

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第12期

Vol.39 No.12

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(卷终)

中国燃煤电厂大气污染物排放的健康影响特征	秦雨, 张强, 李鑫, 赵红艳, 同丹, 郑逸璇, 耿冠楠, 贺克斌	(5289)
基于 LUR 模型的中国 PM _{2.5} 时空变化分析	刘炳杰, 彭晓敏, 李继红	(5296)
长三角淳安地区二次颗粒物污染形成机制	黄丹丹, 周敏, 余传冠, 朱书慧, 王裕成, 乔利平, 楼晟荣, 陶士康, 杨强, 李莉	(5308)
春季沙尘过程北京市不同粒径大气气溶胶污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 陈曦, 刘水桥, 刘雨思, 徐静, 王莉莉, 陶明辉, 王格慧	(5315)
成都双流夏秋季环境空气中 VOCs 污染特征	邓媛元, 李晶, 李亚琦, 吴蓉蓉, 谢绍东	(5323)
佛山市典型铝型材行业表面涂装 VOCs 排放组成	李霞, 苏伟健, 黎碧霞, 龙森, 黎丽莉, 张洲, 于跃刚, 王云鹏, 王新明	(5334)
四川省人为源大气污染物排放清单及特征	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 杨欣悦, 周小玲	(5344)
炼焦工序颗粒物排放特征	王彦辉, 赵亮, 孙文强, 叶竹, 蔡九菊	(5359)
小流域大气氮干湿沉降特征	王焕晓, 庞树江, 王晓燕, 樊彦波	(5365)
流域氮素主要输出途径及变化特征	李文超, 雷秋良, 翟丽梅, 刘宏斌, 胡万里, 刘申, 任天志	(5375)
生物炭配施缓控释肥对稻田田面水氮素动态变化及径流流失的影响	斯林林, 周静杰, 吴良欢, 胡兆平	(5383)
长江上游农业源溪流雨季中 N ₂ O 间接排放特征	田琳琳, 王正, 朱波	(5391)
不同氮污染特征河流 N ₂ O 浓度、释放通量与排放系数	王森, 李亚峰, 雷坤, 杨丽标	(5400)
多种同位素手段的硝酸盐污染源解析: 以会仙湿地为例	彭聪, 潘晓东, 焦友军, 任坤, 曾洁	(5410)
典型岩溶槽谷区土壤水 δD 和 δ ¹⁸ O 时空分布特征: 以重庆市中梁山岩溶槽谷为例	吴韦, 蒋勇军, 贾亚男, 彭学义, 段世辉, 刘九缠, 王正雄	(5418)
沁河冲洪积扇地下水水化学特征及成因分析	刘江涛, 蔡五田, 曹月婷, 蔡月梅, 边超, 吕永高, 陈远铭	(5428)
2017 年最大降水对再生水受水河道径流组成的影响	廖安然, 宋献方, 张应华, 杨丽虎, 卜红梅, 马英, 韩冬梅, 秦文婧, 杨胜天	(5440)
周村水库主库区水体热分层形成过程中沉积物间隙水 DOM 的光谱演变特征	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 李再兴, 罗晓	(5451)
三峡库区沉积物中镍污染特征评价	张伟杰, 殷淑华, 徐东昱, 高丽, 高博	(5464)
四面山大洪湖底泥/水界面汞的迁移转化规律	郭攀, 孙涛, 杨光, 马明	(5473)
大兴安岭南麓河湿地类型对土壤中甲基汞分布的影响	周心功, 刘玉荣, 李晶, 周志峰	(5480)
模拟三峡库区消落带土壤有机磷酸酯类水释放特征	杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强	(5487)
典型旅游城市河流水体及污水厂出水中全氟烷基酸类化合物的空间分布及其前体物的转化	王世亮, 孙建树, 杨月伟, 张敏	(5494)
4 种不同工况生物滤池净化效能与微生物特性分析	江肖良, 李孟, 张少辉, 张世羊	(5503)
微量元素锰对威氏海链藻生长及叶绿素荧光的影响	王木兰, 姜玥璐	(5514)
广东省水库拟柱胞藻 (<i>Cylindropermopsis raciborskii</i>) 的分布特征及影响因子分析	雷敏婷, 彭亮, 韩博平, 雷腊梅	(5523)
磁性壳聚糖接枝聚丙烯酰胺去除水体中腐殖酸	尤雯, 刘海成, 曹家玮, 沈耀良, 陈卫	(5532)
臭氧-生物活性炭对微污染原水中典型持久性有机物的去除效果	兰亚琼, 刘锐, 马正杰, 陈吕军	(5541)
水解酸化/AO 组合工艺处理印染废水色度去除与脱氮性能	顾梦琪, 尹启东, 刘爱科, 吴光学	(5550)
“异养-硫自养”组合工艺去除高浓度高氯酸盐特性	刘颖男, 陶华强, 宋圆圆, 张春青, 逯彩彩, 韩懿, 李海波, 郭建博	(5558)
静压快速启动亚硝酸盐依赖型甲烷厌氧氧化反应	王一因, 胡振, 茹东云, 姜丽萍, 刘华清	(5565)
多级 AO 耦合流离生化工艺流量分配比优化及脱氮机制	王帆, 李军, 边德军, 聂泽兵, 张莉, 孙艺齐	(5572)
主流条件下两级式 PN-ANAMMOX 工艺的高效能脱氮过程	刘文如, 杨殿海, 沈耀良, 王建芳, 吴鹏, 钱飞跃, 陈重军	(5580)
不同基质浓度对 ANAMMOX 菌短期储存的影响	高雪健, 张杰, 李冬, 曹正美, 郭跃洲, 李帅	(5587)
主流厌氧氨氧化工艺的优化及其微生物的群落变迁	付昆明, 李慧, 姜姗, 仇付国, 曹秀芹	(5596)
厌氧氨氧化污泥恢复过程中的颗粒特性	陈方敏, 顾澄伟, 胡羽婷, 黄勇, 李祥, 陆明羽, 方文辉, 金润	(5605)
低温反硝化菌——施氏假单胞菌 N3 的筛选及脱氮性能	路俊玲, 陈慧萍, 肖琳	(5612)
复垦工业场地土壤和周边河道沉积物重金属污染及潜在生态风险	吴健, 王敏, 张辉鹏, 黄宇驰, 徐志豪, 李青青, 陈昊, 黄沈发	(5620)
不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险	李春芳, 曹见飞, 吕建树, 姚磊, 吴泉源	(5628)
某大型神渣场土壤 As 污染特征及生态风险评价	刘庚, 石瑛, 田海金, 李豪, 张蕾, 牛俊杰, 郭观林, 张朝	(5639)
亚热带典型岩溶水库细菌丰度和细菌生产力及其与环境因子的关系	辛胜林, 梁月明, 彭文杰, 宋昂, 靳振江, 朱美娜, 李强	(5647)
岩溶区典型灌丛植物根系丛枝菌根真菌群落结构解析	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧	(5657)
模拟氮沉降对干旱半干旱温带草原土壤细菌群落结构的影响	李宗明, 沈菊培, 张丽梅, 刘国平, 白文明, 贺纪正	(5665)
添加磷素对低磷稻田根际土壤固碳自养微生物数量的影响	柏菁, 李奕霏, 刘守龙, 祝贞科, 李科林, 彭佩钦, 吴小红, 葛体达, 吴金水	(5672)
长期不同施肥对稻田土壤有机碳矿化及激发效应的影响	马欣, 魏亮, 唐美玲, 徐福利, 祝贞科, 葛体达, 吴金水	(5680)
黄土丘陵区撂荒恢复过程中植物群落组成与土壤养分及酶活性变化的关系	乔文静, 戴银月, 张伟, 付淑月, 杨改河, 韩新辉, 陈正兴, 高德新, 冯永忠	(5687)
生活垃圾不同填埋阶段的富里酸对五氯苯酚的降解	刘思佳, 何小松, 张慧, 祖国峰, 席北斗, 李丹, 党秋玲	(5699)
CO ₂ 倍增条件下不同生育期水稻碳氮磷含量及其计量比特征	唐美玲, 肖谋良, 袁红朝, 王光军, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水	(5708)
基于层次分析法的医疗废物处置技术评价	许晓芳, 谭全银, 刘丽丽, 李金惠	(5717)
中国农田畜禽粪尿氮负荷量及其还田潜力	刘晓永, 王秀斌, 李书田	(5723)
《环境科学》第 39 卷(2018 年)总目录		(5740)
《环境科学》征订启事(5343)		
《环境科学》征稿简则(5439)		
信息(5595, 5619, 5638)		

