

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第1期

Vol.36 No.1

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2013年夏季典型光化学污染过程中长三角典型城市O ₃ 来源识别	李浩, 李莉, 黄成, 安静宇, 严茹莎, 黄海英, 王杨君, 卢清, 王倩, 楼晟荣, 王红丽, 周敏, 陶士康, 乔利平, 陈明华(1)
厦门冬春季大气VOCs的污染特征及臭氧生成潜势	徐慧, 张晗, 邢振雨, 邓君俊(11)
近10年海南岛大气NO ₂ 的时空变化及污染物来源解析	符传博, 陈有龙, 丹利, 唐家翔(18)
稻草烟尘中有机碳/元素碳及水溶性离子的组成	洪蕾, 刘刚, 杨孟, 徐慧, 李久海, 陈惠雨, 黄柯, 杨伟宗, 吴丹(25)
气相色谱-脉冲氦离子化检测法(GC-PDHID)分析大气中分子氢(H ₂)浓度	栾天, 方双喜, 周凌晔, 王红阳, 张根(34)
小浪底水库影响下的黄河花园口站和小浪底站pCO ₂ 特征及扩散通量	张永领, 杨小林, 张东(40)
夏季中国东海生源有机硫化物的分布及其影响因素研究	李江萍, 张洪海, 杨桂朋(49)
基于Landsat 8影像估算新安江水库总悬浮物浓度	张毅博, 张运林, 查勇, 施坤, 周永强, 王明珠(56)
温瑞塘河流域水体污染时空分异特征及污染源识别	马小雪, 王腊春, 廖玲玲(64)
人类活动影响下水化学特征的影响: 以西江中上游流域为例	于爽, 孙平安, 杜文越, 何师意, 李瑞(72)
太湖梅梁湾不同形态磷周年变化规律及藻类响应研究	汪明, 武晓飞, 李大鹏, 李祥, 黄勇(80)
鄱阳湖沉积物可转化态氮分布特征及其对江湖关系变化的响应	沈洪艳, 张绵绵, 倪兆奎, 王圣瑞(87)
影响浑太河流域大型底栖动物群落结构的环境因子分析	李艳利, 李艳粉, 徐宗学(94)
水华生消过程对巢湖沉积物微生物群落结构的影响	刁晓君, 李一葳, 王曙光(107)
蓝藻水华聚集对水葫芦生理生态的影响	吴婷婷, 刘国锋, 韩士群, 周庆, 唐婉莹(114)
汞在小浪底水库的赋存形态及其时空变化	程柳, 毛宇翔, 麻冰涓, 王梅(121)
三峡库区典型农田小流域土壤汞的空间分布特征	王娅, 赵铮, 木志坚, 王定勇, 余亚伟(130)
三峡库区农林复合小流域水体汞的时空变化特征	赵铮, 王娅, 木志坚, 王定勇(136)
环境条件对三峡库区消落带土壤中邻苯二甲酸二丁酯向上覆水静态迁移释放的影响	宋娇艳, 木志坚, 王强, 杨志丹, 王法(143)
三峡库区消落带土壤中溶解性有机质(DOM)吸收及荧光光谱特征	高洁, 江韬, 李璐璐, 陈雪霜, 魏世强, 王定勇, 闫金龙, 赵铮(151)
舟山渔场有色溶解有机物(CDOM)的三维荧光-平行因子分析	周倩倩, 苏荣国, 白莹, 张传松, 石晓勇(163)
太原市小店污灌区地下水中多环芳烃与有机氯农药污染特征及分布规律	李佳乐, 张彩香, 王焰新, 廖小平, 姚林林, 刘敏, 徐亮(172)
厦门杏林湾水系表层沉积物中PAHs分析与风险评估	程启明, 黄青, 廖祯妮, 苏丽, 刘兴强, 唐剑锋(179)
两种不同的地下水污染风险评价体系对比分析: 以北京市平原区为例	王红娜, 何江涛, 马文洁, 许真(186)
大冶湖滨岸带重金属水-土迁移特征与风险评价	张家泉, 李秀, 张全发, 李琼, 肖文胜, 王永奎, 张建春, 盖希光(194)
铁盐絮凝法从阳宗海湖水中除砷研究与现场扩大试验	陈景, 张曙, 杨项军, 黄章杰, 王世雄, 王莞, 韦群燕, 张艮林, 肖军(202)
铋银氧化物混合物高效氧化降解四溴双酚A的研究	陈满堂, 宋洲, 王楠, 丁耀彬, 廖海星, 朱丽华(209)
一种纳米级不定形碳对水中四环素的吸附研究	吴亦潇, 李爱民, 汪的华, 张维昊(215)
磁性壳聚糖衍生物对阴离子染料的吸附行为	张聪璐, 胡筱敏, 赵研, 苏雷(221)
腐殖酸-高岭土复合体形成机制及对三氯乙烯的吸附	朱晓婧, 何江涛, 苏思慧(227)
降温过程对ANAMMOX工艺城市污水处理系统中微生物群落的影响	赵志瑞, 苗志加, 李铎, 崔丙健, 万敬敏, 马斌, 白志辉, 张洪勋(237)
FISH-NanoSIMS技术在环境微生物生态学上的应用研究	陈晨, 柏耀辉, 梁金松, 袁林江(244)
微囊藻毒素-LR对恶臭假单胞菌细胞活性和表面特性的影响	邓庭进, 叶锦韶, 彭辉, 刘芷辰, 刘则华, 尹华, 陈烁娜(252)
微生物除臭剂的筛选、复配及其除臭条件的优化	曾苏, 李南华, 盛洪产, 贺琨, 胡子全(259)
舟山青浜岛水体及海产品中有机氯农药的分布和富集特征	张泽洲, 邢新丽, 顾延生, 桂福坤, 祁士华, 黄焕芳, 瞿程凯, 张莉(266)
四川凉山藏彝青少年头发中多氯联苯污染水平的研究	周莹, 孙一鸣, 金军, 雷建容, 秦贵平, 何雪珠, 林尤静(274)
铜、毒死蜱单一与复合暴露对蚯蚓的毒性作用	徐冬梅, 王彦华, 王楠, 饶桂维(280)
外源硒对黄瓜抗性、镉积累及镉化学形态的影响	熊仕娟, 刘俊, 徐卫红, 谢文文, 陈蓉, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体(286)
厦门市道路灰尘中铂族元素的污染特征	洪振宇, 洪有为, 尹丽倩, 陈进生, 陈衍婷, 徐玲玲(295)
洋河流域不同土地利用类型土壤硒(Se)分布及影响因素	商靖敏, 罗维, 吴光红, 徐兰, 高佳佳, 孔佩儒, 毕翔, 程志刚(301)
不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究	吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 吕宏虹, 苏翠翠, 孔德超(309)
畜禽粪便有机肥中Cu、Zn在不同农田土壤中的形态归趋和有效性动态变化	商和平, 李洋, 张涛, 苏德纯(314)
华南某市生活垃圾组成特征分析	张海龙, 李祥平, 齐剑英, 陈永亨, 方建德(325)
生物沥浸耦合类Fenton氧化调理城市污泥	刘昌庚, 张盼月, 蒋娇娇, 曾成华, 黄毅, 徐国印(333)
基于平面波导型荧光免疫传感器的双酚A检测适用性研究	徐玮琦, 张永明, 周小红, 施汉昌(338)
一种新型“Turn-on”荧光探针用于硫化氢可视化检测	刘春霞, 马兴, 魏国华, 杜宇国(343)
典型黄土区油松树干液流变化特征分析	张涵丹, 卫伟, 陈利顶, 于洋, 杨磊, 贾福岩(349)
利用巨藻发酵产氢气与挥发性有机酸的研究	赵晓娟, 范晓蕾, 郭荣波, 薛志欣, 杨智满, 袁宪正, 邱艳玲(357)
人工纳米颗粒在水体中的行为及其对浮游植物的影响	李曼璐, 姜玥璐(365)
《环境科学》征订启事(251) 《环境科学》征稿简则(294) 信息(236, 243, 273, 300)	

