

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第6期

Vol.38 No.6

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

PM _{2.5} 浓度空间分异模拟模型对比:以京津冀地区为例	吴健生,王茜,李嘉诚,涂媛杰(2191)
北京地区近35年大气污染扩散条件变化	郭淳薇,孙兆彬,李梓铭,张小玲,杨慧玲(2202)
北京市典型区域夏季降水及其对大气污染物的影响	韩力慧,张海亮,向欣,张鹏,程水源,魏巍(2211)
北京山谷风环流特征分析及其对PM _{2.5} 浓度的影响	董群,赵普生,王迎春,苗世光,高健(2218)
北京市建筑施工扬尘排放特征	薛亦峰,周震,黄玉虎,王堃,聂滕,聂磊,秦建平(2231)
生物质成型燃料锅炉挥发性有机物排放特征	吴昌达,张春林,白莉,沈丽冉,王伯光,刘军,杨立辉(2238)
广州番禺大气成分站复合污染过程VOCs对O ₃ 与SOA的生成潜势	邹宇,邓雪娇,李菲,殷长泰(2246)
南京北郊大气臭氧周末效应特征分析	王俊秀,安俊琳,邵平,邹嘉南,林旭,张玉欣(2256)
亚热带稻区大气氨/铵态氮污染特征及干湿沉降	王杰飞,朱潇,沈健林,曾冠军,王娟,吴金水,李勇(2264)
宣威肺癌高发区燃煤排放颗粒物中铁的价态及其氧化性	王强翔,谭正莹,赵慧,李继华,田林玮,王青曜,米持真一,吕森林(2273)
垃圾焚烧厂区二噁英污染及厂区工人呼吸暴露评估	杜国勇,汪倩,张姝琳,张素坤,邓春萍,张洪铭,朱盟翔,蒋昕,朱成旺,任燕玲(2280)
重庆市新型干法水泥厂汞排放特征	张成,张雅惠,王永敏,王定勇,罗程钟,徐凤,何秀清(2287)
轻型汽油车简易瞬态工况法与定容全流稀释采样法(CVS)的排放相关性	王鸿宇,黄成,胡馨遥,李莉,陈勇航,徐健(2294)
不同排放标准公交车燃用生物柴油颗粒物排放特性	楼狄明,赵成志,徐宁,谭丕强,胡志远(2301)
西江水氢氧同位素组成的空间变化及环境意义	许琦,李建鸿,孙平安,何师意,于爽(2308)
基于SWAT与DNDC模型对比研究亚热带流域氮淋溶与输出过程	韩宁,陈维梁,高扬,郝卓,于贵瑞(2317)
三峡库区澎溪河与磨刀溪电导率等水质特征与水华的关系比较	姜伟,周川,纪道斌,刘德富,任豫霜,Douglas Haffner,谢德体,张磊(2326)
滇池草海间隙水与上覆水氮磷时空变化特征	王一茹,王圣瑞,焦立新,张云,高秋生,杨枫(2336)
香溪河沉积物、间隙水的磷分布特征及释放通量估算	罗玉红,聂小倩,李晓玲,戴泽龙,胥焘,黄应平(2345)
大冶湖表层水和沉积物中重金属污染特征与风险评价	张家泉,田倩,许大毛,占长林,刘婷,姚瑞珍,刘先利,肖文胜(2355)
海水淡化低温多效蒸馏工艺(LT-MED)沿程溴代消毒副产物的生成	齐菲,孙迎雪,杨哲,胡春芳,常学明,胡洪营(2364)
两种水体铜配合容量测试方法的适用性比较及应用	王晨烨,姜括,谢文龙,汪磊(2373)
高地下水位地区透水铺装控制径流污染的现场实验	金建荣,李田,时珍宝(2379)
稳定型纳米零价铁去除地下水中2,4-二氯苯酚	张永祥,常杉,李飞,徐毅,高维春(2385)
超声、紫外增强H ₂ O ₂ /KI降解磺胺甲基嘧啶	魏红,孙博成,杨小雨,李克斌(2393)
不同铅负载量改性膨润土对水中磷酸盐吸附作用的对比	姜博汇,林建伟,詹艳慧,邢云青,黄宏,储鸣,王星星(2400)
铁炭内电解垂直流人工湿地对污水厂尾水深度脱氮效果	郑晓英,朱星,周翔,徐亚东,王菊,韦诚,高雅洁,周橄(2412)
组合生物滤池对养殖废水的净化效率及影响因素分析	张世羊,张胜花,张翔凌,王广军(2419)
温度对聚磷菌活性及基质竞争的影响	张玲,彭党聪,常蝶(2429)
海洋厌氧氨氧化菌的富集培养及其脱氮特性	冯莉,于德爽,李津,单晓静,杨振琳(2435)
不同生物过滤系统铵态氮转化速率及生物膜特性分析	周洪玉,韩梅琳,仇天雷,高敏,孙兴滨,王旭明(2444)
磷酸盐对厌氧氨氧化活性污泥脱氮效能的影响	周正,刘凯,王凡,林兴,李祥,黄勇,顾澄伟(2453)
碳源胁迫下脱氮除磷颗粒污泥性能变化及其机制	秦诗友,陈威,马兆瑞,刘小英,陈晓国,余文韬,夏媛媛,黄健(2461)
外源Ca ²⁺ 对SBR启动期活性污泥胞外多聚物的动态影响	任丽飞,杨新萍,张雯雯(2470)
膨胀污泥中丝状菌的分离鉴定与特性分析	张崇森,牛全睿,徐丽梅,王陇梅,王岱,武少华(2477)
反硝化悬浮填料适用性及其微生物群落结构解析	谭阳,李激,徐巧,付磊,尤世界,王硕(2486)
硫代硫酸钠对排硫硫杆菌固碳能力的影响及其作用机制	李欢,王磊,王亚楠(2496)
关帝山森林土壤真菌群落结构与遗传多样性特征	乔沙沙,周永娜,柴宝峰,贾彤,李鑫(2502)
基于受体模型与地统计的城市居民区土壤重金属污染源解析	陈秀端,卢新卫(2513)
基于蒙特卡罗模拟的土壤环境健康风险评价:以PAHs为例	佟瑞鹏,杨校毅(2522)
Eh、pH和铁对水稻土钾释放的影响机制	钟松雄,尹光彩,陈志良,林亲铁,黄润林,刘德玲,彭焕龙,黄玲,王欣,蒋晓璐(2530)
典型土壤不同提取态Cd与水稻吸收累积的关系	陈齐,邓潇,陈珊,侯红波,彭佩钦,廖柏寒(2538)
复合改良剂对Cd污染稻田早晚稻产地修复效果	陈立伟,杨文骏,辜娇峰,周航,高子翔,廖柏寒(2546)
两种钝化剂对土壤Pb、Cd、As复合污染的菜地修复效果	田桃,雷鸣,周航,杨文骏,廖柏寒,胡立琼,曾敏(2553)
大豆和小麦根系对非的吸持作用及其生物有效性	王红菊,李倩倩,沈羽,顾若尘,盛好,占新华(2561)
源自腐殖土的溶解性有机质组分对棕壤和黑土吸附苯并三唑的影响	杨宁伟,毕二平(2568)
地形、树种和土壤属性对喀斯特山区土壤胞外酶活性的影响	罗攀,陈浩,肖孔操,杨利琼,文丽,李德军(2577)
长期定位有机物料还田对关中平原冬小麦-玉米轮作土壤N ₂ O排放的影响	郝耀旭,刘继璇,袁梦轩,周应田,杨学云,顾江新(2586)
基于大气被动式采样的人体头发中类二噁英多氯联苯暴露的途径	袁浩东,白瑶,李秋旭,王英,金军(2594)
广西刁江野生鱼类重金属积累特征及其健康风险评价	王俊能,马鹏程,张丽娟,陈棉彪,黄楚珊,柳晓琳,胡国成,许振成(2600)
活性炭在中高温条件下对玉米秸秆厌氧发酵的影响	甘荣,葛明民,刘勇迪,贾红华,闫志英,雍晓雨,吴夏荒,周俊(2607)
工艺过程源和溶剂使用源挥发性有机物排放成分谱研究进展	王红丽,杨肇勋,景盛翱(2617)
《环境科学》征稿简则(2452) 《环境科学》征订启事(2560) 信息(2201, 2230, 2384)	

