

DOI: 10.11766/trxb201907250387

严露, 林朝君, 王欣, 彭渤, 谭长银, 章新平. 有机肥及复配硫酸盐对土壤-水稻系统砷镉有效性的调控[J]. 土壤学报, 2020, 57(3): 667-679.

YAN Lu, LIN Zhaojun, WANG Xin, PENG Bo, TAN Changyin, ZHANG Xinping. Effects of Organic Manure Fertilizers and Its Amendment of Sulfates on Availability of Arsenic and Cadmium in Soil-Rice System[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(3): 667-679.

有机肥及复配硫酸盐对土壤-水稻系统砷镉有效性的调控*

严露, 林朝君, 王欣[†], 彭渤, 谭长银, 章新平

(湖南师范大学资源与环境科学学院, 湖南师范大学环境重金属污染机理及生态修复重点实验室, 长沙 410081)

摘要: 探索了有机肥 (OF) 及其与硫酸盐复配 (SOF) 对砷/镉 (As/Cd) 复合污染水稻土 As/Cd 水溶性、作物有效性和赋存形态转化的影响。结果表明, OF 处理使土壤孔隙水 As (III) 浓度在淹水前 10 周内下降明显, 但使孔隙水 Cd 显著增加, 使土壤固相 As/Cd 均向生物有效性较高的赋存形态转化; 复配硫酸盐对有机肥所引起的土壤 As/Cd 水溶性变化和固相赋存形态转化不能产生显著逆转作用, 但 SO_4^{2-} 向 S^{2-} 的还原转化使土壤硫化砷较对照 (CK, 不施有机肥或硫酸盐) 增加了 71%。水稻盆栽试验进一步显示, OF 处理使水稻幼苗茎叶和根部 As 积累量降低 44%~47%, 但使成熟期水稻糙米总 As 和白米无机 As 含量分别增加 22% 和 12%; 同时, OF 处理显著增加了水稻幼苗 Cd 积累量并使糙米 Cd 含量达到 CK 的 1.2 倍。复配硫酸盐可明显逆转有机肥所引起的水稻糙米 As 含量升高, 但对糙米 Cd 积累和白米无机 As 浓度的增加不能产生显著减控作用。综上, 向 As/Cd 污染稻田中施用有机肥对稻米质量安全所产生的潜在威胁值得引起高度关注。

关键词: 有机肥; 硫酸盐; 糙米; 砷镉复合污染

中图分类号: X53 文献标志码: A

Effects of Organic Manure Fertilizers and Its Amendment of Sulfates on Availability of Arsenic and Cadmium in Soil-Rice System

YAN Lu, LIN Zhaojun, WANG Xin[†], PENG Bo, TAN Changyin, ZHANG Xinping

(College of Resources and Environmental Science, Key Laboratory of Environmental Heavy-Metal Contamination and Ecological Remediation, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: [Objective] Aiming at the common problem of arsenic (As) /cadmium (Cd) pollution and declining soil fertility in paddy fields in South China, organic manure is used to improve soil fertility, while dissolved organic carbon (DOC) is amended as metabolic substrate for sulfate-reducing bacteria to promote reduction of SO_4^{2-} into S^{2-} and subsequent formation of As/Cd sulfide

* 国家自然科学基金项目 (41977108)、湖湘青年英才支持计划项目 (2017RS3032) 和湖南省国内一流培育学科 (地理学-501002) 资助
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41977108), the Youth Talent of Hunan Province of China (No. 2017RS3032) and the Construction Program for First-Class Disciplines (Geography-501002) of Hunan Province, China

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: hdhuanjing@163.com

作者简介: 严露 (1996—), 女, 江西人, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染修复研究。E-mail: yanlu@smail.hunnu.edu.cn

收稿日期: 2019-07-25; 收到修改稿日期: 2019-12-23; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2020-03-11

deposit in flooded soil. This way of thinking may provide a useful solution to the common problem. 【Method】 A systematic research was carried out to analyze effects of organic manure (OF) and amendment of sulfate (SOF) on solubility, bioavailability and chemical conversion of As and Cd in As/Cd compound polluted paddy soil. 【Result】 Treatment OF (application of organic manure) reduced the concentration of As (III) in soil porewater by 9%~64% and increased that of Cd in porewater by 4~12 times during the first 10 weeks of flooding, as compared to CK. Sequencing extraction of solid As/Cd by fraction shows that Treatment OF increased the content of amorphous hydrous Fe oxides-bonded As, low in environmental stability, and specifically-sorbed As by 4%~5% and reduced soil Fe oxide-Cd and carbonate-Cd by 55% and 11%, respectively. Treatment SOF (application of organic manure amended with sulphate) did not have much effect of reversing solubility and transformation of soil As/Cd between solid fractions, but did promote reduction of SO_4^{2-} into S^{2-} that raised the content of soil arsenic sulfite by 71%. The pot experiments done in the research show that Treatment OF reduced As accumulation in the stems and roots of rice seedlings by 44%~47%, but increased total As in brown rice and inorganic As in white rice at the mature stage by 22% and 12%, respectively. And Treatment OF significantly enhanced Cd accumulation in rice seedlings and multiplied Cd content in brown rice Cd by 1.2 times. Treatment SOF significantly reversed the trend of Treatment OF increasing As content in brown rice, but did not have much effects on Cd accumulation in brown rice and increase in inorganic As in white rice. 【Conclusion】 Application of organic manure has a serious risk of increasing As/Cd accumulation in rice, and even amendment of sulfate has only some mild effect of controlling bioavailability of soil As/Cd. Therefore, the potential threat of application of organic manure to quality and security of rice cultivated in As/Cd contaminated paddy fields has aroused great concerns.

Key words: Organic manure; Sulfate; Brown rice; Arsenic and cadmium compound pollution

作为国际癌症研究署列出的第 I 类明确致癌物, 砷 (As) 和镉 (Cd) 污染在土壤与灌溉水中的广泛发生已导致其在食物链中富集, 正在不同程度上危害着全球人类健康^[1-2]。水稻作为我国三大粮食作物之一, 由于独特的水分管理模式、土壤 pH 条件以及固有遗传特性, 其对 Cd 和 As 的吸收转运效率远大于其他农作物^[3-4]。特别在我国水稻主产区之一的湖南省, 作为国家有色金属采选、冶炼布局最为密集的重要省份, 正面临着最为突出的稻米 Cd、As 污染^[5-6]。例如, 雷鸣等^[7]研究表明湖南矿区和冶炼区稻谷精米中 As、Cd 含量均高于食品安全国家标准-食品中污染物限量^[8]。因此, 阻控水稻对 Cd 和 As 的吸收及其向籽粒的转运是实现我国农业安全生产的重中之重。

研究发现, 作为改良土壤肥力的重要策略, 水溶性有机肥具有全水溶、高活性、全吸收、见效快等优点^[9], 且有机肥向土壤中施用可通过其丰富的酸性官能团的络合作用提高土壤对 Cd 的吸附持留能力, 降低 Cd 的植物有效性, 阻碍其通过根系吸收进入食物链^[10]。同时, 施用有机肥可提高土壤水溶性有机碳 (DOC) 含量, 有利于促进 As 的甲基化过程^[11], 降低土壤高毒性无机 As 含量。另一方面, 考虑到 As/Cd 均为亲硫 (S) 元素, 在施用有机

肥使土壤 DOC (作为微生物代谢底物) 含量升高时, 土壤氧化还原电位 (Eh) 下降, 有利于硫酸盐向硫化物的还原转化, 可进一步促使部分 As/Cd 形成硫化物沉淀或与硫化亚铁形成共沉淀^[12-13]。我国是亚洲最缺硫 (S) 的国家之一, 特别是长江以南地区因高温多雨, 土壤有机质含量低, S 易淋失^[14]。那么在此背景下, 施用有机肥及其与硫酸盐肥料协同施用可否对土壤-水稻体系中 Cd/As 两种重金属的生物有效性与环境迁移性产生减控效应?

