

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

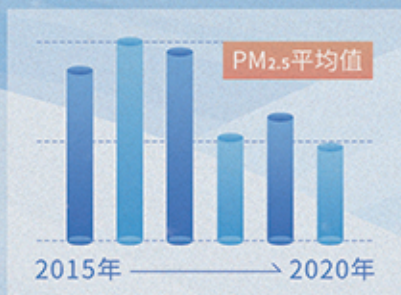
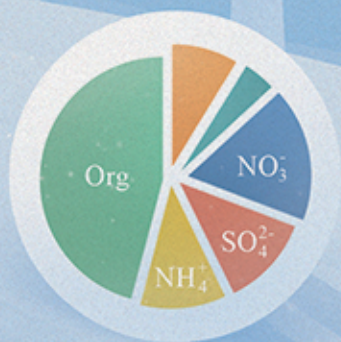
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

北京冬季奥运会历史同期大气PM_{2.5}污染特征分析

刘玥晨, 满睿琪, 裴彦挺, 杨佳炜, 王均睿, 谭瑞, 汤丽姿, 俞颖, 宋锴, 郭松, 陈仕意,
曾立民, 吴志军, 胡敏



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2022年8月

第43卷 第8期
Vol.43 No.8

目次

北京冬季奥运会历史同期大气 PM _{2.5} 污染特征分析·····	刘玥晨, 满睿琪, 袁彦挺, 杨佳炜, 王均睿, 谭瑞, 汤丽姿, 俞颖, 宋锴, 郭松, 陈仕意, 曾立民, 吴志军, 胡敏 (3895)
天津城区 2019 年 2~3 月气溶胶粒径分布特征观测分析·····	郝团, 蔡子颖, 刘敬乐, 王晓佳, 姚青 (3903)
长江中游地区 PM _{2.5} 重污染过程的典型天气环流分型及区域传输影响·····	王莹, 智协飞, 白永清, 董甫, 张玲 (3913)
滇中典型工矿城市大气干湿沉降重金属等元素特征及健康风险评价·····	范晨子, 刘永兵, 袁继海, 郭威, 孙冬阳, 刘成海 (3923)
典型工业城市夏季 VOCs 污染特征及反应活性·····	秦涛, 李丽明, 王信梧, 杨文, 王晓丽, 徐勃, 耿春梅 (3934)
大连市夏季 VOCs 化学反应活性及来源·····	朱轲欣, 刘立忠, 刘焕武, 罗静期, 高冉冉 (3944)
河南省 18 个城市大气污染物分布特征、区域来源和传输路径·····	刘光瑾, 苏方成, 徐起翔, 张瑞芹, 王克 (3953)
京津冀臭氧污染特征、气象影响及基于神经网络的预报效果评估·····	朱媛媛, 刘冰, 桂海林, 李健军, 汪巍 (3966)
2006~2020 年中国大气本底站 BC 气溶胶的时空分布特征·····	王红磊, 颜雪, 沈利娟, 柳竞先, 赵天良, 管小彬, 赵德龙 (3977)
钢铁生产行业二噁英污染特征变化及其排放因子·····	杨艳艳, 谢丹平, 付建平, 陈晓燕, 尹文华, 韩静磊, 张素坤, 张璐, 肖滔 (3990)
长江流域着生藻类群落结构的格局及其生态评价·····	胡愈忻, 曹亮, 屈仁超, 黄杰, 胡圣, 周正, 王英才, 张静 (3998)
基于蒙特卡罗模拟与 PMF 模型的黄河流域沉积物重金属污染评价及源解析·····	庞阔, 李敏, 刘璐, 杨璐, 赵洪军 (4008)
梯级拦河堰对典型山地城市河流重金属元素的滞留效应: 以重庆市梁滩河为例·····	王超, 贾伯阳, 潘成勇, 何文战, 叶秋, 罗杉山, 张夏武 (4018)
基于土壤流失的农业面源 TN 和 TP 排海系数估算·····	王有霄, 黄翀, 刘高焕, 赵忠贺, 李贺, 刘庆生 (4032)
河湟谷地不同时空尺度下土地利用及空间格局对水质的影响·····	李好好, 黄懿梅, 郭威, 侯宏洋, 范梦苑, 齐照平, 贾鹏辉, 郭庆波 (4042)
联合 PMF 模型与稳定同位素的地下水污染溯源·····	张涵, 杜昕宇, 高菲, 曾卓, 程思茜, 许懿 (4054)
江西锦江流域抗生素污染特征与生态风险评价·····	李佳乐, 王萌, 胡发旺, 董一慧, 孙占学, 王瑶, 卫承芳, 燕雯 (4064)
天津市地表水中新型优先污染物筛选与管控对策·····	吴颜岐, 宋帅, 史雅娟, 刘莹, 杨胜杰 (4074)
宁夏第三排水沟中药物和个人护理品 (PPCPs) 的污染特征与生态风险评估·····	李富娟, 高礼, 李凌云, 郑兰香, 马兰, 杨桂钦 (4087)
再生水河道浮游生物多样性季节变化分析: 以北运河为例·····	袁训超, 王敏, 郭道宇, 吴东丽 (4097)
太湖草、藻湖区沉积物 WSOM 组成和分子结构分析·····	杜瑛珣, 戴家如, 张巧颖, 刘静静, 黄秀琳, 安世林, 文帅龙 (4108)
太湖氧化亚氮 (N ₂ O) 排放特征及潜在驱动因素·····	刘朝荣, 朱俊羽, 李宇阳, 俞晓琴, 陈慧敏, 杨艳, 周永强 (4118)
海绵城市生物滞留带重金属污染特征及风险评价·····	雷晓玲, 邱丽娜, 魏泽军, 杨程, 何博 (4127)
玉米芯和稻草秸秆强化潜流人工湿地对低 C/N 污水的处理效果·····	胡曼利, 郝庆菊, 马容真, 陈柯沁, 罗师旭, 江长胜 (4136)
环境 pH 条件下 Fe ²⁺ 活化过二硫酸盐降解有机污染物的效能与影响因素·····	刘颖, 郭依玮, 乔俊莲, 孙远奎 (4146)
新疆沙雅县不同植物类型农田环境中典型农药残留及其风险评价·····	谢宣宣, 艾力江·努尔拉, 买合木提·巴拉提, 仲乃福, 李南鑫 (4154)
宁夏养鸡场粪污和周边土壤中抗生素及抗生素抗性基因分布特征·····	沈聪, 张俊华, 刘吉利, 韩新宁, 尚天浩, 代金霞 (4166)
宁夏石嘴山市农用地土壤硒的富集因素·····	王莹, 刘海燕, 王泽晶, 张晓东, 王登红 (4179)
地块尺度重金属污染风险耕地安全利用区划方法·····	王锐, 余京, 李瑜, 周蛟, 贾中民, 余飞, 张云逸, 蒋玉莲 (4190)
姜湖贡米产地土壤重金属空间分布、源解析及生态风险评价·····	于林松, 万方, 范海印, 康桂玲, 刘辉, 王东平, 徐佳 (4199)
基于特定源风险评估模型的小麦籽粒铅超标风险预测·····	杨阳, 李艳玲, 牛硕, 陈卫平, 王天齐, 王美娥 (4212)
柳州地源性镉异常区稻米重金属累积效应与健康风险·····	朱亮亮, 王佛鹏, 唐乐斌, 肖乃川, 董心月, 韦美溜, 宋波 (4219)
不同玉米品种 Cd、Pb、Zn 和 As 积累与转运特性·····	任超, 肖建辉, 李竞天, 杜倩倩, 朱利文, 王浩, 朱瑞颖, 赵海洋 (4232)
橡胶草 (TKS) 对铅镉污染农田土壤的修复潜力·····	张恒, 熊明彪, 王乾鑫, 孙博文, 饶逸驰, 程章, 徐小逊, 杨占彪, 鲜骏仁, 朱雪梅, 杨绍平, 杨远祥 (4253)
3 种地被竹对重金属复合污染农田土壤的修复潜力·····	张颖, 赵欣, 张圣虎, 漆丹, 王博, 陈引, 陆建刚 (4262)
连续施肥对双季稻镉硅累积效应的影响·····	彭华, 邓凯, 石宇, 魏维, 柳赛花, 纪雄辉 (4271)
改性壳聚糖负载氧化硅调控水稻对砷吸收与转运的影响·····	杨嘉仪, 孙梦强, 肖羽堂, 韦行, 张建强, 陈志良 (4282)
不同螯合剂和有机酸对苍耳修复镉复合污染土壤的影响·····	张雅睿, 黄益宗, 保琼莉, 魏祥东, 铁柏清, 张盛楠, 韩甘, 黄永春 (4292)
水分管理对稻田土壤铁氧化物形态转化的影响及其与酶活性变化的耦合关系·····	李明远, 张小婷, 刘汉斌, 魏世强 (4301)
外源 Fe 调控根系微生物群落结构和功能对水稻 Cd 积累的影响·····	郑沈, 黄道友, 李波, 马天池, 许超, 朱奇宏, 朱捍华, 张泉 (4313)
不同降水下覆盖与缓释肥减量对油菜土壤微生物群落结构的影响·····	冯军, 石超, Hafiz Athar Hussain, 刘永波, 刘天朋, 李永洪, 刘俊峰, 王龙昌 (4322)
基于高通量测序和代谢组学解析重金属污染对农田微生物群落组成和功能的影响·····	庞发虎, 李晓琦, 段莉阳, 陈彦, 姬明飞, 张浩, 韩辉, 陈兆进 (4333)
汞矿区周边农田土壤微生物群落结构特征及其环境驱动因子·····	陈芬, 余高, 孙约兵, 张红丽, 田霞, 夏蓓 (4342)
岩溶湿地与稻田土壤团聚体细菌群落结构的比较·····	冷蒙, 靳振江, 肖筱怡, 熊丽媛, 李雪松 (4353)
戴云山土壤微生物碳源利用效率的海拔变异规律及影响因素·····	吕坤, 王晶晶, 吴国朋, 林思诺, 苏延桂, 黄刚 (4364)
长期秸秆还田对水稻根系碳矿化与激发效应的影响·····	刘峰, 王云秋, 张昀, 祝贞科, 吴金水, 葛体达, 李宇虹 (4372)
秸秆还田配施生物炭对关中平原夏玉米产量和土壤 N ₂ O 排放的影响·····	白金泽, 刘镇远, 宋佳杰, 李娜, 于琦, 郝嘉琪, 许宏伟, 程博豪, 王兴, 冯永忠 (4379)
聚苯乙烯纳米塑料对大蒜生长生理的影响·····	邱陈陈, 李国新, 李青松, 颜昌宙 (4387)
微塑料对土壤水分入渗和蒸发的影响·····	王志超, 张博文, 倪嘉轩, 杨文焕, 李卫平 (4394)
氢燃料电池汽车动力系统生命周期评价及关键参数对比·····	陈轶嵩, 兰利波, 郝卓, 付佩 (4402)
《环境科学》征订启事 (4211) 《环境科学》征稿简则 (4312) 信息 (3922, 4031, 4107)	

水分管理对稻田土壤铁氧化物形态转化的影响及其与镉活性变化的耦合关系

李明远^{1,2}, 张小婷^{1,2}, 刘汉焱^{1,2}, 魏世强^{1,2*}

(1. 西南大学资源环境学院, 重庆 400715; 2. 重庆市农业资源与环境研究重点实验室, 重庆 400715)