Eh、pH 和铁对水稻土砷释放的影响机制

钟松雄^{1,2}, 尹光彩², 陈志良^{1*}, 林亲铁², 黄润林², 刘德玲², 彭焕龙¹, 黄玲¹, 王欣¹, 蒋晓璐¹

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

摘要: 水稻水淹管理是导致水稻土砷大量释放和水稻对砷富集累积的关键环节。为研究土壤氧化还原电位 (Eh)、pH 值和铁对水稻土砷释放的影响, 采用有氧/厌氧和间歇式有氧水淹培养方式, 并分析土壤 Eh、pH 值、溶解态砷和铁 (II) 随时间的变化, 结果表明, 长期厌氧水淹培养具有最大的砷释放量, 且随着土壤 Eh 降低, 砷 (III) 和总砷 (V) 的浓度均显著提高, 其中相比于第一阶段, 第二阶段砷 (III) 和砷 (V) 浓度分别提高了 $1.37 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.99 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 相反, 间歇式有氧水淹处理砷的释放量则相对较低, 当有氧处理时间最长 (6 d) 时, 砷的释放量最低。土壤 Eh 与 pH 值和砷的关系研究表明, 二者均与土壤溶液砷呈指数关系, 且随着土壤 Eh 降低和 pH 提高, 水稻土砷的释放速率增大; 土壤溶液铁 (II) 与砷则存在显著正相关关系 ($r = 0.868, P < 0.001$)。水稻土微环境中 Eh 降低和 pH 值提升是驱动砷释放的关键因素, 因而有氧水管理模式是能够抑制砷的释放和降低水稻对砷吸收累积的有效方法。

关键词: 水稻土; 土壤微环境; 氧化还原电位; 砷; pH 值; 铁

中图分类号: X171.1; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)06-2530-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201611237

Influencing Mechanism of Eh, pH and Iron on the Release of Arsenic in Paddy Soil

ZHONG Song-xiong^{1,2}, YIN Guang-cai², CHEN Zhi-liang^{1*}, LIN Qin-tie², HUANG Run-lin², LIU De-ling², PENG Huan-long¹, HUANG Ling¹, WANG Xin¹, JIANG Xiao-lu¹

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

Abstract: The massive release of soil arsenic and its enrichment in rice are significantly associated with the flooded and anaerobic management in paddy soil. Soil redox potential (Eh), pH and iron oxides exert remarkable impacts on arsenic release, which remain to be explored. In this study, long-term aerobic and anaerobic as well as intermittent aerobic incubation treatments were applied to investigate the influences of Eh, pH and iron content on arsenic release. It was found that anaerobic and flooded treatment contributed to the highest arsenic release. With decreasing Eh, significant enhancement in As(III) and As(V) contents in soil solution was observed. Particularly, As(III) and As(V) contents during the second phase increased by 1.37 and $0.99 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ compared with those in the first phase. Conversely, significant reduction in soil arsenic release ($P < 0.05$) occurred when intermittent aerobic treatment was adopted, and the lowest level of arsenic release was observed along with the longest treatment time (6 d). The exponent relationships between arsenic and soil Eh, pH and Fe^{2+} content were also established, which indicated that arsenic release could be accelerated by lower pH and elevated Eh. In addition, a significant positive correlation was also found between iron(II) content and arsenic content in soil solution. Since low Eh and elevated pH served as critical factors driving arsenic release, intermittent and aerobic water management was proved to be an effective method for the inhibition of arsenic release and uptake and accumulation of arsenic by rice.

Key words: paddy soil; micro-environment; redox potential; arsenic; pH value; iron

砷(As)是一种具有慢性毒性的类金属,通过食物与饮用水暴露途径对人体健康产生影响,长期接触砷可以导致肺损伤、外周神经损伤、皮肤病或心血管病,并且是引起多种癌症的因素之一^[1]。水稻是我国受砷污染的主要粮食作物,如我国人均砷摄入量约为 $42 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$,中国成年男子的膳食中总砷的摄入量远远高于西方国家,相当于美国、加拿大、澳大利亚及法国膳食总砷摄入量的 4~4.7 倍,其中通过大米摄入的砷占总砷摄入量的 60%^[2],较高的稻米砷含量使得以稻米为主食的居民健康受到严重

威胁^[3,4]。2014 年全国土壤污染状况调查公报显示,全国土壤总的超标率为 16.1%,其中耕地超标率高达 19.4%,镉、汞、砷、铅这 4 种无机污染物含量分布呈现从西北到东南、从东北到西南方向逐渐

收稿日期: 2016-11-30; 修订日期: 2016-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21677041, 41371317); 广州市科技计划项目(201604030017, 201604020077); 广东省教育部产学研结合项目(2012B091000152); 广东省科技计划项目(2013B020700010); 中央级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

升高的态势,其中,砷为主要污染物^[5].

水稻生长过程要经历的淹水阶段,是导致其对砷吸收量增加的关键环节^[6]. 这与长期水淹缺氧条件下氧化还原势能降低,土壤中铁(Ⅲ)还原溶解驱动砷的释放进入溶液有关^[7~9]. 同样,Robert 等^[10]研究证明间歇式灌溉能有效地降低土壤砷的输出和水稻对砷的累积,Honma 等^[11]进一步研究表明这与间歇式水管理方法能改变土壤 Eh 和 pH 值有关.Spanu 等^[12]则通过点喷式的水管理方法,说明相比于间歇式水管理具有更低的砷累积效应,这与土壤 Eh 的提高,砷不易释放有关.铁的氧化还原同样被证实是影响砷的环境化学行为的关键因子^[13,14].目前,Bennett 等^[15]研究指出土壤溶液中铁(Ⅱ)和砷(Ⅲ)的浓度呈极显著正相关,表明铁矿物的还原性溶解和砷的迁移具有紧密的关系.相似地,Parsons 等^[8]通过振荡式的控制 Eh 的变化研究表明相比于长期还原条件下移动性砷的浓度可以降低 45%,且这可能与氧化还原电位提高时二次铁矿物 $\alpha\text{-FeOOH}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形成而同砷共沉淀有关.

为此,本文通过不同水管理方式研究水稻土砷的释放特征,并探讨土壤氧化还原势能 Eh、pH 值和铁(Ⅱ)对土壤砷释放的影响机制,以期水稻土砷污染防治提供科学依据和理论指导.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试水稻土为广西贺州市老虎山周边砷污染农田,经自然风干,研磨过 100 目筛后冷藏备用.土壤

总砷含量为 $109.35\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中,土壤可交换态砷、专属吸附态、无定形铁结合态和结晶型铁结合态砷含量分别为 0.44、6.59、14.98 和 $12.192\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;土壤无定型铁和结晶型铁含量分别为 $9.57\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $12.59\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$;土壤有机质(SOM)、土壤 pH 和阳离子交换量(CEC)分别为 $12.0\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、6.26 和 $127.3\text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

1.2 土壤水淹管理方式

以 1:7 的土/液比分别往 100 g 土壤加入 700 mL 双去离子水(电阻率为 $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$),充分搅拌均匀,并采用 100% 高纯氮气排氧 25 min,然后用橡胶塞压紧,并立即压铝盖密封,最后样品置于厌氧手套箱(25 ± 2)℃培养(混合气:氢气 5%,二氧化碳 10% 和氮气 85%).将一组处理置于手套箱内厌氧水淹,即为厌氧水淹处理(Anaerobic);一组暴露于空气中培养($25^\circ\text{C}\pm2^\circ\text{C}$),即为有氧水淹处理组(Aerobic);三组首先置于厌氧手套箱处理 6 d,然后拧开铝盖和橡胶塞置于空气中分别培养 2、4、6 d,即为间歇式有氧处理 2 d(Int-Ana6A2)、4 d(Int-Ana6A4)和 6 d(Int-Ana6A6),且每天以 $50\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌 5 min 以便到达有氧条件.每一组处理设置 3 个平行对照,整个培养周期为 24 d,其中分为两个阶段,第一阶段为第 0~11 d,第二阶段为第 12~23 d.

