

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第6期

Vol.36 No.6

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京北郊春季气溶胶吸湿性分析	徐彬, 张泽锋, 李艳伟, 秦鑫, 缪青, 沈艳 (1911)
南京北郊秋冬季相对湿度及气溶胶理化特性对大气能见度的影响	于兴娜, 马佳, 朱彬, 王红磊, 严殊祺, 夏航 (1919)
南京北郊冬季霾天 PM _{2.5} 水溶性离子的污染特征与消光作用研究	周瑶瑶, 马嫣, 郑军, 崔芬萍, 王荔 (1926)
京津冀冬季大气混合层高度与大气污染的关系	李梦, 唐贵谦, 黄俊, 刘子锐, 安俊琳, 王跃思 (1935)
长江三角洲地区基于喷涂工艺的溶剂源 VOCs 排放特征	莫梓伟, 牛贺, 陆思华, 邵敏, 勾斌 (1944)
贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析	朱兆洲, 李军, 王志如 (1952)
北京市火葬场大气污染物排放现状及污染特征	薛亦峰, 闫静, 田贺忠, 熊程程, 李敬东, 吴晓清, 王玮, 朱家昕 (1959)
北京市燃煤锅炉烟气中水溶性离子排放特征	胡月琪, 马召辉, 冯亚君, 王琛, 陈圆圆, 何明 (1966)
燃煤电厂湿烟卤降雨成因分析	欧阳丽华, 庄烨, 刘科伟, 陈振宇, 顾鹏 (1975)
Mn-Ce/分子筛的脱汞特性研究	谭增强, 牛国平, 陈晓文, 安振 (1983)
办公室内颗粒物载带溴系阻燃剂的人体呼吸暴露	李岫雯, 曾辉, 倪宏刚 (1989)
森林生物质燃烧烟尘中的有机碳和元素碳	黄柯, 刘刚, 周丽敏, 李久海, 徐慧, 吴丹, 洪蕾, 陈惠雨, 杨伟宗 (1998)
北京市常见落叶树种叶片滞纳空气颗粒物功能	王兵, 王晓燕, 牛香, 张维康, 汪金松 (2005)
气相中乙酸乙酯光解的光子效率: 波长和催化剂的影响	方雪慧, 赵洁, 舒莉, 高永, 叶招莲 (2010)
长江口邻近海域赤潮水体浮游植物光吸收特性分析	刘洋洋, 沈芳, 李秀珍 (2019)
深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征	刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 刘国卿, 王艳萍, 王鑫璇, 李静, 董炜华 (2028)
杭州西湖“香灰土”沉积物轻、重有机质组成特征及其环境意义	李静, 朱广伟, 朱梦圆, 龚志军, 许海, 杨桂军 (2038)
小清河表层沉积物重污染区重金属赋存形态及风险评价	黄莹, 李永霞, 高甫威, 徐民民, 孙博, 王宁, 杨健 (2046)
调水型水库藻类对调水氮、磷浓度与水量的响应	万由鹏, 尹魁浩, 彭盛华 (2054)
三峡库区回水区营养盐和叶绿素 a 的时空变化及其相互关系	张磊, 蔚建军, 付莉, 周川, Douglas G. Haffner (2061)
藻华聚集的环境效应: 对漂浮植物水葫芦光合作用的影响	包先明, 顾东祥, 吴婷婷, 石祖良, 刘国锋, 韩士群, 周庆 (2070)
巢湖沉积物有效磷的原位高分辨分析研究	李超, 王丹, 杨金燕, 王燕, 丁士明 (2077)
贵州施秉白云岩喀斯特区水化学和溶解无机碳稳定同位素特征	肖时珍, 蓝家程, 袁道先, 王云, 杨龙, 敖向红 (2085)
长沙地区不同水体稳定同位素特征及其水循环指示意义	李广, 章新平, 张立峰, 王跃峰, 邓晓军, 杨柳, 雷超桂 (2094)
元阳梯田水源区土壤水氢氧同位素特征	张小娟, 宋维峰, 吴锦奎, 王卓娟 (2102)
植草沟控制道路径流污染效果的现场实验研究	黄俊杰, 沈庆然, 李田 (2109)
Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究	丁春生, 马海龙, 傅洋平, 赵世督, 李东兵 (2116)
三维花状结构 α -FeOOH 协同 H ₂ O ₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠	许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 苑宝玲, 崔浩杰, 付明来 (2122)
UV/H ₂ O ₂ 降解羟苯甲酮反应动力学及影响因素	冯欣欣, 杜尔登, 郭迎庆, 李华杰, 刘翔, 周方 (2129)
钼掺杂 TiO ₂ 光催化降解全氟辛酸	刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 李明洁, 陈颖, 王莉, 匡瑜, 张搏, 朱有慧 (2138)
低频无极灯降解偶氮染料酸性橙 7	吴朋, 吴军, 高士祥, 孙成, 蒋正方 (2147)
纳米 Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ 非均相类 Fenton 体系对 3,4-二氯三氟甲苯的降解	孙正男, 杨琦, 纪冬丽, 郑琳 (2154)
流变相法制备包覆型 CMC-Fe ⁰ 及降解水中 TCE 的研究	樊文井, 成岳, 余淑贞, 范小丰 (2161)
Pd-Fe/石墨烯多功能催化阴极降解 4-氯酚机制研究	祁文智, 王凡, 王辉, 施钦, 逢磊, 卞兆勇 (2168)
锰氧化物改性硅藻土对苯胺的去除动力学与机制	肖少丹, 刘露, 姜理英, 陈建孟 (2175)
铅-十六烷基三甲基氯化铵改性活性炭对水中硝酸盐和磷酸盐的吸附特性	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 王虹 (2185)
聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)对水溶液中刚果红的吸附	张变变, 廖运文, 高和军, 王忠志, 帅超 (2195)
大型再生水厂不同污水处理工艺的能耗比较与节能途径	杨敏, 李亚明, 魏源送, 吕鑑, 郁达伟, 刘吉宝, 樊耀波 (2203)
污泥水热液化水相产物中氮元素变化规律的研究	孙衍卿, 孙震, 张景来 (2210)
不同接种污泥 ABR 厌氧氨氧化的启动特征	张海芹, 王翻翻, 李月寒, 陈重军, 沈耀良 (2216)
基于微波-过氧化氢-碱预处理的污泥水解影响因素	贾瑞来, 魏源送, 刘吉宝 (2222)
蠡河底泥中反硝化复合菌群富集及菌群结构研究	雍佳君, 成小英 (2232)
不同类型及不同浓度抗生素条件下活性污泥丝状菌种群多样性分析	王润芳, 王琴, 张红, 齐嵘 (2239)
石油降解菌的分离鉴定及 4 株芽胞杆菌种间效应	王佳楠, 石妍云, 郑力燕, 王喆, 蔡章, 刘杰 (2245)
Shevanelia oneidensis MR-1 对针铁矿的还原与汞的生物甲基化	司友斌, 孙林, 王卉 (2252)
根表铁氧化物胶膜对水稻吸收锕钍沙星的影响	马微, 鲍艳宇 (2259)
不同耕作措施对旱作夏玉米田土壤呼吸及根呼吸的影响	禄兴丽, 廖允成 (2266)
城市区域近地表灰尘及重金属沉降垂向季节变化	李晓燕, 张舒婷 (2274)
中山市农业区域土壤-农产品中邻苯二甲酸酯 (PAEs) 污染特征	李彬, 吴山, 梁金明, 梁文立, 陈桂贤, 李拥军, 杨国义 (2283)
经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟	张云惠, 刘伟健, 程芳芳, 熊冠男, 杨笑寒, 王歆, 陶澍, 邢宝山, 刘文新 (2292)
生物炭输入对土壤本底有机碳矿化的影响	陈威, 胡学玉, 陆海楠 (2300)
改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用	曾伟铨, 宋波, 袁立竹, 黄宇妃, 伏凤艳 (2306)
蒙脱石-OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制	曾燕君, 周志军, 赵秋香 (2314)
焦岗湖湿地土地利用格局演变及区域可持续性评价	杨阳, 蔡怡敏, 白艳莹, 陈卫平, 杨秀超 (2320)
《环境科学》征订启事 (1965) 《环境科学》征稿简则 (2115) 信息 (1925, 2076, 2084, 2146)	

