

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第10期

Vol.38 No.10

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

中国城市热岛时空特征及其影响因子的分析	曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 徐家平 (3987)
卫星遥感在 NO ₂ 总量控制中的应用	武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇 (3998)
京津冀城市群空气污染的模式总结与治理效果评估	王振波, 梁龙武, 林雄斌, 刘海猛 (4005)
南京北郊冬春季气溶胶数浓度变化特征分析	吴丹, 张璠, 刘刚, 吴明, 夏俊荣, 盖鑫磊, 李凤英, 杨孟 (4015)
冬季临安大气本底站气溶胶来源解析及其粒径分布特征	施双双, 王红磊, 朱彬, 林旭, 郭婷, 沙丹丹, 蒋琳, 张玉欣, 师远哲 (4024)
成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征	陶月乐, 李亲凯, 张俊, 李斯奇, 李晓东 (4034)
泉州市大气 PM _{2.5} 中水溶性离子季节变化特征及来源解析	张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 张棕巍, 许文质 (4044)
2011~2012 年北京大气 PM _{2.5} 中重金属的污染特征与来源分析	周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 段菁春, 谭吉华, 张元勋, 贺克斌, 马永亮 (4054)
厦门海沧区 PM _{2.5} 中金属元素污染评价及来源分析	赵莉斯, 于瑞莲, 徐玲玲, 胡恭任, 吴鑫, 陈衍婷 (4061)
道路扬尘 PM _{2.5} 中金属元素污染特征及健康风险评估	张静, 张衍杰, 方小珍, 李凤华, 吴琳, 毛洪钧 (4071)
福建九仙山大气 PM ₁₀ 及部分化学组成的季节变化	魏雅, 林长城, 胡清华, 吴水平 (4077)
北京城区冬季空气污染时期 C2~C6 碳氢化合物含量特征	李月, 魏巍, 杨干, 陈东升, 程水源, 韩力慧 (4084)
2016 年北京市春节大气颗粒物污染特征激光雷达监测分析	石琳琳, 李令军, 李倩, 姜磊, 周一鸣, 李云婷, 刘保献, 张大伟 (4092)
廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性	李磊, 赵玉梅, 王旭光, 刘炜, 佟洁, 宋丽芸, 李怀瑞, 王清川 (4100)
人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响	赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军 (4108)
岩溶区水库冬季溶解有机质组成特征及来源:以桂林五里峡水库为例	卢晓斌, 彭文杰, 李强, 房君佳, 靳振江, 宋昂, 黄炳惠, 于爽 (4120)
岩溶关键带微量元素运移的时空变化:以豫西鸡冠洞为例	梁沙, 杨琰, 张娜, 孙喆, 张萍, 田宁, 凌新有, 任小敏 (4130)
龟石水库夏季富营养化状况与蓝藻水华暴发特征	苟婷, 马千里, 王振兴, 王丽, 姚玲爱, 许振成, 赵学敏, 梁荣昌, 蓝郁 (4141)
阿哈水库叶绿素 a 时空分布特征及其与藻类、环境因子的关系	罗宜富, 李磊, 李秋华, 焦树林, 李红梅, 陈峰峰 (4151)
天目湖沙水库浮游植物群落结构的时空异质性	孙祥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 史浩辰, 杭心语, 徐涤非 (4160)
程海沉积物重金属时空变化及人为污染与潜在生态风险	于真真, 刘恩峰, 张恩楼, 林琪, 沈吉, 王荣, 李艳玲 (4169)
自然降雨条件下红壤坡地磷素随径流垂向分层输出特征	左继超, 郑海金, 奚同行, 王凌云, 聂小飞, 刘昭 (4178)
邻苯二甲酸酯在三峡库区消落带非淹水期土壤中污染特征及健康风险	杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4187)
滦河干流水体多环芳烃与有机氯农药季节性分布、组成及源解析	王乙震, 张世禄, 孔凡青, 袁媛 (4194)
潍坊滨海经济技术开发区饮用水中有机磷酸酯的水平及人体暴露风险评估	董政, 马玉龙, 李珺琪, 袁浩东, 金军, 王英 (4212)
道路灰尘中有机磷阻燃剂污染特征及人体暴露	李静, 王俊霞, 许婉婷, 尚荣双, 顾海东, 温耀进, 张丽君 (4220)
居民经手口途径摄入含 PAHs 颗粒物的致癌风险评价	佟瑞鹏, 杨校毅, 张磊, 程蒙召 (4228)
基于空间自相关的地下水脆弱性时空演变	刘宇, 兰双双, 张永祥, 李芳春, 侯树楷 (4236)
Ag-AgI/CN/MA 复合物的制备及其可见光催化性能	张塞, 张丽丽, 胡春 (4245)
凤眼莲对富营养化水体中氨氮化和反硝化微生物的影响	李洁, 蒋丽娟, 王晓琳, 肖琳 (4253)
利用含 Cu(II) 废水强化微生物燃料电池处理含 Cr(VI) 废水	熊晓敏, 吴夏芳, 贾红华, 雍晓雨, 周俊, 韦萍 (4262)
生态高负荷土地快速渗滤系统处理猪场废水的效能及微生态	宿程远, 刘凡凡, 钟余, 黄智, 郑鹏, 农志文, 卢宇翔 (4271)
细菌对城市污水中小球藻生长和油脂积累的影响	涂仁杰, 金文标, 韩松芳, 陈洪一 (4279)
污水处理厂消毒技术对抗生素抗性菌的强化去除	刘亚兰, 马岑鑫, 丁河舟, 邱勇, 李冰, 王硕, 李激 (4286)
AnMBR-A-MBR 和 A ² -MBR 工艺处理焦化废水效果与急性毒性物质特征对比	朱佳迪, 李菲菲, 陈吕军 (4293)
基于实时控制技术的 CANON 工艺稳定性运行	孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (4302)
新型硫铁复合填料强化再生水深度脱氮除磷	周彦卿, 郝庆霞, 刘思远, 王雨沙 (4309)
连续流亚硝化中试反应器的启动及其能力提升	朱强, 刘凯, 董石语, 顾澄伟, 王凡, 李祥, 黄勇 (4316)
基于不同接种污泥复合型厌氧氨氧化反应器的快速启动特征	闫刚, 李田, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (4324)
两段式曝气对好氧颗粒污泥脱氮性能的影响	王文啸, 卞伟, 王盟, 阚睿哲, 赵青, 梁东博, 李军 (4332)
醋糟高效厌氧消化体系构建	周云龙, 许之扬, 赵明星, 施万胜, 黄振兴, 何迪, 阮文权 (4340)
基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比:以龙岩市适中镇为例	王蕊, 陈明, 陈楠, 刘冠男, 张二喜, 刘晓端, 张佳文 (4348)
锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价	陈凤, 董泽琴, 王程程, 韦雪花, 胡宇, 张丽娟 (4360)
三峡库区典型消落带 CH ₄ 排放的变化特征及影响因素	柴雪思, 郝庆菊, 黄哲, 范志伟, 江长胜 (4370)
地膜覆盖对菜地生态系统 N ₂ O 排放的影响	冯迪, 郝庆菊, 张凯莉, 石将来, 石孝均, 江长胜 (4380)
不同用量竹炭对污泥堆肥过程温室气体排放的影响	向秋洁, 杨雨洽, 张成, 相欣奕, 木志坚 (4390)
半固态培养条件下烟曲霉去除土壤中镉	陈耀宁, 汪元南, 黎媛萍, 李辉, 陈艳容, 伍艳馨, 苟宇, 朱福造, 张道利, 刘耀, 曾光明 (4398)
猪粪堆肥过程中金霉素去除及重金属形态变化	温沁雪, 曹永森, 陈志强 (4405)
堆肥-生物强化对重度石油污染土壤的修复作用	吴蔓莉, 陈凯丽, 叶茜琼, 祁燕云, 徐会宁, 王卓, 薛鹏飞, 朱常琳 (4412)
微生物多样性对土壤碳代谢特征的影响	安丽芸, 李君剑, 严俊霞, 李洪建 (4420)
冬小麦田 O ₃ 气孔与非气孔沉降及风险评估	徐静馨, 郑有飞, 赵辉, 储仲芳, 黄积庆, 袁月 (4427)
中国西南酸雨区降水化学特征研究进展	周晓得, 徐志方, 刘文景, 武瑶, 赵童, 蒋浩 (4438)
《环境科学》征稿简则 (4261) 《环境科学》征订启事 (4270) 信息 (4186, 4404, 4446)	

