



ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV **HUANJING KEXUE** 

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- ■出版科学出版社



2019

Vol.40 No.10 第40卷 第10期

# ENVIRONMENTAL SCIENCE

第40卷 第10期 2019年10月15日

# 目 次

京津冀区域重污染期间 PM <sub>2.5</sub> 垂直分布及输送 肖致美,徐虹,李鹏,唐邈,陈魁,杨宁,郑乃源,杨文,邓小文(4303) 肇庆市一次典型污染天气的污染物来源解析 常树诚,廖程浩,曾武涛,杨柳林,俞绍才,陈雪,郑剑平(4310) 聊城市冬季 PM <sub>2.5</sub> 中水溶性化合物的昼夜变化特征及来源解析
沈阳市国三和国四排放标准不同车型柴油车 $PM_{25}$ 和 $PM_{10}$ 排放因子及碳组分源谱 ····································
城市生活垃圾露天焚烧排放 PM <sub>2.5</sub> 中重金属污染特征及其暴露健康风险
某工业城市大气颗粒物中 PAHs 的粒径分布及人体呼吸系统暴露评估 王娟,郭观林,秦宁,侯荣,杨敏,康艺瑾,段小丽(4345)
南京城市大气氨-铵的高频演化及其气粒转化机制
一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个一个
基于原料类型及末端治理的典型溶剂使用源 VOCs 排放系数
型外明,陈来国,孙西勃,赵伟,卢清,孙家仁,陈朋龙,叶代启(4382) 北京市典型溶剂使用行业 VOCs 成分谱 方莉,刘文文,陈丹妮,李国昊,王迪,邵霞,聂磊(4395) 民用固体燃料源的 IVOCs 排放特征及燃烧温度的影响 卢雅静,冯艳丽,钱哲,韩勇,陈颖军(4404)
利用地面观测资料和 AIRS 卫星资料评估 MACC 再分析臭氧数据中国地区的适用性
世界
长江源区大气降水化学特征及离子来源 ··············· 汪少勇,何晓波,吴锦奎,丁永建,胡召富,王利辉,杨贵森(4431)连续极端降雨对东江流域水质影响分析 ············ 车蕊,林澍,范中亚,李文静,曾凡棠,毛本健,石雷,黄志伟(4440)基于湖泊与出入湖水质关联性研究:以鄱阳湖为例 ····································
金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征 一颗冬凌,倪兆奎,赵爽,张波涛,冯明雷,陈宏文,李晓秀,王圣瑞(4450) 金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征 一颗 刘明坤,童俊,胡波,朱慧峰,白晓慧(4461)
金泽水库上游来水及库区水质变化时空分布特征
基于 MODIS 影像的洪泽湖水生植被覆盖时空变化特征及影响因素分析          李娜, 施坤, 张运林, 龚志军, 查勇, 张毅博(4487)
太湖草型湖区沉积物中生物易降解物质组成与分布规律····································
淀山湖浮游动物群落时空分布特征及其与环境因子的关系 ········ 杜彩丽,杨丽,赵诣,吴晓敏,徐慕,王丽卿,张玮(4513) 岩溶区不同土地利用下地下水碳同位素地球化学特征及生态意义 ······· 任坤,潘晓东,曾洁,焦友军,彭聪,梁嘉鹏(4523)
岩溶地下河水化学对城镇化进程的时序响应····································
不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果
启动三级 PN/A 颗粒污泥反应器处理高浓度氨氮废水····································
典型工业区土壤多环芳烃污染特征及影响因素····································
$Cu^2$ 和 $Pb^2$ + 在 BS- 12 两性修饰膨润土上的吸附及其交互作用
滇东南峰丛洼地土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价 洪涛、孔祥胜、岳祥飞(4611)
Cu**和 Pb**在 BS-12 网性修师膨润王上的吸附及其交互作用
$\cdots \cdots $
小麦和水稻对奶木酮的吸收和转运 ····································
小麦和水稻对纳米硒的吸收和转运 ····································
生活垃圾渗滤液处理过程中抗生素抗性基因的变化特征········ 黄福义,周曙仡聃,颜一军,苏建强,朱永官,张娴(4685) 有机肥施用量对土壤有机碳组分和团聚体稳定性的影响····································
一部慧芸,李紫玥,刘丹,李熠凡,鲁璐,王旭东,张阿凤,王彦丽(4691) 灌水和生物炭施用对水稻土呼吸温度敏感性的影响
增温及秸秆施用对豆-麦轮作土壤微生物量碳氮及细菌群落结构的影响 张婷婷 陈书涛 王君 王朝辉 胡正华(4718)
03 胁迫下冬小麦总初级生产力的损耗模拟       徐静馨,郑有飞,王圣,王立稳,赵秀勇,麦博儒(4725)         2000~2015年中国地级市化肥使用量的时空变化特征       潘晓东,李品,冯兆忠,段昌群(4733)         《环境科学》征订启事(4394)       《环境科学》征稿简则(4449)       信息(4584, 4593, 4653)
《环境科学》征订启事(4394) 《环境科学》征稿简则(4449) 信息(4584, 4593, 4653)



# 不同香蒲预处理方式对水平潜流人工湿地脱氮的强化 效果

熊家晴<sup>1,2</sup>. 卢学斌<sup>1,2</sup>. 郑于聪<sup>1,2</sup>. 王晓昌<sup>1,2</sup>

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院,陕西省环境工程重点实验室,西安 710055; 2. 西安建筑科技大学环境与市政 工程学院, 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055)

摘要: 针对水平潜流湿地脱氮过程中后端碳源不足导致反硝化脱氮效果不佳的问题, 对湿地植物香蒲采用简单处理、酸热处 理和碱热处理这 3 种预处理, 探讨香蒲在不同预处理条件下静态释放规律和反硝化特性, 基于碳源稳定释放特性及反硝化 特性优选碱热处理香蒲作为人工湿地实验系统补给碳源, 研究其对水平潜流人工湿地脱氮的强化效果. 结果表明, 香蒲不同 预处理方式导致乙酸释放存在差异, 造成碳源静态释放量存在明显差异, 3 种香蒲处理方式的平均 COD 释放量为碱热处理 (89.57 mg·L<sup>-1</sup>)>酸热处理(67.27 mg·L<sup>-1</sup>)>简单处理(54.45 mg·L<sup>-1</sup>). 碱热处理香蒲硝氮去除率为 75.2%, 明显高于酸 热处理 (67.2%)和简单处理 (23.5%). 水平潜流人工湿地中段投加碱热处理香蒲,能明显提高湿地脱氮效果, TN 平均去 除率对比空白对照湿地提高 30.3%,同时系统出水 COD 浓度不会显著提高,还能有效提高系统对污水中磷的去除效果,除 磷效果相比空白组提高 33.9%.

