

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

**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

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究 ..... 颜金培,陈立奇,林奇,赵淑惠,李磊,朱大勇(2629)

利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征 ..... 赵仕伟,高晓清(2637)

秋冬季节华北背景地区 PM<sub>1</sub> 污染特征及来源 ..... 张周祥,张养梅,张小曳,王亚强,沈小静,孙俊英,周怀刚(2647)

杭州市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献 ..... 吴丹,蔺少龙,杨焕强,杜荣光,夏俊荣,齐冰,刘刚,李凤英,杨孟,盖鑫磊(2656)

青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布 ..... 谢丹丹,祁建华,张瑞峰(2667)

西安市重污染与清洁天 PM<sub>2.5</sub> 组分及其活性氧物质对比 ..... 王莹,韩永明,何世恒,张婷,刘随心,曹军骥(2679)

黄山 PM<sub>10</sub> 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源 ..... 孟静静,侯战方,张二勋,董杰,刘晓迪,邢继钊,刘加珍(2688)

泉州市大气 PM<sub>2.5</sub> 镧系元素组成特征及来源解析 ..... 张云峰,于瑞莲,胡恭任,孙境蔚,许文质,张棕巍(2698)

西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价 ..... 许亚宣,李小敏,于华通,董林艳,赵玉婷,姚懿函,邹广迅,张新民(2707)

G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析 ..... 张磷,张祥志,秦玮,茅晶晶,秦艳红,谢卫平,史文科,陈文泰(2718)

四川省 2005~2014 年农业源氨排放清单及分布特征 ..... 冯小琼,陈军辉,姜涛,钱骏,叶宏(2728)

长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单 ..... 鲁君,黄成,胡馨遥,杨强,井宝莉,夏阳,卢滨,唐伟,楼晟荣,陶士康,李莉(2738)

我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定 ..... 张秋秋,潘申龄,张昱,杨敏,安伟(2747)

地下水污染风险评估中污染源荷载量化方法的对比分析 ..... 赵鹏,何江涛,王曼丽,崔亚丰(2754)

胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析 ..... 张倩,宋金明,彭全材,李学刚,袁华茂,李宁,段雨琴,曲宝晓,王启栋(2763)

桂江流域夏季水-气界面 CO<sub>2</sub> 脱气的空间变化及其影响因素 ..... 张陶,李建鸿,蒲俊兵,吴飞红,李丽,袁道先(2773)

都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险 ..... 宁增平,肖青相,蓝小龙,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(2784)

太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险 ..... 陈政宏,郭敏,徐怀洲,刘丹,程杰,李江,张圣虎,石利利(2793)

洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异 ..... 李文章,张莉,王圣瑞,肖尚斌,钱伟斌,席银,许可宸,史玲珑(2801)

阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征 ..... 孙清清,陈敬安,王敬富,杨海全,计永雷,兰晨,王箫(2810)

北京市水环境中精神活性物质污染特征 ..... 张艳,张婷婷,陈卫平,郭昌胜,花镇东,张远,徐建(2819)

降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响 ..... 陈莹,王昭,吴亚刚,赵剑强,杨文娟(2828)

CaO<sub>2</sub> 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用 ..... 徐焱,李大鹏,韩菲尔,宋小君,李鑫,周婧,黄勇(2836)

坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征 ..... 鲜青松,唐翔宇,朱波(2843)

微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果 ..... 陈友媛,吴亚东,孙萍,吴丹(2850)

氧化镁基生物质炭高效去除水体中磷的特性 ..... 王彬斌,林景东,万顺利,何锋(2859)

Pd/Fe<sup>0</sup> 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺 ..... 张环,傅敏,魏俊富,王一冰,安慧颖,沈书怡(2868)

针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响 ..... 孔殿超,周跃飞,陈天虎,王进,李碧(2875)

污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律 ..... 韩慧慧,缪恒峰,张雅晶,陆敏峰,黄振兴,阮文权(2883)

微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水 ..... 孙靖云,范梦婕,陈英文,祝社民,沈树宝(2893)

水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用 ..... 苏文,陈洁,张胜鹏,孔繁翔(2901)

沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻 ..... 蔡小波,郁强强,刘锐,赵远,陈吕军(2910)

K<sup>+</sup> 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能 ..... 吴国栋,于德爽,李津,周同,王晓静(2917)

包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行 ..... 于濛雨,刘毅,田玉斌,石欢,徐富,杨宏(2925)

ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布 ..... 李惠娟,彭党聪,陈国燕,姚倩,卓杨,王彬斌(2931)

厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体 ..... 李祥,林兴,王凡,袁砚,黄勇,袁怡,毕贞,刘忻,杨朋兵(2941)

基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理 ..... 林兴,王凡,袁砚,李祥,黄勇,袁澄伟(2947)

基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成 ..... 沈庆然,李田,曹熠,潘舆(2953)

罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响 ..... 高景峰,孙丽欣,樊晓燕,潘凯玲,李定昌(2961)

不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水 ..... 周贵忠,许硕,姚倩,银钗(2972)

CO<sub>2</sub>-咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征 ..... 王博强,李晨阳,卢伟,樊昊,张冬至,汪治,吕聪,沈福东(2978)

油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应 ..... 田冬,高明,黄容,吕盛,徐畅(2988)

模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响 ..... 腾昌运,沈建国,王忠,王行,李鸿毅,张志剑(3000)

秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素 ..... 杜璨,许晨阳,王强,张帆,马武功,和文祥,侯琳,耿增超(3010)

微生物对汞矿区农田土壤甲基化的影响 ..... 贾钦,朱雪梅,王琪,傅海辉,郝亚琼,何洁,杨子良(3020)

施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响 ..... 方至萍,廖敏,张楠,吕婷,黄小辉(3028)

BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用 ..... 刘伟,孟昭福,任爽,李文斌(3036)

1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比 ..... 李芬,王训,罗辑,袁巍,喻子恒,商立海(3045)

铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征 ..... 朱光旭,肖化云,郭庆军,张忠义,杨曦,孔静(3054)

膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用 ..... 周莉娜,蔡函臻,李荣华,王美净,赵军超,王权,张增强(3061)

餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比 ..... 郭香麟,左剑恶,史绪川,王凯军,李静(3070)

我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异 ..... 晏卓逸,岳波,高红,李志龙,黄启飞,聂小琴,汪群慧(3078)

甲烷催化还原 NO<sub>x</sub> 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化 ..... 潘华,建艳飞,陈宁娜,刘红霞,何焯,贺亚飞(3085)

《环境科学》征稿简则(2737) 《环境科学》征订启事(2809) 信息(2867, 2971, 3027)