1.3 测定方法

土壤砷的形态提取采用改进的 Wenzel 连续提取法^[16],具体提取步骤见表 1.各形态提取中,提取液离心分离($3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,15 min),且上层液利用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤以便砷浓度分析.

表 1 改进的 Wenzel 连续提取法步骤¹⁾

Table 1 Procedures of improved Wenzel sequential extraction method

砷形态	提取剂	土壤与提取剂用量比 /g·mL ⁻¹	提取条件
可交换态(F1)	$0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1:30	室温下振荡 2 h,提取两次
专属吸附态(F2)	$0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1:25	室温下振荡 12 h
无定型铁结合态(F3)	$0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH=3.0	1:25	室温避光条件下振荡 4 h
结晶型铁结合态(F4)	$0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 +$ $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, pH=3.0	1:25	见光水浴 30 min,温度为 96℃

1) 提取步骤完成后要用 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 溶液冲洗,除去每次提取过后夹带溶液中的砷

土壤无定型铁采用草酸铵提取^[17],即采用 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的草酸铵提取液(pH = 3.0 ± 0.02)以 1:50 固液比在 20℃ 下避光振荡 2 h;土壤总铁采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠法(DCB)提取,即采用 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸溶液、5 mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸氢

钠溶液和连二亚硫酸钠联合提取^[18].其中,结晶型铁含量为总铁含量减去无定型铁含量.

土壤溶液 Eh 采用 ORP 计(Bante930);土壤溶液 pH 的测定采用多参数分析仪(DZS-708);每次取混合泥浆样 10 mL,并在土壤溶液分析前先将泥浆

离心分离 ($3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 15 min), 上层液用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤, 利用 10% 盐酸酸化, 以便总砷和砷(III)浓度分析; 砷(III)的分析利用 2% 硼氢化钾和 0.5% 氢氧化钾还原剂以及盐酸作为载液, 而总砷的浓度分析则添加 5% 硫脲和 5% 抗坏血酸将砷(V)还原, 砷(V)浓度即为总砷减去砷(III)浓度, 砷的测定采用原子荧光(AFS-52)测定. 其中, 一部分经过滤的上层液用于铁(II)的测定, 其方法参照菲洛嗪法^[19], 并采用紫外分光光度计(UV-1800, 岛津)测定.

1.4 数据分析

实验作图采用 Origin 8.1 软件; 单因素方差分析实验结果采用 SPSS 19.0 统计软件分析, 当 $P < 0.05$ 时, 为显著, 否则为不显著.

2 结果与分析

2.1 不同管理方式对土壤 Eh 和 pH 的影响

由图 1(a)可知, 水淹厌氧处理组中土壤 Eh 随培养时间的延长而大幅度降低, Eh 从初始的 -202.5 mV 降至 -300.8 mV ; 相反, 有氧处理组 Eh

稍有降低, 在有限的培养时间内 Eh 变化范围为 $-195.6\sim -208\text{ mV}$. 这说明土壤微环境中存在有氧/厌氧对土壤 Eh 影响较大. 而间歇式有氧处理则能有效地缓冲 Eh 的降低, 间歇式有氧处理分别为 2、4 和 6 d 时, 最终的 Eh 相比于厌氧水淹处理分别有效地提高 7.54% 、 18.65% 和 30.05% . 由图 1(b)可知, 土壤 pH 值则表现为与土壤 Eh 呈相反趋势, 依据厌氧水淹处理、间歇式有氧处理 2、4、6 d 和有氧水淹处理, 最终 pH 值分别为 7.26 、 7.18 、 7.06 、 6.97 和 6.84 . 说明厌氧水淹处理相比于有氧处理能大幅度提高土壤 pH 值, 而间歇式有氧处理能延缓 pH 值的提高. 由图 1(d)可知, 厌氧水淹处理组砷浓度不断提高, 而间歇式有氧处理砷浓度相比于厌氧处理则具有较低的砷浓度, 其中间歇式有氧 6 d 处理最低, 仅为 $1.10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 这说明有氧处理能有效地抑制砷浓度提高. 这与 Spanu 等^[12]研究证实有氧条件不利于水稻对水稻土砷的富集累积一致. 由图 1(c)可知, 厌氧水淹处理促进铁(II)浓度提高, 而有氧条件则能降低铁(II)浓度. 这与先前研究报道沉积物在 $5\sim 15\text{ cm}$ 深处的孔隙水相比于 $0\sim 5\text{ cm}$