利用巨藻发酵联产氢气与挥发性有机酸的研究

赵晓娴^{1,2,3}, 范晓蕾^{2,3}, 郭荣波^{2,3*}, 薛志欣^{1*}, 杨智满^{2,3}, 袁宪正^{2,3}, 邱艳玲^{2,3}

(1. 青岛大学化学科学与工程学院, 青岛 266071; 2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101; 3. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所生物燃料重点实验室, 山东省沼气工业化生产与利用工程实验室, 青岛 266101)

摘要: 通过批次实验探讨了巨藻生物质厌氧发酵过程中巨藻的预处理方法、接种比、初始 pH 值等条件对累积产氢和挥发性脂肪酸(VFA)的影响, 结果发现, 巨藻可以用来发酵联产氢气与 VFA; 热碱预处理比较适于巨藻发酵产氢与产酸, 在 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 100°C 处理后, 接种比为 0.3, 初始 pH 值为 6 时, 单位挥发性固体(VS)最大累积产氢量可达到 $36.21 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 比未经处理巨藻提高了 77.82%; 同时, 巨藻在最佳的预处理条件下单位 VS 的总挥发性脂肪酸 TVFA 的产率为 $0.15 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, 且以乙酸和丁酸为主。

关键词: 巨藻; 预处理; 发酵; 氢气; 挥发性脂肪酸

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)01-0357-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.01.048

Simultaneous Production of Hydrogen and Volatile Fatty Acid from *Macrocystis pyrifera*

ZHAO Xiao-xian^{1,2,3}, FAN Xiao-lei^{2,3}, GUO Rong-bo^{2,3*}, XUE Zhi-xin^{1*}, YANG Zhi-man^{2,3}, YUAN Xian-zheng^{2,3}, QIU Yan-ling^{2,3}

(1. College of Chemical Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China; 3. Shandong Industrial Engineering Laboratory of Biogas Production & Utilization, Key Laboratory of Biofuels, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: Batch experiments were conducted to analyze the effects of pretreatment conditions, inoculum-substrate ratio (ISR) and initial pH on the hydrogen and volatile fatty acid (VFA) production from anaerobic digestion of *Macrocystis pyrifera* biomass. The results indicated that *M. pyrifera* could produce hydrogen and VFA simultaneously. In addition, thermo-alkaline pretreatment was proved as the best method for hydrogen and VFA production. The optimal pretreatment conditions, ISR, initial pH value were determined as thermal-alkaline pretreatment at 100°C with $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH, 0.3 and 6, respectively. Under these conditions, the maximum hydrogen production was $36.21 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ per unit volatile solids, which resulted in 77.82% improvement compared with the yield from untreated *M. pyrifera*. Furthermore, the TVFA yield under the optimal conditions was found to be $0.15 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ per unit volatile solids and the VFAs mainly consisted of acetate and butyrate.

Key words: *Macrocystis pyrifera*; pretreatment; fermentation; hydrogen; volatile fatty acid

由于化石能源资源短缺、环境污染和气候变化等问题, 可再生能源的供应问题越来越引起人们的重视^[1]. 在各种形式的可再生能源中, 氢能被认为是最清洁的能源. 因为氢气燃烧之后的产物是水, 对环境不会造成任何污染^[2]. 目前氢气主要从化石燃料中获得, 不具有可再生性. 从长远来看, 亟需一种以可再生资源为原料的制氢方式. 生物质厌氧发酵产氢由于原料来源广泛、过程操作简单、能耗低、无污染, 是一种理想的产氢方式, 但是氢气浓度并不是很高. 如果可以利用生物质原料在产氢的过程中联产挥发性脂肪酸(volatile fatty acid, VFA), 则可以很好地提高其经济效益. 产氢发酵过程总是伴随着中间代谢产物的生产, 中间代谢产物主要包括 VFA 如乙酸、丙酸、丁酸和有机溶剂如乙醇^[3~6].

厌氧发酵过程分为水解、产酸、产氢产乙酸和产甲烷这 4 个阶段, 水解产酸阶段的最优条件与产甲烷阶段不一样, 在最优的条件下 2~3 d 内就可以获得很高的酸产量, 而在 15~20 d 的时间里才可以获得很高的甲烷产量, 所以 VFA 的生产效率更高^[18]. 而近年来发现, VFA 在催化剂的作用下加氢可以转化成混合醇燃料, 例如异丙醇、2-丁醇和 3-戊醇等^[7],

收稿日期: 2014-07-14; 修订日期: 2014-08-22

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA052103); 国家自然科学基金项目(41276143); 国家自然科学基金青年科学基金项目(21307143); 国家科技支撑计划项目(2013BAD22B00); 中国科学院青岛生物能源与过程研究所所长创新基金“一三五”专项

作者简介: 赵晓娴(1990~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生物化工, E-mail: kuailixiaoxian90@126.com

* 通讯联系人: E-mail: xuezhixin92@163.com; guorb@qibebt.ac.cn

是一种重要的化工中间体。

巨藻 (*Macrocystis pyrifera*) 属于褐藻门, 是目前发现的体型最大的海洋藻类。具有生长速率快和 CO_2 吸收率高等优点。同时, 由于其生长在海水中, 不与人争粮, 不与粮争田。所以巨藻生物质作为一种能源生产的理想材料, 近年来受到各国的广泛关注^[8]。巨藻中虽然几乎不含有木质素, 但是含有许多不同结构的多糖^[9]。巨藻中的一些碳水化合物例如褐藻酸钠是不容易被微生物降解的, 为了提高巨藻发酵产氢及产酸效率, 必须筛选适用于巨藻发酵产氢产酸的最佳预处理条件。

目前, 以海洋藻类作为原料进行生物发酵越来越受到重视。国内外对于海带、石莼、紫菜、裙带菜、石花菜^[10,11]等发酵产氢的条件已经进行了一些研究, 并且对海带、浒苔^[12]等大型藻类发酵生产 VFA 的条件也有一定的报道, 但是对藻类发酵联产氢气与 VFA 的技术工艺未见报道。因此, 本研究探讨了巨藻联产氢气与 VFA 的可行性, 并从底物的预处理条件、接种物底物比值、初始 pH 值等几个方面进行了优化。

1 材料与方法

1.1 材料和接种物

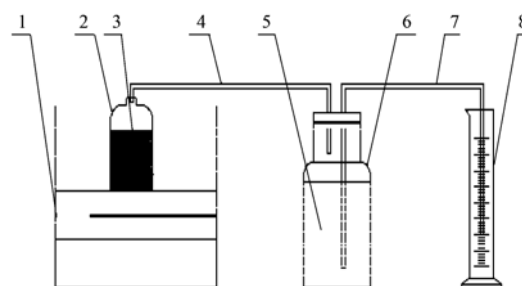
接种物为厌氧消化污泥, 取自青岛团岛污水处理厂厌氧消化工艺。其 pH 值、总固体 (TS) 和挥发性固体 (VS) 含量分别为 6.90、14.66% 和 59.44%。为了抑制甲烷菌的耗氢活性, 厌氧消化污泥使用前在 95℃ 条件下处理 30 min。