经口摄入土壤多溴联苯醚生物可给性变化及影响因素的体外消化模拟

张云惠¹, 刘伟健¹, 程芳芳¹, 熊冠男¹, 杨笑寒¹, 王歆¹, 陶澍¹, 邢宝山², 刘文新^{1*}

(1. 北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 马萨诸塞大学植物、土壤与昆虫科学系, 埃姆斯特, 马萨诸塞州 01003, 美国)

摘要: 误食土壤是污染物(如多溴联苯醚)人体(主要是儿童)暴露的重要途径, 人体消化道内污染物吸收的生物可给性是针对此种暴露方式进行定量风险评估的有效途径之一。本研究采用体外消化实验模拟3种不同有机碳含量的天然土壤中典型多溴联苯醚(BDE-28、BDE-47、BDE-99和BDE-153)在胃和小肠消化液中的释放, 验证部分消化释放的多溴联苯醚因消化残留固相表面的再吸附造成低估实际生物可给性, 并通过不同水土比的拟合计算予以校正。结果表明, 校正后的消化率普遍高于校正前; 就不同土样而言, BDE-28、BDE-47、BDE-99和BDE-153在不同初始暴露浓度条件下平均提升比例范围分别为14.3%~42.3%、11.1%~32.1%、4.9%~12.3%和0.0%~7.7%。因此, 未经校正的消化率会显著低估PBDEs消化道内的生物可给性, 尤其是低溴代组分及PBDEs初始浓度较高或高TOC含量的土样。校正后BDE-28、BDE-47、BDE-99和BDE-153的消化率分别维持在21.9%~54.7%、18.8%~43.1%、13.4%~27.2%和9.3%~19.9%。此外, PBDEs的消化率与其辛醇-水分配系数的对数 $\lg K_{ow}$ 呈显著负相关; 而与土壤TOC含量及PBDEs初始暴露浓度的相关性并不显著, 尤其是高溴代组分。

关键词: 体外消化模拟; 多溴联苯醚; 生物可给性; 消化率校正; 天然土壤; 影响因素

中图分类号: X131; X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)06-2292-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.06.050

Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an *In-vitro* Gastrointestinal Model

ZHANG Yun-hui¹, LIU Wei-jian¹, CHENG Fang-fang¹, XIONG Guan-nan¹, YANG Xiao-han¹, WANG Xin¹, TAO Shu¹, XING Bao-shan², LIU Wen-xin^{1*}

(1. Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Department of Plant, Soil, Insect Sciences, University of Massachusetts, Amherst, MA 01003, USA)

Abstract: Intake of contaminated soils is considered as an important exposure pathway of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) to humans, especially for children during their outdoor hand-to-mouth activities. Oral bioaccessibility is an essential tool to quantitatively assess the exposure risk of pollutants. In this study, we employed an *in vitro* digestion model to mimic the gastrointestinal digestion of typical PBDEs (BDE-28, BDE-47, BDE-99 and BDE-153 at a series of initial concentrations) in three natural soil samples with different TOC contents and to verify a previous hypothesis that the sorption of PBDE fraction mobilized from soil into digestive fluid on the surface of residual solid phase may lead to an underestimation of bioaccessibility of PBDEs. In addition, a method with multiple fluid-to-solid ratios was applied to calibrate the underestimation. The results indicated that the calibrated digestibility values were commonly higher than those without correction. For the different soil samples, the averaged increasing rates of PBDE digestibility at different initial concentrations ranged from 14.3% to 42.3%, from 11.1% to 32.1%, from 4.9% to 12.3% and from 0.0% to 7.7% for BDE-28, BDE-47, BDE-99 and BDE-153, respectively. Therefore, the bioaccessibility of PBDEs in gastrointestinal gut would be significantly underestimated without calibration, especially for tri- and tetra-BDEs and soil samples with low TOC contents or high PBDEs concentrations. The corrected digestibility values of BDE-28, BDE-47, BDE-99 and BDE-153 were 21.9%-54.7%, 18.8%-43.1%, 13.4%-27.2% and 9.3%-19.9%, respectively. The results indicated that the PBDEs digestibility was negatively correlated with $\lg K_{ow}$; whereas there was no significant correlation of PBDE bioaccessibility with TOC contents in soils or with initial concentrations of PBDEs, particularly for the highly brominated components.

Key words: *in vitro* gastrointestinal simulation; PBDEs; bioaccessibility; digestibility calibration; natural soils; influencing factors

多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 作为主要的阻燃剂被广泛应用在电子电器、化工、交通等诸多领域中^[1,2]。众多研究发现, 多种PBDEs组分具有潜在的或已证明的致癌性、致突变

收稿日期: 2014-11-21; 修订日期: 2014-12-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(41390240, 41071312); 国家重点基础研究规划(973)项目(2014CB441101); 北京大学“111”计划项目

作者简介: 张云惠(1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染化学, E-mail: 1201214491@pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: wxliu@urban.pku.edu.cn

性和其它毒理效应^[3]。天然土壤是包含多种介质的非均相复杂体系,通常是各类持久性有机污染物的积聚汇;而当环境条件发生变化时土壤则可能成为污染物的释放源。有研究表明,我国北方部分地区天然土壤中 PBDEs 总浓度为 1.25 ~ 3 673.41 ng·g⁻¹,平均 749.29 ng·g⁻¹,其中 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-153 和 BDE-209 为主要成分^[4]。作者前期完成的大量文献调研表明,BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-153 和 BDE-209 也是国内外土壤 PBDEs 污染集中报道的重要组分(限于篇幅,略去相关文献)。手口暴露是人体(主要是儿童)暴露 PBDEs 的主要途径之一^[5],研究表明儿童每天因误食或接触摄入土壤 50 ~ 200 mg^[6],因此,利用人体消化道内吸收 PBDEs 的生物可给性进行定量风险评估确有必要。

体外模拟是一种研究食物等介质中化学物质吸收过程的重要方法,近年来逐渐被应用于持久性有机污染物对人体健康的暴露风险评估^[7,8];迄今为止,对天然土壤中多溴联苯醚的体外消化模拟研究仍较少。目前,大部分体外胃肠模拟技术根据污染物在固相基质和消化液中的平衡分配原理模拟其在体内微环境中的释放过程^[9,10],需要指出:在实验体系中,从固相基质上经消化释放的污染物通常以液相游离态和固相表面吸附态两种形式存在,后者在固液分离过程中未计入可消化部分^[11,12];而在人体消化道中,因消化液的消化稀释作用以及肠壁细胞的吸收作用,体系的吸附平衡向解吸方向移动,部分吸附在固相表面的污染物可被释放并被肠壁细胞吸收。因此,若仅以液相中的污染物代表生物可给态,很可能显著低估污染物的生物可给性,从而导致对体内暴露剂量以及暴露风险的低估^[13~15]。基于这一考虑,本研究针对典型多溴联苯醚自身的理化特性,拟采用不同水土比拟合计算方法进行残留固相吸附量的校正^[14,15]。

通过体外消化模拟并校正胃肠道中污染物的生物可给性是评估污染物对人体暴露风险的有效手段^[16],探讨影响消化率的影响因素能更准确地了解人体组织对污染物的消化吸收特性。目前已开展一些有关持久性有机污染物体内消化率影响因素的研究,但结果不尽相同。Yu 等^[17,18]采用体外胃肠消化模拟实验证明影响灰尘中多溴联苯醚生物可给性的主要因素是灰尘中有机质成分及灰尘孔体积,与污染物的辛醇-水分配系数 K_{ow} 的相关性不大。而 Jia 等^[19]采用固相微萃取法对沉积物中多溴联苯醚的

