

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第11期

Vol.35 No.11

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

南京北郊夏季近地层臭氧及其前体物体积分数变化特征	邵平, 安俊琳, 杨辉, 林旭, 吉东生 (4031)
亚青会期间南京污染气体与气溶胶中水溶性离子的分布特征	邹嘉南, 安俊琳, 王红磊, 邵平, 段卿, 薛国强, 庞博 (4044)
亚青会期间南京地区气溶胶浓度变化及其与能见度的关系	袁亮, 银燕, 李琦, 肖辉, 李力 (4052)
2013年10月长株潭城市群一次持续性空气污染过程特征分析	廖志恒, 范绍佳, 黄娟, 孙家仁 (4061)
在线单颗粒气溶胶质谱 SPAMS 对细颗粒物中主要组分提取方法的研究	付怀于, 闫才青, 郑玫, 蔡靖, 李小滢, 张延君, 周振, 傅忠, 李梅, 李磊, 张远航 (4070)
PM ₁₀ 可替代源成分谱的建立方法及其应用	陈强, 景毅, 吴焕波, 王芳 (4078)
夏季东海和南黄海一氧化氮的浓度分布、海-气通量和微生物消耗研究	王敬, 陆小兰, 杨桂朋, 徐冠球 (4085)
三峡库区典型农田小流域水体汞的时空分布特征	王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇 (4095)
浑太水系水体中不同粒径有机胶体荧光光谱特性	刘娜娜, 李斌, 刘瑞霞, 宋永会, 吴畏 (4103)
深圳湾流域 TN 和 TP 入海年通量变化规律研究	赵晨辰, 张世彦, 毛献忠 (4111)
滇池沉积物有机磷垂直分布特征及其生物有效性	熊强, 焦立新, 王圣瑞, 彭希琰 (4118)
金山湖闸坝型水体表层沉积物重金属分布特征及生态风险评价	周晓红, 刘龙梅, 陈曦, 陈志刚, 张金萍, 李义敏, 刘彪 (4127)
西藏普莫雍错湖芯沉积物中重金属的垂向分布特征及生态风险评估	谢婷, 罗东霞, 杨瑞强 (4135)
西安市雨水径流中重金属季节性污染特征及分析	袁宏林, 李星宇, 王晓昌 (4143)
城市不同下垫面降雨径流多环芳烃 (PAHs) 分布及源解析	武子澜, 杨毅, 刘敏, 陆敏, 于英鹏, 汪青, 郑鑫 (4148)
粗放型绿色屋面填料的介质组成对出水水质的影响	陈昱霖, 李田, 顾俊青 (4157)
饮用水处理中不同来源生物活性炭微生物群落多样性和结构研究	杜尔登, 郑璐, 冯欣欣, 高乃云 (4163)
压力强化混凝除藻工艺中藻毒素安全性研究	蒋新跃, 栾清, 丛海兵, 徐思涛, 刘玉娇, 朱学源 (4171)
基于膜特征参数变化的蛋白质超滤过程膜污染研究	王旭东, 张银辉, 王磊, 张慧慧, 夏四清 (4176)
臭氧氧化水溶液中对乙酰氨基酚的机制研究	曹飞, 袁守军, 张梦涛, 王伟, 胡真虎 (4185)
电辅助微生物反应器降解苯并噻唑效能的研究	刘春苗, 丁杰, 刘先树, 程旺斌 (4192)
铁铜复合氧化物纳米吸附剂的制备、表征及 As(Ⅲ)吸附性能研究	张伟, 陈静, 张高生 (4198)
重金属铬胁迫下水蚯蚓的生理响应研究	楼菊青, 杨东叶, 曹永青, 孙培德, 郑平 (4205)
光质对蛋白核小球藻 (<i>Chlorella pyrenoidosa</i>) 生长特征及生化组成的影响研究	唐青青, 方治国, 嵇雯雯, 夏会龙 (4212)
常温低基质下碱度和溶解氧对厌氧氨氧化的影响	任玉辉, 王科, 李相昆, 马凯丽, 张杰 (4218)
Fe ²⁺ 和 Fe ³⁺ 对厌氧氨氧化污泥活性的影响	李祥, 黄勇, 巫川, 王孟可, 袁怡 (4224)
CSTR 中亚硝化颗粒污泥的变化过程研究	阴方芳, 刘文如, 王建芳, 吴鹏, 沈耀良 (4230)
盐度对好氧颗粒污泥硝化过程中 N ₂ O 产生量的影响	王珊珊, 梁红, 高大文 (4237)
硫酸盐还原反应器污泥驯化过程中微生物群落变化分析	曾国驱, 贾晓珊, 郑小红, 杨丽平, 孙国萍 (4244)
利用铅同位素方法量化不同端元源对南京土壤和长江下游悬浮物铅富集的影响	王成, 夏学齐, 张义, 廖启林, 杨忠芳, 季峻峰 (4251)
北京东南郊土壤剖面氟喹诺酮类抗生素分布特征	苏思慧, 何江涛, 杨蕾, 乔肖翠, 崔亚丰 (4257)
环境因素对土壤中几种典型四环素抗性基因形成的影响	张俊, 罗方园, 熊浩徽, 焦少俊, 叶波平 (4267)
稻田土壤不同水分条件下硝化/反硝化作用及其功能微生物的变化特征	刘若萱, 贺纪正, 张丽梅 (4275)
典型岩溶土壤微生物丰度与多样性及其对碳循环的指示意义	靳振江, 汤华峰, 李敏, 黄炳富, 李强, 张家喻, 黎桂文 (4284)
变温环境对典型石灰土有机碳矿化的影响	王莲阁, 高岩红, 丁长欢, 慈恩, 谢德体 (4291)
铁氧化物与电子供体基质交互作用对红壤性水稻土中 DDT 还原脱氯影响	刘翠英, 徐向华, 王壮, 姚童言 (4298)
植物套种及化学强化对重金属污染土壤的持续修复效果研究	卫泽斌, 郭晓方, 吴启堂, 龙新宪 (4305)
不同取样尺度下亚高山草甸土壤呼吸的空间变异特征	李洪建, 高玉凤, 严俊霞, 李君剑 (4313)
不同开垦年限黑土温室气体排放规律研究	李平, 郎漫, 徐向华, 李煜姗, 朱淑娟 (4321)
转 Cry1Ac 基因抗虫棉与其亲本棉花根际真菌多样性的比较	潘建刚, 焦海华, 白志辉, 齐鸿雁, 马安周, 庄国强, 张洪勋 (4329)
天津污灌区内气态汞的污染特征及在叶菜类蔬菜中的富集	郑顺安, 韩允垒, 郑向群 (4338)
1-硝基芘和 1,2-萘醌的联合细胞毒性和致 DNA 损伤	尚羽, 蒋玉婷, 张玲, 李怡 (4345)
鸡粪堆肥有机物演化对重金属生物有效性影响研究	卜贵军, 于静, 邱慧慧, 罗世家, 周大寨, 肖强 (4352)
污泥预植重金属 Cu 炭化及炭中重金属的稳定性研究	窦晓敏, 陈德珍, 戴晓虎 (4359)
上层曝气式生物反应器填埋工艺特性的研究	田颖, 王坤, 徐期勇 (4365)
硝酸盐连续回灌对生物反应器填埋场 N ₂ O 产生的影响	卞荣星, 孙英杰, 李晶晶, 张欢欢 (4371)
中国碳强度下降和碳排放增长的行业贡献分解研究	蒋晶晶, 叶斌, 计军平, 马晓明 (4378)
泛长三角地区工业污染重心演变路径及其驱动机制研究	赵海霞, 蒋晓威, 崔建鑫 (4387)
基于污染防治技术模拟的造纸行业环境管理方法研究	张雪莹, 温宗国 (4395)
大气棕色碳的研究进展与方向	闫才青, 郑玫, 张远航 (4404)
《环境科学》征稿简则 (4094)	
《环境科学》征订启事 (4126)	
信息 (4243, 4266, 4274, 4328)	

