

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放	何吉成(1)
北京上甸子站气相色谱法大气CH ₄ 和CO在线观测方法研究	汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)
2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子	朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)
广东东江流域多氯萘的大气沉降研究	王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)
塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征	段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)
紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究	王灿,席劲瑛,胡洪营,姚远(32)
春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征	丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)
春季胶州湾海水汞的形态研究	许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)
丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素	蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)
塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化	陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)
某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟	马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)
北京市城市降雨径流水质评价研究	侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)
重庆市路面降雨径流特征及污染源解析	张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)
沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究	陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)
Pd/TiO ₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究	张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)
pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响	冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)
给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究	陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)
安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价	宋大平,庄大方,陈巍(110)
染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析	曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)
间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究	谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)
pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响	庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)
硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究	吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)
农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用	徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)
高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究	廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)
活性污泥对四环素的吸附性能研究	陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)
加油站油类污染物自然衰减现场试验研究	贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)
生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法	宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)
利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为MUCT工艺运行控制参数	王晓玲,尹军,高尚(175)
数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响	董峰,张捍民,杨凤林(181)
不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响	刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)
间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究	曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)
鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究	陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)
北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估	陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)
外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究	杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)
赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建	朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究	别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)
纳米TiO ₂ 对短裸甲藻的毒性效应	李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)
苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险	李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)
电子废物拆解区农业土壤中PCNs的污染水平、分布特征与来源解析	王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)
洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险	刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)
湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价	刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)
广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律	项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)
缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究	吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)
可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复	付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)
胡敏酸对汞还原能力的测定和表征	江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)
Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响	黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)
油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究	张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)
利用PCR-DGGE分析未开发油气田地微生物群落结构	满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)
黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与AMF群落多样性研究	封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)
鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析	张健,关连珠,颜丽(323)
杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响	赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)
《环境科学》征稿简则(7)	
《环境科学》征订启事(19)	
信息(47,70,202,304)	

外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究

杨慧^{1,3}, 刘志华^{1,3}, 李小明^{1,2,3*}, 杨麒^{1,3*}, 方丽^{1,3}, 黄华军^{1,3}, 曾光明^{1,3}, 李硕⁴

(1. 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 广西大学环境学院, 南宁 530004; 3. 环境生物与控制教育部重点实验室(湖南大学), 长沙 410082; 4. 中机国际工程设计研究院有限责任公司, 长沙 410007)

摘要: 以剩余污泥作为接种液和基质, 探讨了外加酶(中性蛋白酶、 α -淀粉酶)强化单室型剩余污泥微生物燃料电池产电效率的可行性, 研究了酶投加量对微生物燃料电池的产电特性及剩余污泥减量的影响. 结果表明, 在相同条件下, 实验组产生的最大功率密度远远高于对照组; 当酶的总投加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 最大输出功率密度及污泥水解效率达到最大, 即中性蛋白酶组的最大功率密度、库仑效率、TCOD 去除率、TSS 去除率、VSS 去除率分别为 $507 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 、3.98%、88.31%、83.18%、89.03%, 而 α -淀粉酶组则分别为 $700 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 、5.11%、94.09%、98.02%、98.80%. 本实验采用向剩余污泥中投加酶的方法, 成功增强了微生物燃料电池的产电效率, 同时对剩余污泥有效地进行了处理, 为微生物燃料电池的实际应用提供了新途径.

