

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第3期

Vol.35 No.3

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

青岛近海生物气溶胶中可培养微生物浓度及群落多样性的季节变化	祁建华, 武丽娟, 高冬梅, 金川 (801)
基于重庆本地碳成分谱的 PM _{2.5} 碳组分来源分析	张灿, 周志恩, 翟崇治, 白志鹏, 陈刚才, 姬亚芹, 任丽红, 方维凯 (810)
重庆市北碚城区大气污染物浓度变化特征观测研究	徐鹏, 郝庆菊, 吉东生, 张军科, 刘子锐, 胡波, 王跃思, 江长胜 (820)
基于气溶胶光学特性垂直分布的一次浮尘过程分析	王苑, 邓军英, 史兰红, 陈勇航, 张强, 王胜, 徐婷婷 (830)
基于悬铃木叶片重金属累积特性的大气污染分析和评价	刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 汪承润 (839)
典型染整企业定型机废气排放特征及潜在环境危害浅析	徐志荣, 王鹏, 王浙明, 许明珠, 吴剑波, 李嫣 (847)
火电厂大气污染物排放标准实施效果的数值模拟研究	王占山, 潘丽波 (853)
国IV天然气公交车实际道路颗粒物排放特性	楼狄明, 成伟, 冯谦 (864)
稻草和玉米秸秆烟尘中的正构脂肪醇	刘刚, 李久海, 吴丹, 徐慧 (870)
河口湿地近地面大气 CO ₂ 浓度日变化和季节变化	张林海, 仝川, 曾从盛 (879)
三峡库区库中干流及支流水体夏季二氧化碳分压及扩散通量	李双, 王雨春, 操满, 钱慧君, 许涛, 周子然, 邓兵, 汪福顺 (885)
施用畜禽粪便堆肥的蔬菜地 CH ₄ 、N ₂ O 和 NH ₃ 排放特征	万合峰, 赵晨阳, 钟佳, 葛振, 魏源送, 郑嘉熹, 郭玉龙, 韩圣慧, 郑博福, 李洪枚 (892)
干湿交替条件下不同晶型铁氧化物对水稻土甲烷排放的影响	张天娇, 汤佳, 庄莉, 熊格生, 刘志, 周顺桂 (901)
长江口邻近海域沉积物中生物硅溶解行为研究	吴彬, 吕伟香, 鲁超, 刘素美 (908)
汾河中游浮游藻类群落特征及水质分析	王爱爱, 冯佳, 谢树莲 (915)
基于三维荧光光谱-平行因子技术联用的湖泊浮游藻化学分类学研究	陈小娜, 韩秀荣, 苏荣国, 石晓勇 (924)
三峡库区典型消落带土壤及沉积物中溶解性有机质 (DOM) 的紫外-可见光谱特征	李璐璐, 江韬, 闫金龙, 郭念, 魏世强, 王定勇, 高洁, 赵铮 (933)
黄河口湿地表层沉积物中磷赋存形态的分析	于子洋, 杜俊涛, 姚庆祯, 陈洪涛, 于志刚 (942)
太湖和呼伦湖沉积物对磷的吸附特征及影响因素	揣小明, 杨柳燕, 程书波, 陈小峰, 穆云松 (951)
黄浦江溶解有机质光学特性与消毒副产物 NDMA 生成潜能的关系	董倩倩, 张艾, 李咏梅, 陈玲, 黄清辉 (958)
纳米零价铁降解水中多溴联苯醚 (PBDEs) 及降解途径研究	杨雨寒, 徐伟伟, 彭思侃, 卢善富, 相艳, 梁大为 (964)
铸铁还原氯乙酸的影响因素与机制研究	唐顺, 杨宏伟, 王小任, 解跃峰 (972)
磷回收对厌氧/好氧交替式生物滤池蓄磷/除磷的影响	张顺, 田晴, 汤曼琳, 李方 (979)
预处理方法对玉米芯作为反硝化固体碳源的影响	赵文莉, 郝瑞霞, 李斌, 张文怡, 杜鹏 (987)
陶粒 CANON 反应器的接种启动与运行	付昆明, 左早荣, 仇付国 (995)
冬季低温下 MBR 与 CAS 工艺运行及微生物群落特征	黄菲, 梅晓洁, 王志伟, 吴志超 (1002)
烷基多苷促进污泥水解产酸的研究	陈灿, 孙秀云, 黄诚, 沈锦优, 王连军 (1009)
高温厌氧消化中底物浓度对病原指示微生物杀灭的影响	操宏庆, 章菲菲, 李健, 童子林, 胡真虎 (1016)
兰州市大气降尘重金属污染评价及健康风险评价	李萍, 薛粟尹, 王胜利, 南忠仁 (1021)
珠江河口水域有机磷农药水生生态系统风险评价	郭强, 田慧, 毛潇萱, 黄韬, 高宏, 马建民, 吴军年 (1029)
海州湾表层沉积物重金属的来源特征及风险评价	李飞, 徐敏 (1035)
再生水无计划间接补充饮用水的雌激素健康风险	吴乾元, 邵一如, 王超, 孙艳, 胡洪营 (1041)
瓦埠湖流域庄墓镇农田土壤氮磷分布及流失风险评估	李如忠, 邵阳, 徐晶晶, 丁贵珍 (1051)
三峡库区消落带土壤汞形态分布与风险评价	张成, 陈宏, 王定勇, 孙荣国, 张金洋 (1060)
基于棕地的居民小区土壤重金属健康风险评价	陈星, 马建华, 李新宁, 刘德新, 李一蒙 (1068)
干旱区绿洲土壤氟污染生态风险评估研究	薛粟尹, 李萍, 王胜利, 南忠仁 (1075)
缙云山 3 种典型森林降雨过程及其氮素输入	孙素琪, 王玉杰, 王云琦, 张会兰, 于雷, 刘婕 (1081)
三峡库区兰陵溪小流域土地利用及景观格局对氮磷输出的影响	韩黎阳, 黄志霖, 肖文发, 田耀武, 曾立雄, 吴东 (1091)
黄土丘陵区县域农田土壤近 30 年有机碳变化及影响因素研究: 以甘肃庄浪县为例	师晨迪, 许明祥, 邱宇洁, 张志霞, 张晓伟 (1098)
天然林土壤有机碳及矿化特征研究	杨添, 戴伟, 安晓娟, 庞欢, 邹建美, 张瑞 (1105)
不同土壤湿润速率下中性紫色土磷素淋溶的动态变化	张思兰, 石孝均, 郭涛 (1111)
硫脲对酸性红壤 pH 值与金属元素有效性的影响	杨波, 王文, 曾清如, 周细红 (1119)
6 种陕北适生豆科植物生长对原油污染土壤的响应	山宝琴, 张永涛, 曹巧玲, 康振妍, 李淑媛 (1125)
基于 N:P 化学计量特征的高寒草甸植物养分状况研究	张仁懿, 徐当会, 陈凌云, 王刚 (1131)
人工生物结皮的发育演替及表土持水特性研究	吴丽, 陈晓国, 张高科, 兰书斌, 张德禄, 胡春香 (1138)
农田土壤自养微生物碳同化潜力及其功能基因数量、关键酶活性分析	陈晓娟, 吴小江, 简燕, 袁红朝, 周萍, 葛体达, 童成立, 邹冬生, 吴金水 (1144)
中亚热带马尾松林凋落物分解过程中的微生物与酶活性动态	宋影, 辜夕容, 严海元, 毛文韬, 吴雪莲, 万宇轩 (1151)
苏南地区香樟树皮中有机氯农药 (OCPs) 的污染水平及来源解析	周丽, 张秀蓝, 杨文龙, 李玲玲, 史双昕, 张利飞, 董亮, 黄业茹 (1159)
UV-B 辐射增强与 1,2,4-三氯苯污染复合胁迫对青菜生长的影响	刘翠英, 樊建凌, 徐向华 (1164)
Cu 和 Cd 胁迫下接种外生菌根真菌对油松根际耐热蛋白固持重金属能力的影响	张英伟, 柴立伟, 王东伟, 汪杰, 黄艺 (1169)
对硝基苯胺耐盐降解菌 S8 的筛选及特性研究	宋彩霞, 邓新平, 厉阍, 肖伟 (1176)
克雷伯氏菌生产絮凝剂 M-C11 的培养优化及其在污泥脱水中的应用	刘杰伟, 马俊伟, 刘彦忠, 杨娅, 岳东北, 王洪涛 (1183)
铅元素人为循环环境释放物形态分析	梁静, 毛建素 (1191)
污染排放与环境质量关系模型构建与应用	李名升, 孙媛, 陈远航, 张建辉 (1198)
微囊藻毒素微生物降解途径与分子机制研究进展	闫海, 王华生, 刘晓璐, 尹春华, 许倩倩, 吕乐, 马万彪 (1205)
《环境科学》征订启事 (809) 《环境科学》征稿简则 (819) 信息 (971, 978, 1050, 1175)	

