

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第1期

Vol.37 No.1

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

碳质大气颗粒物的扫描质子微探针分析 包良满,刘江峰,雷前涛,李晓林,张桂林,李燕 (1)

中国8个城市大气多溴联苯醚的污染特征及人体暴露水平 林海涛,李琦路,张干,李军 (10)

广州城区秋冬季大气颗粒物中WSOC吸光性研究 黄欢,毕新慧,彭龙,王新明,盛国英,傅家谟 (16)

南京地区大气PM_{2.5}潜在污染源硫碳同位素组成特征 石磊,郭照冰,姜文娟,芮茂凌,曾钢 (22)

青奥会前后南京PM_{2.5}重金属污染水平与健康风险评估 张恒,周自强,赵海燕,熊正琴 (28)

南昌市秋季大气PM_{2.5}中金属元素富集特征及来源分析 林晓辉,赵阳,樊孝俊,胡恭任,于瑞莲 (35)

南京北郊冬春季大气能见度影响因子贡献研究 马佳,于兴娜,安俊琳,朱彬,于超,朱俊,夏航 (41)

边界层低空急流导致北京PM_{2.5}迅速下降及其形成机制的个例分析 廖晓农,孙兆彬,何娜,赵普生,马志强 (51)

电厂燃煤烟尘PM_{2.5}中化学组分特征 王毓秀,彭林,王燕,张腾,刘海利,牟玲 (60)

2014年APEC期间北京市空气质量改善分析 程念亮,李云婷,张大伟,陈添,孙峰,李令军,李金香,周一鸣,杨妍妍,姜磊 (66)

APEC会议期间北京机动车排放控制效果评估 樊守彬,田灵娣,张东旭,郭津津 (74)

晋城城市扬尘化学组成特征及来源解析 王燕,彭林,李丽娟,王毓秀,张腾,刘海利,牟玲 (82)

北京市混凝土搅拌站颗粒物排放特征研究 薛亦峰,周震,钟连红,闫静,曲松,黄玉虎,田贺忠,潘涛 (88)

长株潭地区人为源氨排放清单及分布特征 尤翔宇,刘湛,张青梅,漆燕,向仁军,苏艳蓉 (94)

长春城市水体夏秋季温室气体排放特征 温志丹,宋开山,赵莹,邵田田,李思佳 (102)

查干湖和新立城水库秋季水体悬浮颗粒物和CDOM吸收特性 李思佳,宋开山,赵莹,穆光熠,邵田田,马建行 (112)

不同地质背景下河流水化学特征及影响因素研究:以广西大溶江、灵渠流域为例 孙平安,于爽,莫付珍,何师意,陆菊芳,原雅琼 (123)

大渡河老鹰岩河段的水生生物群落结构及水质评价 黄允优,曾焯,刘守江,马永红,胥晓 (132)

西湖龙泓洞流域暴雨径流氮磷流失特征 杨帆,蒋铁锋,王翠翠,黄晓楠,吴芝斌,陈琳 (141)

合肥城郊典型农业小流域土壤磷形态及淋失风险分析 樊慧慧,李如忠,裴婷婷,张瑞钢 (148)

辽河入海口及城市段柱状沉积物金属元素含量及分布特征 王维契,周俊丽,裴淑玮,刘征涛 (156)

水源水库沉积物中营养元素分布特征与污染评价 黄廷林,刘飞,史建超 (166)

低分子量有机酸对三峡水库消落区土壤中汞赋存形态及其活性的影响 游蕊,梁丽,覃蔡清,邓晗,王定勇 (173)

北京市凉水河表层沉积物中砷含量及其赋存形态 王馨慧,单保庆,唐文忠,张超,王闯 (180)

紫外辐射对小球藻混凝效果作用途径探讨 王文东,张轲,许洪斌,刘国旗 (187)

二氧化钛光催化氧化阿散酸 许文泽,杨春风,李静,李建斐,刘会芳,胡承志 (193)

紫外光照下盐酸环丙沙星的光解性能 段伦超,王凤贺,赵斌,陈亚君 (198)

氢氧化镧-天然沸石复合材料对水中低浓度磷酸盐的吸附作用 林建伟,王虹,詹艳慧,陈冬梅 (208)

纳米TiO₂吸附HgCl₂水溶液中Hg(II) 周雄,张金洋,王定勇,覃蔡清,徐凤,罗程钟,杨熹 (220)

好氧生化污水处理厂化学品暴露预测模型构建 周林军,刘济宁,石利利,冯洁,徐炎华 (228)

3种苯胺类化学品在好氧污水处理模拟系统中的降解特性 古文,周林军,刘济宁,陈国松,石利利,徐炎华 (240)

Fe(II)活化过硫酸钠深度处理工业园区污水处理厂出水 朱松梅,周振,顾凌云,蒋海涛,任佳懿,王罗春 (247)

长江三角洲区域表土中多环芳烃的近期分布与来源 李静雅,吴迪,许芸松,李向东,王喜龙,曾超华,付晓芳,刘文新 (253)

直链烷基苯指示城市化过程初步研究 徐特,曾辉,倪宏刚 (262)

龙口煤矿区土壤重金属污染评价与空间分布特征 刘硕,吴泉源,曹学江,王集宁,张龙龙,蔡东全,周历媛,刘娜 (270)

水分减少与增温处理对冬小麦生物量和土壤呼吸的影响 吴杨周,陈健,胡正华,谢燕,陈书涛,张雪松,申双和,陈曦 (280)

中水浇灌对土壤重金属污染的影响 周益奇,刘云霞,傅慧敏 (288)

生物质炭对果园土壤团聚体分布及保水性的影响 安艳,姬强,赵世翔,王旭东 (293)

3种工业有机废弃物对铅锌尾矿生物化学性质及植物生长的影响 彭禧柱,杨胜香,李凤梅,曹建兵,彭清静 (301)

丛枝菌根真菌对铈污染土壤上玉米生长和铈吸收的影响 王芳,郭伟,马朋坤,潘亮,张君 (309)

珠江三角洲典型区域农产品中邻苯二甲酸酯(PAEs)污染分布特征 李彬,吴山,梁金明,邓杰帆,王珂,梁文立,曾彩明,彭四清,张天彬,杨国义 (317)

三峡库区重金属的生物富集、生物放大及其生物因子的影响 韦丽丽,周琼,谢从新,王军,李君 (325)

起源喀斯特溶洞湿地稻田与旱地土壤的微生物数量、生物量及土壤酶活性比较 靳振江,曾鸿鹄,李强,程亚平,汤华峰,李敏,黄炳富 (335)

序批式生物反应器填埋场脱氮微生物多样性分析 李卫华,孙英杰,刘子梁,马强,杨强 (342)

