

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第9期

Vol.35 No.9

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

长江三角洲地区霾判别方法的对比分析	刘晓慧,朱彬,高晋徽,张恩红,王红磊,陈焯鑫,王姝 (3239)
1980~2012年江苏省城市霾日的时空分布及成因分析	刘端阳,魏建苏,严文莲,吕军,孙燕 (3247)
瓦里关大气二氧化碳和甲烷时间变化特征	刘鹏,张国庆,王剑琼,吴昊,李宝鑫,王宁章 (3256)
上海城区PM _{2.5} 中有机碳和元素碳变化特征及来源分析	张懿华,王东方,赵倩彪,崔虎雄,李娟,段玉森,伏晴艳 (3263)
亚青会期间南京市气溶胶中OC和EC的粒径分布	王红磊,朱彬,安俊琳,段卿,邹嘉南,沈利娟 (3271)
无锡市冬季典型天气PM _{2.5} 中碳组分的污染特征	云龙龙,陆钊,张天舒,伍德侠,盛世杰,陆亦怀,刘建国 (3280)
高炉炼铁工艺细颗粒物PM _{2.5} 排放特性分析	范真真,赵亚丽,赵浩宁,梁兴印,孙静雯,王保贵,王亚军 (3287)
重庆市北碚城区大气中VOCs组成特征研究	祁心,郝庆菊,吉东生,张军科,刘子锐,胡波,王跃思,江长胜 (3293)
双组分VOCs的催化氧化及动力学分析	卜龙利,杨力,孙剑宇,梁欣欣,虎雪姣,孟海龙 (3302)
汽车排放超细微粒子浓度及粒径谱特征的实验研究	陆叶强,陈秋方,孙在,蔡志良,杨文俊 (3309)
疏勒河上游地表水化学离子特征及其控制因素	周嘉欣,丁永建,曾国雄,吴锦奎,秦甲 (3315)
河流库区沉积物-水界面营养盐及气态氮的释放过程和通量	陈朱虹,陈能汪,吴殷琪,莫琼利,周兴鹏,鲁婷,田蕴 (3325)
大辽河感潮段及其近海河口重金属空间分布及污染评价	张雷,秦延文,马迎群,赵艳民,时瑶 (3336)
雅鲁藏布江中段表层沉积物重金属形态分布及风险评价	柏建坤,李潮流,康世昌,陈鹏飞,王建力 (3346)
北京奥林匹克公园地表颗粒物粒度特征分析	李海燕,石安邦,瞿杨晨,岳靖冰 (3352)
黄河表层沉积物中类二噁英多氯联苯水平分布	李光耀,金军,何畅,王英,马召辉,李明园 (3358)
合肥城郊典型源头溪流不同渠道形态的氮磷滞留特征	李如忠,杨继伟,钱靖,董玉红,唐文坤 (3365)
基于水资源调度的平原河网区城市河道氮迁移转化研究	刘波,盛明,朱强,杨霜,檀炳超,范冉,南旭军,何茂阳,王国祥 (3373)
杭州湾潮滩湿地植物不同分解过程及其磷素动态	邵学新,梁新强,吴明,叶小齐,蒋科毅 (3381)
基于数据同化的太湖叶绿素多模型协同反演	李渊,李云梅,吕恒,朱利,吴传庆,杜成功,王帅 (3389)
天然日光辐照下两江交汇处溶解性有机质(DOM)光漂白过程:以涪江-嘉陵江为例	高洁,江韬,闫金龙,魏世强,王定勇,卢松,李璐璐 (3397)
利用紫外-可见吸收光谱估算三峡库区消落带水体、土壤和沉积物溶解性有机质(DOM)浓度	李璐璐,江韬,卢松,闫金龙,高洁,魏世强,王定勇,郭念,赵铮 (3408)
Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA可见光催化剂的制备及其降解2-氯苯酚的研究	王冉,周雪峰,胡学香,胡春 (3417)
不同粒径零价铁活化过硫酸钠氧化降解酸性橙7的影响及动力学研究	李欢旋,王金泉,马邕文,黄明智,王艳,陈杨梅 (3422)
还原脱氯-生物联合降解2,4-二氯苯氧乙酸	周红艺,曾思思,梁思,韩鉴 (3430)
多介质土壤滤层系统(MSL)与潜流式人工湿地技术处理海水养殖废水的效能比较	宋颖,黄玉婷,葛川,张浩,陈昕,张志剑,罗安程 (3436)
不同碳源在污水处理过程中的变化规律研究	金鹏康,常晋,王先宝,刘柯君,王晓昌 (3443)
气升装置对厌氧氨氧化反应器脱氮效能的影响	李祥,张大林,黄勇,陈宗炬,袁怡 (3449)
微波及其组合工艺强化污泥厌氧消化研究	刘吉宝,倪晓棠,魏源送,佟娟,王亚伟 (3455)
“热水解-高温厌氧消化”工艺处理高含固率剩余污泥的中试研究	吴静,王广启,曹知平,李中华,胡玉瑛,王凯军,左剑恶 (3461)
温度对ABR-MBR复合工艺处理生活污水的影响及其微生物群落分析	吴鹏,陆爽君,徐乐中,刘捷,沈耀良 (3466)
污水处理厂尾水细菌群落结构分析	徐爱玲,任杰,宋志文,吴等等,夏岩 (3473)
沼液养殖钝顶螺旋藻的中试研究	国青青,刘锐,罗金飞,王根荣,陈吕军,刘笑 (3480)
内源呼吸过程溶解性代谢产物的光谱特性分析	李志华,张芹,白旭丽,刘毅 (3487)
基于呼吸图谱的自养菌与异养菌内源呼吸过程分析	李志华,白旭丽,张芹,刘毅,贺春博 (3492)
S-异丙甲草胺与镉对斜生栅藻光合作用的影响	陈彩东,胡晓娜,章小强,刘惠君 (3498)
影响浑太河流域鱼类群落结构的不同尺度环境因子分析	李艳利,李艳粉,徐宗学 (3504)
河口区新建河道轮虫群落演替及与水环境的关系	马文华,张玮,顾琬雯,张瑞雷,王丽卿 (3513)
Fontibacter sp. SgZ-2厌氧腐殖质/Fe(III)还原特性及电子传递机制研究	马晨,杨贵芹,陆琴,周顺桂 (3522)
基于UNMIX模型的夹皮沟金矿区土壤重金属源解析	艾建超,王宁,杨净 (3530)
石河子市土壤环境磁学特征及空间分布研究	杨涵,熊黑钢,陈学刚 (3537)
不同施磷量(KH ₂ PO ₄)作用对Cu、Zn在红壤中的迁移转化	郭亮,李忠武,黄斌,王艳,张艳 (3546)
硫素对水稻吸收砷的生物有效性及其在土壤中形态影响	杨世杰,唐冰培,王代长,饶伟,张亚楠,王丹,朱云集 (3553)
硫对土壤中硒形态变化及油菜硒吸收的影响	刘新伟,段碧辉,夏全杰,矫威,郭再华,胡承孝,赵竹青 (3564)
再生水灌溉对土壤化学性质及可培养微生物的影响	龚雪,王继华,关键飞,杨雪辰,陈黛慈 (3572)
西南喀斯特山区寿竹林地土壤微生物量与酶活性在不同坡位和剖面层次的分布特征	秦华军,何丙辉,赵旋池,李源,毛文韬,曾清平 (3580)
黔中喀斯特石漠化区不同土壤类型对常见植物叶片δ ¹³ C值的影响	杜雪莲,王世杰,罗绪强 (3587)
碳底物含量对厌氧条件下水稻土N ₂ 、N ₂ O、NO、CO ₂ 和CH ₄ 排放的影响	陈诺,廖婷婷,王睿,郑循华,胡荣桂,Klaus Butterbach-Bahl (3595)
北京市典型绿化灌木阻滞吸附PM _{2.5} 能力研究	梁丹,王彬,王云琦,张会兰,杨松楠,李昂 (3605)
污泥焚烧过程中氯化物对Cd迁移行为的影响	刘敬勇,卓钟旭,孙水裕,罗光前,李晓明,谢武明,王玉洁,杨佐毅,赵素莹 (3612)
京津冀区域生产和消费CO ₂ 排放的时空特点分析	汪浩,陈操操,潘涛,刘春兰,陈龙,孙莉 (3619)
水泥工业大气污染物排放控制水平确立研究	任春,江梅,邹兰,李晓倩,魏玉霞,赵国华,张国宁 (3632)
《环境科学》征稿简则 (3279) 《环境科学》征订启事 (3545) 信息 (3364,3486,3552,3563)	

