

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价

彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年1月

第43卷 第1期

Vol.43 No.1

目次

中国主要城市土壤重金属累积特征与风险评价 彭驰, 何亚磊, 郭朝晖, 肖细元, 张严 (1)

植物生长调节剂在土壤中的环境行为综述 陈亮, 侯杰, 胡晓蕾, 张纪兆, 王浩达 (11)

基于铁泥的磁性水处理材料制备及应用进展 曾辉平, 翟龙雪, 李冬, 张杰 (26)

不同臭氧度量指标对我国人群总死亡影响的 Meta 分析 阮芳芳, 刘纪新, 陈芷薇, 曾贤刚 (37)

北京市海坨山冬季不同污染过程下气溶胶化学组分及其潜在来源分析 赵德龙, 王飞, 刘丹彤, 田平, 盛久江, 周崑, 肖伟, 杜远谋, 卢俐, 黄梦宇, 何晖, 丁德平 (46)

武汉冬季大气 PM_{2.5} 小时分辨率源贡献识别及潜在影响域分析 蒋书凝, 孔少飞, 郑煌, 曾昕, 陈楠, 祁士华 (61)

运城市 PM_{2.5} 时空分布特征和潜在源区季节分析 王姝涛, 张强, 温肖宇, 冀乃超, 赵文婷, 罗淑贞, 陈志, 翟程凯 (74)

中国东部冷锋推进中的 PM_{2.5} 三维结构变化特征 牟南南, 朱彬, 卢文 (85)

粤港澳大湾区大气中硝基多环芳烃污染特征与风险评估 李彦希, 谢丹平, 黎玉清, 金梦, 丁紫荣, 闫雅楠, 赵波 (93)

西南地区大型综合工业区和周边区域大气 VOCs 污染特征及健康风险评估 李陵, 张丹, 胡伟, 徐芹, 吴虹, 袁睿, 蒲茜, 郝宇杭, 唐志欣, 赖明敏 (102)

拉萨市挥发性有机物的组成特征、季节变化和来源解析 余家燕, 韩燕, 陈木兰, 张惠芳, 陈阳, 刘建国 (113)

杭州 COVID-19 期间大气 VOCs 体积分数变化特征 林旭, 严仁嫦, 金嘉佳, 许凯儿, 何曦, 叶辉, 何纪平 (123)

上海城郊夏季大气 VOCs 在臭氧生成中的作用 金丹 (132)

铜川市秋冬季大气 VOCs 特征及其 O₃ 和 SOA 形成潜势分析 易宵霄, 李姜豪, 李光华, 路珍珍, 孙智钢, 高健, 邓顺熙 (140)

电子垃圾拆解回收 VOCs 排放特征与排放因子 谢丹平, 黄忠辉, 刘旺, 聂鹏, 黄钟坤, 贺辉, 陈晓燕 (150)

不同传输通道下珠江三角洲臭氧与前体物非线性响应关系 伍永康, 陈伟华, 颜丰华, 毛敬英, 袁斌, 王伟文, 王雪梅 (160)

淄博市城郊臭氧污染特征及影响因素分析 王雨燕, 杨文, 王秀艳, 王帅, 白瑾丰, 程颖 (170)

昭通市周边扬尘重金属污染特征及健康风险 庞晓晨, 韩新宇, 史建武, 包宇斋, 宁平, 张朝能, 向峰 (180)

城市路面积尘微塑料污染特征 方芹, 牛司平, 陈予东, 于江华 (189)

塔里木河流域东部降水稳定同位素特征与水汽来源 宋洋, 王圣杰, 张明军, 石玉东 (199)

赤水河流域水体抗生素污染特征及风险评估 吴天宇, 李江, 杨爱江, 李彦澄, 陈瑀, 何强, 马凯, 胡霞, 王斌, 艾佳, 钟雄 (210)

无定河流域地表地下水的水化学特征及控制因素 李书鉴, 韩晓, 王文辉, 李志 (220)

白洋淀府河影响区沉积物营养盐和重金属污染特征及风险评估 陈兴宏, 李立青, 张美一, 张伟军, 王东升, 王洪杰 (230)

九龙江口红树林湿地表层沉积物中微塑料赋存特征与重金属的关系 刘倡君, 罗专溪, 闫钰, 林惠荣, 胡恭任, 于瑞莲 (239)

北京市北运河水系底栖动物群落与水环境驱动因子的关系及水生态健康评价 胡小红, 左德鹏, 刘波, 黄振芳, 徐宗学 (247)

城市河道再生水特征水质因子空间变异机制分析 刘全忠, 彭柯, 苏振华, 邸琰茗, 郭道宇 (256)

苏州景观河道表层沉积物间隙水-上覆水中 DOM 特性分析 李超男, 何杰, 朱学惠, 李学艳 (267)

苏州城区雨水管道沉积物典型污染物分布特征 叶蓉, 盛铭军, 姜永波, 武宇圣, 黄天寅 (277)

信号分子强化改性挂膜沸石持续抑制沉积物中氨氮释放 徐金兰, 许洋, 李修民, 国森, 刘成海 (285)

三峡水库调度对支流水体叶绿素 a 和环境因子垂向分布的影响 田盼, 李亚莉, 李莹杰, 李虹, 王丽婧, 宋林旭, 纪道斌, 赵星星 (295)

李家河水库春季分层期 nirS 型反硝化菌群特征分析 梁伟光, 黄廷林, 张海涵, 杨尚业, 刘凯文, 李程遥, 温成成, 李伟涛, 蔡晓春 (306)

岗南水库沉积物好氧反硝化菌群落时空分布特征 张紫薇, 陈召莹, 张甜娜, 周石磊, 崔建升, 罗晓 (314)

宁夏地区地下水金属元素分布特征及健康风险评估 王晓东, 田伟, 张雪艳 (329)

快速城镇化三角洲地区高碘地下水赋存特征及驱动因素:以珠江三角洲为例 吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 李备 (339)

长三角一体化示范区青浦区水环境中 22 种 PPCPs 的多介质分布特征及风险评估 张智博, 段艳平, 沈嘉豪, 俞文韬, 罗鹏程, 涂耀仁, 高峻 (349)

洞庭湖及入湖河流中 209 种多氯联苯同类物分布特征与风险评估 黄智峰, 郑丙辉, 尹大强, 崔婷婷, 赵兴茹 (363)

基于流量和溶存浓度的河流水系氧化亚氮释放量估算 李冰清, 胡敏鹏, 王铭烽, 张育福, 吴昊, 周佳, 吴锴彬, 戴之舟, 陈丁江 (369)

三峡库区万州段河流水-气界面 CO₂ 通量支干流对比及影响机制初探 秦宇, 欧阳常悦, 王雨潇, 方鹏 (377)

功能化凹凸棒吸附材料的制备及其对重金属废水中 Pb²⁺ 的吸附行为 廖晓峰, 钟静萍, 陈云嫩, 邱延省, 任嗣利 (387)

铁氮共掺杂生物炭对二级水溶解性有机物的吸附特性与长效性评价 吴晨曦, 许路, 金鑫, 石烜, 金鹏康 (398)

沸石悬浮填料生物移动床的亚硝化特性 邓翠兰, 郭露, 汪晓军, 陈振国 (409)

温度对 ANAMMOX 生物膜工艺的脱氮影响与菌群结构分析 吴珊, 王淑雅, 王芬, 季民 (416)

填料对 ANAMMOX 污泥活性恢复的影响及菌群特征 罗景文, 杨津津, 李绍康, 赵昕宇, 杨一飞, 韩嘉琛, 李翔 (424)

基于 PMF 模型的宁南山区小流域土壤重金属空间分布及来源解析 夏子书, 白一茹, 王幼奇, 高小龙, 阮晓晗, 钟艳霞 (432)

浙中典型硫铁矿田土壤重金属含量特征及健康风险 成晓梦, 孙彬彬, 吴超, 贺灵, 曾道明, 赵辰 (442)

农产品视角的城郊黑土地田土壤重金属风险分区 吴松泽, 王冬艳, 李文博, 王兴佳, 闫卓冉 (454)

基于 DGT 技术的广西碳酸盐岩区稻米镉含量主控因素 宋波, 肖乃川, 马丽钧, 李龙, 陈同斌 (463)

调理剂耦合水分管理对双季稻镉和铅累积的阻控效应 李林峰, 王艳红, 李义纯, 唐明灯, 李奇, 艾绍英 (472)

设施叶菜类蔬菜重金属镉、铅和砷累积特征及健康风险评估 董俊文, 高培培, 孙洪欣, 周昶, 张香玉, 薛培英, 刘文菊 (481)

电子垃圾拆解固废渣-土壤-蔬菜中多氯联苯污染特征与健康风险评估 张亚萍, 吕占禄, 王先良, 张晗, 郭凌川, 丁秀丽, 张金良 (490)

雷州半岛南部典型农用地土壤-作物的有机氯农药残留特征和健康风险评估 梁晓晖, 解启来, 郑芊, 杨北辰, 叶金明, 唐成金 (500)

重金属含量对城市土壤真菌群落结构的影响 郭大陆, 张建, 申思, 余子洁, 杨军顺, 罗红燕 (510)

长期施肥对黄土高原梯田土壤养分特征和微生物资源限制的影响 吴春晓, 高小峰, 闫本帅, 梁彩群, 陈佳瑞, 王国梁, 刘国彬 (521)

土地利用变化后不同种植年限香榧土壤微生物群落的组成及多样性 姜霓雯, 梁辰飞, 张勇, 蒋仲龙, 董佳琦, 吴家森, 傅伟军 (530)