# 针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响

孔殿超, 周跃飞\*, 陈天虎, 王进, 李碧

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 纳米矿物与环境材料实验室, 合肥 230009)

**摘要:** 2,4-二氯苯酚(2,4-dichlorophenol, 2,4-DCP)常用于农药生产, 在水体和土壤中广泛分布, 具有难降解、高毒性的特点. 通过模拟自然过程, 在厌氧反应体系中投加铁氧化物和硫酸盐矿物, 重点考察了不同矿物对 2,4-DCP 降解的影响. 结果发现, 厌氧体系中针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-DCP 均没有明显的吸附作用; 质量衡算结果表明所有反应体系中仅发生 2,4-DCP 向 4-氯苯酚(4-chlorophenol, 4-CP)的转化; 与无外加碳源组相比, 乙酸钠的加入使得 2,4-DCP 的还原脱氯反应速率增大一倍. 分析表明针铁矿和磁铁矿加入可刺激脱氯功能菌的生长或活性, 进而提高微生物的电子传递能力和 2,4-DCP 的降解速率; 石膏加入强烈抑制脱氯功能菌的生长或活性, 进而抑制 2,4-DCP 的降解. 研究结果对认识难生化降解卤代酚在厌氧环境中的迁移转化及环境工程中此类物质的处理具有潜在意义.

**关键词:** 针铁矿; 磁铁矿; 石膏; 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP); 4-氯苯酚(4-CP); 还原脱氯

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2875-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201608169

## Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol

KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei\*, CHEN Tian-hu, WANG Jin, LI Bi

(Laboratory of Nanominerals and Environmental Materials, School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** 2,4-dichlorophenol(2,4-DCP), a highly toxic and refractory organic compound, was commonly used in pesticide production and thus widely distributed in water and soil. Goethite, magnetite and gypsum were added into the anaerobic system which simulated the natural anaerobic process to evaluate their effects on the anaerobic degradation of 2,4-DCP. It indicated that goethite, magnetite and gypsum had no appreciable adsorption ability toward 2,4-DCP under anaerobic condition. Mass balance analysis showed that only the transformation of 2,4-DCP to 4-chlorophenol(4-CP) occurred in all experimental groups. The addition of sodium acetate doubled the reductive dechlorination rate of 2,4-DCP in comparison with the groups without exogenous carbon source. The reductive dechlorination rate of 2,4-DCP was enhanced by the addition of goethite and magnetite, which was caused by the improved metabolic activity of dechlorination bacteria that played an important role in the anaerobic degradation of 2,4-DCP. Gypsum greatly inhibited or even stopped the degradation process of 2,4-DCP through restraining the growth and activity of dechlorination bacteria. This study will shed light on the migration and degradation of refractory chlorinated organic contaminants in anaerobic sedimentary environment, and the treatment of such matters in environmental technology.

**Key words:** goethite; magnetite; gypsum; 2,4-dichlorophenol(2,4-DCP); 4-chlorophenol(4-CP); reductive dechlorination

2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)作为有机合成中重要的中间产物, 被广泛用作木材防腐剂、杀菌剂及除草剂的生产, 其具有强毒性且不易被降解, 已被我国列入到水环境优先控制污染物名单之中, 同时也是美国环保局优先控制的 126 种污染物之一<sup>[1]</sup>. 2,4-DCP 可通过挥发、溶解、吸附等作用在生态系统中迁移, 其可富集于土壤、沉积物中, 亦可被生物体吸收, 对人类及生物构成持久性威胁. 我国最新《城镇污水处理厂污染物排放标准》中 2,4-DCP 上限为  $0.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ <sup>[2]</sup>. 有研究表明水体中氯酚类化合物浓度达到  $5 \sim 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时即可对人体及水生生物产生毒害效应<sup>[3]</sup>, 对 2,4-DCP, 这样的浓度水平在自然环境中常有出现(可高达  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>.

近年来 2,4-DCP 的降解得到了国内外学者广泛关注, 化学氧化法<sup>[5]</sup>、吸附法<sup>[6,7]</sup>、催化氧化法<sup>[8,9]</sup>等技术手段虽可有效去除 2,4-DCP, 但这些方法往往成本高昂, 而 2,4-DCP 的厌氧处理法由于具备环境友好、低成本、低能耗的特性, 目前已开展大量研究. 厌氧环境下 2,4-DCP 降解的关键是如何去除苯环上的氯取代基, 最主要的方式是还原脱氯, 其最早由 Sufliya 等<sup>[10]</sup>发现, 是指氯代有机物作为电子受体得到电子的同时苯环上的一个氯原子被

收稿日期: 2016-08-24; 修订日期: 2017-02-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(41130206, 41572029, 41372046)

作者简介: 孔殿超(1986~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为环境矿物学, E-mail: kongdianchao@163.com

\* 通信作者, E-mail: alphazhou@hfut.edu.cn

氢原子取代的过程. 总体上 2,4-DCP 的厌氧降解遵循图 1 所示的逐步脱氯并最终矿化的过程<sup>[11,12]</sup>.

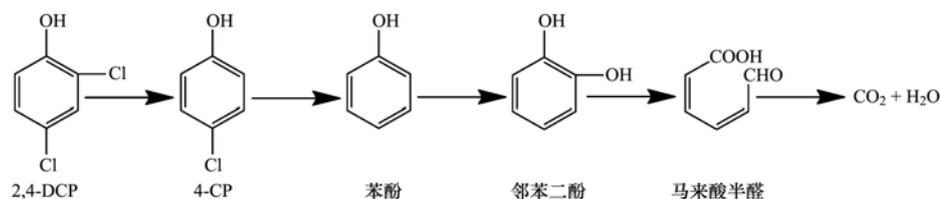


图 1 2,4-DCP 的降解过程

Fig. 1 Degradation process of 2,4-DCP

现阶段 2,4-DCP 的厌氧降解研究多集中于废水处理领域,而对自然环境中 2,4-DCP 的分解关注较少. 2,4-DCP 广泛分布于地表水<sup>[13~16]</sup>、滨海沉积物和土壤中<sup>[17]</sup>,由于 2,4-DCP 的水溶性,其可通过土壤层渗入地下水<sup>[18]</sup>,致使部分地下水受到污染. 当 2,4-DCP 分布于厌氧环境时,微生物的厌氧降解作用必然对其迁移转化产生重要影响,而厌氧土壤、沉积环境通常较为复杂,有机物供给、微生物种类、元素及矿物的种类、状态和行为均会对 2,4-DCP 的厌氧分解产生影响. 已有研究证实厌氧环境中大量存在的铁还原菌(dissimilatory iron-reducing bacteria, DIRB)<sup>[19~23]</sup>、硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)<sup>[24~27]</sup>和产甲烷菌(methane-producing bacteria, MPB)<sup>[28~30]</sup>均可影响氯酚类化合物的还原脱氯过程,而铁氧化物和硫酸盐矿物作为厌氧环境中重要的电子受体可参与这些微生物的厌氧呼吸代谢,其对这些微生物代谢活性的影响及自身状态的转变均可能对 2,4-DCP 的厌氧转化产生影响,但目前关于矿物影响 2,4-DCP 厌氧生物转化的研究少有报道. 因此,本文以自然界广泛存在的 3 种典型矿物——针铁矿、磁铁矿和石膏为研究对象,探讨其在厌氧及有(无)外加碳源条件下对 2,4-DCP 降解的影响及作用机制.

