

铬在水平潜流和垂直流人工湿地中的形态转化和迁移

伍振华, 李良香, 李素丽, 程夕冉, 王学礼, 李正文, 李志刚

引用本文:

伍振华, 李良香, 李素丽, 程夕冉, 王学礼, 李正文, 李志刚. 铬在水平潜流和垂直流人工湿地中的形态转化和迁移[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(8): 1803–1815.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1248>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同基质厌氧折流-垂直流人工湿地(ABR-VFW)对农村生活污水的处理效果

刘娟, 谢雪东, 张洋, 雷平, 顾儒馨, 倪九派

农业环境科学学报. 2018, 37(8): 1758–1766 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1442>

不同植物类型复合垂直流人工湿地根系微生物群落结构的研究

蒋旭瑶, 吉喜燕, 黄德英, 张继彪

农业环境科学学报. 2019, 38(1): 176–183 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0250>

负载型纳米零价铁(nZVI)强化垂直流人工湿地反硝化作用研究

林凡达, 宋新山, 赵志淼, 赵雨枫, 王宇晖, 董国强, 王勃迪

农业环境科学学报. 2017, 36(11): 2307–2313 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0546>

外加电压对人工湿地处理生活污水效果的影响

罗昕怡, 叶延超, 石玉翠, 游少鸿

农业环境科学学报. 2021, 40(6): 1297–1304 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-1236>

不同植物组合人工湿地中磷去向特征研究

叶磊, 李希, 田日昌, 吴凤平, 孟岑, 夏梦华, 郭宁宁, 凡翔, 李裕元, 王辉

农业环境科学学报. 2020, 39(10): 2409–2419 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0761>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

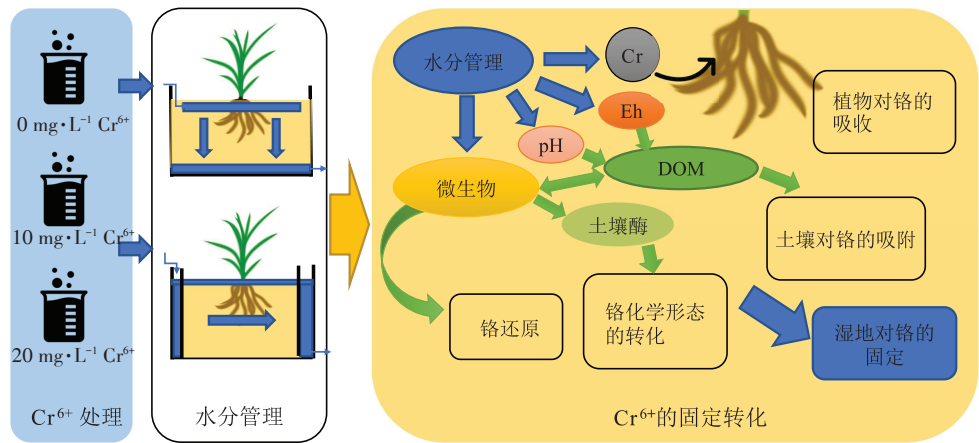
伍振华, 李良香, 李素丽, 等. 铬在水平潜流和垂直流人工湿地中的形态转化和迁移[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(8): 1803-1815.

WU Z H, LI L X, LI S L, et al. Morphological transformation and migration of chromium in horizontal subsurface flow and vertical flow constructed wetlands [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2023, 42(8): 1803-1815.

铬在水平潜流和垂直流人工湿地中的形态转化和迁移

伍振华, 李良香, 李素丽, 程夕冉, 王学礼, 李正文, 李志刚*

(广西大学农学院, 南宁 530004)



摘要:本研究以菖苳为湿地植物,构建了小型垂直流人工湿地(VC)和水平潜流人工湿地(HC),研究了不同水分管理对处理Cr⁶⁺废水时铬的迁移转化的影响。结果表明:Cr⁶⁺处理下,两种湿地的菖苳生长均受到了抑制,水平潜流人工湿地菖苳生长受抑制程度低于垂直流人工湿地。水平潜流人工湿地铬含量较高,而垂直流人工湿地易吸收的可交换态和碳酸盐提取态铬含量较高。基质的pH和Eh均随Cr⁶⁺浓度的增加而呈现减小趋势。垂直流人工湿地pH及Eh值均大于水平潜流人工湿地。与潜流人工湿地相关的酶活性相比,垂直流人工湿地可以增加基质中蔗糖酶活性,但Cr⁶⁺处理下脲酶活性却低于水平潜流人工湿地。高通量分析表明,不同处理下的两种人工湿地基质微生物群落存在显著差异,水平潜流人工湿地微生物更有利于将铬转化为难以利用的铬形态。水平潜流人工湿地对废水中的Cr⁶⁺有更好的去除能力。研究表明,水平潜流人工湿地有利于促进Cr⁶⁺转化为难以利用的铬形态,提高了人工湿地对污水中Cr⁶⁺的去除能力。

关键词:人工湿地;菖苳;铬;铬形态;土壤酶;可溶性有机物

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)08-1803-13 doi:10.11654/jaes.2022-1248

Morphological transformation and migration of chromium in horizontal subsurface flow and vertical flow constructed wetlands

WU Zhenhua, LI Liangxiang, LI Suli, CHENG Xiran, WANG Xueli, LI Zhengwen, LI Zhigang*

(College of Agriculture, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: In this study, a small vertical flow-constructed wetland (VC) and a horizontal subsurface flow-constructed wetland (HC) were constructed with *Coix lacryma-jobi* L. as a wetland plant. The effects of different water management techniques on the migration and

收稿日期:2022-12-06 录用日期:2023-03-09

作者简介:伍振华(1999—),男,湖南娄底人,硕士研究生,主要从事作物环境生态研究。E-mail:wuzhtuman@foxmail.com

*通信作者:李志刚 E-mail:lizhigangnn@163.com

基金项目:国家自然科学基金项目(21167002,41867023);广西自然科学基金项目(2018GXNSFAA281214)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (21167002, 41867023); The Natural Science Foundation of Guangxi Province, China (2018GXNSFAA281214)

transformation of chromium in Cr^{6+} wastewater were investigated. The results revealed that: Under Cr^{6+} treatment, the growth of *Coix lacryma-jobi* L. in the two wetlands was inhibited, and the growth of *Coix lacryma-jobi* L. in horizontal subsurface flow-constructed wetland was less inhibited than that in vertical flow-constructed wetland. The content of chromium in the horizontal subsurface flow-constructed wetland was higher, whereas the content of exchangeable and carbonate-extractable chromium in the vertical flow-constructed wetland was higher. The pH value and Eh of the substrate decreased as Cr^{6+} concentration increased. The pH and Eh values of vertical flow-constructed wetlands were higher than those of horizontal subsurface flow-constructed wetlands. Compared with the enzyme activities related to the subsurface flow-constructed wetland, vertical flow-constructed wetland could increase the sucrase activity in the substrate; however, the urease activity under Cr^{6+} treatment was lower than that in the horizontal subsurface flow-constructed wetland. High-throughput analysis demonstrated significant differences in microbial communities between the two constructed wetlands under different treatments. Horizontal subsurface flow-constructed wetland microorganisms were more conducive to converting chromium into difficult-to-use chromium forms. Horizontal subsurface flow-constructed wetland is more effective at removing Cr^{6+} from wastewater. The results demonstrated that the horizontal subsurface flow-constructed wetland was beneficial in promoting Cr^{6+} transformation into chromium form, which was challenging to use, and improved the removal ability of Cr^{6+} in wastewater.

Keywords: constructed wetlands; *Coix lacryma-jobi* L.; chromium; chromium chemical speciation; soil enzymes; dissolved organic matter

铬(Cr)是重要的工业原料之一,广泛应用于皮革、采矿、冶金等行业,由于工业排放过程中的监管不到位、处理不过关等原因,导致了土壤、空气和水中的铬污染^[1]。国际癌症研究机构将铬列为头号致癌物^[2], Cr(VI) 和其他职业呼吸道致癌物已导致全球10万人的死亡^[1]。目前,中国受铬严重污染的土壤已超1 250万 $\text{t}^{[3]}$ 。在环境中,相比 Cr^{3+} , Cr^{6+} 具有强迁移转化能力,能残留在植物体内对植物产生毒害,并通过食物链危害人类健康^[3]。随着经济发展,涉铬企业逐渐迁移至经济落后地区。通过对广西某地受污染地区粮食进行检测,发现玉米、水稻等作物中铬含量超过国家标准^[4]。铬污染事件频繁发生,如云南省曲靖市的非法排放、河南省的羊皮染色过程和梧州市的电镀作坊非法排放事件^[5-6]。

由于具有操作方便、美化环境、建设成本低、运行费用少等特点,人工湿地在经济落后地区和农村有广泛的应用前景^[7-8],而经济落后地区也是含铬废水不达标排放的重灾区,且不发达地区或国家(如印度、巴西、南非等)常发生工业废水与生活污水混合排放的现象^[9-10]。因此,一旦污染企业因事故或故意偷排的废水进入市政污水系统,是否会影响人工湿地植物的生长,人工湿地能否安全高效清除混入市政废水中的 Cr^{6+} ,是管理者必须考虑的问题。

近年来,人工湿地已广泛用于重金属废水的处理,其可有效去除工业废水和生活污水中的铬^[11-13]。李志刚等^[4]的研究表明,废水中添加生活污水可以提高人工湿地对含铬废水的去除能力;李恺等^[14]的研究表明,生活污水浓度越高,铬去除能力越强;李志刚等^[15]的研究表明,薹苳人工湿地能够高效处理生活污水中的 Cr^{6+} ,

