

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第9期

Vol.38 No.9

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

中国国道和省道机动车尾气排放特征	王人洁,王堃,张帆,高佳佳,李悦,岳涛(3553)
北偏西大风对北京冬季生物气溶胶的影响	闫威卓,王步英,Oscar Fajardo Montana,蒋靖坤,郝吉明(3561)
不同空气质量等级下环境空气颗粒物及其碳组分变化特征	方小珍,吴琳,张静,李怀瑞,毛洪钧,宋从波(3569)
大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评价	王永晓,曹红英,邓雅佳,张倩(3575)
2014年6月南京大气复合污染观测	郝建奇,葛宝珠,王自发,张祥志,汤莉莉,徐丹卉(3585)
嘉兴市不同天气条件下大气污染物和气溶胶化学组分的分布特征	王红磊,沈利娟,唐倩,吕升,田旭东,李莉,张孝寒(3594)
应用扩散管测量霾污染期间大气氮硫化合物浓度的方法	田世丽,刘学军,潘月鹏,周焱博,许稳,王跃思(3605)
福建省地级市人为源活性氮排放及其特征分析	张千湖,高兵,黄葳,颜晓妹,崔胜辉(3610)
珠三角某高校室内灰尘重金属含量水平、来源及其健康风险评价	蔡云梅,黄涵书,任露陆,张艳林(3620)
贵金属和助剂负载量对柴油公交车 CDPF 颗粒净化性能的影响	谭丕强,仲益梅,郑源飞,楼狄明,胡志远(3628)
东营市北部海域沉积物中重金属的分布、来源及生态风险评价	刘群群,孟范平,王菲菲,崔鸿武,王曰杰(3635)
基于 MERIS 影像的洪泽湖叶绿素 a 浓度时空变化规律分析	刘阁,李云梅,吕恒,牟蒙,雷少华,温爽,毕顺,丁潇蕾(3645)
太湖蠡河小流域水质的空间变化特征及污染源解析	连慧姝,刘宏斌,李旭东,宋挺,雷秋良,任天志,武淑霞,李影(3657)
黄河高村至利津河段水体和沉积物中不同形态磷的分布特征	赵瞰,贾雁翔,姜兵琦,梅翔宇,李敏(3666)
三峡澎溪河流域消落区与岸边土壤磷形态特征	黄俊杰,王超,方博,冯磊,方芳,李哲,郭劲松(3673)
网湖沉积物正构烷烃分布特征及其记录的环境变化	沈贝贝,吴敬禄,曾海鳌,张永东,金苗(3682)
高地下水位地区透水停车场的水文控制效果	金建荣,李田,王圣思,陈子隽,周佳雯(3689)
北方典型设施蔬菜种植区地下水水质特征	于静,虞敏达,蓝艳,何小松,李敏(3696)
垃圾填埋水溶性有机物组成、演化及络合重金属特征	肖骁,何小松,席北斗,高如泰,李丹,张慧,崔东宇,袁志业(3705)
潜流人工湿地基质结构与微生物群落特征的相关性	李振灵,丁彦礼,白少元,李雪芬,游少鸿,解庆林(3713)
滑石矿开采对着生藻群落结构和水环境的影响	臧小苗,张远,林佳宁,王书平,高欣,赵茜,王靖淇(3721)
高铵条件下绿狐尾藻的生理与氮磷吸收特征	刘少博,冉彬,曾冠军,李宝珍,朱红梅,刘锋,肖润林,吴金水(3731)
活性炭吸附对藻类有机物的去除及其消毒副产物的控制	苗雨,翟洪艳,于珊珊,张婧,史常香(3738)
石墨烯凝胶电极的制备及电吸附 Pb^{2+} 的性能	王瑶,吉庆华,李永峰,胡承志(3747)
电流密度对 BDD 电极电化学矿化呋喃的影响与机制	张佳维,王婷,郑彤,蒋欢,倪晋仁(3755)
黄铁矿光化学氧化降解微囊藻毒素-LR 的机制	周薇,方艳芬,张钰,吴春红,黄应平(3762)
双氧水协同生化法强化处理印染废水	岳秀,唐嘉丽,于广平,吉世明,刘竹寒(3769)
基于 ABR-MBR 组合工艺不同进水 C/N 比对反硝化除磷性能的影响机制	吴鹏,程朝阳,沈耀良,赵诗惠,吕亮(3781)
利用好氧颗粒污泥持续增殖启动高性能亚硝化反应器	高军军,钱飞跃,王建芳,陈希,沈耀良,张泽宇,闫俞廷(3787)
零价铁自养反硝化过程活性污泥矿化及解决措施	张宁博,李祥,黄勇,张文静(3793)
低氧污泥丝状菌膨胀的呼吸图谱特征分析	马智博,李志华,杨成建,贺春博,秋亮,张晶(3801)
市政污泥接种焦化废水好氧降解能力及微生物群落演替的响应分析	刘国新,吴海珍,孙胜利,胡肖怡,吴晓英,陈华勇,范一文,胡成生,韦朝海(3807)
高效反硝化细菌的快速培养及群落结构多样性分析	孟婷,杨宏(3816)
两座污水处理系统中细胞态和游离态抗生素抗性基因的丰度特征	张衍,陈吕军,谢辉,李奥林,代天娇(3823)
生物炭对土壤 CH_4 、 N_2O 排放的影响	周凤,许晨阳,王月玲,林云,王强,张彤彤,耿增超(3831)
江西省耕地土壤碳氮比空间变异特征及其影响因素	江叶枫,郭熙,孙凯,饶磊,李婕,王澜珂,叶英聪,李伟峰(3840)
碳酸钙与生物炭对酸化菜地土壤持氮能力的影响	俞映惊,杨林章,Alfred Oduor Odindo,薛利红,何世颖,段婧婧(3851)
黄土丘陵区小流域不同整地措施长期影响下的土壤水力学特性	冯天骄,卫伟,陈利顶,陈蝶,干洋,杨磊(3860)
有机碳含量对多环芳烃在土壤剖面残留及迁移的影响	费佳佳,张枝焕,万甜甜,何奉朋(3871)
酸雨区不同用地类型土壤有效态 Cd 含量季节变化及关键影响因子	刘孝利,曾昭霞,铁柏清,叶长城,周俊驰,雷鸣(3882)
陕西潼关冶金污染土壤的修复评价及应用潜力	王姣,肖然,李荣华,宁西翠,蒋顺成,李晓龙,张增强,沈锋(3888)
甘肃白银东大沟铅锌铜复合污染场地水泥固化稳定化原位修复	吕浩阳,费杨,王爱勤,阎秀兰,李发生,李春萍,杜延军,郑梓铭(3897)
设施栽培对土壤与蔬菜中 PAHs 污染特征及其健康风险评价	金晓佩,贾晋璞,毕春娟,王薛平,郭雪,陈振楼,仇新莲(3907)
铜-铅复合污染下 AM 真菌对玉米生长和铜、铅吸收的影响	常青,郭伟,潘亮,王起凡,周昕南,杨亮,李娥(3915)
秸秆还田对水稻镉积累及其亚细胞分布的影响	段桂兰,王芳,岑况,王伯勋,程旺大,刘跃川,张红梅(3927)
<i>Pantoea</i> sp. IMH 介导土壤中砷的形态转化	张林,卢金锁(3937)
生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性	王红,夏雯,卢平,布雨薇,杨浩(3944)
浒苔生物炭的特征及其对 Cr(VI) 的吸附特点和吸附机制	陈友媛,惠红霞,卢爽,王报英,王志婕,王楠(3953)
灼烧净水污泥对外源磷的吸附和固定作用	于胜楠,李勇,李大鹏,黄勇(3962)
污泥生物炭制备吸附陶粒	李杰,潘兰佳,余广炜,汪印,尤甫天,谢胜禹(3970)
石墨相氮化碳-碘氧化铋层状异质结的构建及其光催化杀菌性能	黄建辉,林文婷,谢丽燕,陈建琴(3979)
《环境科学》征稿简则(3859) 《环境科学》征订启事(3952) 信息(3644, 3688, 3768)	

