

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第12期

Vol.37 No.12

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(卷终)

基于数值计算的细颗粒物采样管路传输损失评估 罗李娜,程真,朱雯斐,张强,楼晟荣,乔利平,晏乃强(4457)

南京北郊重金属气溶胶粒子来源分析 秦鑫,张泽锋,李艳伟,沈艳,赵姝慧(4467)

南京青奥会期间不同天气条件下大气气溶胶中水溶性离子的分布特征 师远哲,安俊琳,王红磊,邹嘉南,王俊秀(4475)

苏州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的季节变化及来源分析 王念飞,陈阳,郝庆菊,王欢博,杨复沫,赵晴,薄宇,贺克斌,姚玉刚(4482)

成都西南郊区春季 PM_{2.5} 中元素特征及重金属潜在生态风险评价 杨怀金,杨德容,叶芝祥,张恒德,马学款,汤志亚,毛冬艳(4490)

泉州市大气降尘中稀土元素地球化学特征及来源解析 张棕巍,于瑞莲,胡恭任,胡起超,王晓明(4504)

青奥会期间基于δ¹³C观测的大气 CO₂ 来源解析 徐家平,李旭辉,肖薇,次仁旺姆,温学发,刘寿东,杜雪婷,曹畅(4514)

民航飞机起飞过程气态污染物排放特征分析 韩博,黄佳敏,魏志强(4524)

畜禽养殖场空气中可培养抗生素耐药菌污染特点研究 张兰河,贺雨伟,陈默,高敏,仇天雷,王旭明(4531)

有序介孔材料过滤脱除纳米颗粒物 邢奕,王骢,路培,李子宜,刘应书,于晗(4538)

基于 DOC + CDPF 技术的公交车燃用生物柴油气态物道路排放特性 楼狄明,张允华,谭丕强,胡志远(4545)

亚热带浅水池塘水-气界面甲烷通量特征 龙丽,肖尚斌,张成,张文丽,谢恒,李迎春,雷丹,穆晓辉,张军伟(4552)

浙江汤浦水库浮游植物季节演替及其影响因子分析 马沛明,施练东,张俊芳,胡菊香,赵先富(4560)

太湖典型沉水植物生理指标对水质的响应 高敏,胡维平,邓建才,胡春华(4570)

利用 UV-vis 及 EEMs 对比冬季完全混合下两个不同特征水库溶解性有机物的光学特性 黄廷林,方开凯,张春华,周石磊,曾明正,龙圣海,李扬,夏超,从海兵(4577)

三峡前置库汉丰湖试运行年水体水质现状及控制效果评估 杨兵,何丙辉,王德宝(4586)

太湖贡湖湾水域抗生素污染特征分析与生态风险评价 武旭跃,邹华,朱荣,王靖国(4596)

滇池不同湖区沉积物正构烷烃的分布特征及其环境意义 余丽燕,韩秀秀,黄晓虎,吴亚林,杨浩,黄涛,余艳红,黄昌春(4605)

洱海入湖河口湿地干湿季沉积物氮、磷、有机质垂向分布特征及污染风险差异性 王书锦,刘云根,王妍,侯磊,张超(4615)

蠡湖表层沉积物氮矿化过程及其赋存形态变化 赵丽,王书航,姜霞,黄晓峰,陈俊伊(4626)

三峡库区表层沉积物重金属含量时空变化特征及潜在生态风险变化趋势研究 卓海华,孙志伟,谭凌智,吴云丽,兰静(4633)

模拟巢湖流域氯菊酯的迁移转化和生态风险 刘亚莉,王继忠,彭书传,陈天虎(4644)

有机质胶体对卡马西平在多孔介质中迁移影响模拟实验 张思,何江涛,朱晓婧(4651)

无机型城市景观水体表观污染的悬浮颗粒物粒度分布特征:以中国运河苏州段为例 李倩倩,潘杨,贡丹燕,黄勇,夏侯刚(4662)

清水江流域岩石风化特征及其碳汇效应 吕婕梅,安艳玲,吴起鑫,吴永贵(4671)

南方典型农田区浅层地下水污染特征 郭卉,虞敏达,何小松,罗岳平(4680)

水化学和环境同位素在示踪枣庄市南部地下水硫酸盐污染源中的应用 马燕华,苏春利,刘伟江,朱亚鹏,李俊霞(4690)

粗放型绿色屋顶对多环芳烃的控制效果 沈庆然,侯娟,李田(4700)

超滤的预处理工艺对比研究:化学混凝与电絮凝 赵凯,杨春风,孙境求,李静,胡承志(4706)

QCM-D 与 AFM 联用解析 EfOM 在 SiO₂ 改性 PVDF 超滤膜表面的吸附机制 姜家良,王磊,黄丹曦,黄松,朱振亚,徐亚伟,李青青(4712)

群体感应淬灭菌的分离及其膜污染控制性能 赵畅,王文昭,徐期勇(4720)

水力负荷对生物沉淀池污染物净化性能的影响特性 王文东,马翠,刘荟,范银萍,刘国旗,张珂(4727)

外加微量 N₂H₄ 下 SBR 中硝化微生物特性 肖芄颖,张代钧,卢培利(4734)

部分半硝化 AGS-SBR 工艺的启动及其种群结构分析 鲁航,信欣,管蕾,邹长武,余静(4741)

典型油田多环芳烃污染对土壤反硝化微生物群落结构的影响 姚炎红,王明霞,左小虎,李振轮,罗锋,周志峰(4750)

生物强化膜生物反应器(MBR)处理邻苯二甲酸二乙酯(DEP)效果及微生物群落结构分析 张可,关允,罗鸿兵,陈伟,陈佳,陈强(4760)

开闭路条件下沉积物微生物燃料电池阳极细菌群落差异解析 吴义诚,邓全鑫,王泽杰,郑越,李岱霖,赵峰(4768)

全氟辛酸(PFOA)厌氧生物可降解性 李飞,陈轶丹,周真明,廖晓斌,马红芳,苑宝玲(4773)

水肥用量对玉米季土壤 CO₂ 排放的综合影响 杨硕欢,张保成,王丽,胡田田(4780)

福建西部山地水土流失区土壤呼吸的空间异质性 姚雄,余坤勇,曾琪,杨玉洁,张今朝,刘健(4789)

基于不确定性分析的土壤-水稻系统镉污染综合风险评估 杨阳,陈卫平,李艳玲,王美娥,彭驰(4800)

北京市不同地区土壤中的球囊霉素荧光特征及其与土壤理化性质的关系 柴立伟,刘梦娇,蒋大林,樊灏,曹晓峰,黄艺(4806)

准东煤炭产业区周边土壤重金属污染与健康风险的空间分布特征 刘芳,塔西甫拉提·特依拜,依力亚斯江·努尔麦麦提,王楠,杨春,夏楠,高宇潇(4815)

河北平原潮土中微生物对氮降解特征 张灿灿,庞会从,高太忠,张静,李晓玉,付胜霞(4830)

砷-非对蜈蚣草根不同碳基团的影响 廖晓勇,龚雪刚,阎秀兰,马旭,吴泽赢(4841)

碱性固体对污泥的调质堆肥影响及产品对土壤的改良潜力 蔡函臻,宁西翠,王权,张增强,任秀娜,李荣华,王美净, Mukesh Kumar Awasthi(4848)

不同热解及来源生物炭对西北黄土吸附敌草隆的影响 孙航,蒋煜峰,石磊平,慕仲锋,展惠英(4857)