巨藻由黄海水产研究所提供, 其 TS 含量为 88.73%, 其中 VS 含量为 64.31%, 主要成分为: 粗蛋白 12.19%、粗脂肪 8.30%、碳水化合物 40.60%。

1.2 实验方法

恒温发酵装置如图 1 所示, 实验在 300 mL 的厌氧瓶中进行, 其工作体积为 100 mL。每种条件下 3 个平行实验。接种物 TS 浓度为 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 厌氧瓶用高纯氮气吹扫去除厌氧瓶中残留的氧气, 再用丁基橡胶塞封口, 然后放到摇床上振荡发酵 (37°C , $180 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)。培养基的组成为 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$): KH_2PO_4 5 356、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 164、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 11 867、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100、 NaHCO_3 1 000、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 66、 NH_4Cl 500、蛋白胨 1 000、酵母提取物 600 和 1 mL 浓缩的微量元素母液 ($\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 15、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 25、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5、 $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

0.012 5、 $\text{NiSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 32、 ZnCl_2 23、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 14、EDTA 50)。



1. 恒温水浴摇床; 2. 厌氧发酵瓶; 3. 沼气发酵原料;
4. 导气管; 5. 水; 6. 集气瓶; 7. 导水管; 8. 量筒

图 1 恒温发酵装置

Fig. 1 Anaerobic fermentation device with controlled and constant temperature

在比较不同的预处理方法时, 以不经处理的底物为对照, 底物热处理条件是在 100°C 下处理 2.5 h^[13], 底物热碱处理的条件是用 $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 在 100°C 下处理 2.5 h。在研究底物预处理碱浓度对厌氧发酵的影响时, 底物分别用 0、2、4、8、 $16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠预处理 2.5 h, 温度控制在 100°C , 接种物底物比值 (ISR) 为 1, 初始 pH 值为 7。在上述最佳的预处理条件下, 研究 ISR 对厌氧发酵的影响, ISR 分别设定为 1、0.75、0.5、0.3、0.2、0.15, 初始 pH 值为 7。在上述最佳的预处理条件下, 研究初始 pH 值对厌氧发酵的影响, 将初始 pH 值分别设定在 4、5、6、7、8。

1.3 分析方法

产气量 (P_s) 的计算公式是:

$$P_s = \frac{H}{S}$$

式中, P_s 为单位 VS 氢气产量 ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$), H 为累积产氢量 (mL), S 为巨藻的单位 VS 的初始添加量 (g)。

采用排水法测定气体体积, 气相色谱 (SP6890, 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司) 测定产生的氢气, 色谱柱为 2m 长的不锈钢管, 5A 分子筛为填料, 氮气作为载气。进样口、柱温和热导检测器 (thermal conductivity detector, TCD) 温度分别为 80°C 、 50°C 和 100°C 。VFA 和乙醇的检测: 使用美国瓦里安 450GC 气相色谱仪测定, 色谱柱为 $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$ 毛细管柱, 氮气作为载气。进样口和氢火焰检测器温度分别为 220°C 和 240°C 。柱温采用程序升温, 首先在 80°C 保持 1 min, 然后以 $25^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度上升到 120°C , 再以 $30^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度

上升到 135°C , 最后以 $15^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 上升到 180°C 保持 1 min. SCOD 的测定: 发酵液或者预处理液经过 $10\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min 后取上清. 然后用兰州连华环保科技有限公司的 5B-3(B) COD 测定仪测定 SCOD. TS 和 VS 的测定参照文献[14]. 发酵液的 pH 值使用精密 pH 计测定(Starious, 德国).

2 结果与讨论

2.1 底物预处理条件对巨藻厌氧发酵的影响

2.1.1 不同的底物预处理方法的产氢结果

以不经处理的底物为对照, 对热、热 NaOH 处理两种方法处理后的巨藻的可溶性化学需氧量(SCOD)及累积产氢量进行了测定. 结果如图 2、3 所示. 与对照相比, 热处理对巨藻的 SCOD 影响不大, 仅提高了 4.41%. 而热 NaOH 处理后, 巨藻的 SCOD 浓度显著提高, 达到 $12.59\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 与未处理相比提高了 136%. 同样, 由图 3、4 所知, 预处理后的巨藻累积产氢量及氢气含量有明显提高, 尤其是热 NaOH 处理后, 巨藻的产氢量及氢气含量分别提高了 131%、114%, 单位 VS 产氢量及氢气含量分别达到了 $13.49\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 11.14% . 同时, 在所有的批次实验中, 产生的气体均没有检测到 CH_4 , 表明甲烷菌的活性受到了完全抑制. 发酵结束后 TVFA 浓度如图 4 所示, 热、热 NaOH 处理均可以提高 TVFA 浓度, 尤其是热碱处理后 TVFA 浓度有显著的提高. 这可能是因为巨藻中含有大量的海藻酸, 其为巨藻细胞壁及细胞间基质的主要组成成分, 一般以钠盐形式存在, 有研究表明, 其在高温条件下比常温下更容易溶解^[10]. 同时, 海藻酸主要由 β -D-甘露糖醛酸(M 单元)与 α -L-古罗糖醛酸(G 单元)依靠 1,4-糖苷键连接并由不同比例的 GM、MM 和 GG 片段组成的共聚物, 其中存在大量的醚键^[15], 而碱对破坏醚键有很好的效果, 因此热碱联合处理可以大大提高有机质的溶解率. Yang 等^[16]发现了热碱处理使提油后(*Scenedesmus obliquus*)藻渣累积产氢量提高了 3 倍. 李玉祥^[17]也发现了热 NaOH 处理不但能显著提高蓝藻的 SCOD 浓度, 而且还能提高底物的溶解率.

2.1.2 预处理的热碱浓度对发酵产氢产酸的影响

过量的碱预处理不但会增加预处理成本, 而且也会引入较高的盐度, 已有文献表明, 盐度会对发酵微生物产生重要的影响^[18,19]. 因此, 本研究对热碱处理的浓度进行了优化. 由图 5 可知累积产氢量与底物的热碱处理直接相关. 随着碱浓度的增加, 累

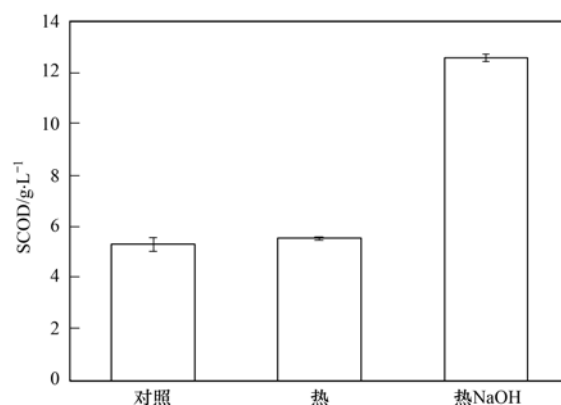


图2 不同预处理方法处理后的 SCOD

Fig. 2 Values of SCOD after various pretreatments.