化肥和有机肥配施生物炭对土壤磷酸酶活性和微生物群落的影响 杨文娜, 余添, 罗东海, 熊子怡, 王莹燕, 徐曼, 王子芳, 高明 (540)

秦岭中段撂荒地植被恢复过程中土壤微生物代谢特征 薛悦, 康海斌, 杨航, 冰德叶, 晁志, 张凯, 王得祥 (550)

全生物降解地膜原料颗粒对土壤性质、小麦生长和养分吸收转运的影响 闫文豪, 王春丽, 王莉玮, 易廷辉, 卞京军, 支梅, 孙琪惠, 宿锦锦, 赵秀兰 (560)

秸秆还田对冬小麦-夏玉米农田土壤固碳、氧化亚氮排放和全球增温潜势的影响 万小楠, 赵珂悦, 吴雄伟, 白鹤, 杨学云, 顾江新 (569)

信号分子强化改性挂膜沸石持续抑制沉积物中氨氮释放

徐金兰^{1,2}, 许洋^{1,2}, 李修民^{1,2}, 国森^{1,2}, 刘成海^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055)

摘要: 为寻找一种长期有效的底泥修复方式,对沸石进行了改性并挂膜的实验.考察了4种铝盐[AlCl₃、Al(NO₃)₃、Al₂(SO₄)₃和KAl(SO₄)₂]改性挂膜沸石对上覆水中氨氮的去除情况.结果表明,AlCl₃改性挂膜沸石效果最佳,且最佳改性浓度为0.8 mol·L⁻¹.进一步分析添加信号分子OHHL后,AlCl₃改性挂膜、NaCl改性挂膜和天然挂膜沸石抑制河流底泥中氮释放的持续性.其中AlCl₃改性挂膜沸石上附着的细菌量多,反硝化菌数量占比高(初始82.1%;30 d后61.1%),因此,生物再生率高(64.9%),从而使得该沸石使用寿命长达8.5个月.可见,AlCl₃改性挂膜沸石能对底泥释放的氮负荷达到有效持续地抑制.

关键词: 底泥修复; 信号分子; 改性挂膜沸石; 原位再生; 沸石使用寿命

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)01-0285-10 DOI: 10.13227/j.hjkk.202105046

Persistent Inhibition of Ammonium Released from Contaminated Sediments Through a Modified Zeolite and Biofilm System Enhanced by Signaling Molecules

XU Jin-lan^{1,2}, XU Yang^{1,2}, LI Xiu-min^{1,2}, GUO Miao^{1,2}, LIU Cheng-hai^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an 710055, China)

Abstract: This experiment used a modified zeolite and biofilm system to find a long-term effective way of repairing sediment. Four types of modified zeolites [AlCl₃, Al(NO₃)₃, Al₂(SO₄)₃, and KAl(SO₄)₂] and a biofilm system were investigated for the removal of ammonia nitrogen from overlaying water. The results showed that, of the modified zeolites, AlCl₃ had the greatest effect on the zeolite and biofilm system, and the optimal modified concentration was 0.8 mol·L⁻¹. The persistence was further studied after adding OHHL, including the inhibition of ammonium released from contaminated sediment by the AlCl₃-modified zeolite and biofilm system, NaCl-modified zeolite and biofilm system, and natural zeolite and biofilm system. The results illuminated that the number of bacteria attached to the AlCl₃-modified zeolite and biofilm system was the highest, and the proportion of denitrifying bacteria was also high (the initial proportion was 82.1%; 30 days later it was 61.1%). Therefore, the biological regeneration was high (64.9%), which caused the zeolite service life to be up to 8.5 months. Thus, ammonium released from contaminated sediment can be inhibited effectively and continuously by an AlCl₃-modified zeolite and biofilm system.

Key words: reparation of contaminated sediments; signaling molecules; modified zeolite and biofilm system; in-suit regeneration; service life

现代社会工农业的发展和城市化进程的加快,导致环境污染日益严重,大量营养物进入水体并不断积累.水体沉积物根据污染的状况含有不同量的氮磷物质,可通过溶解再次进入水体,造成水体的二次污染^[1].

当前,内源污染修复方法中以原位覆盖为主流^[2-4],技术日渐成熟.其中,沸石比表面积大、离子交换性能和选择性强的特点^[5-7]使之成为有效去除氨氮并广泛应用的材料^[8],但当其饱和后就不能继续去除氨氮^[9].孙同喜等^[10]的研究采用NaCl溶液对天然沸石进行改性处理,改性后比表面积增加,去除效率提高,并且改性过程中与大半径离子发生置换,使其在发生离子交换时位阻小且速度更快.等离子体和沸石的协同体系^[11]、UV/O₃^[12]和UV/H₂O₂^[13,14]等可对天然沸石进行高级氧化,也能明显提升氨氮去除,但产生的亚硝氮和硝氮作为副产物在水体中难以处理,无法彻底降低水中氮负荷.刘嘉

夫等^[15]的研究利用硝化细菌和反硝化细菌对斜方沸石进行挂膜,然后对污染底泥进行原位生物修复,对NH₄⁺-N去除率高达94.64%,可实现沸石的原位清洁再生,同时利用反硝化降低污染底泥的氮负荷.有研究发现细菌的一些生理功能和生态功能受细菌本身的群体感应系统所控制,细菌在繁殖过程中会分泌信号分子,细菌可以通过监测信号分子的浓度感知其群体密度的变化,当密度达到某个阈值时,才能启动靶基因的表达^[16,17].Ren等^[18]的研究认为信号分子的产生可能诱导了悬浮状态下细菌的基因表达,使其实现附着生长,加速了污泥颗粒化的进程.

再生沸石的重复利用价值^[19]和材料的使用寿命预测^[20]对实际应用非常重要.发展至今,信号分

收稿日期: 2021-05-07; 修订日期: 2021-07-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51778524)

作者简介: 徐金兰(1973~),女,教授,博士生导师,主要研究方向为底泥沉积物原位修复技术, E-mail: xujinlan@xauat.edu.cn

子强化挂膜覆盖沸石的技术确可有效抑制底泥氮释放,并且利用生物硝化和反硝化反应实现生物再生^[21].但这些技术能否延长沸石使用寿命,使其长期有效地抑制底泥所释放的氮类物质还鲜见报道.基于上述研究,本实验制备4种铝盐改性沸石,并设高和低两种改性浓度,联合OHHL信号分子作用于不同污染浓度的上覆水.探究不同铝盐类型和 Al^{3+} 改性浓度对上覆水氨氮浓度的去除情况,筛选氨氮去除效果最好的铝盐和改性浓度.并将改性后的强化挂膜沸石原位覆盖在污染底泥表面进行为期60 d的修复实验,通过两轮的实验对

上覆水中总氮、氨氮、亚硝氮和硝氮浓度与硝化细菌和反硝化细菌的数量占比情况进行检测分析,探讨改性沸石和反硝化菌数量的占比对沸石使用寿命的影响.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验沸石

本实验基础沸石采购于夹津口海宇填料厂(基本技术指标见表1).实验前将其用蒸馏水洗净,烘干并过筛待用.

表1 天然沸石技术指标

Table 1 Technical indices of natural zeolite

编号	基本指标	参数	编号	基本指标	参数
1	原产地	河南巩义	7	含泥量/%	≤ 1.0
2	沸石种类	斜发沸石	8	水分/%	≤ 1.5
3	矿床类型	沉积岩	9	$\omega(\text{SiO}_2)/\%$	68~78
4	容重/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.6	10	$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	11~13
5	比重/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.0~2.6	11	$\omega(\text{MgO})/\%$	1.0~1.5
6	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.8~2.2	12	Na^+ 交换能力/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	≥ 800

1.1.2 菌株

本实验所用菌株:异养硝化细菌(WGX10和WXG18);反硝化细菌(HF3和HF7),分离自汾河水库、大唐芙蓉园和黑河金盆水库等沉积物.放置于2 mL离心管,4℃冰箱保存.

1.1.3 底泥

本实验底泥采样于西安浐河,底泥取回后放入4℃冰箱中保存用以分析底泥各项指标(表2),底泥修复实验所用的底泥取回直接进行修复实验.

表2 底泥基本性质

Table 2 Basic properties of sediment

底泥来源	含水率/%	$\omega(\text{干物质})/\%$	$\omega(\text{有机物})/\%$	$\omega(\text{TN})/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	pH	菌量/ $\text{CFU}\cdot\text{g}^{-1}$
浐河	56.9	39.8	4.3	2.9	6.8	2.0×10^8

1.1.4 信号分子

本实验信号分子N-(3-oxohexanoyl)-L-homoserine lactone(OHHL)采购于美国公司Sigma-aldrich.该信号分子可与细胞受体,如激素、局部物质和神经递质等结合并传递信息,并通过调节细菌表面的蛋白,强化细菌生物膜的形成,有助于细菌的富集^[22].结构式如图1所示.

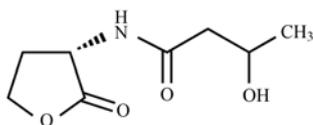


图1 信号分子OHHL化学结构式

Fig. 1 Chemical structural formula of OHHL

1.2 实验方法和步骤

1.2.1 改性沸石的制备

制备铝盐改性沸石的具体步骤如下:首先,称取 AlCl_3 质量40.00 g和106.67 g, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 质量

63.90 g和170.40 g, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 质量102.65 g和273.72 g, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 质量77.40 g和206.40 g于1 L的锥形瓶中,加入一定量蒸馏水,超声溶解后定容至1 L,即得到不同浓度和不同类型的铝盐溶液.称取100 g上述天然沸石于1 L的锥形瓶中,加入500 mL不同浓度的 AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 无机盐改性溶液,加塞摇匀后将其置于恒温振荡培养箱(24 h, 25℃, 120 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$).改性完成后,将溶液倒出并加入蒸馏水,清洗沸石3遍,以去除沸石表面所附着的盐分.清洗好的沸石置于恒温干燥箱(40℃)48 h,然后冷却至室温.最后用0.2 mm和1.9 mm过筛两遍待用.