## 1 材料与方法

### 1.1 矿物材料

针铁矿为水热合成针铁矿,购自镇江精细化工厂,针铁矿含量 > 99%,单晶呈柱状、针状,短径约 80~100 nm,长约 300~500 nm. 取 2 g 针铁矿于 H<sub>2</sub> 氛围下 250℃ 煅烧 30 min,制备得到本研究所用磁铁矿, X 射线衍射分析表明煅烧产物中除磁铁矿外没有其它物相. 石膏采自安徽定远石膏矿,挑选结晶良好、无杂色和杂质的石膏单晶,破碎、研磨并过 200 目筛后备用.

### 1.2 菌种来源

采用厌氧污泥上清液开展实验,厌氧污泥取自

安徽华润啤酒厂 UASB 反应池,其 TS 为 2.9%,VS 为 56.6%,实验时取 1 L 厌氧污泥混合液并静置 2 h,使用 25 mL 注射器抽取上清液进行接种.

### 1.3 矿物吸附 2,4-DCP 实验

在 250 mL 血清瓶中加入 200 mL 53 μmol·L<sup>-1</sup> 的 2,4-DCP 溶液,在持续通入高纯氩气条件下分别加入 0.1 g 针铁矿、磁铁矿和石膏,在 43 d 的时间内定期取样测定溶液中 2,4-DCP 的浓度.

### 1.4 矿物对 2,4-DCP 厌氧降解的影响

依据反应体系中培养基及矿物种类的不同共设计 8 组实验,各实验组具体组成如表 1 所示,其中实验组 R1~R4 使用无外加碳源培养基(NH<sub>4</sub>Cl 0.1041 g·L<sup>-1</sup>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.024 g·L<sup>-1</sup>),实验组 R5~R8 采用乙酸钠培养基(NaAc 2.049 g·L<sup>-1</sup>, NH<sub>4</sub>Cl 0.1041 g·L<sup>-1</sup>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.024 g·L<sup>-1</sup>). 所有实验组别均设立 3 组平行实验.

以 250 mL 血清瓶为反应器,溶液体积为 200 mL. 实验流程为:往血清瓶中加入 178 mL 培养基,持续通入高纯氩气驱氧;使用移液管加入 2 mL 预先配制的 5.5 mmol·L<sup>-1</sup> 2,4-DCP 储备液(2,4-DCP 纯度 99%,天津光复精细化工研究所生产),使得反应体系中 2,4-DCP 的初始浓度约为 55 μmol·L<sup>-1</sup>;使用无菌注射器接种 20 mL 厌氧污泥上清液(VS 为 0.203 g·L<sup>-1</sup>);血清瓶经丁基胶塞和铝盖密封后置于摇床中,在 35℃、100 r·min<sup>-1</sup> 条件下恒温培养;在总计 49 d 的实验时间内定期抽取瓶中

表 1 主要实验变量

Table 1 Main experimental variables		
实验组别	乙酸钠	矿物
R1	未添加	未添加
R2	未添加	针铁矿
R3	未添加	磁铁矿
R4	未添加	石膏
R5	添加	未添加
R6	添加	针铁矿
R7	添加	磁铁矿
R8	添加	石膏

液体及气体, 测定溶液中 2,4-DCP、4-CP 浓度及气体中甲烷浓度。

### 1.5 分析测试方法

2,4-DCP 和 4-CP 使用高效液相色谱法 (UltiMate3000, Dionex™) 测定, 色谱柱为 150 mm × 4.6 mm C18 反相柱, 流动相为甲醇与 2% 乙酸水溶液混合液 (二者体积比 77:23), 流速为 1 mL·min<sup>-1</sup>, 柱温 35℃, 紫外检测波长 284 nm。

Fe(II) 浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定。溶解态 Fe(II) 浓度测定时取 1 mL 溶液, 12 000 r·min<sup>-1</sup> 离心 10 min, 上清液用 0.45 μm 混合纤维素滤膜过滤后测定。

为测定产甲烷量  $V_{CH_4}$  (mL), 定期使用针筒法测定各实验组总产气量  $V_{total}$  (mL), 再采用气相色谱法 (GC-2010, 日本岛津) 测定甲烷体积浓度 VOL (%),  $V_{total} \times VOL$  即为  $V_{CH_4}$ 。色谱柱为毛细管柱 RTX-1 型 (25 m × 0.25 mm), 柱温 250℃, 检测器温度 300℃, 载气为 N<sub>2</sub>, 进样量 20 μL。

### 1.6 Gompertz 方程

根据反应产物与时间之间的关系, 采用 Gompertz 修正模型研究 2,4-DCP 厌氧转化的动力学过程<sup>[31]</sup>。Gompertz 修正方程如下所示:

$$X = X_{max} \exp \left\{ - \exp \left[ \frac{R_{max} e}{X_{max}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

式中,  $X$  为 4-CP 浓度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $X_{max}$  为反应过程中生成的最大 4-CP 浓度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $R_{max}$  为反应过程中 4-CP 的最大生成速率 [ $\mu\text{mol} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ ],  $\lambda$  为 2,4-DCP 反应滞后时间。利用非线性回归方程直接进行非线性最小二乘拟合, 采用试样法使得参数平方和最小进而进行循环迭代, 估计参数  $X_{max}$ 、 $R_{max}$ 、 $\lambda$ , 收敛标准为  $10^{-8}$ 。

