

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第12期

Vol.36 No.12

**2015**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次(卷终)

2014年APEC前后北京城区PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子特征分析 ..... 杨懂艳,刘保献,张大伟,石爱军,周健楠,景宽,富佳明(4325)

2013年北京市不同方位PM<sub>2.5</sub>背景浓度研究 ..... 李云婷,程念亮,张大伟,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,陈晨(4331)

APEC期间北京空气质量改善对比分析 ..... 李文涛,高庆先,刘俊蓉,李亮,高文康,苏布达(4340)

嘉兴市春季PM、主要污染气体和气溶胶粒径分布的周末效应 ..... 沈利娟,王红磊,吕升,李莉,张孝寒,章国骏,王聿(4348)

烟花燃放对珠三角地区春节期间空气质量的影响 ..... 赵伟,范绍佳,谢文彰,孙家仁(4358)

典型钢铁行业汞排放特征及质量平衡 ..... 张雅惠,张成,王定勇,罗程钟,杨熹,徐凤(4366)

上海市公园绿地树叶对大气重金属污染的磁学响应 ..... 刘飞,褚慧敏,郑祥民(4374)

重庆金佛山降雪中飞灰颗粒物特征及来源解析 ..... 于正良,杨平恒,景伟力,袁道先,任坤,李林立(4381)

利用新型组合填料的生物滴滤塔净化混合废气研究 ..... 梅瑜,成卓韦,王家德,陆胤(4389)

低浓度CO<sub>2</sub>在聚苯胺/Y分子筛复合材料上的吸附 ..... 刘凤玲,卢霞,张慧,葛鑫,刘杰,张泳真(4396)

红壤丘陵区冬季大气湿沉降化学特征及森林冠层对其截留作用机制 ..... 郝卓,高扬,张进忠,于贵瑞(4403)

中亚热带常绿阔叶林湿沉降过程中盐基离子变化特征 ..... 安思危,孙涛,马明,王定勇(4414)

基于Landsat 8影像估算新安江水库光合有效辐射漫射衰减系数 ..... 张毅博,张运林,查勇,施坤,周永强,刘明亮(4420)

白石水库颗粒有机物及沉积物中碳、氮稳定同位素的空间分布特征 ..... 郭凯,赵文,王珊,戴玉新,张荣坤,李东明(4430)

小关水库夏季浮游植物功能群对富营养化特征的响应 ..... 李磊,李秋华,焦树林,李钥,肖晶,邓龙,孙荣国,高永春,骆兰(4436)

湖泊基质客土改良的环境效应:对芦苇生长及光合荧光特性的影响 ..... 余居华,钟继承,范成新,黄蔚,商景阁,古小治(4444)

贵州纳朵洞洞穴水文地球化学变化特征及其环境意义 ..... 沈蔚,王建力,王家录,蒋先淑,毛庆亚,陈挚秋,刘肖(4455)

碧水岩地下河中微量金属元素对降雨的响应特征及来源分析 ..... 邹艳娥,蒋萍萍,张强,汤庆佳,康志强,龚晓萍,陈长杰,俞建国(4464)

钱塘江(杭州段)表层水中全氟化化合物的残留水平及分布特征 ..... 张明,唐访良,俞雅雯,徐建芬,李华,吴敏华,张伟,潘见阳(4471)

长江中游沉积物中多溴联苯醚的污染特征及风险评价 ..... 田奇昌,唐洪波,夏丹,王莎莎,高丽荣(4479)

城市地表水表层沉积物重金属污染特征与潜在生态风险评估:以永康市为例 ..... 齐鹏,余树全,张超,梁立成,车继鲁(4486)

柠檬酸对三峡水库消落区土壤中汞活化及甲基化的影响 ..... 覃蔡清,梁丽,游蕊,邓晗,王定勇(4494)

微生物对冰封期湖泊沉积物中有机磷降解释放的影响 ..... 左乐,吕昌伟,何江,王伟颖,颜道浩(4501)

扰动和加藻共同作用下太湖沉积物中形态磷变化规律 ..... 陈俊,李大鹏,朱培颖,黄勇,王忍(4509)

生态沟渠对氮、磷污染物的拦截效应 ..... 张树楠,肖润林,刘锋,吴金水(4516)

开放系统下方解石对磷的去除 ..... 李振炫,刁家勇,黄利东,陈艳芳,刘大刚,许正文(4523)

铜在壳核结构磁性颗粒上的吸附:效能与表面性质的关系 ..... 李秋梅,陈静,李海宁,张晓蕾,张高生(4531)

基于优质碳源提供的CAMBR复合工艺短程硝化-反硝化除磷研究 ..... 程继辉,吴鹏,程朝阳,沈耀良(4539)

ANAMMOX菌利用零价铁转化氨和硝酸盐实验 ..... 周健,黄勇,袁怡,刘忻,李祥,沈杰,杨朋兵(4546)

基于GIS的天津市饮用水水质健康风险评价 ..... 符刚,曾强,赵亮,张玥,冯宝佳,王睿,张磊,王洋,侯常春(4553)

北京自备井水源内毒素污染及与其他水质参数的相关分析 ..... 张灿,刘文君,敖澍,史云,安代志,刘治平(4561)

广州市小学生多环芳烃内暴露水平 ..... 苏慧,赵波,张素坤,刘珊,任明忠,李杰,石小霞(4567)

构建三元混合污染物的三维等效图 ..... 刘雪,刘树深,刘海玲(4574)

化学提取法表征污染土壤中PAHs老化规律和蚯蚓富集特征 ..... 张亚楠,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,刘总堂,李娇,王代长,蒋新(4582)

不同取样尺度下华北落叶松人工林土壤呼吸的空间变异性 ..... 严俊霞,梁雅南,李洪建,李君剑(4591)

基于环境效应的土壤重金属临界负荷制图 ..... 施亚星,吴绍华,周生路,王春辉,陈浩(4600)

土壤中铅锌的稳定化处理及机制研究 ..... 谢伟强,李小明,陈灿,陈寻峰,钟宇,钟振宇,万勇,王琰(4609)

纳米氧化锌、硫酸锌和AM真菌对玉米生长的影响 ..... 李帅,刘雪琴,王发园,苗艳芳(4615)

蜈蚣草中砷与铈的赋存特征及其相互作用 ..... 张玉秀,马旭,廖晓勇,阎秀兰,马栋,龚雪刚(4623)

纳米沸石对土壤Cd形态及大白菜Cd吸收的影响 ..... 熊仕娟,徐卫红,谢文文,陈蓉,陈永勤,迟芬琳,陈序根,张进忠,熊治庭,王正银,谢德体(4630)

