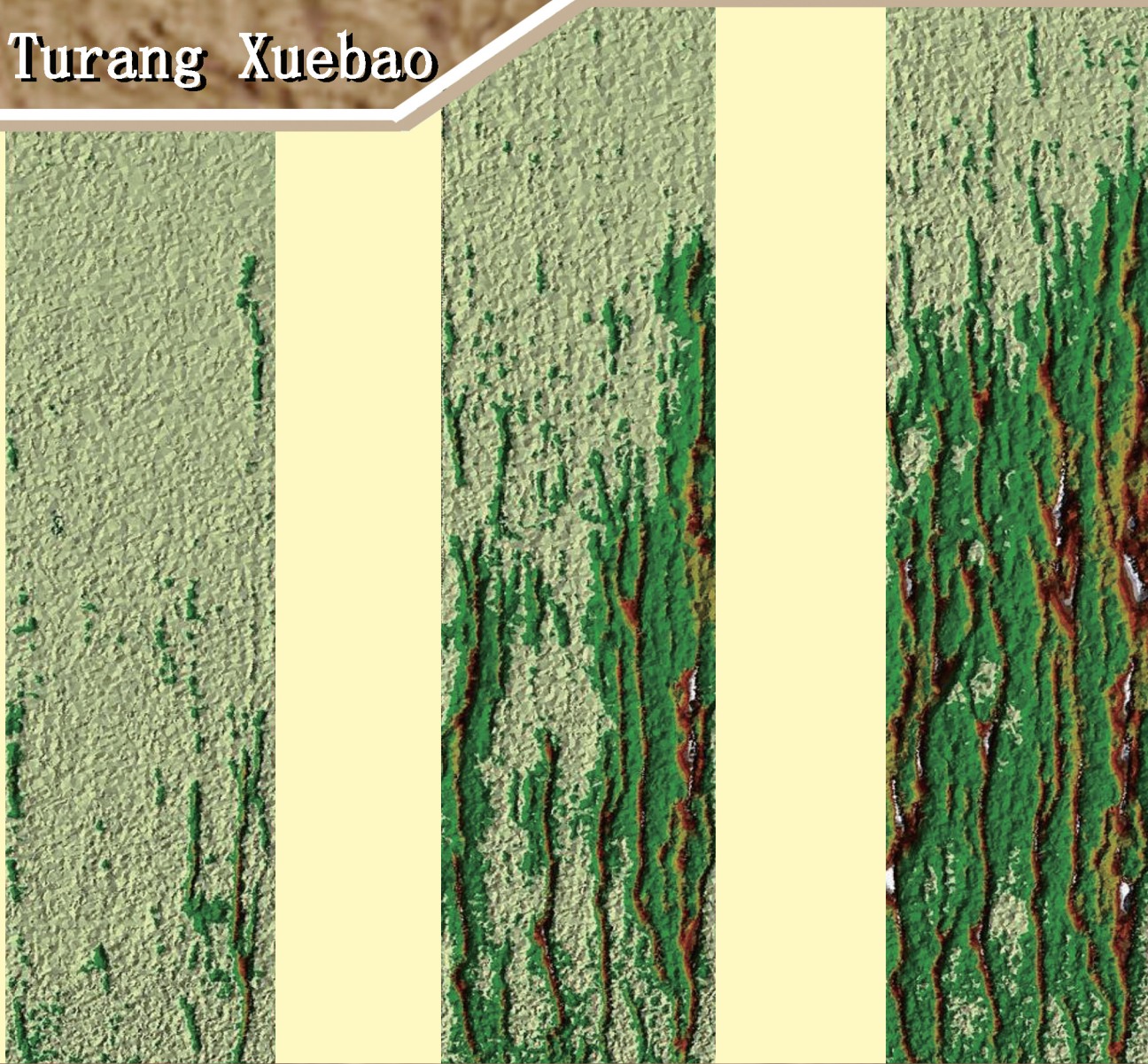


ISSN 0564-3929

Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



土壤学报

第五十二卷

第一期

二〇一五年一月

科学出版社



中国土壤学会
科学出版社

主办
出版

2015

第52卷 第1期

Vol.52 No.1

《土壤学报》编辑委员会

主 编：史学正

执行编委：(按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任：陈德明

责任编辑：汪枫生 卢 萍 檀满枝

土 壤 学 报

Turang Xuebao

(双月刊,1948年创刊)

第52卷 第1期 2015年1月

ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 1 Jan., 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会
地址：南京市北京东路71号 邮政编码：210008
电话：025-86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China
Tel: 025-86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史学正
主 管 中国科学院
主 办 中国土壤学会
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng
Superintended by Chinese Academy of Sciences
Sponsored by Soil Science Society of China
Undertaken by Institute of Soil Science,
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社
地址：北京东黄城根北街16号 邮政编码：100717

Published by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司
总 发 行 科 学 出 版 社
地址：北京东黄城根北街16号 邮政编码：100717
电话：010-64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company
Distributed by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China
Tel: 010-64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司
地址：北京399信箱 邮政编码：100044

Foreign China International Book Trading Corporation
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号：CN 32-1119/P

国内邮发代号：2-560

国外发行代号：BM45

定价：60.00元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929



9 770564 392156

稳定同位素²⁰²Hg 稀释技术测定土壤汞有效性 ——与化学提取方法比较*

郑顺安^{1,2†} 徐志宇¹ 王飞¹ 郑向群²

(1 农业部农业生态与资源保护总站, 北京 100125)

(2 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要 准确评价汞(Hg)在土壤中的有效性对预测污染土壤中 Hg 的潜在生态风险及其环境质量标准的修订具有十分重要的意义。本研究通过稳定同位素²⁰²Hg 稀释技术及同位素交换动力学方法(IEK)分析红壤和潮土中同位素可交换 Hg 含量(E 值)及同位素可利用态 Hg 含量(E_a), 并与 4 种单一提取法和 1 种连续提取法(改进的 BCR 法)获得的土壤有效态 Hg 含量进行比较。结果表明, 外源稳定同位素²⁰²Hg 加入土壤后, 红壤和潮土的悬浮液中同位素交换均在 24 h 后达到稳定状态。同位素交换动力学方程对悬浮液中同位素比值及土壤同位素交换态含量 E_i 值的变化有比较理想的拟合效果, 红壤三个区段的 E 值($E_{1\text{min}}$ 、 $E_{1\text{min}-24\text{h}}$ 和 $E_{>24\text{h}}$)及所占全量的比例均高于潮土。两种土壤 E_a (为 $E_{1\text{min}}$ 与 $E_{1\text{min}-24\text{h}}$ 之和)所占全量的比例为 38%~60%, 显著高于单一提取法中提取率最高的 0.03% TGA-1/15 mol L⁻¹ Na₂HPO₄ (10%~15%) 及连续提取的 Σ_{BCR} (20%~27%, 为酸可提取态、还原态和氧化态占全量之和), 这表明与化学方法相比较, 用土壤同位素可利用态 Hg 含量(E_a)作为土壤中有效态 Hg 含量的表征可能偏高, 原因可能与外源同位素被土壤固持及土壤悬浮液的性质有关。

