

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第3期

Vol.38 No.3

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国人为源挥发性有机物反应性排放清单 梁小明, 张嘉妮, 陈小方, 石田立, 孙西勃, 范丽雅, 叶代启 (845)

上海城郊地区冬季霾污染事件反应性 VOCs 物种特征 高爽, 张坤, 高松, 修光利, 程娜, 潘研 (855)

京津冀地区主要排放源减排对 PM_{2.5} 污染改善贡献评估 吴文景, 常兴, 邢佳, 王书肖, 郝吉明 (867)

北京冬季 PM_{2.5} 中金属元素浓度特征和来源分析 乔宝文, 刘子锐, 胡波, 刘景云, 逢妮妮, 吴方堃, 徐仲均, 王跃思 (876)

2015 年石家庄市采暖期一次重污染过程细颗粒物在线来源解析 路娜, 李治国, 周静博, 赵鑫, 杨丽丽, 冯媛, 靳伟 (884)

利用 SPAMS 研究南宁市四季细颗粒物的化学成分及污染源 刘慧琳, 陈志明, 毛敬英, 梁桂云, 黄炯丽, 李宏姣, 杨俊超, 莫招育 (894)

南半球海洋大气气溶胶单颗粒的理化特性分析 迟建伟, 李传金, 孙俊英, 张剑, 王辉, 王瀚韬, 李卫军 (903)

喷泉产生的细菌气溶胶空间分布特性 张崇森, 袁琳, 许鹏程, 刘可欣 (911)

生物滴滤塔净化含硫混合废气 叶杰旭, 缪孝平, 诸葛蕾, 赵翔宇, 江宁馨, 章晶晓, 陈东之, 陈建孟 (918)

西安城市不同功能区街道灰尘磁学特征及环境污染分析 房妮, 张俊辉, 王瑾, 姜珊, 夏敦胜 (924)

城乡交错带典型溪流沟渠沉积物氮污染特征及硝化-反硝化潜力 秦如彬, 李如忠, 高苏蒂, 张瑞钢 (936)

三峡库区小江支流沉积物硝化反硝化速率在蓄水期和泄水期的特征 王静, 刘洪杰, 雷禹, 徐晶, 宋立岩, 李勇 (946)

隔河岩水库二氧化碳通量时空变化及影响因素 赵登忠, 谭德宝, 李翀, 申邵洪 (954)

白洋淀多环芳烃与有机氯农药季节性污染特征及来源分析 王乙震, 张俊, 周绪申, 孔凡青, 徐铭霞 (964)

唐山陡河水库沉积物汞的分布、来源及污染评价 吴婷婷, 王明猛, 陈旭锋, 刘文利, 李太山, 闫海鱼, 何天容, 李仲根 (979)

三峡库区消落带优势草本植物淹水后汞的释放特征 邓晗, 张翔, 张成, 王永敏, 王定勇 (987)

电镀厂周边地表水中重金属分布特征及健康风险评估 余葱葱, 赵委托, 高小峰, 程胜高, 黄庭, 尹伊梦, 赵珍丽 (993)

九龙江表层沉积物重金属赋存形态及生态风险 林承奇, 胡恭任, 于瑞莲, 韩璐 (1002)

厦门筶觚湖表层沉积物金属元素赋存形态及污染评价 杨秋丽, 于瑞莲, 胡恭任, 林承奇, 韩璐 (1010)

龙口市污水灌溉区农田重金属来源、空间分布及污染评价 李春芳, 王菲, 曹文涛, 潘健, 吕建树, 吴泉源 (1018)

碳化稻壳-铁锰氧化菌耦合净化严寒村镇高铁锰地下水效能与机制 孙楠, 谌燕丽, 张颖, 鲁岩, 宋秋霞, 李春艳, 姜昭 (1028)

高藻水臭氧预氧化过程有机物转化及消毒副产物生成势 张赛, 胡学斌, 古励, 李莉, 郭显强 (1038)

预处理对短流程超滤工艺不可逆膜污染影响的中试试验 杨海燕, 邢加建, 王灿, 孙国胜, 赵焱, 梁恒, 徐叶琴, 李圭白 (1046)

Cu-Al₂O₃ 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物 徐丹, 张丽丽, 柳丽芬 (1054)

过硫酸钾氧化去除 Cu(CN)₂ 中的氰污染物 王云飞, 李一兵, 王彦斌, 齐璠静, 赵凯, 田世超, 郭涛, 关伟, 赵旭 (1061)

微生物燃料电池强化去除农药 2,4-二氯苯氧乙酸及同步产电性能 全向春, 全燕苹, 肖竹天 (1067)

桉树遗态结构 HAP/C 复合材料对水中 Cu(II) 的吸附特征 李超, 朱宗强, 曹爽, 朱义年, 谭笑, 丁慧 (1074)

基于 A²/O 处理工艺的生活污水的成组生物毒性评价 张秋亚, 马晓妍, 王晓昌, 游猛 (1084)

污水氮浓度对粉绿狐尾藻去氮能力的影响 马永飞, 杨小珍, 赵小虎, 胡承孝, 谭碧玲, 孙学成, 吴金水 (1093)

全海水盐度抑制下厌氧氨氧化工艺的恢复特性 齐泮晴, 于德爽, 李津, 管勇杰, 魏思佳 (1102)

饥饿对硫自养反硝化反应器生物群落结构的影响 李芳芳, 施春红, 李海波, 袁蓉芳, 马方曜 (1109)

快速启动厌氧氨氧化工艺 闫刚, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, 程朝阳 (1116)

一种 CANON 工艺处理低氨氮废水的新模式 完颜德卿, 袁怡, 李祥, 毕贞 (1122)

侧流磷回收对低溶解氧 EBPR 系统性能的影响 马娟, 宋璐, 俞小军, 孙雷军, 孙洪伟 (1130)

厌氧氨氧化污泥群体感应信号分子检测及影响研究 陈舒涵, 李安婕, 王越兴, 吴玲娟 (1137)

有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响 戴晓虎, 于春晓, 李宁, 董滨, 戴翎翎 (1144)

过氧化钙预处理对活性污泥脱水性能的影响机制 白润英, 陈湛, 张伟军, 王东升 (1151)

不同工况蚯蚓人工湿地表层污泥处理效果 董梦珂, 李怀正, 徐一啸 (1159)

全氟辛酸对大肠杆菌的氧化胁迫和膜损伤 杨蒙, 李伟, 叶锦韶, 龙焰, 秦华明 (1167)

纳米银在环境水样和实验介质中的理化性质和毒性效应 衣俊, 程金平 (1173)

血吸虫病疫区鱼体器官中氯苯化合物的污染特征 李昆, 赵高峰, 周怀东, 张盼伟, 刘巧娜, 赵晓辉, 李东佼, 任敏, 赵丹丹 (1182)

纳米沸石对大白菜生长、抗氧化酶活性及镉形态、含量的影响 秦余丽, 熊仕娟, 徐卫红, 赵婉伊, 王卫中, 陈永勤, 迟苏琳, 陈序根, 张进忠, 熊治庭, 王正银, 谢德体 (1189)