铸铁还原氯乙酸的影响因素与机制研究

唐顺¹, 杨宏伟^{1*}, 王小毛¹, 解跃峰^{1,2}

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 美国宾州州立大学州府学院环境系, 美国宾夕法尼亚 PA17057)

摘要: 氯乙酸是地表水与饮用水中一种常见的微量氯代有机污染, 具有致癌性, 浓度较高时对人体健康会产生一定的危害. 为了更经济地去除水体中的氯乙酸, 研究了铸铁废料去除氯乙酸的可行性, 讨论了铁类型、预处理方法、振荡方式以及溶解氧等条件对还原效果的影响. 结果表明传质过程比铁类型与酸处理对氯乙酸还原速率的影响更大. 铸铁无氧去除三氯乙酸(TCAA)的主要产物为二氯乙酸(DCAA)而有氧存在时为一氯乙酸(MCAA). 在纵向翻转下铸铁对氯乙酸的去除过程符合伪一级动力学, TCAA、DCAA 与 MCAA 的无氧速率常数分别为 0.46 h^{-1} 、 0.03 h^{-1} 与 0, 有氧速率常数依次为 1.24 h^{-1} 、 0.79 h^{-1} 与 0.28 h^{-1} . 不同氧含量环境中铸铁对氯乙酸的去除机制不同, 无氧时为连续氢解, 有氧时可能包括连续氢解与直接转化过程.

关键词: 氯乙酸; 铸铁; 溶解氧; 反应动力学; 传质

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)03-0972-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.03.022

Influencing Factors and Reaction Mechanism of Chloroacetic Acid Reduction by Cast Iron

TANG Shun¹, YANG Hong-wei¹, WANG Xiao-mao¹, XIE Yue-feng^{1,2}

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Environmental Programs, The Pennsylvania State University, 777 West Harrisburg Pike, Middletown, PA17057, USA)

Abstract: The chloroacetic acids are ubiquitous present as a class of trace chlorinated organic pollutants in surface and drinking water. Most of chloroacetic acids are known or suspected carcinogens and, when at high concentrations, are of great concern to human health. In order to economically remove chloroacetic acids, the degradation of chloroacetic acids by cast iron was investigated. Moreover, the effect of iron style, pretreatment process, shocking mode and dissolved oxygen on chloroacetic acids reduced by cast iron was discussed. Compared to iron source and acid pretreatment, mass transfer was more important to chloroacetic acid removal. Dichloroacetic acid (DCAA) and monochloroacetic acid (MCAA) were the main products of anoxic and oxidic degradation of trichloroacetic acid (TCAA) by cast iron during the researched reaction time, respectively. With longitudinal shock, the reaction kinetics of chloroacetic acid removal by cast iron conformed well to the pseudo first order reaction. The anoxic reaction constants of TCAA, DCAA and MCAA were 0.46 h^{-1} , 0.03 h^{-1} and 0, and their oxidic constants were 1.24 h^{-1} , 0.79 h^{-1} and 0.28 h^{-1} , respectively. The removal mechanisms of chloroacetic acids were different under various oxygen concentrations, including sequential hydrogenolysis for anoxic reaction and sequential hydrogenolysis and direct transformation possible for oxidic reaction, respectively.

Key words: chloroacetic acids; cast iron; dissolved oxygen; reaction kinetics; mass transfer

卤代有机物化学结构稳定, 是一种常见的工业产品, 如阻燃剂、杀虫剂、干洗剂、工业添加剂等^[1]. 卤代物常具有脂溶性与难降解性, 可在生物链中富集产生较强的生物毒性^[2]. 其中, 卤乙酸作为一种常见的饮用水消毒副产物, 具有致癌性、生殖毒性与发育毒性, 对人体健康产生潜在危害^[3]. 强化混凝, 活性炭吸附, 臭氧氧化与生物预处理等^[4-6]均可有效降低氯乙酸的生成势, 但目前水体中检测的卤乙酸浓度可达几百 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[7], 卤乙酸的去除工艺值得关注. 三氯乙酸(TCAA)、二氯乙酸(DCAA)与一氯乙酸(MCAA)是水体中卤乙酸的主要组成部分. 金属铁是一种较强的金属还原剂, 可有效去除多种氯代有机物, 如氯代烃、氯代烯烃、氯代酚、氯代硝基苯、有机氯农药等^[1,8,9]. 为了提

高零价铁的还原速率, 逐渐发展为双金属, 纳米零价铁, 纳米双金属, 铁电极等^[10,11]. 铁材料的改进不但增加经济与运行费用, 相对操作条件也要求严格. 铸铁废料是一种常见的机械加工厂废物, 且铁含量超过 90%, 可视为一种更经济的零价铁以去除氯代有机物. 本研究讨论了废铸铁对氯乙酸的去除效果, 考虑了不同铁类型、预处理方法、振荡方式以及溶解氧等环境因素对去除性能的影响, 并推断相关反应机制, 验证铸铁有氧还原水中微量卤代有机物的可行性与应用性.