关键词: 剩余污泥; 外加酶; 微生物燃料电池; 功率密度; 减量化

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)01-0216-06

Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme

YANG Hui^{1,3}, LIU Zhi-hua^{1,3}, LI Xiao-ming^{1,2,3}, YANG Qi^{1,3}, FANG Li^{1,3}, HUANG Hua-jun^{1,3}, ZENG Guang-ming^{1,3}, LI Shuo⁴

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. College of Environment, Guangxi University, Nanning 530004, China; 3. Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control (Hunan University), Ministry of Education, Changsha 410082, China; 4. China Machinery International Engineering Design & Research Institute Co. Ltd, Changsha 410007, China)

Abstract: In this paper the feasibility of enhanced electricity generation of microbial fuel cell fed surplus sludge by additional enzymes (neutral protease and α -amylase) was discussed. The effect of dosage of additional enzyme on characteristics of electricity generation of the surplus sludge microbial fuel cell (SSMFC) and the reduction of surplus sludge were investigated. The results indicated that the maximum output power density of the group of experiment was higher than that of control under the same condition. Moreover, the maximum output power density, coulomb efficiency, efficiency of reducing TCOD, efficiency of reducing TSS and efficiency of reducing VSS reached up to $507 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ($700 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$), 3.98% (5.11%), 88.31% (94.09%), 83.18% (98.02%) and 89.03% (98.80%) respectively for protease (α -amylase) at the dosage of $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. This study demonstrated that additional enzyme greatly enhanced the electricity generation of MFC with simultaneous accomplishments of sludge treatment, providing a novel approach for the practical application of microbial fuel cell.

Key words: surplus sludge; additional enzyme; microbial fuel cell; power density; reduction

微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 是将燃料中的化学能直接转化为电能的高效、清洁的新型产电技术^[1-4]. 与传统的燃料电池相比, MFC 具有广泛的燃料来源并能达到产电与污染物处理的双重功效. 目前, 微生物燃料电池已应用于高浓度有机废水^[5-7]、垃圾渗滤液^[8]及工业废水^[9]等的处理, 实现了废水处理的资源化利用, 符合可持续发展战略, 因此近年来正受到国内外研究者的关注.

剩余污泥是活性污泥法处理污水的产物, 含有大量的有机质, 如蛋白质、碳水化合物和脂肪等长链分子有机物, 具备作为 MFC 潜在燃料的条件^[10]. 但是, 这些物质大部分是高分子有机物, 难以被微生物

直接利用. Jiang^[11]、郑晓^[12]等分别研究了以剩余污泥为燃料的双室、单室 MFC 产电特性, 但获得的最大输出功率密度都较低, 污泥中有机物缓慢的水解速率, 限制了 MFC 产电效率. 如何有效地实现污泥中高分子有机物的水解, 提高溶解性化学需氧量浓度, 是强化以剩余污泥为燃料的 MFC 产电特性和污泥减量化的关键. 近年来, 采用外加酶促进污泥水解

收稿日期: 2011-03-08; 修订日期: 2011-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51078128); 国际科技合作项目(2011DFA90740); 湖南省科技计划重点项目(2010WK2012)

作者简介: 杨慧(1985~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物燃料电池, E-mail: zhxyyh@yeah.net

* 通讯联系人, E-mail: xmli@hnu.edu.cn; yangqi@hnu.edu.cn

效率的研究已有不少,酶强化污泥水解技术不仅可以改善污泥消化性能,强化污泥水解效率,且经济效益高,无二次污染问题. Roman^[13]、Pei^[14]、罗琨^[15]等的研究表明纤维素酶、蛋白酶、 α -淀粉酶等能够显著提高剩余污泥水解效率,强化剩余污泥水解. 但利用外加酶促进剩余污泥 MFC 效能的研究国内外鲜见报道.

本实验实现了外加酶强化污泥水解技术和剩余污泥微生物燃料电池 (surplus sludge microbial fuel cell, SSMFC) 的成功结合,考察了酶投加量 ($10 \sim 30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 对 SSMFC 产电效率的影响,并确定最优酶量;分析了系统运行过程中,基质剩余污泥性质及酶活的变化.

