

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第5期

Vol.38 No.5

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京工业区分夏季二次有机气溶胶浓度估算及来源解析	刘静达, 安俊琳, 张玉欣, 师远哲, 林旭 (1733)
南京北郊大气细粒子在人体呼吸系统沉积特性	梁静舒, 安俊琳, 王红磊, 张玉欣, 王俊秀, 施双双, 王潇 (1743)
广西北海涠洲岛春季大气颗粒物浓度特征及影响因素	高元官, 张凯, 王体健, 陈志明, 耿红, 孟凡 (1753)
神农架大九湖大气中的多环芳烃	金梦云, 邢新丽, 柯艳萍, 郑煌, 胡天鹏, 孙焰, 丁洋, 李绘, 张泽洲, 祁士华 (1760)
沧州市春季 NMHCs 空间分布特征	段菁春, 周雪明, 张鹤丰, 谭吉华, 胡京南, 柴发合 (1769)
北京市民用燃煤烟气中气态污染物排放特征	梁云平, 张大伟, 林安国, 马召辉, 郭晓东 (1775)
生活垃圾堆肥设施 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析	邵珠泽, 郑国砥, 王元刚, 高定, 朱彦莉, 陈同斌, 聂二旗 (1783)
低温等离子体对复合 CVOCs 的降解特性	姜理英, 张迪, 郭海倩, 缪晶晶, 陈怡伶, 李慧 (1792)
运城市道路扬尘化学组成特征及来源分析	武媛媛, 李如梅, 彭林, 端允, 王海京, 李颖慧, 白慧玲, 牟玲 (1799)
高架道路周边建筑物灰尘重金属污染风险: 以常州市为例	姚静波, 王明新, 齐今笛, 孙向武, 张文艺 (1807)
上海降水中氢氧同位素特征及与 ENSO 的关系	董小芳, 邓黄月, 张彦, 朱志鹏, 王琳, 郑祥民, 周立旻 (1817)
DOC + CDPF 对重型柴油车排放特性的影响	张允华, 楼狄明, 谭丕强, 胡志远 (1828)
我国重点城市饮用水中砷健康累积风险评价	张秋秋, 潘申龄, 刘伟, 张昱, 安伟 (1835)
基于 Monte Carlo 模拟法对水源水体中微囊藻毒素的健康风险评估	王阳, 徐明芳, 耿梦梦, 黎明, 耿耕南 (1842)
北京城区水体中 PPCPs 的分布特征及潜在风险	张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 李昆, 赵晓辉, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼 (1852)
长江口及邻近海域春夏季有色溶解有机物时空分布特征及主要影响因素	孙语嫣, 白莹, 苏荣国, 石晓勇 (1863)
垃圾填埋有色溶解性有机质与铜络合机制	肖晓, 何小松, 高如泰, 席北斗, 张慧, 黄彩红, 李丹, 袁志业 (1873)
3 种生物滞留设计对城市地表径流溶解性氮的去除作用	李立青, 胡楠, 刘雨情, 涂声亮, 陈华超 (1881)
三峡库区小流域稻田空间格局对氮磷流失影响	陈成龙, 高明, 倪九派, 谢德体, 邓华 (1889)
NO ₃ ⁻ -N 负荷对树皮填料人工湿地早期反硝化及释碳速率的影响	姜应和, 李瑶, 张莹, 张翔凌 (1898)
湿地基质及阴极面积对人工湿地型微生物燃料电池去除偶氮染料同步产电的影响	李薛晓, 程思超, 方舟, 李先宁 (1904)
阳极材料对 6 L 微生物燃料电池性能及有机废水处理效果的影响	丁为俊, 于立亮, 陈杰, 成少安 (1911)
臭氧-混凝交互作用对水体有机物的影响	刘海龙, 付晶森, 郭雪峰, 柴建恬, 张忠民 (1918)
紫外线和次氯酸钠对 <i>Escherichia coli</i> 和 Poliovirus 的消毒作用	徐丽梅, 张崇森, 王晓昌, 吉铮, 周进宏 (1928)
不同沉淀 pH 值条件下制备的水合氧化铝对水中磷酸盐的吸附作用	王星星, 林建伟, 詹艳慧, 张志斌, 邢云青, 姜博汇, 储鸣 (1936)
树脂基纳米钛铝氧化物复合吸附剂同步去除水中磷和氟	陈家凯, 聂广泽, 刘志英, 姚远, 徐炎华 (1947)
灼烧净水污泥投加方式对磷吸附和磷形态的影响	朱培颖, 李大鹏, 于胜楠 (1957)
城市污水管网中污染物冲刷与沉积规律	桑浪涛, 石烜, 张彤, 付博文, 金鹏康 (1965)
11 种邻苯二甲酸酯在好氧污水处理系统中的归趋	周林军, 古文, 刘济宁, 石利利, 徐炎华 (1972)
反硝化抑制硫酸盐还原的工艺特性	金鹏康, 杨珍瑞, 李蓉, 李岩, 周立辉 (1982)
Fe ⁽⁰⁾ -活性炭强化短程反硝化脱氮及影响因素	吕永涛, 刘婷, 曾玉莲, 孙婷, 张瑶, 王磊 (1991)
两种不同抑制策略下部分亚硝化系统运行特性比较	李惠娟, 彭党聪, 陈国燕, 王博, 姚倩, 卓杨 (1997)
基质比对 ABR 厌氧氨氧化工艺脱氮性能的影响	闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (2006)
温度对 SCSC-S/Fe 复合系统脱氮除磷及微生物群落特性的影响	范军辉, 郝瑞霞, 朱晓霞, 万京京, 刘思远, 王丽沙 (2012)
SCAR 处理城市生活污水的效能及其微生物群落动态分析	杨波, 徐辉, 冯修平, 李方, 田晴, 马春燕 (2021)
喹啉降解菌 <i>Ochrobactrum</i> sp. 的好氧降解特性及其在焦化废水中的生物强化作用	徐伟超, 吴翠平, 张玉秀, 张琪, 张怡鸣 (2030)
锰氧化菌 <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16 的锰氧化特性和氧化机制	万文结, 薛芷筠, 张泽文, 何冬兰 (2036)
温度对海洋厌氧氨氧化菌脱氮效能的影响	周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (2044)
包埋固定化活性污泥脱氮特性与微生物群落分析	许晓毅, 尤晓露, 吕晨培, 王斌, 胡碧波 (2052)
强化两相污泥高固厌氧消化系统的微生物群落	曹知平, 吴静, 左剑恶, 王晓璐, 王翀, 王广启, 王凯军, 钱易 (2059)
三峡库区城乡消落带人工植被恢复土壤放线菌多样性特征	秦红, 任庆水, 杨文航, 李昌晓 (2065)
川中丘陵区农田源头沟渠玉米季中氧化亚氮排放及其影响因素	田琳琳, 朱波, 汪涛, 赵原, 董宏伟, 任光前, 胡磊 (2074)
双氰胺对冬闲稻田和油菜地 N ₂ O 排放的影响	伍延正, 张苗苗, 秦红灵, 陈春兰, 王娟, 魏文学, 李勇 (2084)
生物炭介导的不同地表条件下土壤 N ₂ O 的排放特征	邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 张迪, 陈威, 王向前, 陈窈君, 刘扬 (2093)
垄作秸秆覆盖下西南地区蚕豆田土壤呼吸与有机碳特征	熊瑛, 王龙昌, 杜娟, 赵琳璐, 周泉, 张赛 (2102)
广东省土壤 Cd 含量空间分布预测	孙慧, 郭治兴, 郭颖, 袁宇志, 柴敏, 毕如田, 杨静 (2111)
宿鸭湖沉积物重金属空间分布及潜在生态风险评价	张鹏岩, 康国华, 庞博, 郭依, 何坚坚, 秦明周 (2125)
腐殖酸活性组分及其比例对紫色潮土中铅形态转化和有效性演变动态的影响	王青清, 蒋珍茂, 王俊, 魏世强 (2136)
紫色水稻土颗粒有机质对重金属的富集特征	李秋言, 赵秀兰 (2146)
生物炭增强黄绵土对西替利嗪的吸附作用	吴志娟, 毕二平 (2154)
两种木材生物炭对铜离子的吸附特性及其机制	王彤彤, 马江波, 曲东, 张晓媛, 郑纪勇, 张兴昌 (2161)
牛粪源蛭蚶及其生物炭对 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 的吸附特性	杜文慧, 朱维琴, 潘晓慧, 沈旭阳, 陈思远, 陈可乐, 坎吉汗·木沙拉, 张杭君, 丁颖 (2172)
C ₃ N ₄ /BiOBr 复合可见光催化剂的性能及其作用机制	鲍玥, 周旻昀, 邹骏华, 史宇滨, 万先凯, 史惠祥 (2182)
《环境科学》征稿简则 (2020) 《环境科学》征订启事 (2035) 信息 (1782, 1798, 1827)	