关键词 同位素稀释; 化学提取; 汞; 土壤; 同位素交换动力学(IEK)

中图分类号 X53 **文献标识码** A

汞(Hg)及其化合物具有很强的生物毒性, 容易被生物富集且生物半衰期较长, 即使在土水环境中只有很小的浓度, 也可经过食物链被生物浓缩放大从而达到极其危险的程度^[1]。相比其他重金属, 汞还具有很强的挥发性, 土壤中汞的释放是大气汞最主要的来源之一^[2-3]。已有研究表明, 土壤中重金属的生态毒害不仅取决于其总量, 更与土壤中重金属离子的有效态含量有关^[4-5]。目前, 评价土壤中金属元素有效态含量的方法主要有 4 种^[6], 包括化学浸提法、生物测定法、透析膜分析法和同位素稀释技术等。相对于其他测定方法, 同位素稀释技术是唯一一种可以直接测定元素土壤可交换态的方法。应用同位素示踪(稀释)技术来进行土壤中金属元素的有效性的测定, 不会干扰离子在土壤多相成分之间的平衡, 具有很高的灵敏度和准确度, 研究土壤-植物系统中污染重金属或微量元素的可交

换性及植物有效性时, 相比其他分析手段能够提供更精确、更直接的信息^[7]。对于某一种金属离子而言, 当土壤中加入一定量该元素的稳定同位素时, 由于同位素离子间具有相同的物理、化学性质, 因此进入土壤悬浮液中的同位素离子即参加该离子在土壤多相体系中的平衡反应。通过对该元素的不同同位素丰度变化测定, 得到可交换(Exchangeable)离子浓度(包括土壤悬浮液中的离子、吸附态离子及土壤固相表面晶格边缘固定的离子), 称为同位素可交换值(Isotopically exchangeable value: E 值)^[8]。近年来, 在重金属的环境评估方面, 同位素稀释技术日趋成熟, 展现出广泛的应用前景, 比如其可同时测定有关元素活性的土壤三因子, 即强度因子, 数量因子和容量因子, 同时根据动力学交换速率或交换持续时间的不同, 可以进一步对元素的可交换态进行划分, 得出其活性态部分。随着电感

* 国家自然科学基金项目(41203084, 41371463)、公益性行业(农业)科研专项(201203045)资助

† 通讯作者, E-mail: zhengshunan@gmail.com

作者简介: 郑顺安(1981—), 男, 安徽合肥人, 博士, 主要从事产地环境污染防治方面的研究

收稿日期: 2014-02-10; 收到修改稿日期: 2014-09-03

耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)的进一步广泛应用,稳定同位素(如 ^{112}Cd 、 ^{65}Cu 、 ^{207}Pb 等)在评价相关痕量污染物有效性方面已有较多应用^[9-11]。

我国地域辽阔,各类农田土壤性质差异显著,尚无统一且准确有效的土壤有效态 Hg 测定手段。为了探求测定土壤 Hg 有效态的有效方法,本研究选取了我国南方和北方 2 种典型土壤——红壤和潮土,通过稳定同位素 ^{202}Hg 稀释技术及同位素交换动力学方法(IEK)分析土壤中同位素可交换 Hg 含量(E 值)及同位素可利用态 Hg 含量(E_a),并与 4 种单一提取法和 1 种连续提取法获得的土壤有效态 Hg 含量进行比较研究,以期评价该方法的可行性,为 Hg 污染土壤后的化学行为和可能产生的毒害效应分析提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

在我国红壤和潮土的典型分布地区,选取远离污染源的耕地(母质、土壤类型及农作历史均为该地区典型土壤),取样面积约为 667 m²,统一取自 0~20 cm 耕层,梅花形采样法取 5 点土样混合均匀后取 1 kg,多余部分采用四分法弃去,风干后磨碎过 2 mm 筛备用。采集土壤相关性质见表 1,各理化性质采用中国土壤学会推荐的方法测定^[12],土壤 Hg 的总量按照标准方法(GB 17136-1997)测定。2 种土壤背景 Hg 含量均未超过土壤环境质量标准(GB 15618-2005)一级标准自然背景(0.15 mg kg⁻¹),属于未污染土壤。

表 1 供试土壤相关理化性质

Table 1 Selected properties of tested soil samples

土壤类型 Soil type	地区 Region	pH	有机质 OM (g kg ⁻¹)	CEC (cmol kg ⁻¹)	游离铁 Free Fe (g kg ⁻¹)	无定型铁 Amorphous Fe (g kg ⁻¹)	黏粒 Clay (g kg ⁻¹)	Hg (mg kg ⁻¹)
红壤 Red soil	江西鹰潭 Yingtán, Jiangxi	5.11	9.64	10.36	40.88	2.13	423.3	0.042
潮土 Fluvo-aquic soil	天津宝坻 Baodi, Tianjin	7.81	10.51	14.05	9.71	0.79	167.2	0.051

1.2 同位素稀释技术测定土壤 Hg 有效态含量

稳定富集同位素 ^{202}Hg 试剂:将 10 mg ^{202}Hg 富集同位素(丰度 > 98%,美国剑桥同位素实验室公司)用 2% (体积分数)稀硝酸(高纯,上海国药化学)稀释至 1 mg L⁻¹,作为汞富集同位素试剂使用。

土壤 Hg 的 E 值测定:称取 3.0 g 土壤样品(烘干土重),置于 50 mL 带盖特氟龙离心管中,按照土液质量比 1:10 加入去离子水,往复颠倒振荡 24 h (18.25 MΩ cm,美国 MilliQ-Element 公司)后,加入稳定富集同位素 ^{202}Hg 试剂,加入量为土壤样品 Hg 含量的 10%。从 ^{202}Hg 加入后,在不同的时间点(1 min、15 min、30 min、1 h、3 h、6 h、12 h、1 d、3 d、5 d、7 d、11 d、16 d 和 20 d),取出离心管迅速离心(1 000 r min⁻¹, 20 min),分离上清液,随后使用 ICP-MS 进行测定(SCIEX Elan 6000,德国 Perkin-Elmer 公司)同位素比值 R_{Hg} 。天然丰度的 50 μg L⁻¹ 的 Pb 标准物质($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.179$,美国 NIST 公司)和 50 μg L⁻¹ 的 Tl 标准物质(GSB G6207090, $^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl} =$

