

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第2期

Vol.34 No.2

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

16 届亚运会期间广州城区 PM _{2.5} 化学组分特征及其对霾天气的影响	陶俊, 柴发合, 高健, 曹军骥, 刘随心, 张仁健 (409)
北京地区秋季雾霾天 PM _{2.5} 污染与气溶胶光学特征分析	赵秀娟, 蒲维维, 孟伟, 马志强, 董璠, 何迪 (416)
上海市秋季大气 VOCs 对二次有机气溶胶的生成贡献及来源研究	王倩, 陈长虹, 王红丽, 周敏, 楼晟荣, 乔利平, 黄成, 李莉, 苏雷燕, 牟莹莹, 陈宜然, 陈明华 (424)
杭州市大气超细颗粒物浓度谱季节性特征	谢小芳, 孙在, 付志民, 杨文俊, 林建忠 (434)
保定市大气气溶胶中正构烷烃的污染水平及来源识别	李杏茹, 杜熙强, 王英锋, 王跃思 (441)
春节期间西安城区碳气溶胶污染特征研究	周变红, 张承中, 王格慧 (448)
华东区域高山背景点 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 背景值及污染特征	苏彬彬, 刘心东, 陶俊 (455)
基于电子鼻土壤与地下水污染修复现场 TVOC 和恶臭的评估	田秀英, 蔡强, 刘锐, 张永明 (462)
积融雪控制下土壤大气间汞交换通量特征	张刚, 王宁, 艾建超, 张蕾, 杨净, 刘子琪 (468)
靖海湾重金属污染及铅稳定同位素溯源研究	徐林波, 高勤峰, 董双林, 刘佳, 傅秀娟 (476)
正构烷烃及单体碳同位素记录的石臼湖生态环境演变研究	欧杰, 王延华, 杨浩, 胡建芳, 陈霞, 邹军, 谢云 (484)
干旱区城市昌吉降雪及积雪中 PGEs 含量分布及其影响因素	刘玉燕, 刘浩峰, 张兰 (494)
降尘收集方法对降尘效率的影响	张正偲, 董治宝 (499)
海河流域水生生态功能一级二级分区	孙然好, 汲玉河, 尚林源, 张海萍, 陈利顶 (509)
长江中下游浅水湖泊水下辐照度漫射衰减特征研究	时志强, 张运林, 王明珠, 刘笑茵 (517)
内陆水体叶绿素反演模型普适性及其影响因素研究	黄昌春, 李云梅, 徐良将, 杨浩, 吕恒, 陈霞, 王延华 (525)
溶氧对富集培养的河口湿地表层沉积物氨氧化菌多样性及氨氧化速率的影响	邱昭政, 罗专溪, 赵艳玲, 颜昌宙 (532)
自然条件下盐城海滨湿地土壤水分/盐度空间分异及其与植被关系研究	张华兵, 刘红玉, 李玉凤, 安静, 薛星宇, 侯明行 (540)
淮河流域农业非点源污染空间特征解析及分类控制	周亮, 徐建刚, 孙东琪, 倪天华 (547)
高岚河不同降雨径流类型磷素输出特征	崔玉洁, 刘德富, 宋林旭, 陈玲, 肖尚斌, 向坤, 张涛 (555)
城市雨水径流水质演变过程监测与分析	董雯, 李怀恩, 李家科 (561)
复合人工湿地系统强化处理单元的运行特性与效果	任峰, 陆忆夏, 刘琴, 汤杨杨, 王世和, 高海鹰, 乔红杰, 王为进 (570)
给水管网中耐氯分枝杆菌的灭活特性及机制研究	郑琦, 陈超, 张晓健, 陆品品, 刘源源, 陈雨乔 (576)
1 株溶藻菌的部分生物学特性及溶鱼腥藻作用	李三华, 张奇亚 (583)
水生植物热解生物油中对肋骨藻抗氧化酶活性的影响	姚远, 李锋民, 李媛媛, 单时, 李杰, 王震宇 (589)
TiO ₂ 光催化联合技术降解苯酚机制及动力学	张轶, 黄若男, 王晓敏, 王齐, 丛燕青 (596)
皮革废水有机污染物生物降解特性研究	王勇, 李伟光, 杨力, 宿程远 (604)
链霉菌 FX645 对偶氮染料红 AR30 的降解机制研究	谢练武, 方继前, 郭亚平 (611)
一种负载型生物载体的制备及性能研究	杨基先, 曾红云, 周义, 邱珊, 马放, 王蕾, 肖大伟 (616)
基于污泥资源化利用的蛋白核小球藻 (<i>Chlorella pyrenoidosa</i>) 培养研究	嵇雯雯, 夏会龙, 方治国, 刘惠君 (622)
温和热处理对低有机质污泥厌氧消化性能的影响	陈汉龙, 严媛媛, 何群彪, 戴晓虎, 周琪 (629)
天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放 CH ₄ 的影响	姚敦璠, 陈天虎, 王进, 周飞跃, 岳正波 (635)
蚀刻废液及其回收后生产的铜盐产品中 PCDD/Fs 含量水平及分布特征	青宪, 韩静磊, 温炎桑 (642)
基于特定场地污染概念模型的健康风险评估案例研究	钟茂生, 姜林, 姚珏君, 夏天翔, 朱笑盈, 韩丹, 张丽娜 (647)
区域地下水污染风险评价方法研究	杨彦, 于云江, 王宗庆, 李定龙, 孙宏伟 (653)
地下水有机污染源识别技术体系研究与示范	王晓红, 魏加华, 成志能, 刘培斌, 纪轶群, 张干 (662)
祁连山不同海拔土壤有机碳库及分解特征研究	朱凌宇, 潘剑君, 张威 (668)
黑土有机碳、氮及其活性对长期施肥的响应	骆坤, 胡荣桂, 张文菊, 周宝库, 徐明岗, 张敬业, 夏平 (676)
根茬连续还田对镉污染农田土壤中镉赋存形态和生物有效性的影响	张晶, 于玲玲, 辛木贞, 苏德纯 (685)
长期施肥措施下稻田土壤有机质稳定性研究	罗璐, 周萍, 童成立, 石辉, 吴金水, 黄铁平 (692)
外源 Cr(III) 在我国 22 种典型土壤中的老化特征及关键影响因子研究	郑顺安, 郑向群, 李晓辰, 刘书田, 姚秀荣 (698)
某林丹生产企业搬迁遗留场地土壤中六六六的残留特征	潘峰, 王利利, 赵浩, 尤奇中, 刘林 (705)
大型炼锌厂周边土壤及蔬菜的汞污染评价及来源分析	刘芳, 王书肖, 吴清茹, 林海 (712)
天津成人头发指甲中有机氟污染物的残留特征	姚丹, 张鸿, 柴之芳, 沈金灿, 杨波, 王艳萍, 刘国卿 (718)
沉积物中雌激素及壬基酚、辛基酚、双酚 A 的测定	吴唯, 史江红, 陈庆彩, 张晖, 刘晓薇 (724)
动物饲料中砷、铜和锌调查及分析	姚丽贤, 黄连喜, 蒋宗勇, 何兆桓, 周昌敏, 李国良 (732)
氟虫双酰胺在水稻和稻田中的残留动态研究	王点点, 宋宁慧, 吴文铸, 由宗政, 何健, 石利利 (740)
2 株降解菲的植物内生细菌筛选及其降解特性	倪雪, 刘娟, 高彦征, 朱雪竹, 孙凯 (746)
嗜盐拟香味菌 Y6 降解硝基苯的特性研究	厉阗, 钱坤, 肖伟, 王进军, 邓新平 (753)
固定化条件对苯系物细胞传感器检测效果的影响	唐阔, 马安周, 于清, 邓雪梅, 吕迪, 庄国强 (760)
16S rDNA 克隆文库分析高含盐生物脱硫系统细菌多样性	刘卫国, 梁存珍, 杨金生, 王桂萍, 刘苗苗 (767)
氨氮浓度对 CANON 工艺功能微生物丰度和群落结构的影响	刘涛, 李冬, 曾辉平, 畅晓燕, 张杰 (773)
筒青霉 (<i>Penicillium simplicissimum</i>) 对木质纤维素的降解及相关酶活性特征	沈莹, 胡天觉, 曾光明, 黄丹莲, 尹璐, 刘杨, 吴娟娟, 刘晖 (781)
石油污染土壤微生物群落结构与分布特性研究	杨萌青, 李立明, 李川, 李广贺 (789)
土霉素在鸡粪好氧堆肥过程中的降解及其对相关参数的影响	王桂珍, 李兆君, 张树清, 马晓彤, 梁永超 (795)
生活垃圾填埋过程含水率变化研究	李睿, 刘建国, 薛玉伟, 张媛媛, 岳东北, 聂永丰 (804)
动物消化机制用于木质纤维素的厌氧消化	吴昊, 张盼月, 郭建斌, 吴永杰 (810)
《环境科学》征订启事 (447)	《环境科学》征稿简则 (493)
信息 (508, 588, 610, 731)	专辑征稿通知 (788)