铁氮掺杂碳纳米管/纤维复合物制备及其催化氧还原的效果 杨婷婷,朱能武,芦昱,吴平霄 (350)

运行微生物燃料电池减排稻田土壤甲烷的研究 邓欢,蔡旅程,姜允斌,钟文辉 (359)

通风策略对污泥生物干化过程中含氮气体和甲烷排放的影响 齐鲁,魏源送,张俊亚,赵晨阳,才兴,张媛丽,邵春岩,李洪枚 (366)

高温生物滤塔处理污泥干化尾气的研究 陈文和,邓明佳,罗辉,丁文杰,李琳,林坚,刘俊新 (377)

应用FCM-qPCR方法定量检测水中常见病原体 王明星,柏耀辉,梁金松,霍咏,杨婷婷,袁林江 (384)

乙腈和正己烷对环境特征污染物免疫传感分析的影响 娄雪宁,周丽萍,宋丹,杨荣,龙峰 (391)

废弃菌糠资源化过程中的成分变化规律及其环境影响 楼子墨,王卓行,周晓馨,傅瑞琪,刘榆,徐新华 (397)

《环境科学》征订启事(9) 《环境科学》征稿简则(15) 信息(50, 165, 186, 287)

3 种苯胺类化学品在好氧污水处理模拟系统中的降解特性

古文^{1,2}, 周林军^{2,3}, 刘济宁^{2*}, 陈国松^{1*}, 石利利², 徐炎华³

(1. 南京工业大学化学与分子工程学院, 南京 211816; 2. 环境保护部南京环境科学研究所, 国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室, 南京 210042; 3. 南京工业大学环境学院, 南京 211816)

摘要: 采用好氧生化污水处理模拟实验方法, 研究了不同水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 下 4-硝基苯胺、4-异丙基苯胺和 2-氯-4-硝基苯胺的去除率。结果表明, HRT 为 6 h、12 h 和 24 h 时, 系统 DOC 去除率依次为 70.2%、80.3% 和 88.3%, 4-硝基苯胺去除率分别为 48%、64.7% 和 75%, 4-异丙基苯胺的去除率分别为 66%、76% 和 91%, 提高 HRT 可促进溶解性有机碳和苯胺类化学品的去除。2-氯-4-硝基苯胺在不同 HRT 条件下较难去除, 去除率平均值低于 20%。生物降解动力学实验结果表明, 4-硝基苯胺、4-异丙基苯胺和 2-氯-4-硝基苯胺在 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 好氧活性污泥中的降解符合一级动力学方程, 回归系数大于 0.95, 生物降解半衰期依次为 6.01 h、16.16 h 和 123.75 h。异丙基对苯胺类化学品生物降解具有积极作用, 而硝基和氯原子等基团抑制生物降解性。

关键词: 苯胺类化学品; 生物降解; 动力学; DOC; 水力停留时间

中图分类号: X703.1; X824 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)01-0240-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.01.031

Degradation Characteristics of Three Aniline Compounds in Simulated Aerobic Sewage Treat System

GU Wen^{1,2}, ZHOU Lin-jun^{2,3}, LIU Ji-ning^{2*}, CHEN Guo-song^{1*}, SHI Li-li², XU Yan-hua³

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China; 2. Key Laboratory of Pesticide Environment Assessment and Pollution Control, Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042, China; 3. College of Environment, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: The removal rates of 4-nitroaniline, 4-isopropyl aniline and 2-chloro-4-nitroaniline under different hydraulic retention time (HRT) were tested by employing a simulation method of aerobic biochemical sewage treatment technology in this study. The results showed that when HRT was 6 h, 12 h, and 24 h, the removal rates of dissolved organic carbon (DOC) were 70.2%, 80.3% and 88.3%, the removal rates of 4-nitroaniline were 48%, 64.7% and 75%; and the removal rates of 4-isopropyl aniline were 66%, 76% and 91%, respectively. It was concluded that increasing HRT could promote the removal rates of DOC and aniline chemicals. In contrast, 2-chloro-4-nitroaniline was difficult to be removed. The removal rates were less than 20% under all tested conditions. The kinetics analysis showed that the biodegradation of 4-nitroaniline, 4-isopropyl aniline and 2-chloro-4-nitroaniline in aerobic activated sewage ($3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) accorded with the first order kinetics and the regression coefficients were > 0.95 . The half-life time of biodegradation was 6.01 h, 16.16 h, 123.75 h, respectively. In general, functional groups such as isopropyl had a positive effect on the biodegradation of aniline chemicals, whereas substituents such as nitro group and chlorine atom had an inhibitory effect.

Key words: aniline chemicals; biodegradation; kinetics; DOC; hydraulic retention time

苯胺类化学品广泛用于染料、农药、橡胶以及油漆的制造中^[1-3], 此类化学品易随着工业废水、农业径流水、生活污水排放到环境中, 对水生生物和人体健康产生潜在危害^[4,5]。

化学品在环境中的去除途径主要有挥发、水解、吸附^[6,7]和生物降解。由于苯胺类化学品亨利常数较低, 且不含有易于水解的官能团, 挥发和水解并非其在污水处理厂 (sewage treat plant, STP) 中的主要去除过程^[8], 而主要是以生化作用去除含苯胺类化学品的废水^[9,10]。在以生化方法为主要工艺的污水处理厂中, pH、温度、微生物活性、活性污泥

浓度以及水力停留时间 (hydraulic retention time, HRT) 等条件对化学品的去除过程影响较大^[11]。因此研究苯胺类化学品在污水处理厂中的归趋过程, 对于评估其环境暴露, 环境风险防控具有重要意义。

生物降解性测试目前普遍采用经济合作与发展

收稿日期: 2015-07-05; 修订日期: 2015-08-28

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2013AA060A308); 环境保护公益性行业科研专项 (201309028)

作者简介: 古文 (1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为化学品生态风险评估, E-mail: guwen_1224@163.com

* 通讯联系人, E-mail: ljn@nies.org; gschen3303@sina.com

组织提出的化学品生物降解性测试导则,包括快速生物降解性 301、固有生物降解性 302 和模拟生物降解性 303A^[12],利用这种层层递进的方式来评估其在环境中的归趋过程.模拟生物降解 303A 与快速生物降解性测试(301 系列)的不同之处在于测试过程中活性污泥的浓度高低以及活性污泥是否经过驯化等;模拟生物降解 303A 是更高水平的测试,更接近于实际情况,比快速生物降解性 301、固有生物降解性 302 的结果更真实和可靠^[13],能为评估化学品在污水处理厂的去和归趋提供有效的实验数据^[14].

