

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第12期

Vol.38 No.12

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(卷终)

京津冀区域 PM _{2.5} 污染相互输送特征	王燕丽, 薛文博, 雷宇, 王金南, 武卫玲 (4897)
顾及尺度效应的多源遥感数据“源”“汇”景观的大气霾效应	许凯, 余添添, 孙姣姣, 袁兆祥, 秦昆 (4905)
基于多源数据的 PM _{2.5} 浓度时空分布预测与制图	肖璐, 郎艺超, 夏浪, 楼昭涵, 孙楠, 黄李童, George Christakos (4913)
华东区域 PM _{2.5} 变化背景下浙江省人口经济暴露水平评估	郁珍艳, 高大伟, 李正泉, 杨续超, 王阔, 马浩, 徐宏辉 (4924)
南京北郊不同大气污染程度下气溶胶化学组分特征	张程, 于兴娜, 安俊琳, 朱彬, 林梦凡 (4932)
菏泽市 PM _{2.5} 碳组分季节变化特征	刘泽珺, 吴建会, 张裕芬, 梁丹妮, 马威, 刘保双, 冯银厂, 张勤勤 (4943)
辽宁典型城市道路扬尘 PM ₁₀ 中水溶性无机离子组分特征及来源解析	张伟, 姬亚芹, 张军, 张蕾, 王伟, 王士宝 (4951)
天津冬季一次重污染过程颗粒物中水溶性离子粒径分布特征	姚青, 刘子锐, 韩素芹, 蔡子颖, 刘敬乐, 黄小娟, 刘景云, 王跃思 (4958)
高原城市昆明公路隧道大气中 PM _{2.5} 理化特征分析	王成辉, 闫琨, 韩新宇, 施择, 毕丽玫, 向峰, 宁平, 史建武 (4968)
2015 年中国近地面臭氧浓度特征分析	段晓瞳, 曹念文, 王潇, 张玉欣, 梁静舒, 杨思鹏, 宋秀瑜 (4976)
不同 CDPF 贵金属负载量对柴油公交车 VOCs 组分排放影响	楼狄明, 张子骏, 刘继凯, 谭丕强, 胡志远 (4983)
ENSO 事件对上海降水中氢氧同位素变化的影响	董小芳, 杨华玮, 张杰, 朱志鹏, 杨言, 郑祥民, 周立旻 (4991)
我国南方两个典型森林生态系统的硫、氮和汞沉降量	程正霖, 罗遥, 张婷, 段雷 (5004)
新安江水库二氧化碳排放的时空变化特征	杨乐, 李贺鹏, 孙滨峰, 岳春雷 (5012)
三峡库区表层沉积物营养盐时空变化及评价	卓海华, 邱光胜, 翟婉盈, 刘云兵, 兰静 (5020)
三门峡水库水体中不同形态汞的分布特征	程柳, 麻冰涓, 周伟立, 王力, 耿音, 刘清伟, 毛宇翔 (5032)
太子河流域中游地区河流硝酸盐来源及迁移转化过程	李艳利, 孙伟, 杨梓睿 (5039)
典型入湖河流水体氮素变化特征及其对降雨的响应: 以太湖乌溪港为例	连慧妹, 刘宏斌, 李旭东, 宋挺, 刘申, 雷秋良, 任天志, 武淑霞, 李影 (5047)
缙云山常绿阔叶林湿沉降过程中不同空间层次水质变化特征	马明, 孙涛, 李定凯, 王定勇 (5056)
基于 MIKE11 模型提高污染河流水质改善效果的方法	熊鸿斌, 陈雪, 张斯思 (5063)
北京市地下水典型抗生素分布特征与潜在风险	陈卫平, 彭程伟, 杨阳, 吴玉梅 (5074)
深圳茅洲河下游柱状沉积物中碳氮同位素特征	凌郡鸿, 张依章, 王民浩, 周北海, 陶明, 陈惠明, 闫振广 (5081)
供水管网铁释放的影响因素相对重要性分析	刘莹, 于影, 石宝友, 刘书明, 吴雪 (5090)
低温高铁锰氨氮地下水生物同池净化	李冬, 曹瑞华, 杨航, 王刘煜, 张杰, 曾辉平 (5097)
臭氧预氧化强化混凝对二级出水中 DON 作用机制探讨	刘冰, 郑煜铭, 王大祥, 李清飞, 赵承美, 余国忠, 古励 (5106)
碱活化过一硫酸盐降解水中环丙沙星	葛勇建, 蔡显威, 林翰, 徐梦苑, 沈一挺, 周丹, 钱梦洁, 邓靖 (5116)
MIL-88A@MIP 催化活化过硫酸盐靶向降解邻苯二甲酸二丁酯	王九妹, 关泽宇, 万金泉, 王艳, 马邕文, 闫志成, 张桂华 (5124)
常温下加装脱硫装置的 MCBMBR 处理高硫酸盐有机废水试验	徐婷, 金艳青, 李勇 (5132)
载镁天然沸石复合材料对污水中氮磷的同步回收	成雪君, 王学江, 王浩, 张志昊, 赵建夫 (5139)
不同运行模式下改良型 CAST 工艺处理生活污水的除磷性能	马娟, 王谨, 俞小军, 周猛, 孙洪伟, 王磊 (5146)
ABR-MBR 工艺处理生活污水实现短程硝化	吕亮, 赵诗惠, 韦佳敏, 张敏, 尤雯, 吴鹏, 沈耀良 (5154)
海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水的基质抑制及其动力学特性	周同, 于德爽, 李津, 吴国栋, 王晓静 (5162)
游离氨 (FA) 对氨氧化过程氨逃逸影响试验	孙洪伟, 于雪, 尤永军, 彭永臻, 王淑莹 (5169)
西安市典型景观水体水质及反硝化细菌种群结构	康鹏亮, 黄廷林, 张海涵, 陈胜男, 商潘路, 冯稷, 贾宽宇 (5174)
厌氧氨氧化启动过程及微生物群落结构特征	汪瑶琪, 张敏, 姜滢, 徐乐中, 陈重军, 沈耀良 (5184)
SBAF 单级自养脱氮快速启动、稳定运行及微生物群落演化	岳秀, 刘竹寒, 于广平, 吉世明, 唐嘉丽 (5192)
活性污泥中硝化螺菌 (Nitrospira) 的富集及其动力学参数	姚倩, 彭党聪, 赵俏迪, 王博 (5201)
pH 值对零价铁自养反硝化过程的影响	张宁博, 李祥, 黄勇 (5208)
接种单一/混合污泥对厌氧氨氧化反应器快速启动的影响	张泽文, 李冬, 张杰, 郭跃洲, 李帅 (5215)
活性污泥法和生物膜法 SBR 工艺亚硝化启动和稳定运行性能对比	孙艺齐, 卞伟, 王盟, 赵青, 王文啸, 梁东博, 李军 (5222)
长期暴露下纳米 TiO ₂ 对厌氧颗粒污泥体系稳定性的影响	李慧婷, 崔福义 (5229)
长三角典型城郊不同土地利用土壤抗生素组成及分布特征	赵方凯, 陈利顶, 杨磊, 方力, 孙龙, 李守娟 (5237)
不同有机肥中磷在土壤剖面中累积迁移特征与有效性差异	张田, 许浩, 茹淑华, 苏德纯 (5247)
有机磷酸酯在三峡库区土壤中污染特征	何明靖, 杨婷, 杨志豪, 魏世强 (5256)
上海某生活垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染特征、来源分析及潜在生态风险评价	郭彦海, 孙许超, 张士兵, 余广杰, 唐正, 刘振涛, 薛昱, 高品 (5262)
大庆市不同环境介质中多环芳烃污染特征对比及来源解析	宋宁宁, 冯嘉申, 于洋, 李迎霞 (5272)
工业区户外儿童游乐场地表灰尘重金属污染的磁学响应	杨孟, 李慧明, 李凤英, 王金花, 刁一伟, 钱新, 杨兆平, 王成 (5282)
上海市郊工业区附近蔬菜中重金属分布及其健康风险	周雅, 毕春娟, 周泉潇, 张焕焕, 陈振楼, 包新一 (5292)
基施硅肥对土壤微生物有效性及水稻镉累积效应的影响	高子翔, 周航, 杨文弢, 辜娇峰, 陈立伟, 杜文琪, 徐珺, 廖柏寒 (5299)
水稻对气态单质汞的吸收与挥发	尚帅, 田珮, 蒋煜, 武婧轩, 姜珊, 邓泓 (5308)
麦田 O ₃ 浓度的长期变化及其对冬小麦干物质和产量损失的估算	赵辉, 郑有飞, 李硕, 徐静馨, 曹嘉晨, 魏莉, 关清 (5315)
缓控释肥侧深施对稻田氨挥发排放的控制效果	侯朋福, 薛利祥, 俞映惊, 薛利红, 范立慧, 杨林章 (5326)
生物炭和有机肥对华北农田盐碱土 N ₂ O 排放的影响	石玉龙, 刘杏认, 高佩玲, 张晴雯, 张爱平, 杨正礼 (5333)
成都平原不同类型沟渠 CO ₂ 、CH ₄ 和 N ₂ O 排放通量特征及其影响因素	冯香荣, 邓欧平, 邓良基, 吴铭, 姚昆, 杨泽鹏 (5344)
河流 CO ₂ 与 CH ₄ 排放研究进展	王晓峰, 袁兴中, 陈槐, 何奕忻, 罗珍, 刘恋, 何宗茂 (5352)
《环境科学》第 38 卷 (2017 年) 总目录	(5367)
《环境科学》征稿简则 (4950) 《环境科学》征订启事 (5031) 信息 (4923, 5105, 5161)	