电辅助微生物反应器降解苯并噻唑效能的研究

刘春苗, 丁杰*, 刘先树, 程旺斌

(哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要: 本研究采用单室电辅助微生物反应器(EAMR)氧化苯并噻唑(BTH), 考察了外加电压和 COD/BTH 对 BTH 降解效能的影响。结果发现, BTH 在阳极氧化降解为 2-羟基苯并噻唑(OHBT)后, 噻唑环断裂, 最终转化为 2-甲磺酰基苯胺; BTH 的降解过程符合表观一级动力学规律, 并且提高外加电压和引入共基质代谢作用均能提高 BTH 的降解反应速率常数; 在外加电压 0.7 V 和 COD/BTH 值为 30:1 时, 48 h 后 BTH 的降解率可以达到 96%, 实现了 BTH 类废水的高效脱毒, 为后续生物处理创造了有利的条件。

关键词: 电辅助微生物反应器; 苯并噻唑; 阳极微生物; 共基质; 2-羟基苯并噻唑

中图分类号: X592; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)11-4192-06 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.11.021

Degradation of Benzothiazole in Electro-Assisted Microbial Reactor

LIU Chun-miao, DING Jie, LIU Xian-shu, CHENG Wang-bin

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The oxidative degradation of benzothiazole (BTH) in a single-chamber electro-assisted microbial reactor was investigated. The effects of applied voltage and COD/BTH ratio on the performance of degrading benzothiazole were studied. The research showed that BTH was oxidized to 2-hydroxy-benzothiazole (OHBT), then thiazole ring scission, and BTH translated into 2-methylsulfonylaniline eventually. The degrading of benzothiazole was in conformity with the pseudo first-order kinetic model, and the pseudo first-order kinetic constant can be increased by raising the applied voltage and co-metabolism. When the applied voltage was 0.7 V and COD/BTH ratio was 30, the degradation rate was 96% in 48 h, achieving the detoxification of BTH, and that is advantageous to the biochemical treatment.

Key words: electro-assisted microbial reactor; benzothiazole(BTH); anodophilic microbes; co-substrate; 2-hydroxy-benzothiazole

苯并噻唑(BTH)是工业生产中常用的化工添加剂, 广泛应用于医药^[1]、农药^[2]、材料^[3]、橡胶^[4,5]等行业, 如它可以用作杀菌剂^[6]、除草剂^[7]、化疗药物^[8]、橡胶生产中的硫化促进剂^[9]、防冻液^[10]、偶氮染料光敏剂^[11]等。因具有应用广泛、持久难降解、生物毒性等特征而引起了广泛关注^[12~15]。在工业废水和城市污水中都已检测到 BTH, 浓度分别为 29.6~110 mg·L⁻¹^[16]和 1.9~6.7 μg·L⁻¹^[4], 但最终出水去除率只有 5%~28%^[4]。由于 BTH 为水溶性物质, 是一种 DNA 阻断剂, 能够抑制微生物活性^[2], 难以生物降解, 并且会在环境中积累, 常规生物法很难将其降解^[17]。最新研究结果表明, 7 mg·L⁻¹ 的 BTH 会使氨氧化的效率降低 50%, 当其浓度达到 54 mg·L⁻¹ 时, 就会完全抑制氨氧化^[8]。因此, 降低废水中 BTH 的生物毒性, 消除其对后续生物处理的抑制作用, 是必要而紧迫的。

目前 BTH 类废水的预处理主要采用高级氧化技术, 如 H₂O₂/UV^[18]、Fenton^[19]、臭氧氧化^[20]、火山砂^[21]催化臭氧氧化等。但是废水中有机物、碳酸盐和重碳酸盐等消耗了大量自由基, 使其存在一定

的能源浪费, 运行成本较高。而电辅助微生物技术因其具有较低的运行成本、较高的污染物去除效率和环境可持续性等优点而受到关注^[23], 已经应用于印染废水处理^[24]、偶氮染料脱色^[25]、难降解有机物(如氯霉素^[26]、泛影葡胺^[27]等)的脱毒等方面。