为解决该科学问题, 本文研究了单独施用有机肥及其复配硫酸盐对水稻土中 As、Cd 的溶出特性和形态转化的影响; 此外, 为进一步探讨两种肥料对水稻 As、Cd 的减控作用, 分别在幼苗和成熟阶段测定了水稻不同部位 As、Cd 的积累浓度以及 As 化学形态, 为利用以有机肥和硫酸盐为基础的农艺策略控制水稻 As/Cd 污染提供重要的基础参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

为达到探究有机肥、硫酸盐对复合重金属污染调控作用的目的, 将湖南省常德市石门县砷污染的

水稻表层土 (0~20 cm) 及湖南省湘潭市镉污染的水稻表层土取回风干后, 用研钵研磨并过 10 目筛后按 1 : 1.2 混合, 混合之前的水稻土 As 浓度为 $110 \pm 4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd 浓度为 $2.1 \pm 0.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 得到实验土壤全 As 为 $52.51 \pm 1.87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 全 Cd 为 $1.06 \pm 0.06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别代表了湖南稻田土壤中典型的 As、Cd 污染浓度值, As/Cd 污染均超过农用地

土壤污染风险筛选值 (GB15168-2018^[15], $\text{As} \leq 30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Cd} \leq 0.4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。硫酸钠为分析纯; 有机肥购于安琪酵母股份有限公司, 是以酵母浓缩液为主要原料的水溶有机肥; 盆栽桶为无盖圆柱形桶, 直径 280 mm (内径), 高 240 mm; 水稻品种选用湖南地区常见的陵两优 211 (杂交稻)。供试土壤及有机肥的基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤及有机肥的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soil and water-soluble organic manure

材料	pH	碱解氮 Alkalytic nitrogen/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总 Fe Total Fe/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总 As Total As/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	总 Cd Total Cd/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	有机质 Organic matter/ ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
实验水稻土 ^①	5.1	0.06	25	52.51	1.06	31
有机肥 ^②	6.7	38.7	0.71	0.92	0.29	680

①Test paddy soil; ②Organic manure.

1.2 水稻育苗及盆栽试验设计

根据杜艳艳等^[16]的水稻育种方式, 对水稻种子进行选种及育苗。将 3 500 g 等份的实验土壤置于盆栽桶中并分别进行三个处理: (1) 加入 3 000 mL 去离子水 (CK); (2) 加入 17.5 g 有机肥和 3 000 mL 去离子水 (OF); (3) 加入 17.5 g 有机肥, 4.08 g 硫酸钠和 3 000 mL 去离子水 (SOF)。其中, 有机肥的施用量是根据产品说明建议的合理用量而选择; 硫酸盐用量是根据 Burton 等^[12]的研究结果进行选择, 其研究表明在厌氧条件下硫酸盐还原菌使 Fe^{2+} 生成 FeS, 并可以整合大量 As 从而降低 As 的有效性。每种处理设置 3 盆平行样并标记水位。稳定 2 d 后, 将土壤孔隙水取样器 (MOM-19.21.21F, Rhizon, 荷兰; 长 10 cm, 直径 2.5 mm) 插入土壤的中心, 定期抽取土壤孔隙水。淹水一周后在每个盆中均匀种植预发芽的水稻种子, 将种植水稻的盆置于玻璃房中, 水稻培育共持续 106 d 至籽粒完全成熟。在整个培养期间每天添加去离子水将淹水水位保持在标记处。

1.3 淹水土壤 pH 与 Eh 及孔隙水指标测量

水稻幼苗期和分蘖期每周利用氧化还原电位去极化法自动测定仪 (FJA-6, 南京传滴仪器设备有限公司) 测定一次土壤 pH 和 Eh 并抽取孔隙水; 抽穗扬花期和成熟期内每两周测定一次土壤 pH 和 Eh 并抽取孔隙水; 再分别利用原子荧光光度计 (AFS, LCAFS6500, 北京海光仪器有限公司) 和原子吸收

分光光度计 (AAS, AAnalyst900T, Perkin Elmer) 分别测定当天所得新鲜孔隙水样中的 As (III)、As (V)、总 Fe、总 Cd 浓度; 利用紫外-可见分光光度计 (VOLUTION 260 BIO, Thermo Fisher Scientific, 美国) 和离子色谱仪 (ICS5000, Thermo Fisher Scientific, 美国) 分别测定当天所得新鲜孔隙水样的 Fe (II)、Fe (III) 和 SO_4^{2-} 浓度, 并根据对氨基二甲基苯胺光度法采用紫外-可见分光光度计测定孔隙水 S^{2-} 浓度; 此外, 利用总有机碳 (TOC) 分析仪 (TOC-4200, Shimadzu, 日本) 测定孔隙水 DOC 含量。

1.4 淹水土壤孔隙水结合态 As 测量

使用 1 000 MWCO (截留分子量) 再生纤维素酯膜透析袋 (MD34, 美国) 将无机游离态 As 与有机结合态 As 分离, 透析袋在使用前 24 h 用去离子水洗涤以除去任何可浸出的有机碳 (OC), 然后置于 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 中; 将每个处理淹水一周后抽取的 10 mL 等份的孔隙水置于透析袋中, 并用透析夹封闭袋的末端; 每 24 小时从透析袋外取样, 采用 AFS 进行 As 量化并用新鲜的 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液替换外部溶液, 直至外部溶液 As 浓度低于检出限; 最后, 采用 AFS 分析来自透析袋内部样品 DOC 结合的 As 浓度^[17]。

1.5 水稻植株 As、Cd 提取与测定

采集各处理水稻幼苗 (培育 30 d), 分为根部和地上部, 将地上部分洗净后于滤纸上吸干并在液氮

中冻干后, 在液氮中研磨, 再将研磨样品 (0.2~0.5 g) 用 20 mL PBS (磷酸盐缓冲液, 2 mmol·L⁻¹ NaH₂PO₄ 和 0.2 mmol·L⁻¹ Na₂-EDTA) 在超声处理下提取 1 h, 用 0.45 μm 滤膜过滤, 然后用 AFS 分析 As 形态^[18]。此外, 将剩余的新鲜水稻幼苗在 105 °C 下杀青 30 min 并于 60 °C 下烘干 72 h 至恒重, 之后对其研磨, 并参考美国环保部的标准方法 (US EPA3051a)^[19]对研磨样品利用微波消解仪 (CEM MARS6, Matthews, 美国) 进行消解, 并分别利用 AFS 和 AAS 测定 As、Cd 含量。

待收获后, 将水稻植株分为根部、地上部秸秆与稻谷, 依次采用自来水和去离子水洗净。将秸秆与稻谷于 105 °C 下杀青 30 min 并于 60 °C 下烘干 72 h 至恒重, 对稻谷样品进行脱壳, 之后分别对秸秆、稻壳和糙米样品进行研磨, 参考本节测定水稻幼苗总 As、总 Cd 含量方法测定其总 As、总 Cd 含量; 另将糙米经过精米机 (LTJM-2099, 上海蒸哲精密仪器有限公司) 获得白米样品并研磨, 并按照上述操作测定白米总 As 含量, 再根据 Zhu 等^[5]提出的方法分析白米 As 形态。

利用连二亚硫酸钠—柠檬酸钠—碳酸氢钠 (DCB) 法提取新鲜成熟根系的表面铁膜^[20], 分别利用 AFS 和 AAS 测定提取液中 As、Cd、Fe 含量; 将提取根表铁膜后的白根于 60 °C 下烘干 72 h 至恒重, 经微波消解后测定 As、Cd 含量; 另将提取根表铁膜后的白根以及幼苗期新鲜根系参考本节幼苗期地上部分 As 形态测定方法进行 As 形态检测。