天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放 CH_4 的影响

姚敦璠, 陈天虎*, 王进, 周跃飞, 岳正波

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009)

摘要: 以乙酸钠为碳源, 通过序批式实验研究了天然和水热合成针铁矿对铁还原菌-甲烷菌厌氧微生物生化系统中 CH_4 释放量的影响. 通过对实验过程中气体组分、溶液中总有机碳(TOC)、总无机碳(TIC)、 Fe^{2+} 等主要组分的分析测定和固体产物的X-射线衍射(XRD)分析, 结合对矿物的比表面(BET)、XRD、X-射线荧光光谱(XRF)分析表征, 探讨了针铁矿在铁还原菌存在下对有机物厌氧消化产 CH_4 的影响和作用机制. 利用修正 Gompertz 方程对累计产 CH_4 和 CO_2 量进行拟合. 结果表明, 与对照实验组相比, 添加针铁矿能使 CH_4 累计释放量提前 60 ~ 78 d 达到最大值, 并且能有效降低 CO_2 释放量达 30% ~ 67%, 添加水热合成针铁矿较之天然针铁矿更能促进 CH_4 释放和减少 CO_2 释放; 固体产物分析表明添加针铁矿促使菱铁矿形成固定部分 CO_2 .

关键词: 针铁矿; 甲烷菌; 铁还原菌; 甲烷; 厌氧消化

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)02-0635-07

Effect of Natural and Hydrothermal Synthetic Goethite on the Release of Methane in the Anaerobic Decomposition Process of Organic Matter

YAO Dun-fan, CHEN Tian-hu, WANG Jin, ZHOU Yue-fei, YUE Zheng-bo

(School of Resource and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The effects of natural goethite (NGt) and synthetic goethite (SGt) on the release of methane in the anaerobic biochemical system consisted of dissimilatory iron-reducing bacteria (DIRB) and methane-producing bacteria (MPB) were investigated through batch tests with sodium acetate as the carbon source. To explore the effects and mechanisms of both mineral materials on the release of methane in the anaerobic decomposition process of organic matter in the presence of DIRB, the main gas components and total organic carbon (TOC), total inorganic carbon (TIC), and Fe^{2+} in the aqueous phase of the experimental process were determined and XRD analyses were conducted for the solid-phase product. Moreover, the minerals were analyzed by specific surface area (BET), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF). Modified Gompertz equation was used to fit the cumulative methane and carbon dioxide. Results showed that the maximum cumulative production of methane was brought forward by 60-78 days by the addition of goethite and CO_2 was effectively reduced by 30%-67% compared with the control samples. SGt was more effective than NGt in promoting the release of CH_4 and reducing the CO_2 emission. Furthermore, the analysis of the solid product showed that the addition of goethite can fix part of CO_2 by the formation of siderite.

Key words: goethite; methane-producing bacteria (MPB); dissimilatory iron-reducing bacteria (DIRB); methane; anaerobic digestion

随着全球经济的迅速发展, 能源消耗越来越大, 传统能源已不能满足日益增长的需求, 世界各国均加大力度开发适合自身发展的新能源^[1], 其中生物质能已成为可再生能源的重要部分^[2]. 我国的有机质大多集中在生活垃圾、蓝藻、畜禽养殖场粪便和冲栏废水、农作物秸秆、造纸废水、城市垃圾填埋场渗滤液. 有机质在厌氧微生物分解作用下最终产生能源产物 CH_4 和 CO_2 ^[3], 如何促进生物质转化为 CH_4 已经成为当前研究的热点问题之一. 王星等^[4]通过添加膨润土、斜发沸石、粉煤灰使餐厨垃圾厌氧消化产气量分别提高了 131%、82% 和 45%. 陈朝猛等^[5]发现在其他条件相同的情况下, 投加痕量金属离子比不投加的系统产气量增加了 43.4%, 生

物气的 CH_4 含量提高了 5.1%. 痕量金属可以促进厌氧微生物的新陈代谢^[6]. Ağdağ 等^[7]认为加入 NaHCO_3 可以提高 CH_4 产气量. 程云环等^[8]发现在垃圾填埋场中投加三价铁盐可以提高生物质降解产气, 但其所利用的是铁盐类物质, 成本较高.

针对上述技术存在的成本高、缓释效果差等缺点, 本研究提出利用廉价易得的针铁矿促进有机质分解产甲烷的思路. 针铁矿是褐铁矿矿石中最主要

收稿日期: 2012-04-24; 修订日期: 2012-06-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)预研项目(2011CB411904); 国家自然科学基金项目(41130206, 41102214)

作者简介: 姚敦璠(1988~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境材料, E-mail: dunfanyao@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: chentianhu168@vip.sina.com

的矿物,具有结晶度低、生物活性高、微生物还原缓慢释放铁离子的特点^[9]. 本研究以乙酸钠作为碳源,探讨甲烷菌(methane-producing bacteria, MPB)和铁还原菌(dissimilatory iron-reducing bacteria, DIRB)共存环境下,针铁矿促进有机物分解产甲烷的过程和机制,旨在为有机质废物资源化利用提供有益参考.

1 材料与方法

1.1 乙酸钠培养基

培养基成分:乙酸钠 20 g,微量元素溶液 10 mL,维生素溶液 10 mL, MgCl_2 0.1 g, NH_4Cl 1.0 g, K_2HPO_4 0.4 g, KH_2PO_4 0.2 g,蒸馏水 980 mL,在易分解有机物加入之前先将其于 121℃ 灭菌 20 min. 在分装前加入半胱氨酸 0.5 g,抗坏血酸 0.1 g, NaHCO_3 3 g,以进一步去除溶解氧,调节 pH 到 7.0^[10~13].

微量元素溶液($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[14]: $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 130, ZnCl_2 70, $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2, $\text{MnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 80, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 24, H_3BO_3 6, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 36.

表 1 天然针铁矿和水热合成针铁矿的比表面、纯度及添加量

Table 1 Specific surface area, purity and dosage of natural goethite and synthetic goethite

矿物材料	比表面/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$	$\text{ZnO}/\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\%$	$\text{MnO}/\%$	$\text{SO}_3/\%$	$\text{SiO}_2/\%$
NGt	14.09	94.21	0.56	0.65	0.54	0.25	2.98
SGt	16.55	97.76	0.008	0.08	0.009	1.42	0.10
矿物材料	添加量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{ZnO}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{MnO}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{SO}_3/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{SiO}_2/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
NGt	8.00	7.54	44.80	52.00	43.20	20.00	238.40
SGt	8.00	7.82	0.64	6.40	0.72	113.60	8.00

1.4 分批实验设计

以 300 mL 盐水瓶作为反应器,反应体积为 250 mL. 实验设置 1 个对照组和 4 个实验组以反映针铁矿对有机物厌氧分解 CH_4 释放的影响. 如下所示,在培养基中分别加入体积分数为 2% 接种量的 MPB、体积分数为 2% 接种量的 DIRB 和针铁矿,鼓 N_2 5 min,瓶口以丁基胶塞塞住,铝盖封口,置于 34℃ 恒温箱培养.