### 1.7 伪一级反应动力学方程

依据反应体系中 2,4-DCP 浓度与时间变化的关系, 本实验采用伪一级动力学模型来描述 2,4-DCP 降解初始阶段的动力学过程, 如式(2)、(3)所示。

$$- \frac{d[c]_t}{dt} = k[c]_t \quad (2)$$

$$\ln \left( \frac{[c]_t}{[c]_0} \right) = -kt \quad (3)$$

式中,  $[c]_0$  为反应体系中 2,4-DCP 的初始浓度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $[c]_t$  为  $t$  时刻溶液中 2,4-DCP 浓度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $k$  为 2,4-DCP 降解速率常数 ( $\text{d}^{-1}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 矿物对 2,4-DCP 的吸附

3 种矿物对 2,4-DCP 吸附的实验结果如图 2 所示, 分析可知 3 组体系中 2,4-DCP 浓度在 43 d 内均可稳定于  $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 并未降低, 表明针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-DCP 吸附能力很弱, 3 种矿物及其溶解产物对 2,4-DCP 的稳定性也没有影响。进一步可认为在非生物条件下, 2,4-DCP 在环境中的迁移、降解等行为不受这些物相理化作用的影响。

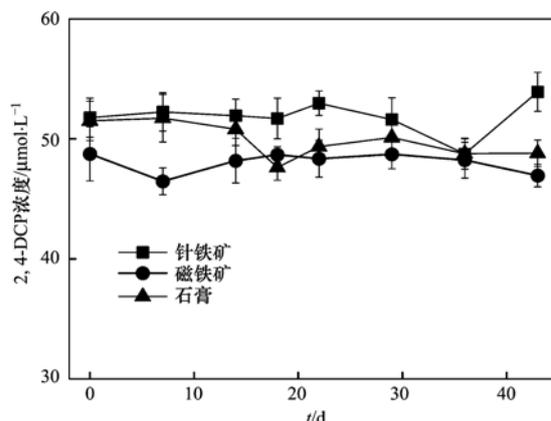


图 2 吸附实验中 2,4-DCP 浓度随时间的变化

Fig. 2 Changes of 2,4-DCP concentrations in adsorption experiments

### 2.2 2,4-DCP 的降解动力学

前人认为氯酚类化合物还原脱氯的容易程度为: 邻位 > 间位 > 对位<sup>[11]</sup>, 因此 2,4-DCP 厌氧降解时优先脱去邻位 Cl 原子而形成 4-CP, 4-CP 进一步降解脱去对位 Cl 原子形成苯酚, 苯酚最后矿化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。基于这一基本反应过程, 本研究对实验体系中 2,4-DCP、4-CP 和苯酚同时进行了监测, 但所有实验体系中均没有检测到苯酚。对所有实验中不同时间的 2,4-DCP 和 4-CP 浓度进行加和后, 发现总浓度与初始 2,4-DCP 浓度相近 (图 3), 故认为所有实验中均只发生了 2,4-DCP 向 4-CP 的转化。由此, 4-CP 浓度随时间的变化可以作为表征 2,4-DCP 降解动力学的指标。

所有实验组中 2,4-DCP 和 4-CP 浓度变化具有相似规律, 随着 2,4-DCP 浓度的降低, 4-CP 浓度不断升高 (图 3)。但是, 各实验组中 4-CP 浓度上升速率有较大差异。R1 ~ R3 及 R5 ~ R7 组中均在一定阶段出现 4-CP 浓度的快速增长, 而 R4 和 R8 添加石膏的实验中 4-CP 浓度体现出持续缓慢上升的特点。实验结束时除 R4 与 R8 外, 其它实验组中 2,4-DCP 均已完全转化为 4-CP。R1 ~ R3 中 2,4-DCP 完

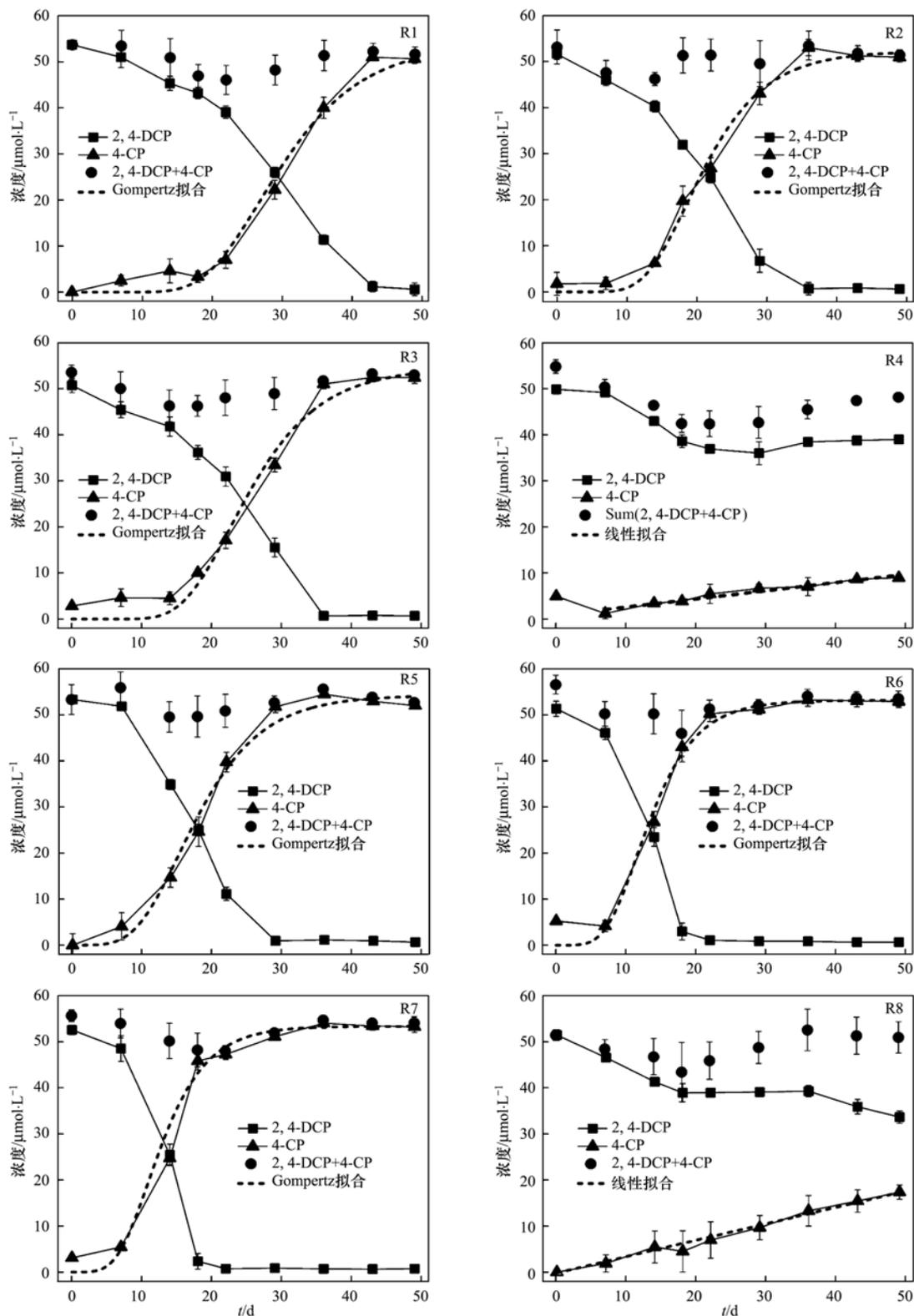


图3 2,4-DCP及4-CP浓度随时间的变化

Fig. 3 Changes of 2,4-DCP and 4-CP concentrations with time

全转化所需时间分别为43、36和36 d,而R5~R7中2,4-DCP完全转化所需时间分别为29、22和22 d,表明乙酸钠的添加显著促进了2,4-DCP的降解.

