

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第10期

Vol.38 No.10

**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

中国城市热岛时空特征及其影响因子的分析 ..... 曹畅, 李旭辉, 张弥, 刘寿东, 徐家平 (3987)

卫星遥感在 NO<sub>x</sub> 总量控制中的应用 ..... 武卫玲, 薛文博, 王燕丽, 雷宇 (3998)

京津冀城市群空气污染的模式总结与治理效果评估 ..... 王振波, 梁龙武, 林雄斌, 刘海猛 (4005)

南京北郊冬春季气溶胶数浓度变化特征分析 ..... 吴丹, 张璠, 刘刚, 吴明, 夏俊荣, 盖鑫磊, 李凤英, 杨孟 (4015)

冬季临安大气本底站气溶胶来源解析及其粒径分布特征 ..... 施双双, 王红磊, 朱彬, 林旭, 郭婷, 沙丹丹, 蒋琳, 张玉欣, 师远哲 (4024)

成都市大气颗粒物粒径分布及水溶性离子组成的季节变化特征 ..... 陶月乐, 李亲凯, 张俊, 李斯奇, 李晓东 (4034)

泉州市大气 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性离子季节变化特征及来源解析 ..... 张云峰, 于瑞莲, 胡恭任, 孙境蔚, 张棕巍, 许文质 (4044)

2011~2012 年北京大气 PM<sub>2.5</sub> 中重金属的污染特征与来源分析 ..... 周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 段菁春, 谭吉华, 张元勋, 贺克斌, 马永亮 (4054)

厦门海沧区 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素污染评价及来源分析 ..... 赵莉斯, 于瑞莲, 徐玲珍, 胡恭任, 吴鑫, 陈衍婷 (4061)

道路扬尘 PM<sub>2.5</sub> 中金属元素污染特征及健康风险评价 ..... 张静, 张衍杰, 方小珍, 李风华, 吴琳, 毛洪钧 (4071)

福建九仙山大气 PM<sub>10</sub> 及部分化学组成的季节变化 ..... 魏雅, 林长城, 胡清华, 吴水平 (4077)

北京城区冬季空气污染时期 C2~C6 碳氢化合物含量特征 ..... 李月, 魏巍, 杨干, 陈东升, 程水源, 韩力慧 (4084)

2016 年北京市春节大气颗粒物污染特征激光雷达监测分析 ..... 石琳琳, 李令军, 李倩, 姜磊, 周一鸣, 李云婷, 刘保献, 张大伟 (4092)

廊坊市夏季臭氧体积分数影响因素及生成敏感性 ..... 李磊, 赵玉梅, 王旭光, 刘炜, 佟洁, 宋丽芸, 李怀瑞, 王清川 (4100)

人类活动对漓江地表水体水-岩作用的影响 ..... 赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军 (4108)

岩溶区水库冬季溶解有机质组成特征及来源: 以桂林五里峡水库为例 ..... 卢晓漩, 彭文杰, 李强, 房君佳, 靳振江, 宋昂, 黄炳惠, 于爽 (4120)

岩溶关键带微量元素运移的时空变化: 以豫西鸡冠洞为例 ..... 梁沙, 杨琰, 张娜, 孙喆, 张萍, 田宁, 凌新有, 任小敏 (4130)

龟石水库夏季富营养化状况与蓝藻水华暴发特征 ..... 苟婷, 马千里, 王振兴, 王丽, 姚玲爱, 许振成, 赵学敏, 梁荣昌, 蓝郁 (4141)

阿哈水库叶绿素 a 时空分布特征及其与藻类、环境因子的关系 ..... 罗宜富, 李磊, 李秋华, 焦树林, 李红梅, 陈峰峰 (4151)

天目湖沙河水库浮游植物群落结构的时空异质性 ..... 孙祥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海, 国超旋, 余丽, 史浩辰, 杭心语, 徐涤非 (4160)

程海沉积物重金属时空变化及人为污染与潜在生态风险 ..... 于真真, 刘恩峰, 张恩楼, 林琪, 沈吉, 王荣, 李艳玲 (4169)

自然降雨条件下红壤坡地磷素随径流垂向分层输出特征 ..... 左继超, 郑海金, 奚同行, 王凌云, 聂小飞, 刘昭 (4178)

邻苯二甲酸酯在三峡库区消落带非淹水期土壤中污染特征及健康风险 ..... 杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强 (4187)

滦河干流水体多环芳烃与有机氯农药季节性分布、组成及源解析 ..... 王乙震, 张世禄, 孔凡青, 袁媛 (4194)

潍坊滨海经济技术开发区饮用水中有机磷酸酯的水平及人体暴露风险评估 ..... 董政, 马玉龙, 李珺琪, 袁浩东, 金军, 王英 (4212)

道路灰尘中有机磷阻燃剂污染特征及人体暴露 ..... 李静, 王俊霞, 许婉婷, 尚荣双, 顾海东, 温耀进, 张丽君 (4220)

居民经手口途径摄入含 PAHs 颗粒物的致癌风险评价 ..... 佟瑞鹏, 杨校毅, 张磊, 程蒙召 (4228)

基于空间自相关的地下水脆弱性时空演变 ..... 刘宇, 兰双双, 张永祥, 李芳春, 侯树楷 (4236)

Ag-AgI/CN/MA 复合物的制备及其可见光催化性能 ..... 张塞, 张丽丽, 胡春 (4245)

凤眼莲对富营养化水体中氨氧化和反硝化微生物的影响 ..... 李洁, 蒋丽娟, 王晓琳, 肖琳 (4253)

利用含 Cu(II) 废水强化微生物燃料电池处理含 Cr(VI) 废水 ..... 熊晓敏, 吴夏芈, 贾红华, 雍晓雨, 周俊, 韦萍 (4262)

生态高负荷土地快速渗滤系统处理猪场废水的效能及微生态 ..... 宿程远, 刘凡凡, 钟余, 黄智, 郑鹏, 农志文, 卢宇翔 (4271)

细菌对城市污水中小球藻生长和油脂积累的影响 ..... 涂仁杰, 金文标, 韩松芳, 陈洪一 (4279)

污水处理厂消毒技术对抗生素抗性菌的强化去除 ..... 刘亚兰, 马岑鑫, 丁河舟, 邱勇, 李冰, 王硕, 李激 (4286)

AnMBR-A-MBR 和 A<sup>2</sup>-MBR 工艺处理焦化废水效果与急性毒性物质特征对比 ..... 朱佳迪, 李菲菲, 陈吕军 (4293)

基于实时控制技术的 CANON 工艺稳定性运行 ..... 孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (4302)

新型硫铁复合填料强化再生水深度脱氮除磷 ..... 周彦卿, 郝瑞霞, 刘思远, 王丽莎 (4309)

连续流亚硝化中试反应器的启动及其能力提升 ..... 朱强, 刘凯, 董石语, 顾澄伟, 王凡, 李祥, 黄勇 (4316)

基于不同接种污泥复合型厌氧氨氧化反应器的快速启动特征 ..... 阎刚, 李田, 徐乐中, 沈耀良, 吴鹏, 张婷, Samwine Thomas (4324)

两段式曝气对好氧颗粒污泥脱氮性能的影响 ..... 王文啸, 卞伟, 王盟, 阚睿哲, 赵青, 梁东博, 李军 (4332)

醋糟高效厌氧消化体系构建 ..... 周云龙, 许之扬, 赵明星, 施万胜, 黄振兴, 何迪, 阮文权 (4340)

基于总量及形态的土壤重金属生态风险评价对比: 以龙岩市适中镇为例 ..... 王蕊, 陈明, 陈楠, 刘冠男, 张二喜, 刘晓端, 张佳文 (4348)

锌冶炼区耕地土壤和农作物重金属污染状况及风险评价 ..... 陈凤, 董泽琴, 王程程, 韦雪花, 胡宇, 张丽娟 (4360)

三峡库区典型消落带 CH<sub>4</sub> 排放的变化特征及影响因素 ..... 柴雪思, 郝庆菊, 黄哲, 范志伟, 江长胜 (4370)

地膜覆盖对菜地生态系统 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 冯迪, 郝庆菊, 张凯莉, 石将来, 石孝均, 江长胜 (4380)

