

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第3期

Vol.38 No.3

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

我国人为源挥发性有机物反应性排放清单 ..... 梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 石田立, 孙西勃, 范丽雅, 叶代启 (845)

上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征 ..... 高爽, 张坤, 高松, 修光利, 程娜, 潘研 (855)

京津冀地区主要排放源减排对 PM<sub>2.5</sub> 污染改善贡献评估 ..... 吴文景, 常兴, 邢佳, 王书肖, 郝吉明 (867)

北京冬季 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素浓度特征和来源分析 ..... 乔宝文, 刘子锐, 胡波, 刘景云, 逢妮妮, 吴方堃, 徐仲均, 王跃思 (876)

2015 年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析 ..... 路娜, 李治国, 周静博, 赵鑫, 杨丽丽, 冯媛, 靳伟 (884)

利用 SPAMS 研究南宁市四季细颗粒物的化学成分及污染源 ..... 刘慧琳, 陈志明, 毛敬英, 梁桂云, 黄炯丽, 李宏姣, 杨俊超, 莫招育 (894)

南半球海洋大气气溶胶单颗粒的理化特性分析 ..... 迟建伟, 李传金, 孙俊英, 张剑, 王辉, 王瀚韬, 李卫军 (903)

喷泉产生的细菌气溶胶空间分布特性 ..... 张崇森, 袁琳, 许鹏程, 刘可欣 (911)

生物滴滤塔净化含硫混合废气 ..... 叶杰旭, 缪孝平, 诸葛蕾, 赵翔宇, 江宁馨, 章晶晓, 陈东之, 陈建孟 (918)

西安城市不同功能区街道灰尘磁学特征及环境污染分析 ..... 房妮, 张俊辉, 王瑾, 姜珊, 夏敦胜 (924)

城乡交错带典型溪流沟渠沉积物氮污染特征及硝化-反硝化潜力 ..... 秦如彬, 李如忠, 高苏蒂, 张瑞钢 (936)

三峡库区小江支流沉积物硝化反硝化速率在蓄水期和泄水期的特征 ..... 王静, 刘洪杰, 雷禹, 徐晶, 宋立岩, 李勇 (946)

隔河岩水库二氧化碳通量时空变化及影响因素 ..... 赵登忠, 谭德宝, 李翀, 申邵洪 (954)

白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析 ..... 王乙震, 张俊, 周绪申, 孔凡青, 徐铭霞 (964)

唐山陡河水库沉积物汞的分布、来源及污染评价 ..... 吴婷婷, 王明猛, 陈旭锋, 刘文利, 李太山, 闫海鱼, 何天容, 李仲根 (979)

三峡库区消落带优势草本植物淹水后汞的释放特征 ..... 邓晗, 张翔, 张成, 王永敏, 王定勇 (987)

电镀厂周边地表水中重金属分布特征及健康风险评估 ..... 余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 黄庭, 尹伊梦, 赵珍丽 (993)

九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险 ..... 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 韩璐 (1002)

厦门筲箕湖表层沉积物金属元素赋存形态及污染评价 ..... 杨秋丽, 于瑞莲, 胡恭任, 林承奇, 韩璐 (1010)

龙口市污水灌溉区农田重金属来源、空间分布及污染评价 ..... 李春芳, 王菲, 曹文涛, 潘健, 吕建树, 吴泉源 (1018)

碳化稻壳-铁锰氧化菌耦合净化严寒村镇高铁锰地下水效能与机制 ..... 孙楠, 谌燕丽, 张颖, 鲁岩, 宋秋霞, 李春艳, 姜昭 (1028)

高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势 ..... 张赛, 胡学斌, 古励, 李莉, 郭显强 (1038)

预处理对短流程超滤工艺不可逆膜污染影响的中试试验 ..... 杨海燕, 邢加建, 王灿, 孙国胜, 赵焱, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1046)

Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物 ..... 徐丹, 张丽丽, 柳丽芬 (1054)

过硫酸钾氧化去除 Cu(CN)<sub>2</sub> 中的氰污染物 ..... 王云飞, 李一兵, 王彦斌, 齐璠静, 赵凯, 田世超, 郭涛, 关伟, 赵旭 (1061)

微生物燃料电池强化去除农药 2,4-二氯苯氧乙酸及同步产电性能 ..... 全向春, 全燕苹, 肖竹天 (1067)

桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征 ..... 李超, 朱宗强, 曹爽, 朱义年, 谭笑, 丁慧 (1074)

基于 A<sup>2</sup>/O 处理工艺的生活污水的成组生物毒性评价 ..... 张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1084)

污水氮浓度对粉绿狐尾藻去氮能力的影响 ..... 马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭碧玲, 孙学成, 吴金水 (1093)

全海水盐度抑制下厌氧氨氧化工艺的恢复特性 ..... 齐泮晴, 于德爽, 李津, 管勇杰, 魏思佳 (1102)

饥饿对硫自养反硝化反应器生物群落结构的影响 ..... 李芳芳, 施春红, 李海波, 袁蓉芳, 马方曜 (1109)

快速启动厌氧氨氧化工艺 ..... 闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, 程朝阳 (1116)

一种 CANON 工艺处理低氨氮废水的新模式 ..... 完颜德卿, 袁怡, 李祥, 毕贞 (1122)

侧流磷回收对低溶解氧 EBPR 系统性能的影响 ..... 马娟, 宋璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟 (1130)

厌氧氨氧化污泥群体感应信号分子检测及影响研究 ..... 陈舒涵, 李安婕, 王越兴, 吴玲娟 (1137)

有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响 ..... 戴晓虎, 于春晓, 李宁, 董滨, 戴翎翎 (1144)

过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制 ..... 白润英, 陈湛, 张伟军, 王东升 (1151)

不同工况蚯蚓人工湿地表层污泥处理效果 ..... 董梦珂, 李怀正, 徐一啸 (1159)

全氟辛酸对大肠杆菌的氧化胁迫和膜损伤 ..... 杨蒙, 李伟, 叶锦韶, 龙焰, 秦华明 (1167)

纳米银在环境水样和实验介质中的理化性质和毒性效应 ..... 衣俊, 程金平 (1173)

血吸虫病疫区鱼体器官中氯苯化合物的污染特征 ..... 李昆, 赵高峰, 周怀东, 张盼伟, 刘巧娜, 赵晓辉, 李东佼, 任敏, 赵丹丹 (1182)

纳米沸石对大白菜生长、抗氧化酶活性及镉形态、含量的影响 ..... 秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟苏琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1189)

利用 *in vitro* 方法研究不同铁矿对土壤砷生物可给性的影响 ..... 钟松雄, 尹光彩, 黄润林, 何宏飞, 陈志良, 林亲铁, 王文科 (1201)

不锈钢电极对重金属污染土壤的强化电动修复及电极腐蚀结晶现象与机制 ..... 温东东, 付融冰, 张卫, 顾莹莹 (1209)

施用无害化污泥影响土壤碳库组分和碳库管理指数的演变 ..... 刘晓, 黄林, 郭康莉, 张雪凌, 杨俊诚, 姜慧敏, 张建峰 (1218)

施氮和水分管理对光合碳在土壤-水稻系统间分配的量化研究 ..... 王婷婷, 祝贞科, 朱捍华, 汤珍珠, 庞静, 李宝珍, 苏以荣, 葛体达, 吴金水 (1227)

模拟酸雨对次生林土壤呼吸及异养呼吸的影响 ..... 陈书涛, 孙鹭, 桑琳, 胡正华 (1235)

土壤硝化和反硝化微生物群落及活性对大气 CO<sub>2</sub> 浓度和温度升高的响应 ..... 刘远, 王光利, 李恋卿, 潘根兴 (1245)

岩性对喀斯特灌丛土壤固氮菌与丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响 ..... 梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (1253)

板栗产区有机堆肥产物磷形态特征及其对叶片磷含量的影响 ..... 宋影, 郭素娟, 张丽, 孙慧娟, 谢明明, 武燕奇, 王静 (1262)

