

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第2期

Vol.35 No.2

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国环境空气中颗粒物达标统计要求研究 王帅,丁俊男,王瑞斌,李健军,孟晓艳,杨彬,林宏 (401)

北京城区 PM_{2.5} 中致癌重金属季节变化特征及其来源分析 陶俊,张仁健,段菁春,荆俊山,朱李华,陈忠明,赵岳,曹军骥 (411)

北京地区冬春 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 污染水平时空分布及其与气象条件的关系 赵晨曦,王云琦,王玉杰,张会兰,赵冰清 (418)

北京市 PM_{2.5} 可吸入颗粒物反演及其时空分布分析 王艳慧,肖瑶 (428)

杭州市春季大气超细颗粒物粒径谱分布特征 谢小芳,孙在,杨文俊 (436)

春节期间南京市大气气溶胶粒径分布特征 王红磊,朱彬,沈利娟,刘晓慧,张泽锋,杨洋 (442)

南京市大气颗粒物中有机碳和元素碳粒径分布特征 吴梦龙,郭照冰,刘凤玲,刘杰,卢霞,姜琳娟 (451)

忻州市环境空气 PM₁₀ 中有机碳和元素碳污染特征分析 史美鲜,彭林,刘效峰,牟玲,白慧玲,刘凤娟,杨花 (458)

广州某工业区大气中 PCDD/Fs 含量水平及其季节性变化特征 青亮,苏原,苏青,张素坤,任明忠 (464)

燃煤电厂锅炉 PM_{2.5} 排放危害度评价模型建立及案例分析 史妍婷,杜谦,高建民,边昕,王知涛,董鹤鸣,韩强,曹阳 (470)

中国南海大气降水化学特征 肖红伟,龙爱民,谢露华,肖化云,刘丛强 (475)

临安本底站酸雨长期观测特征分析 李正泉,马浩,毛裕定,冯涛 (481)

北京城区大气氮湿沉降特征研究 贺成武,任玉芬,王效科,毛宇翔 (490)

烟雾箱与数值模拟研究苯和乙苯的臭氧生成潜势 贾龙,徐永福 (495)

祁连山老虎沟 12 号冰川积雪中飞灰颗粒物的特征 董志文,秦大河,秦翔,杜志恒,陈记祖,任贾文 (504)

生活垃圾填埋场作业面恶臭散发率研究 羌宁,王红玉,赵爱华,袁文祥,邵俊,陈檬 (513)

生物滴滤塔处理苯酚气体研究 何觉聪,黄倩茹,陈洲洋,叶杞宏,罗雨薇,魏在山 (520)

国 V 柴油机燃用丁醇-柴油混合燃料颗粒粒径分布特性试验研究 楼狄明,徐宁,范文佳,张涛 (526)

翻堆频率对猪粪条堆肥过程温室气体和氨气排放的影响 赵晨阳,李洪枚,魏源送,钟佳,郑嘉嘉,韩圣慧,万合锋 (533)

CuBr₂ 分解缓释-膜催化对零价汞的氧化性能研究 胡林刚,瞿赞,晏乃强,郭永福,谢江坤,贾金平 (541)

浙闽沿海岸域总溶解态无机锡的分布及影响因素研究 张许州,任景玲,刘宗广,樊孝鹏,刘诚刚,吴莹 (547)

基于双向算法的湖库允许纳污负荷量计算及案例 贾海峰,郭羽 (555)

北京平原区第四系地下水污染风险评价 郭高轩,李宇,许亮,李志萍,杨庆,许苗娟 (562)

不同季节辽河口营养盐的河口混合行为 张晋华,于立霞,姚庆祯,田琳 (569)

太湖南运河入湖河口沉积物氮素分布特征 马久远,王国祥,李振国,张佳,周锋,魏宏农,欧媛 (577)

亚热带地区潜流人工湿地木本植物筛选与净化潜力评价 陈永华,吴晓芙,郝君,陈明利,朱光玉 (585)

潜流人工湿地基质结构与水力特性相关性研究 白少元,宋志鑫,丁彦礼,游少鸿,何珊 (592)

凤眼莲对铜绿微囊藻生长及藻毒素与营养盐释放的影响 周庆,韩士群,严少华,宋伟,刘国锋 (597)

不同预氧化剂对长江原水氯(胺)化 DBPs 生成潜能的影响 田富箱,徐斌,荣蓉,陈英英,张天阳,朱贺振 (605)

溴化十六烷基吡啶改性沸石对水中菲的吸附作用 李佳,林建伟,詹艳慧,陈祖梅,王鹏钧 (611)

四环素光催化降解特性与选择性研究 宋晨怡,尹大强 (619)

微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究 符诗雨,刘广立,骆海萍,张仁铎,章莹颖 (626)

市政污水 A/DAT-IAT 系统中溶解性有机物表征与生态安全 杨赛,周启星,华涛 (633)

膜-生物反应器处理高盐废水膜面污染物特性研究 李彬,王志伟,安莹,吴志超 (643)

臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究 刘明国,吴昌永,周岳溪,高祯,王佩超,杨琦,董德 (651)

厌氧生物法处理果胶废水的研究 陈兵兵,杨春平,黎想,代传花,彭蓝艳 (657)

氧氟沙星在碳纳米管上的吸附机制研究 赵兴兴,于水利,王哲 (663)

平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能 胡晓婧,戴婷婷,顾海东,金羽,曲娟娟 (669)

基于流态化作用的吸附反应动力学和穿透特征 王君,王瑶,黄星,袁益龙,陈瑞晖,周航,周丹丹 (678)

广州城市污泥中重金属形态特征及其生态风险评价 郭鹏然,雷永乾,蔡大川,张涛,吴锐,潘佳翎 (684)

中国农田土壤重金属富集状况及其空间分布研究 张小敏,张秀英,钟大洋,江洪 (692)

废旧电容器封存点土壤中的 PCBs 污染特征和健康风险评价 周玲莉,吴广龙,薛南冬,杨兵,李发生,丁琼,周丹丹,燕云仲,刘博,韩宝禄 (704)

深圳市表层土壤多环芳烃污染及空间分异研究 章迪,曹善平,孙建林,曾辉 (711)

洋河流域万全段重金属污染风险及控制对策 谭冰,王铁宇,朱朝云,李奇峰,徐笠,吕永龙 (719)

施用组配固化剂对盆栽土壤重金属交换态含量及在水稻中累积分布的影响 曾卉,周航,邱琼瑶,廖柏寒 (727)

螯合剂复配对实际重金属污染土壤洗脱效率影响及形态变化特征 尹雪,陈家军,吕策 (733)

Pseudomonas sp. QJX-1 的锰氧化特性研究 周娜娜,柏耀辉,梁金松,罗金明,刘锐平,胡承志,袁林江 (740)

$n(\text{NO}_3^- - \text{N})/n(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 对混培养菌与纯培养菌同步脱氮除硫的影响 陈子爱,陈会娟,魏本平,刘刚金,邓良伟,吴力斌 (746)

杭州市空气微生物群落碳代谢特征研究 龚婵娟,许晶,方治国,楼秀芹,欧阳志云 (753)