垃圾填埋水溶性有机物组成、演化及络合重金属特征

肖骁^{1,2}, 何小松^{1,2*}, 席北斗^{1,2}, 高如泰^{1,2}, 李丹^{1,2}, 张慧^{1,2}, 崔东宇^{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: 采集不同填埋年限垃圾和渗滤液, 提取制备水溶性有机物 (DOM), 采用紫外光谱、荧光光谱及¹H-核磁共振, 研究垃圾填埋 DOM 组成、演化及络合重金属特征。结果表明, 填埋初期 (<5 a) DOM 以脂肪族类物质为主, DOM 中芳香族物质随填埋进行含量降低, 苯环结构上的羰基、羧基和羟基等随填埋进行不断减少; 填埋中后期 (>5 a) DOM 以碳水化合物、有机胺等为主, 随着填埋年限的延伸 DOM 中芳香性物质含量上升, 苯环上羰基、羧基和羟基等官能团不断增加。填埋产生的渗滤液原液 DOM 中同时含有脂肪族类物质、碳水化合物、有机胺等, 渗滤液经过厌氧-好氧和 MBR 处理后, 碳水化合物和芳香族化合物含量相对增加, 但小分子有机物和烷基链烃物质含量减少, 脂肪链支链变短, 分支增加。垃圾填埋 DOM 通过含氮和含氧官能团络合金属 Zn 从而影响其分布, 而对其他金属的分布影响较小。

关键词: 填埋垃圾; 渗滤液; 水溶性有机物; 组成演化; 光谱

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)09-3705-08 DOI: 10.13227/j.hjks.201703141

Composition, Evolution, and Complexation of Dissolved Organic Matter with Heavy Metals in Landfills

XIAO Xiao^{1,2}, HE Xiao-song^{1,2*}, XI Bei-dou^{1,2}, GAO Ru-tai^{1,2}, LI Dan^{1,2}, ZHANG Hui^{1,2}, CUI Dong-yu, 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: Samples of wastes and leachates were collected from a landfill site and a leachate treatment plant [i.e., equalization basin, anaerobic zone, oxidation ditch, and membrane bioreactor (MBR) section]. Dissolved organic matter (DOM) was extracted from the wastes and leachates, and its composition, evolution, and complexation characteristics with heavy metals were studied using UV-Visible and fluorescence spectroscopy combined with¹H nuclear magnetic resonance. The aliphatic compounds were found to be the main substances in DOM in the fresh landfill wastes (<5 a), and the relative content of aromatics and substituent groups, i.e., carbonyl, hydroxyl, and carboxyl functional groups, decreased during the initial process. On the other hand, carbohydrates and organic amines were observed to be the main substances in DOM obtained from the intermediate and old landfill wastes (>5 a), and the relative content of aromatics and substituent groups (carbonyl, hydroxyl, and carboxyl functional groups) increased persistently during the process of organic matter humification. The aliphatics, carbohydrates, and organic amines all existed in DOM from the equalization basin. Carbohydrates and aromatic compounds increased rapidly after the anaerobic, aerobic, and membrane treatment. However, low molecular weight organic matter and alkyl chain substances decreased during the leachate treatment process and the side chain of the aliphatics was shortened despite the increase in its content. The distribution of zinc in the wastes and leachates was influenced by the complexation with the nitrogen- and oxygen-containing functional groups, whose effect on other metals was not obvious.

Key words: municipal solid waste landfill; leachate; dissolved organic matter (DOM); composition and evolution; spectra

填埋具有操作简单、成本低等特点, 因此成为目前最普遍的垃圾处理方式^[1]。填埋场是能够稳定固体废物、有机质被逐渐降解的复杂生物系统^[2]。生物稳定是评价填埋场长期环境影响的重要指标, 该指标能够决定易被生物降解的有机物的分解程度^[3,4]。然而在填埋场中也存在许多问题, 大量的含水率、高有机质的城市固体废物进入填埋场, 在降解和稳定化过程中产生大量的矿化垃圾筛下物, 其含有大量腐殖质类物质的腐殖土以及含有高浓度

溶质的废水——渗滤液^[5,6]。

垃圾填埋过程中, 有机物只有溶解于水中, 才能被微生物所利用, 有研究表明^[7,8], 微生物在气体与固体交界面的液膜中才具有活性, 其分解有机质过

收稿日期: 2017-03-16; 修订日期: 2017-04-11

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51408573); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07103-007)

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

程是在垃圾颗粒表面一层薄薄的液态膜中进行的,因此水溶性有机物(dissolved organic matter, DOM)的变化更能说明垃圾填埋有机物降解和演化过程。水溶性有机物也是渗滤液中很重要的一类污染物,其占渗滤液总有机物的85%以上^[7]。填埋DOM成分复杂,其组成和结构随着填埋年限的延伸而变化^[9,10]。同时在填埋过程中,城市固体废物中的电池、金属块等物质里面的金属不断溶解进入填埋垃圾和渗滤液中,填埋水溶性有机物组成结构影响不同重金属的分布。

有研究表明填埋垃圾和渗滤液DOM成分复杂^[9,10],结构性质存在差异,随填埋年限的延伸发生变化。垃圾填埋初期DOM主要是类蛋白质,而填埋中后期主要是类腐殖质物质^[11]。渗滤液DOM初期易降解有机物多,可进行生物处理,而中后期含腐殖酸类物质,可生化性变差^[12],需要进行化学预处理,提高其可生化性^[13],随后可以通过膜进行处理^[14]。先前的研究大多针对于填埋DOM不同填埋时期的物质组成,而综合分析填埋DOM组成、演化及络合重金属特征,明晰物质转化过程优化填埋场调控以达到无害化处置,在国内外研究中鲜见报道。

填埋DOM的组成、结构及性质演变可通过光谱手段来表征。芳香性和不饱和化合物有强烈的紫外吸收^[15~17];荧光光谱能够分析具有荧光特性的有机物^[18,19]。核磁共振(NMR)可以定量分析出混合组分中不同的功能性基团^[20]。因此本文采用紫外、荧光光谱以及¹H-NMR相结合表征垃圾填埋过程以及渗滤液处理过程DOM芳香性物质含量及结构变化,阐明填埋水溶性有机物对不同金属分布的影响,揭示垃圾填埋DOM组成、演化及络合重金属特征,以期为填埋场的无害化、稳定化及资源化提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