酸性物质对猪粪秸秆堆肥过程中氮素转化的影响 ..... 姜继超, 尧倩 (1272)

《环境科学》征稿简则(1092) 《环境科学》征订启事(1158) 信息(1166,1261,1271)

# 利用 *in vitro* 方法研究不同铁矿对土壤砷生物可给性的影响

钟松雄<sup>1,2</sup>, 尹光彩<sup>1</sup>, 黄润林<sup>1</sup>, 何宏飞<sup>1</sup>, 陈志良<sup>2\*</sup>, 林亲铁<sup>1</sup>, 王文科<sup>1</sup>

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

**摘要:** 为了研究不同铁矿物对土壤砷生物可给性的影响, 利用 PBET (physiologically based extraction test)、SBRC (solubility bioaccessibility research consortium assay) 和 IVG (in vitro gastrointestinal extraction) 这 3 种 *in vitro* 方法研究水铁矿、针铁矿和赤铁矿对土壤砷在胃与小肠阶段生物可给性的影响以及砷形态转化对砷的生物可给性影响机制。结果表明, 添加 1% 水铁矿时, 根据 PBET、SBRC 和 IVG 这 3 种 *in vitro* 方法, 胃阶段砷的生物可给性分别为 2.22%、5.11% 和 7.43%, 小肠阶段砷的生物可给性分别为 3.39%、2.33% 和 6.18%; 当投加量提高到 2% 时, 各阶段砷的生物可给性都显著降低 ( $P < 0.05$ )。3 种 *in vitro* 方法, 在不同铁矿物投加量相同条件下, 相比于空白对照组 (CK), 砷的生物可给性降低幅度大小依次为: 水铁矿 (F1) > 针铁矿 (G1) > 赤铁矿 (H1) (F2 > G2 > H2)。3 种 *in vitro* 方法中可交换态和专属吸附态砷总量 (F1 + F2) 同胃阶段砷的生物可给性呈正相关性, 依据 PBET、SBRC 和 IVG 法, 相关系数分别为  $r = 0.93, P = 0.002$ 、 $r = 0.90, P = 0.004$  和  $r = 0.89, P = 0.006$ ; F1 + F2 同小肠阶段砷的生物可给性呈正相关性, PBET 和 IVG 法的相关系数分别为  $r = 0.94, P = 0.001$  和  $r = 0.87, P = 0.009$ , 而 SBRC 法则表现为没有相关性。同样, 3 种 *in vitro* 方法中都表现出无定型铁结合态砷 (F3) 与胃阶段砷的生物可给性有显著负相关性, 而与小肠阶段砷生物可给性则除了 SBRC 法没有相关性之外, PBET 和 IVG 法都表现出显著负相关性。

**关键词:** 生物可给性; *in vitro*; 铁矿物; 砷; 稳定化

中图分类号: X171.5; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)03-1201-08 DOI: 10.13227/j.hjks.201608107

## Effect of Different Iron Minerals on Bioaccessibility of Soil Arsenic Using *in vitro* Methods

ZHONG Song-xiong<sup>1,2</sup>, YIN Guang-cai<sup>1</sup>, HUANG Run-lin<sup>1</sup>, HE Hong-fei<sup>1</sup>, CHEN Zhi-liang<sup>2\*</sup>, LIN Qin-tie<sup>1</sup>, WANG Wen-ke<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510665, China)

**Abstract:** To explore the effects of different iron minerals on soil arsenic bioaccessibility, ferrihydrite, goethite and hematite were used in PBET, SBRC and IVG *in vitro* experiments in this study. The relationship between arsenic bioavailability in gastric, small intestinal phases and arsenic speciation was also studied. The results showed that when 1% ferrihydrite was added, arsenic bioavailability in gastric phase was 2.22%, 5.11% and 7.43% by PBET, SBRC and IVG methods, respectively, while in the small intestinal phase it was 3.39%, 2.33% and 6.18%. At an elevated ferrihydrite dosage of 2%, significant difference in arsenic bioavailability was observed in both phases ( $P < 0.05$ ). According to *in vitro* experiments, the addition of the same amount of different iron minerals had contributed to the decrease in arsenic bioavailability to varying extents in contrast with the blank group, in the descending order of ferrihydrite (F1) > goethite (G1) > hematite (H1) (F2 > G2 > H2). Total arsenic in exchangeable (F1) and specifically sorbed (F2) state was found positively correlated with arsenic bioavailability in gastric phase by PBET, SBRC and IVG methods, the correlation coefficient of which being  $r = 0.93, P = 0.002$ ,  $r = 0.90, P = 0.004$  and  $r = 0.89, P = 0.006$ , respectively. It was also found that arsenic bioavailability in gastric phase was positively correlated with total arsenic in F1 and F2 states by PBET ( $r = 0.94, P = 0.001$ ) and IVG ( $r = 0.87, P = 0.009$ ) methods, but no significant correlation was observed by SBRC method. Additionally, three *in vitro* experiments showed that amorphous iron bound arsenic had significant negative correlation with arsenic bioavailability in gastric phase and small intestinal phase, except that no correlation was found in small intestinal phase by SBRC method.

**Key words:** bioaccessibility; *in vitro*; iron mineral; arsenic; stabilization

土壤砷污染主要是由于工业和农业活动使大量的砷进入土壤, 并通过食物链使人类摄入过量的砷<sup>[1,2]</sup>. 其中, 人类 (主要是儿童) 可能会通过一些途径意外摄入土壤和尘埃<sup>[3]</sup>. 土壤砷的毒性与砷总量有关, 但只有一部分是具有生物可给性, 能被动物

收稿日期: 2016-08-16; 修订日期: 2016-09-24

基金项目: 广东省教育部产学研结合项目 (2012B091000152); 广东省科技计划项目 (2013B020700010); 公益性科研院所基本科研业务费专项 (pm-zx021-201410-023)

作者简介: 钟松雄 (1990 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为土壤砷的迁移转化与地下水防治, E-mail: sxzhong123@163.com

\* 通信作者, E-mail: chenzhiliang@scies.org

吸收<sup>[4]</sup>. *in vitro* 体外模拟法是指活体外模拟肠胃环境中投加一定量的试验物,模拟人体肠胃环境中对某种物质的吸收,主要包括 PBET、SBRC 和 IVG 法,能够即时地反映肠胃消化液对土壤砷的溶解和吸收,避免耗时长,耗费较高和可控性差等问题<sup>[5,6]</sup>. 不少研究中都证实相比于 *in vivo* 活体内试验, *in vitro* 体外模拟法能准确地评估土壤可给砷的量, Ruby 等<sup>[7]</sup> 证实 PBET 方法提取的生物可给性与活体试验具有很好的相关性. Rodriguez 等<sup>[8]</sup> 采用幼猪进行活体实验以及利用 IVG 体外模拟方法对比研究,表明活体实验砷生物可给性与 IVG 体外模拟胃和小肠阶段提取的砷都具有显著地相关性 ( $r = 0.83, P < 0.01$ ;  $r = 0.82, P < 0.01$ ). Juhasz 等<sup>[9]</sup> 用小猪活体实验证明 SBRC 法是能够替代体内实验的体外模拟方法.

摄入的土壤砷可以分为 5 种形态:可交换态 (F1)、专性吸附态 (F2)、无定型铁矿物结合态 (F3)、结晶型铁矿物结合态 (F4) 和残渣态 (F5)<sup>[10]</sup>. 其中, F1 和 F2 的移动性与毒性最高,容易被植物或动物吸收,而 F3 的移动性和可给性都低得多; F4 则等同于砷与高结晶度铁矿物紧紧结合<sup>[11]</sup>. 铁矿物被证实是砷最大的吸附运载体,其中水铁矿、针铁矿、赤铁矿等对土壤砷的环境行为有不同的影响<sup>[12]</sup>. 施加铁矿物时,有利于稳定化土壤中的砷,降低砷的移动性<sup>[12]</sup>,且铁矿物的老化过程有利于砷更加牢固地嵌入,促使砷被固化<sup>[13]</sup>. 铁矿物的结晶度是影响铁矿物对土壤砷形态转换的重要因素<sup>[12-14]</sup>,研究不同结晶度的铁矿物对土壤砷的生物可给性的影响具有重要意义.

