

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第3期

Vol.35 No.3

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

青岛近海生物气溶胶中可培养微生物浓度及群落多样性的季节变化 祁建华, 武丽婧, 高冬梅, 金川 (801)

基于重庆本地碳成分谱的 PM_{2.5} 碳组分来源分析 张灿, 周志恩, 翟崇治, 白志鹏, 陈刚才, 姬亚芹, 任丽红, 方维凯 (810)

重庆市北碚城区大气污染物浓度变化特征观测研究 徐鹏, 郝庆菊, 吉东生, 张军科, 刘子锐, 胡波, 王跃思, 江长胜 (820)

基于气溶胶光学特性垂直分布的一次浮尘过程分析 王苑, 邓军英, 史兰红, 陈勇航, 张强, 王胜, 徐婷婷 (830)

基于悬铃木叶片重金属累积特性的大气污染分析和评价 刘玲, 方炎明, 王顺昌, 谢影, 汪承润 (839)

典型染整企业定型机废气排放特征及潜在环境危害浅析 徐志荣, 王鹏, 王浙明, 许明珠, 吴剑波, 李嫣 (847)

火电厂大气污染物排放标准实施效果的数值模拟研究 王占山, 潘丽波 (853)

国IV天然气公交车实际道路颗粒物排放特性 楼狄明, 成伟, 冯谦 (864)

稻草和玉米秸秆烟尘中的正构脂肪醇 刘刚, 李久海, 吴丹, 徐慧 (870)

河口湿地近地面大气 CO₂ 浓度日变化和季节变化 张林海, 仝川, 曾从盛 (879)

三峡库区库中干流及支流水体夏季二氧化碳分压及扩散通量 李双, 王雨春, 操满, 钱慧君, 许涛, 周子然, 邓兵, 汪福顺 (885)

施用畜禽粪便堆肥的蔬菜地 CH₄、N₂O 和 NH₃ 排放特征 万合锋, 赵晨阳, 钟佳, 葛振, 魏源送, 郑嘉熹, 鄢玉龙, 韩圣慧, 郑博福, 李洪枚 (892)

干湿交替条件下不同晶型铁氧化物对水稻土甲烷排放的影响 张天娇, 汤佳, 庄莉, 熊格生, 刘志, 周顺桂 (901)

长江口邻近海域沉积物中生物硅溶解行为研究 吴彬, 吕伟香, 鲁超, 刘素美 (908)

汾河中下游浮游藻类群落特征及水质分析 王爱爱, 冯佳, 谢树莲 (915)

基于三维荧光光谱-平行因子技术联用的湖泊浮游藻化学分类学研究 陈小娜, 韩秀荣, 苏荣国, 石晓勇 (924)

三峡库区典型消落带土壤及沉积物中溶解性有机质 (DOM) 的紫外-可见光谱特征 李璐璐, 江韬, 闫金龙, 郭念, 魏世强, 王定勇, 高洁, 赵铮 (933)

黄河口湿地表层沉积物中磷赋存形态的分析 于子洋, 杜俊涛, 姚庆祯, 陈洪涛, 于志刚 (942)

太湖和呼伦湖沉积物对磷的吸附特征及影响因素 揣小明, 杨柳燕, 程书波, 陈小锋, 穆云松 (951)

黄浦江溶解有机质光学特性与消毒副产物 NDMA 生成潜能的关系 董倩倩, 张艾, 李咏梅, 陈玲, 黄清辉 (958)

纳米零价铁降解水中多溴联苯醚 (PBDEs) 及降解途径研究 杨雨寒, 徐伟伟, 彭思侃, 卢善富, 相艳, 梁大为 (964)

铸铁还原氯乙酸的影响因素与机制研究 唐顺, 杨宏伟, 王小任, 解跃峰 (972)

磷回收对厌氧/好氧交替式生物滤池蓄磷/除磷的影响 张顺, 田晴, 汤曼琳, 李方 (979)

预处理方法对玉米芯作为反硝化固体碳源的影响 赵文莉, 郝瑞霞, 李斌, 张文怡, 杜鹏 (987)

陶粒 CANON 反应器的接种启动与运行 付昆明, 左早荣, 仇付国 (995)

冬季低温下 MBR 与 CAS 工艺运行及微生物群落特征 黄菲, 梅晓洁, 王志伟, 吴志超 (1002)

烷基多苷促进污泥水解产酸的研究 陈灿, 孙秀云, 黄诚, 沈锦优, 王连军 (1009)

高温厌氧消化中底物浓度对病原指示微生物杀灭的影响 操宏庆, 章菲菲, 李健, 童子林, 胡真虎 (1016)

兰州市大气降尘重金属污染评价及健康风险评价 李萍, 薛粟尹, 王胜利, 南忠仁 (1021)

珠江河口水域有机磷农药水生生态系统风险评价 郭强, 田慧, 毛潇萱, 黄韬, 高宏, 马建民, 吴军年 (1029)

海州湾表层沉积物重金属的来源特征及风险评价 李飞, 徐敏 (1035)

再生水无计划间接补充饮用水的雌激素健康风险 吴乾元, 邵一如, 王超, 孙艳, 胡洪营 (1041)

瓦埠湖流域庄集镇农田土壤氮磷分布及流失风险评估 李如忠, 邹阳, 徐晶晶, 丁贵珍 (1051)

三峡库区消落带土壤汞形态分布与风险评估 张成, 陈宏, 王定勇, 孙荣国, 张金洋 (1060)

基于棕地的居民小区土壤重金属健康风险评价 陈星, 马建华, 李新宁, 刘德新, 李一蒙 (1068)