猪粪堆肥过程中金霉素去除及重金属形态变化

温沁雪, 曹永森, 陈志强*

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要: 抗生素和重金属的广泛使用导致了畜禽粪便中抗生素和重金属的大量残留, 堆肥工艺不但可降解残留的抗生素, 也能固化重金属. 本文以养殖场猪粪为对象, 利用中试好氧堆肥反应装置, 研究不同金霉素浓度时的猪粪堆肥特性及去除情况[0 mg·kg⁻¹ (CK)、10 mg·kg⁻¹ (T1) 和 50 mg·kg⁻¹ (T2)], 同时开展堆肥过程重金属形态变化的研究. 结果表明, 堆肥结束后, CK 组金霉素没有检出, T1 和 T2 组抗生素降解率分别达到 96.31% 和 97.32%, 金霉素降解过程符合一级动力学模型. 堆肥可以使重金属固化, Cu、Zn 元素的生物可利用态(可交换态、可还原态)逐渐转化为生物毒性低的可氧化态与残渣态, Cu、Zn 明显钝化. 相关性分析表明金霉素的去除与生物可利用态 Cu、Zn 呈现显著的正相关性.

关键词: 猪粪; 好氧堆肥; 金霉素; 重金属; 生物可利用态

中图分类号: X713 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)10-4405-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201703040

Removal of Chlortetracycline and Morphological Changes in Heavy Metals in Swine Manure Using the Composting Process

WEN Qin-xue, CAO Yong-sen, CHEN Zhi-qiang*

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (SKLUWRE, HIT), Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The widespread use of antibiotics and heavy metals in livestock farms results in large residues of antibiotics and heavy metals in the livestock manure. Composting technology can biodegrade residual antibiotics and solidify heavy metals. A pilot composting reactor was used to analyze the characteristics of chlortetracycline (CTC) removal at different antibiotic concentrations [0 mg·kg⁻¹ (CK), 10 mg·kg⁻¹ (T1), and 50 mg·kg⁻¹ (T2)]. Moreover, the morphological changes in heavy metals during the composting process were analyzed. After composting, no chlortetracycline was detected in the CK group and the antibiotics degradation rates of T1 and T2 groups reached 96.31% and 97.32%, respectively. The chlortetracycline degradation fits the pseudo-first-order kinetics model. Heavy metals can be solidified during the composting; thus, the bioavailable state of Cu and Zn (exchangeable state, reducible state) changed into the oxidation state and residues with apparent passivation formed. The correlation analysis showed that the removal of CTC showed strong positive correlations with the biological available Cu and Zn.

Key words: swine manure; aerobic composting; chlortetracycline (CTC); heavy metals; bio-available forms

近年来,随着规模化集约化畜禽养殖业的迅猛发展,养殖粪便的产量急速增加.据统计,我国大型畜禽养殖场中猪粪年产量达到 2.5 亿 t^[1,2].为了减少畜禽患病的几率,畜禽养殖饲料中通常会添加抗生素药物.据调查发现,我国每年生产的抗生素有 52% (162000 t) 用于畜禽养殖^[3].同时为了缩短畜禽饲养周期,常在饲料中添加重金属^[4].但添加的大部分抗生素和重金属不被畜禽吸收,随粪便和尿液排出^[5].含抗生素和重金属残留的粪便利用后,会引发环境污染和促进耐药基因传播^[6],随着抗生素使用量的增长,微生物的抗药性和重金属抗性也不断提高^[7].

因此,如何去除粪便中残留的抗生素和重金属成为研究的热点,有研究证明:堆肥处理可以对残留的抗生素进行降解同时能固化重金属^[8~14].抗生素的去除受到多种因素的影响,如温度、pH、含水

率、重金属浓度、微生物、TOC、C/N 的影响,但是最主要的因素还是温度、重金属浓度以及微生物的影响^[15~17].众多实验开展粪便堆肥过程抗生素降解研究,如沈颖等^[18]通过正交试验发现温度是影响土霉素和四环素降解的主要影响因素,Arkan 等^[19]进行牛粪堆肥实验,经过 38 d 后 99.8% 的金霉素得到降解.同时开展粪便堆肥过程抗生素降解及重金属形态变化的研究鲜见报道.本文利用中试装置,分析粪便堆肥过程抗生素降解及重金属形态变化,并开展抗生素的去除与生物可利用态 Cu、Zn 相关性的研究,探索养殖粪便安全回田的技术对策.

