

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第9期

Vol.39 No.9

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

长三角区域非道路移动机械排放清单及预测	黄成, 安静宇, 鲁君 (3965)
基于 COPERT 模型的江苏省机动车时空排放特征与分担率	李荔, 张洁, 赵秋月, 李慧鹏, 韩军赞 (3976)
上海典型燃烧源铅和汞大气排放趋势分析	杨静, 陈龙, 刘敏, 孟祥周, 张希 (3987)
广东省秸秆燃烧大气污染物及 VOCs 物种排放清单	孙西勃, 廖程浩, 曾武涛, 张永波, 梁小明, 叶代启 (3995)
重庆市北碚城区气溶胶中水溶性无机离子的质量浓度及其粒径分布	李彦沛, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 江长胜 (4002)
济南市夏、冬季 PM _{2.5} 中化学组分的季节变化特征及来源解析	刘晓迪, 孟静静, 侯战方, 李静, 邢继钊, 魏本杰, 张二勋, 刘加珍, 董杰 (4014)
聊城冬季一重污染过程 PM _{2.5} 污染特征及成因分析	张敬巧, 吴亚君, 张萌, 王涵, 陈振兴, 胡君, 李慧, 范晓龙, 柴发合, 王淑兰 (4026)
夏季青岛大气气溶胶中不同形态磷的浓度、来源及沉降通量	王楠, 马森, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (4034)
晋城市冬季环境空气中挥发性有机物的污染特征及来源解析	杨帆, 闫雨龙, 戈云飞, 李如梅, 李颖慧, 余化龙, 彭林 (4042)
北京冬季降尘重金属富集程度及综合污染评价	熊秋林, 赵文吉, 李大军, 周涛 (4051)
合肥市典型交通干道大气苯系物的特征分析	孟凡昊, 秦敏, 梁帅西, 谢品华, 夏晖晖, 段俊, 方武, 唐科, 李昂, 魏桢, 王凤 (4060)
填埋场作业面 NMOCs 臭氧生成潜势及高贡献物质	李昊, 刘彦君, 陈坦, 闫秋鹤, 代辉祥, 王洪涛, 陆文静 (4070)
北京市混凝土搅拌站风蚀扬尘排放特征	李贝贝, 韩凯丽, 秦建平, 王鑫, 宋博, 黄玉虎, 张春来 (4078)
基于源解析的傍河水源地污染风险季节性变化特征分析	高翔, 左锐, 郭学茹, 孟利, 刘鑫, 王膜, 滕彦国, 王金生 (4086)
透水路面-生物滞留池组合道路的城市面源污染控制效果评估	官曼莉, 左俊杰, 任心欣, 赵洪涛, 罗茜, 廖云杰, 李叙勇 (4096)
黄河兰州段水体中有色溶解性有机质组成、空间分布特征及来源分析	赵夏婷, 李珊, 王兆炜, 谢晓芸 (4105)
黄河干流宁蒙段溶解性有机物组分特征及其与金属离子的相关性	席玥, 王婷, 倪晋仁, 韩鹏, 仪马兰, 郑彤, 蒋咏, 马若绮, 崔锋 (4114)
伊洛河和浑太河春季水体光学吸收特征的对比	李柳阳, 邵田田, 张鑫, 宋炎炎, 苏东辉, 王涛 (4122)
马莲河流域化学风化的季节变化和影响因素	王雨山, 韩双宝, 邓启军, 祁晓凡 (4132)
柳江盆地浅层地下水硝化型水特征和成因分析	徐进, 何江涛, 彭毅, 曾颖 (4142)
地下水氮污染原位修复缓释碳源材料的研发与物化-生境协同特性	张雯, 尹琳, 周念清 (4150)
三峡水库干流沉积物及消落带土壤磷形态及其分布特征	张志永, 万成炎, 胡红青, 彭建华, 侯娟, 丁庆秋, 袁玉洁 (4161)
蓄水前后三峡库区香溪河沉积物磷形态分布特征及释放通量估算	刘心愿, 宋林旭, 纪道斌, 刘德富, 李欣, 黄佳维, 赵冲, 唐咏春, 平明明 (4169)
锆改性沸石添加对重污染河道底泥磷释放和钝化的影响	何思琪, 张薇, 林建伟, 詹艳慧, 李娟英, 邢云青, 高春梅, 黄宏, 梁舒静 (4179)
洱海流域乡镇尺度上人类活动对净氮输入量的影响	李影, 刘宏斌, 雷秋良, 胡万里, 王洪媛, 翟丽梅, 任天志, 连慧妹 (4189)
我国典型潮间带沉积物-水界面无机氮源汇效应	聂家琴, 王东启, 陈杰, 李杨杰, 陈姝, 陈振楼 (4199)
东太湖水产养殖对沉积物中氨氧化原核生物的影响	储瑜, 何肖微, 曾巾, 赵大勇, 孙强, 曹萍, 吴庆龙 (4206)
处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程	汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进 (4215)
华东地区某饮用水源地中磺胺类抗性基因的分布特征	胡亚茹, 姜蕾, 张天阳, 雷丹丹, 姜巍巍, 张东, 林匡飞, 崔长征 (4222)
制革废水处理过程中磺胺类抗生素和抗性细菌的分布特征	花莉, 李璐, 杨春燕 (4229)
人工湿地不同基质和粒径对污水净化效果的比较	赵林丽, 邵学新, 吴明, 姜小三, 陆琳莹 (4236)
城市污水管网中不同生化作用的基质流向	姚翔译, 石烜, 桑浪涛, 金鹏康, 王晓昌 (4242)
微絮凝对腐殖酸超滤过程膜污染减缓特性	王旭东, 石彩霞, 廖正伟, 贺毓淑, 王磊 (4249)
UV 强化草酸络合 Fe ³⁺ 活化过硫酸盐氧化降解苯胺	韩东晖, 李瑛, 李开明, 应光国 (4257)
焦化废水 A/O ² 和 A/O/H/O 处理工艺中多环芳烃的削减行为分析	吴海珍, 孙胜利, 刘国新, 韦景悦, 吴超飞, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (4265)
长期侧流提取对 EBPR 系统除磷及其磷回收性能的影响	俞小军, 李杰, 周猛, 宋璐, 李维维, 王亚娥, 马娟, 吕慧 (4274)
NaCl 盐度对 A ² /O 工艺缺氧区胞外聚合物及生物絮凝性的影响	张兰河, 田蕊, 郭静波, 贾艳萍, 张海丰, 李正, 陈子成 (4281)
温度和 pH 值对铁盐型氨氧化过程氮素转化的影响	陈方敏, 金润, 袁琨, 李祥, 黄勇, 顾澄伟 (4289)
游离氨 (FA) 对氨氧化菌 (AOB) 活性抑制动力学试验	孙洪伟, 于雪, 高宇学, 李维维, 祁国平, 许涓 (4294)
HRT 对厌氧氨氧化协同异养反硝化脱氮的影响	安芳娇, 赵智超, 黄利, 黄剑明, 邵兆伟, 陈永志 (4302)
长期储存亚硝化絮状污泥活性的恢复	李田, 魏凡凯, 汪裕昌, 沈耀良, 吴鹏, 宋吟玲 (4310)
广西西江流域农田土壤重金属含量特征及来源解析	宋波, 张云霞, 庞瑞, 杨子杰, 宾娟, 周子阳, 陈同斌 (4317)
紫色土壤有机碳活性组分对生物炭施用量的响应	罗梅, 田冬, 高明, 黄容 (4327)
秸秆及生物炭还田对油菜/玉米轮作系统碳平衡和生态效益的影响	李娇, 田冬, 黄容, 徐国鑫, 黎嘉成, 高明, 王子芳 (4338)
低积累水稻品种联合腐殖酸、海泡石保障重镉污染稻田安全生产的潜力	谢晓梅, 方至萍, 廖敏, 黄宇, 黄小辉 (4348)
臭氧和干旱交互作用对杨树叶片抗氧化酶活性的影响	周慧敏, 李品, 高峰, 冯兆忠, 张殷波 (4359)
再生水不同灌水水平对土壤酶活性及耐热大肠菌群分布的影响	韩洋, 李平, 齐学斌, 崔丙健, 常迪, 马欢欢 (4366)
黄淮海地区鸡粪有机肥重金属含量特征及环境风险	李发, 徐应明, 王林, 梁学峰, 孙约兵, 纪艺凝, 栾润宇 (4375)
村镇生活垃圾重金属含量及其来源分析	靳琪, 高红, 岳波, 黄启飞, 王瑜堂, 吴小丹, 於俊颖, 杨惠媛 (4385)
《环境科学》征订启事 (3986)	《环境科学》征订简则 (4050) 信息 (4085, 4104, 4337)