本文采用 3 种 *in vitro* 模拟法研究不同铁矿物对土壤砷生物可给性的影响,综合探讨铁矿物的施用在肠胃阶段对砷生物可给性的影响机制,以期为降低人类健康风险提供理论指导和依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 供试土壤

本实验供试土壤采自广西省贺州市老虎山周边砷污染区农田土壤,经自然风干,研磨过 100 目筛后,以备稳定化处理 and *in vitro* 实验. 土壤基本理化性质为: pH 6.26; 阳离子交换量 (CEC) 4.766 cmol·kg<sup>-1</sup>; 有机质 (SOM) 12.0 g·kg<sup>-1</sup>; 土壤电导率 (EC) 127.3 S·m<sup>-1</sup>; Cd、Pb、Cu 和 As 总量分别为 13.76、353.45、360.63 和 109.35 mg·kg<sup>-1</sup>.

### 1.2 土壤稳定化

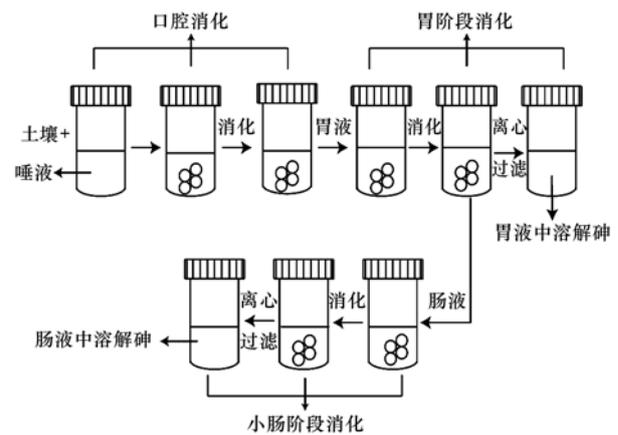
铁矿物的制备,水铁矿、针铁矿和赤铁矿的制备方法参考文献<sup>[15-17]</sup>,并分别施用 1 g 和 2 g 的 3 种铁矿物于 100 g 土壤中 (1% 和 2% 质量分数)<sup>[18,19]</sup>,处理编号如表 1. 并添加混合料 50% (质量分数) 的去离子水,充分搅拌使混合均匀,置于干燥通风处熟化 2 周后,即研磨过 100 目筛后备用.

表 1 处理配方 (质量分数)/%

实验编号	水铁矿	针铁矿	赤铁矿
CK	0	0	0
F1	1	0	0
F2	2	0	0
G1	0	1	0
G2	0	2	0
H1	0	0	1
H2	0	0	2

### 1.3 *in vitro* 方法

本实验采用 PBET、SBRC 和 IVG 这 3 种 *in vitro* 方法研究砷污染土壤砷的生物可给性,其具体参数见表 2. 胃和小肠阶段通氩气 1 L·min<sup>-1</sup> 处理,温度控制在 37℃ 并在 100 r·min<sup>-1</sup> 转速下搅动,每种 *in vitro* 方法在胃阶段和肠阶段消化后,并分别取 3.0 mL, 10 000 r·min<sup>-1</sup> 离心分离,过 0.45 μm 滤膜,同时在进行肠阶段消化前,添加 3.0 mL 胃液以补偿采样后的损耗,具体体外胃肠模拟实验操作如图 1. 其中,消化液的砷含量采用原子荧光 (AFS-52) 测定.



口腔消化不做砷的生物可给性探讨,

主要针对胃和小肠阶段的研究

图 1 体外胃肠模拟实验流程示意

Fig. 1 Flow chart of the *in vitro* Gastrointestinal simulation test

### 1.4 土壤砷形态分析与基本理化性质分析

土壤砷形态提取采用改进的 Wenzel 连续提取法<sup>[22]</sup>,其中砷的可交换态利用土壤/提取液 [0.05

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液] 为 1:30 ( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) 的比例提取, 室温下振荡 2 h, 且重复提取两次; 专属吸附态砷采用 1:25 ( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) 的土壤/提取液 (0.05

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) 室温下提取 12 h; 无定型结合态砷采用 0.2  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液 (pH=3.0) 在室温黑暗条件下振荡 4 h.

表 2 3 种体外模拟生物可给性方法的主要参数<sup>1)</sup>

Table 2 Main parameters of the three *in vitro* bioaccessibility simulation methods

方法	消化阶段	液体组成 (每 L 中含)	pH	土:液	提取时间/h
PBET <sup>[20]</sup>	胃阶段	1.25 g 胃蛋白酶, 0.5 g 苹果酸, 8.766 g 氯化钠, 0.5 g 柠檬酸, 420 $\mu\text{L}$ 乳酸, 500 $\mu\text{L}$ 醋酸	2.5	1:100	1
	小肠阶段	1.75 g 胆盐, 0.5 g 胰酶	7.0	1:100	4
SBRC <sup>[9]</sup>	胃阶段	30.03 g 甘氨酸	1.5	1:100	1
	小肠阶段	1.75 g 胆盐, 0.5 g 胰酶	7.0	1:100	4
IVG <sup>[21]</sup>	胃阶段	10 g 胃蛋白酶, 8.77 g NaCl	1.8	1:150	1
	小肠阶段	3.5 g 胆盐, 0.35 g 胰酶	5.5	1:150	1

1) 胃液 pH 采用盐酸调节, 小肠消化液 pH 采用 NaHCO<sub>3</sub> (PBET 和 IVG) 或者 NaOH (SBRC) 调节

土壤 pH 采用 0.01  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  CaCl<sub>2</sub> 溶液 (土:液 = 1:2.5) 提取并使用 pH 计测定; 土壤电导率利用电导率仪测定土壤悬液, 其中土壤:去离子水为 1:5 ( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ); 土壤阳离子交换量 (CEC) 采用 BaCl<sub>2</sub> 置换法; 土壤有机质采用重铬酸钾外加热法测定. 土壤重金属 Pb、Cd、Cu 和 As 总量使用王水微波消解, 消解完成后, 添加 1 mL HF 进行赶酸. Pb、Cd 和 Cu 含量采用 ICP-OES (Agilent, 710) 测定, As 利用原子荧光测定 (AFS-52).

### 1.5 土壤砷的生物可给性计算

胃阶段和小肠阶段砷的生物可给性可表示为:

$$\text{BA} = (c_{\text{iv}} \times V_{\text{iv}}) / (T_{\text{s}} \times M_{\text{s}}) \times 100\%$$

式中,  $c_{\text{iv}}$  是 *in vitro* 实验胃阶段或者小肠阶段消化液中砷的可溶态总量,  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V_{\text{iv}}$  为反应器中反应液的体积, L;  $T_{\text{s}}$  是土壤样品砷的总量,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $M_{\text{s}}$  为加入反应器中的土壤样品的质量, kg.

### 1.6 数据分析

实验结果用 SPSS 19.0 统计分析软件进行分析; 实验作图采用 Origin 8.1 软件.