生活垃圾不同填埋阶段的富里酸对五氯苯酚的降解

刘思佳^{1,2,3}, 何小松^{2,3}, 张慧^{2,3}, 祖国峰⁴, 席北斗^{1,2,3}, 李丹^{2,3}, 党秋玲^{2,3*}

(1. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 桂林 541006; 2. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 3. 中国环境科学研究院国家环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室, 北京 100012; 4. 中关村中环地下水污染防控与修复产业联盟, 北京 100012)

摘要: 采用紫外和红外光谱对不同填埋年限生活垃圾的富里酸(fulvic acid, FA)的结构组成和官能团变化进行分析, 并对不同填埋阶段富里酸(FA)的电子转移能力和其对五氯苯酚(pentachlorophenol, PCP)的降解能力进行研究. 结果表明, 以 *S. oneidensis* MR-1 作电子供体, 同时添加不同阶段填埋富里酸作电子穿梭体可以显著提高 PCP 的降解率, 降解率能达到 80% 以上. 不同填埋阶段富里酸对 PCP 的降解有不同的还原转化能力的原因是氧化还原性质存在差异. 填埋富里酸具有 PCP 还原转化能力又归因于其具有电子转移能力, 这些功能都利于促进 PCP 还原脱氯. 而填埋富里酸电子转移特性主要源于其结构中含有的电子转移功能基团, 其中羟基和羧基是填埋过程富里酸分子中重要的活性官能团, 其含量高低将影响 PCP 还原脱氯效率.

关键词: 生活垃圾; 填埋; 富里酸(FA); 五氯苯酚(PCP); 降解

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)12-5699-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201804020

Degradation of Pentachlorophenol by Fulvic Acid in a Municipal Solid Waste Landfill

LIU Si-jia^{1,2,3}, HE Xiao-song^{2,3}, ZHANG Hui^{2,3}, ZU Guo-feng⁴, XI Bei-dou^{1,2,3}, LI Dan^{2,3}, DANG Qiu-ling^{2,3*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541006, China; 2. State Key Laboratory of Environment Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. State Environment Protection Key Laboratory of Simulation and Control of Groundwater Pollution, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 4. Zhongguancun Central Groundwater Pollution Control and Restoration Industry Alliance, Beijing 100012, China)

Abstract: The structural composition and functional group changes in fulvic acid (FA) at various landfills were studied using ultraviolet and infrared spectroscopy. The electron transfer ability of FA and its ability to degrade pentachlorophenol (PCP) were also studied considering the various landfills. The results showed that the use of MR-1 as an electron donor and the simultaneous addition of fulvic acid in different stages as an electron shuttle can significantly increase the degradation rate of PCP, leading it beyond 80%. Due to the different redox properties of fulvic acid at the different landfill stages, the degradation of PCP has different reduction conversion abilities. Landfill fulvic acid is able to reduce and transform PCP because of its electron transfer ability. These functions are all conducive to promoting PCP reductive dechlorination.

Key words: municipal solid waste; landfill; fulvic acid (FA); pentachlorophenol (PCP); degradation

五氯苯酚(pentachlorophenol, PCP)是一种持久性有机污染物, 广泛用作杀菌剂、杀藻剂、杀虫剂、除草剂以及木材防腐剂^[1]. 五氯苯酚在地表水、沉积物、水生生物、表层土壤和人乳中都可以被检测到, 并且由于其具有生物积累性和环境持久性等特点, 对人类和动植物健康的负面影响仍然是一个关键的环境问题^[2], 因此五氯苯酚的降解一直是人们关注和研究的热点^[3].

五氯苯酚具有氧化还原活性, 处理技术大致可以概括为物理吸附、生物修复和高级氧化 3 种. 其中生物修复中的厌氧修复技术因具有环境友好、修复成本低廉等优点, 是 PCP 污染修复的研究热

点^[4]. 有研究表明, PCP 修复的限速因素是受污染环境的电子供体和电子穿梭体匮乏^[5]. 其中, 电子供体匮乏因素通常可以向受污土壤中施加乳酸盐和糖类等营养物质加以改善, 但电子穿梭体的缺乏较难补充, 因为化学合成的电子穿梭体都具有一定的毒性, 且易造成环境的二次污染^[6]. 而天然电子穿梭体资源又过于匮乏, 提取成本较高, 应用受到抑制. FA 来源广、价格低, 其氧化还原特征电势低于

收稿日期: 2018-04-03; 修订日期: 2018-05-25

基金项目: 北京市自然科学基金项目(8182057)

作者简介: 刘思佳(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物处理与资源化, E-mail: 1027208189@qq.com

* 通信作者, E-mail: dangling819@126.com

PCP, 具有促进 PCP 还原脱氯能力^[7]; 同时其结构中大量存在的羧基和羟基等活性官能团可以与 PCP 发生强烈的相互作用影响其迁移转化, 并可改变其毒性^[8].

卫生填埋法因技术成熟, 操作简单且处理量大等优点, 成为当今世界上最主要的垃圾处理方式^[9]. 垃圾填埋后会产生大量的矿化垃圾堆积在填埋场, 其筛下物腐殖土含有大量的腐殖质类物质, 其中富里酸(fulvic acid, FA)最为活跃, 与腐殖酸相比, 其分子结构中含有的碳较少, 氧较多, 且酸性官能团、酮羰基和羟基的含量较多, 分子量较低, 可通过渗滤液的形式流出^[10~12], 其具体环境功能尚不清楚. 同天然电子穿梭体 FA 的研究相比, 对垃圾填埋后形成的 FA 的还原能力研究相对较少, 尤其对不同垃圾填埋时期的 FA 的电子转移能力缺乏深入研究.

本文以 PCP 为目标污染物, 开展以生活垃圾填埋富里酸为电子穿梭体的条件下促进 PCP 还原脱氯的研究, 以期解析不同填埋阶段富里酸对 PCP 还原脱氯的能力, 识别填埋富里酸促进 PCP 还原脱氯活性官能团组分, 并为提出促进 PCP 还原脱氯的生活垃圾填埋优化方案提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 样品预处理与提取

1.1.1 填埋垃圾采集与预处理

于 2009 年对北京阿苏卫垃圾填埋场进行打井采样, 自填埋场表层开始每隔 2 m 取样, 分别取填埋年限为 2007~2009 年作业单元 0~2、2~4、4~6 m 代表填埋初期垃圾, 依次编号为 A1、A2、A3; 分别取填埋年限为 1996~2003 年作业单元 0~2、2~4、4~6 m 代表填埋中期垃圾, 依次编号为 B1、B2、B3; 取 6~8、8~10、10~12 m 代表填埋后期垃圾, 依次编号为 B4、B5、B6. 取样时, 在相应的填埋单元内随机选取 5 个采样点, 手工去除石块、木头和玻璃等大块异物, 通过四分法采集一定质量的典型样品, 混合均匀后装入自封袋中, 24 h 内带回实验室然后研磨过 100 目筛, 置于 -20℃ 冰箱中冷冻保存^[13].

1.1.2 富里酸的提取与制备

FA 的提取与纯化按照国际腐殖酸协会(IHSS)标准方法. 配置 0.1 mol·L⁻¹ Na₂P₂O₇ 和 NaOH 混合液, 将填埋垃圾样品与混合液以固液比 1 (g): 10 (mL)混合, 随后于 160 r·min⁻¹下振荡浸提 16 h,

然后于 4℃ (转速为 10 000 r·min⁻¹)下离心 15 min, 取上清液过 0.45 μm 滤膜, 加适量 6 mol·L⁻¹ 的 HCl, 调节滤液 pH 值至 1.5~2, 于室温静置 12 h, 离心并收集滤液和沉淀, 滤液主要为富里酸组分^[14].

