI Peng-yang, AN Qi-ru, WANG Xin-hao, <i>et al.</i> (2586)
Non-point Source Pollution (NPS) Induces Structural and Functional Variation in Bacterial Communities in Sediments of Jialing River	XUE Yu-qin, XU Fei, LIU Kun-he, <i>et al.</i> (2595)
Effects of Microplastics on Bacterial Community Composition and Diversity in Sediments	LI Wen-lu, WANG Zhi-chao, YANG Wen-huan, <i>et al.</i> (2606)
Vertical Distribution Characteristics and Community Construction of Aerobic Denitrification Bacteria from the Sediments of Baiyangdian Lake During the Winter Freezing Period	ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, ZHANG Zi-wei, <i>et al.</i> (2614)
Effect of Induced Mixing on Bacterial Community Structure and Metabolic Activity in Reservoir	GAO Yue, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2624)
Distribution Characteristics of Microplastics in <i>Bellamyia aeruginosa</i> in Typical Area of Poyang Lake	JIANG Wei-qun, HU Qi-wu, JIAN Min-fei, <i>et al.</i> (2633)
Electrocatalytic Oxidation of Bisphenol A by Porous Ti/SnO ₂ -Sb-Ni Electrode Loaded with Multi-wall Carbon Nanotubes	FU Yuan-hang, LIU An-di, HUANG Wei-bin, <i>et al.</i> (2640)
Efficiency and Mechanism of Degradation of Methylene Blue with H ₂ O ₂ Catalyzed by Magnetic Mn _{0.6} Zn _{0.4} Fe ₂ O ₄ @SiO ₂	XU Dong-ying, YU Jing, HAO Qi, <i>et al.</i> (2650)
Effect of Two Types of Nanoparticles on the Adsorption of Ciprofloxacin on Zeolite	JIANG Lan-cui, MENG Zhao-fu, LIU Xian, <i>et al.</i> (2662)
Adsorption Mechanisms and Effect Factors of As(V) by AMD Sludge Composite Material	ZHANG Ya-hui, ZHANG Rui-xue, WU Pan, <i>et al.</i> (2673)
Shifts in Microbial Community and Variation in Functional Genes for Nitrification and Denitrification in Activated Sludge Affected by Triclosan and Its Transformed Intermediates	LU Ying-yuan, DONG Xiao-qi, PENG Xing-xing, <i>et al.</i> (2685)
Construction of Sustainability Evaluation Index System for Contaminated Site Risk Management and Analysis on Key Influential Factors	LI Xiao-nuo, YI Shi-yi, CHEN Wei-ping (2699)
Construction and Empirical Analysis of a Comprehensive Evaluation Method of Coastal Wetland Soil Quality Based on Ecological Functions	ZHANG Xue, KONG Fan-long, JIANG Zhi-xiang (2709)
Source Analysis and Pollution Assessment of Heavy Metals in Farmland Soil Around Tongshan Mining Area	CHEN Hang, WANG Ying, WANG Shu (2719)
Effects of Typical Iron and Manganese Minerals on Arsenic Speciation and Enzyme Activities in Paddy Soil	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Kai, <i>et al.</i> (2732)
Phytoremediation Efficiency of Two Cultivars of <i>Brassica napus</i> L. Under Water-soluble Chitosan Treatment in Typical Pb-contaminated Farmland Soils	MENG Xiao-fei, ZHENG Guo-di, CHEN Tong-bin, <i>et al.</i> (2741)
Risk Prediction of Cadmium and Lead in Wheat Grains Based on Bayes Theorem	WANG Tian-qi, LI Yan-ling, YANG Yang, <i>et al.</i> (2751)
Interannual Variation Characteristics of Nitrogen Loss Under Rapeseed/Maize Rotation in Purple Soil Sloping Field	XU Man, GAO Ming, YU Luo, <i>et al.</i> (2758)
Physicochemical Properties of Biochars Prepared from Different Feedstocks and Evaluation of Its Potential as A Slow-release Carriers for Biochar-based Fertilizers	XING Li-bin, CHENG Jie, GENG Zeng-chao, <i>et al.</i> (2770)
Effects of Combined Application of Wood Vinegar-Acidified Biochar and Nitrogen on Active Nitrogen and Ammonia Volatilization in Saline Soil	SHEN Shu-wei, ZHANG Dan-dan, WANG Min-ge, <i>et al.</i> (2779)
Effects of Biodegradable Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions Under Wheat-Maize Rotation System in the Guanzhong Plain	GUO Yi-ting, LUO Xiao-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (2788)
Forest Soil Microbial Community Structure Characteristics and Its Influencing Factors at Different Elevations on the Southern Slope of Daiyun Mountain	HE Zhong-sheng, WANG Zi-wei, ZHU Jing, <i>et al.</i> (2802)
Effects of Simulated Warming and Increased Precipitation on Soil Extracellular Enzyme Activity and Enzymatic Stoichiometry of Abandoned Grassland	WANG Xing, ZHONG Ze-kun, JIAN Jun-nan, <i>et al.</i> (2812)
Contribution of Urbanization to Local Warming in Major Cities of China	LI Yu, ZHOU De-cheng, YAN Zhang-mei, <i>et al.</i> (2822)