利用 *in vitro* 方法研究不同铁矿对土壤微生物可给性的影响 钟松雄, 尹光彩, 黄润林, 何宏飞, 陈志良, 林亲铁, 王文科 (1201)

不锈钢电极对重金属污染土壤的强化电动修复及电极腐蚀结晶现象与机制 温东东, 付融冰, 张卫, 顾莹莹 (1209)

施用无害化污泥影响土壤碳库组分和碳库管理指数的演变 刘晓, 黄林, 郭康莉, 张雪凌, 杨俊诚, 姜慧敏, 张建峰 (1218)

施氮和水分管理对光合碳在土壤-水稻系统间分配的量化研究 王婷婷, 祝贞科, 朱捍华, 汤珍珠, 庞静, 李宝珍, 苏以荣, 葛体达, 吴金水 (1227)

模拟酸雨对次生林土壤呼吸及异养呼吸的影响 陈书涛, 孙鹭, 桑琳, 胡正华 (1235)

土壤硝化和反硝化微生物群落及活性对大气 CO₂ 浓度和温度升高的响应 刘远, 王光利, 李恋卿, 潘根兴 (1245)

岩性对喀斯特灌丛土壤固氮菌与丛枝菌根真菌群落结构及丰度的影响 梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧 (1253)

板栗产区有机堆肥产物磷形态特征及其对叶片磷含量的影响 宋影, 郭素娟, 张丽, 孙慧娟, 谢明明, 武燕奇, 王静 (1262)

酸性物质对猪粪秸秆堆肥过程中氮素转化的影响 姜继超, 尧倩 (1272)

《环境科学》征稿简则(1092) 《环境科学》征订启事(1158) 信息(1166,1261,1271)

有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响

戴晓虎, 于春晓, 李宁*, 董滨, 戴翎翎

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 本研究通过醋糟的中温产甲烷潜力测试实验, 考察了有机负荷对醋糟厌氧消化反应器启动的影响. 通过对不同有机负荷条件下的甲烷产量、液相组分的对比分析, 结合热重、X 射线衍射和红外光谱学方法进行差异表征, 结果发现: ①较低的有机负荷有利于缓解醋糟中有机物水解酸化过程中 VFAs 的积累和 pH 的下降, 保证产甲烷过程的稳定进行. 当接种物与基质 VS 比为 1:1 [即有机负荷(以 VS 计)为 $1.78 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, $\text{pH} = 7.60$] 时的累积甲烷产量最高, 达 $2\,249.7 \text{ mL}$. 随着有机负荷的提高, VFAs 的累积浓度随之升高, 使产甲烷过程受到不同程度的抑制并相继终止, 且在接种物与基质 VS 比为 1:4 [即有机负荷为 $7.12 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, $\text{pH} = 5.52$] 实现了乙酸和乳酸的同步发酵(分别可达到 $8\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2\,650 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). ②醋糟中木质纤维素类物质为短程有序的微晶结构或非晶结构, 与富含纤维素类晶体结构物质的玉米秸秆等相比, 其 VS 的降解率更高. 醋糟中的木质素、纤维素、半纤维素的降解率随着有机负荷的降低而逐渐升高.

关键词: 醋糟; 厌氧消化; 有机负荷; 热重; 红外光谱

中图分类号: X797 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)03-1144-07 DOI: 10.13227/j.hjks.201607238

Effects of Organic Loading Rate on Startup Performance of Anaerobic Digestion with Vinegar Residues

DAI Xiao-hu, YU Chun-xiao, LI Ning*, DONG Bin, DAI Ling-ling

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Biochemical methane potential experiments were conducted to investigate the effects of organic loading rate on the performance of anaerobic digesters with vinegar residues. According to the comparisons of methane production and liquid phase compositions, as well as thermogravimetry, X-ray Diffraction and infrared spectroscopy analyses, the conclusions could be drawn that: ① Lower organic loading rate was better to mitigate the accumulation of VFAs and pH decrease during the hydrolysis and acidification of organic matters, which consequently improved methane production. When the inoculum to substrate ratio was 1:1 [organic loading rate of $1.78 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, $\text{pH} = 7.60$], the cumulative methane production was the highest, reaching $2\,249.7 \text{ mL}$, and the performance of the digesters was stable. The VFAs content increased with the increase of the organic loading rate, leading to the suppression and further the stop of methane production. And when the inoculum to substrate ratio was 1:4 [organic loading rate of $7.12 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, $\text{pH} = 5.52$], the simultaneous generation of acetate and lactic acids could be achieved at $8\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $2\,650 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. ② As vinegar residues were short-range ordered with microcrystalline structure or mainly contained amorphous substances, they were more biodegradable than feedstocks such as corn stalk. During the anaerobic digestion processes, the degradation rates of lignin, cellulose and hemicellulose increased with the decrease of organic loading rate.

Key words: vinegar residues; anaerobic digestion; organic loading rate; thermogravimetry; infrared spectroscopy

醋糟是以玉米、高粱等淀粉质原料为主料经固态发酵法酿造食醋后, 固液分离产生的残渣, 其主要成分是稻壳、谷糠、高粱壳中的木质纤维素类物质, 同时含有大量的未被降解利用的淀粉、蛋白质、粗纤维和非蛋白氮等组分, 其中粗蛋白质 6% ~ 10%、粗脂肪 2% ~ 5%、无氮浸出物 20% ~ 30%、灰分 13% ~ 17%、钙 0.25% ~ 0.45%、磷 0.16% ~ 0.37%, 营养丰富, 有很大的利用价值. 我国醋糟产量巨大, 山西省食醋行业每年产生的醋糟为 300 万 t 左右^[1], 以镇江香醋闻名的江苏镇江恒顺酱醋有限公司每年产生的醋糟也达 260 万 t 左右^[2]. 目前, 国内醋糟的主要处理方式直接作为垃圾进行填埋处

理, 但是, 醋糟的酸性大、腐烂慢, 易造成严重的环境污染, 其处理处置是城市环境治理的一大难点^[2].

醋糟的资源化利用是解决制醋行业环境污染问题的最佳出路^[3]. 目前, 醋糟资源化利用的主要途径为制作饲料、食用菌栽培料和植物无土栽培基质^[1], 也有部分关于醋糟在生产有机肥、酿造酱油

收稿日期: 2016-07-31; 修订日期: 2016-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51308402, 51538008); 国家科技支撑计划项目(2014BAC31B01)

作者简介: 戴晓虎(1962~), 男, 教授, 主要研究方向为城市有机废弃物的处理与处置, E-mail: daixiaohu@tongji.edu.cn

* 通信作者, E-mail: lining@tongji.edu.cn

和食醋(重复利用)方面的相关报道^[4]. 这些方式虽然可以在一定程度上实现醋糟的资源化利用,但是由于其较高的烘干成本以及较小的需求量,并不能实质上解决醋糟的不恰当处理处置对城市环境造成的污染^[5]. 因而,有必要针对醋糟易酸化且含有大量难降解纤维素类物质的特性,进一步开发醋糟处理处置的新技术以实现其中有机废弃物资源的综合利用.