摘要: 稻田土壤水分管理过程中铁氧化物的形态转化对土壤镉(Cd)活性和水稻Cd累积具有重要影响。以西南地区紫色水稻土为研究对象,通过室内培养试验,探讨了淹水管理方式(持续淹水,CW; 干湿交替,DW)联合铁氧化物(针铁矿,G-Fe; 铁粉,Fe)施用对Cd污染土壤的pH、氧化还原性质(Eh、pe + pH)、铁氧化物形态转化和Cd有效性变化的影响,分析了水分管理驱动下铁氧化物形态转化与土壤Cd活性演变的耦合关系。结果表明CW管理可显著降低土壤Cd有效性,淹水93 d后DTPA-Cd降低了17.7%~39.2%,CW联合Fe或G-Fe施用显著提升了对土壤Cd的钝化效果,其中G-Fe短期钝化效果好,淹水14 d后DTPA-Cd的含量较对照降低24.3%,而Fe则可持续钝化土壤Cd,淹水93 d后DTPA-Cd的降幅为39.2%,干湿交替下施用铁氧化物则对土壤Cd无钝化效应。相关性分析表明,无定形铁(Fe_o)的形成($P < 0.01$)是驱动土壤Cd有效性变化的主要原因: CW使土壤pH逐渐降低并稳定在7.4左右,且土壤保持还原状态,促进了土壤铁氧化物由结晶态(Fe_c)向 Fe_o 转化,进而促使Cd由可交换态向铁锰结合态转化,并最终导致Cd有效性降低; CW联合Fe、G-Fe施用显著提升了 Fe_o 的含量和比例,从而强化了对土壤Cd的钝化效果。研究结果揭示了水分管理联合铁氧化物施用对稻田土壤Cd活性的调控效应和机制,为Cd污染稻田土壤安全利用中水分优化管理和含铁钝化剂施用提供了科学依据。

关键词: 农地土壤; 水分管理; 镉(Cd); 铁氧化物; 生物有效性

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)08-4301-12 DOI: 10.13227/j.hjkk.202111108

Effects of Water Management on the Transformation of Iron Oxide Forms in Paddy Soils and Its Coupling with Changes in Cadmium Activity

LI Ming-yuan^{1,2}, ZHANG Xiao-ting^{1,2}, LIU Han-yi^{1,2}, WEI Shi-qiang^{1,2*}

(1. College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. Chongqing Key Laboratory of Agricultural Resources and Environment, Chongqing 400715, China)

Abstract: The transformation of iron oxide forms in the process of soil water management in paddy fields has an important impact on soil cadmium (Cd) activity and accumulation in rice. The test soil for this experiment was purple paddy soil in southwest China contaminated with exogenously added Cd. Through indoor cultivation experiments, the effects of water management (continuous flooding, CW; alternating wet and dry, DW) combined with iron oxide application (goethite, G-Fe; iron powder, Fe) on the pH, redox state (Eh, pe + pH), iron oxide form conversion, and Cd bioavailability changes in Cd-contaminated soil were studied. Meanwhile, the coupling relationship between the transformation of iron oxide form and the evolution of soil Cd activity driven by water management were also analyzed. The results showed that DTPA-Cd content was decreased by 17.7%~39.2% after 93 days of flooding, indicating that CW could significantly reduce soil Cd bioavailability. CW combined with Fe or G-Fe application significantly enhanced the passivating effect on soil Cd. Among them, the DTPA-Cd content of G-Fe application was reduced by 24.3% compared with that of the CK after 14 d of flooding; thus, G-Fe was effective in short-term passivation. The reduction in DTPA-Cd content of Fe application was 39.2% after 93 d of flooding, so Fe was able to passivate soil Cd continuously. It was also found that the application of iron oxides under alternating wet and dry conditions had no passivating effect on soil Cd. Furthermore, based on correlation analysis, the formation of amorphous iron (Fe_o) ($P < 0.01$) was verified as the main reason for the change in Cd bioavailability of Cd in the soil: firstly, the soil pH gradually declined to 7.4, and the soil was kept at reduction conditions under CW, which promoted the morphology transformation from the crystalline state (Fe_c) to Fe_o . This transformation subsequently pushed the Cd transformation from the exchangeable state to the iron-manganese combined state and thus resulted in the significant decrease in Cd bioavailability. Meanwhile, the content and proportion of Fe_o were also significantly increased by the application of CW combined with Fe or G-Fe, thus further enhancing its Cd passivating effect on the soil. This research provides a scientific basis for the optimal water management and the application of iron-containing passivation agent in the safe use of Cd-contaminated paddy soils.

Key words: farmland soil; water management; cadmium (Cd); iron oxide; bioavailability

镉(cadmium, Cd)是一种危害性极强的有毒重金属元素,能通过土壤-作物食物链系统进入人体,对人体健康造成潜在危害^[1~4]。2014年环境保护部和国土资源部联合调查公报指出,我国土壤Cd污染问题严重,受Cd污染的农田土壤已经超过1.3万 hm^2 ,覆盖11个省市的25个地区,点位超标率为7.0%,为所有无机污染物之首^[5]。从污染分布情况

来看,南方土壤污染状况较北方更重,而南方中尤其以西南和中南地区超标范围最大^[6~8]。水稻是我国

收稿日期: 2021-11-11; 修订日期: 2021-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(42177012, 41771347); 国家重点研发计划项目(SQ2020YFF0426438); 中央高校基本科研业务费专项(SWU120074)

作者简介: 李明远(1996~),男,硕士研究生,主要研究方向为环境土壤学, E-mail: 875674500@qq.com

* 通信作者, E-mail: sqwei@swu.edu.cn

的主要粮食作物,同时也是一种 Cd 易累积作物,食用含 Cd 大米成为人群镉暴露的主要途径.因此,实施受 Cd 污染稻田的安全利用与修复成为当前面临的紧迫任务.

作物对重金属的吸收累积与土壤中重金属的有效性密切相关,而土壤组成和性质决定了重金属的形态和有效性.铁氧化物是土壤中天然存在的最丰富、最活跃的金属氧化物之一,也是土壤重金属的重要吸持基质,对土壤-水稻体系中 Cd 的环境行为归趋有着巨大影响^[9~11].铁氧化物因反应活性高和比表面积大,常被视为土壤中微量重金属的清除剂^[12].有研究表明不同结晶度的铁氧化物可有效降低底泥沉积物中 Cd 的生物有效性,如 Li 等^[13]的研究发现 Fe_3O_4 、 $(\alpha + \gamma)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 这 3 种铁氧化物对底泥沉积物中的 Cd 均有良好的钝化效果.并且,铁氧化物作为土壤基本的天然矿物组成,二次污染的风险低,可作为钝化剂应用于农用地安全利用与修复^[14,15].

水管理是水稻生产的重要环节.土壤中的铁氧化物体系对水分条件变化具有高度敏感性,微小的波动即会影响铁氧化物体系的转化平衡,从而对其所吸持重金属的生物有效性和毒性产生重要影响,如 Li 等^[16]的研究发现土壤淹水加通氮处理所产生的还原条件会导致 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ 等结晶良好的铁氧化物向低结晶态或有机配合态转化,并且降低土壤 Cd 的生物有效性; Burgess 等^[17]和 Eggleton 等^[18]的研究发现排水后空气重新进入土壤,使含 Cd 的铁氧化物被重新氧化, Cd^{2+} 被重新释放进入土壤,此外排水后土壤 pH 的降低促使土壤铁氧化物表面吸附的 Cd^{2+} 被解吸并重新进入土壤溶液,导致土壤有效态 Cd 含量增加.有研究表明,稻田淹水管理是调控水稻镉富集的有效措施之一,持续淹水能有效地降低土壤 Cd 有效性和水稻 Cd 累积^[19~24].但是,在水稻生产实践中,常存在因水稻高产需要或因气候条件导致的稻田土壤交替淹灌现象.持续淹水和干湿交替条件下,土壤中铁氧化物体系形态转化有何不同?外源铁及其氧化物作为土壤 Cd 活性钝化剂的效果是否存在差异?淹水条件驱动的土壤氧化还原性质变化、铁氧化物形态转化和 Cd 形态与有效性变化之间的互馈与耦合关系尚不明确.

为此,本研究通过室内模拟土壤淹水培养试验,以富含铁的紫色水稻土为对象,以针铁矿和铁粉作为外源钝化剂,结合化学提取和 XRD 分析技术,探讨了土壤持续淹水和周期性干湿交替两种水管理条件下,土壤的氧化还原性质变化动态、土壤及外

源铁氧化物的形态转化和土壤 Cd 的形态转化与有效性变化;分析了土壤氧化还原性质变化、铁氧化物形态转化、Cd 形态与有效性变化之间耦合规律.本研究结果进一步明确了淹水驱动的土壤铁化学过程与效应,以期为水稻安全生产中的土壤水管理以及含铁氧化物的应用提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤于 2020 年 6 月采集自重庆北碚“国家紫色土肥力监测基地”(106°24'45"E, 29°48'36"N)紫色土耕作层,除去土壤植物残体、砾石等杂质后,在大棚内自然风干,破碎过 2 mm 筛备用.供试土壤中性偏碱,全 Cd 含量超过国家《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)风险筛选值,属于轻微污染,代表了当地稻田土壤 Cd 污染的一般特征^[25].土壤基本理化性质见表 1.本试验中所用的针铁矿参照文献^[26,27]合成制备,铁粉为分析纯试剂,购自阿拉丁公司.

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Soil physiochemical properties

项目	数值
pH	7.70
阳离子交换量/ $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	29.74
ω (土壤有机质)/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	25.74
ω (全镉)/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.505
ω (有效镉)/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.075
ω (全铁)/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	46.40
ω (结晶态铁)/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	42.65
ω (无定形铁)/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	1.54
ω (络合态铁)/ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0.53

1.2 试验设计

1.2.1 污染土壤培养制备

为反映区域稻田受 Cd 污染较为严重的情况,突出水管理对土壤铁氧化物转化和 Cd 活性的影响,参照国家标准(GB 15618-2018),采用外源添加法外加 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cd,土壤中 $\omega(\text{Cd})$ 为 $1.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,高于风险筛选值但低于管制值.以 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的形式加入 Cd 至设计含量,充分混匀,补充去离子水至 60% 的田间持水量,培养过程全程在西南大学资源环境学院温室中进行,室温 $[(25 \pm 3)^\circ\text{C}]$ 条件下避光陈化培养 90 d,使土壤中 Cd 分布均匀并达到转化平衡后备用.

1.2.2 水管理模拟试验

将上述土壤均匀装入 PVC 塑料盆中 ($1.5\text{ kg}\cdot\text{盆}^{-1}$),分别添加 Fe 元素等摩尔量的铁粉(Fe)与针铁矿(G-Fe),将材料与土壤充分混匀后分别进

行持续淹水培养(CW)与干湿交替培养(DW),同时设置空白对照(CK).共6个处理,每个处理重复3次,试验方案见表2.

CW 管理组在试验期间内始终保持盆内淹水层厚度3~4 cm,采用静水注入方式定期为处理组添

加水分. DW 管理组在试验期间进行3次干湿交替处理,每个干湿交替循环中,先淹水3~4 cm并保持14 d,后逐步排水至土壤水势为-20 kPa,视为土壤已落干^[28],最后再次淹水处理进行下个淹水周期处理.

表2 试验方案设计

Table 2 Design of the experimental program

持续淹水培养(CW)		干湿交替培养(DW)	
不同处理	材料添加量/g·kg ⁻¹	不同处理	材料添加量/g·kg ⁻¹
针铁矿(G-Fe)	20	针铁矿(G-Fe)	20
铁粉(Fe)	12.65	铁粉(Fe)	12.65
空白(CK)	0	空白(CK)	0

1.2.3 样品采集与处理

持续淹水培养组(CW)分别在淹水的第1、14、28和93 d时采集土壤样品;干湿交替培养组(DW)在第1 d、第14 d(第一次淹水后)、第28 d(第一次落干后)、第60 d(第二次落干后)和第93 d(第三次落干后)取样.取样时,使用取样器取表层3~5 cm土样.