关键词:人工潜流湿地;电子供体;反硝化;香蒲;预处理

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)10-4562-07 DOI: 10.13227/j. hjkx. 201904025

## Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Constructed Wetland

XIONG Jia-qing<sup>1,2</sup>, LU Xue-bin<sup>1,2</sup>, ZHENG Yu-cong<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-chang<sup>1,2</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Nitrogen removal in constructed wetlands (CWs) is highly affected by the supply of organic carbon. Thus, to enhance nitrogen removal in the horizontal subsurface flow of CWs, plant carbon sources were added during the downstream portion of the wetland. Moreover, the characteristics of static release and the denitrification potential of Typha were evaluated using three different pretreatment methods (i.e., minced, acid-heated, and alkali-heated). The average concentrations of COD released and the nitrate removal rate with the alkali-heated, acid-heated, and minced Typha were 89.57 mg $\cdot$ L<sup>-1</sup> and 75.2%, 67.27 mg $\cdot$ L<sup>-1</sup> and 67.2%, and 54. 45 mg·L<sup>-1</sup> and 23.5%, respectively. The results showed that different pretreatment methods resulted in the release of different amounts of acetic acid, and the alkali-heated Typha performed much better than the other pretreatments. Therefore, the alkali-heated Typha was selected and added to the middle of the horizontal subsurface flow CW, which improved the nitrogen-removal rate significantly; the average removal rate of TN and TP was higher than that of a control CW by 30.3% and 33.9%, respectively. However, the COD concentration of the CW with the alkali-heated Typha was not significantly increased.

**Key words**: horizontal subsurface flow in constructed wetlands; electron donor; denitrification; Typha; pretreatment

水平潜流人工湿地具有耐冲击负荷、脱氮效果 好、费用低和运行维护简便等特点,近些年来在国 内外得到广泛地应用[1~4]. 人工湿地对 BOD、 COD、SS 及污染细菌的去除率可达 90% 以上[5],其 净化污水的作用机制包括吸附、滞留、过滤、氧化 还原、沉淀、微生物分解和残留物积累等[6~9],但 对总氮的去除率较低且不稳定,一般处理效果在 30% 左右[10,11]. 与 BOD 和 COD 的去除相比, 人工 湿地中的硝化过程较慢, 当在水平流人工湿地入流 段 BOD 和 COD 值较高时,有限的溶解氧常被用在 去除有机物的反应中, 明显的硝化反应往往在 BOD

降低到一定程度才能有效进行,而反硝化作用又需 要从有机质中获取碳源, 故污水有机物含量很低 时, 反硝化过程又难以顺利进行. 因此, 如何解决 这一矛盾成为提高人工湿地总氮去除效率的一大 难题.

收稿日期: 2019-04-02: 修订日期: 2019-05-06

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07308-001-08); 陕西重点科技创新研究团队计划项目 (2018KWT-11);陕西省海绵城市研究创新团队计划项 目(2017KCT-19-02)

作者简介: 熊家晴(1969~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为 生态水环境系统设计、建筑给排水理论与技术, E-mail: xiongjiaqing@ xauat. edu. cn

针对水平潜流人工湿地中碳源不足导致人工湿 地脱氮效果不佳的问题,有学者提出向水中投加小 分子有机碳源来提高废水 C/N, 从而促进反硝化作 用[12,13]. 殷芳芳等[12] 将乙醇、乙酸钠和葡萄糖作 为碳源,该类液态小分子虽然容易被反硝化细菌利 用,达到较高反硝化效率,但存在成本高、易产生 二次污染等问题. 还有学者提出投加易生物降解的 聚合物来增强反硝化[14~20],但目前相关的安全稳 定性尚待研究. 湿地植物因具有价格低廉、来源广 泛、取材方便等优点用作湿地补充碳源开始受到广 泛关注[21~24]. 本实验选择湿地植物香蒲作为主要 补给碳源, 探寻香蒲在不同的预处理条件下的静态 释放规律和反硝化过程的促进作用, 挑选出最佳的 预处理方式,将批量处理植物材料投加到人工湿地 反应器中, 以期找到一种简单易行的提高水平潜流 人工湿地脱氮效果的碳源投加方式.

#### 1 材料与方法

### 1.1 香蒲预处理

所选植物碳源为西安某人工湿地收割的成熟香蒲, 剪短后用超纯水冲洗干净, 放置于 50℃烘箱中烘干至恒重, 然后剪短为 2~3 cm 的小段, 平均分为 3 份. 第一份不再做任何处理, 称为简单处理组; 第二份浸泡在 5%的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 95℃水浴加热 1 h, 作为酸热处理组; 第三份浸泡于 2% NaOH 溶液中, 95℃水浴加热 1h, 作为碱热处理组. 为了减弱酸热、碱热处理后香蒲的酸、碱性对系统造成影响, 在酸、碱液浸泡后采用超纯水对香蒲进行稀释处理, 然后分别烘干保存.

#### 1.2 香蒲静态释放实验方法

在 250 mL 锥形瓶中分别称取简单处理、酸热处理、碱热处理后的香蒲材料各 3 g, 然后加入超纯水至刻度线, 用封口膜和皮筋密封, 进行静态释放实验. 每种材料做 3 组平行, 实验每隔 3d(在同一时间)更换一次锥形瓶中的水样, 测定所取水样中的 3 d 累积 COD、TN、TP 和不饱和脂肪酸(VFA)浓度, 综合考量不同预处理香蒲静态释放能力.

#### 1.3 反硝化实验方法

在 250 mL 锥形瓶中加入 200 mL N: P 为5:1的 实验配水, 其中 TP 浓度为 4 mg·L<sup>-1</sup>, TN 浓度为 20 mg·L<sup>-1</sup>, 不人为添加 COD. 再加入 50 mL 西安市某污水厂二沉池的活性污泥, 加入前做水洗处理以去

除污泥中的有机物、NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N. 最后将预处理好的3组香蒲各取2g放入锥形瓶中,不同预处理分别设置3组平行实验,所有锥形瓶用一次性封口膜绑皮筋做密封处理.

