

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

近20年来中国典型区域PM_{2.5}时空演变过程 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)

西安市PM_{2.5}健康损害价值评估 魏国茹,史兴民 (3014)

河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 江琪,王飞,孙业乐 (3022)

南京北郊秋季PM_{2.5}碳质组分污染特征及来源分析 徐足飞,曹芳,高嵩,鲍孟盈,石一凡,章炎麟,刘晓妍,范美益,张雯淇,卞航,刘寿东 (3033)

临安夏季霾和清洁天气PM_{2.5}化学组成特征比较 梁林林,孙俊英,张养梅,刘畅,徐婉筠,张根,刘旭艳,马千里 (3042)

盘锦市秋冬季节PM_{2.5}中碳组分特征及来源解析 张蕾,姬亚芹,张军,王士宝,李越洋,赵静琦,张伟 (3051)

南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 黄聪聪,马嫣,郑军 (3057)

夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 李鹏志,李茜,石金辉,高会旺,姚小红 (3067)

太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)

杭州地区大气CO₂体积分数变化特征及影响因素 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)

典型工业源VOCs治理现状及排放组成特征 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)

地级市域工业VOCs排放源排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)

青霉素发酵尾气VOCs污染特征及健康风险评价 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康江,王姗姗 (3102)

轻型汽油车尾气OC和EC排放因子实测研究 黄成,胡馨遥,鲁君 (3110)

南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 田春晖,杨若杼,古丽扎尔·依力哈木,钱新,王金凤,李慧明 (3118)

西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 石栋奇,卢新卫 (3126)

三峡库区主要河流秋季pCO₂及其影响因素 罗佳宸,毛蓉,李思悦 (3134)

泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)

生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)

淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)

抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)

蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 王永平,谢瑞,晁建颖,姬晶辉,于剑 (3179)

生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 徐德福,潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)

Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能 张兰河,高伟国,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)

Fe/Cu双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)

铈酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(II)的吸附行为及机制 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)

铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 蔡言安,毕学军,张嘉凝,董杨,刘文哲 (3222)

制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)

电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 陆宇琴,刘金梦,王新华,李秀芬,李晔 (3240)

不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的COD需求 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)

基质浓度对ABR反应器SAD协同脱氮除碳效能影响 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)

采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)

间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)

基于高通量测序的SBR反应器丝状膨胀污泥菌群分析 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)

纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 苏润华,丁丽雨,任洪强 (3286)

气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)

活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)

耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌H97的鉴定及其好氧反硝化特性 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)

PFOS前体物质(PreFOSs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳丽芬 (3321)

采油井场土壤微生物群落结构分布 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)

铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)

广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)

邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)

成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)

塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)

塔里木盆地北缘绿洲4种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)

高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)

施硼对水稻幼苗吸收和分泌硼的影响 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)

不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)

南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)

三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 程楠,谢青,樊宇飞,王永敏,张成,王定勇 (3426)

人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)

COD/SO₄²⁻对青霉素菌渣厌氧消化影响 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)

果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 何品晶,蒋宁玲,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)

曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田NH₃挥发的影响 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)

《环境科学》征订启事(3141) 《环境科学》征稿简则(3202) 信息(3229, 3433, 3451)

纳米零价铁 (NZVI) 对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响

苏润华, 丁丽丽*, 任洪强*

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023)

摘要: 重点比较了纳米零价铁 (NZVI) 和微米级铁 (ZVI) 短期暴露条件下, 厌氧产甲烷过程中污泥产甲烷活性、污泥生理生化特征、细胞膜磷脂组成和微生物群落结构的变化。结果表明, NZVI 组中累积产甲烷量随着 NZVI 投加浓度的增加降低。5 000 mg·L⁻¹ ZVI 组累积产甲烷量未受影响。5 d 时 NZVI (100 ~ 5 000 mg·L⁻¹) 组铁离子浓度是空白组的 1.6 ~ 7.4 倍, 5 000 mg·L⁻¹ ZVI 组铁离子浓度略高于空白组。5 000 mg·L⁻¹ NZVI 组胞外聚合物总量大幅下降为空白组的 21.1%, 而活菌比仍可保持在空白组的 79.7%。辅酶 F₄₂₀ 和辅酶 M 含量在 5 000 mg·L⁻¹ NZVI 组中为空白组的 40.2% 和 61.6%, 但 100 mg·L⁻¹ NZVI 组和 5 000 mg·L⁻¹ ZVI 组中辅酶 F₄₂₀ 含量升高为空白组的 1.3 倍。不同实验组污泥支链脂肪酸和不饱和脂肪酸的总含量为: ZVI-5 000 (21.18%) > 空白组 (19.37%) > NZVI-1000 (16.69%) > NZVI-5000 (15.94%) > NZVI-100 (12.08%)。NZVI 可使环境中铁离子浓度升高和细胞膜流动性下降, 降低细胞活性和产甲烷关键辅酶活性, 从而对产甲烷过程造成抑制; 主成分分析和冗余分析表明, 厌氧系统中微生物群落组成可受到 NZVI 的影响发生较大变化, *Nakamurella*、*Bacillus*、*Trichococcus* 和 *Petrimonas* 对 NZVI 耐受性高。

关键词: 纳米零价铁; 辅酶; 磷脂脂肪酸; 微生物群落; 冗余分析

中图分类号: X172; X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)07-3286-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201711268

Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion

SU Run-hua, DING Li-li*, REN Hong-qiang*

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Effects of short-term nano zero-valent iron (NZVI) and zero-valent iron (ZVI) exposure on methanogenic activity of anaerobic sludge, physiological traits, composition of phospholipid fatty acids (PLFA), and microbial community structure were investigated. Results show that accumulated methane production decreased with an increase of NZVI concentration; yet, methane production only changed slightly with the same concentration of ZVI. In the NZVI (100-5 000 mg·L⁻¹) sets, dissolved iron (DFe) concentrations were 1.6-7.4 times that of the control value at 5 d, whereas DFe was only slightly above the control in the ZVI set (5 000 mg·L⁻¹). The concentration of extracellular polymeric substances and cell viability decreased to 21.1% and 79.7%, respectively, of the control in the 5 000 mg·L⁻¹ NZVI treatments. Coenzyme F₄₂₀ and coenzyme M decreased to 40.2% and 61.1%, respectively, of the control in the 5 000 mg·L⁻¹ NZVI treatments, which were significantly increased to 1.3 times that of the control value in the 100 mg·L⁻¹ NZVI and 5 000 mg·L⁻¹ ZVI treatments. The order of unsaturation and branch PLFA content was ZVI-5000 (21.18%) > control (19.37%) > NZVI-1000 (16.69%) > NZVI-5000 (15.94%) > NZVI-100 (12.08%). High NZVI concentration (5 000 mg·L⁻¹) resulted in an increase of DFe and a decrease of cell membrane fluidity and key coenzyme activity of methanogenesis, which led to the inhibition of methane production. Principle component analysis and redundancy analysis indicated that differences in the microbial community existed among these treatments and that *Nakamurella*, *Bacillus*, *Trichococcus*, and *Petrimonas* showed tolerance to NZVI.

Key words: nano zero-valent iron (NZVI); coenzyme; phospholipid fatty acid (PLFA); microbial community; redundancy analysis

纳米零价铁 (nano zero-valent iron, NZVI) 是工业废水处理和环境修复领域用于去除氯化污染物 (如三氯乙烯等)、硝基芳香族化合物 (如硝基苯等) 和重金属 (如砷等) 的新型材料之一^[1-3], 通常 NZVI 使用浓度的范围是 1 ~ 5 g·L⁻¹^[4]。在厌氧条件下, NZVI 对微生物的影响研究中, 同时存在促进

作用和抑制作用的报道。He 等^[1]的研究发现, 厌氧

收稿日期: 2017-11-30; 修订日期: 2018-01-11

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2017ZX07202003)

作者简介: 苏润华 (1994 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制工程, E-mail: jingsizhai@hotmail.com

* 通信作者, E-mail: dinglili@nju.edu.cn; hqren@nju.edu.cn

颗粒污泥废水处理体系中,当 NZVI 暴露浓度为 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 产甲烷总量较空白组升高 30%。然而, 纯培养体系中, $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NZVI 即可对 *Escherichia coli* 菌落造成抑制^[5]。实验室模拟的厌氧废水处理体系中, $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NZVI ($56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NZVI) 可使得产甲烷量下降 20%, $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1\ 680 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) NZVI 使甲烷产量减少 69%^[2]。微米零价铁(zero-valent iron, ZVI) 可缩短厌氧消化时间, 提高甲烷、氢气的产量^[6, 7]。