薹苳在进水中 Cr^{6+} 浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的情况下仍能正常生长,薹苳是耐水也耐旱的植物,生物量大,在人工湿地处理污水中有少量有关应用与研究的报道。

人工湿地主要通过植物根系、基质、微生物的协同作用,调控植物修复过程中的土壤理化性状并影响重金属的化学形态及迁移行为^[16]。土壤pH、氧化还原电位(Eh)、酶和微生物代谢与重金属化学形态密切相关^[17-19],植物和微生物的分泌物以及残体所形成的有机质中的溶解性有机质(DOM)易与重金属发生络合反应,改变重金属价态或吸附重金属离子^[20-21]。然而,根系分泌物、微生物群落易受根际环境影响,从而影响到植物生长和重金属去除^[22-25]。根据水流方向,可将人工湿地分为垂直流人工湿地(VC)和水平潜流人工湿地(HC)。在VC中,可以利用氧化条件下的铁锰沉淀物沉淀重金属;在HC中,可以利用厌氧条件下的硫化物控制重金属的迁移率^[26-27]。因此,人工湿地的水分管理会影响土壤pH、Eh、有机质和土壤酶活性,进而影响重金属形态、分布和生物可利用性^[16,28]。尽管已有许多关于利用VC和HC处理含铬废水的研究,但在两种不同水分管理方式下基质土壤理化性质、酶活性、有机质和微生物的差异对基质中铬化学形态转化及迁移的研究尚不多见。

本研究通过构建小型垂直流和水平潜流人工湿地,在前人研究的基础上,选用耐淹耐旱的薹苳作为湿地植物,研究 Cr^{6+} 胁迫下不同水分管理条件对湿地铬的转化和迁移的影响,阐明 Cr^{6+} 胁迫下不同水分管理条件人工湿地中湿地植物的生长和铬积累状况,基质DOM特征和微生物群落多样性,及其与铬去除之间的关系。研究结果可以为含铬废水的高效处理提

供科学参考。

1 材料与方法

1.1 人工湿地配置

本研究在广西大学教学科研基地网室内进行。分别构建微型垂直流人工湿地和水平潜流人工湿地(图1)。湿地由0.5 cm厚度的不透光PVC板构建而成,每个湿地单元高度为60 cm、长度为120 cm、宽度为50 cm,底部填充10 cm粒径为0.3~0.6 cm的沙子,上层填充40 cm粒径为0.1~0.6 cm的沙子,距底部10 cm处有出水口,用于采集水样。每个人工湿地内种植14株长势均匀的薹苳苗,Cr⁶⁺处理前以生活废水(COD含量100~130 mg·L⁻¹、pH 6.8)灌溉,当薹苳长到约60 cm时进行含Cr⁶⁺废水实验,含Cr⁶⁺废水使用1/2 Hoaglands 营养液配制,并添加80 mg·L⁻¹的葡萄糖以模拟生活污水,在其中添加K₂Cr₂O₇以获得含Cr⁶⁺ 0、10、20 mg·L⁻¹的模拟含Cr⁶⁺废水,各处理名称及缩写见表1。在垂直流人工湿地上表面和底部分别采用长110 cm、直径4 cm的水管作为布水管和集水管,采取进水后保持3 d,然后控干4 d的间歇进水方式。水平潜流人工湿地两侧用多孔挡板隔离,采取连续进水的方式,保证表土始终覆水。两种湿地单位时间内进水量一致,以一个湿地单元为一个重复,各处理均重复3次。

1.2 样品采集和指标测定

1.2.1 样品采集

分别于Cr⁶⁺处理后30、60、90 d,从每个人工湿地

表1 各处理名称及缩写

Table 1 Names and abbreviations of each treatment

缩写 Abbreviation	名称 Name
VC0	垂直流人工湿地 0 mg·L ⁻¹ Cr ⁶⁺ 处理
HC0	水平潜流人工湿地 0 mg·L ⁻¹ Cr ⁶⁺ 处理
VC10	垂直流人工湿地 10 mg·L ⁻¹ Cr ⁶⁺ 处理
HC10	水平潜流人工湿地 10 mg·L ⁻¹ Cr ⁶⁺ 处理
VC20	垂直流人工湿地 20 mg·L ⁻¹ Cr ⁶⁺ 处理
HC20	水平潜流人工湿地 20 mg·L ⁻¹ Cr ⁶⁺ 处理

装置中收集植物、基质和水样,用于实验室定量分析。将植物根、茎、叶擦拭干净,一部分叶片鲜样用于逆境生理指标测定,另一部分植物按地上部和地下部分开,放入烘箱105℃杀青30 min,70℃烘至恒质量后粉碎,最后过60目筛后保存待测。基质取样采用五点取样法以确保取样均匀,在每个人工湿地的0~20 cm深度去除表层青苔后进行基质取样,取回的基质挑去植物残根,一部分于45℃进行烘干,直到质量恒定,然后过直径为1 mm的筛备用,另一部分放置于-80℃冰箱,用于土壤酶和微生物分析。

1.2.2 农艺性状的测定

分别在Cr⁶⁺处理后的第30、60、90天测量植物株高,在第90天,收获剩余植物,将其分为地上部(AG)和地下部(UG),记录其地上鲜样质量(AGW)和地下鲜样质量(UGW),烘干后记录其地上干样质量(ADW)和地下干样质量(UDW)。

1.2.3 植物和湿地基质总铬和铬形态的测定

参照王爱云等^[3]的实验方法,称取0.300 0 g植株样品于消煮管中,加入HNO₃ 6 mL、HClO₄ 1.5 mL混合浸泡过夜,于石墨消煮炉中160℃消解3 h,赶酸至仅剩1~2 mL无色透明液体,冷却后以0.2% HNO₃定容至50 mL,并过0.45 μm水系滤膜,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-5000,北京聚光科技有限公司,中国)测定铬含量。

基质总铬的测定参考肖文丹^[29]的方法并进行改进,称取0.300 0 g过100目筛的基质样品至50 mL聚四氟乙烯消煮管中,加入2 mL HCl浸泡1 h左右再分别加入3 mL HNO₃和HF,于石墨消煮炉130℃消煮3 h,降温后加入1 mL HClO₄,继续消煮1 h,然后降温至120℃,开盖赶酸,赶酸终点为管底只剩一滴无色黏稠状固体,若固体为黄色则加蒸馏水继续赶酸。冷却后以蒸馏水定容至50 mL,过0.45 μm水系滤膜后用电感耦合等离子体发射光谱仪测定铬含量。

植物根系中铬化学形态参考杨居荣等^[30]的方法,

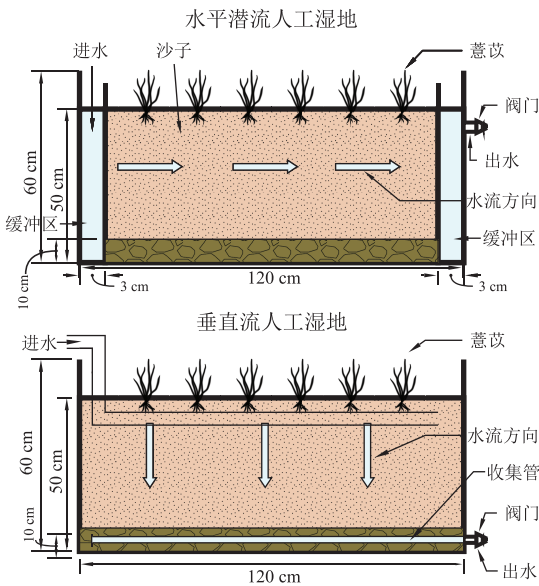


图1 水分管理方式

Figure 1 Water managements

称取 2.500 0 g 鲜样用于测定根系的 80% 乙醇提取态 (F_{Eth})、去离子水提取态 (F_{H₂O})、氯化钠提取态 (F_{NaCl})、醋酸提取态 (F_{HAc})、盐酸提取态 (F_{HCl})、残渣态 (F_{Res}) 铬含量。基质中铬化学形态的测定参考 Tessier 等^[31] 的方法, 称取过 100 目筛的基质 1.500 0 g 用于测定基质的可交换态 (F₁)、碳酸盐结合态 (F₂)、铁锰氧化物结合态 (F₃)、有机质结合态 (F₄)、残渣态 (F₅) 铬含量。

1.2.4 基质理化性状和酶活性的测定

在 Cr⁶⁺ 处理后的第 30、60、90 天, 使用土壤化肥快速检测仪 (ZYD-TF) 测定基质 pH 和 Eh。基质脲酶和蔗糖酶活性采用苏州科铭试剂盒测定。

1.2.5 湿地出水 DOM 表征分析和 Cr⁶⁺ 浓度测定

在实验结束时采集湿地出水水样。一部分冷冻干燥后用于 DOM 傅里叶测试, 参考梁俭^[32] 的分析方法, 采用傅里叶红外光谱仪 (Frontier) 分析出水 DOM 表征; 另一部分过 0.45 μm 的滤膜后加入几滴 HNO₃ 保存, 采用二苯碳酰二肼分光光度法测定出水 Cr⁶⁺ 浓度。