1.2 填埋富里酸理化指标及光谱测定

1.2.1 紫外光谱测定

使用 UV-2802 型紫外可见分光光度计扫描填埋 FA 样品, 紫外光谱扫描间距为 1 nm, 扫描范围为 190~700 nm. 选出填埋 FA 在 250、365 和 254 nm 以及 275~295、350~400、226~400 和 190~400 nm 波段处的特征吸光度值. 然后计算单位浓度有机质在 254 nm 下测得的吸光值乘以 100^[12], 记为 SUVA₂₅₄; 以及计算 250 nm 与 365 nm 下吸光值的比值, 记为 E₂/E₃^[15]; 对 226~400 nm 波段处进行积分, 记为 A_{226~400}^[16]; S_R 为 275~295 nm 处曲线斜率与 350~400 nm 处曲线斜率比值^[17]. 190~400 nm 波段处曲线为不同填埋样品的紫外吸收曲线^[18].

1.2.2 红外光谱测定

将冷冻干燥的填埋 FA 样品以质量比 1:200 与光谱纯 KBr 混合均匀, 在 10⁴ kg·cm⁻² 压强下压成薄片, 用 Bruker Tensor II Ftr (德国布鲁克公司, Tensor II) 光谱仪测定并保存其 4 000~400 cm⁻¹ 的光谱, 分辨率为 2 cm⁻¹, 所有样品保证测试条件完全一致^[19], 分析填埋垃圾腐殖酸中脂肪类、羧基、羰基、糖类等官能团组成特征, 并基于不同特征官能团吸收峰强度比进行量化表征.

1.3 填埋富里酸电子转移能力的测定

采用库仑安培法测定填埋富里酸电子转移能力(electron transfer capacity, ETC), 包括电子供给能力(electron donate capacity, EDC)和电子接受能力(electron accept capacity, EAC)^[20]. 不同填埋年限样品电子转移能力(ETC)的电化学测定采用电化学分析仪 CHI660D (上海辰华仪器公司), 在 Bactron2 I 型厌氧工作站内(N₂: CO₂ = 80: 20, 体积比, 美国 Shellab)进行测定. 它带有 3 个电极反应池, 测试采用传统的三电极体系, 其中工作电极为石墨电极(表面积 17.5 cm²), 辅助电极为铂网, 参比电极为 Ag/AgCl 电极.

将分离提纯后的富里酸溶液加入磷酸缓冲液体系(0.1 mol·L⁻¹ KCl, 0.1 mol·L⁻¹ pH = 7 磷酸缓冲溶液), 在电化学工作站上采用传统的三电极体系通过计时电流法测定腐殖酸的电子接受能力

(EAC)和电子提供能力(EDC),具体如下:反应之前,在反应瓶中加入 2.5 mL 的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pH=7 的磷酸缓冲液作为反应溶液,通入氮气 5 min,开始测定,待反应溶液稳定后加入 1 mL 的 ABTS[即 0.2 g 的 2,2-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二胺盐溶于 50 mL 去离子水]或 DQ(即 0.1 g 的 1-1'乙撑-2-2'联吡啶二溴盐溶于 50 mL 去离子水),反应稳定后,加入待测样品.在工作电极 $E_h = 0.61 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)下,介导剂使用 ABTS 测定富里酸的电子供给能力,在工作电极 $E_h = -0.49 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)下,介导剂使用 DQ 测定富里酸的电子接受能力,介导剂作为电子穿梭体穿梭于电极和富里酸之间,不断发生氧化还原反应,可加快子电极和富里酸之间的电子转移,缩短反应平衡时间^[21].

1.4 PCP 降解的实验

1.4.1 *S. oneidensis* MR-1 菌悬液的制备

选取 *S. oneidensis* MR-1 作为电子供体,乳酸钠为营养盐.首先对 *S. oneidensis* MR-1 菌株接种于液体 LB 培养基中进行扩培,30℃下培养 16 h 后用冷冻离心机在 4℃ 冷冻离心 15 min ($8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),弃上清液,将菌株沉淀用无菌无机培养液(0.3 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.5 g NH_4Cl 、0.45 g KCl 和 0.01 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)冲洗 3~5 次后移取无机培养液重新悬浮菌体,采用稀释平板计数法确定此时菌体浓度约为 $10^7 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ ^[22].

1.4.2 PCP 降解实验

PCP 降解实验在 50 mL 无菌棕色厌氧瓶中进行,设计 3 个不同的处理,分别为实验组、对照组和空白对照组.实验组是将不同填埋阶段的富里酸溶液(dissolved organic carbon, DOC 约为 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)过 0.22 μm 滤膜后注入厌氧瓶中、此后依

次加入 MR-1 菌悬液($10^7 \text{ CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$)、乳酸钠溶液($5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)、PCP ($6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),记为 FA + MR-1 + PCP,以不添加 *S. oneidensis* MR-1 (以无机培养液代替)的反应体系作对照组,记为 FA + PCP,同时设置不添加富里酸作为空白对照组,记为 MR-1 + PCP,保证整个体系为 20 mL.将装有反应液的厌氧瓶移至厌氧操作箱并通氮气 30 min 以去除溶液中氧气,随即密封厌氧瓶,在厌氧操作箱中避光静置培养 41 d ($25 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{O}_2 < 0.1 \times 10^{-6}$),分别在反应的第 0、3、6、9、12、17、22、27、34 和 41 d 测定反应液中 PCP 及其降解产物浓度.

1.5 PCP 及其降解产物测定

借助高效液相色谱(安捷伦,1100)对 PCP 及其降解产物浓度进行测定,色谱柱分离采用 C18 柱($5 \mu\text{m}$, $4.6 \times 250 \text{ mm}$),检测器采用紫外 VWD 检测器(检测波长为 220 nm).流动相选用 10% 乙酸(1%)和 90% 甲醇,流速控制为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,进样量为 20 μL .样品测定前先超声 20 min,随后过 0.22 μm 滤膜,分析过程中柱温控制为 30℃.PCP 及降解产物混标购于百灵威试剂公司,数据分析处理采用 SPSS 20 软件^[23,24].

2 结果与讨论

2.1 填埋富里酸对五氯苯酚降解能力的影响

填埋富里酸对 PCP 的降解情况如图 1 所示,由图 1(a)可见,在对照组中,只有填埋富里酸且高温灭菌的条件下,经过 41 d 的培养,大约有 40%~60% PCP 被降解,表明填埋富里酸可以促进 PCP 还原转化,潜在的原因可能是填埋富里酸具有丰富的醌基、羧基、酚羟基等活性官能团,同时还可以作为电子供体,这些功能都有利于促进 PCP 还原脱氯.此外,在空白对照组中,只添加 MR-1 菌剂,经

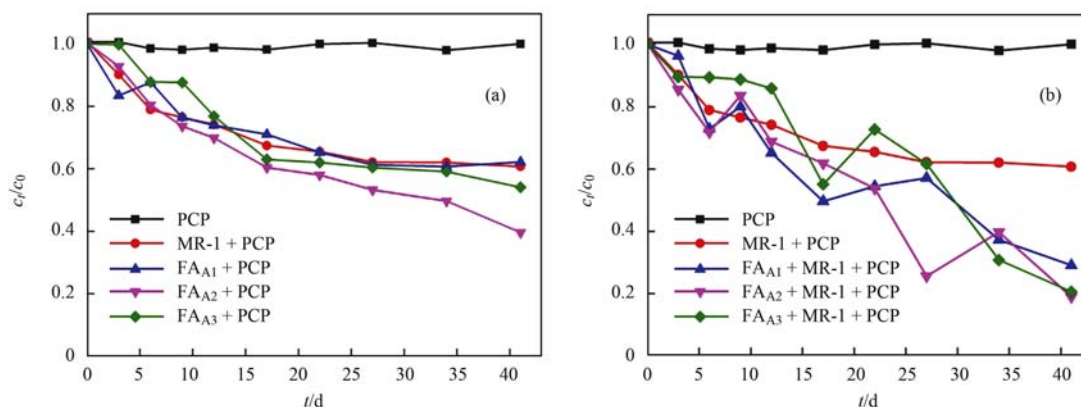


图1 填埋初期富里酸对 PCP 的降解情况

Fig. 1 Degradation of PCP by fulvic acid in the initial stage of the landfill

过 41 d 的培养, 大约有 40% PCP 被降解, 表明 MR-1 对 PCP 同样具有吸附和促进还原作用, 但 MR-1 的 PCP 还原转化功能较为单一, 还原转化 PCP 能力有限。

