

模拟厌氧水稻土中氮、砷变化及迁移研究

蒙薪赞, 赵 嘉, 刘 璟

(西南大学 资源环境学院, 重庆 400715)

摘要: 矿渣和酸性矿山废水的排放会使矿区周围的农田受到污染。为研究厌氧条件下矿区农田中氮和砷之间的联系, 本文通过摇瓶实验探究了含砷水铁矿在厌氧含氮农田中释放的砷形态的变化, 通过柱实验探究了水稻生长对氮、砷形态和浓度的影响。研究结果发现, 在厌氧条件下, 外源氮的加入促进了砷污染水稻土中 As(V) 的还原, 使生成的 As(III) 浓度最高达 $396 \mu\text{g/L}$; 在柱实验模拟的厌氧农田不同层位中, 水稻的生长过程促进了氮和砷的还原以及砷向下层位的迁移, 使装置中的 As(III) 浓度最高达 $517 \mu\text{g/L}$; 摇瓶实验和柱实验在相近的厌氧条件下, NO_3^- 的存在能够直接参与 As(V) 还原。研究结果为农田砷污染的治理提供了一定的参考价值。

关键词: 砷; 水稻土; 氮形态; 含砷水铁矿

中图分类号: P578.4⁺97; X141

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)02-0275-10

Transformation of arsenic and nitrogen in paddy soil contaminated by arsenical ferrihydrite under anaerobic conditions

MENG Xin-yun, ZHAO Jia and LIU Jing

(School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The discharge of slag and acid mine wastewater has polluted the farmland around the mining area. In order to simulate the relationship between nitrogen and arsenic in the farmland of the mining area under anaerobic conditions, shake flask experiments were carried out to explore the effect of nitrogen on the form and concentration of arsenic released from arsenical ferrihydrite under anaerobic conditions, column experiments were carried out to explore the effect of rice growth on the form and concentration of nitrogen and arsenic in the farmland. The results showed that under anaerobic conditions, the addition of nitrogen may promote the reduction of As(V) in arsenic contaminated paddy soil, making the concentration of As(III) reach up to $396 \mu\text{g/L}$. During the nitrogen and arsenic changes in different layers of anaerobic farmland simulated by column experiment, rice can promote the reduction of nitrogen and arsenic and the migration of arsenic down the layers during its growth, making the concentration of As(III) reach up to $517 \mu\text{g/L}$ in the installation. By analyzing the similar anaerobic conditions of the shake flask experiment and the column experiment, As(III) and NO_2^- , as As(V) and NO_3^- concentrations in the arsenic concentration, it can be inferred that there is maybe an oxidation-reduction relationship between arsenic and nitrogen, and nitrogen is likely to participate in the oxidation-reduction of arsenic. This study provides a certain reference value for the treatment of arsenic pollution in farmland, and enriches the understanding of prevention and control of arsenic pollution in farmland soil.

Key words: arsenic; paddy soil; nitrogen species; arsenical ferrihydrite

收稿日期: 2022-10-21; 接受日期: 2023-01-28; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41772367); 重庆市自然科学基金项目(CSTB2022NSCQ-MSX1382)

作者简介: 蒙薪赞(1997-), 男, 壮族, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤砷污染, E-mail: mengxinyun@foxmail.com; 通讯作者: 刘璟(1982-), 男, 汉族, 博士, 教授, 主要从事矿区修复研究工作, E-mail: liujing-vip@163.com。

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41772367); Natural Science Foundation of Chongqing City, China (CSTB2022NSCQ-MSX1382)

砷(As)在地壳丰度中排在第20位,是一种有毒的类金属化学元素,由于具有重金属的相关性质,故常将其归类于重金属行列(李圣发, 2011; 冉继伟等, 2017; 王华伟等, 2021)。砷往往存在于黄铁矿(FeS_2)和毒砂(FeAsS)等硫化矿物之中,由于矿物的开采、冶炼等人类活动以及风化、大气降水等自然原因,砷及其化合物广泛分布于自然环境中,对大气、水体、土壤和农作物等会造成污染(Mitra *et al.*, 2017; 李逸纯等, 2020)。在我国湖南、云南和广西等一些矿产资源比较丰富的地区,由于地质因素和对矿藏的开采,使得周边的农田和环境面临着严重的砷污染问题(华建峰等, 2013)。砷在自然界中主要以-3、0、+3和+5这4种价态出现(Shi *et al.*, 2018),在土壤和地下水中主要以+3价和+5价存在,在有氧或氧化条件下土壤中As(V)比较多,相反在土壤无氧或还原条件下As(III)较多(Arcolázaro *et al.*, 2016),且As(III)的溶解性、流动性和毒性都强于As(V)(Niggemeyer *et al.*, 2001)。土壤中过量砷不但会阻滞植物及作物的正常生长发育,形成的砷化物也有剧毒,容易通过食物链在人体内积累,造成慢性砷中毒,危害人的骨骼和内脏(蔡保松等, 2004; 胡建成, 2022)。

铁氢氧化物在土壤、沉积物和地表水中广泛分布,矿区周边的土壤中也存在着铁氢氧化物,水铁矿属于其中一种(安文慧等, 2021)。钟松雄等(2017)的研究发现水铁矿对土壤中的砷具有较高的稳定化作用,并且可以有效降低砷的有效性和毒性。Carlson等(2002)研究合成的水铁矿对砷的最大吸附率可达210 mg/g。而Erbs等(2010)研究指出,吸附在水铁矿上或与水铁矿共沉淀的砷,都可以通过含砷水铁矿的还原溶解而释放出来。鉴于此,本研究采用含砷水铁矿作为天然的释砷矿物。

氮(N)是农业土壤中最主要养分之一,是作物产量和品质形成的重要元素,土壤中氮素的含量以及转化与作物产量和诸多生态环境问题密切相关(王娅静等, 2014; 姜天华等, 2017; 梁杏等, 2020)。土壤中的氮素,会因为氮肥的施用和大气氮沉降而增加,因植物吸收、微生物作用和淋洗作用而流失,在这个过程中,氮会以铵根(NH_4^+)、亚硝酸根(NO_2^-)和硝酸根(NO_3^-)等形态进行转换,浓度也会

发生相应的变化, NH_4^+ 会经过硝化作用最终氧化成 NO_3^- ,再通过反硝化作用转化为 N_2O 和 N_2 , NO_3^- 还可以异化还原为 NH_4^+ ,或者厌氧氨氧化转化为 N_2 (张波等, 2012; 聂三安等, 2018; 赵伟焯等, 2018; 林伟等, 2020; 杨知书等, 2023)。目前关于农田土壤中氮转化和砷污染的研究较多,但将两者联系起来的研究则相对较少。将氮转化与砷变化相联系,如果两者间存在某种联系就能在农民施用氮肥时提供一定的参考建议,也可以在一定程度上缓解农田砷污染。本文采集湖南石门矿区代表性含砷水铁矿和无污染水稻土,开展摇瓶实验研究厌氧条件下外源氮的加入对砷污染水稻土中的砷的影响,并通过柱实验研究作物生长对土壤中砷转化和迁移的影响,以丰富污染区土壤砷防控认识。