pH 值对零价铁自养反硝化过程的影响

张宁博^{1,2}, 李祥^{1,2}, 黄勇^{1,2*}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009; 2. 苏州科技大学环境生物技术研究所, 苏州 215009)

摘要: 以零价铁和硝酸盐为基质, 通过批量实验和连续流发酵罐实验中铁自养反硝化脱氮速率的测定, 研究了铁自养反硝化过程 pH 值的变化以及 pH 值对零价铁自养反硝化污泥活性的影响. 批量实验采用 4 个添加污泥的反应瓶, 初始 pH 值分别为 6.2、6.7、7.5、8.8 和一个初始 pH 为 6.7 的未添加污泥瓶. 结果表明初始 pH 值 6.7 时表现出最高氮素脱除速度, 其中未添加污泥的批量瓶 pH 持续上升至 10 左右, 4 个不同初始 pH 添加污泥的批量瓶的 pH 值后续均集中在 7.5~7.8 之间, 难以凸显不同 pH 值对反硝化菌的影响. 利用能够控制 pH 值稳定的连续流发酵罐, 通过设立 6、6.5、7、7.5、8 这 5 个恒定的 pH 梯度, 对微生物不同 pH 值条件下的适应性和活性进行观察, 结果表明在 pH 为 6.5 时污泥活性最大, 其氮脱除速率达到 $1.35 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$.

关键词: 铁自养反硝化菌; 零价铁; 反硝化速率; pH 值; 污泥活性

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)12-5208-07 DOI: 10.13227/j.hjkk.201705040

Effect of pH Value on Autotrophic Denitrification Process of Zero Valent Iron Substrate

ZHANG Ning-bo^{1,2}, LI Xiang^{1,2}, HUANG Yong^{1,2*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 2. Institute of Environmental Biotechnology, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

Abstract: Using a substrate with zero valent iron and nitrate, the research determined the change of pH value in the iron autotrophic denitrification process and the effect of pH on zero valent iron autotrophic denitrification activated sludge using batch experiments and a continuous flow fermenter denitrification rate. Batch experiments were carried out with four reactor bottles with sludge addition. The initial pH values were 6.2, 6.7, 7.5, and 8.8, respectively, and there was an initial pH of 6.7 in a bottle without sludge addition. The results showed that the initial pH value of 6.7 obtained the highest nitrogen removal rate. For the bottle without sludge addition, the pH rose to about 10. The pH value of the four batch experiments was concentrated between 7.5~7.8 in the follow-up process, so there was no significant difference in the effects of pH on denitrifying bacteria. However, the pH value in the fermenter can be controlled stably by an acid-base pump. With five pH gradients of 6, 6.5, 7, 7.5, and 8, the adaptability and activity of microorganisms under a constant pH value were observed separately. The sludge activity was the highest at pH 6.5, and the highest nitrogen removal rate was $1.35 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$.

Key words: iron autotrophic denitrifying bacteria; zero valent iron; denitrification rate; pH value; sludge activity

铁自养反硝化菌是一种化能自养反硝化菌, 能够完成 $\text{Fe}(\text{II})$ 氧化还原脱氮反应, 硝酸盐被还原成氮气, $\text{Fe}(\text{II})$ 被氧化生成 $\text{Fe}(\text{III})$. 在利用微生物处理水中污染物过程中, pH 值是一个非常重要的环境条件, 对微生物有重要的影响作用. pH 值会直接影响细胞内的电解质平衡, 影响微生物的活性甚至决定其能否存活; pH 值还会影响基质或抑制物的浓度, 间接影响微生物的活性^[1]; pH 值影响细胞膜表面, 对铁的腐蚀增加二价铁底物有重要作用, 对产物三价铁是否形成氢氧化物吸附在细胞表面有重要作用. 因此, 探讨 pH 对铁自养反硝化菌的影响有必要性.

pH 是一个影响微生物的活性和铁形态的重要参数. 在化学反应中, 低 pH 能促使铁与硝酸盐快

速地反应^[2]. 然而在酸性条件下, $\text{Fe}(\text{II})$ 虽是稳定的, 但大多数反硝化生物活性会被抑制^[3]. 另一方面, 接近中性的 pH 值对反硝化生物的活性是有利的, 但 $\text{Fe}(\text{II})$ 却难以产生和被氧化, 使微生物的活性底物缺少. 大多数研究报道铁自养反硝化纯菌最适的培养 pH 范围并不统一. 王宏宇等^[4,5] 认为反硝化微生物一般适合在中性条件下进行反硝化作用, 所以其在铁自养反硝化菌的培养过程中, pH 控制在 7.2. 也有研究表明, 该菌发生反应效率最

收稿日期: 2017-05-05; 修订日期: 2017-06-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0401103); 国家自然科学基金项目(51478284, 51408387); 江苏省特色优势学科二期项目; 江苏省水处理技术与材料协同创新中心项目