干旱区绿洲土壤氟污染生态风险评估研究 薛粟尹, 李萍, 王胜利, 南忠仁 (1075)

缙云山 3 种典型森林降雨过程及其氮素输入 孙素琪, 王玉杰, 王云琦, 张会兰, 于雷, 刘婕 (1081)

三峡库区兰陵溪小流域土地利用及景观格局对氮磷输出的影响 韩黎阳, 黄志霖, 肖文发, 田耀武, 曾立雄, 吴东 (1091)

黄土丘陵区县域农田土壤近 30 年有机碳变化及影响因素研究: 以甘肃庄浪县为例 师晨迪, 许明祥, 邱宇洁, 张志霞, 张晓伟 (1098)

天然林土壤有机碳及矿化特征研究 杨添, 戴伟, 安晓娟, 庞欢, 邹建美, 张瑞 (1105)

不同土壤湿润速率下中性紫色土磷素淋溶的动态变化 张思兰, 石孝均, 郭涛 (1111)

硫脲对酸性红壤 pH 值与金属元素有效性的影响 杨波, 王文, 曾清如, 周细红 (1119)

6 种陕北适生豆科植物生长对原油污染土壤的响应 山宝琴, 张永涛, 曹巧玲, 康振妍, 李淑媛 (1125)

基于 N:P 化学计量特征的高寒草甸植物养分状况研究 张仁懿, 徐当会, 陈凌云, 王刚 (1131)

人工生物结皮的发育演替及表土持水特性研究 吴丽, 陈晓国, 张高科, 兰书斌, 张德禄, 胡春香 (1138)

农田土壤自养微生物碳同化潜力及其功能基因数量、关键酶活性分析 陈晓娟, 吴小红, 简燕, 袁红朝, 周萍, 葛体达, 童成立, 邹冬生, 吴金水 (1144)

中亚热带马尾松林凋落物分解过程中的微生物与酶活性动态 宋影, 辜夕容, 严海元, 毛文韬, 吴雪莲, 万宇轩 (1151)

苏南地区香樟树皮中有机氯农药 (OCPs) 的污染水平及来源解析 周丽, 张秀蓝, 杨文龙, 李玲玲, 史双昕, 张利飞, 董亮, 黄业茹 (1159)

UV-B 辐射增强与 1,2,4-三氯苯污染复合胁迫对青菜生长的影响 刘翠英, 樊建凌, 徐向华 (1164)

Cu 和 Cd 胁迫下接种外生菌根真菌对油松根际耐热蛋白固持重金属能力的影响 张英伟, 柴立伟, 王东伟, 汪杰, 黄艺 (1169)

对硝基苯胺耐盐降解菌 S8 的筛选及特性研究 宋彩霞, 邓新平, 厉阆, 肖伟 (1176)

克雷伯氏菌生产絮凝剂 M-C11 的培养优化及其在污泥脱水中的应用 刘杰伟, 马俊伟, 刘彦忠, 杨娅, 岳东北, 王洪涛 (1183)

铅元素人为循环环境释放物形态分析 梁静, 毛建素 (1191)

污染排放与环境质量关系模型构建与应用 李名升, 孙媛, 陈远航, 张建辉 (1198)

微囊藻毒素微生物降解途径与分子机制研究进展 闫海, 王华生, 刘晓璐, 尹春华, 许倩倩, 吕乐, 马万彪 (1205)

《环境科学》征订启事 (809) 《环境科学》征稿简则 (819) 信息 (971, 978, 1050, 1175)

纳米零价铁降解水中多溴联苯醚 (PBDEs) 及降解途径研究

杨雨寒, 徐伟伟, 彭思侃, 卢善富, 相艳, 梁大为*

(北京航空航天大学化学与环境学院, 北京 100191)

摘要: 纳米零价铁 (nZVI) 法是多溴联苯醚 (polybrominated biphenyl ethers, PBDEs) 脱溴的有效方法. 其反应动力学与途径对阐明 PBDEs 降解机制具有重要意义. 本研究采用液相还原法制备的 nZVI, 在含有表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚 (Triton X-100) 的条件下, 46 h 内完全降解商用八溴联苯醚 (octa-BDE) 混合物中高溴代物质 (7~9 个溴代的同系物), 其降解过程符合一级反应动力学 (pseudo-first-order) 方程, 平均降解速率常数 (k) 为 0.106 h^{-1} . 本研究利用数量结构保留关系 (quantitative-structure retention relationship, QSRR) 模型建立了在缺乏全系标准样品的情况下 PBDEs 降解产物的有效分析方法. 通过混标中 39 种 PBDEs 各标准物在气相色谱中的保留时间, 再以 BDE47 和 BDE183 的平均保留时间归一化后得到每种标准物的相对保留时间 (relative retention time, RRT), 再将数据库中的相对保留时间指数 (relative retention time index, RRTI) 与实验测得的相对保留时间拟合, 得到 QSRR 模型. 利用该模型对 octa-BDE 降解产物进行定性分析, 推导得出 nZVI 对 octa-BDE 的还原降解途径. 结果表明, nZVI 对 PBDEs 的逐级脱溴过程中, 间位的溴原子最容易被取代.