垃圾填埋有色溶解性有机质与铜络合机制

肖骁^{1,2}, 何小松^{1,2*}, 高如泰^{1,2}, 席北斗^{1,2}, 张慧^{1,2}, 黄彩红^{1,2}, 李丹^{1,2}, 袁志业³

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 2. 中国环境科学研究院国家环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室, 北京 100012; 3. 北京铮实环保工程有限公司, 北京 100076)

摘要: 为了阐明填埋场中重金属的形态演变机制, 采用三维荧光光谱、荧光猝灭滴定技术及平行因子分析, 研究了不同填埋年限垃圾中有色溶解性有机物 (colored dissolved organic matter, CDOM) 与 Cu(II) 的络合过程。结果表明, 填埋垃圾 CDOM 中含有类蛋白、类富里酸及类胡敏酸物质, 随着填埋时间的延伸, 类蛋白物质含量呈下降趋势, 而类富里酸和类胡敏酸含量呈上升趋势。填埋垃圾 CDOM 中类蛋白物质对 Cu(II) 络合能力和参与络合的荧光基团比例存在差异, 络合的条件稳定常数在 4.00 ~ 5.75 之间, 参与络合的荧光基团比例在 22.78% ~ 95.30% 之间; 而类腐殖质与 Cu(II) 作用的条件稳定常数和参与络合的荧光基团比例变化较小, 类胡敏酸物质与 Cu(II) 络合的条件稳定常数在 4.71 ~ 5.54 之间, 参与络合的荧光基团比例在 42.35% ~ 61.46% 之间, 类富里酸物质与 Cu(II) 络合的条件稳定常数在 4.44 ~ 5.25 之间, 参与络合的荧光基团比例在 46.14% ~ 57.22% 之间。类富里酸和类胡敏酸与 Cu(II) 的结合能力都随着填埋年限的增加而降低, 但参与络合的荧光基团比例增加, 并且类胡敏酸物质与重金属的结合能力强于类富里酸, 但参与配位的官能团较类富里酸少。

关键词: 填埋垃圾; 有色溶解性有机物; 平行因子分析; 铜; 络合作用

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)05-1873-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201610166

Complexation Between Copper (II) and Colored Dissolved Organic Matter from Municipal Solid Waste Landfill

XIAO Xiao^{1,2}, HE Xiao-song^{1,2*}, GAO Ru-tai^{1,2}, XI Bei-dou^{1,2}, ZHANG Hui^{1,2}, HUANG Cai-hong^{1,2}, LI Dan^{1,2}, YUAN Zhi-ye³

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. State Environmental Protection Key Laboratory of Simulation and Control of Groundwater Pollution, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China; 3. Beijing Zhengshi Environmental Engineering Co., Ltd., Beijing 100076, China)

Abstract: In order to elucidate the evolution mechanism of heavy metal species in landfill cells, three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopy (3DEEM), fluorescence quenching titration and parallel factor analysis (PARAFAC) were employed to study the complexation process between Cu(II) and colored dissolved organic matter (CDOM) from landfill with different ages. The experimental results indicated that the landfilled CDOM comprised protein-like, humic-like and fuvic-like matter. The relative content of protein-like matter decreased during the landfill process, whereas the humic-like and fuvic-like matter increased during the process. The range of the conditional stability constants and the percentage of fluorophores participated the complexation between Cu(II) and protein-like matter with different ages were 4.00-5.75 and 22.78%-95.30%, respectively. Those parameters changed slightly for humic-like matter with different ages, which ranged from 4.71 to 5.54 and from 42.35% to 61.46%, respectively. As regard to fulvic-like matter, those parameters were 4.44-5.25 and 46.14%-57.22%, respectively. The complexation ability of humic-like substances with Cu(II) decreased during the landfill process, though the percentage of fluorophores participated the complexation increased. The complexation ability of humic-like substances with Cu(II) was stronger than that of fulvic-like matter, though the percentage of fluorophores participated the complexation in humic-like matter was low compared with fulvic-like matter.

Key words: municipal solid waste landfill; colored dissolved organic matter (CDOM); parallel factor (PARAFAC) analysis; copper; complexation

随着我国经济的不断发展, 城市固体废物 (MSW) 的产量逐步增加^[1], 生活垃圾的处理处置问题已成为当前热点。填埋处理由于操作简单、成本较低等优点成为目前城市垃圾处理最普遍的方式。在我国, 超过 80% 的生活垃圾通过填埋进行处理^[2,3]。在填埋过程中, 有机质的生物降解过程主要发生在其颗粒表面一层液态薄膜中, 因此水溶性有

机物 (dissolved organic matter, DOM) 的变化比固相有机质更能够反映填埋垃圾的生物降解过程^[4,5]。

有色溶解性有机物 (colored dissolved organic

收稿日期: 2016-10-24; 修订日期: 2016-11-24

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51408573)

作者简介: 肖骁 (1992 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物处理与资源化, E-mail: xiaoxmonkey@126.com

* 通信作者, E-mail: hexs82@126.com

matter, CDOM) 是 DOM 中可采用紫外和荧光光谱检测的那部分有机质, 它是非均质的混合有机物^[6], 其结构上的—COOH、—OH、—SH 和—NH₂ 等多种功能基团容易与重金属发生络合作用^[7~10], 进而影响重金属的迁移、转化和生物可利用性^[11,12]. Seo 等^[13]发现填埋渗滤液 DOM 的不同荧光组分与 Cu(II) 的络合能力不同. Wu 等^[14,15]通过三维荧光耦合平行因子分析发现不同荧光组分对金属 Cu(II)、Hg(II)、Zn(II) 都存在络合作用. 填埋过程垃圾中有机组分在微生物的作用下发生降解和转化, 有研究表明^[16] 填埋初期 DOM 主要是类蛋白质, 而填埋中后期主要是类腐殖质物质. 不同填埋时期所产生的 DOM 种类结构性性质存在差异, 进而影响其与重金属 Cu(II) 的络合能力, 这在国内外研究中鲜有报道. 近年来, 由于前处理简单、分析快捷以及可获得的信息量大等优点, 三维荧光光谱被广泛用于研究天然有机质的环境行为, 这也为研究有机质与重金属相互作用提供了技术支撑^[17,18].

填埋过程中, 生活垃圾中的电池、荧光灯、金属块等里面的金属会不断溶解进入填埋垃圾和渗滤液中. 有研究表明^[9,19,20], 铜在腐殖垃圾中主要以有机态存在(约占 68%~80%), 其次是残渣态和碳酸盐结合态, 铁锰氧化态和可交换态所占比例很小. 为此, 本文采用三维荧光光谱耦合平行因子分析, 结合荧光猝灭滴定技术^[21]和非线性回归分析, 研究不同填埋时期垃圾中 CDOM 与 Cu(II) 的络合作用, 阐明填埋过程中铜形态改变机制, 以期评估填埋垃圾中 Cu(II) 的环境风险提供科学的依据, 也为解决环境中 Cu(II) 污染提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

样品采集于北京阿苏卫垃圾填埋场, 2009 年在填埋场中打井取样, 采集填埋年限 2007~2009 年的作业单位和填埋年限 1996~2003 年的作业单元, 分别代表填埋初期和填埋中后期垃圾. 填埋初期自填埋场表层开始每隔两米取样, 分为 0~2、2~4、4~6 m, 依次编号为 TS、TZ 及 TX; 填埋中后期从填埋场表层开始每隔两米取样, 分为 0~2、2~4、4~6、6~8、8~10、10~12 和 12~14 m, 依次编号为 K2、K4、K6、K8、K10、K12、K14. 手工剔除垃圾中的金属、塑料、木块以及石块等废物, 通过四分法采集一定质量的典型样品, 混合均匀后装入自封袋中, 24 h 内带回实验室, 一部分置于 4℃ 冰箱中保存, 另

一部分置于 -20℃ 冰箱中冷冻保存.