1.2.6 微生物分析

微生物多样性分析基于 Illumina HiSeq 测序平台, 利用双末端测序 (Paired-End) 构建小片段文库进行测序。细菌主要是基于 16S 区。

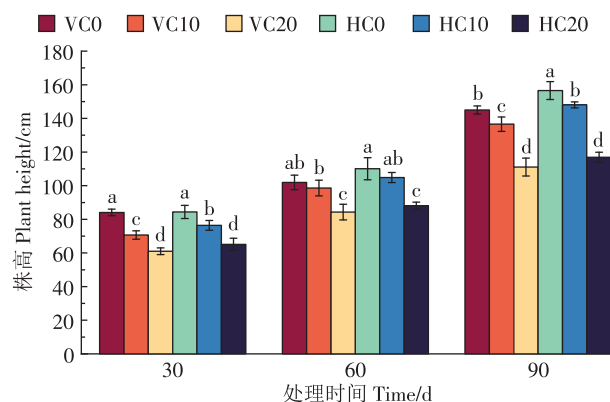
1.3 统计分析

所有数据均使用 Microsoft Excel 2019、Origin 2022 进行分析和绘图, 并用 Duncan 检验法对显著性差异进行多重比较。

2 结果与分析

2.1 不同处理对薹苳株高的影响

由图 2 可知, 随着 Cr⁶⁺ 浓度的增加, 薹苳株高呈现下降趋势。在 0、10 mg·L⁻¹ Cr⁶⁺ 处理下, 植株的高度在



不同小写字母表示同一处理时间内各处理间差异显著 ($P < 0.05$)。下同。

Different lowercase letters represent significant level ($P < 0.05$) of each treatment within the same treatment time. The same below.

图 2 不同处理对薹苳株高的影响

Figure 2 Effects of different treatments on the height of *Coix lacryma-jobi* L.

68.21~158.24 cm 之间, 而 20 mg·L⁻¹ Cr⁶⁺ 处理的植株高度在 59.36~119.36 cm 之间, 植株株高显著降低。垂直流人工湿地和水平潜流人工湿地的株高分别为 59.36~147.31 cm 和 61.27~158.24 cm。在 0~60 d, 垂直流人工湿地和水平潜流人工湿地的株高差异不显著, 但第 90 d 时, 0、10 mg·L⁻¹ Cr⁶⁺ 处理下水平潜流人工湿地的薹苳株高显著高于垂直流人工湿地。

2.2 不同处理对薹苳生物量的影响

随着 Cr⁶⁺ 浓度的提高, 植物的鲜样质量和干样质量显著降低。图 3 表明, 与 0 mg·L⁻¹ Cr⁶⁺ 处理 (对照处理) 相比, 10 mg·L⁻¹ Cr⁶⁺ 处理的 AGW 和 ADW 分别降低了 18.59%~28.15% 和 22.46%~32.38%, UGW 和 UDW 分别降低了 41.96%~43.50% 和 18.31%~29.22%。20 mg·L⁻¹ 的 Cr⁶⁺ 处理与 10 mg·L⁻¹ 的 Cr⁶⁺ 处理相比, 植物 AGW 和 ADW 分别降低了 4.88%~21.08%

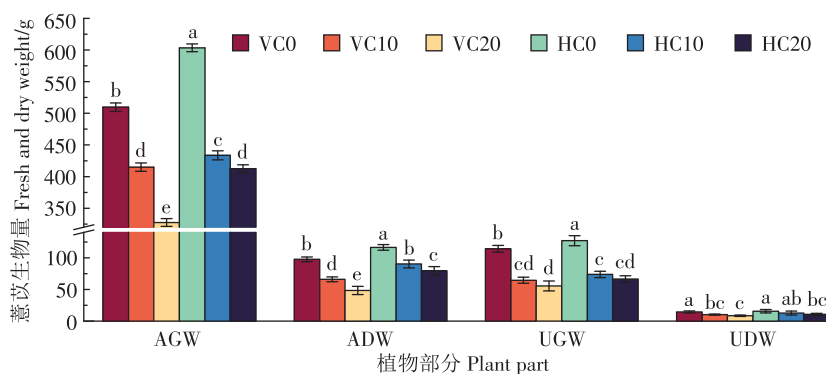


图 3 不同处理对薹苳生物量的影响

Figure 3 Effects of different treatments on fresh and dry weight of *Coix lacryma-jobi* L.

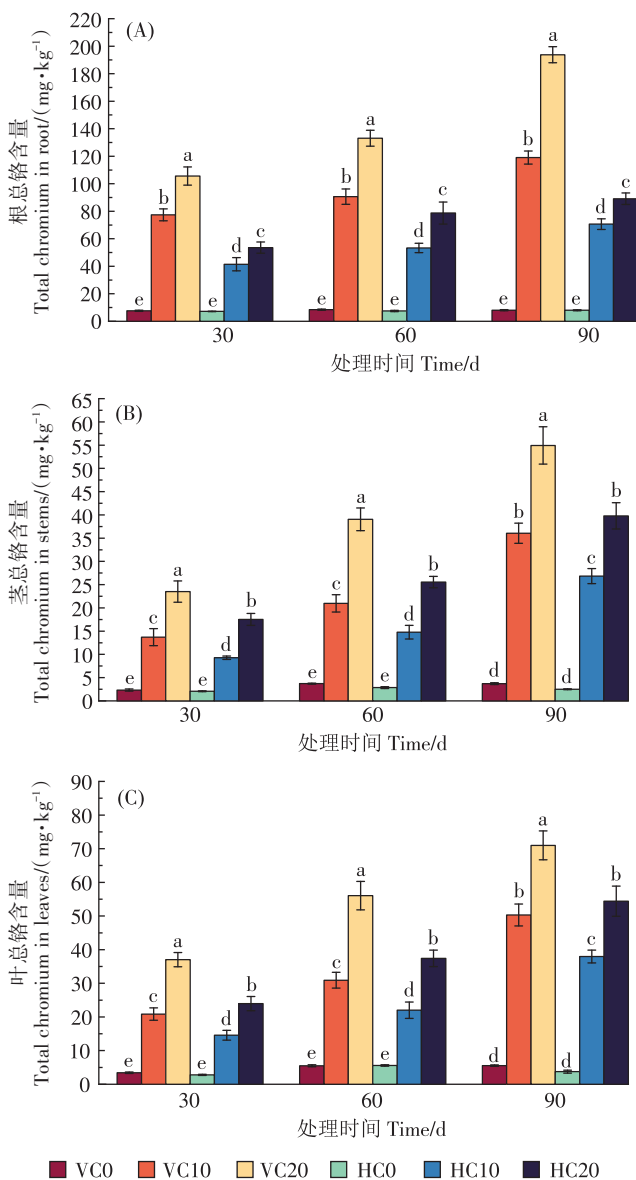
和12.05%~26.60%,UGW和UDW分别降低了9.94%~13.85%和16.32%~17.03%。高浓度的 Cr^{6+} 处理对垂直流人工湿地植物的鲜样质量影响较大。

2.3 不同处理对薏苡吸收铬和根系铬形态的影响

由图4可知,薏苡根、茎、叶中总铬含量分别为7.03~199.66、2.62~74.98、2.01~59.37 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,铬含量大小依次为根>茎>叶。根、茎、叶中铬含量随着 Cr^{6+} 处理浓度的提高和时间的延长而增加。在垂直流湿地中,薏苡根、茎、叶总铬含量分别为7.21~199.66、

3.29~74.98、2.14~59.37 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;而在水平潜流条件下薏苡根、茎、叶总铬含量分别为7.03~93.00、2.62~59.31、2.01~42.77 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在同浓度的 Cr^{6+} 处理下,垂直流处理下的根、茎、叶总铬含量显著大于水平潜流处理。

薏苡根系各形态铬含量均随 Cr^{6+} 处理时间的延长和浓度的提高而提高。根系 FEth 、 FH_2O 、 FNaCl 、 FHAc 、 FHCl 和 FRes 形态铬含量分别为0.26~33.30、0.08~26.02、0.12~5.86、0.11~11.91、0.28~13.30、7.06~106.67 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,垂直流人工湿地薏苡根各形态铬含



对照处理因检出量较低,没有明显的规律,下同。

Due to the low detection amount, there was no obvious rule in the control treatment. The same below.