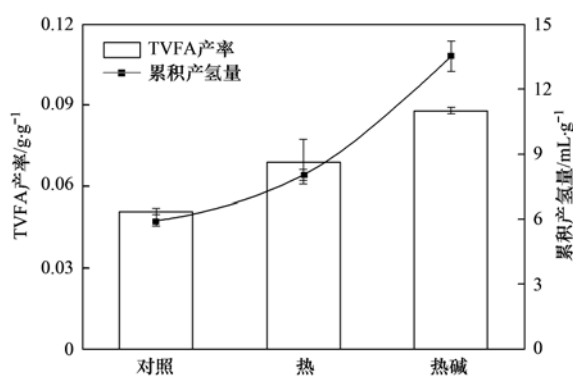


图3 不同预处理方法处理后的 TVFA 产率和累积产氢量

Fig. 3 Yield of TVFA and hydrogen after various pretreatments

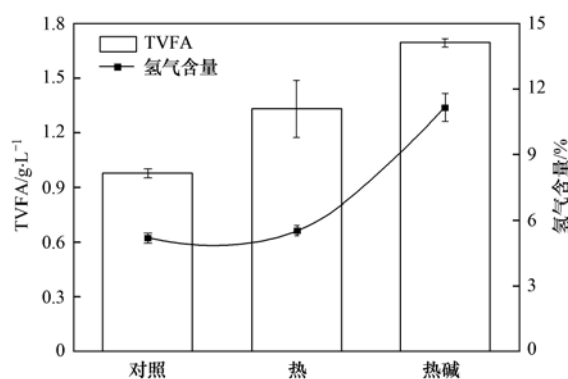


图4 不同预处理方法处理后的 TVFA 浓度和氢气含量

Fig. 4 Concentration of TVFA and content of hydrogen after various pretreatments

积产氢量呈现先增加后降低的趋势. 在未添加 NaOH 处理时, 巨藻产氢量相当低. 然而, 添加 NaOH 引起处理后的巨藻产氢量及氢气含量显著提高. 当 NaOH 浓度为 $4\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时巨藻的单位 VS 累积产氢量达到最大值为 $16.67\text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 与未添加 NaOH 处理的相比提高了 108%. 此后, 随着 NaOH 浓度的进一步增加, 累积产氢量又逐渐下降. 同时,

当 NaOH 浓度为 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,巨藻的氢气含量达到最大,为 13.94% (图 6). 据报道,发酵液中高浓度的 Na 离子可能引起菌株裂解^[20]. 因此推测累积产氢量的下降可能是由于发酵系统中 Na 离子浓度过高引起的. 同时从表 1 中也可以看出,溶液中 SCOD 随着碱浓度的增加呈现先增加后降低的趋势,这可能是因为巨藻中含有大量的海藻酸,海藻酸主要由 β -D-甘露糖醛酸(M 单元)与 α -L-古罗糖醛酸(G 单元)依靠 1,4-糖苷键连接并由不同比例的 GM、MM 和 GG 片段组成的共聚物,其中存在大量的醚键,而碱对破坏醚键有很好的效果^[15],所以随着碱浓度的增加,海藻酸会不断地分解为糖醛酸,导致 SCOD 值的升高. Kim 等^[21]和 Penaud 等^[22]也发现了类似的现象. 而随着溶液中碱浓度的进一步提高,当 pH 值大于 11 时,巨藻中的海藻酸钠往往会产生不溶于水的凝胶^[15],从而又造成溶液中 SCOD 值的降低. 当碱处理浓度为 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,溶液中 SCOD 及 VS 溶解率均达到最大值,分别为 $14.32\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 37.67%. 因此 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 是巨藻产氢预处理的最佳碱浓度.

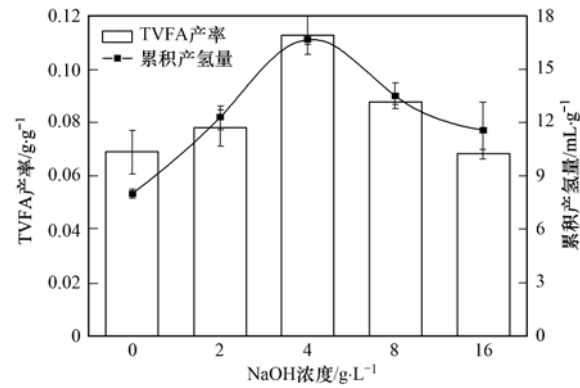


图 5 不同浓度 NaOH 预处理后的 TVFA 产率和累积产氢量
Fig. 5 Yield of TVFA and hydrogen with various NaOH dosages

表 1 不同浓度 NaOH 预处理后的厌氧发酵 VS 溶解率及 SCOD
Table 1 SCOD and VS dissolution rates of anaerobic fermentation after pretreated with various NaOH dosages

不同的碱浓度/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	SCOD/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	VS 溶解率/%
0	5.54 ± 0.05	29.55 ± 0.23
2	8.82 ± 0.07	34.12 ± 0.05
4	14.32 ± 0.10	37.67 ± 0.12
8	12.59 ± 0.13	35.75 ± 0.13
16	7.61 ± 0.13	30.95 ± 0.09

不同浓度 NaOH 处理条件下的 TVFA 的变化情况如图 5、6 所示,可见,不同浓度的 NaOH 处理也显著影响了 TVFA 的产生,随着 NaOH 浓度的增加,

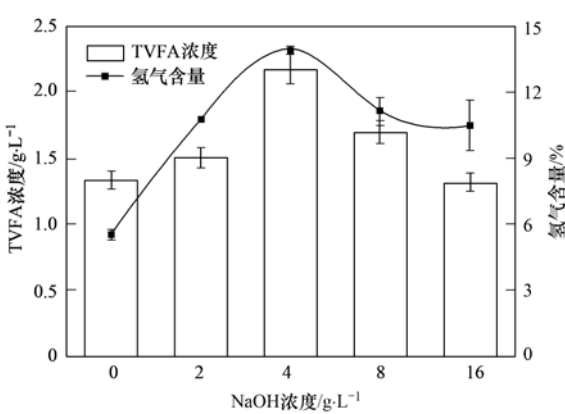


图 6 不同浓度 NaOH 预处理后的 TVFA 浓度和氢气含量
Fig. 6 Concentration of TVFA and content of hydrogen with various NaOH dosages

TVFA 产率表现为先升高后降低的趋势. 当 NaOH 的浓度为 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,巨藻单位 VS 的 TVFA 产率最高,为 $0.11\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,其 TVFA 浓度也达到最大值,为 $2.18\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,与未处理相比提高了 122%. 据报道,海带用 $0.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 预处理后,TVFA 浓度提高了 56%^[23].

2.2 ISR 对巨藻产氢产酸的影响

ISR 会直接影响产氢系统中的菌群结构、生物活性以及菌群代谢特征,而这些因素互相作用共同决定了发酵菌群的产氢能力. 已有研究表明,在适宜的范围内,混合细菌发酵产氢的能力随着 ISR 的降低而增加,但是,过低的 ISR 不利于混合细菌发酵产氢^[20,24,25]. 本实验研究结果发现,在 0.15 ~ 1 的 ISR 范围内,随着 ISR 的增加,累积产氢量呈现先升高后降低的趋势,当 ISR 为 0.3 时,单位 VS 的累积产氢量达到最大值为 $30.93\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (图 7),氢气含量为 32.37% (表 2). 此时 VS 溶解率也达到最大值 51.21% (表 2). 发酵结束后的 TVFA 组成分析如图 8 所示,ISR 显著影响了中间代谢产物的分布,发酵液中的中间代谢产物主要由乙酸和丁酸组成,并且随着 ISR 的下降,TVFA 的产率也呈现先升高后降低的趋势(图 7),但是反应体系中的 TVFA 浓度逐渐升高(图 8). 因此,推测可能是由于发酵液中 ISR 过低,导致 TVFA 或者醇类浓度增加,从而抑制了氢气的生产^[25,26]. 然而,随着 ISR 的降低,发酵体系中乙酸浓度明显增加而丁酸浓度变化不大,说明不同代谢途径的功能菌群可能对高浓度的盐溶液耐受能力不同,从而导致不同的 ISR 下,优势菌群的差异,进而形成了代谢产物的变化. 万伟等^[27]的研究中也发现了类似的现象. ISR 对发酵结束时 pH 值的