作者简介: 张宁博(1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废水脱氮处理理论及工艺, E-mail: znb6677@163.com

* 通信作者, E-mail: yhuang@mail.usts.edu.cn

高的 pH 区间在 6.4 ~ 6.7 之间^[6]。然而 Kanaparthi 等^[7]在湖水呈酸性(pH 为 4.5), 底泥中富含腐殖酸、硝酸盐($2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和亚铁盐($3 \sim 40 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 发现并分离铁自养反硝化菌。薛蕾^[8]在培养 1 株以单质铁为电子供体的反硝化细菌的整个过程中, 培养液的 pH 值始终保持在 8 ~ 8.5 之间。Zhang 等^[9]在反应器内研究认为在以 $\text{Fe}(\text{II})$ 为底物的自养反硝化作用中产生氢离子, 进水 pH 值为 6.6, 出水 pH 变化过程从开始 7.2 下降到 3.0, 随变化过程硝酸盐脱除率从 95% 降到 20%, 所以 Zhang 建议反应的 pH 值要高于 6, 以此维持生物反应过程。在连续流实验中, 硝酸盐去除率高于 95%, 只要出水 pH 值为高于 6。Wei 等^[10]报道了更高的最佳 pH 范围(8.5 ~ 9.5), 在一个结合单质铁微电解和自养反硝化的工艺中确定了这个最佳的 pH 范围。研究者们对铁自养反硝化菌最适 pH 的取值范围论断不一, 需要设计合理的实验来探讨自养反硝化菌最佳的 pH 值环境。

通过批量反应和连续流反应实验, 从 pH 对零价铁自养反硝化速率的影响考虑, 探究了 pH 值对自养反硝化菌活性和反硝化能力的影响, 找出过程中适宜的 pH 值。

1 材料与方法

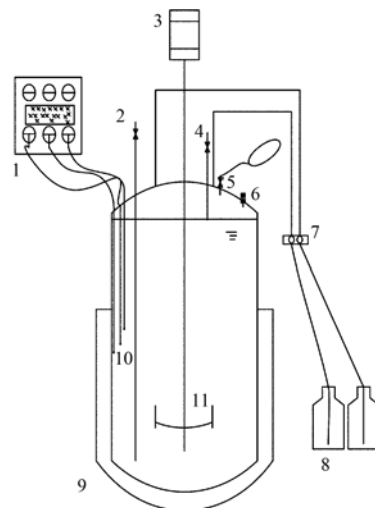
1.1 实验装置

如图 1 所示, 罐体有效容积 3 L, 加酸加碱泵、进出水泵、搅拌机的操作均由可编程控制器(PLC)自动控制。废水从 2 由泵泵入反应器底部, 后通过 4 上部的出水口由泵排出, 过程恒定 pH 作用则由 7 加酸加碱泵通过抽取 8 瓶中的液体自动控制, 发酵罐中搅拌棒周围用稳流刀片削弱搅拌剪切力, 维持出水层中污泥量较少, 较为清澈, 能较好避免污泥流失, 影响实验的对等性。

1.2 污泥来源和废水模拟

活性污泥来自在 206 d 的长期运行的上流式厌氧反应器内, 其 MLSS 在 $9\,000 \sim 10\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 接种时其脱氮速率活性为 $0.85 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ 。发酵罐内污泥接种量约为 1.2 L, 批实验瓶中接种 10 mL。瓶中加入的泥为从上流式反应器取出的污泥, 是同一批取出的, 经沉淀后, 移除上清液, 然后用量筒加入同等量湿泥; 水中硝态氮浓度为配制的 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氮浓度, 然后选取一瓶测定了各形式氮的初始浓度, 取为各瓶初始氮浓度。

批实验反应瓶中初始硝酸盐浓度为 83.2



1. 自动控制面板; 2. 进水口; 3. 搅拌电机; 4. 出水口; 5. 气体平衡口; 6. 预留口; 7. 加酸加碱泵; 8. 酸碱液瓶; 9. 罐体加热套; 10. pH、温度等探头; 11. 搅拌桨

图 1 连续流发酵罐实验装置示意

Fig. 1 Experimental device of continuous flow fermenter

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 亚硝态氮浓度为 $3.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 氨氮浓度为 0, 各瓶初始总氮质量之和为 17.3 mg, 各瓶中加入 1 g 还原铁粉, 用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸将各瓶调至初始 pH 值。连续流实验用水为自配水, 加入硝酸钠, 进水硝酸盐氮浓度是 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 还原铁粉每 10 d 添加一次, 投加量为 7.5 g。加入碳酸氢钠作为微生物生长繁殖用的碳源, 碳酸氢钠浓度为 $0.16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 还原铁粉目数为 200 目。

1.3 测定方法

实验中各污染物指标的监测方法均参照国家环保总局发布的标准方法^[11], 硝态氮: 紫外分光光度法、亚硝酸盐氮: *N*-(1-萘基)-乙二胺分光光度法、氨氮: 纳氏试剂分光光度法、总铁: 邻菲罗啉分光光度法、pH 值: pH-3TC 型酸度计测定。

1.4 实验方法与内容

批实验采用 200 mL 的血清瓶, 加入底物和培养成熟的铁自养反硝化活性污泥(在上流式反应器中培养了 206 d), 置于恒温振荡器中, 温度设置为 30°C , 设置了初始 pH 值 6.2、6.7、7.5 和 8.8 的梯度瓶实验, 并设置了一个没有添加活性污泥的零价铁化学还原的对比实验, 此瓶初始 pH 值为 6.7, 通过测定瓶中氮素各形态浓度的变化, 对比观察找出铁自养反硝化过程中 pH 变化规律。

利用连续流恒定 pH 的反应过程, 削弱批实验过程 pH 值变动对底物、微生物、铁的产物的影响, 对比不同 pH 值过程的氮产物变化和氮脱除速率, 找到较好的适合自养反硝化菌生长的溶液 pH 值环

境. 则利用了能够严格控制 pH 值的发酵罐进行了恒定 pH 值连续流实验, 设置了 pH 为 6.0、6.5、7.0、7.5、8.0 这 5 个值, 分别经过一段时间培养, 获得稳定运行下的反应情况. 在下一个 pH 值的实验中用 EDTA 对污泥清洗, 以防上一次实验中的三价铁物质对污泥活性的抑制, 保证同等的初始污泥活性. 通过计算硝酸盐氮单位时间内脱除量衡量了不同 pH 值条件下的铁自养反硝化菌活性, 总结了铁自养反硝化菌在不同 pH 值条件下的反应规律. 温度控制在 33 ~ 35℃, 搅拌转速控制在 110 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 水力停留时间是 20 h.

2 结果与讨论

2.1 零价铁自养反硝化批实验过程中 pH 值的变化

在批实验中, 进行的 4 个不同初始 pH 值 6.2、6.7、7.5 和 8.8 的实验瓶分别计为 A、B、C、D 瓶, 一个没有添加活性污泥的零价铁化学还原的对比实验记为 E 瓶, 初始 pH 值为 6.7. 如图 2 中对比了批量实验硝酸盐氮转移的情况, 由于考虑到取样体积对浓度数值大小的影响, 将各瓶中氮素含量换算为质量 mg 代替, 结果显示 B 瓶中显示出相比其他瓶中较高的氮转化效率, 硝酸盐转化率为 83.8%, D 瓶次之, 为 63.7%, A 瓶、C 瓶最后且水平相当, 为 55.2%, 实验期间氨和亚硝酸盐积累均较低, 两者氮素之和占初始总氮量百分率平均在 2.7%. 对比无添加污泥的反应瓶, 较多的硝酸盐被零价铁还原为氨, 硝酸盐转化率为 55.6%, 转化量中有 56.2% 转化生成氨.