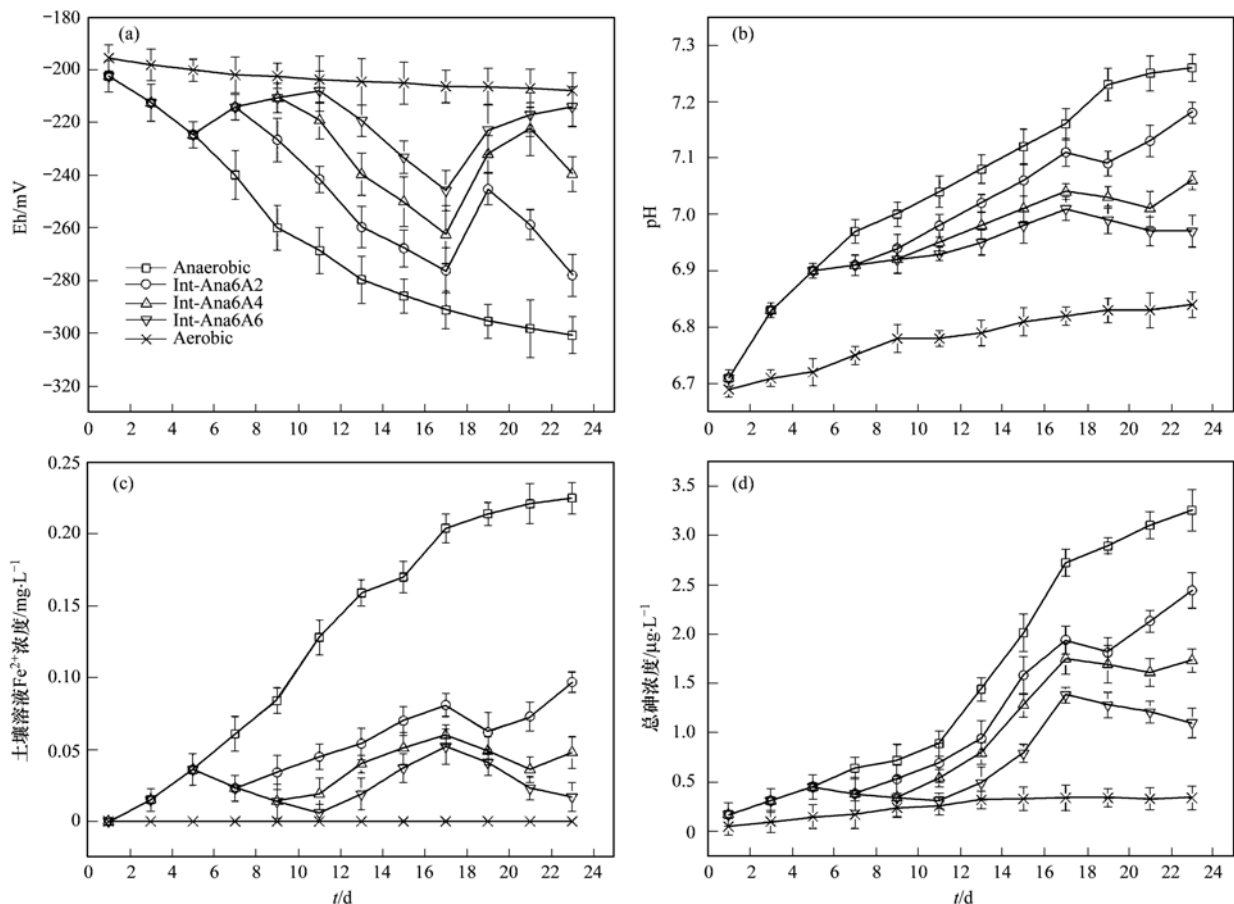


图 1 不同管理方式对土壤 Eh、pH 值、铁(II)和砷浓度的影响

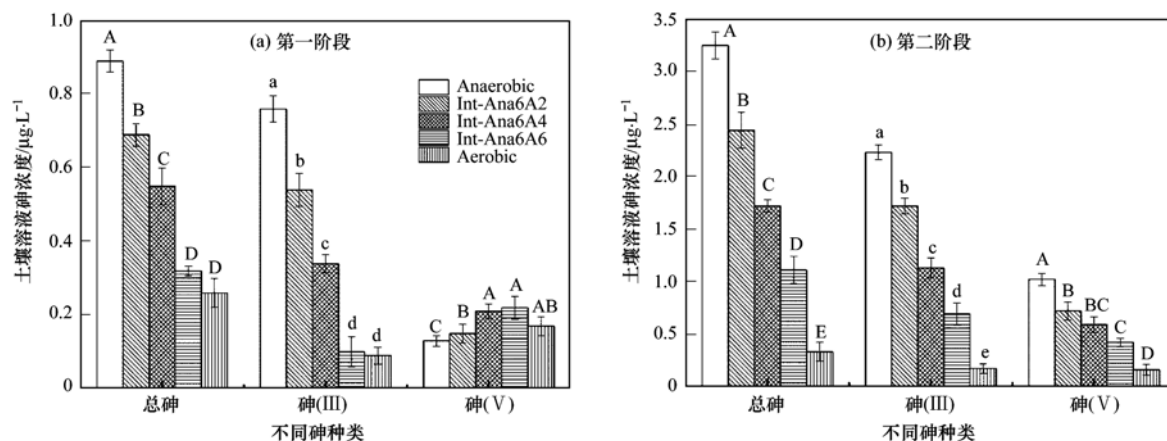
Fig. 1 Effects of the application of different managements on paddy soil redox potential, soil pH, iron(II) and As content

处具有更高的总铁浓度相似^[20],表明较低的氧化还原电位有利于铁氧化物的还原溶解。

2.2 不同管理方式对砷种类的影响

由图 2(a)可知,第一阶段中,厌氧水淹处理组 (Anaerobic) 具有最大的总砷和砷(Ⅲ)浓度;且间歇式有氧处理中总砷和砷(Ⅲ)浓度相比于厌氧水淹处理均显著降低($P < 0.05$),其中间歇式有氧处理 6 d 时总砷和砷(Ⅲ)浓度最低,此时总砷和砷(Ⅲ)分别为 $0.32 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.11 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;相反,有氧处理中土壤溶液砷浓度最低,总砷和砷(Ⅲ)浓度分别为 $0.26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.09 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。第二阶段中,厌氧水淹处理具有最高的总砷、砷(Ⅲ)和砷(V)浓度,分别为 3.25、2.23 和 $1.02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。同样,间歇式有氧为 2、4 和 6 d 这 3 种处理组中总砷、砷(Ⅲ)和砷(V)浓度相比于厌氧水淹处理组均显著降低($P < 0.05$),且 3 种间歇式有氧处理中,有氧处理时间

最长(6 d)时,具有最低的总砷、砷(Ⅲ)和砷(V)浓度($P < 0.05$),此时浓度分别为 1.11、0.69 和 $0.42 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。显然,相比于厌氧水淹处理,溶液中砷(V)浓度相比于间歇式有氧 6 d 处理显著降低($P < 0.05$)。这说明水淹缺氧条件有利于土壤砷的释放,且可能促进了砷(V)的还原而提高了土壤溶液砷的毒性。这与王钊等^[21]的研究结果相似,土浆在 27℃ 培养下土壤溶液砷主要以砷(Ⅲ)为主,且砷(Ⅲ)的浓度随着培养时间延长而显著提高($P < 0.05$)。对比第一阶段和第二阶段发现,砷(V)呈现出相反的趋势,这可能随着 Eh 降低,土壤溶液中溶解态总砷和砷(Ⅲ)浓度不断提高,而有氧过程有利于 Fe(Ⅱ)的氧化而形成铁氧化物,其中间歇式有氧处理 2、4、6 d 到长期有氧处理依次更加有利于 Eh 的提高和 Fe(Ⅱ)的氧化,导致土壤溶液的砷(V)被吸附截留有关^[8]。



同一种类砷中不同字母表示有显著差异($P < 0.05$)

图 2 不同管理方式对土壤溶液中不同价态砷的影响

Fig. 2 Effects of the application of different managements on different arsenic speciation of paddy soil solution

2.3 土壤溶液砷浓度与 Eh、pH 和 Fe(Ⅱ) 的关系

由图 3(a)可知,土壤溶液砷浓度与 Eh 关系为 $[\text{As}] = -1.00691 + 3.53\exp(-\text{Eh}/87.53 - 3.315)$,土壤溶液砷浓度随着 Eh 的增大而大幅度降低,当土壤 Eh $> -200 \text{ mV}$ 时,土壤溶液砷浓度小于 $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$;相反,由图 3(b)可知,土壤溶液砷浓度随着土壤 pH 增大而大幅度提高,且当 pH 值大于 6.95 时,土壤溶液砷浓度增幅较大,且浓度大于 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,关系式为 $[\text{As}] = -0.557 + 3.61 \times 10^{-11}\exp(3.50 \text{ pH})$ 。由图 3(c)可知,土壤溶液砷浓度与土壤溶液 Fe(Ⅱ)浓度显著正相关性,关系式为 $[\text{As}] = 0.339 + 12.214[\text{Fe(Ⅱ)}]$,相关系数为 $r = 0.868$ ($P < 0.001$)。这表明随着土壤 Eh 降低和土壤 pH

值提升,土壤溶液 Fe(Ⅱ)浓度增大以及相应地砷的释放速率提高。相似的研究, Honma 等^[11]研究表明溶解性砷浓度与 Eh、pH 和 Fe(Ⅱ)浓度存在关系可表示为 $[\text{As}] = 5.84\exp(-0.0145\text{Eh})$ 和 $[\text{As}] = 3.56 \times 10^{-12}\exp(4.72\text{pH})$,这表明土壤 Eh 与 pH 值均和土壤砷的释放量存在指数关系,而溶液中 Fe(Ⅱ)与溶解态砷存在的关系可表达为 $[\text{As}] = 0.0024[\text{Fe(Ⅱ)}]^2 + 0.3125[\text{Fe(Ⅱ)}] + 3.5886$,土壤 Eh 下降和 pH 值提高能促进土壤砷释放和相继地溶液砷浓度的提高,而 Fe(Ⅱ)与砷可能存在耦合释放的现象。这之前 Bennett 等^[15]研究指出的土壤溶液中 Fe(Ⅱ)和砷(Ⅲ)的浓度存在显著正相关性一致($P < 0.05$)。