取样后,土壤样品立即转移至-80℃超低温冰箱中,保存24 h后,在-50℃条件下进行真空冷冻干燥处理,然后研磨成细粉(<0.2 mm),及时进行土壤铁氧化物形态分析,同时进行Cd形态连续提取与有效性分析.

1.3 分析方法

1.3.1 土壤基本理化性质分析

土壤基本理化性质测定方法参考文献[29].采用王水-高氯酸法消解土壤样品,原子分光光度计测定总Fe含量,石墨炉AAS测定总Cd含量.以国家标准物质GBW07404(GSS-4)为土壤内标样品对整个消解过程和分析测定过程进行质量控制,标样中总Cd和总Fe回收率分别为98.2%和98.0%.

1.3.2 土水体系pH、Eh及pe+pH的测定

使用便携式pH和ORP仪(TR-901,雷磁公司)对整个试验过程中各处理下土壤的pH和Eh进行原位测定.

任何氧化还原反应总伴随有电子和质子的参与,对于淹水状态下土壤中铁氧化物的转化,必须同时考虑电子活度(pe)和质子活度(pH)的影响.因此,本文同时引入pe+pH这一指标^[30],pe+pH代表了体系的氧化还原趋势,其值越小,代表较强的还原势,其值越大,代表较强的氧化势^[31],具体计算方法见1.4节内容.

1.3.3 土壤铁形态测定

采用DCB法提取游离氧化铁(Fe_d)、草酸铵法提取无定形氧化铁(Fe_e)和pH为8.5的焦磷酸钠提

取络合态氧化铁(Fe_p)^[32].使用原子吸收分光光度仪测定上述提取液中Fe的含量;使用X射线衍射仪(BRUBlankER D8 ADVANCE,德国布鲁克公司)对不同处理土壤样品中铁氧化物的晶体特征进行表征,扫描角度从0°~90°.同时,基于Fe_d与Fe_e的含量差异,获得结晶态铁(Fe_c)的含量,计算方法见1.4节.

1.3.4 土壤Cd形态与有效性测定

使用 Tessier 连续提取法^[33],得到土壤Cd的5种形态及其对应的提取液如下:可交换态(EX-Cd, 1 mol·L⁻¹ MgCl₂)、碳酸盐结合态(CA-Cd, pH 5.0, 1 mol·L⁻¹ CH₃COONa)、铁锰氧化物结合态(Fe-Mn-Cd, 0.04 mol·L⁻¹ NH₃OHCl- 0.02 mol·L⁻¹ HNO₃)、有机结合态(OR-Cd, pH 2.0, 0.02 mol·L⁻¹ HNO₃- 30% H₂O₂- 3.2 mol·L⁻¹ CH₃COONH₄)和残渣态(RE-Cd, HNO₃、HCl、HClO₄).同时,采用DTPA浸提法(0.005 mol·L⁻¹ 二乙基三胺五乙酸)^[34],浸提土壤有效Cd.上述提取液的Cd含量使用石墨炉AAS测定.

1.4 数据处理与统计分析

土壤的pe+pH值^[35]的计算公式见式(1):

pe+pH=(Eh/59.2)+pH (1)

式中,Eh为氧化还原电位(mV),pe值为电子活度.

结晶态铁氧化物Fe_c含量(g·kg⁻¹)的计算公式见式(2):

Fe_c=Fe_d-Fe_e (2)

采用Excel 2007进行数据整理及表格制作.SPSS 24.0进行单因素方差分析(One-way ANOVA)、显著性检验和相关性分析(Bivariate correlation).运用Origin 8.0进行绘图.

2 结果与讨论

2.1 不同水分管理土壤pH、Eh和pe+pH的变化动态

在整个试验期间,不同水分管理的土壤pH、Eh

以及 $pe + pH$ 值的变化见图 1. 在持续淹水(CW)组中[图 1(a1)],各处理土壤的 pH 值在前 14 d 内波动很大,至第 15 d 后趋于稳定,在 7.41 个 pH 单位左右波动,G-Fe 处理的终点 pH 高于 Fe 和 CK 处理. 与持续淹水(CW)相比,干湿交替(DW)组[图 1(a2)]土壤的 pH 变化明显不同,但各处理之间总体变化趋势一致:淹水初期变化波动大,至 15 d 后趋于稳定,15~32 d 内 pH 下降至 7.1;在 32~60 d 内 pH 上升至 8.22;在 60~93 d 内 pH 值持续下降后稳定在 7.60 左右,较淹水前降低了 0.12 个 pH 单位. 水分管理 93 d 后,CW 组中 CK、Fe 和 G-Fe 处理的终点 pH 值分别为 7.32、7.24 和 7.43,终点土壤 pH 较淹水前的 pH 7.7 降低 0.34~0.53 个 pH 单位;DW 组中 CK、Fe 和 G-Fe 处理的终点 pH 值分别为 7.59、7.64 和 7.48,终点 pH 较处理前降低 0.18~0.29 个 pH 单位,降低幅度低于持续淹水. 同时,不同淹水条件下相同处理比较,终点 pH 均表现为干湿交替组(DW)高于持续淹水组(CW),以 G-Fe 处理 pH 持续淹水与干湿交替之间差异最小. 因此,水分管理下土壤的 pH 变化趋势主要取决于水分管理方式,水分管理前期 pH 波动较大,持续淹水下 pH 逐渐降低趋于 7.40 左右,较淹水前降低 0.41 个 pH 单位,干湿交替下 pH 先升高后降低,较淹水前降低 0.12 个 pH 单位;同时外源添加含 Fe 化合物也对土壤 pH 有一定影响,施用 Fe 粉使持续淹水下土壤 pH 降低幅度增加,而干湿交替条件下则延缓了 pH 的降低,G-Fe 施用使土壤 pH 变幅减少.

从氧化还原电位(Eh)变化来看,在 CW 组中[图 1(b1)],所有处理土壤的 Eh 值在淹水后均迅速降低,至第 8 d 后趋于稳定,其中,Fe 处理 Eh 值保持在 -600 mV 左右,而 CK 和 G-Fe 处理则在 -150 mV 左右波动,表明外源铁粉可大幅降低土壤的 Eh,使土壤维持更强的还原条件. 与 CW 组相比,DW 组中[图 1(b2)],CK 和 G-Fe 处理下土壤 Eh 值伴随干湿交替循环呈现周期性变化:淹水时土壤 Eh 值迅速降低至约 -180 mV,落干时又逐渐回升至约 200 mV,与淹水前基本一致;而 Fe 处理的 Eh 值在第 1~7 d 过程中迅速降低至约 -600 mV 后,呈现出稳定的趋势,只在第 3 次落干阶段有略微上升,表明在干湿交替管理下外源铁粉同样会大幅降低土壤的 Eh. 水分管理 93 d 后,CW 组中 CK、Fe 和 G-Fe 处理的终点 Eh 值分别为 -253.0、-631.0 和 -149.4 mV,G-Fe 的处理 Eh 值仅降低了 331.2 mV 低于 CK 对照;DW 组中 CK、Fe、G-Fe 处理的终点 Eh 值分别为 182.8、-275.5 和 138.5 mV,Fe 处理的终点 Eh 值显著低于处理前. 因此,不同的水分管理

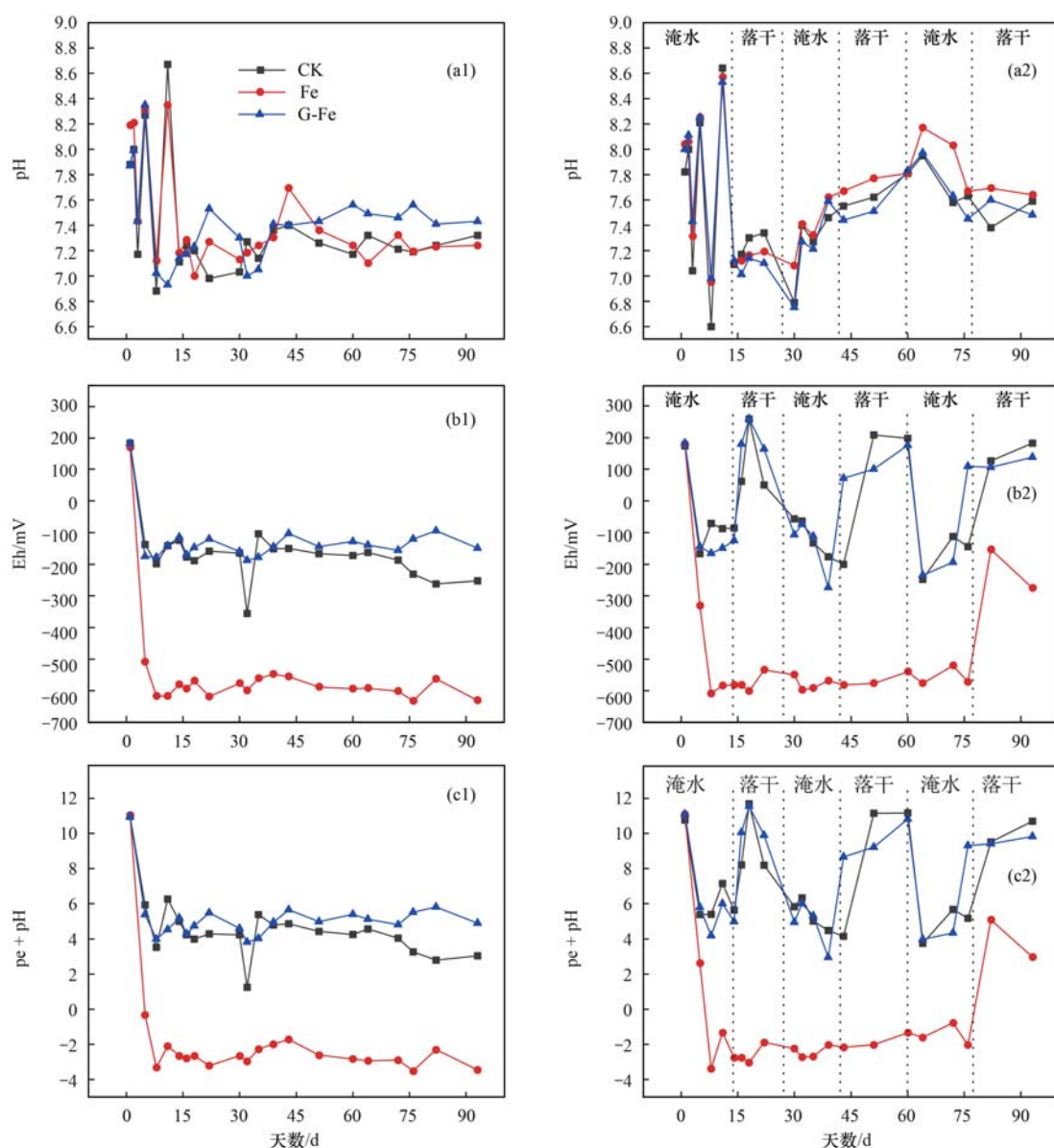
方式会显著影响土壤的 Eh 水平,持续淹水会使土壤 Eh 值持续保持负值,而干湿交替条件则使土壤 Eh 发生淹水降低为负、落干升高为正的周期变化. 并且在两种水分管理下,Fe 粉的施用都会显著降低土壤 Eh 水平.