NZVI 由于其具有独特的纳米尺寸, 因此表面活性高, 溶解速度快。一方面会产生大量亚铁离子, 可对部分微生物造成抑制, $1 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚铁离子最高造成 50% 的产甲烷量的抑制^[8]; 另一方面可产生更多的氢, 超过发酵、水解细菌和部分嗜氢产甲烷菌的氢阈值后可造成抑制^[2, 8]。另外, NZVI 具有高比表面积, 易吸附在细胞表面或破坏细胞膜进入细胞内, 从而对微生物造成影响^[2, 9]。 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ NZVI 抑制下, 由于金属纳米颗粒的包裹和纳米颗粒对细胞膜的破坏, *B. subtilis* 和 *P. fluorescens* 在纯培养过程中受到 100% 的抑制^[10]。然而, NZVI 对细胞膜磷脂组成的影响目前鲜有研究, 微生物细胞膜磷脂组成的差异会造成微生物细胞物质运输过程及细胞向环境排放物质含量和种类的差异^[11], NZVI 对细胞膜磷脂组成的研究可为 NZVI 对细胞膜的影响机制提供新的依据。NZVI 对微生物生理生化过程的其他抑制, 主要是产生活性氧、损伤酶蛋白和干扰细胞呼吸作用等^[12~14]。同时, 污泥胞外聚合物可受到 NZVI 的影响, He 等研究发现^[1], $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NZVI ($1\ 680 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NZVI) 使得胞外聚合物总量下降为空白组的 77.7%, 胞外聚合物的下降加剧 NZVI 的抑制。ZVI 在厌氧体系中溶解缓慢, 可产生氢气, 促进微生物酶的合成、酶促反应和 EPS 分泌, 可为厌氧微生物提供更适宜的消化环境^[7, 12]。

微生物群落在生物处理过程中扮演着至关重要的作用^[15], NZVI 暴露下微生物群落的改变, 可直接影响厌氧产甲烷过程。Yang 等^[2]通过 qPCR 的手段研究 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NZVI 暴露条件下厌氧群落的变化, 发现 Methanobacteriales(目)的含量与空白组相比有显著性降低。Yu 等的研究中^[12], $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NZVI 暴露下产乙酸 *Clostridia* 菌属和兼性嗜乙酸产甲烷 *Methanosarcina* 菌属相对丰度增加。然而, 厌氧系统是多种微生物群落互营共生形成的复杂体系, 目前 NZVI 影响厌氧体系微生物群落的研究仍较

少, 且如何有效解析产甲烷活性和污泥特性与微生物群落间的关系, 值得深入探讨。

本研究以空白组和 ZVI 为对照, 考察了不同浓度梯度 NZVI 短期抑制下, 厌氧过程中产甲烷活性的变化, 并研究其对金属铁的溶解和污泥沉积, 污泥特性(包括产甲烷关键辅酶、ATP、活菌比和胞外聚合物), 细胞膜磷脂脂肪酸组成和厌氧微生物群落结构的影响, 以期深入了解 NZVI 对厌氧系统微生物的影响及其机制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 人工配水、NZVI(ZVI)和污泥来源

人工配水: 牛血清蛋白(相对分子质量 60000, 模式蛋白) $3\ 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 葡聚糖(相对分子质量 20000, 模式多糖) $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, K_2HPO_4 $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $11.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 微量元素浓缩液 1 mL。微量元素浓缩液, 包含 $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ZnCl_2 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。人工配水采用 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节 pH 至 7.2 ± 0.2 , 并使用高纯氮曝气 30 min 以去除配水中的溶解氧, 配水的 COD 浓度为 $(3\ 323 \pm 137) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

NZVI 和 ZVI 颗粒购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。NZVI 使用透射电镜进行分析, 颗粒大小为 $50 \sim 100 \text{ nm}$, ZVI 粒径为 $150 \sim 200 \mu\text{m}$ 。将 NZVI 和 ZVI 按照实验设计的浓度分散在人工配水中, 缺氧条件下使用超声清洗仪对其进行超声处理 (25°C , 120 W , 40 kHz), 超声时间为 30 min。

实验所用污泥采自江苏靖江某制药集团的工业 UASB 反应器, 呈黑色, 粒径为 $0.1 \sim 1 \text{ mm}$, VSS/SS 值为 0.81。污泥经过淘洗, 以葡萄糖为碳源的基质进行中温 (35°C) 培养, 活化 3 个月至污泥稳定。

1.2 NZVI 毒性实验设计

本实验在 100 mL 血清瓶进行, 分别加入分散 NZVI 与 ZVI 的人工配水 60 mL 和经过活化的厌氧污泥 40 mL。实验设置空白组(不加抑制物); NZVI 实验组, 分别为 NZVI-100 ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、NZVI-1000 ($1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 NZVI-5000 ($5\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); ZVI 实验组, 为 ZVI-5000 ($5\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。NZVI 浓

度梯度设置参照文献[4]的报道,每个实验组共设置3组平行.血清瓶顶空采用高纯氮吹扫5 min,密封后置于35℃,120 r·min⁻¹振荡培养箱中进行培养.

pH和氧化还原电位使用电极(美国梅特勒公司)进行分析. COD检测参照国标法^[16]. 甲烷产量分析采用排液法^[17],使用4 mol·L⁻¹ NaOH溶液溶解生物气中的CO₂. 标准产甲烷活性(normalized methanogenic activity, NMA)为实验组相对于空白组的最大产甲烷速率的比例,使用以下公式进行计算^[18]:

$$\text{NMA}(\%) = \frac{\text{实验组最大产甲烷速率}}{\text{空白组最大产甲烷速率}} \times 100$$

1.3 分析方法

1.3.1 铁离子浓度和污泥表面元素分析

铁离子浓度采用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行测定(iCAP 6000系列,美国塞默飞世尔科技公司). 各组取污泥进行扫描电镜和能谱分析(Quanta 250 FEG型,美国FEI公司),以分析表面元素. 具体方法如下,5 mL厌氧污泥,离心后采用0.1 mol·L⁻¹磷酸盐缓冲液清洗3次,后使用2.5%戊二醛溶液在4℃下固定12 h. 固定后污泥经过清洗后使用乙醇(50%、70%、80%、90%、95%乙醇各脱水1次,100%乙醇脱水3次,每次脱水10 min)进行脱水,冻干后进行扫描电镜和能谱分析.

1.3.2 溶解性有机物分析

挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)采用气相色谱(7890A,美国安捷伦公司)检测,测定条件参照文献[19]的报道,并有所修改. 具体如下,使用DB-FFAP柱和FID检测器;进样口温度为200℃,检测器温度250℃;柱温80℃保持5 min,后以10℃·min⁻¹的速度阶段升温至160℃,随后在160℃保持3 min;进样量为1 μL. 溶解性蛋白以牛血清蛋白作为标准物质,采用Brandford法测定^[20];溶解性多糖以葡萄糖作为标准物质,采用苯酚-硫酸法进行测定^[21].

1.3.3 污泥生理生化性能分析

辅酶F₄₂₀的提取和测定参考Ashby等^[22]的方法. 辅酶M的提取和测定参考Elias等^[23]的方法,采用高效液相色谱法测定. 活菌比使用LIVE/DEAD BacLight Bacterial Viability试剂盒(美国英杰公司)测定^[24, 25]. 活菌计算公式为:

$$\text{活菌} = (N/N_0) \times 100\%$$

式中,N₀为总荧光计数,N为绿色荧光计数.

ATP含量使用BacTiter-Glo™ reagent试剂盒(美国普洛麦格公司)测定^[26],全功能酶标仪(Synergy H4,美国伯腾公司)测定相对光强度单位,ATP标准品购买自美国普洛麦格公司.

污泥胞外聚合物的提取使用热提法^[27]. 取污泥5 mL清洗并使用0.1 mol·L⁻¹磷酸盐缓冲液重悬,在80℃水浴加热15 min,离心取上清液,测定胞外聚合物中蛋白和多糖的含量.

1.3.4 微生物细胞膜磷脂脂肪酸分析

各实验组取污泥进行细胞膜磷脂脂肪酸组成分析,提取方法根据周丽娜等^[28]的方法. 经过提取和纯化的磷脂脂肪酸,使用气相色谱(7890A,美国安捷伦公司)检测,结果采用MIDI Sherlock Microbial Identification System软件分析.

1.3.5 微生物群落分析

各实验组取污泥进行微生物群落分析,采用16S rRNA基因高通量测序MiSeq平台(美国Illumina公司)进行检测. 污泥样品离心后弃掉上清液,采用FastDNA® SPIN Kit for Soil(美国MB公司)提取DNA,提取后的DNA分别对细菌16S rRNA V1V2区基因和古生菌16S rRNA基因进行PCR扩增. 经琼脂凝胶电泳鉴定PCR产物后,采用纯化试剂盒(Cycle-Pure Kit,美国OMEGA Bio-tek公司)纯化后送至江苏中宜金大分析检测有限公司进行MiSeq平台测序.

1.4 数据统计分析方法

MiSeq数据经Sickle及Mothur降噪后,经过RDP分类处理,并采用R软件绘制热图. 显著性分析采用单因素方差分析,当P<0.05判定两组间存在显著性差异,使用SPSS 18.0软件进行分析,其中标注*代表此实验组与空白组相比P<0.05. 物种数据的主成分分析(principle component analysis, PCA)使用Past 3.01软件分析. 物种数据和环境数据间的相关性分析采用冗余分析(redundancy analysis, RDA),CANOCO 4.5软件进行分析. 不同参数之间相关性分析采用皮尔逊指数(r_p)判断,使用SPSS 18.0软件分析.