4-硝基苯胺以及氯代苯胺是一类典型的苯胺取代物,可以通过皮肤以及眼睛渗透进动物体,具有潜在的致癌以及诱发基因突变^[15,16]的严重影响,近年来许多国家将此类物质列为优先污染物^[17,18],4-异丙基苯胺主要来源于除草剂异丙隆的合成和代谢^[19],但是关于它们的环境风险影响现在文献中鲜有报道,因此,本文在 303A 方法的基础上着重研究了不同水力停留时间条件下 4-硝基苯胺、4-异丙基苯胺和 2-氯-4-硝基苯胺的生物降解性,探讨了这 3 种化学品的生物降解动力学及降解影响因素,期为此类化学品的环境暴露评估以及废水处理提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

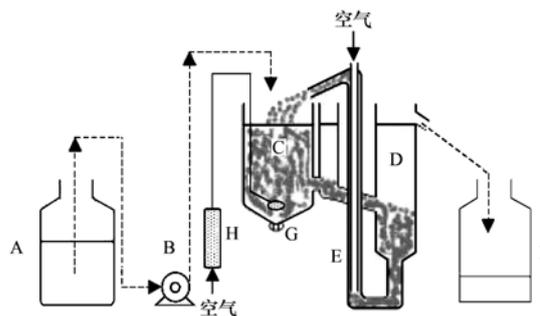
好氧生化污水处理模拟系统(KLD4N/SR,德国)见图 1;液质联用仪(LC:Agilent Technologies1290 Infinity;MS/MS:AB SCIEX QTRAP 4500,美国);TOC 分析仪(3100,耶拿,德国);分析天平(MS105DU,梅特勒,瑞士);高速冷冻离心机(CR22GII,日立,日本);水质多参数测定仪(HQ 40d,哈希,美国);纯水器(Millii-Q,密里博,美国).

4-硝基苯胺(CAS:100-01-6,分析纯);4-异丙基苯胺(CAS:99-88-7,分析纯);2-氯-4-硝基苯胺(CAS:121-87-9,分析纯)均购自百灵威化学.甲醇(色谱纯,Merck KGaA).

实验中的活性污泥采自南京某生活污水处理厂的曝气池.

1.2 好氧生化污水处理模拟实验方法

生化污水处理模拟系统(如图 1)放置于室温($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$)避光环境中,将活性污泥悬浮液($3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)接种于曝气罐中,开启电源及曝气泵,连续



A. 贮存罐; B. 进水泵; C. 曝气罐(4.5 L);
D. 沉降池(2.3 L); E. 回流泵; F. 收集罐

图 1 好氧生化污水处理模拟系统

Fig. 1 Figure of aerobic biochemical sewage treatment simulation unit

充氧.并加入适量合成污水(牛肉浸膏 $11\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,蛋白胨 $16\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,尿素 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,NaCl $0.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{CaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ $0.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,磷酸氢二钾 $2.8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[20]作为提供活性污泥生长的能源.

实验期间不断向贮存罐中加入含苯胺类化学品和合成污水,保持进水苯胺类化学品的浓度为 $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 且溶解性有机碳浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.开启进水提升泵和污泥回流泵,初始实验溶液以 $420\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ 的流速进入曝气罐中,平均水力停留时间(HRT)约为 11.2 h ,污泥停留时间(sludge retention time,SRT)为 8 d .当化学品去除率达到稳定后,调整进水泵转速改变水力停留时间(6 、 12 和 24 h)继续测试.实验期间,每天测定曝气罐中活性污泥悬浮固体的浓度,并定期去除回流的剩余污泥,使污泥浓度稳定在 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

实验期间,定期取进水及出水各 10 mL ,过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜,加 $200\text{ }\mu\text{L}$ $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸酸化去除水样中无机碳后,用 TOC 分析仪测定 DOC,每个样品 3 个平行.使用水质多参数测定仪测定曝气罐中 pH、溶解氧(DO).从曝气罐中收集 100 mL 污泥,高速离心机($10\text{ }000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)离心 5 min 后弃去上清液,将下层污泥团称重后置于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 中烘干、称重,差值法计算混合液中的悬浮固体含量(mixed liquid suspended solid, MLSS).

LC-MS/MS 方法:取进水、出水以及回流污泥样品,加入等体积的甲醇超声 25 min 后过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜后,采用电喷雾离子源(ESI)、负电离模式、多反应离子监测扫描定量分析目标物.气帘气压 $350\text{ }000\text{ Pa}$,喷雾气压 $379\text{ }214\text{ Pa}$,辅助加热气压 $413\text{ }688\text{ Pa}$,源温度 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$,离子化电压 $5\text{ }500\text{ V}$.选

择 ZORBAX Eclipse Plus C18 Column (150 mm × 2.1 mm, 3.5 μm, Agilent, USA) 分离样品. 流动相 2 mmol·L⁻¹ 甲酸铵水溶液 (A) 和乙腈 (B), 以 0.5 mL·min⁻¹ 流速进行梯度洗脱, 进样量 5 μL, 梯度洗脱条件见表 1.

表 1 梯度洗脱程序

Table 1 Procedure of gradient elution

时间 /min	流速 /mL·min ⁻¹	流动相 A /%	流动相 B /%
0.01	0.5	95.0	5.0
6	0.5	5.0	95.0
6.1	0.5	95.0	5.0
7	0.5	95.0	5.0

1.3 生物降解动力学实验方法

模拟实验结束时, 此时活性污泥已对苯胺类化学品完全适应, 从曝气罐中取 200 mL 活性污泥悬浮液, 使用高速冷冻离心机 (5 000 r·min⁻¹) 离心 5 min 后弃去上清液, 然后用去离子水重新溶解污泥团, 充分混匀分散后重复上述步骤至少 3 次, 从而尽可能地完全洗涤污泥中的污染物, 最后用去离子水将洁净的污泥配制成 3 g·L⁻¹ 的悬浮液. 向其中添加 3 种苯胺类化学品, 浓度为 1 mg·L⁻¹, 持续搅拌培养, 确保溶解氧达到 2 mg·L⁻¹ 以上, 在 36 h 内定时取样并测定污泥悬浮液中的化学品浓度.

1.4 数据处理与计算

采用 Office Excel 表格计算与处理数据, 涉及的主要计算如下.

1.4.1 DOC 去除率计算

$$D_t(\%) = \frac{c_i - c_e}{c_i} \times 100 \quad (1)$$

式中, D_t 为系统中 t 时刻 DOC 去除率 (%); c_i 为进水 DOC 质量浓度 (mg·L⁻¹); c_e 为出水时的 DOC 质量浓度 (mg·L⁻¹).

1.4.2 化学品去除率计算

$$R(\%) = \frac{ST_i - ST_e}{ST_i} \times 100 \quad (2)$$

式中, R 为化学品去除率 (%); ST_i 为进水化学品质量浓度 (mg·L⁻¹); ST_e 为出水时化学品质量浓度 (mg·L⁻¹).