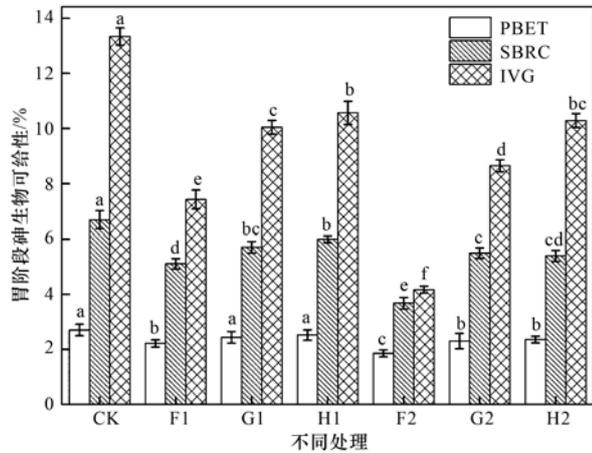
## 2 结果与讨论

### 2.1 胃阶段砷的生物可给性

如图 2 所示, 按照 PBET、SBRC 和 IVG 这 3 种 *in vitro* 体外模拟方法, 空白土壤 (CK) 在胃液中有最大的砷溶解度, 此时, 胃阶段砷的生物可给性分别为 2.70%、6.68% 和 13.33%; 而施用不同铁矿物对土壤砷在胃阶段的生物可给性产生了影响, 其中施用 1% 水铁矿处理组 (F1), 相比于 CK 处理组在胃阶段的砷生物可给性显著降低 ( $P < 0.05$ ), 其胃阶段砷的生物可给性依次为 2.22%、5.11% 和

7.43%; 且当施用量提高到 2% 时 (F2 处理组), 胃阶段砷的生物可给性进一步下降 ( $P < 0.05$ ), 降幅分别为 0.84%、3.0% 和 9.16%. 这可能与水铁矿具有最大的比表面积、表面活性高和相应地吸附性能有关<sup>[23]</sup>. 添加 1% 针铁矿时, 与空白土壤相比, 只有 SBRC 和 IVG 方法中表现为胃消化阶段砷的生物可给性显著下降 ( $P < 0.05$ ), 其中 IVG 法最为显著, 最大降幅为 3.29%; 提高针铁矿投加量到 2% 时, 砷的生物可给性都显著降低 ( $P < 0.05$ ), 此时, 根据 PBET、SBRC 和 IVG 这 3 种 *in vitro* 方法依次为 2.29%、5.49% 和 8.64%. 这可能与针铁矿处于亚稳态, 表面具有较多的羟基基团有关, 一般而言, 能与土壤有效态砷发生配位体交换而将砷吸持, 而即使在胃液 pH 较低条件下, 被吸持的砷不容易释放<sup>[24]</sup>. 相比于水铁矿和针铁矿, 赤铁矿则对胃阶段砷的生物可给性降低幅度较少, 如 H1 相比 F1 和 G1 都具有较高的砷生物可给性, 相同的结果同样出现在 H2、F2 和 G2. 这与赤铁矿的结构最稳定, 且相比于水铁矿和针铁矿具有较高的结晶度和较低的比表面积有关<sup>[25]</sup>. 相似地, Cutler 等<sup>[26]</sup> 往砷污染土壤中加入 FeCl<sub>3</sub>/FeSO<sub>4</sub> 和石灰, 发现两年后采用体外模拟方法测试了土壤砷的生物可给性, 降低了 63%, 且进一步研究证实这与铁矿物的形成而进一步影响砷的化学行为有关. 且 3 种 *in vitro* 模拟方法中, 相同处理在胃阶段砷的生物可给性不同, 如 F1 处理中胃阶段砷生物可给性为  $\text{BA}_{\text{PBET}} < \text{BA}_{\text{SBRC}} < \text{BA}_{\text{IVG}}$ , 这可能与胃阶段胃液的 pH 条件和胃液中物质组成不同有关, 相比于 PBET 方法, IVG 和 SBRC 模拟方法的胃液中具有相对较低的 pH 值, 且较低 pH 条件下将有利于砷在胃液中溶解, 其中部分无定

型铁结合态砷发生溶解,导致砷失去吸附点位而溶解释放,从而提高胃液中的溶解态砷有关<sup>[9]</sup>。



同一种 *in vitro* 方法中不同字母的表示有差异 ( $P < 0.05$ )

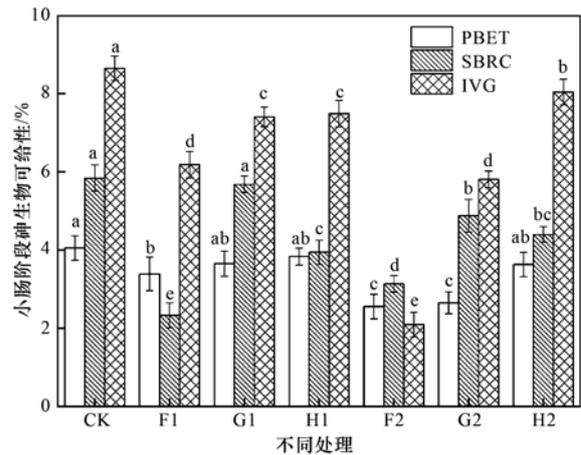
图2 施用不同铁矿物对土壤砷的胃阶段生物可给性影响

Fig. 2 Effect of the application of different iron minerals on arsenic bioaccessibility in the gastric phase

## 2.2 小肠阶段砷的生物可给性

由图3可知,空白对照组(CK)在小肠阶段具有最高的砷生物可给性,按照PBET、SBRC和IVG这3种*in vitro*体外模拟方法,其大小分别为4.05%、5.84%和8.84%。3种铁矿物在投加量相同条件下,依据PBET和IVG方法,都表现为赤铁矿、针铁矿和水铁矿处理组在小肠阶段砷生物可给性依次降低,如 $BA_{H1} < BA_{G1} < BA_{F1}$  ( $BA_{H2} < BA_{G2} < BA_{F2}$ ),此时,按照PBET方法小肠阶段砷的生物可给性依次为3.83%、3.65%和3.39%,按照IVG方法则分别为7.48%、7.40%和6.18%。且3种*in vitro*方法中,只有水铁矿处理组的砷生物可给性相比于空白土壤(CK)都显著下降( $P < 0.05$ ),这可能与小肠消化液有关与铁矿物的对砷的稳定化效果有关<sup>[19]</sup>,小肠消化液pH值较高时(7.0或5.5),能促进二次铁矿物的生成,且砷能够和水铁矿发生配位体交换而对砷具有较好的稳定化效果<sup>[27]</sup>,这也说明3种铁矿物对砷的吸持稳定性不同。根据SBRC和IVG体外模拟方法,任何处理组都表现出胃阶段砷的生物可给性大于小肠阶段砷生物可给性,如F1处理组,这与崔岩山等<sup>[28]</sup>的研究一致,表现为小肠阶段的消化液具有更低的溶解态砷。从胃阶段到小肠消化阶段,消化液pH从1.5升高到7.0(SBRC模拟法)或者1.8升高到5.5(IVG模拟法),在较高的pH条件下将有利于铁氧化物的生成,促进对溶解态砷的吸附共沉淀,因而消化液相比于胃液的溶解态砷浓度更低<sup>[29]</sup>。Juhasz等<sup>[30]</sup>研究表明,胃液到小肠消化液

中的 $Fe^{2+}$ 浓度降低,这表明小肠消化阶段的部分 $Fe^{2+}$ 可能被氧化促使砷被吸附共沉淀。Liu等<sup>[31]</sup>通过*in vivo*动物实验进一步证实铁氧化物通过对砷的吸附而降低砷的有效性和毒性。相反,PBET法则表现为胃阶段的砷生物可给性小于小肠阶段的砷生物可给性,可能与胃液的物质组成以及从胃液到小肠消化液的pH值变化二者有关,这与Juhasz等<sup>[9]</sup>的研究一致。



同一种 *in vitro* 方法中不同字母的表示有差异 ( $P < 0.05$ )

图3 施用不同铁矿物对土壤砷的小肠阶段生物可给性影响

Fig. 3 Effect of the application of different iron minerals on arsenic bioaccessibility in the small intestinal phase