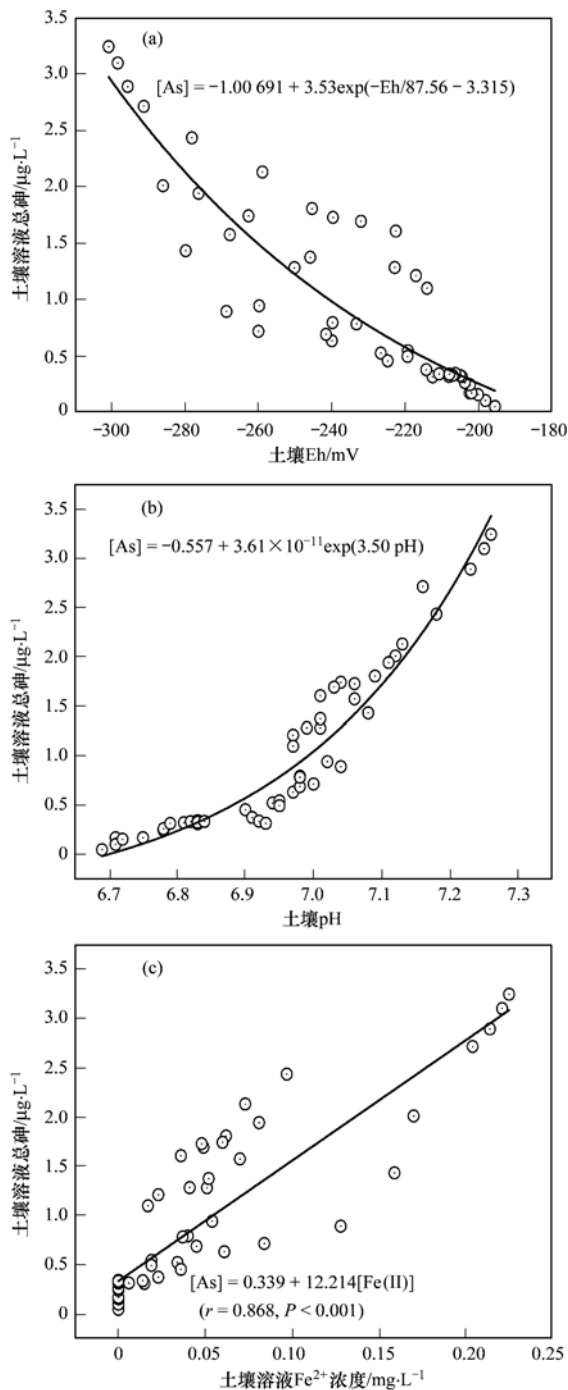


图3 土壤溶液总砷与 Eh、pH 值和铁(Ⅱ)浓度的关系

Fig. 3 Relationships between the total arsenic concentration and soil Eh, soil pH as well as iron(Ⅱ) content

3 讨论

目前,水稻土砷污染广泛存在于我国东南部地区,湖南石门的雄黄矿区周边农田中砷的含量高达 $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,湖南株洲、甘肃白银等地冶炼厂周边土壤中砷的含量也达到 $50 \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [22,23]。广东莲花山钨矿区周边农田砷含量最高可达 $2975 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,导致粮食减产 40% 以上 [19]。水稻土砷的

释放是导致水稻对砷(Ⅲ)或者砷(Ⅴ)吸收累积的主要原因,且大量研究报道,大量的砷主要与铁矿物联系在一起,这与铁矿物对砷具有强大的吸附截留能力有关,尤其是含量较大的无定型铁 [19,24]。而研究表明水稻土存在铁还原微生物和铁矿物还原溶解现象 [25],这可能是导致砷失去吸附位点的原因。

厌氧水淹处理组中,伴随着土壤 Eh 大幅度下降和 pH 上升,砷的浓度和释放速率不断提高,而间歇式有氧水淹处理能显著降低总砷的浓度 ($P < 0.05$),这说明土壤 Eh 是影响水稻土砷释放的关键因素。这与先前 Talukder 等 [26] 研究表明厌氧处理相比于有氧处理孔隙水砷浓度更高相一致。Jia 等 [27] 研究表明相比于泌氧能力较差的 Nongken 水稻品种,泌氧能力较强的 Yangdao 品种对砷的吸收量更低,这与水稻通气组织泌氧的驱动下根际砷(Ⅲ)氧化酶基因显著高于砷(Ⅴ)还原酶基因有关 ($P < 0.05$)。不同泌氧能力的水稻通气组织导致根际土具有不同 Eh,而 Eh 的变化可能影响根际土微生物丰度和相应地土壤孔隙水砷的浓度。同样,杨文弢等 [28] 研究表明水稻在 5 个生育期间根际土相比于非根际土均具有更低的有效态砷含量与 pH 值,说明 Eh 和 pH 对土壤砷的环境化学行为产生影响。Somenahally 等 [29] 进一步研究间歇式水淹处理的水稻根际土孔隙水总砷相比于厌氧水淹处理显著降低,降低了 86%,且研究指出这与水淹处理比厌氧水淹处理根际土具有相对更高的铁还原菌丰度有关。水稻土砷的释放主要受土壤 Eh、pH 和可溶态铁含量支配,且土壤中大部分砷与易溶态铁氧化物联系在一起 [30],因而铁氧化物的还原是引起砷释放的原因之一。MacKay 等 [31] 研究指出沉积物在干涸阶段对砷具有最高的累积率,相反,具有高表面水流的水淹期间则表明沉积物具有最低的砷和铁的累积率,而两个阶段之间的过渡期间则表明在深度低于 2~6 cm 处沉积物砷和铁有损失。这也进一步说明深层沉积物具有较高的铁还原菌等微生物丰度介导铁还原引起砷释放,而浅层的沉积物可以充当吸附砷的阻碍层。土壤 Eh 对于砷环境化学行为的影响主要通过 Eh 和 pH 等条件的变化而显著改变土壤界面微环境中铁和砷微生物相对丰度有关。有研究表明根际土具有很高的古菌和铁还原菌 (FeBR) 相对比例,且相比于厌氧水淹根际土,间歇式水淹则具有相对较低的 FeBR 丰度。Das 等 [32] 进一步研究发现厌氧水淹土壤具有高丰度的地杆菌属 (*Geobacter* spp.) 和厌氧黏细菌 (*Anaeromyxobacter* spp.), 而不

水淹处理的土壤则相反. 朱超等^[33]研究发现地杆菌属丰度明显高于厌氧黏细菌, 这说明地杆菌 (*Geobacter* spp.) 对于水稻土铁还原贡献最大. 同样, 根际土壤相比于非根际土壤具有更高的砷(Ⅲ)氧化微生物丰度, 而砷(V)还原微生物则增长较少, 这可能与根际土具有相对较高的 Eh 有关^[27]. 因而, 在富含大量 FeBR (*Geobacter* spp. 和 *Anaeromyxobacter* spp.) 的水稻土中, FeBR 在水稻土中的相对丰度通常决定着铁的氧化还原行为, 进一步影响砷的吸附稳定或者溶解还原. 其中, FeBR 的相对丰度主要取决于土壤 Eh.

大量研究指出, 铁矿物的还原溶解引起的砷释放和砷的直接还原是导致土壤砷释放至土壤溶液最为主要的途径, 这过程与铁还原微生物的活动紧密相关^[34]. Huang 等^[35]指出铁矿物包括水铁矿和针铁矿可以大幅度降低砷直接被还原的速率, 这与吸持在铁矿物的砷能有效地延长被直接还原的半衰期有关^[36,37], 因而相比于溶液中砷的还原, 吸持于铁氧化物的砷直接被还原量较低, 铁的还原溶解是导致砷释放的主要原因. Das 等^[32]进一步研究证明相比于间歇式水淹或者不水淹土壤, 水淹土壤具有更高的 *Geobacter* 等铁还原菌相对丰度, 这指明水淹缺氧条件与铁的还原溶解紧密相关. 本文的研究表明砷与 Fe(Ⅱ) 存在耦合释放的现象, 这与大量研究结果一致. 同样, Honma 等^[11]研究证实土壤溶液中溶解态 Fe(Ⅱ) 与总溶解性砷浓度存在二次函数关系 $[As] = -0.0024[Fe(Ⅱ)]^2 + 0.3125[Fe(Ⅱ)] + 3.5886$, 这意味着随着土壤溶液 Fe(Ⅱ) 浓度提高, 土壤砷的释放量增大, 且土壤砷浓度的不断提高可能和铁氧化物的还原溶解有关.