图 1(b) 为实验组的 PCP 降解情况, 以 MR-1 作电子供体, 同时添加不同填埋阶段富里酸作电子穿梭体, 经过 41 d 的培养, 大约有 80% PCP 被降解, 与图 1(a) 中的对照组相比, PCP 降解率明显提高了 20% ~ 40%, 表明了填埋富里酸和 MR-1 的共同作用可以促进 PCP 的降解。有研究表明, 富里酸在微生物还原脱氯过程中可以充当电子供体, 可以作为微生物和化学还原脱氯的有效氧化还原介质^[25], 富里酸的加入增加了 PCP 的转化速率, 加快了具有潜在脱氯能力的细菌的电子传递速率和刺激活性^[26]。由于富里酸具备电子转移能力, 当填埋富里酸与 MR-1 共存时, 填埋富里酸可以充当电子受体被 MR-1 还原, 而还原后的填埋富里酸又将接受的电

子传给周围的电子受体, 介导电子在 MR-1 与电子最终受体间的传递, 从而有效促进 PCP 的还原。因此填埋富里酸和 MR-1 虽均能促进 PCP 的降解, 但以 MR-1 作电子供体, 同时添加不同阶段填埋富里酸作电子穿梭体, 能显著提高 PCP 的降解效率。

填埋中后期富里酸对 PCP 的降解情况如图 2 所示, 3 个不同处理的 PCP 降解率也有相同的变化趋势, 可进一步验证在填埋厌氧条件下, 以 MR-1 作电子供体, 同时添加不同填埋深度的富里酸可以显著提高 PCP 的降解效率。此外, 相比于填埋 FA + PCP (对照组), 填埋 FA + MR-1 + PCP (实验组) 的 PCP 产物浓度在反应过程中虽然存在趋势变化, 但也有波动性变化。其中一个可能的原因是 PCP 还原过程中还原产物处于不断被还原和生成的动态过程中, 导致其浓度在反应过程中不断变化^[27,28], 另外 MR-1 菌剂对 PCP 具有一定的吸附作用, 导致在测定中部分 PCP 未被全部检测出来。

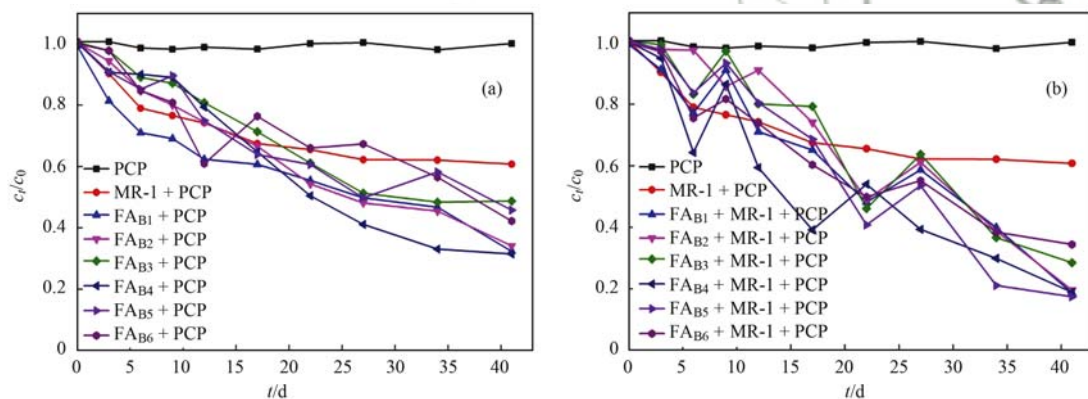


图 2 填埋中后期富里酸对 PCP 的降解情况

Fig. 2 Degradation of PCP by fulvic acid in the middle and late stages of the landfill

图 3 显示的是实验组 PCP 降解反应到 41 d 时 PCP 的还原情况, 填埋初期随着填埋深度的增加 PCP 的含量先降低后升高, 表明填埋初期富里酸对 PCP 的降解率随着填埋深度的变化呈先增加后降低的趋势, 同样填埋中期和后期 PCP 的含量随深度的增加而增加, 表明填埋中期和后期富里酸对 PCP 的降解率随深度的增加而降低。综合分析填埋初期、中期和后期富里酸对 PCP 的降解率, 得出添加不同填埋阶段富里酸对 PCP 具有不同的降解能力。

2.2 不同填埋阶段富里酸对 PCP 还原脱氯的影响

不同填埋阶段富里酸氧化还原性质存在差异, 导致其对污染物也具有不同的还原转化能力。本研究基于填埋富里酸氧化还原特性, 对不同填埋阶段富里酸样品促进 PCP 还原转化特性进行比较分析。如图 4 所示, 在不同填埋阶段富里酸促进 PCP 还原

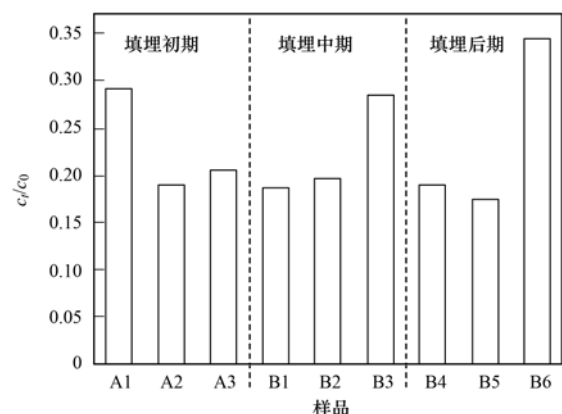


图 3 添加不同填埋阶段富里酸反应终止时 PCP 的浓度

Fig. 3 Concentration of PCP at the termination of the fulvic acid reaction in the different landfill stages

转化过程中共检测到 6 种产物, 脱氯代谢产物包括 2, 3, 4, 6-四氯苯酚 (TeCP)、2, 4, 6-三氯苯酚

(TCP)、2,4,5-三氯苯酚(TCP)、2,6-二氯苯酚(DCP)、2,4-二氯苯酚(DCP)和4-氯苯酚(CP),所有处理中分别脱掉了1~4个氯.对比MR-1空白对