1 材料与方法

1.1 样品的采集和处理

含砷水铁矿(arsenical ferrihydrite, 以下简称为AF)取自中国湖南省常德市石门矿区($29^\circ 38' 30''\text{N}$, $111^\circ 3' 32''\text{E}$)。该矿区历史悠久,矿渣作为砷污染的主要来源,其含砷浓度高达10.3~389.3 g/kg(胡毅鸿等, 2015)。当地农田土壤中砷浓度平均高达99.51 mg/kg,约为湖南省背景值的5倍,是当地未受污染土壤的10倍(李莲芳等, 2010; Zhu *et al.*, 2015)。将AF研磨、过筛经105℃干燥24 h后收集备用。水稻土(paddy soil, 以下简称为PS)收集自石门县未受污染的地区($29^\circ 38' 30''\text{N}$, $111^\circ 3' 32''\text{E}$),其中的氮素含量为1.03 g/kg,将其研磨筛分至60~100目(149~300 μm)风干后收集备用。

X射线荧光光谱仪(XRF, Axios, 荷兰PANalytical公司,精度0.002 5°,试样直径为32 mm)分析结果显示,AF的主要成分为 Fe_2O_3 (41.8%)、 SO_3 (25.3%)、 CaO (22.3%)、 As_2O_3 (4.83%)、 MgO (2.48%)和少量的 SiO_2 (1.90%)以及一些其他的氧化物;PS的主要成分为 SiO_2 (78.0%)和 Al_2O_3 (11.7%),含有一定量的 Fe_2O_3 (5.54%)和少量的 K_2O (1.79%),未检测出As及其氧化物。

1.2 摇瓶实验

为模拟研究厌氧条件下水稻土中氮对含砷水铁

矿释放和还原砷的影响,设计开展了摇瓶实验。考虑到水稻土对砷的吸附作用和含砷水铁矿释放砷的效果,实验分为3组,分别命名为PS组(12 g PS)、AF组(12 g AF)和AP组(2 g AF+10 g PS),每组设置3个平行。在250 mL的三孔蓝盖瓶分别加入以上3种固体,再倒入200 mL改良木村B营养液,以其中的氮素作为氮源(黄秋婵等,2013);往瓶中通入惰性气体创造厌氧环境后用锡箔纸遮光,并放置在温度为30℃的恒温振荡箱中震荡;再设置瓶中溶液为无氮素的木村B营养液的上述3组不同PS和AF比例的实验装置作为无外源氮的控制对照组。摇瓶实验的周期为12 d,每2 d取一次样,取样方法为采用针管抽取2 mL样品溶液,过0.45 μm滤膜后,测试其中的无机砷形态[As(Ⅲ)、As(Ⅴ)]和浓度以及氮的形态(NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^-)。

1.3 柱实验

为模拟研究水稻生长对土壤中不同层位的氮素转化和水铁矿释放还原砷的影响,开展了柱实验,实验装置如图1所示。向柱高约为20 cm的柱子装置中交替填充1 g PS和20 g石英砂,柱子顶端加入一定量的AF。柱子包上锡箔纸以达到避光效果,外端

接入水温30℃的水浴装置,内端连接管路通入改良木村B营养液为水稻生长提供营养。种植水稻的柱实验装置为实验组,未种植水稻的柱实验装置为空白组,每组设置3个平行。柱实验周期为12 d,每3 d取一次样,取样方法为用针管从0、-5、-15 cm这3个位点抽取样品溶液,过0.45 μm滤膜后,检测其中的氮、砷形态和浓度。

1.4 氮和砷的检测

采用直接比色法检测铵根(NH_4^+):在10 mL试管中加入1 mL 2%的阿拉伯树胶(gum acacia)、1 mL 纳氏试剂(Nessler reagent)和样品溶液,将体积定容至10 mL后混合均匀,静置30 min后,倒入标准比色管,置于Dr2500分光光度计(美国哈希)样品池中,在420 nm波长处读取吸光度(易田芳等,2018)。用移液管准确量取10 mL的1 002 μg/mL NH_4Cl 标准溶液(北京北方伟业计量技术研究院)于100 mL容量瓶中,用超纯水定容至刻度,配制成浓度为100 mg/L的标准储备液,再根据检测要求稀释成相应质量浓度的工作液,测量其吸光度,绘制成相应标准曲线,其相关线性为0.996。

采用分光光度法检测亚硝酸根(NO_2^-):将1 mL的格里斯试剂(Griess-Ilosvary's reagent)和1 mL样品溶液先后加入10 mL试管,至10 mL摇匀,静置后移液至10 mL的标准比色管,在540 nm波长处读取吸光度(沈乃葵等,1977)。采用1 000 μg/mL NaNO_2 标准溶液(北京北方伟业计量技术研究院)配制标准储备液,操作步骤与铵根标准溶液配制相同,标准曲线的相关线性为0.995。

采用哈希硝酸根离子测量法检测硝酸根(NO_3^-):1 mL样品溶液定容至10 mL后摇匀倒入比色管,加入Nitraver 5硝酸盐试剂,用分光光度计(Hach Dr2500)测定吸光度,以纯水作为空白样品,读取样品溶液中的 NO_3^- 浓度。

As价态、浓度测试采用氢化物发生原子荧光光谱高效液相色谱法,以7% HNO_3 (优级纯)为载流,以20 g/L KBH_4 (优级纯)和5 g/L KOH (优级纯)混合作为还原剂,1.96 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (优级纯)作为流动相,高纯氩气(0.3 MPa)作为载气。用高效液相色谱原子荧光质谱仪(HPLC-AFS SAP50,北京吉天仪器有限公司)测试样品。采用国家标物中心提供的砷酸盐(AsO_4^{3-} , 1 001 mg/L)和亚砷酸盐(AsO_3^{3-} , 1 007 mg/L)标准溶液配制标准储备液,标准曲线的相关性为0.998。

