

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.4

第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态	于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚 (1521)
西安市 PM _{2.5} 中碳质气溶胶污染特征	牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣 (1529)
太原市冬季 PM _{2.5} 化学组分特征与来源解析	刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰 (1537)
郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析	闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚 (1545)
珠海市郊区大气 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余 (1553)
一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响	金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉 (1562)
基于 SOA 转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟	高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰 (1575)
京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析	孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊 (1585)
2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算	赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀 (1594)
基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性	齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰 (1604)
四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲 (1613)
餐饮源挥发性有机物组成及排放特征	高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣 (1627)
广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程 PAN 和 O ₃ 分析	邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰 (1634)
北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化	胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超 (1645)
南昌市扬尘 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评价	于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任 (1656)
道路扬尘排放因子建立方法与应用	樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰 (1664)
现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析	马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌 (1670)
雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性	杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新 (1680)
霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估	赵秀娟, 李梓铭, 徐敬 (1688)
支持向量机回归在臭氧预报中的应用	苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫 (1697)
基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的 PHEV 二氧化碳排放分析	郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高 (1705)
岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应: 以重庆龙凤槽谷地下河系统为例	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠 (1715)
胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险	刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民 (1726)
湛江湾沉积物中六六六 (HCHs)、滴滴涕 (DDTs) 有机氯农药的分布特征与风险评估	彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中 (1734)
生态净化系统中 DOM 光学特性及影响因素分析: 以盐龙湖春季为例	马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳 (1742)
溶解性有机物 (DOM) 与区域土地利用的关系: 基于三维荧光-平行因子分析 (EEM-PARAFAC)	李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪 (1751)
汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析	谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安 (1760)
基于 RZWQM 模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律	郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生 (1770)
澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素 a 的空间分布特征	程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏 (1779)
福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征	何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳 (1788)
尾水受纳河流中 PhACs 在传统水相中的分布及环境风险	王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华 (1797)
绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价	李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲 (1803)
超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味	孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓 (1811)
金属有机框架 MIL-53 (Fe) 可见光催化还原水中 U (VI)	闫增元, 刁海玲, 袁立永 (1819)
覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异	龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞 (1826)
氢氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能	许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政 (1834)
改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果	陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 王洪廷, 陆文静, 金军, 刘颖 (1842)
纳米磁性磷酸二氢钙对 Cd 的吸附、回收与再生	李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕 (1849)
赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制	黄绍福, 叶捷, 周顺桂 (1857)
微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性	马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟 (1865)
生活污水预沉淀-SNAD 颗粒污泥工艺小试	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (1871)
生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉刚 (1878)
硫磺/硫铁矿自养反硝化系统脱氮性能	周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启 (1885)
异养硝化细菌 <i>Pseudomonas putida</i> YH 的脱氮特性及降解动力学	汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 鄯丹 (1892)
污泥龄及 pH 值对反硝化除磷工艺效能的影响	韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良 (1900)
盐度条件下 ANAMMOX-EGSB 反应器颗粒污泥微生物群落	王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳 (1906)
内源碳 PHA 的贮存对混合菌耐低温特性的影响	杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand (1914)
中国市政污泥中磷的含量与形态分布	王超, 刘清伟, 耿音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔 (1922)
广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价	王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪 (1931)
长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮 (N ₂ O) 浓度特征及影响因素	田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波 (1939)
内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤 CH ₄ 吸收规律	杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋 (1950)
水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应	王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹 (1957)
土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响	徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣 (1965)
黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素	覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥 (1973)
农用地土壤抗生素组成特征与积累规律	孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青 (1981)
生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与进展	王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明哈, 杨敏 (1990)
《环境科学》征订启事 (1612)	《环境科学》征稿简则 (1787)
信息 (1663, 1796, 1833)	

赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制

黄绍福, 叶捷*, 周顺桂

(福建农林大学资源与环境学院, 福州 350002)