鼠李糖脂逆胶束体系中纤维素酶的后萃研究 赵艳鸽,袁兴中,黄华军,崔凯龙,彭馨,彭子原,曾光明 (759)

黄海常见鱼类体内汞含量的种内和种间差异研究 朱艾嘉,许战洲,柳圭泽,邓丽杰,方宏达,黄良民 (764)

3 种 PAEs 对蚯蚓的毒性作用和组织酶活性影响的研究 王艳,马泽民,吴石金 (770)

新型保水剂应用于土壤-小白菜系统的环境安全评价 李希,贺纪正,郑袁明,郑明兰 (780)

黄河三角洲翅碱蓬湿地硫化氢和羧基硫磺排放动态研究 李新华,郭洪海,杨丽萍,朱振林,孙晓青 (786)

农田土壤 N₂O 产生的关键微生物过程及减排措施 朱永官,王晓辉,杨小茹,徐会娟,贾炎 (792)

《环境科学》征订启事(691) 《环境科学》征稿简则(800) 信息(489,519,591,791)

微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究

符诗雨, 刘广立, 骆海萍*, 张仁铎, 章莹颖

(中山大学环境科学与工程学院, 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510275)

摘要: 针对传统硫酸盐生物还原方法中供氢体系能耗大和氢气利用率低的特点, 构建双极室微生物电解系统 (microbial electrolysis system, MES), 研究了微生物利用阴极作为电子供体去除废水中硫酸盐及电子利用的特性. 外加电压为 0.8 V 时, MES 生物阴极在 36 h 内 SO_4^{2-} 平均去除量为 $109.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均还原速率可达 $73.2 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$. 运行时 MES 的最高电流密度为 $50 \sim 60 \text{ A} \cdot \text{m}^{-3}$, 电子回收率为 $(43.3 \pm 10.7)\%$, 约 90% 的电子被用于还原 SO_4^{2-} . 微生物利用 MES 阴极产生的 H_2 作为电子供体还原 SO_4^{2-} , 主要还原产物为溶解态的 S^{2-} 和气态的 H_2S , 还原过程主要发生在前 12 h. 对 MES 施加不同外加电压的实验显示, 外加电压为 0.8 V 时的 SO_4^{2-} 去除率和电荷量都比 0.4 V 时高; 但 0.4 V 情形下 MES 的电子回收率可达到 70%, 且周期结束时阴极 H_2 低于检出限, 推测微生物可以直接利用阴极的电子从而提高了能量效率. 实验结果最终表明, 微生物可利用 MES 的阴极进行代谢去除废水中的 SO_4^{2-} , 阳极微生物产生电子降低了系统能耗, 这为含硫酸盐废水的高效低耗处理提供了新的研究思路.

关键词: 微生物电解系统; 生物阴极; 硫酸根; 硫酸盐还原菌; 氢气

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)02-0626-07

Characterization of Biocatalysed Sulfate Reduction in a Cathode of Microbial Electrolysis System

FU Shi-yu, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, ZHANG Ren-duo, ZHANG Ying-ying

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In order to improve H_2 utilization efficiency and to reduce energy consumption during the hydrogenotrophic sulfate reduction process, a two-chambered microbial electrolysis system (MES) with a biocathode was constructed. The performance of MES in terms of sulfate removal and the electron utilization was studied. With an applied voltage of 0.8 V, biocathode removed about $109.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of SO_4^{2-} from the wastewater within 36 h of operation, and average reductive rate reached $73.2 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$. The highest current density obtained from the MES was $50 \sim 60 \text{ A} \cdot \text{m}^{-3}$. The total coulomb efficiency achieved in a cycle was $(43.3 \pm 10.7)\%$, and around 90% of the effective electrons were used by the cathode bacteria for SO_4^{2-} reduction. During the operation of MES, the major products of SO_4^{2-} bio-reduction are sulfide and hydrogen sulfide. With an applied voltage of 0.4 V, both the SO_4^{2-} removal rate and electron output decreased compared with that of 0.8 V; however, the electric charge efficiency obtained by the MES increased and reached 70% when 0.4 V was applied. Meanwhile, ignorable H_2 gas was detected at the end of the cycle, indicating bacteria might directly use cathode as the electron donor thus enhanced energy efficiency. The bacteria could use cathode of the MES as electron donor to reduce SO_4^{2-} effectively, which may provide a new method to lower energy consumption of the hydrogenotrophic sulfate reduction process, making advanced treatment for sulfate containing wastewater more affordable for practical applications.

Key words: microbial electrolysis system (MES); biocathode; sulfate; sulfate-reducing bacteria (SRB); hydrogen

食品、采矿等工业所排放的大量富硫酸盐废水对环境具有极大的危害. 传统的物化处理如化学沉淀等技术成本高, 且产生大量污泥^[1, 2]. 利用硫酸盐还原菌 (sulfate-reducing bacteria, SRB) 的生物脱硫技术成本较低, 常结合化学软水工艺或重金属废水实现联合修复^[3-5]. 但由于此类废水中的有机物含量低, 需人为添加电子供体^[6]. 投加有机物易造成二次污染, H_2 作为一种环境友好能源已引起广泛关注^[7]. 然而常温常压下 H_2 溶解度仅为 $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6], 如何提高其作为电子供体的利用率已成为亟待解决的关键技术问题.

微生物电解系统 (microbial electrolysis system, MES) 是近年发展起来的一项新兴的废水处理技术, 阳极的产电细菌氧化有机废水产生电子、 H^+ 和 CO_2 , 外电路辅以 0.45 ~ 1.0 V 的低值电压, 电子到达阴极可还原 H^+ 或水产生 H_2 ^[8]. 目前报道的 MES

收稿日期: 2013-05-11; 修订日期: 2013-06-05

基金项目: 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室开放基金项目 (2013K0002); 广东省水与大气污染防治重点实验室开放基金项目 (GD2012A01); 国家自然科学基金项目 (51039007, 51179212, 51278500)

作者简介: 符诗雨 (1990 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水环境污染修复, E-mail: fusy1990@163.com

* 通讯联系人, E-mail: luohp5@mail.sysu.edu.cn

氢气产率为 $0.01 \sim 4.14 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 能量回收率为 $31\% \sim 78\%$ [9]。研究显示 [10] 使用高比表面积的材料如碳刷等作为阴极时, 气体收集效果易受影响并降低能量回收率, 可见 MES 作为单纯的产能技术尚面临较多难题, 如能实时利用 H_2 进行环境修复或治理, MES 将具有重要的应用价值。目前, MES 的阴极系统已证实可用于三氯乙烯和部分重金属的还原去除 [11, 12]。然而这些研究多以设定固定的阴极电势进行, 如最近 Su 等 [13] 的研究将阴极电势控制在 -400 mV (vs Ag/AgCl), 发现 SRB 混合菌群可直接利用固体电极作为电子供体将硫酸盐还原成负二价硫, 相比之下对 MES 直接施加外电压更易于实际操作, 但目前还较少有研究涉及。施加外电压情形下, 附着在阴极表面的 SRB 可利用 MES 阴极产生的 H_2 还原硫酸盐 [14], 也可直接接受阴极的电子还原硫酸盐 [13]。因此, 开展利用 MES 生物阴极还原硫酸盐的特性研究将有可能为富含硫酸盐废水的处理提供新的思路和工艺, 意义重大。