本研究采用电辅助微生物反应器(EAMR)对 BTH 类废水进行预处理, 考察外加电压、COD/BTH 对 BTH 降解的影响, 以期实现 BTH 的高效脱毒。

1 材料与方法

1.1 试验装置

电辅助微生物反应器由有机玻璃制成, 如图 1 所示, 高 150 mm, 内径 90 mm, 有效容积 600 mL, 上方设有圆孔, 用于采样和放置饱和甘汞参比电极。

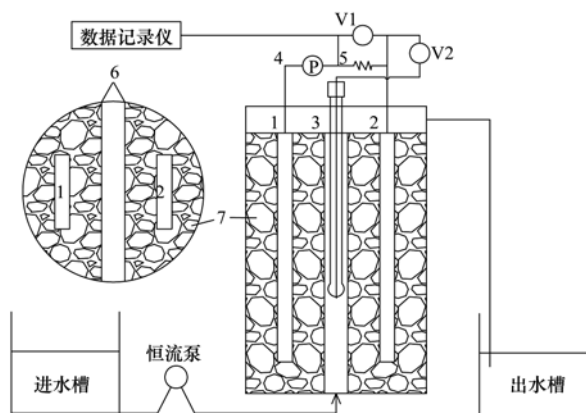
收稿日期: 2014-03-30; 修订日期: 2014-05-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2011AA060905); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2013ZX07201007, 2012ZX07205-002); 新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-11-0795); 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室自主课题项目(2012DX04)

作者简介: 刘春苗(1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生物技术, E-mail: liuchunmiao_hit@126.com

* 通讯联系人, E-mail: dingjie123@hit.edu.cn

阴阳极材料均为 100 mm × 50 mm 的碳板,极板间距 4 cm,在电极附近投加 4~6 目石墨颗粒(预处理,吸附饱和),并用钢网阻隔。



1. 阴极; 2. 阳极; 3. 参比电极; 4. 电源; 5. 电阻;
6. 钢网; 7. 石墨颗粒; V1. 电阻电压; V2. 阴极电位

图1 电辅助微生物反应器装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of electro-assisted microbial reactor

1.2 反应器启动

实验运行 3 组反应器,1 号电辅助微生物反应器外加电压同时接种污泥,2 号微生物反应器接种污泥但不外加电压,3 号电化学反应器外加电压但不接种污泥。

接种污泥(200 mL)取自哈药总厂污水处理系统二沉池,MLVSS 为 4 000 mg·L⁻¹,MLVSS/MLSS 为 0.75。实验用水为人工配水,其中葡萄糖 200 mg·L⁻¹,BTH 50 mg·L⁻¹,NH₄Cl 0.31 g·L⁻¹,KCl 0.13 g·L⁻¹,K₂HPO₄ 2.69 g·L⁻¹,KH₂PO₄ 4.33 g·L⁻¹。在恒温 35℃ 下,反应器外加电压 0.7 V,采用间歇式启动。

1.3 分析方法

反应器电压、电极电位和外电阻电压通过数字万能表测定,电流值由欧姆定律计算获得。

COD 的测定采用重铬酸钾法。BTH 及产物浓

度的测定采用高效液相色谱法(HPLC),型号 waters e2695/2489,色谱条件为:ZORBAX SB-C18 色谱柱(250 mm × 4.6 mm,5 μm; Agilent 公司);流动相为甲醇:水(55:45,体积比),流速 1 mL·min⁻¹;紫外光检测波长 254 nm;进样量 10 μL;柱温 20℃。BTH 降解产物的分析测定采用高效液相色谱-质谱联用技术(HPLC-MS),岛津 LCMS-8030,色谱条件:Zorbax XDB-C18(150 mm × 4.6 mm id,5 μm)色谱柱,流动相为甲醇:水(55:45,体积比),流速 1 mL·min⁻¹,进样量 20 μL;质谱条件:电喷雾(ESI),正负离子模式,雾化器 4.5 kV,干燥气 10 L·min⁻¹,干燥气温度 350℃,毛细管电压温度 275℃,毛细管电压 15 V。

2 结果与讨论

2.1 EAMR 中 BTH 降解效率及产物分析

2.1.1 BTH 降解效能分析

进水后 7 d 为一周期,对出水进行采样分析,考察 COD 和 BTH 的降解效果。

从图 2 可以看出,EAMR 中 COD 去除率 90.02%,略高于微生物反应器,BTH 降解率达到 100%,明显高于微生物反应器和电化学反应器,说明 BTH 降解主要是电化学-微生物耦合作用,葡萄糖降解主要是微生物作用,电化学起到了促进作用。在电极表面附着的功能微生物作为催化剂降低了反应的过电势并且推动生物电化学反应的进行,导致底物直接氧化降解。而且外加电压下可以使微生物产生的质子和电子持续被消耗,促进了微生物高效快速的降解底物,碳源利用率和 BTH 降解率明显升高。

2.1.2 BTH 降解产物分析

采用 HPLC 检测 EAMR 中 BTH 的质量浓度,如图 3 所示,BTH 浓度降低,其产物浓度达到峰值后也逐渐降低,推测是 BTH 的中间产物。采用 LC-MS 技术确定 BTH 的中间产物为 2-羟基苯并噻唑