不同用量竹炭对污泥堆肥过程温室气体排放的影响 ..... 向秋洁, 杨雨洽, 张成, 相欣奕, 木志坚 (4390)

半固态培养条件下烟曲霉去除土壤中镉 ..... 陈耀宁, 汪元南, 黎媛萍, 李辉, 陈艳容, 伍艳馨, 苟宇, 朱福造, 张道利, 刘耀, 曾光明 (4398)

猪粪堆肥过程中金霉素去除及重金属形态变化 ..... 温沁雪, 曹永森, 陈志强 (4405)

堆肥-生物强化对重度石油污染土壤的修复作用 ..... 吴蔓莉, 陈凯丽, 叶茜琼, 祁燕云, 徐会宁, 王卓, 薛鹏飞, 朱常琳 (4412)

微生物多样性对土壤碳代谢特征的影响 ..... 安丽芸, 李君剑, 严俊霞, 李洪建 (4420)

冬小麦田 O<sub>3</sub> 气孔与非气孔沉降及风险评估 ..... 徐静馨, 郑有飞, 赵辉, 储仲芳, 黄积庆, 袁月 (4427)

中国西南酸雨区降水化学特征研究进展 ..... 周晓得, 徐志方, 刘文景, 武瑶, 赵童, 蒋浩 (4438)

《环境科学》征稿简则 (4261)      《环境科学》征订启事 (4270)      信息 (4186, 4404, 4446)

## 醋糟高效厌氧消化体系构建

周云龙<sup>1,2</sup>, 许之扬<sup>1,2</sup>, 赵明星<sup>1,2</sup>, 施万胜<sup>1,2</sup>, 黄振兴<sup>1,2</sup>, 何迪<sup>1,2</sup>, 阮文权<sup>1,2\*</sup>

(1. 江南大学环境与土木工程学院, 无锡 214122; 2. 江苏省环境厌氧生物技术重点实验室, 无锡 214122)

**摘要:** 运用高固态厌氧消化模式, 通过提高反应体系均质程度和沼液回流等手段, 逐步提升物料负荷, 对未经预处理的醋糟进行厌氧消化处理, 成功构建了醋糟高效厌氧消化体系. 结果表明, 在反应体系物料负荷达到  $6.15 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$  时表现出最佳的厌氧消化性能, 单位干物料产沼气量为  $396 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ , 单位干物料产甲烷量为  $211 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ . 该物料负荷下半纤维素降解率达到 63.66%, 是醋糟厌氧消化性能提高的主要原因. 纤维素、木质素的降解率分别为 21.46%、24.43%, 较低的降解效率主要是由于木质素中的苯环结构难以降解, 并阻碍纤维素酶的水解作用, 对纤维素降解产生屏蔽效应.

**关键词:** 醋糟; 厌氧消化; 物料负荷; 木质纤维素; 纤维素酶

中图分类号: X792 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)10-4340-08 DOI: 10.13227/j.hjks.201703104

## Construction of a High Efficiency Anaerobic Digestion System for Vinegar Residue

ZHOU Yun-long<sup>1,2</sup>, XU Zhi-yang<sup>1,2</sup>, ZHAO Ming-xing<sup>1,2</sup>, SHI Wan-sheng<sup>1,2</sup>, HUANG Zhen-xing<sup>1,2</sup>, HE Di<sup>1,2</sup>, RUAN Wen-quan<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Environment and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Anaerobic Biotechnology, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** The model of high solid anaerobic digestion was used by improving the degree of homogeneity of the reaction system and biogas slurry reflux to gradually increase the material load. The vinegar residue-efficient anaerobic digestion system was successfully constructed without pretreatment. The optimum anaerobic digestibility was observed when the material loading of the reaction system reached  $6.15 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ , when the amount of biogas produced per unit of dry material was  $396 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ , and the amount of methane produced per unit of dry material was  $211 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ . The degradation rate of hemicellulose reached 63.66%, which was the main reason for the improvement of anaerobic digestion performance. The degradation rates of cellulose and lignin were 21.46% and 24.43%, respectively. The lower degradation efficiency was mainly due to the complicated degradation of the benzene ring structure in lignin and hindered hydrolysis of cellulose, which had a shielding effect on cellulose degradation.

**Key words:** vinegar residue; anaerobic digestion; material loading; lignocellulose; cellulase

醋糟是大米、高粱、玉米等发酵主料与大量的麸皮和稻壳等添加物进行醋酸发酵后的剩余物<sup>[1]</sup>, 属于食品加工行业废弃物. 发酵主料中的营养物质经过糖化、酒精发酵、醋酸发酵而实现醋的生产, 而麸皮和稻壳等添加物的主要成分为木质纤维素, 这些物质在产醋过程中是难以被分解转化的, 最终会与发酵主料的残渣一起形成醋糟<sup>[2]</sup>, 因此木质纤维素是醋糟的主要成分. 有资料显示, 每生产 1t 食醋, 就会产生 600 ~ 700 kg 的醋糟<sup>[2]</sup>, 而我国产醋量大, 2013 年我国食醋产量超过 125 万 t<sup>[3]</sup>, 相应地醋糟的年产量高达 75 ~ 87.5 万 t. 为了更好地利用醋糟, 人们从各个角度做了广泛的研究, 常见的处理方式有做饲料、食用菌培养基质、植物无土栽培基质<sup>[4]</sup>. 醋糟做饲料通常有两种形式, 一是不处理直接做饲料, 二是醋糟进行发酵后再做饲料<sup>[5]</sup>, 但醋糟的高纤维含量使得其作饲料存在动物消化率低的问题, 难以满足动物的营养需求, 往往需要再

添加其他营养物混合饲喂, 因而处理量十分有限. 食用菌具有一定降解纤维的能力, 因此醋糟可以用来培养食用菌<sup>[6]</sup>, 但这种处理方法对醋糟的需求量较少, 无法满足醋糟的大规模处理. 由于醋糟中的稻壳和麸皮使其具有结构松散、空隙率大的特点, 有研究将醋糟用来做植物培养基, 但需要加入药剂来调节醋糟的理化性质<sup>[7]</sup>, 且植物无法直接吸收木质纤维素, 对醋糟的利用率不高. 综上所述, 目前常见的处理方法虽然具有一定效果, 但是由于醋糟中含有大量的木质纤维素成分, 其难降解特性使得醋糟的利用始终存在利用率低、处理量有限、使用范围窄, 难以规模化等问题.

收稿日期: 2017-03-13; 修订日期: 2017-04-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51678279); 江苏省厌氧生物技术重点实验室开放课题项目(JKLAB201606)

作者简介: 周云龙(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固废资源化, E-mail: 983038363@qq.com

\* 通信作者, E-mail: wqrnanj@gmail.com

大量研究表明厌氧消化是有机废弃物资源化和减量化的有效途径<sup>[8-10]</sup>,并在实际工程上已经有广泛的应用.在厌氧消化的水解阶段,结构复杂的大分子有机物降解为可溶性小分子物质,随后被产甲烷微生物利用产生沼气.经厌氧消化过程产生的沼渣含有丰富的氮、磷,是很好的有机肥料,可用于农业生产.由此可见,利用厌氧消化技术处置有机废弃物具有良好的经济效益和环境效益.作为有机固体废弃物的醋糟同样具备厌氧消化处置的潜力.侯雨等<sup>[11]</sup>和陈智远等<sup>[12]</sup>通过批次实验研究醋糟的产甲烷潜力.在低固体浓度厌氧消化体系中,醋糟中的纤维素类残渣上浮现象明显,无法与微生物充分接触,严重影响底物的利用效率.一些研究为提高醋糟中纤维素利用效率,采用酸碱浸泡的方式对醋糟进行预处理<sup>[2]</sup>.虽然预处理可以提升醋糟的产气效率,但是预处理成本较高,在实际应用中很难推广,且易形成有毒副产物,会影响沼渣有机肥的品质.戴晓虎等<sup>[13]</sup>进行序批实验研究不同有机负荷下的醋糟厌氧消化性能,结果表明当有机负荷大于  $3.56 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$  时,产甲烷活性被严重抑制.如

何打破木质纤维素的特殊结构是实现醋糟高效资源化利用的关键.