使用Gompertz修正模型对R1~R3、R5~R7

中4-CP的浓度变化进行拟合.拟合结果显示实验结束时,4-CP在6组实验中的浓度( $X_{\max}$ )接近初始2,4-DCP的浓度(表2),符合图3中2,4-DCP在实验结束时完全向4-CP转化的事实.与未添加矿物

的 R1、R5 组相比, 针铁矿 (R2、R6) 与磁铁矿 (R3、R7) 的加入均可缩短 2,4-DCP 降解反应的滞后时间 ( $\lambda$ ); 同时乙酸钠的添加亦显著缩短了 2,4-DCP 降解的滞后时间, 与 R1、R2、R3 组相比, R5、R6、R7 的滞后时间分别缩短了 10.0、5.5 和 9.3 d. 由拟合结果可知, 各组反应中 4-CP 的最大生成速率 ( $R_{\max}$ ) 的顺序为: R7 > R6 > R5 > R2 > R3 > R1, 据此可知, 针铁矿与磁铁矿明显提高了 4-CP 的最大生成速率, 同时乙酸钠也对 4-CP 的最大生成速率的提高有显著贡献.

表 2 Gompertz 方程拟合参数

Table 2 Parameters of Gompertz fitting

实验组别	$X_{\max}$ / $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$R_{\max}$ / $\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$	$\lambda/\text{d}$	$R^2$
R1	53.90	2.28	18.90	0.975
R2	53.25	3.15	12.50	0.998
R3	54.50	2.88	15.75	0.981
R5	54.24	3.23	8.90	0.979
R6	53.16	4.15	6.98	0.971
R7	53.37	4.33	6.40	0.989

对 R4、R8 两组实验中 4-CP 的生成进行线性拟合可得石膏添加时 4-CP 的生成速率分别为  $0.177 \mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$  ( $R^2 = 0.991$ ) 和  $0.357$

$\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$  ( $R^2 = 0.997$ ), 明显低于空白组, 表明石膏的加入强烈抑制了 2,4-DCP 的降解转化.

### 2.3 反应初期 2,4-DCP 降解速率

Gompertz 方程拟合结果较好地反映了整个实验阶段不同组别中 2,4-DCP 的降解速率, 根据表 2 中 R1 ~ R3、R5 ~ R7 组的反应滞后时间, 分别对 R1 ~ R4 组中 0 ~ 18 d、R5 ~ R8 组中 0 ~ 14 d 内 4-CP 浓度进行伪一级动力学反应拟合, 结果如图 4 所示. 图中 R1 ~ R4 组中 2,4-DCP 的降解速率常数  $k$  分别为 ( $\text{d}^{-1}$ ): 0.0126 ( $R^2 = 0.962$ ), 0.0240 ( $R^2 = 0.937$ ), 0.0179 ( $R^2 = 0.953$ ) 和 0.0143 ( $R^2 = 0.901$ ), 即针铁矿组 > 磁铁矿组 > 石膏组 > 空白组, 可见铁氧化物在反应初期即表现出促进 2,4-DCP 降解的能力, 而石膏在反应初期暂未对 2,4-DCP 的降解产生抑制作用. R5 ~ R8 组中 2,4-DCP 降解的速率常数  $k$  分别为 ( $\text{d}^{-1}$ ): 0.0303 ( $R^2 = 0.960$ ), 0.0558 ( $R^2 = 0.942$ ), 0.0518 ( $R^2 = 0.933$ ) 和 0.0157 ( $R^2 = 0.997$ ), 比较可知铁氧化物组 (R6、R7) 仍高于其他组别, 但与无碳源体系不同, 石膏组  $k$  值明显低于空白组, 表明反应开始后, 石膏即对 2,4-DCP 的降解产生抑制, 明显降低其降解速率.

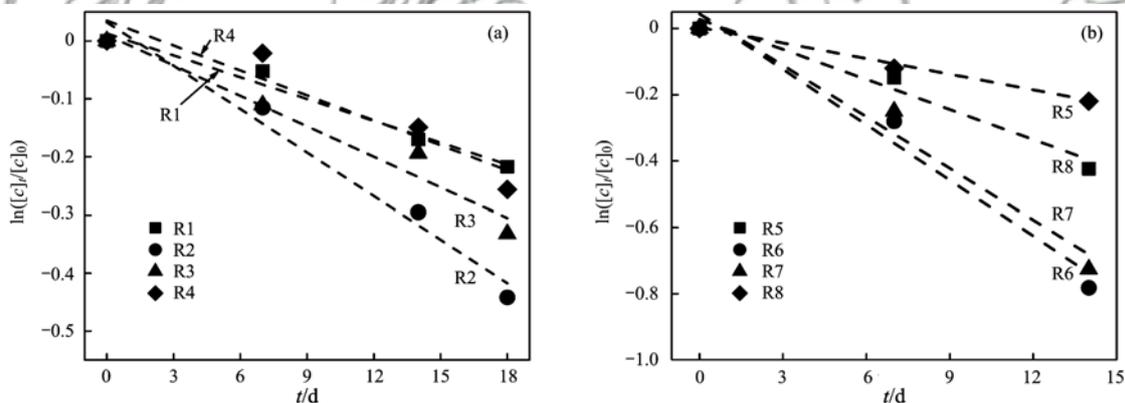


图 4 反应初期 2,4-DCP 的降解动力学

Fig. 4 Degradation kinetics of 2,4-DCP in the initial experimental period

### 2.4 累积产甲烷量随时间的变化

R1 ~ R4 实验中累积产甲烷量随时间逐渐增加, R1 与 R2 在 14 d 时达到最大, R3 与 R4 在 18 d 时达到最大 [图 5(a)]. 4 组实验中累积产甲烷量大小为  $R2 \approx R3 > R1 > R4$ , 表明针铁矿和磁铁矿对产甲烷菌的生长具有促进作用, 而石膏对产甲烷菌的生长具有抑制作用. 添加乙酸钠实验中累积产甲烷量也随时间逐渐增加, R5 在 22 d 时达到最大, 其余 3 组实验在 18 d 时达到最大 [图 5(b)]. 4 组实验中累积产甲烷量大小为  $R6 \approx R7 > R5 > R8$ , 表明

在添加乙酸钠的实验中, 针铁矿和磁铁矿对产甲烷菌的生长仍体现为促进作用, 石膏仍体现为抑制作用. 值得注意的是, 在其它实验条件相同时, 添加乙酸钠后甲烷最大产量有约一个数量级的提高, 表明乙酸钠的添加有利于产甲烷菌的生长.