图4 不同处理下薏苡植株根、茎和叶中的铬含量

Figure 4 Chromium content in roots, stems and leaves of *Coix lacryma-jobi* L. under different treatments

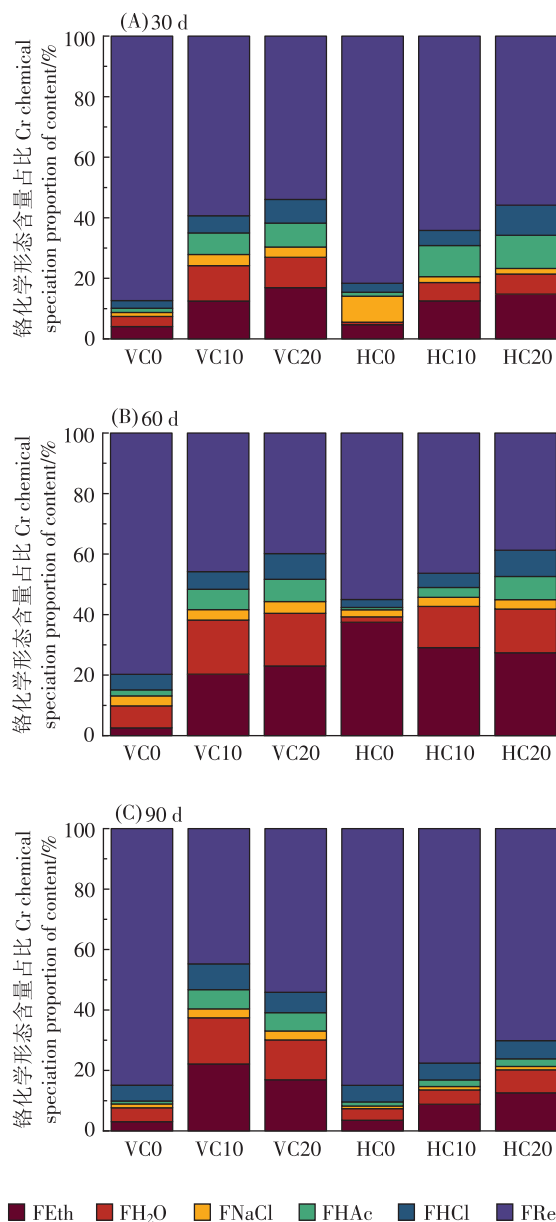


图5 不同处理下薏苡植株根铬形态

Figure 5 Chromium chemical speciation of *Coix lacryma-jobi* L. root under different treatments

量均大于水平潜流处理。由图5可知,根系FEth、FH₂O、FNaCl、FHA_c、FHCl、FRes形态铬含量占比分别为2.57%~37.46%、0.79%~19.08%、0.91%~8.60%、0.60%~10.95%、2.54%~9.95%、38.75%~87.35%,根系铬形态中FEth和FRes占比最多,共占根系总铬的62.87%~92.47%,垂直流人工湿地薹苳根中FH₂O和FNaCl形态铬含量占比大于水平潜流处理,而根FHA_c形态铬含量占比低于水平潜流处理。

2.4 不同水分管理对人工湿地基质总铬和铬形态的影响

由图6可知,人工湿地基质铬含量为21.06~177.23 mg·kg⁻¹,随Cr⁶⁺处理浓度的提高和时间的延长,基质中铬含量呈显著增加的趋势,水平潜流湿地基质铬含量为21.12~177.23 mg·kg⁻¹,垂直流湿地基质铬含量为21.06~148.31 mg·kg⁻¹,水平潜流湿地基质铬含量显著大于垂直流人工湿地。

基质中各形态铬含量均随Cr⁶⁺处理时间的延长和浓度的增加而呈增加趋势,基质F1、F2、F3、F4、F5形态铬含量分别为0.03~7.50、0.10~3.28、2.02~39.63、0.25~8.84、16.33~124.62 mg·kg⁻¹,垂直流人工湿地基质各形态铬含量均低于水平潜流处理。由图7可知,基质F1、F2、F3、F4、F5形态的铬占比分别为0.12%~4.56%、0.43%~2.08%、8.52%~21.61%、1.31%~6.30%、67.94%~86.49%,基质铬形态中F3和F5占比最多,共占基质总铬的89.54%~97.48%,潜流人工湿地基质有效态铬(F1和F2,以下简称基质有效态铬)占比均小于垂直流人工湿地,难溶态铬(F3、F4和F5,以下简称基质难溶态铬)占比均大于垂直流人工湿地。

2.5 不同处理对人工湿地基质理化性状的影响

由表2可知,基质的pH和Eh均随Cr⁶⁺浓度的增

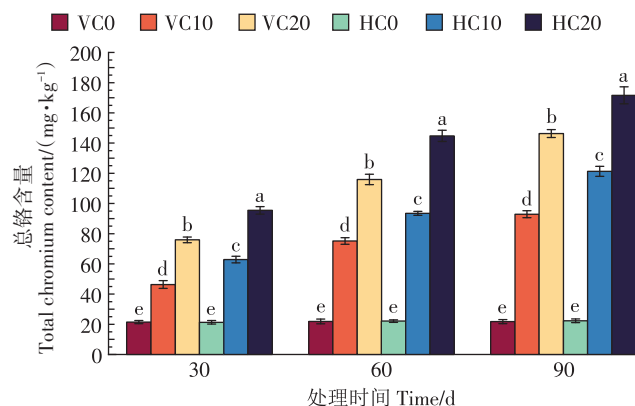


图6 不同处理下人工湿地基质总铬变化

Figure 6 Change of total chromium in constructed wetland substrate under different treatments

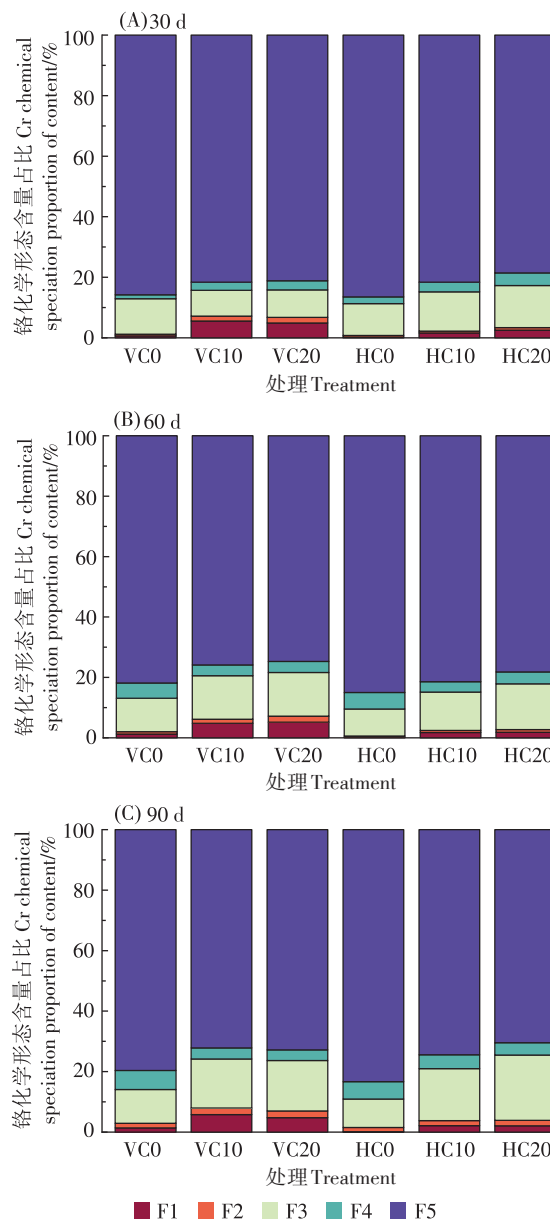


图7 不同处理下人工湿地基质铬形态

Figure 7 Chromium chemical speciation of constructed wetland substrate under different treatments

加而呈现减小趋势。基质Eh为-10.5~84.01 mV,垂直流湿地基质Eh为22.50~84.01 mV,水平潜流湿地基质Eh为-10.50~53.75 mV,随着Cr⁶⁺浓度的增加,垂直流人工湿地和水平潜流人工湿地的Eh降低率分别为5.64%~34.47%、27.98%~116.98%,水平潜流人工湿地的Eh降低率显著高于垂直流人工湿地。随着Cr⁶⁺处理时间的延长,垂直流人工湿地和水平潜流人工湿地Eh均呈增加趋势。所有处理基质pH值均呈弱酸性,且均随着Cr⁶⁺处理时间的增加而呈现减小趋势,pH为6.07~6.62,同浓度Cr⁶⁺处理下,垂直流湿地

的各处理基质pH均大于水平潜流湿地。垂直流人工湿地和水平潜流人工湿地pH降低率分别为1.20%~5.51%和1.84%~5.27%。

2.6 不同处理对人工湿地基质酶活性的影响

由图8可知,土壤脲酶活性均随Cr⁶⁺处理浓度的提高而下降,而蔗糖酶的活性却呈上升趋势。土壤脲酶和蔗糖酶活性分别为16.67~74.47、3.01~35.10 U·g⁻¹。对照处理下垂直流人工湿地酶活性均大于水平潜流人工湿地。

10 mg·L⁻¹ Cr⁶⁺处理30~60 d,两种人工湿地土壤脲酶和蔗糖酶活性均呈上升趋势,垂直流人工湿地土壤脲酶和蔗糖酶活性分别提高了116.90%和63.74%,水平潜流人工湿地土壤脲酶和蔗糖酶活性分别提高了43.48%和59.49%;60~90 d,垂直流人工湿地和水平潜流人工湿地土壤脲酶活性分别下降了35.90%和20.43%,而蔗糖酶活性分别上升了58.00%和67.20%。

20 mg·L⁻¹ Cr⁶⁺处理30~60 d,垂直流人工湿地土

壤脲酶和蔗糖酶活性分别提高了108.09%和120.40%,水平潜流人工湿地土壤脲酶活性下降了15.94%,而蔗糖酶活性提高了88.84%;60~90 d,垂直流人工湿地和水平潜流人工湿地土壤脲酶活性分别下降了36.79%和23.87%,而蔗糖酶活性则分别提高了35.19%和67.22%。

Cr⁶⁺处理提高了两种人工湿地蔗糖酶活性,且垂直流人工湿地蔗糖酶活性显著高于水平潜流人工湿地。随着Cr⁶⁺处理浓度的提高,垂直流人工湿地脲酶活性呈下降趋势,水平潜流人工湿地10 mg·L⁻¹ Cr⁶⁺处理提高了脲酶活性,20 mg·L⁻¹ Cr⁶⁺处理降低了脲酶活性。