1 材料与方法

1.1 SSMFC 装置结构

SSMFC 反应器所采用的无膜单室微生物燃料电池为一圆柱形玻璃容器,有效容积 250 mL,如图 1

所示. 阳极 (面积为 12 cm^2) 为片状石墨电极; 阴极为普通杆状石墨电极 (未做包括镀 Pt 等任何处理), 使其一侧暴露于空气处悬浮状态. 两极之间用铜导线连接,外电路接 $500 \text{ }\Omega$ 电阻 (除测极化曲线外) 作为负载. 采用 USB-1208LS 型电压数字采集卡 (美国 Measurement Computing 公司) 采集输出电压并输入电脑,频率为每 1 min 记录一次.

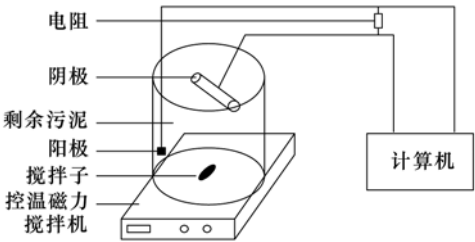


图 1 SSMFC 实验装置

Fig. 1 Surplus sludge microbial fuel cell device

1.2 材料与运行

实验采用的污泥取自长沙第二污水处理厂的剩余污泥 (如表 1).

表 1 剩余污泥特性

Table 1 Characteristics of surplus sludge

指标	pH 值	TCOD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SCOD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TSS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	VSS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
数值	6.82 ~ 7.20	9 116 ~ 14 644	60 ~ 220	9 166 ~ 16 624	5 224 ~ 11 452

实验选用上海杰辉生物科技有限公司的中性蛋白酶、 α -淀粉酶,2 种工业酶如表 2.

表 2 实验中用的酶

Table 2 Enzymes used in the experiment

酶	酶活/ $\text{U} \cdot \text{g}^{-1}$	最适 pH	最适温度
中性蛋白酶	5 000	7.0 ~ 7.8	40°C 左右
α -淀粉酶	6 000	5.5 ~ 7.5	$50 \sim 60^\circ\text{C}$

1.3 实验方法

污泥先经过 24 h 沉淀,弃去上清液,再于 4°C 冰箱中保存备用. 为了减少对系统的影响,使用前先使污泥恢复到室温. 装置运行前,向装有 250 mL 污泥的各容器内分别加入 $200 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ (作为离子添加剂),并依次加入浓度 (以 TCOD 计,下同) 为 5、10 和 $30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 的中性蛋白酶、 α -淀粉酶或相应的失活酶 (900 W 微波消解 5 min,作为对照组). 然后,将反应器置于控温磁力搅拌器上,中性蛋白酶组及其对照组温度为 40°C 、 α -淀粉酶组及其对照组温度为 50°C . 运行过程中不加任何物质,剩余污泥中所含有机物作为底物,并定期刷洗阴极,维持 O_2 的传递速率. 当输出电压降低至 50 mV 时,反应器停止运行,周期结束.

1.4 分析项目与计算方法

TSS、VSS 采用称重法测定; TCOD、SCOD 采用标准重铬酸钾法测定,其中 SCOD 为泥水混合样经离心机 (转速为 $1\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 离心 10 min 后上清液的化学需氧量;上清液中的蛋白质采用 Folin-酚法测定;溶解性糖采用苯酚硫酸法进行测定;淀粉酶活和蛋白酶活均采用国家标准的紫外分光光度法测定.

功率密度 $P (\text{mW} \cdot \text{m}^{-2})$:

$$P = \frac{U^2}{RV} \times 10^3 \tag{1}$$

电流 $I (\text{mA})$:

$$I = U/R \tag{2}$$

式中, U 为电压 (V), R 为外电阻 (Ω), V 为阳极有效面积 (cm^2).