收稿日期: 2013-07-12; 修订日期: 2013-10-16

基金项目: 国家重点实验室专项基金项目(11Z01ESPCT)

作者简介: 唐顺(1986~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为饮用水消毒副产物的去除技术, E-mail: tshun860422@126.com

* 通讯联系人, E-mail: yanghw@tsinghua.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验药品与仪器

TCAA(国药化学试剂厂,纯度大于99%),MCAA(天津福晨试剂厂,纯度大于99%),碳酸氢钠与DCAA(美国Sigma,ACS级),硫酸(北京化工厂,优级纯),无水硫酸钠(西陇化工股份有限公司,分析纯),甲基叔丁基醚与甲醇(美国Fisher,色谱纯),卤乙酸混合标准物质($2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)与内标1,2,3-三溴丙烷(美国Sigma),铸铁(清华大学机械加工厂HT200废料),纯铁(北京马池口益友铁粉20目)。

旋涡振荡器(金坛市医疗仪器厂),恒温水浴振荡箱(太仓市华利达实验设备有限公司),恒温水浴锅(国华电器有限公司),翻转振荡器(常州市远东电器有限公司)。

1.2 分析方法

氯乙酸的检测采用EPA552.3标准分析方法^[12],Agilent7890气相色谱仪(美国安捷伦),DB-1701毛细管色谱柱($30\text{ m}\times0.25\text{ mm}\times0.25\text{ }\mu\text{m}$),电子检测器,进样体积为 $1\text{ }\mu\text{L}$,不分流进样。出峰时间:TCAA为19.6 min,DCAA为15.8 min,MCAA为9.9 min。

1.3 降解特性实验

配置一定量单一氯乙酸浓度约为 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液移至1 L棕色反应瓶,投加 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的铸铁或纯铁,放置在振荡器中,反应体系中无pH缓冲体系,为 6 ± 0.5 。取样时待反应瓶静置30 s后移取一定量上清液并迅速补充相应质量的去离子水,水样经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 过滤后加入 H_2SO_4 使其pH小于2以防止水解与沉淀, 4°C 保存待分析。

铸铁与纯铁常规预处理方式:铸铁废料经筛分,选取18~30目($0.6\sim1\text{ mm}$)经清洁粉浸泡24 h除油,随后用自来水、去离子水与高纯水清洗至无肉眼可见黄色铁锈,用高纯水浸泡并用PTFE膜密封瓶口, 4°C 保存待用,未特别说明时静态实验所用铸铁仅进行常规预处理,铸铁经滤纸吸干后称量,并在5 min内进行静态实验。

铸铁酸洗预处理方式:移取一定量经常规预处理后的铁粉与 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl搅拌反应10 min,用无氧高纯水快速清洗几次,并在5 min内进行静态实验。

水平摇床静态实验:转速为 $125\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,温度为 25°C ,反应体积为800 mL,反应瓶顶部剩余体积为空气,以备富氧。

纵向翻转静态实验:转速为 $35\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,室温, $25^\circ\text{C}\pm3^\circ\text{C}$,反应体积为800 mL或1 L,无氧时反应瓶充满溶液,无顶空体积。

溶解氧控制实验:无氧静态实验的氯乙酸溶液与补充的去离子水需通入高纯氮气15~20 min以去除水中的溶解氧,倒入反应容器后继续通入高纯氮气60 s。有氧静态实验的氯乙酸溶液与补充的去离子水无任何预处理,水平摇床实验的反应瓶未密封瓶口,纵向翻转实验每隔5 min打开瓶口并玻璃棒搅拌30 s让其自然富氧。

2 结果与讨论

2.1 铁类型对TCAA的还原效果影响

为了验证铸铁废料去除氯乙酸的可行性,将TCAA作为目标污染物,对比了纵向翻转振荡下铸铁与纯铁无氧去除TCAA的性能,其降解曲线如图1所示。

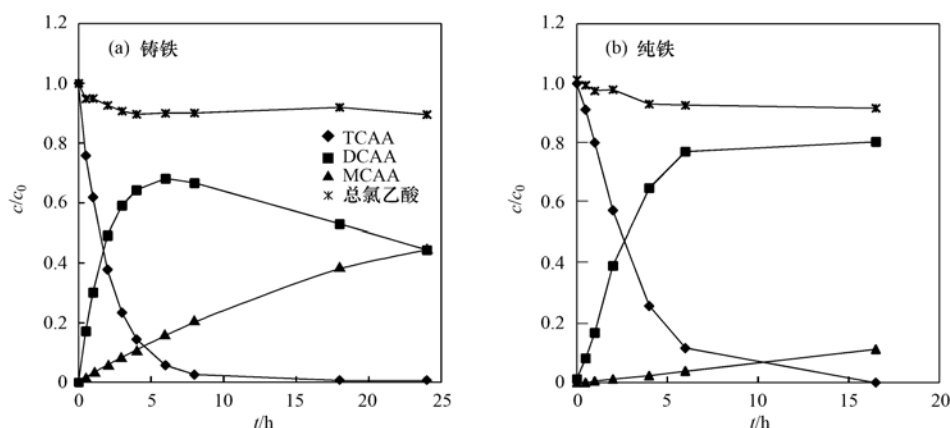


图1 铸铁与纯铁去除TCAA的降解曲线

Fig. 1 Chloroacetic acid degradation by cast iron and pure iron

随反应时间的增加, TCAA 的浓度不断下降, 反应 6 h 后, 铸铁与纯铁的去除率分别达到 94% 与 89%, 反应结束后 TCAA 基本完全去除, 浓度低于检测限 $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明铸铁与纯铁能有效地去除水体中的 TCAA. 反应体系中总氯乙酸的浓度变化较小, 低于 15%, 纯铁与铸铁的纯度均不高, 含有一定的碳, 可能存在一定的吸附^[13], 同时考虑测定误差, 可视为基本不发生变化(下同), TCAA 基本转化为产物 DCAA 与 MCAA. 铸铁与纯铁对 TCAA 的去除效果相似, 但转化产物中 DCAA 与 MCAA 的比例明显不同, 纯铁中 TCAA 的主要产物是 DCAA, 而铸铁中可观察到 DCAA 向 MCAA 的转化过程, 说明铸铁对 TCAA 的脱氯效果明显优于纯铁.

2.2 预处理方式对 TCAA 的还原效果影响

文献报道铁金属的酸预处理可去除金属表面的铁氧化物覆盖层从而提高零价铁的含量, 增强零价铁的还原能力, 实际应用工艺时需消耗大量酸碱从而限制了铁的应用性. 因此, 考虑酸处理铸铁的去除效果, 如图 2 所示, 图 1(a) 为未经酸处理的铸铁去除 TCAA 的降解效果.