2.381,国家钢铁材料测试中心)作为质控指示剂, R_{Tl} ($^{205}\text{Tl}/^{203}\text{Tl}$)同时作为内标指示剂,校正 $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$ 的质量歧视效应(Mass bias)和信号漂移(Signal fluctuation)。影响 R_{Hg} 的仪器参数如死时间(Dead time)、驻留时间(Dwell time)等按照 Begley 和 Sharp^[13] 等及 Huang 等^[10] 的报道进行优化。实验设定 4 次重复(单一及连续提取法同样设置 4 次重复)。

土壤中同位素可交换态 Hg 含量(E - 值)在不同的平衡时间 E_t 按照下式计算^[14]:

$$E_t = \frac{M}{M_s} \frac{m_s}{m} \frac{A_s - B_s R_t}{BR_t - A} \quad (1)$$

式中, M 为样品(自然丰度)中待测 Hg 的原子质量(g mol⁻¹), m_s 为加入的稳定富集同位素 ^{202}Hg 试剂的质量(μg), A_s 、 B_s 为待测样品 Hg 的参比元素 ^{200}Hg 和富集同位素 ^{202}Hg 在富集同位素试剂中的丰度, M_s 为富集同位素试剂中 ^{202}Hg 的原子质量(g mol⁻¹), m 为土壤样品的质量(g), A 、 B 为土壤样品中待测 Hg 的参

比元素²⁰⁰Hg 和富集同位素²⁰²Hg 的天然丰度, R_t 为 t 时刻测定的土壤悬浮液中的同位素比值²⁰²Hg/²⁰⁰Hg。

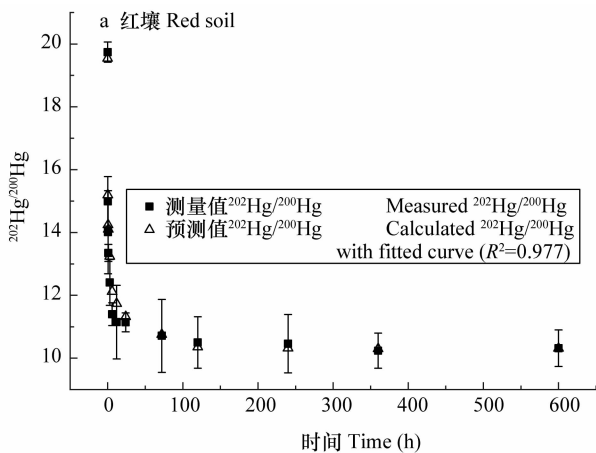
同位素交换动力学模型拟合: 无载体的同位素示踪核素(放射性或稳定性), 加入到稳定平衡状态(即矿质元素在固-液两相分配已达到平衡, 溶液中离子的浓度此后保持不变)的土壤-溶液体系中, 则示踪剂自引入的时刻起, 因交换作用被土壤基质吸附, 土壤溶液中的同位素核素的活度(或比率)将随时间减少。该动力学过程称为同位素交换反应动力学过程(Isotopic exchange kinetics, IEK)。加入外源²⁰²Hg 后土壤悬浮液中稳定同位素动力学特征、参数及三个间段(Compartment)的 $E_{1 \text{ min}}$ 、 $E_{1 \text{ min} - \text{平衡时刻}}$ 和 $E_{> \text{平衡时刻}}$ 预测值采用 Gray 等^[15] 和 Tongtavee 等^[8] 使用的 IEK 模型进行拟合:

$$r_t/R = [r_1/R] \{t + [r_1/R]^{-1/n}\}^{-n} + r_\infty/R \quad (2)$$

式中, r_t 为 t (min) 时刻土壤悬浮液中 Hg 同位素比值²⁰²Hg/²⁰⁰Hg, R 为外源添加 Hg 试剂同位素比值²⁰²Hg/²⁰⁰Hg, r_1 和 r_∞ 土壤悬浮液中 1 min 和趋向于无穷大时间后同位素比值, n 为描述溶液同位素比值变化速率的参数。该方程为迭代非线性回归模型(Iterative nonlinear regression algorithm), 拟合软件为 Origin 8.6 SR2(美国 Origin 公司)。

1.3 单一提取法测定土壤有效态 Hg

采用已有文献中涉及有效态 Hg 提取的 4 种浸



提剂, 分别为 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc}$ 、 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ 、 $0.005 \text{ mol L}^{-1} \text{ DTPA}$ 和 $0.03\% \text{ TGA} - 1/15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$ 。详细测定方法可见文献[16]。

1.4 连续提取法测定土壤有效态 Hg

按照 Rauret 等^[17] 提出的改进的 BCR 连续分级提取方法进行测定, 详细测定方法可见文献[17]。形态共划分为酸可提取态(Acid extractable)、还原态(Reducible)、氧化态(Oxidizable)和残渣态(Residual)。

2 结果

2.1 土壤悬浮液同位素比值²⁰²Hg/²⁰⁰Hg 的动态变化

土壤悬浮液中 Hg 同位素丰度²⁰²Hg/²⁰⁰Hg 随时间变化的趋势见图 1。由图可见, 测定结果可由 IEK 方程理想拟合($p < 0.001$)。外源²⁰²Hg 加入土壤后, 同位素比值随时间表现为先是快速下降, 然后缓慢降低, 直到保持稳定。在前 24 h(1440 min)内, 红壤和潮土的 Hg 同位素比值(²⁰²Hg/²⁰⁰Hg)降低 50% 以上, 分别由 1 min 的 19.74 和 24.37 降低为 24 h 的 11.14 和 15.98。而以后则变化比较缓慢, 20 d 后红壤和潮土的 Hg 同位素比值分别稳定在 10.32 和 14.67。

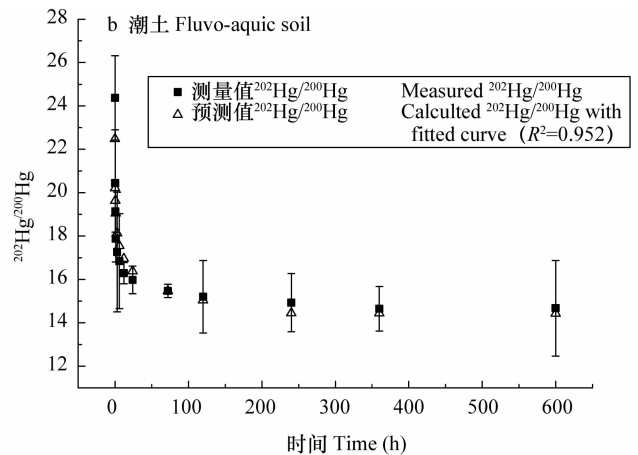


图 1 土壤同位素比值²⁰²Hg/²⁰⁰Hg 随时间的变化趋势(误差棒为测量值标准差)

Fig. 1 Temporal dynamics of isotope ratios of ²⁰²Hg/²⁰⁰Hg in the soils (Error bars are \pm S. D. of measured isotope ratios ($n = 4$))