影响如表 2 所示,结果表明,由于发酵产酸作用,反应结束时的 pH 值都比初始 pH 值要低,而且随着 ISR 的降低,发酵结束时的 pH 值有下降的趋势. 出现这种情况的可能原因是,当 ISR 为 1~0.15 时,液相末端产物中有机酸总浓度随着 ISR 的降低而增加. Wang 等^[28]的研究表明,过低的 pH 值不利于产氢细菌发酵产氢. 所以,本研究中,当 ISR 过低时,产生的有机酸使得发酵体系的 pH 值下降,从而不利于产氢细菌发酵底物产氢,导致过低的产氢量. 由图 7 可知 ISR 在 0.3~0.75 时,TVFA 转化率变化不大,说明底物浓度在此范围内对产酸菌的影响不大. 然而,ISR 在 0.3~0.5 的范围内虽然 TVFA 产率略微上升 3%,但是累积产氢量却显著地下降了 40.50%,因此,巨藻发酵产氢的最佳 ISR 应选择为 0.3.

表 2 不同 ISR 下的厌氧发酵 VS 溶解率、最终 pH 值和氢气含量

Table 2 VS dissolution rate, final pH value and hydrogen content of anaerobic fermentation at different inoculum-substrate ratio

ISR	VS 溶解率/%	最终 pH 值	氢气含量/%
0.15	40.81 ± 0.18	5.01 ± 0.13	39.21 ± 3.12
0.2	48.53 ± 0.08	5.22 ± 0.03	38.18 ± 1.30
0.3	51.21 ± 0.36	5.39 ± 0.01	32.37 ± 0.37
0.5	46.44 ± 0.21	5.53 ± 0.02	17.98 ± 0.67
0.75	43.55 ± 0.15	5.59 ± 0.04	15.10 ± 0.91
1.0	37.67 ± 0.12	5.71 ± 0.11	13.94 ± 0.11

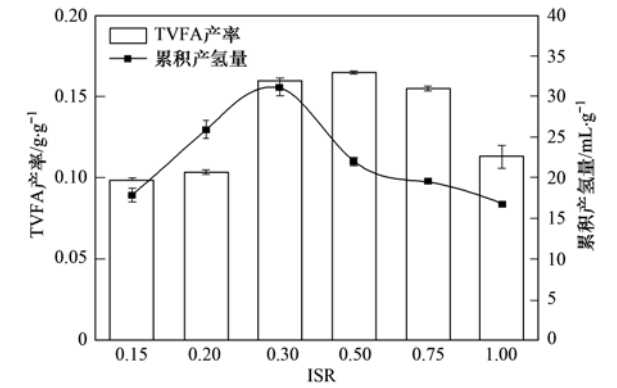


图 7 不同 ISR 下的 TVFA 产率和累积产氢量

Fig. 7 Yield of TVFA and hydrogen at different inoculum-substrate ratio

2.3 初始 pH 值对巨藻产氢产酸的影响

在厌氧发酵体系中,pH 值的变化不仅直接影响参与新陈代谢过程的酶活性,而且能够改变反应器中优势种群的地位和数量,从而使产氢反应器中的发酵类型发生改变^[29]. 然而由于发酵基质的复杂性及产氢菌群的多样性,不同反应体系的最适 pH 值范围并不一致. 例如,Cai 等^[30]在不添加任何接

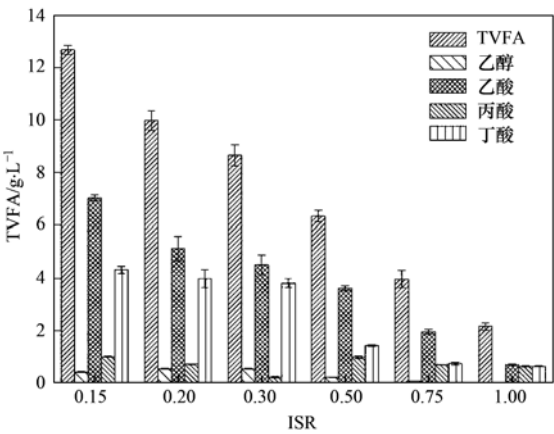


图 8 不同 ISR 下 TVFA 组分及乙醇的变化

Fig. 8 Variation of TVFA composition and ethanol concentration at various inoculum-substrate ratio

种物的情况下,发现碱处理后污泥的产氢最佳初始 pH 值为 11; Liu 等^[31]利用热处理后的接种物(富含 *Clostridium pasteurianum*)发酵淀粉,认为产氢最佳初始 pH 值在 7~8 之间. 而本研究发现,巨藻在初始 pH 值 4~6 之间时,累积产氢量逐渐增加,并且在初始 pH 值为 6 时达到最大,单位 VS 产量为 36.21 mL·g⁻¹,之后随着初始 pH 值的增加则进一步下降(图 9). 同时在初始 pH 值为 6 时巨藻的氢气含量和溶解率均达到最大,分别为 40.22% 和 54.67%(表 3). 据报道,Liu 等^[2]发现海带在初始 pH 值为 6 时,发酵产氢启动较快,并且氢气产量最大. 而当初始 pH 值低于 5 时,系统只产生了少量的氢气. 另外,在初始 pH 值为 4,氢气产量最低(单位 VS 产量为 12.53 mL·g⁻¹),VS 溶解率最低(35.35%),产氢延迟时间最长(36 h). 可能是由于当初始 pH 值偏离最适 pH 值时,引起产氢细菌不能更好地适应外界环境,菌体生长受到影响,从而导致氢气浓度下降^[32]. 该结果与刘瑞光等^[33]的研究结

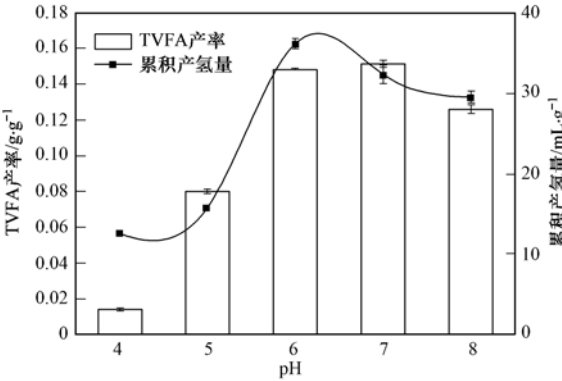


图 9 不同初始 pH 下的 TVFA 产率及累积产氢量

Fig. 9 Yield of TVFA and hydrogen at various initial pH values

果类似. 同时,从表 3 中可以看出,发酵结束时巨藻的最终 pH 值也受到初始 pH 值的影响. 对应不同初始 pH 值的最终 pH 值在 4.72 ~ 5.53 之间,并且随着初始 pH 值的增加而增加. 其他研究人员也观察到了类似的现象^[3,31].