2 结果与讨论

2.1 NZVI对产甲烷性能及有机物去除的影响

图1是不同NZVI(ZVI)抑制条件下累积产甲烷量和比产甲烷活性情况. 从中可见,空白组、ZVI组累积产甲烷量相近,分别为(83.0 ± 0.9) mL和(82.9 ± 1.0) mL,而投加100、1 000、5 000 mg·L⁻¹

的 NZVI 组累积产甲烷量分别下降为空白组的 96.2%、91.2% 和 83.1%。标准产甲烷活性(NMA)方面, 5 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NZVI 条件下该值为空白组的 82.3%, 但 5 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ZVI 提高了厌氧体系标准产甲烷活性(是空白组的 1.2 倍)。本研究结果发现, 纳米级铁存在下可抑制厌氧系统中甲烷的产生。Yang 等的研究发现^[2], 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NZVI 可使得产甲烷量下降超过 20%, 30 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NZVI 使甲烷产量减少 69%。但相同浓度微米级铁可以促进产甲烷, 这是因为微米级铁可为厌氧微生物提供更适合的产甲烷环境, 并可以成为产甲烷菌的电子供体^[12]。

厌氧反应结束时, NZVI-1000 和 NZVI-5000 组出水 COD 浓度为空白组的 1.52 和 2.06 倍, 而 NZVI-100 和 ZVI-5000 组与空白组的出水 COD 浓

度相近, 为 $(153.3 \pm 11.3) \sim (154.7 \pm 6.7) \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ [图 1(b)]。NZVI-5000 组的出水总 VFAs(乙酸占 93.2%)、蛋白和多糖浓度是空白组 2.5、2.9 和 1.8 倍, NZVI-1000 组总 VFAs(乙酸占 85.9%) 浓度是空白组的 1.5 倍, 而 ZVI-5000 组仅出水 VFAs 和蛋白浓度升高(表 1)。这表明, 随着 NZVI 浓度增加, 代谢中间产物的累积呈现由产甲烷过程受抑制(低浓度 NZVI)延伸到水解酸化过程受抑制(高浓度 NZVI)的过程。Yang 等也发现^[2], 随着 NZVI 暴露浓度的提高, 厌氧产甲烷受到的抑制加剧, 推测为随着环境中纳米铁浓度升高, 溶解态铁离子浓度升高, 对厌氧产甲烷菌和水解菌关键酶活性产生影响^[8]。NZVI-100 组和 ZVI-5000 组中溶解态铁浓度低, 且 ZVI 可促进厌氧微生物酶促反应及 EPS 分泌^[12], 因此其出水 COD 浓度与空白组相近(未受抑制)。

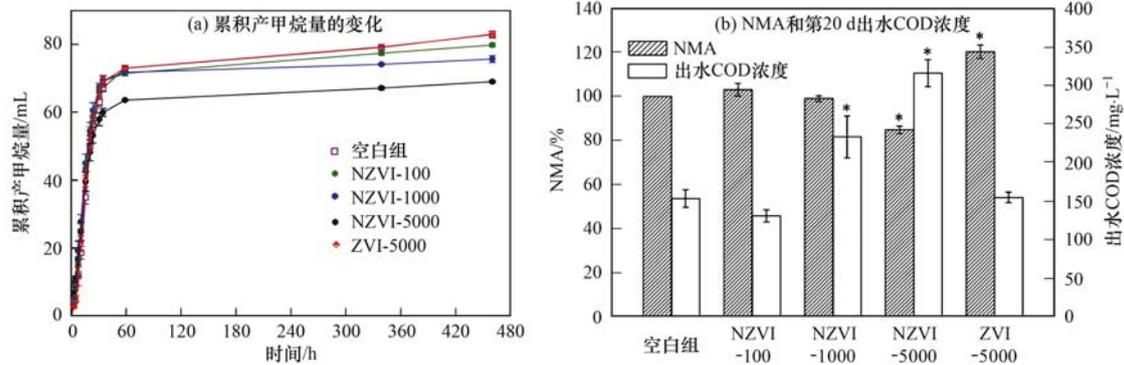


图 1 不同实验组产甲烷性能的比较

Fig. 1 Cumulative methane production under the different conditions

表 1 出水有机物成分比较/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Comparison of the organic matter composition in the supernatant/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

出水有机物组分	空白组	NZVI-100	NZVI-1000	NZVI-5000	ZVI-5000
出水总 VFAs	9.0 ± 2.2	8.4 ± 2.3	13.8 ± 0.1	22.5 ± 1.7	11.9 ± 3.9
出水蛋白浓度	29.7 ± 0.2	24.2 ± 0.4	25.7 ± 2.7	85.2 ± 4.3	41.7 ± 3.5
出水多糖浓度	28.6 ± 1.3	17.2 ± 0.8	15.6 ± 0.3	49.0 ± 0.6	21.1 ± 2.8

2.2 NZVI(ZVI)铁的溶解及沉淀

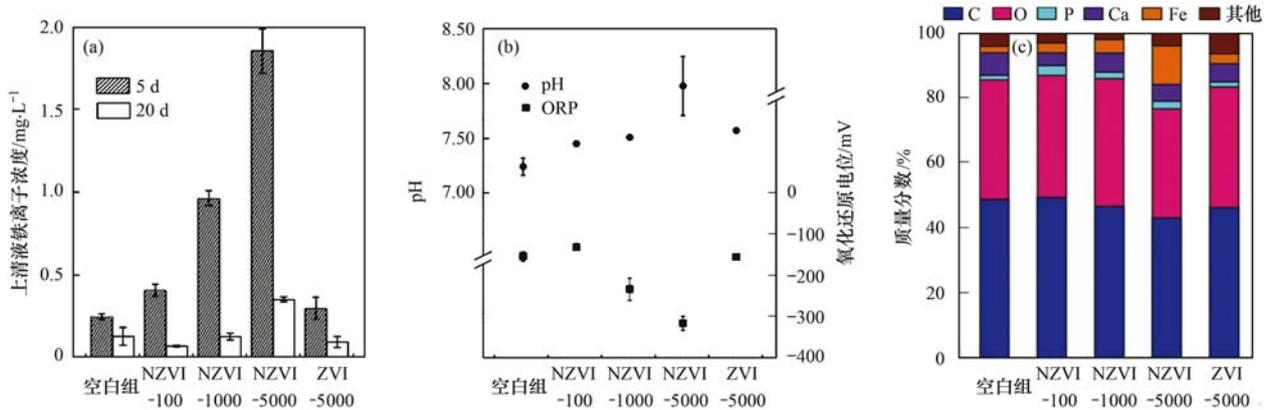
金属离子的释放及其在污泥表面的沉积是金属纳米颗粒抑制厌氧系统的主要途径^[29, 30]。图 2(a)中, 第 5 d 时, NZVI-1000 和 NZVI-5000 组铁离子浓度分别为 $(0.961 \pm 0.044) \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(1.852 \pm 0.160) \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 是空白组铁离子浓度的 3.8 和 7.4 倍; ZVI-5000 组的上清液铁离子浓度略高于空白组。各实验组中第 20 d 铁离子浓度均较 5 d 时明显下降, 推测原因为铁离子的微生物利用和离子的共沉淀作用。与此同时, 第 20 d 时各组中 pH 和氧化还原电位的峰值也出现在纳米级的 NZVI-5000 组,

pH 值为 7.98 ± 0.27 , 氧化还原电位值为 $(-316 \pm 17) \text{mV}$, 且投加铁颗粒的实验组 pH 值均比空白组高。NZVI-5000 组的氧化还原电位最低, 说明该实验组溶解性铁主要以亚铁离子存在, 并会导致厌氧系统中亚铁离子的吸附和沉淀^[2]。

第 20 d 时, 采用扫描电镜和能谱分析了污泥表面原位铁沉淀和 NZVI 嵌入[图 2(c)和图 3]。由图 3 扫描电镜照片显示, 除 NZVI-5000 组外, 其余实验组污泥表面形貌复杂, 存在球菌、杆菌及由胞外聚合物形成的孔道, 而 NZVI-5000 组污泥表面胞外聚合物有所减少, 并出现片状沉淀结构。能谱分析污

泥表面元素组成的结果表明[图 2(c)], NZVI-5000 组表面铁元素所占质量分数为 11.92%, 是空白组的 6.2 倍, 但该组其他元素含量与其余实验组无明显差异, 推测 NZVI 在污泥表面主要以嵌入形式沉积. $5\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NZVI 实验组片状沉淀

推测为亚铁离子与磷元素形成共沉淀, 该沉淀形式在已有研究中有所报道^[2]. 铁在污泥表面的沉积, 影响微生物营养物质的传质过程, 导致污泥中铁的逐渐累积, 从而增加 NZVI 对厌氧污泥的抑制程度.