处理采矿废水湿地沉积物中厌氧氨氧化过程

汪海波, 马丁, 岳正波, 陶巍, 陈天虎, 王进*

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009)

摘要: 氮元素在人工湿地生物地球化学循环中起到了重要作用, 因此本文以处理采矿废水人工湿地为研究对象, 分析了富硫、富铁沉积物中氨氮的厌氧转化过程及其主要途径. 本实验以湿地沉积物为样品, 通过添加氨氮和利用乙炔抑制剂的技术手段, 探究了水铁矿对减少湿地氮流失的效果. 结果发现了湿地中存在厌氧氨氧化(anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX)以及厌氧氨氧化作用与铁还原耦合的作用过程(anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction, Feammox). Feammox 可以利用 Fe(III) 氧化氨氮产生氮气, 中间产物包括硝酸盐、亚硝酸盐、及温室气体 N_2O 等. 水铁矿的加入对 Feammox 过程有促进作用, 使得 Feammox 过程主导的氨氮流失速率从 $1.69 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 增强到 $2.72 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 进而使得 Feammox 过程对氨氮流失的贡献率从 28% 增加到 42%. 但同时, 水铁矿的加入使得 ANAMMOX 作用显著地降低, 从而使得湿地系统总体氮流失可以减少约 25%. 研究结果表明水铁矿矿化形成针铁矿而抑制 ANAMMOX 过程、以及促进 Feammox 争夺硫酸盐型厌氧氨氧化过程(sulfate-reducing anaerobic ammonium oxidation, S-ANAMMOX)电子供体而抑制 S-ANAMMOX 过程, 达到了减少湿地系统总氮流失的目的. 另外, 对于进一步认识湿地中铁的氧化还原循环过程同氮循环之间的交互作用具有一定的意义.

关键词: 氨氮; 厌氧氨氧化(ANAMMOX); Feammox; 水铁矿; 采矿废水

中图分类号: X171 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)09-4215-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201801163

Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater

WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, TAO Wei, CHEN Tian-hu, WANG Jin*

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Nitrogen elements play an important role in the biogeochemical cycle of artificial wetlands. In this study, we investigated the anaerobic transformation of ammonia nitrogen and its main pathways in sediment in an artificial wetland. Results showed that the anaerobic ammonia oxidation (ANAMMOX) process and iron reduction occurred in wetland sediment, coupled with anaerobic ammonia oxidation (Feammox). Feammox used Fe(III) to oxidize ammonia nitrogen to produce nitrogen; intermediate products were nitrate, nitrite, and N_2O . Addition of ferrihydrite promoted the Feammox process and ammonia nitrogen loss caused by Feammox was enhanced from 1.69 to $2.72 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$. When ferrihydrite was added, a loss of 28% of total nitrogen (TN) in the wetland occurred, associated with Feammox, increasing to 42%. Anaerobic ammonia oxidation was significantly inhibited with addition of ferrihydrite and TN loss in the system decreased by about 25%. Results showed that the formation of goethite by mineralization of ferrihydrite inhibited the ANAMMOX process, promoting Feammox to lead to competing electronic donors for the S-ANAMMOX process, causing inhibition of the S-ANAMMOX process. This achieves the purpose of reducing TN loss in the wetland system. In addition, this may have some significance for further understanding the interaction between iron reduction and the nitrogen cycle in the wetland.

Key words: ammonia; anaerobic ammonia oxidation(ANAMMOX); Feammox; ferrihydrite; mining wastewater

采矿废水是由矿井排水、露天采场排水和废石场雨排水构成的一种酸性废水, 含有高浓度的硫酸盐和重金属等物质. 人工湿地作为常见的废水处理方法之一, 在采矿废水的处理领域中已有一定的应用. 湿地沉积物中氮含量与其迁移转化过程对湿地系统的结构、功能和生产力有重要影响, 氮含量被视为湿地营养水平指示剂, 是天然或者人工湿地沉积物中的主要限制性养分^[1~4]. 采矿废水、酸性矿山排水、矿井排水等中缺乏氮磷等营养元素, 研究处理此类废水湿地中氮循环过程具有重要的意义.

湿地生态系统的氮素输入过程包括大气氮沉

降、生物固氮、人为氮和径流氮输入等途径. 对于流入湿地的无机氮, 首先将还原价态氨氮氧化成高价态氮, 例如氨氮被氧化成亚硝酸盐或硝酸盐, 再被还原成氮气. 常见的厌氧氨氧化(ANAMMOX)广泛存在于河口、中国华南水稻土和天然淡水湿地等环境中^[5~7]. 近年来, 厌氧氨氧化与铁还原耦合作用(Feammox)过程得到了国内外研究者的广泛关

收稿日期: 2018-01-17; 修订日期: 2018-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(41372347)

作者简介: 汪海波(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: 1051582485@qq.com

* 通信作者, E-mail: sophiawj@hfut.edu.cn

注,研究对象包括美国新泽西州的河岸湿地、波多黎各的热带雨林土壤、中国稻田土壤和美国卡罗莱纳州萨凡纳河流域等^[8~13]。然而,目前对酸性矿山排水污染土壤及相关湿地中发生的 Feammox 过程尚缺乏公开报道。

凹山湿地处理的采矿废水含高浓度的 SO_4^{2-} , 沉积物中含有较高浓度的离子交换态铁,以及湿地中有机质、总氮等营养物质流失较为严重^[14]。本实验以人工湿地为研究对象,采集沉积物,通过添加氨氮和水铁矿,以及利用乙炔抑制剂的技术手段,探究 Feammox 是否存在及其对氮转化过程的影响,同时分析了水铁矿加入对湿地氨氮厌氧转化过程的影响,达到了减少湿地系统总氮流失的目的。