摘要: 为了实现高浓度硫酸盐废水厌氧消化过程中甲烷的高值化产出, 本文探究了赤铁矿添加对硫酸盐废水厌氧消化系统中硫化氢形成的抑制效果与作用机制. 以人工配制的硫酸盐废水为研究对象, 考察不同赤铁矿投加量下高浓度硫酸盐废水的厌氧消化性能, 并分析反应体系中硫元素的迁移转化途径. 结果表明, 未添加赤铁矿的反应器的厌氧消化启动时间及硫化氢浓度分别是 $0.5 \text{ g} \cdot (30 \text{ mL})^{-1}$ 赤铁矿添加组的 1.64 倍及 180 倍. 这说明添加赤铁矿不仅能够缩短厌氧消化的延迟时间, 而且有效降低反应器中硫化氢的浓度. 硫元素的动态平衡分析结果显示, 添加 $0.5 \text{ g} \cdot (30 \text{ mL})^{-1}$ 赤铁矿反应器中固体硫含量占总硫的 96.9%. XPS 结果进一步表明, 赤铁矿添加主要是促废水中的 S^{2-} 以 FeS_2 的形式固定. 因此, 赤铁矿的添加能够有效加速硫酸盐废水厌氧消化过程, 同时降低反应器中硫化氢的浓度.

关键词: 硫酸盐废水; 厌氧消化; 赤铁矿; 硫化氢; 硫平衡

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1857-08 DOI: 10.13227/j.hjks.201808001

Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater

HUANG Shao-fu, YE Jie*, ZHOU Shun-gui

(College of Resources and Environment, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: In order to achieve the high value production of methane, this paper investigated the effect and mechanism of hematite on the inhibition of the formation of hydrogen sulfide during the anaerobic digestion of high-concentration sulfate wastewater. Different dosages of hematite were added to artificially prepared sulfate wastewater to analyze the migration and transformation pathways of sulfur in the reaction system. The results showed that the delay time of the anaerobic digestion process and the hydrogen sulfide concentration in the control reactor were 1.64 times and 180 times those in the reactor with the optimal hematite dosage of $0.5 \text{ g} \cdot (30 \text{ mL})^{-1}$, respectively. Thus, the addition of hematite effectively shortened the delay time and reduced the concentration of hydrogen sulfide. Dynamic equilibrium analysis of sulfur in different anaerobic digestion reactors showed that the solid sulfur content in the reactor accounted for 96.9% of the total sulfur. XPS results further demonstrated that hematite mainly enhanced the fixation of S^{2-} in the form of FeS_2 . Therefore, the addition of hematite can effectively accelerate the anaerobic digestion of sulfate wastewater while reducing the concentration of hydrogen sulfide in the reactor.

Key words: sulfate wastewater; anaerobic digestion; hematite; hydrogen sulfide; sulfur balance

化工、制药、造纸、食品加工和采矿等领域在生产过程中会排放出大量富含高浓度硫酸盐的有机废水. 这种废水中含有多种有毒有害物质, 如病原体, 新兴污染物和重金属等^[1], 给生态环境和人类的健康造成了严重的威胁. 因此, 寻找一种合适的方法用于处理含高浓度硫酸盐的有机废水成为了近年来研究的重点.

厌氧消化技术具有处理过程中能耗低、处理效率高、产生清洁能源(甲烷)等优点, 被广泛运用于废水处理^[2]. 但是将常规的厌氧消化技术运用于高浓度硫酸盐废水的处理具有一定的局限性. 首先, 相比于二氧化碳还原产甲烷过程, 硫酸盐还原过程具有一定的热力学及动力学的优势, 这将导致硫酸盐还原反应比产甲烷反应更容易进行, 从而影响产甲烷过程的效率^[3]; 其次, 硫酸盐还原过程会产生

大量硫化氢等有毒气体, 不但会影响厌氧消化系统中微生物的活性^[4], 而且还会造成管道和设备的严重腐蚀^[5]. 所以抑制硫化氢的产生对于强化厌氧消化技术在高浓度硫酸盐废水处理中的应用尤为重要. 近年来, 不同的物理、化学和生物学方法被广泛用于抑制厌氧消化过程中硫化氢的形成. 这些方法主要包括高压、超声波处理、添加硝酸盐、引入空气调节微好氧消化条件改变微生物群落结构等来降低反应器中硫化氢浓度^[6-8]. 但是这些方法不仅能耗高、价格昂贵, 而且还可能影响产甲烷性能,

收稿日期: 2018-08-01; 修订日期: 2018-10-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51608121, 41671264)

作者简介: 黄绍福(1994~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为农业环境保护和废水的资源化利用, E-mail: 862830381@qq.com

* 通信作者, E-mail: jieye@fafu.edu.cn

从而限制其在商业上的推广运用. 因此, 有必要寻找一种新的方法用于抑制厌氧消化过程中硫化氢的生成, 并对其调控机制进行深入探究.