2.7 不同处理下湿地出水DOM光谱特征分析

通过采用FTIR分析水样DOM官能团(图9),可知傅里叶特征峰峰值在3 424.6 cm⁻¹(O—H拉伸)附近,主要来源于植物组织中果胶、半纤维素、纤维素、多糖等碳水化合物及蛋白质、氨基酸等引起的特征峰,在1 627.1 cm⁻¹(C=O拉伸)附近的峰为来源于蛋白质的特征峰,在1 389 cm⁻¹(—CH₃)附近的峰为细胞

表2 不同处理下人工湿地的pH和Eh(n=6)
Table 2 pH and Eh of constructed wetlands under different treatments(n=6)

土壤理化性状 Soil properties	处理时间 Time/d	VC			HC		
		0 mg·L ⁻¹	10 mg·L ⁻¹	20 mg·L ⁻¹	0 mg·L ⁻¹	10 mg·L ⁻¹	20 mg·L ⁻¹
Eh/mV	30	48.33±4.72a	34.33±3.33b	22.50±1.87c	33.50±1.87b	12.50±1.87d	3.17±0.75e
	60	57.75±2.19a	40.17±3.65b	33.58±1.68c	31.42±1.72c	-5.33±1.21d	-10.50±1.05e
	90	84.01±1.45a	61.82±2.34b	58.33±3.14c	53.75±1.78d	33.63±1.77e	24.22±1.47f
pH	30	6.62±0.08a	6.36±0.06b	6.24±0.12cd	6.58±0.04a	6.29±0.03bc	6.17±0.06d
	60	6.41±0.06a	6.34±0.07b	6.20±0.03c	6.32±0.02b	6.24±0.02c	6.13±0.02d
	90	6.27±0.04a	6.13±0.01b	6.09±0.01d	6.16±0.02b	6.11±0.03c	6.07±0.02e

注:不同小写字母表示同一处理时间内各处理间差异显著(P<0.05)。
Note: Different lowercase letters represent significant level of each treatment within the same treatment time (P<0.05).

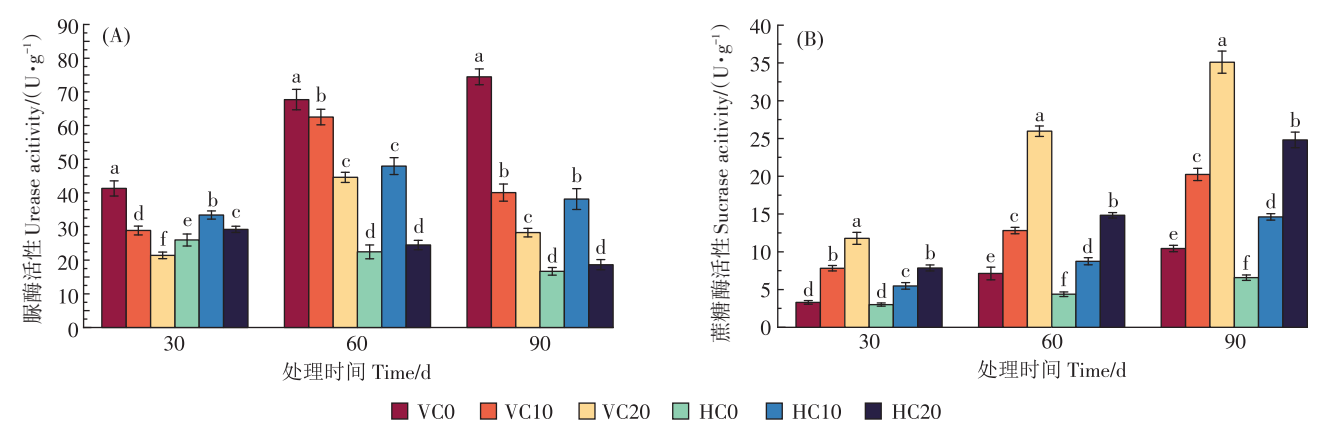


图8 不同处理下人工湿地土壤脲酶和蔗糖酶活性

Figure 8 Soil urease and sucrase activities in constructed wetlands under different treatments

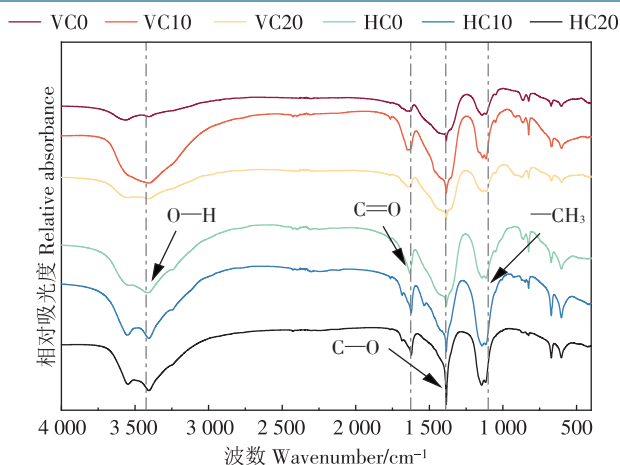


图9 不同处理下人工湿地水样FTIR红外光谱图

Figure 9 FTIR spectra of constructed wetland water samples under different treatments

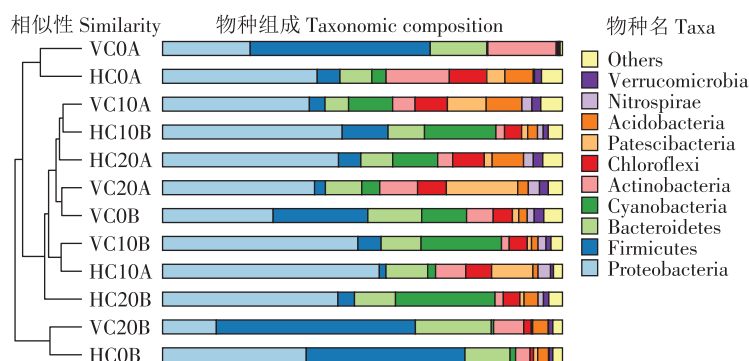
壁和各种膜中含油脂化合物的甲基对称弯曲的振动峰和在 1100 cm^{-1} (C—O 拉伸) 附近由碳水化合物(醇、酯、醚或酚)引起的吸收峰。几个特征峰随着 Cr^{6+} 浓度的增加显著加剧,表明湿地水样含 O 官能团在铬胁迫后增加。含 O 基团对土壤重金属的稳定起重要作用,含 O 官能团增加能够显著稳定水样中的 Cr^{6+} 。其中垂直流人工湿地条件下 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cr}^{6+}$ 处理含 O 官能团增加显著大于 0、 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cr}^{6+}$ 处理;水平潜流人工湿地条件下含 O 官能团随 Cr^{6+} 处理浓度的增加而增加;水平潜流人工湿地各特征峰吸光度大于垂直流人工湿地。

2.8 湿地微生物分析

通过高通量测序对微生物组成进行分析表明,薹苣根系内圈环境中的微生物群因重金属污染而发生

显著变化。如图 10 所示,在所有样品中,Proteobacteria(变形菌门)、Firmicutes(厚壁菌门)、Bacteroidetes(拟杆菌门)、Cyanobacteria(蓝藻门)、Actinobacteria(放线菌门)和 Chloroflexi(绿弯菌门)的相对丰度占比分别为 $13.45\%\sim 54.21\%$ 、 $1.67\%\sim 49.78\%$ 、 $5.89\%\sim 18.98\%$ 、 $0.59\%\sim 24.89\%$ 、 $1.93\%\sim 15.81\%$ 和 $0.86\%\sim 9.37\%$ 。样品中的主要菌门是 Proteobacteria,相对丰度为 $13.45\%\sim 54.21\%$,水平潜流人工湿地 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cr}^{6+}$ 处理下的相对丰度($35.93\%\sim 38.67\%$)高于垂直流人工湿地基质样品($21.92\%\sim 27.65\%$)。第 90 天的垂直流人工湿地 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cr}^{6+}$ 处理下 Proteobacteria 相对丰度占比仅为 13.45% ,而 Firmicutes 相对丰度占比提升至 49.78% 。从门水平下的聚类树可以看出,不同处理下的垂直流人工湿地和水平潜流人工湿地基质微生物群落存在显著差异,同浓度 Cr^{6+} 处理下的湿地基质微生物群落结构更相似。

根际土壤的理化性质与重金属和根际细菌有关。本研究通过冗余分析评估了微生物对理化性质的影响,图 11 显示了土壤理化性质、微生物丰度和重金属含量之间的关系,轴 1 解释了 20.08% 的变化,轴 2 进一步解释了 12.49% 的变化。不同浓度 Cr^{6+} 污染的土壤分布在轴 1 和轴 2 上,表明铬污染土壤的微生物群落和理化性质与对照不同,其中 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cr}^{6+}$ 处理下的垂直流人工湿地与其他处理差异较大。芽孢杆菌属(*Bacillus*)、葡萄球菌属(*Staphylococcus*)、假单胞菌属(*Pseudomonas*)、拟青霉属(*Paenibacillus*)、马赛菌属(*Massilia*)与 pH 和脲酶活性呈正相关,与基质铬积累量和蔗糖酶活性呈负相关,酸杆菌属(*Acidother-*

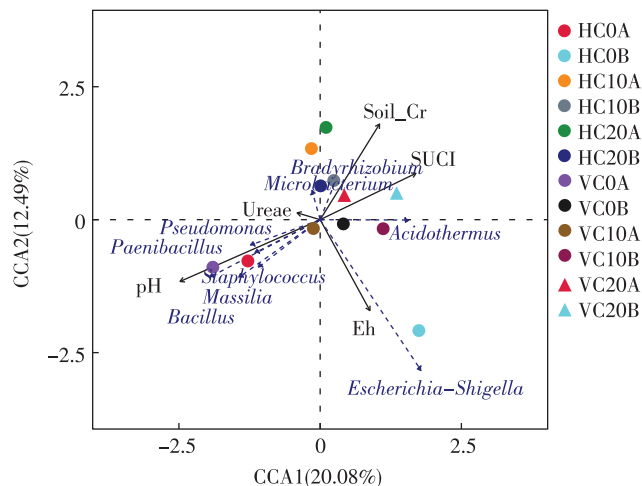


图中处理名称后的 A、B 分别表示处理的 30 d 和 90 d;颜色代表物种丰度;聚类表示不同物种在各样品间丰度的相似情况,两物种间距离越近,枝长越短,说明两个物种在各样品间的丰度越相似。

A and B after the processing name in the figure represent 30 d and 90 d of processing respectively; Color represents species abundance; Clustering indicates the similarity of the abundance of different species among samples. The closer the distance between two species is, the shorter the branch length is, indicating that the more similar the abundance of two species among different varieties is.