1 材料与方法

1.1 沉积物取样地点和预处理

考察用于处理采矿废水的安徽省马鞍山市凹山湿地,并采集沉积物样品。样品迅速装入冰盒保鲜箱,保鲜箱中预存保湿剂和脱氧剂,并在 6 h 内送到合肥工业大学。在厌氧手套箱中沉积物样品经人工除杂后,过 220 mm 筛子待用。将沉积物搅拌均匀后装入血清瓶,加入体积比为 1:3 的去离子水,高纯度氩气(99.99%)鼓气密封,在黑暗 32℃ 下预培养 25 d,以消耗本底氨氮、亚硝酸盐、硝酸盐和氧气^[9,11]。预处理完后取样分析未发现氨氮、亚硝酸盐、硝酸盐。

1.2 培养实验

在厌氧手套箱中将预处理的沉积物泥浆除去上清液,分别称取 10.0 g 剩余泥浆($\text{pH} \approx 6.5$)置于 25 个 50.0 mL 血清瓶中,每瓶各加入 30.0 mL 营养液,按照实验分组相应加入 NH_4Cl 溶液(1 719.49 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)和水铁矿,添加氨氮反应瓶中初始氮含量为 90.0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。实验加入的营养液组成^[13]为 16.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 ; 300.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 74.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl ; 840.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 ; 200.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl ; 180.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 微量元素溶液 1.0 $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 。微量元素溶液组成为: 204.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnCl_2 ; 240.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 990.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 149.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 220.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 190.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 140.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{H}_3\text{BO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 210.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NaSeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

将 25 个血清瓶随机分为 5 组,第一组为空白

对照组,加入 2.0 mL 去离子水;第二组加入 2.0 mL NH_4Cl 溶液;第三组加入 2.0 mL NH_4Cl 溶液,上层气相含 30.0% (~ 3 kPa) 乙炔气体;第四组加入 2.0 mL NH_4Cl 溶液和 41.24 mg 水铁矿;第五组加入 2.0 mL NH_4Cl 溶液、41.24 mg 水铁矿,上层气相含 30.0% (~ 3 kPa) 乙炔气体。添加上述 NH_4Cl 溶液和水铁矿后,将所有血清瓶鼓氩气 15 min ($\text{DO} < 0.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 脱氧之后密封,其中第三和第五组抽取血清瓶上层氩气 6.0 mL,添加等体积的高纯度纯乙炔(99.99%)气体,体积比为 30.0% (~ 3 kPa)^[8]。然后将所有血清瓶置于 32℃ 培养箱避光下培养 15 d,反应瓶每 1~2 d 以 100 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 摇晃 1.0 min。

1.3 测试方法

氮气(N_2)浓度采用鲁南气相色谱仪(SP 6890, 杭州瑞析科技有限公司)检测;一氧化二氮浓度(N_2O)采用傅里叶变换红外光谱仪(VERTEX 70, 德国)检测;硫化氢气体(H_2S)采用气相分子吸收光谱仪(GMA33xx, 上海北裕分析仪器有限公司, 上海)检测;pH 值采用梅特勒-托利多 Delt320 型酸度计检测。

2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液提取泥浆中的 NH_4^+ 、 NO_2^- 和 NO_3^- , 提取 2.0 h 后,稀释 5~10 倍后采用气相分子吸收光谱仪(GMA33xx, 上海北裕分析仪器有限公司, 上海)检测;0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液提取泥浆中的 Fe(II) 和 Fe(III), 用菲罗嗉法测定溶液中的 Fe(II) 和 Fe(III) 浓度^[8];硫酸盐(SO_4^{2-})采用 1 + 1 HCl 溶液煮沸提取,用离子色谱仪(皖仪, S600)测定的硫酸盐浓度;硫化物浓度(S^{2-})采用气相色谱法(AJ-2100 气相分子吸收光谱仪, 上海安杰环保科技有限公司)检测^[15];单质硫(S)采用高效液相色谱仪(ULTIMATE 3000, USA)检测^[15];重金属浓度采用火焰原子吸收法(WAYEE-WYS 2200)检测;TOC 浓度采用重铬酸钾氧化法检测。

2 结果与讨论

2.1 不同体系的氮气(N_2)产生

五组反应体系氮气生成及五组硫酸盐还原过程结果如图 1 所示。在空白对照组中氮气产生量为 $(0.80 \pm 0.05) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 氮气产生速率为 $(0.05 \pm 0.003) \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 与其他三组对比可以忽略。 NH_4^+ 组体系中氮气产生量为 $(63.17 \pm 5.34) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 氮气产生速率为 $(4.21 \pm 0.36) \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 沉积物氮损失达到了 $(70.15 \pm$

1.25)%。NH₄⁺ + C₂H₂ 组体系中氮气产生量为 (25.35 ± 3.32) mg·kg⁻¹, 氮气产生速率为 (1.69 ± 0.221) mg·(kg·d)⁻¹, 沉积物氮损失达到了 (27.05 ± 2.01)%。NH₄⁺ + Fe(Ⅲ) 组体系中氮气产生量为 (41.07 ± 5.17) mg·kg⁻¹, 氮气产生速率为 (2.74 ± 0.35) mg·(kg·d)⁻¹, 沉积物氮损失达到了 (45.44 ± 0.98)%。NH₄⁺ + Fe(Ⅲ) + C₂H₂ 组体系中氮气产生量为 (38.18 ± 1.23) mg·kg⁻¹, 氮气产生速率为 (2.55 ± 0.08) mg·(kg·d)⁻¹, 沉积物氮损失达到了 (42.29 ± 2.11)%。

孙志高等^[16]应用 C₂H₂ 抑制原状土柱培育法研究湿地土壤反硝化速率, 发现反硝化速率变化为 0.301 ~ 1.595 mg·(kg·d)⁻¹, 分析温度因素因子与反硝化速率存在显著相关, 采用孙等的线性回归方程估算本实验反硝化速率为 1.561 ~ 1.786 mg·(kg·d)⁻¹, 未加 C₂H₂ 抑制剂反应器氮气产生速率比此值高出 53.42% ~ 169.70%。据报道在沉积物、土壤、纯培养中, C₂H₂ 分压 ≥ 0.7 kPa 时可完全抑制反硝化过程中 N₂O 的还原^[17, 18], 而 ANAMMOX 群落对 C₂H₂ 的抑制作用更加敏感, 乙炔 ≥ 70 Pa 时即被抑制 95%^[19], Feammox 菌群对 C₂H₂ 的敏感性较低^[7]。如图 1 所示, NH₄⁺ + Fe(Ⅲ) + C₂H₂ 组的氮气产量低于 NH₄⁺ + Fe(Ⅲ) 组 ($P < 0.05$), NH₄⁺ + C₂H₂ 组的氮气产量低于 NH₄⁺ 组 ($P < 0.01$), 这主要是由于乙炔的加入对反硝化及 ANAMMOX 微生物群落具有抑制作用^[11, 13, 19]。因此, NH₄⁺ + C₂H₂ 组和 NH₄⁺ + Fe(Ⅲ) + C₂H₂ 组体系产生的氮气是由于其他微生物的作用, 可能的途径是 Fe(Ⅲ) 参与的 Feammox 或 SO₄²⁻ 参与的 S-ANAMMOX。