2.2 红壤和潮土土壤 Hg 的 E 值

2 种土壤悬浮液中同位素交换态 Hg 含量(E 值)的变化趋势与同位素比值相似, 存在严格的函数对应关系, 也是一个变化速率由快到慢的过程, 且 IEK 方程对 E 值

的拟合效果达到极显著水平(图 2)。在 1 min 时, 红壤和潮土的 E 值分别为 $6.12 \mu\text{g kg}^{-1}$ 和 $3.86 \mu\text{g kg}^{-1}$, 到 24 h 后, 增长为 $23.47 \mu\text{g kg}^{-1}$ 和 $18.79 \mu\text{g kg}^{-1}$, 20 d 后, 分别稳定在 $28.21 \mu\text{g kg}^{-1}$ 和 $22.44 \mu\text{g kg}^{-1}$ 。

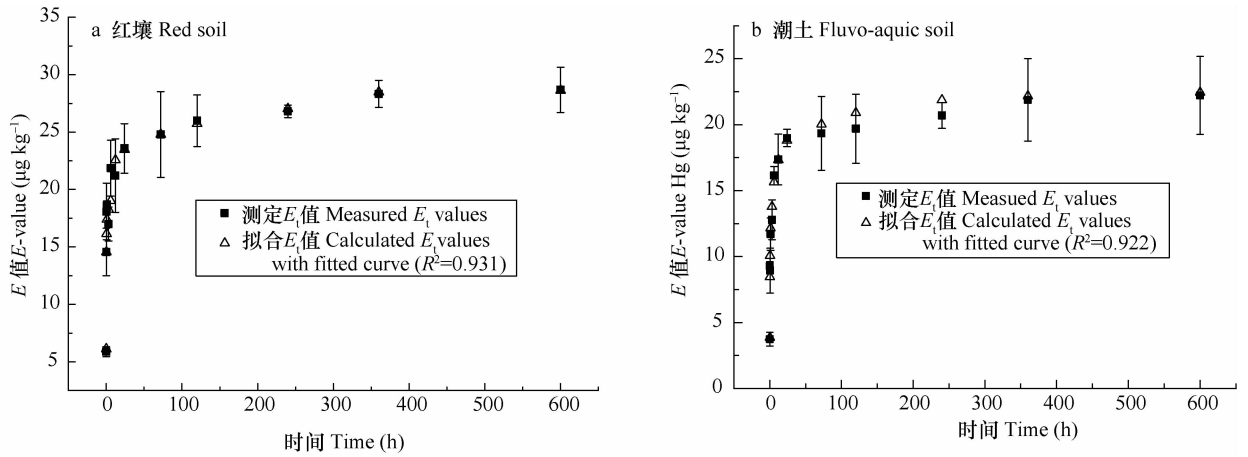


图 2 供试土壤同位素交换态 Hg (E 值) 随时间变化趋势 (误差棒为测量值标准差)

Fig. 2 Temporal dynamics of E values (soil isotopically exchangeable Hg) in the soils (Error bars are \pm S. D. of measured E values ($n = 4$))

根据 IEK 计算出的三个时段 ($E_{1 \text{ min}}$ 、 $E_{1 \text{ min} - 24 \text{ h}}$ 和 $E_{> 24 \text{ h}}$) E 值见表 2。2 种土壤的 $E_{1 \text{ min}}$ 所占全量的比例低于 15%， $E_{1 \text{ min} - 24 \text{ h}}$ 所占比例在 30%~47% 之间。对于红壤， $E_{1 \text{ min} - 24 \text{ h}}$ 所占比例超过 $E_{> 24 \text{ h}}$ ，而在潮土中， $E_{> 24 \text{ h}}$ 所占比例超过 60%。红壤的 $E_{1 \text{ min}}$ 和

$E_{1 \text{ min} - 24 \text{ h}}$ 所占比例均显著高于潮土 ($p < 0.05$, t 检验, 下同), 对应的同位素可利用态 (E_a) 比例 ($E_{1 \text{ min}}$ 与 $E_{1 \text{ min} - 24 \text{ h}}$ 之和) 超过 60%，而潮土的同位素可利用态 (E_a) 比例则低于 40%。

表 2 据模型计算的三个时段 E 值及同位素可利用态 (E_a) 含量

Table 2 Compartments of E values and contents of isotopically available Hg (E_a) in the soils based on the IEK model

土壤类型 Soil type	$E_{1 \text{ min}}$ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	$E_{1 \text{ min} - 24 \text{ h}}$ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	$E_{> 24 \text{ h}}$ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	$E_a^{2)}$ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
红壤 Red soil	6.12 (14.6%) ¹⁾	19.37 (46.1%)	16.51 (39.3%)	25.49 (60.7%)
潮土 Fluvo-aquic soil	3.86 (7.6%)	15.83 (31.0%)	31.31 (61.4%)	19.69 (38.6%)

注: 1) 括弧中数据表示该数值所占土壤全量的比例 (下同), 2) E_a 等于 $E_{1 \text{ min}}$ 与 $E_{1 \text{ min} - 24 \text{ h}}$ 之和 Note: 1) The data in parentheses are percentages of the values vs total Hg (the same below), 2) E_a is the sum of $E_{1 \text{ min}}$ and $E_{1 \text{ min} - 24 \text{ h}}$

2.3 单一提取和连续提取的土壤有效态 Hg

表 3 列出了采用 4 种单一溶剂可提取态 Hg 含量 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) 及其所占全量的比例。根据 t 检验的结果, 4 种提取剂的提取效果差异显著 ($p < 0.05$), 可提取态 Hg 含量依次为: 对于红壤 $0.03\% \text{ TGA} - 1/15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4 > 0.005 \text{ mol L}^{-1} \text{ DTPA} > 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc} > 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$; 对于潮土 $0.03\% \text{ TGA} - 1/15 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4 > 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OAc} > 0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl} > 0.005 \text{ mol L}^{-1} \text{ DTPA}$ 。0.03% TGA - 1/15 mol L⁻¹ Na₂HPO₄ 的提取率在 2 种土壤中均是最高的, 提取的有效态 Hg 含量

在红壤和潮土中分别占全量的 35% 和 25%, 而 0.1 mol L⁻¹ HCl 和 0.005 mol L⁻¹ DTPA 分别在红壤和潮土中提取率较低, 仅为 13.9% 和 8.3%。

表 4 为溶剂连续分级提取法所获得各形态 Hg 含量及其所占全量的比例。红壤和潮土各形态 Hg 含量之和低于土壤 Hg 全量, 回收率分别为 89.2% 和 93.4%。酸可提取态含量所占比例在 2 种土壤中均低于 5%, 其中在潮土中仅占 1%。还原态和氧化态比例在 2 种土壤中合计约占 19%~23%。残渣态所占比例最高, 在 2 种土壤中均超过 70%, 在潮土中接近 80%。