(a) 上清液铁离子浓度; (b) 20 d 时 pH 值和 ORP 值; (c) 20 d 时污泥表面元素分析

图 2 不同实验组上清液铁离子浓度和污泥表面金属元素分析的比较

Fig. 2 Comparison of dissolved iron concentrations and ultimate analysis of the anaerobic sludge after the treatments by EDS analysis

2.3 NZVI 对微生物生理生化特性的影响

辅酶 M 和辅酶 F_{420} 是产甲烷过程中的关键辅酶, 并且可作为判断产甲烷过程的生物指示物^[31]. 图 4(a) 比较了不同 NZVI (ZVI) 条件下产甲烷辅酶的含量. 结果表明, $5\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NZVI 抑制了辅酶 M 和辅酶 F_{420} 浓度, 分别降为空白组的 61.6% 和 40.2% ($P < 0.05$), 而 NZVI-100 和 ZVI-5000 组的辅酶 M 含量与空白组相近, 辅酶 F_{420} 含量显著高于空白组 ($P < 0.05$). 辅酶 F_{420} 在厌氧产甲烷过程中的主要生化作用是作为 F_{420} 还原氢化酶系统的电子载体, 目前发现的氢化酶主要是 [Ni-Fe] 氢化酶、[Fe-Fe] 氢化酶和 [Fe-S] 氢化酶, 铁作为辅助因子可以刺激氢化酶的活性, 氢化酶活性的增强能间接促进辅酶 F_{420} 的合成^[31]. 文献[32]报道了加入 $10\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ZVI 的厌氧反应器中, 辅酶 F_{420} 的浓度为控制组的 2.11 倍. Wang 等^[33]的研究发现在 $218.4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NZVI 暴露条件下, 厌氧辅酶 F_{420} 活性增加, 与本文 NZVI-100 组辅酶 F_{420} 活性增加结果相近. 但在高浓度纳米颗粒存在条件下, 如 $10\ 920\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ MgO 纳米颗粒和 Ag 纳米颗粒暴露条件下辅酶 F_{420} 活性显著性下降^[33].

ATP 是评价厌氧细胞生理活性的指标之一, 其差异与产甲烷差异存在对应关系^[34, 35]. 图 4(b) 是不同抑制条件下污泥活菌比和微生物 ATP 含量. 由图 4(b) 可见, NZVI 浓度 $> 1\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 微生物活

菌比和微生物 ATP 含量均较空白组显著性下降 ($P < 0.05$); 当 NZVI 浓度升高到 $5\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 其活菌比和 ATP 含量分别降为空白组的 79.7% 和 48.5%. 结果反映了 NZVI 可使厌氧微生物细胞活性下降, 并破坏细胞膜导致细胞死亡. Yang 等^[2]报道了 NZVI 浓度超过 $1\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 会造成细胞膜完整性损伤, 从而影响产甲烷量. 另有研究报道 CeO_2 纳米颗粒对厌氧处理系统的毒性机制主要为物理穿透及其对细胞膜的损伤^[36]. Mu 等^[29]的研究发现随着厌氧体系 ZnO 浓度的增加, ATP 含量下降. ZVI 组活菌比和 ATP 含量与空白组相比没有显著性差异.

胞外聚合物通常可保护微生物抵抗外部因素的影响, 但在高浓度抑制物存在条件下, 胞外聚合物含量下降, 可加剧抑制^[29, 37]. 胞外聚合物可以与 NZVI 反应, 加剧 NZVI 的腐蚀, 从而减轻 NZVI 的抑制^[1]. 第 20 d 时, ZVI 添加可略微增加胞外多聚物含量, 这是由于铁可促进细菌分泌胞外聚合物, 增加污泥密度^[6]. NZVI 组的胞外蛋白和胞外多糖含量均下降, 其中 NZVI-100、NZVI-1000 组的 PS 分别降为空白组的 73.0% 和 55.4% ($P < 0.05$), NZVI-5000 组 PN 和 PS 浓度为空白组的 20.7% 和 22.6%. He 等^[1]研究了 NZVI 对厌氧颗粒污泥的影响时发现, $30\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ NZVI ($1\ 680\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NZVI) 可使得胞外聚合物总量下降为空白组的 77.7%, 与本实验结果相似. Mu 等^[29]研究了 ZnO 纳米颗粒对

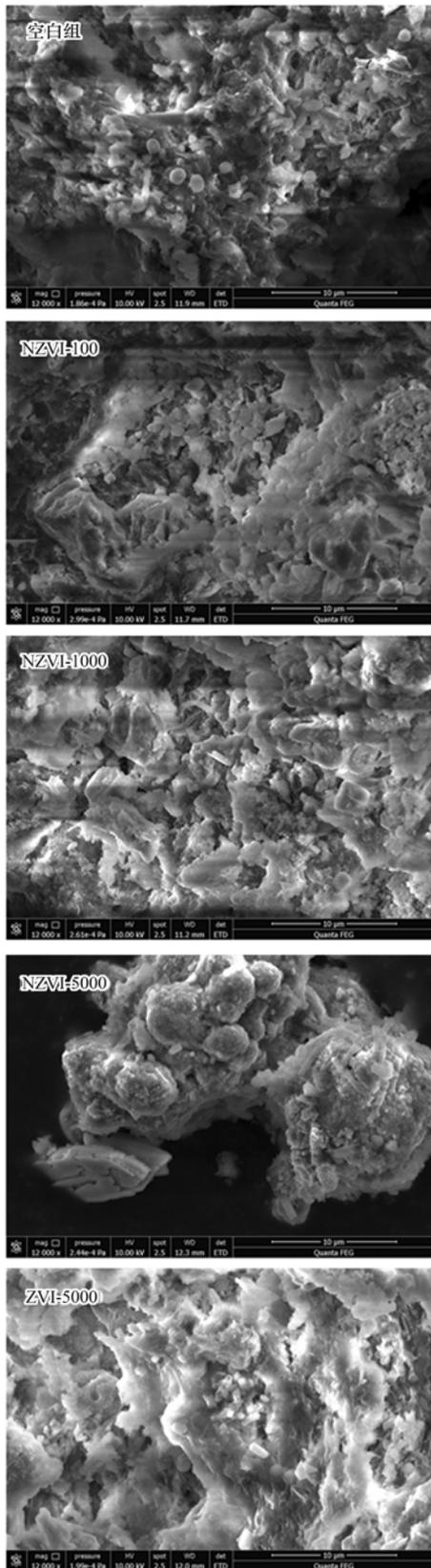


图3 污泥表面扫描电镜照片(×12 000)

Fig. 3 SEM images of the anaerobic sludge(×12 000)

厌氧生物废水处理系统的影响时发现, ZnO 纳米颗粒对胞外蛋白抑制明显, 其浓度较空白组下降

69.6%. 本研究中, NZVI-5000 组胞外聚合物含量大幅下降, 可加剧 NZVI 对厌氧系统的影响.

2.4 NZVI 对微生物细胞膜磷脂脂肪酸的影响

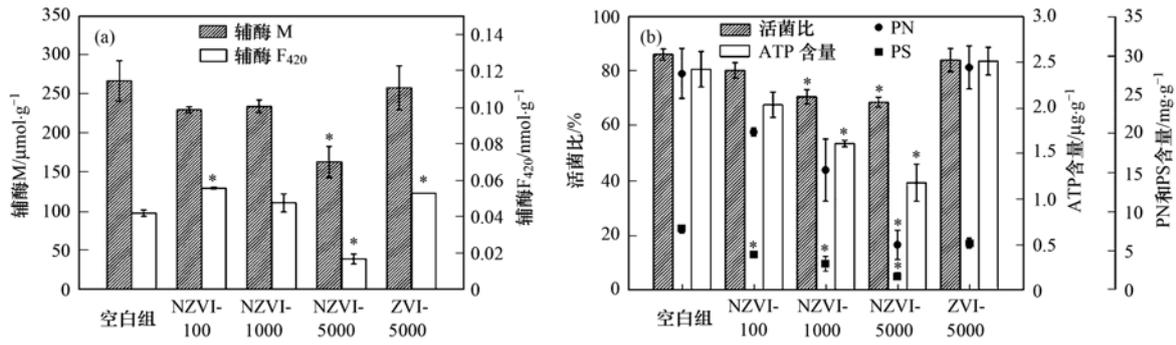
微生物细胞膜磷脂组成的差异会造成微生物细胞物质运输过程及细胞向环境排放物质含量和种类的差异^[38]. 细菌细胞膜不饱和脂肪酸和支链脂肪酸的增加, 可使得细胞膜流动性增加^[11], 同时, 细胞膜流动性的变化也是细胞实现自我防护的重要方法^[39]. 由图 5(a) 可见, 运行至 20 d 时, 不同实验组污泥支链脂肪酸和不饱和脂肪酸的质量分数为: ZVI-5000 (21.18%) > 空白组 (19.37%) > NZVI-1000 (16.69%) > NZVI-5000 (15.94%) > NZVI-100 (12.08%). 可以看出, 加入 ZVI 的实验组支链脂肪酸和不饱和脂肪酸含量会较空白组提高, 但是加入 NZVI 后会使该含量降低. 图 5(b) 可知, 各实验组中磷脂脂肪酸碳链长度均以 C₁₆ 和 C₁₈ 为主. C₁₆ 和 C₁₈ 的含量在纳米铁 NZVI 加入后, 均比空白组增加. 反之短链 C₁₃ ~ C₁₅ 含量, 相对空白组降低. 由表 2 可见, 纳米零价铁组中, C_{14,0}、C_{15,0} 和 C_{15,0 a} 的含量均较空白组有所下降, NZVI-5000 组中其相对丰度分别为空白组的 81.6%、67.5% 和 66.2%, 而纳米零价铁组 C_{18,0} 含量较空白组均增加. 微米级铁组中, C_{15,0}、C_{15,0 a}、C_{15,0 i} 和 C_{16,0} 含量均较空白组升高.