表 3 不同初始 pH 值下的厌氧发酵 VS 溶解率、最终 pH 值和氢气含量

Table 3 VS dissolution rate, final pH value and hydrogen content of anaerobic fermentation at various initial pH values

不同的初始 pH	VS 溶解率/%	最终 pH 值	氢气含量/%
4	35.35 ± 0.35	4.72 ± 0.1	17.22 ± 0.68
5	37.98 ± 0.29	5.24 ± 0.03	18.76 ± 3.53
6	54.67 ± 0.14	5.32 ± 0.06	40.22 ± 3.66
7	52.03 ± 0.12	5.41 ± 0.04	32.93 ± 0.67
8	49.89 ± 0.05	5.53 ± 0.01	29.55 ± 2.11

研究结果还表明,不同初始 pH 值对产酸过程的影响也非常显著. 在初始 pH 值 4 时,巨藻的降解程度有限,VS 溶解率在 35.53% 左右(表 3),所以氢气与 TVFA 产率均很低(图 9). 随着初始 pH 值从 4 增加到 7,TVFA 浓度逐渐增加,然后随着初始 pH 值进一步增加到 8,TVFA 浓度下降,乙酸和丁酸是最主要的中间代谢产物(图 10),其中,在初始 pH 值为 4 ~ 5 时,丁酸浓度明显地高于乙酸,氢气含量比较低,而在初始 pH 值为 6 ~ 8 时,乙酸浓度明显地高于丁酸,氢气含量也有明显的升高. 这可能是由于当 pH 值为 4 ~ 5 时,产丁酸菌比产乙酸菌耐受力强,发酵体系以丁酸型发酵为主,此时 1 mol 的 $C_6H_{12}O_6$ 产生 2 mol 的氢气,同时,当 pH 值为 4 ~ 5 时,可能不利于水解产酸菌群的繁殖,从而导致了巨藻生物质的降解率非常低(表 3),所以氢气含量明显偏低. 而当 pH 值为 6 ~ 8 时,产乙酸菌比产丁酸菌耐受力强,发酵体系以乙酸型发酵为主,此时 1 mol 的 $C_6H_{12}O_6$ 产生 4 mol 的氢气,所以当 pH 值为

6 ~ 8 时,氢气含量明显地高于在 pH 值为 4 ~ 5 的环境中. 另外,在初始 pH 值 6 ~ 7 时,乙酸的产量逐渐增加,但是氢气的产量并没有增加,这个结果表明同型乙酸菌可能与产氢菌共同存在于巨藻的发酵过程中,有文献报道,乙酸可通过同型乙酸菌利用 CO_2 和 H_2 生成,而且同型乙酸菌生长的最适 pH 值在中性 pH 值范围内^[34]. 同样,TVFA 的产率在初始 pH 值 4 ~ 8 时,也呈现先增加后降低的趋势,在初始 pH 值 7 时达到最大值. 但是,在初始 pH 值 6 ~ 7 范围内 TVFA 产率略微上升 2%,而氢气产量下降 11%,因此,巨藻发酵联产氢气与 VFA 的最佳初始 pH 值应选择为 6.

巨藻中虽然不含有木质素,但是含有许多复杂的结构多糖,例如褐藻酸,其往往形成复杂的空间结构,导致厌氧微生物难以有效降解利用^[12]. 近期有研究表明,在用一种褐藻酸降解菌 *Vibrio harveyi* 进行好氧预处理后,海带 VFA 浓度提高了 87.90%^[12],说明褐藻酸的降解确实是厌氧发酵过程中的限速步骤. 本文采用热 NaOH 的化学预处理方法,尽管处理后 SCOD 大大提高,并且发酵结束后 VS 溶解率也达到了 54.67%,但是发现溶液中仅有 $2.20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ SCOD 转化为 VFA,仍有大量的 SCOD ($8.54\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)未转化为 H_2 与 VFA,而热处理及空白对照组发酵后溶液中未转化为 H_2 与 VFA 的 SCOD 分别为 $3.13\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.51\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,转化为 VFA 的 SCOD 分别为 $1.78\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.28\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. 此外,为了排除体系中氢气对发酵产生的反馈抑制,笔者在每次排水测气后将体系抽空重新曝气,发现得到的结果与上述非曝气实验基本相同,说明本研究中 SCOD 转化效率低的主要原因并非氢气的反馈抑制. 有报道表明,酸碱处理尽管可以增加底物 SCOD 的浓度,但是引入的大量离子可能会对发酵微生物的代谢产生不利影响^[20],所以,推测本研究中的预处理引入的 Na 离子与 Cl 离子可能是影响 SCOD 转化效率一个重要原因,因此,选取合适的生物预处理方法或许可以进一步提高巨藻氢气与 VFA 的联产效率,相关研究正在进行中.

3 结论

(1) 综上所述发现,通过合适的热 NaOH 预处理,巨藻可以通过厌氧发酵联产氢气与 VFA. 用 $4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 处理巨藻时,产氢及产酸量均达到最大,单位 VS 产量分别为 $16.67\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.11\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$,VS 溶解率达到 37.67%.

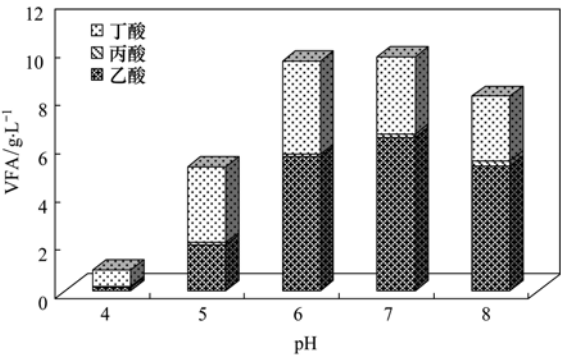


图 10 不同初始 pH 下 VFA 的成分变化

Fig. 10 Variation of VFA composition at various initial pH values

(2) 通过 ISR 对巨藻发酵产氢产酸的实验, 可知在热 NaOH 处理浓度为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 当 ISR 为 0.3 时, 累积产氢量达到最大, 单位 VS 产量为 $30.93 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 此时 VS 溶解率为 51.21%, TVFA 浓度为 $8.67 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

(3) 最后, 通过初始 pH 值对巨藻发酵产氢产酸的实验, 可知在热 NaOH 处理浓度为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、ISR 为 0.3 的条件下, 当初始 pH 值为 6 时, 得到最大的累积产氢量, 单位 VS 产量为 $36.21 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 比未处理巨藻提高了 77.82%, 氢气含量达到 40.22%。同时, 在最佳的优化条件下, VS 溶解率达到 54.67%, TVFA 的浓度达到了 $9.54 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

致谢: 感谢中国水产科学研究院黄海水产研究所叶乃好研究员提供的巨藻样品。

参考文献:

- [1] Romagnoli F, Blumberg D, Pilicka I. Life cycle assessment of biohydrogen production in photosynthetic processes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, **36**(13): 7866-7871.
- [2] Liu H Y, Wang G C. Fermentative hydrogen production from macro-algae *Laminaria japonica* using anaerobic mixed bacteria [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, **39**(17): 9012-9017.
- [3] Khanal S K, Chen W H, Sung S. Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, **29**(11): 1123-1131.
- [4] Lay J J. Biohydrogen generation by mesophilic anaerobic fermentation of microcrystalline cellulose [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2001, **74**(4): 280-287.
- [5] Wu X, Zhu J, Dong C Y, et al. Continuous biohydrogen production from liquid swine manure supplemented with glucose using an anaerobic sequencing batch reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, **34**(16): 6636-6645.
- [6] Lee K, Hsu Y, Lo Y, et al. Exploring optimal environmental factors for fermentative hydrogen production from starch using mixed anaerobic microflora [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, **33**(5): 1565-1572.
- [7] Holtzapfel M T, Granda C B. Carboxylate platform: the MixAlco process part 1: comparison of three biomass conversion platforms [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2009, **156**(1-3): 95-106.
- [8] Srirangan K, Akawi L, Moo-Young M, et al. Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources [J]. Applied Energy, 2012, **100**: 172-186.
- [9] Roesijadi G, Jones S B, Snowden-Swan L J, et al. Macroalgae as a biomass feedstock: a preliminary analysis [R]. U. S. Department of Energy, 2010. 1-41.
- [10] Park J I, Lee J, Sim S J, et al. Production of hydrogen from marine macro-algae biomass using anaerobic sewage sludge microflora [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2009, **14**(3): 307-315.
- [11] Park J H, Yoon J J, Park H D, et al. Feasibility of biohydrogen production from *Gelidium amansii* [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, **36**(21): 13997-14003.
- [12] Pham T N, Um Y, Yoon H H. Pretreatment of macroalgae for volatile fatty acid production [J]. Bioresource Technology, 2013, **146**: 754-757.
- [13] Yang Z M, Guo R B, Xu X H, et al. Thermo-alkaline pretreatment of lipid-extracted microalgal biomass residues enhances hydrogen production [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2011, **86**(3): 454-460.
- [14] 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.
- [15] 王孝华. 海藻酸钠的提取及应用 [J]. 重庆工学院学报(自然科学版), 2007, **21**(5): 124-128.
- [16] Yang Z M, Guo R B, Xu X H, et al. Enhanced hydrogen production from lipid-extracted microalgal biomass residues through pretreatment [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, **35**(18): 9618-9623.
- [17] 李玉祥. 太湖蓝藻厌氧发酵产挥发性脂肪酸的研究 [D]. 无锡, 江南大学, 2009.
- [18] Ike A, Murakawa T, Kawaguchi H, et al. Photoproduction of hydrogen from raw starch using a halophilic bacterial community [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 1999, **88**(1): 72-77.
- [19] Liu C H, Chang C Y, Cheng C L, et al. Fermentative hydrogen production by *Clostridium butyricum* CGS5 using carbohydrate-rich microalgal biomass as feedstock [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, **37**(20): 15458-15464.
- [20] Van Niel E W J, Claassen P A M, Stams A J M. Substrate and product inhibition of hydrogen production by the extreme thermophile, *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2003, **81**(3): 255-262.
- [21] Kim J, Park C, Kim T H, et al. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2003, **95**(3): 271-275.
- [22] Penaud V, Delgenès J P, Moletta R. Thermo-chemical pretreatment of a microbial biomass: influence of sodium hydroxide addition on solubilization and anaerobic biodegradability [J]. Enzyme and Microbial Technology, 1999, **25**(3-5): 258-263.
- [23] Pham T N, Nam W J, Jeon Y J, et al. Volatile fatty acids production from marine macroalgae by anaerobic fermentation [J]. Bioresource Technology, 2012, **124**: 500-503.
- [24] Kim S H, Han S K, Shin H S. Effect of substrate concentration on hydrogen production and 16S rDNA-based analysis of the microbial community in a continuous fermenter [J]. Process Biochemistry, 2006, **41**(1): 199-207.
- [25] van Ginkel S, Sung S, Lay J J. Biohydrogen production as a

- function of pH and substrate concentration [J]. Environmental Science and Technology, 2001, **35**(24): 4726-4730.
- [26] Argun H, Kargi F, Kapdan I, *et al.* Batch dark fermentation of powdered wheat starch to hydrogen gas; Effects of the initial substrate and biomass concentrations [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, **33**(21): 6109-6115.
- [27] 王伟, 王建龙. 利用动力学模型探讨底物浓度对生物产氢的影响 [J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, **38**(8): 715-720.
- [28] Wang J L, Wan W. Effect of Fe^{2+} concentration on fermentative hydrogen production by mixed cultures [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, **33**(4): 1215-1220.
- [29] 宫曼丽, 任南琪, 唐婧. pH 5 条件下生物制氢反应器的启动及运行特性[J]. 环境科学, 2005, **26**(2): 177-180.
- [30] Cai M L, Liu J X, Wei Y S. Enhanced biohydrogen production from sewage sludge with alkaline pretreatment [J]. Environmental Science and Technology, 2004, **38**(11): 3195-3202.
- [31] Liu G Z, Shen J Q. Effects of culture and medium conditions on hydrogen production from starch using anaerobic bacteria [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2004, **98**(4): 251-256.
- [32] Cheong D, Hansen C. Acidogenesis characteristics of natural, mixed anaerobes converting carbohydrate-rich synthetic wastewater to hydrogen [J]. Process Biochemistry, 2006, **41**(8): 1736-1745.
- [33] 刘瑞光, 马海乐, 王振斌, 等. 初始 pH 值对醋糟厌氧发酵产氢的影响[J]. 中国酿造, 2009, (2): 71-73.
- [34] 杨智满, 许晓晖, 孟宪武, 等. 初始 pH 值对提油后藻渣发酵制氢的影响 [J]. 环境工程学报, 2011, **5**(3): 662-666.