1.2 DOM 提取与制备

称取不同填埋时期垃圾样品, 按照样品质量与超纯水体积比为 1:10 (W/V) 加入超纯水, 在转速为 200 r·min⁻¹ 水平振荡提取 16 h, 在 4℃ 转速为 12 000 r·min⁻¹ 离心机中离心 20 min, 取上清液过 0.45 μm 滤膜后, 所得溶液即为 DOM. 在 TOC 仪(德国 Jena 公司 Multi N/C 2100 型)测定 DOM 浓度(以水溶性有机碳 DOC 表示). 根据上述测定结果, 通过计算加样量和加水量将所有样品稀释到 DOC = 6 mg·L⁻¹ 备用.

1.3 DOM 与 Cu(II) 络合实验

荧光猝灭滴定技术用于研究 DOM 与 Cu(II) 之间络合反应. 根据先前报道^[7], 滴定实验使用 0.01 mL·L⁻¹ Cu(NO₃)₂, Cu(II) 在体系中终浓度依次为 10、20、30、40、50、60、70、80 及 90 μmol·L⁻¹, 将其依次加入到装有 20 mL 样品的锥形瓶中, 用 0.10 μmol·L⁻¹ HNO₃ 和 NaOH 溶液将体系 pH 维持在 7.00 ± 0.05, 加入的酸碱试剂总量不超过 100 μL, 忽略浓度稀释效应. 避光振荡反应 24 h, 使络合反应充分完全, 随后用三维荧光光谱分析样品.

1.4 平行因子(PARAFAC)分析

使用日立公司生产的荧光分光光度计(Hitachi F-7000)测定三维荧光光谱. 三维荧光光谱扫描时激发波长(excitation wavelength, E_x)的扫描范围为 200~400 nm, 发射波长(emission wavelength, E_m)的扫描范围为 280~550 nm, 荧光光谱扫描间距 5 nm, 扫描速度 2 400 nm·min⁻¹, PMT 电压为 700 V. 以纯水作为空白, 将测得的样品三维荧光值减去空白值后, 进行平行因子分析. 将填埋 DOM 荧光数据导出转化为数据矩阵(10 个样品 × 9 个 Cu(II) 浓度梯度 × 50 E_x × 55 E_m), 在 MATLAB7.0 (Mathworks, Natick, MA) 中的 DOMFluor toolbox (www.models.life.ku.dk) 使用平行因子对三维数据矩阵进行分析. 得分值用 $F_{\max}$ 值来表示, 用 $F_{\max}$ 值的变化来研究 EEM-PARAFAC 分析得到组分的含量^[22].

1.5 络合模型

Ryan-Weber 模型和 Stern-Volmer 模型是用来估算金属络合常数两种常用的模型^[23~26]. Ryan-Weber 模型用于金属和配体 1:1 络合的情况, 但是如果生成的是稳定的无荧光复合物或者生成的复合物存在超过两个结合位点, 金属与配体形成的络合物浓度和猝灭 DOM 荧光强度之间的线性关系就不显著^[27]. 而修正型 Stern-Volmer 模型能够解决非线性

情况的上述问题^[27,28]. 因此本文中采用修正型 Stern-Volmer 模型来计算稳定常数和结合能力,具体形式如下:

$$F_0/(F_0 - F) = 1/(fk[Cu]) + 1/f$$

式中, F 和 F_0 分别为 DOM 添加和未添加 Cu(II) 的荧光强度, k 为条件稳定常数, f 为荧光基团与 Cu(II) 结合的比例,可表示为:

$$f = (100 - I_{\text{res}})/100$$

式中, I_{res} 表示没有参与配位反应的荧光基团的比例或不能与 Cu(II) 接触的荧光基团的比例(认为最大的荧光强度为 100%).

在修正型 Stern-Volmer 模型中,如果 $F_0/(F_0 - F)$ 与 $1/[Cu]$ 线性相关,配位反应的条件稳定常数 k

和参与 Cu(II) 配位的荧光基团的比例 f 的值分别通过直线的斜率($1/fk$)和截距($1/f$)计算得出^[29].

2 结果与讨论

2.1 填埋 CDOM 三维荧光光谱特性

使用 PARAFAC 方法分解填埋 CDOM 三维荧光光谱. 如图 1 所示,残差分析中 5 组分和 6 组分模型残差值差距较大,而 6 组分和 7 组分模型只存在很小的差距,表明本次平行因子分析中最佳组分数为 6. 对半分析图进一步验证了将样品分解为 6 个组分是可行的^[30]. 分解后的 6 个荧光组分中包括 2 个类腐殖质(humic-like)及 4 个类蛋白质(protein-like)组分,不同组分以及对应其激发发射