关键词: 多溴联苯醚; 纳米零价铁; 还原脱溴; 降解途径; 降解机制

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)03-0964-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2014.03.021

Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Aquifer by Nano Zero-valent Iron: Debromination Kinetics and Pathway

YANG Yu-han, XU Wei-wei, PENG Si-kan, LU Shan-fu, XIANG Yan, LIANG Da-wei

(School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Nano-zerovalent iron (nZVI) approach is effective in the debromination of polybrominated biphenyl ethers (PBDEs). The kinetics and degradation pathway are the key issues to understand the PBDEs degradation mechanisms. In this study, nZVI, synthesized through liquid phase reduction method, coupled with Triton X-100, could completely debrominate the highly brominated congeners of a commercial octa-BDEs mixture within 46 h. The debromination of octa-BDEs could be described by means of pseudo-first-order kinetics with the reaction constant (k) of 0.106 h^{-1} . In case of lacking the PBDE standards, an effective approach has been developed to determine the unknown PBDE congeners using the quantitative-structure retention relationship (QSRR) model. The retention time of all 39 PBDE congeners in a standard mixture was firstly analyzed with gas chromatography coupled with an electron capture detector (GC-ECD), and the relative retention time (RRT) for each standard was obtained after normalizing the RT by the average RT of BDE47 and BDE183. Then a QSRR model was developed by fitting the RRT of each PBDE congener and its specific RRT index. The debromination products of octa-BDEs were identified using this QSRR model and the degradation pathway of octa-BDEs was elucidated. The results showed that in the stepwise reductive debromination process of PBDEs by nZVI, *meta*-debromination was facile to be degraded.

Key words: polybrominated biphenyl ether (PBDE); nano-zero valent iron (nZVI); reductive debromination; degradation pathway; degradation mechanism

多溴联苯醚 (polybrominated biphenyl ethers, PBDEs), 是全球广泛使用的一种溴代阻燃剂, 具有高亲脂性、难降解性、生物累积性和高毒性, 同系物繁多, 为典型的持续性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs)^[1~7]. 近年来, 多溴联苯醚不断在环境介质及动植物体中被检出, 浓度呈上升趋势, 引起了全世界范围内的广泛关注^[8, 9]. 由于零价铁 (zero-valent iron, ZVI) 比表面积大, 活性高, 降解速率快, 二次污染少等特点, 而被广泛应用于环

境修复中^[10]. 最近的研究表明, ZVI 可以降解卤代脂环族和芳香族等化合物, 如 PCBs 和 PBDEs 等^[11]. Keum 等^[12] 和 Zhuang 等^[13] 分别采用微米 ZVI 和纳米 ZVI (nZVI) 降解 PBDEs, 发现 PBDEs 可

收稿日期: 2013-07-30; 修订日期: 2013-10-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51108014); 教育部博士点基金项目 (20111102120045)

作者简介: 杨雨寒 (1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为持久性有机污染物的降解, E-mail: yangyh@sce.buaa.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: liangdw@buaa.edu.cn

被 ZVI 有效降解,并表现为逐级脱溴为主降解过程.然而,PBDEs 的高亲油性致使其与 ZVI 表面接触位点少,阻碍了反应的快速进行,因此 ZVI 降解 PBDEs 的速率仍有待提高.研究表明,表面活性剂可以增加微溶有机物在不活泼表面(如水中的土壤或者沉积物)的表面浓度^[14-16].因此在降解过程中适量的添加表面活性剂能增加反应位点,加快反应速率.

PBDEs 在迁移过程中经过缓慢的光、化学、生物的脱溴反应之后,在环境中衍生出更多低溴代 PBDEs 同系物^[17-19],其毒性不仅与卤代个数有关,还与取代位置有关^[20,21].因此,对 PBDEs 降解产物的定性至关重要.气相色谱质谱联机(GC-MS)常用来分离与检测 PBDEs 同系物^[22,23].然而由于相同溴代个数的 PBDEs 同系物质荷比相同,因此 GC-MS 也只能得到未知产物的溴代个数. PBDEs 在 GC 中的分离时间不仅取决于分子大小和溴代个数,溴代位置也对洗脱时间产生影响^[24],气相色谱电子捕获检测器(GC-ECD)根据 PBDEs 同系物在 GC 中的保留时间和同系物的质量片段模式将同系物分离并检测,结合对应的标准物质和特定的定性分析方法可准确鉴定 PBDEs 的各同系物. Korytar 等^[25]使用 7 种不同固定相的色谱柱检测了 126 种 PBDE 的洗脱顺序.基于这些数据,Wang 等^[26]结合 PBDEs 的分子结构和量子化学描述符构建了 QSRR 模型来预测 209 种 PBDEs 的 RRTs. Rayne 等^[27]采用 46 种 PBDEs 同系物的分子量和邻间对位置的溴取代量,建立了对所有 PBDEs 适用的多元线性回归模型. Wei 等^[1]检测了 180 种 PBDEs 在不同检测条件下的保留时间,建立了更完善的数据库.通过该数据库,改进了 QSRR 模型,建立了非线性回归模型,得出不同检测条件下的 PBDEs 出峰时间符合 3 次回归方程.由于该数据库数据量较多,该模型能更准确地推断未知 PBDEs.

本研究拟利用液相还原合成的 nZVI 对典型的商用八溴联苯醚(octa-BDE)混合物进行降解,分析 nZVI 对 PBDEs 在水相体系中降解动力学.通过 GC-ECD 对 octa-BDE 及其还原脱溴产物、39 种混合标样分别进行检测并计算各物质的 RRT,再依据 39 种混标的 RRT 与文献中相应各物质 RRTI,采用 3 次回归方程拟合,建立 PBDEs 定性 QSRR 模型.依据模型得到每种产物的 RRTI,再与文献数据库中的 RRTI 比对,定性未知 PBDEs 降解产物.最终推导出 nZVI 对 octa-BDE 的还原降解途径.