还原脱氯-生物联合降解 2,4-二氯苯氧乙酸

周红艺, 曾思思, 梁思, 韩鉴

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310014)

摘要: 采用 Pd/Fe 双金属对 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)进行催化还原脱氯, 以活性污泥对 2,4-D 脱氯产物进行生物氧化, 考察初始 pH、活性污泥量、污染物初始浓度、温度等因素对生物氧化的影响情况. 通过 PCR-变性梯度凝胶电泳分析污泥体系菌群变化情况, 高效液相色谱测定来推测目标污染物的降解过程. 结果表明: ① Pd/Fe 双金属可有效还原 2,4-D, 其主要先还原为 2-氯苯氧乙酸(2-CPA), 最终顺序脱氯为苯氧乙酸(PA). ② 2,4-D 具有较大生物毒性, 其脱氯产物毒性下降, 更易被生物降解. ③ pH=7、污泥量 50 mL/200 mL、适量的初始 PA 浓度(14.6 mg·L⁻¹)和 30℃ 均有利于 PA 的去除. 在该条件下反应 96 h, PA 去除率可达 84.3%.

关键词: 2,4-二氯苯氧乙酸; 苯氧乙酸; 还原脱氯; 生物氧化; 联合作用

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)09-3430-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.09.025

Degradation of 2,4-D by Combined Catalytic Dechlorination and Biological Oxidation

ZHOU Hong-yi, ZENG Si-si, LIANG Si, HAN Jian

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In this paper, Pd/Fe nanoparticles were used to degrade 2,4-D. Then the resulted solution of 2,4-D dechlorination was biological oxidized by activated sludge. And the effects of initial pH, activated sludge volume, initial contaminant concentration and temperature on the removal of PA were studied. Polymerase Chain Reaction-Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (PCR-DGGE) was used to study microbial community structure. And High Performance Liquid Chromatography (HPLC) was employed to determine and analyze the degradation process of target pollutant. The conclusions can be summarized as follows: ① Pd/Fe can degrade 2,4-D efficiently, 2-CPA was the intermediate product, and the end product was PA. ② Compared with 2,4-D, the dechlorination product PA has lower biological toxicity, and can be more easily degraded by activated sludges. ③ pH=7, 50 mL activated sludge/200 mL solution, PA initial concentration of 14.6 mg·L⁻¹ and 30℃ favored the PA removal. Under suitable conditions, the removal rate of PA can reach to 84.3% after 96 hours.

Key words: 2,4-D; PA; reductive dechlorination; biological oxidation; combination

2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)是一种应用广泛的有机氯除草剂^[1]. 在生产使用过程中, 由于 2,4-D 具有高水溶性与低挥发性, 难以被生物降解或直接光解, 因而容易随淋溶液迁移进入水体, 造成水体污染, 目前已有报道检测出水体中 2,4-D 的存在^[2,3]. 同时, 2,4-D 是一种内分泌干扰物, 生物毒性较强^[4,5], 可在生物体内积累, 在较高浓度下具有致畸性、潜在基因毒性, 会引起人体免疫力下降^[6], 损伤人体肾脏、肝脏、肌肉和脑组织, 降低红细胞携氧能力^[7], 甚至诱发癌症^[8], 严重影响人类健康. 因此水体中 2,4-D 污染已成为目前亟需解决的水环境问题.

近年发展起来的零价铁还原脱氯技术为处理水中含氯有机物提供了新的解决途径^[9~13]. 双金属体系由于 Fe 表面覆盖的过渡金属催化层可诱导催化加氢, 降低脱氯反应活化能^[14], 大大提高反应效率^[15], 成为该领域的研究热点^[16,17]. 然而, 在实际应用中零价铁还原脱氯还存在一些问题, 如对某些

氯代物特别是氯代芳香族化合物反应活性低, 降解不完全; 随着反应进行, 铁表面易形成钝化层, 导致零价铁反应活性降低^[18]; 纳米铁容易团聚^[19]. 而生物降解技术处理有机污染物廉价易行, 发展前景良好^[20]. 但与一般芳香族化合物相比, 氯代有机物因存在氯原子容易引起化合物分子结构特性改变, 并对微生物有毒害作用, 使得其可生化性大大降低, 直接降解效果变差. 所以氯取代基的脱除成为其生物降解过程中的关键步骤.

到目前为止, 水体中氯代有机物的处理多聚焦于还原脱氯或者生物处理, 关于二者的联合作用研究甚少. 然而对于有毒氯代有机物来说, 零价铁的催化还原预处理, 一方面可以脱去氯代有机物中的有毒氯原子, 改变其难生物降解的结构, 提高可生化

收稿日期: 2014-01-17; 修订日期: 2014-04-03

作者简介: 周红艺(1970~), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为环境污染控制化学, E-mail: zhouhy@zjut.edu.cn

性;另一方面,零价铁预处理后产生的 Fe^{2+} 等可以为微生物新陈代谢提供一部分营养物质,为好氧处理创造了有利条件. 零价铁还原-生物氧化联合处理技术使得水体中氯代有机物的高效、便捷、低成本降解成为可能.