土壤的 $pe + pH$ 值的高低可以更好地表示土壤氧化还原程度,在 CW 组中[图 1(c1)],所有处理土壤的 $pe + pH$ 值在淹水后均迅速降低,至第 8 d 后趋于稳定,与 Eh 值的变化趋势一致. 同样,在 DW 组中[图 1(c2)],各处理土壤的 $pe + pH$ 值也与其 Eh 值变化趋势保持一致. 水分管理 93 d 后,CW 组中 CK、Fe 和 G-Fe 处理的终点 $pe + pH$ 值分别为 3.07、-3.37 和 4.92,G-Fe 处理的终点值高于 CK 对照;DW 组中 CK、Fe 和 G-Fe 处理的终点 $pe + pH$ 值分别为 10.66、3.01 和 9.81,表明在不同水分管理下 Fe 处理均会导致土壤处于强还原状态. 因此,水分管理显著影响土壤氧化还原状态,持续淹水管理会导致土壤由氧化状态迅速转为并保持还原状态,干湿交替则使土壤氧化-还原状态呈周期性变化.

2.2 不同水分管理下土壤 Fe 形态变化

整个试验期间,不同水分管理的各处理组土壤的结晶态氧化铁(Fe_c)、无定形态氧化铁(Fe_o)和络合态氧化铁(Fe_p)的含量变化见图 2. 土壤中的铁氧化物主要以结晶态的形式存在,其含量在 21.05~55.12 $g \cdot kg^{-1}$ 之间,其次为无定型氧化铁,含量在 1.72~15.62 $g \cdot kg^{-1}$ 之间,络合态铁的含量最低,在 2 $g \cdot kg^{-1}$ 以下. 淹水管理对土壤中 Fe 的形态转化和分配产生了明显影响.

持续淹水条件下[图 2(a1)、2(b1)和 2(c1)],本底土壤(对照,CK)随淹水进程的发展,土壤的结晶态氧化铁(Fe_c)含量在 1~93 d 的淹水时期内基本保持稳定,各取样期 Fe_c 含量变化较小,差异不显著($P < 0.05$),而无定形态氧化铁(Fe_o)和络合态氧化铁(Fe_p)的含量则随淹水进程而逐步增加,3 个月淹水转化平衡后 Fe_o 和 Fe_p 量分别较淹水初期增加了 37.4% 和 69.7%,差异显著($P < 0.05$),说明淹水促进了本底土壤中的铁向 Fe_o 和 Fe_p 的转化. 施用 Fe 主要增加了土壤中 Fe_o 的含量,而且随着淹水进程增加幅度变大,经过 3 个月的转化平衡后, Fe_o 的含量较 CK 增加了 5.6 倍,其次也促进了土壤中 Fe_p 的增加,以淹水一周内增加最多,转化平衡后较对照增加 26.2%,但 Fe 粉施用反而降低了土壤中 Fe_c 含量,随淹水进程降低幅度增大,终点 Fe_c 含量仅为对照的 60.7%,差异显著,表明 Fe 粉施用还促进了本底土壤中的铁向 Fe_o 转化,这可



(a1) pH-CW 组, (a2) pH-DW 组, (b1) Eh-CW 组, (b2) Eh-DW 组, (c1) pe + pH-CW 组, (c2) pe + pH-DW 组

图 1 不同处理 pH、Eh 和 pe + pH 值随土壤培养时间的变化

Fig. 1 Changes in pH, Eh, and pe + pH values of different treatments with soil incubation time

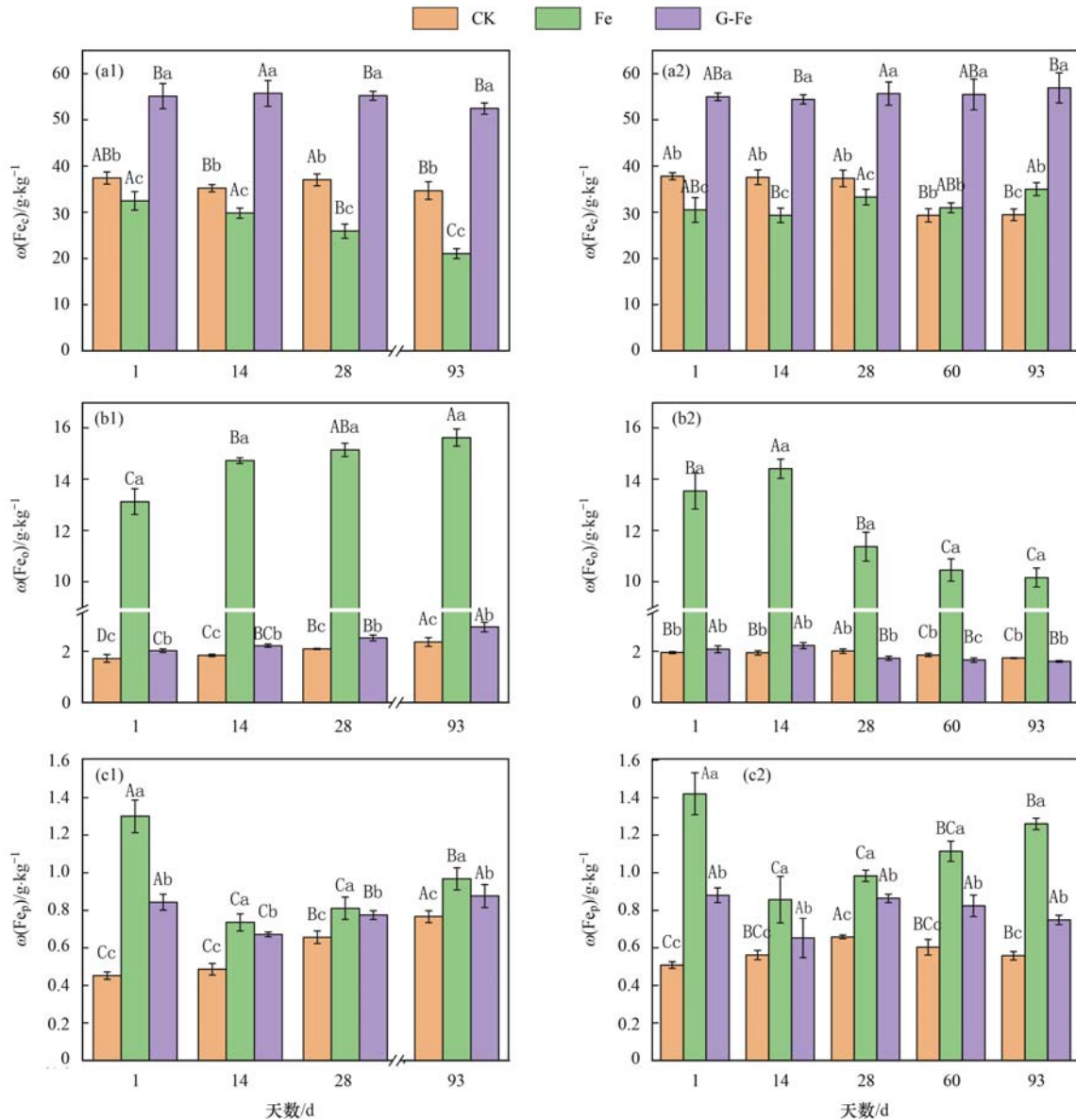
能与施用铁粉后土壤形成的强还原条件有关; 施用 G-Fe 大幅度增加了土壤中 Fe_c 的含量, 同时 Fe_o 和 Fe_p 的含量也有所增加, 随淹水进程 Fe_c 的含量变化较小, Fe_o 的含量缓慢持续增减, Fe_p 的含量先在淹水一周内增加, 至第二周降至最低, 此后又逐步增加. 与本底土壤(对照)相比, 3 个月转化平衡后, 施用 G-Fe 处理土壤 Fe_c 、 Fe_o 和 Fe_p 的含量分别增加了 51.1%、24.8% 和 14.2%, 以 Fe_c 增加最为显著, 这可能与施用的 G-Fe 本身结晶状态较好及其在土壤中的转化有关.

相较于持续淹水管理(CW), 干湿交替条件下 [DW 组, 图 2(a2)、2(b2) 和 2(c2)], CK 组 Fe_c 含量在 28 ~ 60 d 内降低显著, 93 d 后较淹水初期降低了 21.4%, Fe_o 的含量在 93 d 内基本保持稳定,

Fe_p 含量在第一个干湿循环(1 ~ 28 d)内上升, 在第二、三次干湿循环(28 ~ 93 d)内持续降低至略高于初始状态的水平, 表明干湿交替可促进结晶态铁的崩解. 与持续淹水相似, 施用 Fe 粉显著增加了土壤的 Fe_o 含量, 特别是第一个干湿交替周期(1 ~ 14 d)增加最为明显, 此后, 随着干湿交替的进一步进行, Fe_o 含量逐步回落至稳定, 终点 Fe_o 含量为 $10.17 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 较对照高出 4.8 倍, 但远低于 CW 条件下的 $15.67 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; 施用 Fe 粉同时显著增加了 Fe_p 的含量, 以淹水的第一周内增加幅度最大, 第一次落干(14 d)降至最低, 此后随干湿交替的进行又逐步上升, 终点 Fe_p 的含量较对照处理增加了 1.26 倍, 显著高于 CK 的增幅; DW 条件下 Fe 粉施用同样降低了土壤中 Fe_c 的含量, 但降低幅度低于 CW. DW 条

件下施用 G-Fe, 主要增加了土壤 Fe_c 的含量, 终点 Fe_c 的含量较 CK 增加了 93.0%, Fe_o 的含量增减不显著; Fe_p 的含量增加, 但增幅均低于同一时刻的 Fe 处理. 结果表明, 干湿交替条件下, 土壤中铁氧化物发生由结晶态和无定形态向络合态的形态转化,

并且添加 Fe 粉使土壤铁氧化物向 Fe_c 和 Fe_p 转化, 添加 G-Fe 使土壤铁氧化物向 Fe_c 和 Fe_p 转化, 不同处理组间现象同持续淹水基本一致, 但干湿交替条件会抑制外源铁粉所导致的 Fe_o 含量上升, 这可能与落干期空气进入土壤间隙有关.