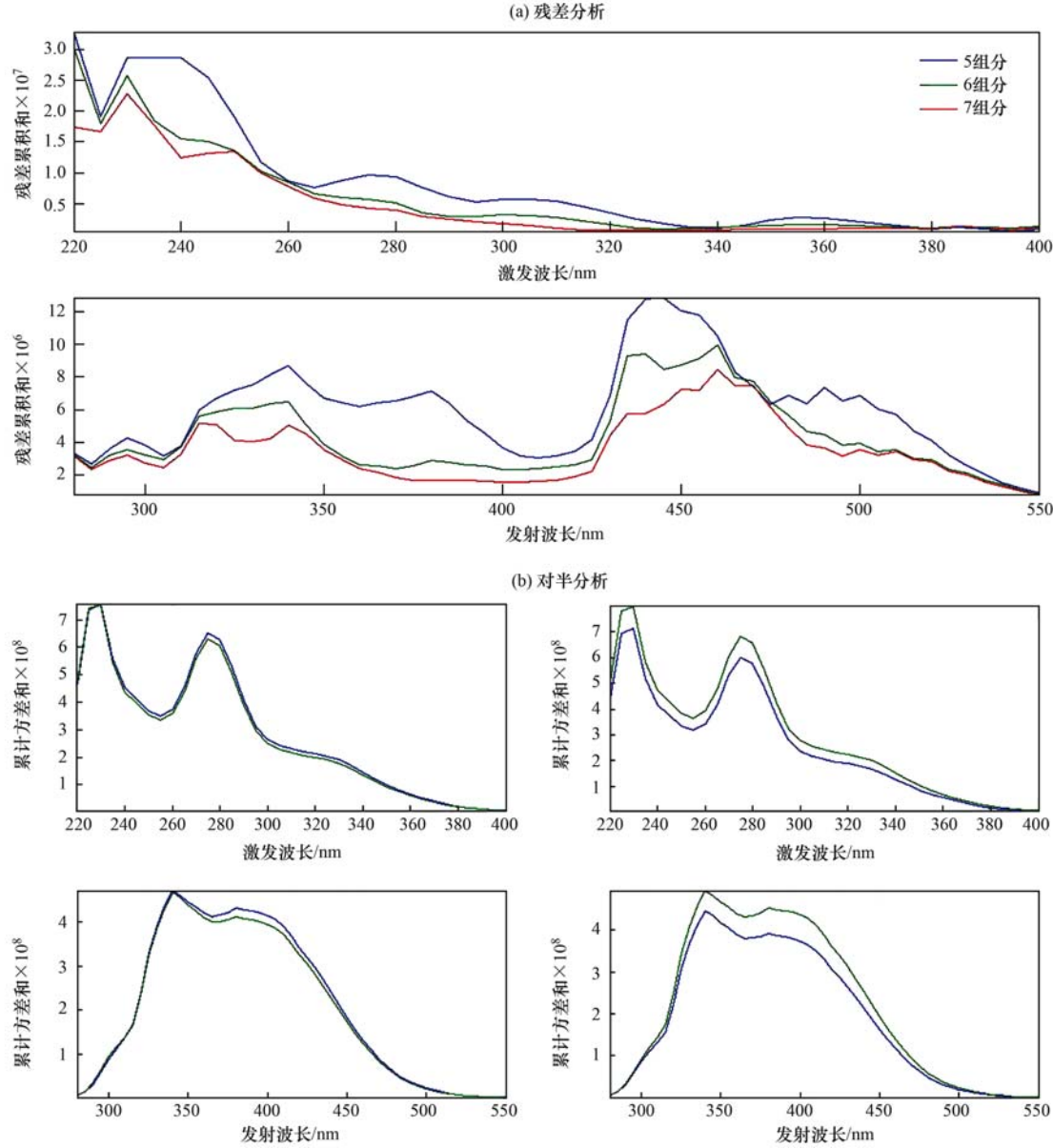


图1 模型验证的残差分析和对半分析

Fig. 1 Residual analysis and split half analysis for model validation

波长位置如图 2 所示,各组分 $F_{\max}$ 值对应激发发射 波长及性质描述如表 1 所示.

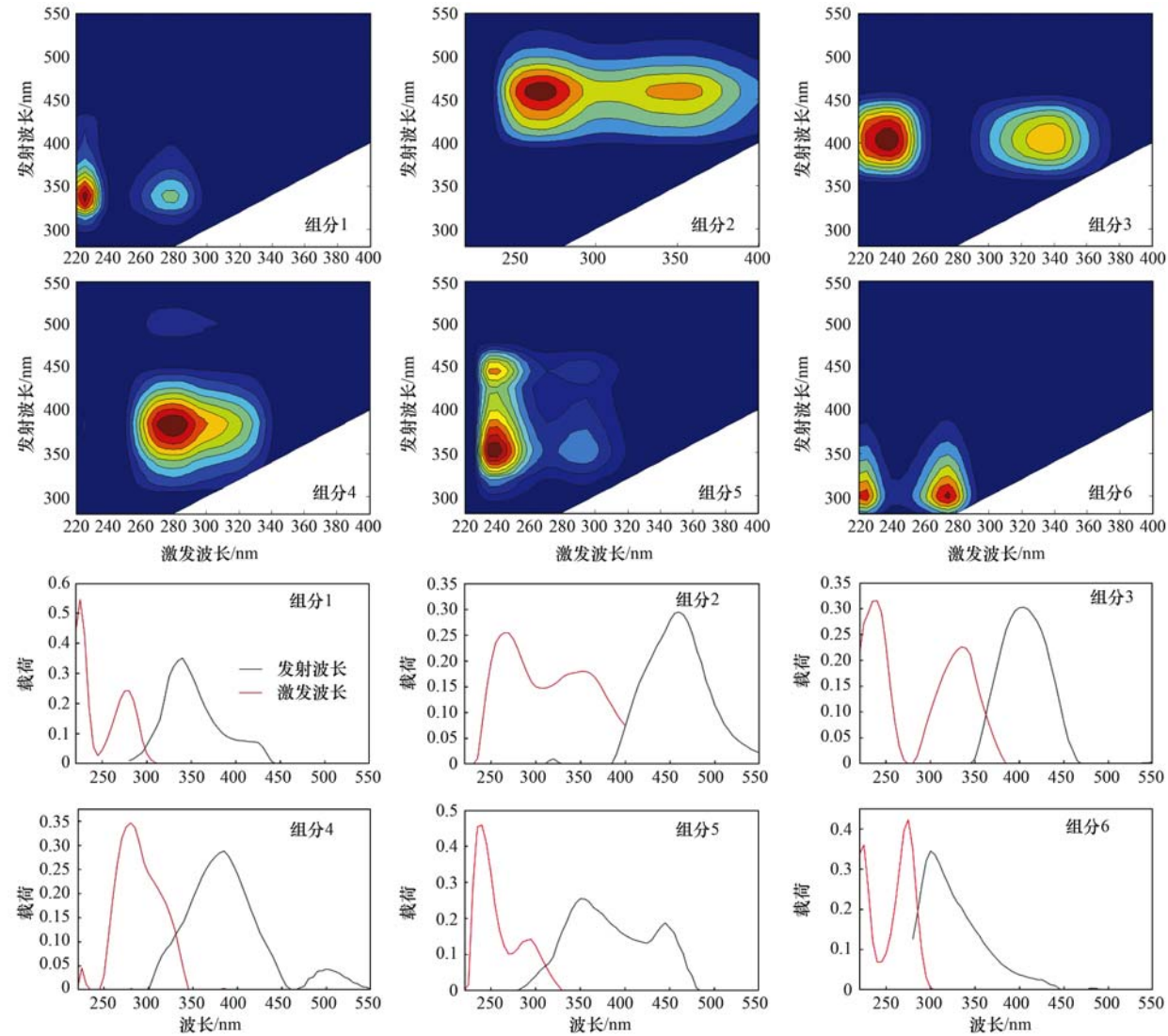


图 2 平行因子分析鉴定出 6 个荧光组分及其对应激发、发射波长位置

Fig. 2 Six different components identified by the EEM-PARAFAC model and their excitation and emission loading

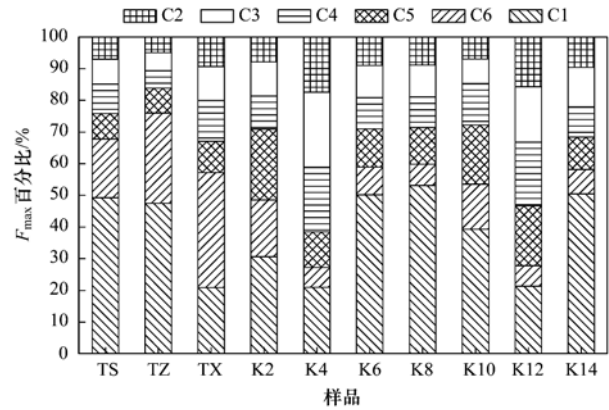
根据先前研究^[14,31~35],组分 C1、C4 和 C6 可判断均为类蛋白质,其中组分 C1 属于类色氨酸物质,组分 C4 为微生物代谢的副产物,组分 C6 属于类酪氨酸物质;组分 C2 可判断为类胡敏酸物质,组分 C3 可判断为类富里酸物质;组分 C5 可判断为与胡敏酸物质结合的一类蛋白质.

表 1 6 种荧光组分 $F_{\max}$ 对应波段位置

Table 1 Position of the fluorescence maxima of the six components			
荧光组分	类型	激发波长 E_x	发射波长 E_m
		/nm	/nm
C1	类蛋白(类色氨酸)	200,280	340
C2	类胡敏酸	260,350	460
C3	类富里酸	220,330	400
C4	类蛋白(类色氨酸)	275	380
C5	与胡敏酸结合的一类蛋白	225,280	350,450
C6	类蛋白(类酪氨酸)	210,275	300

利用 PARAFAC 方法分离的 6 个组分不同填埋深度的得分值 $F_{\max}$ 进行制图. 如图 3 所示,不同深度的样品中类蛋白质(组分 C1、C4、C5 和 C6)总含量高于类腐殖质物质(组分 C2 和 C3)总含量,这与填埋垃圾来源主要是含有脂肪类、蛋白类、糖类物质的生活垃圾有很大关系^[31]. 随着填埋深度的增加类蛋白质(组分 C1、C4、C5 和 C6)总体呈下降趋势而类腐殖质物质(组分 C2 和 C3)总体呈上升趋势,说明填埋过程中类蛋白质发生降解,而腐殖化过程导致类腐殖质物质含量增多.