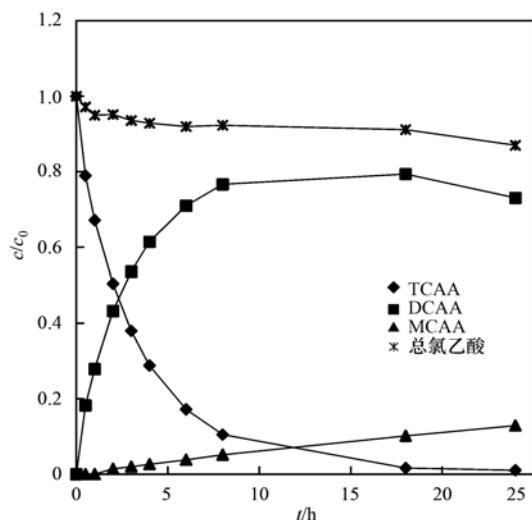


图 2 酸洗铸铁去除 TCAA 的降解曲线

Fig. 2 TCAA degradation by cast iron with acid pretreatment

图 2 显示酸处理后的铸铁与 TCAA 反应 6 h 后去除率达 83%, 反应结束后去除率分别达到 100%. 与图 1 对比发现, 酸洗处理后的铸铁与纯铁、酸洗后的纯铁(与纯铁十分相似, 未给出)对 TCAA 处理效果十分相似, TCAA 快速降低, DCAA 相应增加而 MCAA 缓慢增加. 酸洗铸铁主要去除铸铁表面覆盖的铁氧化合物, 肉眼观察常规处理的铸铁呈黑色而酸处理的铸铁呈灰色, 带有金属光泽. Coelho 等^[14]发现 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 体系比纯铁和纯 Fe_3O_4 更有效还原

金属铬, Jeon 等^[15]研究表明 Fe^{II} /铁氧化物可促进多电子转移反应, 加速有机物的还原, Huang 等^[16,17]利用硝酸盐与二价铁溶液浸泡预处理零价铁以形成还原性能更强的杂合零价铁 ($\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}^{\text{II}}$), 可有效去除烟气脱硫废水中的重金属与钼酸盐. 因此, 选择合理的预处理方式可有效提高铸铁对 TCAA 的还原效率, 实际应用时水冲洗并无氧浸泡可能更有利于维护铸铁的还原能力.

2.3 振荡方式对 TCAA 的还原效果影响

铸铁与反应溶液接触方式, 剪切力, 相对速度等传质过程将影响反应速度. 水平振荡时铸铁静止在反应瓶底部, 氯乙酸溶液发生相对运动, 与固定床反应器相类似. 纵向翻转时氯乙酸溶液充满整个反应瓶不发生相对运动, 铸铁发生往复翻转运动, 类似于流化床反应器. 为考虑铸铁应用时可采用的运行方式, 对比水平振荡与纵向翻转结果, 如图 3 所示, 图 1(a) 为纵向翻转振荡下铸铁无氧去除 TCAA 的降解效果.

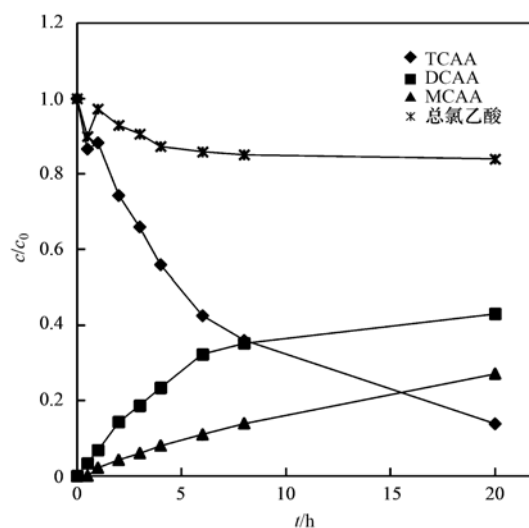


图 3 水平振荡下铸铁去除 TCAA 的降解曲线

Fig. 3 TCAA degradation by cast iron under horizontal shock

综合比较图 3 与图 1(a) 可知, 在水平振荡下铸铁对 TCAA 的无氧去除效果降低, 6 h 后的去除率为 57%, 反应结束后仍检测到约 $37 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TCAA, 去除率为 96%. 相比于纵向翻转, 水平振荡时铸铁均沉淀于反应瓶底部, 与溶液的接触面积明显较低, 从而使 TCAA 的还原速度下降, 因此, 流化床反应器或向上流反应器更有利于铸铁对氯乙酸的去除. 不同振荡方式的另一差别在于 TCAA 产物的分配比例, 纵向翻转出现 DCAA 先积累后下降的过程, 而水平振荡后期无明显 DCAA 积累, 且后期 DCAA 与 MCAA 的增加速度相当, 这可能由于溶液基本属于

水平方向混合,垂直方向传质过程相对较慢,同时水平振荡时反应瓶溶液角速度相同,距离中心不同水溶液的线速度不同,影响水平方向混合,可知,传质过程是影响铸铁去除 TCAA 的一个重要因素。

2.4 溶解氧对 TCAA 还原效果的影响

由于酸处理去除了铸铁表面氧化物不利于 TCAA 的处理,所以推断氧气的存在有利于铸铁对

TCAA 的还原过程。氧气可将二价铁氧化成三价铁产生沉淀,为区分氢氧化铁的吸附作用,分别测定过滤与不过滤的氯乙酸浓度变化,发现基本不吸附 DCAA 与 MCAA,吸附量小于 1%,可少量吸附 TCAA,小于 5%。水平振荡与纵向翻转下铸铁有氧降解 TCAA 的结果如图 4 所示,图 3 与图 1(a)分别为相对应的无氧去除 TCAA 的降解效果。

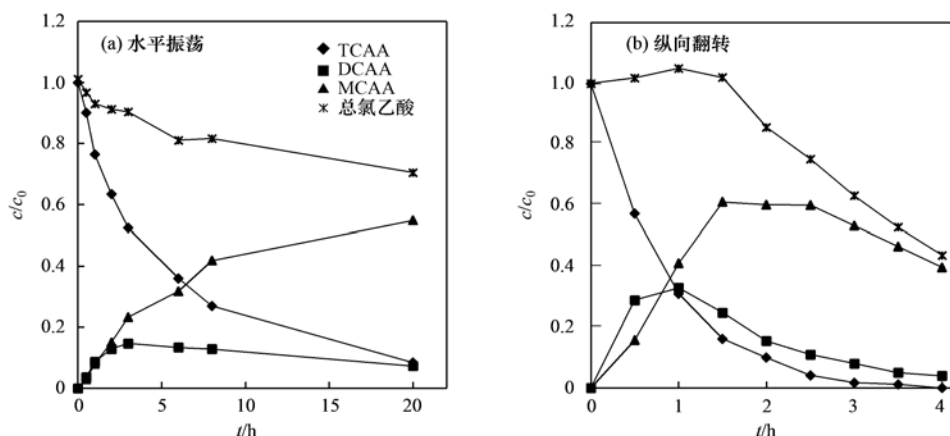


图 4 水平与纵向振荡下溶解氧对铸铁去除 TCAA 的影响

Fig. 4 Effect of dissolved oxygen on TCAA degradation by cast iron under horizontal and longitudinal shock