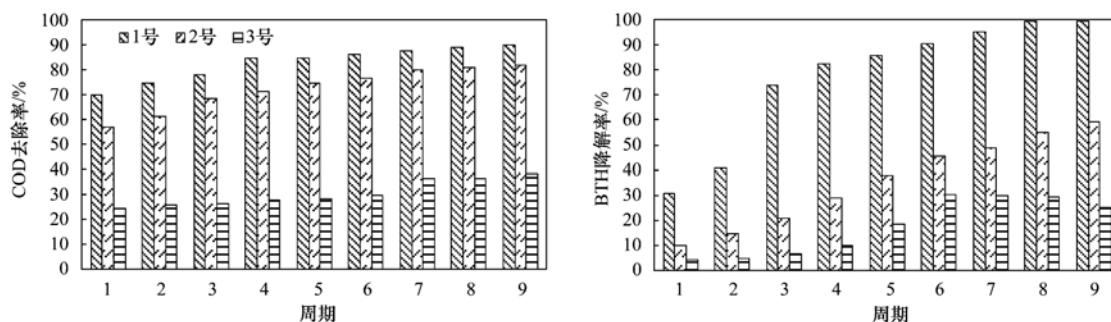


图2 不同周期内的碳源利用率和 BTH 降解率

Fig. 2 Degradation rate of substrate and BTH in different periods

(OHBT). 根据化学反应理论分析,推测该产物是在反应器阳极氧化产生的,反应方程式为:

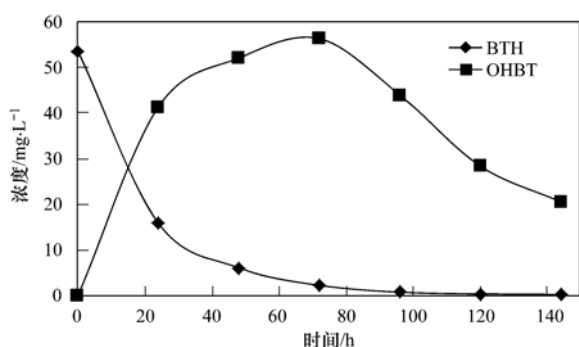
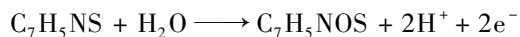


图3 EAMR 中 BTH 及其降解产物浓度变化

Fig. 3 Concentration of BTH and its catabolite in EAMR

采用 LC-MS 技术分析 BTH 的最终降解产物,在质谱图正离子模式下,如图 4 所示,发现 m/z 为 173.21 的分子片段,最终确定 BTH 的降解产物为 2-甲磺酰基苯胺,即噻唑环中 C—N 键断裂,该产物对微生物危害小,因此本研究成功地实现了 BTH 的脱毒处理,有效降低了 BTH 对后续生物处理的抑制。

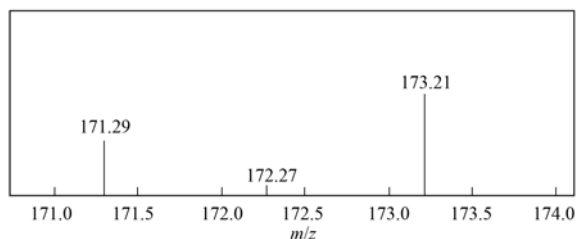


图4 BTH 降解产物质谱图

Fig. 4 MS spectrum of the catabolite of BTH

2.2 外加电压对 BTH 降解效果的影响

外加电压是保证体系稳定运行的重要参数. 电压越大,电流密度越大,底物降解速率也越快,但电流的增加会加剧生物阳极的极化,使阳极微生物的催化活性变差. 实验控制外加电压为 0.3、0.5、0.7、0.9 V 这 4 个电压梯度,同时与开路运行(0.0 V)作对照,考察不同外加电压下 BTH 降解效果.

从图 5 可以看出,不同外加电压下,BTH 都可以完全转化为 OHBT,而且 OHBT 的浓度达到峰值后有不同程度的降低,BTH 的降解率明显高于开路对照组,说明微生物在外加电压的辅助下可以继续降解 OHBT. 主要原因是反应进行 72h,葡萄糖浓度下降至 50 ~ 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,微生物为了自身的生长繁殖,转而利用 OHBT; 其次,较高的外加电压能够使

阴阳极的电势差越过热力学能垒,推动反应系统接近热力学平衡常数,促进 OHBT 的降解.

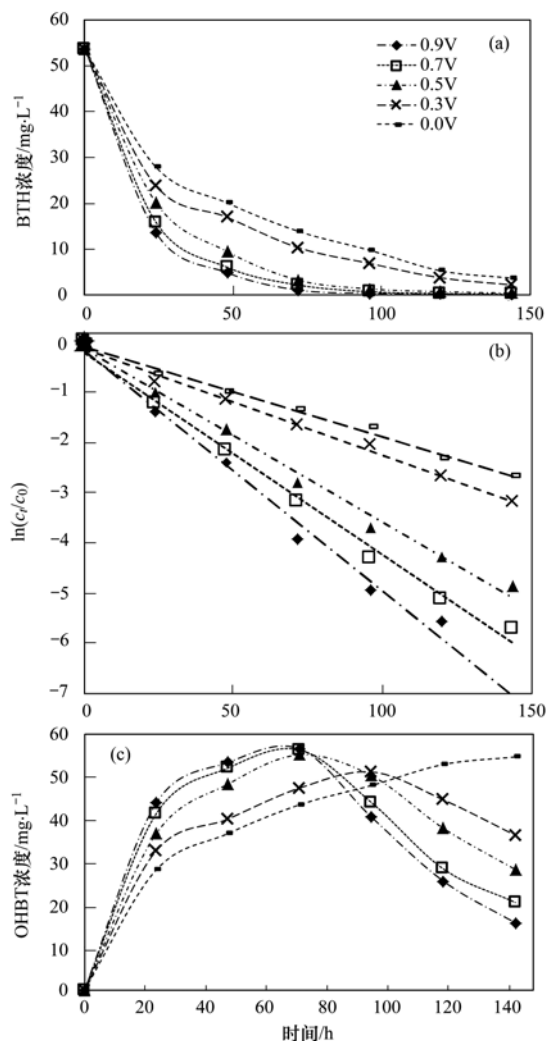


图5 不同外加电压下 BTH 和 OHBT 浓度

Fig. 5 Concentration of BTH and OHBT under different applied voltages

从图 5 还可以看出, $\ln(c_t/c_0)$ 与反应时间(c_t 为各时间点的 BTH 浓度, c_0 为 BTH 初始浓度)均呈线性关系($R^2 > 0.98$),说明 BTH 的降解过程符合表观一级动力学规律. 如表 1 所示,外加电压升高,BTH 的降解率和反应速率常数 k 升高,外加电压 0.7 V 时反应速率常数是 0.0 V 时的 2.23 倍. 这是因为电流密度随外加电压的增加而逐渐增大,如图 6 所示,外加电压 0.7V 时电流密度为 0.3 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,明显高于对照组,微生物产生的电子迅速转移,降解 BTH 的速度加快. 而当外加电压从 0.7 V 升至 0.9 V 时,电流密度变化不大,反应速率常数没有明显升高,主要原因是外加电压过大,阳极电势迅速升高,如图 7 所示,阳极出现极化现象,导致电化活性菌