南丹矿业活动影响区人群头发中重金属含量特征 田美玲,钟雪梅,夏德尚,伏凤艳,陆素芬,李黎,宋波(4867)

Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) 复合氧化物制备及其除氟性能 汪爱河,周康根,刘行,陈泉州,刘芳(4874)

铁锰复合氧化物/壳聚糖珠:一种环境友好型除磷吸附剂 付军,范芳,李海宁,张高生(4882)

不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属毒性浸出及生物可给性 王春峰,陈冠飞,朱艳臣,姚丹,皇晓晨,王连军(4891)

《环境科学》第37卷(2016年)总目录 (4899)

《环境科学》征稿简则(4466) 《环境科学》征订启事(4699) 信息(4489,4881)

全氟辛酸 (PFOA) 厌氧生物可降解性

李飞, 陈轶丹, 周真明, 廖晓斌, 马红芳, 苑宝玲*

(华侨大学土木工程学院, 厦门 361021)

摘要: 全氟辛酸(PFOA)的可生物降解性对阐明其环境归趋具有重要意义. 根据前人的还原降解研究成果,采用 PFOA 摩尔回收率、氟离子浓度、乙酸根浓度、2H-PFOA [$F(CF_2)_6CHFCOOH$] 浓度和短链 (< C8) 全氟羧酸 (PFCAs) 浓度的变化等作为指标,研究 PFOA 的厌氧可生物降解性. 结果表明,活菌降解样中 PFOA 摩尔回收率由培养期初(3d)的 $101\% \pm 5\%$ 降至培养期末(250 d)的 $85.6\% \pm 3.9\%$,而氟离子浓度则由培养期初(3 d)的 $0.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至培养期末(250 d)的 $0.63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,且检出了一定量的乙酸根、2H-PFOA 和短链 PFCAs,但是这却和其对照样中相应指标的变化类似,且不存在显著性差异. 由此可见,尽管热力学计算结果表明还原脱氟产生的热量足够维持微生物生命活动,但在本研究的实验条件下却并没有发现 PFOA 可被生物降解的证据.

关键词: 全氟辛酸; 还原降解; 降解产物; 厌氧污泥; 生物可降解性

中图分类号: X131; X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)12-4773-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201603155

Anaerobic Biodegradability of Perfluorooctanoic Acid (PFOA)

LI Fei, CHEN Yi-dan, ZHOU Zhen-ming, LIAO Xiao-bin, MA Hong-fang, YUAN Bao-ling*

(College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Perfluorooctanoic acid (PFOA), one of the most typical representatives of perfluoroalkyl surfactants (PASs), has relatively high detection rate and level of pollution, and the accumulation of PFOA in the environment has been a serious threat to human health and security of the whole ecological environment. Therefore, studies on anaerobic biodegradability of PFOA are very important for elucidation of its environmental fate. This study used anaerobic sludge from municipal sewage treatment plant (WWTP) and $5.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ vitamin B_{12} (VB_{12}) as catalysts for the degradation of PFOA in the anaerobic environment. The anaerobic biodegradability of PFOA was examined by liquid chromatography tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and ion chromatography while some indicators, such as molar recoveries of PFOA as well as concentrations of fluoride, acetate, 2H-PFOA ($F(CF_2)_6CHFCOOH$), and shorter chain (< C8) perfluorocarboxylates (PFCAs) etc., were selected according to the reductive degradation results reported by predecessors. The results indicated that the molar recoveries of PFOA significantly decreased from $101\% \pm 5\%$ at the initial incubation (3 d) to $85.6\% \pm 3.9\%$ at the end of incubation (250 d), while fluoride concentrations significantly increased from $0.59 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ at the initial incubation (3 d) to $0.63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ at the end of incubation (250 d) in biodegradation samples. Meanwhile, certain amounts of acetate, 2H-PFOA, and short-chain PFCAs, the products of reductive degradation of PFOA reported by precursors, were detected in biodegradation samples. However, there was no significant difference between these indicators in biodegradation samples and their corresponding controls. Therefore, no evidences were found to certify the anaerobic biodegradability of PFOA under the conditions described in present study, though the microorganisms were able to obtain enough energy for growth from reductive defluorination of PFOA in the thermodynamic aspects.

Key words: perfluorooctanoic acid; reductive degradation; degradation products; anaerobic sludge; biodegradability

全氟烷基表面活性剂 (PASs) 是继多氯联苯和二噁英之后日益引起重视的新型持久性有机污染物 (POPs). 全氟辛酸 (PFOA) 作为 PASs 的最典型代表之一,因具有较高的检出率和污染水平,且其环境积累已经严重威胁到人类健康和整个生态环境的安全,更是成为环境领域的研究热点之一^[1]. 由于氟是电负性最强的元素,使得碳氟键具有极强的极性且是自然界中键能最大的共价键之一(约 $450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),同时氟化作用还可保护碳碳键免受攻击,所以 PFOA 等 PASs 的性质非常稳定^[2, 3]. 生物降解是生态环境中有机污染物去除的最重要途径之一,而 Parsons 等^[2]热力学计算结果也表明,厌氧生

物还原降解 PFOA 等 PASs 释放的能量一般为 $80 \sim 160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,远大于硫酸盐还原和产甲烷过程释放的能量(分别为 $38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),足够维持微生物的生命活动,这为 PFOA 的厌氧生物降解提供了理论基础.

Remde 等^[4]是最早报道 PASs 生物降解的研究

收稿日期: 2016-03-21; 修订日期: 2016-07-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51378227, 51408243); 福建省国际科技合作重点项目(2014J0013); 福建省高等学校杰出青年科研人才培养计划项目(JA14014); 福建省自然科学基金项目(2014J01196)

作者简介: 李飞(1981~),男,博士,副教授,主要研究方向为水污染控制, E-mail: lfflyz@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: blyuan@hqu.edu.cn

者,尽管用耗氧量或 CO_2 生成量能够证明 PASs 在好氧或厌氧条件下均可以被生物降解,但是却没有发现氟离子浓度增加. Schröder^[5] 和 Meesters 等^[6] 的研究结果表明,在厌氧条件下 PFOA 和全氟辛酸(PFOS)等 PASs 均可以被去除,但是和 Remde 等^[4] 的结果类似,也没有检测到氟离子浓度增加. Wang 等^[7] 和 Washington 等^[8] 在研究土壤微生物降解 8:2 氟调聚醇(8:2 FTOH)或氟调聚塑料时认为 2H-PFOA [$\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{COOH}$] 可能是 PFOA 的好氧降解产物. 然而, Liou 等^[9] 却认为检出 2H-PFOA 可能是试剂不纯导致的,而不是由 PFOA 生物降解生成的,尽管他们在研究三氯乙烯厌氧脱氯共代谢 PFOA 时也发现 PFOA 总量有所下降. 何海涛等^[10] 则从土壤中富集驯化并获得了 PFOA 降解菌株,且降解产物为氟离子和乙酸根. 由此可见, PFOA 的生物可降解性仍存在很大的争议.

然而, PFOA 能否生物降解会严重影响其环境归宿,因此本文根据前人的还原降解研究结果^[7, 8, 10-12], 采用 PFOA 摩尔回收率及氟离子、乙酸根、2H-PFOA 和短链全氟羧酸(PFCAs)浓度变化趋势等作为降解指标,研究市政污水处理厂污泥厌氧生物降解 PFOA 可能性.