当振荡方式分别为水平振荡与纵向翻转时,铸铁与 TCAA 无氧反应 6 h 后,TCAA 的去除率分别为 57% 与 94%,有氧条件下去除率分别为 64% 与 100%,相比无氧条件下 TCAA 的铁还原效果^[10],水中溶解氧的存在有利于铸铁对 TCAA 的还原^[18]。由于氧的标准氧化还原电位为 1.224 V,而氯代有机物的脱氯反应的标准电极电位为 0.5 ~ 1.5 V^[19,20],溶解氧可加速铁水系统中铁腐蚀速度^[21],加快电子释放速度,从而提高氯乙酸的还原速度。图 1(a)与图 3 显示无氧环境中检测时间内 TCAA 还原的主要产物为 DCAA,少量 MCAA,而从图 4 可监测期内 MCAA 为 TCAA 有氧还原的主要产物,

少量 DCAA 与乙酸(由于乙酸浓度较低无法定量,图中没有标出)。总氯乙酸含量随时间增加而下降,实验期内水平振荡与纵向翻转下的其去除率分别为 30% 与 56%,溶解氧有利于提高铸铁对 DCAA 与 MCAA 的还原作用,可实现氯乙酸向无氯有机物的转化过程。

3 不同氧含量环境中氯乙酸的去除机制

考虑水平振荡摇床传质过程的影响,在纵向翻转振荡器中,分析了铸铁在无氧与有氧条件下对单一 TCAA、DCAA 或 MCAA 的去除效果,并用伪一级动力学拟合,如图 5 所示。

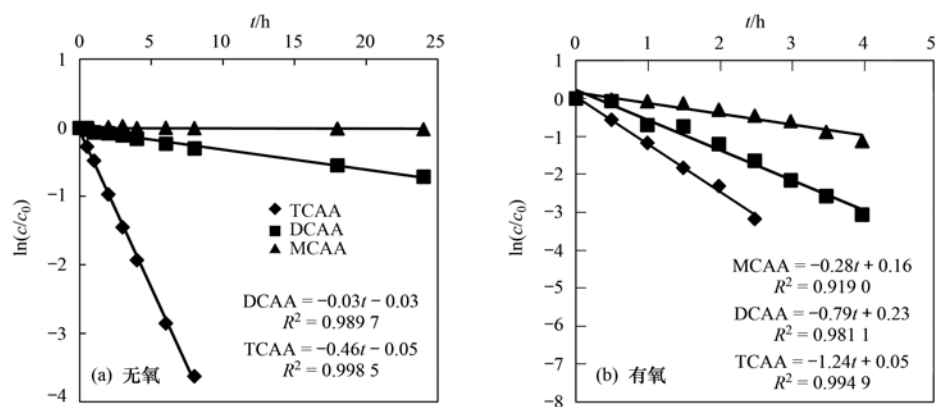


图 5 无氧与有氧下铸铁去除氯乙酸的反应动力学

Fig. 5 Reaction kinetics of chloroacetic acid removal by cast iron with and without dissolved oxygen

从图 5 可知,各拟合曲线的线性相关性较好,表明无氧与有氧纵向翻转下铸铁去除不同氯乙酸的过程均符合伪一级反应动力学,有氧条件下氯乙酸的速率常数均大于无氧下各速率常数,尤其对 MCAA 的还原效果. 铸铁无氧环境中难以降低 MCAA 浓度,但有氧 MCAA 的速率常数接近无氧 TCAA 的速率常数,且 TCAA 有无氧下还原主要产物的明显不同,表明有无氧下铸铁对氯乙酸的去除过程明显不同,可能存在不同的降解机制^[13].

Hozalski 等^[22]报道在无氧翻转下零价铁去除氯乙酸的反应过程为连续氢解,即 TCAA 依次转化为 DCAA 与 MCAA,同时 MCAA 由于难以被零价铁还原而成为最终产物. 假设铸铁对氯乙酸的还原过程符合连续氢解,反应机制如下所示:

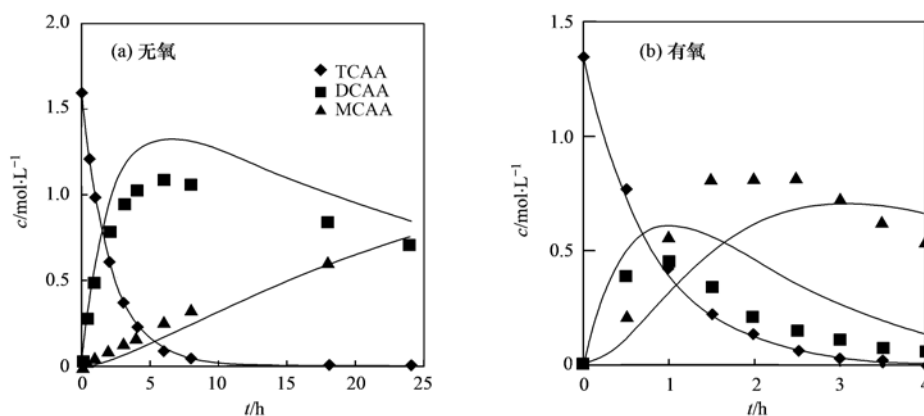
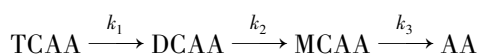


图 6 无氧与有氧下铸铁去除 TCAA 的反应机制

Fig. 6 Removal pathways of TCAA by cast iron with and without dissolved oxygen

图 6 显示在无氧环境中,铸铁对 TCAA 的还原过程符合连续氢解过程,而在有氧存在的反应体系中,铸铁还原氯乙酸的过程不能较好地用连续氢解释. TCAA 还原过程中 DCAA 浓度比模拟值低而 MCAA 比模拟值高,同时检测到一定量的乙酸. 在无氧条件下,零价铁基本只能将 TCAA 转化为 MCAA,且 MCAA 的降解速率非常慢,基本不发生还原过程,这与相关报道相符^[22,23]. 有氧条件下,在短时间内检测出一定浓度的 MCAA 与乙酸,分析显示可能存在氯乙酸的直接转化途径^[20,24]. 有机物的还原通常为多电子转移过程^[25],溶液中溶解氧、 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与 $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{铁氧化物}$ 均可促进多电子转移反应^[13,25,26],因而可能存在 TCAA 获得多个电子与氢的还原过程,即 TCAA 向 MCAA 或乙酸同时脱去多个氯素的直接转化过程^[20,24]. 多种电子传递体系的