表 1 不同外加电压下 BTH 降解率和表观一级动力学方程

Table 1 Degradation rate and pseudo first-order kinetic equation of BTH under different applied voltages				
外加电压/V	BTH 降解率/%	拟合方程	R^2	k/h^{-1}
0.0	62.63	$y = -0.0180x - 0.0837$	0.9920	0.0180
0.3	68.36	$y = -0.0211x - 0.1258$	0.9918	0.0211
0.5	82.29	$y = -0.0345x - 0.1403$	0.9908	0.0345
0.7	88.71	$y = -0.0402x - 0.2079$	0.9922	0.0402
0.9	90.52	$y = -0.0477x - 0.1694$	0.9889	0.0477

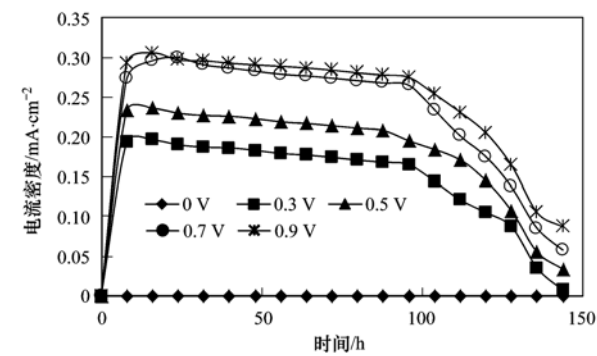


图 6 不同电压下电流密度曲线

Fig. 6 Current density curve under different applied voltages

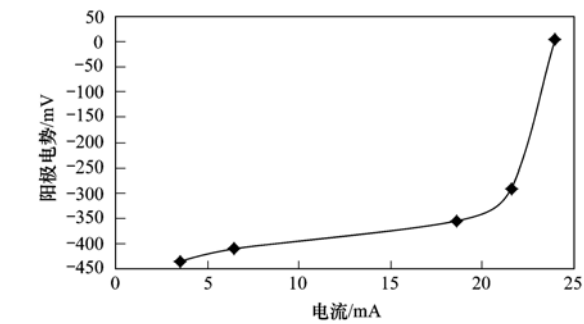


图 7 阳极极化曲线

Fig. 7 Anodic polarization curve

功能减弱,BTH 降解速率减缓. 综合考虑经济因素, 确定降解 BTH 的最佳电压为 0.7 V.

2.3 COD/BTH 对 BTH 去除效果的影响

碳源浓度对电极表面微生物的新陈代谢及其生长有显著影响,实验采用 COD/BTH 值表征微生物生长和降解 BTH 能源消耗比例. 本实验中 BTH 50 mg·L⁻¹,调整葡萄糖浓度设定 COD/BTH 值为 0:1、10:1、20:1、30:1 和 40:1,研究 COD/BTH 对 BTH 降解效能的影响.

从图 8 可以看出,随着 COD/BTH 值的增大,BTH 的降解率逐渐增大,在 30:1 时达到峰值. 从表 2 可以看出,当 COD/BTH < 30:1 时,随葡萄糖浓度的增加,反应速率常数 k 提高速度较快;当 COD/BTH > 30:1 时,反应速率常数降低.

BTH 作为唯一碳源时,阳极功能微生物无法

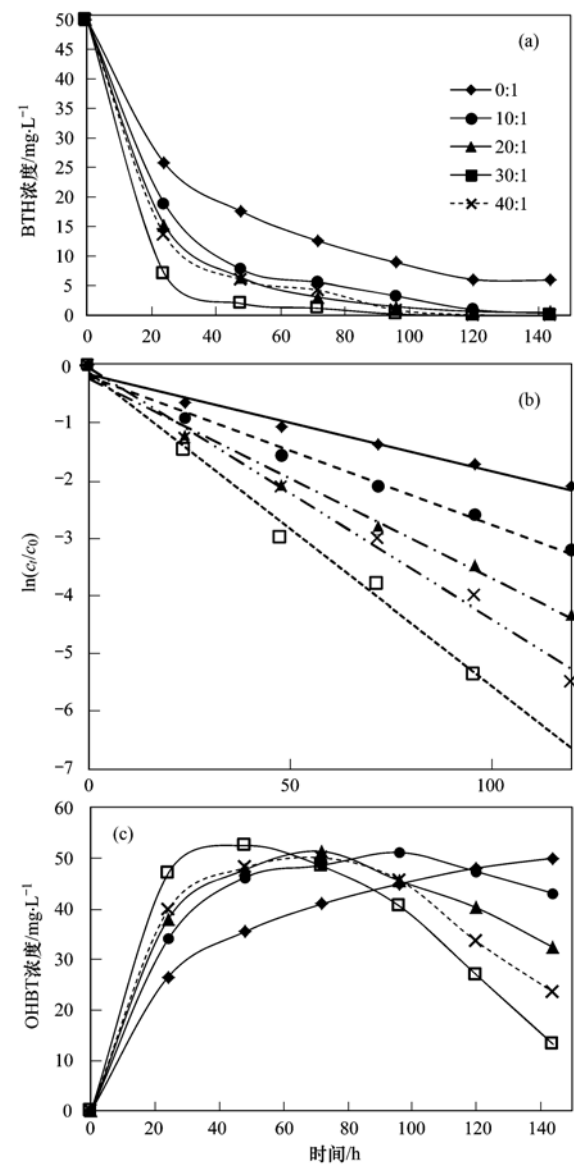


图 8 不同 COD/BTH 下 BTH 和 OHBT 的浓度变化

Fig. 8 Concentration of BTH and OHBT under different COD/BTH ratios

直接利用 BTH,新陈代谢受限,反应器运行效率很低. 引入共基质(葡萄糖)作为碳源,阳极功能微生物利用葡萄糖,将发酵微生物降解 BTH 产生的电子及时传递到阳极,从而加快发酵微生物氧化 BTH 的反应速率. 当 COD/BTH < 30:1 时,初