表 3 采用单一提取法测定的土壤有效态 Hg 含量

Table 3 Contents of available Hg in the soils measured with the single extraction method ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

土壤类型 Soil types	1 mol L ⁻¹ NH ₄ OAc	0.1 mol L ⁻¹ HCl	0.005 mol L ⁻¹ DTPA	0.03% TGA - 1/15 mol L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄
红壤 Red soil	8.69 (20.7%)	5.84 (13.9%)	7.22 (17.2%)	14.87 (35.4%)
潮土 Fluvo-aquic soil	5.96 (14.2%)	4.45 (10.6%)	3.49 (8.3%)	10.21 (24.3%)

表 4 采用连续提取法测定的土壤有效态 Hg 含量

Table 4 Contents of soil available Hg in the soils measured with the modified BCR approach ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

土壤类型 Soil type	酸可提取态 Acid extractable	还原态 Reducible	氧化态 Oxidizable	残渣态 Residual
红壤 Red soil	1.24 (3.8%)	2.68 (8.1%)	4.69 (14.2%)	24.39 (73.9%)
潮土 Fluvo-aquic soil	0.42 (1.0%)	5.29 (12.3%)	2.97 (6.9%)	34.31 (79.8%)

3 讨论

3.1 同位素稀释技术测定土壤汞 E 值的影响因素

外源²⁰²Hg²⁺示踪剂加入处于稳定状态的土-液系统后,由于同位素之间具有相同的物化性质,其将与固相中 Hg 离子发生交换,而液相中²⁰²Hg/²⁰⁰Hg 随时间持续减少,直至最终达到新的平衡。在此平衡过程中土壤中可交换库位点交换性质不同,因此相应的曲线在不同时间段表现速率不同,据此可将可交换 Hg 分成活性不同库,其活性与土壤基质的性质,如土壤中黏粒含量、阳离子交换量(CEC)、土壤中络合剂等有关。上述性质主要通过影响土壤对金属离子的吸附量从而影响同位素的交换反应,尤其在污染土壤中重金属有效性的测定时,金属离子的浓度对示踪核素的交换反应具有重要的影响。有研究通过不同土壤性质与重金属离子有效性的相关性分析来研究土壤性质对 E 值的影响,除此以外,土壤 pH 显著影响土壤 Hg 的可交换态,在本研究中,红壤的 pH(5.11) 低于潮土(7.81),达到平衡阶段的 E 值及所占全量的比例($E_{20\text{d}}$ 、 $E_{1\text{min}}$ 、 $E_{1\text{min}-24\text{h}}$ 和 $E_{>24\text{h}}$) 均显著高于潮土。由于本研究中土壤样品仅有 2 种,无法通过相关性分析确定土壤 Hg 的 E 值与理化性质之间的关系,但从趋势来看,与 Degryse 等^[9] 及 Xie 等^[18] 的研究相一致,即重金属的 E 值与土壤 pH 呈现极显著的负相关性。

另一方面,从图 1 和图 2 可以看出,不同的平衡时间对 E 值的测定也有较大影响。在本研究中,红壤和潮土 2 种土壤 Hg 同位素交换达到平衡状态的时间大约都在 24 h。Oliver 等^[19] 用⁶⁵Cu 稳定同位素稀释技术对不同处理土壤铜 E 值进行了测定。随着平衡时间的增加,土壤中 Cu 的 E 值测定结果逐步增加,在平衡时间达到 180 h 后曲线达到稳定状态。利用同位素交换动力学模型(IEK),来对稳定示踪同位素在土壤中的平衡反应进行拟合和预测,是克服不同平衡时间对土壤中同位素交换性能影响的比较理想的手段。从本研究的结果来看,IEK 方程对土壤悬浮液中整个平衡过程中的同位素丰度(²⁰²Hg/²⁰⁰Hg) 及 E 值的拟合均达到了极显著水平,决定系数在 0.9 以上。Huang 等^[10] 的研究表明,迭代非线性回归模型(即公式(2))对于镉的同位素丰度及 E 值的拟合效果可以达到显著性水平,而双对数线性回归模型对于铅拟合效果更好。在 Gray 等^[15] 的研究中,IEK 方程土壤中平衡时间 \leq 24 h 的镉 E 值拟合效果良好,但对于 $>$ 24 h 的 E 值拟合则会出现偏高的现象,其中的机制需要进一步分析。

3.2 稳定同位素稀释技术与化学提取法的比较

与单一提取法相比:将单一提取法提取有效态 Hg 含量及比例与表 2 中 E 值进行对比,可以发现 $E_{1\text{min}}$ 与 0.1 mol L⁻¹ HCl 提取的有效态 Hg 含量无显著区别($p < 0.05$)。 $E_{1\text{min}}$ 属于对植物具有直接有

效性的形态^[8],红壤的 $E_{1\text{min}}$ 含量及比例显著高于潮土。 $E_{1\text{min}-24\text{h}}$ 属于对植物具有潜在有效性的形态^[8],一些研究者将 $E_{1\text{min}}$ 与 $E_{1\text{min}-24\text{h}}$ 之和定义为同位素可利用态 (E_a)^[8,10]。红壤和潮土的 E_a 在 38%~60% 之间(表 2),显著高于有效态单一提取试剂中提取率最高的 0.03% TGA-1/15 mol L⁻¹ Na₂HPO₄ (10%~15% 之间)。这种现象在其他研究中也报道,如 Degryes 等^[9] 利用同位素稀释技术测定受 Pb 污染的三个地区土壤的 E 值,结果在土壤总量的 45%~78% 之间,平均值为 58%;Huang 等^[10] 对 3 种土壤(2 种污染土壤和 1 种非污染土壤)的同位素分析测定结果显示,土壤 Cd 的 E_a 在 30%~76% 之间。Gäbler 等^[20] 用同位素稀释技术测得的土壤中 60% 的 Pb 为生物可利用态。