样品采集于北京某垃圾填埋场,初期填埋垃圾自填埋场表层开始每隔2 m取湿垃圾,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2 m取矿化垃圾,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。垃圾渗滤液采集于填埋场渗滤液

处理车间的调节池、厌氧区、氧化沟及膜生物反应器(MBR)处理出水,依次编号为YYJS、YY、YHG和MBR。样品采集完毕后24 h内带回实验室放于4℃冰箱保存。

1.2 DOM提取与制备

称取不同填埋时期垃圾样品,以样品质量与超纯水体积比为1:5(g:mL)加入超纯水,在转速200 r·min⁻¹水平振荡提取4 h,将填埋垃圾和渗滤液样品在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。提取制备的填埋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)。

1.3 SUVA₂₅₄和E₂₅₃/E₂₀₃测定

测定填埋DOM在254、253和203 nm下的吸光度值,然后计算单位浓度有机质在254 nm下测得的吸光值乘以100^[21],即为SUVA₂₅₄;计算253 nm与203 nm下吸光值的比值,即为E₂₅₃/E₂₀₃。

1.4 荧光光谱A₄/A₁测定

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)固定在254 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240 nm·min⁻¹,PMT电压为700 V。计算发射波长435~480 nm范围荧光区域积分与300~345 nm范围内荧光区域积分的比值^[22]。

1.5 核磁共振氢谱分析

使用300 MHz频率的Bruker-AV500光谱(Bruker GmbH, Karlsruhe, Germany)测定填埋DOM样品¹H-NMR谱。接触时间为4 s,延迟时间2 s,谱线宽度2 Hz,化学位移以四甲基硅烷的共振作为标准峰^[23~26]。

2 结果与讨论

2.1 填埋DOM紫外和荧光光谱分析

有机质芳香性分析有多个表征指标,本研究选用SUVA₂₅₄、A₄/A₁和E₂₅₃/E₂₀₃这3个指标。填埋DOM中最难降解的是带有苯环的木质素类物质,因此选取表征有机质芳香性组分含量的SUVA₂₅₄指标^[27],其值越大,表明芳香性组分越多。在填埋过程中,DOM发生腐殖化过程,形成腐殖质,腐殖质的合成程度的一个重要指标就是腐殖化程度,而A₄/A₁比值广泛用于表征有机质腐殖化程度,其值越大,表明腐殖化程度越大。在填埋

DOM 降解以及腐殖化过程中, 苯环上存在取代基的变化, 因此选用表征芳环上取代基的取代程度和取代基种类的 E_{253}/E_{203} 指标, 其值越大表明取代基中羰基、羧基、羟基等含量较高; 其值越小, 表明取代基主要为脂肪链^[28-30]. 各参数计算结果如表 1 所示.

表 1 不同深度填埋垃圾 DOM 和填埋渗滤液 DOM 紫外参数

指标	垃圾填埋初期 DOM			垃圾填埋中后期 DOM							填埋渗滤液 DOM ^[35]			
	TS	TZ	TX	K2	K4	K6	K8	K10	K12	K14	YYJS	YY	YHG	MBR
SUVA ₂₅₄ /L·(mg·m) ⁻¹	0.23	0.17	0.05	0.97	1.54	1.04	1.36	0.90	1.26	1.30	1.27	2.18	2.6	3.41
A ₄ /A ₁	0.51	0.63	0.79	3.69	10.23	6.06	4.59	4.71	7.16	5.53	2.36	3.05	10.2	9.59
E ₂₅₃ /E ₂₀₃	0.13	0.09	0.04	0.02	0.27	0.47	0.44	0.03	0.10	0.49	0.24	0.26	0.19	0.2

如表 1 所示, 填埋 DOM 中存在大量芳香性物质, 并且苯环上存在不同种类取代基. 填埋初期 DOM 样品 SUVA₂₅₄ 随着填埋深度的增加显著降低, 由 0.23 L·(mg·m)⁻¹ 下降到 0.05 L·(mg·m)⁻¹. 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^[31]. 在初始调整阶段, 垃圾携带大量的氧气, 有机质在微生物好氧作用下剧烈降解^[32], 降解程度随着填埋深度增加而增大, 故填埋初期 SUVA₂₅₄ 值即芳香性组分的含量随着深度的增加而减小; 填埋中后期 DOM 样品 SUVA₂₅₄ 随着填埋深度的增加呈上升趋势, 由 0.97 L·(mg·m)⁻¹ 上升到 1.30 L·(mg·m)⁻¹, 当填埋进入中后期, 结构简单的有机物质被微生物完全降解后, 微生物就开始利用大分子难降解的木质素并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进程增强^[38], 腐殖质含量逐渐升高^[33], 故填埋中后期 SUVA₂₅₄ 值总体呈增加趋势. 有前期研究显示^[34], 渗滤液经过厌氧处理后 SUVA₂₅₄ 值由调节池的 1.27 L·(mg·m)⁻¹ 增加到 2.18 L·(mg·m)⁻¹, 氧化沟处理过后 SUVA₂₅₄ 值进一步由 2.18 L·(mg·m)⁻¹ 增加到 2.6 L·(mg·m)⁻¹, 经过 MBR 处理过后, SUVA₂₅₄ 值仍呈上升趋势, 增加到 3.41 L·(mg·m)⁻¹. 厌氧处理过程中小分子有机质在缺氧的条件下被降解, 芳香性物质含量相对增加, 故该值增加; 渗滤液在氧化沟处理过程中进行好氧分解, 小分子有机质被进一步降解, 难降解的大分子物质几乎不被分解, 芳香性物质含量相对增加, 故该值增加; 膜处理过程中大分子有机质相较于小分子有机质更容易被去除, 残留更难处理的芳香性物质, 芳香性物质含量相对增加, 故该值增加. 表明渗滤液 DOM 经过处理过后芳香性呈持续增加趋势, 芳香族化合物相对含量逐渐增加, 化合物的稳定性提高, 后期对有机物的处理难度

增大. 如表 1 所示, 填埋初期和渗滤液 DOM 的 A₄/A₁ 值都呈显著上升趋势, 表明填埋过程中腐殖化在不断地进行. 填埋过程中, 小分子物质逐渐被降解, 难降解、含苯环的大分子有机物能够与氨基酸结合形成腐殖质类物质, 开启腐殖化进程, 并随着填埋年限的延伸持续增加, 芳香性腐殖质类物质含量逐渐增加. 前期研究表明^[34], 随着渗滤液处理的进行, 该值呈上升趋势, 但到 MBR 处理时却比氧化沟处理略微下降, 表明经过厌氧和氧化沟处理 DOM 腐殖化程度增加, 但随后的 MBR 处理降低了其腐殖化程度. 厌氧和氧化沟处理过程首先降解小分子有机物, 因此渗滤液 DOM 中难降解的大分子有机物相对含量增多. 而 MBR 处理包括好氧生物处理和膜过滤, 好氧生物处理降解小分子, 膜过滤主要功能是去除大分子有机物^[35], 两者共同作用的结果导致膜处理后 DOM 芳香性低于氧化沟处理后 DOM, 表明芳香族化合物的去除主要来自于 MBR 处理.