铁、铁化合物及铁氧化物作为参与产甲烷代谢活动的重要金属, 被广泛运用于抑制硫化氢的产生. Su 等^[9]的研究结果显示, 纳米零价铁在 250℃ 的条件下可以较好地将硫以硫化物或二硫化物的形式固定. Lin 等^[10]的研究结果发现, 原位电化学合成纳米磁铁矿可以有效地抑制溶液中硫化物浓度, 从而抑制硫化氢的产生. 张玲等^[11]的研究显示, FeCl₃ 添加对厌氧消化系统中 H₂S 的产生具有较强的抑制作用. 但是这些研究所涉及的工艺及操作条件较为复杂, 且溶液中大量存在 Fe³⁺ 或 Fe²⁺ 会对产甲烷微生物产生毒害作用, 而且并未深入分析硫元素的动态变化过程, 不利于大规模地推广应用.

针对这些问题, 本研究选取高浓度硫酸盐废水为研究对象, 进一步探究赤铁矿的添加对硫酸盐废水厌氧消化过程中产甲烷性能、有机物的去除和硫化氢生成的影响, 通过分析厌氧消化体系中各形态硫的动态转化过程, 来探明赤铁矿抑制硫化氢生成的作用机制, 以期为高浓度硫酸盐废水生物处理提供一定的理论基础及工程指导.

1 材料与方法

1.1 材料

本实验采用人工配制的硫酸盐废水, 通过添加硫酸钾 (K₂SO₄) 使反应系统中硫酸盐 (SO₄²⁻) 浓度为 500 mg·L⁻¹. 以葡萄糖为底物提供碳源, 硫酸盐废水中化学需氧量 (COD) 浓度为 5 000 mg·L⁻¹, 其它营养物质 (国药集团化学试剂有限公司, mg·L⁻¹) 包括: NH₄Cl 955, KH₂PO₄ 85, K₂HPO₄ 170, NaHCO₃ 3 750, MgCl₂·6H₂O 300, CaCl₂ 100, CoCl₂ 55, NiCl₂·6H₂O 80 和 C₆H₅Na₃O₇·2H₂O 278^[12]. 实验中接种泥取自福州市某污水处理厂, 使用前, 在 37℃ 的恒温条件下培养 7 d, 确保菌的活性. 接种泥的基本理化性质包括: pH 为 7.56, 氧化还原电位为 -17.00 mV, 电导率为 5.88 mS·cm⁻¹, 总固体含量 (TS) 为 3.2%, 挥发性固体含量 (VS) 为 1.7%.

实验中使用的赤铁矿 (Strem Chemicals, Inc, 美国) 铁纯度为 99.8%, 主要为 α-Fe₂O₃. 赤铁矿的比表面积为 7.27 m²·g⁻¹, 孔体积 0.017 cm³·g⁻¹, 吸附平均孔隙直径为 9.55 nm.

1.2 厌氧消化实验

在厌氧消化实验中, 使用 100 mL 厌氧血清瓶作为反应器, 分别添加 5 mL 接种泥和 25 mL 人工配制的废水. 实验设置 4 个处理, 分别添加 0、0.1、

0.5 和 1.0 g 赤铁矿, 为保证实验数据的有效性, 每个处理设置多组平行用于实验样品的保存和监测. 同时为了保证严格的厌氧条件, 在血清瓶溶液和顶空中各通 15 min 氮气, 以确保完全排空空气, 然后用橡胶塞将厌氧血清瓶瓶口塞紧, 置于 37℃ 恒温培养箱中培养 24 d. 每间隔 2 d 测定反应器中甲烷和硫化氢的浓度变化. 每间隔 4 d 测定 pH、SCOD、TCOD、亚铁离子浓度、硫酸盐浓度、硫化物浓度、固体中硫的含量变化.