收稿日期: 2017-03-06; 修订日期: 2017-05-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51578182)

作者简介: 温沁雪(1977~),女,博士,副教授,博士生导师,主要研究方向为废物资源化理论与技术, E-mail: wqxshelly@263.net

* 通信作者, E-mail: czqhit@163.com

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所用猪粪取自黑龙江省哈尔滨市呼兰区某大型养猪场哺乳期母猪粪便，木屑取自于哈尔滨某

大型木材厂。堆肥原料的基本理化性质见表 1。

1.2 实验装置及设计

本实验采用中试规模，实验装置如图 1 所示，反应器有效容积为 320 L。

共设3组实验,猪粪和木屑按照2:1(质量比)

表 1 堆肥原料基本理化性质

Table 1 Characteristics parameters of materials

原料	含水率/%	有机质(DW)/%	总碳/%	总氮/%	C/N	pH
猪粪	69.9	92.35	38.65	3.35	11.535 82	6.520
木屑	8.6	78.25	46.51	1.35	34.455	—

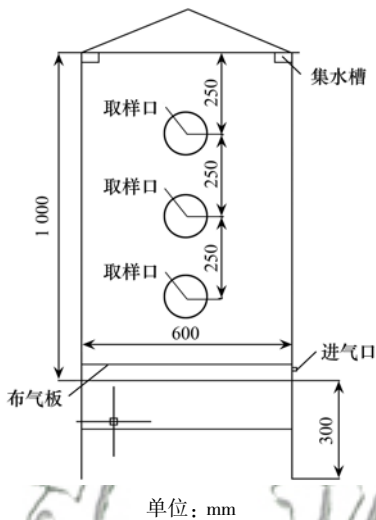


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental process

进行混合，堆肥初期含水率控制在 65%。1 号为对照组，不投加金霉素；2 号金霉素投加量（以 DW 计，下同）为 10 mg·kg⁻¹；3 号投加 50 mg·kg⁻¹的金霉素。堆肥周期 60 d，采用静态强制通风，曝气量为 0.5 L·(kg·min)⁻¹，每 10 d 翻堆一次，40 d 后 3 组反应器停止供气，在通风条件下进行静置发酵。

1.3 常规指标分析测定方法

常规指标的检测方法：温度检测为实时监测装

置；取 5 g 样品加 25 mL 水，振荡 1 h，然后 3 500 r·min⁻¹离心 15 min，测定 pH（便携式 pH/mV/℃计，HI8424C）；同时取 1 mL 上清液稀释 50 倍后，进行水溶性碳氮含量的测定（TOC/TN-VCPN，岛津公司）；种子发芽指数的测定，按照样品：蒸馏水（1:10）浸提，振荡 1 h，3 500 r·min⁻¹离心 15 min，选取 20 颗饱满的白菜种子，每组设 3 个平行样，30℃生活培养箱中培养 72 h，以蒸馏水作为空白对照，测定根长及种子发芽率。

种子发芽指数(GI) =
$$\frac{\text{样品处理的发芽率} \times \text{样品处理平均根长}}{\text{空白的发芽率} \times \text{空白平均根长}}$$

1.4 抗生素和重金属的检测

抗生素检测：通过固相萃取小柱对金霉素进行固相萃取，取 0.5 g 样品，加入 McIlvaine-Na₂EDTA 浸提，利用甲醇洗脱，氮气吹干后定容，过 0.22 μm 滤膜，然后利用 LC-MS/MS (2777C-ACQYITY UPLC-Xevo™TQ MS，美国 waters 公司) 进行金霉素的检测^[6, 9, 11, 18~20]。固相萃取方法的金霉素加标回收率为 97.94% ~ 110.63% 符合要求^[21,22]。

重金属的检测为 Cu、Zn 不同形态含量，采用改进的 BCR 提取法，提取方法见表 2，利用 ICP-MS (Optima-5300DV，美国 PE 公司)进行检测。

表 2 BCR 法提取重金属步骤

Table 2 BCR extraction process of heavy metals

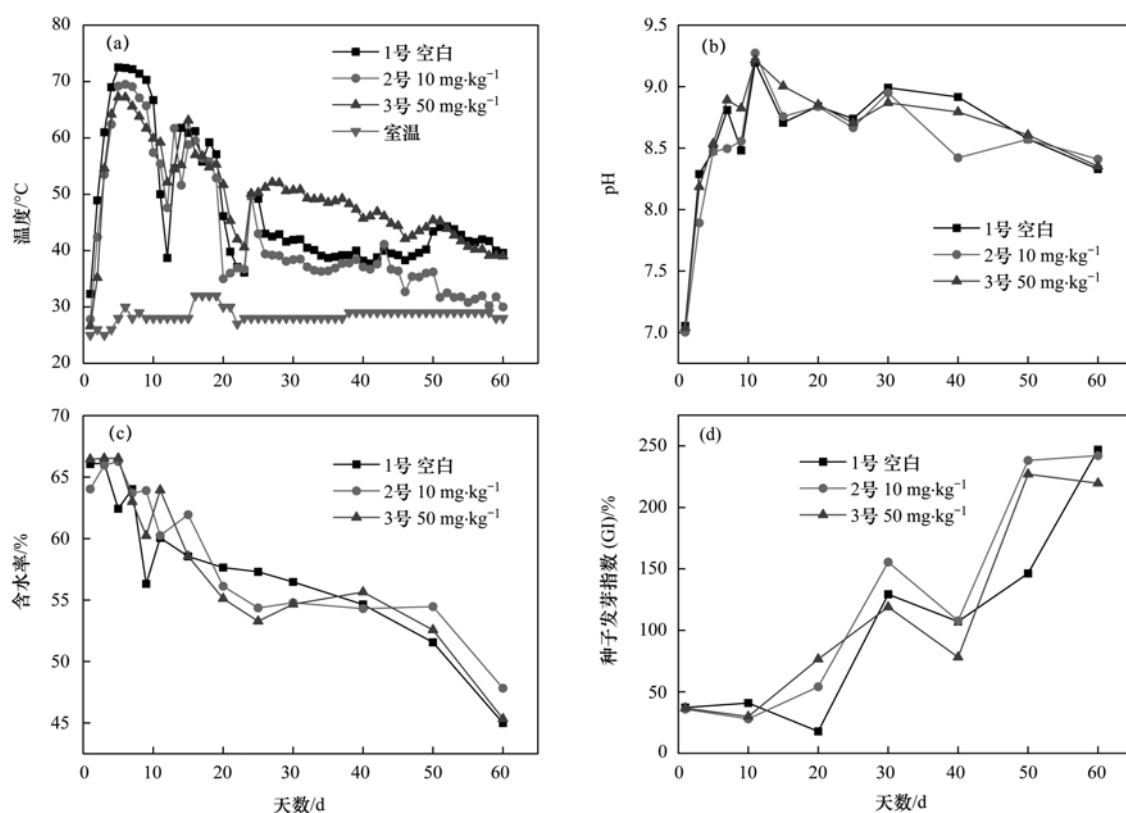
步骤	重金属形态	提取剂	提取方法
1	可交换态	30 mL 0.11 mol·L ⁻¹ CH ₃ COOH	25℃ 水浴振荡 16 h，离心 20 min
2	可还原态	30 mL 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₂ OH·HCl，pH 2	25℃ 水浴振荡 16 h，离心 20 min
3	可氧化态	10 mL 8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ ，pH 2.5	室温轻微振荡 1 h，85℃ 水浴振荡 1 h
		10 mL 8.8 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ ，pH 2.5	85℃ 水浴振荡 1 h
		30 mL 1.0 mol·L ⁻¹ CH ₃ COONH ₄ ，pH 2	25℃ 水浴振荡 16 h，离心 20 min
4	残渣态	HNO ₃ -HClO ₄	消解