为了对比研究填埋初期和填埋中后期有机质的转化,将不同填埋深度样品的 $F_{\max}$ 取平均(填埋初期 TS、TZ 和 TX 取平均,填埋中后期 K2、K4、K6、K8、K10、K12 和 K14 取平均)作图得到填埋初期和



C1、C4、C5、C6 表示类蛋白质物质，C2、C3 表示类腐殖质物质
图 3 不同填埋深度样品 6 种组分对应的 $F_{\max}$ 百分比

Fig. 3 Six components' corresponding $F_{\max}$ percentage at different depths of the landfill

中后期不同组分 $F_{\max}$ 百分比图(图4)。如图4所示,组分 C1 和 C6(结构简单的类色氨酸和类酪氨酸)含量随着填埋年限的延伸而减少,而组分 C2 ~ C5(类色氨酸和类腐殖质物质)含量则呈相反的变化趋势,这可能与填埋过程中 CDOM 的组成和结构的演变有关。垃圾填埋分为 5 个阶段,初始调整阶段、过渡阶段、酸化阶段、甲烷发酵阶段和成熟阶段^[36]。在初始调整阶段即填埋初期,垃圾携带大量的氧气,有机质降解主要以剧烈的好氧反应为主^[37],在微生物作用下有机质快速分解,脂肪类、蛋白质及糖类等物质由于结构简单而被优先利用,故 CDOM 中组分 C1 和 C6 的含量随填埋年限的延伸呈下降趋势。

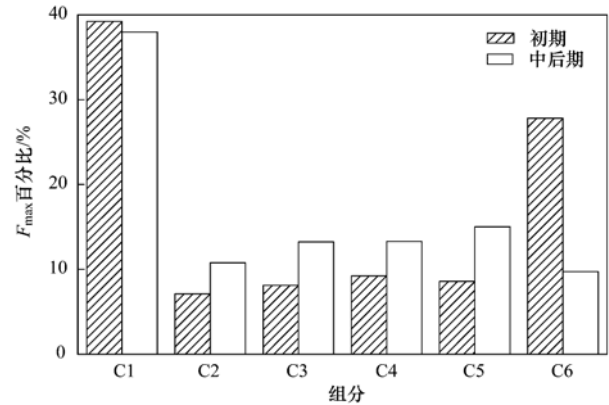


图 4 不同填埋时期 6 种组分对应的 $F_{\max}$ 百分比

Fig. 4 Six components' corresponding $F_{\max}$ percentage at different period of the landfill

当填埋进入中后期,易被微生物利用的结构简单的有机物被完全降解后,微生物开始利用木质素类物质产生水溶性芳香族结构物质(醌、苯酚等),芳香族结构物质与氨基酸缩合,形成腐殖质,开启了

腐殖化进程,并随着填埋年限的延伸腐殖化程度加强^[5],腐殖质含量逐渐升高^[38],故组分 C2 和 C3 含量呈上升的趋势。而组分 C4 发射波长为 380 nm,说明可能存在具有芳香族结构的酚类物质例如单宁酸^[39],其来源于木质素的降解^[40],组分 C5 为类蛋白质与类胡敏素结合,两者中存在的芳香族结构物质同样可以与氨基酸结合形成腐殖质,随着腐殖化进程含量增加,因此与组分 C2(类胡敏酸物质)和 C3(类富里酸物质)变化趋势相同,都呈上升的趋势。

2.2 CDOM- Cu(II) 条件稳定常数和络合能力

荧光猝灭实验设计采用不同浓度的Cu(II)与填埋垃圾中 CDOM 反应。通过 CDOM 荧光强度的降低计算络合常数。本文中采用修正型 Stern-Volmer 模型来计算条件稳定常数 k 和荧光基团与 Cu(II) 结合的比例 f ,具体形式如下:

$$F_0/(F_0 - F) = 1/(fk[Cu]) + 1/f$$

通过 $F_0/(F_0 - F)$ 与 $1/[Cu]$ 线性相关,通过拟合的直线斜率 ($1/fk$) 和截距 ($1/f$) 来求得配位反应的条件稳定常数 k 和参与络合 Cu(II) 的荧光基团的比例 f 。

CDOM 主要是通过含氧官能团(如酚羟基、羧基等)与金属发生络合作用^[41],而不同组分中存在的官能团不同,因此 CDOM 中不同组分与 Cu(II) 的络合能力不同。如表 2 所示,不同组分 CDOM-Cu(II) 在不同填埋深度的络合的条件稳定常数 lgk 和 f 值,为了研究不同填埋时期 CDOM 不同组分与 Cu(II) 络合能力,将样品分为初期(TS、TZ、TX)和中后期(K2、K4、K6、K8、K10、K12、K14),将 TS、TZ、TX 取平均,将 K2、K4、K6、K8、K10、K12、K14 取平均得不同填埋时期络合的条件稳定常数 lgk 和 f 值,如表 3 所示。

如表 2 所示,不同填埋深度的类蛋白质物质与 Cu(II) 作用的条件稳定常数和参与络合的荧光基团比例存在一定的变化,条件稳定常数在 4.00 ~ 5.75 范围之间,参与络合的荧光基团比例在 22.78% ~ 95.30% 范围之间;而类腐殖质物质与 Cu(II) 作用的条件稳定常数和参与络合的荧光基团比例变化较小,其中类胡敏酸物质与 Cu(II) 络合的条件稳定常数在 4.71 ~ 5.54 之间,参与络合的荧光基团比例在 42.35% ~ 61.46% 之间,类富里酸物质与 Cu(II) 络合的条件稳定常数在 4.44 ~ 5.25 之间,参与络合的荧光基团比例在 46.14% ~ 57.22% 之间。

如表 3 所示,随着填埋年限的延伸,组分 C1 和组分 C5(类色氨酸物质)与Cu(Ⅱ)配位的条件稳定常数均呈下降趋势,组分 C1 与Cu(Ⅱ)配位的条件稳定常数由 4.94 降到 3.53,而组分 C5 与Cu(Ⅱ)配

表 2 不同填埋深度 CDOM 通过 Stern-Volmer 模型计算的 6 种组分与Cu(Ⅱ)络合的 lgk、f、R² 值¹⁾

Table 2 The lgk, f and R² values of six CDOM components with Cu(Ⅱ) determined by Stern-Volmer model at different depths of the landfill

项目	C1			C2			C3			C4			C5			C6		
	lgk	f/%	R ²	lgk	f/%	R ²	lgk	f/%	R ²	lgk	f/%	R ²	lgk	f/%	R ²	lgk	f/%	R ²
TS	5.12	94.98	0.99	5.54	54.86	0.94	5.25	46.14	0.88	FM			FM			FM		
TZ	5.29	94.38	0.94	4.98	45.29	0.98	FM			FM			FM			FM		
TX	4.41	95.30	0.99	4.83	48.60	1.00	4.73	57.22	1.00	4.94	41.99	0.97	5.75	31.96	0.93	4.60	22.78	0.94
K2	4.84	64.53	0.96	4.72	42.35	0.87	4.44	47.16	0.99	4.54	53.09	0.92	4.56	35.29	0.99	4.73	48.90	0.95
K4	FM			5.02	61.46	0.99	4.98	54.89	0.98	4.94	59.98	0.98	4.53	43.92	0.95	FM		
K6	5.20	65.93	0.88	4.99	50.40	0.98	4.73	55.29	0.98	5.74	37.68	0.70	5.20	65.93	0.88	5.25	36.82	0.82
K8	4.40	92.76	0.98	5.22	44.78	0.81	5.16	49.51	0.85	FM			FM			FM		
K10	5.19	69.10	0.97	4.71	50.16	0.91	FM			5.19	47.89	0.94	4.95	23.82	0.80	4.47	65.86	0.96
K12	FM			5.01	58.90	0.97	4.83	55.00	1.00	4.88	50.08	0.99	4.00	53.24	1.00	4.80	32.14	0.96
K14	5.04	71.27	0.91	5.27	47.49	0.98	4.94	50.01	0.99	FM			FM			FM		