本研究为高固态连续式厌氧消化体系,采用全混式搅拌以提高反应体系均质性、强化底物利用率,并通过控制沼液回流富集高效的木质纤维素降解菌群,强化反应体系的木质纤维素水解功能.体系在不进行预处理的条件下提高了醋糟处理能力,构建了高效稳定的醋糟高固态厌氧消化体系,实现了醋糟的高效资源化利用.本实验通过逐步提升负荷的方式分析在负荷提升过程中醋糟的降解和转化规律,以期醋糟厌氧消化的工程化应用提供数据和理论支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 底物与接种物

实验中使用的厌氧消化底物为食醋生产企业的醋糟,主要包含稻壳类填充物和酿醋原料残渣,其中溶解性物质占 6.83%.接种物为实验室处理餐厨垃圾产气效果良好的厌氧消化污泥.底物和接种物的主要参数见表 1.

表 1 底物和接种物的性质

Table 1 Characteristics of the substrate and inoculum

材料	TS/%	VS/%	VS/TS /%	C/N	蛋白质 (TS)/%	纤维素 (TS)/%	半纤维素 (TS)/%	木质素 (TS)/%
醋糟	32.8	31.07	94.73	28	9.98	25.29	21.24	16.81
接种物	14.69	7.17	48.81					

### 1.2 反应装置与实验设计

实验采用全混式反应器,反应器容积为 10 L,有效体积为 8 L,装置示意图见图 1.反应器的出气口连接湿式气体流量计测量产气体积,用集气袋保存气体用于测产气成分,消化过程中醋糟从反应器顶部的进料口加入,沼渣通过反应器底部的出料口取出,经固液分离后,沼液部分回流.本实验采用中温消化,反应器温度控制在  $37^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ,实验过程进行连续搅拌,搅拌速率通过控制柜调节.

实验通过逐步提高反应体系物料负荷的方式,分 5 个阶段运行,各阶段的进料量分别为 50、100、130、150 和  $170 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ ,对应的物料负荷(干物质)分别为 2.05、4.1、5.33、6.15 和  $6.97 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ ,依次以 P1、P2、P3、P4、P5 表示.反应器运行期间,定时取样,检测相关指标,监控反应器的运行状况,提供物料负荷提升依据.

### 1.3 测定参数与方法

(1)总固体(TS)采用  $105^\circ\text{C}$  烘干法<sup>[14]</sup>;挥发性

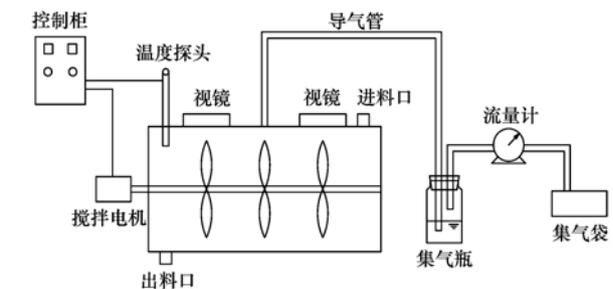


图 1 醋糟厌氧消化反应器

Fig. 1 Vinegar residue anaerobic digestion reactor

固体(VS)采用  $600^\circ\text{C}$  灼烧法<sup>[14]</sup>.

(2)蛋白质采用凯氏定氮仪(KDN-520,杭州绿博仪器有限公司)测定的凯氏氮乘以 6.25 得到<sup>[15]</sup>.

(3)纤维素、半纤维素与木质素采用 Van Soest 洗涤法<sup>[16]</sup>,利用全自动纤维分析仪(ANKOM 2000i,美国 ANKOM 科技公司)测定.

(4)挥发性脂肪酸(VFA)采用总量比色测定法<sup>[17]</sup>;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定<sup>[14]</sup>;pH 值采用 Mettler-Toledo Delta320 型 pH 计测定.

(5) 沼气成分采用便携红外沼气分析仪 (GAS-BOARD 3200L, 武汉四方光电科技公司) 测定<sup>[18]</sup>。

(6) 木聚糖酶活力定义为每分钟每毫升酶液催化水解木聚糖生成  $1\mu\text{g}$  木糖的酶量为 1 个酶活力单位  $[\text{U}\cdot(\text{mL}\cdot\text{min})^{-1}]$ ; CMC 酶活力定义为每分钟每毫升酶液催化水解羧甲基纤维素钠 (CMC-Na) 生成  $1\mu\text{g}$  葡萄糖的酶量为 1 个酶活力单位  $[\text{U}\cdot(\text{mL}\cdot\text{min})^{-1}]$ , 以上酶都采用 DNS 显色法测定, 以含有发酵液上清, 但不含底物的反应体系作为比色对照<sup>[19]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产气变化情况

反应器运行过程中的产气情况如图 2 所示。反应器总共运行时间为 195d, 分 5 个阶段逐渐提高物料负荷, 依次以 P1、P2、P3、P4、P5 表示。5 个阶段稳定状态下的单位干物料产沼气量分别为 426、366、352、396 和 347  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , 单位干物料产甲烷量分别为 232、181、173、211 和 173  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。各个阶段的单位干物料产沼气量均与戴晓虎等<sup>[13]</sup>研究中最适有机负荷下的产气量结果相符。反应器运行过程中, 单位干物料产甲烷量的变化趋势与单位干物料产沼气量的变化趋势相一致。在 P2 阶段运行的第 13d 时单位干物料产沼气量从  $366\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  下降至  $274\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , 此时系统内的氨氮已经积累到  $2700\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 推测体系产甲烷活性下降由氨氮积累导致<sup>[20]</sup>, 因而采取沼液部分回流的方式解除氨氮抑制, 随后体系的产甲烷活性快速恢复。P1、P2、P3 阶段由于物料负荷的提升使得物料停留时间减少, 单位干物料产沼气量有一定程度的下降, 而 P4 阶段的单位干物料产沼气量又有明显回升。表明通过反应器连续运行和负荷提升, 体系对物料的适应性明显提高, 在较短的物料停留时间下仍然表现良好的产甲烷活性。在物料负荷提升的节点, 由于物料对反应体系的冲击作用会出现单位干物料产气量的明显下降, 随着反应体系逐步适应新物料负荷, 单位干物料产气量逐步回升并保持稳定。P2、P3、P4 阶段运行至单位干物料产气量稳定所需的时间分别为 5、8、22 d, 表明随着物料负荷的提升, 反应体系所需的适应期逐渐增加。物料负荷继续提升至 P5 阶段, 单位干物料产沼气量和单位干物料产甲烷量分别下降至  $347\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $173\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在此负荷阶段下运行满 45 d (此物料负荷下物料停留时间为 45 d), 单位干物料产沼气量和单位干物料

产甲烷量稳定在较低水平, 表明 P5 阶段下的物料负荷已超出体系的处理极限, 体系内微生物的水解能力已经饱和, 无法充分降解醋糟。

随着物料负荷的提升, 反应器的处理能力逐渐提高, 但物料的停留时间随着物料负荷的提升而减少, 物料的停留时间从 P1 阶段的 160d 减少至 P4 阶段的 50d, 大幅削减了底物与微生物的接触时间<sup>[21]</sup>, 因此 P2、P3、P4 阶段的单位干物料产气量比 P1 阶段有所降低, 而 P5 阶段下的物料负荷已超出体系的处理极限, 醋糟没有被充分降解使得体系含固率上升, 弱化了体系的传质效果, 影响了酶和微生物的分布以及与底物的接触<sup>[22]</sup>, 单位干物料产气量出现明显下降。现有研究中, 针对未预处理的醋糟厌氧消化体系, 无论底物运行负荷还是底物产气效率均低于本研究中结果。Li 等<sup>[23]</sup>采用 CSTR 体系进行湿式厌氧消化, 在  $2.5\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$  负荷下获得产气量为  $232.75\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。戴晓虎等<sup>[13]</sup>采用 AMPTS 系统进行实验, 在  $1.78\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$  负荷下获得产气量为  $347.89\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而本研究利用半连续全混式高固态厌氧消化技术处理醋糟在  $6.15\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$  负荷下得到稳定的产气量为  $396\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 。综上分析可知: 本体系运行的最佳物料负荷为 P4 阶段的  $6.15\text{ g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ , 单位干物料产沼气量为  $396\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , 单位干物料产甲烷量为  $211\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ , 经过长时间连续运行和负荷提升, 在较短的物料停留时间下能表现良好的产气效率, 对醋糟进行了高效的资源化利用。