黑麦草、丛枝菌根对番茄Cd吸收、土壤Cd形态的影响 ..... 陈永勤,江玲,徐卫红,迟芬琳,陈序根,谢文文,熊仕娟,张进忠,熊治庭(4642)

耐盐类固醇激素降解菌交替赤杆菌MH-B5的降解特性、降解途径及其固定化 ..... 马聪,秦丹,孙倩,于昌平(4651)

浙江省瓯江氨氧化古菌和氨氧化细菌分布及多样性特征 ..... 李虎,黄福义,苏建强,洪有为,俞慎(4659)

缙云山马尾松林和柑橘林土壤微生物PLFA沿海拔梯度的变化 ..... 曾清苹,何丙辉,毛巧芝,吴耀鹏,黄祺,李源(4667)

华北平原耕作土壤特性对基因工程菌迁移的影响 ..... 张静,刘平,刘春,陈晓轩,张磊(4676)

再生铜冶炼过程多氯萘与二噁英类排放特征分析与控制技术评估 ..... 田亚静,姜晨,吴广龙,丁琼,王铁宇,吕永龙(4682)

《环境科学》第36卷(2015年)总目录 ..... (4690)

《环境科学》征订启事(4347) 《环境科学》征稿简则(4454) 信息(4463,4530,4573,4581)

# ANAMMOX 菌利用零价铁转化氨和硝酸盐实验

周健, 黄勇\*, 袁怡, 刘忻, 李祥, 沈杰, 杨朋兵

(苏州科技学院环境科学与工程学院, 苏州 215009)

**摘要:** 研究在自养条件下, 零价铁促使厌氧氨氧化菌同步转化硝酸盐和氨氮的性能. 添加零价铁, 温度  $35^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ , 进水 pH 7~8, 进水氨氮、硝态氮分别为  $50 \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $50 \sim 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  条件下, 添加 ANAMMOX 菌后硝酸盐的还原加快 8.2 倍, 并且出现硝酸盐和氨的同步转化, 其转化速率最高达  $17.2 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ . 改变反应时间及进水  $n(\text{NH}_4^+):n(\text{NO}_3^-)$ , 两者摩尔转化比于 1.2~3.5 范围内波动, 该反应并非基元反应. 实验证明, 氨与硝酸盐同步转化途径为零价铁作用首先将硝酸盐还原为亚硝酸盐, 生成的亚硝酸盐再与氨发生厌氧氨氧化反应.

**关键词:** 氨氮; 硝酸盐; 零价铁; 同步转化; 厌氧氨氧化; 途径; 转化比

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)12-4546-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.2015.12.029

## Simultaneous Biotransformation of Ammonium and Nitrate via Zero-Valent Iron on Anaerobic Conditions

ZHOU Jian, HUANG Yong\*, YUAN Yi, LIU Xin, LI Xiang, SHEN Jie, YANG Peng-bing

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** Zero-valent iron (ZVI) was used to improve the biological autotrophic denitrification process between nitrate and ammonia by anaerobic ammonia oxidation (ANAMMOX) bacteria. With the addition of ZVI, the biological autotrophic denitrification process could be reacted in the influent condition of pH was 7-8, at  $35^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ , the concentration of ammonia was  $50\text{-}100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and the concentration of nitrate was  $50\text{-}100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . The highest conversion rate could be reached to  $17.2 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ . With the change of reaction time and the molar ratio of nitrate and ammonia in influent, the final molar conversion ratio of nitrate and ammonia in effluent fluctuated between 1.2-3.5. The result showed that this autotrophic denitrification process was not belonged to elementary reaction. The mechanism of this autotrophic denitrification process could be summarized that with the reduction of ZVI, the nitrate could be reduced to nitrite. Hereafter, the ANAMMOX process reacted between the nitrite and ammonia.

**Key words:** ammonia; nitrate; ZVI; simultaneous biotransformation; ANAMMOX; pathway; transform ratio

氮素排入水体会引起富营养化. 其中, 硝酸盐在缺氧条件下会被转化为具有“三致”作用的亚硝酸盐, 威胁人类健康. 氮素污染已成为公众关注的焦点<sup>[1]</sup>.

现有的脱氮处理技术中, 生物脱氮工艺最为经济有效. 研究者对生物脱氮技术进行了广泛的研究, 厌氧氨氧化 (anaerobic ammonium oxidation, ANAMMOX) 被认为是最具前景的新型脱氮技术. 厌氧氨氧化是以氨氮为电子供体, 以亚硝酸盐为电子受体, 反应生成氮气的生物反应过程<sup>[2]</sup>. 二十多年的研究证明了亚硝酸盐为厌氧氨氧化的直接电子受体, 明确了该反应的计量关系<sup>[3]</sup>, 并且认为厌氧氨氧化微生物无法直接利用硝酸盐与氨氮反应<sup>[4]</sup>.

硝酸盐与氨氮同步反应的发生必须通过外在的电子供体将硝酸盐还原为亚硝酸盐, 生成的亚硝酸盐再与氨氮发生厌氧氨氧化反应, 使得硝酸盐与氨氮同步去除<sup>[5]</sup>. 目前, 氨氮和硝酸盐同步去除方法主要为通过有机物将硝酸盐异养还原为亚硝酸盐,

再进行厌氧氨氧化反应<sup>[6]</sup>. 然而, 该方法还存在污泥产量大、有机物抑制厌氧氨氧化反应等不足<sup>[7]</sup>.

零价铁 (ZVI) 具有无毒害、易沉降、较强还原力等优点, 在水体修复中已经得到广泛的应用<sup>[8, 9]</sup>. 在化学反应中, 硝酸盐可以在零价铁的还原作用下自发地反应生成氨<sup>[10, 11]</sup>. 零价铁也能在生物作用下将硝酸盐还原. 有研究表明<sup>[12, 13]</sup>, 硝酸盐可以在单质铁作用下发生氢自养反硝化反应, 将硝酸盐还原为氮气. Zhang 等<sup>[14]</sup>在厌氧氨氧化反应器添加零价铁得到了反应器内部分硝酸盐的减少, 但未能阐述其反应机制. 零价铁的特性体现了其作为清洁的硝酸盐还原电子供体的潜质, 也在某些脱氮环节中起到重要的作用.