图 10 基于 Unweighted Unifrac 距离的 UPGMA 聚类树

Figure 10 UPGMA clustering tree based on Unweighted Unifrac distance



图中 Soil_Cr、Urease、SUCI 分别代表基质积累铬含量、脲酶活性和蔗糖酶活性。

Soil_Cr, Urease and SUCI in the figure represent chromium content, urease activity and sucrose activity of matrix accumulation respectively.

图 11 土壤理化性质、土壤酶和细菌的 CCA 分析

Figure 11 CCA analysis of soil physical and chemical properties, soil enzymes and bacteria

mus)与基质铬积累量、蔗糖酶活性、Eh 呈正相关、与 pH 和脲酶活性呈负相关,埃希氏菌属(*Escherichia-Shigella*)与 Eh 呈正相关,与脲酶活性和基质铬积累量呈负相关,微细菌属(*Microbacterium*)、慢生根瘤菌属(*Bradyrhizobium*)与脲酶活性、蔗糖酶活性、基质铬积累量呈正相关,与 Eh 呈负相关。

2.9 不同处理湿地出水 Cr^{6+} 的变化

如图 12 所示,人工湿地出水 Cr^{6+} 浓度为 $0.075 \sim 1.580 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cr}^{6+}$ 处理下,垂直流人工湿地铬去除率为 $93.50\% \sim 97.54\%$,水平潜流人工湿地铬去除率为 $89.62\% \sim 97.14\%$; $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cr}^{6+}$ 处理下,

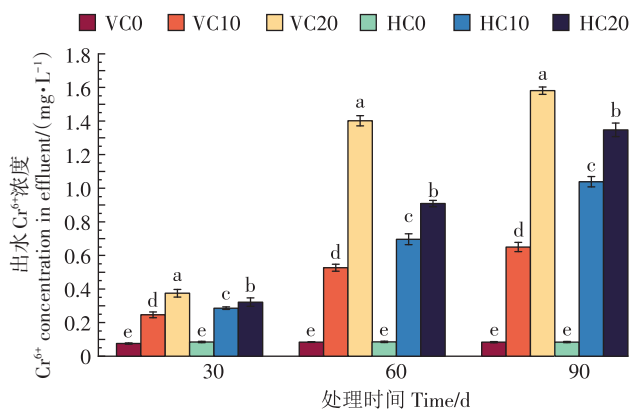


图 12 不同处理下人工湿地出水 Cr^{6+} 浓度变化

Figure 12 Changes of Cr^{6+} concentration in constructed wetland effluent under different treatments

垂直流人工湿地铬去除率为 $92.10\% \sim 98.13\%$,水平潜流人工湿地铬去除率为 $93.26\% \sim 98.39\%$;两种人工湿地都有较好的铬去除能力。两种人工湿地条件下,出水 Cr^{6+} 浓度随处理时间的延长而增加,在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cr}^{6+}$ 处理下,垂直流人工湿地出水 Cr^{6+} 浓度显著低于水平潜流人工湿地,而在高浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cr}^{6+}$ 处理下,水平潜流人工湿地出水 Cr^{6+} 浓度显著低于垂直流人工湿地。

3 讨论

铬并不是植物必需的营养元素,过量铬会抑制植物生长^[33]。在本研究中, Cr^{6+} 处理显著抑制了薹苳的生长,这与前人的结果一致^[34],董馨岚等^[35]的研究表明,土壤含水量对重金属污染土壤生长的黑麦草生物量影响较大。本研究垂直流人工湿地薹苳生长受抑制程度高于水平潜流人工湿地,这与贡晓飞等^[36]的研究中常淹水条件下水稻幼苗受抑制程度低于不淹水处理的结果一致。水平潜流人工湿地薹苳生长受抑制程度相对较小,可能与两种水分管理方式下植物对铬的吸收量有关。

水分管理方式影响植物富集重金属的效果^[35]。前人研究表明,间歇灌溉条件下,水稻积累的重金属量大于淹水灌溉条件^[29,37]。本研究中,采用间歇进水方式的垂直流人工湿地薹苳各部位总铬含量和根中各形态铬含量大于水平潜流人工湿地,与贡晓飞等^[36]的研究结果类似。有效铬在植物体内的迁移与铬的化学形态密切相关,其含量越高越易移动^[38]。本研究中,垂直流人工湿地薹苳根系中有效态铬含量高,可能是导致地上部铬的积累量较多,植物受抑制程度大于水平潜流人工湿地的重要原因。

土壤重金属生物活性不仅受土壤理化性状和重金属总量影响,其化学形态也起着重要作用^[39-40]。根据 Tessier 的 5 步提取法^[31],可交换态和碳酸盐结合态的重金属生物有效性较高,植物更易吸收。土壤水分管理可通过调节土壤理化性状而影响重金属生物有效性^[41-42]。土壤 pH 升高可降低重金属有效性^[43-44],而淹水条件下土壤 Eh 降低,重金属更多向无效态转化^[45-46]。本研究中,垂直流人工湿地 pH、Eh 高于水平潜流人工湿地,可能是因为水平潜流湿地基质中的铬更多向难以利用的形态转换,薹苳对铬的吸收也降低导致的,这与前人研究的镉活性在淹水条件下降低一致^[47-48]。

土壤酶参与物质循环和转化,反映土壤肥力和自

净能力。Jaiswal 等^[10]的研究表明,低浓度的 Cr^{6+} 会降低土壤的物理化学性质和酶活性。脲酶相关细菌能改变重金属的形态,从而改变重金属的生物利用度^[49-50]。本研究中,垂直流人工湿地脲酶活性显著大于水平潜流人工湿地,可能有利于湿地基质中铬向碳酸盐态铬转化,导致基质中碳酸盐结合态铬占比提高,是垂直流人工湿地植物对铬吸收量大于水平潜流人工湿地的重要原因。蔗糖酶活性可以反映土壤有机碳的生物转化水平,有利于提高植物对重金属的吸收^[51]。本研究中,垂直流人工湿地蔗糖酶活性大于水平潜流人工湿地,可能是垂直流人工湿地植物吸收铬量大于水平潜流人工湿地的原因。

土壤 DOM 含有活性官能团,能影响重金属的形态和生物利用度^[52]。陈佳等^[53]的研究表明,氧分条件能影响微生物生物量和活动,从而影响 DOM 表征。淹水条件下 DOM 比湿润处理具有更高的芳香性、疏水组分和高分子量^[54]。有研究表明,不同的酸碱条件下 DOM 对重金属的影响不同^[55-56];而高 Eh 低 pH 条件使 DOM 负电荷增加,从而促进土壤对重金属的吸附,降低重金属的有效性^[57]。本研究中,水平潜流人工湿地 DOM 各特征峰均高于垂直流人工湿地,可能是造成铬的有效性降低,植物对铬的吸收量低,植物受抑制程度较低的原因。

土壤微生物状态反映重金属活性,微生物活动影响土壤结构和营养物质转化,间接影响重金属化学形态^[58]。Cheng 等^[59]的研究表明,水分状况影响土壤微生物结构和分布。前人研究表明,*Bacillus*、*Staphylococcus*、*Pseudomonas*、*Microbacterium*、*Paenibacillus* 能促进植物对铬的积累^[60-61],*Proteobacteria*、*Firmicutes* 和 *Actinobacteria* 有利于重金属的还原^[62],*Bacillus*、*Escherichia-Shigella*、*Massilia*、*Acidothermus*、*Bradyrhizobium* 能显著促进土壤中 Cr^{6+} 的还原^[29]。本研究中,水平潜流人工湿地中丰度高的 *Proteobacteria*、*Firmicutes*、*Bacteroidetes* 有利于植物对铬的固定转化,这可能是水平潜流人工湿地对废水中铬处理效果较好的重要原因。

人工湿地去除废水中 Cr^{6+} 受到植物生长、基质理化性状和微生物活动的影响,水分管理也直接影响了人工湿地对 Cr^{6+} 的去除效果^[29]。本研究中,两种人工湿地对 Cr^{6+} 的去除能力均较强,低浓度 Cr^{6+} 处理下,垂直流人工湿地出水 Cr^{6+} 浓度显著低于水平潜流人工湿地,而高浓度 Cr^{6+} 则反之,这可能是淹水条件下铬生物有效性降低,薹苳受抑制程度更低,对 Cr^{6+} 去除