### 2.5 乙酸钠、铁氧化物和石膏制约 2,4-DCP 降解的机制

乙酸钠是众多专性厌氧菌 (反硝化菌、DIRB、SRB、MPB) 生长的重要碳源, 而这些厌氧菌对卤代酚类化合物降解的影响已屡有报道, 因此乙酸钠添

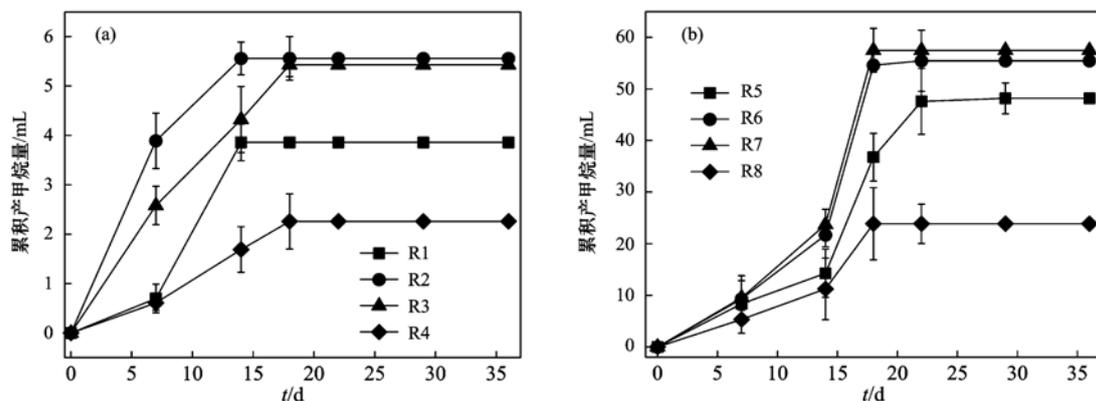


图5 累积产甲烷量随时间的变化

Fig. 5 Changes of accumulative CH<sub>4</sub> with time

加量对卤代酚的降解具有重要影响. 通常认为添加碳源有利于微生物的生长, 进而可以促进卤代酚的降解<sup>[32]</sup>. 然而, 有研究发现, 外加碳源(短链脂肪酸)会刺激体系中对氯酚降解有促进作用微生物的生长, 相应抑制对氯酚降解有促进作用的微生物的生长, 进而抑制氯酚的脱氯作用<sup>[33]</sup>. 本研究添加乙酸钠时 2,4-DCP 的降解速率提高, 表明对 2,4-DCP 降解有促进作用的微生物的生长或活性得到了强化.

反硝化菌是重要的专性厌氧菌, 其对卤代酚类化合物降解的影响已有较多报道, 但迄今所有的研究均认为卤代酚主要作为碳源被反硝化菌利用<sup>[24,34]</sup>, 在此过程中卤代酚直接氧化分解, 不会发生还原脱卤过程. 本研究结果表明 2,4-DCP 转化量与 4-CP 生成量一致, 没有发生 2,4-DCP 的氧化分解, 表明反硝化菌对 2,4-DCP 的降解没有作用(或作用很小).

前人的研究发现 DIRB 作用下卤代酚的脱卤作用可以得到显著增强<sup>[19,20]</sup>. 在机理方面, 一种观点认为 DIRB 分解铁氧化物产生的 Fe<sup>2+</sup> 吸附于矿物表面, 构成了比溶解态 Fe<sup>2+</sup> 还原能力强的矿物 + Fe<sup>2+</sup> 复合物, 进而促进卤代酚的还原脱氯<sup>[20,22,23]</sup>; 另一种观点则认为 DIRB 可以直接将代谢产生的电子向卤代酚传递, 进而促进脱卤作用<sup>[19]</sup>. 本研究中, 实验结束后测得 R2、R3、R6、R7 中 Fe 浓度分别为 0.063、0.152、0.0889、0.169 (mmol · L<sup>-1</sup>), 由于所有实验中溶液 pH 值差异很小, 推测 R2 和 R6 实验中的针铁矿表面具有相似的 Fe<sup>2+</sup> 吸附密度, R3 和 R7 实验中的磁铁矿表面具有相似的 Fe<sup>2+</sup> 吸附密度. 如 2,4-DCP 通过第一种机制还原脱氯, 则 R2 与 R6、R3 与 R7 应有相似的速率. 事实上本研究的结果显示 R2 与 R6、R3 与 R7 的脱氯速率差异较大

(图 3), 故研究认为 2,4-DCP 通过第二种机制降解的可能性较大, 即铁氧化物的添加导致了包括 DIRB 在内的脱氯功能菌数量的增加或活性的提高, 2,4-DCP 的降解速率由此得到提高.

值得注意的是, MPB 对卤代酚的脱卤具有促进作用<sup>[28,29]</sup>, 而 Fe<sup>2+</sup> 可以强化厌氧产甲烷<sup>[35,36]</sup>, 因此本研究中添加针铁矿和磁铁矿后 2,4-DCP 降解速率的提高可能与 MPB 的生长得到强化有关. 但是, 据图 5(a) 可知, R2 和 R3 实验中 MPB 在 14 ~ 18 d 即停止生长, 而此时 2,4-DCP 的降解率仅约 20%, 可见本研究中 MPB 并不是促进 2,4-DCP 降解的主要功能菌.