照组(不包含填埋FA),填埋不同阶段富里酸均对PCP还原脱氯具有促进作用,但不同阶段富里酸样品间存在差异.MR-1空白对照组中,PCP还原产

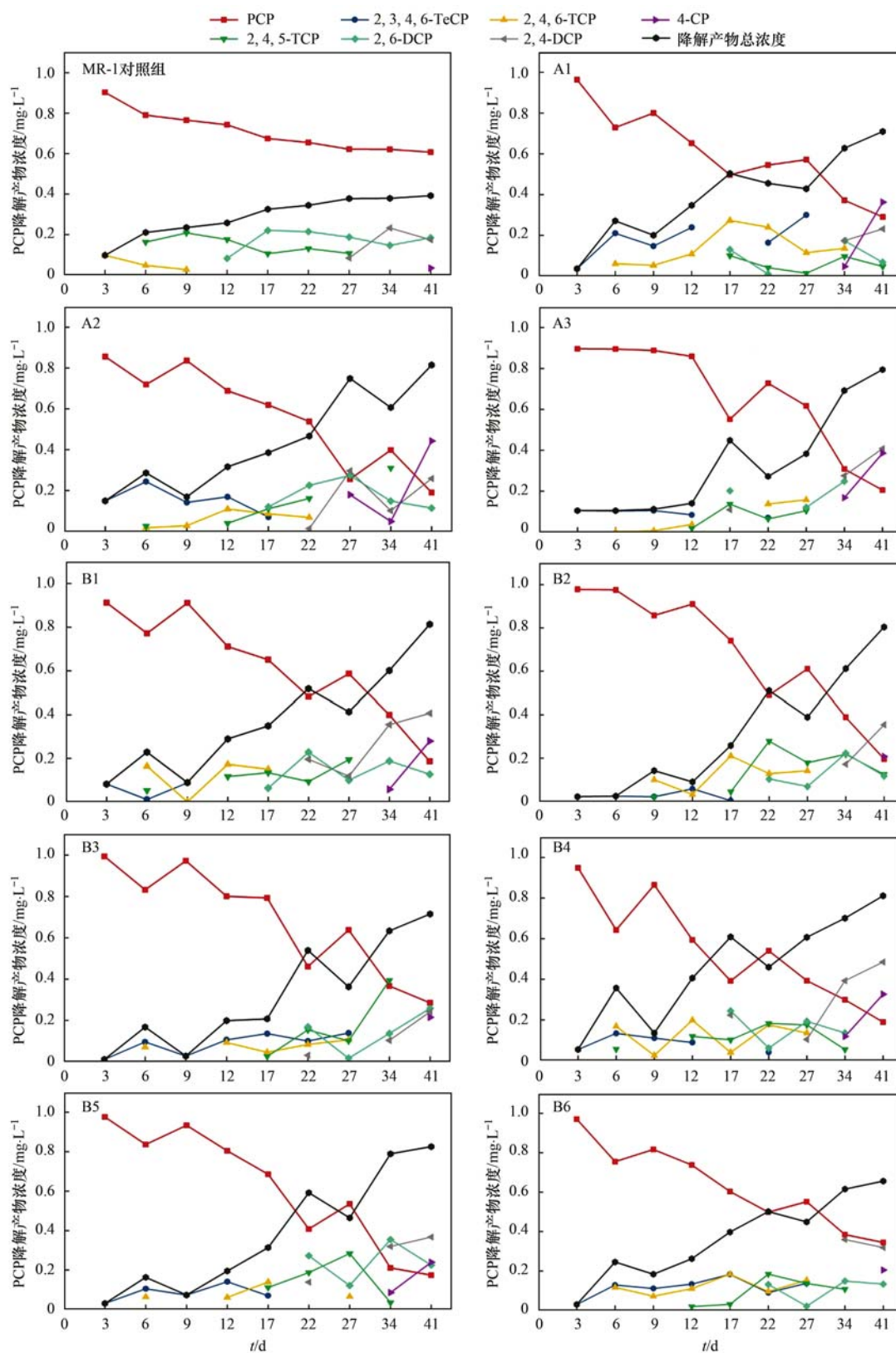


图4 不同填埋阶段富里酸还原条件下促进PCP还原脱氯能力

Fig. 4 Ability to promote PCP reductive dechlorination under fulvic acid reduction conditions in different landfills

生的三氯产物 2,4,5-三氯苯酚以及二氯产物 2,4-二氯苯酚和 2,6-二氯苯酚含量高于添加电子穿梭体(填埋 FA) 的实验组, 而一氯产物 4-氯苯酚浓度低于添加电子穿梭体的实验组. 该结果揭示, 电子穿梭体可以促进 PCP 向低氯产物转化, 使 PCP 脱去更多的氯原子. 主要的原因在于电子穿梭体在获得电子后其氧化还原电势下降, 具有较强的还原能力, 可以更为有效地促进 PCP 及其还原中间产物的深度脱氯. 此外填埋富里酸还原条件下促进五氯苯酚(PCP) 还原脱氯能力实验显示, PCP 的浓度随时间增加而降低, 而总降解产物浓度是随时间增加而增加的, 9 个不同填埋阶段的富里酸样品促进 PCP 还原能力和还原产物含量均存在差异. 该结果表明, 填埋过程富里酸电子转移功能基团电势分布有利于 PCP 多元脱氯, 致使 PCP 在还原脱氯过程中被降解为不同氯代产物.

实验组 PCP 降解反应到 41 d 时的 4-氯苯酚浓度如图 5 所示, 在添加填埋初期富里酸样品的实验组中, 低氯代产物 4-氯苯酚(CP) 检出量随着深度增加呈现先增加后减少的趋势, 这可能是因为是在填埋初期易降解有机质在微生物好氧作用下剧烈降解, 致使对 PCP 深度脱氯能力较大, 低氯代产物 4-氯苯酚(CP) 检出量呈增加趋势. 同时填埋前期形成的富里酸中含有的电子转移功能基团的氧化还原电势较高, 对 PCP 深度脱氯能力较弱, 可能又致使 4-氯苯酚(CP) 检出量呈下降趋势. 在添加填埋中期

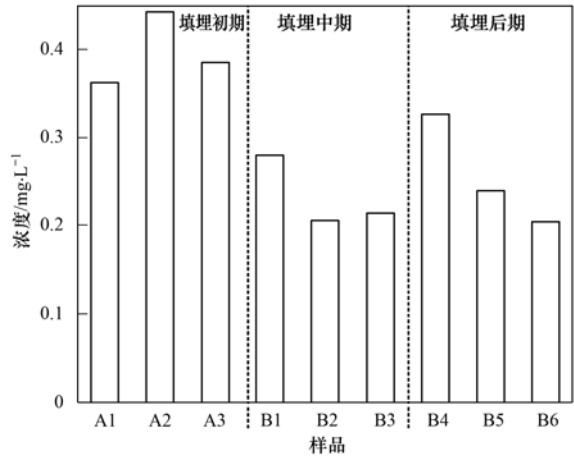
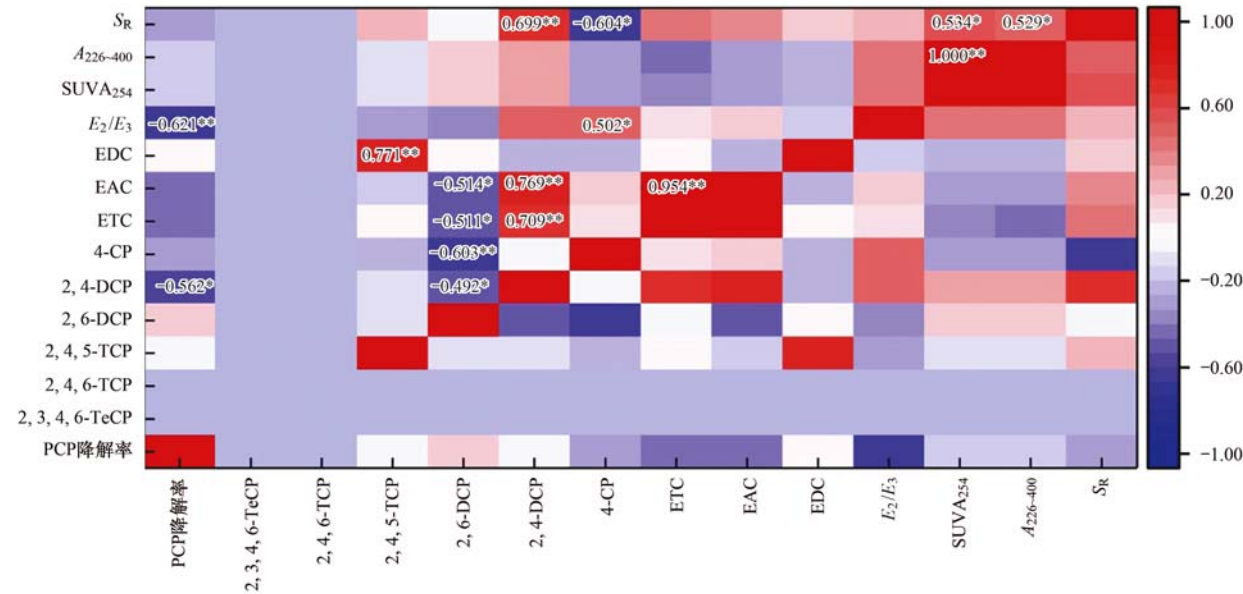


图 5 添加不同填埋阶段富里酸反应终止时 4-CP 的浓度
Fig. 5 Concentrations of 4-CP during the terminations of the fulvic acid reaction in the different landfill stages

和后期富里酸样品的实验组中, 4-氯苯酚(CP) 检出量都呈降低趋势, 但在添加填埋后期富里酸样品时, 4-氯苯酚(CP) 检出量会出现一个最大值, 这可能是进入填埋中后期腐殖化程度增加, 富里酸的含量逐渐增加. 该结果表明, 不同填埋阶段富里酸促进 PCP 还原脱氯功能存在差异.