效率更高的重要原因。

4 结论

水平潜流人工湿地有更低的 pH 和 Eh,能丰富湿地中溶解性有机质的含量并提高耐铬微生物的还原活动,影响土壤酶参与湿地铬的转化,降低湿地中的活性铬含量占比,提高湿地铬向难溶态铬的转化,从而抑制薹苳对铬的积累,降低铬对薹苳的毒害作用,对 Cr^{6+} 去除效率较高。因此,水平潜流人工湿地更适用于铬的固定。

参考文献:

- [1] AZEEZ N A, DASH S S, GUMMADI S N, et al. Nano-remediation of toxic heavy metal contamination: hexavalent chromium [$\text{Cr}(\text{VI})$][J]. *Chemosphere*, 2021, 266: 129204.
- [2] SHARMA A, KAPOOR D, WANG J F, et al. Chromium bioaccumulation and its impacts on plants: an overview[J]. *Plants-Basel*, 2020, 9 (1): 100.
- [3] 王爱云, 黄姗姗, 钟国锋, 等. 铬胁迫对 3 种草本植物生长及铬积累的影响[J]. 环境科学, 2012, 33 (6): 2028-2037. WANG A Y, HUANG S S, ZHONG G F, et al. Effect of $\text{Cr}(\text{VI})$ stress on growth of three herbaceous plants and their Cr uptake[J]. *Environmental Science*, 2012, 33 (6): 2028-2037.
- [4] 李志刚, 杨幽, 安芮辰, 等. 铬污染人工湿地薹苳对铬的积累和分布[J]. 广西植物, 2018, 38 (6): 681-686. LI Z G, YANG Y, AN R C, et al. Accumulation and distribution of chromium in *Coix lacryma-jobi* in constructed wetland treated with domestic sewage[J]. *Guihaia*, 2018, 38 (6): 681-686.
- [5] 段伟朵. 在“中国毛皮之都”铬超标排放污水? 判刑并给行业禁止令! [EB/OL]. (2020-06-04)[2023-02-01]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1668612846435082470&wfr=spider&for=pc>. DUAN W D. In the "fur capital of China", chromium exceeds the standard to discharge sewage? Sentencing and giving industry prohibition order! [EB/OL]. (2020-06-04)[2023-02-01]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1668612846435082470&wfr=spider&for=pc>.
- [6] 梅依妍. 超标排放电镀废水污染环境被判刑[EB/OL]. (2022-03-11)[2023-02-01]. <https://wxqfy.gxcourt.gov.cn/article/detail/2022/03/id/6571399.shtml>. MEI Y Y. The behavior of excessive discharge of electroplating wastewater polluting the environment was sentenced[EB/OL]. (2022-03-11)[2023-02-01]. <https://wxqfy.gxcourt.gov.cn/article/detail/2022/03/id/6571399.shtml>.
- [7] 周桑扬, 杨凯, 吴晓芙, 等. 人工湿地植物去除废水中重金属的作用机制研究进展[J]. 湿地科学, 2016, 14 (2): 163-172. ZHOU S Y, YANG K, WU X F, et al. Advance in mechanism of removing heavy metals from wastewater by plants in wetlands[J]. *Wetland Science*, 2016, 14 (2): 163-172.
- [8] WEI Z, VAN LE Q, PENG W, et al. A review on phytoremediation of contaminants in air, water and soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123658.

- [9] RIAZ M, YASMEEN T, ARIF M S, et al. Variations in morphological and physiological traits of wheat regulated by chromium species in long-term tannery effluent irrigated soils[J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 891–903.
- [10] PAWLIKOWSKI M, SZALIŃSKA E, WARDAS M, et al. Chromium originating from tanneries in river sediments: a preliminary investigation from the upper Dunajec River (Poland)[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2006, 15(6): 885–894.
- [11] 宋惠娟. 芦苇湿地去除印染污水铬离子的研究[J]. 绿色科技, 2013, 3(7): 168–169. SONG H J. Study of removal of hexavalent chromium in textile wastewater of phragmites australis wetland[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2013, 3(7): 168–169.
- [12] 杨剑清. 人工湿地的在造纸废水处理中的应用与研究[J]. 环境与发展, 2019, 31(6): 53–54. YANG J Q. Application and research of constructed wetland in papermaking wastewater treatment[J]. *Environment and Development*, 2019, 31(6): 53–54.
- [13] DOTRO G, LARSEN D, PALAZOLO P, et al. Preliminary evaluation of biological and physical-chemical chromium removal mechanisms in gravel media used in constructed wetlands[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2011, 215(1/2/3/4): 507–515.
- [14] 李恺, 顾晨, 刘杰, 等. 李氏禾净化含重金属生活污水的实验[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(11): 151–155. LI K, GU C, LIU J, et al. Experiment on treatment of sewage containing heavy metal by *Leersia hexandra* Swartz[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 37(11): 151–155.
- [15] 李志刚, 李素丽, 黄海连, 等. 铬对生活污水中氮磷的植物净化效果及体内氮磷含量的影响[J]. 生态环境学报, 2010, 19(2): 286–290. LI Z G, LI S L, HUANG H L, et al. Effects of chromium on the removal of nitrogen and phosphorus in domestic wastewater and the content of nitrogen and phosphorus in plants[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(2): 286–290.
- [16] 朱加宾, 李冰, 侯治然, 等. 人工湿地不同植物根系及基质重金属富集特征及其与环境因子相关性[J]. 上海海洋大学学报, 2018, 27(4): 531–542. ZHU J B, LI B, HOU Y R, et al. Heavy metal accumulation in roots and substrates of different plants in constructed wetlands and their correlations with environmental factors[J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2018, 27(4): 531–542.
- [17] 毛凌晨, 叶华. 氧化还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展[J]. 环境科学研究, 2018, 31(10): 1669–1676. MAO L C, YE H. Influence of redox potential on heavy metal behavior in soils: a review[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(10): 1669–1676.
- [18] 张会民, 徐明岗, 吕家珑, 等. pH 对土壤及其组分吸附和解吸镉的影响研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊1): 320–324. ZHANG H M, XU M G, LÜ J L, et al. A review of studies on effects of pH on cadmium sorption and desorption in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(Suppl 1): 320–324.
- [19] JAISWAL D, PANDEY J. Impact of heavy metal on activity of some microbial enzymes in the river bed sediments: ecotoxicological implications in the Ganga River (India)[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 150: 104–115.
- [20] 郭微, 戴九兰, 王仁卿. 溶解性有机质影响土壤吸附重金属的研究进展[J]. 土壤通报, 2012, 43(3): 761–768. GUO W, DAI J L, WANG R Q. Progress in the effect of dissolved organic matter on adsorption of heavy metals by soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2012, 43(3): 761–768.
- [21] 李廷强, 杨肖娥. 土壤中水溶性有机质及其对重金属化学与生物行为的影响[J]. 应用生态学报, 2004, 15(6): 1083–1087. LI T Q, YANG X E. Soil dissolved organic matter and its effect on chemical and biological behaviors of soil heavy metals[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(6): 1083–1087.
- [22] LI Z R, WANG J X, AN L Z, et al. Effect of root exudates of intercropping *Vicia faba* and *Arabis alpina* on accumulation and sub-cellular distribution of lead and cadmium[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2019, 21(1): 4–13.
- [23] GHORI N H, GHORI T, HAYAT M Q, et al. Heavy metal stress and responses in plants[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(3): 1807–1828.
- [24] LI S, WU J, HUO Y, et al. Profiling multiple heavy metal contamination and bacterial communities surrounding an iron tailing pond in northwest China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752: 141827.
- [25] BIRRER S C, WEMHEUER F, DAFFORN K A, et al. Legacy metal contaminants and excess nutrients in low flow estuarine embayments alter composition and function of benthic bacterial communities[J]. *Front Microbiol*, 2021, 12: 661177.
- [26] QIU G R. Heavy metal (Pb, Zn) uptake and chemical changes in rhizosphere soils of four wetland plants with different radial oxygen loss [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(5): 696–702.
- [27] VYMAZAL J, BREZINOVA T. Accumulation of heavy metals in aboveground biomass of *Phragmites australis* in horizontal flow constructed wetlands for wastewater treatment: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290: 232–242.
- [28] 张传更, 高阳, 张立明, 等. 水分管理措施对施用有机肥麦田土壤酶活性和微生物群落结构的影响[J]. 灌溉排水学报, 2018, 37(2): 38–44. ZHANG C G, GAO Y, ZHANG L M, et al. Effects of water management on soil enzyme activities and microbial community structure in wheat fields with organic fertilizer application[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2018, 37(2): 38–44.
- [29] 肖文丹. 典型土壤中铬迁移转化规律和污染诊断指标[D]. 杭州: 浙江大学, 2014: 12–137. XIAO W D. Transformation and movement characterization and diagnostic index of chromium pollution in representative Chinese soils[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014: 12–137.
- [30] 杨居荣, 贺建群. 农作物对 Cd 毒害的耐性机理探讨[J]. 应用生态学报, 1995, 6(1): 87–91. YANG J R, HE J Q. Tolerance mechanism of crops to Cd pollution[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 1995, 6(1): 87–91.
- [31] TESSIER A, CAMPBELL P, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844–851.
- [32] 梁俭. 三峡库区消落带土壤溶解性有机质淹水释放行为与结构表