装配完毕后将锥形瓶放入恒温振荡培养箱中,转速设置为90  $\mathbf{r} \cdot \mathbf{min}^{-1}$ ,恒温设置 30℃. 在反硝化培养过程中,每天(同一时间)更换锥形瓶配水至刻度线,再次密封前用高压氮气吹洗水样 2  $\mathbf{min}$ ,在瓶内创造缺氧环境,每 2  $\mathbf{d}$  测定一次当天所取水样的  $\mathbf{COD}$ 、 $\mathbf{NO}_{3}^{-}$ - $\mathbf{N}$ 、 $\mathbf{NO}_{2}^{-}$ - $\mathbf{N}$   $\mathbf{n}$   $\mathbf{pH}$ .

#### 1.4 人工湿地模型反应器运行

本实验装置是沿水流方向设计的两组构造相同的水平潜流湿地系统,所用水平潜流人工湿地反应器主体材料为 PVC,通过两台蠕动泵从配水桶中抽水到反应器中.其中第一组为空白对照组,第二组在投加区投放碱热预处理后的香蒲材料 268 g(通过静态释放实验统计所得).两个实验组沿水流方向平行布置,长宽高尺寸均为 1.5 m、0.5 m 和 0.7 m.

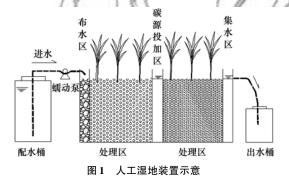


Fig. 1 Schematic of a constructed wetland

反应器沿水流方向分为均匀布水区、前段处理区、香蒲投加区、后段处理区以及集水区,内部垂直水流方向的隔板均做穿孔处理. 均匀布水区采用粒径约为(35±5)mm的砾石,前段处理区采用(20±5)mm砾石为填料,香蒲投加区放入做好的装配式板框,后段处理区填充(10±5)mm的卵石. 该人工湿地反应器的有效容积约175 L,水力停留时间为4 d,水力负荷为29.17 L·(d·m²)<sup>-1</sup>. 处理区种植的芦苇采自河岸边,总共种植约50 棵. 反应器从2018年4月开始采用连续流的方式运行,通过向自来水中添加葡萄糖、NH<sub>4</sub>Cl、KNO<sub>3</sub>和 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>以提供COD、NH<sub>4</sub>\*、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 TP来模拟微污染废水. 配好的实验进水中各种污染物浓度长期测量平均值如表1所示.

表 1 实验进水中各污染物浓度

Table 1	Concentration	of	pollutants	in	the	influent
rabic r	Concentiation	OI	ponutants	111	uic	minucin

污染物种类	COD	TN	$NO_3^-$ -N	$\mathrm{NH_4^+}$ -N	TP
浓度/mg·L-1	59 ± 6. 11	29. 74 ± 2. 91	20. 14 ± 1. 06	$9.32 \pm 0.48$	1. 94 ± 0. 12

#### 1.5 水质测定及分析方法

人工湿地反应器运行期间,每 5 d(同一时刻)对两个系列人工湿地的进、出水进行取样分析,测定水体各项污染物指标. 其中 DO、pH、ORP 和温度采用哈希 HQ30d53LED<sup>TM</sup>测定,TN、NO $_3$ -N、TP和 COD的测定方法按照文献[25]的方法进行测定. 所有数据用 2018版 Excel 进行统计处理,用SPSS 21.0 软件做差异性分析,当 P < 0.05时可认为数据存在明显差异性. 本实验检测各污染物的水质指标测定方法见表 2.

表 2 水质指标测定方法

Table 2 Methods for the determination of water quality indicators

编号	监测指标	方法
1	COD	快速消解-分光光度法
2	TN	碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法
3	$NO_3^-$ -N	氨基磺酸紫外分光光度法
4	TP	过硫酸钾消解-钼锑抗分光光度法
5	VFA	气相色谱仪

#### 2 结果与讨论

## 2.1 香蒲静态释放特性

## 2.1.1 COD 释放规律

图 2 为静态释放实验中 COD 的变化特性,由图可知预处理对香蒲 COD 释放均有较为显著的影响(P<0.05).本实验数据显示,3组实验均在开始就达到 COD 的最大释放量,然后在9 d 内迅速下降至 100 mg·L<sup>-1</sup>以下并逐渐趋于稳定.简单处理、酸热处理和碱热处理香蒲 COD 最大释放量分别为289.52、168.71 和174.53 mg·L<sup>-1</sup>,而稳定释放期3组香蒲的碳源平均释放量则保持在39.23、52.77和75.64 mg·L<sup>-1</sup>.通过衡量计算得出3组香蒲的全周期碳源平均释放量分别为54.53、67.38和89.61 mg·L<sup>-1</sup>,不同预处理香蒲释放呈现出逐渐增加的趋势,尤其是碱热处理释放效果最好,实验初期 COD

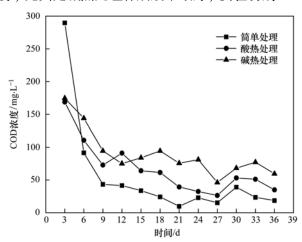


图 2 静态释放实验 COD 变化

Fig. 2 Changes in COD during the released experiment

浓度最高是因为香蒲表面的可溶性碳源碎屑的集中释放<sup>[26-28]</sup>,酸热、碱热处理香蒲 COD 释放量在实验初期低于简单处理<sup>[29]</sup>.

#### 2.1.2 TN 释放规律

如图 3 所示,香蒲采取不同的预处理后,TN 释放规律与 COD 类似. 实验期间简单处理、酸热处理和碱热处理香蒲的 TN 平均释放量分别为 2.54、2.08 和 1.99 mg·L<sup>-1</sup>,3 组均在实验开始达到最大释放量,且在稳定释放期间氮素的释放速度相差不大. 整个实验周期中,简单组的总氮累积量(30.53 mg·L<sup>-1</sup>)大于其他两组,而酸热(25.05 mg·L<sup>-1</sup>)和碱热(23.77 mg·L<sup>-1</sup>)组则相差不大.