制备NaCl改性沸石:称取100 g洗净烘干的沸石于1 L锥形瓶中,加入500 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl溶液.于上述相同条件摇床振荡,结束后倒掉上覆水,用蒸馏水将沸石清洗干净,稍后置于40℃烘箱

中烘干待用。

1.2.2 菌株活化与保存

(1) 菌株的活化 配制硝化和反硝化细菌培养基,密封后高温灭菌。灭菌后,快速置于无菌操作台待其冷却至室温,加入 1.1.2 节所述菌株摇匀后恒温振荡(3~5 d, 30℃, 120 r·min⁻¹),即得活化菌悬液。

(2) 菌株的保存 在 2 mL 灭菌的离心管中加入 1 mL 灭菌的丙三醇与 1 mL 活化好的菌液,摇匀并放置于 4℃ 的冰箱里保存待用。

1.2.3 铝盐改性挂膜沸石实验

本实验制备分两组:铝盐挂膜沸石实验组共 8 个锥形瓶,分别加入 20 g 1.2.1 节所述的铝盐改性沸石和 200 mL 的活化好的菌悬液(WGX10、WXG18、HF3 和 HF7 各 50 mL),然后加入 1.0 μmol·L⁻¹ OHHL 于好氧条件下在恒温培养箱(30℃)中静置培养 5 d。挂膜完成后倒掉上覆菌悬液,并用灭菌的超纯水清洗沸石两遍,即得到 4 种铝盐改性挂膜沸石。

将制备好的 4 种铝盐改性挂膜沸石各 5 g 加入 250 mL 具塞三角瓶中,然后向每个反应器中分别添加 200 mL 浓度分别为 20 mg·L⁻¹和 100 mg·L⁻¹的分析纯级氯化铵溶液。从其反应开始之时计时,分别在其 1、4、7 和 10 d 测定上覆水中氨氮浓度,并计算其氨氮去除量和氨氮去除率。第 10d 测定结束后,倒掉全部上清液并加入 200 mL 新鲜配制的相同浓度的氯化铵溶液进入第二轮实验周期,重复第一周期测定。

1.2.4 底泥修复实验

底泥修复挂膜沸石制备共 3 批,3 批锥形瓶中分别加入 20 g 的天然沸石、0.8 mol AlCl₃ 改性沸石和 1 mol NaCl 改性沸石,然后加入 200 mL 的菌悬液和 1.0 μmol·L⁻¹信号分子 OHHL,后续操作同上。即得到天然、AlCl₃ 和 NaCl 改性挂膜沸石。

本实验共分为 4 个反应器,其体积约 5.3 L(直径 15 cm,高 30 cm)的广口瓶。1 号未覆盖空白对照,2 号天然挂膜沸石覆盖底泥,3 号 NaCl 改性挂膜沸石覆盖底泥,4 号 AlCl₃ 改性挂膜沸石覆盖底泥。首先,在瓶中加入质量为 500 g 的沉积物(沉积物高度约为 5 cm)。然后,铺设覆盖密度为 5.20 kg·m⁻²的沸石覆盖层,约为 100 g 沸石。最后,采用虹吸方式缓慢地向反应器中加入 5 L 的实验用水(水温为室温 25℃,pH 为 6.9,溶解氧 DO 为 2.8 mg·L⁻¹)。加入上覆水后,将瓶盖打开,模拟其在自然条件下的河流环境,进行底泥修复实验。从反应器启动开始,每 5 d 进行一次取样,测定上覆水中总

氮、氨氮、硝氮和亚硝氮的浓度,共持续 30 d。第 30 d 测定结束后进行新鲜的底泥、上覆水更换进入第二轮实验周期,重复第一周期测定。

1.3 测试和分析方法

1.3.1 沸石氨氮吸附量测定方法

预处理:实验结束后,将实验沸石取出置于在 250 mL 的锥形瓶中,加入无水乙醇清洗并离心后倒掉上清液。

物理解析:将预处理得到的沸石中加入 150 mL 0.02 mol·L⁻¹的 CaCl₂ 溶液,将锥形瓶放置在摇床上进行振荡(24 h, 120 r·min⁻¹,室温),将上清液倒出并进行过滤,测定其中氨氮的含量,这部分即为挂膜沸石内物理解析的氨氮残留量。

化学解析:将物理解析后的沸石用蒸馏水清洗并再加入 150 mL 2 mol·L⁻¹的 KCl 溶液,在摇床上振荡(24 h, 120 r·min⁻¹,室温),将上清液进行过滤测定其中的氨氮含量,即为挂膜沸石内化学解析的氨氮残留量。

1.3.2 水质指标测定方法

总氮、氨氮、硝氮和亚硝氮的测定使用紫外可见分光光度计(HACH-DR5000,美国),采用文献[23]的方法。

总氮采用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;氨氮采用纳氏试剂-紫外分光光度法;硝氮采用氨基磺酸-紫外分光光度法;亚硝氮采用 *N*-(1-萘基)-乙二胺-紫外分光光度法。

1.3.3 细菌数量测定方法

总菌量的测定采用流式细胞仪(Accuri C6,美国),首先取 5 μL 的样品经 5 μmol·L⁻¹滤膜过滤后于 2 mL 灭菌的离心管中,加入 195 μL 灭菌的 PBS 缓冲剂后置于振荡悬浮器,然后加入 5 μL 的 SG 和 PI 染色剂后振动悬浮,于 30℃ 下加热 15 min,取出置于振荡悬浮器后进行测定(进样量 30 μL;速度 fast)。

1.3.4 FISH 分析方法

使用 FISH 方法测定细菌在沸石上的附着^[24]。将 5 g 生物沸石置于具塞三角瓶中并加入 200 mL 的 0.3% 无菌 NaCl 溶液,后将其振荡(48 h, 30℃, 120 r·min⁻¹)以便分离附着的生物膜。取 8 mL 悬浮液,离心(5 min, 4℃, 10 000 r·min⁻¹)后弃去上清液。然后,将细菌重新悬浮于 1 mL PBS 并重复 3 次。使用探针 EUB 338 (GCTGCCTCCCCTAGGAGT) 和 TBD1419 (ACTTCTGCCAGATTCCAC) 染色样品^[25],选用的修饰分别为 5'Texas Red 和 5'Cy3。将染色的样品放在显微镜载玻片上并风干 2 h,再用激光扫描共聚焦显微镜(Leica SP8,德国)扫描样品(放大倍

数:2 000),并通过双通道共定位分析两种染色点的占比.上述实验均在黑暗环境进行.

1.4 数据处理

1.4.1 氨氮削减量

底泥中氨氮削减量 R_n 计算如下^[26]:

$$R_n = |V(c_n^0 - c_n)|$$

上覆水中氨氮削减量 W_n 计算:

$$W_n = V(c_0 - c_n)$$

式中, R_n 为第 n 轮实验中挂膜沸石对底泥中总氮(或氨氮)的削减量(mg), W_n 为第 n 轮实验中挂膜沸石对上覆水中总氮(或氨氮)的削减量(mg), V 为反应器中上覆水的体积(L), c_n 为实验第 n 天上覆水总氮(或氨氮)浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c_0 为上覆水初始总氮(或氨氮)浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), c_n^0 为第 n 轮实验进行到最后1天时空白对照组上覆水的总氮(或氨氮)浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

1.4.2 挂膜沸石的原位再生量和原位再生率

原位再生量 m_0 计算:

$$m_0 = m - (m_1 + m_2)$$

式中, $m_1 + m_2$ 为单位质量生物膜沸石物理去除量和化学解析量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), m 为单位质量生物膜沸石对氨氮的去除总量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

原位再生率 E 计算如下:

$$E = (m_0/m) \times 100\%$$

1.4.3 沸石使用寿命

改性挂膜沸石使用寿命 T 预测计算如下:

$$T = D \times S_n / (S_n - S_{n+1})$$

式中, S_n 为第 n 轮实验中挂膜沸石对底泥的氨氮削减量(mg), D 为每轮修复周期(d).

2 结果与讨论

2.1 铝盐改性程度对沸石去除氨氮和原位再生能力的影响

本实验对比4种铝盐改性沸石 [AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$] 在加入 $1.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ OHHL 强化微生物挂膜后,不同程度 Al^{3+} 改性和高、低两种上覆水氨氮污染下的去除情况(表3).

表3 两轮实验氨氮去除量详情

Table 3 Removal of NH_4^+ in detail of two rounds of experiments

氨氮污染	Al^{3+} 改性 /mol	铝盐类型	氨氮去除量/mg		氨氮去除率/%	
			第一轮	第二轮	第一轮	第二轮
低浓度 ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.3	AlCl_3	19.0	18.9	95.0	94.4
		$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	18.0	16.5	90.0	82.5
		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	15.4	13.4	76.9	66.9
		$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	11.3	9.4	56.3	46.9
		AlCl_3	20.0	20.0	100.0	100.0
	0.8	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	17.5	15.5	87.5	77.5
		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	14.0	11.5	70.0	57.5
		$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	10.5	8.5	52.5	42.5
		AlCl_3	78.1	76.9	78.1	76.9
		$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	70.3	64.3	70.3	64.3
高浓度 ($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	67.8	59.4	67.8	59.4
		$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	35.5	28.8	35.5	28.8
		AlCl_3	83.5	82.0	83.5	82.0
	0.8	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	69.0	59.8	69.0	59.8
		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	60.0	49.5	60.0	49.5
		$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	29.0	24.5	29.0	24.5

2.1.1 低氨氮污染上覆水($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

对于低污染上覆水(图2),使用0.3 mol和0.8 mol Al^{3+} 改性后, AlCl_3 改性挂膜沸石对氨氮去除量均为最高,第一轮分别为 $19.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氨氮去除率分别高达95.0%和100%. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 改性挂膜沸石氨氮去除量次之,分别为 $18.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $17.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率分别为90.0%和87.5%. 而 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 改性后的沸石去除能力最差,仅为 AlCl_3 改性挂膜沸石的52.5%~81.0%.