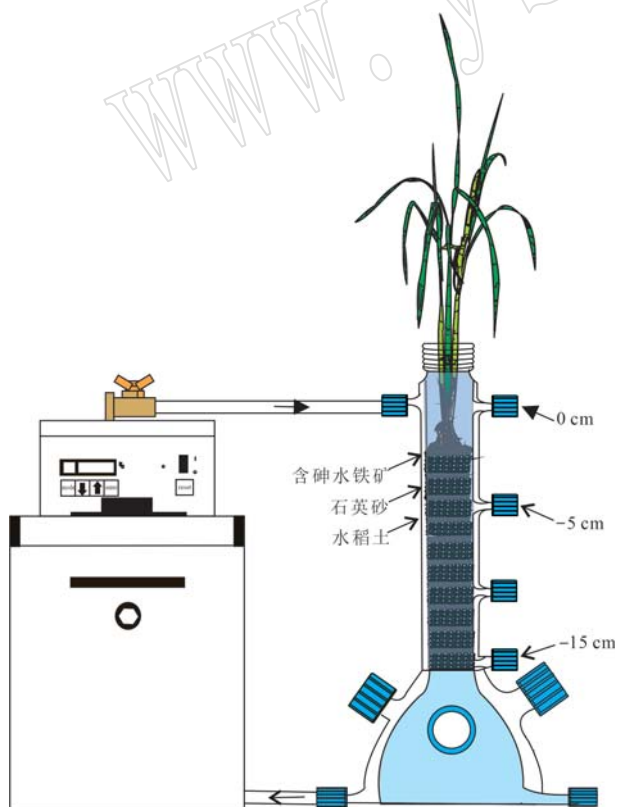


图1 柱实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of column experiment device

2 结果与讨论

2.1 外源氮对砷污染水稻土中砷释放和还原的影响

如图 2b、2c 所示,在摇瓶实验中,含有氮源的 AF 组和 AP 组两者在第 0 d 释放的 As(V) 浓度几乎相同,分别为 $1\,605\ \mu\text{g/L}$ 和 $1\,550\ \mu\text{g/L}$ 。随着时间的推移,AP 组中释放的 As(V) 逐渐还原成 As(III) 并在第 8 d 达到最高浓度 $396\ \mu\text{g/L}$ 后逐渐

降低。AF 组释放的 As(V) 仅在 0~4 d 有明显的还原迹象,在第 2 d 检测到最高浓度 $62\ \mu\text{g/L}$ 后逐渐降低,在实验后期几乎检测不到 As(III) ,这可能是由于含砷水铁矿释放出来的 As(III) 受游离态的 Fe(III) 的影响再度被氧化成 As(V) (Ma and Lin, 2012)。从图 2a、2d 可以看出,PS 组几乎检测不到 As ,说明本次实验所用水稻土含砷量极低或不含砷。综合以上结果,可以推测出在厌氧条件下,含砷水铁矿进入农田后,释放的 As(V) 更容易还原成 As(III) 。

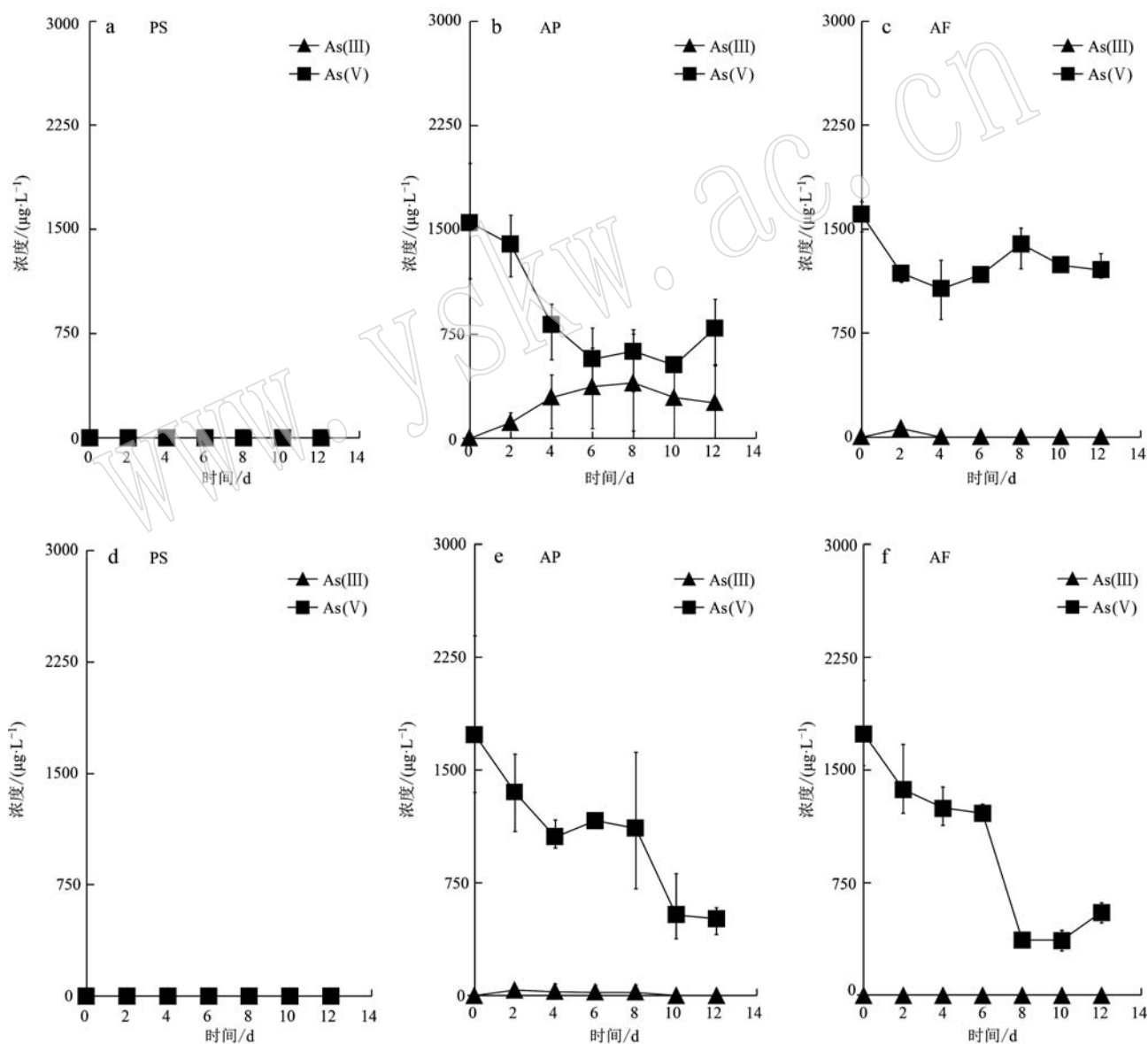


图 2 摇瓶实验厌氧条件下不同 AF、PS 体系的砷浓度变化图(误差棒表示平行实验组之间的偏差)

Fig. 2 Arsenic concentration change diagrams in different AF and PS ratios under anaerobic conditions (error bars represent the standard deviation from the average of two parallel for each batch experiment)