2 结果与讨论

2.1 堆肥过程理化性质的变化

堆肥过程中温度的变化见图 2(a), 堆肥初期有机物质分解释放大量热量, 3 组实验高温期持续的时间均在 20 d 左右, 最高温度分别达到 72.5、69.5、67.2℃. 其中, 1 号升温最快, 第 3 d 达到了 60℃. 堆肥 20 d 后, 3 号的温度明显持续高于 1 号与 2 号, 可能是由于在堆肥初期微生物活性受到高剂量的金霉素抑制, 随着金霉素残留浓度的降低, 继续进行有机物分解, 使得温度维持在 45℃ 左右. pH 变化见图 2(b), 堆肥初期因为含氮有机物分解

产生铵态氮使 pH 值升高, 在堆肥第 11 d 达到最高值. 随后, 大量的 N 元素以 NH_3 的形式释放, 使 pH 值逐渐降低, 最终稳定在 8.5 左右. 含水率变化见图 2(c), 在堆肥初期有机物分解产生大量热的同时带走大量水分, 使得含水率下降. 第 10 d 进行翻堆时, 对含水率进行控制, 维持在 60% 左右. 40 d 后, 含水率迅速降低, 60 d 后达到 45% 左右. 种子发芽指数(GI)是评价堆肥腐熟程度的一个重要指标. 图 2(d)为堆肥过程中的 GI 变化情况. 在堆肥初期(0~10 d), GI 在 50% 左右, 第 30 d 均达到 100% 以上, 60 d 可以达到 250%, 表明堆肥已经达到腐熟.



(a)堆肥过程中温度变化情况; (b)堆肥过程中 pH 变化情况;
(c)堆肥过程中含水率变化情况; (d)堆肥过程中种子发芽指数变化情况

图 2 堆肥过程理化性质的变化情况

Fig. 2 Changes in temperature, pH, moisture and GI during composting

2.2 堆肥过程中金霉素的降解情况

作为制约畜禽粪便资源化的主要因素, 抗生素的降解率是堆肥过程中必须重视的指标, 猪粪中检测的金霉素含量(以 DW 计, 下同)为 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 与 Arian 等^[19]的检测结果 $0.208 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 相近, 但是与张树清等^[23]的测定结果 $15.66 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 存在有很大的差距, 主要是由于本实验猪粪选取为哺乳期的母猪粪便, 其饲养过程中添加的抗生素含量低.

堆肥过程中金霉素的降解变化情况见图 3, 金霉素降解主要在升温及高温期, 主要途径为水解、分解和微生物降解, 受到温度、pH、微生物活性等因素影响. 最终, 1 号没有检测出金霉素, 2 号金霉素剩余量为 $0.16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、3 号金霉素剩余量为 $0.42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (见图 3).

由图 4 得出, 堆肥初期, 金霉素迅速降解, 在第 10 d 可分别达到 68.15%、74.73%、79.78%,

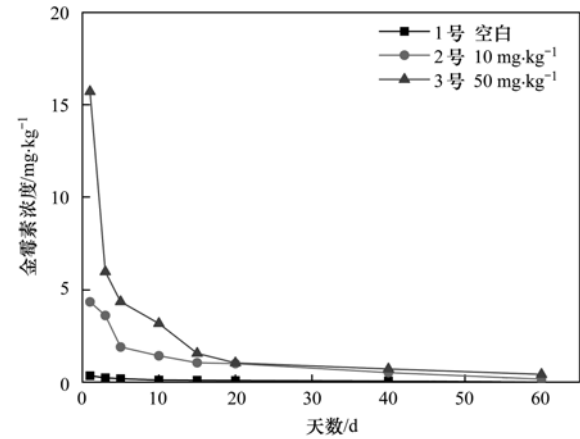


图3 堆肥过程中金霉素的降解情况

Fig. 3 Changes in the concentrations of chlortetracycline during composting

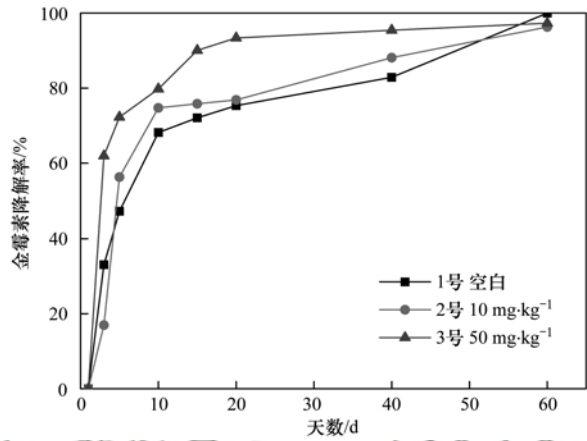


图4 堆肥过程中金霉素的降解率变化情况

Fig. 4 Degradation rate of CTC during composting

最终降解率分别达到 100%、96.31%、97.32%。2 号实验结果相对于 Wu 等^[11] 报道的金霉素在 3.1 mg·kg⁻¹时的降解率 74% 更高, 金霉素降解率达到 96.31%, 其中 Wu 实验中的温度最高为 60℃, 在本实验中, 堆肥温度可以依靠自身达到 70℃ 以上, 并且维持 3~5 d。可以看出, 提高高温期温度可以促进金霉素的分解和水解有利于去除金霉素。3 号 50 mg·kg⁻¹ 的金霉素降解率达到了 97.32% 与 Hu 等^[24] 报道的初始含量为 60 mg·kg⁻¹ 时金霉素降解率为 97% 相近。胡真虎实验中温度为 62℃, 3 号反应器中温度最高为 68℃, 持续 2 d, 然后逐渐降低,

在堆肥周期前 40 d 都维持在一个较高的温度, 与胡真虎实验现象相近。通过对 3 组实验结果的分析, 可以得出, 提高高温期温度可以促进金霉素的水解及分解从而提高金霉素的去除效率。

2.3 一阶动力学模型研究金霉素降解情况

堆肥过程中金霉素的降解情况符合一级动力学模型, 图 5 为 $\ln(c/c_0)$ 与堆肥时间 t 之间的关系, 由此可以得出两者之间的线性关系(见表 3)。在堆肥过程 20 d 内, 金霉素降解符合一级动力学模型, 其拟合度 R^2 达到 0.887 6、0.867 5、0.838 3, 半衰期为 7.8、6.86、4.94 d。此实验结果较吴晓峰^[11] 等研究结果更短, 其金霉素半衰期为 8.25 d, 证明堆肥效果较其更加。2 号与 3 号的金霉素降解半衰期不同, 可能是由于添加金霉素, 对堆肥反应产生的影响不同。金霉素的去除和微生物活性以及温度三者之间互相影响, 微生物呼吸作用分解有机物使堆体温度升高, 促进抗生素的分解和水解, 但是温度过高或者抗生素浓度过高也会对微生物的活性产生抑制作用, 从而反作用于温度和抗生素的降解。在本实验过程中, 1 号第 3 d 可以达到 60℃ 以上, 高温期最高可以达到 70℃ 以上, 使得微生物的活性受到了抑制, 而 2 号、3 号反应器的升温速度较 1 号慢, 第 3 d 温度尚未达到 55℃, 最高温度低于 70℃, 使得微生物的相关酶的活性受温度的抑制较 1 号小, 金霉素降解速率较快, 半衰期较短。