观察图 2 中对过程 pH 值的监测, 铁自养反硝化反应对水溶液 pH 值影响较大, 反推出 pH 值是铁自养反硝化反应条件中较为重要的影响因素之一. 4 个加了活性污泥的瓶子中初始 pH 值在经过 1 d 的反应后都有较大的变动, 均向 pH 值 7.5 靠近, 第 1 d 后 A 瓶的 pH 值从初始 pH 值 6.2 变到 7.5, B 瓶从 6.7 变到 7.7, C 瓶从 7.5 变到 7.8, D 瓶从 8.8 变到 7.4, 而未加污泥的 E 瓶从 6.7 变到 8.8, 在靠近 7.5 后的随后时间内 A、B、C、D 四瓶的 pH 检测值的大多数均处于 7.5 ~ 8.0 的区间内, 有的在此区间波动较大, 有的变化较小, 与未加入污泥的铁化学还原硝酸盐过程形成对比, 并未像化学还原那样 pH 上升到 10.0 左右后趋近于稳定, 而是类似缓冲溶液具有了稳定 pH 值的效果, pH 值在稳定的区间波动, 必定存在有氢离子或氢氧根离子的补充与消耗的内在机制导致了此种现象的发生. 那

么, 对于有生物参与的 A、B、C、D 四瓶中 pH 值在开始均急速变化, 后集中稳定范围, 而未加入污泥的对照组 pH 值一直升高, 产生上述差异的原因是生物反应过程消耗了氢离子, 氢离子与硝酸根中的氧负离子结合生成了氧化氢, 生物反应的硝酸盐产物为氮气, 氢离子减少则相应溶液 pH 值升高, 而后由于三价铁与氢氧根离子的反应维持了 pH 值的稳定; 而在 E 瓶中化学还原硝酸盐中, 化学还原硝酸盐的产物为氨, 氢离子则更多集中到了氨根离子中, 硝酸盐中的氧分子被置换下来, 产生更多的氢氧根离子, 使化学反应的 pH 值升高. 在后续的化学反应稳定过程, 是由于无较多氢离子的供给, 导致反应趋近没有发生的能力, pH 变化也趋近了某一值附近.

那么, 在 pH 值 6.7 反应条件下为何会表现出较强的反应活性, 而不是 pH 值 6.2 情况下, 因为 pH 低的情况下, 铁自养反硝化菌细胞内电解质平衡受到影响, 生物反应过程会受到抑制; 细胞表面电位点降低, 排斥二价铁物质进入细胞内, 并不是氢离子浓度越高, 越利于铁自养反硝化反应. 综上所述过程, 在批实验反应中初始 pH 值极快地被改变, 随后均集中在 7.5 ~ 7.8 之间, 揭示了零价铁自养反硝化过程 pH 值的变化规律.

2.2 连续流下恒定 pH 值对零价铁自养反硝化过程的影响

对上述提出的问题进行连续流控制 pH 恒定的实验设计, 在发酵罐内做了控制研究, 分析了 6.0、6.5、7.0、7.5、8.0 这 5 个 pH 值下的零价铁生物自养反硝化过程, 反应过程和结果如图 3 所示. 观察发现, 该生物反应是一个消耗氢离子的反应, 在 pH 值的研究过程中观察到消耗了盐酸溶液, 未有氢氧化钠溶液的消耗. 如图 4, 通过计算, 得到 pH 值为 6.0、6.5、7.0、7.5、8.0 的硝酸盐氮转化速率和氮脱除速率分别为 1.27、1.66、1.08、1.16、0.89 和 0.81、1.35、0.98、1.02、0.47 $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$, 两者差值分别为 0.46、0.31、0.1、0.14、0.42 $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$. 从两者的变化速率来看, 随 pH 从酸到碱的变化均先减小后增大, 后又减小, 说明 pH 对过程有较强的影响作用, 偏酸环境增长率大于反应过程, 偏碱过程增长率为负值, 不利于零价铁自养反硝化反应过程, 中性环境增长率变化不明显, 对反应过程则影响较小.