1 材料与amp;方法

1.1 标准试剂

PFOA ($\geq 90.0\%$) 和 Analytical Standard 级三氟乙酸(TFA)购自 Fluka 公司,全氟庚酸(PFHpA, 99%)、全氟己酸(PFHxA, $\geq 97\%$)、全氟戊酸(PFPeA, 97%)、全氟丁酸(PFBA, 98%)和全氟丙酸(PFPrA, 97%)购自 Sigma-Aldrich 公司;维生素 B_{12} (VB_{12} , $\geq 98\%$) 购自 Sigma 公司,高效液相色谱(HPLC)级甲醇($\geq 99.9\%$)和乙腈($\geq 99.9\%$)购自 Sigma-Aldrich 公司;HPLC 级醋酸铵($\geq 99.0\%$)购自 Fluka 公司; EnviCarb 分散石墨碳吸附剂购自 Supelco 公司; BioXtra 级氟化钠($\geq 99\%$)购自 Sigma-Aldrich 公司;其他无机试剂均为 AR 级,购自国药集团.

1.2 厌氧污泥采集与预处理

实验用厌氧活性污泥取自厦门某市政污水处理厂(WWTP)的 2 号厌氧池,该污水处理厂采用 A^2/O 工艺,设计处理能力为 $4.5 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$,生活污水和工业废水比例约为 6:4. 因该 WWTP 服务区内拥有小型氟化工企业和半导体蚀刻企业,从而可在其进水中检出较高浓度的 PASs. 实验用污泥采集期

间,该 WWTP 进水中总 PASs 浓度高达 $1\,911 \sim 2\,425 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,其中 PFOA 浓度介于 $259 \sim 316 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间. 污泥初始性质如下:污泥沉降比(SV)为 33%,污泥沉降指数(SVI)为 $127 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$,悬浮固体浓度(SS)约为 $2\,600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,挥发性悬浮固体浓度(VSS)约为 $2\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH 值约为 7.5,电导率约为 $1\,250 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

尽管本研究未对采集的污泥进行驯化,但因该 WWTP 的进水中含有较高浓度的 PASs,所以其污泥对 PASs 应该具有一定的降解能力. 本课题组曾采用同样的污泥厌氧降解 8:2 氟调聚醇(8:2 FTOH),研究结果表明 8:2 FTOH 可被生物降解,并生成氟离子、短链 PFCAs ($\leq \text{C8}$) 和其它多氟代化合物(如氟调聚酸和氟调聚醇等)等降解产物(本文未提供该部分数据),这也从某种程度上证明该 WWTP 的污泥对 PASs 具有一定的降解能力.

在厌氧手套箱内,先将取回的污泥自然沉降 30 min,弃去上清液后,再用定性滤纸过滤. 将滤后污泥从滤纸上用无氧超纯水冲洗下来,涡流搅拌 30 s (Lab Dancer, IKA, 德国)混匀后过滤,该过程再重复 2 次,以尽量去除污泥中的杂质和干扰物质. 最后,将洗涤污泥混匀,含水率约为 85%,称取 2.0 g 该污泥于 50 mL 聚丙烯(PP)离心管中备用.

1.3 实验方法

实验用营养液参照 Zhang 等^[13] 的方法配制,并添加 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 VB_{12} 作为催化剂. 将配制好的营养液先超声脱气,再用氮气曝气脱氧后密封,在 4°C 下保存备用.

在厌氧手套箱内,移取 30 mL 脱氧营养液至盛有 2.0 g 洗涤污泥的离心管内,再准确添加 $600 \mu\text{L}$ $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PFOA 甲醇储备液,使其最终浓度约为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 将离心管迅速密封,并涡流搅拌 30 s,然后移出厌氧手套箱,置于温度为 35°C ,转速为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的水浴摇床上培养. 定期取样,检测 PFOA、氟离子和其它降解产物的浓度,以评估其降解特性,称为活菌降解样.

为了保证实验结果的可信度,同时设置活菌对照样和灭活对照样. 活菌对照样的实验方法类似于活菌降解样,仅用 $600 \mu\text{L}$ 纯甲醇代替 PFOA 甲醇储备液;而灭活对照样的处理方法也类似于活菌对照样,仅将污泥先在 121°C 下高温灭活 30 min,且其它步骤需在紫外消毒 24 h 的厌氧手套箱内操作. 每组试样在每个采样时间点均同时设置 3 组平行样.

1.4 样品预处理与仪器分析

将各实验组离心管在 $6\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下离心 15 min,将上清液移入 100 mL PP 容量瓶内. 向离心污泥内添加 10 mL 甲醇,涡流搅拌 30 s 后超声萃取 15 min,再在 $6\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速下离心 15 min,将上清液移入上述 100 mL PP 容量瓶,再重复该超声萃取步骤 2 次. 最终,用甲醇水(50:50,体积比)溶液定容至 100 mL 后,移取 1.0 mL 至 1.5 mL PP 离心管内,并添加 25 mg 分散石墨碳吸附剂,涡流搅拌 30 s 后,在 $15\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ (H1850R, 湖南湘仪)的转速下离心 15 min. 最后,将上清液根据其浓度稀释一定倍数后进行液质分析.

PFOA 及水相中其它可能的含氟有机降解产物的分离和定性定量分析分别采用日本岛津公司生产的 LC-20A 型高效液相色谱和美国 AB 公司生产的 API3200 型三重四级杆质谱. 液相色谱柱采用美国 Agilent 公司生产的 ZORBAX Eclipse Plus C18 柱(2.1 mm × 150 mm, 填充粒径 3.5 μm), 进样量为 10 μL, 流动相为乙腈和 10 mmol·L⁻¹ 醋酸铵溶液, 流速为 300 μL·min⁻¹. 质谱采用负电喷雾电离源(ESI), 离子源温度 420℃, 喷雾电压 -3 200 V, 雾化气、帘气和辅助气均为氮气, 流速分别为 10、8.0 和 5.0 L·min⁻¹. 流动相梯度详见文献[14].

氟离子和乙酸的定性定量分析采用瑞士万通公司生产的 Metrohm 930 型离子色谱. 质量控制与保证及数据统计分析详见文献[15].

2 结果与讨论

2.1 PFOA 摩尔回收率

降解体系中 PFOA 总量下降一直被认为是其被生物降解的标志^[5,6], 因此本研究在长达 250 d 的培养中始终监测活菌降解样和灭活对照样中 PFOA 残留量, 以计算其摩尔回收率, 结果见图 1.

由图 1 可知, 随着培养时间的增加, PFOA 摩尔回收率在活菌降解样中虽有所波动, 但存在显著的下降趋势($P < 0.05$), 即从 3 d 时的 $101\% \pm 5\%$ 降至 250 d 时的 $85.6\% \pm 3.9\%$; 然而, 在灭活控制样中虽然也有所下降, 但一般不存在统计意义上的显著性($P > 0.05$). 此外, 除个别点外, 活菌降解样中 PFOA 的摩尔回收率一般显著低于灭活对照样, 即活菌降解样中 PFOA 浓度有所下降, 这类似于前人的研究结果^[5,6,9].