本研究在构建双室 MES 的基础上, 探讨具有硫酸盐还原特性的生物阴极的脱硫及电子利用特性, 并通过比较 0.4 V 和 0.8 V 外加电压下 SRB-MES 的性能差异, 进一步认识生物阴极的硫酸盐还原机制。

1 材料与方法

1.1 自养型 SRB 混合菌的富集培养

取珠江广州市河段的底泥作为接种源, 按 2% (质量分数) 的比例加入含 50 mL 硫酸盐基质的 100 mL 规格厌氧瓶中, 通高纯 N_2 驱赶剩余氧气后以丁基胶塞和铝盖封口, 顶空通入混合气 ($80\% \text{ H}_2$, $20\% \text{ CO}_2$) 进行长期培养, 定时监测顶空气体成分和溶液中 SO_4^{2-} 含量。待基质中 SO_4^{2-} 可持续稳定去除, 即认为自养型 SRB 已成为优势菌, 以此作为 MES 阴极的接种液。硫酸盐基质的主要成分为 (在 1 L 溶液中) [13]: $0.74 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ 、 $6.84 \text{ g NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $2.20 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$ 、 0.1 g KCl 、 0.04 g MgCl_2 、 $0.3 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ 、 2.0 g NaHCO_3 、 1 mL 微量元素溶液 [12] 和 10 mL 维他命溶液 [12]。

1.2 MES 装置及操作

采用有机玻璃材料制成的双极室型 MES, 两极室体积均为 30 mL , 两极室间使用阳离子交换膜隔开, 阴阳极均使用碳刷, 两电极之间施加 0.8 V 的稳定电压, 以钛丝相连, 并连接 10Ω 的固定电阻, 具体装置如图 1 所示。阳极使用城市污水处理厂厌氧污

泥和 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸钠基质 [12] 进行驯化, MES 成功启动后, 在阴极室接种富集培养好的 SRB 混合菌液, 并充满硫酸盐基质, 以 36 h 为一周期于 30°C 恒温箱内运行。MES 阴极室先在通混合气 ($80\% \text{ H}_2$, $20\% \text{ CO}_2$) 下驯化 10 d , 而后撤去混合气继续运行, 并做非生物阴极的空白对照。同时, 在阳极室插入甘汞电极 (雷磁 232 型, 中国), 测定阴阳极的电势变化。

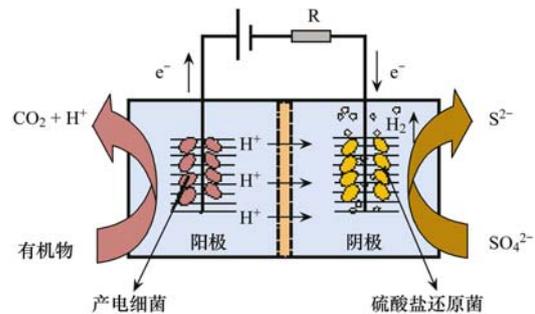


图 1 生物阴极-MES 装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of the microbial electrolysis system with biocathode

1.3 分析与计算方法

MES 的输出电压通过数据采集卡 (Keithley M2700, 美国) 连续采集, 最终记录的电压信号输出至计算机, 由专用软件记录分析, 记录频率为每 15 min 1 次。如无特别提到, MES 运行时外电阻均为 10Ω 。

根据 MES 的连续电压数据, 电流通过 $I = U/R$ 计算得到产电曲线, 并通过电流对时间积分按公式 (1) 计算出系统的周期产电量即电荷量 (Q)。电流密度通过 $I_v = I/V$ 计算, 式中 V 为阴极室的有效体积 (m^3)。

$$Q = \int_0^t I dt \quad (1)$$

式中, t 为周期时间, 单位为 s ; I 为时间 t 时的电流, 单位为 A 。

MES 阴极液中的 SO_4^{2-} 浓度用离子色谱分析 (戴安 ICS-3000 离子色谱仪, 美国), S^{2-} 浓度参照文献 [15] 用碘量法进行测定, 并计算 SO_4^{2-} 的去除率。 H_2 产量用气相色谱分析 (岛津 GC2014, 日本), 反应完成后的阴极生物膜进行 SEM 分析 (JSM-6330F, 日本)。根据得到的 H_2 产量和 SO_4^{2-} 浓度数据计算出电子回收率 CE, 公式如 (2) 所示。

$$\text{CE} = \frac{(2n_{\text{H}_2} + 8\Delta n_{\text{SO}_4^{2-}})F}{Q} \quad (2)$$

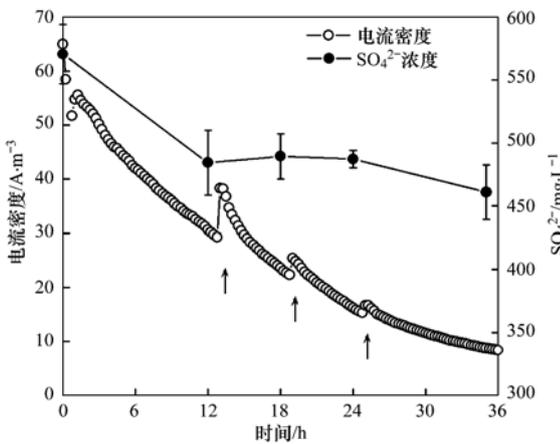
式中, Q 为电荷量 (C), F 为法拉第常数 ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), n_{H_2} 为产生 H_2 的物质量 (mol), $\Delta n_{\text{SO}_4^{2-}}$ 为

SO₄²⁻ 被还原的物质的量(mol), 2 和 8 分别为产生 1 mol H₂ 和还原 1 mol SO₄²⁻ 所需的电子摩尔数.

2 结果与讨论

2.1 MES 生物阴极还原 SO₄²⁻ 的可行性分析

为了探究 MES 生物阴极还原 SO₄²⁻ 的可行性, 分别监测了 MES 的电流密度和阴极液中 SO₄²⁻ 浓度在周期运行过程中随时间的变化, 结果如图 2 所示. 外加电压为 0.8 V 时, 随着运行时间的增加, 电流密度从刚更换基质时的 65 A·m⁻³ 逐渐降低到 8.4 A·m⁻³, 图 2 中箭头所指处的电流短时间变化是由采集水样造成. 与此同时, 阴极液中 SO₄²⁻ 的浓度也从进水时的 570.6 mg·L⁻¹ ± 23.5 mg·L⁻¹ 下降到 460.8 mg·L⁻¹ ± 21.6 mg·L⁻¹, 经计算, SO₄²⁻ 的平均去除速率为 73.2 mg·(L·d)⁻¹. 可见, 利用 MES 生物阴极还原去除废水中的 SO₄²⁻ 是可行的. 图 2 显示, 在运行周期 36 h 内, SO₄²⁻ 的去除在前 12 h 最为显著, 中间时段(12~24 h) SO₄²⁻ 浓度变化较小, 这可能是因为周期开始时电流密度较高, 产氢效果较好, 阴极细菌可利用 H₂ 作为电子供体进行自养代谢将 SO₄²⁻ 快速还原; 此后, 由于采用的是非连续流实验, 前期析氢反应造成阴极液中电子受体(H⁺) 减少, 主要体现在后期电流密度的降低和 pH 值的升高, H₂ 产率的减小可导致 SRB 活性降低, 进而使得 SO₄²⁻ 的还原速率减缓. 实际应用中常采用的连续流模式可维持 H⁺ 的供给和减缓阴极液 pH 的变化, 进而保持生物阴极的活性, 稳定去除 SO₄²⁻, 但具体效果仍待进一步研究.