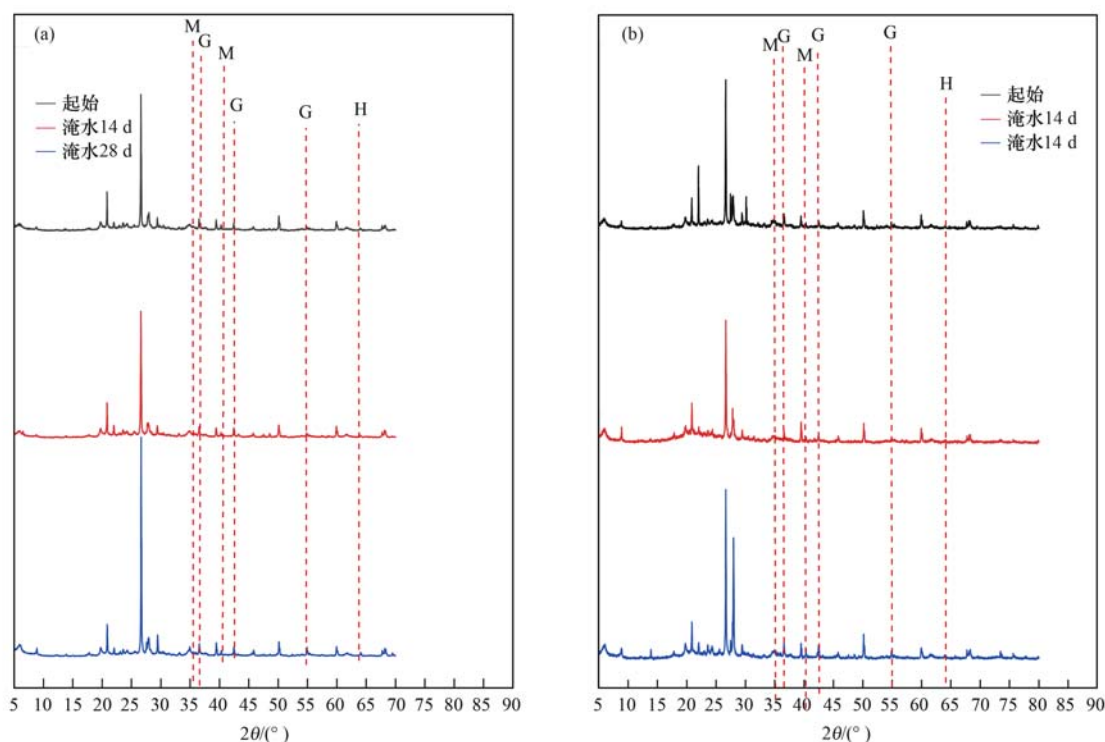
(a1) Fe_c -CW 组, (a2) Fe_c -DW 组, (b1) Fe_o -CW 组, (b2) Fe_o -DW 组, (c1) Fe_p -CW 组, (c2) Fe_p -DW 组; 竖线表示标准差, 不同大写字母代表相同处理不同取样期的差异显著性 ($P < 0.05$), 不同小写字母代表相同取样期各处理间的差异显著性 ($P < 0.05$)

图 2 不同处理土壤中结晶态氧化铁 (Fe_c)、无定形氧化铁 (Fe_o) 和有机络合态氧化铁 (Fe_p) 的含量

Fig. 2 Content of crystalline iron oxide (Fe_c), amorphous iron oxide (Fe_o), and organic complex iron oxide (Fe_p) in different treated soils

持续淹水 (CW) 与干湿交替 (DW) 管理中, 添加针铁矿 (G-Fe) 处理组第 1、14 和 28 d 的土壤中铁氧化物的 XRD 图谱见图 3. 在不同水管理下 G-Fe 处理均能观察到晶化良好的针铁矿、赤铁矿和磁铁矿的衍射峰. 可以观测到在淹水 28 d 的低 $\text{pe} + \text{pH}$ 水平土壤中针铁矿 ($2\theta = 36.7^\circ$) 和赤铁矿 ($2\theta = 64.0^\circ$) 的丰度明显低于起始丰度, 表明在还原条件下, 结晶态的针铁矿和赤铁矿可能被部分还原和溶

解, 转化为非晶态或低晶态相, 还原条件促进了土壤中铁氧化物结晶度的降低, 这与之前 Li 等^[13]的研究结论一致, 同时, 在 $2\theta = 41.1^\circ$ 处发现了针铁矿对应的新的衍射峰, 表明可溶性 Fe^{2+} 在淹水管理下催生出位于原矿物上新的低结晶铁氧化物; 在干湿交替条件下 (DW), 落干后 (28 d) 土壤中的针铁矿 (2θ 为 36.7° 和 55.9°) 丰度明显高于淹水后 (14 d) 的丰度. 这说明土壤落干所引发的氧化条件促进了铁氧



(a) XRD-CW-G-Fe 组, (b) XRD-DW-G-Fe 组; G 表示针铁矿, M 表示磁铁矿, H 表示赤铁矿

图 3 干湿交替和淹水处理下 G-Fe 组水稻土中铁氧化物 X 射线衍射谱图

Fig. 3 XRD of iron oxides in G-Fe paddy soil under alternating dry and wet conditions and flooded treatments

化物的老化,淹水过程中形成的大量无定形铁氧化物在土壤落干时转化为结晶度较高的形态,这与前文分析结果一致。

2.3 不同水分管理下土壤 DTPA-Cd 及 Cd 形态变化

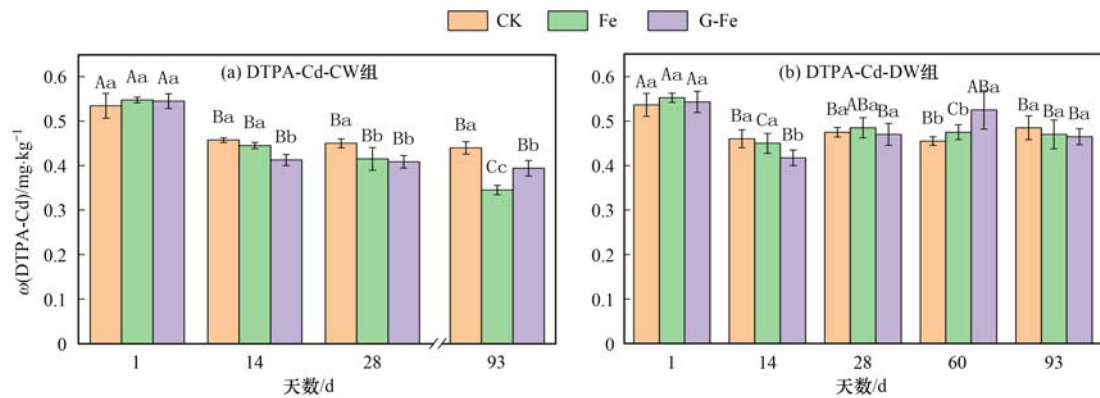
本试验期间,不同水分管理下各处理组土壤有效 Cd(DTPA-Cd) 含量变化见图 4。在持续淹水条件下[CW 组,图 4(a)],各处理组土壤的 DTPA-Cd 含量均呈现下降趋势,DTPA-Cd 含量的起始值(1 d)与终值(93 d)差异显著($P < 0.05$)。对照处理(CK)和施用 G-Fe 处理,淹水 14 d 后,土壤有效 Cd 即降至最低并趋于稳定,而施用 Fe 粉处理则随淹水进程持续降低。至持续淹水 93 d 后 CK、Fe 和 G-Fe 处理分别较淹水初期降低了 17.7%、39.2% 和 27.7%,与 CK 相比,Fe 处理和 G-Fe 处理分别降低 21.6% 和 10.5%,差异显著,表明持续淹水可有效降低土壤 Cd 有效性,并且施用 Fe 和 G-Fe 均可促进淹水过程中 Cd 有效性的降低,其中添加铁粉的效果最显著,降幅为 39.2%,但同时观察到 G-Fe 处理在持续淹水的第 14 d 时,DTPA-Cd 含量降低了 24.3%,降幅较同期 Fe 处理更大,表明 G-Fe 可以更快地降低土壤 Cd 的有效性,其短期效果更显著。原因可能是针铁矿具有更大比表面积故而能够直接吸附土壤中 Cd^{2+} [36,37],作用效果快,而施用 Fe 粉则主要通过影响土壤的氧化还原水平进而促进铁氧化物由结晶态-无定形态的转化或其参与无定形态铁氧化物的

生成,进而降低了土壤 Cd 的有效性,其作用过程较慢、但持续时间更长,故后期效果更为突出。

在干湿交替条件下[DW 组,图 4(b)],各处理组土壤的 DTPA-Cd 含量与持续淹水有加大差异。CK 处理的 DTPA-Cd 含量在第一次淹水期(1 ~ 14 d)内显著降低了 14.3%,后续基本保持稳定;Fe 处理下 DTPA-Cd 含量在第一个干湿循环的淹水期(1 ~ 14 d)降低而后在落干期(14 ~ 28 d)升高,在第二、三次干湿循环无明显变化;G-Fe 处理下 DTPA-Cd 含量在第一个干湿循环内淹水期(1 ~ 14 d)迅速降低了 23.1%,此后在第二、三次干湿循环无显著变化。干湿交替管理 93 d 后,CK、Fe 和 G-Fe 处理下土壤的 DTPA-Cd 含量分别为 0.485、0.470 和 0.465 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,处理组间差异不显著,但相较于起始值差异显著($P < 0.05$),分别降低了 9.5%、14.9% 和 14.3%。结果表明,干湿交替管理土壤 DTPA-Cd 含量降低幅度明显低于持续淹水,并且在干湿交替条件下,无论 Fe 粉还是 G-Fe 对土壤 Cd 均无钝化作用。

本试验期间,不同水分管理下各处理组土壤 Cd 的可交换态(EX-Cd)、碳酸盐结合态(CA-Cd)、铁锰结合态(Fe-Mn-Cd)、有机络合态(OR-Cd)和残渣态(RE-Cd)所占全 Cd 的质量分数变化见图 5。

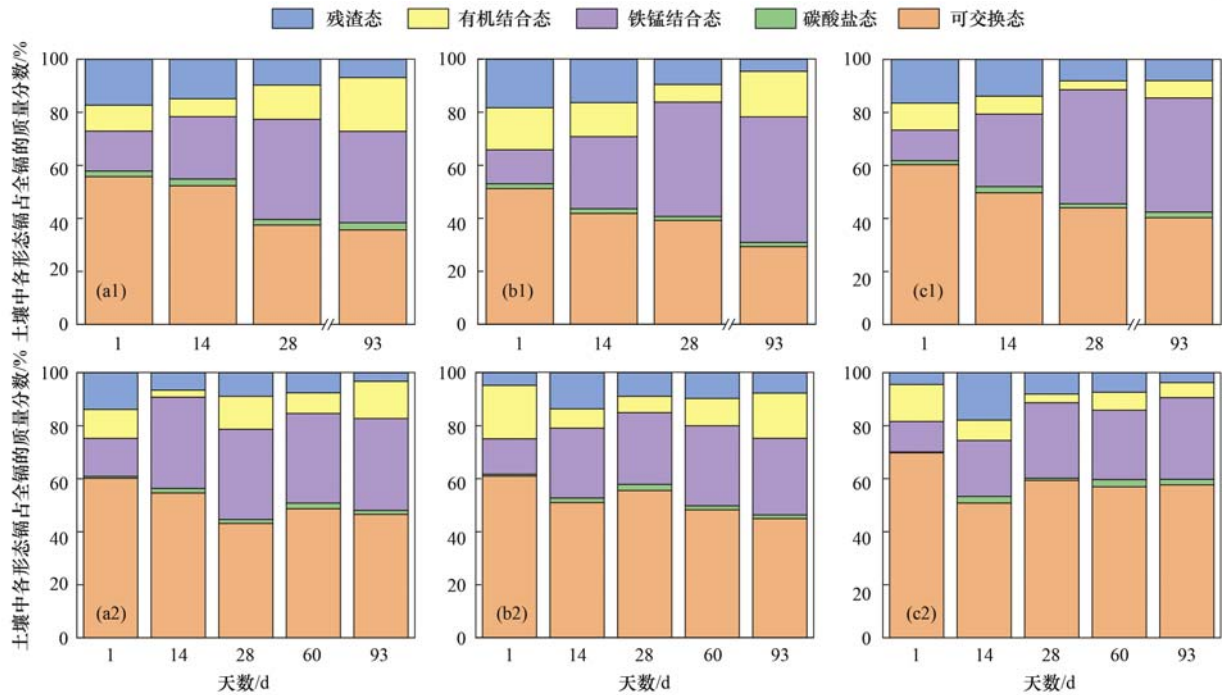
在持续淹水条件下[CW 组,图 5(a1)、5(b1)和 5(c1)],各处理组的可交换态 Cd(EX-Cd)含量