1.4.3 化学品去除动力学计算

$$d = d_0 e^{-kt} \quad (3)$$

式中, d 为 t 时刻化学品的残留百分比 (%); d_0 为化学品初始的残留百分比 (%); k 为反应速率 (h⁻¹); t 为时间 (h).

$$DT_{50} = \frac{\ln 2}{k} \quad (4)$$

式中, DT_{50} 为化学品浓度减少一半的时间 (h); k 为反应速率 (h⁻¹).

所得数据采用 Origin8 绘图软件作图.

2 结果与讨论

2.1 生化污水处理模拟系统运行情况

活性污泥中含有大量微生物, 微生物活性对化学品生物降解性结果影响显著. 模拟系统中 DOC 去除率, 是反映微生物活性以及系统是否运转正常的重要指标, 不同 HRT (6、12、24 h) 对系统 DOC 去除的结果见图 2. HRT 为 6、12 和 24 h 时, 系统 DOC 平均去除率从 70.2% 依次增加至 80.3%、88.3%. HRT 较短时, 化学品与微生物接触时间较短, 还未充分生物利用就被排出系统, 增加 HRT 可以促进化学品的降解; 但是实际污水处理厂中, 需根据进水量、进水水质、处理能力、运行成本等多方面因素综合设定合适的 HRT.

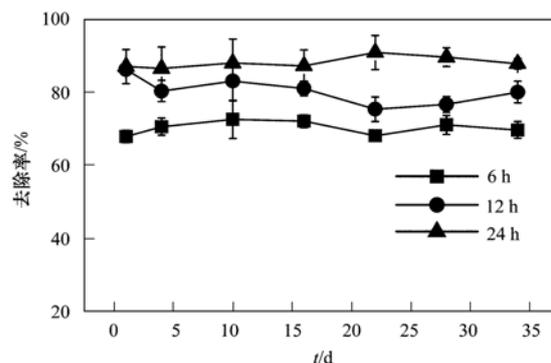


图 2 不同水力停留时间下的 DOC 去除率

Fig. 2 Removal rate of DOC at different hydraulic retention time

污水处理厂曝气池 pH 是影响生物降解性的重要影响因素, pH 过高不利于污泥生长, 还会破坏新生的污泥^[21]; pH 值过低时菌胶团生长受到抑制, 而真菌生长占据优势, 污泥絮体将遭到破坏和污泥膨胀等^[22]. 通常在好氧生化反应池中, 能降解硝基苯类化合物的优势菌属最适的 pH 为 6.5 ~ 8.5^[3, 23], 由图 3 可见, 本模拟实验曝气罐中 pH 维持在 6 ~ 8, 适宜开展苯胺类化学品的生物降解研究.

在好氧生化反应池中, 溶解氧是反映一个好氧系统生物活性能力的重要参数, 溶解氧浓度要达到 2 mg·L⁻¹ 以上时, 才能为好氧菌群提供充足的氧. 如图 3 所示, 实验期间, 氧化罐中溶解氧初始值为 4.4 mg·L⁻¹, 随着系统稳定运行后逐步稳定在 8.5 mg·L⁻¹, 由于本模拟系统较小, 通过连续曝气, 溶氧浓度较易控制.

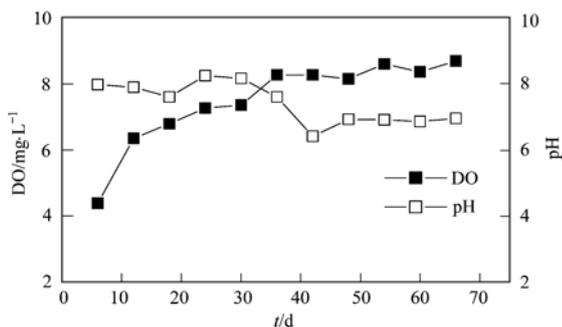


图3 实验过程中溶解氧和 pH 变化

Fig. 3 Variations of DO and pH during the test

2.2 HRT 对苯胺类化学品去除率的影响

在好氧生化污水处理模拟系统中, HRT 是影响化学品去除率的重要因素, 它是可以人为调控的关键参数. HRT 过大会使有机质过度增长从而对微生物产生聚集和毒性影响, HRT 过短会导致细菌分散冲蚀^[24], 因此有必要通过实验研究获取合适的水力停留时间, 从而维持系统的稳定运行以及准确的化学品去除率.

实验期间, 通过调节水力停留时间(12、24、6 h), 分析进、出水苯胺类化学品的去除率. 结果显示见图4, 初始 HRT 设置为 12 h 时, 3 种化学品 12 ~ 15 d 去除率非常低, 其中 2-氯-4-硝基苯胺和 4-硝基苯胺去除率基本为 0, 4-异丙基苯胺去除率约为 15%. 实验开始 21 d 后, 3 种物质开始有了明显的去除, 其中 2-氯-4-硝基苯胺去除率不稳定, 在 0 和 15% 之间波动; 4-硝基苯胺去除率从 28% 上升至 88%, 平均去除率约为 64.7%; 4-异丙基苯胺去除率从 30% 上升至 98%, 平均去除率约为 76%. 这 3 种化学品出现较长的降解停滞期(12 ~ 15 d), 在此期间, 微生物可能需适应此类化学品, 同时也可能是降解优势菌种的生长对数期.

实验开始 34 d 后, 将 HRT 由 12 h 调节为 24 h, 4-硝基苯胺去除率增加并维持在 69% ~ 89.4%; 4-异丙基苯胺去除率上升至 79% ~ 99%, 它们的平均去除率分别为 75% 和 91%. 2-氯-4-硝基苯胺去除率仍然很低, 去除率约为 11%.

实验开始 62 d 后, 将 HRT 由 24 h 调节为 6 h, 4-硝基苯胺去除率降低至 55%, 此后去除率在 35% ~ 56% 范围波动, 平均去除率为 48%. 4-异丙基苯胺去除率降至 59%, 此后去除率在 48% ~ 75% 范围波动, 平均去除率为 66%. 2-氯-4-硝基苯胺在 HRT 为 6 h 时, 去除率低于 15%.

分析可知, 当微生物适应 3 种苯胺类化学品后,

HRT 为 12 h 和 24 h 时, 4-硝基苯胺和 4-异丙基苯胺的平均去除率均可达到 80%; HRT 为 6 h 时, 4-硝基苯胺和 4-异丙基苯胺去除率显著降低, 且去除率稳定性降低; 2-氯-4-硝基苯胺则在所有条件下都未观察到明显的去除. 本研究表明在好氧污水处理系统中, HRT 为 24 h 时可以有效且稳定去除苯胺类化学品.