1) FM 表示无法计算络合常数

表 3 不同填埋时期 CDOM 通过 Stern-Volmer 模型计算 6 种组分与Cu(Ⅱ)络合的 lgk、f、R² 值

Table 3 The lgk, f and R² values of six CDOM components with Cu(Ⅱ) determined by Stern-Volmer model at different period of the landfill

项目	C1			C2			C3			C4			C5			C6		
	lgk	f/%	R ²	lgk	f/%	R ²	lgk	f/%	R ²	lgk	f/%	R ²	lgk	f/%	R ²	lgk	f/%	R ²
初期	4.94	94.89	0.97	5.12	49.58	0.97	5.00	51.71	0.94	4.94	41.99	0.97	5.75	57.22	0.94	4.60	22.78	0.94
中后期	3.53	72.72	0.94	5.02	51.26	0.93	4.85	51.98	0.97	5.46	46.52	0.91	4.65	44.44	0.92	4.81	45.93	3.70

位的条件稳定常数由 5.75 降到 4.65,此外,这两个组分参与配位的荧光基团比例也呈下降趋势,组分 C1 参与配位的荧光基团比例由 94.89% 降到 72.72%,组分 C5 参与配位的荧光基团比例由 57.22%降到 44.44%。这可能是由于随着填埋的进行类色氨酸物质发生了降解^[29]导致其与Cu(Ⅱ)的络合能力下降,参与配位的官能团减少。组分 C4(微生物代谢副产物)和组分 C6(类酪氨酸物质)与Cu(Ⅱ)配位的条件稳定常数和参与配位的荧光基团比例却均呈上升趋势(表 3),组分 C4 与Cu(Ⅱ)配位的条件稳定常数由 4.94 增加到 5.46,参与配位的荧光基团比例由 41.99%增加到 46.52%,组分 C6 与Cu(Ⅱ)配位的条件稳定常数由 4.60 增加到 4.81,参与配位的荧光基团比例由 22.78%增加到 45.93%。这与不同填埋时期类蛋白物质结构上含氧官能团种类和数量有关^[42],不同类蛋白质物质含有的含氧官能团越多,其与Cu(Ⅱ)的配位作用越强。

填埋 CDOM 中含有大量腐殖质,随着填埋年限的延伸,组分 C2(类胡敏酸物质)和组分 C3(类富里酸物质)与Cu(Ⅱ)配位的条件稳定常数均呈下降趋势,但参与配位的官能团增加。有研究表明^[43],垃圾填埋初期,填埋 CDOM 中的官能团主要是供电子取代基(—OH、—NH₂等),随着填埋年限的延

长,苯环上的供电子取代基被吸电子基团(—COOH等)替换。金属Cu(Ⅱ)呈正价态,与供电子基团配合优于吸电子基团。故随着填埋年限的延伸,填埋 CDOM 组分 C2(类胡敏酸物质)和组分 C3(类富里酸物质)与Cu(Ⅱ)结合能力降低。随着填埋时间的延伸,腐殖化进程的进行,腐殖质含量逐渐增加^[36],分子量逐渐增大,能参与配位的官能团数量增加。其中组分 C2 与Cu(Ⅱ)配位的条件稳定常数由 5.12 降到 5.02,组分 C3 与Cu(Ⅱ)配位的条件稳定常数由 5.00 降到 4.85,但参与配位的荧光基团比例却呈上升趋势,组分 C2 参与配位的荧光基团比例由 49.58%增加到 51.26%,组分 C3 参与配位的荧光基团比例由 51.71%增加到 51.98%。可见组分 C2(类胡敏酸物质)的条件稳定常数大于组分 C3(类富里酸物质),而参与配位的荧光基团比例较小。这是由于类富里酸物质的分子量低,含氧酸性官能团含量高,并且类富里酸物质与重金属离子的作用表现为络合反应,而类胡敏酸物质与重金属离子主要发生化学吸附作用^[44],因此类胡敏酸物质与重金属的结合能力更强,但参与配位的官能团较少。

3 结论

填埋垃圾 CDOM 包括类蛋白物质、类富里酸物质和类胡敏酸物质,随着填埋进行类蛋白物质含量

减少,而类腐殖质物质含量增多.不同填埋年限的类蛋白物质与Cu(II)结合能力和参与配位的荧光基团比例不同且变化较大,而类腐殖质物质与Cu(II)络合的条件稳定常数和参与络合的荧光基团比例变化较小.类富里酸和类胡敏酸物质与Cu(II)结合能力随着填埋年限的增加而降低,但参与配位的荧光基团比例增加.类胡敏酸物质与重金属的结合能力强于类富里酸,但参与配位的官能团较类富里酸少.

参考文献:

- [1] Jiang J G, Yang Y, Yang S H, *et al.* Effects of leachate accumulation on landfill stability in humid regions of China[J]. *Waste Management*, 2010, **30**(5): 848-855.
- [2] Lou Z Y, Zhao Y C, Yuan T, *et al.* Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, **407**(10): 3385-3391.
- [3] Hong J L, Li X Z, Cui Z J. Life cycle assessment of four municipal solid waste management scenarios in China[J]. *Waste Management*, 2010, **30**(11): 2362-2369.
- [4] He P J, Xue J F, Shao L M, *et al.* Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill[J]. *Water Research*, 2006, **40**(7): 1465-1473.
- [5] 席北斗, 何小松, 赵越, 等. 填埋垃圾稳定化进程的光谱学特性表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(9): 2475-2479.
- Xi B D, He X S, Zhao Y, *et al.* Spectroscopic characterization indicator of landfill in the process of stabilizing[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(9): 2475-2479.
- [6] He X S, Xi B D, Cui D Y, *et al.* Influence of chemical and structural evolution of dissolved organic matter on electron transfer capacity during composting[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **268**: 256-263.
- [7] Xi B D, He X S, Wei Z M, *et al.* The composition and mercury complexation characteristics of dissolved organic matter in landfill leachates with different ages [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2012, **86**: 227-232.
- [8] Christensen J B, Christensen T H. Complexation of Cd, Ni, and Zn by DOC in polluted groundwater: a comparison of approaches using resin exchange, aquifer material sorption, and computer speciation models (WHAM and MINTEQA2) [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(21): 3857-3863.
- [9] Li R, Yue D B, Liu J G, *et al.* Size fractionation of organic matter and heavy metals in raw and treated leachate[J]. *Waste Management*, 2009, **29**(9): 2527-2533.
- [10] Smith D S, Bell R A, Kramer J R. Metal speciation in natural waters with emphasis on reduced sulfur groups as strong metal binding sites[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2002, **133**(1-2): 65-74.
- [11] Senesi N. Metal-humic substance complexes in the environment. Molecular and mechanistic aspects by multiple spectroscopic approach[A]. In: Adriano D C (Eds.). *Biogeochemistry of Trace Elements*. Boca Raton: Lewis Publishers, 1992. 429-496.
- [12] Aldrich A P, Kistler D, Sigg L. Speciation of Cu and Zn in drainage water from agricultural soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(22): 4824-4830.
- [13] Seo D J, Kim Y J, Ham S Y, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in leachate discharged from final disposal sites which contained municipal solid waste incineration residues[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **148**(3): 679-692.
- [14] Wu J, Zhang H, He P J, *et al.* Insight into the heavy metal binding potential of dissolved organic matter in MSW leachate using EEM quenching combined with PARAFAC analysis[J]. *Water Research*, 2011, **45**(4): 1711-1719.
- [15] Wu J, Zhang H, Shao L M, *et al.* Fluorescent characteristics and metal binding properties of individual molecular weight fractions in municipal solid waste leachate [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **162**: 63-71.
- [16] Lu F, Chang C H, Lee D J, *et al.* Dissolved organic matter with multi-peak fluorophores in landfill leachate [J]. *Chemosphere*, 2009, **74**(4): 575-582.
- [17] 席北斗, 魏自民, 赵越, 等. 垃圾渗滤液水溶性有机物荧光谱特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(11): 2605-2608.
- Xi B D, Wei Z M, Zhao Y, *et al.* Study on fluorescence characteristic of dissolved organic matter from municipal solid waste landfill leachate[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(11): 2605-2608.
- [18] 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 三维荧光光谱研究溶解有机质与汞的相互作用[J]. *环境科学*, 2004, **25**(6): 140-144.
- Fu P Q, Liu C Q, Wu F C. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of the complexation between mercury(II) and dissolved organic matter [J]. *Environmental Science*, 2004, **25**(6): 140-144.
- [19] Jensen D L, Ledin A, Christensen T H. Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater [J]. *Water Research*, 1999, **33**(11): 2642-2650.
- [20] Claret F, Tournassat C, Crouzet C, *et al.* Metal speciation in landfill leachates with a focus on the influence of organic matter [J]. *Waste Management*, 2011, **31**(9-10): 2036-2045.
- [21] Dudal Y, Holgado R, Maestri G, *et al.* Rapid screening of DOM's metal-binding ability using a fluorescence-based microplate assay[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, **354**(2-3): 286-291.
- [22] He X S, Xi B D, Pan H W, *et al.* Characterizing the heavy metal-complexing potential of fluorescent water-extractable organic matter from composted municipal solid wastes using fluorescence excitation—emission matrix spectra coupled with parallel factor analysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**(13): 7973-7984.
- [23] Hur J, Lee B M. Characterization of binding site heterogeneity for copper within dissolved organic matter fractions using two-dimensional correlation fluorescence spectroscopy [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(11): 1603-1611.
- [24] Ryan D K, Weber J H. Fluorescence quenching titration for determination of complexing capacities and stability constants of fulvic acid[J]. *Analytical Chemistry*, 1982, **54**(6): 986-990.
- [25] Lu X Q, Jaffe R. Interaction between Hg(II) and natural dissolved organic matter: a fluorescence spectroscopy based study