竖线表示标准差,不同大写字母代表相同处理不同取样期的差异显著性 ($P < 0.05$), 不同小写字母代表相同取样期各处理间的差异显著性 ($P < 0.05$)

图 4 两种水管理下不同处理各时期 DTPA-Cd 含量

Fig. 4 DTPA-Cd content in different treatment periods under two water management



(a1) Cd-CW-CK 处理, (a2) Cd-DW-CK 处理, (b1) Cd-CW-Fe 处理, (b2) Cd-DW-Fe 处理, (c1) Cd-CW-G-Fe 处理, (c2) Cd-DW-G-Fe 处理

图 5 两种水管理下不同处理各淹水时段土壤镉各形态比例

Fig. 5 Proportions of soil cadmium forms under different treatments and flooding periods under the two water management

呈现持续降低趋势,淹水末期(93 d),CK、Fe 和 G-Fe 处理下 EX-Cd 含量分别下降了 35.2%、29.7% 和 40.5%;碳酸盐结合态 Cd(CA-Cd) 含量较低,变化不显著;铁锰结合态 Cd(Fe-Mn-Cd) 含量呈现持续升高趋势,93 d 内 CK、Fe 和 G-Fe 处理下 Fe-Mn-Cd 含量分别增长了 132.1%、356.5% 和 232.8%;有机络合态 Cd(OR-Cd) 含量整体上先降低后上升,CK 处理下 OR-Cd 含量在 1~14 d 内略微降低,Fe 和 G-Fe 处理下 OR-Cd 含量在 1~28 d 降低;各处理组残渣态 Cd(RE-Cd) 含量持续降低,93 d 内 CK、Fe 和 G-Fe 处理下 RE-Cd 含量分别降低了 59.6%、69.1% 和 56.6%。此外,相同时间点不同处

理组土壤 Cd 形态分布有明显差异. 相较于 CK,Fe 处理增加了 Fe-Mn-Cd 含量并减少 EX-Cd、OR-Cd 和 RE-Cd 含量,如淹水末期(93 d) Fe-Mn-Cd 比例为 47.3% 高于 CK 处理,而 EX-Cd、OR-Cd 和 RE-Cd 比例分别为 29.3%、17.1% 和 4.6% 均低于 CK; G-Fe 处理则增加了 EX-Cd、Fe-Mn-Cd 和 RE-Cd 含量,减少了 OR-Cd 含量,如淹水末期(93 d) EX-Cd、Fe-Mn-Cd 和 RE-Cd 比例分别为 40.3%、43.1% 和 8.0%,均高于 CK 处理,而 OR-Cd 所占比例为 6.5% 低于 CK。结果表明,持续淹水条件会引起土壤中 Cd 由可交换态和残渣态向铁锰结合态和有机络合态的形态转化,同时施用 Fe 粉和 G-Fe 可显著促进 Cd 由

可交换态和残渣态向铁锰结合态的形态转化而抑制其向有机络合态的转化。

在干湿交替管理下[DW组,图5(a2)、5(b2)和5(c2)],各处理组土壤的Cd的形态分布随干湿交替进程,总体上表现为可交换态Cd(EX-Cd)有所降低,碳酸盐结合态Cd(CA-Cd)含量占比较低且变化不大,铁锰结合态(Fe-Mn-Cd)和有机络合态Cd(OR-Cd)比例增加,而残渣态(RE-Cd)比例降低,表明干湿交替促进了土壤中的Cd由可交换态和残渣态向铁锰结合态(Fe-Mn-Cd)和有机络合态Cd(OR-Cd)转化。经过3个月的干湿交替处理后,与CK相比,施用Fe粉下Fe-Mn-Cd的含量增加至28.9%,其增幅小于CK,RE-Cd含量减少至7.7%,降幅小于CK,在G-Fe处理下EX-Cd含量仅降低至57.7%,显著高于CK,Fe-Mn-Cd和OR-Cd含量增幅小于CK,比例增长至30.8%和5.6%;与持续淹水相比,各处理组EX-Cd含量显著高于CW,同时Fe-Mn-Cd和OR-Cd含量低于CW,如G-Fe处理下Fe-Mn-Cd和OR-Cd的比例仅分别为30.8%和3.8%。结果表明,干湿交替条件(DW)同样会导致土壤Cd发生由可交换态和残渣态向铁锰结合态和有机络合态的形态转化,但其形态转化的增减幅度小于持续淹水管理,其中添加Fe粉会抑制Cd形态转化过程中铁锰结合态Cd和有机络合态Cd的生成以及残渣态Cd的减少,而添加G-Fe处理在两种水分管理下均会抑制土壤Cd由可交换态和残渣态向有机络合态的形态转化,促进其向铁锰结合态的转化。

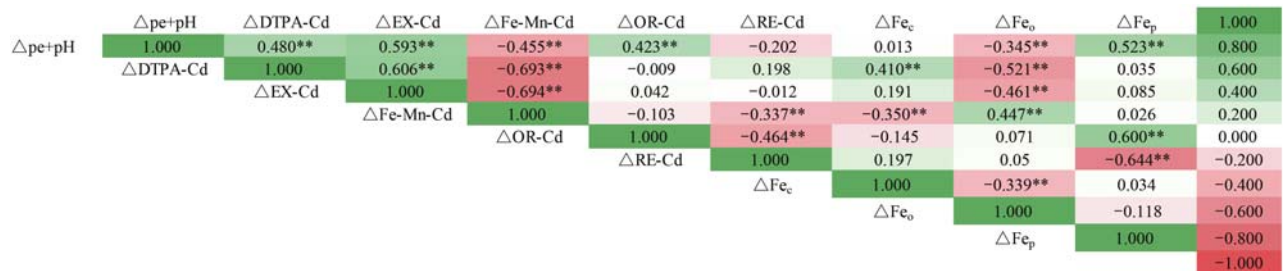
2.4 水分管理下土壤pe + pH与Fe、Cd形态相关性分析

不同水分管理及含铁化合物的添加改变了pH、土壤氧化还原性质、影响铁氧化物形态转化,从而制约土壤中Cd的形态和有效性。为此,分别将各时期不同处理土壤的 $\Delta pe + pH$ 、 $\Delta DTPA-Cd$ 、 $\Delta EX-Cd$ 、 $\Delta Fe-Mn-Cd$ 、 $\Delta OR-Cd$ 、 $\Delta RE-Cd$ 、 ΔFe_e 、 ΔFe_o 和 ΔFe_p 进行相关性分析,见图6。

土壤的 $\Delta DTPA-Cd$ 与 $\Delta EX-Cd$ 和 $\Delta Fe-Mn-Cd$ 呈

极显著相关性,相关系数分别为0.606和-0.693($P < 0.01$),表明土壤Cd由可交换态向铁锰结合态的形态转化是导致其生物有效性降低的主要原因。 $\Delta EX-Cd$ 与 ΔFe_e 呈极显著相关性,相关系数为-0.461($P < 0.01$); $\Delta Fe-Mn-Cd$ 与 ΔFe_e 和 ΔFe_o 呈极显著相关性,相关系数分别为-0.350和0.447($P < 0.01$),表明土壤Cd的赋存形态以及生物有效性与结晶态、无定形态铁氧化物的含量密切相关,铁氧化物由结晶态向无定形态的转化促使Cd可交换态向铁锰结合态的形态转化。同时, ΔFe_e 与 ΔFe_o 和 $\Delta pe + pH$ 呈极显著相关,相关系数分别为-0.339和-0.345($P < 0.01$),表明持续淹水所引发的土壤 $pe + pH$ 水平的降低促进了 Fe_e 向 Fe_o 形态转化,使结晶良好的铁氧化物被还原转化为不稳定的无定形态。综上,持续淹水条件下,土壤 $pe + pH$ 水平的降低促进了土壤中Fe及铁氧化物由结晶态向无定形态转化,进而促使土壤Cd发生由可交换态向铁锰结合态的形态转化,并最终导致了Cd的生物有效性降低。原因可能是:①还原条件下,结晶态铁氧化物转化生成新的次生铁氧化物,新生成的铁氧化物对Cd有更强的吸附能力^[38-40],例如针铁矿和赤铁矿在还原条件下被还原为水铁矿^[13,41,42];②无定形态铁氧化物相较于结晶铁氧化物,其更为粗糙的表面和更大的表面积可以提供更多的Cd吸附活性位点,表现出更加良好的Cd固定能力^[43];③还原条件下,土壤pH的升高会导致氧化铁表面负电荷的增加,进而促进对 Cd^{2+} 的吸附^[44];④土壤中还原条件下 H_2S 或 HS^- 与 Fe^{2+} 反应会促进可溶性Fe或硫化铁配合物的形成,这些硫化铁配合物在低 $pe + pH$ 水平下对Cd有强烈的吸附作用,促进了铁氧化物对Cd的固定^[16,31,45]。

ΔFe_p 与 $\Delta pe + pH$ 、 $\Delta OR-Cd$ 和 $\Delta RE-Cd$ 存在极显著相关性,相关系数分别为0.523、0.600和-0.644($P < 0.01$),同时 $\Delta DTPA-Cd$ 与 ΔFe_p 、 $\Delta OR-Cd$ 和 $\Delta RE-Cd$ 不存在显著关系,表明低 $pe + pH$ 水平的还原条件促进了络合铁氧化物的生成,并且导



*表示 $P < 0.05$, **表示 $P < 0.01$; Δ 表示变化值,为各取样时刻含量与初始取样时刻含量的差值;色块颜色深浅代表相关系数大小

图6 土壤的pe + pH、铁氧化物形态与Cd形态皮尔逊相关系数

Fig. 6 Pearson correlation coefficients of soil $pe + pH$, various forms of iron oxides, and various forms of Cd

致 Cd 由残渣态向有机络合态的转化,但该过程或对 Cd 有效性影响不显著,原因可能是该转化虽一定程度上使 Cd 的活性增强,但有机结合态 Cd 可被生物直接吸收的含量仍较低^[46]。

3 结论

(1)水分管理方式会对土壤的 pH 值以及氧化还原条件产生显著影响.持续淹水使土壤 pH 值逐渐降低趋于 7.4 左右,土壤由氧化状态迅速转为并保持还原状态,Eh 值迅速降低并稳定在 -150 mV;干湿交替下土壤的 pH 值则会先升高后降低,低于淹水前 0.12 个 pH 单位,Eh 值发生淹水降低为负、落干升高为正的周期变化,土壤不断在氧化与还原状态间进行转化.施用 Fe 粉会显著降低土壤 Eh 水平,使土壤处于强还原状态。

(2)水分管理方式会显著影响土壤铁氧化物的形态转化.持续淹水促进了土壤中氧化物会由结晶态(Fe_c)向无定形态(Fe_o)和络合态(Fe_p)的转化,干湿交替条件下土壤中氧化物则发生由 Fe_c 和 Fe_o 向 Fe_p 的形态转化.此外,施用 Fe 和 G-Fe 会分别提高土壤 Fe_o 和 Fe_c 的绝对含量,增幅分别为 595.1% 和 45.4%。

(3)持续淹水可显著降低土壤 Cd 有效性,经过 3 个月淹水平衡后土壤 DTPA-Cd 的降幅分别为 17.7%~39.2%,并且持续淹水条件下施加 Fe 或 G-Fe 显著促进了土壤 Cd 的钝化,G-Fe 施用能快速钝化土壤 Cd,淹水 14 d 后 DTPA-Cd 的降幅为 24.3%,而 Fe 粉施用可以实现对土壤 Cd 的持续钝化,淹水 93 d 后 DTPA-Cd 的降幅达到 39.2%.干湿交替条件下两者对土壤 Cd 无钝化效果。