1 材料与方法

1.1 nZVI 的制备与表征

本实验采用传统的液相还原法制备零价纳米铁^[28].采用蠕动泵向高速搅拌的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 水溶液中滴加 NaBH_4 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 水溶液,滴加速度为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Fe^{2+} 和 BH_4^- 的摩尔比为 1:2,过量的 BH_4^- 保证 Fe^{2+} 完全反应.利用冰浴减缓反应过程晶粒长大速率.反应结束后,继续冰浴搅拌 30 min 使未反应完全的 NaBH_4 分解完全,并排出反应过程中产生的氢气.混合液体经真空抽滤,剩余固体用去离子水洗涤 3 次得到 nZVI,转移至 20 mL 安瓿瓶中氮气密封,加入除氧水并超声分散,制备成 nZVI 的浓度为 $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 水溶液.采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)表征 nZVI 形态,采用 BET 法测试 nZVI 的比表面积.

1.2 nZVI 降解 PBDEs

将分散好的 nZVI 水溶液稀释至浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,分装至 4 mL 小瓶中,添加 Triton X-100(聚乙二醇辛基苯基醚)至终浓度 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.最后用 $10 \mu\text{L}$ 注射针添加 octa-BDE(octa-BDE 中主要包括 6 种 PBDEs 同系物,分别是 BDE153、BDE183、BDE196、BDE197、BDE203、BDE207;溶解至色谱纯异辛烷,浓度 $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),使 octa-BDEs 初始浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应体系共 1 mL.将待降解 PBDEs 小瓶放置在转速为 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的摇床中恒温 30°C 反应.在不同的时间终止反应.反应体系 PBDEs 采用液液法萃取.在反应溶液中加入与反应液等体积的异辛烷,混合液涡旋振荡 5 min, $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心,提取上清液待测,回收率大于 90%.为了研究 nZVI 与 Triton X-100 之间的作用以及 PBDEs 与 Triton X-100 等反应溶液间的作用,分别设置两组对照实验,一组为不加 PBDEs,只含有 nZVI 和表面活性剂及溶剂;另一组不加 nZVI,只含有 PBDEs 和表面活性剂及溶剂.

1.3 PBDEs 的定量检测

本实验采用 GC-ECD(GC-2014C,岛津)和 DB-5 色谱柱($15 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$)对 PBDEs 及产物进行分离检测.采用程序升温如下:初始温度 110°C , $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 250°C 保持 2 min,最后 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 310°C 并保持 15 min,总运行时间为 33 min.载气为 N_2 ,柱压 60 kPa,进样量 $1 \mu\text{L}$,检测器温度 330°C .选取 39 种 PBDEs 混标 ($1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in Isooctane, AccuStandard, EO5113)作

为标样,对产物进行定量和定性分析.采用气相色谱-质谱仪(GC-MS; 6890N, Agilent)对结果进行验证.

以 PBDEs 39 种混标为标准,将溴代个数相同的同系物的浓度之和与峰面积之和作标准曲线.定量时将产物中溴代个数相同的同系物在 GC-ECD 中响应的峰面积相加,代入标准曲线,计算得到相同溴代个数同系物的总浓度.

1.4 PBDEs 降解产物定性分析

在程序升温情况下, PBDEs 的 209 种同系物均有各自对应的 RRTI^[1]. 将 39 种混标中各物质的 GC 保留时间用 BDE183 和 BDE47 的出峰时间平均值归一化得到 RRT, 查找出数据库中该物质对应的 RRTI (DB-5ms, 30 m), 采用 3 次回归方程拟合, 得到 RRT 和 RRTI 之间的关系, 建立 QSRR 模型. 将本研究中未知降解产物的 RRT 代入该曲线得到该产物对应的 RRTI, 并与数据库中的 RRTI (DB-5ms, 30 m) 对比, 结合已知的同系物确定未知产物. 由于 PBDEs 为逐一脱溴过程, 故可根据 PBDE 母体及已

知的产物排除不可能出现的物质(溴代位置与上下级产物不相符的物质), 并结合邻、间、对位的洗脱顺序(相同溴代 PBDE 在色谱柱中洗脱, 邻位取代同系物优先, 对位的取代物最后), 从而确定未知产物. 根据相同填料的色谱柱对 PBDEs 的洗脱顺序不变的特性, 本研究计算验证, 尽管依据不同柱长所对应 RRTI 建立的 QSRR 方程不同, 但是由各自模型推导得出的 PBDEs 相同, 故色谱柱长度不影响产物定性分析.

2 结果与讨论

2.1 nZVI 的表征

nZVI 的 XRD 谱图结果显示, 本实验利用液相合成法制得的 nZVI 的特征峰在 45° [图 1(a)]. XRD 中 Fe 的峰为漫散峰, 可能为非晶, 因此 Scherrer 公式无法准确计算出晶体粒径. SEM 表征显示 nZVI 颗粒均匀, 粒径在 50 ~ 100 nm, 但有聚集 [图 1(b)]. 采用 BET 比表面积测试法测得 nZVI 比表面积为 29 m²·g⁻¹.