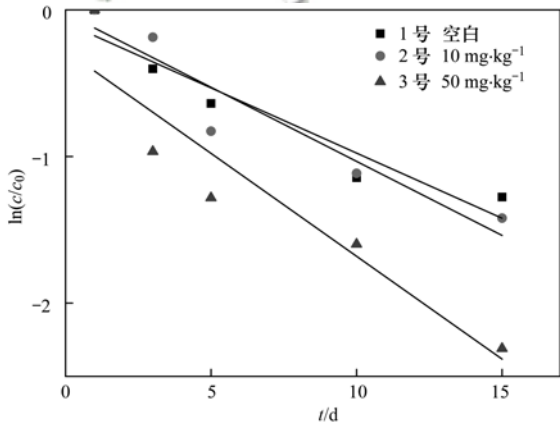


图5 堆肥过程中 $\ln(c/c_0)$ 与时间(t)之间的关系

Fig. 5 Plot of natural logarithm of the concentration/starting concentration (c/c_0) versus time (t) of CTC

表3 金霉素降解的线性拟合方程、半衰期、 R^2

Table 3 Linear fitting equation, half-life, and R^2 of the degradation of CTC

编号	方程	斜率	R^2	半衰期/d
1	$\ln(c/c_0) = -0.08891t - 0.08743$	-0.08891	0.8876	7.80
2	$\ln(c/c_0) = -0.10105t - 0.0225$	-0.10105	0.8675	6.86
3	$\ln(c/c_0) = -0.14033t - 0.27697$	-0.14033	0.8383	4.94

2.4 堆肥过程中重金属的不同形态的变化情况

畜禽粪便中的重金属是制约其资源化的另外一因素. 通常来说, 堆肥对重金属的总量影响不大, 但是对重金属的形态变化有重要作用, 可以对重金属进行固化^[23~30]. BCR 连续提取法将重金属分为 4 种形态: 可交换态、可还原态、可氧化态、残渣态. 其中可交换态与可还原态容易被吸收存在一定生物毒性, 因此将可交换态与可还原态之和称为生物可利用态. Cu、Zn 不同形态所占比例见图 6.

从图 6 可以看出, 猪粪中 Cu、Zn 主要以可还原态与可交换态存在, 其含量的多少直接影响生物毒性高低. 猪粪中重金属含量最高的是 Cu、Zn, 含量达到 110.51 mg·kg⁻¹和2 736.52 mg·kg⁻¹. 我国对于 Cu、Zn 含量的要求还没有相应的标准, 但按照德国标准(Cu 100 mg·kg⁻¹、Zn 400 mg·kg⁻¹)来看, Cu、Zn 含量存在明显的超标, 其中生物可利用

态占有绝大部分, 如猪粪未经堆肥处理还田存在着风险.

在堆肥初始阶段, Cu、Zn 的生物可利用态占很大比例, 但是经过堆肥处理后明显地减少, 可交换态与可还原态的重金属在堆肥过程中逐渐转变为可氧化态和残渣态. 堆肥处理后使得生物可利用态 Cu(可交换态和可还原态之和)从初始的 65.74%、68.34%、67.26% 变为原来的 16.73%、17.59%、19.47%, 同时对于 Zn 的钝化作用也十分明显, 从初始 76.82%、76.57%、77.89% 减少到 26.09%、30.76%、37.19%. 由此可见堆肥处理可以使重金属明显地固化, 使得其生物可利用形态的重金属含量减少, 继而减少重金属的毒害和还田过程中的土壤重金属污染的风险.

2.5 相关性分析

如表 4 所示, 金霉素的剩余量与含水率、pH、以及生物可利用形态 Cu、Zn 呈现出明显的相关性. Ramaswamy 等^[31]认为 pH、温度以及微生物酶活性在降解过程中起重要作用. Bao 等^[32]研究发现抗生素的去除效果受到温度、pH、重金属、微生物、TOC、TN 等因素的影响. 金霉素的剩余量与生物可利用态 Cu、Zn 的含量呈正相关($P < 0.05$), 随着堆肥反应的进行, 金霉素和生物可利用态重金属同步降低. 实验结果中金霉素剩余量 1 号 < 2 号 < 3 号, 生物可利用态 Cu、Zn 含量 1 号 < 2 号 < 3 号, 生物可利用态比例高, 金霉素剩余量多. 同时与 pH 成负相关($P < 0.01$). 此外, 实验证明温度也是影响重金属去除效果的重要因素, 提高高温期温度有利于促进金霉素水解和分解, 提高金霉素的降解率.

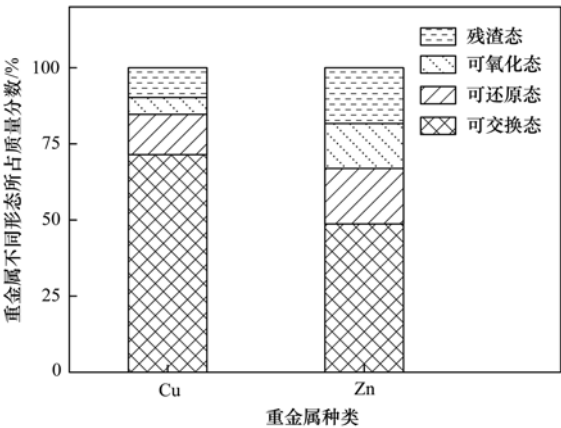


图 6 猪粪中不同形态重金属所占比例

Fig. 6 Proportion of different forms of heavy metals in swine manure

表 4 金霉素剩余量与温度、含水率、pH、GI 以及生物可利用态 Cu、Zn 的相关系数

Table 4 Correlations between CTC, temperature, moisture, pH, GI, and bioavailable Cu and Zn

	温度	含水率	pH	GI	金霉素剩余量	生物可利用态 Cu	生物可利用态 Zn
温度	1	0.693 **	0.326	-0.357	-0.011	-0.513	-0.863
含水率		1	-0.246	-0.625 *	0.652 *	0.976 *	0.725
pH			1	0.032	-0.810 **	-0.843	-0.962 *
GI				1	-0.445	-0.843	-0.454
金霉素剩余量					1	0.966 *	0.956 *
生物可利用态 Cu						1	0.855
生物可利用态 Zn							1

1) * 表示相关性在 0.05 以上显著(双尾); ** 表示相关性在 0.01 以上显著(双尾)

3 结论

(1)堆肥过程可以有效地去除猪粪中残留的金霉素和固化重金属. 最终对照组没有检测出金霉素, 添加 10 mg·kg⁻¹和 50 mg·kg⁻¹金霉素的 2 号、

3 号堆肥处理中金霉素降解率达到 96.31%、97.32%. , 仍检测到有少量的残余. 堆肥能够显著降低生物可利用态重金属比例, 明显地钝化 Cu、Zn.