2.3 富里酸结构对 PCP 脱氯的影响

为了揭示不同填埋阶段富里酸对 PCP 降解的影响, 本研究对上述的 PCP 不同降解产物含量、电子转移能力和官能团进行了相关性分析. 结果如图 6 所示, 将 PCP 不同降解产物、不同光谱参数和电子转移能力进行了相关性分析, 三氯产物与 EDC



* 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$, 下同

图 6 不同填埋深度富里酸电子转移能力和降解产物、表征结构各参数之间相关性分析
Fig. 6 Correlation analysis of electron transfer ability, degradation products and characterization of various parameters of fulvic acid at different landfill depths

呈显著的正相关,二氯产物(2,6-二氯苯酚)与ETC、EAC呈显著的负相关,而2,4-二氯苯酚ETC、EAC和 S_R 呈显著的正相关,一氯产物(4-氯苯酚)与 E_2/E_3 呈显著的正相关,与 S_R 呈显著的负相关。由此表明,不同填埋阶段的富里酸样品促进PCP还原能力和还原产物含量均存在差异主要是归因于填埋富里酸具有电子转移和供体双重功能^[29],电子供体功能是在还原过程中可以产生更多的电子还原PCP,PCP不同降解产物对于电子转移能力和电子供体相关性已达到显著性水平。同时课题组已有研究显示^[30],填埋初期FA的EAC随着填埋深度的增加而增加,EDC变化趋势不明显,填埋中后期FA的EDC和EAC呈现先增加后减小的趋势,位于填埋中间深度FA电子转移能力最强,填埋初期ETC(ETC = EAC + EDC)随填埋深度增加总体呈现增加趋势,填埋中后期总体呈先增加后减小的趋势。该结果表明,虽然填埋初期富里酸EDC相对含量总体变化趋势不明显,但ETC随填埋深度增加总体呈现增加趋势,导致电子传递效率增加,最终得到填埋初期富里酸随深度增加促进PCP还原脱氯能力增加。填埋中后期填埋富里酸EDC和ETC总体含量呈先增加后减小的趋势。填埋中期富里酸因EDC和ETC含量较高,使得填埋富里酸产生的电子可以有效地传递到PCP分子促进其还原脱氯,进而呈现最高的PCP还原脱氯能力。填埋后期富里酸由于EDC和ETC含量的减少,导致其电子传递效率受限,呈现出居中的促进PCP还原脱氯能力。

为了进一步探究填埋过程中富里酸结构演变和官能团变化对PCP多元脱氯的影响,本研究将PCP

降解率、紫外的光谱参数和红外不同官能团进行了相关性分析,结果如图7所示,PCP降解率与 E_2/E_3 呈显著的负相关, E_2/E_3 比值常用来表征有机质芳香性和分子量,其值越小,表明芳香性组分越多且分子量越大^[31]。 S_R 也可表征有机质分子量大小,其值与有机质分子量呈反比^[32]。本课题组已有研究显示^[30],填埋初期FA、 E_2/E_3 随着填埋深度的增加而显著增加,填埋中后期FA、 E_2/E_3 随着填埋深度的增加而显著减少,填埋FA羟基和羧基含量随填埋深度的增加先增加后减少。表明填埋初期随着填埋深度的增加,芳香性减弱,分子量越少;填埋中后期随着填埋深度的增加,芳香性加强,分子量越大。同时相关性分析显示,填埋FA的EAC与吸电子基团羧基的含量呈显著性正相关,填埋FA的EDC与给电子基团羟基的含量、 S_R 呈显著正相关,表明填埋FA给电子基团羟基含量越高,分子量越小,越利于填埋FA给出电子,填埋FA吸电子基团羧基含量越高,越利于填埋FA得到电子。在填埋过程中FA越易给出电子,在还原过程中就可以提供更多的电子还原PCP。如图1(b)所示,填埋初期有机质在微生物好氧作用下剧烈降解^[33],降解程度随着填埋深度增加而增大。当填埋进入中后期,开启了腐殖化进程^[34]。富里酸可以明显促进PCP的降解,但降解程度总的来说是随深度的增加先增加后减少的。该结果表明,填埋富里酸的结构演变和官能团变化对PCP的降解有影响。此外,填埋富里酸还原PCP的能力与羟基和羧基含量变化较为一致,进一步证实羟基和羧基是填埋过程富里酸分子中重要的活性官能团,其含量高低将影响

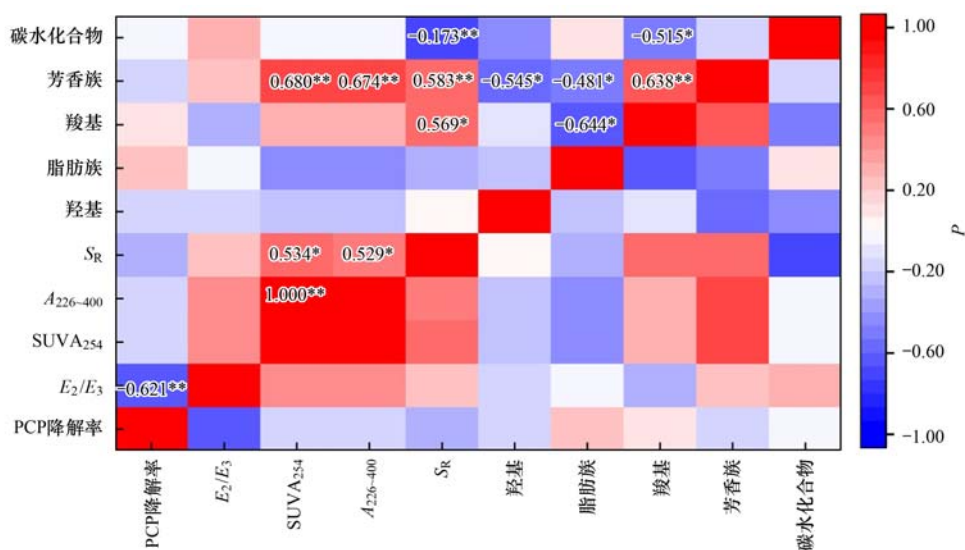


图7 不同填埋深度富里酸官能团结构和表征结构各参数之间相关性分析

Fig. 7 Correlation analysis of various parameters of structure, and the characterization of fulvic acid functional groups at different landfill depths

PCP 还原脱氯效率.

3 结论

(1) *S. oneidensis* MR-1 能够有效地还原 PCP, 降解率可达 40%. 加入填埋富里酸后, 可以显著提高 PCP 的降解率, 降解率能达到 80% 以上, 说明 *S. oneidensis* MR-1 能介导填埋富里酸还原 PCP.

(2) 不同填埋阶段富里酸对 PCP 的降解具有不同的还原转化能力, 填埋初期低氯代产物 4-氯苯酚 (CP) 检出量随着深度增加呈现先增加后降低的趋势, 而填埋中期和后期 4-氯苯酚 (CP) 检出量都呈降低趋势.

(3) 填埋富里酸电子转移特性主要源于其结构中含有的电子转移功能基团, 其中羟基和羧基是填埋过程富里酸分子中重要的活性官能团, 其含量高低将影响 PCP 还原脱氯效率.