对比含有外源氮的 AP 组, 不含外源氮的 AP 组初始释放的 As(V) 浓度更高 ($1\,734\,\mu\text{g/L}$), 但 As(V) 的还原相对不明显, As(III) 浓度从第 0 d 开始逐渐升高, 到第 2 d 达到 $36\,\mu\text{g/L}$ 后逐渐降低至 $0\,\mu\text{g/L}$ 。不含外源氮的 AF 组几乎检测不到 As(III) 浓度 (图 2f)。综上可得, 在受污染的农田中, 外源氮的加入有可能促进了 As(V) 的还原。

如图 3 所示, 对比不同 PS 和 AF 体系中的 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 浓度, 发现 AF 组的平均 NH_4^+ 浓度 ($60\,\text{mg/L}$) 明显高于其他两组, 这可能是由于单一体系的含砷水铁矿对 NH_4^+ 的吸附效果较差导致的。而 PS 组的平均 NO_2^- 浓度 ($0.28\,\text{mg/L}$) 和 NO_3^- 浓度 ($13\,\text{mg/L}$) 相对于 AP 组的平均 NO_2^- 浓度 ($0.15\,\text{mg/L}$) 和 NO_3^- 浓度 ($11\,\text{mg/L}$) 较高, 这可能是由于 PS 组为

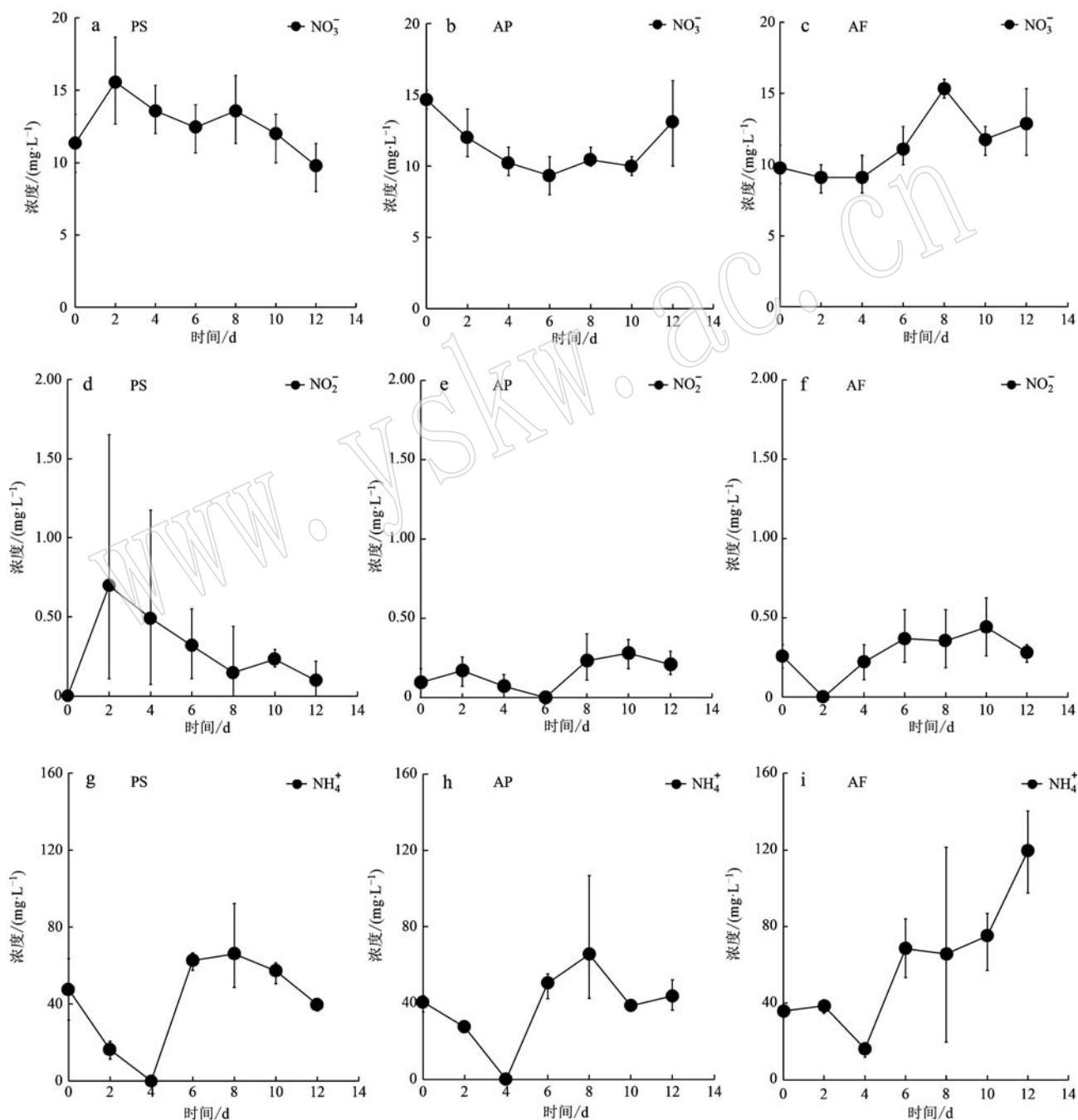


图 3 摇瓶实验厌氧条件下不同 AF、PS 实验组的氮形态浓度变化图 (误差棒表示平行实验组之间的偏差)

Fig. 3 Change diagrams of nitrogen form concentration in different AF and PS ratios under anaerobic conditions (error bars represent the standard deviation from the average of two parallel for each batch experiment)

单一水稻土体系,本身含有较多的 N 导致的。

2.2 水稻生长对土壤中不同层位氮、砷变化的影响

如图 4a 所示,种植了水稻的柱实验装置在第

0 d 时,离含砷水铁矿最近的 0 cm 层位释放出的 As(V) 浓度为 767 $\mu\text{g/L}$,随着层位的递减(0 ~ -15 cm) As(V) 浓度也越来越低,每个层位都检测出了还原生成