生物可给性研究表明,多溴联苯醚的生物可给性与沉积物中有机碳成分及污染物溴代程度有关。

本研究采用稳态胃肠体外消化模型^[20]模拟 3 种不同总有机碳(TOC)含量的天然土壤中典型多溴联苯醚组分(BDE-28、BDE-47、BDE-99 和 BDE-153)在消化道中的释放过程,分析天然土壤中多溴联苯醚的消化特点,探讨影响其消化率的主要因素。

1 材料与方法

1.1 材料与方法

胃蛋白酶(P7125, SIGMA-ALDRICH, 美国),脂肪酶(L3126, SIGMA, 美国),胆汁盐(B8361, SIGMA, 美国),胰液素(P7545, SIGMA-ALDRICH, 美国)和 α -淀粉酶(20 Units·mg⁻¹, WAKO, 日本)。

缓冲溶液:3 种缓冲溶液分别为磷酸盐溶液(5.7 g Na₂HPO₄ 和 8.8 g NaH₂PO₄ 溶于 500 mL 水中, pH = 6.5), KCl-HCl(KCl 8 g·mL⁻¹, pH = 1.0)和磷酸盐溶液(33.5 g Na₂HPO₄ 与 1.1 g NaH₂PO₄ 溶于 500 mL 水中, pH = 7.8)。所用药剂购自中国药集团化学试剂有限公司(分析纯)。

PBDEs 标样: BDE-28、BDE-47、BDE-99 和 BDE-153 单化合物标样(Accustandards, USA),内标 C¹³-PCB208(Cambridge Isotope laboratories),回收率标准物 C¹³-PCB141(Cambridge Isotope Laboratories)。用正己烷稀释标样配制标准溶液。预备性研究显示 BDE-209 的吸附校正规律不明显,可能因 BDE-209 在消化过程中易降解为低溴代组分而造成检测误差;且其疏水性很强,不易从固相表面解吸,故本研究未包括 BDE-209 的校正结果,有待未来进一步完成。

实验过程中所用有机试剂均为色谱纯。氧化铝、硅胶(100 ~ 200 目,国药集团化学试剂有限公司)在 450℃ 焙烧 6 h,使用前在 130℃ 活化 12 h。无水硫酸钠(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)在 650℃ 焙烧 6 h。浓硫酸和 NaOH 购于北京化工厂。所有玻璃器皿用超声清洗后在 450℃ 焙烧 6 h。

3 种天然表土样品采自北京昌平十三陵水库,样点远离工业区,污染物背景值可忽略不计。土壤类型为褐土(砂质壤土),3 种土样的 pH 范围 8.0 ~ 8.4,机械组成以砂粒(平均 67%)、粉砂(平均 18%)和黏粒(平均 15%)为主。室温风干后,土样研磨通过 200 目筛网测得 TOC 含量分别为 0.9%、3.0% 和 5.3%。土样分别标记为 1 号、2 号和 3 号。

1.2 实验设计

1.2.1 土壤老化实验

取 3 g 土壤样品于 150 mL 锥形瓶中,加入 30 mL 丙酮,再加入 4 种 PBDEs 标样,使 3 种土壤的初始 PBDEs 暴露浓度为 100、200、300、400 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,置于摇床中以 130 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速振荡 2 h 摇匀,然后取出倒入培养皿中在通风橱中挥发,待挥发完毕后用铝箔包裹避光保存 3 d. 以往的研究结果表明,3 d 时间可达到吸附的稳态平衡^[21].

1.2.2 消化实验

体外消化实验参照文献介绍的稳态胃肠体外消化模型^[20]. 在盛放 0.2 g 土样^[6]的 50 mL 聚四氟乙烯离心管中分三阶段顺次加入不同消化液,使其液相体积为 30 mL,避光振荡(130 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)培养:①加入 4.6 mL 含 α 淀粉酶(2.8 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)的磷酸盐缓冲体系,37℃ 消化 5 min,模拟口腔阶段;②加入 6.9 mL 含胃蛋白酶(10 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)的 HCl-KCl 缓冲体系,37℃ 消化 2 h,模拟胃消化阶段;③加入 18.5 mL 含胰液素(20 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)、脂肪酶(3 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)和胆汁盐(14 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$)的磷酸盐缓冲体系,37℃ 消化 2 h,模拟小肠消化阶段;④按 50% 的比例向体系中加入 50 μL 回收率指示物(C^{13} -PCB141, 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),放入离心机中离心分离(9 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 min, 4℃)固液两相,分别进行提取、净化和测定. 为有效表示土壤浓度,实验过程中对老化土壤采取直接微波萃取[50 mL 萃取池,20 mL 正己烷/丙酮混合溶剂(1:1, 体积比),MARS-Xpress, CEM, 1200 W-110℃, 升温 10 min、萃取 10 min].

1.2.3 吸附校正实验

采用不同固液比方法验证消化过程中释放的溶解态 PBDEs 重新吸附在固相残渣表面的基本假设,并校正其对消化率的影响^[22].

在 0.2 g 土壤样品中按上述步骤分三阶段加入 5 mL 混合消化液(2:3:8, 近似体积比)消化 5 min + 2 h + 2 h 后,用相同溶液将体积分别补至 5、10、20、30 和 40 mL,使其保持消化液浓度不变的情况下,水土比(W/S)分别变为 25、50、100、150、200^[23],20℃ 避光平衡振荡(130 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$) 2 h 后离心分离,弃去固相,只对液相样品进行提取、净化和测定.

1.2.4 样品提取、净化和测定分析

离心后的液相样品直接经液液萃取提取(100 mL 4% 无水硫酸钠溶液、30 mL $\times 2$ 正己烷、振荡器振荡 3 min, 转速 300 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$); 固相样品经微波萃取后再采用液液萃取方法提取.

萃取后样品用五层酸碱硅胶混合柱净化,层析柱制备方法详见文献[24]. 提取液经旋蒸浓缩后用 2 mL 左右的正己烷分两次转移至层析柱顶端,加入 20 mL 正己烷溶液以 2.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度淋洗,淋洗液弃去,然后用 70 mL (1:1, 体积比) 二氯甲烷和正己烷混合液淋洗,收集淋洗液经旋蒸、氮吹定容至 1 mL,最后加入 50 μL 内标 ^{13}C -PCB208 (1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). PBDEs 组分使用气相色谱质谱联用仪检测[Agilent 7890GC-5975C, MS (NCI)] 测定. 内标法(C^{13} -PCB208, J&K Chemical, USA) 定量. 色谱条件:石英毛细管色谱柱(HP-5 MS), 12.5 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm (内径),具体检测条件可参考文献[24].

1.3 质量控制

配制标准曲线选择 7 个标准溶液浓度(5 ~ 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)以覆盖样品浓度,保证标准曲线的线性结果符合要求($R^2 > 0.99$). 每批样品测定两个程序空白(包括消化和提取的全程序,用作空白校正),消化实验设置 3 组平行,校正实验设置 2 组平行. 仪器对 BDE-28、BDE-47、BDE-99 和 BDE-153 的检出下限均为 0.5 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$. 样品中按 50% 的数量比例加入回收率指示物 C^{13} -PCB141, 其回收率范围为 71% ~ 112%.

1.4 数据统计分析

利用 SPSS Version 13.0 进行相关统计分析. 统计方法采用非线性回归、相关分析检验的显著性检验水平取 0.05. 利用不同液固比方法进行吸附校正,根据吸附平衡计算吸附量和吸附系数^[13, 14].