实验组 1(Run 1):MPB 2%. 实验组 2(Run 2):MPB 2%,NGt $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 实验组 3(Run 3):MPB 2%,DIRB 2%,NGt $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 实验组 4(Run 4):MPB 2%,SGt $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 实验组 5(Run 5):MPB 2%,DIRB 2%,SGt $8\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

反应过程中定期收集气体及液体样品,测定产气量和气体成分,液体样品需用 0.22 μm 滤膜过滤以分析溶液中总有机碳(total organic carbon,

维生素溶液($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[14]:D(+)-生物素 10,叶酸 30,烟酸(V_{B_3}) 100,Ca-D(+)-泛酸 50,维生素 B_1 100,吡哆胺(V_{B_6}) 150,4-氨基苯甲酸 40.

1.2 菌种来源

甲烷菌(MPB)取自合肥朱砖井污水处理厂的厌氧污泥经实验室驯化并富集培养,富集培养方法见文献[15]. 铁还原菌(DIRB)自安徽铜陵林冲尾矿土分离纯化,菌种分离采用典型厌氧技术^[16],菌种为杆状、革兰氏阴性,能以乙酸作为碳源厌氧异化还原三价铁.

1.3 矿物材料

实验选用天然针铁矿(natural goethite, NGt)和水热合成针铁矿(synthetic goethite, SGt)为添加物. 天然针铁矿取自安徽铜陵;水热合成针铁矿为镇江精细化工厂工业级产品. 两种矿物材料均研磨过 200 目筛备用. 利用 X 射线荧光光谱仪(XRF-1800,日本岛津)以及比表面和孔径分析仪(NOVA 3000e,美国康塔)测得两种材料的成分和比表面积,实验中两种矿物的基本性质和用量如表 1 所示.

TOC)、总无机碳(total inorganic carbon, TIC)、 Fe^{2+} 浓度、pH 和 ORP 等指标. 待反应结束后,取固体样品真空干燥测定固体中的 TOC 和 TIC,并对其进行 XRD 分析.

1.5 实验分析

CH_4 含量测定采用气相色谱法(GC-2010,上海岛津有限公司),色谱柱为毛细管柱 RTX-1 型(25 m $\times$ 0.25 mm),汽化温度 250℃,检测器温度 300℃,载气为 N_2 ,进样量 20 μL . 溶液中 TOC、TIC、气体 CO_2 浓度和固体中的碳利用非色散红外吸收法(德国 Jena C/N 2100 TOC 分析仪)测定^[17]. 溶液中 Fe^{2+} 浓度的测定采用邻菲罗啉分光光度法^[18]. 用 X-射线粉末衍射法(XRD)(丹东浩元 DX-2700X 射线衍射仪)进行物相分析.

1.6 Gompertz 方程

修正的 Gompertz 方程已经被广泛用于序批式

过程中产物形成过程的模拟分析^[19~23]:

$$P = P_{\max} \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\max} e}{P_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

式中, P (mL) 是累积产气量, $P_{\max}$ (mL) 是反应过程的最大累积产气量, $R_{\max}$ (mL·d⁻¹) 是最大产气速率, λ (d) 是反应滞后时间. 利用非线性回归方程直接进入非线性最小二乘拟合, 采用试样法使得参数平方和最小进而进行循环迭代估计参数 $P_{\max}$ 、 $R_{\max}$ 、 λ , 收敛标准为 10^{-8} .

2 结果与分析

2.1 两种针铁矿对厌氧发酵产气的影响

如图 1(a) 所示, 实验组 Run 2 ~ Run 5 的 CH₄ 产量自反应第 12 d 开始迅速增加, 分别在第 45、60、48 和 42 d 达到累计最大值 1 361、1 345、1 352 和 1 280 mL. 而对照组 Run 1 的 CH₄ 产量自反应第 9 d 就开始迅速增加, 在第 120 d 达到累计最大值 1 077 mL, 比 Run 2 ~ Run 5 滞后 60 ~ 78 d. 这表明在体系中添加针铁矿可以有效提高 CH₄ 产气速率, 因为针铁矿中的 Fe³⁺ 被 DIRB 和 MPB 还原为 Fe²⁺^[9,24], Fe²⁺ 作为微量元素增强了 MPB 的活性^[25], 提高了 CH₄ 产气速率^[26]. Run 2 的 CH₄ 产气速率比 Run 3 高, 而 Run 5 的 CH₄ 产气速率比 Run 4 高, 这是由于 NGt 中的杂质 (见表 1) 充当了 DIRB 和 MPB 生长代谢所需要的微量元素, 从而提高了生物活性^[27]; 另一方面, 张世伟等^[28]研究发现在沼气发酵中当硫酸锌的添加量超过万分之五时会抑制 CH₄ 产生, 本实验所用 NGt 含 ZnO 44.80 mg·L⁻¹, 可能会对厌氧发酵产 CH₄ 有一定抑制作用, 且 DIRB 增殖所需的底物乙酸钠阈值比 MPB 低^[29], 即在 DIRB 和 MPB 对底物和电子对的竞争中, DIRB 处于优势, 所以 Run 3 的 CH₄ 产气速率低. 而 SGt 无此作用, 所以 Run 5 的 CH₄ 产气速率比 Run 4 高. Run 5 的 CH₄ 产气速率比 Run 3 高, Li 等^[30]认为铁还原速率正相关于铁氧化物的比表面, 而本实验中 SGt 的比表面比 NGt 的大 (见表 1), 即 SGt 的还原速率大于 NGt, 体系中的 Fe²⁺ 含量大, 对提高 MPB 活性的作用亦大, 所以 Run 5 的 CH₄ 产气速率比 Run 3 高.

如图 1(b) 所示, 实验组 Run 1 ~ Run 5 的 CO₂ 产量自反应第 9 d 开始迅速增加, 分别在第 18、36、24、42 和 30 d 达到累计最大值 57、32、40、19 和 26 mL. Run 2、Run 3 的 CO₂ 最大累计产气量比 Run 4、Run 5 高 14 mL, 这是由于天然针铁矿中的杂质

(见表 1) 充当了微生物生长代谢所需的微量元素, 提高了微生物活性^[27], 所以 CO₂ 产气量亦高. Run 3、Run 5 的 CO₂ 最大累计产气量比 Run 2、Run 4 高, 这是由于 Run 3、Run 5 比 Run 2、Run 4 初始微生物数量多, 所以 CO₂ 产气量亦高. Run 2 ~ Run 5 的 CO₂ 产气量比对照组 Run 1 低, 与 Qu 等^[31]研究结果相符. 18 d 以后 CO₂ 产气量趋于平缓, 且检测到的 CO₂ 产气量远小于 CH₄ 产气量. 这是由于 CO₂ 溶于液体中, 使溶液 pH 升高, 从而加大了 CO₂ 溶解度, 故检测到的 CO₂ 产气量很快达平衡, 且远小于 CH₄ 产气量.