本实验各体系中硫酸盐和硫化物初始含量差异不显著, 分别是 (307.59 ± 65.21) mg·kg⁻¹ 和 (64.64 ± 3.83) mg·kg⁻¹。反应体系培养 15 d 后, 硫酸盐含量为 (284.11 ± 25.48) ~ (295.1 ± 38.73) mg·kg⁻¹, 硫化物含量为 (89.04 ± 12.51) ~ (114.56 ± 25.93) mg·kg⁻¹, 单质硫在体系中并没有被检测到[图 1(b)]。富铁沉积物中, Fe(Ⅲ) 与 SO₄²⁻ 同时作为电子受体具有竞争关系, Fe(Ⅲ) 抑制了 SO₄²⁻ 的还原^[20]。因此, 在凹山湿地沉积物中硫酸盐的还原过程主要由硫酸盐还原菌参与作用, 没有发生 S-ANAMMOX 生物化学过程。NH₄⁺ + C₂H₂ 组和 NH₄⁺ + Fe(Ⅲ) + C₂H₂ 组体系由于 C₂H₂ 的抑制作用, N₂ 主要为 Feammox 过程产生的, 如反应方程式(1)所

示。此外, 本实验中含 C₂H₂ 实验组中产氮气速率减少了 0.19 mg·(kg·d)⁻¹, 同 Ding 等^[8]的报道数据接近。Yang 等^[10]的研究发现在培养 24 h 热带森林土壤后 Feammox 产生氮气速率大约为 0.32 mg·(kg·d)⁻¹, Li 等^[12]的研究发现在培养 24 h 潮汐带湿地沉积物中 Feammox 产生氮气速率大约为 0.24 ~ 0.36 mg·(kg·d)⁻¹, 且潮汐对 Feammox 有着一定的影响, 大潮时期 Feammox 活性更强。

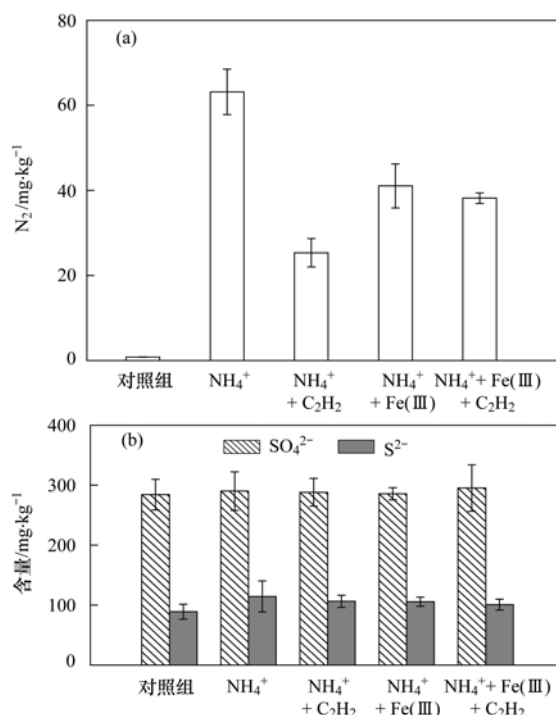
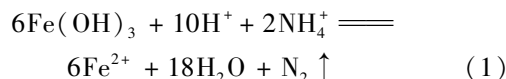


图 1 培养 15 d 后反应体系中积累氮气产量和硫酸盐/硫化物含量

Fig. 1 Accumulative nitrogen production and sulfate/sulfide content in the reaction system after 15 days

2.2 水铁矿的影响

在 NH₄⁺ 组和 NH₄⁺ + C₂H₂ 组中, Fe(Ⅲ) 还原速率提高, Fe(Ⅱ) 生成量高于空白对照组 (图 2), 说明氨氮的加入能够促进 Fe(Ⅲ) 还原^[13]。此外, 在 NH₄⁺ + Fe(Ⅲ) 组和 NH₄⁺ + Fe(Ⅲ) + C₂H₂ 组体系中, Fe(Ⅱ) 生成量分别为 (3 394.10 ± 286.34) mg·kg⁻¹ 和 (2 730.81 ± 442.11) mg·kg⁻¹, Fe(Ⅲ) 还原速率显著提高。在 NH₄⁺ 组和 NH₄⁺ + C₂H₂ 组体系中 Fe(Ⅱ) 生成量分别为 (1 139.97 ± 123.93) mg·kg⁻¹ 和 (1 043.50 ± 54.69) mg·kg⁻¹, 加入外源铁体系的 Fe(Ⅱ) 生成量明显高于其他没有加入外源铁体系组 (图 2)。NH₄⁺ + Fe(Ⅲ) 组比 NH₄⁺ 组高出 197.36%, NH₄⁺ + Fe(Ⅲ) + C₂H₂ 组比 NH₄⁺ +

C_2H_2 组高出 161.70%, 说明水铁矿能够被微生物利用进而促进了 Feammox 生物化学过程^[10, 12, 21]. 本实验中 $NH_4^+ + C_2H_2$ 组和 $NH_4^+ + Fe(III) + C_2H_2$ 组体系中 Feammox 产生氮气量为 $(25.35 \pm 3.32) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $(38.18 \pm 1.23) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 说明铁氧化物的生物可利用性和还原速率能够对 Feammox 起到明显的调控作用^[9], 氨氮氧化速率从 $1.69 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 增强到 $2.72 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$. 文献报道 Feammox 种群对土壤中生物可利用铁氧化物含量有很大的依赖性^[9-12]. $Fe(III)$ 还原程度和速率与比表面积有着显著的关系^[22, 23]. $Fe(III)$ 可利用性很高, 能够促进 Feammox 生化过程同时还原生成 $Fe(II)$ ^[9, 11, 13].

如图 1 所示, NH_4^+ 组体系的 N_2 量明显高于 $NH_4^+ + Fe(III)$ 组的反应体系 ($P < 0.01$), 表明水铁矿的加入影响沉积物生物化学过程, 进而显著降低系统的氨氮流失量. 以 $Fe(III)$ 为电子受体的厌氧自养型微生物群落与以 NO_2^- 为电子受体的 ANAMMOX 菌群在电子传递上存在竞争关系^[24]. $Fe(II)$ 与反硝化产生的 NO_2^- 通过表面催化作用将 $Fe(II)$ 氧化成 $Fe(III)$, 矿化成针铁矿^[25], 使其附着在细菌表面, 阻止了基质 NO_2^- 和 NO_3^- 进入细胞内, 即形成钝化, 进而抑制了 ANAMMOX 和反硝化过程^[22, 24, 26, 27]. 由于实验中 $NH_4^+ + Fe(III)$ 组和 $NH_4^+ + Fe(III) + C_2H_2$ 组中以 NO_2^- 为电子受体的 ANAMMOX 过程可能受到铁还原过程抑制. $NH_4^+ + Fe(III)$ 组的氮气主要产生于反硝化和 Feammox 过程, 其中反硝化速率较低, 约为 $0.19 \text{ } \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 这主要是由于水铁矿的加入抑制了反硝化微生物与繁殖^[26].