1.3 分析方法

甲烷和硫化氢浓度采用日本岛津公司的 GC-2014 测定, 检测器分别为火焰离子化检测器 (FID) 和火焰光度检测器 (FPD). 硫酸盐浓度采用美国赛默飞世尔公司的 IC900 离子色谱进行测定, 色谱分析柱型号为 AS23. 淋洗液为 4.50 mmol·L⁻¹ 的碳酸钠和 0.8 mmol·L⁻¹ 碳酸氢钠的混合溶液, 淋洗液流速为 1 mL·min⁻¹. 硫化物浓度采用美国哈希公司型号为 2244500/22445-00 的硫化物试剂盒测定^[13]. 固体底物中硫元素含量采用德国艾力蒙塔公司的元素分析仪测定.

pH 采用 pH 计测定 (PHSJ-3F), COD 浓度采用 APHA 水与废水监测方法测定^[14]. 亚铁离子浓度采用比色法测定^[15]. 物质成分采用日本岛津公司 XRD-6000 的 X 射线衍射仪测定, 在 40 kV 和 30 mA 条件下, 电子束轰击金属“靶”产生的 X 射线穿透一定厚度的赤铁矿检测其 X 射线衍射图谱, 靶源是采用铜靶, 扫描的范围是 5° ~ 80°, 扫速 1 (°)·min⁻¹^[16]. 比表面积 (Brunauer-Emmett-Teller) 采用美国 TriStar II 3020 型比表面积分析仪测定. 元素化学态分析采用美国赛默飞世尔公司的 ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪测定^[17].

1.4 数据分析

测得的甲烷数据用修正的 Gompertz 模型进行计算拟合^[18]:

$$M = P \cdot \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_{\max} \cdot e}{P} (\delta - t) + 1 \right] \right\}$$

式中, M 是甲烷累积产量 (mmol); P 是最大产甲烷潜能 (mmol); $R_{\max}$ 是最大产甲烷速率 (mmol·d⁻¹); δ 是延迟时间 (d); t 是运行时间 (d).

采用 Origin 9.0 软件进行数据处理, 并利用 SPSS 20.0 软件进行统计学分析. 所有的实验均满足统计学分析要求, 使用统计学中的 t 检验来分析数据, 当 $P < 0.05$ 认为具有显著相关性.

2 结果与讨论

2.1 赤铁矿添加对产生物气性能的影响

图 1(a) 显示了不同赤铁矿添加量对厌氧消化

产甲烷过程的影响. 厌氧消化反应器中, 添加赤铁矿后甲烷累积量在 0~8 d 显著高于无赤铁矿添加组. 在第 8 d, 添加 0.1、0.5 和 1 g 赤铁矿的反应器中甲烷累积量达到 (1.85 ± 0.05) 、 (1.92 ± 0.01) 和 (1.99 ± 0.02) mmol, 显著高于无赤铁矿添加组的 (0.97 ± 0.07) mmol. 这与 Liu^[19] 和 Park 等^[20] 的研究结果相类似. 可能的原因是导电物质添加可以促进厌氧消化反应器中微生物之间的种间直接电子传递 (direct interspecies electron transfer, DIET), 加速电子传递效率, 改善产甲烷性能. 此外, 修正的 Gompertz 模型拟合结果显示, 添加 0、0.1、0.5 和 1 g 赤铁矿的反应器中的最大产甲烷速率分别是 0.33、0.36、0.35 和 0.45 $\text{mmol} \cdot \text{d}^{-1}$, 产甲烷过程的延迟时间分别是 4.6、3.0、2.8 和 3.1 d. 可能的原因是铁氧化物添加有助于促进水解酸化的过程, 从而影响有机物的消耗和厌氧消化速率^[21]. 需要强调的是, 虽然 1 g 赤铁矿添加组的最大产甲烷速率高于 0、0.1 和 0.5 g 赤铁矿添加组, 但是, 经过 24 d 的反应后, 0、0.1 和 0.5 g 赤铁矿添加组中甲烷累积量没有显著差异; 此外, 1 g 赤铁矿添加组的甲烷累积量较无赤铁矿添加组降低了 11.3%. 这可能是由于溶液中游离的三价铁随着赤铁矿的增加而增加, 从而造成更多的 Fe(III) 异养铁还原, 消耗更多的电子, 进而影响产甲烷性能^[22].