箭头表示周期运行中采样时间点

图 2 生物阴极-MES 的电流密度及 SO₄²⁻ 浓度变化

Fig. 2 Variations of current density and sulfate concentration in a biocathode-MES during a batch operation

2.2 SRB 生物阴极对 MES 运行性能的影响

2.2.1 MES 的产电性能分析

为了考察外加电压为 0.8 V 时阴极活性微生物对 MES 性能的影响, 笔者连续监测了使用 SRB 生物阴极和非生物阴极的 MES 电流密度变化, 如图 3 所示. 利用非生物阴极的 MES 最高电流密度在 62~72 A·m⁻³, 外电路电流为 1.9~2.1 mA, 随着运行时间的加长, 各周期的最高电流值有随时间逐步减小的趋势. SRB 生物阴极构建的 MES 替换基质后最高电流密度基本都稳定在 55 A·m⁻³ 左右, 周期内最高电流可达到 1.6 mA, 各周期产电曲线较为相似, 表明系统运行比较稳定. 结果表明, 利用生物和非生物阴极的 MES 周期产电都呈现持续下降的趋势, 通过电极电势监测发现(见图 4), 二者的阳极电势在周期运行 36 h 左右仍然保持在 -400 mV 左右, 可见阳极室的产电细菌活性和基质消耗不是整个反应的限制因素. Zhang 等^[16] 认为阴极室 pH 的

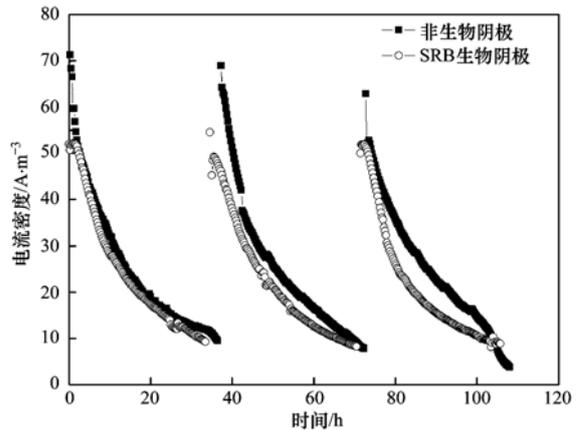


图 3 非生物/生物阴极-MES 的电流密度曲线

Fig. 3 Current density curves of MES using the non-biocathode/biocathode

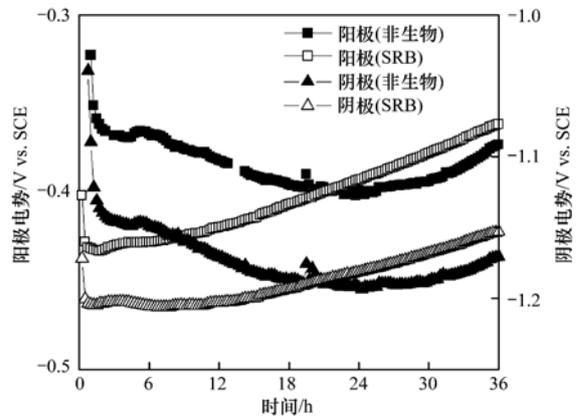
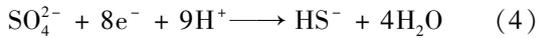
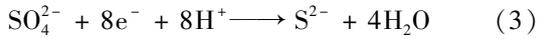


图 4 非生物/生物阴极-MES 的电极电势

Fig. 4 Anode and cathode potential of MES using the non-biocathode/biocathode

升高将导致极室间隔膜的 H^+ 梯度增大, 从而带来显著的电势损失. 生物阴极 MES 还原硫酸盐的电化学反应方程式^[14, 21]如下:



式(3)~(5)均是消耗质子的反应. 因此, 阴极液 pH 的升高是输出电流急剧下降的一个主要原因. 此外, 结果显示阴极活性微生物的存在会加速 MES 输出电流的降低. 这可能是因为 SRB 附着的生物阴极可利用 SO_4^{2-} 作为电子受体, 将之转化为溶解态的 S^{2-} 及 H_2S 气体(产物分析数据见下文), 加速了质子的消耗, 从而改变了阴极液的电导率和离子传质速度, 因而降低了输出电流. 关于电解液电导率的降低会显著增加生物电化学系统的内阻, 进而降低电能输出的推论已有报道^[17, 18].

SRB 生物阴极和非生物阴极构建的 MES 在一个运行周期内的阴极/阳极电势(vs. SCE)变化如图 4 所示. 非生物阴极 MES 的阴极/阳极电势都在周期开始时迅速下降, 其阴极电势稳定在约 -1.2 V, 阳极电势稳定在约 -0.4 V. SRB 生物阴极 MES 的阴极电势和阳极电势都存在缓慢升高的过程, 变化不大, 整个周期中的阴极电势由 -1.2 V 升至 -1.1 V, 阳极电势都在 -0.4 V 左右. 二者的两极电势之差都接近外加电压, 说明系统的能量损失较少.

2.2.2 MES 的脱硫及产氢特性分析

系统产电性能稳定后, 生物和非生物阴极构建的 MES 运行过程中各项指标如表 1 所示. 非生物阴极 MES 的阴极液中 SO_4^{2-} 的进出水浓度没有差别, 说明在施加电压为 0.8 V 的情形下, 没有 SRB 菌的辅助, 电化学还原 SO_4^{2-} 的反应不能进行, 这与 Paz-García 等研究报道一致^[19]. 相比之下, SRB 生物阴极在进水 SO_4^{2-} 浓度为 $570 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 36 h 周期运行后 SO_4^{2-} 去除率在 20% 左右, 平均去除量达到 $109.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 徐慧纬等^[20]采用常规电解产氢体系为 SRB 供氢(施加电压为

6 V), 在 7 d 内累计去除近 $380 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SO_4^{2-} , 获得的 SO_4^{2-} 平均还原速率为 $52 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$. 相比之下, 本研究采用的 SRB 生物阴极-MES 的脱硫效果更好, 在进水浓度相近的情形下, MES 中 SO_4^{2-} 的平均还原速率可以达到 $73.2 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$.