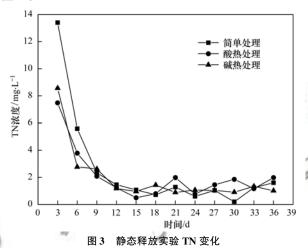


Fig. 3 Changes in TN during the released experiment

### 2.1.3 VFA 释放特性

3 种植物材料静态释放的 VFA 测定指标分别 为乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸和戊酸,其中 呈现明显渐变规律的为乙酸和丙酸. 由图4可知,3 种材料释放乙酸、丙酸总体趋势与 COD 释放规律 不同:简单处理组在开始便达到最大释放量,随即 迅速下降并维持在较低水平, 酸热、碱热处理开始 处于中等释放水平,但在随后的6~10 d加快释放 速度, 而此时简单组几乎没有释放能力. 不同预处 理组之间的释放情况差异明显. 针对乙酸释放, 简 单、酸热、碱热处理香蒲平均释放量为10.51、 14.78 和 18.61 mg·L<sup>-1</sup>, 碱热处理香蒲释放量最 大, 比酸热处理高出 26%. 通过数据衡算得出, 酸 热、碱热处理组 39 d 累计释放量分别为 43.12 mg·L<sup>-1</sup>和 42.52 mg·L<sup>-1</sup>,未表现出明显差异性,且 总体含量较低. 分析乙酸占 COD 的质量分数可知, 3 种处理的乙酸占比分别为 19.3%、22.0% 和 20.8%, 三者差别不大, 因为香蒲碳源在分解释放 过程中, 小分子(不饱和脂肪酸)和大分子长链有机 物同时逸出到水体中, 所以预处理并不会提高乙酸

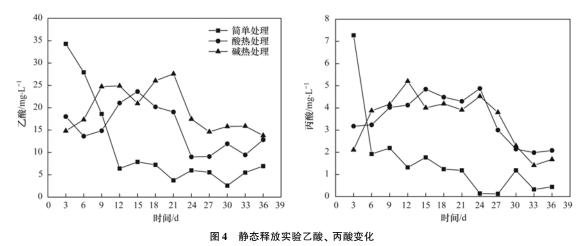


Fig. 4 Changes in acetic acid and propionic acid during the released experiment

占比,只会增加其在系统中的总量.由此可认为,导致不同预处理植物材料 COD 释放量存在差异的原因是乙酸释放量不同.

#### 2.2 反硝化特性

#### 2.2.1 不同预处理对硝氮去除率影响

图 5 表示不同实验组中硝氮去除率变化情况. 可以看出, 投加不同预处理香蒲的反硝化速率随着 时间表现出逐步减弱的趋势,3组之间呈现出明显 的差异性(P<0.05). 在实验前6d,3组实验中的 硝酸盐去除率都在84%以上,表明实验初期3组香 蒲释放出大量易被反硝化菌利用的可溶性碳,能大 大增强反硝化速率. 实验9 d 后, 简单处理香蒲组 的硝酸盐去除率迅速下降,稳定在23%左右,这是 因为简单处理香蒲只做了剪短,并没有对植物纤维 结构造成任何破坏,香蒲表面黏附的可溶性碳源耗 尽后,剩下完整坚硬的纤维质不能为微生物继续补 充碳源,导致后期碳源释放量不足,反硝化速率迅 速降低[30,31]. 而酸热处理、碱热处理组对硝酸盐的 去除有短暂的下降,之后又保持在较高的水平,直 到进行到24 d 后发生明显下降的趋势. 这是因为预 处理已经破坏了香蒲纤维素结构, 使其在浸泡过程 中可逐渐分解释放出小分子有机物.

简单处理、酸热处理、碱热处理香蒲材料对硝酸盐的平均去除率分别为23.5%、67.2%和75.2%.通过计算发现3种预处理香蒲的累积硝酸盐去除量排列依次为:碱热处理(240.52 mg)>酸热处理(215.1 mg)>简单处理(75.15 mg).

反硝化速率是表征反硝化作用强度的一个重要指标,本实验分析了水力停留时间为 24 h 的情况下,投加不同预处理香蒲材料的反硝化速率,反硝化速率可采用式(1)进行计算,计算结果见表 3.

 $V_{\rm DN} = [\Delta \rho(\tilde{m}_{\rm M}) + 0.6 \times \Delta \rho(\tilde{m}_{\rm M})]/\Delta t$ 

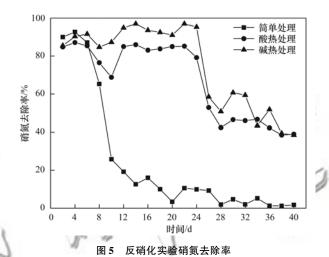


Fig. 5 Changes in nitrate-removal rates during denitrification

式中, $\Delta \rho$ (硝氮)表示进出水硝氮浓度变化,单位为 $mg \cdot L^{-1}$ ; $\Delta \rho$ (亚硝氮)表示进出水中亚硝氮浓度变化,单位为 $mg \cdot L^{-1}$ ; $\Delta t$ 表示水力停留时间,取24 h.

表 3 不同预处理下反硝化速率

Table 3 Denitrification rates using different pretreatments

预处理方式	简单处理	酸热处理	碱热处理
反硝化速率/mg·(L·h) -1	0. 18	0.44	0. 51

由表 3 可知,投加经过化学处理的香蒲材料对反硝化强化作用明显,酸热、碱热处理反硝化速率分别为 0.44 mg·(L·h)<sup>-1</sup>和 0.51 mg·(L·h)<sup>-1</sup>,尤其是碱热组最高,是简单组的 2.83 倍.表明碱热处理的香蒲具有最好的增强反硝化的作用,植物材料表现出了较好的持续释碳能力,能够长时间为系统提供电子供体保证反硝化作用的进行.