2.3 一氧化二氮(N_2O)和硝酸盐的产生

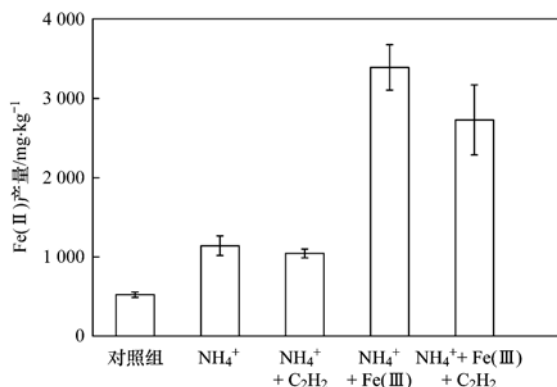
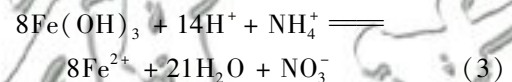
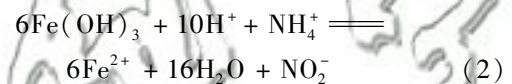


图 2 培养 15 d 后反应体系中盐酸可提取态 $Fe(II)$ 含量

Fig. 2 HCl-extractable $Fe(II)$ content in the reaction system after 15 days

土壤生态系统中 NO_2^- 和 NO_3^- 的主要产生途径是有机质矿化作用和硝化作用, 消耗途径是反硝化过程及厌氧氨氧化过程^[8, 28]. 研究发现厌氧环境下有机大分子矿化作用产生硝酸盐的效率远低于好氧环境, 通常小于 $1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[29]. 本实验条件为厌氧环境, 有机质矿化过程效率较低, 产生的硝酸盐含量可以忽略不计. 因此, 沉积物中 NO_3^- 的含量改变主要受到反硝化过程的影响.

在空白组和其他实验组, 在任何时间段都没有检测到 NO_2^- . 加入 NH_4Cl 溶液的 4 组体系在培养 15 d 后, 均检测到了 NO_3^- 的产出, 含量约为 $4.43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 平均产生速率约为 $0.288 \text{ } \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 而空白对照组没有检测到. Yang 等^[10] 的研究发现在热带森林土壤中 Feammox 现象, 并且可以产生 N_2 、 NO_2^- 或者 NO_3^- [方程式 (1) ~ (3)]. 本实验可以发生 Feammox 生物代谢过程, 以及检测到了 NO_3^- 的产出, 说明 NH_4Cl 溶液的加入影响了 NO_3^- 的产出, 反应体系中的 NO_3^- 主要来源于 Feammox 过程, 即反应方程式 (3).



如图 3 所示, NH_4^+ 、 $NH_4^+ + C_2H_2$ 、 $NH_4^+ + Fe(III)$ 和 $NH_4^+ + Fe(III) + C_2H_2$ 组体系中均产生了 N_2O , 其产量从 $(16.22 \pm 1.07) \sim (31.46 \pm 1.67) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 空白对照组没有检测到 N_2O 的产生. 氨氮的加入提高了微生物群落活性, 进而促进了 N_2O 的产出. 如前所述, C_2H_2 的加入抑制反硝化过程, 从而导致 N_2O 的累积. 另外, $NH_4^+ + Fe(III) + C_2H_2$ 组体系中 N_2O 产量显著高于 $NH_4^+ + C_2H_2$ 组体系 ($P < 0.01$), 这表明水铁矿的加入显著促进了 N_2O 的产生. 王庆等^[26] 的研究发现, 水稻土在添加外源铁对 N_2O 的产生和排放产生了显著的影响, 高添加量水铁矿处理导致硝态氮含量明显高于对照和 N_2O 排放速率先后低后高于对照, 外源铁抑制了反硝化功能微生物种群数量. Feammox 生物代谢过程可能产生 N_2O ^[12], 此外在实验中也发现了向土壤添加水铁矿能够促进 N_2O 的产生^[27, 30]. 卢燕宇等^[31] 经过多年建立农田 N_2O 年度排放数据库, 分析发现 N_2O 排放与温度及降水呈现显著相关性, 与土壤 pH 值、有机碳及氮含量无显著相关性. 因此, 将卢燕宇等^[31] 利用统计学和经温度因子修正后的 N_2O

排放估算方法运用到本实验数据中, 本实验条件下得到 N_2O 的理论排放量为 $5.74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而本实验 N_2O 的实际排放量远高于此数值. 另外, 本实验反硝化产氮气速率约为 $0.19 \text{ } \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 说明了 N_2O 的产生可能存在新途径, 来自 Feammox 过程 [反应方程式(4)].

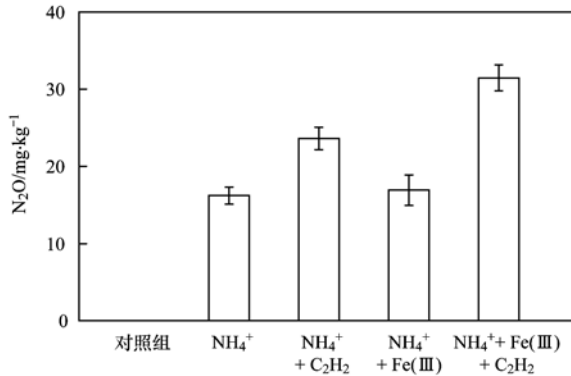
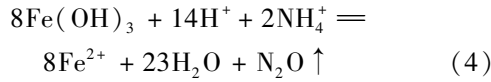


图 3 培养 15 d 后反应体系中 N_2O 产量

2.4 沉积物中 Fe 参与的氮循环途径分析

在好氧环境中, 硝化过程主导氮的转化, 先将

氨氮氧化成 NO_2^- 再氧化成 NO_3^- [32]. 在厌氧环境下, NH_4^+ 的浓度是随着有机氮矿化程度增加而得到积累 [33] 以及 NO_x^- 被 ANAMMOX 和反硝化还原 [9]. 但是, 本实验中 NH_4^+ 的浓度在 4 个厌氧体系中均逐渐减少, 而 NO_x^- 存在积累现象. 4 组体系中均发生了 Fe(III) 的还原, Fe(II) 随着水铁矿的加入而显著升高 (图 2). 同时, ANAMMOX 及反硝化过程受水铁矿抑制作用, 氨氮的转化率仅仅降低了 20%. 这表明 Fe(III) 在处理采矿废水湿地沉积物中作为电子受体, 改变了氨氮转化途径, 发生了氮循环新途径——Feammox 过程 [8~13].

培养 15 d 后 NH_4^+ 和 $\text{NH}_4^+ + \text{Fe}(\text{III})$ 组体系中氨氮剩余量从 20% 增加到 40%, 其他途径也有所改变 (图 4). 其中, ANAMMOX 和反硝化过程在 NH_4^+ 组体系中消耗氨氮 $24.99 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $12.83 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 占比 28% 和 14%, 而在 $\text{NH}_4^+ + \text{Fe}(\text{III})$ 组体系中 ANAMMOX 过程完全消失, 反硝化过程也降低到了 $2.88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 占比 3%. 同时, NH_4^+ 组和 $\text{NH}_4^+ + \text{Fe}(\text{III})$ 组体系沉积物氮损失分别达到了 76% 和 51%, 说明水铁矿的加入在一定程度上减少了处理采矿废水湿地沉积物氮损失, 这与水铁矿二