醋糟厌氧消化技术具有产能和治污相结合的优点,无论是从解决环境污染还是从资源综合利用的角度看都是极具前景的^[6,7]. 目前,关于醋糟厌氧消化的研究相对较少. 魏本平等^[6]研究了温度对醋糟干发酵产沼气的影 响,并分析了醋糟干发酵的可行性,其实验结果表明,醋糟是良好的干发酵产沼气的原料,反应的最佳温度为 35℃. 侯雨等^[8]以沼气工程车间沼液为接种物验证了醋糟厌氧消化系统的可行性,其利用醋糟为发酵原料进行了连续进料和序批式沼气发酵实验研究,连续进料条件下平均产气率为 0.918 m³·(m³·d)⁻¹,最高产气率可达 1.111 m³·(m³·d)⁻¹. 序批式实验结果表明,醋糟厌氧发酵的体积上浮和膨胀非常明显,当进料浓度为 4% 时,料液最大膨胀体积为 322.68 cm³,为发酵料液体积的 28.8%. Wang 等^[9]研究了酸预处理和碱预处理对醋糟厌氧发酵产氢性能的影响,发现碱处理能够有效提高氢气产量.

有机负荷作为研究醋糟厌氧消化的最基本参数,是进行系统的醋糟厌氧消化研究的基础. 因此,本研究采用醋糟的中温产甲烷潜力测试实验(biochemical methane potential, BMP),考察不同有机负荷对醋糟厌氧消化反应器启动阶段的影响;在此基础上,分析醋糟的酸化预处理(即不断提高有机负荷使得醋糟完全酸化)对厌氧消化过程中有机物的降解和转化的促进潜力,以期为确定醋糟厌氧消化的最优前处理及启动工艺条件提供技术支撑.

1 材料与方法

1.1 原料

实验中的醋糟取自江苏某香醋厂,pH 值为 3.91,TS 为 27.7%,VS 为 24.1%,VS/TS 为 87.2%. 以干基计的蛋白质含量为 11.3%,脂质含量为 5.6%,多糖含量为 7.6%,纤维素含量为 33.1%,半纤维素含量为 20.9%,木质素含量为 18.8%,灰分为 3.5%,C/N 为 27.6. 表 1 为原料(醋糟)的元素分析结果.

表 1 原料(醋糟)元素分析结果

元素	C	H	O	N	S
质量分数/%	44.64	6.64	41.71	1.62	0.15

BMP 实验中所用接种泥取自稳定运行的酒糟厌氧消化反应器,其中的微生物经过了驯化应更适合于木质纤维素类物质的降解. 接种泥的 TS 为 5.82%,VS 为 5.12%,VS/TS 为 87.94%.

1.2 BMP 实验方案

分别设置接种物与基质 VS 比为 1:1、1:2、1:3、1:4 这 4 种处理条件,每个处理条件 3 组平行,并同时设置空白对照组. 以有效容积为 600 mL 的双孔塞玻璃瓶作为厌氧反应器(AMPTS II, bioprocess control, 瑞典). 根据实验设计条件的不同,在反应器中分别投加相应量的接种污泥和醋糟底物(表 2). 每个反应器中加蒸馏水补齐至 350 g 后,用双孔塞和止水夹密封,并将反应器用真空泵抽真空后,用氮气吹脱 3 min 以进一步去除上层空间和溶液中的空气. 反应器置于 37℃ 水浴锅中,搅拌设置为 5 min 工作,5 min 停止,在反应器运行过程中,采集累积甲烷产量和产甲烷速率的数据. 有机负荷过高而导致产甲烷性能下降乃至停止的实验组即作为酸化预处理实验组.

表 2 BMP 实验运行参数

Table 2 Operational parameters of BMP experiments

项目	空白组	1	2	3	4
接种物与基质 VS 比	—	1:1	1:2	1:3	1:4
有机物添加量(以 VS 计)/g·L ⁻¹	0	23.22	46.44	69.66	92.88
有机负荷(以 VS 计) ¹⁾ /g·(L·d) ⁻¹	0	1.78	3.56	5.34	7.12
接种泥添加量/g	170	170	170	170	170
醋糟(鲜重)/g	0	36	72	108	144
pH	7.82	7.60	7.35	6.38	5.52

1) 有机负荷以产气量达到总产气量 80% 时的时间进行计算

1.3 测试方法

研究中所使用的全自动产甲烷潜力测试仪 (AMPTS II, bioprocess control, 瑞典) 能记录并测定累积甲烷产量和产甲烷速率. 实验结束后反应器中样品的 pH 值通过 pH 计 (S210, 梅特勒, 瑞士) 测定. 样品取出并稀释离心后, 上清液经 $0.45\ \mu\text{m}$ 和 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 分别测定其中的挥发性脂肪酸 (VFAs, GC, 岛津, 日本) 和有机酸 (HPLC Infinity 1260, Agilent, 美国). 氨氮含量通过使用凯氏定氮仪 (9860, 海能, 中国) 的滴定法测定. 样品干重中半纤维素、纤维素和木质素的含量根据范式洗涤法通过粗纤维测量仪 (F800, 海能, 中国) 测定.

使用热重分析仪 (Discovery TGA, TA, 美国) 进行失重曲线分析, 所用坩埚材质为 Al_2O_3 , 热天平保护气为高纯氮, 流量为 $20\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温程序为: 以 $20\ \text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从 $50\ \text{C}$ 升温至 $900\ \text{C}$. X-ray Diffraction (XRD) 分析使用 X 射线衍射仪 (布鲁克, 德国). 样品研磨至微米级粉末, 扫描范围为 $5^\circ\sim 50^\circ$, 扫描速率为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$. 红外光谱分析 (Infrared Spectra Analysis) 所使用的仪器为傅里叶红外光谱仪 (5700, Nicolet, 美国). 红外扫描范围为 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 每组样品重复取样 3 次取扫描后平均值, 以避免样品不均匀带来的偏差.

2 结果与讨论

2.1 不同有机负荷条件下的产气性能分析

如图 1 所示, 在启动过程中, 有机负荷 (以 VS 计, 下同) 为 $1.78\ \text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ (接种物与基质 VS 比为 1:1) 的条件下, 甲烷化过程没有受到抑制, 产甲烷过程持续进行, 且在第 5 d 起进入稳定产甲烷阶段, 所产气体中的甲烷含量为 65%, 到产气完成, 累积甲烷产量达到了 $2\ 250\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 产甲烷潜力为 $347.89\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$. 而在其他条件下, 厌氧消化系统的产甲烷性能均受到了不同程度的抑制, 在实验启动 4 d 内相继停止, 并最终出现甲烷化反应被完全抑制的现象, 即当有机负荷大于 $3.56\ \text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ 的情况下, 产甲烷过程受到严重抑制并最终停止进行, 直至实验终止.