#### 2.2.2 不同预处理对亚硝氮浓度影响

图 6 所示不同实验组中亚硝氮含量变化,可看出 3 组实验的亚硝氮含量变化趋势基本一致,都是 先保持一段平稳后出现缓慢上升趋势.数据分析发 现,3组实验开始的亚硝氮含量并无差异,浓度稳定在0.3~0.5 mg·L<sup>-1</sup>运行了24 d左右,之后系统亚硝氮含量开始上升,其中简单处理组上升速度最快.整体看来,三者的亚硝氮平均浓度为0.52、0.40 和0.31 mg·L<sup>-1</sup>,碱热处理组含量最低.亚硝氮作为硝化反应的反应物,间接地参与了反硝化过程,实验初始时系统内碳源充足,微生物有足够的有机物来进行反硝化作用,此时各个价态的氮元素转化顺利,没有或者很少发生积累的现象.随着碳源不断消耗,反硝化进程受阻,导致上游反应物产生堆积,堆积速度取决于碳源减少的速度.通过数据衡算不难发现,简单处理组后期的累积速度(斜率)最大,碱热组最小,充分说明碱热香蒲在实验后期能够提供充分碳源供给反硝化作用.

结合静态释放及反硝化特性的研究不难发现,酸热、碱热处理虽然在前期流失了部分可溶性碳源,实验刚开始的释放物质浓度均低于简单组,但是化学预处理尤其是碱热处理一定程度上破坏了香蒲纤维素、半纤维素以及木质素结构,使得实验初期可溶性小分子有机物被消耗完后,反硝化菌能够继续利用破坏分解后的碳源,并且该类碳源具有长期稳定释放的特点.综合以上情况,为了提高人工湿地脱氮效果,经过碱热处理的香蒲比较适合作为人工湿地外加植物固体碳源.

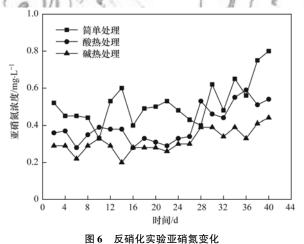


Fig. 6 Changes in nitrite-removal rates during denitrification

# 2.3 投加碱热处理香蒲对人工湿地脱氮影响

#### 2.3.1 对出水 COD 的影响

图 7 表示人工湿地装置稳定运行期间,进出水的 COD 浓度变化. 从中可以看出,两组人工湿地系统为同一实验进水,平均浓度区间为(56.12 ± 3.14)  $mg \cdot L^{-1}$ ,空白组和碱热处理香蒲组出水 COD 平均浓度则分别为 5.59  $mg \cdot L^{-1}$ 和 18.92  $mg \cdot L^{-1}$ ,对应的去除率分别为 90.2% 和 66.3%. 装置运行期间,两组人工湿地系统出水 COD 浓度较为稳定,

没有发生较大波动,但碱热处理香蒲组出水 COD 随时间缓慢下降,从开始的 27 mg·L<sup>-1</sup>下降到末期的 10 mg·L<sup>-1</sup>,说明随着微生物逐步适应并利用分解的小分子碳源,系统反硝化效率也在逐渐加强。碱热处理香蒲组出水 COD 较高的原因是随着植物碳源的半纤维素和纤维素逐渐水解而不断释放出有机物,没有及时被微生物有效利用的小分子有机物就随水流排出系统,但是数据表示剩余 COD 排出对湿地系统出水水质的影响较小. 结果表明,植物固体碳源的添加一定程度上增加了人工湿地出水中有机物的含量,能为反硝化菌提供充足的可溶性碳源,在不显著影响出水水质的前提下,增加系统的电子供体数量,补强反硝化作用.

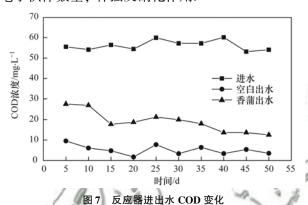


Fig. 7 Changes in the COD of the influent and effluent of the reactor

# 2.3.2 对 TN 去除的影响

图 8 描述了人工湿地进出水的 TN 浓度变化趋 势. 可以看出, 两组湿地系统进水 TN 平均浓度为 (29.74±1.98) mg·L<sup>-1</sup>, 空白组和香蒲组出水 TN 差异较大,分别为 17.56 和 11.38 mg·L<sup>-1</sup>,相应地 平均去除率为39.6%和61.7%,整个实验过程中 两组湿地对于 TN 的累计去除量也有较大差异, 香 蒲组累计去除 TN 约 127.10 mg, 相比于空白组的 79.59 mg 提高 59.7%. 结果表明, 通过向人工湿地 系统内投加植物碳源可有效提高湿地对微污染废水 中 TN 的去除. 针对 C/N 为 2, 硝氮占比高的微污 染废水的净化, 硝氮去除效果好坏直接影响废水 TN 的去除效率. 由于反硝化作用是一群异养性微 生物完成的生物化学过程,该类兼性菌在缺氧条件 下将亚硝氮和硝氮还原为气态氮. 而反硝化过程中 受环境因素影响较大, 其中碳氮比就是个重要的因 子. 对于低 COD 废水而言, 微生物很快就能将可生 物降解的碳源进行降解,但后期由于得不到足够的 碳源补充,会导致反硝化速率降低很快,造成总氮 去除效果下降. 通过向人工湿地投加植物碳源, 不 仅为反硝化补充了足够的电子供体,还可以为反硝 化菌群提供生存载体和适宜的生长环境, 能显著提 高人工湿地对微污染废水的 TN 去除率[32].

投加香蒲后的人工湿地不仅脱氮效果明显,对水体中总磷的去除作用也有提升.可能因为在缺氧-厌氧环境下,反硝化菌利用硝氮作为电子受体,产生与氧同样的摄磷反应,能将反硝化脱氮与生物除磷两个相对独立的过程联系在一起<sup>[33,34]</sup>.湿地系统进水 TP 平均浓度为(1.95±0.04) mg·L<sup>-1</sup>,两组湿地 出水 TP 的浓度则分别为 1.26 和 0.99 mg·L<sup>-1</sup>,对应的平均去除率为 31.4% 和 48.8%,充分说明投加香蒲碳源可以在不显著提升 COD、有效去除 TN 的情况下对 TP 也有不错的去除效果.