1.6 土壤 As、Cd、S²⁻提取与测定

为分析有机肥及硫酸盐对土壤 As、Cd 赋存形态的影响, 在成熟期收获水稻后, 小心收集与根系紧密黏连的根际土, 自然风干后研磨过 100 目筛。根据 Wenzel 等^[21]所建立的土壤 As 赋存形态分级提取法和 Tessier 等^[22]所建立的土壤 Cd 赋存形态分级提取法, 对根际土 As、Cd 形态进行提取分析。根据杨丽洲和陶大钧^[23]提出的硫化砷提取方法对根际土进行硫化砷提取分析。为进一步探明两种肥料对土壤 S²⁻形成量的影响, 根据冷扩散法^[24]提取土壤 S²⁻, 并利用对氨基二甲基苯胺光度法测定其浓度。

1.7 数据分析与质量保证

各处理均设置 3 个平行样, pH 和 Eh 测定前进行校准液的测定, 偏差不超过合理范围 (pH±0.05, ORP (氧化还原电位) 电极浸泡液 256±15 mV) 时

开始测定样品, 且在样品分析测试过程中, 标准曲线拟合优度 $R^2 \geq 0.999$; 每 10 个样品的测定中安插一个校准标准液。此外, 关于本工作中使用的 AFS 和 AAS, AFS 检测限为 0.01 μg·L⁻¹, 火焰 AAS (FAAS) 检测限为 0.001 5 mg·L⁻¹, 用 AAS 测定镉的相对标准偏差 (RSD) 为 1%, 加标回收率为 90%~100%; AFS 测定砷的相对标准偏差为 0.8%, 回收率为 90%~110%。

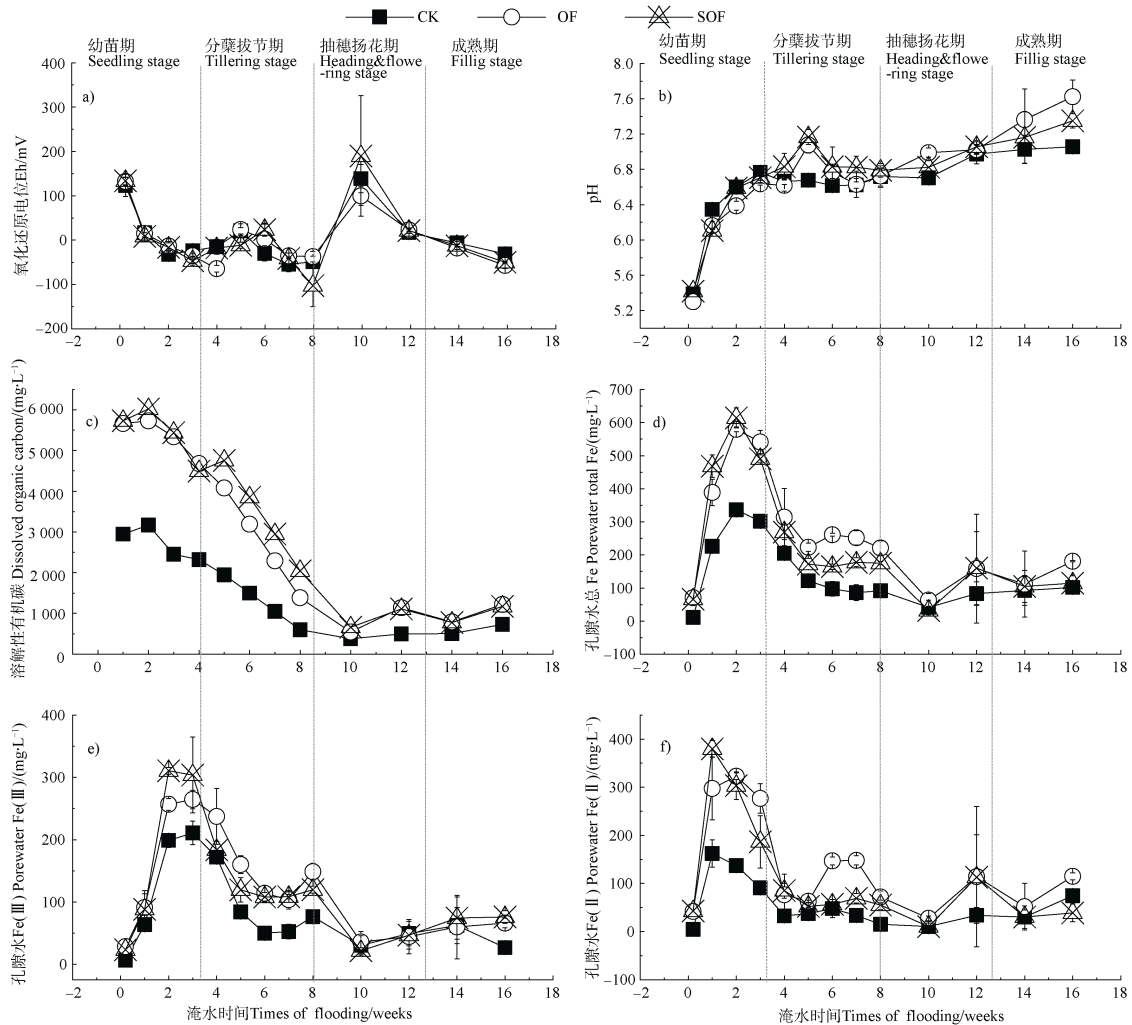
利用 Excel 2010 对数据进行整理, 利用 Origin 2018 进行数据处理制图, 采用 SPSS 22.0 对相关数据进行差异显著性分析, 显著性分析采用方差分析 (ANOVA), 组间比较采用邓肯检验 (Duncan's test) 进行分析处理, $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 有机肥及其复配硫酸盐对水稻根际化学特性及 As、Cd 溶出特性的影响

在为期 16 周的淹水培育进程中, 各处理土壤氧化还原电位 (Eh) 和 pH 的动态变化如图 1a) 和图 1b) 所示, 随着淹水培育时间的延长, 各处理土壤 pH 均逐步上升, 与之相对应的土壤 Eh 随着淹水呈现下降趋势。此外, 土壤 pH 的上升同时伴随着土壤孔隙水 As、Fe 浓度的逐步升高 (图 1d)~图 1f)、图 2a)~图 2b)), 指示 pH 的升高不利于 Fe-As 共沉淀的形成。OF 处理土壤 Eh 大多在 CK 之下, 说明有机物加剧了土壤的还原强度, 而向有机肥处理中加入硫酸盐能提高 Eh, 这说明硫酸盐可作为电子受体影响土壤的还原强度, 此外, 土壤 Eh 的下降伴随着孔隙水中 As (III) 的上升、Cd 的下降 (图 1b)、图 2a)、图 2c)), 这说明还原条件有利于提高 As 的水溶性而降低 Cd 的溶出。

有机肥为土壤添加了大量的外源 DOC, 但在第 10 周后孔隙水 DOC 逐渐下降至与 CK 接近的水平 (图 1c)), 这是因为有机肥为微生物群落提供大量有机质后能促进微生物快速繁殖, 从而消耗更多的 DOC。所有处理组土壤孔隙水 As 均以无机 As (III) 为主, 且 CK 的 As (III) 浓度大部分时间均高于 OF (图 2a)), 无机 As (V) 在长期淹水环境下始终保持较低浓度, 甚至更多的时候低于检出限, 整个淹水期间仅有 3 个取样时间点测出了 As (V)。进一步通过渗析法可知, OF 透析率 (1.5%) 低于



注: CK: 对照, 不加有机肥或硫酸盐; OF: 有机肥处理; SOF: 有机肥复配硫酸盐下同。Note: CK: Control, no organic fertilizer or sulfate; OF: Organic fertilizer; SOF: Organic fertilizer compound sulfate. The same below.