在 pH 值 6.0 时, pH 值较低, 影响了铁自养反硝化细菌酶的活性, pH 值影响酶的结构, 大

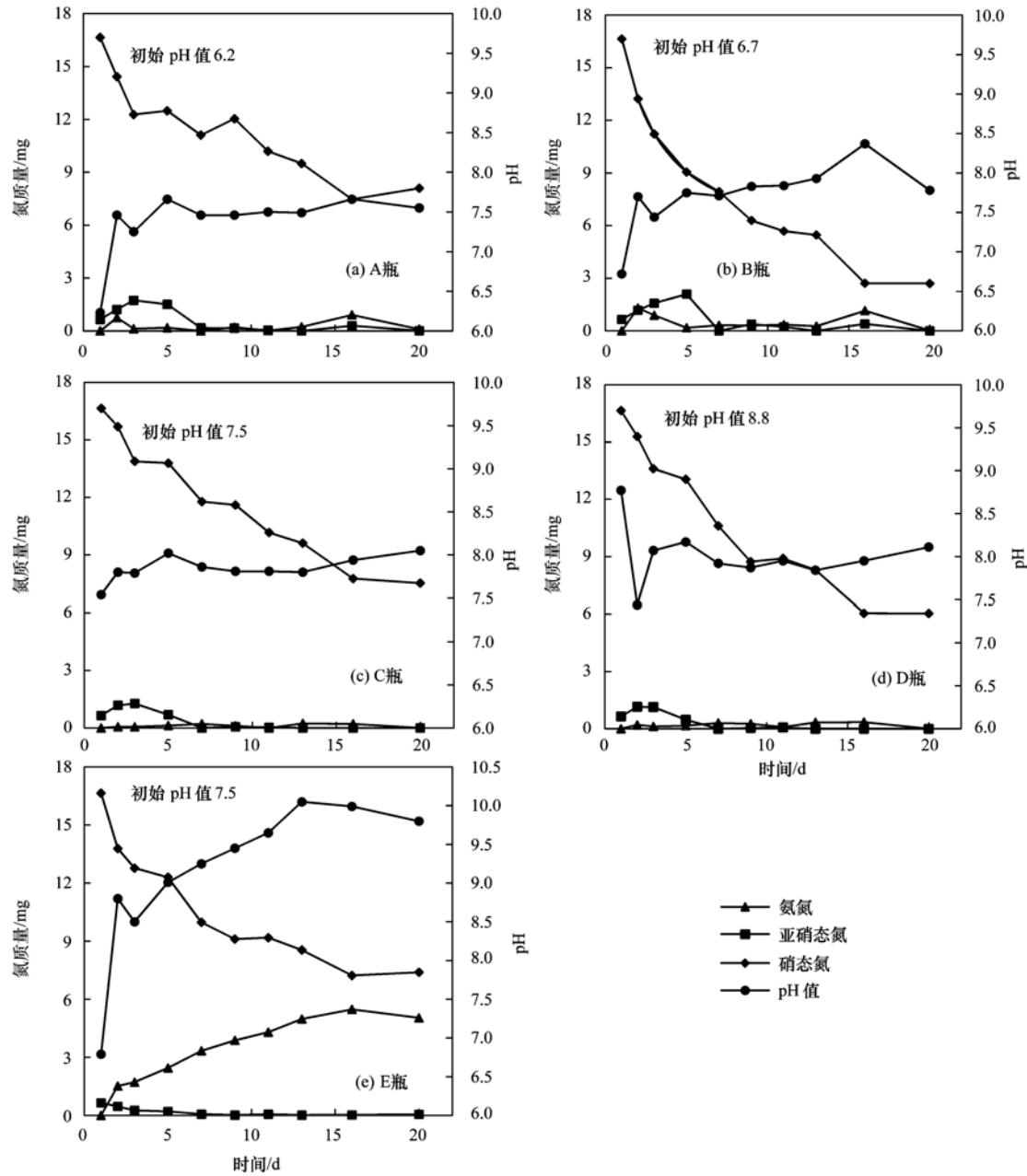


图2 A、B、C、D、E瓶反应过程中pH值和各种氮含量随时间的变化

Fig. 2 The pH value and various nitrogen content changes in A, B, C, D, and E with time in the reaction process

多数酶是蛋白质,酶的催化效果又由其结构决定,其结构与环境pH有密切关系,而对于同一个酶,其最适pH因缓冲液和底物的性质不同而有差异. pH值在8.0时,碱性条件造成三价铁产物对污泥的吸附包裹更为严重,造成污泥活性下降,如图3(e)显示的氮脱除速率在反应后期逐渐下降.

pH值在7.0时,是溶液中氢离子和氢氧根离子的对等点,该反应体系存在的脱氮反应消耗氢离子,三价铁离子沉淀反应消耗氢氧根离子,同时,酸性的环境有利于零价铁与硝酸盐之间的化学反应

的发生^[2,12],硝酸盐氮转化速率和氮脱除速率两者的差值随pH值的降低逐渐增大,表现为系统内氨的含量增多,所以pH等于7.0的点是该反应的关键点. 从反应效果得出,在pH值大于等于6.5的环境中,硝酸盐氮转化速率和氮的脱除速率均随pH值变大先减小后增大,在pH为7.0时达到最小值,引起该变化现象的主要原因是偏碱性环境下被细胞排斥离开细胞膜的三价铁离子在溶液中形成了沉淀物,而不是在细胞膜界面产生沉淀物而附着在细胞膜上;在偏酸性环境下,例如本实验中pH值在6.5时,表现出最好的反应效果,首先为脱氮

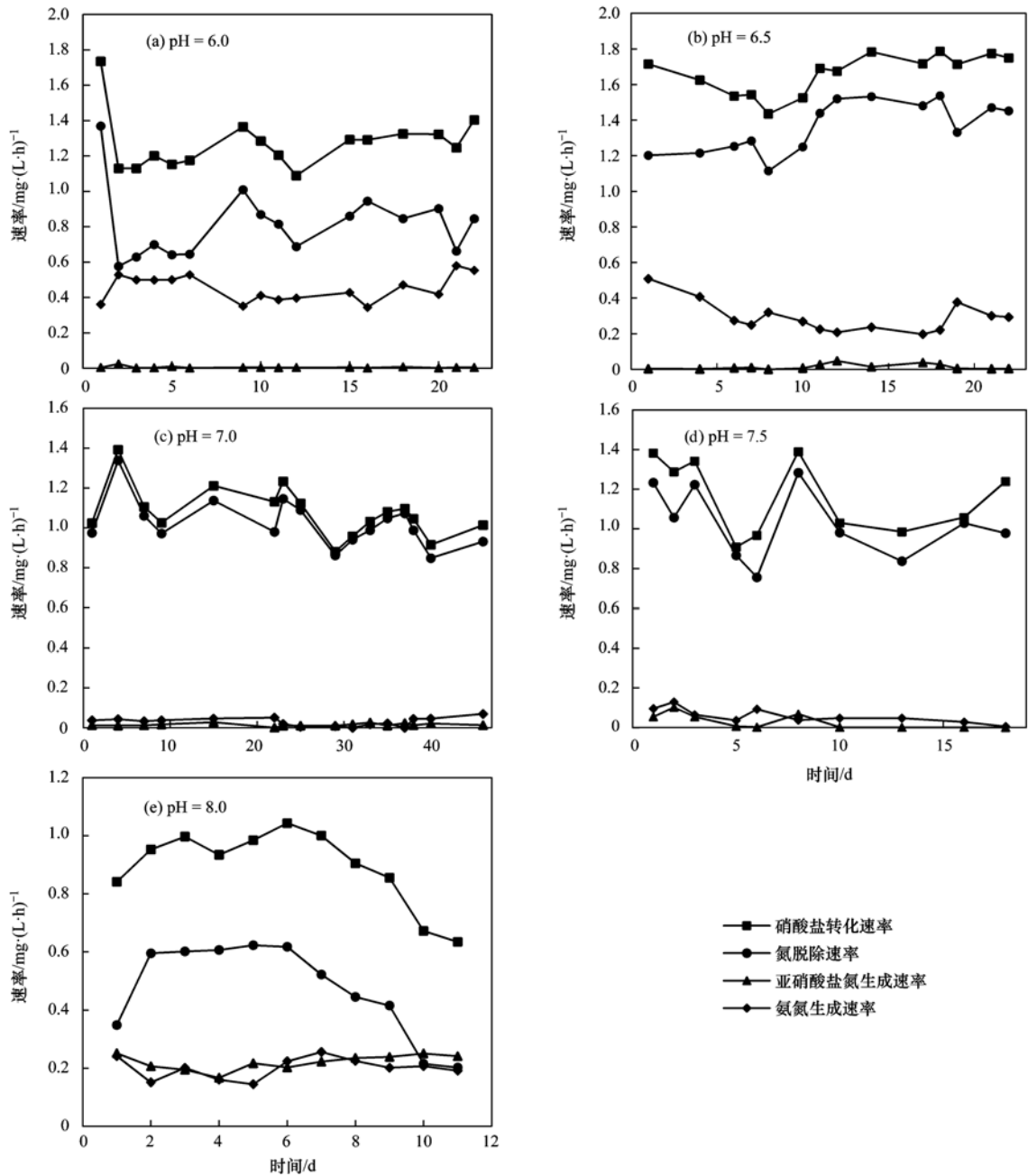


图3 不同 pH 值条件下连续流发酵罐实验中氮素的转移情况

Fig. 3 Nitrogen transfer in the continuous flow fermenter experiments with different pH values

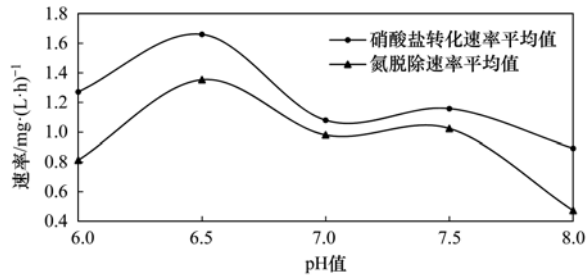


图4 连续流实验中不同 pH 值条件下铁自养菌的反硝化速率

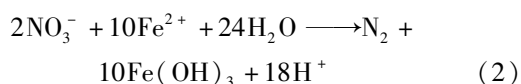
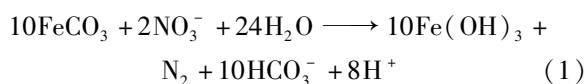
Fig. 4 Denitrification rate of iron autotrophic bacteria under different pH values in continuous flow experiments

反应过程提供亚铁离子反应物, 再而影响了三价铁的水解平衡, 使溶液中有足够的三价铁离子, 与零价铁反应生成二价铁, 为微生物反应提供较多的电子供体, 较多量的底物促进了反应的正向进行.