始底物浓度越大,微生物降解底物产生的能量越充足,生物延滞期随着 COD/BTH 的增加而缩短,微生物降解 BTH 的速率加快。当 COD/BTH > 30:1 时,继续增加 COD/BTH,微生物大量繁殖,电

极表面生物膜加厚,增加传质阻力和系统的欧姆阻力,反应器内阻从 36.5 Ω 升高至 84.8 Ω ,电子的传递受到限制,电极催化降解 BTH 的能力下降。

表 2 不同 COD/BTH 下 BTH 去除率和表观一级动力学方程

Table 2 Degradation rate and pseudo first-order kinetic equation of BTH under different COD/BTH ratios

COD/BTH	拟合方程	R^2	k/h^{-1}	BTH 降解率/%
0:1	$y = -0.0167x - 0.1502$	0.9831	0.0167	64.85
10:1	$y = -0.0257x - 0.1851$	0.9887	0.0257	84.44
20:1	$y = -0.0347x - 0.2201$	0.9909	0.0347	87.22
30:1	$y = -0.0543x - 0.1272$	0.9913	0.0543	95.94
40:1	$y = -0.0434x - 0.0463$	0.9906	0.0434	87.96

3 结论

(1) 电辅助微生物反应器在温度 $30^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, pH 6~8, 进水 BTH 浓度 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 外加电压 0.7V 和 COD/BTH 为 30:1 时, 48h 后 BTH 的降解率可以达到 96%, BTH 在阳极氧化生成 2-甲磺酰基苯胺, 该产物对微生物危害较小。

(2) 在电辅助微生物反应器中 BTH 的降解过程符合表观一级动力学规律。提高外加电压可以增加 BTH 氧化的表观一级反应速率常数, 降解 BTH 的最佳外加电压是 0.7 V。

(3) 共基质的引入能够加强不同种群微生物的协同作用, 提高生物氧化降解 BTH 的能力。最佳 COD/BTH 值为 30:1, 其表观一级反应速率常数为无共基质时的 3.25 倍。

参考文献:

- [1] Weekes A A, Westwell A D. 2-Arylbenzothiazole as a privileged scaffold in drug discovery [J]. *Current Medicinal Chemistry*, 2009, **16**(19): 2430-2440.
- [2] 洪艳平, 宋宝安, 吴平, 等. 苯并噻唑类农药生物活性研究进展[J]. *安徽农业科学*, 2005, **33**(7): 1254-1257.
- [3] Dutta G K, Guha S, Patil S. Synthesis of liquid crystalline benzothiazole based derivatives: A study of their optical and electrical properties[J]. *Organic Electronics*, 2010, **11**(1): 1-9.
- [4] Kloepper A, Jekel M, Reetsma T. Occurrence, sources, and fate of benzothiazoles in municipal wastewater treatment plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(10): 3792-3798.
- [5] Reddy C M, Quinn J G. Environmental chemistry of benzothiazoles derived from rubber[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**(10): 2847-2853.
- [6] 赵培亮, 王福, 黄伟, 等. 一种结构新颖的苯并噻唑硫醚类化合物的合成及杀菌活性[J]. *有机化学*, 2010, **30**(10): 1567-1573.
- [7] Céspedes R, Lacorte S, Ginebreda A, et al. Chemical

monitoring and occurrence of alkylphenols, alkylphenol ethoxylates, alcohol ethoxylates, phthalates and benzothiazoles in sewage treatment plants and receiving waters along the Ter River basin (Catalonia, N. E. Spain) [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, **385**(6): 992-1000.

- [8] De Wever H, Verachtert H. Biodegradation and toxicity of benzothiazoles[J]. *Water Research*, 1997, **31**(11): 2673-2684.
- [9] Ghosh P, Katore S, Patkar P, et al. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: From reaction mechanisms to a rational kinetic model [J]. *Rubber Chemistry and Technology*, 2003, **76**(3): 592-693.
- [10] Choro C, Charmantray F, Besse-Hoggan P, et al. 2-Aminobenzothiazole degradation by free and Ca-alginate immobilized cells of *Rhodococcus rhodochrous* [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(1): 121-128.
- [11] 陈文忠, 吴谊群, 顾冬红, 等. 2-氨基-6-乙氧基苯并噻唑类偶氮染料及其金属螯合物的合成及光学热学性能研究[J]. *功能材料*, 2007, **38**(5): 774-777.
- [12] 周慕君, 魏佳. HPLC 快速测定污水中微量苯胺和苯并噻唑[J]. *环境科学*, 1984, **5**(6): 43-45.
- [13] Carpinteiro I, Abuin B, Ramil M, et al. Simultaneous determination of benzotriazole and benzothiazole derivatives in aqueous matrices by mixed-mode solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, **402**(7): 2471-2478.
- [14] Reemtsma T. Determination of 2-substituted benzothiazoles of industrial use from water by liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2000, **14**(17): 1612-1618.
- [15] Haroune N, Combourieu B, Besse P, et al. Benzothiazole degradation by *Rhodococcus pyridinovorans* strain PA: Evidence of a catechol 1, 2-dioxygenase activity [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, **68**(12): 6114-6120.
- [16] 李鹏宇, 李江胜, 刘卫东, 等. 苯并噻唑类杂环合成最新进展[J]. *精细化工中间体*, 2011, **41**(4): 8-11.
- [17] Ni H G, Lu F H, Luo X L, et al. Occurrence, phase distribution, and mass loadings of benzothiazoles in riverine