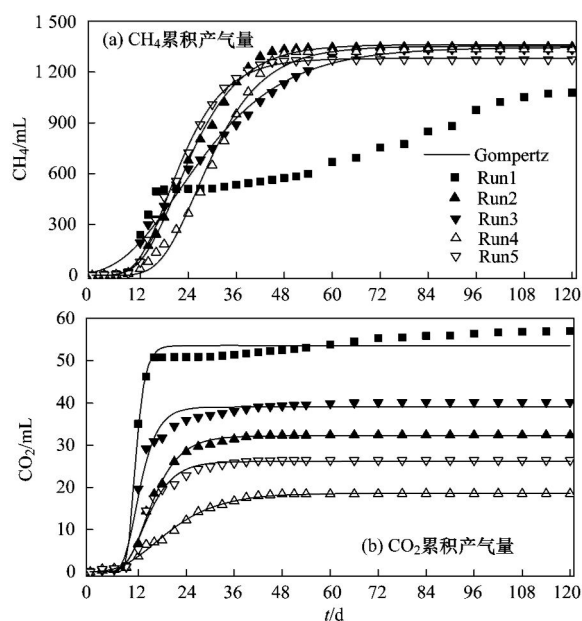


图 1 CH₄ 累积产气量和 CO₂ 累积产气量随时间变化曲线

Fig. 1 Variation of cumulative CH₄ and CO₂ production with time

用修正 Gompertz 方程对 Run 2 ~ Run 5 的 CH₄ 产气过程和 Run 1 ~ Run 5 的 CO₂ 产气过程进行曲线拟合, 拟合结果如图 1 所示, 拟合参数见表 2. 如表 2 所示, Run 2 和 Run 4 的 CH₄ $P_{\max}$ 比 Run 3 和 Run 5 高, 这是由于 Run 3 和 Run 5 中接种了 DIRB, DIRB 和 MPB 竞争底物和电子对, 故 MPB 活性相对低, 所以 Run 3 和 Run 5 的 CH₄ $P_{\max}$ 比 Run 2 和 Run 4 低. Run 2 的 CH₄ $R_{\max}$ 比 Run 3 高, Run 5 的 CH₄ $R_{\max}$ 比 Run 4 高, 这与图 1(a) 中实验结果一致. Run 2 和 Run 3 的 CO₂ $P_{\max}$ 比 Run 4 和 Run 5 高, Run 3 和 Run 5 的 CO₂ $P_{\max}$ 比 Run 2 和 Run 4 高, Run 2 ~ Run 5 的 CO₂ $P_{\max}$ 比 Run 1 低, 这些与图 1(b) 中实验结果一致. Run 1 的 CO₂ $R_{\max}$ 比 Run 2 ~ Run 5 高, 这是由于添加针铁矿的体系产生的 CO₂ 与 Fe²⁺ 结合形成菱铁矿 (FeCO₃), 从而降低了可检测到的

CO₂ 浓度,故 Run 1 的 CO₂ $R_{\max}$ 比 Run 2 ~ Run 5 高. Run 2 ~ Run 5 的 CH₄ 产气过程和 Run 1 ~ Run 5 的 CO₂ 产气过程拟合 R^2 值都在 0.980 以上,表明曲线与方程吻合度较高. 董慧峪^[32]研究发现在剩余污泥

与厌氧污泥投配比 (COD/VSS) 为 2.17 g·g⁻¹ 的条件下,最大产 CH₄ 速率为 1.31 mL·h⁻¹. Hu 等^[33]研究发现向厌氧消化反应器中添加 10 μmol·L⁻¹ 氮三乙酸,最大产 CH₄ 速率可达 1.88 mL·h⁻¹.

表 2 修正 Gompertz 方程的拟合参数

Table 2 Fitting parameters to modified Gompertz equation

编号	CH ₄				CO ₂			
	$P_{\max}$	$R_{\max}$	λ	R^2	$P_{\max}$	$R_{\max}$	λ	R^2
Run 1	—	—	—	—	53.57	12.51	9.19	0.986 1
Run 2	1 361.04	56.75	12.14	0.998 1	32.22	2.50	8.92	0.997 3
Run 3	1 344.90	33.79	6.92	0.994 4	39.06	4.78	8.27	0.984 0
Run 4	1 351.83	54.41	16.92	0.995 0	18.63	0.78	7.46	0.996 4
Run 5	1 280.30	61.36	11.25	0.998 5	26.17	2.25	8.63	0.990 6

2.2 两种针铁矿对厌氧发酵体系 ORP 和 pH 变化的影响

如图 2(a) 所示,Run 1 ~ Run 5 的 ORP 在 -420 ~ -210 mV 之间波动,可维持厌氧微生物生长. 杨薇^[34]认为 -320 mV 以下的电位是甲烷菌的正常生长环境,而实验也证明了在 -150 mV 的氧化还原电位环境中,甲烷菌可以生长,但极为缓慢. 中温厌氧消化系统要求的 ORP 应低于 -300 ~ -380 mV^[27], DIRB 还原针铁矿的 ORP 在 -260 mV 左右^[35]. 实验组 Run 2 ~ Run 5 的 ORP 在反应前 18 d 上升至 -245 ~ -210 mV,18 d 后下降并基本稳定在 -350 ~ -245 mV 之间,而对照组 Run 1 则持续下降并维持在 -420 ~ -385 mV 之间. 实验组 Run 2 ~ Run 5 的 ORP 均比对照组 Run 1 高,这是由于针铁矿中的 Fe³⁺ 作为一种氧化剂,接受电子转化为 Fe²⁺,在有机质厌氧分解过程中,会提升厌氧环境中的 ORP^[36],因此,在厌氧分解前 18 d,Fe³⁺ 对甲烷菌的生长繁殖和代谢存在一定的负面影响,导致初期产 CH₄ 量相对较低且产气速率比 Run 1 低.

如图 2(b) 所示,Run 1 ~ Run 5 的 pH 值均呈上升趋势,与 ORP 变化趋势相反,这与叶诗瑛^[37]研究结果一致. 实验组 Run 2 ~ Run 5 的上升趋势较高于对照组 Run 1,这与 CO₂ 产气量变化一致,pH 值由最初的 7.1 上升至 9.5. 这表明铁氧化物的存在利于反应体系碱度的提高,所以 Run 2 ~ Run 5 的 CO₂ 产气量比对照组 Run 1 低. 反应底物为 MPB 可直接利用的乙酸钠,没有产酸阶段,故 pH 值呈上升趋势,没有明显下降趋势,反应过程中产生的 CO₂ 溶解于液体中,CO₂ 和溶液中的 H⁺ 结合形成 HCO₃⁻,消耗了溶液中的 H⁺,产生了碱度,所以溶液 pH 值呈上升趋势^[17],反应方程:

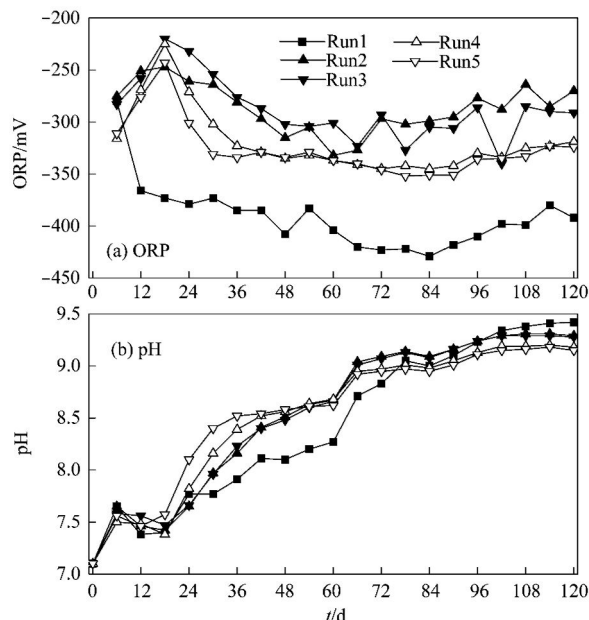
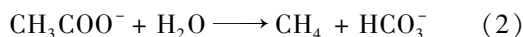