摩尔回收率(即浓度)随着培养时间的增加而降低一直被很多研究者认为是 PFOA 可生物降解的

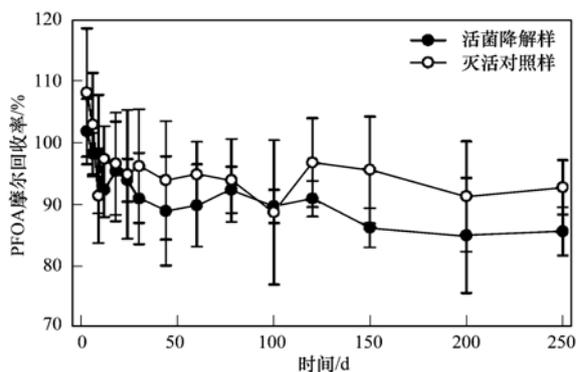


图 1 PFOA 摩尔回收率

Fig. 1 Trends of PFOA molar recoveries

重要证据, 例如 Schröder^[5] 和 Meesters 等^[6] 均认为 PFOA 浓度的下降是由生物降解造成的, 然而他们却均未检出高级还原降解时^[11,12] 生成的氟离子和短链 PFCAs (< C8). 因此, 尽管 Liou 等^[9] 也发现在某些实验条件下 PFOA 浓度有所下降, 但因未检出可信的降解产物, 从而认为其是不可生物降解的.

Higgins 等^[16] 的研究结果表明, 采用类似于本研究的方法检测沉积物中 PASs 时, 加标后陈化一段时间(60 d)可降低 PFOA 的检测回收率. 因此, 随着培养时间的增加(相当于加标后陈化), 检测方法的回收率下降可能也是导致 PFOA 摩尔回收率降低的原因. 此外, 随着培养时间的增加, 活菌降解样中的污泥转化为厌氧消化污泥, 而 PFOA 在消化污泥中的检测方法回收率较低^[16], 这也可进一步降低其摩尔回收率(见图 1).

综上所述, PFOA 摩尔回收率的下降并非一定是由生物降解造成的, 也可能是由检测方法回收率下降造成的. 因此, 为了确认 PFOA 的厌氧生物可降解性, 需进一步检测其降解产物.

2.2 氟离子

前人研究结果表明, 还原降解 PFOA 可生成氟离子^[11,12,17,18]. 因此, 监测活菌降解样、灭活对照样和活菌对照样的氟离子浓度变化趋势, 结果如图 2 所示.

由图 2 可知, 随着培养时间的增加, 活菌降解样中氟离子浓度先略有增加, 随后则略有降低, 尽管变化幅度较小, 但是除个别点外, 一般与起始浓度相比均存在显著性差异($P < 0.05$); 与灭活对照样相比, 尽管活菌降解样中氟离子浓度仅略高一点, 但是也存在统计意义上的显著性($P < 0.05$), 特别是在培养中后期(>50d), 这种差异变得更为明显(见图 2). 这和何海涛等^[10] 的研究结果一致, 但却异于其他大多数人的研究结果, 即尽管基于总量下降而认

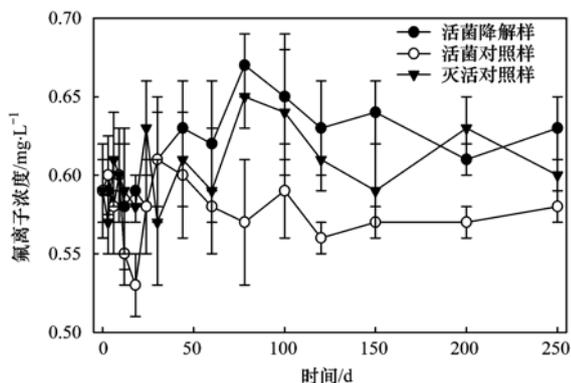


图2 氟离子浓度变化趋势

Fig. 2 Trends of fluoride concentrations

为 PFOA 可生物降解,但并没有发现氟离子浓度的显著变化^[5, 6].此外,Kwon 等^[19]的研究结果表明,尽管同样具有全氟碳链的 PFOS 可被 *Pseudomonas aeruginosa* HJ4 菌株降解,并生成少量的全氟己酸 (PFHxA) 和全氟丁磺酸 (PFBS),但同样也没有检出氟离子.

由图 2 可知,尽管活菌对照样中氟离子浓度一般均略低于活菌降解样,但二者之间却并不存在显著性差异 ($P > 0.05$).然而,需要特别注意的是,活菌对照样中氟离子浓度一般均显著高于灭活对照样 ($P < 0.05$),尽管二者之间的绝对差异并不大(最大仅为 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 0.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,见图 2).

综上所述,活菌降解样和活菌对照样中氟离子浓度一般均显著高于灭活对照样,所以氟离子浓度增加并非一定是由 PFOA 降解导致的.前人的研究表明,氟调聚醇等多氟代化合物^[13, 20, 21]和其它含氟有机化合物^[22, 23]可厌氧降解生成氟离子,因此活菌样(即活菌降解样和活菌对照样)中氟离子浓度的增加也可能是由污泥中含有的其它含氟化合物降解造成的.由此可见,这还需要进一步检测其它

降解产物,以确认 PFOA 的厌氧可生物降解性.

2.3 乙酸根

何海涛等^[10]认为 PFOA 可生物降解生成乙酸根,因此本研究监测乙酸根浓度,变化趋势如图 3 所示.

由图 3 可知,在培养初期,活菌降解样中乙酸根浓度先迅速增加,并在第 18 d 达到峰值,然后迅速下降直至第 60 d,随后虽有下降的趋势,但变得较为缓慢且有所波动.乙酸根的这种变化趋势和污泥厌氧发酵产酸类似,但峰值浓度出现的稍晚^[24],这可能是因为在活菌降解样中投加了较高浓度 ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 的高表面活性物质 (PFOA),抑制了细菌的活性^[25],使其存在一个适应期.在活菌对照样中,因未添加 PFOA,乙酸根浓度变化趋势则完全类似于污泥厌氧发酵产酸,均第 12 d 达到峰值(见图 3)^[24].此外,活菌降解样中氟离子浓度在达到峰值浓度前一般显著低于活菌对照样 ($P < 0.05$),而达到峰值浓度后直至培养中期 ($\leq 100 \text{ d}$),则显著高于活菌对照样 ($P < 0.05$);在培养中后期 ($> 100 \text{ d}$),二者均有波动下降的趋势,但已不存在统计意义上的差异性 ($P > 0.05$).

由 PFOA 和乙酸根的分子结构可知,若生物降解 PFOA 生成乙酸根,则不可避免地伴随着氟离子的产生,然而在乙酸根浓度较高的培养前期 ($< 60 \text{ d}$),氟离子浓度的增幅较小,甚至可忽略不计,且与活菌对照样不存在显著性差异 ($P > 0.05$,见图 2).由此可见,活菌降解样中的乙酸根应该不是生物降解 PFOA 生成的,而是源于污泥的厌氧发酵.此外,活菌降解样中乙酸根的质量浓度一般远大于 PFOA 的投加值 ($20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),若换算成摩尔浓度,二者相差更大,这进一步证明乙酸根来自污泥厌氧发酵.