参考文献:

- [1] Hong H C, Zhou H Y, Luan T G, *et al.* Residue of pentachlorophenol in freshwater sediments and human breast milk collected from the pearl river delta, China [J]. *Environment International*, 2005, **31**(5): 643-649.
- [2] Männistö M K, Tirola M A, Puhakka J A. Degradation of 2,3,4,6-tetrachlorophenol at low temperature and low dioxygen concentrations by phylogenetically different groundwater and bioreactor bacteria [J]. *Biodegradation*, 2001, **12**(5): 291-301.
- [3] Steiert J G, Crawford R L. Microbial degradation of chlorinated phenols [J]. *Trends in Biotechnology*, 1985, **3**(12): 300-305.
- [4] Dabo P, Cyr A, Laplante F, *et al.* Electrocatalytic dehydrochlorination of pentachlorophenol to phenol or cyclohexanol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(7): 1265-1268.
- [5] Zhang C F, Zhang D D, Xiao Z X, *et al.* Characterization of humins from different natural sources and the effect on microbial reductive dechlorination of pentachlorophenol [J]. *Chemosphere*, 2015, **131**: 110-116.
- [6] Khodadoust A P, Suidan M T, Sorial G A, *et al.* Desorption of pentachlorophenol from soils using mixed solvents [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**(24): 4483-4491.
- [7] 袁英, 何小松, 席北斗, 等. 腐殖质氧化还原和电子转移特性研究进展 [J]. *环境化学*, 2014, **33**(12): 2048-2057.
- Yuan Y, He X S, Xi B D, *et al.* Research progress on the redox and electron transfer capacity of humic substances [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, **33**(12): 2048-2057.
- [8] Chiou C T, Malcolm R L, Brinton T I, *et al.* Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 1986, **20**(5): 502-508.
- [9] 王向伟, 方健. 浅谈城市生活垃圾填埋场渗滤液的性质及处理 [J]. *中国城市环境卫生*, 2009, (1): 13-16.
- [10] 赵波. 腐殖酸分子中与多环芳烃作用的核心官能团研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2009.
- Zhao B. Study on the interaction between the core functional group of humic acid and polycyclic aromatic hydrocarbons [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2009.
- [11] 李会杰. 腐殖酸和富里酸的提取与表征研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- Li H J. Study on extraction and characterization of HA and FA [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [12] Scott D T, McKnight D M, Blunt-Harris E L, *et al.* Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(19): 2984-2989.
- [13] 杨玉江, 赵由才. 生活垃圾填埋场垃圾腐殖质组成和变化规律的表征 [J]. *环境科学学报*, 2007, **27**(1): 92-95.
- Yang Y J, Zhao Y C. Characterization of humic fractions of aged refuse in MSW landfill [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, **27**(1): 92-95.
- [14] 白英臣, 吴丰昌, 赵晓丽, 等. 一种土壤中腐殖酸的分级提取方法 [P]. 中国专利: CN 201510586248.5, 2015-09-16.
- [15] Santos L, Pinto A, Filipe O, *et al.* Insights on the optical properties of estuarine DOM - hydrological and biological influences [J]. *PLoS One*, 2016, **11**(5): e0154519.
- [16] 赵越, 魏雨泉, 李洋, 等. 不同物料堆肥腐熟程度的紫外-可见光谱特性表征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, **35**(4): 961-965.
- Zhao Y, Wei Y Q, Li Y, *et al.* Using UV-Vis absorbance for characterization of maturity in composting process with different materials [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, **35**(4): 961-965.
- [17] Loiselle S A, Bracchini L, Dattilo A M, *et al.* The optical characterization of chromophoric dissolved organic matter using wavelength distribution of absorption spectral slopes [J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, **54**(2): 590-597.
- [18] 李卫华, 盛国平, 王志刚, 等. 废水生物处理反应器出水的三维荧光光谱解析 [J]. *中国科学技术大学学报*, 2008, **38**(6): 601-608.
- Li W H, Sheng G P, Wang Z G, *et al.* Analysis of EEM fluorescence spectra of effluents from bioreactors [J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2008, **38**(6): 601-608.
- [19] Guo M X, Chorover J. Transport and fractionation of dissolved organic matter in soil columns [J]. *Soil Science*, 2003, **168**(2): 108-118.
- [20] Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harris E L, *et al.* Humic substances as electron acceptors for microbial respiration [J]. *Nature*, 1996, **382**(6590): 445-448.
- [21] 蔡茜茜, 袁勇, 胡佩, 等. 腐殖质电化学特性及其介导的胞外电子传递研究进展 [J]. *应用与环境生物学报*, 2015, **21**(6): 996-1002.
- Cai X X, Yuan Y, Hu P, *et al.* Progress in study of humic substances: electrochemical redox characterization and extracellular respiration [J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2015, **21**(6): 996-1002.
- [22] Xi B D, Zhao X Y, He X S, *et al.* Successions and diversity of

- humic-reducing microorganisms and their association with physical-chemical parameters during composting[J]. *Bioresource Technology*, 2016, **219**: 204-211.
- [23] McCormick M L, Bouwer E J, Adriaens P. Carbon tetrachloride transformation in a model iron-reducing culture: relative kinetics of biotic and abiotic reactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(3): 403-410.
- [24] Chen M J, Shih K, Hu M, *et al.* Biostimulation of indigenous microbial communities for anaerobic transformation of pentachlorophenol in paddy soils of southern China[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, **60**(12): 2967-2975.
- [25] Huang L P, Chai X L, Quan X, *et al.* Reductive dechlorination and mineralization of pentachlorophenol in biocathode microbial fuel cells[J]. *Bioresource Technology*, 2012, **111**: 167-174.
- [26] Cao F, Liu T X, Wu C Y, *et al.* Enhanced biotransformation of DDTs by an iron-and humic-reducing bacteria *Aeromonas hydrophila* HS01 upon Addition of Goethite and Anthraquinone-2, 6-Disulphonic Disodium Salt (AQDS) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, **60**(45): 11238-11244.
- [27] Shahpoury P, Hageman K J, Matthaei C D, *et al.* Chlorinated pesticides in stream sediments from organic, integrated and conventional farms [J]. *Environmental Pollution*, 2013, **181**: 219-225.
- [28] Xu Y, He Y, Feng X L, *et al.* Enhanced abiotic and biotic contributions to dechlorination of pentachlorophenol during Fe (III) reduction by an iron-reducing bacterium *Clostridium beijerinckii* Z[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **473-474**: 215-223.
- [29] Sun Y, Li J, Huang T, *et al.* The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review[J]. *Water Research*, 2016, **100**: 277-295.
- [30] 肖骁, 何小松, 席北斗, 等. 生活垃圾填埋富里酸电子转移能力与影响因素[J]. *环境化学*, 2018, **37**(4): 679-688.
- Xiao X, He X S, Xi B D, *et al.* Electron transfer capacity of fulvic acid and its factors during municipal solid waste landfill [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(4): 679-688.
- [31] Peuravuori J, Pihlaja K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1997, **337**(2): 133-149.
- [32] Wang K, Li W G, Gong X J, *et al.* Spectral study of dissolved organic matter in biosolid during the composting process using inorganic bulking agent: UV-vis, GPC, FTIR and EEM [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, **85**: 617-623.
- [33] 何小松, 席北斗, 刘学建, 等. 城市垃圾填埋初期物质转化的光谱学特性研究[A]. 见: 2010 中国环境科学学会学术年会论文集(第一卷)[C]. 上海: 中国环境科学学会, 2010.
- [34] Xing M Y, Li X W, Yang J, *et al.* Changes in the chemical characteristics of water-extracted organic matter from vermicomposting of sewage sludge and cow dung[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **205-206**: 24-31.