第二轮中, AlCl_3 改性挂膜沸石去除量分别为 $18.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,与第一轮相差不大. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 改性挂膜沸石对氨氮的去除量为 $16.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $15.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,较第一轮下降约10%. 然而, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 改性挂膜沸石对上覆水中氨氮的去除($8.5 \sim 13.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)较第一轮下降约20%. 可见,在低污染废水中, AlCl_3 改性挂膜沸石去除能力最佳,可持续去除上覆水中氨氮.

2.1.2 高氨氮污染上覆水($100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

对于高污染上覆水(图3),4种铝盐的氨氮去

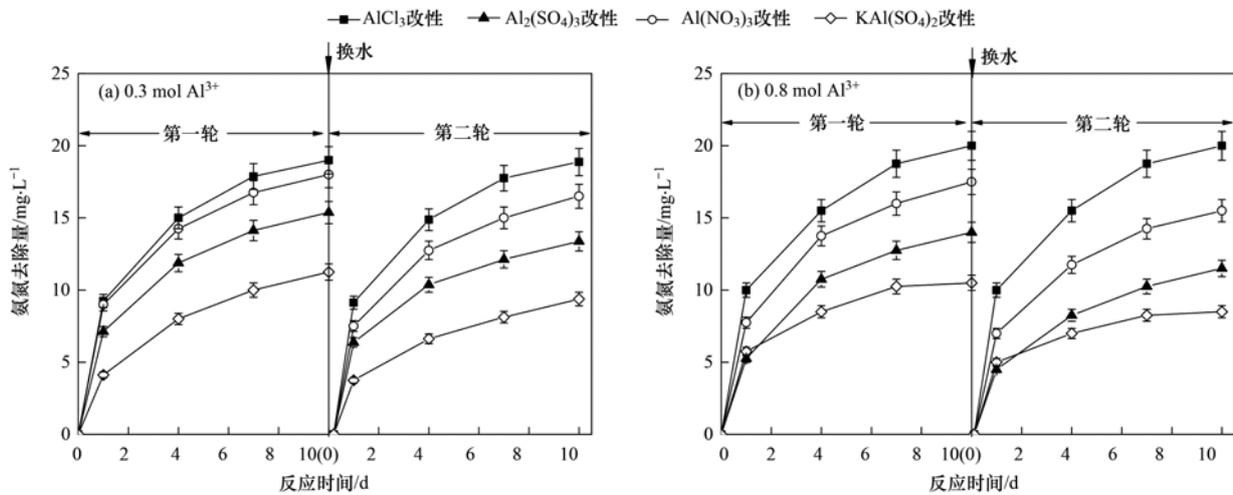


图2 低氨氮污染上覆水氨氮去除效果

Fig. 2 Removal effect on low concentrations of NH_4^+ in overlying water

除能力差别明显,顺次依次为: $\text{AlCl}_3 > \text{Al}(\text{NO}_3)_3 > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{KAl}(\text{SO}_4)_2$. 第一轮中 AlCl_3 改性挂膜后对上覆水中氨氮去除量分别为 $78.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $83.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除率维持在80%左右; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 改性挂膜沸石去除率为60%~70%,而其他两种铝盐改性挂膜沸石去除量仅为 AlCl_3 的34.7%~86.8%. 第二轮中, AlCl_3 改性挂膜后对上覆水中氨氮去除量分别为 $76.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $82.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,去除量下降的幅度不大(约1.5%). 其他3种铝盐改性沸石氨氮去除率为24.5%~70.3%,效果远低于 AlCl_3 改性挂膜沸石. 与之前陈婧等^[27]的研究相比(第一轮氨氮去除率约75%,第二轮约70%),本实验 AlCl_3 改性挂膜沸石两轮去除效果更持续和稳定.

可见,对于高低两种污染程度的废水而言, AlCl_3 改性挂膜沸石均能实现氨氮的持续去除,最佳改性浓度为 $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.2 信号分子强化沸石挂膜覆盖层对出水氮负荷的影响

将改性后的强化挂膜沸石原位覆盖在污染底泥表面进行为期60 d的修复实验. 在第二轮结束时, AlCl_3 改性挂膜沸石的上覆水中 ρ (总氮)为 $1.47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [图4(a)],可达到地表水IV类水体标准($< 1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). 相较于空白组,总氮释放量分别减少 $18.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $17.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,抑制率达到了85.2%和92.1%. NaCl 改性挂膜沸石效果次之,抑制率为79.5%和78.8%. 天然挂膜沸石效果最差($6.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $7.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),两轮实验均未达到地表水V类水体标准[ρ (总氮) $> 2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$].

和总氮规律类似, AlCl_3 改性挂膜沸石对氨氮的释放也可达到有效的抑制[图4(b)],两轮修复实验中,上覆水中 ρ (氨氮)仅为 $0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,达到了地表水III类水体水质标准(< 1.0

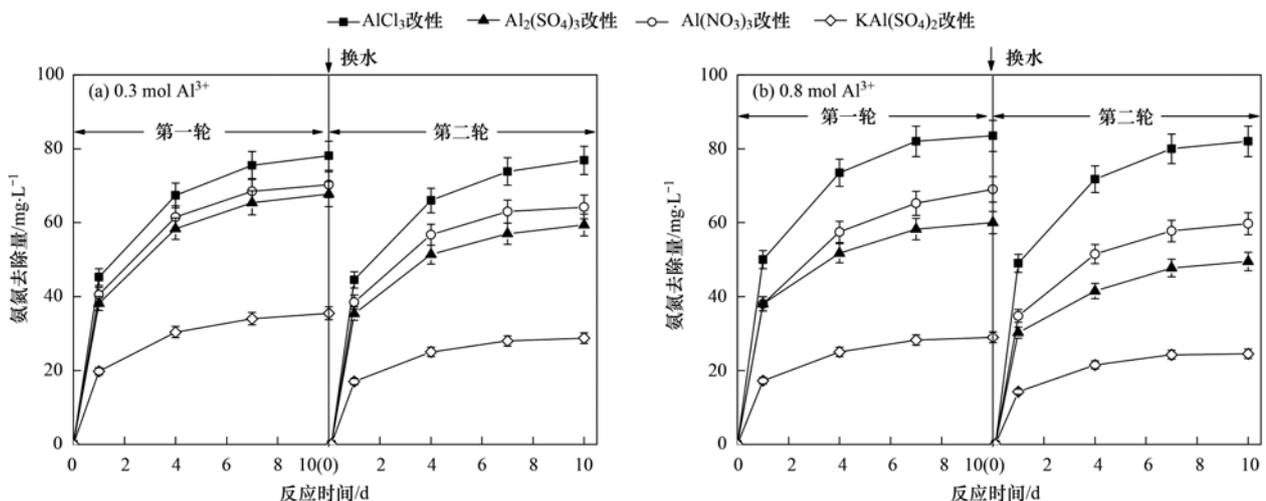


图3 高氨氮污染上覆水氨氮去除效果

Fig. 3 Removal effect on high concentrations of NH_4^+ in overlying water

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$),抑制率分别达到 98.0% 和 93.2%. 同时 NaCl 改性和天然挂膜沸石在两轮底泥修复实验后,上覆水中 ρ (氨氮) 别为 $5.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

控制效果较差,各体系氨氮去除指标见表 4. 由此可见, AlCl_3 改性挂膜沸石可持续抑制底泥中氨氮的释放.

表 4 各体系氨氮去除指标

Table 4 Removal of NH_4^+ in each system

体系	氨氮削减量/mg	沸石残留量/mg	生物去除氨氮量/mg	原位再生率/%
未改性	78.1	54.3	23.8	30.5
NaCl 改性	113.1	52.8	60.3	53.3
AlCl_3 改性	133.0	51.6	86.4	64.9

与此同时,底泥向上覆水中自然释放的硝氮量约为 $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [图 4(c)],亚硝氮量在 $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右[图 4(d)]. 在使用 AlCl_3 改性挂膜沸石原位覆盖底泥时,两轮底泥修复实验后上覆水中 ρ (硝氮) 和 ρ (亚硝氮) 维持在 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除

率分别达到了 80.0% 和 96.4%,是天然挂膜沸石(28.4% 和 38.8%) 和 NaCl 改性挂膜沸石(56.8% 和 72.4%) 的 1.3~2.8 倍. 表明 AlCl_3 改性挂膜沸石对底泥同样具有持续修复能力,进而提高上覆水水质.