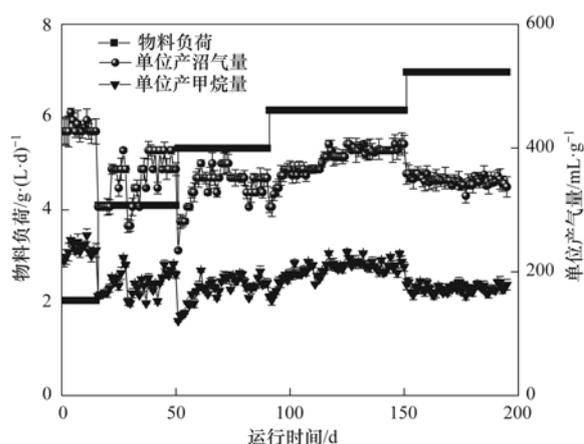


图 2 运行过程中单位干物料产沼气量和单位干物料产甲烷量  
Fig. 2 Amount of methane produced per unit of dry matter and dry material in the process of operation

运行过程中沼气有效成分变化幅度比较小, 甲烷含量约为 50%, 平均甲烷含量为 52.34%, 微生物分解乙酸时, 产生甲烷和二氧化碳的比例为 1:

1<sup>[24]</sup>, 由此初步推断系统以乙酸发酵为主. 而乙酸是产甲烷过程的直接底物<sup>[25]</sup>, 这也可以表明系统处于较稳定的状态.

## 2.2 pH、VFA 和氨氮的变化情况

反应体系 pH 值是厌氧消化体系运行的重要参数, 它能反映消化过程的稳定性以及影响体系中有毒物质的毒性表达, 从而影响微生物的活性<sup>[26,27]</sup>. 运行期间 pH 值保持在 7.4~8.0 之间, 没有出现酸化现象, 表明通过逐步提升物料负荷, 反应体系适应了底物特性, 对底物的利用能力持续增强.

如图 3 所示, 反应器运行的 P1 阶段, 观察到 VFA 浓度保持在  $6\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  以上, 并有一定幅度的上升, 最高达到  $9\ 537\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 但此期间 pH 值仍稳定在 7.8 以上, 并没有因为 VFA 浓度的升高而降低, 而氨氮浓度逐渐上升, 表明反应体系适量氨氮积累能缓解体系因 VFA 累积造成的酸化. 当物料负荷提升至 P2 阶段, 运行至第 13 天时, 单位干物料产沼气量明显下降, 此时反应体系 pH 值处于正常范围, 氨氮浓度已上升至  $2\ 700\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 推测造成反应体系产气量明显下降的原因是高浓度氨氮和 VFA 的双重积累已使系统处于抑制型稳态<sup>[28]</sup>. 遂采取沼液部分回流的方法使体系氨氮浓度逐渐下降并保持在  $2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  左右. 随着反应体系氨氮浓度的降低, VFA 浓度从  $11\ 445\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降至  $7\ 962\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 单位干物料产沼气量迅速回升至  $366\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ . 上述调整策略及结果表明: 氨氮浓度保持在较低浓度是保证醋糟高固态厌氧消化体系高效稳定运行的必要条件, 推测氨氮抑制反应体系的浓度阈值为  $2\ 700\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 继续提升反应体系物料负荷至  $5.33\ \text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$  (P3 阶段), 运行 8 d 后单位干物料产气量稳定至  $352\ \text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ . 产甲烷效率相比上一阶段有所下降, 无法充分利用 VFA. 此阶段反应体系 VFA 浓度高达  $10\ 699\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 随着物料负荷的提升, 反应体系的 VFA 浓度呈升高趋势, 表明体系在长期的运行下对 VFA 的耐受性也在不断提高. 当物料负荷提升至 P4 阶段 [ $6.15\ \text{g}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$ ], 由于底物的冲击作用, 反应体系 VFA 浓度迅速上升, 并在第 8 d 达到峰值, 为  $12\ 440\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 随着反应体系对该物料负荷条件的逐步适应, 产甲烷菌活性逐渐增强, 对 VFA 利用率逐渐提高, 反应体系 VFA 浓度逐渐下降并最终稳定在  $9\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 表明此时体系内水解过程与产甲烷过程达到动态平衡, 系统处于稳定状态. 当物料负荷提升至 P5 阶段, 由于物料负荷超过体系的处理极限 (参见 2.1 节), 木

质纤维素大量积累, 导致中间产物代谢紊乱, 因而 VFA 出现明显的波动.

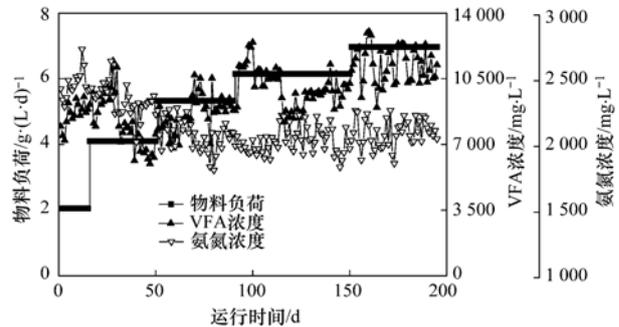


图 3 氨氮和 VFA 浓度变化情况

Fig. 3 Changes in ammonia and VFA concentrations

综上所述, 在提升物料负荷的节点会出现 VFA 浓度积累, 随着体系逐步适应新物料负荷, 积累的 VFA 逐步被利用, VFA 浓度保持稳定, 该结果与产气情况分析结果一致 (参见 2.1 节). 当物料负荷过高时, 中间产物代谢过程紊乱, VFA 波动明显, 体系的产甲烷效能明显下降. 醋糟中蛋白质降解产生氨氮, 氨氮浓度上升可以缓解 VFA 积累, 维持 pH 值在正常水平, 而当氨氮浓度积累到抑制浓度时会严重影响体系产甲烷活性, 沼液部分回流可以有效消除氨氮积累.

## 2.3 TS 降解率

各个运行阶段下底物的 TS 降解情况如图 4 所示. P1、P2、P3、P4、P5 阶段的 TS 降解率分别为 47.03%、43.67%、44.72%、44.92%、41.7%. P1 的 TS 降解率最高, 这是由于 P1 阶段的物料停留时间最长, 微生物和酶与底物接触更充分, 因而 P1 阶段也表现出较好的产甲烷活性. 而进入 P2 阶段后, TS 降解率出现了较明显的下降, 一方面是氨氮积累到较高浓度, 对消化过程产生抑制, 另一方面是进料负荷提高使得物料停留时间减少, 减少底物与微生物的接触时间. 在 P3、P4 阶段, 观察到 TS 降解率又有一定的回升, 同时发现此时的木聚糖酶和 CMC 酶活都有所提高, 说明随着反应器的运行, 木质纤维素降解菌群进行了有效的增殖, 酶的分泌量提高, 在较短的物料停留时间下能高效水解底物. 而 P5 阶段, 由于物料负荷过高, 体系的水解能力已饱和, TS 降解率明显下降.