库仑效率 $E^{[16]}$:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n U_i t_i}{RF_i b_i \Delta SV} M \times 100\% \tag{3}$$

式中, U_i 为 t_i 时刻 MFC 输出电压; R 为外电阻; F_i 为法拉第常数, $96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; b_i 为 1 mol COD 所

产生的电子的摩尔数,等于 $4e^- \cdot \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS 为 COD 的去除浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为使用基质体积 (L); M 为氧的相对分子质量,等于 $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

断开电路,连接变阻箱 ($0 \sim 99\,999 \, \Omega$),测定 MFC 在不同外电阻 ($5\,000 \sim 20 \, \Omega$) 下稳态放电时的输出电压,求得电功率密度,绘出极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 酶投加量对 SSMFC 功率密度的影响

由图 2、3 可知,相同条件下,对照组产生的最大功率密度都低于实验组,其原因是 SSMFC 中的微生物只能利用可溶性、易生物降解的有机物,如蛋白质^[17]、碳水化合物^[18]和其他小分子有机物^[19,20].但剩余污泥中的大部分有机物是微生物难以直接利用的固相有机物,在无外加酶的条件下,SSMFC 中液相底物的浓度很低. Oh 等^[21]研究表明,底物浓度低会限制微生物对底物的降解速率,即氧化有机物电子传递速率,从而导致最大输出功率密度低.酶水解作用不仅能促进污泥中固相有机物迅速转化为可被微生物利用的可溶性有机物,即 SCOD 大幅度升高,可生化性增强^[22],而且能促进大分子有机物迅速降解为能被微生物直接利用的小分子有机物,从而使 SSMFC 中液相底物浓度增加,氧化有机物电子传递速率提高,进而 SSMFC 的产电特性增强。

然而,实验中 SSMFC 输出的最大功率密度与酶浓度并非正相关关系.如图 2、3 所示,当中性蛋白酶、 α -淀粉酶投加量从 $5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,SSMFC 的最大功率密度先上升后下降,当投加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,最大功率密度达到最大值.这可能因为酶浓度较低时,酶促反应速率随酶投加量增加而增大,污泥中的 SCOD 升高,即 SSMFC 的底物浓度迅速增加,吸附在阳极表面的微生物大量繁殖,提高电子的传递速率,进而提高了产电速率,此时酶浓度与最大功率密度呈正比关系;当酶浓度增加到一定值时,酶促反应所产生 SCOD 的速率与微生物的消耗速率达到平衡,污泥中 SCOD 含量最大,最大功率密度取得最大值;随着酶浓度继续增加,污泥中的高分子有机物浓度降低,SCOD 的产生量低于微生物对 SCOD 的消耗量,污泥中 SCOD 含量降低,最大功率密度逐渐降低。

不同类型的酶对 SSMFC 产电特性的强化作用也存在差异.比较图 2 和图 3 可以发现,在相同酶投加量条件下,淀粉酶组的最大功率密度都明显高于蛋白酶组,造成这种差异的原因可能在于酶对所作