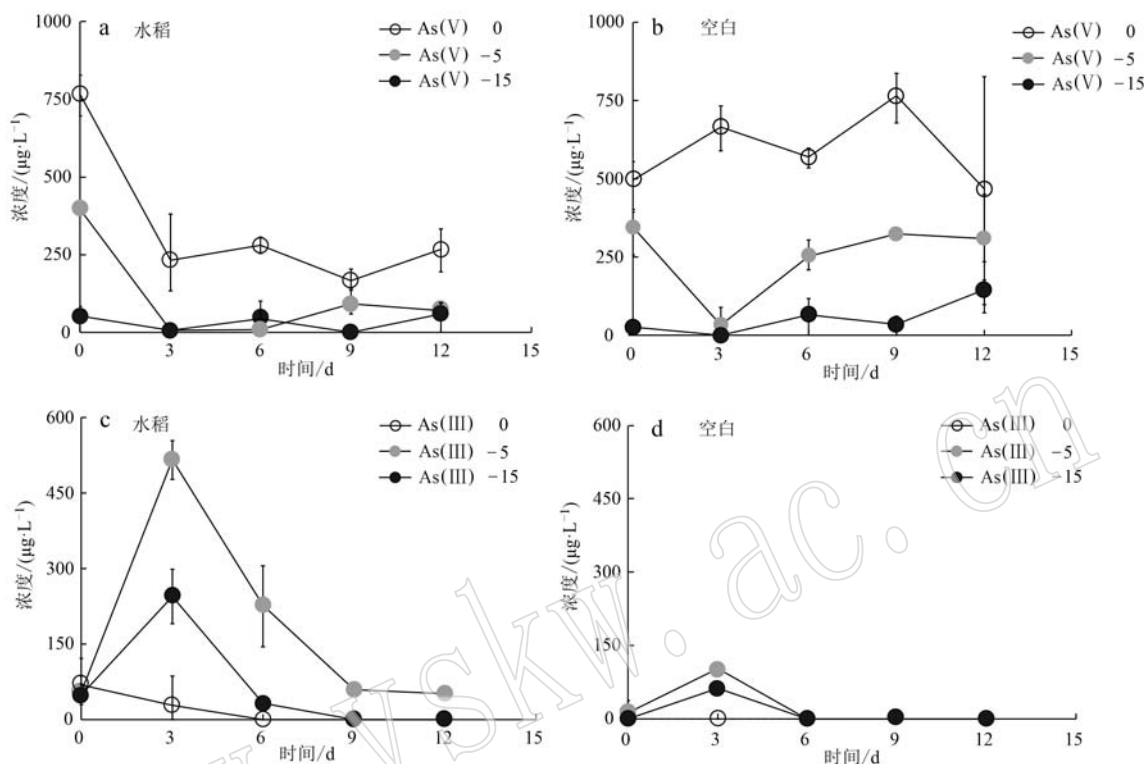


图 4 柱实验中不同层位的砷变化图(误差棒表示平行实验组之间的偏差)

Fig. 4 Variation diagrams of arsenic in different layers of column experiment (error bars represent the standard deviation from the average of two parallel for each batch experiment)

的 As(III)。在 0~3 d 时,0 cm 处的 As(V) 和 As(III) 浓度分别由 767 $\mu\text{g/L}$ 、68 $\mu\text{g/L}$ 降低至 233 $\mu\text{g/L}$ 和 29 $\mu\text{g/L}$, -5 cm 处的 As(V) 浓度由 397 $\mu\text{g/L}$ 降低至 6 $\mu\text{g/L}$, 而 As(III) 浓度则由 54 $\mu\text{g/L}$ 迅速升高至 517 $\mu\text{g/L}$, 因此推测该层位 As(III) 浓度高是由于部分在 0 cm 释放的大量 As(V) 还原成 As(III) 后向下迁移导致的。实验后期(6~12 d)各个层位的 As 浓度减少可能是由于水稻根系对 As 进行了吸收(史高玲等, 2021)。如图 4b 所示,空白组中 -5 cm 处的 As(V) 浓度只有在前 6 d 变化较为明显,之后浓度几乎没有太大变化,而 0 和 -15 cm 处的 As(V) 浓度在实验过程中变化则比较明显。对比 As(V) 的还原情况,空白组中还原生成的 As(III) 浓度(0~102 $\mu\text{g/L}$) 明显低于实验组(0~517 $\mu\text{g/L}$)。由图 5 可以看出,实验组各个层位还原生成的平均 NO_2^- 浓度明显高于空白组。综上说明,不同层位的氮、砷变化中,水稻如图 7 所示,摇瓶实验 AP 组和柱实验 -5 cm 处的

在其生长过程中可以促进氮和砷的还原以及砷向下层位的迁移。

2.3 摇瓶实验和柱实验的相关性

在开展摇瓶实验和柱实验模拟研究厌氧水稻土中氮和砷变化的过程中,发现两者间有一定的关联性。柱实验 -5 cm 处具有一定的厌氧条件且离顶部的砷源不远,因此与摇瓶实验 AP 组中的环境相似。如图 6a、6c 所示,摇瓶实验 AP 组中 As(III) 浓度和 NO_2^- 浓度均呈现出先升高再降低的趋势,并在第 8 d 达到浓度最大值,分别为 396 $\mu\text{g/L}$ 和 0.2 mg/L。相比于摇瓶实验 AP 组,柱实验 -5 cm 处的 As(III) 浓度和 NO_2^- 浓度也呈现出先升高再降低的趋势,但周期相对较短只有 6 d 时间,As(III) 浓度和 NO_2^- 浓度在第 3 d 分别达到 102 $\mu\text{g/L}$ 和 0.06 mg/L 的最大值,第 6 d 之后至实验结束 As(III) 浓度几乎检测不到, NO_2^- 浓度在实验第 6~9 d 也接近于 0(图 6b、6d)。As(V) 浓度和 NO_3^- 浓度都呈现出先降低再升高的