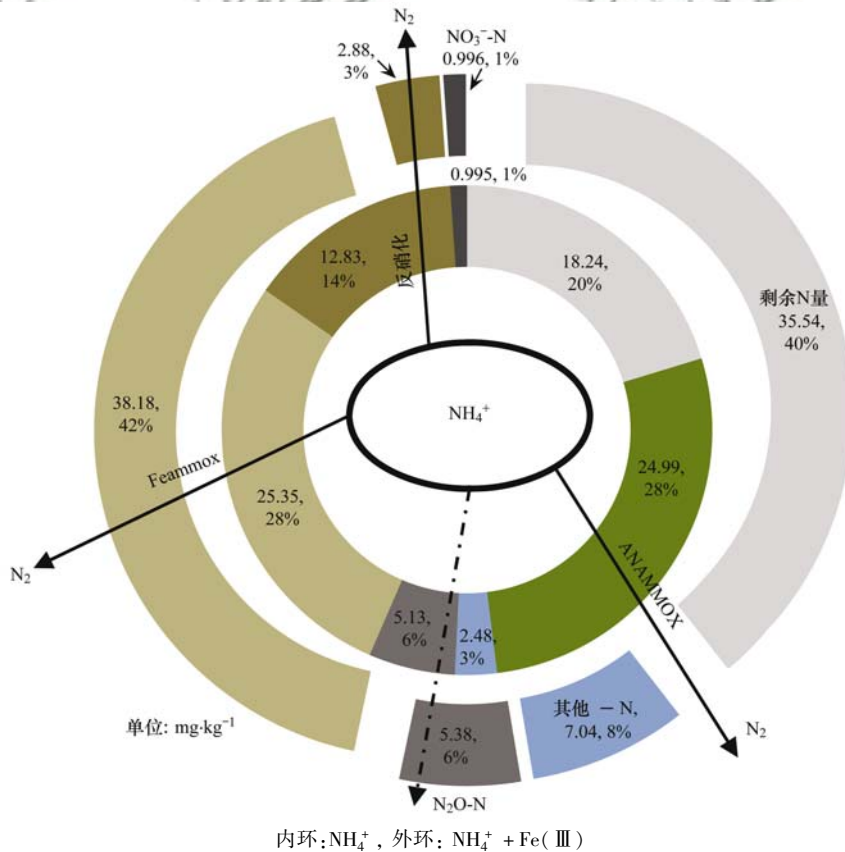


图 4 培养 15 d 后 NH_4^+ 和 $\text{NH}_4^+ + \text{Fe}(\text{III})$ 组体系中氮平衡和流失途径分析

Fig. 4 Nitrogen mass balance and loss paths in the NH_4^+ and $\text{NH}_4^+ + \text{Fe}(\text{III})$ systems after 15 days

次成矿抑制了 ANAMMOX 和反硝化过程有着显著的关系^[22, 25]. Feammox 过程在 NH_4^+ 组体系中消耗氨氮 $25.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 占比 28%, 而在 $\text{NH}_4^+ + \text{Fe(III)}$ 组体系中 Feammox 过程增加到了 $38.18 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 占比 42%, 说明水铁矿促进了 Feammox 过程, 其中氧化氨氮速率从 $1.68 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 增强到 $2.72 \text{ mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 对氮损失贡献率从 40% 增加到了 82%. 因此, 在凹山湿地沉积物氨氮的厌氧氧化过程中, NH_4^+ 被转化成 N_2 、 N_2O 或者 NO_3^- 进一步进行脱氮, 而水铁矿的加入改变了氨氮的转化途径和减少了氮损失, 这也为贫瘠湿地的水生生物和植物保留氮源提供一定的参考价值.

本实验证明氮气直接产生于 Feammox 过程, 乙炔抑制剂的添加直接将其与通过反硝化和 ANAMMOX 产生的氮气所区分. 一些证据说明 Feammox 可能直接产生 NO_3^- 及 N_2O . 但是, Feammox 直接产生 NO_3^- 和 N_2O 的速率需要进一步研究, 这可能会对全球变暖气体的产生途径有所影响. 湿地中氨氮的转化是以 Feammox 产生氮气为主要过程, 而不是将还原价态氨氮氧化成高价态的亚硝酸盐或硝酸盐, 再被还原成氮气. 因此, Feammox 过程对氮损失有着不可忽视的重要性, 在特定环境中比反硝化和 ANAMMOX 的影响更为显著. 比如, 富铁水稻土过量施肥可能会影响湿地植物和水稻的生长^[8].

3 结论

(1) 培养期间发现了 Feammox 过程直接产生了氮气, 以及可能直接产生 NO_3^- 及 N_2O .

(2) 乙炔抑制剂很大程度上使 ANAMMOX 过程得到抑制, 而对 Feammox 过程没有显著影响, 两个过程产氮量区分效果明显, ANAMMOX 产生氮量为 $24.99 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Feammox 产生氮量为 $25.35 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 为接下来通过乙炔抑制剂技术研究 Feammox 过程提供较为可靠的依据.

(3) 水铁矿通过二次成矿抑制了 ANAMMOX 和反硝化过程, 以及通过促进 Feammox 过程氧化氨氮速率而改变了氨氮的转化途径和减少了氮损失. 但是, 水铁矿在一定程度上抑制了人工湿地去除硫酸盐效率. 因此在后续研究中为提高人工湿地去除硫酸盐效率, 需更深一步探讨水铁矿的添加量.

参考文献:

[1] 周念清, 王燕, 钱家忠, 等. 湿地氮循环及其对环境变化影响研究进展[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2010, 38

(6): 865-869.

Zhou N Q, Wang Y, Qian J Z, *et al.* Advances in research on nitrogen cycle in wetlands and its influence on environmental change[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2010, 38(6): 865-869.

[2] Dörge J. Modelling nitrogen transformations in freshwater wetlands. Estimating nitrogen retention and removal in natural wetlands in relation to their hydrology and nutrient loadings[J]. Ecological Modelling, 1994, 75-76: 409-420.

[3] Mitsch W J, Gosselink J G. Wetlands (5th ed.) [M]. New York: NJ John Wiley and Sons Inc., 2015. 259-420.

[4] 任伊滨, 任南琪, 李志强. 冻融对小兴安岭湿地土壤微生物碳、氮和氮转换的影响[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2013, 34(4): 530-535.

Ren Y B, Ren N Q, Li Z Q. Effects of freeze-thaw cycles on soil microbial carbon, nitrogen and nitrogen conversion in Xiaoxing'anling boreal wetland of China[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2013, 34(4): 530-535.

[5] Yang X R, Li H, Nie S A, *et al.* Potential contribution of anammox to nitrogen loss from paddy soils in southern China[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2015, 81(3): 938-947.

[6] Deng F Y, Hou L J, Liu M, *et al.* Dissimilatory nitrate reduction processes and associated contribution to nitrogen removal in sediments of the Yangtze Estuary[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2015, 120(8): 1521-1531.

[7] Shen L D, Wu H S, Gao Z Q, *et al.* Distribution and activity of anaerobic ammonium-oxidising bacteria in natural freshwater wetland soils [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, 100(7): 3291-3300.

[8] Ding L J, An X L, Li S, *et al.* Nitrogen loss through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction from paddy soils in a chronosequence [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(18): 10641-10647.

[9] Clément J C, Shrestha J, Ehrenfeld J G, *et al.* Ammonium oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron under anaerobic conditions in wetland soils [J]. Soil Biology and Biochemistry, 2005, 37(12): 2323-2328.

[10] Yang W H, Weber K A, Silver W L. Nitrogen loss from soil through anaerobic ammonium oxidation coupled to iron reduction [J]. Nature Geoscience, 2012, 5(8): 538-541.

[11] Shrestha J, Rich J J, Ehrenfeld J G, *et al.* Oxidation of ammonium to nitrite under iron-reducing conditions in wetland soils: Laboratory, field demonstrations, and push-pull rate determination[J]. Soil Science, 2009, 174(3): 156-164.

[12] Li X F, Hou L J, Liu M, *et al.* Evidence of nitrogen loss from anaerobic ammonium oxidation coupled with ferric iron reduction in an intertidal wetland [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(19): 11560-11568.