图1 淹水期间土壤氧化还原电位 (a)、pH (b) 和孔隙水溶解性有机碳 (c)、Fe (d-f)) 变化

Fig. 1 Changes in soil Eh (a), pH (b), and DOC (c) and Fe (d-f) in porewater in flooded soil

CK (3.3%) (表 2), 说明 OF 促进无机 As (III) 转化为络合态 As, 稳定存在于孔隙水中。

硫酸盐的添加使土壤孔隙水中 SO_4^{2-} 急剧增加 ($1380 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (图 2d), 但在淹水前四周, SO_4^{2-} 迅速还原至接近检出限, 直至第 8~14 周, 随着排水的进行, 孔隙水 SO_4^{2-} 浓度再次升高至 $667 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 在此过程中, 土壤 S^{2-} 含量出现与孔隙水 SO_4^{2-} 含量恰好相反的对应变化的趋势 (图 2d) & 图 2f), 与此同时, 伴随着 SO_4^{2-} 还原, SOF 处理使孔隙水 As (III)、总 Fe 以及 Fe (II) 浓度均较 OF 出现明显降低 (图 2a)、图 1d) & 图 1f), 以上结果可能与硫化物沉淀的生成有关, 这与土壤固相提取硫化砷的结果一致 (图 6b)。硫酸盐的加入仅在淹水前两

周对土壤孔隙水 Cd 浓度产生短暂的提升效应, 之后随着 SO_4^{2-} 的持续还原, SOF 处理中土壤孔隙水 Cd 含量急剧下降并持平于 CK 直至水稻收获 (图 2c), 该结果表明针对本研究的污染土壤, 通过水分管理即可控制该土壤水溶态 Cd 达到最低值。

2.2 有机肥及复配硫酸盐对土壤固相中 As、Cd 化学结合态的影响

在淹水培育水稻 16 周之后, CK 土壤 As 形态主要与结晶 Fe/Al 氧化物结合态和残渣态相关, 两种 As 赋存形态分别占土壤总 As 的 30% 和 49% (表 3), 而 OF 处理使晶体 Fe/Al 氧化物结合态 As 减少了 6%, 这可能是由于 DOC 作为微生物氧化代谢底物, 其含量的升高促使淹水土壤中 (兼

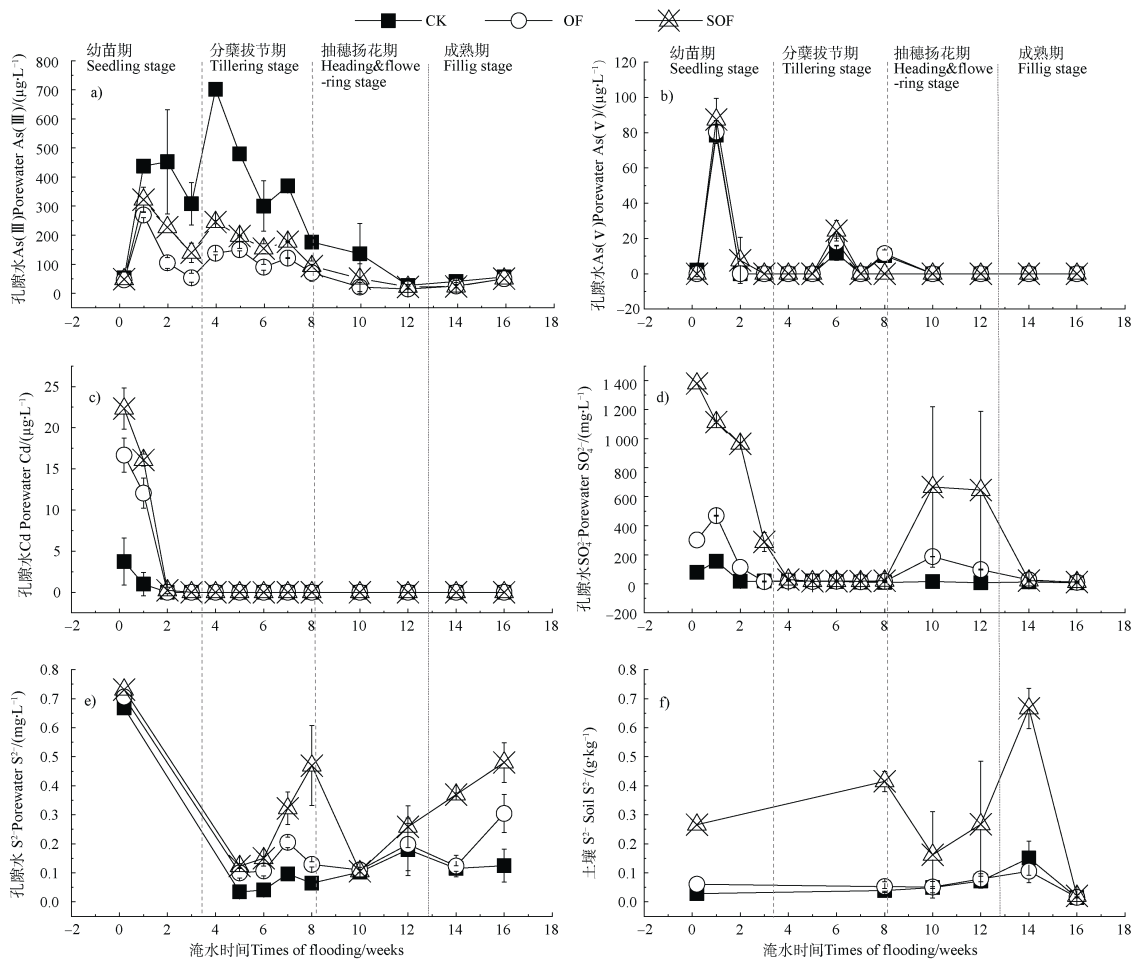


图 2 淹水期间土壤孔隙水 As (a) -b)), Cd (c)), SO_4^{2-} (d)), S^{2-} (e)) 及土壤 S^{2-} (f)) 的浓度变化

Fig. 2 Changes in concentration of As (a) -b)), Cd (c)), SO_4^{2-} (d)), S^{2-} (e)) and soil S^{2-} (f)) in soil porewater in flooded soil

表 2 淹水一周孔隙水透析前后 As 变化

Table 2 Variation of soil As before and after dialysis of porewater in the soil flooded for one week

处理	透析之前砷浓度	透析之后砷浓度	透析率
Treatment	Content of As before dialysis/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Content of As after dialysis/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Dialysis rate/%
CK	672.3±120.9	650.3±120.2	3.3±2.7
OF	608.5±120.9	599.8±124.5	1.5±0.9

注: CK: 对照, 不加有机肥或硫酸盐; OF: 有机肥处理。下同。Note: CK: Control, no organic fertilizer or sulfate; OF: Organic fertilizer. The same below.

性) 厌氧微生物对良好结晶态铁/铝氧化物的还原转化强度增大, 导致稳定结合态 As 向非稳态转化, 使无定形铁/铝氧化物结合态和专性吸附态 As 含量分别升高约 8%和 9%。当协同施用硫酸盐时, 土壤晶体和无定形铁/铝氧化物结合态 As 以及专性吸附态 As 含量均较 OF 处理有所增加 (4%~5%), 主要归因于 SO_4^{2-} 可替代铁氧化物作为电子受体, 耦合微生物氧化 DOC, 从

而减少铁氧化物的还原转化及其结合态 As 的溶解还原, 这与 SOF 处理中孔隙水 Fe 低于 OF 相一致 (图 1d))。但值得注意的是, SOF 处理中 SO_4^{2-} 的加入不能完全逆转铁氧化物由稳定晶体态向其非稳定态的转化, OF 与 SOF 处理中孔隙水 Fe 含量依然显著高于 CK (图 1d)), 表明有机肥是驱动土壤 As 活化溶解的主导因素。类似地, 由表 3 可看出, 在淹水 16 周之后 OF 处理使铁/锰