## 2.3 土壤砷形态与砷的生物可给性探讨

### 2.3.1 有效态和专属吸附态砷对土壤砷的生物可给性影响

由图4可知,胃阶段砷的生物可给性与可交换态砷和专性吸附态砷的总量( $F1 + F2$ )呈正相关关系,相关系数按PBET、SBRC和IVG这3种*in vitro*方法依次为 $r = 0.93$  ( $P < 0.01$ )、 $r = 0.90$  ( $P < 0.01$ )和 $r = 0.89$  ( $P < 0.01$ )。而小肠阶段砷的生物可给性与可交换态和专属吸附态砷总量有显著正相关关系,主要为PBET和IVG模拟法,相关性分别为 $r = 0.94$ ,  $P = 0.001$ 和 $r = 0.87$ ,  $P = 0.009$ 。这说明土壤有效态砷和吸附态砷容易在胃液和小肠消化液释放形成溶解态砷,与砷的生物有效性和专属吸附态砷是土壤砷形态最易被提取呈一致性<sup>[32]</sup>。这也表明可交换态和专属吸附态砷对胃和小肠阶段土壤砷的溶解贡献较大。Im等<sup>[33]</sup>研究同样说明非专性吸附态、专性吸附态砷的生物可给性最大,其次为无定型铁结合态砷,生物可给性最小的是结晶铁结合态和残渣态砷。Li等<sup>[6]</sup>进一步研究指出,非专性吸附态砷和专性吸附态砷对生物可给性砷的贡献最大,非专性吸附态砷与可给性砷的相关系

数为 0.42 ~ 0.52, 而非专性和专性吸附态砷之和与可给性砷的相关系数高达 0.55 ~ 0.69. 因而, 相比于空白土壤 (CK), 施用不同铁矿物处理土壤的可交换态和专属吸附态砷都降低, 且在 *in vitro* 这 3 种方法中胃或者小肠阶段砷的生物可给性都减少, 这与铁矿物通过与有效态砷和专属吸附态砷整合形成较为稳定的螯合物, 形成无定型结合态和结晶型结合态砷有关<sup>[10,14]</sup>. 且在增大铁矿物的施用量时, 可以进一步提高非专性吸附与专性

吸附态砷转化为无定型铁矿物结合态或者结晶型铁结合态砷的含量, 降低砷的生物有效性和毒性<sup>[34]</sup>, 相应地降低了胃和小肠阶段砷的生物可给性. 这与 Juhasz 等<sup>[35]</sup>用体外模拟法研究砷污染区土壤时证明无定型铁矿物/赤铁矿等能有效吸附砷报道一致, 其中铁氧化物的老化能有效地降低可给性砷的量. 这也表明胃或者小肠阶段对砷的消化与土壤砷的形态有关, 其中可交换态和专属吸附态砷的含量直接影响着砷的生物可给性.

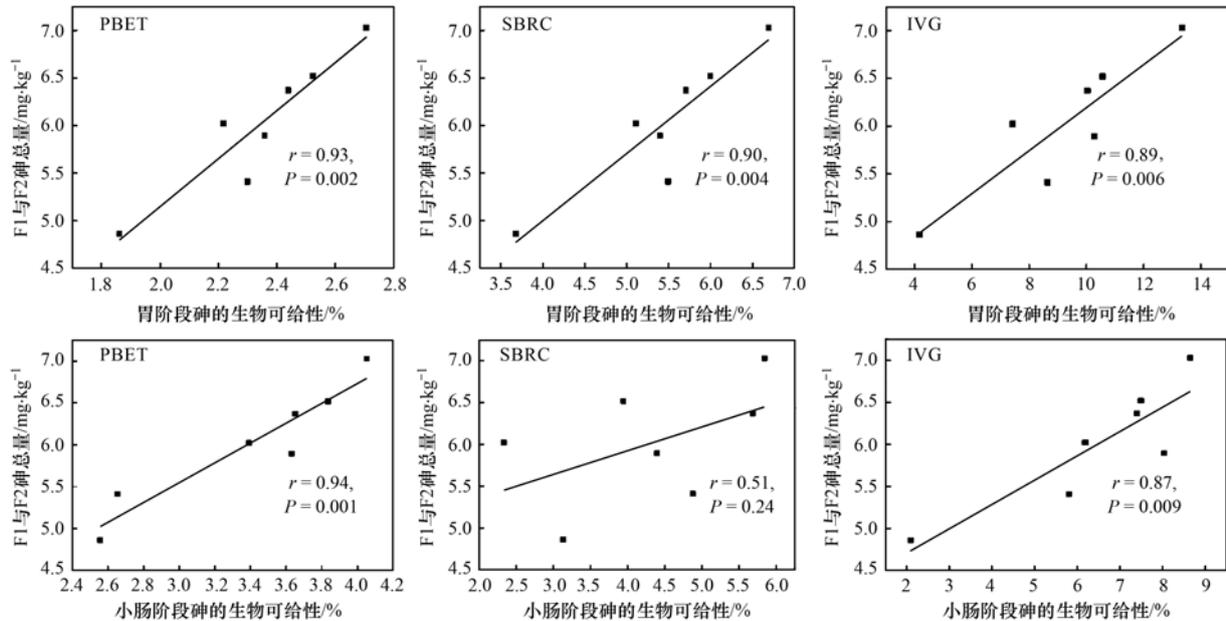


图 4 3 种实验条件下胃和小肠阶段砷的生物可给性和 F1 + F2 相中砷总量的相关性

Fig. 4 Correlations between total arsenic in F1 and F2 phases and arsenic bioaccessibility in gastric and small intestinal phases by three *in vitro* methods

### 2.3.2 无定型铁结合态砷对土壤砷的生物可给性影响

土壤中砷的迁移转化与无定形铁载体有关, 一般而言, 无定型铁因结晶度较低、比表面积较大且活性高而对砷具有较大的截留性能. 图 5 可知, 根据 PBET、SBRC 和 IVG 这 3 种 *in vitro* 体外模拟法, 胃阶段砷的生物可给性和无定型铁结合态砷含量呈负相关关系, 分别为  $r = -0.96$  ( $P < 0.001$ )、 $r = -0.93$  ( $P = 0.001$ ) 和  $r = -0.94$  ( $P = 0.001$ ); 小肠阶段砷的生物可给性和无定型结合态砷则表现为只有 PBET 和 IVG 法有显著负相关性, 相关系数分别为  $r = -0.95$ ,  $P = 0.001$  和  $r = -0.94$ ,  $P = 0.001$ , 而 SBRC 法则表现为没有相关性. 这说明无定型铁结合态砷很难被胃液或者小肠消化液溶出, 以及 3 种铁矿物对砷的稳定化作用较好. 施用 3 种铁矿物后, 土壤中无定型铁结合态砷的含量提高, 这与土壤无定型铁矿物含量提高有关. Mamindy-Pajany 等<sup>[36]</sup>

以不同的起始砷浓度做吸附试验, 指出由于赤铁矿比表面积较小, 吸附量较低, 但砷在赤铁矿上不容易解吸. 且施用铁矿物有利于砷在土壤中的形态转化, 主要表现为非专型和专性吸附态的含量降低, F3 和 F4 增高<sup>[37,38]</sup>. 一般而言, 砷在无定型铁表面覆盖率较高时有利于形成双核双齿表面螯合物, 在配位键数较多时则螯合物较为稳定, 且主要通过铁矿物表面羟基进行配体交换时则表现为最为稳定的内圈螯合物<sup>[39,40]</sup>. 因此, 在胃液环境 pH 较低的情况下可能表现较为稳定. 进一步研究表明, 无定型铁矿物可以经过老化转化为结晶型铁矿物, 砷生物可给性的进一步降低与土壤铁矿物相对结晶度 [无定型铁矿物 / (无定型铁矿物 + 结晶型铁矿物)] 有关, 土壤砷生物可给性与无定型铁矿物 / (无定型铁矿物 + 结晶型铁矿物) 的比例呈正相关 ( $R^2 = 0.723$ ,  $P < 0.05$ ), 说明铁矿物结晶度提高有利于砷生物可给性的进一步降低<sup>[41]</sup>. 这可能与砷同铁矿