本实验采用 Pd/Fe 双金属对 2,4-D 催化还原脱氯后,利用活性污泥对 2,4-D 脱氯产物进行生物氧化,探讨活性污泥对脱氯产物生物氧化的降解效果,考察影响因素并揭示其规律,获得适宜的还原脱氯-生物氧化反应条件,以期含氯有机污染物处理技术的实际应用奠定基础.

1 材料与方法

1.1 主要实验试剂

实验采用 Sigma-Aldrich 公司的氯钯酸钾 (K_2PdCl_6 , 含量 99%), Alfa Aesar 公司的 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D, $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$, 纯度 98%)、2-氯苯氧乙酸(2-CPA, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3$, 纯度 >98%)、4-氯苯氧乙酸(4-CPA, $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3$, 纯度 >98%)、苯氧乙酸(PA, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, 纯度 98%). 高效液相色谱(HPLC)所用甲醇为色谱纯,购自 Tedia Company Inc. 还原铁粉(Fe)等试剂均为分析纯. 实验用水均为通氮去离子水.

1.2 实验方法

1.2.1 Pd/Fe 双金属的制备

称取一定量还原铁粉,转移至三口烧瓶后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸清洗两遍,以去除铁粉表面氧化物及油污. 经通氮去离子水清洗 3 遍后,加入适量已知浓度的 K_2PdCl_6 溶液充分混匀,制备得 Pd/Fe 双金属. 制备的 Pd/Fe 双金属无需储存,经通氮去离子水清洗后直接用于脱氯反应.

1.2.2 还原脱氯

实验方法参照文献[21]. 将一定量 2,4-D 水溶液转移到装有新制备的 Pd/Fe 双金属的三口烧瓶中,恒温通氮气,依据选定时间取样. 将所取样品用 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后收集至样品瓶备用.

1.2.3 生物氧化

(1) 污泥驯化

活性污泥为取自杭州某市政污水处理厂的干污泥. 培养初期,取适量活性污泥于烧杯中,加适量水、少量淀粉及无机盐营养物质(磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、氯化铵、硝酸钠、氯化镁、氯化钙、氯化铁、氯化锌、碘化钾、硼酸、氯化锰、钼酸钠),并利用增氧泵对其进行曝气. 每天静置 2 h 以上,每隔

一天以新鲜培养液替换上清液. 初期培养后,逐步增加目标污染物(2,4-D 记为 1 号、2 号,PA 记为 3 号、4 号,各两个平行样)以替代外加碳源(如淀粉等),使活性污泥逐步适应污染物环境,直至实现目标污染物完全替换为止.

(2) 生物氧化条件实验

将 2,4-D 还原脱氯后的反应上清液不做任何处理,直接转移至已加入驯化活性污泥、无机盐营养物质的锥形瓶,并置于恒温水浴摇床中振荡反应. 在基础条件 2,4-D 还原脱氯产物上清液 100 mL,活性污泥量 $50 \text{ mL}/200 \text{ mL}$,pH 为 7,温度 30°C 条件下,分别调节初始 pH、活性污泥量、2,4-D 脱氯产物即 PA 的初始浓度和反应温度,考察不同反应条件对活性污泥处理 PA 效果的影响. 反应结束后,取上清液,经 $0.22 \mu\text{m}$ 孔径有机膜过滤后滴入样品瓶,进行高效液相色谱分析.

1.3 分析方法

1.3.1 高效液相色谱

2,4-D、PA、2-CPA、4-CPA 的浓度均由 HPLC (Agilent Technologies 1100 Series)测定. 进样量为 $5 \mu\text{L}$,流动相为甲醇/水 = 60/40(体积比),甲醇用磷酸调节 pH 至 3 左右,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,柱温箱温度为 30°C ,UV-Vis 检测器波长为 210 nm.

1.3.2 PCR 扩增

在 94°C 预变性 5 min,35 个循环(94°C 变性 30 s, 55°C 退火 30 s, 72°C 延伸 60 s),最终 72°C 延伸 7 min, 4°C 保温 10 min 条件下,对细菌的 16S rDNA V3 可变区进行 PCR 扩增. PCR 扩增产物经 1.0% Agarose 胶检验后于 -20°C 保存备用.

1.3.3 变性梯度凝胶电泳(DGGE)

将浓度为 8% 的聚丙烯酰胺凝胶滴加于处理过的耐高温硅化玻璃板,待胶完全凝固后,将胶板放入装有电泳缓冲液的装置中. 混匀 $6 \mu\text{L}$ 上样缓冲液与 $30 \mu\text{L}$ PCR 产物,用 $50 \mu\text{L}$ 微量注射器加入上样孔. 在 $1 \times \text{TAE}$ 缓冲液($40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris 碱, $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 冰醋酸, $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2EDTA),160 V 电压, 60°C 恒温条件下,电泳 4 ~ 5 h. 然后采用 Goldviewna II 型染料进行染色,染色液均匀覆盖在整个胶面,避光染色 20 min,于凝胶成像系统采集图像进行分析.

2 结果与讨论

2.1 还原脱氯

图 1 显示了在 2,4-D 初始浓度 $0.27 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

($60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 铁浓度 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 钯化率 0.2%, 温度 30°C , 转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 初始 pH 为 3 的条件下 Pd/Fe 颗粒对 2,4-D 脱氯过程中, 体系中各有机物浓度变化情况. 反应初期, 2,4-D 的浓度快速降低, 在 20 min 内去除率达到 89.9%, 在 180 min 内能达到 99.9%, 溶液中基本检测不到 2,4-D. 在整个脱氯过程中, 2,4-D 主要先被还原为 2-CPA, 以及极少量甚至检测不到的 4-CPA, 然后再继续被还原为 PA. 2-CPA 作为一个中间产物出现, 其浓度一直维持在较低水平, 在反应 5 min 时达最大值 $0.026 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 PA 是能检测到的最终有机产物. 整个反应过程中碳的质量平衡维持在 85% ~ 91%, 因此大约有 9% ~ 15% 左右碳的质量损失. 一部分的有机物可能被 Pd/Fe 颗粒表面因金属氢氧化物沉淀形成的钝化层吸附或者覆盖. 而 Pd/Fe 颗粒表面的非反应活性位也可能吸附另一部分有机物^[22~25].