2 结果与讨论

2.1 消化实验中的吸附现象

在人体消化道内,肠壁细胞持续分泌消化液,且持续从消化液内吸收污染物,污染物逐渐被稀释,导致吸附平衡向解析方向移动,吸附在固相表面的污染物被释放出来并被肠壁细胞所吸收,因此吸附现象可以忽略不计. 而在体外消化实验中,固液分配过程完全取决于 PBDEs 在残余固相表面吸附的热力学性质,部分经消化作用释放出来的污染物不可避免地吸附在固态消化残渣上,经固液分离后进入固相而未计入可消化部分. 因此,若不考虑吸附作用对吸附平衡的影响,仅用分离后保留在液相的污染物代表生物可给态,其结果很可能显著低估污染物的生物可给性.

PBDEs 是否在固相提取残渣上有显著的吸附现象可通过比较相同固相总量、不同液相体积条件

下测定液相中 PBDEs 浓度及绝对量确定. 当吸附现象不发生或可忽略不计, 改变液相体积时, 液相 PBDEs 稀释或者浓缩, PBDEs 绝对量应维持不变或没有显著差异; 若有明显吸附, 则改变液固比将导致平衡移动, 液相 PBDEs 浓度变化的同时, 绝对量也随液相体积增加而增加. 因 3 种土样的结果总体相似, 限于篇幅以及方便说明和总结规律, 本研究中以 3 号土为例进行阐述. 图 1 中分别为 PBDEs 初始暴露浓度水平为 $300 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 5 种不同水土比 (W/S) 条件下 BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-153 的液相浓度 (c_w , $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和绝对质量 (M_w ,

ng). 可以看出, 随水土比上升 (即液相体积增大), 4 种同系物的液相浓度呈非线性降低, 但绝对量却有逐渐上升的一般趋势 (尤其是 W/S 为 25 ~ 100), 且组分溴代程度越低, 这一规律越明显; 其它两种土壤样品及不同暴露浓度水平下的液相浓度和绝对质量数值虽有所差异, 但基本规律与上述一致. 显然, 伴随液相体积增加, 部分吸附在固相残渣上的污染物因解吸而进入液相, 增加液相中污染物的质量浓度. 另外, 因 PBDEs 不同组分的分子量、辛醇-水分分配系数与水溶性等理化性质不同, 解吸程度存在一定的差异, 下文将予以说明.

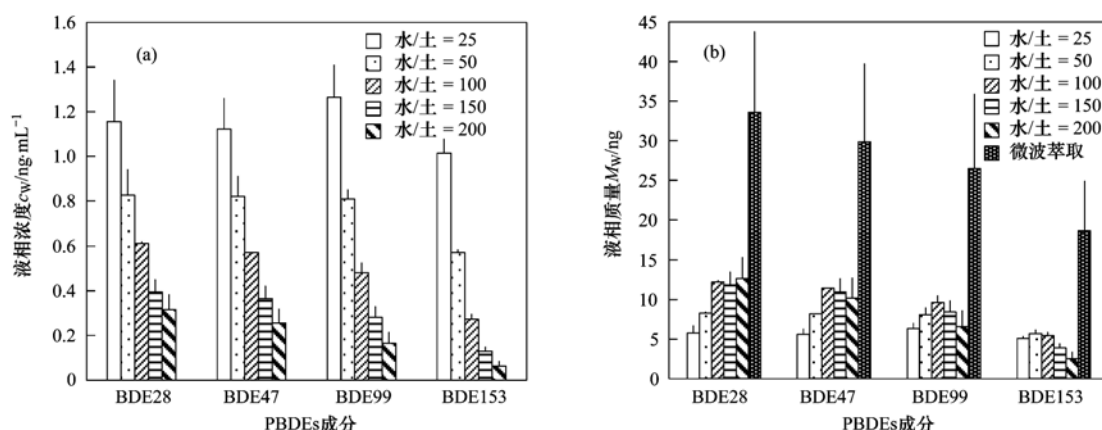


图 1 土样 (3 号土, $300 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 为例) 消化液中 PBDEs 浓度和质量与水土比的关系

Fig. 1 Concentrations of PBDEs in digestive solutions of soil sample 3 at different water/soil ratios

2.2 吸附分配的定量估计

Tao 等^[25] 研究人员已建立基于不同水土比研究沉积物和土壤中水溶性有机物在水相和固相间分配定量关系的方法同步测定吸附系数和吸附量. 本研究沿用这一方法, 根据 5 种水土比条件下实测得到的污染物液相浓度, 采用下述公式进行拟合, 得到可给态总量 (Q_s , ng) 和吸附系数 (K_s , $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$) 的估值.

$$c_w = \frac{Q_s}{V_w + W_s K_s}, \quad K_s = \frac{c_s}{c_w} \quad (1)$$

式中, c_w ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$) 和 c_s ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$) 分别为液相和吸附相浓度, V_w (mL) 和 W_s (g) 分别是液相体积和固相质量. 图 2 为典型的拟合结果 (以 3 号土, BDE-28, $300 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 为例). 其它土样以及不同初始暴露浓度条件下的实测数据均表现出近似的拟合效果.

表 1 列举 PBDEs 初始暴露浓度为 $300 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, BDE-28、BDE-47、BDE-99 和 BDE-153 在 3 种土壤中的吸附系数 (K_s , $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)、可给态总量 (Q_s , ng) 以及拟合的可决系数 (R^2). 需要指明, 在 100、200 和

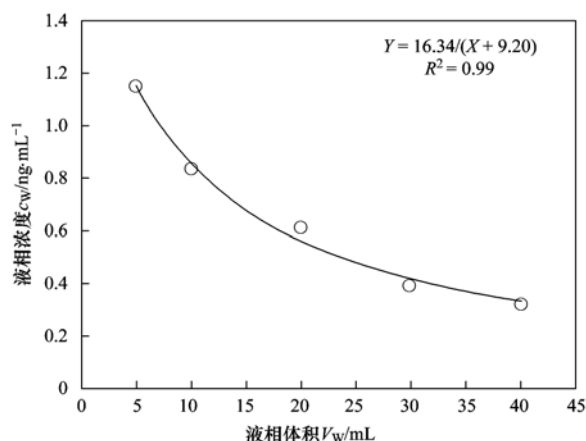


图 2 土样 (3 号土, $300 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 为例) 提取液中 BDE-28 浓度随液相体积变化的拟合结果

Fig. 2 Regression fitting of BDE-28 concentration in the digestive fluid from soil sample 3 as a function of fluid volume

$400 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始暴露浓度水平下, 也有类似的数据结果. 总体而言, 90% 的实验情况拟合效果良好, $R^2 > 0.95$. 个别情况下 K_s 未得到合理的拟合值可能与实验误差、拟合误差有关.

表 1 PBDEs 经吸附校正后在不同土壤固相上的吸附系数和可给态总量¹⁾

Table 1 Calibrated sorption coefficients and total quality of bioaccessible PBDEs for different soil samples					
土样	拟合参数	BDE-28	BDE-47	BDE-99	BDE-153
1 号土 (TOC = 0.9%)	Q_s	20.29	17.31	15.62	9.56
	K_s	22.23	22.33	11.60	3.68
	R^2	1.00	1.00	1.00	0.99
2 号土 (TOC = 3.0%)	Q_s	15.58	12.16	8.82	4.26
	K_s	23.73	16.90	5.21	NF
	R^2	0.98	0.99	1.00	1.00
3 号土 (TOC = 5.3%)	Q_s	16.44	14.67	10.04	5.25
	K_s	46.22	40.05	14.17	0.46
	R^2	0.99	0.99	0.99	0.98

1) 以初始暴露浓度 300 ng·g⁻¹ 为例; NF: 未获得合理的拟合结果

2.3 吸附差异的影响因素

以 3 号土样为例,由 PBDEs 经体外消化后在溶解态、吸附态、残渣态中的分配关系(图 3)可以看出,土壤中 PBDEs 初始暴露浓度越大,污染物在固相中的吸附现象越明显,且低溴代组分比高溴代组分表现出更明显的吸附现象(即 F2 所占比例更高),而且对于其它两种土样也有类似现象. 总体而言,对于不同组分(BDE-28、BDE-47、BDE-99 和 BDE-153),不同土样及初始暴露浓度下,F2 所占比例范围分别为 1.1% ~ 22.7%, 0.3% ~ 15.7%, 0.0% ~ 6.6% 和 0.0% ~ 1.8%, 均值为 5.7%, 4.1%, 1.5% 和 0.5%. 结合误差分布情况,初始浓

度较低时因组分形态浓度接近 GC-MS 仪器检出限,实验误差可能较大. 就不同溴代程度的多溴联苯醚而言,吸附校正对低溴代组分的意义更大,原因可能包括以下两方面.