## 2.4 木质纤维素降解及相关水解酶活性分析

### 2.4.1 木质纤维素降解情况

由于纤维素、半纤维素、木质素在结构上存在很大差异, 使得其在厌氧消化过程中的生物降解难易程度也有较大差异, 图 5 为反应器运行过程中各

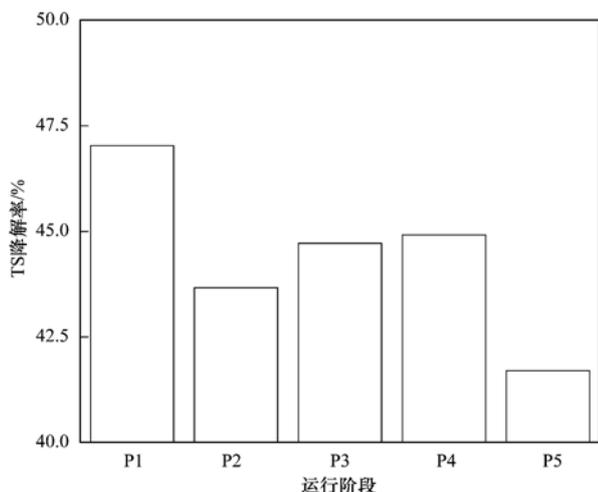


图4 各个运行阶段的TS降解率

Fig. 4 TS degradation rate for each operation phase

个阶段下的纤维素、半纤维素、木质素降解率. P1、P2、P3、P4、P5 阶段的纤维素降解率分别为 30.48%、26.69%、24.76%、21.46%、18.96%；半纤维素降解率分别为 54.7%、57.14%、63.63%、63.66%、51.69%；木质素降解率分别为 33.79%、26.73%、26.31%、24.43%、12.39%。在各个负荷下，半纤维素降解率都最高，这是因为半纤维素的分子量相比纤维素和木质素较小，结构简单，更易于被水解<sup>[29]</sup>。从整个运行周期来看，随着物料负荷的提升，木质素的降解率呈下降趋势。这是因为木质素含有大量复杂的酚类聚合物，机械强度大，需要的降解酶系更复杂<sup>[30]</sup>，且有研究表明部分酚类化合物难以进行厌氧消化甚至严重抑制消化过程<sup>[31]</sup>。半纤维素的降解率随着物料负荷的提升而增加，在 P4 阶段，半纤维素、纤维素、木质素的降解率分别达到 63.66%、21.46%、24.43%，表明通过反应器的连续运行成功构建了高效的木质纤维素降解体系。

#### 2.4.2 醋糟厌氧消化过程中的 FTIR 分析

FTIR 光谱技术适用于研究分子结构和化学基团，为了深入探究醋糟厌氧消化过程中的降解机制，分别对醋糟和各个运行阶段的沼渣进行了 FTIR 表征，通过对各个样品的 FTIR 图谱的对比分析，从而为进一步理解醋糟厌氧消化的降解机制提供依据。

结合文献[32~35]，对样品的红外扫描图谱的 1 800~800  $\text{cm}^{-1}$  特征频率区进行归属，光谱解析和对应基团列于表 2。将各个运行阶段沼渣与醋糟的红外图谱进行对比，不同吸收峰的强度变化表现出很大的差异性(图 6)。木质素相关谱峰位于 1 628、

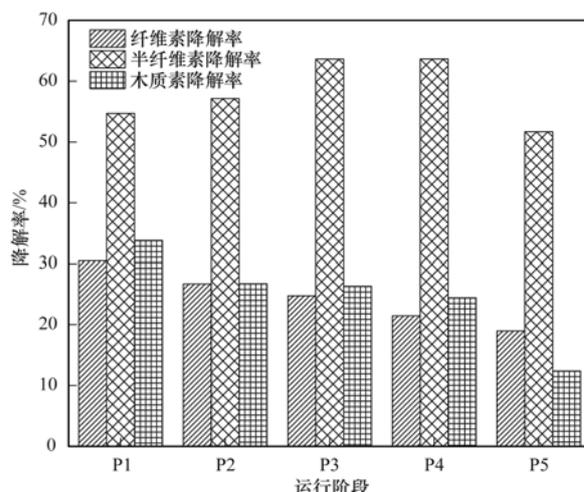


图5 各个运行阶段的纤维素、半纤维素、木质素降解率

Fig. 5 Cellulose, hemicellulose, and lignin degradation rate for each operation phase

1 504、1 313、1 232  $\text{cm}^{-1}$ ，位于 1 504、1 313  $\text{cm}^{-1}$  的峰强度没有明显变化，而 1 628、1 232  $\text{cm}^{-1}$  处的峰强度变化较为明显，这表明醋糟厌氧消化过程中木质素的降解主要发生在与苯环相连的支链上，对苯环骨架的降解十分有限，这也是木质素难降解的根本原因。纤维素和半纤维素相关谱峰位于 1 708、1 150、1 076、1 024、900  $\text{cm}^{-1}$ ，相比其他位置，1 708  $\text{cm}^{-1}$  处的峰强度变化不明显，这是由于 C=O 键比 C—O 键的结合能更大、更稳定，难以被分解。纤维素和半纤维素相关谱峰的强度变化均比木质素相关谱峰的强度变化更为明显，这表明纤维素和半纤维素的降解程度比木质素更大，这与木质纤维素降解率的数据相一致。相对于醋糟原料，不同物料负荷条件下沼渣中木质纤维素降解效果明显。其中，P4 阶段沼渣与醋糟的红外图谱的差异性最大，透过率最高。这表明 P4 阶段下醋糟中木质纤维素降解效率最高，为本体系的最佳运行阶段。

表 2 样品的红外光谱图解析

Table 2 Analysis of the infrared spectrum of the sample

峰位置/ $\text{cm}^{-1}$	对应基团和结构
1 708	半纤维素的 C=O 伸缩振动
1 628	木质素中与芳香环相连的 C=O 伸缩振动
1 504	木质素的苯环骨架
1 313	丁香基和愈创木酚缩合木质素
1 232	木质素酚醚键 C—O—C 伸缩振动
1 150	纤维素和半纤维素中 C—O—C 的振动
1 076	纤维素和半纤维素的 C—O 伸展峰
1 024	纤维素和半纤维素的 C—O 的伸展峰
900	纤维素中的环状结构

#### 2.4.3 酶活性变化情况

木质纤维素作为厌氧消化底物时，水解阶段是

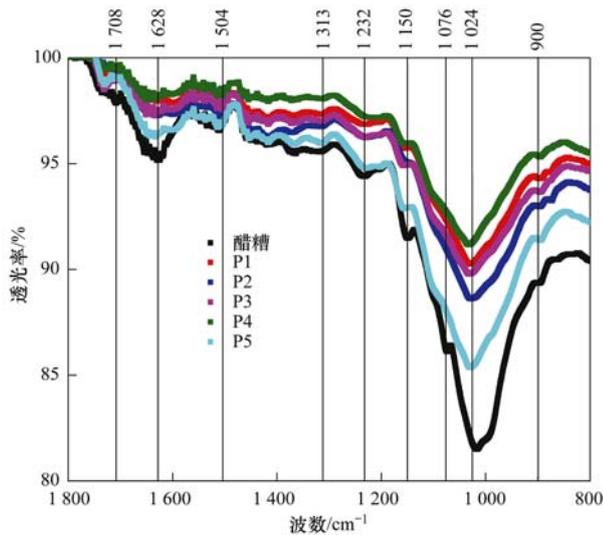


图 6 醋糟原料及各个运行阶段下沼渣的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of the raw material of the vinegar residue and the samples of each operation phase

其限速步骤<sup>[36]</sup>。木质纤维素的水解是由一系列的木质纤维素酶来实现, 因此木质纤维素酶的活力决定了木质纤维素的水解速率。纤维素降解的第一步反应就是在内切葡聚糖酶的作用下切割纤维素链<sup>[37]</sup>, 将纤维素小分子化, 因而内切葡聚糖酶是纤维素酶系中的最重要成分, 内切葡聚糖酶普遍采用 CMC 酶来表征。半纤维素的主要成分为木聚糖, 木聚糖酶是影响半纤维素降解的关键因素<sup>[30]</sup>。因此本研究重点关注 CMC 酶和木聚糖酶的活性变化。

如图 7 所示, 在 P1 和 P2 阶段, 发现 CMC 酶活性从  $40.00 \text{ U} \cdot (\text{mL} \cdot \text{min})^{-1}$  逐渐升高至  $57.84 \text{ U} \cdot (\text{mL} \cdot \text{min})^{-1}$ , 而当从 P2 阶段进入 P3 阶段时, CMC 酶活性出现了一次波动, 可能是提升物料负荷时, 底物水解产生的 VFA 未能被甲烷微生物及时利用, 体系 VFA 逐渐积累从而抑制了 CMC 酶活性。木聚糖酶活性在 P1 和 P2 阶段时较低, 而且也存在较大波动, 可能的原因是此时氨氮持续积累到了  $2700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 对产酶微生物产生了较大毒性, 强烈抑制了木聚糖酶的分泌, 随着高浓度氨氮的持续抑制, 最终在 P2 阶段下运行的第 13 天体现为产气量的降低, 随后经过沼液部分回流的方式使系统恢复, 同时观察到木聚糖酶活升高到  $50.35 \text{ U} \cdot (\text{mL} \cdot \text{min})^{-1}$ 。可以看到 CMC 酶在高浓度氨氮下并没有出现酶活性下降, 这说明了产 CMC 酶的微生物和 CMC 酶对氨氮有更好的耐受性。在 P3 阶段时, 木聚糖酶活性逐渐上升, 最高达到  $66.16 \text{ U} \cdot (\text{mL} \cdot \text{min})^{-1}$ , 表明体系对半纤维素的降解能力在提高, 这与半纤维素降解率的增大相一致, 而当