用的底物和催化的反应具有专一性,污泥中所含底物的性质直接影响酶促反应速率,进而影响 SSMFC 产电效率。

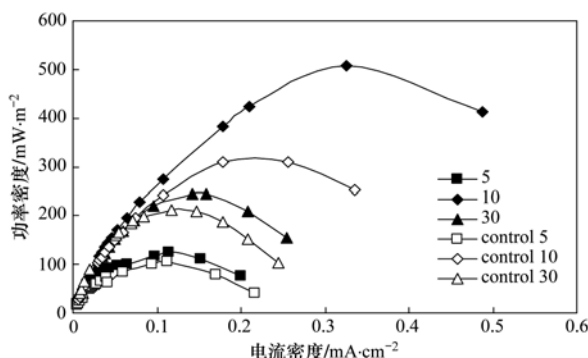


图 2 蛋白酶对 SSMFC 功率密度的影响

Fig. 2 Effects of protease on the power of the SSMFC

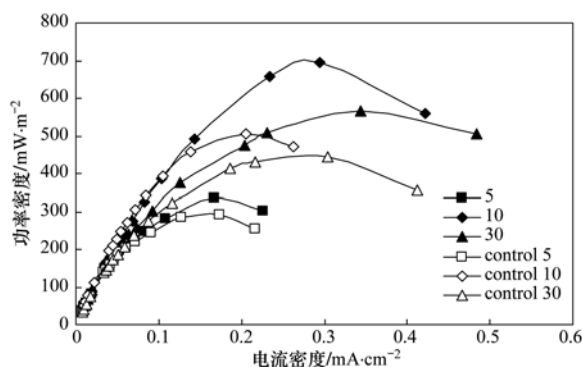


图 3 淀粉酶对 SSMFC 功率密度的影响

Fig. 3 Effects of amylase on the power of the SSMFC

2.2 SSMFC 的输出电压与污泥性质的变化

SSMFC 的输出电压受污泥性质变化的影响,污泥性质变化不仅表现在固相有机物的变化,而且表现在液相有机物的变化,如 SCOD、蛋白质、溶解性糖.图 4 反映了酶投加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,SCOD 对 SSMFC 输出电压的影响.中性蛋白酶催化作用下,SCOD 的初始值为 $1\,303 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,此时输出电压达到最大值 413 mV ;反应 $0 \sim 1 \text{ d}$ 期间,SCOD 值迅速升高至最大值 $3\,187 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而输出电压降低至 266 mV ; $1 \sim 5 \text{ d}$ 期间,SCOD 快速下降,输出电压仍下降; $5 \sim 38 \text{ d}$ 期间,SCOD 的降低幅度减小,而输出电压由稳定状态逐渐降至最低值 43 mV . α -淀粉酶催化作用下,SCOD 的初始值为 $1\,167 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,此时输出电压达到最大值 491 mV ;反应 $0 \sim 0.5 \text{ d}$ 期间,SCOD 值迅速升高至最大值 $3\,820 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而输出电压降低至 305 mV ; $0.5 \sim 5 \text{ d}$ 期间,SCOD 大幅度下降,输出电压仍下降; $5 \sim 38 \text{ d}$ 期间,SCOD 的降低幅

度减小,而输出电压则由稳定状态逐渐降至最低值 45 mV.

从图 4 可以看出,在中性蛋白酶(α -淀粉酶)催化作用下,当 SCOD 值迅速升高至最大值时,输出电压却降低,其原因可能是 SSMFC 可利用的有机物浓度过高,产电微生物受到渗透压的影响,自身代谢速率受到一定程度的抑制,影响了 SSMFC 的产电效率.

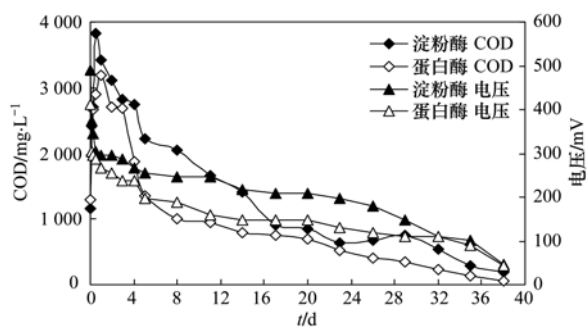


图 4 SCOD 与电压的变化

Fig. 4 Changes of SCOD concentration and voltage

图 5、6 分别反映了中性蛋白酶、 α -淀粉酶催化作用下,污泥中蛋白质、溶解性糖的变化及与 SSMFC 输出电压的关系.在蛋白酶作用下,蛋白质、溶解性糖在最初的 3 h 内迅速上升至最大值 $432.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $89.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,电压降至 305 mV; 3 h ~ 5 d 期间,蛋白质、溶解性糖都呈波浪式下降,电压也呈下降趋势; 5 ~ 38 d 期间,蛋白质、糖及电压均呈先稳定后缓慢降低的趋势.而在淀粉酶作用下,蛋白质、溶解性糖在 3 h 内迅速上升至最大值 $561.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $177.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,电压从最大值 490 mV 降至 373 mV; 3 h 后,蛋白质、溶解性糖和电压均呈下降趋势,降低幅度逐渐变小.