如表 1 所示填埋初期 DOM 样品 E₂₅₃/E₂₀₃ 呈明显的下降趋势, 表明样品 DOM 中苯环类化合物上取代基中羰基、羧基和羟基等官能团不断降解矿化成二氧化碳, 而脂肪链取代基不断增多; 而填埋中后期 DOM 的该值总体呈上升趋势, 表明样品 DOM 随着腐殖化进程, 腐殖质类物质逐渐合成, 苯环类化合物上的脂肪链不断地氧化分解, 降解成羰基、羧基和羟基等官能团; 渗滤液 DOM 处理过程中该值基本不变, 表明该过程中几乎不存在苯环类化合物的取代基降解取代过程.

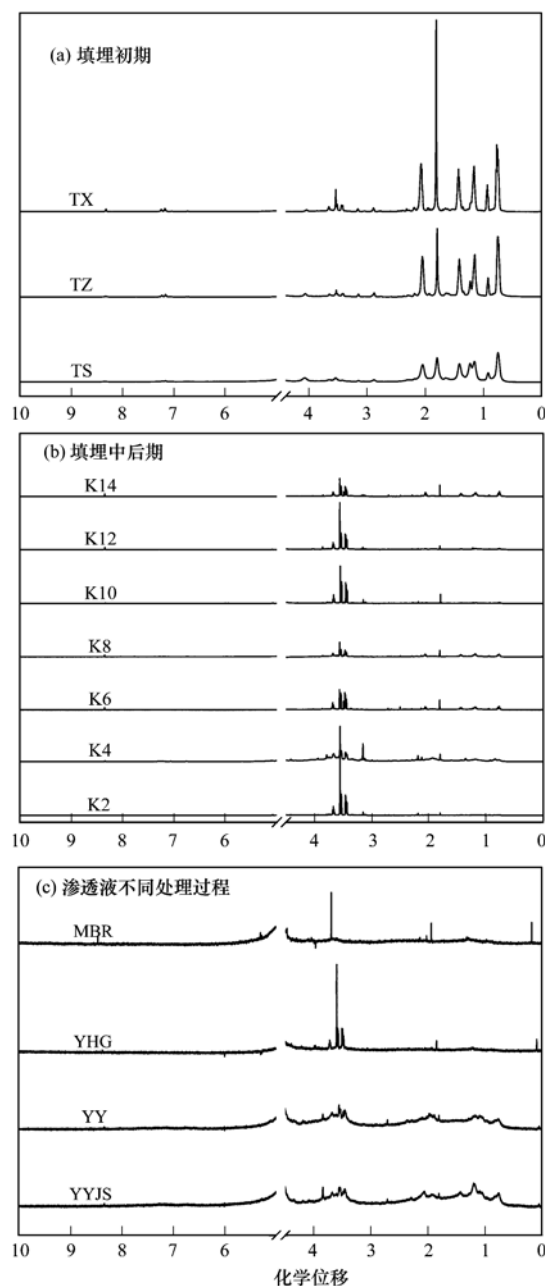
2.2 填埋 DOM 氢谱分析

填埋 DOM 的¹H NMR 图谱如图 1 所示, 填埋初期在化学位移(δ) 0.5~2.5 ppm 处存在明显的尖锐信号峰, 而在化学位移 3.0~4.0 ppm 处信号峰不明显, 填埋中后期在化学位移 3.0~4.0 ppm 处存在明显的尖锐信号峰, 而在化学位移 0.5~2.5 ppm 处

信号峰不明显. 表明填埋初期, 填埋 DOM 多为脂肪族类物质, 而填埋中后期以含氮、含氧官能团物质为主^[36,37]. 填埋初期, 环境中存在大量氧气, 进行物质降解, 因此以脂肪族类物质形式存在; 进入填埋中后期, 腐殖化进程开启, 合成腐殖质类物质, 含氮、含氧官能团物质增加. 调节池中渗滤液在化学位移 0.5 ~ 2.5 ppm 以及 3.0 ~ 4.0 ppm 处均存在明显的尖锐信号峰, 填埋场中不断产生的新渗滤液与已经存在的老渗滤液混在一起, 成分复杂, 脂肪族类物质和含氮、含氧官能团物质共同存在; 经过厌氧处理后的渗滤液化学位移并没有显著变化, 厌氧过程中由于缺氧, 物质降解程度较低; 氧化沟处理后渗滤液化学位移 0.5 ~ 2.5 ppm 处的信号峰强度明显降低, 表明氧化沟处理过后, 小分子物质被分解, 脂肪族类物质减少; MBR 处理过后化学位移 3.0 ~ 4.0 ppm 处的信号峰强度明显降低, 表明 MBR 处理过后, 含氮、含氧官能团物质主要是大分子的碳水化合物和蛋白质物质通过膜被过滤掉, 其含量降低.

含氢基团丰度如表 2 所示, 各组分都在 3 个主要区域的化学位移处呈现强度不等的尖锐信号峰, 依次为 0.5 ~ 3.1 ppm、3.1 ~ 5.5 ppm 和 5.5 ~ 10.0 ppm. 其中化学位移 0.5 ~ 3.1 ppm 处的共振吸收中, 化学位移 0.5 ~ 1.0 ppm 处归属于多支链脂肪族结构和聚亚甲基链的末端甲基中 H 的吸收, 即为 γ -H; 化学位移 1.0 ~ 1.9 ppm 段出现的信号峰归属于脂肪族结构中亚甲基 H 的吸收, 即为 β -H; 化学位移 2.0 ~ 2.8 ppm 主要归属于与各官能团连接的脂肪族, 即为 α -H^[36,37]. 化学位移 3.1 ~ 5.5 ppm 处的共振吸收主要源于连接到氧(或氮)碳上的 H(主要为碳水化合物、有机胺、含甲氧基类物质)与脂环族 H 的吸收^[37], 化学位移 5.5 ~ 10.0 ppm 处的共振吸收源于芳香结构中的 H 的贡献^[38].

垃圾填埋初期和中后期过程中, 随着填埋深度的增加, 脂类 H 和芳香族 H 的相对含量总体都呈上升趋势, 而烷氧基 H 的相对含量总体呈下降趋势, 填埋初期 n 值总体呈下降趋势, 而填埋中后期却呈上升趋势. 结果表明在垃圾填埋过程中, 小分子量物质例如醋酸盐(1.93 ppm)、丙酸盐(1.23 ppm, 2.38 ppm)、乳酸盐(1.33 ppm)和琥珀酸盐(2.43 ppm)^[20,36]以及芳香族化合物含量增加, 而糖类等碳水化合物含量减少^[40], 且填埋初期烷基链烃物质含量减小, 支链变短, 分支增加, 而填埋中后期烷基链烃物质含量增加, 支链变长, 分支减少合成的腐殖酸



(a) 填埋初期; (b) 填埋中后期; (c) 渗滤液不同处理过程

图 1 填埋垃圾 DOM 样品 ^1H -NMR 图谱

Fig. 1 ^1H -NMR spectra of DOM extracted from landfills

类物质分子量增加, 结构更复杂, 与 2.1 节中紫外和荧光光谱分析结果一致, 在填埋初期微生物进行剧烈的有氧呼吸, 碳水化合物水解成小分子有机酸, 且随着填埋年限的延伸, 进入填埋中后期木质素水解^[41,42], 开启腐殖化进程, 合成具有芳香性的腐殖质类物质.