- [J]. *Water Research*, 2001, **35**(7): 1793-1803.
- [26] Wu F C, Cai Y R, Evans D, *et al.* Complexation between Hg(II) and dissolved organic matter in stream waters: an application of fluorescence spectroscopy[J]. *Biogeochemistry*, 2004, **71**(3): 339-351.
- [27] Hays M D, Ryan D K, Pennell S. A modified multisite stern—volmer equation for the determination of conditional stability constants and ligand concentrations of soil fulvic acid with metal ions[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, **76**(3): 848-854.
- [28] Guo X J, Jiang J Y, Xi B D, *et al.* Study on the spectral and Cu(II) binding characteristics of DOM leached from soils and lake sediments in the Hetao region[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(6): 2079-2087.
- [29] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(24): 5701-5710.
- [30] Xu H C, Yan Z S, Cai H Y, *et al.* Heterogeneity in metal binding by individual fluorescent components in a eutrophic algae-rich lake [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, **98**: 266-272.
- [31] 李英军, 何小松, 刘骏, 等. 城市生活垃圾填埋初期有机质演化规律研究[J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(1): 297-301.
Li Y J, He X S, Liu J, *et al.* Study on organic matter evolution during the early few years of landfill of municipal solid wastes [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, **6**(1): 297-301.
- [32] Leenheer J A, Croué J P. Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(1): 18A-26A.
- [33] Fellman J B, Miller M P, Cory R M, *et al.* Characterizing dissolved organic matter using PARAFAC modeling of fluorescence spectroscopy: a comparison of two models [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(16): 6228-6234.
- [34] Wu H Y, Zhou Z Y, Zhang Y X, *et al.* Fluorescence-based rapid assessment of the biological stability of landfilled municipal solid waste[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **110**: 174-183.
- [35] Yang C, He X S, Xi B D, *et al.* Characteristic study of dissolved organic matter for electron transfer capacity during initial landfill stage[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, **44**(10): 1568-1574.
- [36] 邹庐泉, 何品晶, 邵立明, 等. 利用填埋层内生物代谢控制生活垃圾填埋场渗滤液污染[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, **4**(6): 70-73.
Zou L Q, He P J, Shao L M, *et al.* Pollution control of leachate in landfill site by microbial metabolism in the landfill layer[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003, **4**(6): 70-73.
- [37] 何小松, 席北斗, 刘学建, 等. 城市垃圾填埋初期物质转化的光谱学特性研究[A]. 见: 中国环境科学学会2010年学术年会. 中国环境科学学会学术年会论文集(第一卷)[C]. 上海: 中国环境科学学会, 2010. 469-473.
- [38] 付美云, 周立祥. 垃圾渗滤液水溶性有机物对土壤 Pb 溶出的影响[J]. *环境科学*, 2007, **28**(2): 243-248.
Fu M Y, Zhou L X. Effect of dissolved organic matter from landfill-leachates on dissolution of Pb in soils[J]. *Environmental Science*, 2007, **28**(2): 243-248.
- [39] Maie N, Scully N M, Pisani O, *et al.* Composition of a protein-like fluorophore of dissolved organic matter in coastal wetland and estuarine ecosystems[J]. *Water Research*, 2007, **41**(3): 563-570.
- [40] Hassouna M, Massiani C, Dudal Y, *et al.* Changes in water extractable organic matter (WEOM) in a calcareous soil under field conditions with time and soil depth[J]. *Geoderma*, 2010, **155**(1-2): 75-85.
- [41] Ravichandran M. Interactions between mercury and dissolved organic matter--a review[J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(3): 319-331.
- [42] He X S, Xi B D, Wei Z M, *et al.* Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of complexation between mercury(II) and dissolved organic matter extracted from landfill leachate[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, **38**(10): 1417-1422.
- [43] Kaiser K, Zech W. Rates of dissolved organic matter release and sorption in forest soils[J]. *Soil Science*, 1998, **163**(9): 714-725.
- [44] 葛骁, 魏思雨, 郭海宁, 等. 堆肥过程中腐殖质含量变化及其对重金属分配的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2014, **30**(3): 369-373.
Ge X, Wei S Y, Guo H N, *et al.* Variation of humus in content during composting and its influence on heavy metal distribution [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2014, **30**(3): 369-373.