关于 SRB 对卤代酚降解的影响存在争议<sup>[19]</sup>, 主要观点包括: 当以卤代酚为唯一电子供体时, SRB 可以促进其氧化分解<sup>[19]</sup>; 在有其它电子供体时, SRB 与脱卤功能菌竞争电子供体, 进而抑制卤代酚的还原脱卤作用<sup>[24,25]</sup>; SRB 可以促进卤代酚的还原脱卤<sup>[27]</sup>. 本研究的结果显示添加石膏后 2,4-DCP 降解速率降低, 故体系中 SRB 可能主要通过第二种机制抑制 2,4-DCP 的还原脱氯. 另外, SRB 代谢产生的 S<sup>2-</sup> 可能对脱卤功能菌产生了毒害效应<sup>[37]</sup>, 进一步降低了 2,4-DCP 的降解速率.

## 2.6 环境意义

铁氧化物和石膏是地球表生环境中普遍存在的矿物, 也广泛存在于水处理体系中, 二者对 2,4-DCP 的降解具有相反的效应, 这些效应具有重要的环境启示意义, 例如: 由于 4-CP 毒性强并且难以降解<sup>[38,39]</sup>, 而两类矿物均对 4-CP 的降解没有影响, 因此在自然环境中, 石膏的存在可以降低 2,4-DCP 的环境毒害效应, 而铁氧化物则相反; 环境工程中处理 2,4-DCP 时, 可以考虑通过添加铁氧化物和去除硫酸盐提高处理效率.

### 3 结论

(1) 厌氧微生物作用下 2,4-DCP 通过原脱氯作用向 4-CP 转化, 4-CP 是相对稳定的物相. 有机底物的添加可以加速该转化过程.

(2) 针铁矿和磁铁矿可以促进包括 DIRB 在内的脱卤功能菌的生长, 提高 2,4-DCP 的降解速率; 石膏通过抑制脱卤功能菌的生长和活性降低 2,4-DCP 的降解速率. 铁氧化物和硫酸盐强烈制约 2,4-DCP 的环境毒性.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Zhang X N, Huang W M, Wang X, *et al.* Biofilm-electrode process with high efficiency for degradation of 2,4-dichlorophenol [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, **9**(3): 383-388.
- [ 2 ] GB 18918-2002, 城镇污水处理厂污染物排放标准[S]. GB 18918-2002, Discharge standard of pollutants for municipal wastewater treatment plant[S].
- [ 3 ] Hassan H, Schulte-Illingheim L, Jin B, *et al.* Degradation of 2, 4-Dichlorophenol by *Bacillus Subtilis* with concurrent electricity generation in microbial fuel cell [J]. *Procedia Engineering*, 2016, **148**: 370-377.
- [ 4 ] Angelini V A, Orejas J, Medina M I, *et al.* Scale up of 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions using *Brassica napus* hairy roots[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(1): 269-274.
- [ 5 ] Li R C, Gao Y, Jin X Y, *et al.* Fenton-like oxidation of 2,4-DCP in aqueous solution using iron-based nanoparticles as the heterogeneous catalyst [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **438**: 87-93.
- [ 6 ] 冯丽, 葛小鹏, 王东升, 等. pH 值对纳米零价铁吸附降解 2,4-二氯苯酚的影响[J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 94-103. Feng L, Ge X P, Wang D S, *et al.* Effects of pH value on the adsorption and degradation of 2,4-DCP by nanoscale zero-valent iron[J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(1): 94-103.
- [ 7 ] 刘红, 李安婕, 全向春, 等. 生物活性炭降解 2,4-二氯酚的特性[J]. *环境科学*, 2004, **25**(6): 80-84. Li H, Li A J, Quan X C, *et al.* Characteristic of the removal of 2, 4-dichlorophenol by biological activated carbon [J]. *Environmental Science*, 2004, **25**(6): 80-84.
- [ 8 ] Mendoza-Damián G, Tzompantzi F, Mantilla A, *et al.* Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixed oxides catalysts obtained from layered double hydroxides [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **263**: 67-72.
- [ 9 ] 张寅, 邵芸, 陈欢, 等. Pd/TiO<sub>2</sub> 对水体中 2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究[J]. *环境科学*, 2012, **33**(1): 88-93. Zhang Y, Shao Y, Chen H, *et al.* Catalytic hydrodechlorination of 2, 4-dichlorophenol over Pd/TiO<sub>2</sub> [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(1): 88-93.
- [ 10 ] Sufflita J M, Horowitz A, Shelton D R, *et al.* Dehalogenation; a novel pathway for the anaerobic biodegradation of haloaromatic compounds[J]. *Science*, 1982, **218**(4577): 1115-1117.
- [ 11 ] van Agteren M H, Keuning S, Oosterhaven J. Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds[M]. Netherlands: Springer, 1998.
- [ 12 ] Arora P K, Bae H. Bacterial degradation of chlorophenols and their derivatives[J]. *Microbial Cell Factories*, 2014, **13**(1): 31.
- [ 13 ] Xing L Q, Liu H L, Giesy J P, *et al.* pH-dependent aquatic criteria for 2, 4-dichlorophenol, 2, 4, 6-trichlorophenol and pentachlorophenol[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, **441**: 125-131.
- [ 14 ] 韩方岸, 陈钧, 蒋兆峰, 等. 苏、浙、鲁地区主要饮用水地表水源挥发及半挥发有机物调查[J]. *环境与健康杂志*, 2011, **28**(10): 890-894. Han F A, Chen J, Jiang Z F, *et al.* Investigation of VOCs and SVOCs in surface water source in Jiangsu, Zhejiang, Shandong Province, China[J]. *Journal of Environment and Health*, 2011, **28**(10): 890-894.
- [ 15 ] 韩方岸, 陈连生, 吉文亮, 等. 江苏长江水与苏鲁浙主要地表水 VOCs、SVOCs 检测[J]. *预防医学情报杂志*, 2009, **25**(3): 161-167. Han F A, Chen L S, Ji W L, *et al.* A comparison of VOCs, SVOCs contents of Yangtze River water and main surface water in Jiangsu, Zhejiang and Shandong [J]. *Journal of Preventive Medicine Information*, 2009, **25**(3): 161-167.
- [ 16 ] 吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 等. 三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险[J]. *环境科学*, 2012, **33**(8): 2580-2585. Wu Z Y, Zhao G F, Zhou H D, *et al.* Distribution characteristics and potential risks of phenols in the rainy season surface water from three gorges reservoir [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(8): 2580-2585.
- [ 17 ] 董军, 李向丽, 栾天罡, 等. 珠江口地区沉积物中酚类物质污染及其生态安全评价[J]. *安全与环境学报*, 2009, **9**(5): 113-116. Dong J, Li X L, Luan T G, *et al.* Phenol pollution in the sediments of the pearl river estuary area and its potential risk assessment to the eco-security [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2009, **9**(5): 113-116.
- [ 18 ] 侯永侠, 杨继松, 陈红亮, 等. 2,4-二氯苯酚在土壤与河流底泥中降解动力学[J]. *生态学杂志*, 2011, **30**(3): 424-429. Hou Y X, Yang J S, Chen H L, *et al.* Degradation dynamics of 2, 4-dichlorophenol in soil and river sediment [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, **30**(3): 424-429.
- [ 19 ] Monserrate E, Häggblom M M. Dehalogenation and biodegradation of brominated phenols and benzoic acids under iron-reducing, sulfidogenic, and methanogenic conditions [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1997, **63**(10): 3911-3915.
- [ 20 ] Wu C Y, Zhuang L, Zhou S G, *et al.* Fe(III)-enhanced anaerobic transformation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by an iron-reducing bacterium *Comamonas koreensis* CY01 [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2010, **71**(1): 106-113.
- [ 21 ] Li F B, Li X M, Zhou S G, *et al.* Enhanced reductive dechlorination of DDT in an anaerobic system of dissimilatory iron-reducing bacteria and iron oxide [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1733-1740.
- [ 22 ] Klausen J, Troeber S P, Haderlein S B, *et al.* Reduction of substituted nitrobenzenes by Fe(II) in aqueous mineral suspensions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995,