2.4 2H-PFOA

Wang 等^[7]和 Washington 等^[8]均认为 2H-PFOA

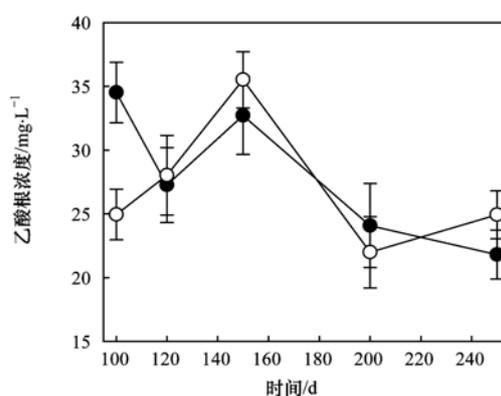
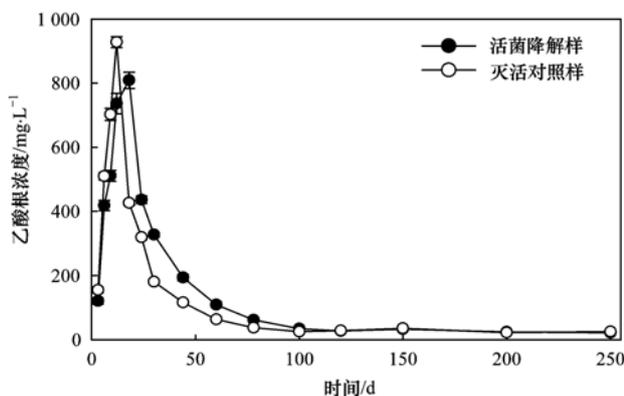
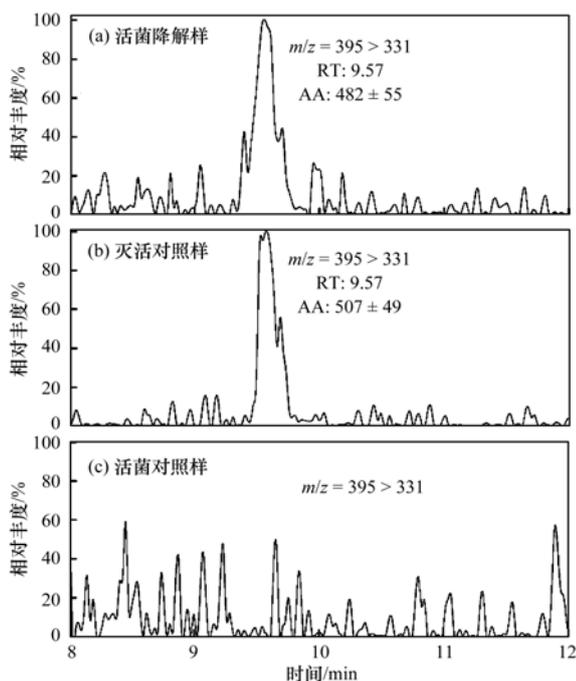


图3 乙酸根浓度变化趋势

Fig. 3 Trends of acetate concentrations

是 PFOA 的降解产物,因此本研究也对其进行监测。但是由于没有获取 2H-PFOA 的标准试剂,无法进行质谱优化和定量分析,因此直接采用 Washington 等^[26]报道的参数(如母离子、子离子、碰撞能量等)进行检测,并用峰面积表示其浓度。由图 1、图 2 可知,当培养 150 d 时,PFOA 的摩尔回收率较低,且氟离子浓度较高,因此对培养 150 d 的试样进行液质检测,则 2H-PFOA 色谱图如图 4 所示。



m/z 表示质荷比,RT 表示保留时间,AA 表示峰面积

图 4 培养 150 d 时 2H-PFOA 色谱图

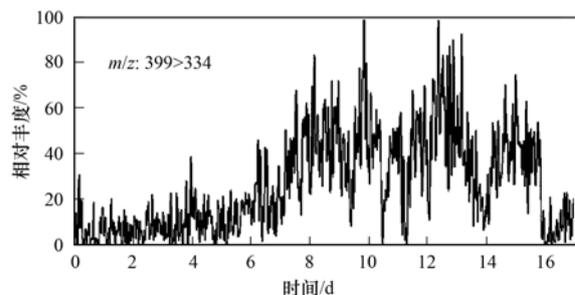
Fig. 4 Chromatogram of 2H-PFOA with an incubation time of 150 d

由图 4 可知,在培养 150 d 的活菌降解样[图 4 (a)]中可检出一定量的 2H-PFOA (信噪比 $S/N \geq 3$),峰面积为 482 ± 55 ,这和前人的研究结果一致^[7-9]。然而,在灭活对照样中也检出了 2H-PFOA,且峰面积(507 ± 49)略高于活菌降解样,但二者之间不存在显著性差异($P > 0.05$)。若 2H-PFOA 是由 PFOA 厌氧降解生成的,那么在无活性微生物的灭活对照样中应该不能检出或其浓度应显著低于活菌降解样;同时,若考虑到几乎在所有市政污水处理厂污泥中均可检出 PFOA^[15, 27],那么 2H-PFOA 在活菌对照样中浓度至少应大于等于灭活对照样,但是本研究在活菌对照样中却未检出[图 4 (c)]。综上所述,在活菌降解样和灭活对照样检出的 2H-PFOA 可能是由试剂不纯(纯度仅为 $\geq 90\%$)造成的,而非源自 PFOA 的生物降解。

为了进一步确认 2H-PFOA 的来源,采用

Wellington Laboratories 公司生产的高纯度同位素标记 PFOA ([1, 2, 3, 4-¹³C₄]-PFOA, MPFOA, 直链 $> 99\%$, ¹³C $> 99\%$) 替代购自 Fluka 公司的低纯度 PFOA 进行实验。若 PFOA 生物降解能够生成 2H-PFOA,则由 MPOA 生成的 2H-PFOA 必然含有 ¹³C 同位素,其结构式应为 $F(CF_2)_4(^{13}CF_2)_2CHF^{13}COOH$,根据 Washington 等^[26]报道的方法,其母离子和子离子应该分别为 $F(CF_2)_4(^{13}CF_2)_2^{13}CHF^{13}COO^-$ ($m/z = 399$) 和 $F(CF_2)_4^{13}CF_2^{13}CF = ^{13}CF^-$ ($m/z = 334$)。然而,因购买的 MPFOA 浓度较低($50.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \pm 2.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),无法达到采用非同位素标记 PFOA 实验时的初始浓度($20 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$),因此为了保证两次实验的结果具有可比较性,使用 MPFOA 时则降低液质检测前的稀释倍数,使两者的进样浓度类似,则培养 150 d 时的色谱图如图 5 所示。

由图 5 可知,当使用 MPFOA 进行厌氧生物降解实验时,在 2H-PFOA 的保留时间(RT, 9.57 min, 见图 4)处并没有出峰,即未检出同位素(¹³C)标记的 2H-PFOA。从而进一步证明在活菌降解样中检出的 2H-PFOA 并非来自 PFOA 的厌氧生物降解,而应该是由试剂不纯造成的,这和 Liou 等^[9]的研究结果一致。



母离子($m/z = 499$)为 $F(CF_2)_4(^{13}CF_2)_2^{13}CHF^{13}COO^-$,

子离子($m/z = 334$)为 $F(CF_2)_4^{13}CF_2^{13}CF = ^{13}CF^-$

图 5 生物降解同位素(¹³C)标记 PFOA 培养 150 d 时 2H-PFOA 的色谱图

Fig. 5 Chromatogram of 2H-PFOA during biodegradation of mass labelled (¹³C) PFOA with an incubation time of 150 d

2.5 短链(< C8) PFCA 类

前人研究结果表明,还原降解 PFOA 可以生成短链 PFCA 类($C_2 \sim C_7$)^[11, 12, 17, 18],因此本研究也对其进行了监测。将各组离心管在 $6000 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下离心 15 min,准确移取 0.70 mL 上清液至盛有 0.70 mL 甲醇和 25 mg 分散石墨碳吸附剂的 1.5 mL PP 离心管内,涡流搅拌 30 s 并在 $15000 \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 15 min 后,进行液质分析。为了避免因