本研究在还原条件下, 土壤溶液砷主要以砷(Ⅲ)形态存在, 且随着 Eh 进一步降低, 砷(Ⅲ)浓度显著提高. 这与之前的研究结果一致^[38], 在水稻成长期, 当土壤基质的 Eh 为 213 mV 时, 只有 46% 的砷以砷(Ⅲ)存在于土壤溶液中, 而土壤 Eh 提升至 -90 mV 时, 则约 72% 的砷以砷(Ⅲ)形式存在, 百分比含量显著提高 ($P < 0.05$). 相似的研究, Yamaguchi 等^[30]研究指出, 较低的土壤 Eh 值是砷主要以砷(Ⅲ)形态存在的先决条件. 这说明 Eh 条件不仅是驱动土壤砷释放的原因, 且是影响砷形态转变的关键因子. 土壤 Eh 的改变对于砷的氧化还原的影响可能主要通过影响微生物的相对丰度而改变砷或者铁的氧化还原速率. Kludze 等^[36]研究表明水淹处理中孔隙水砷(Ⅲ)占总砷的 87.3% ~

93.6%, 而不水淹和间歇式水淹处理的孔隙水则以砷(V)为主, 分别占总砷的 89.6% ~ 96.2% 和 73.0% ~ 83.0%, 且铁氧化菌和还原菌的丰度降低. 这也表明水淹缺氧的水管理模式, 可以导致砷的生物毒性和有效性提高, 引起水稻对砷的吸收累积.

基于本研究结果, 3 种间歇式水淹有氧处理模式中, 当有氧处理时间最长时(6 d), 水稻土砷的释放量最低 ($P < 0.05$). 相似地, 有研究指出抽穗前后水淹 3 周处理可以导致水稻谷粒砷浓度大量提高, 相反, 相同时间内有氧处理则能有效地降低砷含量^[39]. Das 等^[32]同样证实水稻在不水淹或者间歇式水淹条件下对砷的吸收累积量较低是与较高的土壤氧化还原电位以及该条件下孔隙水砷浓度较低有关. 大量研究指出, 间歇式水淹处理(淹水-自然落干)是能有效地降低土壤砷释放和水稻对砷累积的水管理模式, 这与土壤微环境中 Eh 的改变有关^[40]. Talukder 等^[26]进一步指出厌氧条件下水稻谷粒对砷的累积相比于有氧条件显著提高(41% ~ 45%), 这与有氧条件水稻土 Eh 为 135 ~ 138 mV 和水稻土淹水厌氧条件时 Eh 为 -76 ~ -41 mV 时, 土壤孔隙水砷的浓度显著提高有关. 而有研究表明点喷式水管理模式能进一步抑制砷的释放和水稻对砷的富集累积, 且减少了水用量. 这种浇灌模式可以取得最大的有氧条件而减少土壤砷的释放, 且在 37 种基因型水稻对于砷的吸收累积相比于长期水淹处理, 均显著降低 ($P < 0.05$)^[12]. Xu 等^[41]研究表明水稻在有氧处理相比于水淹处理能显著降低水稻对砷的累积 ($P < 0.05$). 这也验证了水稻土微环境下 Eh 和 pH 值可以影响水稻土砷的释放, 而合适的水管理模式将能有效地控制 Eh 和抑制水稻土铁还原和砷释放.

4 结论

(1) 水淹厌氧处理是导致水稻土砷释放量大幅度提高水管理模式, 相反, 有氧水淹处理则能有效地抑制水稻土砷的释放. 间歇式有氧处理则能显著降低土壤溶液总砷浓度 ($P < 0.05$), 其中随着间歇式有氧处理时间的延长, 水稻土砷释放量则逐次降低, 当有氧处理时间达到 6 d 时, 土壤溶液具有最低的砷浓度.

(2) 土壤 Eh 下降和 pH 值提高有利于砷的释放, 且土壤 Eh 进一步降低和 pH 值提高时, 砷的释放速率增大, 且厌氧水淹处理中第二阶段相比于第一阶段土壤溶液中砷(Ⅲ)和总砷浓度均显著提高.

水稻土溶液总砷与Fe(Ⅱ)存在显著正相关性($r = 0.868, P < 0.001$),二者存在耦合释放的关系。

参考文献:

- [1] Abernathy C O, Liu Y P, Longfellow D, *et al.* Arsenic: health effects, mechanisms of actions, and research issues [J]. Environmental Health Perspective, 1999, **107**(7): 593-597.
- [2] Li G, Sun G X, Williams P N, *et al.* Inorganic arsenic in Chinese food and its cancer risk[J]. Environment International, 2011, **37**(7): 1219-1225.
- [3] Islam F S, Gault A G, Boothman C, *et al.* Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments [J]. Nature, 2004, **430**(6995): 68-71.
- [4] Stroud J L, Norton G J, Islam M R, *et al.* The dynamics of arsenic in four paddy fields in the Bengal delta [J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(4): 947-953.
- [5] 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.
- [6] Arao T, Maejima Y J, Baba K J. Uptake of aromatic arsenicals from soil contaminated with diphenylarsinic acid by rice [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(4): 1097-1101.
- [7] Huang H, Jia Y, Sun G X, *et al.* Arsenic speciation and volatilization from flooded paddy soils amended with different organic matters [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(4): 2163-2168.
- [8] Parsons C T, Couture R M, Omereg E O, *et al.* The impact of oscillating redox conditions: arsenic immobilisation in contaminated calcareous floodplain soils [J]. Environmental Pollution, 2013, **178**: 254-263.
- [9] 王亚洁, 朱永官, 孙国新, 等. 铁还原菌 *Shewanella oneidensis* MR-1 对根表铁膜中砷运移的影响 [J]. 环境科学学报, 2015, **35**(7): 2240-2246.
- Wang Y J, Zhu Y G, Sun G X, *et al.* Effects of iron-reducing bacteria on arsenic releasing from iron plaque on rice root surface [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(7): 2240-2246.
- [10] Robert L C, Hug S J, Voegelin A, *et al.* Arsenic dynamics in porewater of an intermittently irrigated paddy field in Bangladesh [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(3): 971-976.
- [11] Honma T, Ohba H, Kaneko-Kadokura A, *et al.* Optimal soil Eh, pH, and water management for simultaneously minimizing arsenic and cadmium concentrations in rice grains [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(8): 4178-4185.
- [12] Spanu A, Daga L, Orlandoni A M, *et al.* The role of irrigation techniques in arsenic bioaccumulation in Rice (*Oryza sativa* L.) [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(15): 8333-8340.
- [13] 钟松雄, 尹光彩, 陈志良, 等. 水稻土中砷的环境化学行为及铁对砷形态影响研究进展 [J]. 土壤, 2016, **48**(5): 854-862.
- Zhong S X, Yin G C, Chen Z L, *et al.* Iron induced effects on arsenic's environmental chemical behavior in paddy soil: a Review [J]. Soils, 2016, **48**(5): 854-862.
- [14] 王兆苏, 陈学萍, 王新军, 等. 水稻土中铁的厌氧生物氧化还原循环对砷的影响 [J]. 生态毒理学报, 2010, **5**(6): 862-867.
- Wang Z S, Chen X P, Wang X J, *et al.* The effect of anaerobic redox cycling of iron on arsenic mobility in paddy [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2010, **5**(6): 862-867.
- [15] Bennett W W, Teasdale P R, Panther J G, *et al.* Investigating arsenic speciation and mobilization in sediments with DGT and DET: a mesocosm evaluation of oxic-anoxic transitions [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(7): 3981-3989.
- [16] Niazi N K, Singh B, Shah P. Arsenic speciation and phytoavailability in contaminated soils using a sequential extraction procedure and XANES spectroscopy [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(17): 7135-7142.
- [17] Rayment G E, Lyons D J. Soil chemical methods-Australasia [M]. Australia: CSIRO Publishing, Collingwood, VIC, 2011. 1-482.
- [18] Mehra O P, Jackson M L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate [J]. Clays and Clay Minerals, 1958, **7**(1): 317-327.
- [19] 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.
- [20] Hossain M, Williams P N, Mestrot A, *et al.* Spatial heterogeneity and kinetic regulation of arsenic dynamics in mangrove sediments: the Sundarbans, Bangladesh [J]. Environmental Science & Technology, 2012, **46**(16): 8645-8652.
- [21] 王钊, 崔江慧, 陈正, 等. 淹水-控温模式下砷污染水稻土溶液中砷形态的变化 [J]. 应用生态学报, 2013, **24**(5): 1415-1422.
- Wang Z, Cui J H, Chen Z, *et al.* Variations of arsenic species in the solution of arsenic-contaminated paddy soil under flooding and at different temperatures [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2013, **24**(5): 1415-1422.
- [22] 曾希柏, 徐建明, 黄巧云, 等. 中国农田重金属问题的若干思考 [J]. 土壤学报, 2013, **50**(1): 186-194.
- Zeng X B, Xu J M, Huang Q Y, *et al.* Some deliberations on the issues of heavy metals in farmlands of China [J]. Acta Pedologica Sinica, 2013, **50**(1): 186-194.
- [23] 曾希柏, 苏世鸣, 吴翠霞, 等. 农田土壤中砷的来源及调控研究与展望 [J]. 中国农业科技导报, 2014, **16**(2): 85-91.
- Zeng X B, Su S M, Wu C X, *et al.* Research and prospect of arsenic source and its regulation in arable land soil [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2014, **16**(2): 85-91.
- [24] 王兆苏, 王新军, 陈学萍, 等. 微生物铁氧化作用对砷迁移转化的影响 [J]. 环境科学学报, 2011, **31**(2): 328-333.
- Wang Z S, Wang X J, Chen X P, *et al.* The effect of microbial iron oxidation on arsenic mobility and transformation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, **31**(2): 328-333.
- [25] 黎慧娟, 彭静静. 水稻土中铁还原菌多样性 [J]. 应用生态学报, 2011, **22**(10): 2705-2710.
- Li H J, Peng J J. Phylogenetic diversity of dissimilatory Fe(Ⅲ)-reducing bacteria in paddy soil [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2011, **22**(10): 2705-2710.