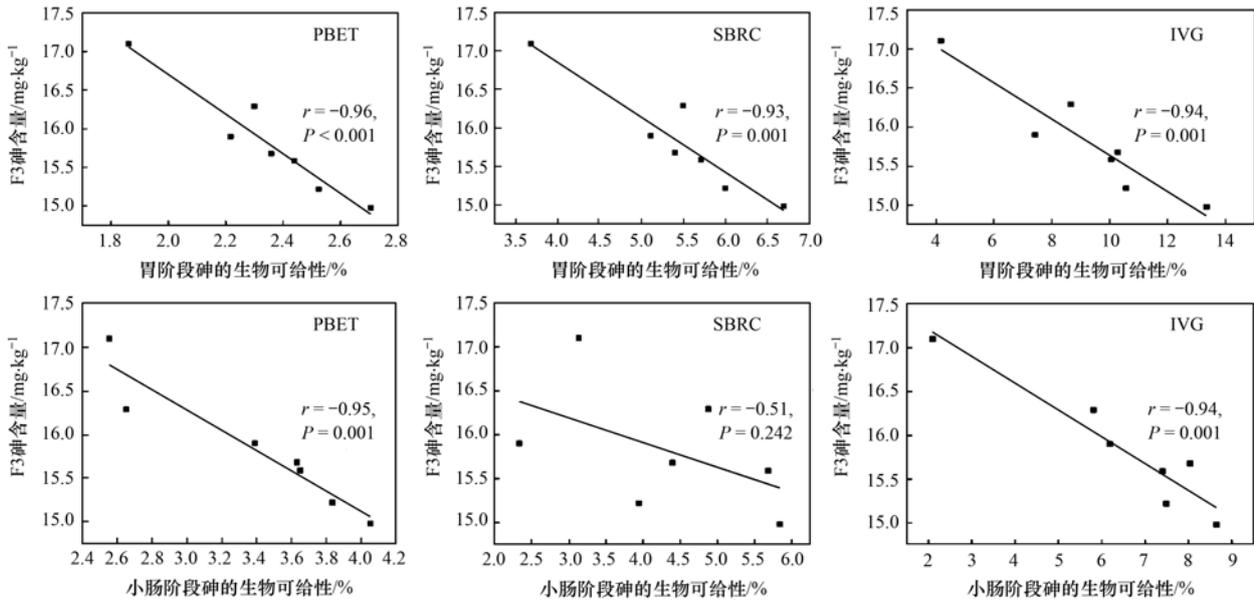


图 5 3 种实验条件下胃和小肠阶段砷生物可给性和 F3 砷含量的相关性

Fig. 5 Correlations between the arsenic in F3 phase and arsenic bioaccessibility in gastric and small intestinal phases by three *in vitro* methods

物的结合从最初快速形成的外圈整合逐渐转变成内圈整合物有关。因而,无定型结合态砷则较为稳定,不利于胃液和小肠消化液对砷的溶解。这也与过去一些研究得出的结论相似,添加铁矿物有利于对移动性强的形态砷的捕捉,同时铁矿物的风化老化过程可以更好地固化砷<sup>[9,25,42]</sup>。

### 3 结论

(1) 3 种 *in vitro* 体外模拟方法证实,施用 3 种铁矿物都有利于降低胃阶段和小肠阶段砷的生物可给性和降低土壤生物有效性。其中,相比于针铁矿和赤铁矿,水铁矿对胃和小肠阶段砷的生物可给性的下降幅度最为显著( $P < 0.005$ )。SBRC 和 IVG 模拟方法时,主要表现为砷的生物可给性在胃阶段的大于小肠阶段,而 PBET 法则相反。

(2) 3 种 *in vitro* 体外模拟方法中,土壤可交换态砷和专属吸附态砷的总量(F1 + F2)与胃阶段砷的生物可给性呈显著正相关关系;可交换态砷和专属吸附态砷的总量(F1 + F2)与小肠阶段砷的生物可给性,只有 PBET 和 IVG 法表现为具有显著正相关性。土壤可交换态砷和专属吸附态砷(F1 + F2)对于砷的生物可给性贡献较大,二者占土壤砷总量的质量分数,很大程度上决定砷的生物可给性大小。

(3) 依据 PBET 和 IVG 模拟方法,无定型铁结合态砷(F3)与胃和小肠阶段砷的生物可给性都呈显著负相关关系。施用铁矿物有利于有效态砷和专属吸附态砷向无定型铁结合态转换,因而土壤无定

型铁结合态砷含量的提高将有利于降低土壤砷在胃液和小肠消化液的溶解。

#### 参考文献:

- [1] Liu C P, Yu H Y, Liu C S, *et al.* Arsenic availability in rice from a mining area: is amorphous iron oxide-bound arsenic a source or sink? [J]. *Environmental Pollution*, 2015, **199**: 95-101.
- [2] Zhao F J, Stroud J L, Eagling T, *et al.* Accumulation, distribution, and speciation of arsenic in wheat grain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44** (14): 5464-5468.
- [3] Mikutta C, Mandaliev P N, Mahler N, *et al.* Bioaccessibility of arsenic in mining-impacted circumneutral river floodplain soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (22): 13468-13477.
- [4] Yoon Y, Kim S, Chae Y, *et al.* Evaluation of bioavailable arsenic and remediation performance using a whole-cell bioreporter [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **547**: 125-131.
- [5] 崔岩山, 陈晓晨. 土壤中镉的生物可给性及其对人体的健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2010, **31** (2): 403-408.  
Cui Y S, Chen X C. Bioaccessibility of soil cadmium and its health risk assessment [J]. *Environment Science*, 2010, **31** (2): 403-408.
- [6] Li S W, Li J, Li H B, *et al.* Arsenic bioaccessibility in contaminated soils: coupling *in vitro* assays with sequential and HNO<sub>3</sub> extraction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **295**: 145-152.
- [7] Ruby M V, Davis A, Schoof R, *et al.* Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30** (2): 422-430.
- [8] Rodriguez R, Basta N T. An *in vitro* gastrointestinal method to estimate bioavailable arsenic in contaminated soils and solid