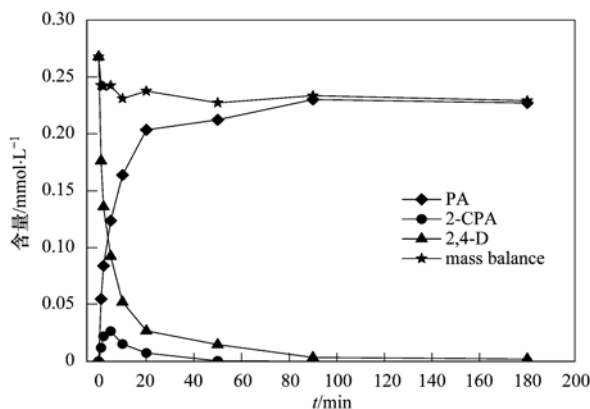


图 1 Pd/Fe 还原脱氯 2,4-D 过程

Fig. 1 Dechlorination process of 2,4-D by Pd/Fe

由上述可知, 2,4-D 还原脱氯产物中其主要成分为 PA, 2-CPA 含量极少甚至检测不到. 故后期生物氧化实验主要考察活性污泥对 PA 的生物氧化. 本研究中生物降解所用 2,4-D 还原脱氯反应后液相物质均在铁浓度 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 钯化率 0.2%, 温度 30°C , 转速 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 初始 pH 为 3 条件下连续反应 3 h 后获得.

2.2 生物氧化

2.2.1 活性污泥驯化

以纯 2,4-D, PA 分别对同一批污泥做驯化, 观察随驯化轮数及污染物投加浓度增加 2,4-D 和 PA 去除率变化情况.

从图 2 中 1 号、2 号曲线可以看出, 2,4-D 直接生物降解的效果并不理想, 污泥中 2,4-D 浓度降低缓慢, 活性污泥无法在短时间内有效降解 2,4-D. 相

反, 从每一轮驯化时投加的 2,4-D 浓度与实际测得的浓度对比发现, 2,4-D 在污泥中不断累积, 驯化至后期, 实际测得的浓度远远高于驯化时投加的 2,4-D 浓度. 图 3 中, 随着驯化的进行, 活性污泥开始适应含有 PA 的污染环境 (3 号、4 号曲线), 对 PA 的去除率逐渐提高, 而且进程逐渐加快. 最后能在 2 ~ 3 d 内彻底去除高达 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PA, 去除效果较好. 以上实验结果表明, PA 的可生化性明显好于 2,4-D, PA 的直接生物降解比 2,4-D 更为有效.

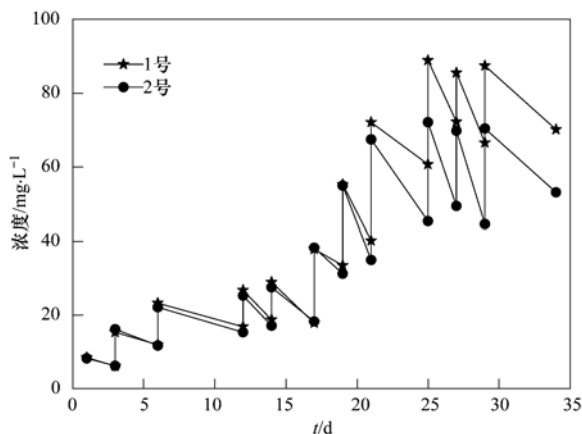


图 2 2,4-D 驯化情况

Fig. 2 Sludge domestication by 2,4-D

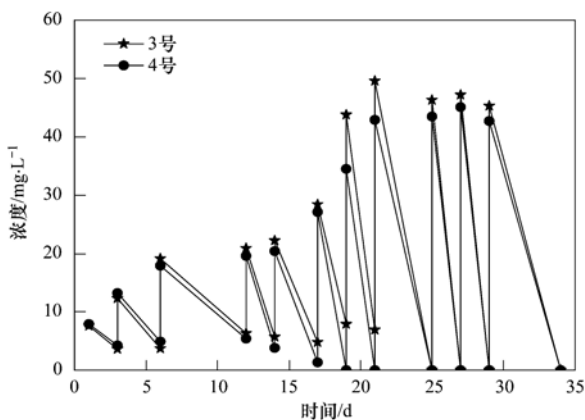


图 3 PA 驯化情况

Fig. 3 Sludge domestication by PA

2.2.2 活性污泥驯化过程中微生物群落分析

应用 PCR-DGGE 图谱分析活性污泥在不同污染物 (2,4-D 和 PA) 驯化过程中微生物菌群的多样性及稳定性. 16S rDNA PCR 产物的 DGGE 分离结果见图 4 和图 5. 其中泳道 1 ~ 14 分别代表第 1、4、7、10、12、14、17、20、22、24、25、26、29、32 d 对 2,4-D 模拟液或 PA 反应液进行驯化的污泥样品 DGGE 图谱.

图 4 中, 条带 a、b、c、d、e, 随着 2,4-D 模拟液

的加入,由于菌群不能适应污染物环境而逐渐消失. 驯化末期出现极少量新增条带,如 f.

图 5 中可以看出, DGGE 图谱的泳道包括 8 条较明显条带,有些条带的亮度随驯化过程的进行有所变化. 在驯化过程中,条带 F、H 一直存在,未因驯化而发生显著改变;原本存在的条带 A、E 在泳道中的亮度逐渐减弱,直至最后完全消失;新出现的条带 B、C 在泳道中的亮度先增强后减弱至消失;而条带 D 及新出现的 G 在泳道中的亮度则逐渐增强. 其原因可能是在污泥驯化过程中,菌种 A、E 不能适应环境被淘汰,菌种 B、C 是过渡菌种,而菌种 D、G 在驯化过程中逐渐适应环境并成为了优势菌种. 从条带的数目及亮度还可以看出污泥内微生物种群丰富,菌群结构相对稳定.

另根据 DGGE 图谱相似性分析,图 4 中各泳道相似性大部分维持在 60% 以上,表明污泥在 2,4-D 模拟液驯化过程中,微生物群落结构稳定,无显著变化. 而图 5 中各泳道的条带相似性较差,多在 60% 以下,这说明在实际的 PA 反应液驯化过程中,微生物种群结构发生了较为复杂的变化.

比较图 4 和图 5,后者的 DGGE 图谱中条带的亮度发生了一定的变化,且有更多新条带出现. 其原因可能是 2,4-D 本身具有较强毒性,对微生物的生长有一定抑制作用,难以驯化出对其具有降解作用的特定菌种. 而经 Pd/Fe 颗粒还原脱氯后的产物——PA,生物毒性大大降低,对微生物生长的抑制作用减弱,使微生物在含有 PA 污染物的环境下更容易生存下来. 由此说明,2,4-D 脱氯产物 PA 比 2,4-D 更容易被生物降解.