积分后,连续氢解过程中各氯乙酸随时间变化的关系式分别为:

$$c_T = c_{T0} e^{-k_1 t}$$

$$c_D = \frac{k_1 c_{T0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c_M = \frac{k_1 k_2 c_{T0}}{k_2 - k_1} \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_3 - k_1} - \frac{e^{-k_3 t}}{k_3 - k_1} - \frac{e^{-k_2 t}}{k_3 - k_2} + \frac{e^{-k_3 t}}{k_3 - k_2} \right)$$

其中, c_T 、 c_D 与 c_M 表示 TCAA、DCAA 与 MCAA 随时间变化的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; k_1 、 k_2 与 k_3 分别为铸铁还原 TCAA、DCAA 与 MCAA 的伪一级速率常数, h^{-1} ; t 为反应时间, h .

根据无氧与有氧下铸铁分别去除单独 TCAA、DCAA 与 MCAA 的速率常数拟合 TCAA 经历连续氢解时各氯乙酸的浓度变化,并与实际检测值的对比预测 TCAA 在不同氧环境中的反应机制,如图 6 所示.

存在是导致氯乙酸不同转化路径的主要原因,但无法区分不同转化路径中何种体系占主导作用. 初步电化学实验研究发现表面覆盖黑色化合物的铸铁比刚打磨具有金属光泽的铸铁的腐蚀电流密度要大,可证明铁氧化合物的存在可加速电子的转移,但无法区分 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与 $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{铁氧化物}$ 的作用. 无氧条件下, Fe^{II} 在铁氧化物内通过界面电子传递转化为还原能力更强的 $\text{Fe}^{\text{II}}\text{OFe}^{\text{III}}\text{OH}$ 活性中间物^[15,25],同时零价铁将 Fe^{III} 还原成 Fe^{II} ,破坏两者的反应体系. 另一初步探索实验表明当体系通入纯氧时氯乙酸去除速率反而下降,可能氧气将 Fe^{II} 快速氧化形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,进一步形成致密 Fe_2O_3 膜,限制电子转移与传递. 天然的富氧过程,溶解氧存在垂直方向的浓度差异且富氧速度受到限制,可能有利于活性铁氧化物的形成以及 Fe^{III} 与 Fe^{II} 之间的相互转化比

例。天然有机物中的羧基与铁氧化物的羟基会发生内层吸附过程^[27]。溶解氧与铁作用产生羟基氧化铁,氯乙酸中羧基可能与铁表面羟基发生类似的吸附,吸附过程使得氯乙酸在铁表面停留时间增长导致 TCAA 能吸附更多的电子转化为 MCAA 或乙酸。探索氧浓度对此的影响,从而优化铸铁的填充高度以及水深有重要意义,同时考虑铁消耗速率与有机物去除效果的关系,有待进一步的详细研究。

4 结论

(1) 铸铁废料可有效降解水体中的氯乙酸,铁表面铁氧化物,纵向翻转混合以及有氧等条件均可提高铸铁对氯乙酸的去处效果。

(2) 在纵向翻转下铸铁对氯乙酸的还原过程符合伪一级动力学,TCAA、DCAA 与 MCAA 的无氧速率常数分别为 0.46 h^{-1} 、 0.03 h^{-1} 与 0,有氧速率常数依次为 1.24 h^{-1} 、 0.79 h^{-1} 与 0.28 h^{-1} 。

(3) 铸铁对氯乙酸的去除机制不同,无氧时为逐级连续氢解,主要还原产物为 DCAA,少量 MCAA; 有氧时不仅含有连续氢解,可能存在同时还原多个氯素的直接转化过程,主要产物为 MCAA,少量 DCAA 与乙酸。

参考文献:

- [1] 李保华, 孙治荣, 杨冬梅. 铁系金属对氯代有机物的还原脱氯研究进展[J]. 化工环保, 2007, **27**(4): 323-327.
- [2] 杨凤林, 全燮, 薛大明, 等. 水中氯代有机化合物处理方法及研究进展[J]. 环境科学进展, 1996, **4**(6): 36-44.
- [3] Gopal K, Tripathy S S, Bersillon J L, *et al.* Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **140**(1-2): 1-6.
- [4] Kim H C, Yu M J. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **143**(1-2): 486-493.
- [5] Kim J, Kang B. DBPs removal in GAC filter-adsorber [J]. Water Research, 2008, **42**(1-2): 145-152.
- [6] Bond T, Goslan E H, Jefferson B, *et al.* Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation [J]. Water Research, 2009, **43**(10): 2615-2622.
- [7] Nissinen T K, Miettinen I T, Martikainen P J, *et al.* Disinfection by-products in Finnish drinking water [J]. Chemosphere, 2002, **48**(1): 9-20.
- [8] 王璐璐, 李燕, 刘伟京, 等. 零价铁处理 4-氯硝基苯影响因素的研究[J]. 安徽农业科学, 2011, **39**(7): 4167-4169.
- [9] 刘玉龙, 夏凡, 刘菲, 等. 苯或甲苯对粒状铁还原三氯乙烯及其中间产物顺式二氯乙烯的影响[J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1526-1532.
- [10] 楚文海, 高乃云, 赵世霞, 等. Fe/Cu 催化还原去除饮用水消毒副产物三氯乙酸[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2009, **37**(10): 1355-1359.
- [11] Li A Z, Zhao X, Hou Y N, *et al.* The electrocatalytic dechlorination of chloroacetic acids at electrodeposited Pd/Fe-modified carbon paper electrode [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, **111-112**: 628-635.
- [12] EPA Method 552.3: Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection[S]. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, USA, 2003.
- [13] Jafarpour B, Imhoff P T, Chiu P C. Quantification and modelling of 2, 4-dinitrotoluene reduction with high-purity and cast iron [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2005, **76**(1-2): 87-107.
- [14] Coelho F S, Ardisson J D, Moura F C C, *et al.* Potential application of highly reactive Fe(0)/Fe₃O₄ composites for the reduction of Cr(VI) environmental contaminants [J]. Chemosphere, 2008, **71**(1): 90-96.
- [15] Jeon B H, Doempsey B A, Burgos W D. Kinetics and mechanisms for reactions of Fe(II) with iron(III) oxides [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**(15): 3309-3315.
- [16] Huang Y H, Tang C L, Zeng H. Removing molybdate from water using a hybridized zero-valent iron/magnetite/Fe(II) treatment system [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **200-202**: 257-263.
- [17] Huang Y H, Peddi P K, Tang C L, *et al.* Hybrid zero-valent iron process for removing heavy metals and nitrate from flue-gas-desulfurization wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2013, **118**: 690-698.
- [18] Lee J Y, Hozalski R M, Arnold W A. Effects of dissolved oxygen and iron aging on the reduction of trichloronitromethane, trichloroacetonitrile, and trichloropropanone [J]. Chemosphere, 2007, **66**(11): 2127-2135.
- [19] 张万辉, 吕文英, 刘国光, 等. 零价铁降解有机氯化物的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2008, **25**(9): 842-845.
- [20] Li Y P, Cao H B, Zhang Y. Electrochemical dechlorination of chloroacetic acids (CAAs) using hemoglobin-loaded carbon nanotube electrode [J]. Chemosphere, 2006, **63**(2): 359-364.
- [21] Noubactep C. The fundamental mechanism of aqueous contaminant removal by metallic iron [J]. Water SA, 2010, **36**(5): 663-670.
- [22] Hozalski R M, Zhang L, Arnold W A. Reduction of haloacetic acids by Fe⁰: implications for treatment and fate [J]. Environmental Science and Technology, 2001, **35**(11): 2258-2263.
- [23] Zhang L, Arnold W A, Hozalski R M. Kinetics of haloacetic acid reactions with Fe(0) [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(24): 6881-6889.
- [24] Wang X Y, Ning P, Liu H L, *et al.* Dechlorination of