2.2 液相组分变化

2.2.1 挥发性脂肪酸 (VFAs)

VFAs 是厌氧消化过程中有机物降解时产生的重要中间产物, 是产甲烷菌产甲烷所需的基质, 因而也是评价厌氧消化体系稳定性的重要参数. 当系统中产生的 VFA 不能及时转化为甲烷时, 会导致酸累

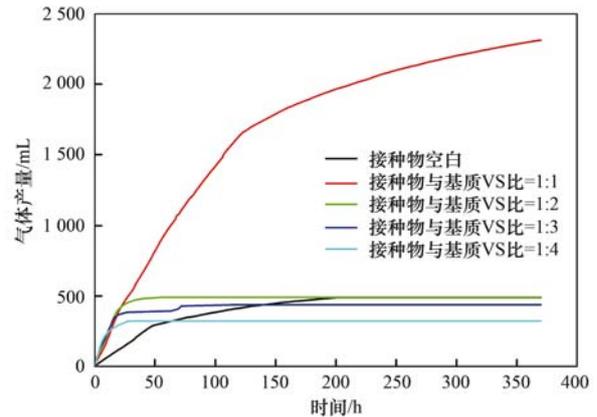
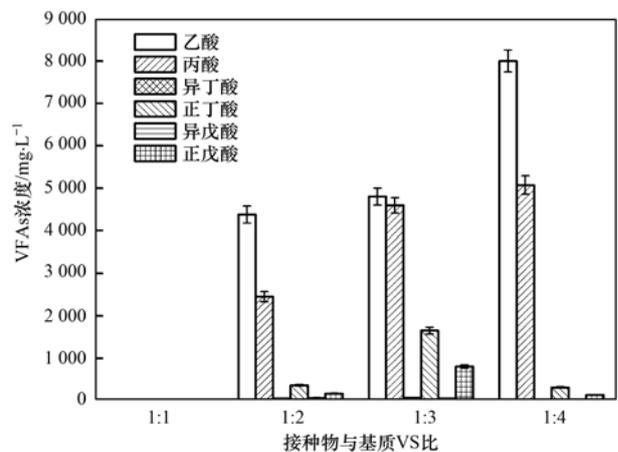


图 1 不同有机负荷条件下的累积甲烷产量

Fig. 1 Cumulative methane production under different organic loads

积, 使 pH 值下降, 进而影响产甲烷菌的活性.

由图 2 可知, 在接种物与基质 VS 比为 1:1 的条件下, 没有出现 VFAs 的累积, 而在 1:2、1:3 和 1:4 这 3 个工况条件下, 都出现了明显的 VFAs 累积, 其中以乙酸 (45% ~ 60%) 和丙酸 (35% ~ 40%) 为主. 且随着物料质量的升高, VFAs 累积量逐渐升高, 产甲烷过程逐渐受到更明显的抑制. 在接种物与基质 VS 比为 1:4 的条件下, VFAs 累积程度最高, 浓度达到 $13\ 546.85\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 因而也可以作为醋糟酸化预处理的有效条件来考虑.



取样时间: 产气终止时

图 2 不同有机负荷条件下, 液相中的 VFAs 浓度及其组成

Fig. 2 Concentrations and compositions of VFAs in liquid phase under different OLRs

pH 随着有机负荷的提高而呈逐渐下降的趋势. 由表 3 可以看出, 接种物与基质 VS 比为 1:1 时的 pH 值为 7.04, 处于产甲烷菌的最佳 pH 值范围 ($6.8\sim 7.2$)^[10]. 该条件下, 产甲烷过程能够持续稳定的进行. 随着有机负荷的提高, VFAs 和其它有机酸的累积量增大, pH 值越来越低, 产甲烷抑制现象明显.

表 3 BMP 实验中不同有机负荷条件下的 pH 值(产气终止时)

Table 3 The pH of BMP experiments under different organic loading rates (sampled when gas production stopped)

有机负荷	pH
空白组 1	7.26
1:1	7.04
1:2	4.96
1:3	4.58
1:4	3.98

2.2.2 有机酸

醋糟中含有大量的草酸、苹果酸、乳酸、琥珀酸等有机酸^[11],其在厌氧消化过程中的变化在很大程度上会影响厌氧消化的进程.在接种物与基质 VS 比为 1:1 和 1:2 的工况条件下,均未检测到其它有机酸,表明该有机负荷条件还比较适合于乙酸化.随着有机负荷的提升,有机酸含量逐渐升高,当接种物与基质 VS 比为 1:4 时(图 3),草酸、苹果酸、乳酸、琥珀酸这 4 种有机酸累积明显,其中以乳酸浓度最高,平均浓度达 $2\ 650\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.醋糟中碳水化合物含量高,而不断升高的有机负荷,会导致系统由于产酸菌和甲烷菌之间平衡作用的破坏而出现 pH 的下降,同时适合于乳酸发酵^[12,13].因而,如将酸化预处理的有机负荷定为 $7.12\ \text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ (接种物与基质 VS 比为 1:4)时,同步发酵产生的高浓度的乳酸和乙酸可在两相厌氧消化(酸化段+产甲烷段)的甲烷段中迅速转化为甲烷,并提高产甲烷效率.而且,此条件下产生的高浓度的乙酸和乳酸还可以作为碳源补充到污水处理的反硝化阶段,促进脱氮除磷.

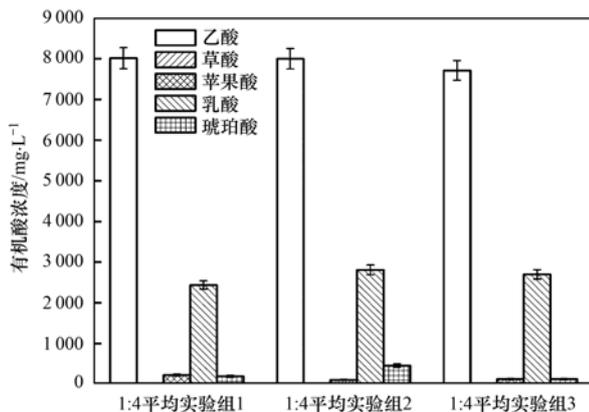


图 3 接种物与基质 VS 比为 1:4 时,液相中的有机酸浓度

Fig. 3 Concentration of organic acids in liquid phase when the inoculum to substrate ratio was 1:4

2.3 纤维素含量变化

如图 4 所示,在醋糟厌氧消化过程中,半纤维

素、纤维素和木质素均被降解,其中半纤维和纤维素的降解率较高,木质素的降解率较低.当接种物与基质 VS 比为 1:1 时,半纤维素、纤维素和木质素的降解率最高,随着有机负荷的升高,降解率也随之降低.但接种物与基质 VS 比为 1:4 时,半纤维素的降解率突然升高,达到 45%,结合该条件下较低的 pH ($\text{pH} = 3.98$),以及乳酸和乙酸同步发酵的现象,可以初步确定两种发酵途径的同步促进有利于醋糟中碳水化合物类物质的降解,同时,较高的终产物(乙酸和乳酸)的浓度还不能对发酵微生物(乙酸和乳酸发酵微生物)产生抑制作用.