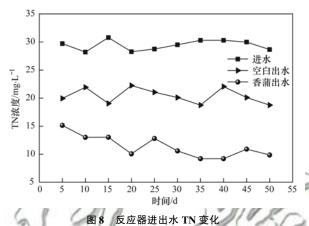


Fig. 8 Changes in the TN in the influent and effluent of the reactor

#### 3 结论

- (1)静态释放结果表明,碱热处理香蒲释放COD能力最强,平均释放为89.57 mg·L<sup>-1</sup>,明显高于简单处理、酸热处理的54.45 mg·L<sup>-1</sup>和67.27 mg·L<sup>-1</sup>,说明碱热处理可有效提高香蒲持续稳定释碳能力.
- (2) VFA 结果表明,释放物质中乙酸含量最高. 3 种预处理香蒲的乙酸平均释放为 10.51、14.78 和18.61 mg·L<sup>-1</sup>,计算得乙酸占 COD 的质量分数分别为 19.3%、22.0% 和 20.8%,差异不明显; 丙酸释放未体现出明显规律性. 结果表明,预处理可有效提高香蒲释放碳源的速度和总量,从而起到增强反硝化的作用.
- (3)反硝化实验中,投加碱热处理香蒲时系统 反硝化效果最好,且未显著提高系统出水 COD 浓 度.3种预处理香蒲硝酸盐累积去除量依次为:碱 热处理(240.52 mg)>酸热处理(215.1 mg)>简单 处理(75.15 mg).
- (4)人工湿地装置实验表明,投加碱热处理香 蒲可在不显著提高湿地出水 COD 浓度的前提下, 明显提升湿地 TN 去除率,相比于未投加碳源的人 工湿地 TN 去除率提高 30.3%.同时可以促进对磷

的去除,香蒲组的 TP 去除率相较于空白组提高 33.9%,说明投加碱热处理香蒲可起到同步强化脱 氮除磷的效果.

#### 参考文献:

- [1] 黄锦楼, 陈琴, 许连煌. 人工湿地在应用中存在的问题及解决措施[J]. 环境科学, 2013, **34**(1): 401-408.

  Huang J L, Chen Q, Xu L H. Problems and countermeasures in the application of constructed wetlands [J]. Environmental Science, 2013, **34**(1): 401-408.
- [2] 刘然彬, 赵亚乾, 沈澄, 等. 人工湿地在"海绵城市"建设中的作用[J]. 中国给水排水, 2016, **32**(24): 49-53, 58. Liu R B, Zhao Y Q, Shen C, *et al.* Application of constructed wetlands to construction of sponge city [J]. China Water & Wastewater, 2016, **32**(24): 49-53, 58.
- [3] 徐德福,潘潜澄,李映雪,等. 生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响[J]. 环境科学,2018,39(7):3187-3193.
  - Xu D F, Pan Q C, Li Y X, et al. Effect of biochar on root morphological characteristics of wetland plants and purification capacity of constructed wetland [J]. Environmental Science, 2018, 39(7): 3187-3193.
- [4] Hollister G C, Bisogni J J, Lehmann J. Ammonium, nitrate, and phosphate sorption to and solute leaching from biochars prepared from corn stover (*Zea mays* L.) and oak wood (*Quercus* spp.)
   [J]. Journal of Environmental Quality, 2013, 42 (1): 137-144.
- [5] Abou-Elela S I, Golinielli G, Abou-Taleb E M, et al. Municipal wastewater treatment in horizontal and vertical flows constructed wetlands [J]. Ecological Engineering, 2013, 61: 460-468.
- [6] 易乃康,彭开铭,陆丽君,等.人工湿地植物对脱氮微生物活性的影响机制研究进展[J].水处理技术,2016,42(4):12-16.
  - Yi N K, Peng K M, Lu L J, et al. Research advances on the influence mechanism of wetland plants on microbial activity in nitrogen removal [J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42 (4): 12-16.
- [7] Martín M, Gargallo S, Hernández-Crespo C, et al. Phosphorus and nitrogen removal from tertiary treated urban wastewaters by a vertical flow constructed wetland [J]. Ecological Engineering, 2013, 61: 34-42.
- [8] Lu S L, Hu H Y, Sun Y X, et al. Effect of carbon source on the denitrification in constructed wetlands [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(8): 1036-1043.
- [9] 姜应和,李瑶,张莹,等. NO<sub>3</sub>-N负荷对树皮填料人工湿地早期反硝化及释碳速率的影响[J]. 环境科学, 2017, 38 (5): 1898-1903.

  Jiang Y H, Li Y, Zhang Y, et al. Effects of NO<sub>3</sub>-N loading on the early-period efficiency of denitrification and carbon releasing in constructed wetland filled with bark [J]. Environmental Science, 2017, 38(5): 1898-1903.
- [10] O'Luanaigh N D, Goodhue R, Gill L W. Nutrient removal from on-site domestic wastewater in horizontal subsurface flow reed beds in Ireland [J]. Ecological Engineering, 2010, 36 (10): 1266-1276.
- [11] Yousefi Z, Mohseni-Bandpei A. Nitrogen and phosphorus removal from wastewater by subsurface wetlands planted with *Iris pseudacorus*[J]. Ecological Engineering, 2010, **36**(6): 777-782.
- [12] 殷芳芳,王淑莹,昂雪野,等.碳源类型对低温条件下生物 反硝化的影响[J]. 环境科学,2009,30(1):108-113.

- Yin F F, Wang S Y, Ang X Y, et al. Effects of carbon source types on denitrification performance at low temperature [ J ]. Environmental Science, 2009, **30**(1): 108-113.
- [13] Elefsiniotis P, Wareham D G, Smith M O. Use of volatile fatty acids from an acid-phase digester for denitrification [J]. Journal of Biotechnology, 2004, 114(3): 289-297.
- [14] 宫政. 固相碳源强化人工湿地脱氮研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [15] 杨飞飞,吴为中. 以 PHBV 为碳源和生物膜载体的生物反硝化研究[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(7): 1703-1708. Yang F F, Wu W Z. Biological denitrification using PHBV as carbon source and biofilm carrier [J]. China Environmental Science, 2014, **34**(7): 1703-1708.
- [16] 封羽涛, 吴为中. 可降解聚合物 PCL、PBS 在低有机污染水中固相反硝化脱氮效果比较[J]. 生态环境学报, 2011, **20** (6-7): 1127-1132.