图 1(b) 显示的是不同浓度赤铁矿的添加对厌

氧消化过程中硫化氢浓度变化的影响. 本研究表明, 赤铁矿添加能有效降低厌氧消化体系中硫化氢的浓度. 在前 6 d, 添加 0.1、0.5 和 1 g 赤铁矿的反应器中硫化氢浓度达到最大值, 分别是 (0.69 ± 0.07) 、 (0.37 ± 0.00) 和 (0.14 ± 0.04) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 随后硫化氢浓度开始迅速下降, 在第 8 d 后逐渐趋于稳定, 最终约为 0.018 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 而对于无赤铁矿添加组而言, 硫化氢浓度在第 12 d 达到最大值 $(7.10 \pm 0.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$, 随后反应器中硫化氢浓度逐渐开始下降, 最终达到一个稳定的浓度范围 $[(3.24 \pm 0.21) \sim (3.38 \pm 0.04) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}]$. 反应结束后, 未添加赤铁矿的反应器中硫化氢浓度约是添加组的 180 倍. 赤铁矿的添加可以加速反应器中硫化氢生成的同时抑制硫化氢的浓度, 这和 Zhou 等^[23] 的研究结果相似. 添加赤铁矿的反应器在第 6 d 后硫化氢浓度开始逐渐下降, 这可能原因是硫化氢和硫化物之间存在动态平衡 $(\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S})$. 当赤铁矿释放的三价铁被还原成二价铁离子时, 亚铁离子能够与 S^{2-} 形成沉淀物, 从而抑制硫化氢的产生. 亚铁离子浓度变化也显示, 在 0~8 d, 反应器中亚铁离子浓度是先增加再降低的过程, 随着赤铁矿添加量的增加, 在第 4 d 时亚铁离子浓度达到最大值, 添加 0.1、0.5 和 1 g 赤铁矿的反应器中亚铁离子浓度比无赤铁矿添加组高 0.07、0.12 和 0.37 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 随后亚铁离子浓度会快速下降.

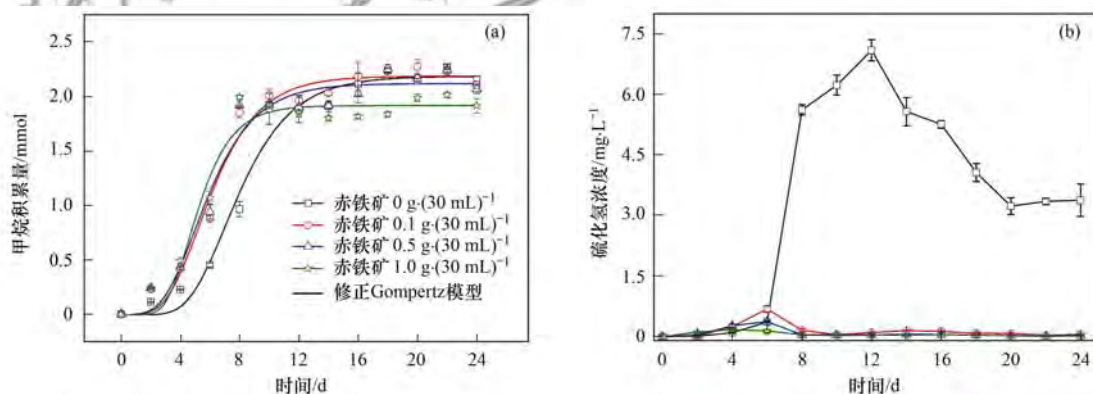


图 1 添加不同量赤铁矿对厌氧消化体系中产甲烷量和硫化氢浓度变化的影响

Fig. 1 Effects of hematite on the methane and hydrogen sulfide production in the anaerobic digestion system

2.2 赤铁矿对厌氧消化系统 pH 和 SCOD 去除的影响

pH 和 SCOD 是反映厌氧消化稳定运行的重要参数, 也是影响厌氧消化过程的关键因素^[24]. 研究表明厌氧消化过程需要一个相对稳定的 pH 范围, 产甲烷古菌最适合的 pH 范围是在 6.8~7.2^[25], 硫酸盐还原菌的最适合的 pH 是在 6.5~7.4^[26]. 图 2(a) 显示厌氧消化过程中反应器中 pH 的变化过程, 随着培养时间的变化, 在第 4 d, 所有处理的 pH 快速地