在铁自养反硝化的过程, pH 则起到了两个作用, 一对细胞膜有影响作用, 另一个对铁离子及其化合物有影响作用. 据研究, 大多数细菌等电点的 pH 值为 3~4, 而水中细菌细胞表面电荷的性质受 pH 值控制, 即水的 pH 值低于细菌等电点时, 细菌细胞表面带正电荷, 反之则带负电荷. 并且该菌种

能通过自身机制调节不利影响,使用质子泵泵出质子,产生微酸性环境,使近细胞壁的三价铁呈溶解态,当三价铁远离细胞壁时,在溶液中形成三价铁氧化物或氢氧化物沉淀^[13]。该菌本身扮演了一个具有缓冲作用的角色,既能消耗质子又释放质子,且底物二价铁和产物三价铁的水解平衡是两个受 pH 变化影响的过程。零价铁的腐蚀同样也离不开与 pH 值的作用。Huang 的研究表明^[14],在中性 pH 条件、没有 pH 缓冲剂的情况下用铁粉还原硝酸盐的作用是微小的,但在 pH 缓冲剂的存在下该过程会被加强,它并没有直接参与反应过程,而是作为一个副作用存在,与铁粉发生反应提供了更多的二价铁。在与生物耦合的应用零价铁脱氮的生物反应中,零价铁的表面覆盖了羟基氧化铁代替了四氧化三铁或三氧化二铁,其具有较四氧化三铁和三氧化二铁要高的比表面积和细微的颗粒结构,阻止了从零价铁到硝酸盐的电子传递过程^[15]。所以较低的 pH 值条件影响了细胞内的电解质平衡,提高了细胞膜内表面正电荷数,与胞外三价铁形成排斥作用,使三价铁远离细胞壁,避免三价铁在细胞表面形成固态沉积物^[16,17]。

在弱酸性环境中,二价铁和三价铁化学形态主要以离子态和氢氧化铁状态存在,氢氧化铁与二价铁离子之间的标准氧化还原电位为 -0.236 V ,在中性和碱性环境中,氢氧化铁与碳酸亚铁之间的标准氧化还原电位为 $+0.200\text{ V}$,所以在酸性环境下可以为微生物合成 ATP 提供更多的能量^[18]。在无机碳源环境中, pH 值不同按照不同的化学反应方程式,在中性或者偏碱环境中,发生如式(1)的反应^[19,20],在偏酸性环境发生如式(2)的反应^[21],因此微生物所利用到的自由能则不同,从而 pH 值直接影响了微生物的生长代谢过程。



所以零价铁与硝酸盐之间在生物作用下是一个复杂的生物化学反应过程,其中 pH 值在这个过程中扮演一重要角色。经对比批量实验发现,各实验瓶中后续反应的 pH 值均在 $7.5 \sim 7.8$ 的区间内,很难凸显出初始 pH 值在过程反应中的作用,所以设计了一个稳定的 pH 的变化过程,考察在一段适应时间下 $6.0 \sim 8.0$ 的 pH 值对硝酸盐型铁氧化菌的影响作用,从图 4 连续流不同 pH 值条件下铁自养

菌的反硝化速率的比较,得到了适宜该菌进行反应的 pH 值为 6.5 。

3 结论

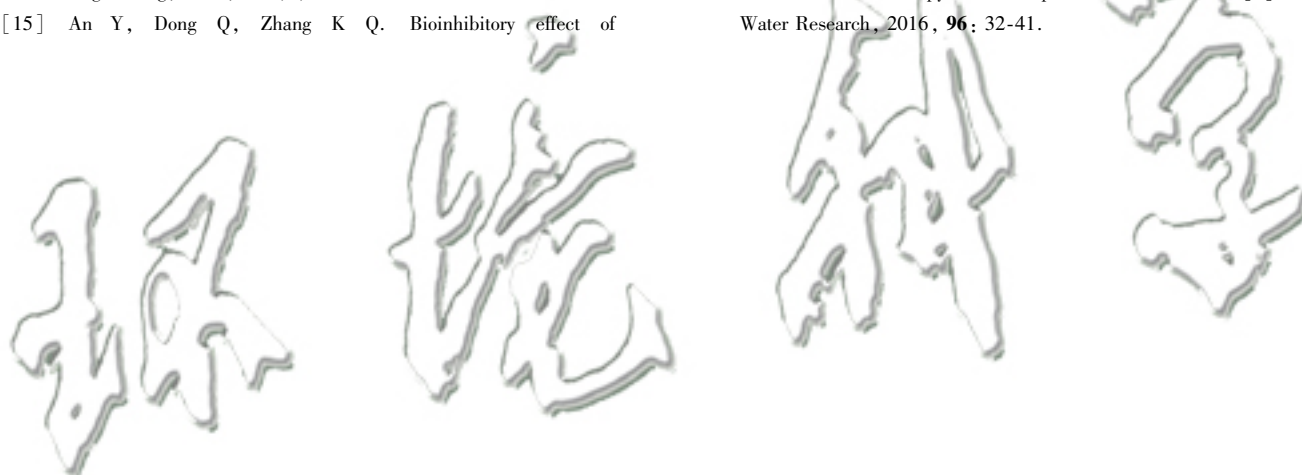
(1)通过批试反应过程 pH 值的测定,得到零价铁自养反硝化反应是一个消耗酸但过程 pH 不会不断升高的反应,并不像化学反应过程 pH 升高至 10.0 ,而是稳定在 $7.5 \sim 7.8$ 之间。