CONTENTS

Estimating the Secondary Organic Aerosol Concentration and Source Apportionment During the Summer and Winter in the Nanjing Industrial District	LIU Jing-da, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1733)
Modeled Deposition of Fine Particles in Human Airway in Northern Suburb of Nanjing	LIANG Jing-shu, AN Jun-lin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (1743)
Concentration Characteristics and Influencing Factors of Atmospheric Particulate Matters in Spring on Weizhou Island, Beihai, Guangxi Province	GAO Yuan-guan, ZHANG Kai, WANG Ti-jian, <i>et al.</i> (1753)
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Dajiuahu, Shennongjia, China	JIN Meng-yun, XING Xin-li, KE Yan-ping, <i>et al.</i> (1760)
Spatial Distribution Characteristics of NMHCs in Spring in Cangzhou City	DUAN Jing-chun, ZHOU Xue-ming, ZHANG He-feng, <i>et al.</i> (1769)
Emission Characteristics of Residential Coal Combustion Flue Gas in Beijing	LIANG Yun-ping, ZHANG Da-wei, LIN An-guo, <i>et al.</i> (1775)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs from a Municipal Solid Waste Composting Plant	SHAO Zhu-ze, ZHENG Guo-di, WANG Yuan-gang, <i>et al.</i> (1783)
Degradation Characteristics of Composite CVOCs by Non-thermal Plasma	JIANG Li-ying, ZHANG Di, GUO Hai-qian, <i>et al.</i> (1792)
Chemical Compositions and Source Apportionment of Road Dust in Yuncheng	WU Yuan-yuan, LI Ru-mei, PENG Lin, <i>et al.</i> (1799)
Pollution Risk of Heavy Metals in Dust from the Building Along Elevated Road; A Case Study in Changzhou	YAO Jing-bo, WANG Ming-xin, QI Jin-di, <i>et al.</i> (1807)
Characteristics of Stable Isotope in Precipitation and Its Relationship with ENSO in Shanghai	DONG Xiao-fang, DENG Huang-yue, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (1817)
Effects of DOC + CDPF on Emission Characteristics of Heavy-duty Diesel Vehicle	ZHANG Yun-hua, LOU Di-ming, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (1828)
Accumulated Health Risk Assessment of Arsenic in Drinking Water of Major Cities of China	ZHANG Qiu-qi, PAN Shen-ling, LIU Wei, <i>et al.</i> (1835)
Health Risk Assessment of Microcystins from Drinking Water Source by Monte Carlo Simulation Method	WANG Yang, XU Ming-fang, GENG Meng-meng, <i>et al.</i> (1842)
Potential Risk and Distribution Characteristics of PPCPs in Surface Water and Sediment from Rivers and Lakes in Beijing, China	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (1852)
Assessment of the Spatial-temporal Distribution Characteristics and Main Affecting Factors of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Spring and Summer at the Changjiang Estuary and Adjacent Areas	SUN Yu-yan, BAI Ying, SU Rong-guo, <i>et al.</i> (1863)
Complexation Between Copper(II) and Colored Dissolved Organic Matter from Municipal Solid Waste Landfill	XIAO Xiao, HE Xiao-song, GAO Ru-tai, <i>et al.</i> (1873)
Effects of Three Bioretention Configurations on Dissolved Nitrogen Removal from Urban Stormwater	LI Li-qing, HU Nan, LIU Yu-qing, <i>et al.</i> (1881)
Influence of Spatial Pattern of Paddy Field on the Losses of Nitrogen and Phosphorus in Three Gorges Reservoir Area	CHEN Cheng-long, GAO Ming, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (1889)
Effects of NO ₃ ⁻ -N Loading on the Early-Period Efficiency of Denitrification and Carbon Releasing in Constructed Wetland Filled with Bark ...	JIANG Ying-be, LI Yao, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1898)
Effects of Microbial Fuel Cell Coupled Constructed Wetland with Different Support Matrix and Cathode Areas on the Degradation of Azo Dye and Electricity Production	LI Xue-xiao, CHENG Si-chao, FANG Zhou, <i>et al.</i> (1904)
Effects of Anode Materials on Electricity Generation and Organic Wastewater Treatment of 6 L Microbial Fuel Cells	DING Wei-jun, YU Li-liang, CHEN Jie, <i>et al.</i> (1911)
Effects of Joint-reaction Combined by Ozonation and Coagulation on Aquatic Organic Matters	LIU Hai-long, FU Jing-miao, GUO Xue-feng, <i>et al.</i> (1918)
Disinfection Action of Ultraviolet Radiation and Chlorination on <i>Escherichia coli</i> and Poliovirus	XU Li-mei, ZHANG Chong-miao, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1928)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution on Hydrous Zirconium Oxides Precipitated at Different pH Values	WANG Xing-xing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (1936)
Performance of Polymer-based Titanium and Zirconium Oxides Composite Adsorbent for Simultaneous Removal of Phosphorus and Fluorine from Water	CHEN Jia-kai, NIE Guang-ze, LIU Zhi-ying, <i>et al.</i> (1947)
Effect of Different Adding Means of Ignited Water Purification Sludge on Phosphorus Adsorption and Forms	ZHU Pei-ying, LI Da-peng, YU Sheng-nan (1957)
Law of Pollutant Erosion and Deposition in Urban Sewage Network	SANG Lang-tao, SHI Xuan, ZHANG Tong, <i>et al.</i> (1965)
Fate of Eleven Phthalic Acid Esters in Aerobic Sewage Treatment System	ZHOU Lin-jun, GU Wen, LIU Ji-ning, <i>et al.</i> (1972)
Characteristics of Denitrification Inhibiting Sulfate Reducing Process	JIN Peng-kang, YANG Zhen-rui, LI Rong, <i>et al.</i> (1982)
Enhanced Short-cut Denitrification by Fe ⁽⁰⁾ -activated Carbon and Its Influencing Factors	LÜ Yong-tao, LIU Ting, ZENG Yu-lian, <i>et al.</i> (1991)
Comparison of Operating Performance of Partial Nitrification Systems with Two Different Inhibition Strategies	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (1997)
Effect of Substrate Ratio on Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX in ABR	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (2006)
Effects of Temperature on the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Microbial Community in SCSC-S/Fe	FAN Jun-hui, HAO Rui-xia, ZHU Xiao-xia, <i>et al.</i> (2012)
Analysis on Performance and Microbial Community Dynamics of a Strengthen Circulation Anaerobic Reactor Treating Municipal Wastewater	YANG Bo, XU Hui, FENG Xiu-ping, <i>et al.</i> (2021)
Aerobic Degradation Characteristics of the Quinoline-Degrading strain <i>Ochrobactrum</i> sp. and Its Bioaugmentation in Coking Wastewater	XU Wei-chao, WU Cui-ping, ZHANG Yu-xiu, <i>et al.</i> (2030)
Manganese Oxidation Characteristics and Oxidation Mechanism of a Manganese-Oxidizing Bacterium <i>Arthrobacter</i> sp. HW-16	WAN Wen-jie, XUE Zhi-jun, ZHANG Ze-wen, <i>et al.</i> (2036)
Effect of Temperature on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2044)
Nitrogen Removal Performance and Microbial Community Analysis of Activated Sludge Immobilization	XU Xiao-yi, YOU Xiao-lu, LÜ Chen-pei, <i>et al.</i> (2052)
Microbial Structure of an Enhanced Two-phase High-solid Anaerobic Digestion System Treating Sludge	CAO Zhi-ping, WU Jing, ZUO Jian-e, <i>et al.</i> (2059)
Comparative Studies on Soil Actinobacterial Biodiversity After Re-vegetation in the Urban and Rural Hydro-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Region	QIN Hong, REN Qing-shui, YANG Wen-hang, <i>et al.</i> (2065)
Nitrous Oxide Emissions and Its Influencing Factors from an Agricultural Headwater Ditch During a Maize Season in the Hilly Area of Central Sichuan Basin	TIAN Lin-lin, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (2074)
Effect of Dicyandiamide on N ₂ O Emission in Fallow Paddy Field and Rape Cropping	WU Yan-zheng, ZHANG Miao-miao, QIN Hong-ling, <i>et al.</i> (2084)
Characteristics of Biochar-mediated N ₂ O Emissions from Soils of Different Surface Conditions	ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, <i>et al.</i> (2093)
Characteristics of Soil Respiration and Soil Organic Carbon in Fava Bean Farmland Under Ridge Tillage and Straw Mulching in Southwest China	XIONG Ying, WANG Long-chang, DU Juan, <i>et al.</i> (2102)
Prediction of Distribution of Soil Cd Concentrations in Guangdong Province, China	SUN Hui, GUO Zhi-xing, GUO Ying, <i>et al.</i> (2111)
Spatial Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Suya Lake	ZHANG Peng-yan, KANG Guo-hua, PANG Bo, <i>et al.</i> (2125)
Effects of the Active Components of Humic Acids and Their Proportions on the Dynamics of Lead Transformation and Availability in Purple Alluvial Soil	WANG Qing-qing, JIANG Zhen-mao, WANG Jun, <i>et al.</i> (2136)
Enrichment Characteristics of Heavy Metals in Particulate Organic Matter of Purple Paddy Soil	LI Qiu-yan, ZHAO Xiu-lan (2146)
Enhanced Sorption of Cetirizine to Loessial Soil Amended with Biochar	WU Zhi-juan, BI Er-ping (2154)
Characteristics and Mechanism of Copper Adsorption from Aqueous Solutions on Biochar Produced from Sawdust and Apple Branch	WANG Tong-tong, MA Jiang-bo, QU Dong, <i>et al.</i> (2161)
Adsorption of Pb ²⁺ and Cd ²⁺ from Aqueous Solution Using Vermicompost Derived from Cow Manure and Its Biochar	DU Wen-hui, ZHU Wei-qin, PAN Xiao-hui, <i>et al.</i> (2172)
Performance and Mechanism Study of Visible Light-driven C ₃ N ₄ /BiOBr Composite Photocatalyst	BAO Yue, ZHOU Min-yun, ZOU Jun-hua, <i>et al.</i> (2182)