- [26] Talukder A S M H M, Meisner C A, Sarkar M A R, *et al.* Effect of water management, arsenic and phosphorus levels on rice in a high-arsenic soil-water system: II. Arsenic uptake [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, **80**: 145-151.
- [27] Jia Y, Huang H, Chen Z, *et al.* Arsenic uptake by rice is influenced by microbe-mediated arsenic redox changes in the rhizosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (2): 1001-1007.
- [28] 杨文毅, 王英杰, 周航, 等. 水稻不同生育期根际及非根际土壤砷形态迁移转化规律[J]. *环境科学*, 2015, **36** (2): 694-699.
- Yang W T, Wang Y J, Zhou H, *et al.* Transformation and mobility of arsenic in the rhizosphere and non-rhizosphere soils at different growth stages of rice[J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (2): 694-699.
- [29] Somenahally A C, Hollister E B, Yan W G, *et al.* Water management impacts on arsenic speciation and iron-reducing bacteria in contrasting rice-rhizosphere compartments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45** (19): 8328-8335.
- [30] Yamaguchi N, Nakamura T, Dong D, *et al.* Arsenic release from flooded paddy soils is influenced by speciation, Eh, pH, and iron dissolution[J]. *Chemosphere*, 2011, **83** (7): 925-932.
- [31] MacKay A A, Gan P, Yu R, *et al.* Seasonal arsenic accumulation in stream sediments at a groundwater discharge zone [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (2): 920-929.
- [32] Das S, Chou M L, Jean J S, *et al.* Water management impacts on arsenic behavior and rhizosphere bacterial communities and activities in a rice agro-ecosystem [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **542**: 642-652.
- [33] 朱超, Ratering S, 曲东, 等. 短期淹水培养对水稻土中地杆菌和厌氧粘细菌丰度的影响[J]. *生态学报*, 2011, **31** (15): 4251-4260.
- Zhu C, Ratering S, Qu D, *et al.* Effects of short-term flooding on *Geobacteraceae* spp. and *Anaeromyxobacter* spp. abundance in paddy soil[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2011, **31** (15): 4251-4260.
- [34] Rinklebe J, Shaheen S M, Yu K W. Release of As, Ba, Cd, Cu, Pb, and Sr under pre-definite redox conditions in different rice paddy soils originating from the U. S. A. and Asia[J]. *Geoderma*, 2016, **270**: 21-32.
- [35] 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.
- [36] Kludze H K, DeLaune R D, Patrick W H. Aerenchyma formation and methane and oxygen exchange in rice [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, **57** (2): 386-391.
- [37] Jang J H, Dempsey B A. Coadsorption of arsenic (III) and arsenic (V) onto hydrous ferric oxide: effects on abiotic oxidation of arsenic (III), extraction efficiency, and model accuracy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42** (8): 2893-2898.
- [38] Ohtsuka T, Yamaguchi N, Makino T, *et al.* Arsenic dissolution from Japanese paddy soil by a dissimilatory arsenate-reducing bacterium *Geobacter* sp. OR-1 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47** (12): 6263-6271.
- [39] Arao T, Kawasaki A, Baba K, *et al.* Effects of water management on cadmium and arsenic accumulation and dimethylarsinic acid concentrations in Japanese rice [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (24): 9361-9367.
- [40] Li R Y, Stroud J L, Ma J F, *et al.* Mitigation of arsenic accumulation in rice with water management and silicon fertilization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (10): 3778-3783.
- [41] Xu X Y, McGrath S P, Meharg A A, *et al.* Growing rice aerobically markedly decreases arsenic accumulation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42** (15): 5574-5579.