从 P3 阶段进入 P4 阶段时, 木聚糖酶活性出现了较大幅度的降低, 降到  $36.30 \text{ U} \cdot (\text{mL} \cdot \text{min})^{-1}$ , 这可能是由于底物的冲击负荷导致的, 继续在 P4 阶段下连续运行, 木聚糖酶活性又迅速回升至  $59.87 \text{ U} \cdot (\text{mL} \cdot \text{min})^{-1}$ , 微生物适应了新物料负荷。而当反应器运行至 P5 阶段时, 木聚糖酶活性和 CMC 酶活性都有一定程度下降, 可能是在过高的物料负荷下, 体系中积累的大量木质素致使酶蛋白沉淀<sup>[38]</sup>。

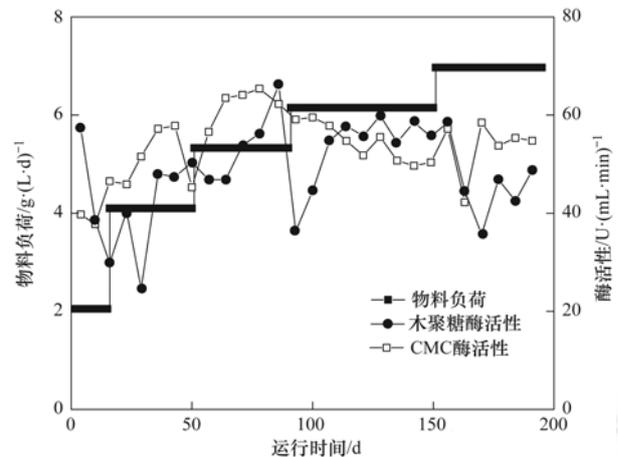


图 7 木聚糖酶和 CMC 酶的活性变化情况

Fig. 7 Changes in the activity of xylanase and CMCase

底物中的木质纤维素降解主要依赖 CMC 酶和木聚糖酶的水解作用, 而降解过程的中间代谢产物 (VFA、氨氮) 过多积累会反馈抑制 CMC 酶和木聚糖酶活性, 本反应体系中木聚糖酶活性受 VFA 和氨氮浓度变化的影响更大。随着物料负荷的提升, CMC 酶和木聚糖酶活性尽管存在波动, 但整体呈上升趋势, 表明本体系降解木质纤维素的能力在不断提高。在 P4 阶段下的木聚糖酶活和 CMC 酶活都比 P1 阶段的高, 这说明经过反应器的连续运行, 在底物的连续刺激以及体系内微生物的自我进化, 构建了高效的木质纤维素降解体系。

综上所述可知, 经过反应器连续运行构建了高效的木质纤维素降解体系, 可以高效地降解半纤维素, 但纤维素的降解效率是本体系的短板, 纤维素的降解率逐渐降低, 与 CMC 酶活的增加趋势相矛盾, 这是由于纤维素和木质素结构的相互交联, 木质素中的苯环骨架结构难以降解 (参见 2.4.2 节), 对纤维素降解酶和微生物产生了较强的屏蔽作用, 从而弱化了 CMC 酶的作用, 木质素的积累影响到纤维素的降解效率。从本研究来看, 纤维素和木质素的降解率呈下降趋势, 可以预见的是, 随着木质素的积累, 势必会严重影响纤维素的降解, 从而影

响到体系的产气效率和处理效率,因此为了对醋糟实现更好的资源化效果,提升纤维素降解率的关键在于解除木质素对纤维素降解酶的屏蔽作用。

### 3 结论

(1)在最佳运行负荷下 $[6.15 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}]$ ,醋糟的单位干物料产沼气量为 $396 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,单位干物料产甲烷量为 $211 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,木质纤维素降解率为36.40%,表明醋糟有良好的厌氧消化产甲烷潜力,也表明反应器中的微生物产甲烷活性良好,成功建立了稳定的醋糟厌氧消化体系。

(2)经过反应器的长期运行建立了高效木质纤维素降解体系,在 $6.15 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$ 负荷下半纤维素、纤维素、木质素的降解率分别为63.66%、21.46%、24.43%,相比纤维素和木质素,半纤维素更易被降解。木质素中的苯环结构是难降解的主要原因,纤维素与木质素相互交联,木质素的积累进一步影响纤维素的降解。

(3)反应器连续运行下会出现氨氮的缓慢积累,使系统处于抑制型稳态,本系统的氨氮抑制浓度约为 $2700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,当氨氮浓度达到抑制浓度会严重影响微生物的产甲烷活性、木聚糖酶和CMC酶的活性,从而进一步影响到木质纤维素的降解,沼液部分回流可以消除氨氮积累,平衡体系内的氨氮浓度。

#### 参考文献:

- [1] 崔耀明,董晓芳,佟建明,等.山西老陈醋醋糟营养成分分析[J].饲料工业,2015,36(1):24-29.  
Cui Y M, Dong X F, Tong J M, et al. Analysis on the nutrient composition of vinegar residues in Shanxi province [J]. Feed Industry, 2015, 36(1): 24-29.
- [2] 冯璐.食醋工业废弃物厌氧消化性能及预处理技术研究[D].北京:北京化工大学,2013.  
Feng L. Study on the anaerobic digestion performance and pretreatment technology of vinegar residue[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [3] 杨晋青.我国食醋行业质量调研报告[J].质量与标准化,2015,(3):36-39.
- [4] 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.
- [5] 梁静波,杨伟,宋震宇,等.响应面法优化固态发酵餐厨垃圾与醋糟生产蛋白饲料[J].中国酿造,2014,33(12):98-101.  
Liang J B, Yang W, Song Z Y, et al. Optimization of solid-state fermentation condition for protein feed production with food waste and vinegar residues by response surface methodology[J]. China Brewing, 2014, 33(12): 98-101.
- [6] 李莉,王聪,王印召,等.利用鲜醋糟栽培猴头菇的研究[J].中国调味品,2016,41(9):85-87,91.  
Li L, Wang C, Wang Y Z, et al. Research on cultivation of *Hericium erinaceus* with fresh vinegar residue [J]. China Condiment, 2016, 41(9): 85-87, 91.
- [7] 高蓓,李萍萍,赵青松,等.化肥施用量对醋糟有机基质栽培生菜养分吸收利用的影响[J].中国农学通报,2012,28(16):145-149.  
Gao B, Li P P, Zhao Q S, et al. Effect of chemical fertilizer dose on nutrient absorption and utilization of lettuce cultured in organic substrate-vinegar residue [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28(16): 145-149.
- [8] 余益辉,黄振兴,高树梅,等.固相餐厨垃圾厌氧发酵特性[J].环境工程学报,2015,9(1):355-361.  
Yu Y H, Huang Z X, Gao S M, et al. Characteristics of anaerobic digestion with solid kitchen waste[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(1): 355-361.
- [9] Wang X M, Li Z F, Zhou X Q, et al. Study on the bio-methane yield and microbial community structure in enzyme enhanced anaerobic co-digestion of cow manure and corn straw [J]. Bioresource Technology, 2016, 219: 150-157.
- [10] Huang X L, Yun S N, Zhu J, et al. Mesophilic anaerobic co-digestion of aloe peel waste with dairy manure in the batch digester: focusing on mixing ratios and digestate stability [J]. Bioresource Technology, 2016, 218: 62-68.
- [11] 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.
- [12] 陈智远,谭婧,丁琦,等.醋渣沼气发酵潜力的研究[J].中国沼气,2010,28(3):25-27.  
Chen Z Y, Tan J, Ding Q, et al. Biogas fermentation potential of vinegar residue [J]. China Biogas, 2010, 28(3): 25-27.
- [13] 戴晓虎,于春晓,李宁,等.有机负荷对醋糟厌氧消化系统启动的影响[J].环境科学,2017,38(3):1144-1150.  
Dai X H, Yu C X, Li N, et al. Effects of organic loading rate on startup performance of anaerobic digestion with vinegar residues [J]. Environmental Science, 2017, 38(3): 1144-1150.
- [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] Hall N G, Schönfeldt H C. Total nitrogen vs. amino-acid profile as indicator of protein content of beef [J]. Food Chemistry, 2013, 140(3): 608-612.
- [16] Van Soest P J. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. II. A rapid method for the determination of fiber and lignin [J]. Journal of the Association of Official Agricultural Chemists, 1963, 46(5): 829-835.
- [17] 汪婷.沼气发酵过程中产甲烷菌分子多样性研究及产甲烷菌的分离[D].南京:南京农业大学,2005.  
Wang T. Analysis of Genetic Diversity of the methanogen during the methane fermentation and Isolation of methanogen [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2005.
- [18] 陈智远,田硕,谭婧,等.接种量对醋渣干发酵的影响[J].中国农学通报,2010,26(16):76-79.  
Chen Z Y, Tian S, Tan J, et al. Effect of inoculum concentration