表 3 淹水 16 周后 OF 与 SOF 对土壤 As、Cd 赋存形态浓度的影响

Table 3 Effects of OF and SOF on content of As and Cd in soil flooded for 16 weeks relative to form of the element

处理 Treatment	As (mg·kg ⁻¹)					Cd (mg·kg ⁻¹)				
	非专性吸附态 ^①	专性吸附态 ^②	无定型铁铝 氧化物结合态 ^③	结晶水合铁铝 氧化物结合态 ^④	残渣态 ^⑤	可交换态 ^⑥	碳酸盐结合态 ^⑦	铁锰氧化物 结合态 ^⑧	有机结合态 ^⑨	残渣态 ^⑩
CK	0.41±0.03a	5.55±0.13a	4.09±0.3a	14.26±0.8a	22.92±1.6a	1.73±0.04a	1.79±0.009a	2.21±0.13a	0.04±0.003a	0.07±0.02a
OF	0.39±0.06a	6.04±0.57a	4.42±0.080a	11.15±0.430b	24.3±1.13a	1.69±0.01a	1.59±0.05a	0.98±0.02b	0.04±0.003ab	0.07±0.04a
SOF	0.35±0.003a	7.06±0.12b	5.23±0.14b	11.81±0.11b	22.42±0.59a	1.58±0.04b	1.27±0.18b	0.82±0.1b	0.05±0.002b	0.08±0.04a

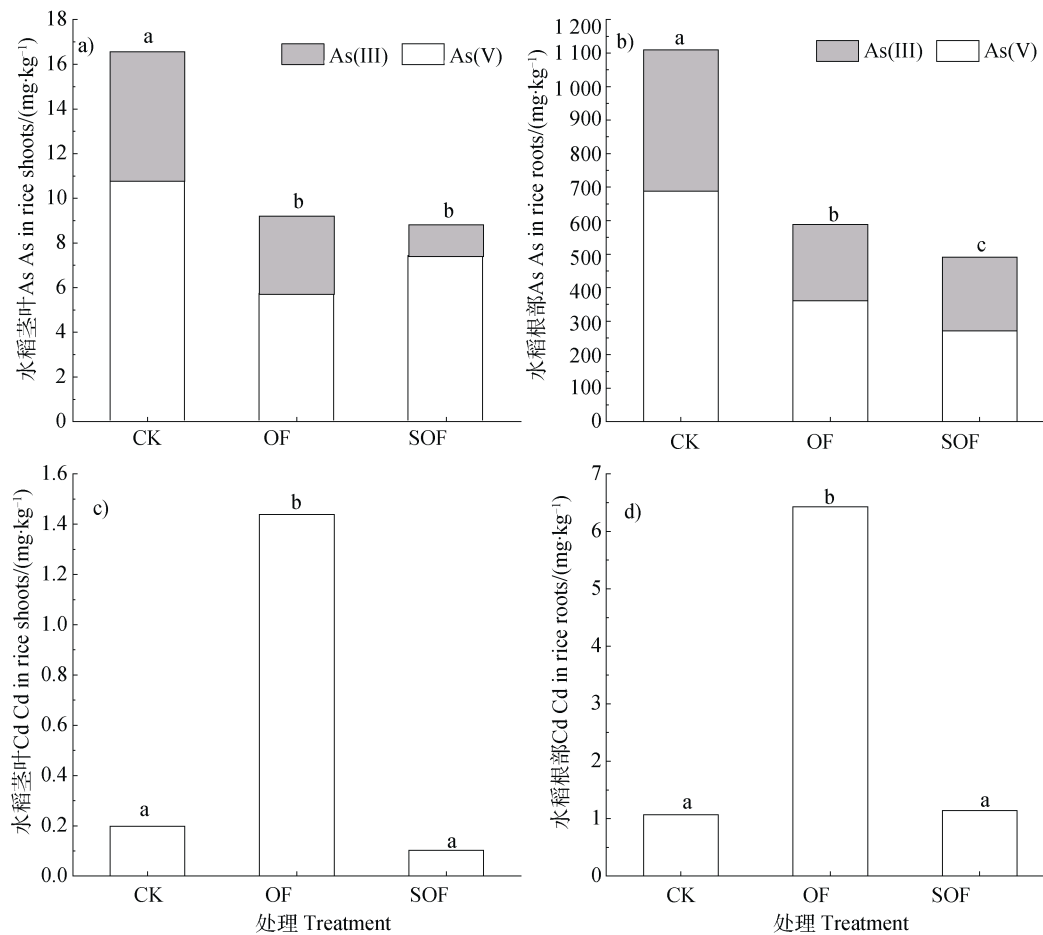
注：同一列不同小写字母表示在处理间差异显著 ($P < 0.05$)。Note: Different lowercase letters in the same column indicate significant difference between treatments ($P < 0.05$). ①Non-specifically sorbed; ②Specifically-sorbed; ③Amorphous hydrous Fe-Al oxides bound; ④Well-crystallized hydrous Fe-Al oxides bound; ⑤Residual; ⑥Easily exchangeable; ⑦Carbonates bounded; ⑧Fe-Mn oxide bounded; ⑨Organic bounded.

氧化物结合态 Cd 较 CK 减少了 15%，同时碳酸盐结合态 Cd 也较 CK 降低了 11%，这一结果表明 OF 处理使土壤 Cd 有向易溶态转化的趋势，而 SO_4^{2-} 的加入未对以上过程产生明显的逆转效应（表 3）。

2.3 有机肥及复配硫酸盐对水稻不同部位的 As、Cd 累积的影响

由图 3 可知，培育一个月后，水稻 As 主要集中于根部，有机肥显著抑制水稻 As 积累，分别使茎叶和根部 As 含量降低 44% 和 47%。从水稻 As 形态看，

有机肥的加入未对水稻幼苗根系和茎叶 As 形态产生显著影响，而协同施用硫酸盐条件下，水稻茎叶 As (III) 含量较 OF 降低 19%，表明 SO_4^{2-} 有利于促进茎叶部 As (III) 向 As (V) 的氧化转化。OF 处理使水稻幼苗茎叶和根部 Cd 累积量分别上升了 7 倍和 6 倍，且使 Cd 从根部向茎叶的转运效率 (0.224→0.185) 较 CK 增加了 21%，而添加硫酸盐 (SOF) 使 Cd 在幼苗体内的累积量和向地上部分的转运效率迅速下降至与 CK 相当的水平。



注：不同小写字母表示在处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。Note: Different lowercase letters indicate significant difference between treatments ($P < 0.05$). The same below.

图 3 水稻培育 1 个月后水稻地上部分及根部 As (a ~b)、Cd (c ~d) 含量

Fig. 3 Content of As (a ~b) and Cd (c ~d) in shoots and roots of rice after 1 month of rice cultivation

水稻成熟收获后利用 DCB 法提取水稻根表铁膜, OF 与 SOF 处理分别使 Fe 膜含量较 CK 下降 22% 和 36%; 与此同时, OF 和 SOF 处理分别使 Fe 膜所滞留 As 较 CK 升高 14% 和减少 32% (图 4)。

与之对应的是, OF 和 SOF 处理中水稻白根 As

含量分别增加了 14% 和降低 32%, 糙米 As 含量分别增加了 22% 和降低了 10% (图 5a), 这一结果提示成熟期根表 Fe 膜吸附态 As 是水稻根系 As 的吸收“源”, 根表 Fe 膜对 As 滞留量的增加可促进水稻根系对 As 的吸收以及向籽粒的转运与积累。与 CK