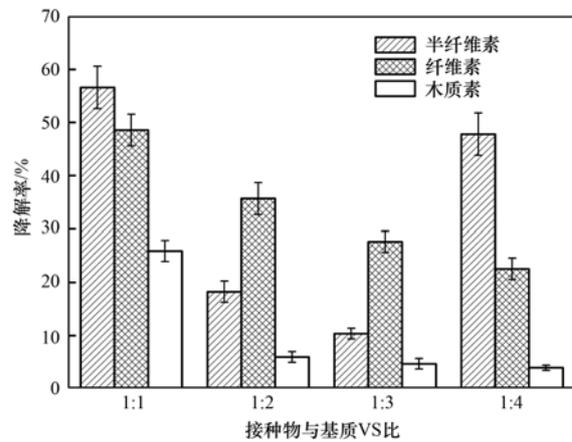


图 4 不同有机负荷条件下的半纤维素、纤维素、木质素降解率

Fig. 4 Degradation rates of hemicellulose, cellulose and lignin under different OLRs

2.4 热重与光谱学分析

2.4.1 热重分析

热重法可以通过检测生物质在升温过程中挥发的释放量情况,通过热重曲线(differential thermal gravity, DTG 曲线)得到热解过程中生物质的最大反应速率及与之对应的最大反应温度,从而对生物质中有机物成分进行分析^[14].

从所有样品的 DTG 曲线可以看出(图 5),醋糟的热解分为 3 个阶段. $50\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为第一阶段,该阶段主要是醋糟中的水分挥发过程,在低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,醋糟失去表层水,在高于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,醋糟的内部结合水逐渐失去^[15],释放出小分子量的化合物,如 H_2O 、 CO 和 CO_2 等.这一阶段的 DTG 曲线出现了两个峰,与 DTG 的失重速率有着明显的对应,且该阶段醋糟失重量较少.从 $200\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是第二阶段,这一阶段主要是醋糟中的纤维素、半纤维素大量分解及木质素软化和分解,生成大量的挥发分^[16,17],DTG 曲线出现了明显的峰形变化:该阶段是最主要的热解阶段,DTG 曲线出现了 2 个峰,在 $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时达

到一个最高峰,这主要是由于纤维素和半纤维素的热解产生的,其后在 380℃ 时出现了第二个峰,这是由于木质素的热解生成碳和灰分^[16,18,19]. 400℃ 以后是醋糟热解的第三个阶段,在此阶段残留物缓慢分解^[14],并在最后生成碳和灰渣,失重的趋势逐渐趋于平缓. 该阶段发生的分解非常缓慢,失重量较少.

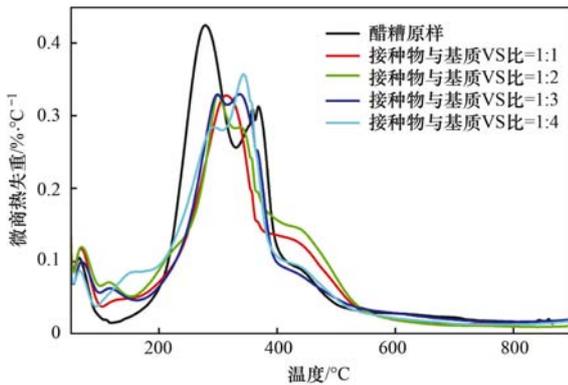


图 5 不同工况条件下的 DTG 曲线

Fig. 5 DTG curves under different operating conditions

同时,将醋糟原样与不同有机负荷条件下厌氧消化后的样品进行对比,可以发现:在第二阶段(失重最快阶段),醋糟原样的 DTG 曲线最高峰之后有一个小侧峰,形成了两个明显分离的峰,呈双峰形状;当接种物与基质 VS 比为 1:1 时,DTG 曲线中原来分离的两个峰合并成了一个峰,呈单峰形状,这说明经过厌氧消化,半纤维素含量降低^[20];而接种物与基质 VS 比为 1:2、1:3、1:4 的厌氧消化之后样品仍可以看到明显的双峰,且与醋糟原样相比,接种物与基质 VS 比较高的样品中,纤维素半纤维素(290℃ 处峰)的降低更加明显,但木质素(380℃ 峰)

的降低较少.

2.4.2 光谱分析

(1) XRD 衍射分析

纤维素结晶度是指纤维素构成的结晶区占纤维素整体的百分数,它反映纤维素聚集时形成结晶的程度^[19],可由 X-射线衍射图分析得到. 纤维素的结晶结构是限制厌氧消化程度的主要因素,通过 XRD 分析可对醋糟中的纤维素晶型结构进行分析,作为醋糟厌氧消化可行性参考.

对醋糟原样进行了 XRD 衍射分析(图 6),发现没有良好的衍射花样,可以基本判定醋糟中纤维素为非晶结构或短程有序的晶体结构^[22],这也是与玉米秸秆等长程有序的晶体结构纤维素类物质相比,醋糟更易被生物降解的主要原因.

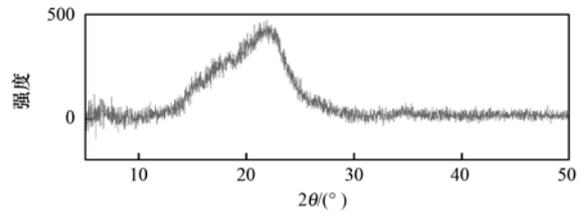


图 6 原样(醋糟)XRD 分析结果

Fig. 6 XRD analysis result of raw vinegar residue

(2) 红外光谱

如图 7 和表 4 所示,不同有机负荷条件下,1 554 cm^{-1} 处谱峰相对强度发生了不同程度的减弱,说明木质素中苯环结构被破坏,裂解而成为链状化合物,结合 1 650 cm^{-1} 处谱峰的减弱,表明醋糟中木质素被部分降解;1 249 cm^{-1} 谱峰强度减弱和 1 071 cm^{-1} 处尖峰减弱,说明纤维素和半纤维素减少,原来的或所生成的纤维素酯大部分被降解和转