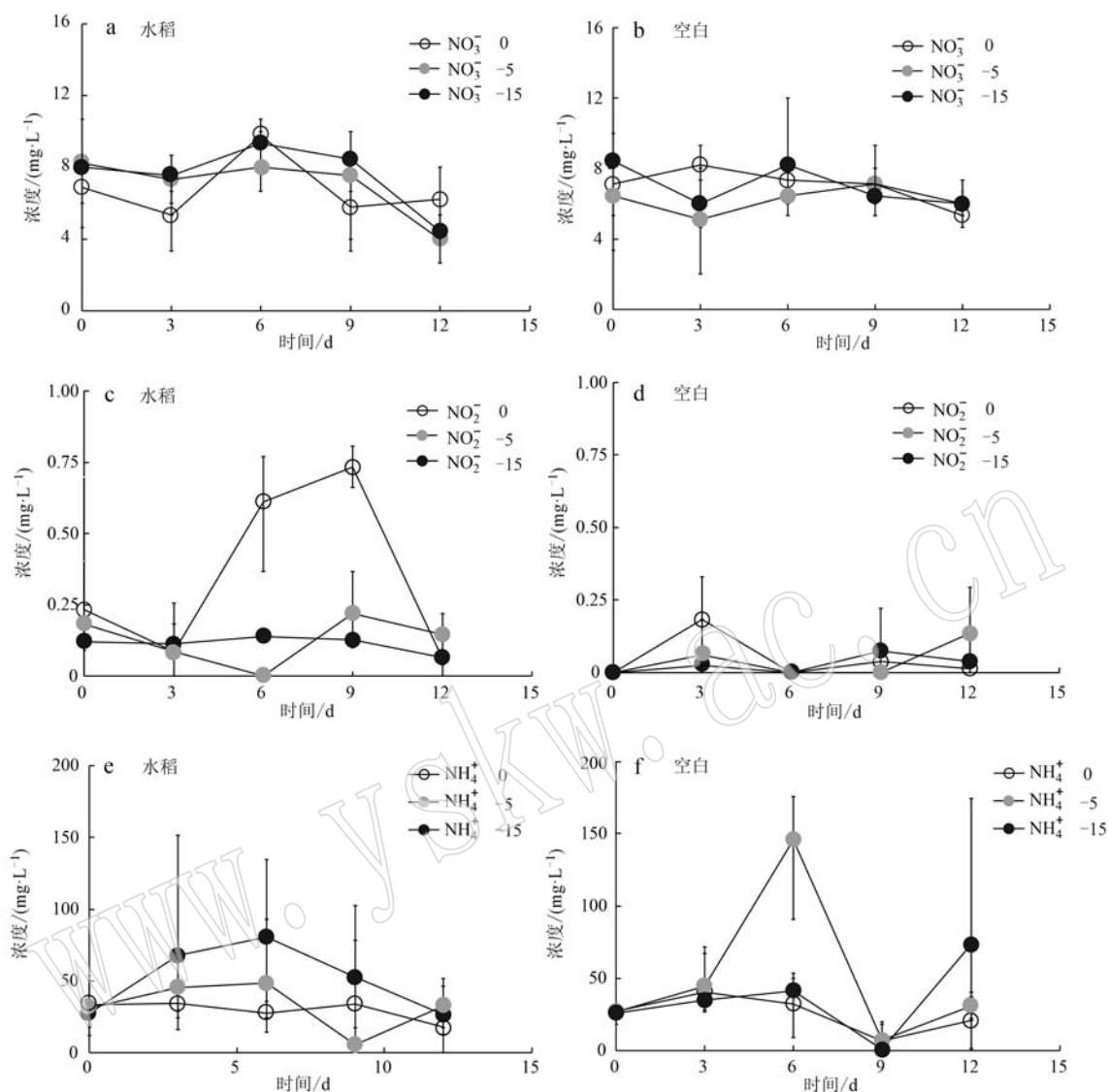


图5 柱实验不同层位氮变化图(误差棒表示平行实验组之间的偏差)

Fig. 5 Variation diagrams of nitrogen in different layers of column experiment (error bars represent the standard deviation from the average of two parallel for each batch experiment)

趋势,对应了图6中 As(III) 和 NO_2^- 浓度变化,说明了两者间的氧化还原关系。综上所述,可以看出砷和氮两者之间存在氧化还原联系,氮参与了砷的氧化还原,即 NO_3^- 直接参与了 As(V) 的还原。

3 结论

矿区附近农田的土壤主要砷污染来源是矿渣和酸性矿山废水,厌氧条件下外源氮的引入会影响含砷水铁矿释放砷以及砷形态的转化,本研究主要得到如下结论:

(1) 摇瓶实验结果表明,是否有含砷水铁矿对水稻土中氮的形态的转化无明显影响,外源氮的加入促进了砷污染水稻土中 As(V) 的还原,生成的 As(III) 浓度最高达 $396 \mu\text{g/L}$ 。

(2) 利用柱实验模拟的厌氧农田不同层位的氮、砷变化中,水稻的生长促进了 As(V) 的还原和迁移,使装置中的 As(III) 浓度最高达 $517 \mu\text{g/L}$ 。

(3) 通过分析摇瓶实验和柱实验两者的相近的厌氧条件和砷浓度中 As(III) 和 NO_2^- 以及 As(V) 和 NO_3^- 浓度变化规律,可以推测出砷和氮两者之间确实存在氧化还原联系, NO_3^- 直接参与了 As(V) 的还原。

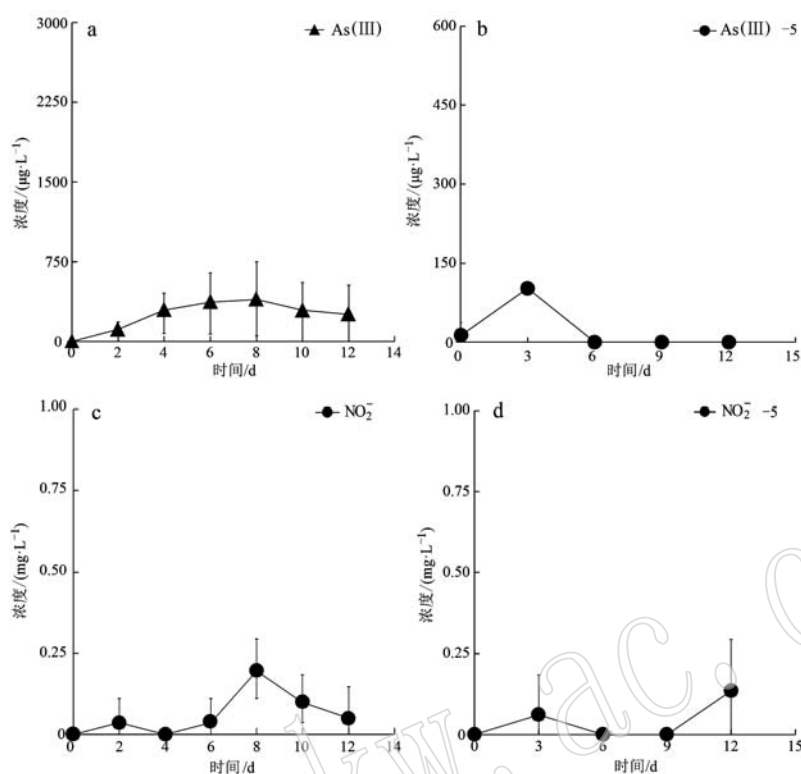


图 6 摇瓶实验(a、c)和柱实验-5 cm 处(b、d)的 $\text{As}(\text{III})$ 和 NO_2^- 对比图(误差棒表示平行实验组之间的偏差)
Fig. 6 The diagrams of $\text{As}(\text{III})$ and NO_2^- comparison of batch(a, c) and column experiments at -5 cm of column(b, d)
(error bars represent the standard deviation from the average of two parallel for each batch experiment)