为了探究生物阴极的脱硫机制及其产物, 测定了阴极液中 S^{2-} 的浓度, 结果显示周期运行后硫化物浓度平均增加 $19.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 经计算表明近 60 mg SO_4^{2-} 转化为了溶解态的 S^{2-} , 剩余约 50 mg SO_4^{2-} 转化为其他的硫产物. 表 1 显示, 外加电压为 0.8 V 时非生物和生物阴极的 MES 分别有 0.66 mL 和 0.48 mL 氢气产生, 此差异在阴极接种微生物后的初始运行周期即可监测到, 因此可排除电极表面附着菌对产氢效果的影响. 利用生物阴极的情形下, MES 产生的氢气可被 SRB 利用作为电子供体还原 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 的去除伴随着 S^{2-} 的产生. 另外还发现长期运行后 MES 两极室间的阳离子交换膜变黑, 阴极室有明显的臭鸡蛋气味, 可能有一部分 SO_4^{2-} 转化生成了单质硫和 H_2S . 可见, MES 与传统生物工艺的脱硫机制较为相似, SRB 以有机物或氢气作为电子供体, 并将电子传递给作为最终电子受体的 SO_4^{2-} , 将之还原为 H_2S ^[21, 22]. 从产物的环境友好性考虑, MES 技术的后续应用可考虑联合化学软水工艺或重金属废水实现综合修复^[3~5].

由于 MES 运行前后阴极液的 pH 值变化较大, 此外, 研究表明在 pH 为 7.0 时, 水溶性的 HS^- 和 H_2S 比例接近 $1:1$, 当 pH 大于 7 时该比例逐步上升, S^{2-} 浓度在 pH 接近 11 时开始增加^[23, 24], 因此推测在 MES 周期初期, 由于环境 pH 接近中性, SO_4^{2-} 的还原产物主要为 H_2S , 随着运行时间的增加, 气态 H_2S 和 H_2 的产生使 pH 逐步升高, H^+ 的减少导致在周期后期 SO_4^{2-} 的还原产物主要为溶解态的 HS^- 和 S^{2-} . 由于阴极室接种的是混合菌群, 所以可能由于不同菌种的作用, 阴极室内的产物发生了一定的转化, 在膜上生成了单质硫或其他的硫产物^[25]. 生物阴极收集到的 H_2 比非生物阴极少, 在进水浓度都接近中性的条件下 pH 变化却较大, H_2S 的产生

表 1 非生物/生物阴极-MES 的性能

Table 1 Performance of MES using the non-biocathode/biocathode

阴极	外加电压/V	出水 pH	SO_4^{2-} 去除率/%	SO_4^{2-} 还原速率 / $\text{mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$	S^{2-} 产量 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	H_2 产量/mL
非生物	0.8	9.2 ± 1.5	0	0	0	0.66 ± 0.04
SRB	0.8	10.3 ± 0.3	19.3 ± 0.5	73.2 ± 1.3	19.6 ± 2.3	0.48 ± 0.05
	0.4	7.4 ± 0.2	10.2 ± 1.2	37.9 ± 6.1	1.6 ± 1.2	ND ¹⁾

1) 低于检出限

使质子消耗更多,间接说明 SRB 利用了阴极产生的 H_2 。但阴极 pH 的升高有可能会超出 SRB 的耐受程度^[20],在实际的运用中可能要不断监测并调节 pH,或考虑使用连续流以减缓 pH 的变化。

2.2.3 MES 的能量回收效率分析

为了考察生物阴极-MES 的能量回收效率,测定了系统的 H_2 产量并分别计算了 SRB 生物阴极和非生物阴极运行的电荷量 Q 和电子回收率,其中电子回收率是指用于产生 H_2 和还原 SO_4^{2-} 所消耗的电子与输出电路的电子之比。如表 2 所示,尽管非生

物阴极 MES 的周期平均电荷量为 96.6 C,高于 SRB 生物阴极的 84.1 C,但 SRB 生物阴极的电子回收率高于非生物阴极,达到 43.3%。非生物阴极 MES 的电子全部用于产生 H_2 ,相比之下,生物阴极 MES 中只有不到 5% 的电子以 H_2 的形式得到回收,约 90% 的电子用于还原 SO_4^{2-} ,可见 SRB 等活性细菌在阴极表面的附着极大地提高了 MES 的电子回收率。生物阴极-MES 中 H_2 产生量略低于非生物阴极,可能是因为有部分 H_2 被阴极的自养细菌用于还原 SO_4^{2-} 等代谢活动,这与此前的分析一致。

表 2 非生物/生物阴极-MES 的能量回收效率分析

Table 2 Energy efficiency of MES using the non-biocathode/biocathode

阴极	电荷量 Q/C	电子回收率(H_2)/%	电子回收率(SO_4^{2-})/%	总电子回收率/%
非生物	96.6 ± 3.7	5.3 ± 0.0	0	5.3 ± 0.0
SRB	84.1 ± 4.7	4.5 ± 0.6	38.7 ± 11.2	43.3 ± 10.7

对比徐慧纬等^[20]研究中常压供氢体系的 6 V 输入电压,MES 系统只需要 0.8 V 的辅助电压就可实现 H_2 的析出和 SO_4^{2-} 的高效还原。如图 1 所示,SRB 生物阴极-MES 可以从阳极产电菌的氧化代谢中获取一定量的电子,从而降低了总反应所需的能耗。此外,相比于使用铂金属作为催化剂的研究,本研究中使用碳刷材料作为电极不仅降低了系统构建的成本,也提高了微生物可附着的比表面积, H_2 在阴极产生时可能就会被附在阴极的 SRB 利用,进而提高 H_2 的利用率。

2.3 不同外加电压情形下生物阴极-MES 去除 SO_4^{2-} 的特性比较

Su 等^[13]发现经驯化的混合菌群在阴极电势设置为 -400 mV 时可以直接接受来自电极的电子还原 SO_4^{2-} 。为了进一步探究本系统中 SRB 生物阴极还原 SO_4^{2-} 的机制,分别对施加了 0.4 V 和 0.8 V 外加电压的 MES 产电及脱硫效果进行了比较,结果如表 1 和图 5 所示。

外加电压为 0.4 V 时,MES 的最高电流密度接近 $18 A \cdot m^{-3}$,平均周期产电荷量为 19.6 C (见图 5)。同时,MES 在 36 h 内还原了 $56.9 mg \cdot L^{-1}$ 的 SO_4^{2-} ,平均还原速率为 $37.9 mg \cdot (L \cdot d)^{-1}$,相应的产生了 $1.6 mg \cdot L^{-1}$ 的硫化物,周期结束后 pH 仍接近中性,推测产物可能主要为 H_2S 及少部分 HS^- 和 S^{2-} 。与 0.8 V 外加电压情形相比较,0.4 V 下 MES 的产电荷量和 SO_4^{2-} 还原速率分别降低了 67% 和 48%。MES 输出电流密度随外加电压的降低而减小的结果与文献^[8]报道一致。由于产电荷量的减少,