另外, 外界环境的改变也会使得细胞膜磷脂内部组成发生变化^[39]. 在 NZVI 抑制条件下, 厌氧细菌细胞膜磷脂组成产生调整, 细胞膜流动性降低, 且碳链长度有增加的趋势.

2.5 NZVI 对微生物群落的影响

图 6 是采用 16S rRNA 基因高通量测序技术分析厌氧污泥微生物群落结构组成. 从中可见, 门水平的厌氧细菌群落主要由 Thermotogae、Firmicutes、Chloroflexi、Actinobacteria、Proteobacteria、Bacteroidetes 和 Synergistetes 组成. 添加纳米铁和微米铁颗粒均使 Thermotogae 和 Firmicutes 门的相对丰度下降, 且其随着 NZVI 增加量增加丰度呈下降趋势 (NZVI-5000 组相对丰度分别为空白组的 23.9% 和 61.5%). NZVI-5000 组中, Chloroflexi 门相对丰度最高, 是空白组丰度 (6.68%) 的 4.0 倍; 微米级铁组的 Proteobacteria 门相对丰度最高, 为空白组丰度 (12.00%) 的 2.2 倍.

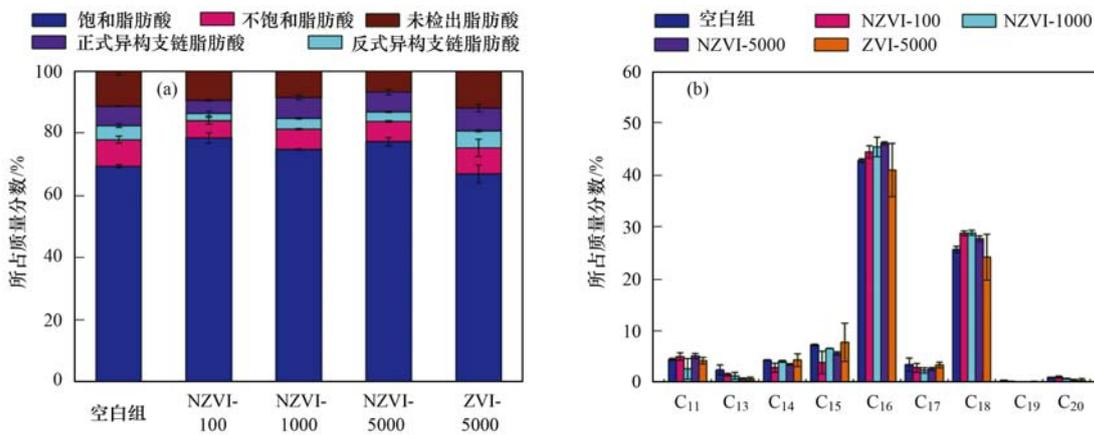
细菌属水平上, 空白组中, *Kosmotoga* 和 *Sarcina* 为优势菌属, 其相对丰度分别为 18.19% 和 7.70%. 另外在空白组中, 其他主要菌属 *Petrimonas*、*Bacillus*、*Brooklawnia*、*Desulfomicrobium*、



(a) 辅酶 M 和辅酶 F₄₂₀; (b) 活菌比和 ATP 含量、胞外蛋白 (PN) 和多糖浓度 (PS)

图 4 不同实验组第 20 d 时微生物生理生化性能的比较

Fig. 4 Effects on microbiological activity and physiological traits at 20 d under the different conditions



(a) 微生物细胞膜磷脂脂肪酸组成; (b) 磷脂脂肪酸碳原子数量

图 5 不同抑制组微生物细胞膜磷脂脂肪酸的比较

Fig. 5 Comparison of phospholipid fatty acids of the microbes under the different conditions

表 2 各反应器中厌氧污泥整体 PLFA¹⁾/%

Table 2 Whole PLFA profiles for the anaerobic sludge under the different treatments/%

磷脂脂肪酸	空白组	NZVI-100	NZVI-1000	NZVI-5000	ZVI-5000
C _{8,0} 30H	0.68 ± 0.02	1.48 ± 0.29	1.1 ± 0.29	0.63 ± 0.01	1.43 ± 0.41
C _{9,0}	0.39 ± 0.02	0.97 ± 0.36	0.49 ± 0.13	0.25 ± 0.05	0.43 ± 0.09
C _{11,0}	3.93 ± 0.36	5.68 ± 0.72	2.29 ± 1.52	4.57 ± 0.53	3.56 ± 0.63
C _{13,0} i	0.13 ± 0.08	1.22 ± 0.48	ND	0.13 ± 0.04	ND
C _{13,1} a	0.36 ± 0.10	ND	0.48 ± 0.11	0.48 ± 0.13	0.35 ± 0.07
C _{14,0}	3.05 ± 0.21	1.95 ± 0.30	2.81 ± 0.07	2.49 ± 0.05	3.64 ± 0.73
C _{14,0} i	1.14 ± 0.15	ND	1.10 ± 0.09	1.10 ± 0.22	1.85 ± 0.50
C _{15,0}	0.71 ± 0.01	ND	0.62 ± 0.01	0.47 ± 0.01	0.89 ± 0.24
C _{15,0} i	2.53 ± 0.08	1.16 ± 0.56	2.87 ± 0.14	2.81 ± 0.42	4.72 ± 1.59
C _{15,0} a	3.91 ± 0.01	3.49 ± 0.06	3.07 ± 0.09	2.64 ± 0.07	5.82 ± 1.90
C _{16,0}	35.54 ± 0.74	44.55 ± 1.96	43.26 ± 1.45	42.73 ± 0.57	39.37 ± 2.43
C _{16,0} i	1.42 ± 0.05	0.26 ± 0.15	0.71 ± 0.08	0.54 ± 0.01	0.68 ± 0.01
C _{16,1}	4.15 ± 0.69	0.84 ± 0.48	2.28 ± 0.02	2.15 ± 0.23	4.35 ± 1.58
C _{16,1} a	1.02 ± 0.19	ND	0.56 ± 0.01	0.41 ± 0.04	0.99 ± 0.01
C _{17,0}	0.81 ± 0.07	ND	0.8 ± 0.08	0.86 ± 0.12	ND
C _{17,0} 20H	0.58 ± 0.01	0.79 ± 0.01	ND	0.46 ± 0.08	ND
C _{17,0} i	1.34 ± 0.21	1.26 ± 0.03	1.59 ± 0.24	0.77 ± 0.12	0.76 ± 0.39
C _{17,0} a	1.23 ± 0.02	0.38 ± 0.01	0.41 ± 0.08	0.62 ± 0.21	3.13 ± 0.32
C _{18,0}	23.54 ± 0.76	25.83 ± 0.50	26.28 ± 0.89	24.09 ± 0.69	23.45 ± 1.57
C _{18,1}	2.22 ± 0.12	1.72 ± 0.02	2.13 ± 0.16	1.6 ± 0.06	3.48 ± 1.06
C _{18,3}	0.38 ± 0.30	0.5 ± 0.08	0.96 ± 0.34	1.44 ± 0.07	ND
C _{20,0}	0.63 ± 0.03	1.06 ± 0.13	0.75 ± 0.04	0.6 ± 0.01	ND

1) 相对丰度 > 0.5%

Nakamurella、*Pseudomonas*、*Zoogloea*、*Dechloromonas*、*Flavobacterium* 和 *Janthinobacterium* 相对丰度分别为 1.02%、0.96%、0.91%、0.70%、0.44%、0.20%、0.19%、0.11%、0.10% 和 0.05%。*Kosmotoga* 属于 Thermotogae 门, 可利用碳水化合物、蛋白质和丙酮酸作为碳源^[40]; *Sarcina* 属于 Firmicutes 门. 添加纳米铁和微米铁颗粒均使 *Kosmotoga* 和 *Sarcina* 丰度下降, 并且二者的相对丰度随 NZVI 浓度升高而降低 (NZVI-5000 组的相对丰度分别下降为 4.33% 和 1.27%)。 *Desulfomicrobium* 属于 Proteobacteria 门, 为硫酸盐还原菌, 可将有机物不完全氧化为乙酸^[41]。 *Desulfomicrobium* 相对丰度随 NZVI 浓度升高而降低, NZVI-5000 组中其相对丰度降为 0.21%; 该菌在添加 ZVI 后相对丰度下降, 其相对丰度下降为 0.38%。