[13] Sawayama S. Possibility of anoxic ferric ammonium oxidation [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2006, 101(1): 70-72.

[14] 陶巍. 某矿区酸性矿山废水污染土壤及湿地处理系统的调查研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017. 44-55.

Tao W. The investigation on soil contaminated by acid mine wastewater and a wetland treatment system in a mining area[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2017. 44-55.

[15] 李石磊. 气相分子吸收光谱法检测气液固三相硫化物的研究

- [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2014. 12-29.
- Li S L. Determination of sulfide sulfur in gas-liquid-solid phase by gas-phase molecular absorption spectrometry [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014. 12-29.
- [16] 孙志高, 刘景双, 杨继松, 等. 三江平原典型小叶章湿地土壤硝化-反硝化作用与氧化亚氮排放[J]. 应用生态学报, 2007, **18**(1): 185-192.
- Sun Z G, Liu J S, Yang J S, *et al.* Nitrification-denitrification and N_2O emission of typical *Calamagrostis angustifolia* wetland soils in Sanjiang plain[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2007, **18**(1): 185-192.
- [17] Barnes R T, Smith R L, Aiken G R. Linkages between denitrification and dissolved organic matter quality, Boulder Creek watershed, Colorado [J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2015, **117**(G1): G01014.
- [18] Yoshinari T, Hynes R, Knowles R. Acetylene inhibition of nitrous oxide reduction and measurement of denitrification and nitrogen fixation in soil [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1977, **9**(3): 177-183.
- [19] Jensen M M, Thamdrup B, Dalsgaard T. Effects of specific inhibitors on anammox and denitrification in marine sediments [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2007, **73**(10): 3151-3158.
- [20] Lovley D R, Phillips E J P. Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1987, **53**(11): 2636-2641.
- [21] 程冰如. 针铁矿促进硝酸盐生物脱氮的初步研究[D]. 安徽: 合肥工业大学, 2015. 14-29.
- Cheng B R. Preliminary study on enhanced biological nitrate reduction with goethite [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015. 14-29.
- [22] Schädler S, Burkhardt C, Hegler F, *et al.* Formation of cell-iron-mineral aggregates by phototrophic and nitrate-reducing anaerobic Fe(II)-oxidizing bacteria [J]. Geomicrobiology Journal, 2009, **26**(2): 93-103.
- [23] 谢晶晶, 庆承松, 陈天虎, 等. 几种铁(氢)氧化物对溶液中磷的吸附作用对比研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2007, **26**(6): 535-538.
- Xie J J, Qing C S, Chen T H, *et al.* A comparison of phosphate adsorption capacity between different iron hydroxides/oxides[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2007, **26**(6): 535-538.
- [24] Coby A J, Picardal F W. Inhibition of NO_3^- and NO_2^- reduction by microbial Fe(III) reduction: evidence of a reaction between NO_2^- and cell surface-bound Fe^{2+} [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, **71**(9): 5267-5274.
- [25] 刘承帅, 李芳柏, 陈曼佳, 等. Fe(II)催化水铁矿相转变过程中 Pb 的吸附与固定[J]. 化学学报, 2017, **75**(6): 621-628.
- Liu C S, Li F B, Chen M J, *et al.* Adsorption and stabilization of lead during Fe(II)-catalyzed phase transformation of ferrihydrite[J]. Acta Chimica Sinica, 2017, **75**(6): 621-628.
- [26] 王庆, 杨会翠, 王玲, 等. 添加水铁矿对水稻土 N_2O 释放及反硝化微生物的影响[J]. 土壤学报, 2016, **53**(5): 1306-1315.
- Wang Q, Yang H C, Wang L, *et al.* Effect of amending ferrihydrite on N_2O emission and denitrifying microorganisms in paddy soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, **53**(5): 1306-1315.
- [27] Zhu X, Silva L C R, Doane T A, *et al.* Iron: the forgotten driver of nitrous oxide production in agricultural soil [J]. PLoS One, 2013, **8**(3): e60146.
- [28] Burns L C, Stevens R J, Laughlin R J. Determination of the simultaneous production and consumption of soil nitrite using ^{15}N [J]. Soil Biology and Biochemistry, 1995, **27**(6): 839-844.
- [29] Hansen L S, Blackburn T H. Aerobic and anaerobic mineralization of organic material in marine sediment microcosms [J]. Marine Ecology Progress Series, 1991, **75**: 283-291.
- [30] Huang B, Yu K W, Gambrell R P. Effects of ferric iron reduction and regeneration on nitrous oxide and methane emissions in a rice soil [J]. Chemosphere, 2009, **74**(4): 481-486.
- [31] 卢燕宇, 黄耀, 郑循华. 农田氧化亚氮排放系数的研究[J]. 应用生态学报, 2005, **16**(7): 1299-1302.
- Lu Y Y, Huang Y, Zheng X H. N_2O emission factor for agricultural soils [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2005, **16**(7): 1299-1302.
- [32] Caffrey J M, Bano N, Kalanetra K, *et al.* Ammonia oxidation and ammonia-oxidizing bacteria and archaea from estuaries with differing histories of hypoxia [J]. The ISME Journal, 2007, **1**(7): 660-662.
- [33] Santos I R, Cook P L M, Rogers L, *et al.* The "salt wedge pump": convection-driven pore-water exchange as a source of dissolved organic and inorganic carbon and nitrogen to an estuary [J]. Limnology and Oceanography, 2012, **57**(5): 1415-1426.