多数研究报道零价铁还原硝酸盐的中间产物为亚硝酸盐<sup>[15-17]</sup>, 当反应体系内还同时存在厌氧氨氧

收稿日期: 2015-05-15; 修订日期: 2015-07-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51478284, 51408387)

作者简介: 周健 (1990~), 男, 硕士研究生, 主要方向为水污染控制与理论, E-mail: jzhou\_sz@163.com

\* 通讯联系人, E-mail: yhuang@mail.usts.edu.cn

化菌和氨时,若厌氧氨氧化反应对亚硝酸盐更具亲和力,则硝酸盐的还原步骤停留在亚硝酸盐,中间产物亚硝酸盐直接与氨发生厌氧氨氧化反应,进而出现硝酸盐与氨氮同步转化。

硝酸盐与氨在零价铁同时存在的条件下,通过厌氧氨氧化微生物进行同步转化现象鲜见报道。然而,对这种现象的进一步研究可丰富人们对自然界氮循环和铁循环的认识,拓展对厌氧氨氧化微生物存在环境范围的认知,并且利用其原理可在某些工程应用中强化脱氮环节。

基于此,本研究在一个反应器内,通过添加零价铁实现厌氧氨氧化微生物对氨氮与硝酸盐的同步转化,并研究其内在反应机制。

## 1 材料与方法

### 1.1 批试实验

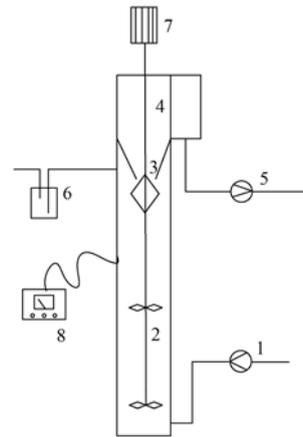
采用有效体积为1 000 mL血清瓶作为反应器,该反应器设置有一个取样口及一个氮气平衡口。反应器内溶液用氮气吹脱 20 min,并加入铁屑,迅速密封,放置于恒温培养箱中,于振荡转速  $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,恒温  $35^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$  条件下反应。每个实验组设置 3 个平行实验。

氨与硝酸盐的化学转化。考察未添加污泥的情况下,反应液相硝酸盐与氨氮在零价铁的作用下的转化情况。添加  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  氨氮、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  硝态氮、零价铁 30 g、基本培养液。反应 10 h,取样测定。

添加 ANAMMOX 污泥后氨与硝酸盐的转化。通过控制零价铁的投加,考察零价铁在生物作用下,氨氮与硝酸盐同步转化情况。设置空白试实验和生物实验组零价铁(ZVI)投加量分别为 0 g、30 g,其他条件保持一致(添加  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  氨氮、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  硝态氮、ANAMMOX 污泥 30 g、基本培养液),反应 10 h,取样测定。

### 1.2 连续流实验装置

采用全混式厌氧搅拌罐,其有效体积为 0.7 L,截面尺寸为  $60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ ,有效高度为 200 mm,设置三相分离器。由蠕动泵从底部进水,出水经三相分离器进行水、气、固分离,最后经出水堰排水。反应器出水处、搅拌器接口处均设置水封装置,并且进水采用氮气吹脱除氧,以确保反应器处于厌氧状态。反应器温度控制为  $35^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。为避免光照对厌氧氨氧化菌的伤害,反应器外部用黑色遮光布覆盖避光。反应接种 30 g 厌氧氨氧化颗粒污泥,并添加 30 g 铁屑。实验装置如图 1 所示。



1. 进水泵; 2. 反应区; 3. 三相分离器; 4. 沉淀区; 5. 出水泵; 6. 洗气瓶; 7. 搅拌电机; 8. 温度控制器

图 1 连续流装置示意

Fig. 1 Scheme of experimental reactor of the continuous flow

通过改变不同水力停留时间(HRT 为 24、12、10 及 6 h)、不同进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$  比例(比例为 1:1、2:1 及 1:2),考察氨氮和硝酸盐同步去除的持续性,反应产物组成变化及反应  $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{NO}_3^- - \text{N}$  的比例关系。

### 1.3 接种污泥及配水

实验用铁屑为 14 ~ 18 目,首先采用  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  稀盐酸酸化处理 30 min,以去除可能的铁氧化物,后用脱氧一级水淘洗 5 次以去除悬浮细小铁颗粒。反应器接种厌氧氨氧化污泥取自本课题组培养亚硝酸盐型厌氧氨氧化反应器,其颗粒直径 1 ~ 2 mm,原反应器氮负荷达到  $4.5 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。批试实验所用污泥:原污泥取出后,用基本培养液培养 12 h,去除污泥内部未反应的原基质,未经驯化直接使用。基本培养液成分为 ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ):  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  5、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  136、 $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  200、 $\text{NaHCO}_3 = \text{KHCO}_3 = 400$ ,微量元素 I  $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ ,微量元素 II  $1.25 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 。微量元素 I 组成: EDTA  $5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,硫酸亚铁  $5000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。微量元素 II 的组成如表 1 所示。

表 1 微量元素 II 的组成

Table 1 Composition of trace elements II

组成成分	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	组成成分	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
EDTA	5 000	$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	220
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	430	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	190
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	240	$\text{NaSeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	210
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	990	$\text{H}_3\text{BO}_4$	14
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	250	$\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50

### 1.4 测定方法

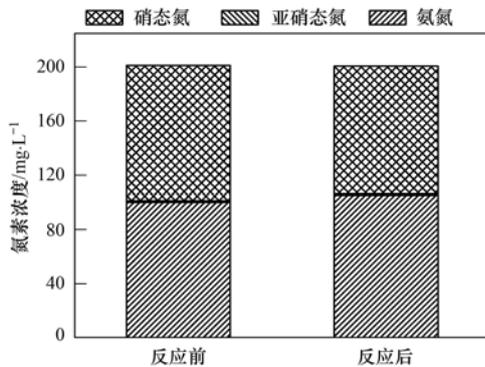
实验中各污染物指标的监测方法均参照文献

[18] 进行:  $\text{NH}_4^+$ -N 采用纳氏试剂分光光度法,  $\text{NO}_2^-$ -N 采用 *N*-(1-萘基)-乙二胺分光光度法,  $\text{NO}_3^-$ -N 采用紫外分光光度法、总铁采用邻菲罗啉分光光度法、pH 值采用 pHS-3TC 型酸度计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 批试实验反应特性

为排除在化学作用下, 零价铁促使氨与硝酸盐进行同步转化反应的可能性, 反应体系中添加零价铁 30 g、氨氮 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 硝态氮 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 基本培养液, 其基质转化情况如 2 图所示。从中可见, 在零价铁作用下, 反应体系内硝态氮转化 5.58  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 平均转化速率为 0.56  $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ , 氨氮生成 5.16  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 硝态氮转化量与氨氮生成量基本保持一致。没有微生物参与的情况下, 硝酸盐在零价铁作用下还原成氨, 并且硝酸盐不能与氨同步转化。有研究表明零价铁作用下硝酸盐还原主要产物为氨<sup>[15~17]</sup>, 并且中性条件下反应速率较慢。本实验结果与其一致。



温度  $33\text{℃} \pm 0.5\text{℃}$ , 振荡转速  $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
初始 pH = 7.5, 零价铁 30 g, 反应 10 h