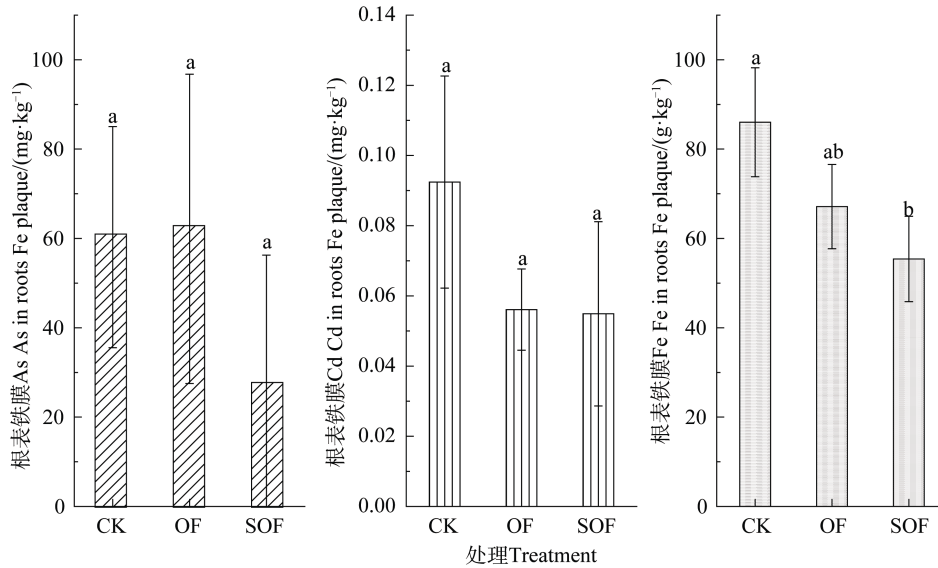


图 4 水稻收获后根表铁膜中的 As、Cd、Fe 浓度

Fig. 4 As, Cd and Fe concentrations in the iron plaque on root surface after rice was harvested

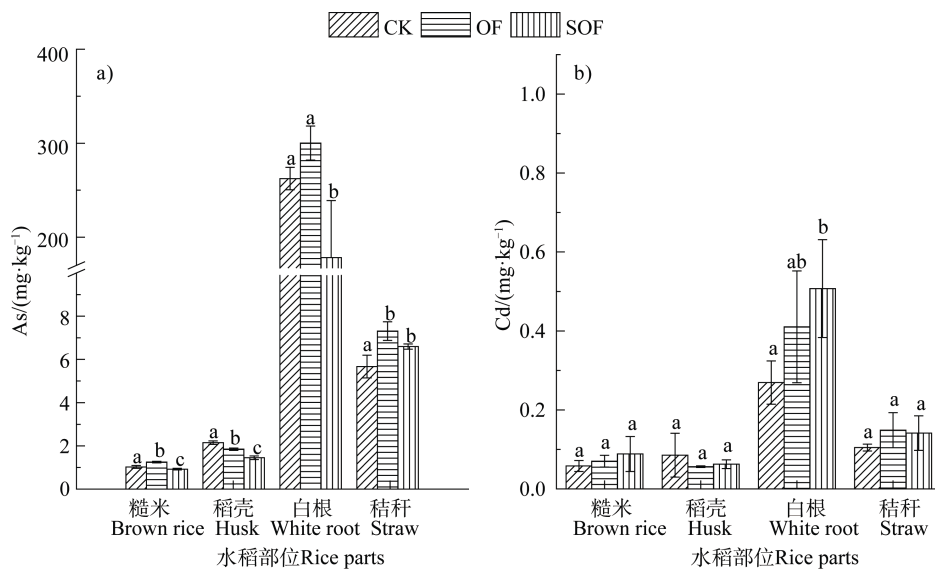


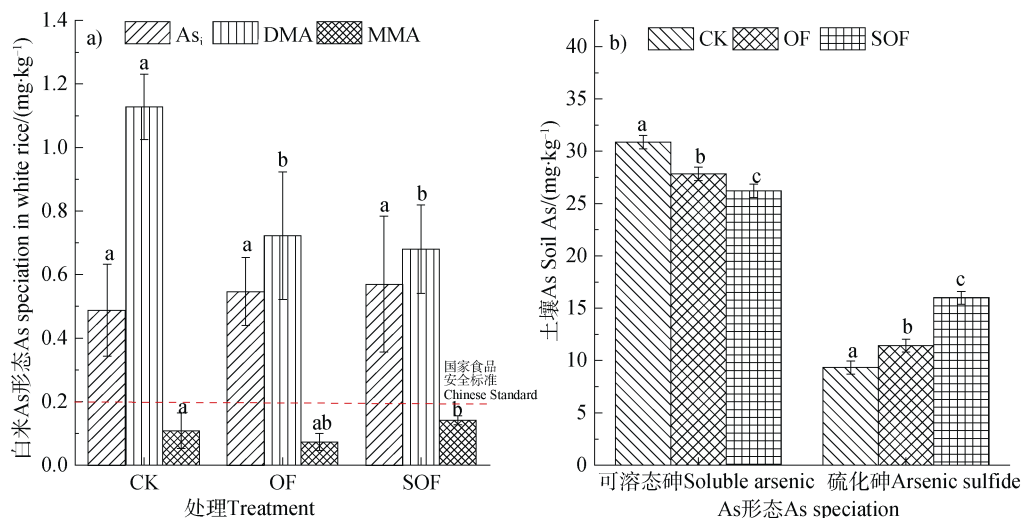
图 5 水稻收获后其糙米、稻壳、白根及秸秆 As (a)、Cd (b) 含量

Fig. 5 Contents of As (a) and Cd (b) in brown rice, rice hulls, white roots and straw after rice was harvested

和 OF 处理相比, 协同施用硫酸盐的 SOF 处理使 Fe 膜和白根内 As 含量明显降低, 表明施用 SO_4^{2-} 有利于减控土壤 As 生物有效性, 这一方面归因于 SO_4^{2-} 可替代铁氧化物作为 DOC 氧化终端的电子受体, 从而抑制铁氧化物还原溶解; 另一方面, SO_4^{2-} 处理条件下土壤 S^{2-} 含量增加 (图 2e) ~ 图 2f), 这将有利于生成 Fe/As 硫化物沉淀 (图 6b)。进一步对白米 As 进行化学形态分析, 结果表明, OF 处理使无机 As (As_i) 含量较 CK 升高 12%, 均高于食品安全标准对大米 As_i 含量的限定 ($0.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,

GB2762-2017); 与此同时, OF 处理使白米 DMA (二甲基砷酸) 含量较 CK 下降 36% (图 6a)。而 SOF 处理中硫酸盐的进一步施加对 OF 处理所引发的白米 As 形态转化的影响效应较弱, 白米 As_i 含量与 OF 基本持平且高于国家食品安全标准。

与 As 不同, 水稻成熟期根表 Fe 膜对土壤 Cd 主要起到“障碍层”, 阻止土壤 Cd 向水稻各部位的运输; 由于 OF 与 SOF 处理使 Fe 膜滞留 Cd 量下降至 CK 的 61% 和 59%, 导致 OF 和 SOF 白根 Cd 积累较 CK 分别升高了 52% 和 88% (图 5b), 这直接



注: 同一 As 形态所标注的不同小写字母表示不同处理间差异显著 ($P < 0.05$)。Note: Different lowercase letters affixed to As of the same speciation indicate significant difference between treatments ($P < 0.05$).