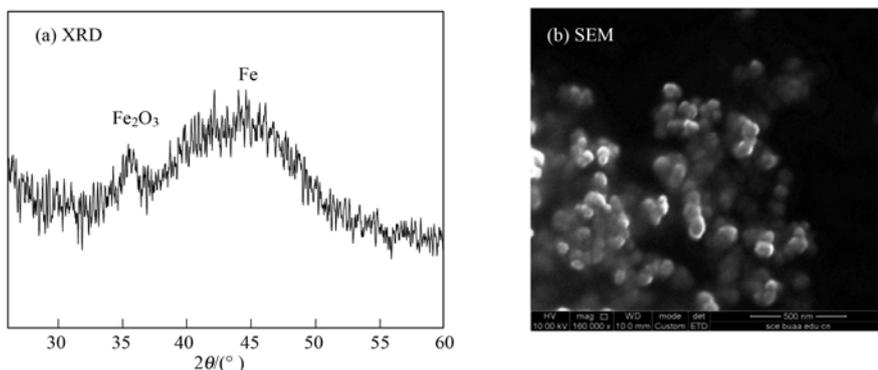


图 1 XRD 和 SEM 表征液相还原法制备的 nZVI

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) spectra and SEM image of nZVI produced by the liquid phase reduction method

2.2 nZVI 降解 octa-BDE

图 2 结果显示, 在室温下 nZVI 能快速降解水相中 octa-BDE. 母体 octa-BDE 同系物(溴代个数大于 6)在 6 h 内即被降解完全. 随着高溴代同系物的降解, 低溴代的产物逐一出现. 两组对照实验中都没有发现降解产物. 由于 PBDEs 两个苯环之间的四面体氧的存在, 所有 PBDE 分子的两个苯环都几乎相互垂直. 此外, 由于醚键的空间效应和电子效应, 这两个互成角度的苯环不可能处于同一二维平面. 因此, 不管溴的取代模式如何, PBDE 都不可能出现平面构型, 因此 PBDEs 在 GC 中分离洗脱的顺序主要由分子大小决定, 即由 PBDEs 溴取代个数决定. 相同溴代个数的同系物在 GC-ECD 中的出峰时间相

近, 即基本不会出现不同溴代个数的同系物出峰时间叠加的情况. 因此对比 39 种混标的出峰时间, 并结合 GC-MS 的检测结果, 可以将图 2 中的各物质分为 1 ~ 9 Br 的同系物. 图 2 表明, nZVI 降解的 octa-BDE 为从 n 个溴代至 $n-1$ 个溴代的同系物逐级脱溴过程. 这一现象与文献 [13, 29] 所得结论相似, 且该现象同样出现在 PBDEs 的微生物厌氧降解和微米铁的降解^[12]过程中.

图 3 表明了 octa-BDE 在 nZVI 作用下, 96 h 内不同溴代个数同系物相对浓度分布随时间变化. 由于纳米铁对高溴代同系物的降解作用优于低溴代的. 随着高溴代物的减少, 低溴代同系物由于生成速率大于其消耗速率, 呈先增加后减少的趋势.

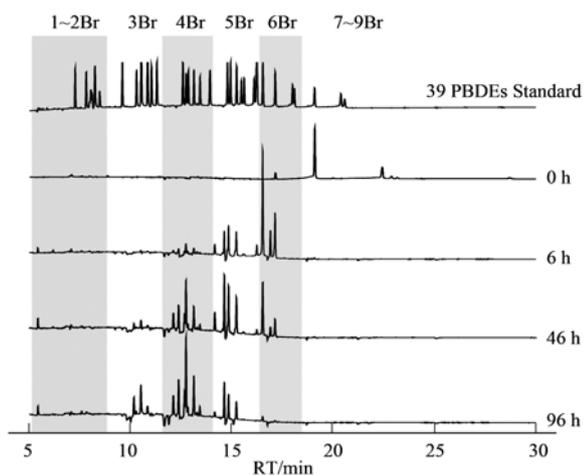


图2 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ nZVI 降解 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ octa-BDE 的 GC-ECD 色谱图

Fig. 2 GC-ECD chromatograms of octa-BDE degradation products by nZVI

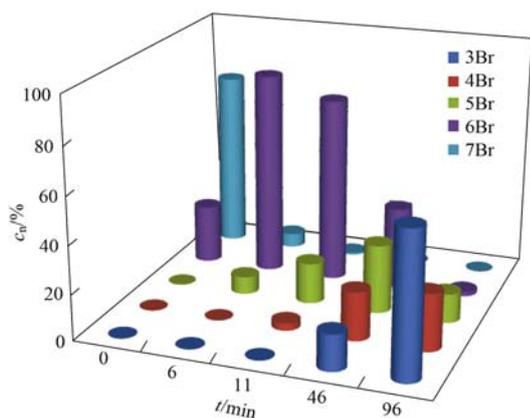


图3 octa-BDE 在 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ nZVI 作用下降解, 相同溴代个数同系物(产物)相对浓度分布随时间变化图

Fig. 3 Temporal variation of congener distribution of octa-BDE and its degradation byproducts using nZVI

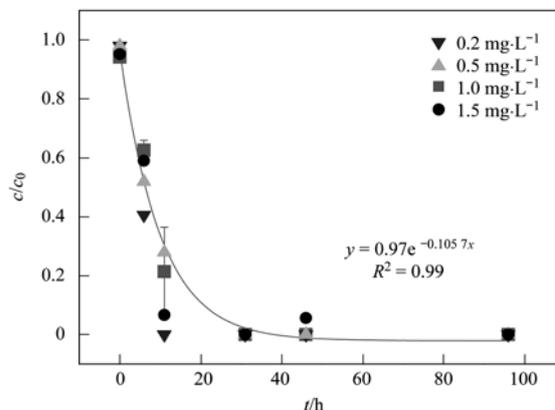
octa-BDE 的降解过程动力学可采用一级反应动力学方程来描述^[13].

$$\frac{c}{c_0} = \exp(-kt) \quad (1)$$

式中, c_0 和 c 分别表示 octa-BDE 的初始浓度和反应过程中任意时刻的浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); k 为一级反应速率常数 (h^{-1}); t 为反应时间 (h).