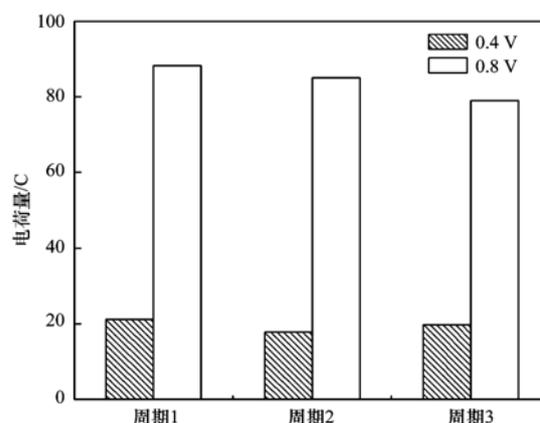


图 5 不同外加电压情形下 SRB 生物阴极-MES 的电荷量
Fig. 5 Electric charge of MES using the biocathode with different applied voltages

MES 的产氢量从 0.8 V 的 0.48 mL 降到 0.4 V 的低于 GC 检出限,进而影响到阴极室 SRB 的代谢速率。然而,通过计算可以发现 0.4 V 时 MES 的电子回收率为 70%,远高于 0.8 V 时的 43.3%。这可能有两个原因:① 0.4 V 时阴极的氢气产生速率与阴极微生物代谢的氢气消耗速率相近,降低了由于 H_2 扩散、吸附等原因造成的电子损耗;② 0.4 V 时由于氢气的低产率,这使得附着在阴极表面的活性菌转而直接利用电极作为电子供体,减少了由于 H_2 传递所造成的能量损耗。阴极液的 pH 监测结果显示,36 h 周期运行后 0.4 V MES 阴极的 pH 从初始的 7.0 上升到 7.4,表明阴极液 H^+ 的消耗速率并不高,由此推测后者的可能性较大。SRB 直接以阴极作为电子供体还原 SO_4^{2-} 可以减少用于产生 H_2 所需的能量和相应的损失,提高能量效率,且能保持阴极液

的中性 pH, 更利于系统的长期运行, 对工程应用的意义更大, 后面的研究应关注可以直接从电极接受电子的 SRB 菌种及其应用。

2.4 生物阴极膜的 SEM 表征

为了探究 SRB 生物阴极的生物膜附着情况, 取在外加电压为 0.8 V 时运行稳定的 SRB 生物阴极碳刷样本进行 SEM 扫描, 并以无生物膜碳刷样本作为对照, 结果如图 6 所示。图 6(a) 为放大 1 000 倍无生物膜的碳刷, 可以看到碳刷表面没有附着微生物。图 6(b) 为放大 1 000 倍的 SRB 生物阴极, 对比无生物膜的碳刷, 从中可以明显看到碳

刷上有菌落附着, 说明 SRB 在 MES 中可以较好地附着在阴极上, 但尚未形成密集的生物膜, 可能与自养型厌氧细菌缓慢的生长速率有关, 随着 MES 运行时间的增加电极表面的生物量也会逐渐增多; 此外, 部分 SRB 可能是附着在阴极室的壁上或是以悬浮态游离于溶液中, 关于附着态和游离态 SRB 菌在 MES 还原 SO_4^{2-} 过程中所起到的作用仍有待进一步研究证实。图 6(b) 右上角图为放大 10 000 倍的 SRB 生物阴极, 从形态上可以看到碳刷上附着的菌种里杆菌居多, 推测 SRB 生物阴极的主要菌种为脱硫杆菌。

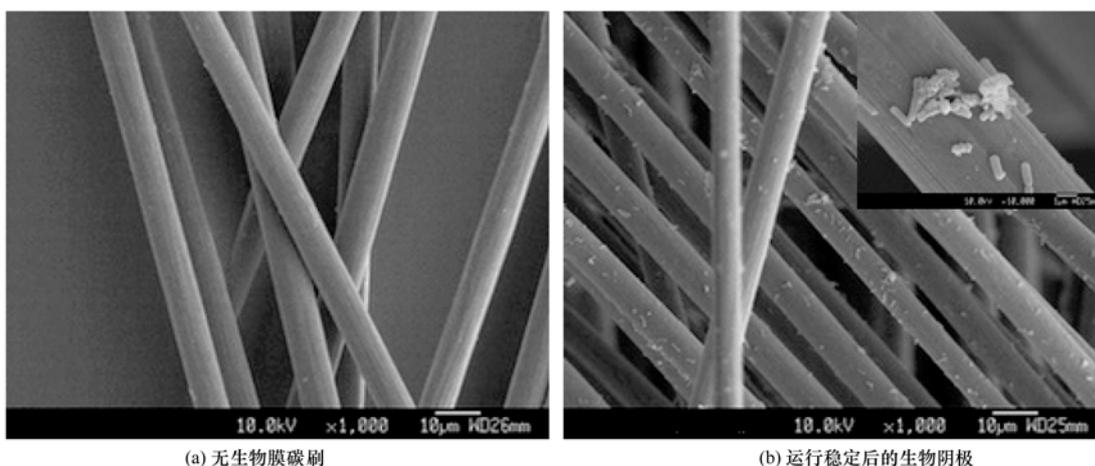


图 6 无生物膜碳刷及运行稳定后 SRB 生物阴极-MES 阴极表面微生物的扫描电镜图片

Fig. 6 Scanning electronic microscope photographs of microorganism on the cathode surface non-biocathode and SRB-biocathode of MES after a stable operation

3 结论

(1) 生物阴极-MES 可以去除废水中的硫酸盐。外加电压为 0.8 V 时, 36 h 内 MES 的 SO_4^{2-} 去除率接近 20%, 平均去除量达到 $109.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均还原速率可达 $73.2 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 。SRB 生物阴极利用系统产生的 H_2 还原 SO_4^{2-} , 还原产物主要为溶解态的 S^{2-} 和气态的 H_2S 。

(2) 外加电压为 0.8 V 时, 生物阴极-MES 的最高电流密度稳定在 $50 \sim 60 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 电子回收率明显高于非生物阴极, 可达 $(43.3 \pm 10.7)\%$, 其中接近 90% 的电子用于还原 SO_4^{2-} 。且 MES 从阳极产电菌的氧化代谢中获取一定量的电子, 降低了总反应所需的能耗。

(3) 外加电压为 0.8 V 时的 SO_4^{2-} 去除率、电荷量和电流密度都比 0.4 V 时高, 但 0.4 V 电子回收率达到 70.0%, 此间 H_2 产生量低于检出限, 表明 SRB 可以直接利用来自阴极的电子从而提高能量

效率。

参考文献:

- [1] Sarti A, Pozzi E, Chinalia F A, et al. Microbial processes and bacterial populations associated to anaerobic treatment of sulfate-rich wastewater [J]. Process Biochemistry, 2010, 45(2): 164-170.
- [2] Khanal S K, Huang J. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater [J]. Water Research, 2003, 37(9): 2053-2062.
- [3] 谢水波, 王水云, 张浩江, 等. 硫酸盐还原菌还原 U(VI) 的影响因素与机制[J]. 环境科学, 2009, 30(7): 1962-1967.
- [4] 贺气志, 陈辉, 王丹, 等. 混合硫酸盐还原菌与 Cu/Fe 颗粒协同处理含铬废水的研究[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 2000-2005.
- [5] Qiu R, Zhao B, Liu J, et al. Sulfate reduction and copper precipitation by a *Citrobacter* sp. isolated from a mining area [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2-3): 1310-1315.
- [6] 杨姗姗, 张旭, 徐慧纬, 等. 生物-电化学耦合系统供氢脱硫效应及微生物学研究[J]. 环境科学, 2010, 31(3): 709-714.
- [7] Cheng S, Logan B E. High hydrogen production rate of microbial