CONTENTS

Emission Inventory and Prediction of Non-road Machineries in the Yangtze River Delta Region, China	HUANG Cheng, AN Jing-yu, LU Jun (3965)
Vehicle Exhaust Emission Characteristics and Their Contributions in Jiangsu Province	LI Li, ZHANG Jie, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (3976)
Historical Trends of Atmospheric Pb and Hg Emissions from Fossil Fuel Combustion in Shanghai	YANG Jing, CHEN Long, LIU Min, <i>et al.</i> (3987)
Emission Inventory of Atmospheric Pollutants and VOC Species from Crop Residue Burning in Guangdong Province	SUN Xi-bo, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, <i>et al.</i> (3995)
Mass Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	LI Yan-pei, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (4002)
Analysis of Seasonal Variations in Chemical Characteristics and Sources of PM _{2.5} During Summer and Winter in Ji'nan City	LIU Xiao-di, MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4014)
PM _{2.5} Pollution Characterization and Cause Analysis of a Winter Heavy Pollution Event, Liaocheng City	ZHANG Jing-qiao, WU Ya-jun, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (4026)
Concentrations, Sources, and Dry Deposition Fluxes of Different Forms of Phosphorus in Qingdao Aerosols in Summer	WANG Nan, MA Miao, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (4034)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Winter in Jincheng	YANG Fan, YAN Yu-long, GE Yun-fei, <i>et al.</i> (4042)
Enrichment Levels and Comprehensive Pollution Assessment of Dust Heavy Metals in Winter in Beijing	XIONG Qiu-lin, ZHAO Wen-ji, LI Da-jun, <i>et al.</i> (4051)
Characteristics of Atmospheric BTX near a Main Road in Hefei City	MENG Fan-hao, QIN Min, LIANG Shuai-xi, <i>et al.</i> (4060)
Ozone Generation Potential and Highly Contributing Substances of NMOCs from Landfill Working Face	LI Hao, LIU Yan-jun, CHEN Tan, <i>et al.</i> (4070)
Emission Characteristics of Wind-Eroded Dust from Concrete Batching Plants in Beijing	LI Bei-bei, HAN Kai-li, QIN Jian-ping, <i>et al.</i> (4078)
Seasonal Variation Characteristics of Pollution Risk in a Riverside Source Area Based on Source Apportionment	GAO Xiang, ZUO Rui, GUO Xue-ru, <i>et al.</i> (4086)
Evaluation of Effect of Urban Non-point Source Pollution Control on Porous Asphalt-Bio-retention Combined Roads	GONG Man-li, ZUO Jun-jie, REN Xin-xin, <i>et al.</i> (4096)
Composition, Spatial Distribution Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Lanzhou Reach of the Yellow River	 ZHAO Xia-ting, LI Shan, WANG Zhao-wei, <i>et al.</i> (4105)
Characterization of Dissolved Organic Matter Fractions in the Ning-Meng Section of the Yellow River and Relationship with Metal Ions	XI Yue, WANG Ting, NI Jin-ren, <i>et al.</i> (4114)
Comparative Characteristics of Optical Absorption in Waters from Yiluo River and Huntai River in Spring	LI Liu-yang, SHAO Tian-tian, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4122)
Seasonal Variations in River Water Chemical Weathering and Its Influence Factors in the Malian River Basin	WANG Yu-shan, HAN Shuang-bao, DENG Qi-jun, <i>et al.</i> (4132)
Characteristics and Genesis of NO ₃ Type Water in Shallow Groundwater in Liujiang Basin	XU Jin, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (4142)
Development and Evaluation of a Sustainable Long-release Carbon Material Applied for In-Situ Remediation of Groundwater Nitrogen Pollution	 ZHANG Wen, YIN Lin, ZHOU Nian-qing (4150)
Phosphorus Forms and Distribution Characteristics in the Sediment and Soil of the Water-Level-fluctuating Zone in the Main Stream of the Three Gorges Reservoir	 ZHANG Zhi-yong, WAN Cheng-yan, HU Hong-qing, <i>et al.</i> (4161)
Distribution Characteristics and Release Fluxes of Phosphorus Forms in Xiangxi Bay Sediments in the Three Gorges Reservoir Before and After Impoundment	 LIU Xin-yuan, SONG Lin-xu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Zirconium-modified Zeolite Addition on Phosphorus Release and Immobilization in Heavily Polluted River Sediment	HE Si-qi, ZHANG Wei, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (4179)
Impact of Human Activities on Net Anthropogenic Nitrogen Inputs (NANI) at Township Scale in Erhai Lake Basin	LI Ying, LIU Hong-bin, LEI Qiu-liang, <i>et al.</i> (4189)
Simulation of Inorganic Nitrogen Fluxes at the Sediment-water Interface in a Typical Intertidal Zone, Eastern China	NIE Jia-qin, WANG Dong-qi, CHEN Jie, <i>et al.</i> (4199)
Effects of Aquaculture on Ammonia-oxidizing Prokaryotes in Sediments of Eastern Lake Taihu	CHU Yu, HE Xiao-wei, ZENG Jin, <i>et al.</i> (4206)
Transformation of Ammonia in Wetland Sediments for Treatment of Mining Wastewater	WANG Hai-bo, MA Ding, YUE Zheng-bo, <i>et al.</i> (4215)
Distribution Characteristics of Sulfonamide Antibiotic Resistance Genes in a Drinking Water Source in East China	HU Ya-ru, JIANG Lei, ZHANG Tian-yang, <i>et al.</i> (4222)
Distribution Characteristics of Sulfonamides and Sulfamethoxazole-Resistant Bacteria in Tannery Wastewater Treatment Processes	HUA Li, LI Lu, YANG Chun-yan (4229)
Effects of Different Substrates and Particle Sizes on Wastewater Purification	ZHAO Lin-li, SHAO Xue-xin, WU Ming, <i>et al.</i> (4236)
Substrate Flow by Different Biochemical Activities in the Urban Sewage Network	YAO Xiang-yi, SHI Xuan, SANG Lang-tao, <i>et al.</i> (4242)
Reducing Membrane Fouling from Micro-Flocculation in a Humic Acid Ultrafiltration Process	WANG Xu-dong, SHI Cai-xia, LIAO Zheng-wei, <i>et al.</i> (4249)
Enhanced Degradation of Aniline by PS Oxidation in the Presence of UV and Ferric Oxalate	HAN Dong-hui, LI Ying, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (4257)
Behavior and Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coking Wastewater of A/O ² and A/O/H/O Processes	WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, LIU Guo-xin, <i>et al.</i> (4265)
Effects of Long-term Side Stream Extract on Phosphorus Removal and Recovery Performance of EBPR System	YU Xiao-jun, LI Jie, ZHOU Meng, <i>et al.</i> (4274)
Effect of NaCl Salinity on Extracellular Polymeric Substances and Bioflocculation of Anoxic Sludge in A ² /O Process	ZHANG Lan-he, TIAN Rui, GUO Jing-bo, <i>et al.</i> (4281)
Effect of Temperature and pH on Nitrogen Conversion in Feammox Process	CHEN Fang-min, JIN Run, YUAN Yan, <i>et al.</i> (4289)
Inhibitory Kinetics of Free Ammonia (FA) on Ammonia-oxidizing Bacteria (AOB)	SUN Hong-wei, YU Xue, GAO Yu-xue, <i>et al.</i> (4294)
Effect of HRT on Nitrogen Removal Using ANAMMOX and Heterotrophic Denitrification	AN Fang-jiao, ZHAO Zhi-chao, HUANG Li, <i>et al.</i> (4302)
Reactivation Performance of Nitrosation Flocculent Sludge After Long-term Storage	LI Tian, WEI Fan-kai, WANG Yu-chang, <i>et al.</i> (4310)
Analysis of Characteristics and Sources of Heavy Metals in Farmland Soils in the Xijiang River Draining of Guangxi	SONG Bo, ZHANG Yun-xia, PANG Rui, <i>et al.</i> (4317)
Soil Organic Carbon of Purple Soil as Affected by Different Application of Biochar	LUO Mei, TIAN Dong, GAO Ming, <i>et al.</i> (4327)
Effects of Straw and Biochar Addition on Soil Carbon Balance and Ecological Benefits in a Rape-maize Rotation Planting System	LI Jiao, TIAN Dong, HUANG Rong, <i>et al.</i> (4338)
Potential to Ensure Safe Production from Rice Fields Polluted with Heavy Cadmium by Combining a Rice Variety with Low Cadmium Accumulation, Humic Acid, and Sepiolite	 XIE Xiao-mei, FANG Zhi-ping, LIAO Min, <i>et al.</i> (4348)
Interactive Effects of Ozone and Drought on Antioxidant Enzyme Activities of Poplar Leaves	ZHOU Hui-min, LI Pin, GAO Feng, <i>et al.</i> (4359)
Effects of Different Levels of Irrigation with Reclaimed Water on Soil Enzyme Activity and Distribution of Thermotolerant Coliforms	HAN Yang, LI Ping, QI Xue-bin, <i>et al.</i> (4366)
Characteristics of Heavy Metals in Chicken Manure Organic Fertilizers in the Huang-Huai-Hai Region and related Environmental Risk Assessment	 LI Fa, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (4375)
Heavy Metal Content of Rural Living Solid Waste and Related Source and Distribution Analysis	JIN Qi, GAO Hong, YUE Bo, <i>et al.</i> (4385)