如图 4 所示, 采用指数方程拟合 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PBDE 在 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 nZVI 的作用下母体(7~9 Br)物质随时间的降解曲线, 其中 $R^2 = 0.99$, 符合一级反应动力学方程曲线. 本研究中 octa-BDE 中所有母体同系物(7~9 Br)的总降解表现反应速率常数为 0.106 h^{-1} , 用 nZVI 的投量标准化后的反应速率常数 $k_m =$

$1.06 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot (\text{h} \cdot \text{g})^{-1}$, 用铁投加量比表面积标准化后的反应速率常数 $k_{SA} = 3.66 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot (\text{h} \cdot \text{m}^2)^{-1}$. 结果表明, nZVI 的比表面积大, 与待降解物的接触位点多, 且活性高, 还原性强, 因此能快速降解 octa-BDE. 另外, Triton X-100 作为一种非离子表面活性剂它能使憎水性 PBDEs 与亲水性的铁更容易接触, 增加反应位点. 而且 Triton X-100 与 PBDEs 同样具有醚键, 相同的结构, 使反应更容易进行. 二者共同作用使降解过程更容易发生, 且加快反应速率. 改变 PBDE 母体初始浓度, 得到了同样的规律与 k 值, 证实了该反应符合一级反应动力学方程.



其中拟合曲线为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 octa-BDE 随时间降解曲线

图4 不同浓度 octa-BDE 在 nZVI 作用下, 母体 PBDEs 的相对浓度随时间的变化

Fig. 4 Degradation of octa-BDE by nZVI at various initial concentrations

2.3 nZVI 降解 PBDEs 产物定性分析

依据 QSRR 模型的建立方法, 本研究得到了拟合 RRT 与 RRTI 之间的 3 次方程:

$$y = 0.5575x^3 - 0.6031x^2 + 1.1093x + 0.0247 \quad (2)$$

$R^2 = 0.9995$, 残差平方和 (RSS) 为 8.36×10^{-6} , 故本实验的数据拟合准确度较高. 将母体中 BDE183 和 BDE153 的 RRT 代入方程得到 RRTI 并与数据库^[1]中该物质的 RRTI 对比 (图 5), 验算该模型预测的准确度, 误差分别为 3% 和 7%. 因此该模型可用于本实验中未知产物的推断.

本研究可检测到的 PBDEs 产物和母体共 24 个 (如图 2), 包含 6 个母体化合物和 18 个降解产物; 其中 10 个产物与混标中的物质出峰时间一致, 可依据混标准确定性; 另外 8 个产物采用 QSRR 模型预测. 表 1 为本研究产物定性的过程. 由于实验误差和拟合方程的偏差, 根据未知产物的 GC 保留出峰时间计算得到其对应 RRTI, 在数据库^[1]中查找出该

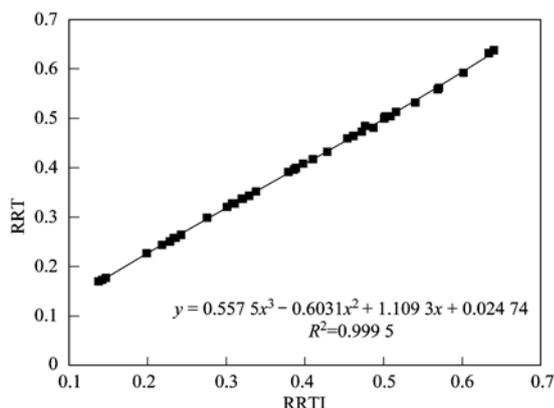


图5 39种PBDEs混标的RRT与RRTI拟合曲线

Fig. 5 Regression fitting curve of RRTI and RRT of 39 PBDEs standard

值最邻近的多个 RRTI 值.