- electrolysis cell (MEC) with reduced electrode spacing [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(3): 3571-3574.
- [8] Logan B E, Call D, Cheng S, *et al.* Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(23): 8630-8640.
- [9] Kundu A, Sahu J N, Redzwan G, *et al.* An overview of cathode material and catalysts suitable for generating hydrogen in microbial electrolysis cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38**(4): 1745-1757.
- [10] Zhang Y, Merrill M D, Logan B E, *et al.* The use and optimization of stainless steel mesh cathodes in microbial electrolysis cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(21): 12020-12028.
- [11] Modina O, Wang X, Wu X, *et al.* Bioelectrochemical recovery of Cu, Pb, Cd, and Zn from dilute solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **235-236**: 291-297.
- [12] Qin B, Luo H, Liu G, *et al.* Nickel ion removal from wastewater using the microbial electrolysis cell [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **121**: 458-461.
- [13] Su W T, Zhang L X, Tao Y, *et al.* Sulfate reduction with electrons directly derived from electrodes in bioelectrochemical systems [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, **22**: 37-40.
- [14] Coma M, Puig S, Pous N, *et al.* Biocatalysed sulphate removal in a BES cathode [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **130**: 218-223.
- [15] 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. 133-136.
- [16] Zhang F, Jacobson K S, Torres P, *et al.* Effect of anolyte recirculation rates and catholytes on electricity generation in a liter-scale upflow microbial fuel cell [J]. *Energy & Environmental Science*, 2010, **3**: 1347-1352.
- [17] Cao X, Huang X, Liang P, *et al.* A new method for water desalination using microbial desalination cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(18): 7148-7152.
- [18] Luo H P, Jenkins P E, Ren Z Y. Concurrent desalination and hydrogen generation using microbial electrolysis and desalination cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(1): 340-344.
- [19] Paz-García J M, Johannesson B, Ottosen L M, *et al.* Simulation-based analysis of the differences in the removal rate of chlorides nitrates and sulfates by electrokinetic desalination treatments [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, **89**(1): 436-444.
- [20] 徐慧纬, 张旭, 杨姗姗, 等. 常压供氢体系电场强化硫酸盐还原生物-电化效应研究[J]. *环境科学*, 2009, **30**(7): 1931-1936.
- [21] Liamleam W, Annachatre A P. Electron donors for biological sulfate reduction [J]. *Biotechnology Advances*, 2007, **25**(5): 452-463.
- [22] Neculita C M, Zagury G J. Biological treatment of highly contaminated acid mine drainage in batch reactors: long-term treatment and reactive mixture characterization [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **157**(2-3): 358-366.
- [23] Cihacek L J, Bremner J M. Characterization of the sulfur retained by soils exposed to hydrogen sulfide [J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 1993, **24**(1-2): 85-92.
- [24] Liang F Y, Xiao Y, Zhao F. Effect of pH on sulfate removal from wastewater using a bioelectrochemical system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, **218**: 147-153.
- [25] Muyzer G, Stams A J M. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria [J]. *Nature Reviews*, 2008, **6**(6): 441-454.