(1) 解吸程度方面 土壤对不同多溴联苯醚的固着能力不同,由于高溴代联苯醚 lgK_{ow} 和分子量较大,表现出对土壤颗粒更强的吸附性,即使增加水土比也不易将其从土壤颗粒中解吸出来. 图 1(a) 中在初始多溴联苯醚暴露浓度相同时,微波萃取的 BDE-153 浓度低于低溴代联苯醚浓度这一现象中也可得到解释. 相对而言,低溴代联苯醚与土壤颗粒的结合不很牢固,且没有表现出极强的憎水性,因此

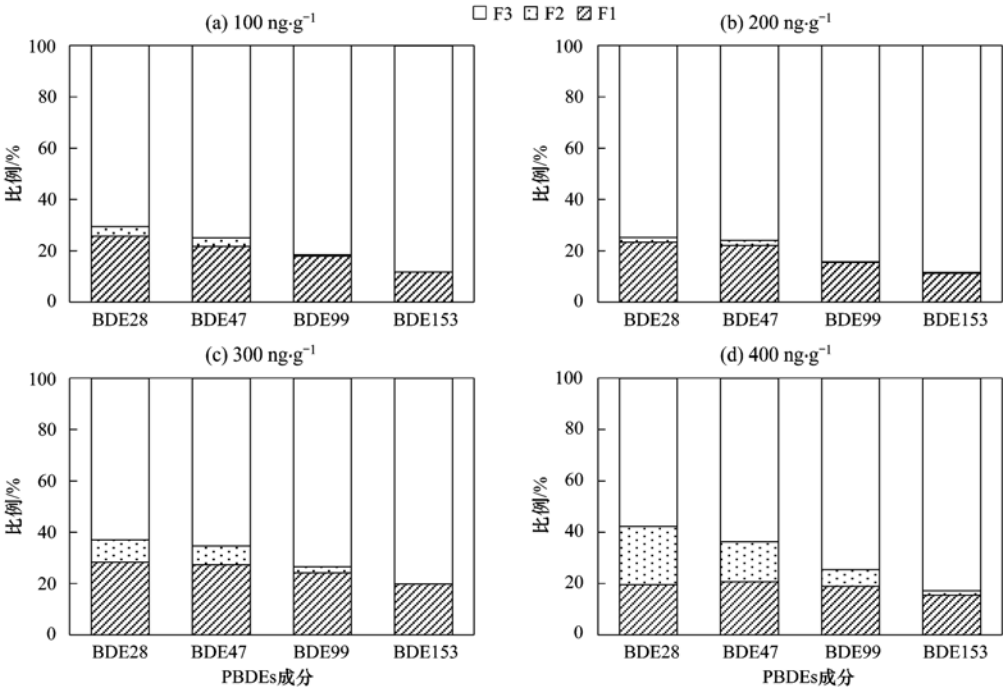


图 3 不同初始暴露浓度 PBDEs 经体外消化后在溶解态(F1)、吸附态(F2)和残余态(F3)间的分配(以 3 号土为例)

Fig. 3 Distributions of dissolved(F1), sorbed(F2) and residual(F3) fractions in soil sample 3 after *in vitro* gastrointestinal digestion at different initial PBDEs exposure concentrations

较易解吸。

(2) 憎水性方面 相对于憎水性较强的高溴代联苯醚,增加水土比使消化液(液相)体积增大更易促进憎水性较弱的低溴代组分从残余固相颗粒上解吸释放。

2.4 天然土壤中 PBDEs 的体外消化及消化率校正

以 3 号土壤样品为例,从图 4 中可以看出,经消化后不同 PBDEs 组分主要在固相中存在,而且可以发现,部分样品中液相与固相中 PBDEs 的总和大于未经消化直接微波萃取出的土壤中污染物的含量;这一现象在其它土样及不同初始暴露浓度下也较为常见。这是因为含酶消化液提取过程可以将土壤中部分通过化学方法也无法提取出的污染物消化出来,这一现象与吕艳等^[8]对六六六进行体外消化模拟的研究结果相一致。

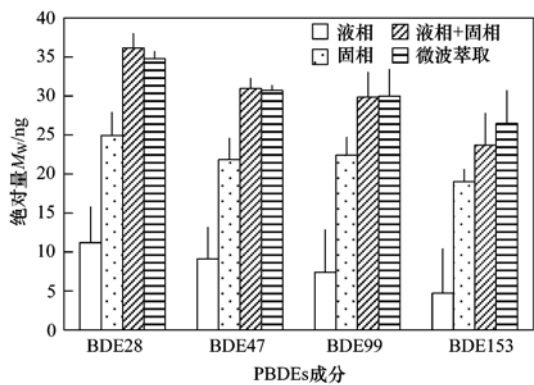


图 4 土样中不同 PBDEs 组分的固、液相绝对量(以 3 号土为例)
Fig. 4 Solid and aqueous phase absolute amounts of PBDEs in digestive solutions of soil sample 3

根据表 2,校正后消化率比校正前普遍提高,对于不同多溴联苯醚 BDE-28、BDE-47、BDE-99 和 BDE-153 在不同初始暴露浓度条件下平均提升比例范围分别为 14.3% ~ 42.3%、11.1% ~ 32.1%、4.9% ~ 12.3% 和 0.0% ~ 7.7% (均值分别为 26.3%、19.7%、8.1% 和 3.6%)。当 PBDEs 初始暴露浓度为 400 ng·g⁻¹时,消化率提高幅度最为显著,最高可达 116.2%。因此,如果不做校正,则会造成对 PBDEs 生物可给性的低估,尤其是低溴代组分,原因可能是高溴代组分憎水性强,即使增加水土比也很难从固相表面解吸到液相中。就 TOC 含量不同的土样而言,从 1 号土到 3 号土,多溴联苯醚组分的平均校正消化率大多呈现增加趋势。不同土样之间的校正差别较为显著,校正作用对 TOC 含量较高的土样影响更大,这一点与吕艳等^[8]对土壤中六六六体外消化的校正规律相一致。由于表 2 中数据

为校正前后消化率的差值与校正前消化率的比值,因此个别消化率增长百分数为负值的情况可能与测定和拟合误差有关。

表 2 不同条件下 PBDEs 经吸附校正后消化率
相对校正前消化率的增长百分数/%

Table 2 Increasing percentages of PBDEs digestibility after sorption calibration compared to initial ones under different conditions/%					
土样	暴露浓度 /ng·g ⁻¹	BDE-28	BDE-47	BDE-99	BDE-153
1 号 (TOC = 0.9%)	100	5.0	2.9	1.3	21.9
	200	6.3	1.6	-2.9	0.0
	300	14.5	15.0	7.6	3.1
	400	31.3	24.8	13.8	5.9
	平均	14.3	11.1	4.9	7.7
2 号 (TOC = 3.0%)	100	25.0	18.1	12.2	5.5
	200	31.0	21.8	8.9	0.0
	300	15.8	11.4	3.2	-5.5
	400	17.7	11.8	3.8	0.0
	平均	22.4	15.8	7.0	0.0
3 号 (TOC = 5.3%)	100	14.2	15.6	2.8	-2.5
	200	8.0	9.8	1.9	3.5
	300	30.6	26.4	9.7	0.5
	400	116.2	76.6	34.7	11.5
	平均	42.3	32.1	12.3	3.2