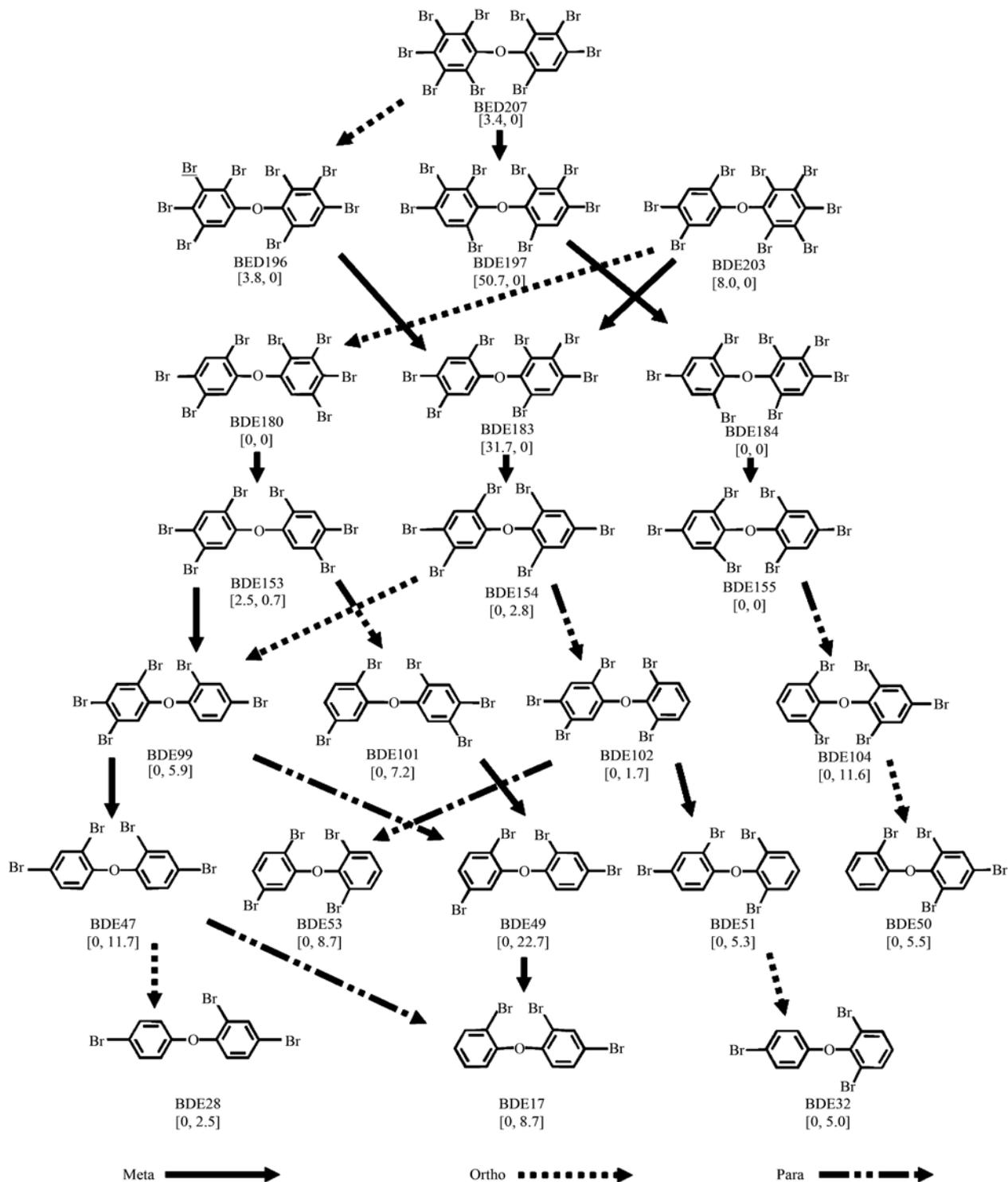
图6为推测的nZVI降解octa-BDE的途径. 根据产物定量定性分析,分别比较octa-BDEs在nZVI作用下从0h时所有同系物的邻、间、对位的溴原子总数与114h时个取代位置的溴原子总数,得到邻、间、对位置的溴原子的取代率分别为24%、73%、54%. 其中,间位溴原子的取代率最高,因为其空间位置相比邻位溴原子离醚键远,空间位阻较小,因而该处重叠的电子云斥力较小,溴原子更容易被氢原子取代^[20]. 另外,PBDEs间位溴原子的数量高于对位溴原子,约为其两倍,故在降解过程中间位取代率高于对位和邻位取代率. 同时,间位取代不仅个数多,而且取代量大,与上述推论相符.

表1 octa-BDE母体与降解产物列表¹⁾

Table 1 List of parent compound of octa-BDE and degradation products

RT/min	Parent	Std	RRTI Calc.	RRTI Theor.	PBDE Theor.	PBDE Judged
28.640	✓					207
23.110	✓					196
22.830	✓					203
22.397	✓					197
20.000			0.627 1	0.626 9 0.628 7	172 180	180
19.087	✓	✓				183
18.777			0.592 9	0.589 2 0.595 9	184 178	184
17.147	✓	✓				153
16.540		✓				154
16.247		✓				155
15.233		✓				99
14.850			0.459 1	0.458 9 0.460 2	92/109 101	101
14.640			0.452 0	0.448 4/0.449 0 0.453 9	94/102 100	102
14.167			0.435 7	0.431 0 0.433 7 0.436 0	104 103 121	104
13.137		✓				47
12.753		✓				49
12.677			0.384 1	0.380 3 0.385 1	51 80	51
12.390			0.374 1	0.364 6/0.365 4/0.366 2 0.375 4	73/69/50 52	50
12.130			0.365 1	0.354 9 0.362 2	54 53	53
10.857		✓				28
10.530		✓				17
10.297		✓				32
7.843		✓				7
5.457		✓				1

1) RT:实验所得PBDEs的GC-ECD出峰保留时间; Parent:母体octa-BDE中所含的PBDE同系物; Std:39种混标中含有的PBDE同系物; RRTI Calc.:实验计算所得RRTI; RRTI Theor.:数据库中RRTI(DB-5MS, 30 m)^[1]; PBDE Theor.:数据库中的RRTI对应的PBDEs名称; PBDE Judged:最终推断确定的PBDEs



各物质下方数字分别代表初始与反应 114 h 该物质的摩尔分数; O、M、P 分别代表为邻位、间位、对位的脱溴反应过程

图 6 nZVI 降解 octa-BDE 的途径

Fig. 6 Possible reduction pathways of octa-BDE by nZVI

3 结论

采用液相还原法制备的纳米零价铁(nZVI),在含有表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-

100)的条件下,快速降解 octa-BDE,且其降解过程符合类一级反应动力学方程,降解过程为从 n 个溴代至 $n-1$ 个溴代的同系物逐级脱溴过程.并利用 39 种 PBDEs 混标,建立了在缺乏标准样品的情况下

PBDEs 降解产物的有效分析方法. 并对 octa-BDE 降解产物进行定性分析, 推导得到了 octa-BDE 的降解途径. 结果表明, nZVI 对 PBDEs 的逐级脱溴过程中, 间位的溴原子最容易被取代.