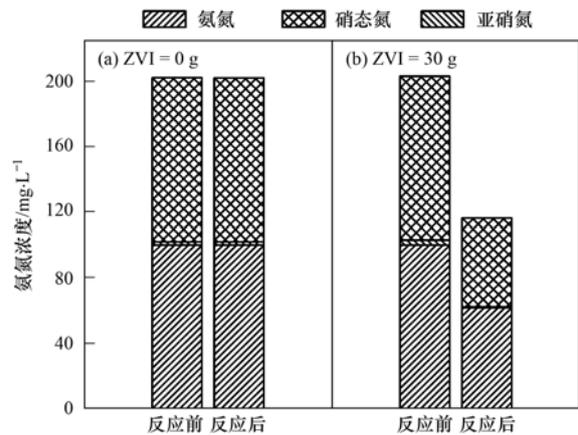
图 2 硝酸盐和氨氮在零价铁作用下的化学反应底物浓度变化

Fig. 2 Variations of substrates of chemical reaction between nitrate, ammonium and iron

化学作用下硝酸盐与氨不能发生同步转化。研究生物条件下, 氨与硝酸盐的转化情况及零价铁作用。实验以零价铁为控制变量(0 g 和 30 g), 添加硝态氮 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 氨氮 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 污泥 30 g, 基本培养液, 其实验结果如图 3 所示。反应 10 h, 未添加零价铁的生物反应体系内, 氨氮、亚硝氮、硝态氮及总氮变化均较小 ( $<0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 氨不能与硝酸盐发生同步转化反应。由此排除了短时间内生物反应中污泥内碳源引起的硝酸盐转化的可能性。

当添加零价铁后, 相同反应时间条件下, 硝态氮

降低  $45.89 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 2.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (化学还原为  $5.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 0.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 同时氨氮降低  $38.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 2.15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 该过程中伴随大量液相总氮损失 ( $86.70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \pm 3.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )。硝态氮与氨氮的转化速率分别为  $4.59 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$  和  $3.83 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ , 其摩尔损失比为 0.9。相比化学还原硝酸盐反应, 添加厌氧氨氧化微生物的反应中硝酸盐与氨出现同步转化, 硝酸盐的转化速率提高 8.2 倍。反应过程中液相出现了与硝酸盐和氨转化等量的氮损失, 极有可能转化成了氮气。



温度  $33\text{℃} \pm 0.5\text{℃}$ , 振荡转速  $120 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
初始 pH = 7.5, 反应 10 h

图 3 控制添加零价铁生物反应底物浓度变化

Fig. 3 Variations of substrates of biochemical reaction between without iron added and with iron added

### 2.2 连续流反应特性

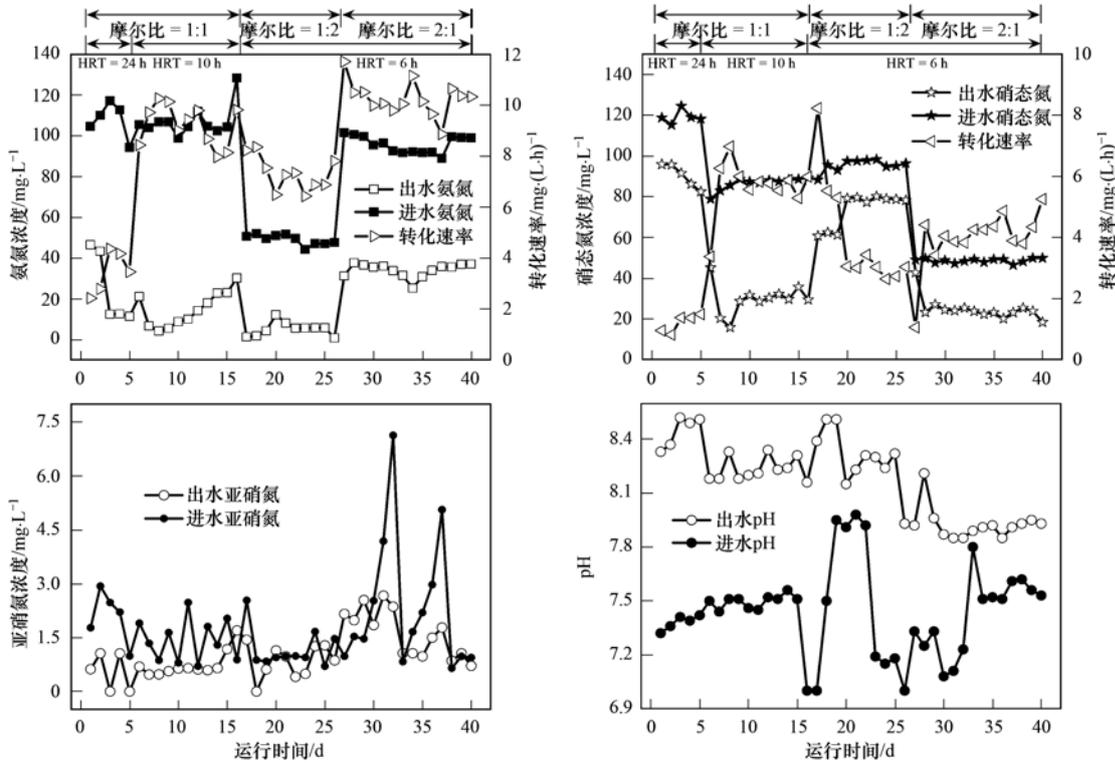
为进一步考察硝酸盐与氨氮同步转化反应的可持续性, 反应中零价铁作用及同步反应的转化途径, 启动连续流反应器对该反应过程进行研究。通过在厌氧反应装置中接种课题组前期已研究培养出的亚硝酸盐型厌氧氨氧化污泥, 用只含氨氮及硝酸盐的无机营养液培养, 研究氨与硝酸盐同步转化特性。其中 0~5 d 水力停留时间为 24 h, 6~16 d 停留时间为 10 h, 17~40 d 停留时间为 6 h。连续流运行中还改变了氨与硝酸盐的进水比例: 0~16 d 氨氮: 硝态氮为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}: 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (摩尔比 1:1); 17~27 d 氨氮: 硝态氮为  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}: 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (摩尔比 1:2); 28~40 d 氨氮: 硝态氮为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}: 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (摩尔比 2:1)。

#### 2.2.1 参与物与产物类型

由图 4 可见, 反应接种污泥运行后, 随即出现了明显的氨与硝酸盐的转化, 氨氮转化速率为  $2 \sim 12 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ , 硝态氮转化速率达到  $1 \sim 8$

$\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ , 液相总氮损失速率达  $3.4 \sim 17.2 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{h})^{-1}$ . 可以明显看出, 由于运行条件的改变, 导致氨及硝酸盐转化速率变化, 但两者的变化保持一致, 说明反应中氨氮与硝酸盐是持续同步转化的. 反应过程中出水亚硝酸盐浓度为  $0 \sim 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

其始终保持较低水平. 水中硝态氮与氨氮损失量与液相总氮损失量相当, 并可见大量气泡产生, 其极有可能转化为氮气. 反应过程中 pH 由进水  $7.0 \sim 8.0$  上升至  $7.9 \sim 8.5$ , 该结果显示, 反应为消耗氢离子的过程.