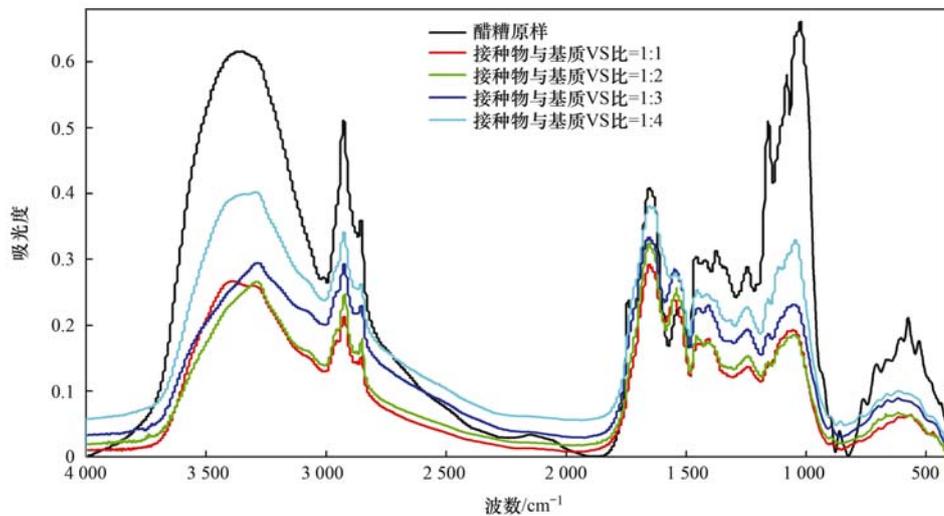


图 7 不同有机负荷条件下,样品的红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectrograms of samples under different organic loading rates

化^[25]. 当接种物与基质 VS 比为 1:1 时, 谱峰强度变化最大, 说明在此条件下, 木质素、纤维素及半纤维素的降解程度最高. 这与范式洗涤法测定的半纤维素、纤维素和木质素的实验结果相一致(图 5).

表 4 不同工况条件下醋糟样品红外谱图解析

Table 4 Infrared spectrogram analysis of vinegar residues under different organic loading rates

峰位 / cm^{-1}	对应基团	文献
2 928	OCH_3 中 C—H 的不对称伸缩振动	[23,24]
1 720	木聚糖(半纤维素)的未键合 C=O 伸缩振动	[25]
1 650	木质素中与芳香环相连的 C=O 伸缩振动	[26]
1 554	木质素中苯环骨架的伸缩振动	[24,26]
1 460	纤维素中芳香族骨架振动和 C—H 面内弯曲振动	[24]
1 404	碳水化合物和脂肪族化合物中与双键或羰基相连的 $-\text{CH}_2$ 的变型振动	[25]
1 250	纤维素中 C—O 键的伸缩振动和 O—H 面内变形振动 木质素酚醚键 C—O—C 伸缩振动	[24,26]
1 071	纤维素、半纤维素的 C—O 伸展峰	[22]

随着有机负荷的升高, 与木质素相关的谱峰 ($1\ 650$ 、 $1\ 554$ 和 $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$) 和与纤维素半纤维相关谱峰 ($1\ 460$ 、 $1\ 404$ 和 $1\ 071\ \text{cm}^{-1}$) 的强度变化逐渐变小, 说明有机负荷越高, 纤维素类物质的降解程度更低. 这与所测木质素与纤维素、半纤维素的谱峰变化呈现一致的规律, 但木质素相关谱峰的变化强度比纤维素半纤维素的变化强度小得多, 说明木质素的降解转化率很小.

3 结论

(1) 有机负荷对醋糟厌氧消化过程有显著影响. 有机负荷越低, 越有利于缓解醋糟中有机物水解酸化过程中 VFAs 的积累和 pH 下降, 保证产甲烷过程的稳定进行. 在本研究中, 当接种物与基质 VS 比为 1:1 [即有机负荷为 $1.78\ \text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, $\text{pH} = 7.6$] 时的累积甲烷产量最高, 且运行稳定.

(2) 随着有机负荷的提高, VFAs 的累积浓度随之升高, 产甲烷过程受到不同程度的抑制并相继终止. 接种物与基质 VS 比 1:4 (即有机负荷为 $7.12\ \text{g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$, $\text{pH} = 5.52$ 时), 实现了乙酸和乳酸同步发酵 (分别可达到 $8\ 000\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2\ 650\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 可以作为有机质厌氧消化的酸化预处理的条件.

(3) 醋糟厌氧消化过程中, 定性(光谱学分析)和定量(范式洗涤法)结果一致表明, 醋糟为短程有序的微晶结构或非晶结构, 降低有机负荷能够提高木质素、纤维素和半纤维素的降解率.

参考文献:

- [1] 杨庆文, 彭晓光, 杨林娥, 等. 醋糟的开发与利用[J]. 山西农业科学, 2009, **37**(2): 44-46.
Yang Q W, Peng X G, Yang L E, *et al.* The utilisation of vinegar-waste [J]. Journal of Shanxi Agricultural Sciences, 2009, **37**(2): 44-46.
- [2] 陈晓寅, 王振斌, 马海乐, 等. 醋糟的利用现状及前景[J]. 中国酿造, 2010, (10): 1-4.
Chen X Y, Wang Z B, Ma H L, *et al.* Situation and prospect of the utilization of vinegar residue [J]. China Brewing, 2010, (10): 1-4.
- [3] Zhong Y, Rogers R E. Surfactant effects on gas hydrate formation [J]. Chemical Engineering Science, 2000, **55** (19): 4175-4187.
- [4] 陈凤凤. 醋糟的综合利用[J]. 中国畜牧兽医文摘, 2014, **30** (6): 199.
Chen F F. The comprehensive utilization of vinegar [J]. China Animal Husbandry and Veterinary Abstract, 2014, **30**(6): 199.
- [5] 张存胜, 王振斌, 马海乐. 醋糟能源转化技术研究进展[J]. 农产品加工, 2015, (12): 54-56.
Zhang C S, Wang Z B, Ma H L. Progress of research on energy conversion technology of vinegar residue [J]. Farm Products Processing, 2015, (12): 54-56.
- [6] 魏本平, 陈闯, 卢秀红, 等. 醋糟干发酵产沼气潜力研究[J]. 中国沼气, 2012, **30**(3): 30-33.
Wei B P, Chen C, Lu X H, *et al.* Study on biogas dry fermentation of vinegar residue [J]. China Biogas, 2012, **30** (3): 30-33.
- [7] Li L, Feng L, Zhang R H, *et al.* Anaerobic digestion performance of vinegar residue in continuously stirred tank reactor [J]. Bioresource Technology, 2015, **186**: 338-342.
- [8] 侯雨, 林聪, 王阳, 等. 醋糟厌氧发酵特性的研究[J]. 可再生能源, 2011, **29**(2): 85-88.
Hou Y, Lin C, Wang Y, *et al.* Study on anaerobic fermentation characteristics of vinegar residue [J]. Renewable Energy Resources, 2011, **29**(2): 85-88.
- [9] Wang Z B, Shao S P, Zhang C S, *et al.* Pretreatment of vinegar residue and anaerobic sludge for enhanced hydrogen and methane production in the two-stage anaerobic system [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, **40**(13): 4494-4501.
- [10] Khalid A, Arshad M, Anjum M, *et al.* The anaerobic digestion of solid organic waste [J]. Waste Management, 2011, **31**(8): 1737-1744.
- [11] 崔耀明, 董晓芳, 佟建明, 等. 山西老陈醋醋糟中有机酸含量分析[J]. 饲料工业, 2015, **36**(9): 22-25.
Cui Y M, Dong X F, Tong J M, *et al.* Analysis on the content of organic acids in vinegar residue [J]. Feed Industry, 2015, **36** (9): 22-25.
- [12] Tang J L, Wang X C, Hua Y S, *et al.* Lactic acid fermentation from food waste with indigenous microbiota: effects of pH, temperature and high OLR [J]. Waste Management, 2016, **52**: 278-285.
- [13] Li X, Chen Y G, Zhao S, *et al.* Lactic acid accumulation from sludge and food waste to improve the yield of propionic acid-enriched VFA [J]. Biochemical Engineering Journal, 2014, **84**: 28-35.
- [14] 廖洲, 薛勇, 蒋东燕, 等. 基于热重分析的油菜秸秆热解特