(2)提高高温期温度有利于提高金霉素的去除

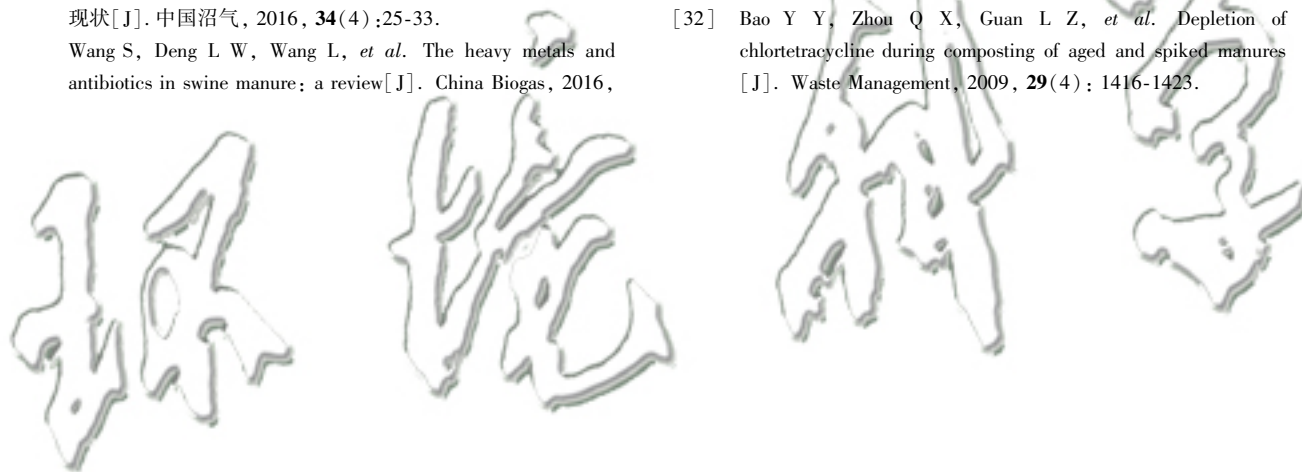
率,高温促进了金霉素的水解和分解,利用一阶动力学模型研究金霉素降解过程, R^2 均达0.83以上。

(3)金霉素的降解主要受温度、重金属、pH和微生物活性的影响。经过相关性分析,发现金霉素的去除与生物可利用态Cu、Zn呈现显著的正相关性,生物可利用态Cu、Zn比例高,金霉素剩余量高。同时,金霉素的去除与含水率、pH亦呈现显著的相关性。

参考文献:

- [1] 农业部,中华人民共和国国家统计局. 第一次全国污染源普查公报[R]. 北京: 国家统计局, 2010.
- [2] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴 2014[M]. 北京: 中国统计出版社, 2014.
- NBS (National Bureau of Statistics of the People's Republic of China). China statistical yearbook-2014[M]. Beijing: China Statistics Press, 2014.
- [3] Zhang Q Q, Ying G G, Pan C G, *et al.* Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of China: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(11): 6772-6782.
- [4] Xiong X, Li Y X, Li W, *et al.* Copper content in animal manures and potential risk of soil copper pollution with animal manure use in agriculture[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2010, **54**(11): 985-990.
- [5] Huang C H, Renew J E, Smeby K L, *et al.* Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis[J]. *Journal of Contemporary Water Research and Education*, 2011, **120**(1): 4.
- [6] Joy S R, Li X, Snow D D, *et al.* Fate of antimicrobials and antimicrobial resistance genes in simulated swine manure storage[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **481**: 69-74.
- [7] Wang J, Ben W W, Yang M, *et al.* Dissemination of veterinary antibiotics and corresponding resistance genes from a concentrated swine feedlot along the waste treatment paths[J]. *Environment International*, 2016, **92-93**: 317-323.
- [8] Martínez J L. Antibiotics and antibiotic resistance genes in natural environments[J]. *Science*, 2008, **321**(5887): 365-367.
- [9] Kim K R, Owens G, Ok Y S, *et al.* Decline in extractable antibiotics in manure-based composts during composting[J]. *Waste Management*, 2012, **32**(1): 110-116.
- [10] Ho Y B, Zakaria M P, Latif P A, *et al.* Degradation of veterinary antibiotics and hormone during broiler manure composting[J]. *Bioresource Technology*, 2013, **131**: 476-484.
- [11] Wu X F, Wei Y S, Zheng J X, *et al.* The behavior of tetracyclines and their degradation products during swine manure composting[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(10): 5924-5931.
- [12] Selvam A, Zhao Z Y, Wong J W C. Composting of swine manure spiked with sulfadiazine, chlortetracycline and ciprofloxacin[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **126**: 412-417.
- [13] 肖礼, 黄懿梅, 赵俊峰, 等. 外源菌剂对猪粪堆肥质量及四环素类抗生素降解的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2016, **35**(1): 172-178.
- Xiao L, Huang Y M, Zhao J F, *et al.* Effects of exogenous microbial agents on pig manure compost quality and tetracycline antibiotic degradation[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, **35**(1): 172-178.
- [14] 郑宁国, 黄南, 王卫卫, 等. 高温堆肥过程对猪粪来源抗生素抗性基因的影响[J]. *环境科学*, 2016, **37**(5): 1986-1992.
- Zheng N G, Huang N, Wang W W, *et al.* Effects of thermophilic composting on antibiotic resistance genes (ARGs) of swine manure source[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(5): 1986-1992.
- [15] 王桂珍, 李兆君, 张树清, 等. 土霉素在鸡粪好氧堆肥过程中的降解及其对相关参数的影响[J]. *环境科学*, 2013, **34**(2): 795-803.
- Wang G Z, Li Z J, Zhang S Q, *et al.* Degradation of oxytetracycline in chicken feces aerobic-composting and its effects on their related parameters[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(2): 795-803.
- [16] 黄翔峰, 熊永娇, 彭开铭, 等. 金属离子络合对抗生素去除特性的影响研究进展[J]. *环境化学*, 2016, **35**(1): 133-140.
- Huang X F, Xiong Y J, Peng K M, *et al.* The progress of antibiotics removal performance under the complex effect of metal ions[J]. *Environmental Science*, 2016, **35**(1): 133-140.
- [17] 潘兰佳, 唐晓达, 汪印. 畜禽粪便堆肥降解残留抗生素的研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2015, **38**(12Q): 191-198.
- Pan L J, Tang X D, Wang Y. Research progress of residual antibiotics degradation in livestock and poultry feces composting[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **38**(12Q): 191-198.
- [18] 沈颖, 魏源送, 郑嘉熹, 等. 猪粪中四环素类抗生素残留物的生物降解[J]. *过程工程学报*, 2009, **9**(5): 962-968.
- Shen Y, Wei Y S, Zheng J X, *et al.* Biodegradation of tetracycline antibiotics residues in swine manure[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, **9**(5): 962-968.
- [19] Arkan O A, Mulbry W, Rice C. Management of antibiotic residues from agricultural sources: use of composting to reduce chlortetracycline residues in beef manure from treated animals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **164**(2-3): 483-489.
- [20] Selvam A, Xu D L, Zhao Z Y, *et al.* Fate of tetracycline, sulfonamide and fluoroquinolone resistance genes and the changes in bacterial diversity during composting of swine manure[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **126**: 383-390.
- [21] 沈颖, 魏源送, 郭睿, 等. 超高效液相色谱串联质谱检测猪粪中残留的四环素类抗生素[J]. *环境化学*, 2009, **28**(5): 747-752.
- Shen Y, Wei Y S, Guo R, *et al.* Determination of tetracyclines residues in swine manure by UPLC/MS[J]. *Environmental Chemistry*, 2009, **28**(5): 747-752.
- [22] 吴晓凤, 郑嘉熹, 魏源送, 等. 超高效液相色谱串联质谱法同时检测复杂基质中四环素类抗生素及其代谢产物[J]. *农业环境科学学报*, 2013, **32**(11): 2293-2301.
- Wu X F, Zheng J X, Wei Y S, *et al.* Simultaneous