- media[J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(4): 642-649.
- [9] Juhasz A L, Weber J, Smith E, *et al.* Assessment of four commonly employed *in vitro* arsenic bioaccessibility assays for predicting *in vivo* relative arsenic bioavailability in contaminated soils[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(24): 9487-9494.
- [10] Wang Y A, Zeng X B, Lu Y H, *et al.* Effect of aging on the bioavailability and fractionation of arsenic in soils derived from five parent materials in a red soil region of Southern China[J]. Environmental Pollution, 2015, **207**: 79-87.
- [11] Zhao F J, Ma Y B, Zhu Y G, *et al.* Soil contamination in China: current status and mitigation strategies [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(2): 750-759.
- [12] 王强, 卜锦春, 魏世强, 等. 赤铁矿对砷的吸附解吸及氧化特征[J]. 环境科学学报, 2008, **28**(8): 1612-1617.  
Wang Q, Bu J C, Wei S Q, *et al.* Characteristics of isothermal adsorption and desorption, and oxidation of As(III) ion on a hematite surface[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, **28**(8): 1612-1617.
- [13] Hartley W, Lepp N W. Remediation of arsenic contaminated soils by iron-oxide application, evaluated in terms of plant productivity, arsenic and phytotoxic metal uptake[J]. Science of the Total Environment, 2008, **390**(1): 35-44.
- [14] Suda A, Makino T. Functional effects of manganese and iron oxides on the dynamics of trace elements in soils with a special focus on arsenic and cadmium: a review[J]. Geoderma, 2016, **270**: 68-75.
- [15] Jiang S H, Lee J H, Kim D, *et al.* Differential arsenic mobilization from As-bearing ferrihydrite by iron-respiring *Shewanella* strains with different arsenic-reducing activities[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(15): 8616-8623.
- [16] Huang J H, Voegelin A, Pombo S A, *et al.* Influence of arsenate adsorption to ferrihydrite, goethite, and boehmite on the kinetics of arsenate reduction by *Shewanella putrefaciens* strain CN-32 [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(18): 7701-7709.
- [17] Christl I, Brechbühl Y, Graf M, *et al.* Polymerization of silicate on hematite surfaces and its influence on arsenic sorption[J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(24): 13235-13243.
- [18] 费杨, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 不同水分条件下铁基氧化物对土壤砷的稳定化效应研究[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(10): 3252-3260.  
Fei Y, Yan X L, Liao X Y, *et al.* Effects of iron-based oxides on arsenic stabilization in soils of different water contents[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(10): 3252-3260.
- [19] 林志灵, 曾希柏, 张杨珠, 等. 人工合成铁、铝矿物和镁铝双金属氧化物对土壤砷的钝化效应[J]. 环境科学学报, 2013, **33**(7): 1953-1959.  
Lin Z L, Zeng X B, Zhang Y Z, *et al.* Immobilization effects of synthetic Fe/Al minerals and Mg/Al layered double oxides (Mg/Al-LDO) additions on arsenic (As) in soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, **33**(7): 1953-1959.
- [20] Juhasz A L, Herde P, Herde C, *et al.* Predicting arsenic relative bioavailability using multiple *in vitro* assays: validation of *in vivo?* *in vitro* correlations[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(18): 11167-11175.
- [21] Li H B, Li J, Juhasz A L, *et al.* Correlation of *in vivo* relative bioavailability to *in vitro* bioaccessibility for arsenic in household dust from China and its implication for human exposure assessment[J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(23): 13652-13659.
- [22] Wenzel W W, Kirchbaumer N, Prohaska T, *et al.* Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction Procedure[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, **436**(2): 309-323.
- [23] Legg B A, Zhu M Q, Comolli L R, *et al.* Determination of the three-dimensional structure of ferrihydrite nanoparticle aggregates [J]. Langmuir, 2014, **30**(33): 9931-9940.
- [24] Matsumoto S, Kasuga J, Makino T, *et al.* Evaluation of the effects of application of iron materials on the accumulation and speciation of arsenic in rice grain grown on uncontaminated soil with relatively high levels of arsenic [J]. Environmental and Experimental Botany, 2016, **125**: 42-51.
- [25] Soltis J A, Feinberg J M, Gilbert B, *et al.* Phase transformation and particle-mediated growth in the formation of hematite from 2-Line ferrihydrite[J]. Crystal Growth & Design, 2016, **16**(2): 922-932.
- [26] Cutler W G, El-Kadi A, Hue N V, *et al.* Iron amendments to reduce bioaccessible arsenic[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **279**: 554-561.
- [27] Jiang X L, Peng C J, Fu D, *et al.* Removal of arsenate by ferrihydrite via surface complexation and surface precipitation [J]. Applied Surface Science, 2015, **353**: 1087-1094.
- [28] 崔岩山, 陈晓晨, 朱永官. 利用 3 种 *in vitro* 方法比较研究污染土壤中铅、砷生物可给性[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(2): 414-419.  
Cui Y S, Chen X C, Zhu Y G. Comparison of three *in vitro* methods to study the bioaccessibility of soil lead and arsenic[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(2): 414-419.
- [29] 尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 等. 应用 SHIME 模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响[J]. 环境科学, 2016, **37**(6): 2353-2358.  
Yin N Y, Du H L, Zhang Z N, *et al.* Effect of Human gut microbiota on bioaccessibility of soil Cd, Cr and Ni using SHIME model[J]. Environmental Science, 2016, **37**(6): 2353-2358.
- [30] Juhasz A L, Smith E, Nelson C, *et al.* Variability associated with as *in vivo-in vitro* correlations when using different bioaccessibility methodologies [J]. Environmental Science & Technology, 2014, **48**(19): 11646-11653.
- [31] Liu S, Guo X C, Zhang X X, *et al.* Impact of iron precipitant on toxicity of arsenic in water: a combined *in vivo* and *in vitro* study [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(7): 3432-3438.
- [32] Ngo L K, Pinch B M, Bennett W W, *et al.* Assessing the uptake of arsenic and antimony from contaminated soil by radish (*Raphanus sativus*) using DGT and selective extractions [J]. Environmental Pollution, 2016, **216**: 104-114.
- [33] Im J, Yang K, Jho E H, *et al.* Effect of different soil washing solutions on bioavailability of residual arsenic in soils and soil properties[J]. Chemosphere, 2015, **138**: 253-258.
- [34] Okkenhaug G, Zhu Y G, He J, *et al.* Antimony (Sb) and

- Arsenic (As) in Sb mining impacted paddy soil from Xikuangshan, China: differences in mechanisms controlling soil sequestration and uptake in Rice[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(6): 3155-3162.
- [35] Juhasz A L, Smith E, Weber J, *et al.* *In vitro* assessment of arsenic bioaccessibility in contaminated (anthropogenic and geogenic) soils[J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(1): 69-78.
- [36] Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Marmier N, *et al.* Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: effects of pH, concentration and reversibility[J]. *Desalination*, 2011, **281**: 93-99.
- [37] Komárek M, Vaněk A, Ettler V. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides-a review [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **172**: 9-22.
- [38] Farrow E M, Wang J M, Burken J G, *et al.* Reducing arsenic accumulation in rice grain through iron oxide amendment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, **118**: 55-61.
- [39] Bolanz R M, Wierzbicka-Wieczorek M, Čaplovičová M, *et al.* Structural incorporation of As<sup>5+</sup> into hematite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(16): 9140-9147.
- [40] Redman A D, Macalady D L, Ahmann D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(13): 2889-2896.
- [41] Palumbo-Roe B, Wragg J, Cave M. Linking selective chemical extraction of iron oxyhydroxides to arsenic bioaccessibility in soil [J]. *Environmental Pollution*, 2015, **207**: 256-265.
- [42] Matsumoto S, Kasuga J, Taiki N, *et al.* Inhibition of arsenic accumulation in Japanese rice by the application of iron and silicate materials[J]. *Catena*, 2015, **135**: 328-335.