- 性研究[J]. 安全与环境学报, 2014, **14**(2): 195-199.
- Liao Z, Xue Y, Jiang D Y, *et al.* Study on the pyrolysis characteristics of rape straw based on TG analysis[J]. Journal of Safety and Environment, 2014, **14**(2): 195-199.
- [15] 施爱平, 庞弋骧, 许冠杰, 等. 醋糟热重实验及热解动力学特性分析[J]. 中国农机化学报, 2016, **37**(5): 248-252.
- Shi A P, Pang Y X, Xu G J, *et al.* Analysis on the thermogravimetric experiment and pyrolysis kinetics characteristics for vinegar residue [J]. Journal of Chinese Agricultural Mechanization, 2016, **37**(5): 248-252.
- [16] Wang G, Li W, Li B Q, *et al.* TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas[J]. Fuel, 2008, **87**(4-5): 552-558.
- [17] Yang H P, Yan R, Chin T, *et al.* Thermogravimetric analysis-fourier transform infrared analysis of palm oil waste pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2004, **18**(6): 1814-1821.
- [18] Demirbas M F, Balat M, Balat H. Potential contribution of biomass to the sustainable energy development [J]. Energy Conversion and Management, 2009, **50**(7): 1746-1760.
- [19] Worasuwannarak N, Sonobe T, Tanthapanichakoon W. Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, **78**(2): 265-271.
- [20] 徐砚, 朱群益, 宋绍国. 采用热重与红外光谱联用研究玉米秸秆热解[J]. 热能动力工程, 2012, **27**(1): 126-129.
- Xu Y, Zhu Q Y, Song S G. Study of the pyrolysis of corn stalk by combining the thermogravimetric method with the infrared spectrum one[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2012, **27**(1): 126-129.
- [21] 詹怀宇. 纤维素化学与物理[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 109.
- [22] 鲁云华, 王巍, 肖国勇, 等. 含酚酞基团的聚酰亚胺膜材料的合成与性能[J]. 高分子学报, 2016, (6): 831-836.
- Lu Y H, Wang W, Xiao G Y, *et al.* Synthesis and properties of polyimides containing phthalide groups [J]. Acta Polymerica Sinica, 2016, (6): 831-836.
- [23] Plaza C, Nogales R, Senesi N, *et al.* Organic matter humification by vermicomposting of cattle manure alone and mixed with two-phase olive pomace[J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(11): 5085-5089.
- [24] Campitelli P, Ceppi S. Effects of composting technologies on the chemical and physicochemical properties of humic acids [J]. Geoderma, 2008, **144**(1-2): 325-333.
- [25] 王宏勋, 杜甫佑, 张晓昱. 白腐菌选择性降解秸秆木质纤维素研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2006, **34**(3): 97-100.
- Wang H X, Du F Y, Zhang X Y. Selective degradation of corn straw lignocellulose by white-rot fungi [J]. Journal of Huazhong University of Science & Technology (Nature Science Edition), 2006, **34**(3): 97-100.
- [26] Xu J, Xu X H, Liu Y, *et al.* Effect of Microbiological Inoculants DN-1 on Lignocellulose degradation during co-composting of cattle manure with rice straw monitored by FTIR and SEM[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2016, **35**(2): 345-351.