图 2 溶液 ORP 和 pH 随时间变化曲线

Fig. 2 Variation of ORP and pH in aqueous solution with time

2.3 两种针铁矿对底物消耗的影响

如图 3(a) 所示,Run 1 ~ Run 5 的 TOC 浓度均呈下降趋势,由最初的 6 000 mg·L⁻¹ 下降到 500 mg·L⁻¹. 添加 SGt 的体系 TOC 在 12 ~ 48 d 明显下降,48 d 后波动不大,表明 TOC 利用率在 12 ~ 48 d 高,而添加 NGt 的体系则滞后到 60 d 才达稳定,这与 CH₄ 产气量变化一致. 这是因为 SGt 比表面比 NGt 大,即铁还原速率大^[30],对提高微生物活性作用亦大,故添加 SGt 的体系 TOC 利用率高. 孙建平^[38]研究发现厌氧消化中 Zn 的半抑制浓度为 1.18 mg·L⁻¹,Chen 等^[39]报道向厌氧消化体系中投加 1 000 mg·L⁻¹ Al(OH)₃ 在反应 59 d 后 MPB 活性下

降 50%, 本实验添加 NGt 的体系 ZnO 的添加量为 $44.80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 可能会抑制微生物厌氧消化, 故添加 NGt 的体系 TOC 利用率低. 实验结束时, 各体系发酵液中 TOC 残留量均比较低, 说明底物水解程度已降低. 实验组 Run 2 ~ Run 5 的 TOC 下降趋势大于对照组 Run 1, 表明添加针铁矿可以提高 TOC 利用率. 这是因为针铁矿的添加增强了微生物活性, 从而提高了 TOC 利用率. Run 3、Run 5 的 TOC 下降趋势大于 Run 2、Run 4, 表明 Run 3、Run 5 的 TOC 利用率高于 Run 2、Run 4. 这是由于 Run 3、Run 5 比 Run 2、Run 4 初始微生物数量多, 所以 Run 3、Run 5 的 TOC 利用率高于 Run 2、Run 4.

如图 3(b) 所示, Run 1 ~ Run 5 的 TIC 浓度均呈上升趋势, 由最初的 $0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 $1950 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 60 d 后体系 TIC 浓度有所下降. 且实验组 Run 2 ~ Run 5 的 TIC 上升趋势大于对照组 Run 1, Run 4、Run 5 的 TIC 上升趋势大于 Run 2、Run 3, 这与 CO_2 产气量变化一致. Run 3、Run 5 的 TIC 上升趋势大于 Run 2、Run 4. 因为微生物代谢产生的 CO_2 易溶解于液体中以 HCO_3^- 的形式存在, 故体系 TIC 浓度逐渐上升, 且 CO_2 产气量小的体系 TIC 大. 由于 60 d 后体系 pH 高达 9.0 [图 2(b)], 可以菱铁矿 (FeCO_3) 形式固定部分 HCO_3^- , 故体系 TIC 有所下降. 由于实验组 Run 2 ~ Run 5 的微生物数量比对照组 Run 1 多, Run 3、Run 5 的微生物数量比 Run 2、Run 4 多, 所以前者 TIC 浓度高于后者.

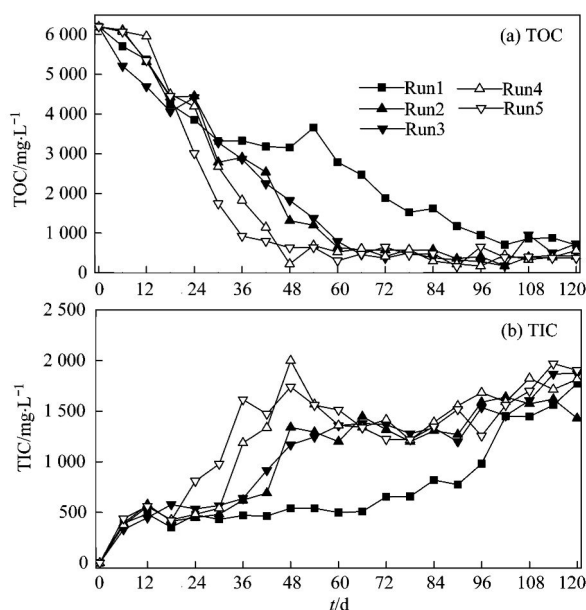


图 3 溶液中 TOC 浓度和 TIC 浓度随时间变化曲线

Fig. 3 Variation of TOC concentration and TIC concentration in aqueous solution with time

2.4 两种针铁矿体系中 Fe 赋存形态的影响

如图 4 所示, 实验未观测到实验组 Run 2 ~ Run 5 的 Fe^{2+} 浓度大于对照组 Run 1, Run 3、Run 5 也未明显观测到 Fe^{2+} 浓度大于 Run 2、Run 4. 这是由于实验过程中检测的是溶液中的 Fe^{2+} , 而溶液的高 pH(9.0) 会使铁离子以氢氧化物的形式存在, 且 Fe^{2+} 容易被吸附在固体颗粒表面^[40], 从而不能很好地反映由铁氧化物中的 Fe^{3+} 还原得到的 Fe^{2+} 浓度, 这与 Bodegom 等^[41]的研究结果一致. 日后进一步的研究将对吸附在固体颗粒表面的 Fe^{2+} 进行考察. 实验组 Run 2 ~ Run 5 在第 6 d 观测到 Fe^{2+} 高峰, 但随后浓度降低至接近 0. 这可能是因为由 DIRB 还原出的 Fe^{2+} 很快被微生物代谢利用, 且由于 CO_2 溶解于溶液中与溶液中被还原的 Fe^{2+} 结合形成了菱铁矿 (FeCO_3)^[31,42] 也会使溶液中 Fe^{2+} 浓度下降, 这也为 Run 2 ~ Run 5 CO_2 产气量比对照组 Run 1 低提供了依据. 反应后样品的固体 XRD 图谱也检测出少量菱铁矿特征峰(图 5). 反应方程式如下:

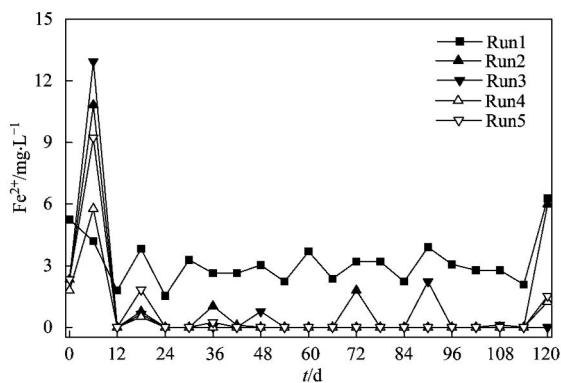
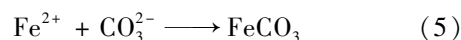
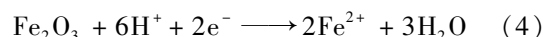
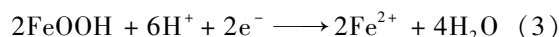


图 4 溶液中 Fe^{2+} 浓度随时间变化曲线

Fig. 4 Variation of Fe^{2+} concentration in aqueous solution with time

2.5 体系碳平衡

5 个实验组最终碳转化分布情况如表 3 所示. 回收率不到 100% 主要是实验过程中取气体、液体和固体样品测试损耗了碳. 从表 3 可以看出, 添加针铁矿的实验组中以 CH_4 形式存在的碳明显高于未添加针铁矿的实验组. 添加针铁矿的实验组中以 CH_4 形式存在的碳占总碳量的 46% ~ 49%, 而未添加针铁矿的实验组中以 CH_4 形式存在的碳仅占总碳量的 39%. 可见, 针铁矿的添加可以提高接近 10% 以 CH_4 形式存在的碳的释放, 这对清洁能源开发意义重大.