PFOA 浓度过高而污染质谱系统,在 PFOA 出峰前 (9.6 min, 而 PFOA 的 RT 为 9.97 min) 通过连接液相色谱和质谱的六通阀将液流切换至废液瓶, 则活菌降解样中短链 PFCAs 的色谱图如图 6 所示。

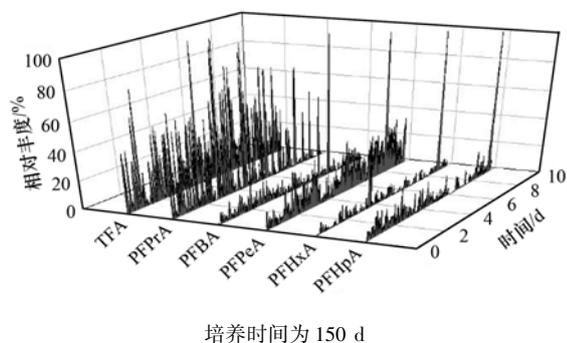


图 6 活菌降解样中短链 PFCAs 色谱图

Fig. 6 Chromatogram of short-chain PFCAs in biodegradation sample

由图 6 可知, 培养 150 d 时, 在活菌降解样中可检出 PFHpA、PFHxA、PFPeA 和 PFBA 等短链 PFCAs, 这和人采用高级还原技术降解 PFOA 的研究结果类似^[11, 12, 17, 18], 但并未检出更短链长的 PFPrA 和 TFA. 为了进一步确认这些短链 PFCAs 是否源自 PFOA 的厌氧生物降解, 则监测其在整个培养周期的浓度变化, 结果见图 7.

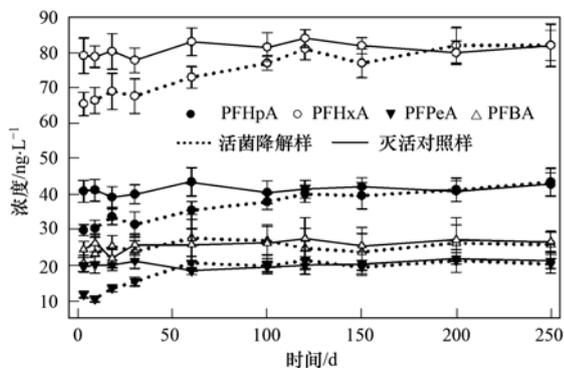


图 7 短链 PFCAs 浓度变化趋势

Fig. 7 Trends of short-chain PFCAs concentrations

由图 7 可知, 在培养初期 (< 60 d, PFPeA 和 PFBA) 甚至直至培养中期 (< 120 d, PFHpA 和 PFHxA), 活菌降解样中短链 PFCAs 的水相浓度均显著增加 ($P < 0.05$), 随后则趋于稳定, 虽有所波动, 但一般不再具有统计意义上的显著性 ($P > 0.05$). 然而, 在灭活对照样中, 却也检出了同样的短链 PFCAs, 且其浓度在整个培养周期内均不存在统计意义上的差异性 ($P > 0.05$, 见图 7). 此外, 需特别注意的是, 在培养的中后期 (≥ 120 d), 活菌降解样和灭活对照样中短链 PFCAs 的水相浓度并不

存在统计意义上的差异性 ($P > 0.05$, 见图 7). 由此可见, 在活菌降解样中检出的短链 PFCAs 应该不是源自 PFOA 的厌氧生物降解, 而可能是由 PFOA 标准试剂的纯度 (仅为 $\geq 90\%$) 不够造成的。

在培养初、中期, 活菌降解样和灭活对照样中短链 PFCAs 的水相浓度差异可能是由污泥吸附造成的. 污泥中蛋白质含量是影响其吸附 PFCAs 的最主要因素^[28], 而实验用污泥的蛋白质含量较高 ($123 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \pm 11 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 干污泥), 因此污泥吸附可能是导致实验伊始时活菌降解样中 PFCAs 水相浓度较低的原因. 然而, 随着培养时间的延长, 污泥厌氧消化致使蛋白质含量逐渐降低, 进而导致被吸附的 PFCAs 重新释放, 引起水相浓度的升高. 到了培养中后期, 微生物内源呼吸使污泥活性下降、性质也趋于稳定, 从而使 PFCAs 的水相浓度可基本保持不变 (见图 7). 对灭活对照样而言, 因高温灭活致使蛋白质变性, 从而弱化了 PFCAs 吸附, 所以培养伊始时短链 PFCAs 的水相浓度并未降低; 此外, 因灭活对照样中不存在微生物, 在整个培养周期内, 均可保持污泥性质基本不变, 所以水相中 PFCAs 浓度也可基本保持不变。

3 结论

(1) 尽管活菌降解样中 PFOA 的摩尔回收率随着培养时间的增加而下降, 但是这可能并非源自 PFOA 的厌氧生物降解, 而可能是因陈化时间过长, 污泥不可逆吸附致使检测方法回收率降低造成的。

(2) 尽管活菌降解样中氟离子浓度显著增加, 但却和活菌对照样的变化趋势类似, 且二者之间并不存在显著性差异, 所以氟离子浓度的变化可能并非源自 PFOA 的厌氧生物降解。

(3) 尽管在活菌样降解样中检出了大量的乙酸根, 但这可能并不是由 PFOA 厌氧生物降解生成的, 因为在乙酸根达到最大浓度时, 氟离子浓度并无显著性增加。

(4) 尽管在活菌降解样中检出了 2H-PFOA 和短链 PFCAs, 但是其可能并非源自 PFOA 的厌氧生物降解, 而可能是由试剂不纯造成的. 这是因为: 首先, 在灭活对照样中也检出了 2H-PFOA, 且峰面积与活菌降解样无显著性差异, 且当采用 MPFOA 实验时, 也未检出同位素 (^{13}C) 标记 2H-PFOA; 其次, 在灭活对照样中也检出了同样的短链 PFCAs, 且在培养的中后期, 活菌降解样和灭活对照样中的水相浓度并不存在显著性差异。

(5)综上所述,尽管热力学计算结果表明还原脱氟产生的热量足够维持微生物生命活动,但是在本研究实验条件下,并没有发现其可生物降解的证据。

参考文献:

- [1] Kissa E. Fluorinated surfactants and repellents (2nd ed.) [M]. New York: Marcel Dekker Inc., 2001.
- [2] Parsons J R, Sáez M, Dolfig J, *et al.* Biodegradation of perfluorinated compounds [A]. In: Whitacre D M (Ed.). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology [M]. US: Springer, 2008. 53-71.
- [3] Frömel T, Knepper T P. Biodegradation of fluorinated alkyl substances [A]. In: De Voogt P (Ed.). Reviews of Environmental Contamination and Toxicology [M]. New York: Springer, 2010. 161-177.
- [4] Remde A, Debus R. Biodegradability of fluorinated surfactants under aerobic and anaerobic conditions [J]. Chemosphere, 1996, **32**(8): 1563-1574.
- [5] Schröder H F. Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurised liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents [J]. Journal of Chromatography A, 2003, **1020**(1): 131-151.
- [6] Meesters R J, Schröder H F. Perfluorooctane sulfonate—a quite mobile anionic anthropogenic surfactant, ubiquitously found in the environment [J]. Water Science and Technology, 2004, **50**(5): 235-242.
- [7] Wang N, Szostek B, Buck R C, *et al.* 8-2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: pathways, metabolites, and metabolite yields [J]. Chemosphere, 2009, **75**(8): 1089-1096.
- [8] Washington J W, Ellington J J, Jenkins T M, *et al.* Degradability of an acrylate-linked, fluorotelomer polymer in soil [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(17): 6617-6623.
- [9] Liou J S C, Szostek B, Derito C M, *et al.* Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid [J]. Chemosphere, 2010, **80**(2): 176-183.
- [10] 何海涛, 马中良, 罗会华, 等. 全氟化合物的微生物降解研究 [A]. 见: 中国化学会. 中国化学会第十二届全国氟化学会议论文集 [C]. 南昌: 中国化学会, 2012: 17.
- [11] Qu Y, Zhang C J, Li F, *et al.* Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water [J]. Water Research, 2010, **44**(9): 2939-2947.
- [12] Espana V A A, Mallavarapu M, Naidu R. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA): a critical review with an emphasis on field testing [J]. Environmental Technology & Innovation, 2015, **4**: 168-181.
- [13] Zhang S, Szostek B, McCausland P K, *et al.* 6:2 and 8:2 fluorotelomer alcohol anaerobic biotransformation in digester sludge from a WWTP under methanogenic conditions [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(9): 4227-4235.
- [14] 李飞, 张超杰, 曲燕, 等. 污水中短链全氟羧酸检测方法的研究 [J]. 环境科学, 2009, **30**(9): 2647-2654.
- Li F, Zhang C J, Qu Y, *et al.* Method development for analysis of short-and long-chain perfluorocarboxylates in sewage [J]. Environmental Science, 2009, **30**(9): 2647-2654.
- [15] 李飞, 曾庆玲, 张超杰, 等. 长江三角洲地区污水厂污泥中全氟有机酸污染特征 [J]. 中国科学(化学), 2012, **42**(6): 831-843.
- Li F, Zeng Q L, Zhang C J, *et al.* Pollution characteristics of perfluorinated acids in sewage sludges around the Yangtze River Delta [J]. Scientia Sinica (Chimica), 2012, **42**(6): 831-843.
- [16] Higgins C P, Field J A, Criddle C S, *et al.* Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(11): 3946-3956.
- [17] Hori H, Noda Y, Takahashi A, *et al.* Decomposition of perfluorinated ionic liquid anions to fluoride ions in subcritical and supercritical water with iron-based reducing agents [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(38): 13622-13628.
- [18] Qu Y, Zhang C J, Chen P, *et al.* Effect of initial solution pH on photo-induced reductive decomposition of perfluorooctanoic acid [J]. Chemosphere, 2014, **107**: 218-223.
- [19] Kwon B G, Lim H J, Na S H, *et al.* Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant [J]. Chemosphere, 2014, **109**: 221-225.
- [20] Butt C M, Muir D C G, Mabury S A. Biotransformation pathways of fluorotelomer-based polyfluoroalkyl substances: a review [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2014, **33**(2): 243-267.
- [21] Allred B M, Lang J R, Barlaz M A, *et al.* Physical and biological release of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) from municipal solid waste in anaerobic model landfill reactors [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(13): 7648-7656.
- [22] Taylor B F, Hearn W L, Pincus S. Metabolism of monofluoro- and monochlorobenzoates by a denitrifying bacterium [J]. Archives of Microbiology, 1979, **122**(3): 301-306.
- [23] Vargas C, Song B, Camps M, *et al.* Anaerobic degradation of fluorinated aromatic compounds [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2000, **53**(3): 342-347.
- [24] 苑宏英. 基于酸碱调节的剩余污泥水解酸化及其机理研究 [D]. 上海: 同济大学, 2006.
- Yuan H Y. Hydrolysis and acidification of excess activated sludge by acidity and alkaline controlling strategy and the mechanism [D]. Shanghai: Tongji University, 2006.
- [25] Bramwell D A P, Laha S. Effects of surfactant addition on the biomineralization and microbial toxicity of phenanthrene [J]. Biodegradation, 2000, **11**(4): 263-277.
- [26] Washington J W, Jenkins T M, Weber E J. Identification of unsaturated and 2H polyfluorocarboxylate homologous series and their detection in environmental samples and as polymer degradation products [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(22): 13256-13263.
- [27] Arvaniti O S, Stasinakis A S. Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment [J]. Science of the Total Environment, 2015, **524-525**: 81-92.
- [28] Zhang C J, Yan H, Li F, *et al.* Sorption of short- and long-chain perfluoroalkyl surfactants on sewage sludges [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **260**: 689-699.