- runoff of the Pearl River Delta, China [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(6): 1892-1897.
- [18] Andreozzi R, Caprio V, Marotta R. Oxidation of benzothiazole, 2-mercaptobenzothiazole and 2-hydroxybenzothiazole in aqueous solution by means of H_2O_2 /UV or photoassisted Fenton systems [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2001, **76**(2): 196-202.
- [19] Sarasa J, Llabres T, Ormad P, *et al.* Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **136**(3): 874-881.
- [20] Derco J, Melicher M, Kassai A, *et al.* Removal of benzothiazoles by ozone pretreatment[J]. Environmental Engineering Science, 2011, **28**(11): 781-785.
- [21] Valdes H, Murillo F A, Manoli J A, *et al.* Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **153**(3): 1036-1042.
- [22] Huang L P, Cheng S A, Chen G H. Bioelectrochemical systems for efficient recalcitrant wastes treatment[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2011, **86**(4): 481-491.
- [23] Kalathil S, Lee J, Cho M H. Efficient decolorization of real dye wastewater and bioelectricity generation using a novel single chamber biocathode-microbial fuel cell [J]. Bioresource Technology, 2012, **119**: 22-27.
- [24] Cardenas-Robles A, Martinez E, Rendon-Alcantar I, *et al.* Development of an activated carbon-packed microbial bioelectrochemical system for azo dye degradation [J]. Bioresource Technology, 2013, **127**: 37-43.
- [25] Sun F, Liu H, Liang B, *et al.* Reductive degradation of chloramphenicol using Bioelectrochemical system (BES): A comparative study of abiotic cathode and biocathode [J]. Bioresource Technology, 2013, **143**: 699-702.
- [26] De Gussem B, Hennebel T, Vanhaecke L, *et al.* Biogenic palladium enhances diatrizoate removal from hospital wastewater in a microbial electrolysis cell [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(13): 5737-5745.