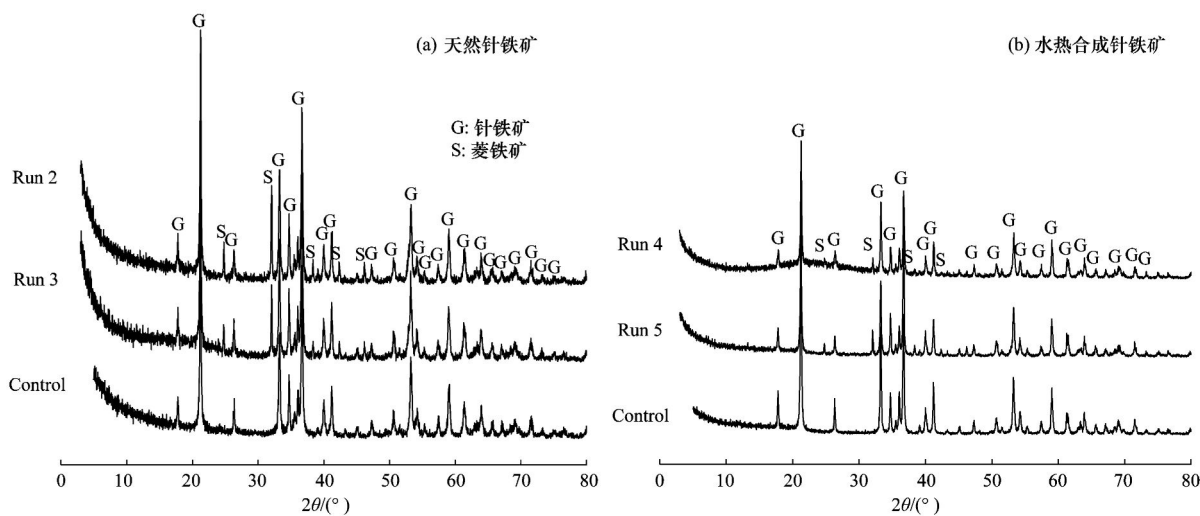


图5 天然针铁矿和水热合成针铁矿反应前后的 XDR 图谱

Fig. 5 XRD patterns of natural goethite and hydrothermal goethite before and after reaction

表3 反应前后厌氧消化反应体系碳分布

Table 3 Carbon distribution in the anaerobic digestion system before and after reaction

Table 1 Carbon distribution in the anaerobic digestion system before and after reaction									
样品	反应开始 乙酸钠-C /mg·L ⁻¹	反应结束						回收率 /%	CH ₄ -C 占 总碳量比率 /%
		气体中的碳/mg·L ⁻¹		液体中的碳/mg·L ⁻¹		固体中的碳/mg·L ⁻¹			
		CH ₄ -C	CO ₂ -C	TOC-C	TIC-C	TOC-C	TIC-C		
Run 1	5 952.00	2 306.98	122.27	672.00	1 702.08	29.46	6.04	81.30	38.76
Run 2	5 952.00	2 890.70	69.47	403.20	1 371.84	201.19	67.78	84.08	48.57
Run 3	5 952.00	2 855.86	86.16	703.68	1 798.08	75.95	54.00	93.64	47.98
Run 4	5 952.00	2 857.50	39.71	540.48	1 741.44	192.24	73.55	91.48	48.01
Run 5	5 952.00	2 727.83	56.89	355.20	1 828.80	242.23	61.05	88.57	45.83

3 结论

在有机物厌氧分解过程中,通过添加针铁矿能使 CH₄ 累计释放量达最大值提前 60~78 d,且可有效降低 CO₂ 释放量达 30%~67%。这是由于针铁矿中的 Fe³⁺ 被 DIRB 和 MPB 还原为 Fe²⁺,Fe²⁺ 作为微量元素增强了 MPB 活性,提高了 CH₄ 产气速率;CO₂ 溶解于溶液中与溶液中被还原的 Fe²⁺ 结合形成菱铁矿 (FeCO₃),故降低了 CO₂ 释放量。SGt + MPB + DIRB 体系 CH₄ 释放速率最大,是由于 SGt 中的低浓度锌可以促进厌氧发酵 CH₄ 释放,且 SGt 比表面大,从而 DIRB 铁还原速率大,可促进 CH₄ 释放。添加针铁矿可以菱铁矿形式固定部分 CO₂,减少了 CO₂ 释放到大气中,降低了温室气体的排放。

参考文献:

- [1] 何荣玉,袁月祥,闫志英,等. 提高沼气产量的外源添加物筛选研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(10): 181-185.
- [2] 覃国栋,刘荣厚,孙辰. 酸预处理对水稻秸秆沼气发酵的影响[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2011, 29(1): 58-61.
- [3] Rodionow A, Flessa H, Kazansky O. Organic matter composition

and potential trace gas production of permafrost soils in the forest tundra in northern Siberia[J]. Geoderma, 2006, 135(1): 49-62.

- [4] 王星,王德汉,徐菲. 矿物材料对餐厨垃圾厌氧消化的影响研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(2): 256-261.
- [5] 陈朝猛,曾光明,张碧波,等. 城市有机垃圾厌氧消化痕量激活剂的促进作用及产能研究[J]. 南华大学学报(理工版), 2004, 18(1): 12-16.
- [6] Speece R E. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment[J]. Environmental Science and Technology, 1983, 17(9): 416-427.
- [7] Ağdağ O N, Sponza D T. Effect of alkalinity on the performance of a simulated landfill bioreactor digesting organic solid wastes[J]. Chemosphere, 2005, 59(6): 871-879.
- [8] 程云环,桑树勋,张兴,等. 生活垃圾模拟填埋条件下水解酶活力及产气研究[J]. 东北林业大学学报, 2007, 35(5): 70-73.
- [9] Bonneville S, Behrends T, Van Cappellen P. Solubility and dissimilatory reduction kinetics of iron (III) oxyhydroxides: a linear free energy relationship[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(18): 5273-5282.
- [10] 刘常青,张江山,牛冬杰,等. 初始 pH 对酸性预处理污泥厌氧发酵产氢的影响[J]. 环境科学, 2008, 29(9): 2628-2632.