随着渗滤液处理的进行, 脂类 H 的化学位移值和 n 值总体都呈下降趋势, 其中经过厌氧处理后下降趋势明显, 经过氧化沟和 MBR 处理后变化不大,

而烷氧基 H 和芳香族 H 的相对含量总体都呈上升趋势,结果表明在渗滤液处理过程中小分子物质以及烷基链烃物质含量减少,物质结构支链变短,分支增加,不饱和度增加,主要发生在厌氧处理阶段,而碳水化合物和芳香族化合物含量增加,与

2.1 节中紫外和荧光光谱分析结果一致,表明渗滤液经过处理过后其 DOM 芳香性增加并且渗滤液有机物中的多糖类物质含量增加,提高了渗滤液的可生化性,能够有效降解渗滤液中难降解的物质.

表 2 不同深度填埋垃圾 DOM 和填埋渗滤液 DOM 样品¹H NMR 光谱中含氢基团的丰度¹⁾

Table 2 Abundance of H-containing groups in ¹ H NMR spectrum of the DOMs extracted from landfills at different depths and leachates												
项目		化学位移 δ/ppm							n	脂类 H	烷氧基 H	芳香族 H
		0.5 ~ 1	1 ~ 1.9	1.9 ~ 3.1	3.1 ~ 4.4	5 ~ 5.5	5.5 ~ 8	8 ~ 10		(0.5 ~ 3.1 ppm)	(3.1 ~ 5.5 ppm)	(5.5 ~ 10.0 ppm)
初期	TS	21.24	47.73	15.09	14.4	0.39	0.89	0.04	5.10	84.06	14.79	0.93
	TZ	26.23	46.32	17.59	8.22	0.11	1.49	0.03	4.63	90.14	8.33	1.52
	TX	22.89	46.51	19.18	9.94	0.01	1.13	0.33	4.22	88.58	9.95	1.46
中后期	K2	2.81	3.62	5.5	52.24	2.01	3.17	0.64	2.00	11.93	54.25	3.81
	K4	6.27	19.94	20.02	52.39	0.4	0.88	0.09	2.20	46.23	52.79	0.97
	K6	9.24	26.95	12.96	48.39	0.38	1.35	0.75	3.55	49.15	48.77	2.10
	K8	9.64	29.77	15.2	42.64	0.45	1.58	0.73	3.38	54.61	43.09	2.31
	K10	5.43	12.52	5.4	72.76	1.25	2.36	0.27	3.99	23.35	74.01	2.63
	K12	5.4	11.51	6.32	71.3	0.94	3.35	1.19	3.39	23.23	72.24	4.54
	K14	12.4	31.12	14.22	38.55	0.66	2.12	0.93	3.77	57.74	39.21	3.05
渗滤液	YYJS	10.31	20.7	5.54	49.22	5.66	7.15	1.43	5.98	36.55	54.88	8.58
	YY	3.5	8.79	10.33	60.98	6.45	8.29	1.67	2.08	22.62	67.43	9.96
	YHG	5.18	8.1	10.3	57.23	8.83	8.64	1.72	2.12	23.58	66.06	10.36
	MBR	5.71	8.79	11.9	22.59	39.48	9.55	1.98	2.06	26.40	62.07	11.53

1) $n = (\gamma/3 + \beta/2)/(\alpha/2) + 1$, n 值越大表明烷基链烃物质含量越大,且支链越长,分支越少^[39],化学位移(δ) 0.5 ~ 1.0 ppm 即为 γ -H; δ 1.0 ~ 1.9 ppm 即为 β -H; δ 2.0 ~ 2.8 ppm 即为 α -H^[36,37]

2.3 相关性分析

2.3.1 光谱参数相关性分析

为了揭示填埋过程中不同光谱参数的相互关系,本研究对上述填埋 DOM 各种不同光谱参数进行了相关性分析,结果如表 3 所示. 填埋 DOM 的 $SUVA_{254}$ 、 A_4/A_1 、烷氧基 H 3.1 ~ 5.5 ppm 和芳香族 H 5.5 ~ 10.0 ppm 这 4 个参数呈显著的正相关, $SUVA_{254}$ 表征芳香性物质, A_4/A_1 表征腐殖化进程,腐殖化程度越高,合成的具有芳香性类腐殖质物质含量越高;化学位移 δ 3.1 ~ 5.5 ppm 以及 δ 5.5 ~ 10.0 ppm 值表示具有含氮、含氧官能团的烷氧基和芳香族物质,因此上述 4 个参数都与芳香性物质有关,因此之间存在很高的显著正相关性. 上述 4 个参数均与脂类 H 0.5 ~ 3.1 ppm 呈显著的负相关性,脂类 H 体现微生物有氧呼吸降解产物小分子物质的含量,填埋 DOM 处于降解过程,而上述 4 个参数均与腐殖化过程,合成芳香性物质正相关,因此脂类 H 0.5 ~ 3.1 ppm 与上述 4 个参数呈显著的负相关. 而上述 4 个参数与 E_{253}/E_{203} 均未达到显著水平,这可能是 E_{253}/E_{203} 除了与填埋 DOM 结构有关外,还与其他条件参数有关,例如 pH、氧化还原电位和离子强度等^[17,43]. n 值反映脂肪族物质含量,因此其与

表 3 光谱和氢谱参数相关性分析¹⁾

Table 3 Correlation analysis of ¹H NMR spectrum and spectral parameters

项目	$SUVA_{254}$	A_4/A_1	E_{253}/E_{203}
0.5 ~ 3.1 ppm	-0.645 *	-0.570 *	0.050
3.1 ~ 5.5 ppm	0.667 **	0.650 *	0.063
5.5 ~ 10.0 ppm	0.769 **	0.377	0.011
n	-0.617 *	-0.673 **	-0.055

1) $n = 14$; * 表示显著性水平为 0.05,即 $P < 0.05$ 水平; ** 表示显著性水平为 0.01,即 $P < 0.01$ 水平,下同

脂类 H 0.5 ~ 3.1 ppm 呈显著的正相关性,而与 $SUVA_{254}$ 和 A_4/A_1 呈显著的负相关性.

2.3.2 填埋 DOM 影响重金属分布相关性分析

填埋 DOM 主要通过含氧官能团(如酚羟基、羧基等)与重金属发生络合作用^[44],而填埋 DOM 对不同重金属的分布影响不尽相同. 为了探究填埋 DOM 影响了哪些重金属的分布,本研究对填埋 DOM 各种不同参数和重金属浓度进行了相关性分析,计算结果如表 4 所示. 脂类 H 0.5 ~ 3.1 ppm 与 Zn 浓度呈显著的负相关,烷氧基 H 3.1 ~ 5.5 ppm 与 Zn 浓度呈显著的正相关,而其他参数对于重金属浓度相关性未达到显著性水平. 说明 Zn 的分布可能受填埋 DOM 中小分子量物质例如醋酸

盐(1.93 ppm)、丙酸盐(1.23, 2.38 ppm)、乳酸盐(1.33 ppm)和琥珀酸盐(2.43 ppm)以及碳水化合物影响,而这些物质对其他重金属的分布影响较小,其中填埋 DOM 可能通过上述物质中的含氧官能团络合重金属 Zn 影响其分布,脂肪族结构不存在含氧官能团,不能与 Zn 产生络合作用,烷氧基结构存在含氧官能团可以通过络合 Zn 影响其分布。