(2)零价铁自养反硝化过程在酸性条件下微生物的活性会降低,在 pH 值为 6.0 时氮脱除速率为 $0.81\text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$,且产生较多的氨;在碱性条件下铁的氢氧化物会影响微生物的活性,在 pH 值为 8.0 时氮脱除速率为 $0.47\text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$;适宜微生物生长的 pH 条件是 6.5 ,在本实验中实现最高反硝化速率在 $1.35\text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{h})^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 杨洋,左剑恶,沈平,等. 温度、pH 值和有机物对厌氧氨氧化污泥活性的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(4): 691-695.
Yang Y, Zuo J E, Shen P, et al. Influence of temperature, pH value and organic substance on activity of ANAMMOX sludge [J]. Environmental Science, 2006, 27(4): 691-695.
- [2] Huang Y H, Zhang T C. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder[J]. Water Research, 2004, 38(11): 2631-2642.
- [3] Kiskira K, Papirio S, Van Hullebusch E D, et al. Fe(II)-mediated autotrophic denitrification: a new bioprocess for ironbioprecipitation/biorecovery and simultaneous treatment of nitrate-containing wastewaters[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 119: 631-648.
- [4] 王弘宇,张惠宁,吕斌,等. 铁基质自养反硝化去除水中硝酸盐污染物的研究[J]. 中国农村水利水电, 2014, (11): 59-62, 67.
Wang H Y, Zhang H N, Lv B, et al. Research on nitrate removal by Fe-dependent autotrophic denitrification bacteria[J]. China Rural Water and Hydropower, 2014, (11): 59-62, 67.
- [5] 王弘宇,杨开,张倩,等. 1 株铁基质自养反硝化菌的脱氮特性[J]. 环境科学, 2014, 35(4): 1437-1442.
Wang H Y, Yang K, Zhang Q, et al. Nitrate removal by a strain of nitrate-dependent Fe(II)-oxidizing bacteria [J]. Environmental Science, 2014, 35(4): 1437-1442.
- [6] Straub K L, Schönhuber W A, Buchholz-Cleven B E E, et al. Diversity of ferrous iron-oxidizing, nitrate-reducing bacteria and their involvement in oxygen-independent iron cycling [J]. Geomicrobiology Journal, 2004, 21(6): 371-378.
- [7] Kanaparthi D, Pommerenke B, Casper P, et al. Chemolithotrophic nitrate-dependent Fe(II)-oxidizing nature of actinobacterial subdivision lineage TM3[J]. The ISME Journal, 2013, 7(8): 1582-1594.
- [8] 薛蕾. 一株以单质铁作为电子供体的反硝化细菌的分离和鉴定[D]. 上海:上海交通大学, 2008.
Xue L. Isolation and identification of an autotrophic denitrifying

- strain with iron powder as electron donor [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2008.
- [9] Zhang M, Zheng P, Li W, *et al.* Performance of nitrate-dependent anaerobic ferrous oxidizing (NAFO) process: a novel prospective technology for autotrophic denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **179**: 543-548.
- [10] Xing W, Li D S, Li J L, *et al.* Nitrate removal and microbial analysis by combined micro-electrolysis and autotrophic denitrification [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **211**: 240-247.
- [11] 国家环境保护局. 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.
- [12] Dong J, Zhao Y S, Zhao R, *et al.* Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, **22** (11): 1741-1747.
- [13] Johnson K J, Ams D A, Wedel A N, *et al.* The impact of metabolic state on Cd adsorption onto bacterial cells [J]. *Geobiology*, 2007, **5** (3): 211-218.
- [14] Zhang T C, Huang Y H. Effects of selected good's pH buffers on nitrate reduction by iron powder [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2005, **131** (3): 461-470.
- [15] An Y, Dong Q, Zhang K Q. Bioinhibitory effect of hydrogenotrophic bacteria on nitrate reduction by nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2014, **103**: 86-91.
- [16] Schädler S, Burkhardt C, Hegler F, *et al.* Formation of cell-iron-mineral aggregates by phototrophic and nitrate-reducing anaerobic Fe(II)-oxidizing bacteria [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2009, **26** (2): 93-103.
- [17] Mera U M, Kemper M, Doyle R, *et al.* The membrane-induced proton motive force influences the metal binding ability of *Bacillus subtilis* cell walls [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1992, **58** (12): 3837-3844.
- [18] Widdel F, Schnell S, Heising S, *et al.* Ferrous iron oxidation by anoxygenic phototrophic bacteria [J]. *Nature*, 1993, **362** (6423): 834-836.
- [19] Straub K L, Benz M, Schink B, *et al.* Anaerobic, nitrate-dependent microbial oxidation of ferrous iron [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, **62** (4): 1458-1460.
- [20] Weber K A, Achenbach L A, Coates J D. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2006, **4** (10): 752-764.
- [21] Li R H, Morrison L, Collins G, *et al.* Simultaneous nitrate and phosphate removal from wastewater lacking organic matter through microbial oxidation of pyrrhotite coupled to nitrate reduction [J]. *Water Research*, 2016, **96**: 32-41.