- 29(9): 2396-2404.
- [23] 李晓敏, 李永涛, 李芳柏, 等. 有机氯脱氯转化的铁还原菌与铁氧化物界面的交互反应[J]. 科学通报, 2009, 54(13): 1880-1884.
- Li X M, Li Y T, Li F B, *et al.* Interactively interfacial reaction of iron-reducing bacterium and goethite for reductive dechlorination of chlorinated organic compounds [J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(16): 2800-2804.
- [24] Chang C C, Tseng S K, Chang C C, *et al.* Degradation of 2-chlorophenol via a hydrogenotrophic biofilm under different reductive conditions [J]. Chemosphere, 2004, 56(10): 989-997.
- [25] Aulenta F, Beccari M, Majone M, *et al.* Competition for H<sub>2</sub> between sulfate reduction and dechlorination in butyrate-fed anaerobic cultures [J]. Process Biochemistry, 2008, 43(2): 161-168.
- [26] Barton L. Sulfate-reducing bacteria [M]. New York: Springer, 1995.
- [27] Kennes C, Wu W M, Bhatnagar L, *et al.* Anaerobic dechlorination and mineralization of pentachlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol by methanogenic pentachlorophenol-degrading granules [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1996, 44(6): 801-806.
- [28] Nicholson D K, Woods S L, Istok J D, *et al.* Reductive dechlorination of chlorophenols by a pentachlorophenol-acclimated methanogenic consortium [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1992, 58(7): 2280-2286.
- [29] Voordeckers J W, Fennell D E, Jones K, *et al.* Anaerobic biotransformation of tetrabromobisphenol A, tetrachlorobisphenol A, and bisphenol A in estuarine sediments [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(4): 696-701.
- [30] Wen L L, Zhang Y, Pan Y W, *et al.* The roles of methanogens and acetogens in dechlorination of trichloroethene using different electron donors [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(23): 19039-19047.
- [31] Yue Z B, Liu R H, Yu H Q, *et al.* Enhanced anaerobic ruminal degradation of bulrush through steam explosion pretreatment [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(16): 5899-5905.
- [32] Boyle A W, Knight V K, Häggblom M M, *et al.* Transformation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in four different marine and estuarine sediments: effects of sulfate, hydrogen and acetate on dehalogenation and side-chain cleavage [J]. FEMS Microbiology Ecology, 1999, 29(1): 105-113.
- [33] Zanaroli G, Balloi A, Negroni A, *et al.* A Chloroflexi bacterium dechlorinates polychlorinated biphenyls in marine sediments under *in situ*-like biogeochemical conditions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209-210: 449-457.
- [34] Bae H S, Yamagishi T, Suwa Y. Evidence for degradation of 2-chlorophenol by enrichment cultures under denitrifying conditions [J]. Microbiology, 2002, 148(1): 221-227.
- [35] 陈朝猛, 曾光明, 张碧波, 等. 城市有机垃圾厌氧消化痕量激活剂的促进作用及产能研究 [J]. 南华大学学报(理工版), 2004, 18(1): 12-16.
- Chen Z M, Zeng G M, Zhang B B, *et al.* Study on improvement of trace activators and energy production in anaerobic digestion of municipal organic refuse [J]. Journal of Nanhua University (Science & Engineering Edition), 2004, 18(1): 12-16.
- [36] 姚敦璠, 陈天虎, 王进, 等. 天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放 CH<sub>4</sub> 的影响 [J]. 环境科学, 2013, 34(2): 635-641.
- Yao D F, Chen T H, Wang J, *et al.* Effect of natural and hydrothermal synthetic goethite on the release of methane in the anaerobic decomposition process of organic matter [J]. Environmental Science, 2013, 34(2): 635-641.
- [37] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10): 4044-4064.
- [38] Jin P K, Bhattacharya S K. Toxicity and biodegradation of chlorophenols in anaerobic propionate enrichment culture [J]. Water Environment Research, 1997, 69(5): 938-947.
- [39] Zhang X, Wiegel J. Sequential anaerobic degradation of 2,4-dichlorophenol in freshwater sediments [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1990, 56(4): 1119-1127.

## CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry .....	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product .....	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM <sub>1</sub> in North China During the Autumn and Winter Polluted Period .....	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM <sub>2.5</sub> in Hangzhou .....	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China .....	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM <sub>2.5</sub> in Xi'an, China During Haze and Clean Days .....	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM <sub>10</sub> from Mt. Huangshan .....	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM <sub>2.5</sub> of Quanzhou .....	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China .....	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit .....	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014 .....	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China .....	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China .....	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment .....	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay .....	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO <sub>2</sub> Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China .....	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River .....	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu .....	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources .....	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir .....	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China .....	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution .....	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO <sub>2</sub> .....	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks .....	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed .....	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water .....	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber .....	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol .....	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes .....	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell .....	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta .....	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization .....	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K <sup>+</sup> Addition in Saline Surroundings .....	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria .....	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules .....	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge .....	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process .....	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling .....	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge .....	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment .....	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO <sub>2</sub> -Brine-Sandstone Interaction Process .....	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems .....	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils .....	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains .....	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area .....	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination .....	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil .....	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China; A Comparison Study Between 1999 and 2014 .....	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area .....	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost .....	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw .....	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China .....	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO <sub>x</sub> by CH <sub>4</sub> .....	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)