接种 ANAMMOX 污泥 30 g, 一次性添加铁屑 30 g, 温度  $35^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ , 搅拌转速  $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

图 4 连续流反应器进出水水质变化

Fig. 4 Variations of substrates in influent and effluent of the continuous flow reactor

反应出水如图 5 所示, 可见松散絮体, 混合均匀后取适量, 测定其中总铁含量  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 溶解性亚铁  $1.51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 溶解性三价铁  $0.98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 溶解性铁占水中总铁 1.67%. 零价铁参与反应生成铁离子, 因反应体系始终保持微碱性环境 (pH  $8.0$

$\sim 9.0$ ), 铁离子形成絮状体, 故无法确定零价铁氧化后的离子价态和数量.  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的氧化还原电位分别为  $0.475 \text{ V}$  和  $-0.771 \text{ V}$  ( $25^\circ\text{C}$ ), 前者电动势高, 更易发生反应. 反应前后, 铁形态从零价变为正二价或正三价. 反应中, 零价铁作为电子受体参与了硝酸盐同步反应过程.

### 2.2.2 $\Delta n(\text{NH}_4^+)/\Delta n(\text{NO}_3^-)$ 关系

连续运行过程中氨氮、硝态氮转化情况如图 6 所示,  $0 \sim 5 \text{ d}$  [HRT 为  $24 \text{ h}$ ,  $n(\text{NH}_4^+):n(\text{NO}_3^-)$  为  $1:1$ ] 氨与硝酸盐的转化速率均较慢, 氨与硝酸盐转化比为  $2.5 \sim 3.5$ ;  $6 \sim 16 \text{ d}$  [HRT 为  $10 \text{ h}$ ,  $n(\text{NH}_4^+):n(\text{NO}_3^-)$  为  $1:1$ ], 氨与硝酸盐的转化速率明显提高, 其氨与硝酸盐转化比降低至  $1.5$  左右 ( $1.2 \sim 1.7$ );  $17 \sim 27 \text{ d}$  [HRT 为  $6 \text{ h}$ ,  $n(\text{NH}_4^+):n(\text{NO}_3^-)$  为  $1:2$ ], 氨和硝酸盐转化速率降低, 氨氮与硝态氮转化比升高 ( $2.0 \sim 3.0$ );  $28 \sim 40 \text{ d}$  [HRT 为  $6 \text{ h}$ ,  $n(\text{NH}_4^+):$

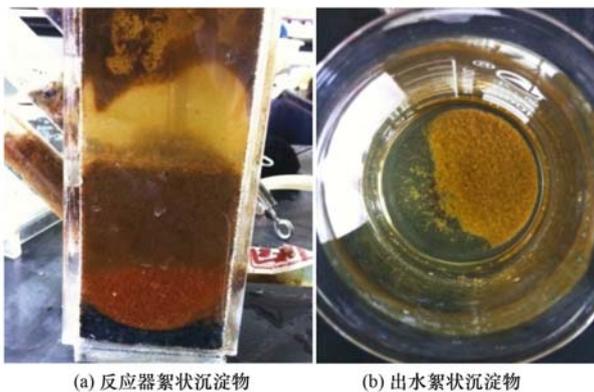


图 5 运行 5 d 后反应器絮状沉淀物及出水絮状沉淀物

Fig. 5 Floccus in the reaction and in the effluent on the 5<sup>th</sup> d

$n(\text{NO}_3^-)$  为 2:1], 氨与硝酸盐的转化速率升高, 两者的转化比并没有显著的变化 (1.8 ~ 3.0). 结果显示, 适当提高水力停留时间或改变进水  $n(\text{NH}_4^+):n(\text{NO}_3^-)$  可加速反应, 但对氨与硝酸盐转化速率的促进程度不同, 这导致两者的反应摩尔比变化.

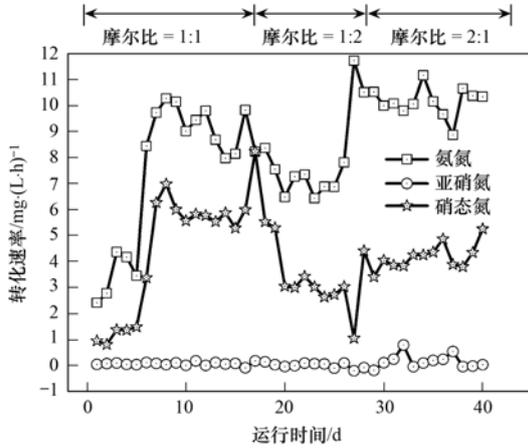


图 6 反应时间及进水  $n(\text{NH}_4^+):n(\text{NO}_3^-)$  对氨氮与硝态氮同步转化反应的影响

Fig. 6 Effects of reaction time and molar ratio ( $\text{NH}_4^+:\text{NO}_3^-$ ) on the simultaneous reaction between ammonium and nitrate

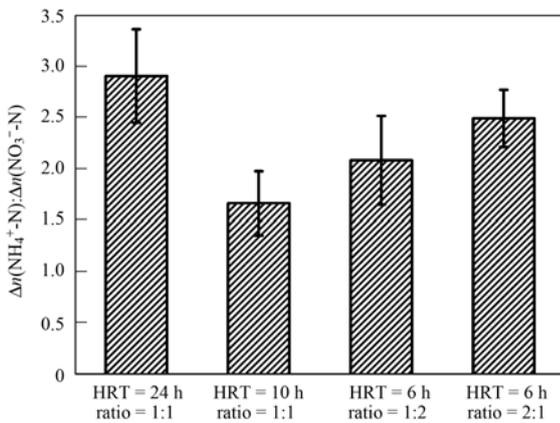
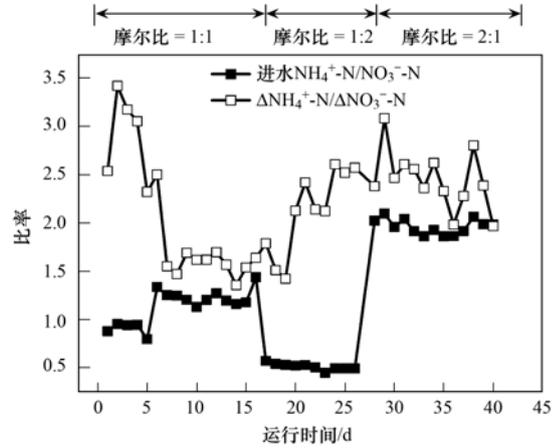