- [11] 吕凡,何晶晶,邵立明,等. pH 值对易腐有机垃圾厌氧发酵产物分布的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(5): 991-997.
- [12] 任南琪,王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004. 298.
- [13] 刘亭亭,曹靖瑜. 产甲烷菌的分离及其生长条件研究[J]. 黑龙江水专学报, 2007, **34**(4): 120-122.
- [14] 曲东, Schnell S. 纯培养条件下不同氧化铁的微生物还原能力[J]. 微生物学报, 2001, **41**(6): 745-749.
- [15] 杨小红,田沈,赵军,等. 甲烷八叠球菌的富集培养和固定化介质的选择[J]. 太阳能学报, 2002, **23**(3): 353-356.
- [16] Caccavo F Jr, Lonergan D J, Lovley D R, et al. *Geobacter sulfurreducens* sp. nov., a hydrogen-and acetate-oxidizing dissimilatory metal-reducing microorganism [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1994, **60**(10): 3752-3759.
- [17] 何光亚,陈天虎,黎少杰,等. 石膏在有机物厌氧分解中的固碳效应[J]. 高校地质学报, 2011, **17**(1): 86-92.
- [18] 魏复盛,齐文启,等. 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, 2001. 368-370.
- [19] 李东,孙永明,袁振宏,等. 有机垃圾组分中温厌氧消化产甲烷动力学研究[J]. 太阳能学报, 2010, **31**(3): 385-390.
- [20] Yue Z B, Liu R H, Yu H Q, et al. Enhanced anaerobic ruminal degradation of bulrush through steam explosion pretreatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, **47**(16): 5899-5905.
- [21] Adam N R B, Elahee M K, Dauhoo M Z. Forecasting of peak electricity demand in Mauritius using the non-homogeneous Gompertz diffusion process[J]. Energy, 2011, **36**(12): 6763-6769.
- [22] Helidoniotis F, Haddon M, Tuck G, et al. The relative suitability of the von Bertalanffy, Gompertz and inverse logistic models for describing growth in blacklip abalone populations (*Haliotis rubra*) in Tasmania, Australia [J]. Fisheries Research, 2011, **112**(1-2): 13-21.
- [23] Román-Román P, Romero D, Rubio M A, et al. Estimating the parameters of a Gompertz-type diffusion process by means of Simulated Annealing [J]. Applied Mathematics and Computation, 2012, **218**(9): 5121-5131.
- [24] Bond D R, Lovley D R. Reduction of $\text{Fe}(\text{III})$ oxide by methanogens in the presence and absence of extracellular quinones[J]. Environmental Microbiology, 2002, **4**(2): 115-124.
- [25] Takashima M, Speece R E, Parkin G F. Mineral requirements for methane fermentation[J]. Critical Reviews in Environmental Control, 1990, **19**(5): 465-479.
- [26] 董春娟,李亚新,吕炳南. 微量金属元素对甲烷菌的激活作用[J]. 太原理工大学学报, 2002, **23**(5): 495-497, 505.
- [27] 公维佳,李文,刘建禹. 厌氧消化中的产甲烷菌研究进展[J]. 东北农业大学学报, 2006, **37**(6): 838-841.
- [28] 张世炜,项昌金,余敦寿,等. 硫酸锌在沼气发酵中对产气的影响及其作用机制的研究[J]. 中国沼气, 1984, (2): 12-17.
- [29] Roden E E, Wetzel R G. Competition between $\text{Fe}(\text{III})$ -reducing and methanogenic bacteria for acetate in iron-rich freshwater sediments[J]. Microbial Ecology, 2003, **45**(3): 252-258.
- [30] Li X M, Liu T X, Li F B. Reduction of structural $\text{Fe}(\text{III})$ in oxyhydroxides by *Shewanella decolorationis* S12 and characterization of the surface properties of iron minerals[J]. Journal of Soils and Sediments, 2011, **12**(2): 217-227.
- [31] Qu D, Ratering S, Schnell S. Microbial reduction of weakly crystalline iron (III) oxides and suppression of methanogenesis in paddy soil[J]. Environmental Contamination and Toxicology, 2004, **72**(6): 1172-1181.
- [32] 董慧岭. 两种剩余污泥厌氧消化评估与研究[D]. 天津:天津大学环境科学与工程学院, 2008. 49.
- [33] Hu Q H, Li X F, Du G C, et al. Effect of nitrilotriacetic acid on bioavailability of nickel during methane fermentation [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, **143**(1-3): 111-116.
- [34] 杨薇. 甲烷产生菌的特性及其工业前景[J]. 安徽化工, 2010, **36**(4): 10-12.
- [35] Weber K A, Achenbach L A, Coates J D. Microbes pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction [J]. Nature Reviews Microbiology, 2006, **4**(10): 752-764.
- [36] 赵丹,任南齐,王爱杰. pH、ORP 制约的产酸相发酵类型及顶级群落[J]. 重庆环境科学, 2003, **25**(2): 33-35, 38.
- [37] 叶诗瑛. 城市有机垃圾厌氧消化工艺条件研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2007. 23.
- [38] 孙建平. 抗生素与重金属对猪场废水厌氧消化的抑制效应及其调控对策[D]. 杭州:浙江大学, 2009. 30-31.
- [39] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review[J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(10): 4044-4064.
- [40] García-Balboa C, Vicente M S, Blázquez M L, et al. Iron speciation in dissimilatory $\text{Fe}(\text{III})$ -reducing cultures [J]. Geomicrobiology Journal, 2011, **28**(4): 371-379.
- [41] Van Bodegom P M, Scholten J C M, Stams A J M. Direct inhibition of methanogenesis by ferric iron [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2004, **49**(2): 261-268.
- [42] Moon H S, McGuinness L, Kukkadapu R K, et al. Microbial reduction of uranium under iron-and sulfate-reducing conditions: effect of amended goethite on microbial community composition and dynamics [J]. Water Research, 2010, **44**(14): 4015-4028.