纳米零价铁和微米级铁实验组中, 部分微生物相对丰度高于空白组, 如 NZVI-1000 组中, *Nakamurella*、*Dechloromonas* 和 *Zoogloea* 相对丰度分别为 4.31%、1.54% 和 1.79%; 而其在 NZVI-5000 组中相对丰度与空白组相近. NZVI-5000 组中, *Bacillus*、*Petrimonas* 和 *Brooklawnia* 相对丰度分别升高为 2.33%、2.51% 和 1.23%。 Wei 等发现^[42], *Bacillus subtilis* 为厌氧消化中水解菌, 可在含铁培养基中生长, 且在培养基中加入硫酸铁, 可以提高其生物活性. *Petrimonas* 和 *Brooklawnia* 分别属于 Bacteroidetes 和 Actinobacteria 门, 在厌氧消化中可利用糖类生成乙酸、CO₂ 和 H₂, 从研究结果可见其对高浓度 NZVI 有很好的耐受性. ZVI 组中相对丰度升高的菌属为 *Pseudomonas*、*Janthinobacterium* 和 *Flavobacterium*, 相对丰度分别升高至 6.50%、2.39% 和 1.33%。 由于其均为革兰氏阴性菌, 其中

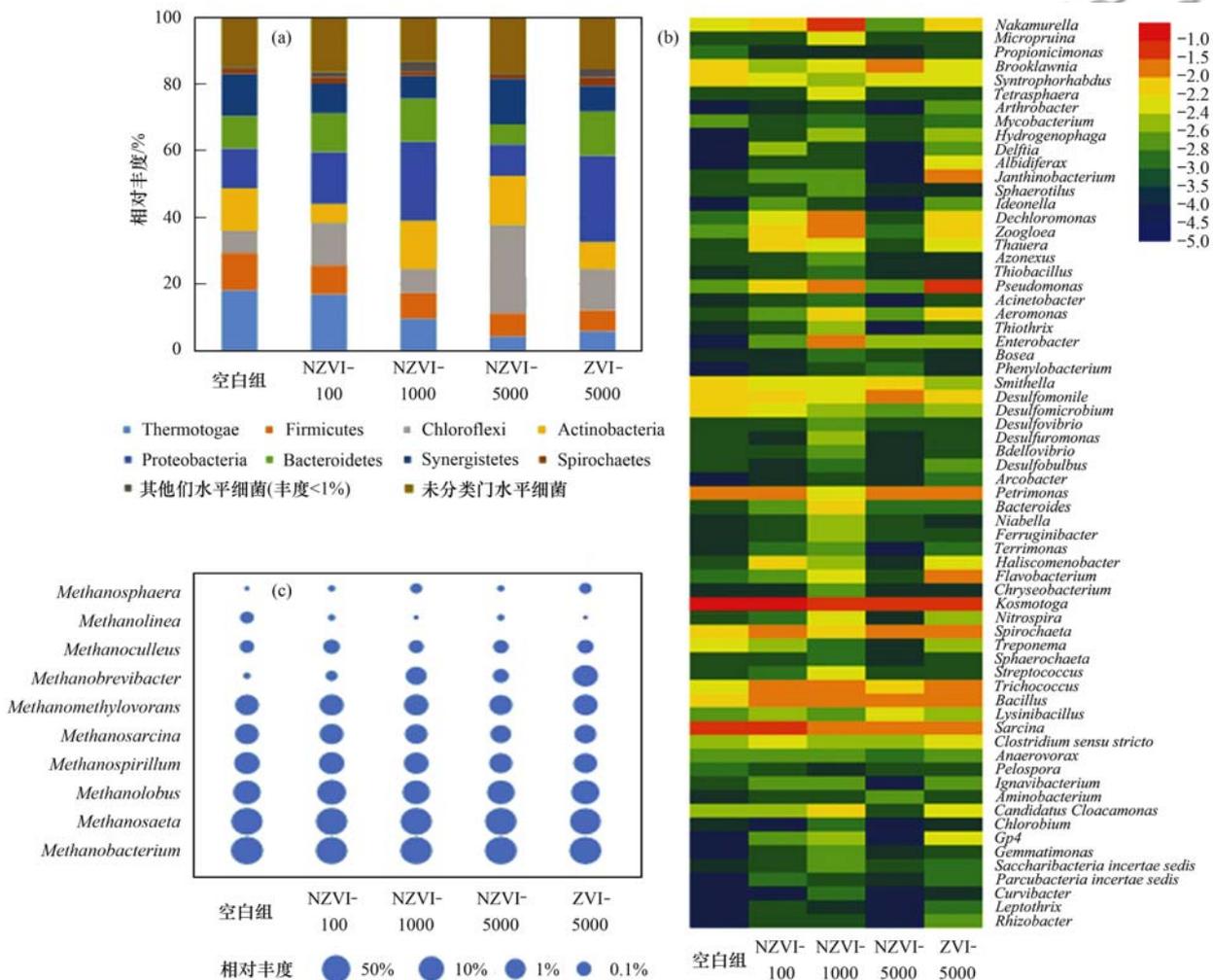


图 6 不同实验组微生物群落组成分析

Fig. 6 Analysis of microorganisms' community structure under the different conditions

Pseudomonas 和 *Janthinobacterium* 属于 Proteobacteria 门, *Pseudomonas* 可在含铁矿石和铁氧化物上生长^[43], *Janthinobacterium* 为典型的反硝化菌株, 可在亚铁环境中生长^[44]; *Flavobacterium* 属于 Bacteroidetes 门, 文献^[45]报道其可以铁盐作为电子供体还原硝酸盐, 对微米级铁的耐受使得这 3 种菌在 ZVI 实验组丰度上升。

古生菌属水平中, 空白组优势嗜氢产甲烷菌属为 *Methanobacterium* (44.79%), 优势嗜乙酸产甲烷菌为 *Methanosaeta* (28.24%), 且该两属在 NZVI 组和 ZVI 组中呈现相反的变化规律。NZVI-5000 组中, *Methanobacterium* 相对丰度降低为 39.50%, *Methanosaeta* 相对丰度升高为 31.83%。在 ZVI-5000 组中 *Methanobacterium* 相对丰度升高至 45.64%, *Methanosaeta* 相对丰度下降至 24.72%。同时, NZVI-5000 组中, *Methanospirillum* 和 *Methanosarcina* 相对丰度分别下降为空白组的 37.3% 和 33.3%。*Methanobolus* 在 ZVI-5000 组中的相对丰度较空白组升高 1.6 倍。Yang 等^[2]使用 qPCR 手段分析 NZVI 对厌氧产甲烷菌的影响时发现, 30 mmol·L⁻¹ NZVI 条件下 Methanobacteriales (目) 的含量与空白组相比有显著性降低, 嗜氢产甲烷菌受到抑制, 原因为 NZVI 产氢速率远高于 30 mmol·L⁻¹ ZVI, 超过了该类型菌的氢耐受阈值, 本文的结果与 Yang 等^[2]的报道一致。厌氧体系中 ZVI 可缓慢溶解产氢, 同时可以直接(比如铁元素)或间

接(比如氢)的为微生物转移电子^[46], 这也是本研究中 ZVI 实验组优势嗜氢产甲烷菌 *Methanobacterium* 丰度上升的原因, 同时也是 ZVI 促进甲烷生成的原因。

2.6 群落结构与微生物生理生化指标和膜磷脂组成的相关性分析

微生物群落组成相似度主成分分析见图 7(a), 从中可见, 空白组位于第一象限, 微米级铁组位于第二象限, 纳米级铁组位于第三、四象限。主成分分析中, 样品间距离长短反映了样品间群落组成的相似度, 距离越短, 相似程度越高。最短的相关性距离为 NZVI-1000 和 NZVI-5000 组, 说明两实验组具有最高的微生物群落相似度, 其次为 NZVI-100 和 NZVI-1000 组。而空白组, NZVI 实验组和 ZVI 实验组间相关性距离较长, 且最大相关性距离为空白组和 NZVI-5000 组, 说明在 NZVI 和 ZVI 存在的条件下, 厌氧体系中微生物群落组成发生较大变化。

图 7(b) 是群落结构与污泥生理生化性能和细胞膜磷脂组成的相关性冗余分析。RDA1 和 RDA2 分别代表 51.8% 和 32.3% 的总差异。辅酶 M、ATP、活菌比、PN 和 PS 间存在显著的正相关关系 ($r_p > 0.820, P < 0.05$), 并且其与辅酶 F₄₂₀ 也成正相关关系, 表明在 NZVI(ZVI) 抑制条件下, 关键辅酶、细胞膜完整性和活性、胞外聚合物的影响共同导致了微生物生理生化性能的下降。同时, 累积产甲烷量与辅酶 M、活菌比、ATP、PN 和 PS 间存在显著