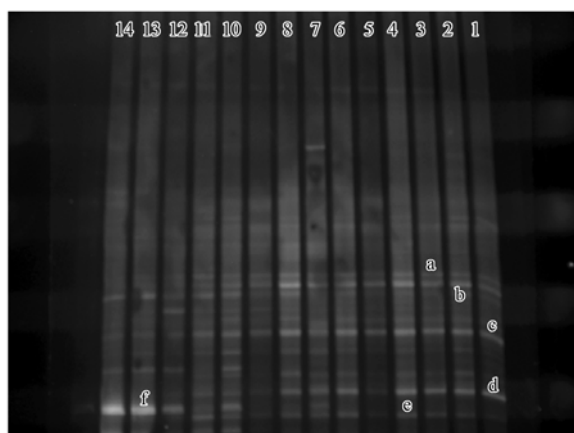


图 4 2,4-D 模拟液驯化活性污泥的 DGGE 图

Fig. 4 DGGE of sludge domestication by 2,4-D

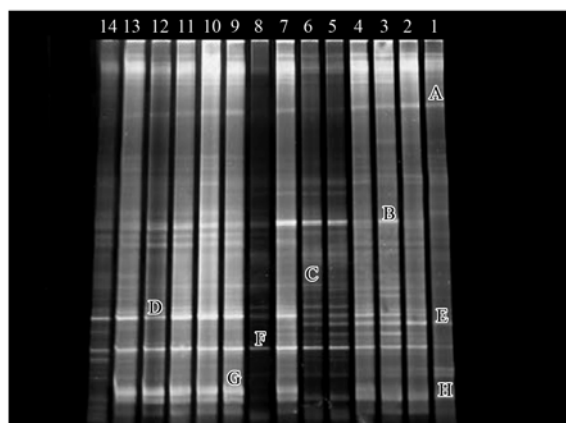


图 5 PA 反应液驯化活性污泥的 DGGE 图

Fig. 5 DGGE of sludge domestication by PA

2.3 生物氧化处理影响因素研究

2.3.1 初始 pH 对还原脱氯产物降解效果的影响

由图 6 可知, pH 对 PA 的生物氧化有一定影响. 当 pH 为 3 时, 12 h 后 PA 的浓度由 $16.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降为 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 之后随着反应时间的增加, 其浓度变化不大. 当初始 pH 分别为 5、7 和 9 时, 48 h 后 PA 浓度均可降到 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率达 85% 左右. 观察各曲线, 可发现 PA 在偏碱性环境中去除率略高于偏酸性环境. 可能是由于降解 PA 的微生物适应中性和微碱性环境, 过低或过高的 pH, 都会降低微生物活性, 使菌胶团黏性物质解体, 活性污泥结构遭到破坏, 从而导致处理效果下降. 除此之外, 也可能由于在驯化过程中, 活性污泥的 pH 一直保持在中性附近, 微生物适应了这种 pH 环境, 从而提高了中性附近的生物降解效果.

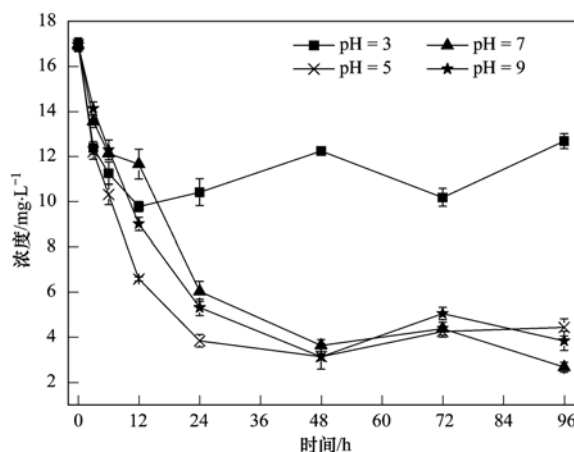


图 6 初始 pH 对 PA 降解效果的影响

Fig. 6 Effects of initial pH on PA biodegradation

2.3.2 还原脱氯产物初始浓度对降解效果的影响

由图 7 可得, 活性污泥对 PA 的去除率随初始

浓度的提高而提高. 当 PA 初始浓度为 $5.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 96 h 后其浓度降为 $2.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率达 58.8%. 当初始浓度为 8.4 和 $14.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 96 h 后其浓度分别降至 $2.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 去除率为 69.8% 和 76.9%. 观察各曲线发现, 还原脱氯产物 PA 经生物降解到 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其降解速率大幅度减慢, 而降解到 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后则很难进一步降解, 反应过程基本停滞, 和一般的污水生物处理显示相同的规律.

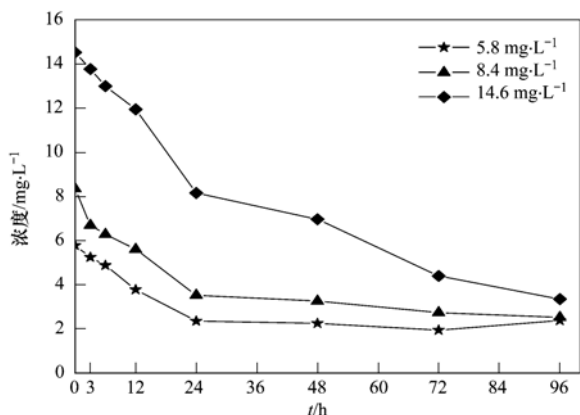


图 7 初始 PA 浓度对其降解效果的影响

Fig. 7 Effects of pollutant initial concentration on PA biodegradation

2.3.3 活性污泥量对还原脱氯产物降解效果的影响

当污泥量为 25 mL 时, PA 去除缓慢, 96 h 后 PA 浓度降低为 $6.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 与 25 mL 污泥量相比, 100 mL 污泥量的处理效果相对较好. 当污泥量为 50 mL 和 75 mL 时, PA 的去除速率显著提高, 96 h 后 PA 的浓度分别降至 $3.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 通常污泥量越多代表降解目标污染物的有效菌数量越多, 所催生的可降解目标污染物的酶或酶系就越多, 目标污染物的去除效果越好. 出现如图 8 所示情况, 主要原因可能是: 25 mL 污泥量还不足以有效去除该浓度的 PA. 而 100 mL 污泥量, 可能是由于溶解氧不足, 好氧微生物得不到充足的氧, 活性受到影响, 新陈代谢减弱, 造成处理效果下降.