  Feng Y T, Wu W Z. The comparison of nitrogen removal effect between biodegradable polymers of PCL and PBS in the low organic pollution water [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2011, **20**(6-7): 1127-1132.
- [17] Peng Y Z, Ma Y, Wang S Y. Denitrification potential enhancement by addition of external carbon sources in a predenitrification process [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(3): 284-289.
- [18] Khan S T, Horiba Y, Takahashi N, et al. Activity and community composition of denitrifying bacteria in poly (3hydroxybutyrate-co- 3-hydroxyvalerate )-using solid-phase denitrification processes [J]. Microbes and Environments, 2007, 22(1): 20-31.
- [19] Biedermann J, Schloe K T, Sü? muth R, et al. Interaction between poly- 3-hydroxybutyrate-co- 3-hydroxyvalerate and a denitrifying Pseudomonas strain [J]. Canadian Journal of Microbiology, 1997, 43(6): 561-568.
- [20] 周海红, 赵璇, 王建龙. 利用可生物降解聚合物去除饮用水源水中硝酸盐[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2006, 46 (3): 434-436.

  Zhou H H, Zhao X, Wang J L. Removal of nitrates from drinking water using biodegradable polymers as both substrate and biofilm
  - water using biodegradable polymers as both substrate and biofilm carrier [ J ]. Journal of Tsinghua University ( Science and Technology) , 2006 ,  $\bf 46 \, (3) \, : \, 434\text{-}436 \, .$
- [21] Greenan C M, Moorman T B, Parkin T B, et al. Denitrification in wood chip bioreactors at different water flows [J]. Journal of Environmental Quality, 2009, 38(4): 1664-1671.
- [22] 晋凯迪,于鲁冀,陈涛,等. 植物碳源调控对人工湿地脱氮效果的影响[J]. 环境工程学报,2016,10(10):5611-5616.
  - Jin K D, Yu L J, Chen T, *et al*. Effect of adding plant carbon on nitrogen removal in constructed wetland [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(10): 5611-5616.
- [23] Wen Y, Chen Y, zheng N, et al. Effects of plant biomass on

- nitrate removal and transformation of carbon sources in subsurface-flow constructed wetlands [ J ]. Bioresource Technology, 2010, 101(19): 7286-7292.
- [24] 邵留, 徐祖信, 金伟, 等. 以稻草为碳源和生物膜载体去除水中的硝酸盐[J]. 环境科学, 2009, **30**(5): 1414-1419. Shao L, Xu Z X, Jin W, *et al.* Nitrate removal from wastewater using rice straw as carbon source and biofilm carrier [J]. Environmental Science, 2009, **30**(5): 1414-1419.
- [25] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- [26] 席国赟,张璐鑫,王晓昌.木质纤维素厌氧消化产甲烷的化学预处理方法研究进展[J].纤维素科学与技术,2017,25(2):77-84.
  - Xi G Y, Zhang L X, Wang X C. Recent progress in study on chemical technology for pretreating lignocellulose to methane production in anaerobic digestion [J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2017, 25(2): 77-84.
- [27] Nges I A, Li C, Wang B, et al. Physio-chemical pretreatments for improved methane potential of Miscanthus lutarioriparius [J]. Fuel, 2016, 166: 29-35.
- [28] Kaur K, Phutela U G. Enhancement of paddy straw digestibility and biogas production by sodium hydroxide-microwave pretreatment[J]. Renewable Energy, 2016, 92: 178-184.
- [29] 裴廷权,杨小毛,刘欢,等.不同缓释碳源对低碳氮比污水反硝化的影响[J]. 工业水处理, 2013, **33**(5); 40-43. Pei T Q, Yang X M, Liu H, et al. Effect of different sustained-release carbon source on the denitrification of low C/N wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2013, **33**(5); 40-43.
- [30] 赵文莉, 郝瑞霞, 李斌, 等. 预处理方法对玉米芯作为反硝化固体碳源的影响[J]. 环境科学, 2014, 35(3): 987-994. Zhao W L, Hao R X, Li B, et al. Effects of pretreatment methods on corncob as carbon source for denitrification [J]. Environmental Science, 2014, 35(3): 987-994.
- [31] Chu L B, Wang J L. Nitrogen removal using biodegradable polymers as carbon source and biofilm carriers in a moving bed biofilm reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170 (1): 220-225.
- [32] Ovez B. Batch biological denitrification using Arundo donax, Glycyrrhiza glabra, and Gracilaria verrucosa as carbon source [J]. Process Biochemistry, 2006, 41(6): 1289-1295.
- [33] 孙文杰, 佘宗莲, 关艳艳, 等. 垂直流人工湿地净化污水的研究进展[J]. 安全与环境工程, 2011, **18**(1): 25-28, 44. Sun W J, She Z L, Guan Y Y, *et al.* Research progress of sewage purification in vertical flow wetland [J]. Safety and Environmental Engineering, 2011, **18**(1): 25-28, 44.
- [34] 李剑波, 闻岳, 赵星洁, 等. 有机物对人工湿地基质除磷影响研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(7): 1880-1883. Li J B, Wen Y, Zhao X J, *et al.* Effect of organic matter on phosphorus removal for substrate in constructed wetland [J]. Environmental Science, 2008, **29**(7): 1880-1883.

# **HUANJING KEXUE**

Environmental Science (monthly)