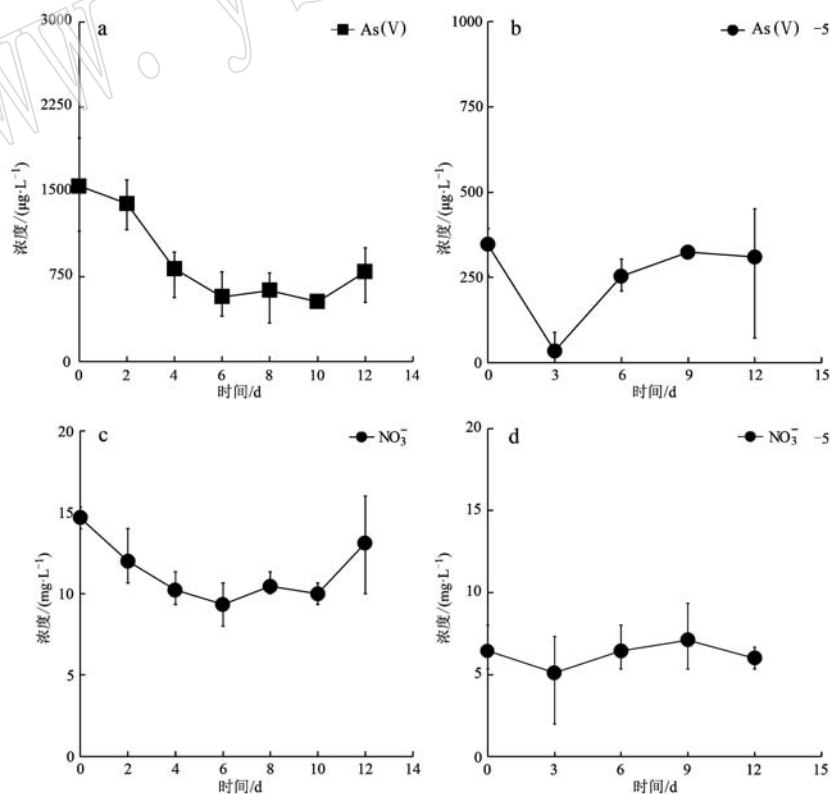


图 7 摇瓶实验(a、c)和柱实验-5 cm 处(b、d)的 $\text{As}(\text{V})$ 浓度和 NO_3^- 浓度对比图(误差棒表示平行实验组之间的偏差)
Fig. 7 The diagrams of $\text{As}(\text{V})$ and NO_3^- comparison of batch(a, c) and column experiments at -5 cm of column(b, d)
(error bars represent the standard deviation from the average of two parallel for each batch experiment)

References

- An Wenhui, Wu Chuan, Xue Shengguo, *et al.* 2021. Effects of biochar on the arsenic and mineral transformation in the reduction process of As (Ⅲ)-adsorbed ferrihydrite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 41(9): 3 497~3 512(in Chinese with English abstract).
- Arco-Lázaro E, Agudo I, Clemente R, *et al.* 2016. Arsenic(V) adsorption-desorption in agricultural and mine soils: Effects of organic matter addition and phosphate competition[J]. *Environmental Pollution*, 216: 71~79.
- Carlson L, Bigham J M, Schwertmann U, *et al.* 2002. Scavenging of As from acid mine drainage by schwertmannite and ferrihydrite: A comparison with synthetic analogues[J]. *Environmental Science & Technology*, 36(8): 1 712~1 719.
- Cai Baosong, Chen Tongbin, Liao Xiaoyong, *et al.* 2004. Arsenic concentrations in soils and vegetables and their risk assessments in highly contaminated area in Hunan Province[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 4(4): 711~717(in Chinese with English abstract).
- Erbs J J, Berquó T S, Reinsch B C, *et al.* 2010. Reductive dissolution of arsenic-bearing ferrihydrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(12): 3 382~3 395.
- Hu Jiancheng. 2022. Study and practice on chemical leaching of arsenic contaminated soil[J]. *Agriculture and Technology*, 42(3): 72~76 (in Chinese with English abstract).
- Hu Yihong, Zhou Lei, Li Xin, *et al.* 2015. Arsenic contamination in Shimen realgar mine I: As spatial distribution, chemical fractionations and leaching[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 34(8): 1 515~1 521(in Chinese with English abstract).
- Hua Jianfeng, Lin Xiangui, Jiang Qian, *et al.* 2013. Diversity of carbon source metabolism of microbial community in farmland soils in an arsenic mining area[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 24(2): 473~480(in Chinese with English abstract).
- Huang Qiuchan, Tang Ming and Li Yi. 2013. Discusses on soilless culture of rice[J]. *Journal of Guangxi Normal University for Nationalities*, 30(3): 15~17(in Chinese with English abstract).
- Jiang Tianhua, Wen Lizhu, Guo Yunhui, *et al.* 2017. Effects of biochar and nitrogen fertilizer application on nitrogen nutrition in leaves and seed quality of tree peony[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 28(9): 2 939~2 946(in Chinese with English abstract).
- Li Lianfang, Zeng Xibai, Bai Lingyu, *et al.* 2010. Soil arsenic content and its health risk assessment for agricultural products in the region surrounding Shimen arsenic sulphide mine[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 21(11): 2 946~2 951(in Chinese with English abstract).
- Li Shengfa. 2011. Progress and prospect on arsenic contamination of soil and its phytoremediation[J]. *Earth and Environment*, 39(3): 429~434(in Chinese with English abstract).
- Li Yichun, Wu Ying, Xu Ying, *et al.* 2013. Determination of total arsenic in food by hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. *Modern Food*, 24(2): 473~480(in Chinese with English abstract).
- Liang Xing, Sun Liqun, Zhang Xin, *et al.* 2020. Mechanism of inorganic nitrogen transformation and identification of nitrogen sources in water and soil[J]. *Environmental Science*, 41(9): 4 333~4 344(in Chinese with English abstract).
- Lin Wei, Li Yuzhong, LI Yujia, *et al.* 2020. Advances in the mechanism of microbe-driven nitrogen cycling[J]. *Journal of Plant Nutrition and Fertilizers*, 26(6): 1 146~1 155(in Chinese with English abstract).
- Ma Y Q and Lin C X. 2012. Arsenate immobilization associated with microbial oxidation of ferrous ion in complex acid sulfate water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 217~218: 238~245.
- Mitra A, Chatterjee S, Moogouei R, *et al.* 2017. Arsenic accumulation in rice and probable mitigation approaches: A review[J]. *Agronomy*, 7(4): 67.
- Nie San'an, Wang Yi, Wang Fei, *et al.* 2018. Response of paddy soil anammox bacteria to long-term fertilization in community structure[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 55(3): 744~753(in Chinese with English abstract).
- Niggemyer A, Spring S, Stackebrandt E, *et al.* 2001. Isolation and characterization of a novel As(V)-reducing bacterium: Implications for arsenic mobilization and the genus *desulfotobacterium*[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(12): 5 568~5 580.
- Ran Jiwei, Zhang Xu, Ning Ping, *et al.* 2017. Advances in soil remediation polluted by arsenic in different kinds of farmland[J]. *Environmental Science Survey*, 36(3): 80~86(in Chinese with English abstract).
- Shen Naikui and Qin Xuexiang. 1977. Spectrophotometric determination of nitrite in water, soil and vegetables[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, (5): 332~334(in Chinese with English abstract).
- Shi Gaoling, Zhou Dongmei, Yu Xiangyang, *et al.* 2021. Mechanisms of cadmium and arsenic accumulation in rice and wheat and related mitigation strategies[J]. *Jiangsu Journal of Agricultural Sciences*, 37(5): 1 333~1 343(in Chinese with English abstract).
- Shi W, Wu W, Zeng X C, *et al.* 2018. Dissimilatory arsenate-respiring prokaryotes catalyze the dissolution, reduction and release of arsenic from paddy soils into groundwater: Implication for the effect of sulfate[J]. *Ecotoxicology*, 27(8): 1 126~1 136.
- Wang Huawei, Wu Yajing, Xu Rong, *et al.* 2021. Stabilization of arsenic in contaminated soils using biological Mn oxide (bio-MnOx)[J].