CONTENTS

Regional Transport Matrix Study of PM _{2.5} in Jingjinji Region, 2015	WANG Yan-li, XUE Wen-bo, LEI Yu, <i>et al.</i> (4897)
Effect of Atmospheric Haze Based on Multi-source Remote Sensing Data Considering the Size Effect of Landscape Sources and Sinks	XU Kai, YU Tian-tian, SUN Jiao-jiao, <i>et al.</i> (4905)
Space-Time Estimations and Mapping of PM _{2.5} Fine Particulates Based on Multi-source Data	XIAO Lu, LANG Yi-chao, XIA Lang, <i>et al.</i> (4913)
Exposure Level of Population and Economy in Zhejiang Province Considering the Background of PM _{2.5} in East China	YU Zhen-yan, GAO Da-wei, LI Zheng-quan, <i>et al.</i> (4924)
Aerosol Chemical Characteristics for Different Air Pollution Levels in North Suburban Nanjing	ZHANG Cheng, YU Xing-na, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (4932)
Seasonal Variation of Carbon Fractions in PM _{2.5} in Heze	LIU Ze-jun, WU Jian-hui, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (4943)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Inorganic Ions in Road Dust PM _{2.5} in Selected Cities in Liaoning Province	ZHANG Wei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4951)
Characteristics of the Size Distribution of Water-soluble Ions During a Heavy Pollution Episode in the Winter in Tianjin	YAO Qing, LIU Zi-rui, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4958)
Physico-chemical Characteristic Analysis of PM _{2.5} in the Highway Tunnel in the Plateau City of Kunming	WANG Cheng-hui, YAN Kun, HAN Xin-yu, <i>et al.</i> (4968)
Characteristics Analysis of the Surface Ozone Concentration of China in 2015	DUAN Xiao-tong, CAO Nian-wen, WANG Xiao, <i>et al.</i> (4976)
Effects of Different Precious Metal Loads of CDPF on Characteristics of VOCs Emissions from a Diesel Bus	LOU Di-ming, ZHANG Zi-jun, LIU Ji-yue, <i>et al.</i> (4983)
Influence of ENSO Events on the Hydrogen ($\delta^2\text{H}$) and Oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) Isotopic Values of Precipitation in Shanghai	DONG Xiao-fang, YANG Hua-wei, ZHANG Luan, <i>et al.</i> (4991)
Deposition of Sulfur, Nitrogen and Mercury in Two Typical Forest Ecosystems in Southern China	CHENG Zheng-lin, LUO Yao, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (5004)
Spatial and Temporal Variability of CO ₂ Emissions from the Xin'anjiang Reservoir	YANG Le, LI He-peng, SUN Bin-feng, <i>et al.</i> (5012)
Evaluation of Temporal and Spatial Variation Characteristics of Nutrients in Surface Sediment in the Three Gorges Reservoir Area	ZHUO Hai-hua, QIU Guang-sheng, ZHAI Wan-ying, <i>et al.</i> (5020)
Distribution of Different Mercury Species in the Waterbody at Sanmenxia Reservoir	CHENG Liu, MA Bing-juan, ZHOU Wei-li, <i>et al.</i> (5032)
Identification of Nitrate Sources and Transformation Processes in Midstream Areas; A Case in the Taizi River Basin	LI Yan-li, SUN Wei, YANG Zi-rui (5039)
Characteristics of Nitrogen Variation and Its Response to Rainfall; A Case Study in Wuxi Port at Taihu Lake Basin	LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, <i>et al.</i> (5047)
Dynamics of the Water Quality in a Broad-leaf Evergreen Forest at Different Spatial Levels on Jinyun Mountain	MA Ming, SUN Tao, LI Ding-kai, <i>et al.</i> (5056)
Method of Improving the Water Quality of Polluted Rivers Based on the MIKE11 Model	XIONG Hong-bin, CHEN Xue, ZHANG Si-si (5063)
Distribution Characteristics and Risk Analysis of Antibiotic in the Groundwater in Beijing	CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, <i>et al.</i> (5074)
Characteristics of Carbon and Nitrogen in the Downstream Columnar Sediment of Maozhou River, Shenzhen	LING Jun-hong, ZHANG Yi-zhang, WANG Min-hao, <i>et al.</i> (5081)
Relative Importance of Factors Influencing Iron Release in Drinking Water Distribution Systems	LIU Ying, YU Ying, SHI Bao-you, <i>et al.</i> (5090)
Removal of High Concentration of Iron, Manganese and Ammonia Nitrogen from Low Temperature Groundwater Using Single Bio-filter	LI Dong, CAO Rui-hua, YANG Hang, <i>et al.</i> (5097)
Mechanism of Pre-ozonation Enhanced Coagulation on DON in the Secondary Effluent	LIU Bing, ZHENG Yu-ming, WANG Da-xiang, <i>et al.</i> (5106)
Base Activation of Peroxymonosulfate for the Degradation of Ciprofloxacin in Water	GE Yong-jian, CAI Xian-wei, LIN Han, <i>et al.</i> (5116)
MIL-88A@MIP Activated Persulfate for Targeted Degradation of Dibutyl Phthalate	WANG Jiu-mei, GUAN Ze-yu, WAN Jin-quan, <i>et al.</i> (5124)
Methane Cycle Anaerobic Membrane Bioreactor with Desulfurization for Treating High Sulfate Organic Wastewater at Normal Temperature	XU Ting, JIN Yan-qing, LI Yong (5132)
Simultaneous Recovery of Nutrients from Wastewater by Mesoporous MgO-loaded Natural Zeolite	CHENG Xue-jun, WANG Xue-jiang, WANG Hao, <i>et al.</i> (5139)
Phosphorus Removal Capacity of Domestic Wastewater Treated by a Modified CAST Process Under Different Operating Modes	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (5146)
Realization of Shortcut Nitrification in the ABR-MBR Process Treating Domestic Wastewater	LÜ Liang, ZHAO Shi-hui, WEI Jia-min, <i>et al.</i> (5154)
Substrate Inhibition and Kinetic Characteristics of Marine Anaerobic Ammonium Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	ZHOU Tong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (5162)
Effect of Free Ammonia on Ammonia Escape During an Ammonia Oxidation Process	SUN Hong-wei, YU Xue, YOU Yong-jun, <i>et al.</i> (5169)
Water Quality and Diversity of Denitrifier Community Structure of Typical Scenic Water Bodies in Xi'an	KANG Peng-liang, HUANG Ting-lin, ZHANG Hai-han, <i>et al.</i> (5174)
Start-up and Characteristics of the Microbial Community Structure of ANAMMOX	WANG Yao-qi, ZHANG Min, JIANG Ying, <i>et al.</i> (5184)
Fast Start-up and Performance of the CANON Process Based on a SBAF System and Evolution Properties of Microorganisms	YUE Xiu, LIU Zhu-han, YU Guang-ping, <i>et al.</i> (5192)
Enrichment of <i>Nitrospira</i> in Activated Sludge and Kinetic Characterization	YAO Qian, PENG Dang-cong, ZHAO Qiao-di, <i>et al.</i> (5201)
Effect of pH Value on Autotrophic Denitrification Process of Zero Valent Iron Substrate	ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong (5208)
Effect of Seeding Single/Mixed Sludge on Rapid Start-up of an ANAMMOX Reactor	ZHANG Ze-wen, LI Dong, ZHANG Jie, <i>et al.</i> (5215)
Comparison of Start-up and Stable Performance of Nitrification in Activated Sludge and Biofilm Processes in a SBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (5222)
Long-term Impacts of TiO ₂ Nanoparticles on the Stability of an Anaerobic Granular Sludge Bioreactor	LI Hui-ting, CUI Fu-yi (5229)
Composition and Distribution of Antibiotics in Soils with Different Land Use Types in a Typical Peri-urban Area of the Yangtze River Delta	ZHAO Fang-kai, CHEN Li-ding, YANG Lei, <i>et al.</i> (5237)
Distribution of Phosphorus in Soil Profiles after Continuous Application of Different Fertilizers	ZHANG Tian, XU Hao, RU Shu-hua, <i>et al.</i> (5247)
Occurrence of Organophosphate Esters in Soils of the Three Gorges Reservoir	HE Ming-jing, YANG Ting, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5256)
Pollution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soils Surrounding a Municipal Solid Waste Incineration Plant in Shanghai	GUO Yan-hai, SUN Xu-chao, ZHANG Shi-bing, <i>et al.</i> (5262)
Comparison of Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Environmental Media in the Urban Area of Daqing City	SONG Ning-ning, FENG Jia-shen, YU Yang, <i>et al.</i> (5272)
Magnetic Response of Heavy Metal Pollution in Playground Dust of an Industrial Area	YANG Meng, LI Hui-ming, LI Feng-ying, <i>et al.</i> (5282)
Distribution Characteristics and Health Risk for Heavy Metals in Vegetables Near the Industrial Areas in Shanghai	ZHOU Ya, BI Chun-juan, ZHOU Xiao-xiao, <i>et al.</i> (5292)
Impacts of Silicon Fertilizer as Base Manure on Cadmium Bioavailability in Soil and on Cadmium Accumulation in Rice Plants	GAO Zi-xiang, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (5299)
Uptake and Volatilization of Gaseous Elemental Mercury by Paddy Rice	SHANG Shuai, TIAN Pei, JIANG Yu, <i>et al.</i> (5308)
Long Term Variations of Ozone Concentration of in a Winter Wheat Field and Its Loss Estimate Based on Dry Matter and Yield	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, LI Shuo, <i>et al.</i> (5315)
Control Effect of Side Deep Fertilization with Slow-release Fertilizer on Ammonia Volatilization from Paddy Fields	HOU Peng-fu, XUE Li-xiang, YU Ying-liang, <i>et al.</i> (5326)
Effects of Biochar and Organic Fertilizer on Saline-alkali Soil N ₂ O Emission in the North China Plain	SHI Yu-long, LIU Xing-ren, GAO Pei-ling, <i>et al.</i> (5333)
Flux Characteristics of CO ₂ , CH ₄ , and N ₂ O and their Influencing Factors in Different Types of Ditches on the Chengdu Plain	FENG Xiang-rong, DENG Ou-ping, DENG Liang-ji, <i>et al.</i> (5344)
Review of CO ₂ and CH ₄ Emissions from Rivers	WANG Xiao-feng, YUAN Xing-zhong, CHEN Huai, <i>et al.</i> (5352)