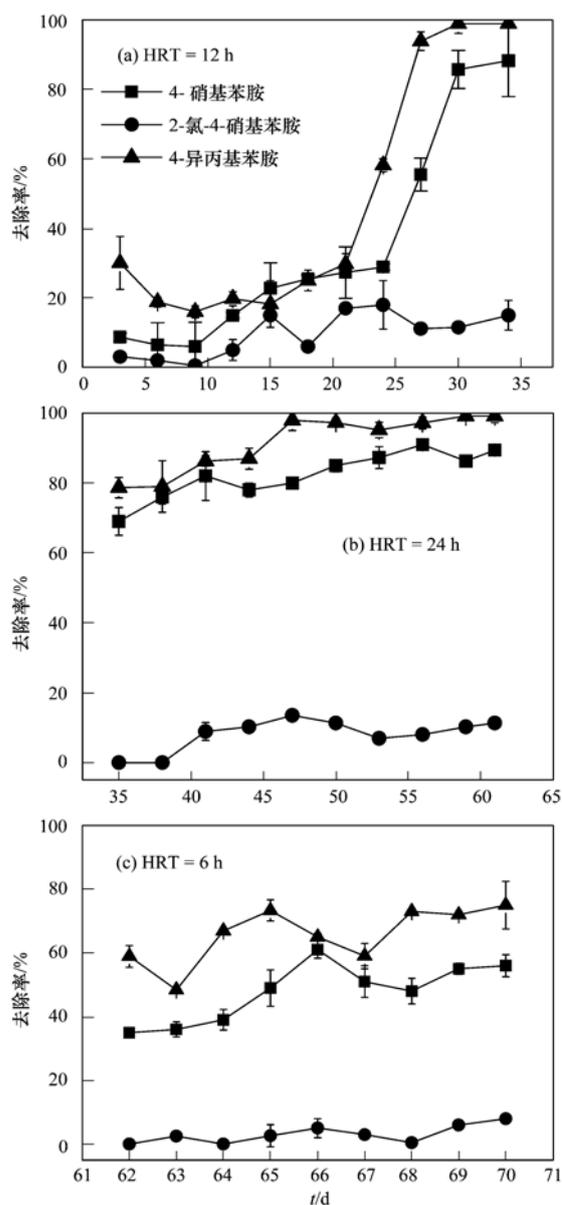


图4 苯胺类化学品在不同水力停留时间的降解速率曲线

Fig. 4 Biodegradation rate curves of aniline chemicals with different HRT

亨利常数(H)可用于表征化学品在水气界面之间的分配过程, 根据 Whiteman 双阻力理论, 当化学品 $H = 2.5 \text{ Pa} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{mol})^{-1}$ 时, 化学品从水相迁移至气相时, 水相的阻力为气相阻力的十分之一, 挥发速

率可以忽略^[25]. 4-硝基苯胺、4-异丙基苯胺以及2-氯-4-硝基苯胺 H 分别为 0.035、0.5 和 $9.67 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{mol})^{-1}$, 它们的 H 远小于 $2.5 \text{ Pa} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{mol})^{-1}$ ^[26], 因此在曝气过程中的挥发性损失可以忽略. 当化学品吸附系数 ($\lg k_{oc}$) 大于 3.3 时, 化学品可能会显著地吸附于污泥中并随剩余污泥排出系统^[27], 4-硝基苯胺、4-异丙基苯胺以及2-氯-4-硝基苯胺的 $\lg k_{oc}$ 分别为 1.64、2.53、2.25, 不具有显著吸附性. 此外, 有文献提到自然界中的硝基类芳香化合物以及2-氯-4-硝基苯胺只有通过人工催化发生光氧化反应, 并且自发的光降解反应对污染物去除的贡献值极低^[28,29], 好氧生化污水处理系统位于较暗的室内环境, 因此由光照引起的化学品轻微的降解可以忽略. 综上, 可以初步确定本研究中3种化学品在系统中的去除主要源自于生物降解.

2.3 苯胺类化学品的生物降解动力学

模拟生物降解性 303A 实验方法只能得到化学品的去除率结果, 无法得到化学品生物降解速率和降解动力学信息, 而该信息在化学品风险评估中可用于评估环境暴露水平. 本研究使用模拟实验中已经完全驯化和适应的活性污泥测定过的3种苯胺类化学品的生物降解动力学参数. 由图5降解曲线可知, 4-硝基苯胺和4-异丙基苯胺易降解, 36 h后生物降解率分别为80%和98%; 2-氯-4-硝基苯胺生物降解速率极低, 36 h后生物降解率为20%.

表2 3种化学品动力学方程、降解速率与半衰期

Table 2 Kinetics equation, degradation rate constants and half-lives of 3 chemicals

化学品	一级动力学方程	相关系数	速率常数 K/h^{-1}	DT_{50}/h
4-异丙基苯胺	$d = 0.94378e^{-0.1154t}$	$R^2 = 0.9847$	0.1154	6.01
2-氯-4-硝基苯胺	$d = 0.9971e^{-0.0056t}$	$R^2 = 0.9597$	0.0056	123.75
4-硝基苯胺	$d = 0.9004e^{-0.0429t}$	$R^2 = 0.9872$	0.0429	16.16

OECD 303A 实验模拟了真实的生物质与受试物浓度^[33], 能客观评估苯胺类化学品在污水处理阶段的归趋, 通常 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的活性污泥浓度是好氧降解条件下微生物的最高浓度, 而在地表水等其他环境中微生物浓度远远低于此浓度. 有研究认为化学品生物降解速率正比于微生物的细胞数量^[34], 因此也可据此将本研究中化学品在好氧活性污泥中的降解速率外推获得在地表水等环境中的生物降解速率.