CONTENTS

Transport Loss Estimation of Fine Particulate Matter in Sampling Tube Based on Numerical Computation	LUO Li-na, CHENG Zhen, ZHU Wen-fei, <i>et al.</i> (4457)
Sources Analysis of Heavy Metal Aerosol Particles in North Suburb of Nanjing	QIN Xin, ZHANG Ze-feng, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (4467)
Distribution Characteristics of Water Soluble Ions Under Different Weather Conditions During the Youth Olympic Games in Nanjing	SHI Yuan-zhe, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4475)
Seasonal Variation and Source Analysis of the Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Suzhou	WANG Nian-fei, CHEN Yang, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (4482)
Characteristics of Elements and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM _{2.5} at the Southwest Suburb of Chengdu in Spring YANG Huai-jin, YANG De-rong, YE Zhi-xiang, <i>et al.</i> (4490)
Geochemical Characteristics and Source Apportionment of Rare Earth Elements in the Dustfall of Quanzhou City	ZHANG Zong-wei, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4504)
¹³ C-based Sources Partitioning of Atmospheric CO ₂ During Youth Olympic Games, Nanjing	XU Jia-ping, LI Xu-hui, XIAO Wei, <i>et al.</i> (4514)
Gaseous Emission Characterization of Civil Aviation Aircraft During Takeoff	HAN Bo, HUANG Jia-min, WEI Zhi-qiang (4524)
Pollution Characteristics of Antibiotic Resistant Bacteria from Atmospheric Environment of Animal Feeding Operations	ZHANG Lan-he, HE Yu-wei, CHEN Mo, <i>et al.</i> (4531)
Removing Nano Particles by Filtration Using Materials with Ordered Mesoporous Structure	XING Yi, WANG Cong, LU Pei, <i>et al.</i> (4538)
Emission Characteristics of Gaseous Pollutants from City Bus Fueled with Biodiesel Based on DOC + CDPF Technology in Real Road Conditions LOU Di-ming, ZHANG Yun-hua, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (4545)
Characteristics of Methane Flux Across the Water-air Interface in Subtropical Shallow Ponds	LONG Li, XIAO Shang-bin, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4552)
Succession of Phytoplankton Assemblages and Its Influencing Factors in Tangpu Reservoir, Zhejiang Province	MA Pei-ming, SHI Lian-dong, ZHANG Jun-fang, <i>et al.</i> (4560)
Responses of Physiological Indices of Typical Submerged Macrophytes to Water Quality in Taihu Lake	GAO Min, HU Wei-ping, DENG Jian-cai, <i>et al.</i> (4570)
Optical Characteristics of Dissolved Organic Matter from Two Different Full Mixed Reservoirs in Winter Based on UV-vis and EEMs HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (4577)
Hanfeng Pre-dam Commissioning Eutrophication Status and Control Evaluation in Three Gorges Reservoir	YANG Bing, HE Bing-hui, WANG De-bao (4586)
Occurrence, Distribution and Ecological Risk of Antibiotics in Surface Water of the Gonghu Bay, Taihu Lake	WU Xu-yue, ZOU Hua, ZHU Rong, <i>et al.</i> (4596)
Distribution Characteristics of <i>n</i> -alkanes in Sediment Core and Implication of Environment in Different Lakes of Dianchi	YU Li-yan, HAN Xiu-xiu, HUANG Xiao-hu, <i>et al.</i> (4605)
Vertical Distribution and Pollution Risk Assessment of Nitrogen, Phosphorus, and Organic Matter in Sediment of Inflowing Rivers of Erhai Lake Estuarine Wetland in Wet and Dry Seasons WANG Shu-jin, LIU Yun-gen, WANG Yan, <i>et al.</i> (4615)
Variation of Nitrogen Forms in Sediments of Lihu Lake During Mineralization	ZHAO Li, WANG Shu-hang, JIANG Xia, <i>et al.</i> (4626)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of the Heavy Metals Content in the Surface Sediment and the Potential Ecological Risk Trends in the Three Gorges Reservoir Area ZHUO Hai-hua, SUN Zhi-wei, TAN Ling-zhi, <i>et al.</i> (4633)
Modeling the Environmental Behaviors and Ecological Risks of Permethrin in Chaohu Lake	LIU Ya-li, WANG Ji-zhong, PENG Shu-chuan, <i>et al.</i> (4644)
Simulation Experiment; Effect of Organic Colloid on Carbamazepine Transport in Porous Media	ZHANG Si, HE Jiang-tao, ZHU Xiao-jing (4651)
Grain Size Distribution Characteristics of Suspended Particulate Matter as Influenced by the Apparent Pollution in the Inorganic Type Urban Landscape Water: Taking the Canal of Suzhou Section as Example LI Qian-qian, PAN Yang, GONG Dan-yan, <i>et al.</i> (4662)
Rock Weathering Characteristics and the Atmospheric Carbon Sink in the Chemical Weathering Processes of Qingshuijiang River Basin	LÜ Jie-mei, AN Yan-ling, WU Qi-xin, <i>et al.</i> (4671)
Pollution Characteristics Analysis in Shallow Groundwater of Typical Farmland Area, Southern China	GUO Hui, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4680)
Identification of Sulfate Sources in the Groundwater System of Zaozhuang; Evidences from Isotopic and Hydrochemical Characteristics	MA Yan-hua, SU Chun-li, LIU Wei-jiang, <i>et al.</i> (4690)
Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Extensive Green Roofs	SHEN Qing-ran, HOU Juan, LI Tian (4700)
Comparative Study on Pretreatment Process of Ultrafiltration; Chemical Coagulation and Electrocoagulation	ZHAO Kai, YANG Chun-feng, SUN Jing-qiu, <i>et al.</i> (4706)
Adsorption Mechanisms Analysis of EOM on PVDF Ultrafiltration Membranes Modified by SiO ₂ Using QCM-D and AFM	JIANG Jia-liang, WANG Lei, HUANG Dan-xi, <i>et al.</i> (4712)
Isolation of Quorum Quenching Bacteria and Their Function for Controlling Membrane Biofouling	ZHAO Chang, WANG Wen-zhao, XU Qi-yong (4720)
Effects of Hydraulic Loading Rate on the Removal of Pollutants from an Integrated Biological Settling Tank	WANG Wen-dong, MA Cui, LIU Hui, <i>et al.</i> (4727)
Characteristics of Nitrobacteria in SBR with Trace N ₂ H ₄ Addition	XIAO Peng-ying, ZHANG Dai-jun, LU Pei-li (4734)
Start-up of Partial Nitrification AGS-SBR and Analysis of Its Microbial Community Composition	LU Hang, XIN Xin, GUAN Lei, <i>et al.</i> (4741)
Effects of PAHs Pollution on the Community Structure of Denitrifiers in a Typical Oilfield	YAO Yan-hong, WANG Ming-xia, ZUO Xiao-hu, <i>et al.</i> (4750)
Performance and Microbial Community Analysis of Bioaugmented Treatment of Diethyl Phthalate (DEP) in Membrane Bioreactor	ZHANG Ke, GUAN Yun, LUO Hong-bing, <i>et al.</i> (4760)
Comparative Analysis of the Bacterial Community on Anodic Biofilms in Sediment Microbial Fuel Cell Under Open and Closed Circuits WU Yi-cheng, DENG Quan-xin, WANG Ze-jie, <i>et al.</i> (4768)
Anaerobic Biodegradability of Perfluorooctanoic Acid (PFOA)	LI Fei, CHEN Yi-dan, ZHOU Zhen-ming, <i>et al.</i> (4773)
Comprehensive Effects of the Application of Water and Fertilizer Amount on CO ₂ Emission from Soils of Summer-maize Field	YANG Shuo-huan, ZHANG Bao-cheng, WANG Li, <i>et al.</i> (4780)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in the Soil Erosion Area of West Mountains in Fujian Province, China	YAO Xiong, YU Kun-yong, ZENG Qi, <i>et al.</i> (4789)
Comprehensive Risk Evaluation of Cadmium in Soil-rice System Based on Uncertainty Analysis	YANG Yang, CHEN Wei-ping, LI Yan-ling, <i>et al.</i> (4800)
Fluorescence Properties of Glomalin and Its Relationship with Soil Physicochemical Characteristics in Different Regions of Beijing City CHAI Li-wei, LIU Meng-jiao, JIANG Da-lin, <i>et al.</i> (4806)
Spatial Distribution Characteristics of Heavy Metal Pollution and Health Risk in Soil Around the Coal Industrial Area of East Junggar Basin LIU Fang, Tashpolat Tiyp, Ilyas Nurmamat, <i>et al.</i> (4815)
Characteristics of Microbial Nitrogen Degradation in Fluvo-aquic Soil of Hebei Plain	ZHANG Can-can, PANG Hui-cong, GAO Tai-zhong, <i>et al.</i> (4830)
Influence of Arsenate and Phenanthrene on Carbon-groups of <i>Pteris vittata</i> L. Roots	LIAO Xiao-yong, GONG Xue-gang, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4841)
Effect of Alkali Solids Amendment on Sewage Sludge Aerobic Composting and the Potential of Related Products on Infertile Soil Amelioration CAI Han-zhen, NING Xi-cui, WANG Quan, <i>et al.</i> (4848)
Adsorption and Influential Factors of Diuron on the Loess Soil by Adding Different Biochar Prepared at Varying Temperatures	SUN Hang, JIANG Yu-feng, SHI Lei-ping, <i>et al.</i> (4857)
Characteristics of Heavy Metal Contents in Human Hairs of Mine Contaminated Areas in Nandan County	TIAN Mei-ling, ZHONG Xue-mei, XIA De-shang, <i>et al.</i> (4867)
Preparation of Mg-Al-Me (Me = La, Ce, Zr) Composite Oxides for Efficient Fluoride Uptake	WANG Ai-he, ZHOU Kang-gen, LIU Xing, <i>et al.</i> (4874)
Fe-Mn Binary Oxide Impregnated Chitosan Bead (FMCB): An Environmental Friendly Sorbent for Phosphate Removal	FU Jun, FAN Fang, LI Hai-ning, <i>et al.</i> (4882)
Leaching Toxicity and Bioaccessibility of Heavy Metals in MSW Fly Ash with Various Particle Sizes	WANG Chun-feng, CHEN Guan-fei, ZHU Yan-chen, <i>et al.</i> (4891)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

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
赵进才 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12月15日 第37卷 第12期(卷终)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 12 Dec. 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	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
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	中国国际图书贸易集团有限公司 (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