CONTENTS

Form of the Particulate Matter Ambient Air Standards in China	WANG Shuai, DING Jun-nan, WANG Rui-bin, <i>et al.</i> (401)
Seasonal Variation of Carcinogenic Heavy Metals in PM _{2.5} and Source Analysis in Beijing	TAO Jun, ZHANG Ren-jian, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (411)
Temporal and Spatial Distribution of PM _{2.5} and PM ₁₀ Pollution Status and the Correlation of Particulate Matters and Meteorological Factors During Winter and Spring in Beijing	ZHAO Chen-xi, WANG Yun-qi, WANG Yu-jie, <i>et al.</i> (418)
Inversion and Spatial-Temporal Distribution Analysis on PM _{5.0} Inhalable Particulate in Beijing	WANG Yan-hui, XIAO Yao (428)
Characterization of Ultrafine Particle Size Distribution in the Urban Atmosphere of Hangzhou in Spring	XIE Xiao-fang, SUN Zai, YANG Wen-jun (436)
Size Distributions of Aerosol During the Spring Festival in Nanjing	WANG Hong-lei, ZHU Bin, SHEN Li-juan, <i>et al.</i> (442)
Size Distributions of Organic Carbon and Elemental Carbon in Nanjing Aerosol Particles	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (451)
Characterization of Organic and Elemental Carbon in PM ₁₀ in Xinzhou City	SHI Mei-xian, PENG Lin, LIU Xiao-feng, <i>et al.</i> (458)
Seasonal Variation of Concentrations and Distribution Characteristics of PCDD/Fs in Atmosphere of an Industrial Area, Guangzhou	QING Xian, SU Yuan, SU Qing, <i>et al.</i> (464)
Hazard Evaluation Modeling of Particulate Matters Emitted by Coal-Fired Boilers and Case Analysis	SHI Yan-ting, DU Qian, GAO Jian-min, <i>et al.</i> (470)
Chemical Characteristics of Precipitation in South China Sea	XIAO Hong-wei, LONG Ai-min, XIE Lu-hua, <i>et al.</i> (475)
Analysis of Acid Rain Characteristics of Lin'an Regional Background Station Using Long-term Observation Data	LI Zheng-quan, MA Hao, MAO Yu-ding, <i>et al.</i> (481)
Characteristics of Atmospheric Nitrogen Wet Deposition in Beijing Urban Area	HE Cheng-wu, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (490)
Studies of Ozone Formation Potentials for Benzene and Ethylbenzene Using a Smog Chamber and Model Simulation	JIA Long, XU Yong-fu (495)
Characteristics of Fly Ash Particles Deposition in the Snowpack of Laohugou Glacier No. 12 in Western Qilian Mountains, China	DONG Zhi-wen, QIN Da-he, QIN Xiang, <i>et al.</i> (504)
Odor Emission Rate of Municipal Solid Waste from Landfill Working Area	QIANG Ning, WANG Hong-yu, ZHAO Ai-hua, <i>et al.</i> (513)
Gaseous Phenol Removal in a Bio-Trickling Filter	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (520)
Particulate Distribution Characteristics of Chinese Phrase V Diesel Engine Based on Butanol-Diesel Blends	LOU Di-ming, XU Ning, FAN Wen-jia, <i>et al.</i> (526)
Effects of Turning Frequency on Emission of Greenhouse Gas and Ammonia During Swine Manure Windrow Composting	ZHAO Chen-yang, LI Hong-mei, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (533)
Oxidation of Mercury by CuBr ₂ Decomposition Under Controlled-Release Membrane Catalysis Condition	HU Lin-gang, QU Zan, YAN Nai-qiang, <i>et al.</i> (541)
Distributions and Influencing Factors of Total Dissolved Inorganic Antimony in the Coastal Area of Zhejiang and Fujian	ZHANG Xu-zhou, REN Jing-ling, LIU Zong-guang, <i>et al.</i> (547)
Calculation of Allowable Pollution Loads for Lake and Reservoir Based on Bi-direction Algorithm and Its Case Study	JIA Hai-feng, GUO Yu (555)
Risk Assessment of Quaternary Groundwater Contamination in Beijing Plain	GUO Gao-xuan, LI Yu, XU Liang, <i>et al.</i> (562)
Mixing Behavior of Nutrients in Different Seasons at Liaohe Estuary	ZHANG Jin-hua, YU Li-xia, YAO Qing-zhen, <i>et al.</i> (569)
Distribution of Nitrogen in the Sediment of Taige South River Estuary	MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (577)
Selection and Purification Potential Evaluation of Woody Plant in Vertical Flow Constructed Wetlands in the Subtropical Area	CHEN Yong-hua, WU Xiao-fu, HAO Jun, <i>et al.</i> (585)
Correlation of Substrate Structure and Hydraulic Characteristics in Subsurface Flow Constructed Wetlands	BAI Shao-yuan, SONG Zhi-xin, DING Yan-li, <i>et al.</i> (592)
Impacts of <i>Eichhornia crassipes</i> (Mart.) Solms Stress on the Growth Characteristics, Microcystins and Nutrients Release of <i>Microcystis aeruginosa</i>	ZHOU Qing, HAN Shi-qun, YAN Shao-hua, <i>et al.</i> (597)
Effects of Different Pre-oxidants on DBPs Formation Potential by Chlorination and Chloramination of Yangtze River Raw Water	TIAN Fu-xiang, XU Bin, RONG Rong, <i>et al.</i> (605)
Adsorption of Phenanthrene from Aqueous Solution on Cetylpyridinium Bromide (CPB)-Modified Zeolite	LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (611)
Characteristics and Selectivity of Photocatalytic-Degradation of Tetracycline Hydrochloride	SONG Chen-yi, YIN Da-qiang (619)
Characterization of Biocatalysed Sulfate Reduction in a Cathode of Microbial Electrolysis System	FU Shi-yu, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (626)
Characteristics of Dissolved Organic Matter in A/DAT-IAT System for Municipal Wastewater Treatment Based on Ecological Safety	YANG Sai, ZHOU Qi-xing, HUA Tao (633)
Membrane Surface Fouling Properties in MBRs for High-Salinity Wastewater Treatment	LI Bin, WANG Zhi-wei, AN Ying, <i>et al.</i> (643)
Treatment of Petrochemical Secondary Effluent by Ozone-biological Aerated Filter	LIU Ming-guo, WU Chang-yong, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (651)
Treatment of Pectin Wastewater by Anaerobic Biological Process	CHEN Bing-bing, YANG Chun-ping, LI Xiang, <i>et al.</i> (657)
Sorption Mechanism of Ofloxacin by Carbon Nanotubes	ZHAO Xing-xing, YU Shui-li, WANG Zhe (663)
Biosorption Characteristics of Cu ²⁺ by Spent Substrate of Pleurotus Oyster	HU Xiao-jing, ZANG Ting-ting, GU Hai-dong, <i>et al.</i> (669)
Adsorption Dynamics and Breakthrough Characteristics Based on the Fluidization Condition	WANG Jun, WANG Yao, HUANG Xing, <i>et al.</i> (678)
Characteristics of Speciation and Evaluation of Ecological Risk of Heavy Metals in Sewage Sludge of Guangzhou	GUO Peng-ran, LEI Yong-qian, CAI Da-chuan, <i>et al.</i> (684)
Spatial Distribution and Accumulation of Heavy Metal in Arable Land Soil of China	ZHANG Xiao-min, ZHANG Xiu-ying, ZHONG Tai-yang, <i>et al.</i> (692)
Pollution Patterns and Health Risk Assessment for Polychlorinated Biphenyls in Soils from a Capacitor Storage Site	ZHOU Ling-li, WU Guang-long, XUE Nan-dong, <i>et al.</i> (704)
Occurrence and Spatial Differentiation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from Shenzhen, China	ZHANG Di, CAO Shan-ping, SUN Jian-lin, <i>et al.</i> (711)
Risk Assessment and Countermeasures of Heavy Metals Pollution in Wanquan Segment of Yanghe River	TAN Bing, WANG Tie-yu, ZHU Zhao-yun, <i>et al.</i> (719)
Effects of Group Matching Curing Agent on Exchangeable Pb, Cd, Zn Contents in the Potted Soils and their Accumulation in Rice Plants	ZENG Hui, ZHOU Hang, QIU Qiong-yao, <i>et al.</i> (727)
Impact of Compound Chelants on Removal of Heavy Metals and Characteristics of Morphologic Change in Soil from Heavy Metals Contaminated Sites	YIN Xue, CHEN Jia-jun, LÜ Ce (733)
Characterization of Manganese Oxidation by <i>Pseudomonas</i> sp. QJX-1	ZHOU Na-na, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (740)
Effects of the Ratio of NO ₃ ⁻ -N to NO ₂ ⁻ -N on the Removal of Sulfide and Nitrogen by Mixed Culture and Pure Culture	CHEN Zi-ai, CHEN Hui-juan, WEI Ben-ping, <i>et al.</i> (746)
Carbon Metabolic Characteristics of Airborne Microbes in Hangzhou	GONG Chan-juan, XU Jing, FANG Zhi-guo, <i>et al.</i> (753)
Study on the Backward Extraction of Cellulase in Rhamnolipid Reverse Micelles	ZHAO Yan-ge, YUAN Xing-zhong, HUANG Hua-jun, <i>et al.</i> (759)
Inner- and Inter-Species Differences of Mercury Concentration in Common Fishes from the Yellow Sea	ZHU Ai-jia, XU Zhan-zhou, LIU Gui-ze, <i>et al.</i> (764)
Study on the Effect of Enzymatic Activity and Acute Toxicity of Three PAEs on <i>Eisenia foetida</i>	WANG Yan, MA Ze-min, WU Shi-jin (770)
Environmental Safety Assessment on the New Super Absorbent Polymers Applied into a Soil-Chinese Cabbage System	LI Xi, HE Ji-zheng, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (780)
Study on Dynamics of Hydrogen Sulfide and Carbonyl Sulfide Emission Fluxes from <i>Suaeda salsa</i> Marsh in the Yellow River Estuary	LI Xin-hua, GUO Hong-hai, YANG Li-ping, <i>et al.</i> (786)
Key Microbial Processes in Nitrous Oxide Emissions of Agricultural Soil and Mitigation Strategies	ZHU Yong-guan, WANG Xiao-hui, YANG Xiao-ru, <i>et al.</i> (792)

《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)

2014年2月15日 35卷 第2期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 2 Feb. 15, 2014

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