CONTENTS

Reactivity-based Anthropogenic VOCs Emission Inventory in China	LIANG Xiao-ming, ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, <i>et al.</i> (845)
Characteristics of Reactive VOCs Species During High Haze-Pollution Events in Suburban Area of Shanghai in Winter	GAO Shuang, ZHANG Kun, GAO Song, <i>et al.</i> (855)
Assessment of PM _{2.5} Pollution Mitigation due to Emission Reduction from Main Emission Sources in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WU Wen-jing, CHANG Xing, XING Jia, <i>et al.</i> (867)
Concentration Characteristics and Sources of Trace Metals in PM _{2.5} During Wintertime in Beijing	QIAO Bao-wen, LIU Zi-ru, HU Bo, <i>et al.</i> (876)
Online Source Analysis of Particulate Matter (PM _{2.5}) in a Heavy Pollution Process of Shijiazhuang City During Heating Period in 2015	LU Na, LI Zhi-guo, ZHOU Jing-bo, <i>et al.</i> (884)
Analysis of Chemical Composition and Pollution Source of the Fine Particulate Matter by the SPAMS in the Four Seasons in Nanning	LIU Hui-lin, CHEN Zhi-ming, MAO Jing-ying, <i>et al.</i> (894)
Physico-chemical Characteristics of Individual Aerosol Particles in Marine Atmosphere on South Hemisphere	CHI Jian-wei, LI Chuan-jin, SUN Jun-ying, <i>et al.</i> (903)
Characteristics of Spatial Distribution of Bacterial Aerosols Produced by Fountain	ZHANG Chong-miao, YUAN Lin, XU Peng-cheng, <i>et al.</i> (911)
Removal of Volatile Sulfur Odor by the Biotrickling Filter	YE Jie-xu, MIAO Xiao-ping, ZHUGE Lei, <i>et al.</i> (918)
Magnetic Characteristics and Environmental Pollution Analysis of Street Dust in Different Functional Zones of Xi'an City	FANG Ni, ZHANG Jun-hui, WANG Jin, <i>et al.</i> (924)
Pollution Characteristics and Nitrification and Denitrification Potential of Superficial Sediments from Streams in an Urban-Rural Fringe	QIN Ru-bin, LI Ru-zhong, GAO Su-di, <i>et al.</i> (936)
Nitrification and Denitrification Rates in a Small Tributary, Nanhe River, of Three Gorge Dam Reservoir During Water Collection and Release Events	WANG Jing, LIU Hong-jie, LEI Yu, <i>et al.</i> (946)
Tempo-spatial Variations and Influential Factors of Carbon Dioxide Emissions from the Geheyan Reservoir over the Qingjiang River Basin, China	ZHAO Deng-zhong, TAN De-bao, LI Chong, <i>et al.</i> (954)
Seasonal Pollution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in Surface Water of Baiyangdian Lake	WANG Yi-zhen, ZHANG Jun, ZHOU Xu-shen, <i>et al.</i> (964)
Distributions, Sources and Pollution Assessment of Hg in Sediment of Douhe Reservoir in Tangshan City	WU Ting-ting, WANG Ming-meng, CHEN Xu-feng, <i>et al.</i> (979)
Release Characteristics of Mercury from Submersed Typical Herbaceous Plants in the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area	DENG Han, ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (987)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Water Around Electroplating Factories	YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, <i>et al.</i> (993)
Speciation and Ecological Risk of Heavy Metals in Surface Sediments from Jiulong River	LIN Cheng-qi, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (1002)
Fractionation and Contamination Assessment of Metal Elements in the Surface Sediments of Yundang Lagoon in Xiamen	YANG Qiu-li, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1010)
Source Analysis, Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in Sewage Irrigation Area Farmland Soils of Longkou City	LI Chun-fang, WANG Fei, CAO Wen-tao, <i>et al.</i> (1018)
Efficiency and Mechanism of Purifying High Iron-Manganese from Ground Water in the Cold Villages and Towns Based on The Coupling of Rice Husk and Iron-Manganese Oxidizing Bacteria	SUN Nan, CHEN Yan-li, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1028)
Peroxidation of High Algae-laden Water by Ozone; Algae Organic Matter Transformation and Disinfection By-products Formation	ZHANG Sai, HU Xue-bin, GU Li, <i>et al.</i> (1038)
Effects of Pretreatment on Hydraulic Irreversible Membrane Fouling During Ultrafiltration Short Process: A Pilot Study	YANG Hai-yan, XING Jia-jian, WANG Can, <i>et al.</i> (1046)
Fenton-like Catalytic Removal of Organic Pollutants in Water by Framework Cu in Cu-Al ₂ O ₃	XU Dan, ZHANG Li-li, LIU Li-fen (1054)
Oxidation Destruction of Cu(CN) ₂ ⁻ by Persulfate	WANG Yun-fei, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, <i>et al.</i> (1061)
Enhanced Removal of Herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid and Simultaneous Power Generation in Microbial Fuel Cells	QUAN Xiang-chun, QUAN Yan-ping, XIAO Zhu-tian (1067)
Adsorption Characteristics of Copper in Water by the Porous Biomorph-Genetic Composite of HAP/C with Eucalyptus Wood Template	LI Chao, ZHU Zong-qiang, CAO Shuang, <i>et al.</i> (1074)
Biological Toxicity Evaluation of Domestic Wastewater Based on A ² /O Treatment Processes Using a Battery of Bioassays	ZHANG Qiu-ya, MA Xiao-yan, WANG Xiao-chang, <i>et al.</i> (1084)
Effect of Wastewater Nitrogen Concentrations on Nitrogen Removal Ability of <i>Myriophyllum aquaticum</i>	MA Yong-fei, YANG Xiao-zhen, ZHAO Xiao-hu, <i>et al.</i> (1093)
Recovery Performance of ANAMMOX Process after Inhibition Resulting from Seawater	QI Pan-qing, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (1102)
Impact of Starvation Conditions on Biological Community Structure in Sulfur Autotrophic Denitrification Reactor	LI Fang-fang, SHI Chun-hong, LI Hai-bo, <i>et al.</i> (1109)
Quick Start-up of Anaerobic Ammonium Oxidation Process	LÜ Gang, XU Le-zhong, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (1116)
A New Model for the Treatment of Low Ammonia Nitrogen Wastewater by CANON Process	WANYAN De-qing, YUAN Yi, LI Xiang, <i>et al.</i> (1122)
Effects of Side-stream Phosphorus Recovery on the Performance of EBPR System Under Low Dissolved Oxygen Condition	MA Juan, SONG Lu, YU Xiao-jun, <i>et al.</i> (1130)
Identification and Influence of Quorum Sensing on Anaerobic Ammonium Oxidation Process	CHEN Shu-han, LI An-jie, WANG Yue-xing, <i>et al.</i> (1137)
Effects of Organic Loading Rate on Startup Performance of Anaerobic Digestion with Vinegar Residues	DAI Xiao-hu, YU Chun-xiao, LI Ning, <i>et al.</i> (1144)
Influencing Mechanism of Calcium Peroxide Pre-treatment on Dewatering Performance of Waste Activated Sludge	BAI Run-ying, CHEN Zhan, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1151)
Treatment Effects of Earthworm Constructed Wetlands in Different Working Conditions	DONG Meng-ke, LI Huai-zheng, XU Yi-xiao (1159)
Effect of PFOA on Oxidative Stress and Membrane Damage of <i>Escherichia coli</i>	YANG Meng, LI Yi, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1167)
Physicochemical Properties and Antibacterial Effect of Silver Nanoparticles; A Comparison of Environmental and Laboratorial Conditions	YI Jun, CHENG Jin-ping (1173)
Pollution Characteristics of Chlorobenzenes in Organs of Fish from Typical Epidemic Areas of Schistosomiasis Prevalence	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (1182)
Effect of Nano Zeolite on Growth, Activity of Antioxidant Enzyme, and Chemical Fractions and Concentration of Cd in Chinese Cabbage	QIN Yu-li, XIONG Shi-juan, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (1189)
Effect of Different Iron Minerals on Bioaccessibility of Soil Arsenic Using <i>in vitro</i> Methods	ZHONG Song-xiong, YIN Guang-cai, HUANG Run-lin, <i>et al.</i> (1201)
Enhanced Electrokinetic Remediation of Heavy Metals Contaminated Soils by Stainless Steel Electrodes as well as the Phenomenon and Mechanism of Electrode Corrosion and Crystallization	WEN Dong-dong, FU Rong-bing, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (1209)
Influence of the Application of Non-Hazardous Sewage Sludge on the Evolution of Soil Carbon Pool and Carbon Pool Management Index	LIU Xiao, HUANG Lin, GUO Kang-li, <i>et al.</i> (1218)
Input and Distribution of Photosynthesized Carbon in Soil-Rice System Affected by Water Management and Nitrogen Fertilization	WANG Ting-ting, ZHU Zhen-ke, ZHU Han-hua, <i>et al.</i> (1227)
Effects of Simulated Acid Rain on Soil Respiration and Heterotrophic Respiration in a Secondary Forest	CHEN Shu-tao, SUN Lu, SANG Lin, <i>et al.</i> (1235)
Response of Soil Nitrifier and Denitrifier Community and Activity to Elevated Atmospheric CO ₂ Concentration and Temperature	LIU Yuan, WANG Guang-li, LI Lian-qing, <i>et al.</i> (1245)
Effects of Lithology on the Abundance and Composition of Soil Nitrogen-fixing Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungal Communities in Karst Shrub Ecosystem	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1253)
Characterization of Phosphorus Forms in Organic Composts and Their Effects on Leaf Phosphorus Content of <i>Castanea mollissima</i> in Chinese Chestnut Producing Area	SONG Ying, GUO Su-juan, ZHANG Li, <i>et al.</i> (1262)
Effects of Acidic Materials on the N Transformations During the Composting of Pig Manure and Wheat Straw	JIANG Ji-shao, YAO Qian (1272)