- on dry fermentation for vinegar residue[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010, **26**(16): 76-79.
- [19] Lowe S E, Theodorou M K, Trinci A P. Cellulases and xylanase of an anaerobic rumen fungus grown on wheat straw, wheat straw holocellulose, cellulose, and xylan [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1987, **53**(6): 1216-1223.
- [20] Wang Z J, Xu F Q, Li Y B. Effects of total ammonia nitrogen concentration on solid-state anaerobic digestion of corn stover [J]. Bioresource Technology, 2013, **144**: 281-287.
- [21] Jabeen M, Yousaf S, Haider M R, *et al.* High-solids anaerobic co-digestion of food waste and rice husk at different organic loading rates [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, **102**: 149-153.
- [22] Jha A K, Li J Z, Nies L, *et al.* Research advances in dry anaerobic digestion process of solid organic wastes [J]. African Journal of Biotechnology, 2011, **10**(64): 14242-14253.
- [23] 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.
- [24] Roberts K P, Heaven S, Banks C J. Comparative testing of energy yields from micro-algal biomass cultures processed via anaerobic digestion [J]. Renewable Energy, 2016, **87**: 744-753.
- [25] 吴伟, 郑珍珍, 麻婷婷, 等. 互营乙酸氧化菌研究进展[J]. 中国沼气, 2016, **34**(2): 3-8.  
Wu W, Zheng Z Z, Ma T T, *et al.* Recent advances on syntrophic acetate oxidation bacteria [J]. China Biogas, 2016, **34**(2): 3-8.
- [26] Huang L, Chen B, Pistolozzi M, *et al.* Inoculation and alkali coefficient in volatile fatty acids production and microbial community shift in the anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2014, **153**: 87-94.
- [27] Latif M A, Mehta C M, Batstone D J. Influence of low pH on continuous anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. Water Research, 2017, **113**: 42-49.
- [28] 高树梅. 餐厨垃圾厌氧消化过程中氨氮耐受响应机制研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2015.  
Gao S M. Study on ammonia tolerance response mechanism during anaerobic digestion of kitchen waste [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2015.
- [29] 王丽莉. 纤维素及半纤维素水解技术的探索 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.  
Wang L L. The exploration of the hydrolysis technology for cellulose and hemicellulose [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [30] 温博婷. 木质纤维素原料的酶解糖化及厌氧发酵转化机理研究 [D]. 北京: 中国农业大学, 2015.  
Wen B T. Studies on the characteristics of lignocellulose degradation during the process of enzymatic saccharification and anaerobic digestion [D]. Beijing: China Agricultural University, 2015.
- [31] Chapleur O, Madigou C, Civade R, *et al.* Increasing concentrations of phenol progressively affect anaerobic digestion of cellulose and associated microbial communities [J]. Biodegradation, 2016, **27**(1): 15-27.
- [32] 王宏勋, 杜甫佑, 张晓昱. 白腐菌对稻草秸秆中木质纤维素降解规律的研究 [J]. 中国造纸学报, 2007, **22**(4): 18-22.  
Wang H X, Du F Y, Zhang X Y. Selective degradation of lignocellulose of straw by white-rot fungi [J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2007, **22**(4): 18-22.
- [33] Li C L, Knierim B, Manisseri C, *et al.* Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(13): 4900-4906.
- [34] 许伟. 基于气质联用和红外光谱的混合培养降解木质纤维素机理研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2013.  
Xu W. GC-MS and FTIR spectroscopy research the mechanism of degradation of lignocellulose by mixed culture [D]. Changsha: Hunan University, 2013.
- [35] Amnuaycheeva P, Hengaroonprasan R, Rattanaporn K, *et al.* Enhancing enzymatic hydrolysis and biogas production from rice straw by pretreatment with organic acids [J]. Industrial Crops and Products, 2016, **87**: 247-254.
- [36] 邓玉营, 黄振兴, 阮文权, 等. 木质纤维素沼气体系中共培养菌群形成及适应性变化研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2016, **22**(5): 944-958.  
Deng Y Y, Huang Z X, Ruan W Q, *et al.* Progress in the research of coculture consortia formation and adaptation progress in the research of coculture consortia formation and adaptation changes in biomethanation system from lignocelluloses [J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2016, **22**(5): 944-958.
- [37] Andberg M, Penttilä M, Saloheimo M. Swollenin from *Trichoderma reesei* exhibits hydrolytic activity against cellulosic substrates with features of both endoglucanases and cellobiohydrolases [J]. Bioresource Technology, 2015, **181**: 105-113.
- [38] 闫智培, 李纪红, 李十中, 等. 木质素对木质纤维素降解性能的影响 [J]. 农业工程学报, 2014, **30**(19): 265-272.  
Yan Z P, Li J H, Li S Z, *et al.* Effect of lignin on recalcitrance of lignocellulose [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, **30**(19): 265-272.