CONTENTS

Ozone Source Apportionment at Urban Area during a Typical Photochemical Pollution Episode in the Summer of 2013 in the Yangtze River Delta	LI Hao, LI Li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1)
Pollution Characteristics and Ozone Formation Potential of Ambient VOCs in Winter and Spring in Xiamen	XU Hui, ZHANG Han, XING Zhen-yu, <i>et al.</i> (11)
Temporal and Spatial Characteristics of Atmospheric NO ₂ over Hainan Island and the Pollutant Sources in Recent 10 Years	FU Chuan-bo, CHEN You-long, DAN Li, <i>et al.</i> (18)
Composition of Organic Carbon/Elemental Carbon and Water-soluble Ions in Rice Straw Burning	HONG Lei, LIU Gang, YANG Meng, <i>et al.</i> (25)
Gas Chromatography with a Pulsed Discharge Helium Ionization Detector for Measurement of Molecular Hydrogen(H ₂) in the Atmosphere	LUAN Tian, FANG Shuang-xi, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (34)
Partial Pressure of CO ₂ and CO ₂ Degassing Fluxes of Huayankou and Xiaolangdi Station Affected by Xiaolangdi Reservoir	ZHANG Yong-ling, YANG Xiao-lin, ZHANG Dong (40)
Distribution of Biogenic Organic Dimethylated Sulfur Compounds and Its Influencing Factors in the East China Sea in Summer	LI Jiang-ping, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (49)
Remote Sensing Estimation of Total Suspended Matter Concentration in Xin'anjiang Reservoir Using Landsat 8 Data	ZHANG Yi-bo, ZHANG Yun-lin, ZHA Yong, <i>et al.</i> (56)
Spatio-temporal Characteristics and Source Identification of Water Pollutants in Wenritang River Watershed	MA Xiao-xue, WANG La-chun, LIAO Ling-ling (64)
Effect of Hydrochemistry Characteristics Under Impact of Human Activity: A Case Study in the upper Reaches of the Xijiang River Basin	YU Shi, SUN Ping-an, DU Wen-yue, <i>et al.</i> (72)
Annual Variation of Different Phosphorus Forms and Response of Algae Growth in Meiliang Bay of Taihu Lake	WANG Ming, WU Xiao-fei, LI Da-peng, <i>et al.</i> (80)
Distribution of Transferable Nitrogen in Poyang Lake Sediments and Its Response to the Variation of River-Lake Relationship	SHEN Hong-yan, ZHANG Mian-mian, NI Zhao-kui, <i>et al.</i> (87)
Effect of Environmental Factors on Macroinvertebrate Community Structure in the Huntai River Basin in the Huntai River Basin	LI Yan-li, LI Yan-fen, XU Zong-xue (94)
Effects of Outbreak and Extinction of Algal Blooms on the Microbial Community Structure in Sediments of Chaohu Lake	DIAO Xiao-jun, LI Yi-wei, WANG Shu-guang (107)
Impacts of Algal Blooms Accumulation on Physiological Ecology of Water Hyacinth	WU Ting-ting, LIU Guo-feng, HAN Shi-qun, <i>et al.</i> (114)
Speciation and Spatial-temporal Variation of Mercury in the Xiaolangdi Reservoir	CHENG Liu, MAO Yu-xiang, MA Bing-juan, <i>et al.</i> (121)
Spatial Distribution of Mercury in Soils of a Typical Small Agricultural Watershed in the Three Gorges Reservoir Region	WANG Ya, ZHAO Zheng, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (130)
Temporal and Spatial Variation of Mercury in Water of Agro-forestry and Livestock Compound Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	ZHAO Zheng, WANG Ya, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (136)
Effect of External Condition on the Static Migration and Release of Dibutyl-phthalate in the Soil of the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir to the Overlying Water	SONG Jiao-yan, MU Zhi-jian, WANG Qiang, <i>et al.</i> (143)
Ultraviolet-Visible(UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter(DOM) in Soils of Water-Level Fluctuation Zones of the Three Gorges Reservoir Region	GAO Jie, JIANG Tao, LI Lu-lu, <i>et al.</i> (151)
Characterization of Chromophoric Dissolved Organic Matter(CDOM) in Zhoushan Fishery Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy(EEMs) and Parallel Factor Analysis(PARAFAC)	ZHOU Qian-qian, SU Rong-guo, BAI Ying, <i>et al.</i> (163)
Pollution Characteristics and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Groundwater at Xiaodian Sewage Irrigation Area, Taiyuan City	LI Jia-le, ZHANG Cai-xiang, WANG Yan-xin, <i>et al.</i> (172)
Risk Assessment and Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments of Xinglin Bay Suburb Rivers of Xiamen	CHENG Qi-ming, HUANG Qing, LIAO Zhen-ni, <i>et al.</i> (179)
Comparative Analysis of Two Different Methods for Risk Assessment of Groundwater Pollution: A Case Study in Beijing Plain	WANG Hong-na, HE Jiang-tao, MA Wen-jie, <i>et al.</i> (186)
Transportation and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Water-Soil from the Riparian Zone of Daye Lake, China	ZHANG Jia-quan, LI Xiu, ZHANG Quan-fa, <i>et al.</i> (194)
Arsenic Removal by Coagulation Process and the Field Expanding Experiments for Yangzonghai Lake	CHEN Jing, ZHANG Shu, YANG Xiang-jun, <i>et al.</i> (202)
Efficient Oxidative Degradation of Tetrabromobisphenol A by Silver Bismuth Oxide	CHEN Man-tang, SONG Zhou, WANG Nan, <i>et al.</i> (209)
Removal of Tetracycline by a Kind of Nano-Sized Amorphous Carbon	WU Yi-xiao, LI Ai-min, WANG Di-hua, <i>et al.</i> (215)
Adsorption Behavior of Anionic Dyes onto Magnetic Chitosan Derivatives	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, ZHAO Yan, <i>et al.</i> (221)
Forming Mechanism of Humic Acid-Kaolin Complexes and the Adsorption of Trichloroethylene	ZHU Xiao-jing, HE Jiang-tao, SU Si-hui (227)
Impact on the Microbial Community of Municipal Sewage in the ANAMMOX System During the Cooling Process	ZHAO Zhi-rui, MIAO Zhi-jia, LI Duo, <i>et al.</i> (237)
Application of FISH-NanoSIMS Technique in Environmental Microbial Ecology Study	CHEN Chen, BAI Yao-hui, LIANG Jin-song, <i>et al.</i> (244)
Influence of Microcystin-LR on Cell Viability and Surface Characteristics of <i>Pseudomonas putida</i>	DENG Ting-jin, YE Jin-shao, PENG Hui, <i>et al.</i> (252)
Screening, Combination of Microbial Deodorizer and the Optimization of Its Deodorizing Conditions	ZENG Su, LI Nan-hua, SHENG Hong-chan, <i>et al.</i> (259)
Distribution and Enrichment Characteristics of Organochlorine Pesticides in Water and Halobios from Qingbang Island in Zhoushan, China	ZHANG Ze-zhou, XING Xin-li, GU Yan-sheng, <i>et al.</i> (266)
Levels of Polychlorinated Biphenyls in Tibetan and Yi Adolescents' Hair from Liangshan Prefecture, Sichuan Province	ZHOU Ying, SUN Yi-ming, JIN Jun, <i>et al.</i> (274)
Effects of Single and Co-Exposure of Cu and Chlorpyrifos on the Toxicity of Earthworm	XU Dong-mei, WANG Yan-hua, WANG Nan, <i>et al.</i> (280)
Effect of Exogenous Selenium on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium in Cucumber(<i>Cucumis sativus</i> L.)	XIONG Shi-juan, LIU Jun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (286)
Pollution Characteristics of Platinum Group Elements in Road Rust in Xiamen	HONG Zhen-yu, HONG You-wei, YIN Li-qian, <i>et al.</i> (295)
Spatial Distribution of Se in Soils from Different Land Use Types and Its Influencing Factors Within the Yanghe Watershed, China	SHANG Jing-min, LUO Wei, WU Guang-hong, <i>et al.</i> (301)
Immobilization Impact of Different Fixatives on Heavy Metals Contaminated Soil	WU Lie-shan, ZENG Dong-mei, MO Xiao-rong, <i>et al.</i> (309)
Form Tendency and Bio-availability Dynamics of Cu and Zn in Different Farm Soils After Application of Organic Fertilizer of Livestock and Poultry Manures	SHANG He-ping, LI Yang, ZHANG Tao, <i>et al.</i> (314)
Analysis of Composition Characteristics of Municipal Solid Waste in South China	ZHANG Hai-long, LI Xiang-ping, QI Jian-ying, <i>et al.</i> (325)
Sewage Sludge Conditioning by Bioleaching Combined with Fenton-like Oxidation	LIU Chang-geng, ZHANG Pan-yue, JIANG Jiao-jiao, <i>et al.</i> (333)
Applicability of Bisphenol A Detection by a Planar Waveguide Fluorescent Biosensor	XU Wei-qi, ZHANG Yong-ming, ZHOU Xiao-hong, <i>et al.</i> (338)
A New "Turn-on" Fluorescent Probe for Visual Detection of Hydrogen Sulfide	LIU Chun-xia, MA Xing, WEI Guo-hua, <i>et al.</i> (343)
Analysis of Sap Flow Characteristics of the Chinese Pine in Typical Loess Plateau Region of China	ZHANG Han-dan, WEI Wei, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (349)
Simultaneous Production of Hydrogen and Volatile Fatty Acid from <i>Macrocystis pyrifera</i>	ZHAO Xiao-xian, FAN Xiao-lei, GUO Rong-bo, <i>et al.</i> (357)
Behaviors of Engineered Nanoparticles in Aquatic Environments and Impacts on Marine Phytoplankton	LI Man-lu, JIANG Yue-lu (365)

《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)

2015年1月15日 第36卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 1 Jan. 15, 2015

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: 120.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行