- chloroacetic acids by Pd/Fe nanoparticles; Effect of drying method on metallic activity and the parameter optimization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **94** (1-2): 55-63.
- [25] 盛杰. 钢渣(铁氧化物)/亚铁离子还原硝基苯研究[D]. 上海: 同济大学, 2007. 1-15.
- [26] Jiao Y L, Qiu C C, Huang L H, *et al.* Reductive dechlorination of carbon tetrachloride by zero-valent iron and related iron corrosion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **91** (1-2): 434-440.
- [27] Gu B H, Schmitt J, Chen Z H, *et al.* Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide; mechanisms and models [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, **28**(1): 38-46.
-

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址:<http://www.hjks.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能,欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题,请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址:北京市海淀区双清路18号《环境科学》编辑部

邮 编:100085

电 话:010-62941102, 010-62849343

传 真:010-62849343

E-mail:hjks@rcees.ac.cn

网 址:www.hjks.ac.cn

CONTENTS

Concentration and Community Diversity of Microbes in Bioaerosols in the Qingdao Coastal Region	QI Jian-hua, WU Li-jing, GAO Dong-mei, <i>et al.</i> (801)
Carbon Source Apportionment of PM _{2.5} in Chongqing Based on Local Carbon Profiles	ZHANG Can, ZHOU Zhi-en, ZHAI Chong-zhi, <i>et al.</i> (810)
Observation of Atmospheric Pollutants in the Urban Area of Beibei District, Chongqing	XU Peng, HAO Qing-ju, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (820)
A Floating-Dust Case Study Based on the Vertical Distribution of Aerosol Optical Properties	WANG Yuan, DENG Jun-ying, SHI Lan-hong, <i>et al.</i> (830)
Analysis and Assessment of Atmospheric Pollution Based on Accumulation Characterization of Heavy Metals in <i>Platanus acerifolia</i> Leaves	LIU Ling, FANG Yan-ming, WANG Shun-chang, <i>et al.</i> (839)
Study on the Emission Characteristics and Potential Environment Hazards of the Heat-setting Machine of the Typical Dyeing and Finishing Enterprise	XU Zhi-rong, WANG Peng, WANG Zhe-ming, <i>et al.</i> (847)
Implementation Results of Emission Standards of Air Pollutants for Thermal Power Plants; a Numerical Simulation	WANG Zhan-shan, PAN Li-bo (853)
On Road Particle Emission Characteristics of a Chinese Phase IV Natural Gas Bus	LOU Di-ming, CHENG Wei, FENG Qian (864)
Chemical Compositions of <i>n</i> -Alkanols in Smoke from Rice and Maize Straw Combustion	LIU Gang, LI Jiu-hai, WU Dan, <i>et al.</i> (870)
Diurnal and Seasonal Variations of Surface Atmospheric CO ₂ Concentration in the River Estuarine Marsh	ZHANG Lin-hai, TONG Chuan, ZENG Cong-sheng (879)
Partial Pressure and Diffusion Flux of Dissolved Carbon Dioxide in the Mainstream and Tributary of the Central Three Gorges Reservoir in Summer	LI Shuang, WANG Yu-chun, CAO Man, <i>et al.</i> (885)
Emission of CH ₄ , N ₂ O and NH ₃ from Vegetable Field Applied with Animal Manure Composts	WAN He-feng, ZHAO Chen-yang, ZHONG Jia, <i>et al.</i> (892)
Effects of Different Iron Oxides on Methane Emission in Paddy Soil as Related to Drying/Wetting Cycles	ZHANG Tian-jiao, TANG Jia, ZHUANG Li, <i>et al.</i> (901)
Study on the Dissolution Behavior of Biogenic Silica in the Changjiang Estuary Adjacent Sea	WU Bin, LÜ Wei-xiang, LU Chao, <i>et al.</i> (908)
Phytoplankton Community Structure and Assessment of Water Quality in the Middle and Lower Reaches of Fenhe River	WANG Ai-ai, FENG Jia, XIE Shu-lian (915)
Lake Algae Chemotaxonomy Technology Based on Fluorescence Excitation Emission Matrix and Parallel Factor Analysis	CHEN Xiao-na, HAN Xiu-rong, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (924)
Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Soils and Sediments of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas	LI Lu-lu, JIANG Tao, YAN Jin-long, <i>et al.</i> (933)
Distribution of Phosphorus in Surface Sediments from the Yellow River Estuary Wetland	YU Zi-yang, DU Jun-tao, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (942)
Characteristics and Influencing Factors of Phosphorus Adsorption on Sediment in Lake Taihu and Lake Hulun	CHUAI Xiao-ming, YANG Liu-yan, CHENG Shu-bo, <i>et al.</i> (951)
Linking Optical Properties of Dissolved Organic Matter with NDMA Formation Potential in the Huangpu River	DONG Qian-qian, ZHANG Ai, LI Yong-mei, <i>et al.</i> (958)
Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Aquifer by Nano Zero-valent Iron; Debromination Kinetics and Pathway	YANG Yu-han, XU Wei-wei, PENG Si-kan, <i>et al.</i> (964)
Influencing Factors and Reaction Mechanism of Chloroacetic Acid Reduction by Cast Iron	TANG Shun, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (972)
Effect of Phosphorus Recovery on Phosphorous Bioaccumulation/Harvesting in an Alternating Anaerobic/Aerobic Biofilter System	ZHANG Shun, TIAN Qing, TANG Man-lin, <i>et al.</i> (979)
Effects of Pretreatment Methods on Corncob as Carbon Source for Denitrification	ZHAO Wen-li, HAO Rui-xia, LI Bin, <i>et al.</i> (987)
Start-Up by Inoculation and Operation of a CANON Reactor with Haydite as the Carrier	FU Kun-ming, ZUO Zao-rong, QIU Fu-guo (995)