校正后消化率(D_2)与校正前消化率(D_1)相关关系如图 5 所示,绝大多数校正后的消化率有所提高,数据点基本分布在直线 $Y=X$ 上方。

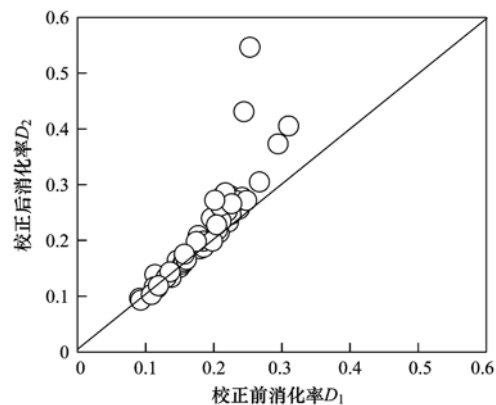


图 5 吸附校正前后消化率的相关性
Fig. 5 Correlation of digestibility before and after sorption calibration

2.5 影响 PBDEs 消化率的因素

在 4 种不同 PBDEs 初始暴露水平下,3 种土壤中 PBDEs 校正后的消化率如表 3 所示。

经校正后,BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-153 的消化率分别维持在 21.9% ~ 54.7%、18.8% ~ 43.1%、13.4% ~ 27.2%、9.3% ~ 19.9%。可以看出,随多溴联苯醚溴代程度的增加,消化率逐渐降低,说明高溴代联苯醚的生物可给性低于低溴代联

表 3 校正后 3 种土壤样品中 PBDEs 的消化率/%
Table 3 Digestibility of PBDEs after sorption calibration for the soil samples/%

土样	TOC/%	暴露浓度 /ng·g ⁻¹	BDE-28	BDE-47	BDE-99	BDE-153
1 号	0.9	100	23.3	21.4	15.2	13.9
		200	21.9	18.8	13.4	9.3
		300	27.7	25.3	19.9	13.4
		400	28.5	26.2	19.8	14.4
		平均	25.4 ± 3.5	22.9 ± 4.1	17.1 ± 3.7	12.8 ± 3.5
2 号	3.0	100	28.0	20.9	16.5	9.6
		200	28.3	24.0	17.1	11.4
		300	27.1	23.5	16.2	10.3
		400	26.6	22.8	16.6	11.9
		平均	27.5 ± 0.9	22.8 ± 1.9	16.6 ± 0.5	10.8 ± 1.1
3 号	5.3	100	30.5	25.9	18.5	11.5
		200	25.7	24.7	15.8	11.7
		300	40.5	37.3	27.2	19.9
		400	54.7	43.1	27.2	17.5
		平均	37.9 ± 16.9	32.8 ± 10.4	22.2 ± 6.4	15.2 ± 4.8

苯醚,这一点与 Tang 等^[26]对多环芳烃的研究结果相一致;其它有关多溴联苯醚生物可给性的研究也有类似的结论^[27,28].而且,消化率与 PBDEs 的初始暴露浓度存在一定的相关性,但在 $P = 0.05$ 水平上并不显著,尤其是高溴代组分(BDE-28; $R^2 = 0.78$, $P = 0.12$; BDE-47; $R^2 = 0.87$, $P = 0.061$; BDE-99; $R^2 = 0.69$, $P = 0.23$; BDE-153; $R^2 = 0.68$, $P = 0.19$).这与 Yu 等^[23]对灰尘中多溴联苯醚体外消化的研究结果较为一致.需要指出,TOC 含量不同的 3 种土样对不同多溴联苯醚组分消化率的影响特点不尽相同,原因可能是不同多溴联苯醚与土壤颗粒及其中不同有机质组分的结合能力不同,情况较为复杂,还需结合其它因素如土壤颗粒结构、有机质组分的结

构与性质等开展进一步的研究.

取校正前后消化率的平均值,考察消化率 D 与 K_{ow} 之间的相关性,结果如图 6 所示.其中实线为校正后 $\lg K_{ow}$ - $\lg D_2$ 的拟合结果,虚线为校正前 $\lg K_{ow}$ - $\lg D_1$ 的拟合结果.从中可见,校正后消化率与不同 PBDE 组分 $\lg K_{ow}$ 呈显著负相关($P < 0.05$);而与土壤 TOC 的关系则不显著,尤其是高溴代联苯醚(BDE-28; $R^2 = 0.87$, $P = 0.06$; BDE-47; $R^2 = 0.66$, $P = 0.28$; BDE-99; $R^2 = 0.30$, $P = 0.42$; BDE-153; $R^2 = 0.03$, $P = 0.84$).

3 结论

(1) 本研究采用稳态胃肠体外消化模型在 4 种不同 PBDEs 初始暴露浓度水平下对天然土壤中 BDE-28、BDE-47、BDE-99 和 BDE-153 进行体外消化模拟,并采用不同液固比的方法有效校正吸附作用对消化率的低估.校正后的消化率普遍高于校正前,能更有效地评估人体组织对多溴联苯醚的消化吸收风险.尤其对低溴代联苯醚、PBDEs 初始暴露浓度较高以及 TOC 含量较高的土壤,消化率校正作用更为显著.

(2) 从消化角度来看,吸附校正后消化率与多溴联苯醚组分的辛醇-水分配系数 $\lg K_{ow}$ 的关系更加明显,呈显著负相关.而另一方面,其与 PBDEs 初始暴露浓度及 TOC 的关系不太显著,特别是高溴代组分($P > 0.05$).因此,低溴代组分更容易从土壤表面解吸出来,进而被人体组织吸收,对人体的健康风险更大.

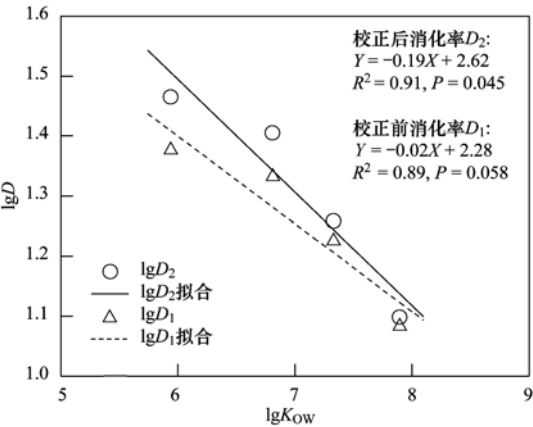


图 6 校正前后消化率 $\lg D$ 与 $\lg K_{ow}$ 的关系
Fig. 6 Relationship of $\lg K_{ow}$ and digestibility ($\lg D$) of PBDEs before and after sorption calibration

参考文献:

- [1] Pirard C, De Pauw E. Absorption, disposition and excretion of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in chicken [J]. Chemosphere, 2007, **66**(2): 320-325.
- [2] Ma J, Qiu X H, Zhang J L, *et al.* State of polybrominated diphenyl ethers in China: An overview [J]. Chemosphere, 2012, **88**(7): 769-778.
- [3] Talsness C E. Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: A flame-retardant additive in several consumer products [J]. Environmental Research, 2008, **108**(2): 158-167.
- [4] 曾甯, 姚建, 唐阵武, 等. 典型废旧塑料处置地土壤中多溴联苯醚污染特征 [J]. 环境科学研究, 2013, **26**(4): 432-438.
- [5] Stapleton H M, Kelly S M, Allen J G, *et al.* Measurement of polybrominated diphenyl ethers on hand wipes: estimating exposure from hand-to-mouth contact [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(9): 3329-3334.
- [6] Oomen A G, Sips A J A M, Groten J P, *et al.* Mobilization of PCBs and lindane from soil during *in vitro* digestion and their distribution among bile salt micelles and proteins of human digestive fluid and the soil [J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(2): 297-303.
- [7] 胡庆亮, 黄宁宝, 王艳, 等. 模拟胃肠液用 Tenax 提取法测定多溴联苯醚的生物有效性 [J]. 环境化学, 2014, **33**(8): 1253-1260.
- [8] 吕艳, 张迪宇, 赛道建, 等. 土壤中六六六在消化道中生物可给性的体外测定 [J]. 生态毒理学报, 2009, **4**(2): 197-202.
- [9] Dean J R, Ma R L. Approaches to assess the oral bioaccessibility of persistent organic pollutants: A critical review [J]. Chemosphere, 2007, **68**(8): 1399-1407.
- [10] Yu Y X, Huang N B, Zhang X Y, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in food and associated human daily intake assessment considering bioaccessibility measured by simulated gastrointestinal digestion [J]. Chemosphere, 2011, **83**(2): 152-160.
- [11] 陆敏, 余应新, 张东平, 等. 胡萝卜中滴滴涕对人体生物有效性影响因素的体外研究 [J]. 环境化学, 2009, **28**(2): 220-224.
- [12] 徐瑾, 陈广春, 何欢, 等. 应用体外胃肠模拟法研究土壤中多氯联苯的生物有效性 [J]. 环境化学, 2011, **30**(5): 908-912.
- [13] Tao S, Lu Y, Zhang D Y. Assessment of oral bioaccessibility of organochlorine pesticides in soil using an *in vitro* gastrointestinal model [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(12): 4524-4529.
- [14] Tao S, Zhang D Y, Lu Y, *et al.* Mobility of polycyclic aromatic hydrocarbons in the gastrointestinal tract assessed using an *in vitro* digestion model with sorption rectification [J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(14): 5608-5612.
- [15] Tao S, Li L, Ding J N, *et al.* Mobilization of soil-bound residue of organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in an *in vitro* gastrointestinal model [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(3): 1127-1132.
- [16] Wang H S, Chen Z J, Wei W, *et al.* Concentrations of organochlorine pesticides (OCPs) in human blood plasma from Hong Kong: Markers of exposure and sources from fish [J]. Environment International, 2013, **54**: 18-25.
- [17] Yu Y X, Pang Y P, Li C, *et al.* Concentrations and seasonal variations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in in- and out-house dust and human daily intake via dust ingestion corrected with bioaccessibility of PBDEs [J]. Environment International, 2012, **42**: 124-131.
- [18] Yu Y X, Yang D, Wang X X, *et al.* Factors influencing on the bioaccessibility of polybrominated diphenyl ethers in size-specific dust from air conditioner filters [J]. Chemosphere, 2013, **93**(10): 2603-2611.
- [19] Jia F, Cui X Y, Wang W, *et al.* Using disposable solid-phase microextraction (SPME) to determine the freely dissolved concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments [J]. Environmental Pollution, 2012, **167**: 34-40.
- [20] Goñi I, Serrano J, Saura-Calixto F. Bioaccessibility of β -carotene, lutein, and lycopene from fruits and vegetables [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, **54**(15): 5382-5387.
- [21] Liu W X, Li W B, Hu J, *et al.* Sorption kinetic characteristics of polybrominated diphenyl ethers on natural soils [J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(9): 2815-2820.
- [22] 张迪宇, 吕艳, 赛道建, 等. 残渣吸着对消化道中土壤多环芳烃生物可给性体外测定的影响 [J]. 环境化学, 2009, **28**(4): 524-529.
- [23] Yu Y X, Pang Y P, Zhang X Y, *et al.* Optimization of an *in vitro* method to measure the bioaccessibility of polybrominated diphenyl ethers in dust using response surface methodology [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, **23**(10): 1738-1746.
- [24] Wang C, Li W, Chen J W, *et al.* Summer atmospheric polybrominated diphenyl ethers in urban and rural areas of northern China [J]. Environmental Pollution, 2012, **171**: 234-240.
- [25] Tao S, Lin B. Water soluble organic carbon and its measurement in soil and sediment [J]. Water Research, 2000, **34**(5): 1751-1755.
- [26] Tang X Y, Tang L, Zhu Y G, *et al.* Assessment of the bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing using an *in vitro* test [J]. Environmental Pollution, 2006, **140**(2): 279-285.
- [27] Abdallah M A, Tilston E, Harrad S, *et al.* *In vitro* assessment of the bioaccessibility of brominated flame retardants in indoor dust using a colon extended model of the human gastrointestinal tract [J]. Journal of Environmental Monitoring, 2012, **14**(12): 3276-3283.
- [28] 梁贤伟, 杨丽萍, 祝凌燕. TENAX 萃取表征土壤中多溴联苯醚(PBDEs)生物可利用性研究 [J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(9): 1712-1717.