(4) Fe_o 的生成所引发的可交换态 Cd 减少是淹水管理及含铁化合物施用降低土壤 Cd 生物有效性的主要原因.土壤淹水 $\text{pe} + \text{pH}$ 水平的降低促进了氧化物由 Fe_c 向 Fe_o 转化,进而促使土壤 Cd 发生由可交换态向铁锰结合态的形态转化,并最终导致了 Cd 的有效性降低.同时,土壤淹水 Fe_p 的生成促使 Cd 由残渣态向有机络合态转化,但该过程或对 Cd 的有效性直接贡献不显著.持续淹水条件下含铁化合物的施用显著提升了 Fe_o 的含量和比例,从而强化了土壤对 Cd 的固定。

参考文献:

- [1] Moulis J M, Thévenod F. New perspectives in cadmium toxicity: an introduction[J]. *BioMetals*, 2010, **23**(5): 763-768.
- [2] Li K, Cao C L, Ma Y B, *et al.* Identification of cadmium bioaccumulation in rice (*Oryza sativa* L.) by the soil-plant transfer model and species sensitivity distribution[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **692**: 1022-1028.
- [3] 陈小华, 沈根祥, 白玉杰, 等. 不同作物对土壤中 Cd 的富集特征及低累积品种筛选[J]. *环境科学*, 2019, **40**(10): 4647-4653.
Chen X H, Shen G X, Bai Y J, *et al.* Accumulation of Cd in different crops and screening of low-Cd accumulation cultivars [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(10): 4647-4653.
- [4] 宋波, 王佛鹏, 周浪, 等. 广西高镉异常区水田土壤 Cd 含量特征及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2019, **40**(5): 2443-2452.
Song B, Wang F P, Zhou L, *et al.* Cd content characteristics and ecological risk assessment of paddy Soil in high cadmium anomaly area of Guangxi[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(5): 2443-2452.
- [5] Yang Q Q, Li Z Y, Lu X N, *et al.* A review of soil heavy metal pollution from industrial and agricultural regions in China: pollution and risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **642**: 690-700.
- [6] 王锐, 胡小兰, 张永文, 等. 重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1864-1870.
Wang R, Hu X L, Zhang Y W, *et al.* Bioavailability and influencing factors of soil Cd in the major farming areas of Chongqing[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1864-1870.
- [7] 曹淑珍, 母悦, 崔敬鑫, 等. 稻田土壤 Cd 污染与安全种植分区: 以重庆市某区为例[J]. *环境科学*, 2021, **42**(11): 5535-5544.
Cao S Z, Mu Y, Cui J X, *et al.* Cd pollution and safe planting zoning in paddy soils: a case study in a district of Chongqing [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(11): 5535-5544.
- [8] Gao Z Q, Fu W J, Zhang M J, *et al.* Potentially hazardous metals contamination in soil-rice system and its spatial variation in Shengzhou City, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, **167**: 62-69.
- [9] 田桃, 雷鸣, 周航, 等. 两种钝化剂对土壤 Pb、Cd、As 复合污染的菜地修复效果[J]. *环境科学*, 2017, **38**(6): 2553-2560.
Tian T, Lei M, Zhou H, *et al.* Effects of two amendments on remedying garden soil complexly contaminated with Pb, Cd and As[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(6): 2553-2560.
- [10] 王晓宇, 韩辉. 重金属固定细菌调控土壤铁氧化物阻控小麦 Cd 吸收效应[J]. *环境科学*, 2020, **41**(11): 5160-5167.
Wang X Y, Han H. Effects of heavy metal-immobilizing bacteria on reducing wheat uptake Cd by regulation soil iron oxides [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(11): 5160-5167.
- [11] Zhang C, Yu Z G, Zeng G M, *et al.* Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability [J]. *Environment International*, 2014, **73**: 270-281.
- [12] 刘千钧, 李想, 周阳媚, 等. 针铁矿-富里酸复合材料对铅镉污染土壤的钝化修复性能[J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5623-5628.
Liu Q J, Li X, Zhou Y M, *et al.* Immobilization impact of goethite-fulvic acid composites on Pb-Cd contaminated soil [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5623-5628.
- [13] Li X C, Yang Z Z, Zhang C, *et al.* Effects of different crystalline iron oxides on immobilization and bioavailability of Cd in contaminated sediment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **373**: 307-317.
- [14] 陈树兰, 许晨阳, 耿增超, 等. 不同配比复合材料对农田镉污染土壤的修复效果[J]. *环境科学*, 2019, **40**(12): 5531-5539.

- Chen S L, Xu C Y, Geng Z C, *et al.* Remediation effects of different composite materials on Cadmium-contaminated farmland soil[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(12): 5531-5539.
- [15] 周嗣江, 刘针延, 熊双莲, 等. 同步钝化土壤 Cd 和 As 材料的筛选[J]. *环境科学*, 2021, **42**(7): 3527-3534.
- Zhou S J, Liu Z Y, Xiong S L, *et al.* Screening of amendments for simultaneous Cd and As immobilization in soil [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3527-3534.
- [16] Li S S, Chen S B, Wang M, *et al.* Iron fractions responsible for the variation of Cd bioavailability in paddy soil under variable pe + pH conditions[J]. *Chemosphere*, 2020, **251**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126355.
- [17] Burgess R M, Kester D R. Release and phase partitioning of metals from anoxic estuarine sediments during periods of simulated resuspension [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(24): 5328-5334.
- [18] Eggleton J, Thomas K V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events[J]. *Environment International*, 2004, **30**(7): 973-980.
- [19] 黄敬, 李欣阳, 文沙, 等. 不同母质发育土壤 Cd 环境行为对水分管理模式的响应差异[J]. *环境科学*, 2020, **41**(7): 3418-3425.
- Huang J, Li X Y, Wen S, *et al.* Effects of water management on soil properties and Cd behavior of typical paddy soil [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(7): 3418-3425.
- [20] 李林峰, 王艳红, 李义纯, 等. 调理剂耦合水分管理对双季稻镉和铅累积的阻控效应[J]. *环境科学*, 2022, **43**(1): 472-480.
- Li L F, Wang Y H, Li Y C, *et al.* Inhibitory effects of soil amendment coupled with water management on the accumulation of Cd and Pb in double-cropping rice [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(1): 472-480.
- [21] 彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 等. 调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析[J]. *环境科学*, 2019, **40**(9): 4287-4294.
- Peng O, Liu Y L, Tie B Q, *et al.* Effect of conditioning agent combined with flooding measures on absorption and accumulation of Cadmium in rice[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(9): 4287-4294.
- [22] Li J R, Xu Y M. Immobilization remediation of Cd-polluted soil with different water condition [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, **193**: 607-612.
- [23] 张雨婷, 田应兵, 黄道友, 等. 典型污染稻田水分管理对水稻镉累积的影响[J]. *环境科学*, 2021, **42**(5): 2512-2521.
- Zhang Y T, Tian Y B, Huang D Y, *et al.* Effects of water management on cadmium accumulation by rice (*Oryza sativa* L.) growing in typical paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(5): 2512-2521.
- [24] 魏宾纭, 周航, 刘佳炜, 等. 不同水分管理模式联合叶面喷施硅肥对水稻 Cd 累积的影响[J]. *环境科学*, 2020, **41**(8): 3855-3861.
- Wei B Y, Zhou H, Liu J W, *et al.* Effects of different treatments with water management combined with leaf spraying silicon fertilizer on Cd accumulation in rice[J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(8): 3855-3861.
- [25] 王锐, 张风雷, 徐姝姝, 等. 土壤重金属污染风险筛选值划分方法: 以 Cd 为例[J]. *环境科学*, 2019, **40**(11): 5082-5089.
- Wang R, Zhang F L, Xu S S, *et al.* Method of dividing the value of soil heavy metal pollution risk screening: using Cd as an example[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(11): 5082-5089.
- [26] 黄崇玲. 不同铁氧化物对土壤镉有效性及水稻累积镉的影响[D]. 南宁: 广西大学, 2013.
- Huang C L. Effect of different iron oxides on the bioavailability of soil Cadmium and Cadmium accumulation in rice[D]. Nanning: Guangxi University, 2013.
- [27] 胡绪照, 赵峻, 周玉, 等. 水热法合成针铁矿(α -FeOOH)及其结构性能研究[J]. *巢湖学院学报*, 2020, **22**(3): 97-103.
- Hu X Z, Zhao J, Zhou Y, *et al.* Effect of experimental conditions on hydrothermal synthesis of Goethite (α -FeOOH) structure[J]. *Journal of Chaohu University*, 2020, **22**(3): 97-103.
- [28] 苏玲. 水稻土淹水过程中铁化学行为变化对磷有效性影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2001.
- [29] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [30] 李义纯, 葛滢. 淹水还原条件下土壤铁氧化物对镉活性制约机理的研究进展[J]. *土壤*, 2009, **41**(2): 160-164.
- Li Y C, Ge Y. Influence of iron oxides on activity of Cd in soils under reductive conditions: a review[J]. *Soils*, 2009, **41**(2): 160-164.
- [31] Li S S, Chen S B, Wang M, *et al.* Redistribution of iron oxides in aggregates induced by pe + pH variation alters Cd availability in paddy soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **752**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142164.
- [32] 何群, 陈家坊. 土壤中游离铁和络合态铁的测定[J]. *土壤*, 1983, **15**(6): 242-244.
- [33] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [34] 陈莹, 刘汉綦, 刘娜, 等. 农地土壤重金属 Pb 和 Cd 有效性测定方法的筛选与评价[J]. *环境科学*, 2021, **42**(7): 3494-3506.
- Chen Y, Liu H Y, Liu N, *et al.* Screening and evaluation of methods for determining available lead (Pb) and Cadmium (Cd) in farmland soil [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3494-3506.
- [35] Hanif M, DeMooy C J, Lindsay W L. The effect of alternate flooding and drying on the pH and redox of submerged rice soil [J]. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 1986, **156**(4): 253-259.
- [36] 刘琦, 任帮政, 张是洲, 等. Cd^{2+} 在针铁矿蒙脱石及铁-蒙复合物上的吸附特性[J]. *现代盐化工*, 2021, **48**(2): 41-43, 82.
- [37] 熊娟, 杨成峰, 陈鑫蕊, 等. 氧化铁/水界面 Cd 吸附研究: CD-MUSIC 模型模拟[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(7): 1362-1369.
- Xiong J, Yang C F, Chen X R, *et al.* The adsorption of Cd to iron oxide/water interface; the CD-MUSIC modeling[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(7): 1362-1369.
- [38] Ji Y P, Luo W Q, Lu G N, *et al.* Effect of phosphate on amorphous iron mineral generation and arsenic behavior in paddy soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **657**: 644-656.
- [39] Wang Y, Zhang Z Y, Han L F, *et al.* Preferential molecular fractionation of dissolved organic matter by iron minerals with different oxidation states[J]. *Chemical Geology*, 2019, **520**: 69-76.
- [40] Li S S, Lei X Q, Qin L Y, *et al.* Fe(III) reduction due to low pe + pH contributes to reducing Cd transfer within a soil-rice system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **415**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125668.