图 7 不同反应时间及进水  $n(\text{NH}_4^+):n(\text{NO}_3^-)$

条件下氨氮与硝酸盐同步转化比例统计

Fig. 7 Molar ratio of transformed ammonium and nitrate under the different reaction time and influent ammonium and nitrate

### 3 硝酸盐与氨同步转化反应机制分析

批试实验中氨氮与硝态氮的摩尔损失比达 0.9, 而连续流反应也出现持续的比例为 1.2 ~ 3.5 氨氮和硝态氮摩尔损失比, 其结果都表明了厌氧氨氧化菌可利用零价铁同步转化硝酸盐与氨. 氨与硝酸盐同步转化的量与液相总氮损失量相当, 说明其极有可能转化为了氮气. 添加厌氧氨氧化微生物后硝酸盐的还原加快 8.2 倍, 显示厌氧氨氧化微生物还具有强化硝酸盐转化的能力. 反应出水中总铁含量高达  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其来自于零价铁的氧化, 可认

氨氮与硝态氮同步转化比例如图 7 所示, HRT 和进水  $n(\text{NH}_4^+):n(\text{NO}_3^-)$  都对两者摩尔转化比有较大影响, 氨与硝酸盐同步反应中氨氮消耗与硝态氮消耗比例随外界条件而变化, 反应体系内部存在复杂的多步反应.

为零价铁作为电子供体参与反应. 反应前后 pH 由 7.0 ~ 8.0 上升至 7.9 ~ 8.5 的结果也表明氢离子参与该反应过程. 另外, 连续运行中出水亚硝酸积累量较小 ( $< 3.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 并且溶解性总铁含量较低 ( $2.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 占水中总铁 1.67%).

反应体系内, 大量零价铁被氧化为铁离子, 因该反应始终于中性和厌氧条件下进行, 故排除零价铁的析氢腐蚀和氧气氧化的可能<sup>[18]</sup>, 零价铁作为供体将电子传递给硝酸盐 (如图 8).

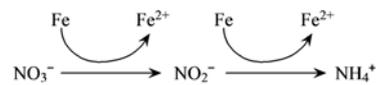


图 8 硝酸盐与氨氮同步反应体系内硝酸盐转化途径分析

Fig. 8 Nitrate transforming pathway in the simultaneous nitrate and ammonium transform reaction

反应体系内部始终保持厌氧环境, 以整个反应体系为对象, 核算液相氨转化所需的充足的电子受体仅有硝酸盐和液相残留溶解氧. 以进水溶解氧  $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  计, 则其可导致氨氮损失  $10.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其占总氨损失的 25.6%, 体系内氨氮的转化主要由硝酸盐引起. 报道证明氨氮无法与硝酸盐直接发生反应<sup>[3]</sup>, 而是硝酸盐转化为亚硝酸盐后方能与氨发生厌氧氨氧化反应.

零价铁还原硝酸盐反应中, 硝酸盐先后被还原为亚硝酸盐和氨, 该过程的第一步反应是速度限制

步骤. 由于反应中, 氨与硝酸盐的摩尔损失比始终大于 0.9 (批试实验为 0.9, 连续流中始终大于 1.2), 与传统厌氧氨氧化中氨氮与亚硝氮的比<sup>[19]</sup>相当, 说明大部分的硝酸盐在还原至亚硝酸盐时, 被厌氧氨氧化菌所利用. 这与零价铁与硝酸盐反应为固-液反应, 反应集中在相界面上<sup>[20]</sup>, 亚硝酸盐进一步反应过程应该以还原成氨为主导的理论是不一致的. 另外, 在本实验中, 一定的硝酸盐浓度范围内, 零价铁还原硝酸盐化学反应为一级反应<sup>[21]</sup>, 厌氧氨氧化微生物添加前后, 其液相硝酸盐产物(中间)亚硝酸盐(两种情况都保持低浓度)和氨浓度(两种情况保持同一数量级, 初始氨氮 0、50、100 mg·L<sup>-1</sup> 浓度下, 零价铁还原硝酸盐未有显著差异, 未列出)未显著改变. 按照单纯的化学反应动力学无法解释添加厌氧氨氧化污泥后硝酸盐转化速率提高 8.2 倍(图 2、图 3)的现象. 目前研究表明, 厌氧氨氧化微生物可以利用丙酸盐、二价铁还原硝酸盐<sup>[22]</sup>, 并且宏基因组测序表明厌氧氨氧化微生物体内存在编码硝酸盐还原酶 NarGH 的基因<sup>[23]</sup>, 某些情况下微生物体内该酶表达活跃<sup>[24]</sup>. 实验中, 厌氧氨氧化微生物也极有可能直接参与了硝酸盐还原为亚硝酸盐过程, 从而加速了硝酸盐的还原, 并使得其在亚硝酸盐竞争中取得优势, 与体系中存在的氨发生厌氧氨氧化反应. 以上结果表明, 硝酸盐与氨氮同步转化途径如图 9 所示.

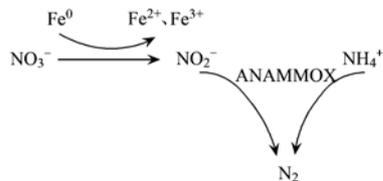


图 9 硝酸盐与氨氮同步反应体系中氮素转化途径分析

Fig. 9 Nitrogen transforming pathway in simultaneous nitrate and ammonium transform reaction

#### 4 结论

(1) 无机营养条件下, 当存在零价铁时, 厌氧氨氧化菌可实现硝酸盐和氨氮同步转化, 转化速率最高达  $17.2 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ , 反应出水存在极少可溶性总铁 ( $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 占水中总铁 1.67%) 和亚硝酸盐 ( $< 3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

(2) 中性条件下, 零价铁化学还原硝酸盐速率为  $0.56 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ , 添加厌氧氨氧化污泥后硝酸盐还原加速至  $4.59 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ , 厌氧氨氧化污泥可强化零价铁的腐蚀和硝酸盐的还原.

(3) 硝酸盐与氨反应的摩尔损失比随着水力停留时间及进水  $\text{NH}_4^+ - \text{N} : \text{NO}_3^- - \text{N}$  变化而变化, 表明氨和硝酸盐转化并非简单接续反应, 反应器中发生了更为复杂的反应造成不稳定的  $\text{NH}_4^+ - \text{N} : \text{NO}_3^- - \text{N}$  损失比.