图 6 水稻白米无机 As (As_i)、二甲基砷酸 (DMA)、一甲基砷酸 (MMA) 含量 (a) 及土壤固相硫化砷含量 (b))
Fig. 6 Content of inorganic As (As_i), dimethylarsinic acid (DMA), monomethylarsonic acid (MMA) in rice (a) and arsenic sulfide in soils (b))

进一步使 OF 和 SOF 糙米 Cd 含量增加至 CK 的 1.2 倍和 1.5 倍, 这说明有机肥及其与硫酸盐的协同施用对稻米 Cd 积累的减控作用并不显著。

3 讨论

3.1 水溶性有机肥及其复配硫酸盐对土壤液相及固相中 As、Cd 的影响

本研究指示土壤 pH 升高不利于 Fe-As 共沉淀的形成, 这与李金珠等^[25]和吕洪涛等^[26]的研究结论一致, 即 Fe-As 共沉淀物的溶解度随体系 pH 升高而急剧增加, 稳定性明显下降。同时, 渗析法结果及孔隙水 As 形态说明, 水溶性有机肥促进了无机自由态 As (III) 转化为络合态并以 DOC-As 的形式稳定存在于孔隙水中, 其中, DOC 可与 As 形成 As-DOM 二合络合物或借助金属桥形成 As-X-DOM 三合络合物, Fe 是目前发现的在 As-DOM 络合中最有效的金属桥^[27]。同时, 水溶性有机肥在施用初期显著提高了孔隙水 Cd 的浓度, 这很可能是由于水溶性有机肥的施用使土壤 DOC 浓度显著增加, 大量 DOC 通过络合作用使土壤 Cd 水溶性迅速升高, 这与陈同斌和陈志军^[28]的研究结果一致; 随着淹水培育过程的进行, 土壤 Eh 迅速下降, 主导 Cd 形态由 DOC-Cd 向沉淀态转化, 该结果与 Honma 等^[29]的结

果相一致。Burton 等^[11]和 O'Day^[12]等的研究表明, 硫酸盐可使厌氧条件下土壤水溶态 As 通过形成 Fe/As-S 沉淀或吸附于 Fe-S 沉淀表面而使 As 从土壤液相中得到去除。本研究结果表明, 土壤 S^{2-} 含量出现与孔隙水 SO_4^{2-} 含量恰好相反的变化趋势, 与此同时, 伴随着 SO_4^{2-} 还原, SOF 处理使孔隙水 As (III)、总 Fe 以及 Fe (II) 浓度均较 OF 出现明显降低 (图 1, 图 2)。

在土壤固相中, 本研究结果表明, 水溶性 OF 处理使土壤固相 As 向生物有效性较高的化学形态转化, 同时使土壤稳定态 Cd 含量减少, 而 SO_4^{2-} 的加入未对以上过程产生明显的逆转效应 (表 3)。水溶性 OF 使土壤非稳态 As/Cd 含量升高的主要原因可能在于: 作为微生物氧化代谢底物, 土壤 DOC 的显著增加促进了淹水条件下铁氧化物的还原溶解, 从而导致铁氧化物结合态 As/Cd 释放, 这与钟松雄等^[30]的研究结果一致; 同时, 微生物氧化 DOC 所生成的 H^+ 可能是导致碳酸盐结合态 Cd 含量减少的主要原因^[31]。

3.2 水溶性有机肥及其复配硫酸盐对水稻不同部位 As、Cd 累积的减控效应

本研究发现, 水溶性有机肥 (OF) 可显著降低幼苗期水稻茎叶 As 含量, 且协同施用硫酸盐条件下, 水稻茎叶氧化态 As (V) 比例较 OF 明显增

加, 表明 SO_4^{2-} 有利于 As (III) 向 As (V) 的氧化转化, 但目前尚不能确定该氧化过程是否部分发生在水稻体内。同时, 根据本文结果, 水溶性有机肥具有使水稻幼苗 Cd 积累量和转运效率提高的重要风险 (图 3), 类似地, 有研究表明施用稻草也将促进水稻茎、叶对 Cd 的吸收^[32], 而施用猪粪、鸡粪可抑制水稻茎、叶对 Cd 的积累, 表明不同类型有机肥对水稻 Cd 吸收积累的影响效果不同。其中, 水溶性有机肥在 Cd 污染稻田土壤中应谨慎施用。

值得说明的是, 水稻收获后, 水溶性 OF 处理使成熟期水稻白根、茎秆和糙米 As 积累量增加 (图 5)。针对这一现象, 本文分析推测以下产生原因: 此类有机肥在应用初期对土壤 As 溶出性和有效性产生以下两方面作用: 第一, 含量迅速升高的 DOC 作为速效碳源可促进淹水土壤还原性微生物对铁氧化物及其结合态 As 的还原溶解; 第二, DOC 同时通过络合作用减少自由态无机 As (如 As (III)) 含量, 短期内可降低 As 的根系可利用性。但是, 随着水稻培育时间的增加, DOC 逐渐被微生物氧化消耗 (图 1c), 由此使 DOC 对无机 As 的络合作用减弱直至消失, 因此, 在水稻生长后期 (灌浆期, 淹水培育 10 周后, 图 2a) 和图 2b), 大量水溶态 As 以无机形态大量进入籽粒 (该推论仍需后续进一步证实)。根据以上结果和分析, 后续实验可尝试改变水溶性有机肥的加入方式, 由“一次性施加”调整为“小剂量多次施用”, 目的是使 DOC 对 As 的络合作用能够在整个水稻生育期内稳定持续, 同时控制其对土壤铁氧化物的还原溶解。

此外, 通过进一步对白米 As 进行化学形态分析发现, OF 处理使白米无机 As (As_i) 含量升高而 DMA (二甲基砷酸) 含量下降 (图 6a), 这一点与前人报道的向土壤添加有机质可促进 As 甲基化的结论相反^[33], 推测其可能的原因如下: 1) 本研究中 OF 处理使土壤 pH 有所升高。通常认为, DMA 与 MMA (一甲基砷酸) 浓度与土壤 pH 呈显著负相关^[10], 例如, Carbonell-Barrachina 等^[34]的研究结果表明在污泥悬浮物 pH 为 6.5 时, 有机态 As 为主要形态, 而 pH 为 8 时无机 As 增加为主导形态。2) OF 处理可能打破了 As_i 甲基化和 DMA 去甲基化菌群之间的平衡。目前已知硫还原菌群具有最高的 As 甲基化能力^[35], 但是淹水条件下的去甲基化菌群目前人们仍知之甚少, 因此针对我国南方稻田土壤, 有机质的增加将

对 As 甲基化和矿化转化菌群产生怎样的影响效应? 这是一个值得进一步研究的重要科学空白, 对于控制由施用有机肥引发的白米 As_i 积累风险具有重要意义, 直接关系到我国大面积 As 污染土壤的安全利用。结果说明了有机肥具有增加白米无机 As 积累的重要风险, 尽管硫酸盐对糙米总 As 积累有一定的减控作用, 但对白米无机 As 含量无显著的降低效应。与此同时, OF 与 SOF 处理使 Fe 膜中的 Cd 持留量下降, 导致白根 Cd 积累升高, 这进一步导致糙米 Cd 含量增加, 这说明水溶性有机肥及其与硫酸盐的协同施用对稻米 Cd 积累具有重要促进作用, 可对 Cd 污染稻田土壤的安全利用产生重要威胁。

4 结 论

向淹水耕作稻田土壤中施用水溶性有机肥将增强土壤铁氧化物的还原溶解, 使 As、Cd 生物有效性升高; 特别对于土壤 As 污染, 有机肥可能通过影响 As 甲基化和去甲基化菌群的相对丰度与活性而增加白米对高毒性无机 As 的积累。因此, 水溶性有机肥在 As/Cd 污染稻田土壤中的应用风险值得引起高度关注, 而利用硫酸盐减控复合污染稻田土壤 As/Cd 作物有效性的有利土壤化学条件则需要进一步探索。

参考文献 (References)

- [1] Shakoore M B, Bibi I, Niazi N K, et al. The evaluation of arsenic contamination potentia, speciation and hydrogeochemical behaviour in aquifers of Punjab, Pakistan[J]. *Chemosphere*, 2018, 199: 737—746.
- [2] Chen H P, Dai B C, Yang X P, et al. Cadmium (Cd) threshold values of paddy soils to brown rice as determined by Cd concentrations in soils and rice grains as well as soil properties[J]. *Soils*, 2018, 50 (2): 361—368. [陈宏坪, 戴碧川, 杨新萍, 等. 土壤与水稻籽粒镉含量相关性分析及水稻产地土壤镉临界值的研究[J]. *土壤*, 2018, 50 (2): 361—368.]
- [3] Williams P N, Raab A, Feldmann J, et al. Market basket survey shows elevated levels of As in South Central US processed rice compared to California: Consequences for human dietary exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41 (7): 2178—2183.
- [4] Clemens S, Ma J F. Toxic heavy metal and metalloid accumulation in crop plants and foods[J]. *Annual Review of Plant Biology*, 2016, 67 (1): 489—512.
- [5] Zhu Y G, Sun G X, Lei M, et al. High percentage inorganic arsenic content of mining impacted and