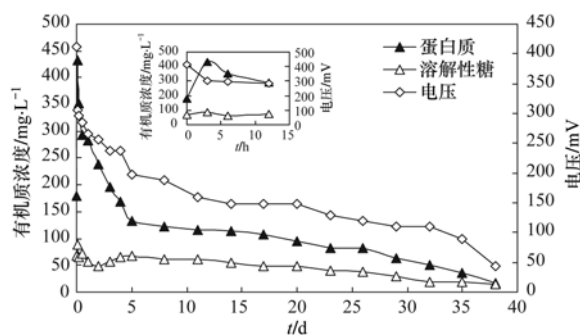


图 5 蛋白酶作用时蛋白质、溶解性糖与电压的关系(0~12 h; 0~38 d)

Fig. 5 Effects of protease on solubilization of excess sludge and voltage(0-12 h; 0-38 d)

由以上结果可知,系统运行过程中,SCOD、蛋白质及溶解性糖均呈先上升后下降的趋势,而电压呈下降趋势.前者受酶活性变化的影响,而后者由于微生物对溶解性有机物的消耗速率大于其产生速率,污泥中的溶解性有机物含量下降,SSMFC 的内阻增大,输出电压下降.

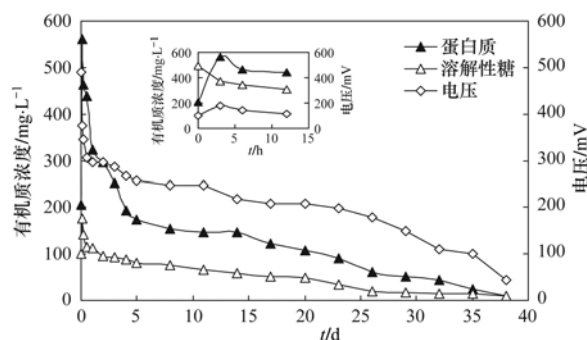


图 6 α -淀粉酶作用时蛋白质、溶解性糖与电压的关系(0~12 h; 0~38 d)

Fig. 6 Effects of protease on solubilization of excess sludge and voltage(0-12 h; 0-38 d)

2.3 酶活性变化

酶易受多种因素影响而失活,如电子受体、硫化物以及环境因素^[23].酶活性(enzymatic activity)一般用底物的降解速率或产物的增加速率来表示.图 7 反映了投加量为 $10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,SSMFC 运行过程中酶活性的变化.0~4.5 h 期间,中性蛋白酶活性增加至最大值 $113 \text{ U} \cdot \text{L}^{-1}$; 4.5 h 后,酶活性呈下降趋势,变化幅度逐渐减小. α -淀粉酶活性的变化趋势与蛋白酶相同,但前者变化的速率更快:装置运行 3 h 时, α -淀粉酶活性就达到最大值 $2224 \text{ U} \cdot \text{L}^{-1}$.

结果表明,酶活性呈先上升后下降的趋势.这可能因为:运行初期,环境温度上升至酶的最适温度需一定的反应时间;并随反应的进行,产生了对酶具有抑制作用的物质及 H^+ ,即环境因素发生了变化.

2.4 酶投加量对污泥减量化特性的影响

污泥的减量化程度一般用 TCOD、TSS、VSS 的去除率来表示,即固相有机物的降解率.表 3 反应了中性蛋白酶、 α -淀粉酶不同投加量(5、10 和 $30 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)的 SSMFC 中,污泥性质及库仑效率(CE)的比较.