与连续提取法相比:连续提取法(相对于单一提取法)对土壤重金属的提取过程类似于自然界状况下土壤遭受的天然的和人为的原因引起的电解质溶液的淋滤过程,虽然存在着不可避免的选择性差和再吸收或再分配的现象(要获得高的选择性就会导致更严重的再吸附现象),但在汞形态分析中可以系统性地研究不同环境条件下汞的迁移性或可释放性,能提供更全面的信息用以判断其危害性及潜在危害性,因此得到了较多的应用。用连续提取法获得各形态重金属含量之和相对土壤中重金属总量的回收率常被用来检验连续提取方法的精确度和准确度,因为在连续提取体系中,尚未有可靠的标准物质可供使用。Hg 在土壤中含量较低,且存在记忆效应,形态测定难度较大,另一方面,在测定过程中不可避免的出现挥发现象,造成连续提取法普遍性的回收率偏低^[16,21],在本研究中,对土壤 Hg 含量连续分级结果的回收率约为 78%~85% 之间。在 BCR 连续提取法中,酸可提取态被认为是植物可利用态,可以在土壤-植物-人类/动物系统之间传递^[22],从表 2 及表 4 中可以看出,红壤和潮土的 $E_{1\text{min}}$ 均显著高于酸可提取态含量。还原态和氧化态属于潜在可利用态^[17],有研究者将酸可提取态、还原态与氧化态之和 (Σ_{BCR}) 也作为衡量土壤重金属可利用态的表征^[10,23],在本研究中,红壤的 Σ_{BCR} 所占比例为 26.1%,潮土为 20.2%,显著低于对应的 E_a 。

综合比较:综合来看,2 种典型土壤红壤和潮土的 $E_{1\text{min}}$ 与 0.1 mol L⁻¹ HCl 的有效态 Hg 含量相一致, E_a 则显著高于任一种单一提取剂提取的有效态 Hg 含量及 Σ_{BCR} 含量。对于同位素交换过程中 E_a 相

比化学提取法偏高,一种可能的原因是外源同位素示踪离子在土壤中的固定(Fixation)。同位素交换态 E 值的测定基础是假定外源同位素示踪离子在土壤悬浮液中可充分参与交换(Exchange),但如果部分外源同位素示踪离子被土壤固定(如不可逆吸附),则会导致同位素可利用态 E_a 值被高估。另一个方面原因在于土壤悬浮液的性质(本研究中为去离子水)。去离子水作为同位素交换介质,可能会增加土壤离子胶体分散(Colloid dispersion),从而使土壤重金属 E 值偏高,幅度可达 60% (Cd、Zn 和 Cu)^[24],对高估部分的推理可见文献[25]。Hamon 和 Mclaughlin^[26] 及 Lombi 等^[27] 使用树脂纯化手段避免这一干扰(P 和 As),但针对稳定同位素示踪重金属离子是否具有效果仍然有待进一步研究。由于测定土壤汞 E 值可能出现高估,采用植物指示并结合稳定 Hg 同位素标记的方法直接测定生物可利用态含量(Labile pool, L 值)可能是分析土壤有效态 Hg 含量更为可行的方法,有待进一步的研究。

4 结 论

外源稳定同位素²⁰²Hg 加入后,红壤和潮土的悬浮液中同位素交换大约在 24 h 后达到稳定状态。同位素交换模型(IEK)对悬浮液中同位素比值的变化及土壤同位素交换态含量 E_i 值有比较理想的拟合效果。红壤 E 值及所占全量的比例 ($E_{1\text{min}}$ 、 $E_{1\text{min}-24\text{h}}$ 和 $E_{>24\text{h}}$) 均高于潮土。红壤和潮土的同位素可利用态含量 E_a 所占全量的比例在 38%~60% 之间,显著高于有效态单一提取试剂中提取率最高的 0.03% TGA-1/15 mol L⁻¹ Na₂HPO₄ (10%~15% 之间)及连续提取的 Σ_{BCR} (20%~27% 之间),用土壤同位素可利用态 Hg 含量(E_a)作为土壤中有效态 Hg 含量的表征可能出现高估。

参 考 文 献

- [1] Li P, Feng X B, Qiu G L, et al. Mercury pollution in Asia: A review of the contaminated sites. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2): 591—601
- [2] Zhang L, Wright L P, Blanchard P. A review of current knowledge concerning dry deposition of atmospheric mercury. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(37): 5853—5864
- [3] 荆延德,何振立,杨肖娥.汞在 SPAC-人体系统中的转递及主要影响因素. *生态学报*, 2006, 26(11): 3854—3860. Jing Y D, He Z L, Yang X E. Transfer of mercury through soil-plant-atmosphere-human continuum and influence factors (In Chinese). *Acta Ecologica Sinica*, 2006, 26(11): 3854—3860

- [4] Millán R, Gamarra R, Schmid T, et al. Mercury content in vegetation and soils of the Almadén mining area (Spain). *Science of the Total Environment*, 2006, 368(1): 79—87
- [5] 张亚玉,孙海,高明,等. 吉林省人参土壤中重金属污染水平及生物有效性研究. *土壤学报*, 2011, 48(6): 1306—1313. Zhang Y Y, Sun H, Gao M, et al. Pollution level and bioavailability of heavy metals in ginseng soil Jilin Province (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48(6): 1306—1313
- [6] Nolan A L, Zhang H, Mclaughlin M J. Prediction of zinc, cadmium, lead, and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(2): 496—507
- [7] Hamon R E, Parker D R, Lombi E. Advances in isotopic dilution techniques in trace element research: A review of methodologies, benefits, and limitations. *Advances in Agronomy*, 2008, 99: 289—343
- [8] Tongtavee N, Shiowatana J, McLaren R G, et al. Assessment of lead availability in contaminated soil using isotope dilution techniques. *Science of the Total Environment*, 2005, 348(1): 244—256
- [9] Degryse F, Waegeneers N, Smolders E. Labile lead in polluted soils measured by stable isotope dilution. *European Journal of Soil Science*, 2007, 58(1): 1—7
- [10] Huang Z, Chen T, Yu J, et al. Labile Cd and Pb in vegetable-growing soils estimated with isotope dilution and chemical extractants. *Geoderma*, 2011, 160(3): 400—407
- [11] Nolan A L, Ma Y, Lombi E, et al. Measurement of labile Cu in soil using stable isotope dilution and isotope ratio analysis by ICP-MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 380(5/6): 789—797
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000. Lu R K. Analytical methods for soil and agronomic chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000
- [13] Begley I S, Sharp B L. Characterisation and correction of instrumental bias in inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry for accurate measurement of lead isotope ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12(4): 395—402
- [14] Rodríguez-González P, Marchante-Gayón J M, García Alonso J I, et al. Isotope dilution analysis for elemental speciation: A tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(2): 151—207
- [15] Gray C W, McLaren R G, Günther D, et al. An assessment of cadmium availability in cadmium-contaminated soils using isotope exchange kinetics. *Soil Science Society of America Journal*, 2004, 68(4): 1210—1217
- [16] Issaro N, Abi-Ghanem C, Bermond A. Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 631(1): 1—12
- [17] Rauret G, Lopez-Sanchez J F, Sahuquillo A, et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1999, 1(1): 57—61
- [18] Xie H, Huang Z, Cao Y, et al. Labile pools of Pb in vegetable-growing soils investigated by an isotope dilution method and its influence on soil pH. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(8): 2230—2237
- [19] Oliver I W, Ma Y, Lombi E, et al. Stable isotope techniques for assessing labile Cu in soils: Development of an L-value procedure, its application, and reconciliation with E values. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(10): 3342—3348
- [20] Gäbler H, Bahr A, Mieke B. Determination of the interchangeable heavy-metal fraction in soils by isotope dilution mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1999, 365(5): 409—414
- [21] Bloom N S, Preus E, Katon J, et al. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils. *Analytica Chimica Acta*, 2003, 479(2): 233—248
- [22] Hass A, Fine P. Sequential selective extraction procedures for the study of heavy metals in soils, sediments, and waste materials—A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2010, 40(5): 365—399
- [23] Park M, Yoon H, Yoon C, et al. Estimation of mercury speciation in soil standard reference materials with different extraction methods by ion chromatography coupled with ICP-MS. *Environmental Geochemistry and Health*, 2011, 33(1): 49—56
- [24] Lombi E, Hamon R E, McGrath S P, et al. Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite, and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5): 979—984
- [25] Hamon R E, Parker D R, Lombi E. Advances in isotopic dilution techniques in trace element research: A review of methodologies, benefits, and limitations. *Advances in Agronomy*, 2008, 99: 289—343
- [26] Hamon R E, Mclaughlin M J. Interferences in the determination of isotopically exchangeable P in soils and a method to minimise them. *Soil Research*, 2002, 40(8): 1383—1397
- [27] Lombi E, Hamon R E, Wieshammer G, et al. Assessment of the use of industrial by-products to remediate a copper-and arsenic-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(3): 902—910