下降至 6.5 左右, 这个结果和前人的研究结果相类似^[27], 可能的原因是前期厌氧消化过程中水解的速度大于产氨的速度. 也有研究表明^[28], 厌氧消化前期有机酸的产量大于消耗量, 所以会使 pH 下降. 在第 4 d 之后, 反应器中 pH 开始逐渐上升, 最终赤铁矿添加组 pH 保持在 6.96~7.21, 而无赤铁矿添加组的 pH 则是在第 12 d 后才达到稳定状态. 这可能是因为赤铁矿的添加使微生物、底物和赤铁矿三者的接触几率变大, 加快反应器中微生物对有机物消耗,

进而加速反应器达到稳定的状态^[29]。

图 2(b) 显示厌氧消化系统中 SCOD 的变化过程, 反应器中 SCOD 先下降而后趋于稳定。在第 8 d 时, 添加 0.1、0.5 和 1 g 赤铁矿的实验组 SCOD 的去除率分别是 89%、94% 和 95%, 显著高于对照的 48%。有研究表明, 铁氧化物作为导电物质的添加有助于促进厌氧消化系统中蛋白酶和葡萄糖苷酶的活性, 因此加速了蛋白质和碳水化合物的分解, 从而加快 SCOD 的去除^[30]。Meng 等^[31]的研究还发现,

亚铁离子存在会提高水解酸化酶的活性。根据实验结果显示, 随着赤铁矿用量的增加, 反应前期亚铁离子浓度在增加, 所以可能会提高水解酸化酶活性促进 SCOD 的去除。但是需要强调的是, 不同条件下 SCOD 的总去除效率并没有显著的差异。这和 Li 等^[32]的研究结果类似。他们发现导电碳纳米管 (carbon nanotube) 的添加不影响厌氧消化过程 SCOD 的总去除率。可能的原因是反应后期大部分 SCOD 作为碳源已被消耗完 ($<0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。

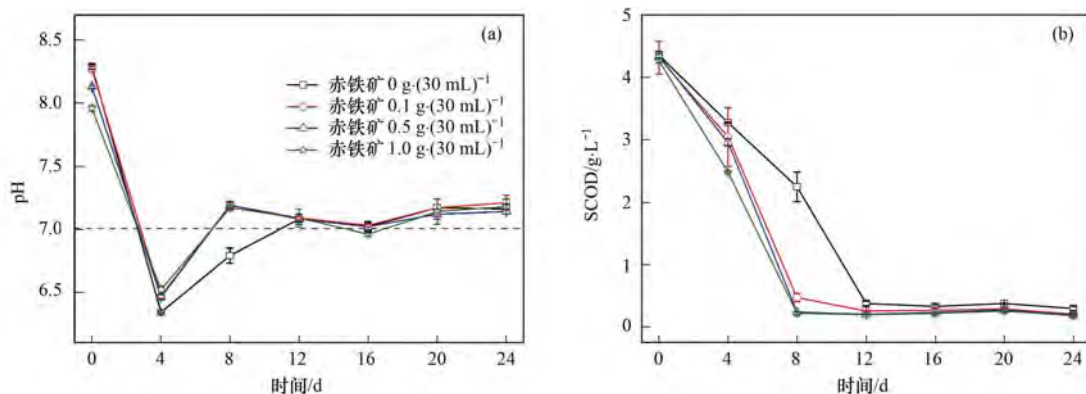


图 2 添加不同量赤铁矿对厌氧消化体系中 pH 和 SCOD 浓度变化的影响

Fig. 2 Effects of different amounts of hematite on the pH and SCOD concentration in the anaerobic digestion system