为了探究不同金属之间是否互相影响,进而是否会影响填埋 DOM 络合重金属作用,本研究对不

同金属浓度进行相关性分析,计算结果如表 5 所示,根据戈尔德施密特元素分类法,将元素分为 5 类:亲铁元素、亲硫元素、亲氧元素、亲气元素以及有机元素。本研究中 Cr、Ni 和 Pb 属于亲铁元素,Cu 和 Zn 属于亲硫元素,Mn 属于亲氧元素^[45,46],可见不同种类的金属之间存在显著相关性,但不同金属之间的相关性与金属类别没有很好的规律,这可能是由于填埋场中环境复杂,生活垃圾来源广泛,各种金属来源不同,因此针对于不同金属之间的相互影响还有待于进一步的研究。

表 4 光谱和氢谱参数与重金属浓度相关性分析

Table 4 Correlation analysis of ¹H NMR spectrum, spectral parameters, and heavy metal concentrations

项目	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
SUVA ₂₅₄	-0.049	-0.236	-0.132	-0.337	-0.151	-0.168	0.227
A ₄ /A ₁	-0.006	-0.041	0.003	-0.121	0.068	0.018	0.124
E ₂₅₃ /E ₂₀₃	-0.328	-0.065	-0.201	0.009	0.409	-0.383	-0.357
0.5 ~ 3.1 ppm	-0.434	-0.186	-0.435	-0.026	-0.115	-0.431	-0.750 **
3.1 ~ 5.5 ppm	0.2	0.074	0.247	0.042	0.133	0.374	0.565 *
5.5 ~ 10.0 ppm	-0.053	-0.436	-0.256	-0.498	-0.47	-0.275	0.301
n	-0.328	-0.141	-0.292	0.179	-0.04	-0.109	-0.459

表 5 不同重金属浓度相关性分析

Table 5 Correlation analysis of different heavy metal concentrations

	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Cd	1						
Cr	0.726 **	1					
Cu	0.870 **	0.843 **	1				
Mn	0.425	0.707 **	0.553 *	1			
Ni	0.376	0.740 **	0.621 *	0.775 **	1		
Pb	0.543 *	0.740 **	0.794 **	0.648 *	0.530	1	
Zn	0.773 **	0.593 *	0.791 **	0.304	0.269	0.719 **	1

3 结论

(1)填埋初期 DOM 以脂肪族类物质为主,填埋中后期 DOM 以碳水化合物、有机胺等为主。填埋初期碳水化合物水解成小分子有机酸,苯环类化合物上以脂肪链取代基为主;进入填埋中后期,木质素水解,开启腐殖化进程,合成具有芳香性的腐殖酸类物质,苯环类化合物上的脂肪链不断的氧化分解,降解成羰基、羧基和羟基等官能团。

(2)渗滤液原液和经过厌氧处理后,DOM 中脂肪族类物质、碳水化合物和有机胺共同存在,经过氧化沟和 MBR 处理后,渗滤液 DOM 中以碳水化合物和有机胺为主。填埋渗滤液经过处理后,小分子物质以及烷基链烃物质含量减少,而碳水化合物和芳香族化合物含量增加,脂肪链支链变短,分支增加。

(3)填埋 DOM 通过含氮和含氧官能团络合重金属 Zn 从而影响其分布,而对其他金属的分布影响较小。

参考文献:

[1] Lornage R, Redon E, Lagier T, *et al.* Performance of a low cost MBT prior to landfilling: study of the biological treatment of size reduced MSW without mechanical sorting [J]. Waste Management, 2007, **27**(12):1755-1764.

[2] Nguyen P H L, Kuruparan P, Visvanathan C. Anaerobic digestion of municipal solid waste as a treatment prior to landfill [J]. Bioresource Technology, 2007, **98**(2):380-387.

[3] Shalini S S, Karthikeyan O P, Joseph K. Biological stability of municipal solid waste from simulated landfills under tropical environment [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(3):845-852.

[4] Cossu R, Raga R. Test methods for assessing the biological stability of biodegradable waste [J]. Waste Management, 2008, **28**(2):381-388.

[5] Adani F, Tambone F, Gotti A. Biostabilization of municipal solid

- waste [J]. *Waste Management*, 2004, **24**(8):775-783.
- [6] Sormunen K, Einola J, Ettala M, *et al.* Leachate and gaseous emissions from initial phases of landfilling mechanically and mechanically—biologically treated municipal solid waste residuals [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(7):2399-2409.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] He X S, Xi B D, Wei Z M, *et al.* Physicochemical and spectroscopic characteristics of dissolved organic matter extracted from municipal solid waste (MSW) and their influence on the landfill biological stability [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(3):2322-2327.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] He X S, Xi B D, Wei Z M, *et al.* Fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy with regional integration analysis for characterizing composition and transformation of dissolved organic matter in landfill leachates [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **190**(1-3):293-299.
- [13] 郭劲松, 陈鹏, 方芳, 等. Fenton 试剂对垃圾渗滤液中有有机物的去除特性研究[J]. *中国给水排水*, 2008, **24**(3):88-91.
- Guo J S, Chen P, Fang F, *et al.* Study on removal characteristics of organic matter in landfill leachate by Fenton reagent [J]. *China Water & Wastewater*, 2008, **24**(3):88-91.
- [14] 李鸿江, 赵由才, 朱英, 等. NDA-150 树脂对垃圾渗滤液生物处理出水的吸附[J]. *中国环境科学*, 2008, **28**(12):1122-1126.
- Li H J, Zhao Y C, Zhu Y, *et al.* NDA-150 resin for the post-treatment of landfill leachate after a biological technique [J]. *China Environmental Science*, 2008, **28**(12):1122-1126.
- [15] Albrecht R, Le Petit J, Terrom G, *et al.* Comparison between UV spectroscopy and nirs to assess humification process during sewage sludge and green wastes co-composting [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(6):4495-4500.
- [16] Domeizel M, Khalil A, Prudent P. UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost [J]. *Bioresource Technology*, 2004, **94**(2):177-184.
- [17] 李鸣晓, 何小松, 刘骏, 等. 鸡粪堆肥水溶性有机物特征紫外吸收光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(11):3081-3085.
- Li M X, He X S, Liu J, *et al.* Study on the characteristic UV absorption parameters of dissolved organic matter extracted from chicken manure during composting [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(11):3081-3085.
- [18] Marhuenda-Egea F C, Martínez-Sabater E, Jordá J, *et al.* Evaluation of the aerobic composting process of winery and distillery residues by thermal methods [J]. *Thermochimica Acta*, 2007, **454**(2):135-143.
- [19] Tian W, Li L, Liu F, *et al.* Assessment of the maturity and biological parameters of compost produced from dairy manure and rice chaff by excitation—emission matrix fluorescence spectroscopy [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **110**:330-337.
- [20] Gigliotti G, Giusquiani P L, Businelli D, *et al.* Composition changes of dissolved organic matter in a soil amended with municipal waste compost [J]. *Soil Science*, 1997, **162**(12):919-926.
- [21] Shao Z H, He P J, Zhang D Q, *et al.* Characterization of water-extractable organic matter during the biostabilization of municipal solid waste [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(2-3):1191-1197.
- [22] 李文慧, 李爱民, 张树才, 等. 土壤腐殖酸的光谱学特征及其影响因素[J]. *环境化学*, 2008, **27**(4):503-506.
- Li W H, Li A M, Zhang S C, *et al.* Spectroscopic characteristics and impact factors of soil humic [J]. *Environmental Chemistry*, 2008, **27**(4):503-506.
- [23] Wershaw R L, Llaguno E C, Leenheer J A. Characterization of compost leachate fractions using NMR spectroscopy [J]. *Compost Science & Utilization*, 1995, **3**(3):47-52.
- [24] Preston C M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects [J]. *Soil Science*, 1996, **161**(3):144-166.
- [25] Chefetz B, Chen Y, Hadar Y, *et al.* Characterization of dissolved organic matter extracted from composted municipal solid waste [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, **62**(2):326-332.
- [26] Gigliotti G, Kaiser K, Guggenberger G, *et al.* Differences in the chemical composition of dissolved organic matter from waste material of different sources [J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2002, **36**(5):321-329.
- [27] Wang K, Li W G, Gong X J, *et al.* Spectral study of dissolved organic matter in biosolid during the composting process using inorganic bulking agent; UV-vis, GPC, FTIR and EEM [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, **85**:617-623.
- [28] 张军政, 杨谦, 席北斗, 等. 垃圾填埋渗滤液溶解性有机物组分的光谱学特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(11):2583-2587.
- Zhang J Z, Yang Q, Xi B D, *et al.* Study on spectral characteristic of dissolved organic matter fractions extracted from municipal solid waste landfill leachate [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(11):2583-2587.
- [29] 曾凤, 霍守亮, 席北斗, 等. 猪场废水厌氧消化液后处理过程中 DOM 变化特征[J]. *环境科学*, 2011, **32**(6):1687-1695.
- Zeng F, Huo S L, Xi B D, *et al.* Characteristics variations of dissolved organic matter from digested piggery wastewater treatment process [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(6):1687-1695.
- [30] Peuravuori J, Pihlaja K. Isolation and characterization of natural organic matter from lake water; Comparison of isolation with solid