- determination of tetracyclines and their degradation products in complicated matrix by ultra performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, **32**(11): 2293-2301.
- [23] 张树清, 张夫道, 刘秀梅, 等. 高温堆肥对畜禽粪中抗生素降解和重金属钝化的作用[J]. *中国农业科学*, 2006, **39**(2): 337-343.
- Zhang S Q, Zhang F D, Liu X M, *et al.* Degradation of antibiotics and passivation of heavy metals during thermophilic composting process[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2006, **39**(2): 337-343.
- [24] Hu Z H, Liu Y L, Chen G W, *et al.* Characterization of organic matter degradation during composting of manure-straw mixtures spiked with tetracyclines[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(15): 7329-7334.
- [25] 王瑞, 魏源送. 畜禽粪便中残留四环素类抗生素和重金属的污染特征及其控制[J]. *农业环境科学学报*, 2013, **32**(9): 1705-1719.
- Wang R, Wei Y S. Pollution and control of tetracyclines and heavy metals residues in animal manure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, **32**(9): 1705-1719.
- [26] 王霜, 邓良伟, 王兰, 等. 猪场粪污中重金属和抗生素的研究现状[J]. *中国沼气*, 2016, **34**(4): 25-33.
- Wang S, Deng L W, Wang L, *et al.* The heavy metals and antibiotics in swine manure: a review[J]. *China Biogas*, 2016, **34**(4): 25-33.
- [27] Wu S H, Shen Z Q, Yang C P, *et al.* Effects of C/N ratio and bulking agent on speciation of Zn and Cu and enzymatic activity during pig manure composting[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, **119**: 429-436.
- [28] Wang Q, Li R H, Cai H Z, *et al.* Improving pig manure composting efficiency employing Ca-bentonite[J]. *Ecological Engineering*, 2016, **87**: 157-161.
- [29] 王玉军, 窦森, 李业东, 等. 鸡粪堆肥处理对重金属形态的影响[J]. *环境科学*, 2009, **30**(3): 913-917.
- Wang Y J, Dou S, Li Y D, *et al.* Speciation change of heavy metals during composting process of chicken manure[J]. *Environmental Science*, 2009, **30**(3): 913-917.
- [30] 卜贵军, 于静, 邸慧慧, 等. 鸡粪堆肥有机物演化对重金属生物有效性影响研究[J]. *环境科学*, 2014, **35**(11): 4352-4358.
- Bu G J, Yu J, Di H H, *et al.* Influence of organic matter evolution during composting on the bioavailability of heavy metals[J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(11): 4352-4358.
- [31] Ramaswamy J, Prasher S O, Patel R M, *et al.* The effect of composting on the degradation of a veterinary pharmaceutical[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(7): 2294-2299.
- [32] Bao Y Y, Zhou Q X, Guan L Z, *et al.* Depletion of chlortetracycline during composting of aged and spiked manures[J]. *Waste Management*, 2009, **29**(4): 1416-1423.