CONTENTS

Hygroscopic Properties of Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing in Spring	XU Bin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Relative Humidity and Aerosol Physicochemical Properties on Atmospheric Visibility in Northern Suburb of Nanjing	YU Xing-na, MA Jia, ZHU Bin, <i>et al.</i> (1919)
Pollution Characteristics and Light Extinction Effects of Water-soluble Ions in PM _{2.5} During Winter Hazy Days at North Suburban Nanjing ...	ZHOU Yao-yao, MA Yan, ZHENG Jun, <i>et al.</i> (1926)
Characteristics of Winter Atmospheric Mixing Layer Height in Beijing-Tianjin-Hebei Region and Their Relationship with the Atmospheric Pollution	LI Meng, TANG Gui-qian, HUANG Jun, <i>et al.</i> (1935)
Process-based Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Paint Industry in the Yangtze River Delta, China	MO Zi-wei, NIU He, LU Si-hua, <i>et al.</i> (1944)
Concentrations and Speciation of Dissolved Heavy Metal in Rainwater in Guiyang, China	ZHU Zhao-zhou, LI Jun, WANG Zhi-ru (1952)
Situation and Characteristics of Air Pollutants Emission from Crematories in Beijing, China	XUE Yi-feng, YAN Jing, TIAN He-zhong, <i>et al.</i> (1959)
Emission Characteristics of Water-Soluble Ions in Fumes of Coal Fired Boilers in Beijing	HU Yue-qi, MA Zhao-hui, FENG Ya-jun, <i>et al.</i> (1966)
Analysis on Mechanism of Rainout Carried by Wet Stack of Thermal Power Plant	OUYANG Li-hua, ZHUANG Ye, LIU Ke-wei, <i>et al.</i> (1975)
Removal Characteristics of Elemental Mercury by Mn-Ce/molecular Sieve	TAN Zeng-qiang, NIU Guo-ping, CHEN Xiao-wen, <i>et al.</i> (1983)
Indoor Exposure to Particle-Bound BFRs via Inhalation	LI Xiu-wen, ZENG Hui, NI Hong-gang (1989)
Organic Carbon and Elemental Carbon in Forest Biomass Burning Smoke	HUANG Ke, LIU Gang, ZHOU Li-min, <i>et al.</i> (1998)
Atmospheric Particle Retaining Function of Common Deciduous Tree Species Leaves in Beijing	WANG Bing, WANG Xiao-yan, NIU Xiang, <i>et al.</i> (2005)
Photonic Efficiency of Ethyl Acetate Photolysis in Gas Phase: Dependence on Wavelength and Catalyst	FANG Xue-hui, ZHAO Jie, SHU Li, <i>et al.</i> (2010)
Phytoplankton Light Absorption Properties During the Blooms in Adjacent Waters of the Changjiang Estuary	LIU Yang-yang, SHEN Fang, LI Xiu-zhen (2019)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Offshore Marine Area of Shenzhen	LIU Bao-lin, ZHANG Hong, XIE Liu-wei, <i>et al.</i> (2028)
Composition and Environmental Effects of LFOM and HFOM in "Incense-Ash" Sediments of West Lake, Hangzhou, China	LI Jing, ZHU Guang-wei, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (2038)
Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Heavily Polluted Area of Xiaoqing River	HUANG Ying, LI Yong-xia, GAO Fu-wei, <i>et al.</i> (2046)
Response of Algae to Nitrogen and Phosphorus Concentration and Quantity of Pumping Water in Pumped Storage Reservoir	WAN You-peng, YIN Kui-hao, PENG Sheng-hua (2054)
Temporal and Spatial Variation of Nutrients and Chlorophyll a, and Their Relationship in Pengxi River Backwater Area, Three Gorges Reservoir	ZHANG Lei, WEI Jian-jun, FU Li, <i>et al.</i> (2061)
Environmental Effects of Algae Bloom Cluster: Impact on the Floating Plant Water Hyacinth Photosynthesis	BAO Xian-ming, GU Dong-xiang, WU Ting-ting, <i>et al.</i> (2070)
<i>In Situ</i> High-Resolution Analysis of Labile Phosphorus in Sediments of Lake Chaohu	LI Chao, WANG Dan, YANG Jin-yan, <i>et al.</i> (2077)
Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon Stable Isotope of Shibing Dolomite Karst Area in Guizhou Province	XIAO Shi-zhen, LAN Jia-cheng, YUAN Dao-xian, <i>et al.</i> (2085)
Stable Isotope Characteristics in Different Water Bodies in Changsha and Implications for the Water Cycle	LI Guang, ZHANG Xin-ping, ZHANG Li-feng, <i>et al.</i> (2094)
Characteristics of Hydrogen and Oxygen Isotopes of Soil Water in the Water Source Area of Yuanyang Terrace	ZHANG Xiao-juan, SONG Wei-feng, WU Jin-kui, <i>et al.</i> (2102)
Performance of Grass Swales for Controlling Pollution of Roadway Runoff in Field Experiments	HUANG Jun-jie, SHEN Qing-ran, LI Tian (2109)
Performance Study of Bromochloroacetonitrile Degradation in Drinking Water by Fe/Cu Catalytic Reduction	DING Chun-sheng, MA Hai-long, FU Yang-ping, <i>et al.</i> (2116)
Catalytic Degradation of Diclofenac Sodium over the Catalyst of 3D Flower-like α -FeOOH Synergized with H ₂ O ₂ Under Visible Light Irradiation	XU Jun-ge, LI Yun-qin, HUANG Hua-shan, <i>et al.</i> (2122)
Degradation of Organic Sunscreens 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone by UV/H ₂ O ₂ Process: Kinetics and Factors	FENG Xin-xin, DU Er-deng, GUO Ying-qing, <i>et al.</i> (2129)
Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Pd-TiO ₂ Photocatalyst	LIU Qing, YU Ze-bin, ZHANG Rui-han, <i>et al.</i> (2138)
Efficient Photolysis of Acid Orange 7 Using Low-frequency Electrodeless Lamp	WU Peng, WU Jun, GAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (2147)
Degradation of 3,4-Dichlorobenzotrifluoride by Fe ₃ O ₄ /CeO ₂ -H ₂ O ₂ Heterogeneous Fenton-Like Systems	SUN Zheng-nan, YANG Qi, JI Dong-li, <i>et al.</i> (2154)
Preparation of Coated CMC-Fe ⁰ Using Rheological Phase Reaction Method and Research on Degradation of TCE in Water	FAN Wen-jing, CHENG Yue, YU Shu-zhen, <i>et al.</i> (2161)
Degradation Mechanism of 4-Chlorophenol on a Pd-Fe/graphene Multifunctional Catalytic Cathode	QI Wen-zhi, WANG Fan, WANG Hui, <i>et al.</i> (2168)
Removal Kinetics and Mechanism of Aniline by Manganese-oxide-modified Diatomite	XIAO Shao-dan, LIU Lu, JIANG Li-ying, <i>et al.</i> (2175)
Adsorption Characteristics of Nitrate and Phosphate from Aqueous Solution on Zirconium-Hexadecyltrimethylammonium Chloride Modified Activated Carbon	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2185)
Removal Congo Red from Aqueous Solution Using Poly (AM-co-DVB)	ZHANG Luan-luan, LIAO Yun-wen, GAO He-jun, <i>et al.</i> (2195)
Energy Consumption Comparison and Energy Saving Approaches for Different Wastewater Treatment Processes in a Large-scale Reclaimed Water Plant	YANG Min, LI Ya-ming, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (2203)
Transformation Regularity of Nitrogen in Aqueous Product Derived from Hydrothermal Liquefaction of Sewage Sludge in Subcritical Water	SUN Yan-qing, SUN Zhen, ZHANG Jing-lai (2210)
Start-up Performance of ANAMMOX Enrichment with Different Inoculated Sludge in Anaerobic Baffled Reactor	ZHANG Hai-qin, WANG Fan-fan, LI Yue-han, <i>et al.</i> (2216)
Influencing Factors for Hydrolysis of Sewage Sludge Pretreated by Microwave-H ₂ O ₂ -OH Process	JIA Rui-lai, WEI Yuan-song, LIU Ji-bao (2222)
Enrichment and Characterization of a Denitrifying Bacteria Consortium from Lihe River's Sediment	YONG Jia-jun, CHENG Xiao-ying (2232)
Investigation for Filamentous Bacteria Community Diversity in Activated Sludge Under Various Kinds and Concentration Conditions of Antibiotics	WANG Run-fang, WANG Qin, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (2239)
Isolation and Identification of Petroleum Degradation Bacteria and Interspecific Interactions Among Four <i>Bacillus</i> Strains	WANG Jia-nan, SHI Yan-yun, ZHENG Li-yan, <i>et al.</i> (2245)
Effects of Dissimilatory Reduction of Goethite on Mercury Methylation by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	SI You-bin, SUN Lin, WANG Hui (2252)
Effect of Root Iron Plaque on Norfloxacin Uptake by Rice	MA Wei, BAO Yan-yu (2259)
Effects of Tillage on Soil Respiration and Root Respiration Under Rain-Fed Summer Corn Field	LU Xing-li, LIAO Yun-cheng (2266)
Seasonal Provincial Characteristics of Vertical Distribution of Dust Loadings and Heavy Metals near Surface in City	LI Xiao-yan, ZHANG Shu-ting (2274)
Characteristics of Phthalic Acid Esters in Agricultural Soils and Products in Areas of Zhongshan City, South China	LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (2283)
Variations and Influencing Factors of Oral Bioaccessibility of Polybrominated Diphenyl Ethers in Soils Using an <i>In-vitro</i> Gastrointestinal Model	ZHANG Yun-hui, LIU Wei-jian, CHENG Fang-fang, <i>et al.</i> (2292)
Impacts of Biochar Input on Mineralization of Native Soil Organic Carbon	CHEN Wei, HU Xue-yu, LU Hai-nan (2300)
Effects of Remedies on the Remediation of Typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi	ZENG Wei-quan, SONG Bo, YUAN Li-zhu, <i>et al.</i> (2306)
Mechanism Study of the Smectite-OR-SH Compound for Reducing Cadmium Uptake by Plants in Contaminated Soils	ZENG Yan-jun, ZHOU Zhi-jun, ZHAO Qiu-xiang (2314)
Land Use Pattern Change and Regional Sustainability Evaluation of Wetland in Jiaogang Lake	YANG Yang, CAI Yi-min, BAI Yan-ying, <i>et al.</i> (2320)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年6月15日 第36卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 6 Jun. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清 华 大 学 环 境 学 院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧 阳 自 远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市 2871 信箱(海淀区双清路 18 号, 邮政编码: 100085) 电话: 010-62941102, 010-62849343 传真: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街 16 号 邮政编码: 100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京 399 信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行