Diversity of Operation Performance and Microbial Community Structures in MBRs and CAS Processes at Low Temperature	HUANG Fei, MEI Xiao-jie, WANG Zhi-wei, <i>et al.</i> (1002)
Enhanced Hydrolysis and Acidification of Waste Activated Sludge by Alkyl Polyglycosides	CHEN Can, SUN Xiu-yun, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1009)
Effect of Substrate Concentration on Pathogen Indicators Inactivation During Thermophilic Anaerobic Digestion	CAO Hong-qing, ZHANG Fei-fei, LI Jian, <i>et al.</i> (1016)
Pollution Evaluation and Health Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Lanzhou	LI Ping, XUE Su-yin, WANG Sheng-li, <i>et al.</i> (1021)
Ecological Risk Assessment of Organophosphorus Pesticides in Aquatic Ecosystems of Pearl River Estuary	GUO Qiang, TIAN Hui, MAO Xiao-xuan, <i>et al.</i> (1029)
Source Characteristics and Contamination Evaluation of Heavy Metals in the Surface Sediments of Haizhou Bay	LI Fei, XU Min (1035)
Health Risk Induced by Estrogens During Unplanned Indirect Potable Reuse of Reclaimed Water from Domestic Wastewater	WU Qian-yuan, SHAO Yi-ru, WANG Chao, <i>et al.</i> (1041)
Distribution Characteristics and Erosion Risk of Nitrogen and Phosphorus in Soils of Zhuangmu Town in Lake Wabuhu Basin	LI Ru-zhong, ZOU Yang, XU Jing-jing, <i>et al.</i> (1051)
Distribution and Risk Assessment of Mercury Species in Soil of the Water-Level-Fluctuating Zone in the Three Gorges Reservoir	ZHANG Cheng, CHEN Hong, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (1060)
Health Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Residential Communities Built on Brownfields	CHEN Xing, MA Jian-hua, LI Xin-ning, <i>et al.</i> (1068)
Study on Ecological Risk Assessment Technology of Fluoride Pollution from Arid Oasis Soil	XUE Su-yin, LI Ping, WANG Sheng-li, <i>et al.</i> (1075)
Rainfall Process and Nitrogen Input in Three Typical Forests of Jinyun Mountain	SUN Su-qi, WANG Yu-jie, WANG Yun-qi, <i>et al.</i> (1081)
Effects of Land Use and Landscape Pattern on Nitrogen and Phosphorus Exports in Lanlingxi Watershed of the Three Gorges Reservoir Area, China	HAN Li-yang, HUANG Zhi-lin, XIAO Wen-fa, <i>et al.</i> (1091)
Changes and Influencing Factors of the Soil Organic Carbon in Farmland in the Last 30 Years on Hilly Loess Plateau; A Case Study in Zhuanglang County, Gansu Province	SHI Chen-di, XU Ming-xiang, QIU Yu-jie, <i>et al.</i> (1098)
Organic Carbon and Carbon Mineralization Characteristics in Nature Forestry Soil	YANG Tian, DAI Wei, AN Xiao-juan, <i>et al.</i> (1105)
Dynamic Change of Phosphorus Leaching of Neutral Purple Soil at Different Re-wetting Rate	ZHANG Si-lan, SHI Xiao-jun, GUO Tao (1111)
Effects of Thiourea on pH and Availability of Metal Ions in Acid Red Soil	YANG Bo, WANG Wen, ZENG Qing-ru, <i>et al.</i> (1119)
Growth Responses of Six Leguminous Plants Adaptable in Northern Shaanxi to Petroleum Contaminated Soil	SHAN Bao-qin, ZHANG Yong-tao, CAO Qiao-ling, <i>et al.</i> (1125)
Plant N Status in the Alpine Grassland of the Qinghai-Tibet Plateau; Base on the N:P Stoichiometry	ZHANG Ren-yi, XU Dang-hui, CHEN Ling-yun, <i>et al.</i> (1131)
Development and Succession of Artificial Biological Soil Crusts and Water Holding Characteristics of Topsoil	WU Li, CHEN Xiao-guo, ZHANG Gao-ke, <i>et al.</i> (1138)
Carbon Dioxide Assimilation Potential, Functional Gene Amount and RubisCO Activity of Autotrophic Microorganisms in Agricultural Soils	CHEN Xiao-juan, WU Xiao-hong, JIAN Yan, <i>et al.</i> (1144)
Dynamics of Microbes and Enzyme Activities During Litter Decomposition of <i>Pinus massoniana</i> Forest in Mid-subtropical Area	SONG Ying, GU Xi-rong, YAN Hai-yuan, <i>et al.</i> (1151)
Levels and Possible Sources of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Camphor (<i>Cinnamomum camphora</i>) Tree Bark from Southern Jiangsu, China	ZHOU Li, ZHANG Xiu-lan, YANG Wen-long, <i>et al.</i> (1159)
Combined Stress of Enhanced UV-B Radiation and 1,2,4-Trichlorobenzene Contamination on the Growth of Green Vegetable	LIU Cui-ying, FAN Jian-ling, XU Xiang-hua (1164)
Effect of Ectomycorrhizae on Heavy Metals Sequestration by Thermostable Protein in Rhizosphere of <i>Pinus tabulaeformis</i> Under Cu and Cd Stress	ZHANG Ying-wei, CHAI Li-wei, WANG Dong-wei, <i>et al.</i> (1169)
Isolation and Characterization of a Halotolerant <i>p</i> -nitroaniline Degrading Strain S8	SONG Cai-xia, DENG Xin-ping, LI Tian, <i>et al.</i> (1176)
Optimized Cultivation of a Bioflocculant M-C11 Produced by <i>Klebsiella pneumoniae</i> and Its Application in Sludge Dewatering	LIU Jie-wei, MA Jun-wei, LIU Yan-zhong, <i>et al.</i> (1183)
Speciation Analysis of Lead Losses from Anthropogenic Flow in China	LIANG Jing, MAO Jian-su (1191)
Establishment and Application of Pollutant Discharge-Environment Quality Model	LI Ming-sheng, SUN Yuan, CHEN Yuan-hang, <i>et al.</i> (1198)
Advances in the Pathway and Molecular Mechanism for the Biodegradation of Microcystins	YAN Hai, WANG Hua-sheng, LIU Xiao-lu, <i>et al.</i> (1205)

《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 汤鸿霄 陈吉宁 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)

2014年3月15日 35卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 3 Mar. 15, 2014

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行