2.3 赤铁矿对硫迁移转化的影响

为了探究赤铁矿对高浓度硫酸盐废水厌氧消化过程硫化氢产生的影响机制, 对不同厌氧消化反应器中硫的动态平衡进行了分析讨论。厌氧消化过程中硫元素主要是以固体、液体及气体这 3 种主要形态存在。固体中的硫元素主要是指“有机硫”, “单质硫”及“难溶性固体硫化物/硫酸盐”, 统一用“固体总硫”来表征; 液体中的硫元素主要是指“可溶性硫酸盐”及“可溶性硫化物”; 气体中的硫元素主要是指“硫化氢”。厌氧消化过程中硫元素 3 种主要形态之间的转化如图 3 所示。此外, 由于仪器精度及操作误差等因素的影响, 反应过程中固液气三相还存在一些无法准确测定的反应中间产物, 如亚硫酸盐等, 用“其它”表示^[33]。通过分析图 4 不同赤铁矿添加量下厌氧消化体系中各形态硫含量的变化发现, 随着反应的进行, 在液相中, 反应器中的硫酸盐被大量消耗, 无赤铁矿添加组的硫酸盐在第 8 d 有 67.6% 被消耗, 添加 0.1、0.5 和 1 g 赤铁矿反应器在第 8 d 时硫酸盐的消耗量比无赤铁矿添加组高 23.9%、31.3% 和 22.9%。这和 Zhang 等^[34]的研究结果相似。但是添加 0.5 g 赤铁矿反应器硫酸盐还原率比添加 1 g 赤铁矿反应器高 8.5%, 可能的原因是过多的赤铁矿添加到体系中会有更多的三价铁释放到溶液当中, 三价铁离子可作为电子受体与硫酸盐竞争电子, 从而影响厌氧体系中电子的再分配过程。还有研究表

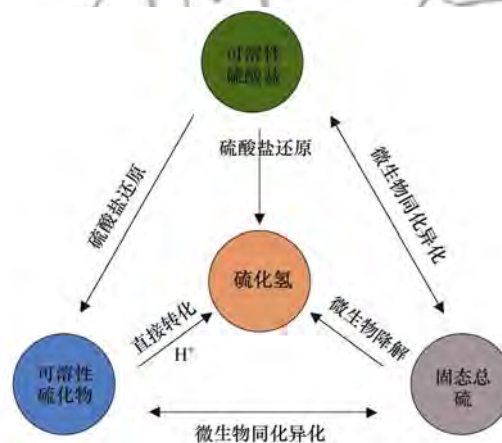


图 3 厌氧消化过程中硫的迁移转化途径

Fig. 3 Sulfur migration and transformation pathways during anaerobic digestion

明溶液中游离的三价铁含量过多会对硫酸盐还原过程中的关键酶——亚硫酸盐还原酶活性产生明显抑制, 从而导致硫酸盐还原过程受影响^[35]。此外, 不同赤铁矿投加量对硫酸盐最终的还原量并没有显著影响。厌氧消化体系中硫化物的变化趋势分析表明, 在第 24 d 时无赤铁矿添加组的硫化物中的硫占总硫的 1.5%, 而赤铁矿添加组中硫化物的浓度约等于 0, 远远低于无赤铁矿添加组, 也证明了赤铁矿添加有助于降低溶液中硫化物含量。

固相中, 各反应器中固体硫含量在厌氧消化前 4 d 降低了 0.43 ~ 9.14 mg, 这可能是由于接种泥中

的非可溶性的含硫蛋白质水解形成甲硫醇或者硫化氢, 导致固体中的硫含量降低^[36]. 在反应结束后, 未添加赤铁矿的对照组中固体硫含量占总硫的 71.5%, 而在添加 0.1、0.5 和 1 g 赤铁矿的实验组分别占 79.7%、96.9% 和 98.6%, 赤铁矿添加组中的固体硫含量高于无赤铁矿添加组, 这表明赤铁矿

添加有助于将硫元素固定.

气相中, 在反应结束后, 没有添加赤铁矿的气态硫占总硫的 4.3%, 而添加 0.1、0.5 和 1 g 赤铁矿的实验组气相中硫占总硫的比例约等于 0, 这表明了赤铁矿的添加对抑制反应器中硫化氢浓度具有明显效果.