CONTENTS

Correlation Analysis of the Urban Heat Island Effect and Its Impact Factors in China	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3987)
Application of Satellite Remote Sensing in NO _x Emission Control	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (3998)
Control Models and Effect Evaluation of Air Pollution in Jing-Jin-Ji Urban Agglomeration	WANG Zhen-bo, LIANG Long-wu, LIN Xiong-bin, <i>et al.</i> (4005)
Pollution Characteristics of Aerosol Number Concentration in Winter and Spring in a Northern Suburb of Nanjing	WU Dan, ZHANG Fan, LIU Gang, <i>et al.</i> (4015)
Source Apportionment and Size Distribution of Aerosols at Lin'an Atmosphere Regional Background Station During Winter	SHI Shuang-shuang, WANG Hong-lei, ZHU Bin, <i>et al.</i> (4024)
Seasonal Variations in Particle Size Distribution and Water-soluble Ion Composition of Atmospheric Particles in Chengdu	TAO Yue-le, LI Qin-kai, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4034)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} in Quanzhou City	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4044)
Chemical Characteristics and Sources of Heavy Metals in Fine Particles in Beijing in 2011-2012	ZHOU Xue-ming, ZHENG Nai-jia, LI Ying-hong, <i>et al.</i> (4054)
Pollution Assessment and Source Analysis of Metals in PM _{2.5} in Haicang District, Xiamen City, China	ZHAO Li-si, YU Rui-lian, XU Ling-ling, <i>et al.</i> (4061)
Characteristics and Health Risk Assessment of Metallic Elements in PM _{2.5} Fraction of Road Dust	ZHANG Jing, ZHANG Yan-jie, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4071)
Seasonal Variations in PM ₁₀ and Associated Chemical Species in Jiuxian Mountain in Fujian Province	WEI Ya, LIN Chang-cheng, HU Qing-hua, <i>et al.</i> (4077)
Characteristics of C2-C6 Hydrocarbons During the Winter Air Pollution Period in Beijing Urban Area	LI Yue, WEI Wei, YANG Gan, <i>et al.</i> (4084)
Analysis of Atmospheric Particulate Matter Pollution Characteristics by LIDAR in Beijing During Spring Festival, 2016	SHI Lin-lin, LI Ling-jun, LI Qian, <i>et al.</i> (4092)
Influence Factors and Sensitivity of Ozone Formation in Langfang in the Summer	LI Lei, ZHAO Yu-mei, WANG Xu-guang, <i>et al.</i> (4100)
Impact of Human Activities on Water-Rock Interactions in Surface Water of Lijiang River	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (4108)
Distinguishing the Properties and Sources of the Dissolved Organic Matter in Karst Reservoir Water During Winter Using Three-Dimensional Fluorescence Spectrum Technology: A Case Study in Wulixia Reservoir of Guangxi Province	LU Xiao-xuan, PENG Wen-jie, LI Qiang, <i>et al.</i> (4120)
Analysis of Temporal and Spatial Variations in Trace Element Migration in Karst Critical Zone: An Example of Jiguan Cave, Henan	LIANG Sha, YANG Yan, ZHANG Na, <i>et al.</i> (4130)
Eutrophication and Characteristics of Cyanobacteria Bloom in the Summer in Guishi Reservoir	GOU Ting, MA Qian-li, WANG Zhen-xing, <i>et al.</i> (4141)
Spatial and Temporal Distribution of Chlorophyll a and Its Relationship to Algae and Environmental Factors in Aha Reservoir	LUO Yi-fu, LI Lei, LI Qiu-hua, <i>et al.</i> (4151)
Spatio-temporal Variations in Phytoplankton Community in Shahe Reservoir, Tianmuhu, China	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4160)
Spatio-temporal Variations, Contamination and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in the Sediments of Chenghai Lake	YU Zhen-zhen, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (4169)
Characteristics of Phosphorus Output Through Runoff on a Red Soil Slope Under Natural Rainfall Conditions	ZUO Ji-chao, ZHENG Hai-jin, XI Tong-hang, <i>et al.</i> (4178)
Occurrence, Distribution and Health Risk of the Phthalate Esters in Riparian Soil in the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir	YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (4187)
Seasonal Distribution, Composition, and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in the Main Stream of the Luanhe River	WANG Yi-zhen, ZHANG Shi-lu, KONG Fan-qing, <i>et al.</i> (4194)
Occurrence and Human Exposure Risk Assessment of Organophosphate Esters in Drinking Water in the Weifang Binhai Economic-Technological Development Area	DONG Zheng, MA Yu-long, LI Jun-qi, <i>et al.</i> (4212)
Contamination Characteristics and Human Exposure to Organophosphate Flame Retardants in Road Dust from Suzhou City	LI Jing, WANG Jun-xia, XU Wan-ting, <i>et al.</i> (4220)
Cancer Risk of Human Intake of PAH-Contaminated Particles Based on Hand-to-Mouth Activities	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (4228)
Spatio-temporal Evolution of Groundwater Vulnerability Based on Spatial Autocorrelation	LIU Yu, LAN Shuang-shuang, ZHANG Yong-xiang, <i>et al.</i> (4236)
Preparation of Ag-AgI/CN/MA Composites and Their Visible-light Photocatalytic Performance	ZHANG Sai, ZHANG Li-li, HU Chun (4245)
Effect of <i>Eichhornia crassipes</i> on Ammonification and Denitrification Microorganisms in Eutrophic Freshwaters	LI Jie, JIANG Li-juan, WANG Xiao-lin, <i>et al.</i> (4253)
Utilization of Copper (II) Wastewater for Enhancing the Treatment of Chromium (VI) Wastewater in Microbial Fuel Cells	XIONG Xiao-min, WU Xia-yuan, JIA Hong-hua, <i>et al.</i> (4262)
Efficiency and Microecology of a Soil Infiltration System with High Hydraulic Loading for the Treatment of Swine Wastewater	SU Cheng-yuan, LIU Fan-fan, ZHONG Yu, <i>et al.</i> (4271)
Effects of Bacteria on the Growth of and Lipid Accumulation in <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivated in Municipal Wastewater	TU Ren-jie, JIN Wen-biao, HAN Song-fang, <i>et al.</i> (4279)
Enhanced Antibiotic Resistant Bacteria Removal from Wastewater Treatment Plant by Different Disinfection Technologies	LIU Ya-lan, MA Cen-xin, DING He-zhou, <i>et al.</i> (4286)
Coking Wastewater Treatment Efficiency and Comparison of Acute Toxicity Characteristics of the AnMBR-A-MBR and A ² -MBR Processes	ZHU Jia-di, LI Fei-fei, CHEN Li-jun (4293)
Stability of the CANON Process Based on Real-Time Control Technologies	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (4302)
Improving Nitrogen and Phosphorus Removal from Reclaimed Water Using a Novel Sulfur/Iron Composite Filler	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (4309)
Start-up and Capacity Enhancement of a Partial Nitrification Pilot Reactor in Continuous Flow	ZHU Qiang, LIU Kai, DONG Shi-yu, <i>et al.</i> (4316)
Quick Start-up Performance of Combined ANAMMOX Reactor Based on Different Inoculated Sludge Types	LÜ Gang, LI Tian, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (4324)
Effect of Two-Stage Aeration on Nitrogen Removal Performance of Aerobic Granular Sludge	WANG Wen-xiao, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (4332)
Construction of a High Efficiency Anaerobic Digestion System for Vinegar Residue	ZHOU Yun-long, XU Zhi-yang, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (4340)
Comparision of Ecological Risk Assessment Based on the Total Amount and Speciation Distribution of Heavy Metals in Soil: A Case Study for Longyan City, Fujian Province	WANG Rui, CHEN Ming, CHEN Nan, <i>et al.</i> (4348)
Heavy Metal Contamination of Soils and Crops near a Zinc Smelter	CHEN Feng, DONG Ze-qin, WANG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4360)
Characteristics and Influencing Factors of CH ₄ Emissions from the Drawdown Area of the Three Gorges Reservoir	CHAI Xue-si, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (4370)
Effects of Plastic Film Mulching on Nitrous Oxide Emissions from a Vegetable Field	FENG Di, HAO Qing-ju, ZHANG Kai-li, <i>et al.</i> (4380)
Effects of Bamboo Biochar on Greenhouse Gas Emissions During the Municipal Sludge Composting Process	XIANG Qiu-jie, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4390)
Removal of Cd from Soil by <i>Aspergillus fumigatus</i> in a Semi-solid Culture	CHEN Yao-ning, WANG Yuan-nan, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4398)
Removal of Chlortetracycline and Morphological Changes in Heavy Metals in Swine Manure Using the Composting Process	WEN Qin-xue, CAO Yong-sen, CHEN Zhi-qiang (4405)
Remediation of Petroleum-Contaminated Soil Using a Bioaugmented Compost Technique	WU Man-li, CHEN Kai-li, YE Xi-qiong, <i>et al.</i> (4412)
Effects of Microbial Diversity on Soil Carbon Mineralization	AN Li-yun, LI Jun-jian, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4420)
Ozone Deposition and Risk Assessment for a Winter Wheat Field; Partitioning Between Stomatal and Non-stomatal Pathways	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (4427)
Progress in the Studies of Precipitation Chemistry in Acid Rain Areas of Southwest China	ZHOU Xiao-de, XU Zhi-fang, LIU Wen-jing, <i>et al.</i> (4438)