2.4 苯胺类化学品取代基对生物降解性的影响

有机化合物的结构决定了其在环境中的生物降解性. 苯胺是易于生物降解的化学品, 本研究中3种取代苯胺所含的官能团有 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 和异丙

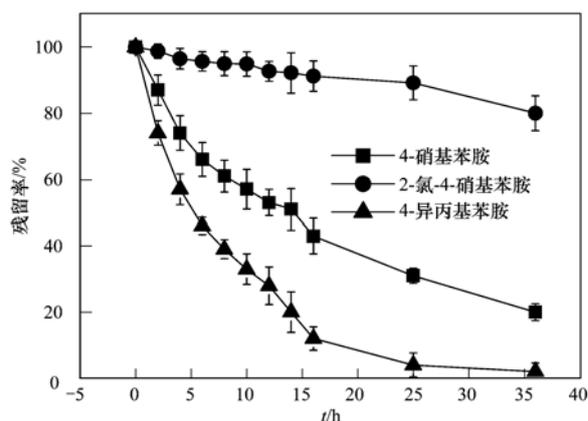


图5 3种化学品的降解动力学曲线

Fig. 5 Biodegradation kinetics curves of three chemicals

化学品降解通常遵循一级动力学方程, 表2列出了按照一级动力学方程拟合的3种化学品的动力学去除方程、降解速率常数以及半衰期. 3种化学品一级动力学曲线拟合相关性均在0.95以上. 4-异丙基苯胺、4-硝基苯胺和2-氯-4-硝基苯胺在好氧生化活性污泥中的降解半衰期分别为6.01、16.16和123.75 h. 有研究表明, 在好氧条件下适当浓度的硝基芳香化合物可以发生降解^[30], Khalid等^[31]通过混合培养不动杆菌等3种微生物去除染料废水中4-硝基苯胺, 发现初始浓度为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的4-硝基苯胺在72 h内可完全去除, 杨彬等^[32]研究也表明4-硝基苯胺在好氧条件下具有较高的降解速率, 与本研究结果一致.

基, 它们的生物降解速率从高到低依次为, 4-异丙基苯胺 > 4-硝基苯胺 > 2-氯-4-硝基苯胺. 通过定量结构与生物降解性关系^[35]研究发现, 异丙基对化学品生物降解起着积极的作用^[36], 而 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{Cl}$ 等基团吸电子能力强, 会降低微生物中酶的活性, 阻碍化学品的生物降解性^[37]. 因此, 4-硝基苯胺的生物降解速率比4-异丙基苯胺小. 2-氯-4-硝基苯胺未发现明显的生物降解也是因为苯环上同时引入氯原子及硝基2个吸电子基团后, 苯环电子云密度减小, 导致微生物及相关酶的亲电攻击性减弱, 此外由于碳-氯键的牢固性, 使得此类物质难以降解^[6]. 化学品自身组成对它们生物降解性的影响有待进一步研究.

此外,—NO₂、—Cl 等基团对微生物还有一定的毒性作用,本研究中添加的实验浓度较低(1 mg·L⁻¹),避免了较高浓度下对微生物产生的毒性抑制作用,因此本研究中得到的苯胺类化学品的生物降解结果更能反映它们在真实环境条件下的情形。

3 结论

(1) 提高 HRT 可促进 DOC 以及苯胺类化学品的去除。HRT 为 6、12 和 24 h 时,系统 DOC 去除率依次为 70.2%、80.3% 和 88.3%; 4-硝基苯胺去除率分别为 48%、64.7% 和 75%; 4-异丙基苯胺的去除率分别为 66%、76% 和 91%。2-氯-4-硝基苯胺在不同 HRT 条件下,较难去除,去除率平均值低于 20%。

(2) 4-硝基苯胺、4-异丙基苯胺和 2-氯-4-硝基苯胺的降解符合一级动力学方程,回归系数皆大于 0.95,生物降解半衰期分别为 6.01、16.16 和 123.75 h。

(3) 苯胺类化学品取代基对好氧生物降解性影响显著,异丙基对降解有积极作用,硝基和氯原子等基团抑制生物降解。

致谢:本研究得到了环境保护部南京环境科学研究所石利利课题组的帮助,在此表示由衷感谢!

参考文献:

- [1] Nitisakulka T, Oku S, Kudo D, *et al.* Degradation of chloroanilines by toluene dioxygenase from *Pseudomonas putida* T57[J]. *Journal of Bioscience & Bioengineering*, 2014, **117**(3): 292-297.
- [2] Pereira R, Pereira L, van der Zee F P, *et al.* Fate of aniline and sulfanilic acid in UASB bioreactors under denitrifying conditions[J]. *Water Research*, 2011, **45**(1): 191-200.
- [3] Saupe A. High-rate biodegradation of 3-and 4-nitroaniline[J]. *Chemosphere*, 1999, **39**(13): 2325-2346.
- [4] Cartwright R A. Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds [J]. *Environment Health Perspectives*, 1983, **49**: 13-19.
- [5] 方艳芬,黄应平,苏静,等. 苯甲酸和苯胺的微生物降解研究[J]. *环境科学与技术*, 2008, **31**(4): 68-71.
- [6] Khan F, Pal D, Vikram S, *et al.* Metabolism of 2-chloro-4-nitroaniline via novel aerobic degradation pathway by *Rhodococcus* sp. strain MB-PI[J]. *Plos One*, 2013, **8**(4): e62178.
- [7] Grady C P L Jr, Daigger G T, Love N G, *et al.* *Biological wastewater treatment*[M]. (3rd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. 275-290.
- [8] Altschuh J, Bruggemann R, Santl H, *et al.* Henry's law constants for a diverse set of organic chemicals: Experimental determination and comparison of estimation methods [J]. *Chemosphere*, 1999, **39**(11): 1871-1887.
- [9] Zhang J, Tian Y, Zuo W, *et al.* Inhibition of nitrification by the metabolic uncoupler, 2, 6-dichlorophenol (2, 6-DCP) in a sequencing batch reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **233**: 132-137.
- [10] Ren S J. Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments [J]. *Environment International*, 2004, **30**(8): 1151-1164.
- [11] Ahtiainen J, Aalto M, Pessala P, *et al.* Biodegradation of chemicals in a standardized test and in environmental conditions [J]. *Chemosphere*, 2003, **51**(6): 529-537.
- [12] 环境保护部化学品登记中心. 化学品测试方法(降解与蓄积卷)[M]. (第二版). 北京: 中国环境科学出版社, 2013. 82-101.
- [13] Guhl W, Steber J. The value of biodegradation screening test results for predicting the elimination of chemicals'organic carbon in waste water treatment plants [J]. *Chemosphere*, 2006, **63**(1): 9-16.
- [14] Franco A, Struijs J, Gouin T, *et al.* Evolution of the sewage treatment plant model Simple Treat: Applicability domain and data requirements[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2013, **9**(4): 560-568.
- [15] Jurado-Sánchez B, Ballesteros E, Gallego M. Occurrence of aromatic amines and N-nitrosamines in the different steps of a drinking water treatment plant [J]. *Water Research*, 2012, **46**(14): 4543-4555.
- [16] 张洪玲,蔡金榜. 含硝基芳香族化合物废水处理技术研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2011, **34**(12H): 113-117.
- [17] Sun J H, Sun S P, Fan M H, *et al.* A kinetic study on the degradation of *p*-nitroaniline by Fenton oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **148**(1-2): 172-177.
- [18] Yang K, Wu W H, Jing Q F, *et al.* Competitive adsorption of naphthalene with 2, 4-dichlorophenol and 4-chloroaniline on multiwalled carbon nanotubes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(8): 3021-3027.
- [19] Sørensen S R, Aamand J. Rapid mineralisation of the herbicide isoproturon in soil from a previously treated Danish agricultural field [J]. *Pest Management Science*, 2003, **59**(10): 1118-1124.
- [20] 环境保护部化学品登记中心. 化学品测试方法(生物系统效应卷)[M]. (第二版). 北京: 中国环境科学出版社, 2013. 73-85.
- [21] Duan L, Moreno-Andrade I, Huang C L, *et al.* Effects of short solids retention time on microbial community in a membrane bioreactor[J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(14): 3489-3496.
- [22] 刘超,吴红娟. 活性污泥膨胀及其影响因素[J]. *西南给排水*, 2007, **29**(2): 11-13.
- [23] Zhao J S, Ward O P. Microbial degradation of nitrobenzene and mono-nitrophenol by bacteria enriched from municipal activated sludge [J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1999, **45**(5): 427-432.