- adsorption and tangential membrane filtration [J]. *Environment International*, 1997, **23**(4):441-451.
- [31] 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]. *环境工程学报*, 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.
- [32] 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[C]. 上海: 中国环境科学学会, 2010.
- [33] 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.
- [34] 何小松, 于静, 席北斗, 等. 填埋垃圾渗滤液中水溶性有机物去除规律研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, **32**(9):2528-2533.
- He X S, Yu J, Xi B D, *et al.* The remove characteristics of dissolved organic matter in landfill leachate during the treatment process [J]. *Spectroscopy and spectral analysis*, 2012, **32**(9):2528-2533.
- [35] 何磊, 王志伟, 吴志超. 餐饮废水 MBR 处理过程中 DOM 的三维荧光光谱分析[J]. *中国环境科学*, 2011, **31**(2):225-232.
- He L, Wang Z W, Wu Z C. Excitation-emission matrix fluorescence spectra analysis of dissolved organic matter in MBR used for restaurant wastewater treatment [J]. *China Environment Science*, 2011, **31**(2):225-232.
- [36] Said-Pullicino D, Kaiser K, Guggenberger G, *et al.* Changes in the chemical composition of water-extractable organic matter during composting: distribution between stable and labile organic matter pools [J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(11):2166-2176.
- [37] Bartoszek M, Polak J, Sułkowski W W. NMR study of the humification process during sewage sludge treatment [J]. *Chemosphere*, 2008, **73**(9):1465-1470.
- [38] Xing M Y, Li X W, Yang J, *et al.* Changes in the chemical characteristics of water-extracted organic matter from vermicomposting of sewage sludge and cow dung [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **205-206**:24-31.
- [39] 静玉, 秦淑平, 周江敏. 土壤中溶解性有机质分组组分的结构特征研究[J]. *土壤学报*, 2004, **41**(5):721-727.
- Dai J Y, Qin S P, Zhou J M. Structural characteristics of dissolved organic matter fractions extracted from soils different in land use [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, **41**(5):721-727.
- [40] Wang K, Li X K, He C, *et al.* Transformation of dissolved organic matters in swine, cow and chicken manures during composting [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **168**:222-228.
- [41] Tuomela M, Vikman M, Hatakka A, *et al.* Biodegradation of lignin in a compost environment: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2000, **72**(2):169-183.
- [42] Gómez X, Blanco D, Lobato A, *et al.* Digestion of cattle manure under mesophilic and thermophilic conditions: characterization of organic matter applying thermal analysis and ^1H NMR [J]. *Biodegradation*, 2011, **22**(3):623-635.
- [43] Chefetz B, Hader Y, Chen Y. Dissolved Organic Carbon Fractions Formed during Composting of Municipal Solid Waste: Properties and Significance [J]. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, 1998, **26**(3):172-179.
- [44] Ravichandran M. Interactions between mercury and dissolved organic matter—a review [J]. *Chemosphere*, 2004, **55**(3):319-333.
- [45] Song X X. Geochemistry of scandium as applied to the problem of iron ore genesis [J]. *Mineral Deposits*, 1982, **1**(2), **2**:56-60.
- [46] 郭承基. 对戈尔德施密特的“地球化学”的几点意见 [J]. *化学通报*, 1960, (4):53-55.