#### 参考文献:

- [1] 郑平, 徐向阳, 胡宝兰. 新型生物脱氮理论与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2004. 3-7.
- [2] van der Star W R L, Abma W R, Blommers D, *et al.* Startup of reactors for anoxic ammonium oxidation: experiences from the first full-scale ANAMMOX reactor in Rotterdam [J]. *Water Research*, 2007, **41**(18): 4149-4163.
- [3] Strous M, Heijnen J J, Kuenen J G, *et al.* The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1998, **50**(5): 589-596.
- [4] van Niftrik L, Jetten M S M. Anaerobic ammonium-oxidizing bacteria: unique microorganisms with exceptional properties [J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2012, **76**(3): 585-596.
- [5] Waki M, Yasuda T, Fukumoto Y, *et al.* Effect of electron donors on anammox coupling with nitrate reduction for removing nitrogen from nitrate and ammonium [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **130**: 592-598.
- [6] Du R, Peng Y Z, Cao S B, *et al.* Advanced nitrogen removal with simultaneous anammox and denitrification in sequencing batch reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **162**: 316-322.
- [7] Du R, Peng Y Z, Cao S B, *et al.* Advanced nitrogen removal from wastewater by combining anammox with partial denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **179**: 497-504.
- [8] Chang D Y, Chen T H, Liu H B, *et al.* A new approach to prepare ZVI and its application in removal of Cr(VI) from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **244**: 264-272.
- [9] Fan G P, Cang L, Qin W X, *et al.* Surfactants-enhanced electrokinetic transport of xanthan gum stabilized nanoPd/Fe for the remediation of PCBs contaminated soils [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, **114**: 64-72.
- [10] Devi P, Saroha A K. Simultaneous adsorption and dechlorination of pentachlorophenol from effluent by Ni-ZVI magnetic biochar composites synthesized from paper mill sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **271**: 195-203.
- [11] Suzuki T, Moribe M, Oyama Y, *et al.* Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: equilibrium and kinetics studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **183**: 271-277.
- [12] Mansell B O, Schroeder E D. Hydrogenotrophic denitrification in a microporous membrane bioreactor [J]. *Water Research*, 2002, **36**(19): 4683-4690.
- [13] Biswas S, Bose P. Zero-valent iron-assisted autotrophic

- denitrification[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2005, **131**(8): 1212-1220.
- [14] Zhang J X, Zhang Y B, Li Y, *et al.* Enhancement of nitrogen removal in a novel anammox reactor packed with Fe electrode [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **114**: 102-108.
- [15] 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. 258-282.
- [16] Fan X M, Guan X H, Ma J, *et al.* Kinetics and corrosion products of aqueous nitrate reduction by iron powder without reaction conditions control [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, **21**(8): 1028-1035.
- [17] Hwang Y H, Kim D G, Shin H S. Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(2-3): 1513-1521.
- [18] Till B A, Weathers L J, Alvarez P J J. Fe(0)-supported autotrophic denitrification [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(5): 634-639.
- [19] Kartal B, Maalcke W J, de Almeida N M, *et al.* Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation[J]. *Nature*, 2011, **479**(7371): 127-130.
- [20] Liu Y, Li S B, Chen Z L, *et al.* Influence of zero-valent iron nanoparticles on nitrate removal by *Paracoccus* sp. [J]. *Chemosphere*, 2014, **108**: 426-432.
- [21] Choe S, Chang Y Y, Hwang K Y, *et al.* Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2000, **41**(8): 1307-1311.
- [22] Oshiki M, Ishii S, Yoshida K, *et al.* Nitrate-dependent ferrous iron oxidation by anaerobic ammonium oxidation (Anammox) bacteria [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2013, **79**(13): 4087-4093.
- [23] Jetten M S M, van Niftrik L, Strous M, *et al.* Biochemistry and molecular biology of anammox bacteria [J]. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 2009, **44**(2-3): 65-84.
- [24] Kartal B, Kuypers M M M, Lavik G, *et al.* Anammox bacteria disguised as denitrifiers: nitrate reduction to dinitrogen gas via nitrite and ammonium [J]. *Environmental Microbiology*, 2007, **9**(3): 635-642.