- [24] Lee N M, Welander T. Reducing sludge production in aerobic wastewater treatment through manipulation of the ecosystem[J]. *Water Research*, 1996, **30**(8): 1781-1790.
- [25] Mackay D 著, 黄国兰译. 环境多介质模型逸度方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 108-110.
- [26] [http://www.ymparisto.fi/en-US/Maps_and_statistics/Data_systems/Data_bank_of_Environmental_Properties_of_\(30591\)](http://www.ymparisto.fi/en-US/Maps_and_statistics/Data_systems/Data_bank_of_Environmental_Properties_of_(30591))
- [27] McCall P J, Swann R L, Laskowski D A, *et al.* Estimation of chemical mobility in soil from liquid chromatographic retention times [J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 1980, **24**(1): 190-195.
- [28] Gautam S, Kamble S P, Sawant S B, *et al.* Photocatalytic degradation of 4-nitroaniline using solar and artificial UV radiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, **110**(1-3): 129-137.
- [29] Lyman W J, Reehl W F, Rosenblatt D H. Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behavior of organic compounds[M]. Washington, DC (United States); American Chemical Society, 1990.
- [30] 黄斌, 顾丽鹏, 任东, 等. 可溶有机质介导硝基芳香化合物降解研究进展[J]. *化工进展*, 2015, **34**(3): 848-856.
- [31] Khalid A, Arshad M, Crowley D E. Biodegradation potential of pure and mixed bacterial cultures for removal of 4-nitroaniline from textile dye wastewater[J]. *Water Research*, 2009, **43**(4): 1110-1116.
- [32] 杨彬, 雷乐成. 混合培养微生物好氧降解对硝基苯胺的特性研究[J]. *环境工程*, 2003, **21**(3): 73-76.
- [33] Ericson J F. Evaluation of the OECD 314B activated sludge die-away test for assessing the biodegradation of pharmaceuticals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(1): 375-381.
- [34] Struijs J, van den Berg R. Standardized biodegradability tests: extrapolation to aerobic environments [J]. *Water Research*, 1995, **29**(1): 255-262.
- [35] Cuissart B, Touffet F, Crémilleux B, *et al.* The maximum common substructure as a molecular depiction in a supervised classification context: experiments in quantitative structure/biodegradability relationships [J]. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 2002, **42**(5): 1043-1052.
- [36] 唐晨, 刘济宁, 石利利, 等. 基于基团贡献法的有机化合物好氧生物降解预测模型研究[J]. *生态与农村环境学报*, 2012, **28**(3): 315-319.
- [37] Philipp B, Hoff M, Germa F, *et al.* Biochemical interpretation of quantitative structure-activity relationships (QSAR) for biodegradation of N-Heterocycles: A complementary approach to predict biodegradability [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(4): 1390-1398.