- [41] Winkler P, Kaiser K, Thompson A, *et al.* Contrasting evolution of iron phase composition in soils exposed to redox fluctuations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, **235**: 89-102.
- [42] Wu B, Amelung W, Xing Y, *et al.* Iron cycling and isotope fractionation in terrestrial ecosystems [J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, **190**: 323-352.
- [43] Muehe E M, Adaktylou I J, Obst M, *et al.* Organic carbon and reducing conditions lead to cadmium immobilization by secondary Fe mineral formation in a pH-neutral soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(23): 13430-13439.
- [44] Zhu B J, Liao Q L, Zhao X P, *et al.* A multi-surface model to predict Cd phytoavailability to wheat (*Triticum aestivum* L.) [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **630**: 1374-1380.
- [45] Yu H Y, Li F B, Liu C S, *et al.* Chapter Five-Iron Redox Cycling Coupled to Transformation and Immobilization of Heavy Metals; Implications for Paddy Rice Safety in the Red Soil of South China (Advances in Agronomy) [M]. New York: Academic Press, 2016.
- [46] 郑涵. 稻田土壤中 Cd 形态与有效性主要影响因子与调控关键技术[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020.
- Zheng H. Main factors affecting the forms and bioavailability of Cd and its key regulation technologies in paddy soils [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过8 000字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjxx.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1.1, 1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1), (2)……表示,后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:

期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.

图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.

会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.

学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.

报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.

专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.

11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.

12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102;E-mail:hjxx@rcees.ac.cn;网址:www.hjxx.ac.cn

CONTENTS

Characteristics of PM _{2.5} Pollution in Beijing During the Historical Period of the 2022 Olympic Winter Games	LIU Yue-chen, MAN Rui-qi, QIU Yan-ting, <i>et al.</i> (3895)
Observation Analyses of Aerosol Size Distribution Properties from February to March, 2019 in Tianjin Urban Area	HAO Jian, CAI Zi-ying, LIU Jing-le, <i>et al.</i> (3903)
Analysis of Typical Weather Circulation Patterns of Heavy PM _{2.5} Pollution and the Transport Pattern in the Yangtze River Middle Basin	WANG Ying, ZHI Xie-fei, BAI Yong-qing, <i>et al.</i> (3913)
Characteristics of Heavy Metals and Other Elements in Atmospheric Dry and Wet Deposition and Health Risk Assessment of a Typical Industrial and Mining City in Central Yunnan	FAN Chen-zi, LIU Yong-bing, YUAN Ji-hai, <i>et al.</i> (3923)
Characteristics and Reactivity of VOCs in a Typical Industrial City in Summer	QIN Tao, LI Li-ming, WANG Xin-wu, <i>et al.</i> (3934)
Chemical Reaction Activity and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in Summer in Dalian	ZHU Ke-xin, LIU Li-zhong, LIU Huan-wu, <i>et al.</i> (3944)
One-year Simulation of Air Pollution in Central China, Characteristics, Distribution, Inner Region Cross-transmission, and Pathway Research in 18 Cities	LIU Guang-jin, SU Fang-cheng, XU Qi-xiang, <i>et al.</i> (3953)
Characteristics of Ozone Pollution, Meteorological Impact, and Evaluation of Forecasting Results Based on a Neural Network Model in Beijing-Tianjin-Hebei Region	ZHU Yuan-yuan, LIU Bing, GUI Hai-lin, <i>et al.</i> (3966)
Temporal and Spatial Variations in Black Carbon Aerosol in Different Atmospheric Background Stations in China from 2006 to 2020	WANG Hong-lei, YAN Xue, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (3977)
Pollution Characteristics and Emission Factors of PCDD/Fs from Iron and Steel Industry	YANG Yan-yan, XIE Dan-ping, FU Jian-ping, <i>et al.</i> (3990)
Community Composition and Assessment of the Aquatic Ecosystem of Periphytic Algae in the Yangtze River Basin	HU Yu-xin, CAO Liang, QU Ren-chao, <i>et al.</i> (3998)
Evaluation and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Sediments of the Yellow River Basin Based on Monte Carlo Simulation and PMF Model	PANG Kuo, LI Min, LIU Lu, <i>et al.</i> (4008)
Retention Effect of Heavy Metals in Rivers of a Typical Mountainous City by Cascade Weirs; A Case Study of Liangtan River in Chongqing	WANG Chao, JIA Bo-yang, PAN Cheng-yong, <i>et al.</i> (4018)
Estimation of Agricultural Non-point Source TN and TP Export Coefficients Based on Soil Loss	WANG You-xiao, HUANG Chong, LIU Gao-huan, <i>et al.</i> (4032)
Influence of Land Use and Land Cover Patterns on Water Quality at Different Spatio-temporal Scales in Hehuang Valley	LI Hao-hao, HUANG Yi-mei, GUO Wei, <i>et al.</i> (4042)
Groundwater Pollution Source Identification by Combination of PMF Model and Stable Isotope Technology	ZHANG Han, DU Xin-yu, GAO Fei, <i>et al.</i> (4054)
Antibiotic Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment in Jinjiang River Basin, Jiangxi Province	LI Jia-le, WANG Meng, HU Fa-wang, <i>et al.</i> (4064)
Screening and Control Measures for New Priority Pollutants in Surface Water of Tianjin	WU Yan-qi, SONG Shuai, SHI Ya-juan, <i>et al.</i> (4074)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in the Third Drain of Ningxia	LI Fu-juan, GAO Li, LI Ling-yun, <i>et al.</i> (4087)
Analysis of the Seasonal Changes in Planktonic Microbial Diversity in Urban River Supplied with Reclaimed Water: A Case Study of the North Canal River	YUAN Xun-chao, WANG Min, GUO Xiao-yu, <i>et al.</i> (4097)
Spectroscopic and Molecular Characterization of Water Soluble Organic Matter from Sediments in the Macrophyte-dominated and Algae-dominated Zones of Taihu Lake	DU Ying-xun, DAI Jia-ru, ZHANG Qiao-ying, <i>et al.</i> (4108)
Emission of Nitrous Oxide (N ₂ O) from Lake Taihu and the Corresponding Potential Driving Factors	LIU Chao-rong, ZHU Jun-yu, LI Yu-yang, <i>et al.</i> (4118)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in the Bioretention Systems of Sponge Cities	LEI Xiao-ling, QIU Li-na, WEI Ze-jun, <i>et al.</i> (4127)
Treatment Effect of Corncob and Rice Straw Enhanced Subsurface Flow Constructed Wetland on Low C/N Ratio Wastewater	HU Man-li, HAO Qing-ju, MA Rong-zhen, <i>et al.</i> (4136)
Investigation of the Performance of Organic Contaminant Degradation by Fe ²⁺ /PDS Under Environmentally Relevant pH Conditions	LIU Ying, GUO Yi-wei, QIAO Jun-lian, <i>et al.</i> (4146)
Typical Pesticide Residues and Their Risk Assessment in Farmland Environment of Different Plant Types in Shayu County, Xinjiang	XIE Xuan-xuan, NUERLA Ailijiang, BALATI Maihemuti, <i>et al.</i> (4154)
Distribution Characteristics of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Manure and Surrounding Soil of Poultry Farm in Ningxia	SHEN Cong, ZHANG Jun-hua, LIU Ji-li, <i>et al.</i> (4166)
Enrichment Factors of Soil-Se in the Farmland in Shizuishan City, Ningxia	WANG Ying, LIU Hai-yan, WANG Ze-jing, <i>et al.</i> (4179)
Zoning and Safe Utilization Method of Heavy Metal Contaminated Cultivated Land at Block Scale	WANG Rui, YU Jing, LI Yu, <i>et al.</i> (4190)
Spatial Distribution, Source Apportionment, and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Jianghugongmi Producing Area, Shandong Province	YU Lin-song, WAN Fang, FAN Hai-yin, <i>et al.</i> (4199)
Assessing the Lead Accumulation Risks of Wheat Grain by Developing a Source-Specific Accumulation Risk Assessment Model	YANG Yang, LI Yan-ling, NIU Shuo, <i>et al.</i> (4212)
Accumulation Effects and Health Risks of Heavy Metals in Rice in Location-based Cadmium Anomaly Area in Liuzhou	ZHU Liang-liang, WANG Fu-peng, TANG Le-bin, <i>et al.</i> (4219)
Accumulation and Transport Characteristics of Cd, Pb, Zn, and As in Different Maize Varieties	REN Chao, XIAO Jian-hui, LI Jing-tian, <i>et al.</i> (4232)
Remediation Potential of <i>Taraxacum kok-saghyz</i> Rodin on Lead and Cadmium Contaminated Farmland Soil	ZHANG Heng, XIONG Ming-biao, WANG Qian-xin, <i>et al.</i> (4253)
Remediation Potential of Three Dwarf Bamboos on Farmland Soils Contaminated with Mixed Heavy Metals	ZHANG Ying, ZHAO Xin, ZHANG Sheng-hu, <i>et al.</i> (4262)
Impacts of Uptake and Accumulation of Cd on Double Rice-Paddy Soil by Silicon Fertilizer Continuous Application	PENG Hua, DENG Kai, SHI Yu, <i>et al.</i> (4271)
Effect of Modified Chitosan Loaded with Silica on Arsenic Uptake and Transport in Rice	YANG Jia-yi, SUN Meng-qiang, XIAO Yu-tang, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Chelating Agents and Organic Acids on Remediation of Cadmium and Arsenic Complex Contaminated Soil Using <i>Xanthium sibiricum</i>	ZHANG Ya-rui, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i> (4292)
Effects of Water Management on the Transformation of Iron Oxide Forms in Paddy Soils and Its Coupling with Changes in Cadmium Activity	LI Ming-yuan, ZHANG Xiao-ting, LIU Han-yi, <i>et al.</i> (4301)
Effects of Iron Intensity-regulated Root Microbial Community Structure and Function on Cadmium Accumulation in Rice	ZHENG Shen, HUANG Dao-you, LI Bo, <i>et al.</i> (4313)
Effects of Mulching and Slow-release Fertilizer Application Reduction on Soil Microbial Community Structure in Rapeseed Field Under Two Different Rainfall Conditions	FENG Jun, SHI Chao, Hafiz Athar Hussain, <i>et al.</i> (4322)
High-Throughput Sequencing Combined with Metabonomics to Analyze the Effect of Heavy Metal Contamination on Farmland Soil Microbial Community and Function	PANG Fa-hu, LI Xiao-qi, DUAN Li-yang, <i>et al.</i> (4333)
Characteristics of Microbial Community Structure in the Surrounding Farmlands of a Mercury Mining Area and Its Environmental Driving Factors	CHEN Fen, YU Gao, SUN Yue-bing, <i>et al.</i> (4342)
Comparison of Bacterial Community Structure in Soil Aggregates Between Natural Karst Wetland and Paddy Field	LENG Meng, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i> (4353)
Elevational Pattern and Control Factors of Soil Microbial Carbon Use Efficiency in the Daiyun Mountain	LÜ Kun, WANG Jing-jing, WU Guo-peng, <i>et al.</i> (4364)
Effect of Long-term Straw Returning on the Mineralization and Priming Effect of Rice Root-carbon	LIU Feng, WANG Yun-qiu, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (4372)
Effects of Straw Returning and Biochar Application on Summer Maize Yield and Soil N ₂ O Emission in Guanzhong Plain	BAI Jin-ze, LIU Zhen-yuan, SONG Jia-jie, <i>et al.</i> (4379)
Effects of Polystyrene Nanoplastics (PS-NPs) on the Physiology of <i>Allium sativum</i> L.	QIU Chen-chen, LI Guo-xin, LI Qing-song, <i>et al.</i> (4387)
Effect of Microplastics on Soil Water Infiltration and Evaporation	WANG Zhi-chao, ZHANG Bo-wen, NI Jia-xuan, <i>et al.</i> (4394)
Life Cycle Assessment and Key Parameter Comparison of Hydrogen Fuel Cell Vehicles Power Systems	CHEN Yi-song, LAN Li-bo, HAO Zhuo, <i>et al.</i> (4402)