2.3.4 温度对还原脱氯产物降解效果的影响

由图 9 可看出, 在 25 至 35°C 范围内, 随温度的增加, 活性污泥对 PA 的去除效率先升高后降低. 在反应 96 h 后, 30°C 条件下 PA 浓度降为 $3.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 去除率为 76.9%, 而 25°C 和 35°C 时 PA 浓度分别降为 $9.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $9.58 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 去除率仅为 24.9% 和 34.3%. 温度是生物处理的重要影响因素, 不同微生物的适宜生长温度不同. 由图 9 可得, 降解 PA 的微生物适宜生长温度为 30°C . 在该温度下, 微生

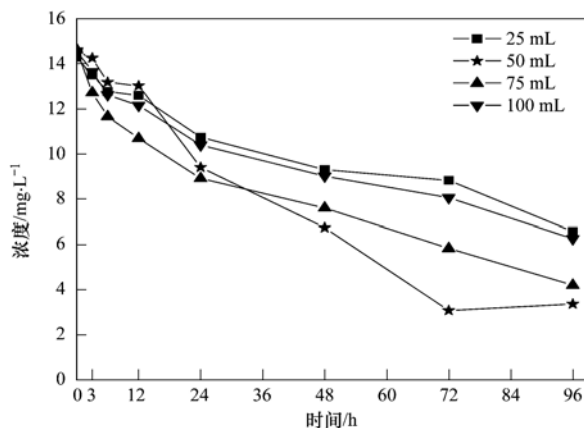


图 8 污泥量对 PA 降解效果的影响

Fig. 8 Effects of sludge solution on PA biodegradation

物生长环境适宜, 体内的各种酶活性高, 有效促进了目标污染物的降解去除. 当温度超过适宜生长温度升至 35°C 甚至更高时, 微生物的蛋白质迅速变性, 酶系统因高温破坏失去活性, PA 降解率下降. 而较低的温度会降低微生物代谢活力, 使得微生物生长繁殖受到抑制, 无法对 PA 进行有效降解.

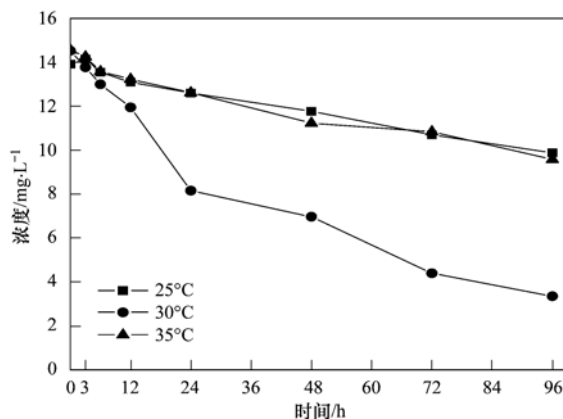


图 9 温度对 PA 降解效果的影响

Fig. 9 Effects of temperature on PA biodegradation

综合以上实验结果, 对于含难生物降解有机氯化物 2,4-D 的废水, 可在适宜条件下用 Pd/Fe 双金属进行还原脱氯预处理. 反应 180 min, 97.0% 的 2,4-D 可被还原为生物毒性较低的 PA. 随后将 2,4-D 还原脱氯产物上清液不做任何处理直接转入生物反应器(还原脱氯后 pH 为 6.8), 采用经驯化的活性污泥对脱氯产物进行价廉易行的生物氧化处理. 在适宜条件下 (pH = 7、污泥量 50 mL/200 mL、PA 初始浓度 $14.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度 30°C), 96 h 后, 反应液中 84.3% 的 PA 可被去除. 由此可见采用还原脱氯-生物联合降解能够将难处理有机氯化物以较为有效、廉价的方法彻底降解, 为该类污染物的处理提供了

一条切实可行的途径。

3 结论

(1) Pd/Fe 双金属可有效地还原 2,4-D, 其脱氯中间产物主要是 2-CPA, 最终产物为 PA。

(2) DGGE 研究表明, 2,4-D 还原脱氯后, 其脱氯产物比 2,4-D 更容易被生物降解。2,4-D 本身具有较强的生物毒性, 对微生物的生长有抑制作用, 难以驯化出对其有降解作用的特定菌种。而其脱氯产物——PA, 生物毒性显著降低, 对微生物的生长抑制作用减弱, 使微生物较易在含有 PA 污染物的环境下生存下来。

(3) 影响活性污泥对还原脱氯产物生物氧化的因素有: 初始 pH 值、活性污泥量、脱氯产物初始浓度以及温度。在本实验研究范围内, pH = 7、污泥量 50 mL/200 mL、30℃ 条件下初始浓度 14.6 mg·L⁻¹ 的 PA 可被有效去除。96 h 后, 溶液中 PA 含量可降到 3 mg·L⁻¹ 以下, 去除率达 84.3%。

参考文献:

- [1] Badellino C, Rodrigues C A, Bertazzoli R. Oxidation of pesticides by in situ electrogenerated hydrogen peroxide: study for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **137**(2): 856-864.
- [2] Sarikaya R, Yilmaz M. Investigation of acute toxicity and the effect of 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) herbicide on the behavior of the common carp (*Cyprinus carpio* L., 1758; Pisces, Cyprinidae)[J]. Chemosphere, 2003, **52**(1): 195-201.
- [3] Cerejeira M J, Viana P, Batista S, et al. Pesticides in Portuguese surface and ground waters [J]. Water Research, 2003, **37**(5): 1055-1063.
- [4] LaChapelle A M, Ruygrok M L, Toomer M E, et al. The hormonal herbicide, 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid, inhibits *Xenopus* oocyte maturation by targeting translational and post-translational mechanisms [J]. Reproductive Toxicology, 2007, **23**(1): 20-31.
- [5] Aksakal O, Erturk F A, Sunar S, et al. Assessment of genotoxic effects of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid on maize by using RAPD analysis[J]. Industrial Crops and Products, 2013, **42**: 552-557.
- [6] Bharadwaj L, Dhami K, Schneberger D, et al. Altered gene expression in human hepatoma HepG2 cells exposed to low-level 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and potassium nitrate [J]. Toxicology in Vitro, 2005, **19**(5): 603-619.
- [7] Stebbins-Boaz B, Fortner K, Frazier J, et al. Oocyte maturation in *Xenopus leavis* is blocked by the hormonal herbicide, 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid [J]. Molecular Reproduction and Development, 2004, **67**(2): 233-242.
- [8] Figgs L W, Holland N T, Rothman N, et al. Increased lymphocyte replicative index following 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide exposure[J]. Cancer Causes Control, 2000, **11**(4): 373-380.
- [9] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. Environment Science and Technology, 1994, **28**(12): 2045-2053.
- [10] Grittini C, Malcomson M, Fernando Q, et al. Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system [J]. Environment Science and Technology, 1995, **29**(11): 2898-2900.
- [11] Schlömm C, Heitz E. Development of a waste water treatment process: reductive dehalogenation of chlorinated hydrocarbons by metals [J]. Environmental Progress, 1996, **15**(1): 38-47.
- [12] 吴德礼, 马鲁铭, 王铮, 等. 氯代有机物脱氯时 pH 值变化影响因素的研究[J]. 工业用水与废水, 2004, **35**(5): 43-46.
- [13] Zhu N M, Li Y, Zhang F S. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in subcritical water by Ni/Fe nanoparticles [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **171**(3): 919-925.
- [14] 徐新华, 金剑, 卫建军, 等. 纳米 Pd/Fe 双金属对 2,4-二氯酚的脱氯机理及动力学[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(4): 561-567.
- [15] Zhao D M, Li M, Zhang D X, et al. Reductive dechlorination of 2,4-dichlorophenol by Pd/Fe nanoparticles prepared in the presence of ultrasonic irradiation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, **20**(3): 864-871.
- [16] Zhu B W, Lim T T. Catalytic reduction of chlorobenzenes with Pd/Fe nanoparticles: reactive sites, catalytic stability, particle aging, and regeneration [J]. Environment Science and Technology, 2007, **41**(21): 7523-7529.
- [17] Wang X Y, Chen C, Chang Y, et al. Dechlorination of chlorinated methanes by Pd/Fe bimetallic nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **161**(2-3): 815-823.
- [18] Chen L H, Huang C C, Lien H L. Bimetallic iron-aluminum particles for dechlorination of carbon tetrachloride [J]. Chemosphere, 2008, **73**(5): 692-697.
- [19] Dong T T, Luo H J, Wang Y P, et al. Stabilization of Fe-Pd bimetallic nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for catalytic reduction of para-nitrochlorobenzene in water [J]. Desalination, 2011, **271**(1-3): 11-19.
- [20] 朱晓军, 朱建华. 脱氯技术现状与研究进展[J]. 化工生产与技术, 2005, **12**(1): 24-28.
- [21] Zhou H Y, Han J, Baig S A, et al. Dechlorination of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by sodium carboxymethylcellulose-stabilized Pd/Fe nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **198**: 7-12.
- [22] Clark C J II, Rao P S C, Annable M D. Degradation of perchloroethylene in cosolvent solutions by zero-valent iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **96**(1): 65-78.
- [23] Matheson L J, Tratnyek P G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal[J]. Environment Science and Technology, 1994, **28**(12): 2045-2053.
- [24] Shin M C, Choi H D, Kim D H, et al. Effect of surfactant on reductive dechlorination of trichloroethylene by zero-valent iron [J]. Desalination, 2008, **223**(1-3): 299-307.
- [25] Arnold W A, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe(0) particles [J]. Environment Science and Technology, 2000, **34**(9): 794-1805.