CONTENTS

Comparison of Models on Spatial Variation of PM _{2.5} Concentration; A Case of Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Jian-sheng, WANG Xi, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (2191)
Change of Atmospheric Pollution Diffusion Conditions in Beijing in Recent 35 Years	GUO Chun-wei, SUN Zhao-bin, LI Zi-ming, <i>et al.</i> (2202)
Precipitation and Its Effects on Atmospheric Pollutants in a Representative Region of Beijing in Summer	HAN Li-hui, ZHANG Hai-liang, XIANG Xin, <i>et al.</i> (2211)
Impact of Mountain-Valley Wind Circulation on Typical Cases of Air Pollution in Beijing	DONG Qun, ZHAO Pu-sheng, WANG Ying-chun, <i>et al.</i> (2218)
Fugitive Dust Emission Characteristics from Building Construction Sites of Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, HUANG Yu-hu, <i>et al.</i> (2231)
Characteristics of Volatile Organic Compounds Emitted from Biomass-pellets-fired Boilers	WU Chang-da, ZHANG Chun-lin, BAI Li, <i>et al.</i> (2238)
Effect of VOCs on O ₃ and SOA Formation Potential During the Combined Pollution Process in Guangzhou Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (2246)
Characteristic Study on the "Weekend Effect" of Atmospheric O ₃ in Northern Suburb of Nanjing	WANG Jun-xiu, AN Jun-lin, SHAO Ping, <i>et al.</i> (2256)
Atmospheric Ammonia/Ammonium-nitrogen Concentrations and Wet and Dry Deposition Rates in a Double Rice Region in Subtropical China	WANG Jie-fei, ZHU Xiao, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (2264)
Species of Iron in Size-resolved Particle Emitted from Xuanwei Coal Combustion and Their Oxidative Potential	WANG Qiang-xiang, TAN Zheng-ying, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (2273)
Dioxin Pollution and Occupational Inhalation Exposure of PCDD/Fs in Municipal Solid Waste Incinerator	DU Guo-yong, WANG Qian, ZHANG Shu-lin, <i>et al.</i> (2280)
Characteristics of Mercury Emissions from Modern Dry Processing Cement Plants in Chongqing	ZHANG Cheng, ZHANG Ya-hui, WANG Yong-min, <i>et al.</i> (2287)
Correlations of Light-duty Gasoline Vehicle Emissions Based on VMAS and CVS Measurement Systems	WANG Hong-yu, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2294)
Emission Characteristics of Particulate Matter from Diesel Buses Meeting Different China Emission Standards Fueled with Biodiesel	LOU Di-ming, ZHAO Cheng-zhi, XU Ning, <i>et al.</i> (2301)
Spatial Variation and Environmental Significance of δ ¹⁸ O and δD Isotope Composition in Xijiang River	XU Qi, LI Jian-hong, SUN Ping-an, <i>et al.</i> (2308)
Comparative Study of SWAT and DNDC Applied to N Leach and Export from Subtropical Watershed	HAN Ning, CHEN Wei-liang, GAO Yang, <i>et al.</i> (2317)
Comparison of Relationship Between Conduction and Algal Bloom in Pengxi River and Modao River in Three Gorges Reservoir	JIANG Wei, ZHOU Chuan, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2326)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nitrogen and Phosphorus in Sediment Pore Water and Overlying Water of Dianchi Caohai Lake	WANG Yi-ru, WANG Sheng-ru, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (2336)
Distribution and Emission Flux Estimation of Phosphorus in the Sediment and Interstitial Water of Xiangxi River	LUO Yu-hong, NIE Xiao-qian, LI Xiao-ling, <i>et al.</i> (2345)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Water and Sediment from Daye Lake	ZHANG Jia-quan, TIAN Qian, XU Da-mao, <i>et al.</i> (2355)
Formation of Brominated Disinfection By-products in Low Temperature Multi-effect Distillation (LT-MED) Process for Seawater Desalination	QI Fei, SUN Ying-xue, YANG Zhe, <i>et al.</i> (2364)
Applicability Comparison and Application Study of Two Methods for Determination of the Copper Complexing Capacity of Waters	WANG Chen-ye, JIANG Kuo, XIE Wen-long, <i>et al.</i> (2373)
Performance of Applying Scale Permeable Pavements for Control of Runoff Pollution in an Area with High Groundwater Level	JIN Jian-rong, LI Tian, SHI Zhen-bao, <i>et al.</i> (2379)
Removal of 2,4-dichlorophenol in Underground Water by Stabilized Nano Zero-valent Iron	ZHANG Yong-xiang, CHANG Shan, LI Fei, <i>et al.</i> (2385)
Enhancement of Sulfamerazine Degradation Under H ₂ O ₂ /KI System by Ultrasound and UVA Irradiation	WEI Hong, SUN Bo-cheng, YANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (2393)
Comparison of Phosphate Adsorption onto Zirconium-Modified Bentonites with Different Zirconium Loading Levels	JINAG Bo-hui, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (2400)
Removal of Nitrogen in Municipal Secondary Effluent by a Vertical Flow Constructed Wetland Associated with Iron-carbon Internal Electrolysis	ZHENG Xiao-ying, ZHU Xing, ZHOU Xiang, <i>et al.</i> (2412)
Purification Efficiency and Influencing Factors of Combined Bio-filters for Aquaculture Wastewater	ZHANG Shi-yang, ZHANG Sheng-hua, ZHANG Xiang-ling, <i>et al.</i> (2419)
Effect of Temperature on PAO Activity and Substrate Competition	ZHANG Ling, PENG Dang-cong, CHANG Die, <i>et al.</i> (2429)
Enrichment and Nitrogen Removal Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	FENG Li, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2435)
Ammonia Removal Rate and Microbial Community Structures in Different Biofilters for Treating Aquaculture Wastewater	ZHOU Hong-yu, HAN Mei-lin, QIU Tian-lei, <i>et al.</i> (2444)
Influence of Phosphate on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Sludge	ZHOU Zheng, LIU Kai, WANG Fan, <i>et al.</i> (2453)
Characteristics and Mechanism of Biological Nitrogen and Phosphorus Removal Granular Sludge Under Carbon Source Stress	QIN Shi-you, CHEN Wei, MA Zhao-rui, <i>et al.</i> (2461)
Evolution of Extracellular Polymeric Substances of the Activated Sludge with Calcium Ion Addition During Set-up Period of Sequencing Batch Reactors	REN Li-fei, YANG Xin-ping, ZHANG Wen-wen, <i>et al.</i> (2470)
Isolation, Identification and Characterization of the Filamentous Microorganisms from Bulking Sludge	ZHANG Chong-miao, NIU Quan-rui, XU Li-mei, <i>et al.</i> (2477)
Applicability and Microbial Community Structure of Denitrification Suspended Carriers	TAN Yang, LI Ji, XU Qiao, <i>et al.</i> (2486)
Effect of Thiosulfate on the Carbon Fixation Capability of <i>Thiobacillus thioparus</i> and Its Mechanism	LI Huan, WANG Lei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i> (2496)
Characteristics of Fungi Community Structure and Genetic Diversity of Forests in Guandi Mountains	QIAO Sha-sha, ZHOU Yong-na, CHAI Bao-feng, <i>et al.</i> (2502)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in City Residential Areas Based on the Receptor Model and Geostatistics	CHEN Xiu-duan, LU Xin-wei, <i>et al.</i> (2513)
Environmental Health Risk Assessment of Contaminated Soil Based on Monte Carlo Method; A Case of PAHs	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, <i>et al.</i> (2522)
Influencing Mechanism of Eh, pH and Iron on the Release of Arsenic in Paddy Soil	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, CHEN Zhi-liang, <i>et al.</i> (2530)
Correlations Between Different Extractable Cadmium Levels in Typical Soils and Cadmium Accumulation in Rice	CHEN Qi, DENG Xiao, CHEN Shan, <i>et al.</i> (2538)
Remedying Effects of a Combined Amendment for Paddy Soil Polluted with Cd for Spring and Autumn Rice	CHEN Li-wei, YANG Wen-tao, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (2546)
Effects of Two Amendments on Remedying Garden Soil Complexly Contaminated with Pb, Cd and As	TIAN Tao, LEI Ming, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (2553)
Sorption of Phenanthrene to Soybean and Wheat Roots and the Bioavailability of Sorbed Phenanthrene	WANG Hong-ju, LI Qian-qian, SHEN Yu, <i>et al.</i> (2561)
Effects of Dissolved Organic Matter Fractions Extracted from Humus Soil on Sorption of Benzotriazole in Brown Soil and Black Soil	YANG Ning-wei, BI Er-ping, <i>et al.</i> (2568)
Effects of Topography, Tree Species and Soil Properties on Soil Enzyme Activity in Karst Regions	LUO Pan, CHEN Hao, XIAO Kong-cai, <i>et al.</i> (2577)
Effects of Long-term Organic Amendments on Soil N ₂ O Emissions from Winter Wheat-maize Cropping Systems in the Guanzhong Plain	HAO Yao-xu, LIU Ji-xuan, YUAN Meng-xuan, <i>et al.</i> (2586)
Exposure Route of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in Hair Based on Passive Sampling	YUAN Hao-dong, BAI Yao, LI Qiu-xu, <i>et al.</i> (2594)
Accumulation Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wild Fish Species from Diaojiang River, Guangxi	WANG Jun-neng, MA Peng-cheng, ZHANG Li-juan, <i>et al.</i> (2600)
Effect of Activated Carbon Addition on the Anaerobic Fermentation of Corn Straw in Mesophilic and Thermophilic Conditions	GAN Rong, GE Ming-min, LIU Yong-di, <i>et al.</i> (2607)
Volatile Organic Compounds (VOCs) Source Profiles of Industrial Processing and Solvent Use Emissions; A Review	WANG Hong-li, YANG Zhao-xun, JING Sheng-ao, <i>et al.</i> (2617)