CONTENTS

Characterization of Chemical Compositions in PM _{2.5} and Its Impact on Hazy Weather During 16 th Asian Games in Guangzhou	TAO Jun, CHAI Fa-he, GAO Jian, <i>et al.</i>	(409)
PM _{2.5} Pollution and Aerosol Optical Properties in Fog and Haze Days During Autumn and Winter in Beijing Area	ZHAO Xiu-juan, PU Wei-wei, MENG Wei, <i>et al.</i>	(416)
Forming Potential of Secondary Organic Aerosols and Sources Apportionment of VOCs in Autumn of Shanghai, China	WANG Qian, CHEN Chang-hong, WANG Hong-li, <i>et al.</i>	(424)
Study on Number Concentration Distribution of Atmospheric Ultrafine Particles in Hangzhou	XIE Xiao-fang, SUN Zai, FU Zhi-min, <i>et al.</i>	(434)
Pollution Characteristics and Source Identification of Atmospheric Particulate Matters <i>n</i> -Alkanes in Baoding City	LI Xing-ru, DU Xi-qiang, WANG Ying-feng, <i>et al.</i>	(441)
Study on Pollution Characteristics of Carbonaceous Aerosols in Xi'an City During the Spring Festival	ZHOU Bian-hong, ZHANG Cheng-zhong, WANG Ge-hui	(448)
Characteristics of PM ₁₀ and PM _{2.5} Concentrations in Mountain Background Region of East China	SU Bin-bin, LIU Xin-dong, TAO Jun	(455)
Assessment of TVOC and Odor in the Remediation Site of Contaminated Soil and Groundwater Using Electronic Nose	TIAN Xiu-ying, CAI Qiang, LIU Rui, <i>et al.</i>	(462)
Characteristics of Mercury Exchange Flux Between Soil and Atmosphere Under the Snow Retention and Snow Melting Control	ZHANG Gang, WANG Ning, AI Jian-chao, <i>et al.</i>	(468)
Study on Heavy Metal Contaminations and the Sources of Pb Pollution in Jinghai Bay Using the Stable Isotope Technique	XU Lin-bo, GAO Qin-feng, DONG Shuang-lin, <i>et al.</i>	(476)
Eco-environmental Evolution Inferred from <i>n</i> -Alkanes and $\delta^{13}\text{C}$ Records in the Sediments of Shijiu Lake	OU Jie, WANG Yan-hua, YANG Hao, <i>et al.</i>	(484)
Distribution of PGEs Contents and Its Factors in Snowfall and Snow Cover over the Arid Region in Changji City	LIU Yu-yan, LIU Hao-feng, ZHANG Lan	(494)
Effect of Dust Deposition Collection Methods on Collection Efficiency	ZHANG Zheng-cai, DONG Zhi-bao	(499)
Regionalization of the Freshwater Eco-regions in the Haihe River Basin of China	SUN Ran-hao, JI Yu-he, SHANG Lin-yuan, <i>et al.</i>	(509)
Characteristics of Diffuse Attenuation Coefficient of Underwater Irradiance in the Lakes in the Middle and Lower Reaches of Yangtze River	SHI Zhi-qiang, ZHANG Yun-lin, WANG Ming-zhu, <i>et al.</i>	(517)
Study on Influencing Factors and Universality of Chlorophyll- <i>a</i> Retrieval Model in Inland Water Body	HUANG Chang-chun, LI Yun-mei, XU Liang-jiang, <i>et al.</i>	(525)
Effect of Dissolved Oxygen on Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Enrichment Culture from Estuarine Wetland Surface Sediments and Ammonia-oxidizing Rate	QIU Zhao-zheng, LUO Zhuan-xi, ZHAO Yan-ling, <i>et al.</i>	(532)
Spatial Variation of Soil Moisture/Salinity and the Relationship with Vegetation Under Natural Conditions in Yancheng Coastal Wetland	ZHANG Hua-bing, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i>	(540)
Spatial Heterogeneity and Classified Control of Agricultural Non-Point Source Pollution in Huaihe River Basin	ZHOU Liang, XU Jian-gang, SUN Dong-qi, <i>et al.</i>	(547)
Phosphorus Output Characteristics Under Different Rainfall-Runoffs in Gaolan River	CUI Yu-jie, LIU De-fu, SONG Lin-xu, <i>et al.</i>	(555)
Monitoring and Analysis on Evolution Process of Rainfall Runoff Water Quality in Urban Area	DONG Wen, LI Huai-en, LI Jia-ke	(561)
Characteristics and Contribution of the Strengthening Units of Composite Constructed Wetland for Treating Urban Sewage	REN Feng, LU Yi-xia, LIU Qin, <i>et al.</i>	(570)
Inactivation of <i>Mycobacteria mucogenicum</i> in Drinking Water: Chlorine Resistance and Mechanism Analysis	ZHENG Qi, CHEN Chao, ZHANG Xiao-jian, <i>et al.</i>	(576)
Partial Biological Characteristics and Algicidal Activity of an Algicidal Bacterium	LI San-hua, ZHANG Qi-ya	(583)
Effects of Macrophytes Pyrolysis Bio-oil on <i>Skeletonema costatum</i> Antioxidant Enzyme Activities	YAO Yuan, LI Feng-min, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i>	(589)
Mechanism and Kinetics of Phenol Degradation by TiO ₂ Photocatalytic Combined Technologies	ZHANG Yi, HUANG Ruo-nan, WANG Xiao-min, <i>et al.</i>	(596)
Biodegradation Characteristics of Organic Pollutants Contained in Tannery Wastewater	WANG Yong, LI Wei-guang, YANG Li, <i>et al.</i>	(604)
Microbial Degradation Mechanism of Disperse Azo Dye Red 30 by <i>Streptomyces</i> sp. FX645	XIE Lian-wu, FANG Ji-qian, GUO Ya-ping	(611)
Study on Preparation and Performance of a Biological Carrier with Tourmaline	YANG Ji-xian, ZENG Hong-yun, ZHOU Yi, <i>et al.</i>	(616)
Study on the <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivation Technology Based on the Excess Sludge Utilization	JI Wen-wen, XIA Hui-long, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i>	(622)
Effects of Mild Thermal Pretreatment on Anaerobic Digestibility of Sludge with Low Organic Content	CHEN Han-long, YAN Yuan-yuan, HE Qun-biao, <i>et al.</i>	(629)
Effect of Natural and Hydrothermal Synthetic Goethite on the Release of Methane in the Anaerobic Decomposition Process of Organic Matter	YAO Dun-fan, CHEN Tian-hu, WANG Jin, <i>et al.</i>	(635)
Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Spent Etching Solution and Its Copper Salt Recycling Products	QING Xian, HAN Jing-lei, WEN Yan-shen	(642)
Case Study on Health Risk Assessment Based on Site-Specific Conceptual Model	ZHONG Mao-sheng, JIANG Lin, YAO Jue-jun, <i>et al.</i>	(647)
Study on the Risk Assessment Method of Regional Groundwater Pollution	YANG Yan, YU Yun-jiang, WANG Zong-qing, <i>et al.</i>	(653)
Groundwater Organic Pollution Source Identification Technology System Research and Application	WANG Xiao-hong, WEI Jia-hua, CHENG Zhi-neng, <i>et al.</i>	(662)
Study on Soil Organic Carbon Pools and Turnover Characteristics Along an Elevation Gradient in Qilian Mountain	ZHU Ling-yu, PAN Jian-jun, ZHANG Wei	(668)
Response of Black Soil Organic Carbon, Nitrogen and Its Availability to Long-term Fertilization	LUO Kun, HU Rong-gui, ZHANG Wen-ju, <i>et al.</i>	(676)
Phytoavailability and Chemical Speciation of Cadmium in Different Cd-Contaminated Soils with Crop Root Return	ZHANG Jing, YU Ling-ling, XIN Shu-zhen, <i>et al.</i>	(685)
Study on Mechanism of SOM Stabilization of Paddy Soils Under Long-term Fertilizations	LUO Lu, ZHOU Ping, TONG Cheng-li, <i>et al.</i>	(692)
Aging Process of Cr(III) in 22 Typical Soils of China and Influence Factors Analysis	ZHENG Shun-an, ZHENG Xiang-qun, LI Xiao-zheng, <i>et al.</i>	(698)
Residual Characteristics of HCHs in Soils of a Former Lindane Production Enterprise	PAN Feng, WANG Li-li, ZHAO Hao, <i>et al.</i>	(705)
Evaluation and Source Analysis of the Mercury Pollution in Soils and Vegetables Around a Large-scale Zinc Smelting Plant	LIU Fang, WANG Shu-xiao, WU Qing-ru, <i>et al.</i>	(712)
Residue of Organic Fluorine Pollutants in Hair and Nails Collected from Tianjin	YAO Dan, ZHANG Hong, CHAI Zhi-fang, <i>et al.</i>	(718)
Analysis of Estrogens, Nonylphenol, 4-tert-Octylphenol and Bisphenol A in the Sediments	WU Wei, SHI Jiang-hong, CHEN Qing-cai, <i>et al.</i>	(724)
Investigation of As, Cu and Zn Species and Concentrations in Animal Feeds	YAO Li-xian, HUANG Lian-xi, JIANG Zong-yong, <i>et al.</i>	(732)
Residue Dynamics of Flubendiamide in Paddy Field	WANG Dian-dian, SONG Ning-hui, WU Wen-zhu, <i>et al.</i>	(740)
Isolation of Two Endophytic Phenanthrene-Degrading Strains and Their Degradation Capacity	NI Xue, LIU Juan, GAO Yan-zheng, <i>et al.</i>	(746)
Biodegradation of Nitrobenzene by a Halophilic <i>Myroides odoratimimus</i> Strain Y6	LI Tian, QIAN Kun, XIAO Wei, <i>et al.</i>	(753)
Effect of Immobilization on Biosensor for Benzene Derivates Detection	TANG Kuo, MA An-zhou, YU Qing, <i>et al.</i>	(760)
Investigation of Bacterial Diversity in the Biological Desulfurization Reactor for Treating High Salinity Wastewater by the 16S rDNA Cloning Method	LIU Wei-guo, LIANG Cun-zhen, YANG Jin-sheng, <i>et al.</i>	(767)
Assessment of the Effect of Influent NH ₄ ⁺ -N Concentration on the Abundance and Community Structure of Functional Bacteria in CANON Process	LIU Tao, LI Dong, ZENG Hui-ping, <i>et al.</i>	(773)
Biodegradation of Lignocellulose by <i>Penicillium simplicissimum</i> and Characters of Lignocellulolytic Enzymes	SHEN Ying, HU Tian-jue, ZENG Guang-ming, <i>et al.</i>	(781)
Microbial Community Structure and Distribution Characteristics in Oil Contaminated Soil	YANG Meng-qing, LI Li-ming, LI Chuan, <i>et al.</i>	(789)
Degradation of Oxytetracycline in Chicken Feces Aerobic-Composting and Its Effects on Their Related Parameters	WANG Gui-zhen, LI Zhao-jun, ZHANG Shu-qing, <i>et al.</i>	(795)
Research of Moisture Content Variation in MSW Landfill	LI Rui, LIU Jian-guo, XUE Yu-wei, <i>et al.</i>	(804)
Anaerobic Digestion of Lignocellulosic Biomass with Animal Digestion Mechanisms	WU Hao, ZHANG Pan-yue, GUO Jian-ben, <i>et al.</i>	(810)

《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)

2013年2月15日 34卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 2 Feb. 15, 2013

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: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行