CONTENTS

Comparative Analysis Methods of Haze Distinction over Yangtze River Delta Region	LIU Xiao-hui, ZHU Bin, GAO Jin-hui, <i>et al.</i>	(3239)
Trends of Urban Haze in Jiangsu Province China over the Past 33 Years	LIU Duan-yang, WEI Jian-su, YAN Wen-lian, <i>et al.</i>	(3247)
Temporal Variation of Background Atmospheric CO ₂ and CH ₄ at Mount Waliguan, China	LIU Peng, ZHANG Guo-qing, WANG Jian-qiong, <i>et al.</i>	(3256)
Characteristics and Sources of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shanghai Urban Area	ZHANG Yi-hua, WANG Dong-fang, ZHAO Qian-biao, <i>et al.</i>	(3263)
Size Distribution and Characterization of OC and EC in Atmospheric Aerosols During the Asian Youth Games of Nanjing, China	WANG Hong-lei, ZHU Bin, AN Jun-lin, <i>et al.</i>	(3271)
Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in PM _{2.5} During Typical Winter Days in Wuxi City	YUN Long-long, LU Fan, ZHANG Tian-shu, <i>et al.</i>	(3280)
Emission Characteristics of PM _{2.5} from Blast Furnace Iron Making	FAN Zhen-zhen, ZHAO Ya-li, ZHAO Hao-ning, <i>et al.</i>	(3287)
Composition Characteristics of Atmospheric Volatile Organic Compounds in the Urban Area of Beibei District, Chongqing	QI Xin, HAO Qing-ju, JI Dong-sheng, <i>et al.</i>	(3293)
Catalytic Oxidation of Two-component VOCs and Kinetic Analysis	BO Long-li, YANG Li, SUN Jian-yu, <i>et al.</i>	(3302)
Ultrafine Particle Number Concentration and Size Distribution of Vehicle Exhaust Ultrafine Particles	LU Ye-qiang, CHEN Qiu-fang, SUN Zai, <i>et al.</i>	(3309)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Upper Reach of Shule River Basin and the Possible Controls	ZHOU Jia-xin, DING Yong-jian, ZENG Guo-xiong, <i>et al.</i>	(3315)
Sediment-water Flux and Processes of Nutrients and Gaseous Nitrogen Release in a China River Reservoir	CHEN Zhu-hong, CHEN Neng-wang, WU Yin-qi, <i>et al.</i>	(3325)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Tidal Reach and Its Adjacent Sea Estuary of Daliaohe Area, China	ZHANG Lei, QIN Yan-wen, MA Ying-qun, <i>et al.</i>	(3336)
Chemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in the Middle Part of Yarlung Zangbo Surface Sediments	BAI Jian-kun, LI Chao-liu, KANG Shi-chang, <i>et al.</i>	(3346)
Analysis of Particle Size Characteristics of Road Sediments in Beijing Olympic Park	LI Hai-yan, SHI An-bang, QU Yang-sheng, <i>et al.</i>	(3352)
Levels and Distribution of the Dioxin-Like Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Surface Sediment of the Yellow River	LI Guang-yao, JIN Jun, HE Chang, <i>et al.</i>	(3358)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Retention in Two Different Channel Forms in a Typical Headwater Stream in the Suburb of Hefei City, China	LI Ru-zhong, YANG Ji-wei, QIAN Jing, <i>et al.</i>	(3365)
Migration and Transformation of Nitrogen in Urban Stream Located in Plain River-net Area Based on Water Resources Regulation	LIU Bo, SHENG Ming, ZHU Qiang, <i>et al.</i>	(3373)
Decomposition and Phosphorus Dynamics of the Litters in Standing and Litterbag of the Hangzhou Bay Coastal Wetland	SHAO Xue-xin, LIANG Xin-qiang, WU Ming, <i>et al.</i>	(3381)
Muti-model Collaborative Retrieval of Chlorophyll a in Taihu Lake Based on Data Assimilation	LI Yuan, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i>	(3389)
Photobleaching of Dissolved Organic Matter (DOM) from Confluence of Two Rivers Under Natural Solar Radiation; A Case Study of Fujiang River-Jialingjiang River	GAO Jie, JIANG Tao, YAN Jin-long, <i>et al.</i>	(3397)
Using Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Absorption Spectrum to Estimate the Dissolved Organic Matter (DOM) Concentration in Water, Soils and Sediments of Typical Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Areas	LI Lu-lu, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i>	(3408)
Synthesis of Cu ₂ O-Ag-AgBr/MA Visible Photocatalyst and Its Performance in Degradation of 2-Chlorophenol	WANG Ran, ZHOU Xue-feng, HU Xue-xiang, <i>et al.</i>	(3417)
Effects of Particle Size of Zero-Valent Iron on the Reactivity of Activating Persulfate and Kinetics for the Degradation of Acid Orange 7	LI Huan-xuan, WAN Jin-quan, MA Yong-wen, <i>et al.</i>	(3422)
Degradation of 2,4-D by Combined Catalytic Dechlorination and Biological Oxidation	ZHOU Hong-yi, ZENG Si-si, LIANG Si, <i>et al.</i>	(3430)
Treatment of Marine-Aquaculture Effluent by the Multi-Soil-Layer (MSL) System and Subsurface Flow Constructed Wetland	SONG Ying, HUANG Yu-ting, GE Chuan, <i>et al.</i>	(3436)
Variation of Different Carbon Sources in the Sewage Treatment Process	JIN Peng-kang, CHANG Jin, WANG Xian-bao, <i>et al.</i>	(3443)
Effect of Gas-lift Device on Nitrogen Removal Efficiency of ANAMMOX Reactor	LI Xiang, ZHANG Da-lin, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(3449)
Enhancement for Anaerobic Digestion of Sewage Sludge Pretreated by Microwave and Its Combined Processes	LIU Ji-bao, NI Xiao-tang, WEI Yuan-song, <i>et al.</i>	(3455)
Pilot Study of Thermal Treatment/Thermophilic Anaerobic Digestion Process Treating Waste Activated Sludge of High Solid Content	WU Jing, WANG Guang-qi, CAO Zhi-ping, <i>et al.</i>	(3461)
Effects of Temperature on Combined Process of ABR and MBR for Domestic Sewage Treatment and Analysis of Microbial Community	WU Peng, LU Shuang-jun, XU Yue-zhong, <i>et al.</i>	(3466)
Microbial Community of Municipal Discharges in A Sewage Treatment Plant	XU Ai-ling, REN Jie, SONG Zhi-wen, <i>et al.</i>	(3473)
Pilot-Scale Cultivation of <i>Spirulina plantensis</i> with Digested Piggery Wastewater	GUO Qing-qing, LIU Rui, LUO Jin-fei, <i>et al.</i>	(3480)
Spectral Characteristics of Soluble Metabolites During Endogenous Respiration	LI Zhi-hua, ZHANG Qin, BAI Xu-li, <i>et al.</i>	(3487)
Endogenous Respiration Process Analysis of Heterotrophic Biomass and Autotrophic Biomass Based on Respiration Map	LI Zhi-hua, BAI Xu-li, ZHANG Qin, <i>et al.</i>	(3492)
Influence of S-Metolachlor and Cd ²⁺ on Photosynthesis of <i>Scenedesmus obliquus</i>	CHEN Cai-dong, HU Xiao-na, ZHANG Xiao-qiang, <i>et al.</i>	(3498)
Effect of Environmental Factors on Fish Community Structure in the Huntai River Basin at Multiple Scales	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue, <i>et al.</i>	(3504)
Succession of Rotifer Community and Its Relationship with Environmental Factors in a New Estuarial Landscape River, Shanghai	MA Wen-hua, ZHANG Wei, GU Wan-wen, <i>et al.</i>	(3513)
Anaerobic Reduction of Humus/Fe(Ⅲ) and Electron Transport Mechanism of <i>Fontibacter</i> sp. SgZ-2	MA Chen, YANG Gui-qin, LU Qin, <i>et al.</i>	(3522)
Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Jiapigou Goldmine Based on the UNMIX Model	AI Jian-chao, WANG Ning, YANG Jing, <i>et al.</i>	(3530)
Environmental Magnetic Properties and Their Spatial Variability of Topsoil in Shihezi City	YANG Han, XIONG Hei-gang, CHEN Xue-gang, <i>et al.</i>	(3537)
Effects of Different Amounts of Phosphate Fertilizers on Copper, Zinc Transfer in Red Soil Under the Application of KH ₂ PO ₄	GUO Liang, LI Zhong-wu, HUANG Bin, <i>et al.</i>	(3546)
Influence of Sulfur on the Bioavailability of Arsenic Uptake by Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) and Its Speciation in Soil	YANG Shi-jie, TANG Bing-pei, WANG Dai-chang, <i>et al.</i>	(3553)
Effects of Sulfur on Transformation of Selenium in Soil and Uptake of Selenium in Rape	LIU Xin-wei, DUAN Bi-hui, XIA Quan-jie, <i>et al.</i>	(3564)
Impact of Reclaimed Water Irrigation on Soil Chemical Properties and Culturable Microorganisms	GONG Xue, WANG Ji-hua, GUAN Jian-fei, <i>et al.</i>	(3572)
Influence of Different Slope Position and Profile in <i>Disporopsis pernyi</i> Forest Land on Soil Microbial Biomass and Enzyme Activity in Southwest Karst Mountain of China	QIN Hua-Jun, HE Bing-Hui, ZHAO Xuan-chi, <i>et al.</i>	(3580)
Effects of Different Soil Types on the Foliar δ ¹³ C Values of Common Local Plant Species in Karst Rocky Desertification Area in Central Guizhou Province	DU Xue-lian, WANG Shi-jie, LUO Xu-qiang, <i>et al.</i>	(3587)
Effect of Carbon Substrate Concentration on N ₂ , N ₂ O, NO, CO ₂ and CH ₄ Emissions from a Paddy Soil in Anaerobic Condition	CHEN Nuo, LIAO Ting-ting, WANG Rui, <i>et al.</i>	(3595)
Ability of Typical Greenery Shrubs of Beijing to Adsorb and Arrest PM _{2.5}	LIANG Dan, WANG Bin, WANG Yun-qi, <i>et al.</i>	(3605)
Effects of Chlorides on Cd Transformation in a Simulated Grate Incinerator During Sludge Incineration Process	LIU Jing-yong, ZHUO Zhong-xu, SUN Shui-yu, <i>et al.</i>	(3612)
Spatial Temporal Differentiation of Product-based and Consumption-based CO ₂ Emissions and Balance in the Beijing-Tianjin-Hebei Region: an Economic Input-Output Analysis	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i>	(3619)
Study on Feasible Emission Control Level of Air Pollutions for Cement Industry	REN Chun, JIANG Mei, ZOU Lan, <i>et al.</i>	(3632)

《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9月15日 第35卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 9 Sep. 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

国内外公开发行人