## CONTENTS

Reactivity-based Anthropogenic VOCs Emission Inventory in China .....	LIANG Xiao-ming, ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> ( 845 )
Characteristics of Reactive VOCs Species During High Haze-Pollution Events in Suburban Area of Shanghai in Winter .....	GAO Shuang, ZHANG Kun, GAO Song, <i>et al.</i> ( 855 )
Assessment of PM <sub>2.5</sub> Pollution Mitigation due to Emission Reduction from Main Emission Sources in the Beijing-Tianjin-Hebei Region .....	WU Wen-jing, CHANG Xing, XING Jia, <i>et al.</i> ( 867 )
Concentration Characteristics and Sources of Trace Metals in PM <sub>2.5</sub> During Wintertime in Beijing .....	QIAO Bao-wen, LIU Zi-ru, HU Bo, <i>et al.</i> ( 876 )
Online Source Analysis of Particulate Matter (PM <sub>2.5</sub> ) in a Heavy Pollution Process of Shijiazhuang City During Heating Period in 2015 .....	LU Na, LI Zhi-guo, ZHOU Jing-bo, <i>et al.</i> ( 884 )
Analysis of Chemical Composition and Pollution Source of the Fine Particulate Matter by the SPAMS in the Four Seasons in Nanning .....	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, MAO Jing-ying, <i>et al.</i> ( 894 )
Physico-chemical Characteristics of Individual Aerosol Particles in Marine Atmosphere on South Hemisphere .....	CHI Jian-wei, LI Chuan-jin, SUN Jun-ying, <i>et al.</i> ( 903 )
Characteristics of Spatial Distribution of Bacterial Aerosols Produced by Fountain .....	ZHANG Chong-miao, YUAN Lin, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> ( 911 )
Removal of Volatile Sulfur Odor by the Biotrickling Filter .....	YE Jie-xu, MIAO Xiao-ping, ZHUGE Lei, <i>et al.</i> ( 918 )
Magnetic Characteristics and Environmental Pollution Analysis of Street Dust in Different Functional Zones of Xi'an City .....	FANG Ni, ZHANG Jun-hui, WANG Jin, <i>et al.</i> ( 924 )
Pollution Characteristics and Nitrification and Denitrification Potential of Superficial Sediments from Streams in an Urban-Rural Fringe .....	QIN Ru-bin, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> ( 936 )
Nitrification and Denitrification Rates in a Small Tributary, Nanhe River, of Three Gorge Dam Reservoir During Water Collection and Release Events .....	WANG Jing, LIU Hong-jie, LEI Yu, <i>et al.</i> ( 946 )
Tempo-spatial Variations and Influential Factors of Carbon Dioxide Emissions from the Geheyan Reservoir over the Qingjiang River Basin, China .....	ZHAO Deng-zhong, TAN De-bao, LI Chong, <i>et al.</i> ( 954 )
Seasonal Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Surface Water of Baiyangdian Lake .....	WANG Yi-zhen, ZHANG Jun, ZHOU Xu-shen, <i>et al.</i> ( 964 )
Distributions, Sources and Pollution Assessment of Hg in Sediment of Douhe Reservoir in Tangshan City .....	WU Ting-ting, WANG Ming-meng, CHEN Xu-feng, <i>et al.</i> ( 979 )
Release Characteristics of Mercury from Submersed Typical Herbaceous Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area .....	DENG Han, ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> ( 987 )
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water Around Electroplating Factories .....	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> ( 993 )
Speciation and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments from Jiulong River .....	LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> ( 1002 )
Fractionation and Contamination Assessment of Metal Elements in the Surface Sediments of Yundang Lagoon in Xiamen .....	YANG Qiu-li, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> ( 1010 )
Source Analysis, Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sewage Irrigation Area Farmland Soils of Longkou City .....	LI Chun-fang, WANG Fei, CAO Wen-tao, <i>et al.</i> ( 1018 )
Efficiency and Mechanism of Purifying High Iron-Manganese from Ground Water in the Cold Villages and Towns Based on The Coupling of Rice Husk and Iron-Manganese Oxidizing Bacteria .....	SUN Nan, CHEN Yan-li, ZHANG Ying, <i>et al.</i> ( 1028 )
Peroxidation of High Algae-laden Water by Ozone; Algae Organic Matter Transformation and Disinfection By-products Formation .....	ZHANG Sai, HU Xue-bin, GU Li, <i>et al.</i> ( 1038 )
Effects of Pretreatment on Hydraulic Irreversible Membrane Fouling During Ultrafiltration Short Process: A Pilot Study .....	YANG Hai-yan, XING Jia-jian, WANG Can, <i>et al.</i> ( 1046 )
Fenton-like Catalytic Removal of Organic Pollutants in Water by Framework Cu in Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	XU Dan, ZHANG Li-li, LIU Li-fen ( 1054 )
Oxidation Destruction of Cu(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup> by Persulfate .....	WANG Yun-fei, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> ( 1061 )
Enhanced Removal of Herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid and Simultaneous Power Generation in Microbial Fuel Cells .....	QUAN Xiang-chun, QUAN Yan-ping, XIAO Zhu-tian ( 1067 )
Adsorption Characteristics of Copper in Water by the Porous Biomorph-Genetic Composite of HAP/C with Eucalyptus Wood Template .....	LI Chao, ZHU Zong-qiang, CAO Shuang, <i>et al.</i> ( 1074 )
Biological Toxicity Evaluation of Domestic Wastewater Based on A <sup>2</sup> /O Treatment Processes Using a Battery of Bioassays .....	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> ( 1084 )
Effect of Wastewater Nitrogen Concentrations on Nitrogen Removal Ability of <i>Myriophyllum aquaticum</i> .....	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> ( 1093 )
Recovery Performance of ANAMMOX Process after Inhibition Resulting from Seawater .....	QI Pan-qing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> ( 1102 )
Impact of Starvation Conditions on Biological Community Structure in Sulfur Autotrophic Denitrification Reactor .....	LI Fang-fang, SHI Chun-hong, LI Hai-bo, <i>et al.</i> ( 1109 )
Quick Start-up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process .....	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> ( 1116 )
A New Model for the Treatment of Low Ammonia Nitrogen Wastewater by CANON Process .....	WANYAN De-qing, YUAN Yi, LI Xiang, <i>et al.</i> ( 1122 )
Effects of Side-stream Phosphorus Recovery on the Performance of EBPR System Under Low Dissolved Oxygen Condition .....	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> ( 1130 )
Identification and Influence of Quorum Sensing on Anaerobic Ammonium Oxidation Process .....	CHEN Shu-han, LI An-jie, WANG Yue-xing, <i>et al.</i> ( 1137 )
Effects of Organic Loading Rate on Startup Performance of Anaerobic Digestion with Vinegar Residues .....	DAI Xiao-hu, YU Chun-xiao, LI Ning, <i>et al.</i> ( 1144 )
Influencing Mechanism of Calcium Peroxide Pre-treatment on Dewatering Performance of Waste Activated Sludge .....	BAI Run-ying, CHEN Zhan, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> ( 1151 )
Treatment Effects of Earthworm Constructed Wetlands in Different Working Conditions .....	DONG Meng-ke, LI Huai-zheng, XU Yi-xiao ( 1159 )
Effect of PFOA on Oxidative Stress and Membrane Damage of <i>Escherichia coli</i> .....	YANG Meng, LI Yi, YE Jin-shao, <i>et al.</i> ( 1167 )
Physicochemical Properties and Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles; A Comparison of Environmental and Laboratorial Conditions .....	YI Jun, CHENG Jin-ping ( 1173 )
Pollution Characteristics of Chlorobenzenes in Organs of Fish from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence .....	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> ( 1182 )
Effect of Nano Zeolite on Growth, Activity of Antioxidant Enzyme, and Chemical Fractions and Concentration of Cd in Chinese Cabbage .....	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> ( 1189 )
Effect of Different Iron Minerals on Bioaccessibility of Soil Arsenic Using <i>in vitro</i> Methods .....	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, HUANG Run-lin, <i>et al.</i> ( 1201 )
Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals Contaminated Soils by Stainless Steel Electrodes as well as the Phenomenon and Mechanism of Electrode Corrosion and Crystallization .....	WEN Dong-dong, FU Rong-bing, ZHANG Wei, <i>et al.</i> ( 1209 )
Influence of the Application of Non-Hazardous Sewage Sludge on the Evolution of Soil Carbon Pool and Carbon Pool Management Index .....	LIU Xiao, HUANG Lin, GUO Kang-li, <i>et al.</i> ( 1218 )
Input and Distribution of Photosynthesized Carbon in Soil-Rice System Affected by Water Management and Nitrogen Fertilization .....	WANG Ting-ting, ZHU Zhen-ke, ZHU Han-hua, <i>et al.</i> ( 1227 )
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Respiration and Heterotrophic Respiration in a Secondary Forest .....	CHEN Shu-tao, SUN Lu, SANG Lin, <i>et al.</i> ( 1235 )
Response of Soil Nitrifier and Denitrifier Community and Activity to Elevated Atmospheric CO <sub>2</sub> Concentration and Temperature .....	LIU Yuan, WANG Guang-li, LI Lian-qing, <i>et al.</i> ( 1245 )
Effects of Lithology on the Abundance and Composition of Soil Nitrogen-fixing Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Karst Shrub Ecosystem .....	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> ( 1253 )
Characterization of Phosphorus Forms in Organic Composts and Their Effects on Leaf Phosphorus Content of <i>Castanea mollissima</i> in Chinese Chestnut Producing Area .....	SONG Ying, GUO Su-juan, ZHANG Li, <i>et al.</i> ( 1262 )
Effects of Acidic Materials on the N Transformations During the Composting of Pig Manure and Wheat Straw .....	JIANG Ji-shao, YAO Qian ( 1272 )