- nonimpacted Chinese rice[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (13): 5008—5013.
- [6] Du Y, Hu X F, Wu X H, et al. Affects of mining activities on Cd pollution to the paddy soils and rice grain in Hunan Province, Central South China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185 (12): 9843—9856.
- [7] Lei M, Zeng M, Wang L H, et al. Arsenic, lead, and cadmium pollution in rice from Hunan markets and contaminated areas and their health risk assessment[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30 (11): 2314—2320. [雷鸣, 曾敏, 王利红, 等. 湖南市场和污染区稻米中 As、Pb、Cd 污染及其健康风险评估[J]. *环境科学学报*, 2010, 30 (11): 2314—2320.]
- [8] National Health and Family Planning Commission of the people's Republic of China, State Food and Drug Administration. National food safety standard Limit of pollutants in food: GB2762-2017[S]. Beijing: China Standard Press, 2017. [中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB2762-2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.]
- [9] Qiu S G, Wang X, Xu P H, et al. Experiment on reducing fertilizer and increasing efficiency of water soluble fertilizer on Chinese cabbage[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2019 (5): 66, 69. [邱世刚, 王仙, 徐丕红, 等. 水溶性肥料在大白菜上的减肥增效试验[J]. *现代农业科技*, 2019 (5): 66, 69.]
- [10] Zhang Y L, Shen Q R, Jiang Y. Effects of organic manure on the amelioration of cd-polluted soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, 38 (2): 212—218. [张亚丽, 沈其荣, 姜洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应[J]. *土壤学报*, 2001, 38 (2): 212—218.]
- [11] Zhao F J, Harris E, Yan J, et al. Arsenic methylation in soils and its relationship with microbial arsM abundance and diversity, and As speciation in rice[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47 (13): 7147—7154.
- [12] Burton E D, Johnston S G, Kocar B D. Arsenic mobility during flooding of contaminated soil: The effect of microbial sulfate reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (23): 13660—13667.
- [13] O'Day P A, Vlassopoulos D, Root R, et al. The influence of sulfur and iron on Dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004, 101 (38): 13703—13708.
- [14] Liu C Q, Xu J X, Cao S Q. Sulphur contents in rainfall and in irrigation water and their effect on soil S status in Anhui, Guangdong, Jiangxi, and Sichuan Provinces[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2000, 27 (z1): 114—118. [刘崇群, 徐俊祥, 曹淑卿. 南方某些省份降水和灌溉水的含硫量及其对土壤供硫的影响[J]. *安徽农业大学学报*, 2000, 27 (z1): 114—118.]
- [15] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB15168-2018[S]. Beijing: China Standards Press, 2018. [中华人民共和国生态环境部. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB15168-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.]
- [16] Du Y Y, Wang X, Xie W C, et al. Effects and mechanisms of Fe-impregnated biochar on arsenic solubility and bioavailability in soil-rice system[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37 (8): 3158—3168. [杜艳艳, 王欣, 谢伟城, 等. 负载铁生物炭对土壤-水稻系统 As 溶出特性与生物有效性的影响与机理解析[J]. *环境科学学报*, 2017, 37 (8): 3158—3168.]
- [17] Sharma P, Ofner J, Kappler A. Formation of binary and ternary colloids and dissolved complexes of organic matter, Fe and As[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (12): 4479—4485.
- [18] Li R Y, Ago Y, Liu W J, et al. The rice aquaporin Lsi1 mediates uptake of methylated arsenic species[J]. *Plant Physiology*, 2009, 150 (4): 2071—2080.
- [19] U.S. Environmental Protection Agency. Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils[S]. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency 2007.
- [20] Liu H J, Zhang J L, Christie P, et al. Influence of iron plaque on uptake and accumulation of Cd by rice (*Oryza sativa* L.) seedlings grown in soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 394 (2/3): 361—368.
- [21] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, et al. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 436 (2): 309—323
- [22] 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.
- [23] Yang L Z, Tao D J. Pretreatment for chemical state analysis of as in soil and sediment[J]. *Arid Environmental Monitoring*, 1999, 13 (3): 147—150. [杨丽洲, 陶大钧. 土壤和底质中砷形态分析前处理技术[J]. *干旱环境监测*, 1999, 13 (3): 147—150.]
- [24] Burton E D, Bush R T, Sullivan L A, et al. Mobility of arsenic and selected metals during re-flooding of iron- and organic-rich acid-sulfate soil[J]. *Chemical Geology*, 2008, 253 (1/2): 64—73.
- [25] Li J Z, Wang X G, Yuan X H, et al. Relationship between pH and iron redox cycle in calcareous paddy soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51 (1): 143—149. [李金珠, 王旭刚, 袁雪红, 等. pH 与石灰性水稻土铁氧化还原过程的关系[J]. *土壤学报*, 2014, 51 (1): 143—149.]

- [26] Lü H T, Jia Y F, Yan H, et al. Effects of pH, alkali type, and preequilibration duration on the long term stability of iron-arsenic coprecipitate[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2008, 27 (9): 1576—1579. [吕洪涛, 贾永锋, 闫洪, 等. pH 值、碱类型及预停留时间对铁砷共沉淀物长期稳定性的影响[J]. *生态学杂志*, 2008, 27 (9): 1576—1579.]
- [27] Buschmann J, Kappeler A, Lindauer U, et al. Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids : Influence of pH, type of humic acid, and aluminum[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (19): 6015—6020.
- [28] Chen T B, Chen Z J. Cadmium adsorption in soil influenced by dissolved organic matter derived from rice straw and sediment[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2002, 13 (2): 183—186. [陈同斌, 陈志军. 水溶性有机质对土壤中镉吸附行为的影响[J]. *应用生态学报*, 2002, 13 (2): 183—186.]
- [29] Honma T, Ohba H, Kaneko-Kadokura A, et al. Optimal soil Eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (8): 4178—4185.
- [30] Zhong S X, He H F, Chen Z L, et al. Advancement in study on biochemical behavior of arsenic in flooded paddy soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55 (1): 1—17. [钟松雄, 何宏飞, 陈志良, 等. 水淹条件下水稻土中砷的生物化学行为研究进展[J]. *土壤学报*, 2018, 55 (1): 1—17.]
- [31] Li T Q, Liang C F, Han X, et al. Mobilization of cadmium by dissolved organic matter in the rhizosphere of hyperaccumulator *Sedum alfredii*[J]. *Chemosphere*, 2013, 91 (7): 970—976.
- [32] Xie Y H, Ji X H, Wu J M, et al. Effect of different organic fertilizers on bioavailability of soil Cd and Zn[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2015, 26 (3): 826—832. [谢运河, 纪雄辉, 吴家梅, 等. 不同有机肥对土壤镉锌生物有效性的影响[J]. *应用生态学报*, 2015, 26 (3): 826—832.]
- [33] Mestrot A, Feldmann J, Krupp E M, et al. Field fluxes and speciation of arsines emanating from soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (5): 1798—1804.
- [34] Carbonell-Barrachina A A, Jugsujinda A, Burlo F, et al. Arsenic chemistry in municipal sewage sludge as affected by redox potential and pH[J]. *Water Research*, 2000, 34 (1): 216—224.
- [35] Bright D A, Brock S, Reimer K J, et al. Methylation of arsenic by anaerobic microbial consortia isolated from lake sediment[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 1994, 8 (4): 415—422.

(责任编辑：陈荣府)