## CONTENTS

Correlation Analysis of the Urban Heat Island Effect and Its Impact Factors in China .....	CAO Chang, LI Xu-hui, ZHANG Mi, <i>et al.</i> (3987)
Application of Satellite Remote Sensing in NO <sub>x</sub> Emission Control .....	WU Wei-ling, XUE Wen-bo, WANG Yan-li, <i>et al.</i> (3998)
Control Models and Effect Evaluation of Air Pollution in Jing-Jin-Ji Urban Agglomeration .....	WANG Zhen-bo, LIANG Long-wu, LIN Xiong-bin, <i>et al.</i> (4005)
Pollution Characteristics of Aerosol Number Concentration in Winter and Spring in a Northern Suburb of Nanjing .....	WU Dan, ZHANG Fan, LIU Gang, <i>et al.</i> (4015)
Source Apportionment and Size Distribution of Aerosols at Lin'an Atmosphere Regional Background Station During Winter .....	SHI Shuang-shuang, WANG Hong-lei, ZHU Bin, <i>et al.</i> (4024)
Seasonal Variations in Particle Size Distribution and Water-soluble Ion Composition of Atmospheric Particles in Chengdu .....	TAO Yue-le, LI Qin-kai, ZHANG Jun, <i>et al.</i> (4034)
Seasonal Variation and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> in Quanzhou City .....	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (4044)
Chemical Characteristics and Sources of Heavy Metals in Fine Particles in Beijing in 2011-2012 .....	ZHOU Xue-ming, ZHENG Nai-jia, LI Ying-hong, <i>et al.</i> (4054)
Pollution Assessment and Source Analysis of Metals in PM <sub>2.5</sub> in Haicang District, Xiamen City, China .....	ZHAO Li-si, YU Rui-lian, XU Ling-ling, <i>et al.</i> (4061)
Characteristics and Health Risk Assessment of Metallic Elements in PM <sub>2.5</sub> Fraction of Road Dust .....	ZHANG Jing, ZHANG Yan-jie, FANG Xiao-zhen, <i>et al.</i> (4071)
Seasonal Variations in PM <sub>10</sub> and Associated Chemical Species in Jiuxian Mountain in Fujian Province .....	WEI Ya, LIN Chang-cheng, HU Qiong-hua, <i>et al.</i> (4077)
Characteristics of C2-C6 Hydrocarbons During the Winter Air Pollution Period in Beijing Urban Area .....	LI Yue, WEI Wei, YANG Gan, <i>et al.</i> (4084)
Analysis of Atmospheric Particulate Matter Pollution Characteristics by LIDAR in Beijing During Spring Festival, 2016 .....	SHI Lin-lin, LI Ling-jun, LI Qian, <i>et al.</i> (4092)
Influence Factors and Sensitivity of Ozone Formation in Langfang in the Summer .....	LI Lei, ZHAO Yu-mei, WANG Xu-guang, <i>et al.</i> (4100)
Impact of Human Activities on Water-Rock Interactions in Surface Water of Lijiang River .....	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (4108)
Distinguishing the Properties and Sources of the Dissolved Organic Matter in Karst Reservoir Water During Winter Using Three-Dimensional Fluorescence Spectrum Technology: A Case Study in Wulixia Reservoir of Guangxi Province .....	LU Xiao-xuan, PENG Wen-jie, LI Qiang, <i>et al.</i> (4120)
Analysis of Temporal and Spatial Variations in Trace Element Migration in Karst Critical Zone: An Example of Jiguan Cave, Henan .....	LIANG Sha, YANG Yan, ZHANG Na, <i>et al.</i> (4130)
Eutrophication and Characteristics of Cyanobacteria Bloom in the Summer in Guishi Reservoir .....	GOU Ting, MA Qian-li, WANG Zhen-xing, <i>et al.</i> (4141)
Spatial and Temporal Distribution of Chlorophyll a and Its Relationship to Algae and Environmental Factors in Aha Reservoir .....	LUO Yi-fu, LI Lei, LI Qiu-hua, <i>et al.</i> (4151)
Spatio-temporal Variations in Phytoplankton Community in Shahe Reservoir, Tianmuhu, China .....	SUN Xiang, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4160)
Spatio-temporal Variations, Contamination and Potential Ecological Risk of Heavy Metals in the Sediments of Chenghai Lake .....	YU Zhen-zhen, LIU En-feng, ZHANG En-lou, <i>et al.</i> (4169)
Characteristics of Phosphorus Output Through Runoff on a Red Soil Slope Under Natural Rainfall Conditions .....	ZUO Ji-chao, ZHENG Hai-jin, XI Tong-hang, <i>et al.</i> (4178)
Occurrence, Distribution and Health Risk of the Phthalate Esters in Riparian Soil in the Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir .....	YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (4187)
Seasonal Distribution, Composition, and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organochlorine Pesticides in the Main Stream of the Luanhe River .....	WANG Yi-zhen, ZHANG Shi-lu, KONG Fan-qing, <i>et al.</i> (4194)
Occurrence and Human Exposure Risk Assessment of Organophosphate Esters in Drinking Water in the Weifang Binhai Economic-Technological Development Area .....	DONG Zheng, MA Yu-long, LI Jun-qi, <i>et al.</i> (4212)
Contamination Characteristics and Human Exposure to Organophosphate Flame Retardants in Road Dust from Suzhou City .....	LI Jing, WANG Jun-xia, XU Wan-ting, <i>et al.</i> (4220)
Cancer Risk of Human Intake of PAH-Contaminated Particles Based on Hand-to-Mouth Activities .....	TONG Rui-peng, YANG Xiao-yi, ZHANG Lei, <i>et al.</i> (4228)
Spatio-temporal Evolution of Groundwater Vulnerability Based on Spatial Autocorrelation .....	LIU Yu, LAN Shuang-shuang, ZHANG Yong-xiang, <i>et al.</i> (4236)
Preparation of Ag-AgI/CN/MA Composites and Their Visible-light Photocatalytic Performance .....	ZHANG Sai, ZHANG Li-li, HU Chun (4245)
Effect of <i>Eichhornia crassipes</i> on Ammonification and Denitrification Microorganisms in Eutrophic Freshwaters .....	LI Jie, JIANG Li-juan, WANG Xiao-lin, <i>et al.</i> (4253)
Utilization of Copper ( II ) Wastewater for Enhancing the Treatment of Chromium ( VI ) Wastewater in Microbial Fuel Cells .....	XIONG Xiao-min, WU Xia-yuan, JIA Hong-hua, <i>et al.</i> (4262)
Efficiency and Microecology of a Soil Infiltration System with High Hydraulic Loading for the Treatment of Swine Wastewater .....	SU Cheng-yuan, LIU Fan-fan, ZHONG Yu, <i>et al.</i> (4271)
Effects of Bacteria on the Growth of and Lipid Accumulation in <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Cultivated in Municipal Wastewater .....	TU Ren-jie, JIN Wen-biao, HAN Song-fang, <i>et al.</i> (4279)
Enhanced Antibiotic Resistant Bacteria Removal from Wastewater Treatment Plant by Different Disinfection Technologies .....	LIU Ya-lan, MA Cen-xin, DING He-zhou, <i>et al.</i> (4286)
Coking Wastewater Treatment Efficiency and Comparison of Acute Toxicity Characteristics of the AnMBR-A-MBR and A <sup>2</sup> -MBR Processes .....	ZHU Jia-di, LI Fei-fei, CHEN Li-jun (4293)
Stability of the CANON Process Based on Real-Time Control Technologies .....	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (4302)
Improving Nitrogen and Phosphorus Removal from Reclaimed Water Using a Novel Sulfur/Iron Composite Filler .....	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (4309)
Start-up and Capacity Enhancement of a Partial Nitrification Pilot Reactor in Continuous Flow .....	ZHU Qiang, LIU Kai, DONG Shi-yu, <i>et al.</i> (4316)
Quick Start-up Performance of Combined ANAMMOX Reactor Based on Different Inoculated Sludge Types .....	LÜ Gang, LI Tian, XU Le-zhong, <i>et al.</i> (4324)
Effect of Two-Stage Aeration on Nitrogen Removal Performance of Aerobic Granular Sludge .....	WANG Wen-xiao, BIAN Wei, WANG Meng, <i>et al.</i> (4332)
Construction of a High Efficiency Anaerobic Digestion System for Vinegar Residue .....	ZHOU Yun-long, XU Zhi-yang, ZHAO Ming-xing, <i>et al.</i> (4340)
Comparison of Ecological Risk Assessment Based on the Total Amount and Speciation Distribution of Heavy Metals in Soil: A Case Study for Longyan City, Fujian Province .....	WANG Rui, CHEN Ming, CHEN Nan, <i>et al.</i> (4348)
Heavy Metal Contamination of Soils and Crops near a Zinc Smelter .....	CHEN Feng, DONG Ze-qin, WANG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (4360)
Characteristics and Influencing Factors of CH <sub>4</sub> Emissions from the Drawdown Area of the Three Gorges Reservoir .....	CHAI Xue-si, HAO Qing-ju, HUANG Zhe, <i>et al.</i> (4370)
Effects of Plastic Film Mulching on Nitrous Oxide Emissions from a Vegetable Field .....	FENG Di, HAO Qing-ju, ZHANG Kai-li, <i>et al.</i> (4380)
Effects of Bamboo Biochar on Greenhouse Gas Emissions During the Municipal Sludge Composting Process .....	XIANG Qiu-jie, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (4390)
Removal of Cd from Soil by <i>Aspergillus fumigatus</i> in a Semi-solid Culture .....	CHEN Yao-ning, WANG Yuan-nan, LI Yuan-ping, <i>et al.</i> (4398)
Removal of Chlortetracycline and Morphological Changes in Heavy Metals in Swine Manure Using the Composting Process .....	WEN Qin-xue, CAO Yong-sen, CHEN Zhi-qiang (4405)
Remediation of Petroleum-Contaminated Soil Using a Bioaugmented Compost Technique .....	WU Man-li, CHEN Kai-li, YE Xi-qiong, <i>et al.</i> (4412)
Effects of Microbial Diversity on Soil Carbon Mineralization .....	AN Li-yun, LI Jun-jian, YAN Jun-xia, <i>et al.</i> (4420)
Ozone Deposition and Risk Assessment for a Winter Wheat Field; Partitioning Between Stomatal and Non-stomatal Pathways .....	XU Jing-xin, ZHENG You-fei, ZHAO Hui, <i>et al.</i> (4427)
Progress in the Studies of Precipitation Chemistry in Acid Rain Areas of Southwest China .....	ZHOU Xiao-de, XU Zhi-fang, LIU Wen-jing, <i>et al.</i> (4438)