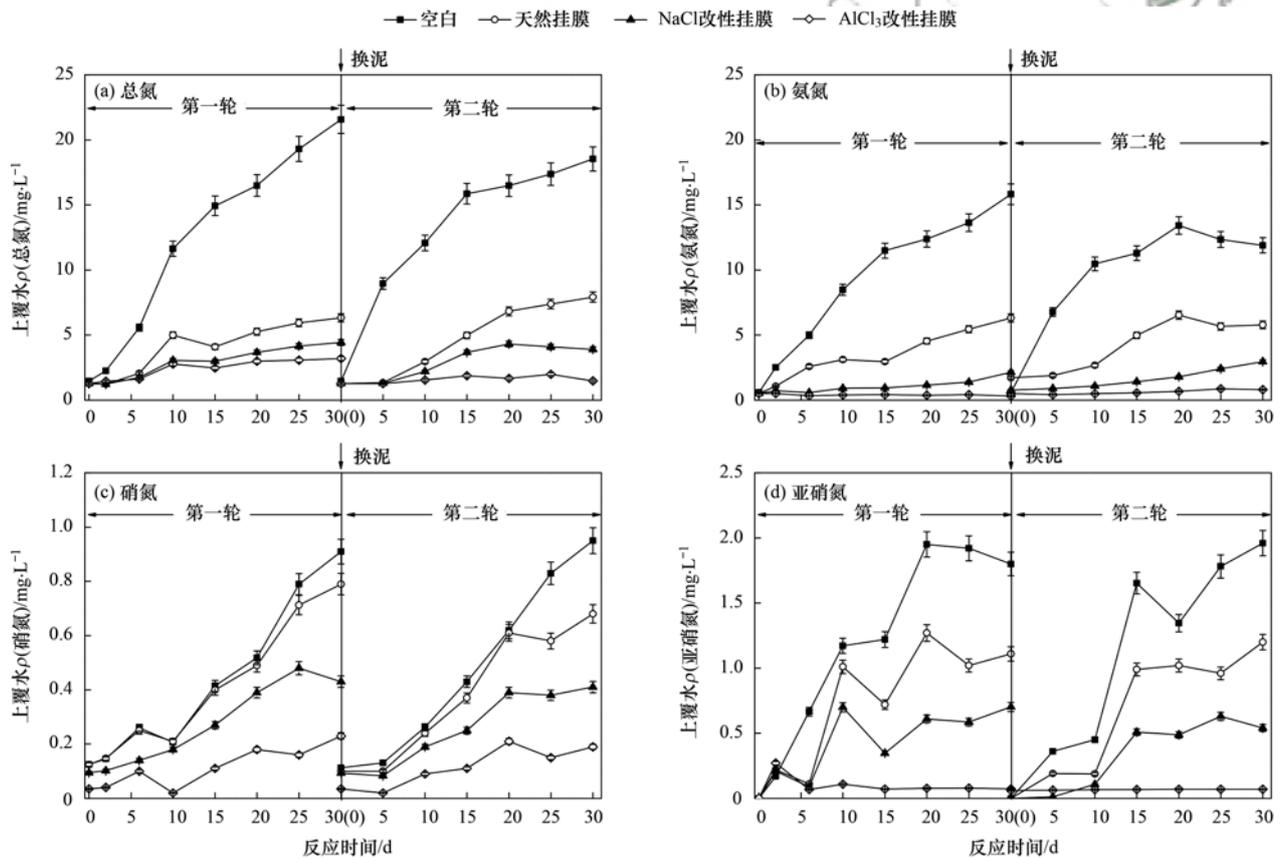


图 4 两轮实验出水的氮负荷指标

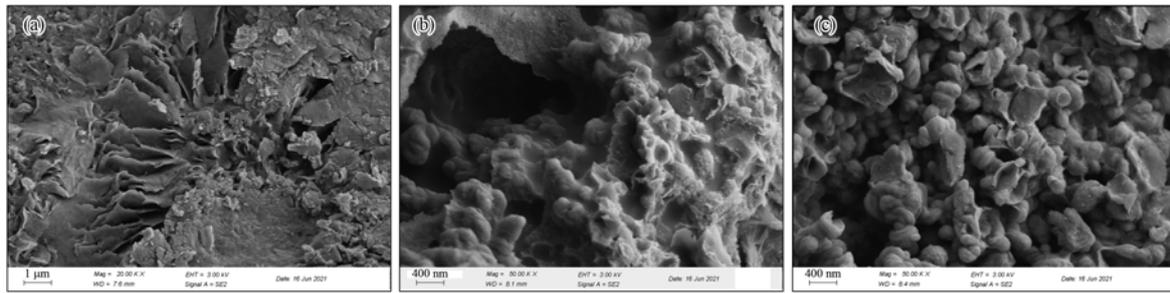
Fig. 4 Nitrogen load of effluent index in two rounds of experiments

Huang 等^[28] 的研究使用紫色母岩对沉积物进行原位覆盖修复 46 d. 总氮、氨氮和硝氮的抑制量仅分别为 2.2、2.0 和 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 可见, AlCl_3 改性强化挂膜沸石对底泥释放的总氮(85.2% 和 93.2%) 和氨氮(98.0% 和 93.2%) 达到有效地抑制,并且能将硝氮持续维持在较低水平,实现出水浓度均达地表水Ⅲ类水质标准.

2.3 信号分子强化挂膜沸石修复底泥机制和使用寿命分析

2.3.1 信号分子强化挂膜沸石修复底泥机制分析

SEM 可以看出天然沸石表面粗糙且孔隙发达,有利于细菌的附着(图 5). 经 AlCl_3 改性挂膜后,表面细菌附着较为明显,但比较分散. 添加信号分子后的 AlCl_3 改性挂膜沸石表面群聚众多细



(a) 未挂膜, (b) AlCl_3 改性挂膜, (c) 添加 OHHL 后 AlCl_3 改性挂膜

图 5 沸石附着微生物 SEM 图片

Fig. 5 SEM image of bacteria attached on zeolite

菌,呈团状吸附于材料表面.这说明信号分子对细菌具有凝聚作用,增强细菌在沸石表面的附着量^[29,30],以加强生物作用提高挂膜后的氨氮去除和生物再生.

LSCM 可看出 AlCl_3 改性挂膜沸石的细菌(蓝色荧光标记)聚集程度最大,明显多于 NaCl 改性和天然沸石上细菌附着量,这与 SEM 表现一致(图 6).

其中粉色荧光标记的反硝化菌在 AlCl_3 改性挂膜沸石上数量占比较大,经 30 d 修复实验后细菌聚集优势依然明显.对比发现,NaCl 改性和天然挂膜沸石的反硝化菌数量占比小,且 30 d 后减小明显.细菌中的群体感应现象是由特定于不同物种的信号分子调控的^[31],这也说明 OHHL 是能够调控该菌种的有效信号分子.

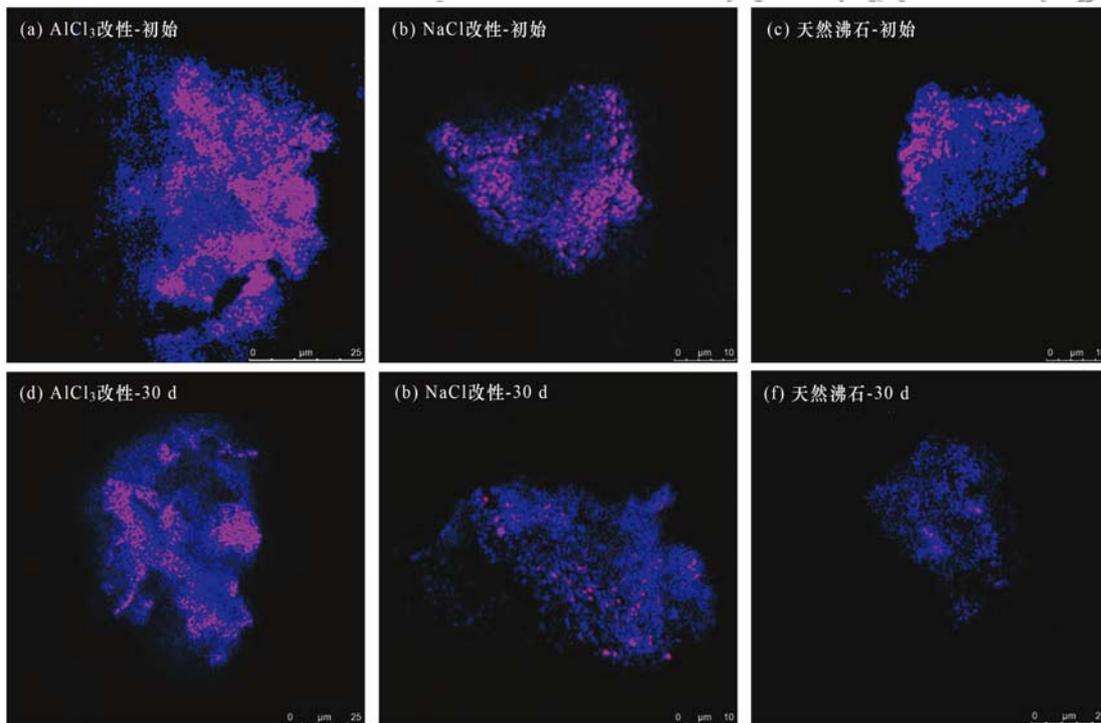


图 6 沸石附着微生物激光共聚焦扫描图片

Fig. 6 LSCM image of bacteria attached on zeolite

进一步分析,在使用 3 种挂膜沸石对污染底泥进行原位覆盖后的第一轮初期, AlCl_3 改性挂膜沸石上附着的反硝化菌数量占比达 82.1%,此时该沸石的总氮和氨氮削减量均为最大(分别为 96.9 mg 和 77.5 mg).而 NaCl 改性与天然挂膜沸石上的反硝化菌数量占比仅为 59.2% 和 38.7%,削减量也相应低于 AlCl_3 改性挂膜的数值.经 30 d 实验后, AlCl_3 改性挂膜沸石上附着的反硝化菌数量占比较第一轮有

所减少(占比为 61.1%),但也高于其他两组(25.5% 和 9.4%).与此同时, AlCl_3 改性挂膜沸石的总氮和氨氮削减量仍为最大(分别为 85.3 mg 和 55.4 mg).而 NaCl 改性与天然挂膜沸石反硝化菌削减量(总氮: 72.1 mg 和 53.0 mg; 氨氮: 44.7 mg 和 30.6 mg)也低于前者相应数值[图 7(c)].