贾斌等^[24]研究的剩余污泥燃料电池运行过程中,TSS、VSS 的去除率分别为 27.30%、28.70%.Yang 等^[25]研究了中性蛋白酶、 α -淀粉酶对污泥水解的促进作用,VSS 的去除率分别为 39.70%、54.24%,结果表明 α -淀粉酶水解作用强于中性蛋

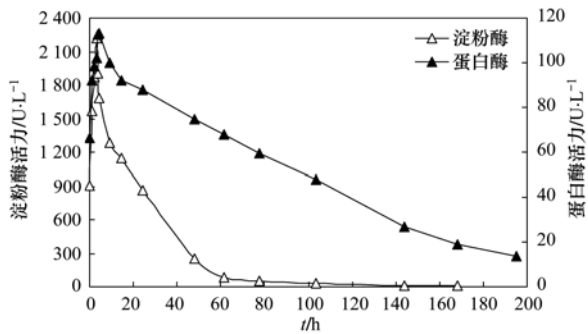


图7 淀粉酶活、蛋白酶活的变化

Fig. 7 Changes of amylase activity and protease activity

白酶. 本实验中(表3), 随酶投加量的增加, TCOD、TSS、VSS 的去除率及 CE 均先升高后降低; 酶投加量为 $10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, TCOD、TSS、VSS 的去除率及 CE

达最大值, 即蛋白酶组 TCOD、TSS、VSS 的去除率、库仑效率分别为 88.31%、83.18%、89.03%、3.98%, 淀粉酶组 TCOD、TSS、VSS 的去除率、库仑效率分别为 94.09%、98.02%、98.80%、5.11%. 结果表明外加酶水解作用增强了 SSMFC 对污泥的减量, 且 α -淀粉酶强化作用大于中性蛋白酶, 原因可能为: ①酶水解作用将污泥固相中大分子有机物迅速降解为溶于液相中的小分子有机物, 同时这些小分子有机物作为 SSMFC 的底物被消耗, 进而促进了污泥水解; ②酶水解作用将微生物细胞外包裹的胞外聚合物水解, 增大微生物与有机物之间的接触面积, 促进了微生物将污泥中有机物从固相转移至液相的速率. 但不同种酶具有不同的酶活性, 对污泥的水解速率存在差异.

表3 污泥性质及库仑效率的变化

Table 3 Changes of characteristics of sludge and coulomb efficiency

酶	酶投加量 (酶/TCOD)/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	TCOD/%	TSS/%	VSS/%	库仑效率/%
α -淀粉酶	5	83.09	96.62	98.18	4.88
	10	94.09	98.02	98.80	5.11
	30	87.29	91.75	95.01	4.90
中性蛋白酶	5	82.67	79.49	87.94	2.47
	10	88.31	83.18	89.03	3.98
	30	85.26	81.46	86.32	3.81

3 结论

(1) 外加酶不仅能有效地强化 SSMFC 的产电特性, 而且能提高污泥的减量程度.

(2) 中性蛋白酶、 α -淀粉酶的最佳投加量均为 $10\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 此时 SSMFC 输出的最大功率密度分别为 $507\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、 $700\text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, 库仑效率分别为 3.98%、5.11%, TCOD 去除率分别为 88.31%、94.09%, TSS 去除率分别为 83.18%、98.02%, VSS 去除率分别为 89.03%、98.80%.

(3) 系统运行过程中, 酶活性、SCOD、蛋白质、溶解性糖的变化趋势都是先大幅度上升至最大值再下降; 输出电压呈下降趋势.

参考文献:

[1] Bullen R A, Arnot T C, Lakeman J B, *et al.* Biofuel cells and their development [J]. *Biosensors Bioelectronics*, 2006, **21** (11): 2015-2045.

[2] Catal T, Li K C, Bermek H, *et al.* Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, **175**(1): 196-200.

[3] Liu H, Ramnarayanan R, Logan B E. Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**

(7): 2281-2285.

[4] Li Z J, Zhang X W, Zeng Y X, *et al.* Electricity production by an overflow-type wetted-wall microbial fuel cell [J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(9): 2551-2555.