- 征[D]. 重庆:西南大学, 2016:17-24. LIANG J. The flooding behavior and structure characteristics of soil dissolved organic matter in water - level - fluctuating zone of three gorges reservoir areas[D]. Chongqing:Southwest University, 2016:17-24.
- [33] 安芮辰. 生活污水灌溉条件下铬污染人工湿地植物薹苳根分解与铬释放规律研究[D]. 南宁:广西大学, 2017:19-31. AN R C. Study on root decomposition and chromium release of wetland plant *Coix aquatica* under the condition of domestic sewage irrigation[D]. Nanning:Guangxi University, 2017:19-31.
- [34] 柳心怡, 农宇, 黄建祥, 等. Cr^{6+} 对人工湿地薹苳光合特性和微量元素吸收的影响[J]. 广西植物, 2022, 42(11):1959-1970. LIU X Y, NONG Y, HUANG J X, et al. Effects of Cr^{6+} on photosynthetic characteristics and trace element absorption of *Coix lacryma-jobi* in constructed wetland[J]. *Guihaia*, 2022, 42(11):1959-1970.
- [35] 董馨岚, 白哲, 李铭红, 等. 铜铅胁迫下水分、温度和施肥对黑麦草富集能力的影响[J]. 生态学报, 2020, 40(21):7721-7732. DONG X L, BAI Z, LI M H, et al. Effects of water, temperature and fertilization on accumulation ability of ryegrass under Cu and Pb stress[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2020, 40(21):7721-7732.
- [36] 贡晓飞, 鄂尔丁夫, 王琪, 等. 不同价态铬在不同水分条件下的生物有效性及其对水稻的毒性[J]. 生态毒理学报, 2015, 10(4):170-176. GONG X F, ER D F, WANG Q, et al. Bioavailability and toxicity of Cr(III) and Cr(VI) to rice (*Oryza sativa* L.) as influenced by water management[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2015, 10(4):170-176.
- [37] HU P, LI Z, YUAN C, et al. Effect of water management on cadmium and arsenic accumulation by rice (*Oryza sativa* L.) with different metal accumulation capacities[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 2013, 13(5):916-924.
- [38] 马宏瑞, 李桂菊, 章川波, 等. 施用制革污泥土壤中铬的积累、化学形态及其植物有效性[J]. 环境科学, 2001, 22(3):70-73. MA H R, LI G J, ZHANG C B, et al. Accumulation, chemical fractions and phytoavailability of Cr in tannery sludge-amended soils[J]. *Environmental Science*, 2001, 22(3):70-73.
- [39] 王丹, 魏威, 梁东丽, 等. 土壤铜、铬(VI)复合污染重金属形态转化及其对生物有效性的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(10):3113-3120. WANG D, WEI W, LIANG D L, et al. Transformation of copper and chromium in co-contaminated soil and its influence on bioavailability for pakchoi (*Brassica chinensis*) [J]. *Environmental Sciences*, 2011, 32(10):3113-3120.
- [40] 李振良, 谢群, 曾珍, 等. 湛江观海长廊红树林土壤-植物体系重金属富集与迁移规律[J]. 热带地理, 2021, 41(2):398-409. LI Z L, XIE Q, ZENG Z, et al. Enrichment and migration of heavy metals in mangrove soil-plant system from sea promenade in Zhanjiang[J]. *Tropical Geography*, 2021, 41(2):398-409.
- [41] WANG M, YANG Y, CHEN W, et al. Manganese, zinc, and pH affect cadmium accumulation in rice grain under field conditions in southern China[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2018, 47(2):306-311.
- [42] 许铎月. 土壤水分与pH对镉污染下黄瓜和小白菜镉积累及生长的影响[D]. 哈尔滨:东北农业大学, 2020:32-46. XU H Y. Effects of soil moisture and pH on cadmium accumulation and growth in cucumber and Chinese cabbage under cadmium contamination[D]. Harbin:Northeast Agricultural University, 2020:32-46.
- [43] 李心, 林大松, 刘岩, 等. 不同土壤调理剂对镉污染水稻田控镉效应研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7):1511-1520. LI X, LIN D S, LIU Y, et al. Effects of different soil conditioners on cadmium control in cadmium-contaminated paddy fields[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7):1511-1520.
- [44] 陈杰, 宋靖珂, 张晶, 等. 不同钝化剂对铜污染土壤原位钝化修复[J]. 土壤, 2016, 48(4):742-747. CHEN J, SONG J K, ZHANG J, et al. *In-situ*-immobilization by different passivators in copper contaminated soils[J]. *Soils*, 2016, 48(4):742-747.
- [45] 张燕, 江建锋, 黄奇娜, 等. 水分管理调控水稻镉污染的研究与应用进展[J]. 中国稻米, 2021, 27(3):10-16. ZHANG Y, JIANG J F, HUANG Q N, et al. Advances in research and application of water management related to cadmium contamination in rice[J]. *China Rice*, 2021, 27(3):10-16.
- [46] 李国星露, 叶长城, 刘玉玲, 等. 生物炭耦合水分管理对稻田土壤As-Cd生物有效性及稻米累积的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(4):696-704. LI Y X L, YE C C, LIU Y L, et al. Bioavailability of arsenic and cadmium, and their cumulative control in rice grown on arsenic-cadmium-contaminated paddy soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(4):696-704.
- [47] 柳影. 不同污染来源水稻土Cd生物有效性及其影响因素[D]. 广州:华南农业大学, 2016:45-58. LIU Y. Influencing factors of cadmium bio-availability in soils contaminated by different pollution sources[D]. Guangzhou:South China Agricultural University, 2016:45-58.
- [48] 王惠明, 林小兵, 黄欠如, 等. 不同灌溉模式对稻田土壤及糙米重金属积累的影响[J]. 生态科学, 2019, 38(3):152-158. WANG H M, LIN X B, HUANG Q R, et al. Effects of different irrigation modes on heavy metal accumulation in paddy soil and brown rice[J]. *Ecological Science*, 2019, 38(3):152-158.
- [49] KUMARI D, QIAN X Y, PAN X, et al. Microbially-induced carbonate precipitation for immobilization of toxic metals[J]. *Advances in Applied Microbiology*, 2016, 94:79-108.
- [50] LI M, CHENG X, GUO H. Heavy metal removal by biomineralization of urease producing bacteria isolated from soil[J]. *International Biodegradation & Biodegradation*, 2013, 76:81-85.
- [51] ZHANG J, LI H, ZHOU Y, et al. Bioavailability and soil-to-crop transfer of heavy metals in farmland soils: a case study in the Pearl River Delta, south China[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235:710-719.
- [52] 夏伟霞, 谭长银, 王大娟, 等. 土壤溶解性有机质对重金属环境行为影响的研究进展[J]. 中国资源综合利用, 2014, 32(1):50-54. XIA W X, TAN C Y, WAN D J, et al. Progress in the effect of dissolved organic matter on the environmental behavior of heavy metals in soil[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2014, 32(1):50-54.
- [53] 陈佳, 李忠武, 金昌盛, 等. 不同淹水环境下湖泊沉积物DOM的特征与来源[J]. 环境科学, 2022, 43(9):4566-4575. CHEN J, LI Z

- W, JIN C S, et al. Characteristics and sources of DOM in lake sediments under different inundation environments[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(9):4566–4575.
- [54] LI Z W, HUANG M, LUO N L, et al. Spectroscopic study of the effects of dissolved organic matter compositional changes on availability of cadmium in paddy soil under different water management practices [J]. *Chemosphere*, 2019, 225:414–423.
- [55] CHIMNER R A, COOPER D J. Influence of water table levels on CO₂ emissions in a Colorado subalpine fen: an *in situ* microcosm study[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2003, 35(3):345–351.
- [56] 王艮梅, 周立祥, 占新华, 等. 水田土壤中水溶性有机物的产生动态及对土壤中重金属活性的影响:田间微区试验[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(5):858–864. WANG G M, ZHOU L X, ZHAN X H, et al. Dynamics of dissolved organic matter and its effect on metal availability in paddy soil: field micro-plot trials[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(5):858–864.
- [57] LI Y H, GONG X F, XIONG J Q, et al. Different dissolved organic matters regulate the bioavailability of heavy metals and rhizosphere microbial activity in a plant-wetland soil system[J]. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6):106823.
- [58] ZHU X M, CHEN B L, ZHU L Z, et al. Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: a review[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227:98–115.
- [59] CHENG X R, XING W L, YUAN H J, et al. Long-term thinning does not significantly affect soil water-stable aggregates and diversity of bacteria and fungi in Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata*) plantations in eastern China[J]. *Forests*, 2018, 9(11):687.
- [60] BARZANTI R, OZINO F, BAZZICALUPO M, et al. Isolation and characterization of endophytic bacteria from the nickel hyperaccumulator plant *Alyssum bertolonii*[J]. *Microbial Ecology*, 2007, 53(2):306–316.
- [61] MA Y, RAJKUMAR M, ZHANG C, et al. Beneficial role of bacterial endophytes in heavy metal phytoremediation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 174:14–25.
- [62] ZHU L J, GUAN D X, LUO J, et al. Characterization of arsenic-resistant endophytic bacteria from hyperaccumulators *Pteris vittata* and *Pteris multifida*[J]. *Chemosphere*, 2014, 113:9–16.