本实验结果表明: AlCl_3 改性挂膜沸石(挂膜时投加 $1.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 信号分子 OHHL)原位修复底泥

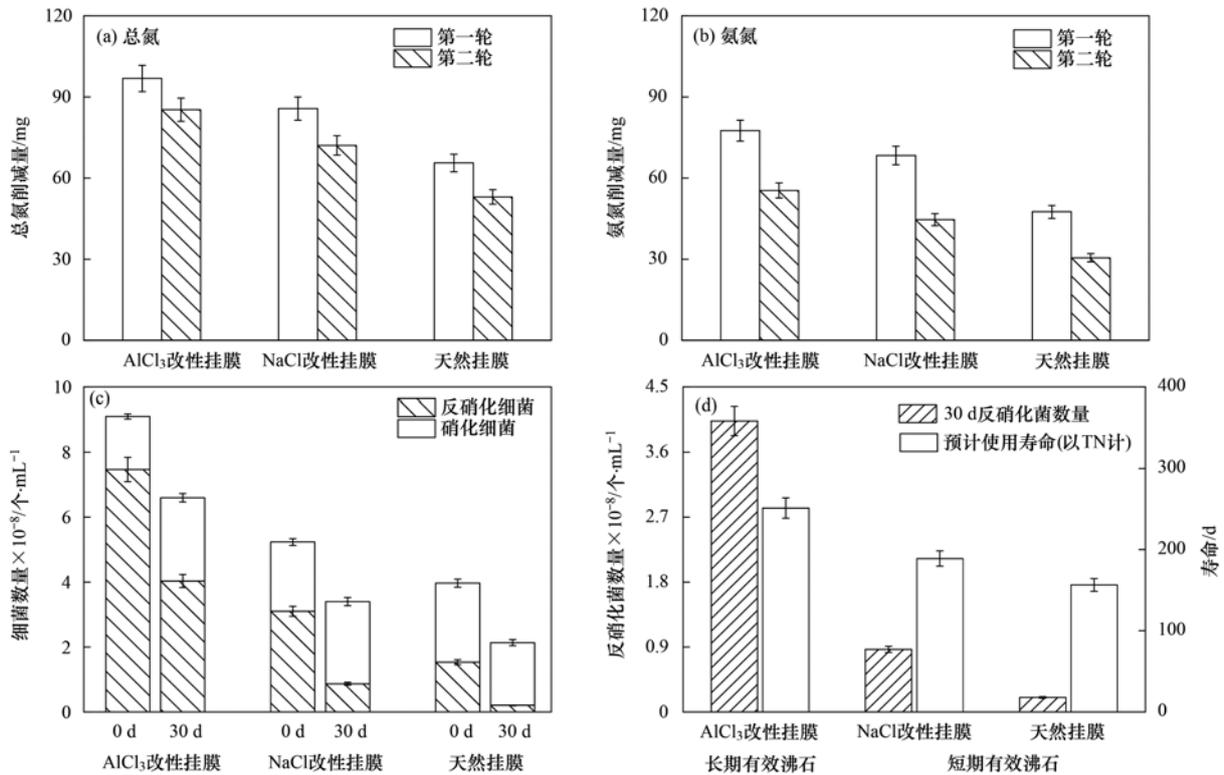


图 7 各体系氮负荷指标、菌量占比情况和沸石使用寿命对比

Fig. 7 Comparison of nitrogen load, proportion of bacteria, and service life in each system

由于沸石上附着的细菌量较多,反硝化菌数量占比大(82.1%和61.1%),所以沸石的生物再生率较高,进而对底泥释放的物质达到了有效和持续地抑制。

相较于传统的纯物理改性沸石,加入信号分子的改性挂膜沸石不仅能有效吸附,还能实现原位再生,持续去除氮负荷,达到修复底泥的目的.与此同时,附着在沸石上的硝化和反硝化细菌共同作用,将底泥释放的氨氮通过硝化和反硝化作用转化为氮气,彻底降低了水中的氮负荷(图8).这与辛慧敏

等^[32]的研究发现,底泥中反硝化细菌的繁殖,能加速底泥中硝酸盐的消耗,从而降低了上覆水体的硝态氮二次污染的理念一致。

2.3.2 信号分子强化挂膜沸石使用寿命预计分析

根据两轮实验中总氮削减量预测该批沸石使用寿命[图7(d)].根据1.4.3节所述公式可知,AlCl₃改性挂膜沸石预计使用寿命为251 d,比天然(156 d)和NaCl挂膜沸石(189 d)延长约2~3月.作为长期有效沸石的AlCl₃改性挂膜沸石上附着的反硝化细菌数量占比约为天然和NaCl挂膜沸石的1.4~

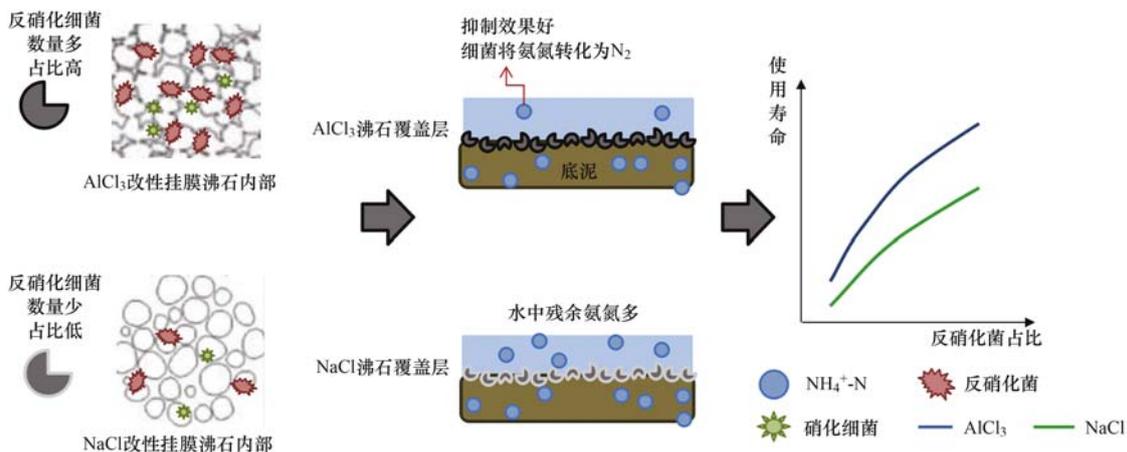


图 8 信号分子强化改性挂膜沸石持续抑制沉积物中氨氮释放的机制

Fig. 8 Mechanism of persistent inhibition of ammonium released from contaminated sediments through biofilm-modified zeolite enhanced by signaling molecules

2.1 倍,且 30 d 修复后为原来的 2.4~6.5 倍。可见,反硝化细菌数量占比大是沸石使用寿命长的限制因素。

3 结论

(1) 相较于 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 改性挂膜沸石, AlCl_3 改性挂膜沸石能实现持续地去除上覆水中不同浓度的氨氮,并且最佳改性浓度为 $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(2) AlCl_3 改性挂膜沸石对底泥修复效果优于 NaCl 改性挂膜沸石,对底泥释放的总氮(抑制率 85.2% 和 93.2%) 和氨氮(抑制率 98% 和 93.2%) 均能有效地抑制,并且将硝氮持续抑制在较低水平,实现出水浓度均达地表水 III 类水质指标。

(3) 添加信号分子 OHHL 后, AlCl_3 改性挂膜沸石表面生物附着量大且反硝化细菌数量占比(82.1% 和 61.1%) 高,原位再生能力强(再生率达 64.9%),使用寿命长达 251 d。

参考文献:

- [1] 刘德永. 湖泊水库富营养化问题探讨及防治措施[J]. 资源节约与环保, 2019, (4): 14.
- [2] 黄廷林, 路程, 周真明, 等. 沸石与生物沸石薄层覆盖技术削减富营养化景观水体氮比较研究[J]. 环境工程学报, 2013, 7(11): 4290-4294.
Huang T L, Lu C, Zhou Z M, et al. Comparative investigation of zeolite and biozeolite thin-layer capping for nitrogen reduction from eutrophic landscape water body[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(11): 4290-4294.
- [3] 刘臣伟, 汪德耀. 湖泊富营养化内源污染的机理和控制技术研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(S2): 814-818.
Liu C W, Wang D G. Principle and control of eutrophication for lakes polluted by internal origin[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, 25(S2): 814-818.
- [4] 朱广伟, 陈英旭, 田光明. 水体沉积物的污染控制技术研究进展[J]. 农业环境保护, 2002, 21(4): 378-380.
Zhu G W, Chen Y X, Tian G M. Reviews on development of pollution control techniques of sediment[J]. Agro-Environmental Protection, 2002, 21(4): 378-380.
- [5] Shirvani M, Kalbasi M, Shariatmadari H, et al. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: isotherm hysteresis[J]. Chemosphere, 2006, 65(11): 2178-2184.
- [6] 唐朝春, 许荣明. 吸附法处理氨氮废水研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(1): 156-160.
Tang C C, Xu R M. Progress of adsorption treatment of ammonia nitrogen wastewater[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(1): 156-160.
- [7] Guaya D, Valderrama C, Farran A, et al. Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 271: 204-213.
- [8] Yousef R I, El-Eswed B, Al-Muhtaseb A H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: kinetics, mechanism, and thermodynamics studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 1143-1149.
- [9] Li Y W, Fan Y, Li X D, et al. Evaluation of zeolite/hydrous aluminum oxide as a sediment capping agent to reduce nutrients level in a pond[J]. Ecological Engineering, 2017, 101: 170-178.
- [10] 孙同喜, 郑萌璐, 蒋轶锋, 等. NaCl 改性沸石对氨氮吸附性能的研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(10): 46-50, 71.
Sun T X, Zheng M L, Jiang Y F, et al. Effect of NaCl modification on ammonia-nitrogen adsorption property of zeolite[J]. Environmental Pollution and Control, 2010, 32(10): 46-50, 71.
- [11] Fan J W, Wu H X, Liu R Y, et al. Non-thermal plasma combined with zeolites to remove ammonia nitrogen from wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123627.
- [12] Jing L, Chen B, Wen D Y, et al. The removal of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ from atrazine production wastewater treatment using UV/O_3 : experimental investigation and kinetic modeling[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(3): 2691-2701.
- [13] Pradhan S, Fan L H, Roddick F A. Removing organic and nitrogen content from a highly saline municipal wastewater reverse osmosis concentrate by $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2\text{-BAC}$ treatment[J]. Chemosphere, 2015, 136: 198-203.
- [14] Wang J L, Song M R, Chen B Y, et al. Effects of pH and H_2O_2 on ammonia, nitrite, and nitrate transformations during $\text{UV}254\text{nm}$ irradiation: implications to nitrogen removal and analysis[J]. Chemosphere, 2017, 184: 1003-1011.
- [15] 刘嘉夫, 马越, 谭盼. 沸石联合固定化微生物技术抑制沉积物氨氮释放[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(34): 10232-10237.
Liu J F, Ma Y, Tan P. Study on mechanism of removing ammonium from water by clinoptilolite-microbe combined immobilization technology[J]. Science Technology and Engineering, 2013, 13(34): 10232-10237.
- [16] 温晓芳, 黄俊生. 细菌的群体感应及其信号分子[J]. 华南热带农业大学学报, 2005, 11(1): 31-35.
Wen X F, Huang J S. Quorum-sensing of bacteria and its signal molecules[J]. Journal of South China University of Tropical Agriculture, 2005, 11(1): 31-35.
- [17] Whitehead N A, Barnard A M L, Slater H, et al. Quorum-sensing in gram-negative bacteria[J]. FEMS Microbiology Reviews, 2001, 25(4): 365-404.
- [18] Ren T T, Yu H Q, Li X Y. The quorum-sensing effect of aerobic granules on bacterial adhesion, biofilm formation, and sludge granulation[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 88(3): 789-797.
- [19] 张新颖, 余杨波, 王美银, 等. 天然斜发沸石的氨氮改性吸附与化学再生[J]. 环境化学, 2016, 35(5): 1058-1066.
Zhang X Y, Yu Y B, Wang M Y, et al. Modification and chemical regeneration of natural clinoptilolite for ammonium nitrogen adsorption[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(5): 1058-1066.
- [20] Lu Z D, Li C, Jing Z B, et al. Implication on selection and replacement of granular activated carbon used in biologically activated carbon filters through meta-omics analysis[J]. Water Research, 2021, 198, doi: 10.1016/j.watres.2021.117152.
- [21] 徐金兰, 黄廷林, 蔡道健. 挂膜沸石覆盖技术修复富营养化水体的研究[J]. 中国给水排水, 2010, 26(19): 37-40.
Xu J L, Huang T L, Cai D J. Bio-zeolite covering technology for remediation of eutrophic water bodies[J]. China Water &

- Wastewater, 2010, **26**(19): 37-40.
- [22] 牛雪艳, 张海军, 白学贵, 等. 蛋白组学解析拟南芥响应细菌信号分子 N-3-oxo-hexanoyl-homoserine-lactone(OHHL)的机制[J]. 植物分类与资源学报, 2011, **33**(4): 389-395.
- Niu X Y, Zhang H J, Bai X G, *et al.* Proteomics reveal the molecular mechanism of Arabidopsis thaliana on bacterial signal N- 3-oxo-hexanoyl-homoserine-lactone (OHHL) [J]. Plant Diversity and Resources, 2011, **33**(4): 389-395.
- [23] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [24] Amann R I. In situ identification of micro-organisms by whole cell hybridization with rRNA-targeted nucleic acid probes [A]. In: Akkermans D L, Van Elsas J D, De Bruijn F J (Eds.). Molecular Microbial Ecology Manual [M]. Dordrecht: Springer, 1995. 331-345.
- [25] 邓黛青, 李光明, 周仰原, 等. FISH 荧光原位杂交技术在污水生物脱氮研究中的应用 [J]. 微生物学通报, 2006, **33**(2): 132-136.
- Deng D Q, Li G M, Zhou Y Y, *et al.* Application of fluorescence in situ hybridization in research on biological removal of nitrogen from wastewater [J]. Microbiology China, 2006, **33**(2): 132-136.
- [26] Xu J L, Wang R, Li L, *et al.* Effective inhibition of ammonium released from heavily contaminated sediments through selective oxidation with zeolite layer [J]. Geomicrobiology Journal, 2020, **37**(3): 287-300.
- [27] 陈婧, 汪晓军, 陈静, 等. 臭氧加速人造沸石的合成及其对氨氮吸附特性影响 [J]. 环境化学, 2019, **38**(4): 903-910.
- Chen J, Wang X J, Chen J, *et al.* Accelerated synthesis of artificial zeolite by ozone and its effect on adsorption characteristics of ammonium [J]. Environmental Chemistry, 2019, **38**(4): 903-910.
- [28] Huang X J, Shi W H, Ni J P, *et al.* Evaluation of laboratory-scale in situ capping sediments with purple parent rock to control the eutrophication [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(8): 7114-7123.
- [29] Visentainer J E L, Lieber S R, Persoli L B L, *et al.* Relationship between cytokine gene polymorphisms and graft-versus-host disease after allogeneic stem cell transplantation in a Brazilian population [J]. Cytokine, 2005, **32**(3-4): 171-177.
- [30] Rutherford S T, Bassler B L. Bacterial quorum sensing: its role in virulence and possibilities for its control [J]. Cold Spring Harbor Perspectives in Medicine, 2012, **2**(11), doi: 10.1101/cshperspect.a012427.
- [31] Boyer M, Wisniewski-Dyé F. Cell-cell signalling in bacteria: not simply a matter of quorum [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2009, **70**(1): 1-19.
- [32] 辛慧敏, 林建伟, 詹艳慧. 反硝化细菌、硝酸钙和锆改性沸石联用对底泥中氮磷迁移转化的影响及硝态氮释放风险评估 [J]. 环境科学, 2021, **42**(4): 1847-1860.
- Xin H M, Lin J W, Zhan Y H. Effect of the combined use of denitrifying bacteria, calcium nitrate, and zirconium-modified zeolite on the mobilization of nitrogen and phosphorus in sediments and evaluation of its nitrate-nitrogen releasing risk [J]. Environmental Science, 2021, **42**(4): 1847-1860.