CONTENTS

Emission Characteristics of Vehicles from National Roads and Provincial Roads in China	WANG Ren-jie, WANG Kun, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (3553)
Impact of Gustly Northwesterly Winds on Biological Particles in Winter in Beijing	YAN Wei-zhuo, WANG Bu-ying, Oscar Fajardo Montana, <i>et al.</i> (3561)
Characteristics of Particulate Matter and Carbonaceous Species in Ambient Air at Different Air Quality Levels	FANG Xiao-zhen, WU Lin, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3569)
Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter and Dust	WANG Yong-xiao, CAO Hong-ying, DENG Ya-jia, <i>et al.</i> (3575)
Observational Study of Air Pollution Complex in Nanjing in June 2014	HAO Jian-qi, GE Bao-zhu, WANG Zi-fa, <i>et al.</i> (3585)
Distribution Characteristics of Air Pollutants and Aerosol Chemical Components Under Different Weather Conditions in Jiaxing	WANG Hong-lei, SHEN Li-juan, TANG Qian, <i>et al.</i> (3594)
Observations of Reactive Nitrogen and Sulfur Compounds During Haze Episodes Using a Demuder-based System	TIAN Shi-li, LIU Xue-jun, PAN Yue-peng, <i>et al.</i> (3605)
Analysis of Anthropogenic Reactive Nitrogen Emissions and Its Features on a Prefecture-level City in Fujian Province	ZHANG Qian-hu, GAO Bing, HUANG Wei, <i>et al.</i> (3610)
Levels, Sources, and Health Risk Assessments of Heavy Metals in Indoor Dust in a College in the Pearl River Delta	CAI Yun-mei, HUANG Han-shu, REN Lu-lu, <i>et al.</i> (3620)
Influence of Noble Metal and Promoter Capacity in CDPF on Particulate Matter Emissions of Diesel Bus	TAN Pi-qiang, ZHONG Yi-mei, ZHENG Yuan-fei, <i>et al.</i> (3628)
Spatial Distribution, Source and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Coastal Sediments of Northern Dongying City	LIU Qun-qun, MENG Fan-ping, WANG Fei-fei, <i>et al.</i> (3635)
Remote Sensing of Chlorophyll-a Concentrations in Lake Hongze Using Long Time Series MERIS Observations	LIU Ge, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (3645)
Analysis of Spatial Variability of Water Quality and Pollution Sources in Lihe River Watershed, Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (3657)
Distribution of Different Phosphorus Species in Water and Sediments from Gaocun to Lijin Reaches of the Yellow River	ZHAO Tun, JIA Yan-xiang, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (3666)
Characterization of Phosphorus Fractions in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone and Unflooded Bankside in Pengxi River, Three Gorges Reservoir	 HUANG Jun-jie, WANG Chao, FANG Bo, <i>et al.</i> (3673)
Distribution of <i>n</i> -alkanes from Lake Wanghu Sediments in Relation to Environmental Changes	SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZENG Hai-ao, <i>et al.</i> (3682)
Hydrological Performance Assessment of Permeable Parking Lots in High Water Areas	JIN Jian-rong, LI Tian, WANG Sheng-si, <i>et al.</i> (3689)
Analysis of the Characteristics of Groundwater Quality in a Typical Vegetable Field, Northern China	YU Jing, YU Min-da, LAN Yan, <i>et al.</i> (3696)
Composition, Evolution, and Complexation of Dissolved Organic Matter with Heavy Metals in Landfills	XIAO Xiao, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3705)
Correlations Between Substrate Structure and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Zhen-ling, DING Yan-li, BAI Shao-yuan, <i>et al.</i> (3713)
Impact of Talc Ore Mining on Periphyton Community Structure and Water Environment	ZANG Xiao-miao, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (3721)
Physiological Characteristics and Nitrogen and Phosphorus Uptake of <i>Myriophyllum aquaticum</i> Under High Ammonium Conditions	LIU Shao-bo, RAN Bin, ZENG Guan-jun, <i>et al.</i> (3731)
Removal of Algal Organic Matter and Control of Disinfection By-products by Powder Activated Carbon	MIAO Yu, ZHAI Hong-yan, YU Shan-shan, <i>et al.</i> (3738)
Preparation and Pb ²⁺ Electrosorption Characteristics of Graphene Hydrogels Electrode	WANG Yao, JI Qing-hua, LI Yong-feng, <i>et al.</i> (3747)
Influence of Current Densities on Mineralization of Indole by BDD Electrode	ZHANG Jia-wei, WANG Ting, ZHENG Tong, <i>et al.</i> (3755)
Mechanism of Photochemical Degradation of MC-LR by Pyrite	ZHOU Wei, FANG Yan-fen, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (3762)
Enhanced Treatment of Printing and Dyeing Wastewater Using H ₂ O ₂ -Biochemical Method	YUE Xiu, TANG Jia-li, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (3769)
Effects of Influent C/N Ratios on Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process	WU Peng, CHENG Chao-yang, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (3781)
Start-up of a High Performance Nitrosation Reactor Through Continuous Growth of Aerobic Granular Sludge	GAO Jun-jun, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, <i>et al.</i> (3787)
Activated Sludge Mineralization and Solutions in the Process of Zero-Valent Iron Autotrophic Denitrification	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (3793)
Analysis of Respirogram Characteristics of Filamentous Bulking Caused by Low Dissolved Oxygen	MA Zhi-bo, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, <i>et al.</i> (3801)
Aerobic Degradation and Microbial Community Succession of Coking Wastewater with Municipal Sludge	LIU Guo-xin, WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, <i>et al.</i> (3807)
Rapid Culture, Microbial Community Structure, and Diversity of High-Efficiency Denitrifying Bacteria	MENG Ting, YANG Hong, <i>et al.</i> (3816)
Abundance of Cell-associated and Cell-free Antibiotic Resistance Genes in Two Wastewater Treatment Systems	ZHANG Yan, CHEN Lü-jun, XIE Hui, <i>et al.</i> (3823)
Effect of Biochar on CH ₄ and N ₂ O Emissions from Lou Soil	ZHOU Feng, XU Chen-yang, WANG Yue-ling, <i>et al.</i> (3831)
Spatial Variability of C-to-N Ratio of Farmland Soil in Jiangxi Province	JIANG Ye-feng, GUO Xi, SUN Kai, <i>et al.</i> (3840)
Influence of Calcium Carbonate and Biochar Addition on Soil Nitrogen Retention in Acidified Vegetable Soil	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, Alfred Oduor Odindo, <i>et al.</i> (3845)
Comparison of Soil Hydraulic Characteristics Under the Conditions of Long-term Land Preparation and Natural Slope in Longtan Catchment of the Loess Hilly Region	 FENG Tian-jiao, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3860)
Effects of Organic Carbon Content on the Residue and Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Profiles	 FEI Jia-jia, ZHANG Zhi-huan, WAN Tian-tian, <i>et al.</i> (3871)
Major Factors Influencing the Cd Content and Seasonal Dynamics in Different Land Cover Soils in a Typical Acid Rain Region	LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (3882)
Application Potential and Assessment of Metallurgical Contaminated Soil After Remediation in Tongguan of Shaanxi	WANG Jiao, XIAO Ran, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3888)
Effects and Mechanisms of In-situ Cement Solidification/Stabilization on a Pb-, Zn-, and Cd-Contaminated Site at Baiyin, China	LÜ Hao-yang, FEI Yang, WANG Ai-qin, <i>et al.</i> (3897)
Concentrations and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils and Vegetables influenced by Facility Cultivation	 JIN Xiao-pei, JIA Jin-pu, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (3907)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Uptake of La and Pb by Maize Grown in La and Pb-Contaminated Soil	CHANG Qing, GUO Wei, PAN Liang, <i>et al.</i> (3915)
Effects of Straw Incorporation on Cadmium Accumulation and Subcellular Distribution in Rice	DUAN Gui-lan, WANG Fang, CEN Kuang, <i>et al.</i> (3927)
Redox Transformation of Arsenic and Antimony in Soils Mediated by <i>Pantoea</i> sp. IMH	 ZHANG Lin, LU Jin-suo (3937)
Adsorption Characteristics of Biochar on Heavy Metals (Pb and Zn) in Soil	WANG Hong, XIA Wen, LU Ping, <i>et al.</i> (3944)
Characteristics of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochars and Their Adsorption Performance and Mechanisms for Cr(VI)	CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, LU Shuang, <i>et al.</i> (3953)
External Phosphorus Adsorption and Immobility with the Addition of Ignited Water Purification Sludge	YU Sheng-nan, LI Yong, LI Da-peng, <i>et al.</i> (3962)
Preparation of Adsorption Ceramsite Derived from Sludge Biochar	LI Jie, PAN Lan-jia, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (3970)
Construction of Graphitic Carbon Nitride-Bismuth Oxyiodide Layered Heterostructures and Their Photocatalytic Antibacterial Performance	 HUANG Jian-hui, LIN Wen-ting, XIE Li-yan, <i>et al.</i> (3979)