COMPARISON BETWEEN STABLE ISOTOPE ^{202}Hg DILUTION TECHNIQUE AND CHEMICAL EXTRACTION IN DETERMINING Hg AVAILABILITY IN TWO TYPICAL SOILS OF CHINA

Zheng Shunan^{1,2†} Xu Zhiyu¹ Wang Fei¹ Zheng Xiangqun²

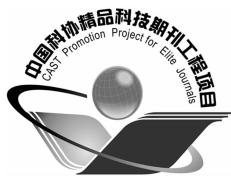
(1 Rural Energy & Environment Agency, Ministry of Agriculture, Beijing 100125, China)

(2 Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract Information on distribution of heavy metals in various chemical forms in soils may have greater chemical and biological significance than that of just total concentration. The amount of an isotopically exchangeable metal in soil solution, also called E -value, may conceptually best represent the fraction of the metal that is in dynamic equilibrium in the solution phase, and is considered to be a better indicator of availability of the chemically reactive metal to plants. Mercury (Hg) is of great concern in soil because it is phytotoxic to plants through accumulation in plant tissues and detrimental to human health through the food chain. In order to assess its phytotoxicity to vegetables and potential risk to human health, it is very important to have a better knowledge about labile pools of Hg in soils. The aim of this study is to determine the pools of isotopically exchangeable Hg (E -value) in different soils. E -values of Hg in two typical soils (red soil and fluvo-aquic soil) was measured using the stable isotope ^{202}Hg dilution technique and $E_{1\text{ min}}$, $E_{1\text{ min}-24\text{ h}}$ and $E_{>24\text{ h}}$ values of Hg in the soils were calculated based on the model of isotopic exchange kinetics (IEK) with an iterative nonlinear regression algorithm. In addition, pools of labile Hg in the soils were also determined with four different single chemical extraction methods and a sequential extraction procedure (modified BCR approach) for comparison. Results show that 24 h after the addition of ^{202}Hg , equilibrium of $^{202}\text{Hg}/^{200}\text{Hg}$ between soil and solution was established in both soils. The IEK equation was found fitting quite ideally the dynamics of isotope ratios and E_i values of Hg in soils. All the three compartments of $E_{1\text{ min}}$, $E_{1\text{ min}-24\text{ h}}$ and $E_{>24\text{ h}}$ in the red soil were markedly higher than those in the fluvo-aquic soil. E_a values, sum of $E_{1\text{ min}}$ and $E_{1\text{ min}-24\text{ h}}$ and around 38% ~ 60% of total Hg, obtained using the isotope method, were significantly higher than that (10% ~ 15% of total Hg) acquired through extraction with 0.03% TGA - 1/15 mol L⁻¹ Na₂HPO₄ being the highest among the 4 single extraction methods, and than \sum_{BCR} (20% ~ 27%, sum of acid-extractable, reducible and oxidizable fractions) of the sequential extraction method. It was also found that soil pH had marked influence on E -values of Hg in the two studied soils. Compared with the chemical extraction procedures, the isotope method may yield E_a , which tends to be a bit too higher when used as indicator of content of soil available Hg. It is, probably, related to fixation of the spiked extraneous ^{202}Hg by the soils and properties of the soil suspensions for E measurement.

Key words Isotope dilution; Chemical extraction; Mercury; Soil; Isotopic exchange kinetics (IEK)

(责任编辑:汪叔生)



土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 1 期 2015 年 1 月

目 次

综述与评论

农业土壤学研究:侯光炯学术思想形成之考察——纪念侯光炯先生诞辰 110 周年..... 申丽娟 丁恩俊 陈绍兰等(1)

土壤多样性研究趋势与未来挑战 任圆圆 张学雷(9)

土壤磷酸盐氧同位素分析方法和应用研究进展 张 晗 王佳妮 郭庆军等(19)

研究论文

土壤制图中多等级代表性采样与分层随机采样的对比研究 杨 琳 朱阿兴 张淑杰等(28)

河南省典型淋溶土土系划分研究 鞠 兵 吴克宁 李 玲等(38)

黄土坡面细沟侵蚀发育过程与模拟 吴淑芳 刘政鸿 霍云云等(48)

黄土丘陵区小流域土壤有效水空间变异及其季节性特征 高晓东 吴普特 张宝庆等(57)

科尔沁沙丘-草甸相间地区表土饱和和导水率的土壤传递函数研究 孙 丽 刘廷玺 段利民等(68)

砒砂岩风化物对土壤水分特征曲线及蒸发的影响 张 磊 齐瑞鹏 张应龙等(77)

稳定同位素 ²⁰²Hg 稀释技术测定土壤汞有效性——与化学提取方法比较..... 郑顺安 徐志宇 王 飞等(87)

土壤提取液中酰基高丝氨酸内酯的气相色谱-质谱检测方法优化 生弘杰 宋 洋 卞永荣等(95)

复合污染土壤中土霉素的吸附行为及其对土壤重金属解吸影响的研究 陈励科 马婷婷 潘 霞等(104)

污染区千金子和酢浆草根际土壤中 PAHs 结合态残留的梯度分布 王意泽 高彦征 彭安萍等(112)

土壤磷解吸特性对菜稻轮作田间渗漏水总磷浓度的影响 章明清 李 娟 孔庆波(120)

湖区小麦-玉米轮作模式下不同施肥措施调控氮磷养分流失研究 谭德水 江丽华 谭淑樱等(128)