Vol. 40 No. 10 Oct. 15, 2019

# **CONTENTS**

Vertical Distribution and Transport of PM <sub>2,5</sub> During Heavy Pollution Events in the Jing-Jin-Ji Region	XIAO Zhi-mei, XU Hong, LI Peng, et al. (4303)
Source Apportionment of Air Pollutants for a Typical Pollution Event in Zhaoqing	·· CHANG Shu-cheng, LIAO Cheng-hao, ZENG Wu-tao, et al. (4310)
Diurnal Variations and Source Analysis of Water-soluble Compounds in PM <sub>2,5</sub> During the Winter in Liaocheng City	
Emission Characteristics of Exhaust PM and Its Carbonaceous Components from China III to China IV Diesel Vehicles in Shenya	ang ··· ZHAO Xue-yan, WANG Jing, ZHU Sheng-nan, et al. (4330)
$Characteristics \ of \ Heavy \ Metal \ Pollutants \ of \ PM_{2.5} \ from \ Open \ Burning \ of \ Municipal \ Solid \ Waste \ (MSW) \ and \ the \ Associated \ Extended \ Pollutants \ of \ PM_{2.5} \ from \ Open \ Burning \ of \ Municipal \ Solid \ Waste \ (MSW) \ and \ the \ Associated \ Extended \ Pollutants \ of \ PM_{2.5} \ from \ Open \ Burning \ of \ Municipal \ Solid \ Waste \ (MSW)$	xposure Health Risks
	CHENG Ke, JI Wan-wan, HAO Wei-wei, et al. (4337)
Size Distribution Characteristics and Inhalation Exposure of Particle-Bound PAHs in an Industrial City	
High-frequency Evolution of Urban Atmospheric Ammonia and Ammonium and Its Gas-to-Particle Conversion Mechanism in Nan	njing City ·····
Optical Absorption Properties of Brown Carbon Aerosols in Guangzhou	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
Characteristics and Source Apportionment of Ambient VOCs in Spring in Zhengzhou	
Raw Materials and End Treatment-based Emission Factors for Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent Use So	ources
Source Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Typical Solvent-based Industries in Beijing	
Emission Characteristics of IVOCs from the Combustion of Residential Solid Fuels and the Impact of Burning Temperature	* **
Evaluation of MACC Reanalysis Ozone Data over China Using Ground-based and AIRS Satellite Observations	
Hydrolysis of COS over MgAl Mixed Oxides Derived from Hydrotalcites	
Chemical Characteristics and Ionic Sources of Precipitation in the Source Region of the Yangtze River  Effects of Continuous Extreme Rainfall on Water Quality of the Dongjiang River Basin	
Correlation Analysis of Water Quality Between Lake Inflow and Outflow; A Case Study of Poyang Lake	
, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	0 0 0
Spatio-temporal Distribution Characteristics of the Water Quality in the Jinze Reservoir and Its Inflow  Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Taihu Lake, China	
Temporal and Spatial Variations in the Conductivity in Different Media in Tainu Lake, China Uncertainty and Sensitivity Analysis of Phosphorus Model Parameters in Large Shallow Lakes	
Spatio-temporal Variations in Aquatic Vegetation Cover and the Potential Influencing Factors in Lake Hongze Based on MODIS I	
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients in the Surface Sediments of a Macrophyte-Dominated Zone in Lake Taihu	
Composition and Distribution of Biodegradable Compounds in the Macrophyte Dominated Zone of Lake Taihu	
Temporal and Spatial Variation of Zooplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Diansha	
Geochemical Characteristics and Ecological Significance of Carbon Isotopes in Groundwater Under the Influence of Different Lan	Id Use Types in Karst Areas
Temporal Response of Subterranean Karst Stream Hydrochemistry to Urbanization	
Hydrochemical Characteristics of Karst Groundwater in the Mountains of Northern Bazhong City, China	
region of Fe( $II$ ), Mn( $II$ ), and NH <sub>4</sub> + N by Using $\delta$ -MnO <sub>2</sub> Coated Zeolite	
Strengthening Effect of Different Cattail Pretreatment Methods on the Denitrification of Horizontal Subsurface Flow in a Construc	
Strengthening Effect of Different Canadi Freneaument methods on the Demittingation of Horizonial Subsurface Flow in a Constitue	XIONG lia-ging LII Xue-hin ZHENG Yu-cong et al. (4562)
Short-cut Nitrification Start-up and Optimization of Operating Conditions Under Different Control Strategies	
Start-up of a Three-stage PN/A Granular Sludge Reactor for Treating Wastewater with High Concentrations of Ammonia	
Removal of Hydrogen Sulfide Produced in a Municipal WWTP Using a Biotrickling Filter with Polypropylene Rings as the Packi	
7. 4	SUN Shi-hao, JIA Ti-pei, CHEN Kai-qi, et al. (4585)
Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Typical Industrial Areas of Ch	
Absorption Characterization and the Identification of Factors Influencing Five Organophosphate Esters in Water-Soil System · · · · ·	
Adsorption and Interaction of Cu <sup>2+</sup> and Pb <sup>2+</sup> on BS-12 Amphoteric Modified Bentonites	BU Shuai-bin, MENG Zhao-fu, Sambath Yek, et al. (4611)
Concentration Characteristics, Source Analysis, and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in a Peak-cluster De	
	HONG Tao, KONG Xiang-sheng, YUE Xiang-fei (4620)
Cd Accumulation and Risk Assessment for Arable Soils in the Karst Region of Northern Luodian, Guizhou	TANG Qi-lin, LIU Xiu-ming, LIU Fang, et al. (4628)
Safe Utilization of Paddy Soils Lightly Polluted with Cadmium in Western Chongqing	LI Na, HE Hong-zhou, FENG Ai-xuan, et al. (4637)
Accumulation of Cd in Different Crops and Screening of Low-Cd Accumulation Cultivars	······ CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, BAI Yu-jie, et al. (4647)
Absorption and Transportation of Selenium Nanoparticles in Wheat and Rice	WANG Ya-qi, ZHU Li-na, LI Kui, et al. (4654)
Effects of Microplastics on the Growth, Physiology, and Biochemical Characteristics of Wheat (Triticum aestivum)	LIAO Yuan-chen, Nazygul·Jahitbek, LI Mei, et al. (4661)
Regulation and Mechanism of a Dregs Biochar Matrix Combined with Maifanite on a Soil-Ryegrass System · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	XIAO Liang-liang, DING Yuan ( 4668 )
Microbial Community Structure and the Distribution of Antibiotic Resistance Genes in Soil Contaminated by Sulfamethoxazole	
Dynamics of Antibiotic Resistance Genes During the Municipal Solid Waste Leachate Treatment	
Effects of Manure Application Rates on the Soil Carbon Fractions and Aggregate Stability	
Effects of Irrigation and Biochar Application on the Respiratory Temperature Sensitivity of Paddy Soil	
$Response \ of \ Soil \ CO_2 \ Emissions \ to \ Straw-returning \ in \ Citrus/Mushroom \ Intercropping \ Systems$	
Effects of Warming and Straw Application on Soil Microbial Biomass Carbon and Nitrogen and Bacterial Community Structure	9 9
Simulated Ozone Damage on Gross Primary Productivity (GPP) in a Winter Wheat Field	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, WANG Sheng, et al. (4725)
Spatial and Temporal Variations in Fertilizer Use Across Prefecture-level Cities in China from 2000 to 2015	PAN Xiao-dong, LI Pin, FENG Zhao-zhong, et al. (4733)