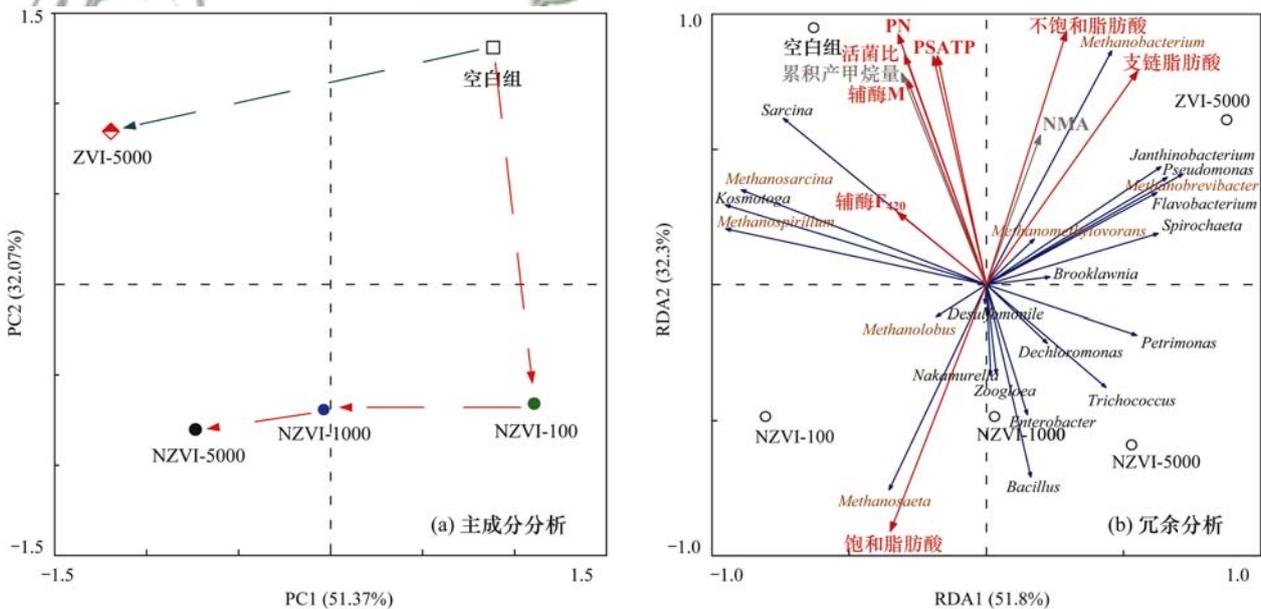


图 7 不同实验组微生物群落间的关系及微生物群落与微生物生理生化性能和膜磷脂组成间的关系
 Fig. 7 Principal component analysis illustration of communities and redundancy analysis on the correlation of communities with different environmental variable

正相关关系($r_p > 0.928, P < 0.05$); NMA 与辅酶 F₄₂₀、辅酶 M 和 ATP 呈显著正相关关系($r_p > 0.795, P < 0.05$), 并与不饱和脂肪酸与支链脂肪酸含量呈现正相关关系. 这证明 NZVI 对微生物生理生化性能和细胞膜磷脂组成的影响, 是造成产甲烷量及速率下降的主要原因.

NMA 与 *Janthinobacterium*、*Pseudomonas*、*Flavobacterium*、*Methanobrevibacter* 和 *Methanospirillum* 呈显著正相关关系($r_p > 0.820, P < 0.05$), 与 *Methanosaeta* 呈显著负相关关系($r_p = -0.928, P < 0.05$). 辅酶 F₄₂₀ 与 *Methanomethylovorans* 呈显著正相关关系($r_p = 0.847, P < 0.05$). ATP 含量与 *Bacillus* 和 *Methanosaeta* 呈显著负相关关系($r_p < -0.820, P < 0.05$). 另外, *Nakamurella*、*Bacillus*、*Trichococcus* 和 *Petrimonas* 与 NZVI 组存在正相关关系, 说明此类菌对 NZVI 有潜在的耐受性; *Pseudomonas*、*Janthinobacterium* 和 *Flavobacterium* 与 ZVI 组存在正相关关系, ZVI 的存在可增加此类菌的相对丰度.

3 结论

(1) 厌氧累计产甲烷量随着 NZVI 暴露浓度的升高而下降, ZVI 组累积产甲烷量与空白组无显著差异, 但 NMA 较空白组显著上升. 污泥表面铁及铁氧化物的沉积为 NZVI 对产甲烷过程产生影响的原因之一.

(2) NZVI-5000 组中, 辅酶 M、辅酶 F₄₂₀、活菌比、ATP 和 EPS 含量均较空白组有显著性降低($P < 0.05$), ATP 含量随着 NZVI 暴露浓度的升高而下降; ZVI-5000 组辅酶 M 含量与空白组相近, 辅酶 F₄₂₀ 含量显著高于空白组($P < 0.05$).

(3) 厌氧细菌膜磷脂中支链脂肪酸和不饱和脂肪酸含量变化为 ZVI-5000 (21.18%) > 空白组 (19.37%) > NZVI-1000 (16.69%) > NZVI-5000 (15.94%) > NZVI-100 (12.08%), NZVI 组细胞膜流动性降低, C_{18:0} 等长链脂肪酸含量较空白组均增加.

(4) 主成分分析和冗余分析表明, 在 NZVI 和 ZVI 存在的条件下, 厌氧体系中微生物群落组成发生较大变化; 累积产甲烷量与辅酶 M、活菌比、ATP、PN 和 PS 间存在显著正相关关系($r_p > 0.928, P < 0.05$), *Nakamurella*、*Bacillus*、*Trichococcus* 和 *Petrimonas* 与 NZVI 组存在正相关关系, 说明此类菌对 NZVI 有潜在的耐受性.

参考文献:

- [1] He C S, He P P, Yang H Y, *et al.* Impact of zero-valent iron nanoparticles on the activity of anaerobic granular sludge: from macroscopic to microcosmic investigation [J]. *Water Research*, 2017, **127**: 32-40.
- [2] Yang Y, Guo J L, Hu Z Q. Impact of nano zero valent iron (NZVI) on methanogenic activity and population dynamics in anaerobic digestion [J]. *Water Research*, 2013, **47**(17): 6790-6800.
- [3] Tandukar M, Huber S J, Onodera T, *et al.* Biological Chromium (VI) reduction in the cathode of a microbial fuel cell [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(21): 8159-8165.
- [4] Kirschling T L, Gregory K B, Minkley Jr E G, *et al.* Impact of nanoscale zero valent iron on geochemistry and microbial populations in trichloroethylene contaminated aquifer materials [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(9): 3474-3480.
- [5] Li Z Q, Greden K, Alvarez P J J, *et al.* Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of Nano Scale Zerovalent Iron to *E. coli* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(9): 3462-3467.
- [6] Feng Y H, Zhang Y B, Quan X, *et al.* Enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge digestion by the addition of zero valent iron [J]. *Water Research*, 2014, **52**: 242-250.
- [7] Dykstra C M, Pavlostathis S G. Zero-valent iron enhances biocathodic carbon dioxide reduction to methane [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(21): 12956-12964.
- [8] Grady Jr C P L, Daigger G T, Lim H C. *Biological wastewater treatment* [M]. New York: Marcel Dekker, 1999.
- [9] Khin M M, Nair A S, Babu V J, *et al.* A review on nanomaterials for environmental remediation [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(8): 8075-8109.
- [10] Diao M H, Yao M S. Use of zero-valent iron nanoparticles in inactivating microbes [J]. *Water Research*, 2009, **43**(20): 5243-5251.
- [11] Niu C, Liang W B, Ren H Q, *et al.* Enhancement of activated sludge activity by 10-50 mT static magnetic field intensity at low temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **159**: 48-54.
- [12] Yu B, Huang X T, Zhang D L, *et al.* Response of sludge fermentation liquid and microbial community to nano zero-valent iron exposure in a mesophilic anaerobic digestion system [J]. *RSC Advances*, 2016, **6**(29): 24236-24244.
- [13] Chen J W, Xiu Z M, Lowry G V, *et al.* Effect of natural organic matter on toxicity and reactivity of nano-scale zero-valent iron [J]. *Water Research*, 2011, **45**(5): 1995-2001.
- [14] Choi O, Deng K K, Kim N J, *et al.* The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth [J]. *Water Research*, 2008, **42**(12): 3066-3074.
- [15] Ye L, Zhang T. Bacterial communities in different sections of a municipal wastewater treatment plant revealed by 16S rDNA 454 pyrosequencing [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2013, **97**(6): 2681-2690.
- [16] 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.
- [17] Otero-González L, Field J A, Sierra-Alvarez R. Inhibition of