鄱阳湖洲滩湿地土壤-水-植物系统中磷的静态迁移研究 徐 进 徐力刚 丁克强等(138)

菇菜套作对土壤微生物群落的影响 陈 敏 王军涛 冯有智等(145)

黄土高原油松根际土壤酶活性及真菌群落多样性研究——以黄龙山林场为例 褚洪龙 李 莎 唐 明(154)

硅介导番茄青枯病抗性的土壤定量蛋白质组学研究 陈玉婷 林威鹏 范雪滢等(162)

有机无机肥配施对红壤旱地花生生理特性、产量及品质的影响 许小伟 樊剑波 陈 晏等(174)

氮素富集对青藏高原高寒草甸土壤有机碳迁移和累积过程的影响 李林森 程淑兰 方华军等(183)

长期施肥下黑土活性有机质和碳库管理指数研究 何翠翠 王立刚 王迎春等(194)

火烧和保留采伐剩余物对土壤有机碳矿化的影响 吴君君 杨智杰 刘小飞等(203)

研究简报

碳氮稳定同位素检测能力的验证——2013 年实验室间比对分析结果的汇总 曹亚澄 韩 勇 唐昊冶等(212)

土壤厚度的划分标准与案例研究 易 晨 李德成 张甘霖等(220)

积盐条件下土壤酸化过程的特异性研究 王媛华 段增强 赵 宇等(228)

四川省不同区域水稻氮肥施用效果研究 张 智 王伟妮 李 昆等(234)

小叶锦鸡儿灌丛化对退化沙质草地土壤孔隙特征的影响 李宗超 胡 霞(242)

信息

《土壤学报》2013 年度优秀论文评选揭晓 (241)

封面图片:黄土坡面细沟形态发育过程(由吴淑芳提供)

CONTENTS

Reviews and Comments

Agricultural soil science research: Formation of Hou Kuangchun's academic thought—Celebrate 110th anniversary of Mr Hou Kuangchun's birth Shen Lijuan, Ding Enjun, Chen Shaolan, et al. (8)

Study on pedodiversity: Status quo and future challenges Ren Yuanyuan, Zhang Xuelei (17)

Advance in study on method for oxygen isotopic analysis of phosphate in soil and its application Zhang Han, Wang Jiani, Guo Qingjun, et al. (26)

Research Articles

A comparative study of multi-grade representative sampling and stratified random sampling for soil mapping Yang Lin, Zhu A-xing, Zhang Shujie, et al. (37)

Classification of Typical Argosols of Henan Province at soil series level of Chinese Soil Taxonomy Ju Bing, Wu Kening, Li Ling, et al. (47)

Development of rill erosion on loess slope and its simulation Wu Shufang, Liu Zhenghong, Huo Yunyun, et al. (55)

Spatial variability of available soil moisture and its seasonality in a small watershed in the hilly region of the Loess Plateau Gao Xiaodong, Wu Pute, Zhang Baoqing, et al. (66)

Prediction of saturated hydraulic conductivity of surface soil in sand-dune-and-meadow interlaced region of Horqin with pedo-transfer functions method Sun Li, Liu Tingxi, Duan Limin, et al. (75)

Effects of amendment of aeolian sandy soil and loess with soft sandstone on soil water retention curve and evaporation Zhang Lei, Qi Ruipeng, Zhang Yinglong, et al. (85)

Comparison between stale isotope ²⁰²Hg dilution technique and chemical extraction in determining Hg availability in two typical soils of China Zheng Shunan, Xu Zhiyu, Wang Fei, et al. (94)

Optimization of determination of N-acyl-homoserine lactones in soil solution with Gas-Chromatography-Mass Spectrometry Sheng Hongjie, Song Yang, Bian Yongrong, et al. (102)

Sorption behavior of oxytetracycline in complex contaminated soil and its effects on desorption of heavy metals in the soil Chen Like, Ma Tingting, Pan Xia, et al. (111)

Gradient distribution of bound-PAH residues in different layers of rhizosphere soils of moleplant and wood sorrel growing in polluted regions Wang Yize, Gao Yanzheng, Peng Anping, et al. (118)

Soil P desorption characteristics and their effects on total P concentration in percolating water in fields under vegetable-rice rotation system Zhang Mingqing, Li Juan, Kong Qingbo (127)

Effects of fertilization controlling nitrogen and phosphorus loss from farmland under wheat-maize rotation in Nansi Lake region Tan Deshui, Jiang Lihua, Tan Shuying, et al. (137)

Static transfer of phosphorus in the soil-water-plant system of beach wetlands in Poyang Lake Xu Jin, Xu Ligang, Ding Keqiang, et al. (144)

Changes in soil microbial community in response to tomato-*Agaricus bisporus* interplanting Chen Min, Wang Juntao, Feng Youzhi, et al. (152)

Soil enzyme activity and fungal community diversity in rhizosphere of *Pinus tabulaeformis* Carr. growing on Loess Plateau— A case study of Huanglongshan forest farm Chu Honglong, Li Sha, Tang Ming (161)

Soil quantitative proteomic analysis of silicon-mediated resistance of tomato (*Solanum lycopersicum*) to *Ralstonia solanacearum* Chen Yuting, Lin Weipeng, Fan Xueying, et al. (172)

Effect of manure combined with chemical fertilizer application on yield, kernel quality and physiological characteristics of peanut to red soil in subtropical China Xu Xiaowei, Fan Jianbo, Chen Yan, et al. (181)

Effects of nitrogen enrichment on transfer and accumulation of soil organic carbon in alpine meadows on the Qinghai-Tibetan Plateau Li Linsen, Cheng Shulan, Fang Huajun, et al. (192)

Effect of long-term fertilization on labile organic matter in and carbon pool management index of black soil He Cuicui, Wang Ligang, Wang Yingchun, et al. (202)

Effect of prescribed burning and reservation of logging residues on soil organic carbon mineralization Wu Junjun, Yang Zhijie, Liu Xiaofei, et al. (210)

Research Notes

Testing of proficiency for measurement of carbon and nitrogen stable isotopes Cao Yacheng, Han Yong, Tang Haoye, et al. (218)

Criteria for partition of soil thickness and case studies Yi Chen, Li Decheng, Zhang Ganlin, et al. (227)

Specificity of soil acidification affected by salt accumulation Wang Aihua, Duan Zengqiang, Zhao Yu, et al. (233)

Effects of nitrogen fertilization on rice in different regions of Sichuan Province Zhang Zhi, Wang Weini, Li Kun, et al. (240)

Effects of shrub (*Caragana microphylla* Lam) encroachment on soil porosity of degraded sandy grassland Li Zongchao, Hu Xia (248)

Cover Picture: Rill morphological development process on loess slope (by Wu Shufang)