CONTENTS

Investigation of Carbonaceous Airborne Particles by Scanning Proton Microprobe	BAO Liang-man, LIU Jiang-feng, LEI Qian-tao, <i>et al.</i> (1)
Atmospheric Polybrominated Diphenyl Ethers in Eight Cities of China; Pollution Characteristics and Human Exposure	LIN Hai-tao, LI Qi-lu, ZHANG Gan, <i>et al.</i> (10)
Light Absorption Properties of Water-Soluble Organic Carbon (WSOC) Associated with Particles in Autumn and Winter in the Urban Area of Guangzhou HUANG Huan, BI Xin-hui, PENG Long, <i>et al.</i> (16)
Investigations on Sulfur and Carbon Isotopic Compositions of Potential Polluted Sources in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Region	SHI Lei, GUO Zhao-bing, JIANG Wen-juan, <i>et al.</i> (22)
Pollution Level and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in Nanjing Before and After the Youth Olympic Games ZHANG Heng, ZHOU Zi-qiang, ZHAO Hai-yan, <i>et al.</i> (28)
Enrichment Characteristics and Source Analysis of Metal Elements in PM _{2.5} in Autumn in Nanchang City	LIN Xiao-hui, ZHAO Yang, FAN Xiao-jun, <i>et al.</i> (35)
Contributions of Factors That Influenced the Visibility In North Suburb of Nanjing In Winter and Spring	MA Jia, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (41)
A Case Study on the Rapid Cleaned Away of PM _{2.5} Pollution in Beijing Related with BL Jet and Its Mechanism	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, HE Na, <i>et al.</i> (51)
Characteristics of Chemical Components in PM _{2.5} from the Coal Dust of Power Plants	WANG Yu-xiu, PENG Lin, WANG Yan, <i>et al.</i> (60)
Improvement of Air Quality During APEC in Beijing in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (66)
Evaluation on the Effectiveness of Vehicle Exhaust Emission Control Measures During the APEC Conference in Beijing	FAN Shou-bin, TIAN Ling-di, ZHANG Dong-xu, <i>et al.</i> (74)
Chemical Compositions and Sources Apportionment of Re-suspended Dust in Jincheng	WANG Yan, PENG Lin, LI Li-juan, <i>et al.</i> (82)
Characteristic of Particulate Emissions from Concrete Batching in Beijing	XUE Yi-feng, ZHOU Zhen, ZHONG Lian-hong, <i>et al.</i> (88)
Anthropogenic Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Chang-Zhu-Tan Region	YOU Xiang-yu, LIU Zhan, ZHANG Qing-mei, <i>et al.</i> (94)
Seasonal Variability of Greenhouse Gas Emissions in the Urban Lakes in Changchun, China	WEN Zhi-dan, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (102)
Absorption Characteristics of Particulates and CDOM in Waters of Chagan Lake and Xinlicheng Reservoir in Autumn	LI Si-jia, SONG Kai-shan, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (112)
Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in Different Geological Background; A Case Study in Darongjiang and Lingqu Basin, Guangxi, China SUN Ping-an, YU Shi, MO Fu-zhen, <i>et al.</i> (123)
Community Structure of Aquatic Community and Evaluation of Water Quality in Laoyingyan Section of Dadu River	HUANG You-you, ZENG Yu, LIU Shou-jiang, <i>et al.</i> (132)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses in Longhong Ravine Basin of Westlake in Rainstorm Runoff	YANG Fan, JIANG Yi-feng, WANG Cui-cui, <i>et al.</i> (141)
Soil Phosphorus Forms and Leaching Risk in a Typically Agricultural Catchment of Hefei Suburban	FAN Hui-hui, LI Ru-zhong, PEI Ting-ting, <i>et al.</i> (148)
Concentrations and Distribution of Metals in the Core Sediments from Estuary and City Section of Liaohe River	WANG Wei-jie, ZHOU Jun-li, PEI Shu-wei, <i>et al.</i> (156)
Distribution Characteristics and Pollution Status Evaluation of Sediments Nutrients in a Drinking Water Reservoir HUANG Ting-lin, LIU Fei, SHI Jian-chao (166)
Effect of Low Molecular Weight Organic Acids on the Chemical Speciation and Activity of Mercury in the Soils of the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir YOU Rui, LIANG Li, QIN Cai-qing, <i>et al.</i> (173)
Arsenic Content and Speciation in the Surficial Sediments of Liangshui River in Beijing	WANG Xin-hui, SHAN Bao-qing, TANG Wen-zhong, <i>et al.</i> (180)
Effect of UV Light Radiation on the Coagulation of Chlorella and Its Mechanism	WANG Wen-dong, ZHANG Ke, XU Hong-bin, <i>et al.</i> (187)
Photocatalytic Oxidation of <i>p</i> -arsanilic Acid by TiO ₂	XU Wen-ze, YANG Chun-feng, LI Jing, <i>et al.</i> (193)
Photodegradation of Ciprofloxacin Hydrochloride in the Aqueous Solution Under UV	DUAN Lun-chao, WANG Feng-he, ZHAO Bin, <i>et al.</i> (198)
Adsorption of Phosphate by Lanthanum Hydroxide/Natural Zeolite Composites from Low Concentration Phosphate Solution	LIN Jian-wei, WANG Hong, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (208)
Experimental Research of Hg(II) Removal from Aqueous Solutions of HgCl ₂ with Nano-TiO ₂	ZHOU Xiong, ZHANG Jin-yang, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (220)
Development of Chemical Exposure Prediction Model for Aerobic Sewage Treatment Plant for Biochemical Wastewaters	ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, SHI Li-li, <i>et al.</i> (228)
Degradation Characteristics of Three Aniline Compounds in Simulated Aerobic Sewage Treat System	GU Wen, ZHOU Lin-jun, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (240)
Advanced Treatment of Effluent from Industrial Park Wastewater Treatment Plant by Ferrous Ion Activated Sodium Persulfate	ZHU Song-mei, ZHOU Zhen, GU Ling-yun, <i>et al.</i> (247)
Recent Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Yangtze River Delta	LI Jing-ya, WU Di, XU Yun-song, <i>et al.</i> (253)
Preliminary Study on Linear Alkylbenzenes as Indicator for Process of Urbanization	XU Te, ZENG Hui, NI Hong-gang (262)
Pollution Assessment and Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metals in Soils of Coal Mining Area in Longkou City	LIU Shuo, WU Quan-yuan, CAO Xue-jiang, <i>et al.</i> (270)
Effects of Reduced Water and Diurnal Warming on Winter-Wheat Biomass and Soil Respiration	WU Yang-zhou, CHEN Jian, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (280)
Effect of Recycled Water Irrigation on Heavy Metal Pollution in Irrigation Soil	ZHOU Yi-qi, LIU Yun-xia, FU Hui-min (288)
Effect of Biochar Application on Soil Aggregates Distribution and Moisture Retention in Orchard Soil	AN Yan, JI Qiang, ZHAO Shi-xiang, <i>et al.</i> (293)
Effects of Three Industrial Organic Wastes as Amendments on Plant Growth and the Biochemical Properties of a Pb/Zn Mine Tailings PENG Xi-zhu, YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, <i>et al.</i> (301)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Ce Uptake of Maize Grown in Ce-contaminated Soils	WANG Fang, GUO Wei, MA Peng-kun, <i>et al.</i> (309)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Phthalic Acid Esters in Agricultural Products Around the Pearl River Delta, South China LI Bin, WU Shan, LIANG Jin-ming, <i>et al.</i> (317)
Bioaccumulation and Biomagnification of Heavy Metals in Three Gorges Reservoir and Effect of Biological Factors	WEI Li-li, ZHOU Qiong, XIE Cong-xin, <i>et al.</i> (325)
Comparisons of Microbial Numbers, Biomasses and Soil Enzyme Activities Between Paddy Field and Dryland Origins in Karst Cave Wetland JIN Zhen-jiang, ZENG Hong-hu, LI Qiang, <i>et al.</i> (335)
Analysis on Diversity of Denitrifying Microorganisms in Sequential Batch Bioreactor Landfill	LI Wei-hua, SUN Ying-jie, LIU Zi-liang, <i>et al.</i> (342)
Synthesis of Fe/nitrogen-doped Carbon Nanotube/Nanoparticle Composite and Its Catalytic Performance in Oxygen Reduction	YANG Ting-ting, ZHU Neng-wu, LU Yu, <i>et al.</i> (350)
Application of Microbial Fuel Cells in Reducing Methane Emission from Rice Paddy	DENG Huan, CAI Li-cheng, JIANG Yun-bin, <i>et al.</i> (359)
Effect of Aeration Strategies on Emissions of Nitrogenous Gases and Methane During Sludge Bio-Drying	QI Lu, WEI Yuan-song, ZHANG Jun-ya, <i>et al.</i> (366)
Treatment of Flue Gas from Sludge Drying Process by A Thermophilic Biofilter	CHEN Wen-he, DENG Ming-jia, LUO Hui, <i>et al.</i> (377)
Application of FCM-qPCR to Quantify the Common Water Pathogens	WANG Ming-xing, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (384)
Effect of Acetonitrile and <i>n</i> -hexane on the Immunoassay of Environmental Representative Pollutants	LOU Xue-ning, ZHOU Li-ping, SONG Dan, <i>et al.</i> (391)
Compositional Variation of Spent Mushroom Substrate During Cyclic Utilization and Its Environmental Impact	LOU Zi-mo, WANG Zhuo-xing, ZHOU Xiao-xin, <i>et al.</i> (397)

《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 刘 毅 汤鸿霄 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)

2016年1月15日 第37卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 1 Jan. 15, 2016

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: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行