- anaerobic wastewater treatment after long-term exposure to low levels of CuO nanoparticles [J]. *Water Research*, 2014, **58**: 160-168.
- [18] Gonzalez-Estrella J, Sierra-Alvarez R, Field J A. Toxicity assessment of inorganic nanoparticles to acetoclastic and hydrogenotrophic methanogenic activity in anaerobic granular sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **260**: 278-285.
- [19] Rebecchi S, Pinelli D, Bertin L, *et al.* Volatile fatty acids recovery from the effluent of an acidogenic digestion process fed with grape pomace by adsorption on ion exchange resins [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **306**: 629-639.
- [20] Bradford M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding[J]. *Analytical Biochemistry*, 1976, **72**(1-2): 248-254.
- [21] Nielsen P H, Jahn A. Extraction of EPS[A]. In: Wingender J, Neu T R, Flemming H C (Eds.). *Microbial Extracellular Polymeric Substances; Characterization, Structure and Function* [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1999. 49-72.
- [22] Ashby K D, Casey T A, Rasmussen M A, *et al.* Steady-state and time-resolved spectroscopy of F420 extracted from methanogen cells and its utility as a marker for fecal contamination [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, **49**(3): 1123-1127.
- [23] Elias D A, Krumholz L R, Tanner R S, *et al.* Estimation of methanogen biomass by quantitation of coenzyme M[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, **65**(12): 5541-5545.
- [24] Han X M, Wang Z W, Wang X Y, *et al.* Microbial responses to membrane cleaning using sodium hypochlorite in membrane bioreactors: cell integrity, key enzymes and intracellular reactive oxygen species[J]. *Water Research*, 2016, **88**: 293-300.
- [25] Zhou X, Meile L, Kreuzer M, *et al.* The effect of saturated fatty acids on methanogenesis and cell viability of *Methanobrevibacter ruminantium* [J]. *Archaea*, 2013, **2013**: 106916.
- [26] Wang L, Liu Y L, Ma J, *et al.* Rapid degradation of sulphamethoxazole and the further transformation of 3-amino-5-methylisoxazole in a microbial fuel cell [J]. *Water Research*, 2016, **88**: 322-328.
- [27] Zhu Y, Zhang Y, Ren H Q, *et al.* Physicochemical characteristics and microbial community evolution of biofilms during the start-up period in a moving bed biofilm reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **180**: 345-351.
- [28] 周莉娜, 苏润华, 马思佳, 等. 基于 PLFA 法分析亚硝氮、硝氮和氨氮对厌氧微生物细菌群落的影响 [J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(2): 499-505.
- Zhou L N, Su R H, Ma S J, *et al.* Effects of nitrite, nitrate and ammonia nitrogen on anaerobic microbial community characterized by using phospholipid fatty acid PLFA method [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(2): 499-505.
- [29] Mu H, Zheng X, Chen Y G, *et al.* Response of anaerobic granular sludge to a shock load of zinc oxide nanoparticles during biological wastewater treatment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(11): 5997-6003.
- [30] Mu H, Chen Y G. Long-term effect of ZnO nanoparticles on waste activated sludge anaerobic digestion [J]. *Water Research*, 2011, **45**(17): 5612-5620.
- [31] Thauer R K, Kaster A K, Seedorf H, *et al.* Methanogenic archaea: ecologically relevant differences in energy conservation [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2008, **6**(8): 579-591.
- [32] Wang D X, Ma W C, Han H J, *et al.* Enhanced treatment of Fischer-Tropsch (F-T) wastewater by novel anaerobic biofilm system with scrap zero valent iron (SZVI) assisted [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2017, **117**: 66-76.
- [33] Wang T, Zhang D, Dai L L, *et al.* Effects of metal nanoparticles on methane production from waste-activated sludge and microorganism community shift in anaerobic granular sludge [J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 25857.
- [34] Wilson L P, Loetscher L H, Sharvelle S E, *et al.* Microbial community acclimation enhances waste hydrolysis rates under elevated ammonia and salinity conditions [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **146**: 15-22.
- [35] Zayed G, Winter J. Inhibition of methane production from whey by heavy metals - protective effect of sulfide [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2000, **53**(6): 726-731.
- [36] Demirel B. The impacts of engineered nanomaterials (ENMs) on anaerobic digestion processes [J]. *Process Biochemistry*, 2016, **51**(2): 308-313.
- [37] Yan Q, Yu D, Wang Z L, *et al.* Phenol inhibition and restoration of the bioactivity of anaerobic granular sludge [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2008, **150**(3): 259-265.
- [38] Niu C, Geng J J, Ren H Q, *et al.* The cold adaptability of microorganisms with different carbon source in activated sludge treating synthetic wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **123**: 66-71.
- [39] Ma S J, Ding L L, Huang H, *et al.* Effects of DO levels on surface force, cell membrane properties and microbial community dynamics of activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **214**: 645-652.
- [40] DiPippo J L, Nesbø C L, Dahle H, *et al.* *Kosmotoga olearia* gen. nov., sp. nov., a thermophilic, anaerobic heterotroph isolated from an oil production fluid [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2009, **59**(Pt 12): 2991-3000.
- [41] van Houten B H G W, Roest K, Tzeneva V A, *et al.* Occurrence of methanogenesis during start-up of a full-scale synthesis gas-fed reactor treating sulfate and metal-rich wastewater [J]. *Water Research*, 2006, **40**(3): 553-560.
- [42] Wei Y H, Wang L F, Changy J S, *et al.* Identification of induced acidification in iron-enriched cultures of *Bacillus subtilis* during biosurfactant fermentation [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2003, **96**(2): 174-178.
- [43] Jiang D, Huang Q, Cai P, *et al.* Adsorption of *Pseudomonas putida* on clay minerals and iron oxide [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2007, **54**(2): 217-221.
- [44] Geissler A, Law G T W, Boothman C, *et al.* Microbial communities associated with the oxidation of iron and technetium in bioreduced sediments [J]. *Geomicrobiology Journal*, 2011, **28**(5-6): 507-518.
- [45] Wang R, Zheng P, Xing Y J, *et al.* Anaerobic ferrous oxidation by heterotrophic denitrifying enriched culture [J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2014, **41**(5): 803-809.
- [46] Uchiyama T, Ito K, Mori K, *et al.* Iron-corroding methanogen isolated from a crude-oil storage tank [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010, **76**(6): 1783-1788.

CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of PM _{2.5} in Typical Regions of China in Recent 20 Years	LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, <i>et al.</i> (3003)
Evaluation the Extent of Health Damage Caused by PM _{2.5} Particulate in Xi'an City	WEI Guo-ru, SHI Xing-min (3014)
Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province	JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le (3022)
Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of PM _{2.5} During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing	XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, <i>et al.</i> (3033)
Comparison of Chemical Components Characteristics of PM _{2.5} Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an	LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, <i>et al.</i> (3042)
Characteristics and Sources of Carbon Components in PM _{2.5} During Autumn and Winter in Panjin City	ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (3051)
Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing	HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun (3057)
Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer	LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, <i>et al.</i> (3067)
Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China	YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (3075)
Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO ₂ Concentration in Hangzhou	PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, <i>et al.</i> (3082)
Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources	JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, <i>et al.</i> (3090)
Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City HU Xu-ru, HU Xiao-yu, WANG Can (3096)
Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production	GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, <i>et al.</i> (3102)
Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles	HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun (3110)
Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing	TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, <i>et al.</i> (3118)
Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China	SHI Dong-qí, LU Xin-wei (3126)
pCO ₂ in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors	LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue (3134)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River	KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, <i>et al.</i> (3142)
Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems	LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, <i>et al.</i> (3150)
Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, <i>et al.</i> (3158)
Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake	LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, <i>et al.</i> (3168)
Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface	WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, <i>et al.</i> (3179)
Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland	XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, <i>et al.</i> (3187)
Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone	ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, <i>et al.</i> (3194)
Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate	LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, <i>et al.</i> (3203)
Behavior and Mechanisms of Cd(II) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets	KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, <i>et al.</i> (3212)
Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i> (3222)
Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing	ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, <i>et al.</i> (3230)
Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell	LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, <i>et al.</i> (3240)
COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i> (3247)
Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor	ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (3254)
Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, <i>et al.</i> (3262)
Stability of Nitrification Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration	GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, <i>et al.</i> (3271)
Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing	HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, <i>et al.</i> (3279)
Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang (3286)
Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, <i>et al.</i> (3297)
Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge	SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping (3306)
Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium <i>Pseudomonas monteilii</i> Strain H97	CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, <i>et al.</i> (3314)
Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, <i>et al.</i> (3321)
Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site	CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, <i>et al.</i> (3329)
Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam	WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, <i>et al.</i> (3339)
Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi	GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, <i>et al.</i> (3349)
Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (3358)
Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain	LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3365)
Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i> (3373)
Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (3382)
Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i> (3391)
Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings	ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, <i>et al.</i> (3400)
Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, <i>et al.</i> (3409)
Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, <i>et al.</i> (3418)
Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors	CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, <i>et al.</i> (3426)
Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian (3434)
Effect of COD/SO ₄ ²⁻ Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues	QIANG Hong, LI Yu-yu, PEI Meng-fu (3443)
Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application	HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, <i>et al.</i> (3452)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, <i>et al.</i> (3460)