- Environmental Engineering, 39(9): 205~216 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yajing, Liu Jing and Guo Jingheng. 2014. Chemical transformation of soil nitrogen under the influence of iron: A review[J]. Journal of China Agricultural University, 19(2): 95~99 (in Chinese with English abstract).
- Yang Zhishu, Xu Chuanhong, Tang Yifan, *et al.* 2023. Effects of substitution of chemical fertilizer with biogas slurry and combined with straw on denitrification and nitrate ammoniation potential of paddy soil [J/OL]. Acta Pedologica Sinica, 1~13 (in Chinese with English abstract) [2023-02-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20220426.1054.003.html>.
- Yi Tianfang and Wu Wenqun. 2018. Contrast study on spectrophotometry and ion chromatography method for determination of ammonium ion in PM_{2.5} [J]. Guangzhou Chemical Industry, (23): 108~110, 115 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Bo, Du Yingyang, Chen Yuwei, *et al.* 2012. Denitrification in sediments of typical rivers in Taihu Basin[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(8): 1866~1873 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Weiye, Wang Zhihui, Cao Yanqiang, *et al.* 2018. Response of nitrification and nitrifiers to different nitrogen sources in an alkaline purple soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 55(2): 479~489 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Songxiong, Yin Guangcai, He Hongfei, *et al.* 2017. Stabilization effect of arsenic by different iron minerals in paddy soils and the related mechanism [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 37(5): 1931~1938 (in Chinese).
- Zhu X Y, Wang R C, Lu X C, *et al.* 2015. Secondary minerals of weathered orpiment-realgar-bearing tailings in Shimen carbonate-type realgar mine, Changde, Central China[J]. Mineralogy and Petrology, 109(1): 1~15.
- 学学报, 34(8): 1515~1521.
- 华建峰, 林贵贵, 蒋倩, 等. 2013. 神矿区农田土壤微生物群落碳源代谢多样性[J]. 应用生态学报, 24(2): 473~480.
- 黄秋婵, 唐鸣, 李怡. 2013. 改进水稻幼苗无土栽培方法的探讨[J]. 广西民族师范学院学报, 30(3): 15~17.
- 姜天华, 温玉柱, 郭芸琤, 等. 2017. 生物炭与氮肥配施对牡丹叶片氮素营养和籽粒品质的影响[J]. 应用生态学报, 28(9): 2939~2946.
- 李莲芳, 曾希柏, 白玲玉, 等. 2010. 石门雄黄矿周边地区土壤砷分布及农产品健康风险评估[J]. 应用生态学报, 21(11): 2946~2951.
- 李圣发. 2011. 土壤砷污染及其植物修复的研究进展与展望[J]. 地球与环境, 39(3): 429~434.
- 李逸纯, 伍莹, 续颖, 等. 2020. 氯化物发生原子荧光光谱法测定食品中总砷[J]. 现代食品, (11): 218~220.
- 梁杏, 孙立群, 张鑫, 等. 2020. 无机态氮素转化机制及水土体氮源识别方法[J]. 环境科学, 41(9): 4333~4344.
- 林伟, 李玉中, 李昱佳, 等. 2020. 氮循环过程的微生物驱动机制研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 26(6): 1146~1155.
- 聂三安, 王玮, 王飞, 等. 2018. 稻田土壤厌氧氨氧化菌群落结构对长期不同施肥的响应[J]. 土壤学报, 55(3): 744~753.
- 冉继伟, 张旭, 宁平, 等. 2017. 不同耕地类型中砷污染修复方式研究进展[J]. 环境科学导刊, 36(3): 80~86.
- 沈乃葵, 秦学祥. 1977. 分光光度法测定水、土壤和蔬菜中亚硝酸根[J]. 分析化学, (5): 332~334.
- 史高玲, 周东美, 余向阳, 等. 2021. 水稻和小麦累积镉和砷的机制与阻控对策[J]. 江苏农业学报, 37(5): 1333~1343.
- 王华伟, 吴雅静, 徐榕, 等. 2021. 生物合成 Bio-MnOx 对砷污染土壤的稳定化效果分析[J]. 环境工程, 39(9): 205~216.
- 王娅静, 刘晶, 郭景恒. 2014. 铁作用下土壤氮素化学转化过程的研究进展[J]. 中国农业大学学报, 19(2): 95~99.
- 杨知书, 徐传红, 汤逸帆, 等. 2023. 沼液替代化肥及与秸秆联用对稻田土壤反硝化和硝态氮氨化潜力的影响[J/OL]. 土壤学报, 1~13 [2023-02-22]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20220426.1054.003.html>.
- 易田芳, 吴文群. 2018. 分光光度法与离子色谱法测定 PM_{2.5} 中铵根离子含量的对比[J]. 广州化工, 46(23): 108~110, 115.
- 张波, 杜应响, 陈宇炜, 等. 2012. 太湖流域典型河流沉积物的反硝化作用[J]. 环境科学学报, 32(8): 1866~1873.
- 赵伟辉, 王智慧, 曹彦强, 等. 2018. 石灰性紫色土硝化作用及硝化微生物对不同氮源的响应[J]. 土壤学报, 55(2): 479~489.
- 钟松雄, 尹光彩, 何宏飞, 等. 2017. 不同铁矿物对水稻土砷的稳定化效果及机制[J]. 环境科学学报, 37(5): 1931~1938.

附中文参考文献

- 安文慧, 吴川, 薛生国, 等. 2021. 生物炭对含 As(Ⅲ) 水铁矿还原过程中砷形态及矿物转化的影响[J]. 环境科学学报, 41(9): 3497~3512.
- 蔡保松, 陈同斌, 廖晓勇, 等. 2004. 土壤砷污染对蔬菜砷含量及食用安全性的影响[J]. 生态学报, (4): 711~717.
- 胡建成. 2022. 砷污染土壤的化学淋洗研究和实践[J]. 农业与技术, 42(3): 72~76.
- 胡毅鸿, 周蕾, 李欣, 等. 2015. 石门雄黄矿区 As 污染研究 I——As 空间分布、化学形态与酸雨溶出特性[J]. 农业环境科