CONTENTS

Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metals in Urban Soils of Major Cities in China	PENG Chi, HE Ya-lei, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i>	(1)
Environmental Behaviors of Plant Growth Regulators in Soil; A Review	CHEN Liang, HOU Jie, HU Xiao-lei, <i>et al.</i>	(11)
Preparation and Application of Magnetic Water Treatment Materials Based on Iron Sludge	ZENG Hui-ping, ZHAI Long-xue, LI Dong, <i>et al.</i>	(26)
Meta-analysis of the Impact of Different Ozone Metrics on Total Mortality in China	RUAN Fang-fang, LIU Ji-xin, CHEN Zhi-wei, <i>et al.</i>	(37)
Variation Characteristics and Potential Sources of the Mt. Haituo Aerosol Chemical Composition in Different Pollution Processes During Winter in Beijing, China	ZHAO De-long, WANG Fei, LIU Dan-tong, <i>et al.</i>	(46)
Real-time Source Apportionment of PM _{2.5} and Potential Geographic Origins of Each Source During Winter in Wuhan	JIANG Shu-ning, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i>	(61)
Spatiotemporal Distribution and Seasonal Characteristics of Regional Transport of PM _{2.5} in Yuncheng City	WANG Yun-tao, ZHANG Qiang, WEN Xiao-yu, <i>et al.</i>	(74)
Three-dimensional Structure Variation of PM _{2.5} During Cold Front Advance in Eastern China	MOU Nan-nan, ZHU Bin, LU Wen	(85)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area	LI Yan-xi, XIE Dan-ping, LI Yu-qing, <i>et al.</i>	(93)
Atmospheric VOCs Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Large-scale Integrated Industrial Area and Surrounding Areas in Southwest China	LI Ling, ZHANG Dan, HU Wei, <i>et al.</i>	(102)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Lhasa	YU Jia-yan, HAN Yan, CHEN Mu-lan, <i>et al.</i>	(113)
Variation Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) Volume Fraction During Hangzhou COVID-19 Period	LIN Xu, YAN Ren-chang, JIN Jia-jia, <i>et al.</i>	(123)
Role of Atmospheric VOCs in Ozone Formation in Summer in Shanghai Suburb	FANG Qin, NIU Si-ping, CHEN Yu-dong, <i>et al.</i>	(132)
Characteristics of VOCs and Formation Potentials of O ₃ and SOA in Autumn and Winter in Tongchuan, China	YI Xiao-xiao, LI Jiang-hao, LI Guang-hua, <i>et al.</i>	(140)
Emission Characteristics and Emission Factors of Volatile Organic Compounds from E-waste Dismantling and Recycling Processes	XIE Dan-ping, HUANG Zhong-hui, LIU Wang, <i>et al.</i>	(150)
Nonlinear Response Relationship Between Ozone and Precursor Emissions in the Pearl River Delta Region Under Different Transmission Channels	WU Yong-kang, CHEN Wei-hua, YAN Feng-hua, <i>et al.</i>	(160)
Characteristics of Ozone Pollution and Influencing Factors in Urban and Suburban Areas in Zibo	WANG Yu-yan, YANG Wen, WANG Xiu-yan, <i>et al.</i>	(170)
Pollution Characteristics and Health Risk of Heavy Metals in Fugitive Dust Around Zhaotong City	PANG Xiao-chen, HAN Xin-yu, SHI Jian-wu, <i>et al.</i>	(180)
Characteristics of Microplastic Present in Urban Road Dust	FANG Qin, NIU Si-ping, CHEN Yu-dong, <i>et al.</i>	(189)
Stable Isotopes of Precipitation in the Eastern Tarim River Basin and Water Vapor Sources	SONG Yang, WANG Sheng-jie, ZHANG Ming-jun, <i>et al.</i>	(199)
Characteristics and Risk Assessment of Antibiotic Contamination in Chishui River Basin, Guizhou Province, China	WU Tian-yu, LI Jiang, YANG Ai-jiang, <i>et al.</i>	(210)
Hydrochemical Characteristics and Controlling Factors of Surface Water and Groundwater in Wuding River Basin	LI Shu-jian, HAN Xiao, WANG Wen-hui, <i>et al.</i>	(220)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of the Fuhe River Influenced Area, Baiyangdian Lake	CHEN Xing-hong, LI Li-qing, ZHANG Mei-yi, <i>et al.</i>	(230)
Occurrence Characteristics of Microplastics in Mangrove Sediments in the Jiulong River Estuary and the Association with Heavy Metals	LIU Chang-jun, LUO Zhuan-xi, YAN Yu, <i>et al.</i>	(239)
Quantitative Analysis of the Correlation Between Macroenthos Community and Water Environmental Factors and Aquatic Ecosystem Health Assessment in the North Canal River Basin of Beijing	HU Xiao-hong, ZUO De-peng, LIU Bo, <i>et al.</i>	(247)
Analysis on the Spatial Variability Mechanism of the Characteristic Water Quality Factors of Urban River Channel Reclaimed Water	LIU Quan-zhong, PENG Ke, SU Zhen-hua, <i>et al.</i>	(256)
DOM Characteristics Analysis of Surface Sediment-overlying Water in Suzhou Landscape River Course	LI Chao-nan, HE Jie, ZHU Xue-hui, <i>et al.</i>	(267)
Distribution of Typical Pollutants from Rainwater Sewer Sediments in Suzhou City	YE Rong, SHENG Ming-jun, JIANG Yong-bo, <i>et al.</i>	(277)
Persistent Inhibition of Ammonium Released from Contaminated Sediments Through a Modified Zeolite and Biofilm System Enhanced by Signaling Molecules	XU Jin-lan, XU Yang, LI Xiu-min, <i>et al.</i>	(285)
Effects of the Three Gorges Reservoir Operation on Vertical Distribution of Chlorophyll a and Environmental Factors in Tributaries	TIAN Pan, LI Ya-li, LI Ying-jie, <i>et al.</i>	(295)
Characteristic Analysis of <i>nirS</i> Denitrifying Bacterial Community in Lijiahe Reservoir During Stratification	LIANG Wei-guang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i>	(306)
Spatial and Temporal Distribution of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Sediments of Gangan Reservoir	ZHANG Zi-wei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i>	(314)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements for Groundwater in the Ningxia Region of China	WANG Xiao-dong, TIAN Wei, ZHANG Xue-yan	(329)
Geochemical Characteristics and Driving Factors of High-Iodine Groundwater in Rapidly Urbanized Delta Areas: A Case Study of the Pearl River Delta	LU Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(339)
Multimedia Distribution Characteristics and Risk Assessment of 22 PPCPs in the Water Environment of Qingpu District, Yangtze River Delta Demonstration Area	ZHANG Zhi-bo, DUAN Yan-ping, SHEN Jia-hao, <i>et al.</i>	(349)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of 209 Polychlorinated Biphenyls in Dongting Lake and the Inflow Rivers	HUANG Zhi-feng, ZHENG Bing-hui, YIN Da-qiang, <i>et al.</i>	(363)
Estimation of Nitrous Oxide Emission from River System Based on Water Discharge and Dissolved Nitrous Oxide Concentration	LI Bing-qing, HU Min-peng, WANG Ming-feng, <i>et al.</i>	(369)
Comparison Between Tributary and Main Stream and Preliminary Influence Mechanism of CO ₂ Flux Across Water-air Interface in Wanzhou in the Three Gorges Reservoir Area	QIN Yu, OUYANG Chang-yue, WANG Yu-xiao, <i>et al.</i>	(377)
Preparation of Functional Attapulgite Composite and Its Adsorption Behaviors for Congo Red	LIAO Xiao-feng, ZHONG Jing-ping, CHEN Yun-nen, <i>et al.</i>	(387)
Adsorption Characteristics and Long-term Effectiveness Evaluation of Iron-nitrogen Co-doped Biochar for Secondary Water-Soluble Organic Matter	WU Chen-xi, XU Lu, JIN Xin, <i>et al.</i>	(398)
Nitritation Performance of Zeolite Moving Bed Biofilm Reactor for Ammonium Wastewater Treatment	DENG Cui-lan, GUO Lu, WANG Xiao-jun, <i>et al.</i>	(409)
Effect of Temperature on ANAMMOX Process in Sequencing Batch Biofilm Reactors; Nitrogen Removal Performance and Bacterial Community	WU Shan, WANG Shu-ya, WANG Fen, <i>et al.</i>	(416)
Effects of Carriers on ANAMMOX Sludge Activity Recovery and Microbial Flora Characteristics	LUO Jing-wen, YANG Jin-jin, LI Shao-kang, <i>et al.</i>	(424)
Spatial Distribution and Source Analysis of Soil Heavy Metals in a Small Watershed in the Mountainous Area of Southern Ningxia Based on PMF Model	XIA Zi-shu, BAI Yi-ru, WANG You-qi, <i>et al.</i>	(432)
Heavy Metal Concentration Characteristics and Health Risks of Farmland Soils in Typical Pyrite Mining Area of the Central Zhejiang Province, China	CHENG Xiao-meng, SUN Bin-bin, WU Chao, <i>et al.</i>	(442)
Risk Zoning of Heavy Metals in a Peri-urban Area in the Black Soil Farmland Based on Agricultural Products	WU Song-ze, WANG Dong-yan, LI Wen-bo, <i>et al.</i>	(454)
Main Control Factors of Cadmium Content in Rice in Carbonate Rock Region of Guangxi Based on the DGT Technique	SONG Bo, XIAO Nai-chuan, MA Li-jun, <i>et al.</i>	(463)
Inhibitory Effects of Soil Amendment Coupled with Water Management on the Accumulation of Cd and Pb in Double-Cropping Rice	LI Lin-feng, WANG Yan-hong, LI Yi-chun, <i>et al.</i>	(472)
Characteristics and Health Risk Assessment of Cadmium, Lead, and Arsenic Accumulation in Leafy Vegetables Planted in a Greenhouse	DONG Jun-wen, GAO Pei-pei, SUN Hong-xin, <i>et al.</i>	(481)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls in E-waste Disposal Residue-Soil-Vegetable	ZHANG Ya-ping, LU Zhan-lu, WANG Xian-jiang, <i>et al.</i>	(490)
Soil-crop Distribution and Health Risk Assessment of Organochlorine Pesticides on Typical Agricultural Land in Southern Leizhou Peninsula	LIANG Xiao-hui, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i>	(500)
Effects of Heavy Metal Content on Fungal Community Structure in Urban Soil	GUO Da-lu, ZHANG Jian, SHEN Si, <i>et al.</i>	(510)
Effects of Long-term Fertilization on Soil Nutrient Characteristics and Microbial Resource Restrictions in a Terrace on the Loess Plateau	WU Chun-xiao, GAO Xiao-feng, YAN Ben-shuai, <i>et al.</i>	(521)
Microbial Composition and Diversity in Soil of <i>Torreya grandis</i> cv. <i>Merrillii</i> Relative to Different Cultivation Years After Land Use Conversion	JIANG Ni-wen, LIANG Chen-fei, ZHANG Yong, <i>et al.</i>	(530)
Effect of Combined Application of Biochar with Chemical Fertilizer and Organic Fertilizer on Soil Phosphatase Activity and Microbial Community	YANG Wen-na, YU Luo, LUO Dong-hai, <i>et al.</i>	(540)
Extracellular Enzyme Stoichiometry and Microbial Metabolism Limitation During Vegetation Restoration Process in the Middle of the Qinling Mountains, China	XUE Yue, KANG Hai-bin, YANG Hang, <i>et al.</i>	(550)
Effects of Biodegradable Film Raw Material Particles on Soil Properties, Wheat Growth, and Nutrient Absorption and Transportation	MIN Wen-hao, WANG Chun-li, WANG Li-wei, <i>et al.</i>	(560)
Effects of Stalk Incorporation on Soil Carbon Sequestration, Nitrous Oxide Emissions, and Global Warming Potential of a Winter Wheat-Summer Maize Field in Guanzhong Plain	WAN Xiao-nan, ZHAO Ke-yue, WU Xiong-wei, <i>et al.</i>	(569)