## CONTENTS

Characterization of Water-soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> of Beijing During 2014 APEC .....	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (4325)
PM <sub>2.5</sub> Background Concentration at Different Directions in Beijing in 2013 .....	LI Yun-ting, CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (4331)
Comparative Analysis on the Improvement of Air Quality in Beijing During APEC .....	LI Wen-tao, GAO Qing-xian, LIU Jun-rong, <i>et al.</i> (4340)
Weekend Effect in Distributions of Particulate Matters, Main Gas Pollutants and Aerosol Size in Spring of Jiaying .....	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, LÜ Sheng, <i>et al.</i> (4348)
Influence of Burning Fireworks on Air Quality During the Spring Festival in the Pearl River Delta .....	ZHAO Wei, FAN Shao-jia, XIE Wen-zhang, <i>et al.</i> (4358)
Characteristic of Mercury Emissions and Mass Balance of the Typical Iron and Steel Industry .....	ZHANG Ya-hui, ZHANG Cheng, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4366)
Magnetic Response of Dust-loaded Leaves in Parks of Shanghai to Atmospheric Heavy Metal Pollution .....	LIU Fei, CHU Hui-min, ZHENG Xiang-min (4374)
Characteristics and Resources of Fly Ash Particles in the Snowpack of Jinfo Mountain, Chongqing .....	YU Zheng-liang, YANG Ping-heng, JING Wei-li, <i>et al.</i> (4381)
Removal of Mixed Waste Gases by a Biotrickling Filter Packed with a Novel Combined Packing Material .....	MEI Yu, CHENG Zhuo-wei, WANG Jia-de, <i>et al.</i> (4389)
Low-Concentration CO <sub>2</sub> Adsorption on Polyaniline/Zeolite Y Composites .....	LIU Feng-ling, LU Xia, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4396)
Chemical Characteristics of Atmospheric Wet Deposition in Winter and Its Forestry Canopy Interception Mechanism in Red Soil Hilly Area .....	HAO Zhuo, GAO Yang, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (4403)
Dynamic Characteristics of Base Cations During Wet Deposition in Evergreen Broad-leaf Forest Ecosystem .....	AN Si-wei, SUN Tao, MA Ming, <i>et al.</i> (4414)
Estimation of Diffuse Attenuation Coefficient of Photosynthetically Active Radiation in Xin'anjiang Reservoir Based on Landsat 8 Data .....	ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i> (4420)
Spatial Distribution of Stable Isotopes in Particle Organic Matters and Sediments from Baishi Reservoirs .....	GUO Kai, ZHAO Wen, WANG Shan, <i>et al.</i> (4430)
Response of Phytoplankton Functional Groups to Eutrophication in Summer at Xiaoguan Reservoir .....	LI Lei, LI Qiu-hua, JIAO Shu-lin, <i>et al.</i> (4436)
Environmental Effect of Substrate Amelioration on Lake; Effects on <i>Phragmites communis</i> Growth and Photosynthetic Fluorescence Characteristics .....	YU Ju-hua, ZHONG Ji-cheng, FAN Cheng-xin, <i>et al.</i> (4444)
Variation Characteristics of Cave Water Hydrogeochemistry in Naduo Cave of Guizhou and Its Implications for Environment Research .....	SHEN Wei, WANG Jian-li, WANG Jia-lu, <i>et al.</i> (4455)
Response Mechanism of Trace Metals in the Bishuiyan Subterranean River to the Rainfall and Their Source Analysis .....	ZOU Yan-e, JIANG Ping-ping, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (4464)
Residue Concentration and Distribution Characteristics of Perfluorinated Compounds in Surface Water from Qiantang River in Hangzhou Section .....	ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i> (4471)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Polybrominated Diphenyl Ethers in the Surface Sediments from Middle Reaches of the Yangtze River .....	TIAN Qi-chang, TANG Hong-bo, XIA Dan, <i>et al.</i> (4479)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in Urban Surface Water Sediments from Yongkang .....	QI Peng, YU Shu-quan, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4486)
Effects of Citric Acid on Activation and Methylation of Mercury in the Soils of Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir .....	QIN Cai-qing, LIANG Li, YOU Rui, <i>et al.</i> (4494)
Impacts of Microorganisms on Degradation and Release Characteristics of Organic Phosphorus in Lake Sediments During Freezing Season .....	ZUO Le, LÜ Chang-wei, HE Jiang, <i>et al.</i> (4501)
Sedimentary Phosphorus Forms Under Disturbances and Algae in Taihu Lake .....	CHEN Jun, LI Da-peng, ZHU Pei-ying, <i>et al.</i> (4509)
Interception Effect of Vegetated Drainage Ditch on Nitrogen and Phosphorus from Drainage Ditches .....	ZHANG Shu-nan, XIAO Run-lin, LIU Feng, <i>et al.</i> (4516)
Removal of Phosphate by Calcite in Open-System .....	LI Zhen-xuan, DIAO Jia-yong, HUANG Li-dong, <i>et al.</i> (4523)
Adsorption of Cu on Core-shell Structured Magnetic Particles: Relationship Between Adsorption Performance and Surface Properties .....	LI Qiu-mei, CHEN Jing, LI Hai-ning, <i>et al.</i> (4531)
Shortcut Nitrosation-Denitrifying Phosphorus Removal Based on High-quality Carbon Source in Combined Process of CAMBR .....	CHENG Ji-hui, WU Peng, CHENG Chao-yang, <i>et al.</i> (4539)
Simultaneous Biotransformation of Ammonium and Nitrate via Zero-Valent Iron on Anaerobic Conditions .....	ZHOU Jian, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4546)
Health Risk Assessment of Drinking Water Quality in Tianjin Based on GIS .....	FU Gang, ZENG Qiang, ZHAO Liang, <i>et al.</i> (4553)
Endotoxin Contamination and Correlation with Other Water Quality Parameters of Groundwater from Self-Contained Wells in Beijing .....	ZHANG Can, LIU Wen-jun, AO Lu, <i>et al.</i> (4561)
Internal Exposure Levels of PAHs of Primary School Students in Guangzhou .....	SU Hui, ZHAO Bo, ZHANG Su-kun, <i>et al.</i> (4567)
Construction of Three-Dimensional Isobologram for Ternary Pollutant Mixtures .....	LIU Xue, LIU Shu-shen, LIU Hai-ling (4574)
Aging Law of PAHs in Contaminated Soil and Their Enrichment in Earthworms Characterized by Chemical Extraction Techniques .....	ZHANG Ya-nan, YANG Xing-lun, BIAN Yong-rong, <i>et al.</i> (4582)
Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Larch Plantation of North China at Different Sampling Scales .....	YAN Jun-xia, LIANG Ya-nan, LI Hong-jian, <i>et al.</i> (4591)
Mapping Critical Loads of Heavy Metals for Soil Based on Different Environmental Effects .....	SHI Ya-xing, WU Shao-hua, ZHOU Sheng-lu, <i>et al.</i> (4600)
Stabilization Treatment of Pb and Zn in Contaminated Soils and Mechanism Studies .....	XIE Wei-qiang, LI Xiao-ming, CHEN Can, <i>et al.</i> (4609)
Effects of ZnO Nanoparticles, ZnSO <sub>4</sub> and Arbuscular Mycorrhizal Fungus on the Growth of Maize .....	LI Shuai, LIU Xue-qin, WANG Fa-yuan, <i>et al.</i> (4615)
Occurrence Characteristics of Pyrene and Arsenate and Their Interaction in <i>Pteris vittata</i> L. ....	ZHANG Yu-xiu, MA Xu, LIAO Xiao-yong, <i>et al.</i> (4623)
Effect of Nano Zeolite on Chemical Fractions of Cd in Soil and Its Uptake by Cabbage .....	XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, XIE Wen-wen, <i>et al.</i> (4630)
Effect of Ryegrass and Arbuscular Mycorrhizal on Cd Absorption by Varieties of Tomatoes and Cadmium Forms in Soil .....	CHEN Yong-qin, JIANG Ling, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4642)
Degradation of Steroidal Hormones by Salt-tolerant <i>Altererythrobacter</i> Strain MH-B5; Degradation Characteristics, Metabolites and Its Immobilization .....	MA Cong, QIN Dan, SUN Qian, <i>et al.</i> (4651)
Distribution and Diversity of Ammonium-oxidizing Archaea and Ammonium-oxidizing Bacteria in Surface Sediments of Oujiang River .....	LI Hu, HUANG Fu-yi, SU Jian-qiang, <i>et al.</i> (4659)
Effects of Different Altitudes on Soil Microbial PLFA and Enzyme Activity in Two Kinds of Forests .....	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui, MAO Qiao-zhi, <i>et al.</i> (4667)
Effects of Cultivation Soil Properties on the Transport of Genetically Engineered Microorganism in Huabei Plain .....	ZHANG Jing, LIU Ping, LIU Chun, <i>et al.</i> (4676)
Assessment of Emission and Co-Reduction of PCDD/Fs and PCNs in the Secondary Copper Production Sector .....	TIAN Ya-jing, JIANG Chen, WU Guang-long, <i>et al.</i> (4682)

# 《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军  
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明  
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞  
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

## 环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年12月15日 第36卷 第12期(卷终)

## ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 12 Dec. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科学出版社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科学出版社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301  
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人