CONTENTS

Variation Characteristics of Surface Ozone and Its Precursors During Summertime in Nanjing Northern Suburb	SHAO Ping, AN Jun-lin, YANG Hui, <i>et al.</i> (4031)
Distribution Characteristics of Pollution Gases and Water Soluble Ion in Aerosol During the Asian Youth Games of Nanjing, China	ZOU Jia-nan, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4044)
Aerosol Concentration Variation in Nanjing During Asian Youth Games and the Relationship Between Aerosol Concentration and Visibility	YUAN Liang, YIN Yan, LI Qi, <i>et al.</i> (4052)
Characteristic Analysis of a Multi-day Pollution Event in Chang-Zhu-Tan Metropolitan Area During October 2013	LIAO Zhi-heng, FAN Shao-jia, HUANG Juan, <i>et al.</i> (4061)
Application of On-line Single Particle Aerosol Mass Spectrometry (SPAMS) for Studying Major Components in Fine Particulate Matter	FU Huai-yu, YAN Cai-qing, ZHENG Mei, <i>et al.</i> (4070)
Establishment and Application of Replaceable Source Profiles of PM ₁₀	CHEN Qiang, JING Yi, WU Huan-bo, <i>et al.</i> (4078)
Distribution, Flux and Biological Consumption of Carbon Monoxide in the East China Sea and the South Yellow Sea in Summer	WANG Jing, LU Xiao-lan, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4085)
Spatial and Temporal Distribution of Mercury in Water of a Small Typical Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region	WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (4095)
Fluorescence Characteristics of Fractionated Colloidal Organic Matter in Freshwater from Hunhe and Taizihe Watersheds	LIU Na-na, LI Bin, LIU Rui-xia, <i>et al.</i> (4103)
Variations of Annual Load of TN and TP in the Deep Bay Watershed, Shenzhen	ZHAO Chen-chen, ZHANG Shi-yan, MAO Xian-zhong (4111)
Characteristics and Bioavailability of Organic Phosphorus from Different Sources of Sediments in Dianchi Lake	XIONG Qiang, JIAO Li-xing, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (4118)
Heavy Metals Distribution Characteristics and Ecological Risk Evaluation in Surface Sediments of Dammed Jinshan Lake	ZHOU Xiao-hong, LIU Long-mei, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4127)
Vertical Distribution Pattern and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Sediment Core from Pumoyum Co, Tibet	XIE Ting, LUO Dong-xia, YANG Rui-qiang (4135)
Heavy Metals Pollution and Analysis of Seasonal Variation Runoff in Xi'an	YUAN Hong-lin, LI Xing-yu, WANG Xiao-chang (4143)
Distribution and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Rainfall Runoff	WU Zi-lan, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4148)
Influence of the Substrate Composition in Extensive Green Roof on the Effluent Quality	CHEN Yu-lin, LI Tian, GU Jun-qing (4157)
Investigation of the Microbial Diversity and Structure of Biological Activated Carbon from Different Sources in Drinking Water Treatment Process	DU Er-deng, ZHENG Lu, FENG Xin-xin, <i>et al.</i> (4163)
Microcystin Safety Study During <i>Cyanobacteria</i> Removal by Pressure Enhanced Coagulation Process	JIANG Xin-yue, LUAN Qing, CONG Hai-bing, <i>et al.</i> (4171)
Membrane Fouling Based on Change of Membrane Characteristic Parameters During Ultrafiltration of Protein	WANG Xu-dong, ZHANG Yin-hui, WANG Lei, <i>et al.</i> (4176)
Impact Factors and Degradation Mechanism for the Ozonation of Acetaminophen in Aqueous Solution	CAO Fei, YUAN Shou-jun, ZHANG Meng-tao, <i>et al.</i> (4185)
Degradation of Benzothiazole in Electro-Assisted Microbial Reactor	LIU Chun-miao, DING Jie, LIU Xian-shu, <i>et al.</i> (4192)
Preparation and Evaluation of Fe-La Composite Oxide Nanoabsorbent for As(III) Removal from Aqueous Solutions	ZHANG Wei, CHEN Jing, ZHANG Gao-sheng (4198)
Physiological Responses of Tubificidae to Heavy Metal Chromium Stress	LOU Ju-qing, YANG Dong-ye, CAO Yong-qing, <i>et al.</i> (4205)
Effects of Light Quality on the Growth Characteristics and Biochemical Component of <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	TANG Qing-qing, FANG Zhi-guo, JI Wen-wen, <i>et al.</i> (4212)
Influence of Alkalinity and DO on ANAMMOX Bioreactor at Normal Temperature and Low Substrate Concentration	REN Yu-hui, WANG Ke, LI Xiang-kun, <i>et al.</i> (4218)
Effect of Fe ²⁺ and Fe ³⁺ on the Activity of ANAMMOX	LI Xiang, HUANG Yong, WU Chuan, <i>et al.</i> (4224)
Research on Change Process of Nitrosation Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	YIN Fang-fang, LIU Wen-ru, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (4230)
Effects of Salinity on N ₂ O Production During Nitrification Using Aerobic Granular Sludge	WANG Shan-shan, LIANG Hong, GAO Da-wen (4237)
Analysis of Microbial Community Variation in the Domestication Process of Sludge in a Sulfate-reducing Reactor	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan, ZHENG Xiao-hong, <i>et al.</i> (4244)
Quantifying the Influence of Different Matrices on Pb Accumulation in the Soil from Nanjing and Suspended Matter from the Lower of the Yangtze River with Pb Isotopic Technique	WANG Cheng, XIA Xue-qi, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (4251)
Contamination Characteristics of Fluoroquinolones in Different Kinds of Soil Profiles in Southeast Suburb of Beijing	SU Si-hui, HE Jiang-tao, YANG Lei, <i>et al.</i> (4257)
Effect of Environmental Factors on the Formation of Several Typical Tetracycline Resistance Genes in Soil	ZHANG Jun, LUO Fang-yuan, XIONG Hao-hui, <i>et al.</i> (4267)
Response of Nitrification/Denitrification and Their Associated Microbes to Soil Moisture Change in Paddy Soil	LIU Ruo-xuan, HE Ji-zheng, ZHANG Li-mei (4275)
Microbial Community Abundance and Diversity in Typical Karst Ecosystem to Indicate Soil Carbon Cycle	JIN Zhen-jiang, TANG Hua-feng, LI Min, <i>et al.</i> (4284)
Effects of Variable Temperature on Organic Carbon Mineralization in Typical Limestone Soils	WANG Lian-ge, GAO Yan-hong, DING Chang-huan, <i>et al.</i> (4291)
Influence of the Interaction Between Iron Oxide and Electron Donor Substances on 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(<i>p</i> -chlorophenyl)ethane (DDT) Reductive Dechlorination in Hydragic Acrisols	LIU Cui-ying, XU Xiang-hua, WANG Zhuang, <i>et al.</i> (4298)
Continuous Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil by Co-Cropping System Enhanced with Chelator	WEI Ze-bin, GUO Xiao-fang, WU Qi-tang, <i>et al.</i> (4305)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Subalpine Meadow at Different Sampling Scales	LI Hong-jian, GAO Yu-feng, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4313)
Study on Regularity of Greenhouse Gas Emissions from Black Soil with Different Reclamation Years	LI Ping, LANG Man, XU Xiang-hua, <i>et al.</i> (4321)
Comparison Between Transgenic Insect-Resistant Cotton Expressing CryI _{Ac} Protein and Its Parental Variety in Rhizospheric Fungal Diversity	PAN Jian-gang, JIAO Hai-hua, BAI Zhi-hui, <i>et al.</i> (4329)
Concentrations of Mercury in Ambient Air in Wastewater Irrigated Area of Tianjin City and Its Accumulation in Leafy Vegetables	ZHENG Shun-an, HAN Yun-lei, ZHENG Xiang-qun (4338)
Combined Effects of 1-Nitropyrene and 1,2-Naphthoquinone on Cytotoxicity and DNA Damage in A549 Cells	SHANG Yu, JIANG Yu-ting, ZHANG Ling, <i>et al.</i> (4345)
Influence of Organic Matter Evolution During Composting on the Bioavailability of Heavy Metals	BU Gui-jun, YU Jing, DI Hui-hui, <i>et al.</i> (4352)
Carbonization of Heavy Metal Cu Implanted Sewage Sludge and Stability of Heavy Metal in the Resulting Char	DOU Xiao-min, CHEN De-zhen, DAI Xiao-hu (4359)
Technological Characteristics of Bioreactor Landfill with Aeration in the Upper Layer	TIAN Ying, WANG Shen, XU Qi-yong (4365)
Impact of Nitrate Continuous Injection on N ₂ O Releases from Bioreactor Landfill	BIAN Rong-xing, SUN Ying-jie, LI Jing-jing, <i>et al.</i> (4371)
Research on Contribution Decomposition by Industry to China's Carbon Intensity Reduction and Carbon Emission Growth	JIANG Jing-jing, YE Bin, JI Jun-ping, <i>et al.</i> (4378)
Shifting Path of Industrial Pollution Gravity Centers and Its Driving Mechanism in Pan-Yangtze River Delta	ZHAO Hai-xia, JIANG Xiao-wei, CUI Jian-xin (4387)
Method for Environmental Management in Paper Industry Based on Pollution Control Technology Simulation	ZHANG Xue-ying, WEN Zong-guo (4395)
Research Progress and Direction of Atmospheric Brown Carbon	YAN Cai-qing, ZHENG Mei, ZHANG Yuan-hang (4404)

《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11月15日 第35卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 11 Nov. 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