参考文献:

- [1] Wei H, Yang R Q, Li A, *et al.* Gas chromatographic retention of 180 polybrominated diphenyl ethers and prediction of relative retention under various operational conditions [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, **1217**(17): 2964-2972.
- [2] La Guardia M J, Hale R C, Harvey E. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (20): 6247-6254.
- [3] Ni K, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* A review of human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in China [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2013, **216**(6): 607-23.
- [4] Tang L, Lei B, Xu G, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in human hair from the college environment: comparison with indoor dust [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, **91**(4): 377-81.
- [5] Viberg H, Johansson N, Fredriksson A, *et al.* Neonatal exposure to higher brominated diphenyl ethers, hepta-, octa-, or nonabromodiphenyl ether, impairs spontaneous behavior and learning and memory functions of adult mice [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, **92**(1): 211-218.
- [6] 汪芳, 葛蔚, 柴超, 等. 氮磷浓度对东海原甲藻优势种群吸附 BDE28 和 BDE47 的影响 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 2992-3001.
- [7] 赵高峰, 周怀东, 杜苗, 等. 海河流域 14 条河流表层沉积物中多溴联苯醚的分布特征 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(7): 2069-2073.
- [8] Hites R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (4): 945-956.
- [9] Cequier E, Marce R M, Becher G, *et al.* Determination of emerging halogenated flame retardants and polybrominated diphenyl ethers in serum by gas chromatography mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, **1310** (1): 126-132.
- [10] Li X Q, Elliott D W, Zhang W X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: Materials and engineering aspects [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2006, **31**(4): 111-122.
- [11] Li A, Tai C, Zhao Z, *et al.* Debromination of decabrominated diphenyl ether by resin-bound iron nanoparticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41** (19): 6841-6846.
- [12] Keum Y S, Li Q X. Reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers by zerovalent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(7): 2280-2286.
- [13] Zhuang Y, Ahn S, Luthy R G. Debromination of polybrominated diphenyl ethers by nanoscale zerovalent iron: pathways, kinetics, and reactivity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(21): 8236-8242.
- [14] 闫梦玥, 庞志华, 李小明, 等. 有机蒙脱石负载纳米铁去除溶液中四溴双酚 A 的研究 [J]. *环境科学*, 2013, **34** (6): 2249-2255.
- [15] Loraine G A. Effects of alcohols, anionic and nonionic surfactants on the reduction of PCE and TCE by zero-valent iron [J]. *Water Research*, 2001, **35**(6): 1453-1460.
- [16] Bouras O, Bollinger J C, Baudu M, *et al.* Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays [J]. *Applied Clay Science*, 2007, **37**(3-4): 240-250.
- [17] Gorgy T, Li L Y, Grace J R, *et al.* Migration of polybrominated diphenyl ethers in biosolids-amended soil [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **172**: 124-130.
- [18] Watkins D J, McClean M D, Fraser A J, *et al.* Associations between PBDEs in office air, dust, and surface wipes [J]. *Environment International*, 2013, **59**: 124-132.
- [19] Davis E F, Klosterhaus S L, Stapleton H M. Measurement of flame retardants and triclosan in municipal sewage sludge and biosolids [J]. *Environment International*, 2012, **40**: 1-7.
- [20] Wang Y W, Liu H X, Zhao C Y, *et al.* Quantitative structure-activity relationship models for prediction of the toxicity of polybrominated diphenyl ether congeners [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(13): 4961-4966.
- [21] Yang W H, Shen S D, Mu L L, *et al.* Structure-activity relationship study on the binding of PBDEs with thyroxine transport proteins. [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, **30**(11): 2431-2439.
- [22] Eljarrat E, De la Cal A, Barcelo D. Potential chlorinated and brominated interferences on the polybrominated diphenyl ether determinations by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, **1008**(2): 181-192.
- [23] Hassine S B, Ameer W B, Gandoura N, *et al.* Determination of chlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in human milk from Bizerte (Tunisia) in 2010 [J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(4): 369-77.
- [24] Li X, Gao Y, Guo L H, *et al.* Structure-dependent activities of hydroxylated polybrominated diphenyl ethers on human estrogen receptor [J]. *Toxicology*, 2013, **309**: 15-22.
- [25] Korytar P, Covaci A, De Boer J, *et al.* Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven capillary gas chromatographic columns [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, **1065** (2): 239-249.
- [26] Wang Y W, Li A, Liu H X, *et al.* Development of quantitative structure gas chromatographic relative retention time models on seven stationary phases for 209 polybrominated diphenyl ether

- congeners [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, **1103**(2): 314-328.
- [27] Rayne S, Ikonou M G. Predicting gas chromatographic retention times for the 209 polybrominated diphenyl ether congeners [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, **1016**(2): 235-248.
- [28] Liu Y Q, Majetich S A, Tilton R D, *et al.* TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(5): 1338-1345.
- [29] He J, Robrock K R, Alvarez-Cohen L. Microbial reductive debromination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(14): 4429-4434.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明。

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为。自即日起,我们各刊在接受作者投稿时,要求论文全体作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创性研究成果,文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分)未曾发表亦未曾投其它科技期刊。

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前,所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊。

我们将认真对待作者所作的上述承诺,并建立信息共享机制,对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者)采取联合行动。

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任。我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法,并积极宣传和配合。

《环境科学》编辑部

《中国环境科学》编辑部

《环境科学学报》编辑部

《Journal of Environmental Sciences》编辑部

CONTENTS

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

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年3月15日 35卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 3 Mar. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行