[5] Lu N, Zhou S G, Zhuang L, *et al.* Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology [J]. *Biochemical Energy*, 2009, **43**(3): 246-251.

[6] 王超, 薛安, 赵华章, 等. 单室型微生物燃料电池处理黄姜废水的性能研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(10): 3093-3098.

[7] 卢娜, 周顺桂, 张锦涛, 等. 利用玉米浸泡液产电的微生物燃料电池研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(2): 563-567.

[8] Puiga S, Serra M, Coma M, *et al.* Microbial fuel cell application in landfill leachate treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**(2-3): 763-767.

[9] Patil S A, Surakasi V P, Koul S, *et al.* Electricity generation using chocolate industry wastewater and its treatment in activated sludge based microbial fuel cell and analysis of developed microbial community in the anode chamber [J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**(21): 5132-5139.

[10] Angenent L T, Wrenn B A. Optimizing mixed-culture bioprocessing to convert wastes into bioenergy [M]. Herndon, VA, USA: ASM Press, 2008. 179-194.

[11] Jiang J Q, Zhao Q L, Zhang J N, *et al.* Electricity generation from bio-treatment of sewage sludge with microbial fuel cell [J].

- Bioresource Technology, 2009, **100**(23): 5808-5812.
- [12] 郑晓, 刘志华, 李小明, 等. 剩余污泥生物燃料电池输出功率密度的影响因素 [J]. 中国环境科学, 2010, **30**(1): 64-68.
- [13] Roman H J, Burgess J E, Pletschke B I. Enzyme treatment to decrease solids and improve digestion of primary sewage sludge [J]. African Journal of Biotechnology, 2006, **5**(10): 963-967.
- [14] Pei H Y, Hua W R, Liu Q H. Effect of protease and cellulase on the characteristic of activated sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **178**(1-3): 397-403.
- [15] 罗琨, 杨麒, 李小明, 等. 外加酶强化剩余污泥水解的研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(3): 763-767.
- [16] 方丽, 刘志华, 李小明, 等. 微波预处理污泥上清液为燃料的微生物燃料电池产电特性研究 [J]. 环境科学, 2010, **31**(10): 2518-2524.
- [17] Heilmann J, Logan B E. Production of electricity from proteins using a microbial fuel cell [J]. Water Research, 2006, **78**(5): 531-537.
- [18] Du Z W, Li Q H, Tong M, *et al.* Electricity generation using membrane-less microbial fuel cell during wastewater treatment [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, **16**(5): 772-777.
- [19] Liu H, Cheng S A, Logan B E. Production of electricity from acetate or butyrate using a single chamber microbial fuel cell [J]. Environmental Science and Technology, 2005, **39**(2): 658-662.
- [20] Min B, Kim J R, Oh S E, *et al.* Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells [J]. Water Research, 2005, **39**(20): 4961-4968.
- [21] Oh S E, Logan B E. Hydrogen and electricity production from a food processing Wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies [J]. Water Research, 2005, **39**(19): 4673-4682.
- [22] Guo L, Li X M, Bo X, *et al.* Impacts of sterilization, microwave and ultrasonication pretreatment on hydrogen producing using waste sludge [J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(9): 3651-3658.
- [23] 姜苏, 陈银广, 周琪. 活性污泥中水解酶的研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2006, **29**(6): 103-105.
- [24] 贾斌, 刘志华, 李小明, 等. 剩余污泥为燃料的微生物燃料电池产电特性研究 [J]. 环境科学, 2009, **30**(4): 1227-1231.
- [25] Yang Q, Luo K, Li X M, *et al.* Enhanced efficiency of biological excess sludge hydrolysis under anaerobic digestion by additional enzymes [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(9): 2924-2930.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert ...	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene ...	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijiang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, JIN Yun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

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

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

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

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行