CONTENTS

Patterns of Mortality from Air Pollutant Emissions in China's Coal-fired Power Plants	QIN Yu, ZHANG Qiang, LI Xin, <i>et al.</i> (5289)
Analysis of the Temporal and Spatial Variation of PM _{2.5} in China Based on the LUR Model	LIU Bing-jie, PENG Xiao-min, LI Ji-hong (5296)
Physicochemical Properties of the Aerosol Particles and Their Impacts on Secondary Aerosol Formation at the Background Site of the Yangtze River Delta	 HUANG Dan-dan, ZHOU Min, YU Chuan-guan, <i>et al.</i> (5308)
Analysis of Different Particle Sizes, Pollution Characteristics, and Sources of Atmospheric Aerosols During the Spring Dust Period in Beijing	YANG Yang, LI Xing-ru, CHEN Xi, <i>et al.</i> (5315)
Characteristics of Ambient VOCs at the Shuangliu Site in Chengdu, China, During Summer and Autumn	DENG Yuan-yuan, LI Jing, LI Ya-qi, <i>et al.</i> (5323)
Source Profiles and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Surface Coating of Aluminum Products in Foshan, China	LI Xia, SU Wei-jian, LI Bi-xia, <i>et al.</i> (5334)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollutant Sources in the Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (5344)
Characteristics of Particulate Matter Emissions from the Coking Process	WANG Yan-hui, ZHAO Liang, SUN Wen-qiang, <i>et al.</i> (5359)
Dry and Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen in Small Catchments	WANG Huan-xiao, PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, <i>et al.</i> (5365)
Seasonal Changes of the Pathways of Nitrogen Export from an Agricultural Watershed in China	LI Wen-chao, LEI Qiu-liang, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (5375)
Dynamics and Runoff Losses of Nitrogen in Paddy Field Surface Water Under Combined Application of Biochar and Slow/Controlled-Release Fertilizer	 SI Lin-lin, ZHOU Jing-jie, WU Liang-huan, <i>et al.</i> (5383)
Indirect Nitrous Oxide Emissions from an Agricultural Headwater Stream During the Rainy Season in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, ZHU Bo (5391)
Concentration, Flux, and Emission Factor of N ₂ O in Rivers with Different Nitrogen Pollution Features	WANG Miao, LI Ya-feng, LEI Kun, <i>et al.</i> (5400)
Identification of Nitrate Pollution Sources Through Various Isotopic Methods: A Case Study of the Huixian Wetland	PENG Cong, PAN Xiao-dong, JIAO You-jun, <i>et al.</i> (5410)
Temporal and Spatial Distribution of the Soil Water δD and $\delta^{18}O$ in a Typical Karst Valley: A Case Study of the Zhongliang Mountains, Chongqing City	 WU Wei, JIANG Yong-jun, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5418)
Hydrochemical Characteristics of Groundwater and the Origin in Alluvial-proluvial Fan of Qinhe River	LIU Jiang-tao, CAI Wu-tian, CAO Yue-ting, <i>et al.</i> (5428)
Impact of Maximum Precipitation in 2017 on the Runoff Component of Reclaimed Water-Intaking River	LIAO An-ran, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (5440)
Spectral Evolution Characteristics of DOM in Sediment Interstitial Water During the Formation Stage of Thermal Stratification in the Main Reservoir Area of the Zhoucun Reservoir	 ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5451)
Pollution Characteristic of Ni in Sediments in the Three Gorges Reservoir	ZHANG Wei-jie, YIN Shu-hua, XU Dong-yu, <i>et al.</i> (5464)
Migration and Transformation of Mercury at Sediment-Water Interface of the Dahong Lake Reservoir in the Simian Mountains	GUO Pan, SUN Tao, YANG Guang, <i>et al.</i> (5473)
Effects of Wetland Types on Distribution of Soil Methylmercury Based on the Region of Nanweng River in the Greater Xing'an Mountains	ZHOU Xin-quan, LIU Yu-rong, LI Jing, <i>et al.</i> (5480)
Simulation of the Migration and Release Characteristics of Organophosphate Esters in Fluctuation Zone Soil of the Three Gorges Reservoir During Flooding	 YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5487)
Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Acids and Transformation of Their Precursors in River Water Samples and Effluents of Wastewater Treatment Plants in a Typical Tourism City	 WANG Shi-liang, SUN Jian-shu, YANG Yue-wei, <i>et al.</i> (5494)
Purification Efficiency and Microbial Characteristics of Four Biofilters Operated Under Different Conditions	JIANG Xiao-liang, LI Meng, ZHANG Shao-hui, <i>et al.</i> (5503)
Effects of Manganese on the Growth and Fluorescence Induction Kinetics of <i>Conticribra weisflogii</i>	WANG Mu-lan, JIANG Yue-lu (5514)
Distribution and Factors Affecting <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> in Guangdong Reservoirs	LEI Min-ting, PENG Liang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (5523)
Removal of Humic Acid from Water by Magnetic Chitosan-Grafted Polyacrylamide	YOU Wen, LIU Hai-cheng, CAO Jia-wei, <i>et al.</i> (5532)
Ozone-Biological Activated Carbon for Advanced Removal of Typical Persistent Organic Pollutants from Micro-Polluted Source Water in the Yangtze Delta Region	 LAN Ya-qiong, LIU Rui, MA Zheng-jie, <i>et al.</i> (5541)
Color and Nitrogen Removal from Synthetic Dye Wastewater in an Integrated Hydrolysis/Acidification and Anoxic/Aerobic Process	GU Meng-qi, YIN Qi-dong, LIU Ai-ke, <i>et al.</i> (5550)
Removal Characteristics of High Concentrations of Perchlorate Using a "Heterotrophic Sulfur Autotrophic" Combination Process	LIU Ying-nan, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5558)
Rapid Start-up of a Nitrite-Dependent Methane Anaerobic Oxidation Reaction Under Static Pressure Conditions	WANG Yi-nan, HU Zhen, RU Dong-yun, <i>et al.</i> (5565)
Optimization of the Flow Distribution Ratio and Mechanism of Nitrogen Removal in a Multi-level AO Coupled Flow Biochemical Process	WANG Fan, LI Jun, BIAN De-jun, <i>et al.</i> (5572)
High-rate Nitrogen Removal in a Two-stage Partial Nitrification-ANAMMOX Process Under Mainstream Conditions	LIU Wen-ru, YANG Dian-hai, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (5580)
Effects of Different Substrate Concentrations on the Short-term Storage of ANAMMOX Bacteria	GAO Xue-jian, ZHANG Jie, LI Dong, <i>et al.</i> (5587)
Optimization of the Mainstream Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Changes of the Microbial Community	FU Kun-ming, FU Chao, LI Hui, <i>et al.</i> (5596)
Granular Characteristics of Anaerobic Ammonia Oxidation Sludge During the Recovery Process	CHEN Fang-min, GU Cheng-wei, HU Yu-ting, <i>et al.</i> (5605)
Characterization of a Newly Isolated Strain <i>Pseudomonas</i> sp. N3 for Denitrification at Low Temperature	LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, XIAO Lin (5612)
Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk of Soil from Reclaimed Industrial Sites and Surrounding River Sediments	WU Jian, WANG Min, ZHANG Hui-peng, <i>et al.</i> (5620)
Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals for Different Types of Land Use and Evaluation of Human Health	LI Chun-fang, CAO Jian-fei, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (5628)
Soil Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of As at a Large-scale Arsenic Slag-contaminated Site	LIU Geng, SHI Ying, TIAN Hai-jin, <i>et al.</i> (5639)
Relationship Between the Bacterial Abundance and Production with Environmental Factors in a Subtropical Karst Reservoir	XIN Sheng-lin, LIANG Yue-ming, PENG Wen-jie, <i>et al.</i> (5647)
Structure Analysis of Arbuscular Mycorrhizal in Roots from Different Shrubs in Karst Regions	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (5657)
Effects of Stimulated Nitrogen Deposition on the Bacterial Community Structure of Semiarid Temperate Grassland	LI Zong-ming, SHEN Ju-pei, ZHANG Li-mei, <i>et al.</i> (5665)
Effect of Phosphorus Addition on the Abundance of Autotrophic CO ₂ -Fixation Microorganisms in Rhizospheric Soil from a Phosphorus-Limited Paddy Field	 BAI Jing, LI Yi-fei, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (5672)
Effects of Varying Long-term Fertilization on Organic Carbon Mineralization and Priming Effect of Paddy Soil	MA Xin, WEI Liang, TANG Mei-liang, <i>et al.</i> (5680)
Relationship Between the Vegetation Community and Soil Nutrient and Enzyme Activity During the Restoration of Abandoned Land in the Loess Hilly Region	 QIAO Wen-jing, DAI Yin-yue, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (5687)
Degradation of Pentachlorophenol by Fulvic Acid in a Municipal Solid Waste Landfill	LIU Si-jia, HE Xiao-song, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (5699)
Effect of CO ₂ Doubling and Different Plant Growth Stages on Rice Carbon, Nitrogen, and Phosphorus and Their Stoichiometric Ratios	 TANG Mei-ling, XIAO Mou-liang, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (5708)
Assessment of Medical Waste Disposal Technologies Based on the AHP	XU Xiao-fang, TAN Quan-yin, LIU Li-li, <i>et al.</i> (5717)
Livestock and Poultry Faeces Nitrogen Loading Rate and Its Potential Return to Farmland in China	LIU Xiao-yong, WANG Xiu-bin, LI Shu-tian (5723)