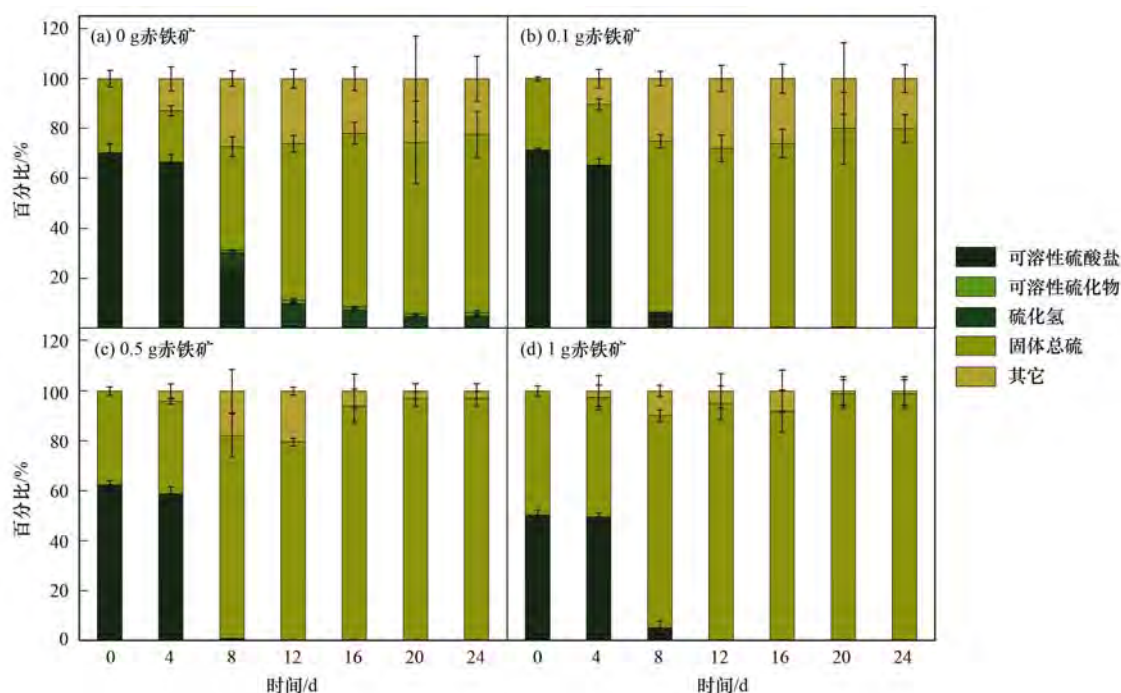


图 4 不同赤铁矿添加量下厌氧消化体系中各形态硫含量的变化

Fig. 4 Changes in the sulfur contents in the anaerobic digestion system with the addition of different amounts of hematite

2.4 赤铁矿抑制硫化氢产生的机制

赤铁矿添加有助于将硫化物固定, 抑制硫化氢的生成, 但是反应体系中沉淀物的化学形态尚不清楚. 因为添加 0.5 g 赤铁矿对厌氧消化产甲烷性能和硫化氢的抑制效果最佳, 所以本研究通过进一步分析该实验组中固体底物的化学形态来分析硫化氢的抑制机制. 通过图 5(a) 和 (b) 添加赤铁矿的反应器底物的 Fe 2p 和 S 2p 的 XPS 谱图分析发现, 原始的 Fe 2p 谱图是由 6 条曲线拟合而成. 结合能 710.89 eV 和 725.77 eV 为 Fe_2O_3 的特征峰^[37,38], 结合能为 709.70、712.40 和 723.90 eV 分别表示的是 FeS_2 、 FeOOH 和 Fe_3O_4 ^[39,40,17]; 而 S 2p 谱图中在 163.28 eV 是 S_2^{2-} ^[37] 特征峰, Fe 2p 中存在 FeS_2 的峰, 由此分析 S 2p 中硫化物的峰可能是与 Fe^{2+} 相结合. 通过对比分析图 5(a) 和 5(b) 中两种元素的谱图表明, 添加赤铁矿的反应器硫化物可能主要以黄铁矿 (FeS_2) 的形式固定硫. 未添加赤铁矿的反应器中 Fe 2p 和 S 2p 的 XPS 谱图如图 5(c) 和 5(d) 显示. Fe 2p 的谱图中并未发现与 Fe^{2+} 形成化合物的峰, 而 S 2p 谱图中 163.59 eV 的峰被证实为 S_n (硫单质)^[35]. 综上分析表明, 添加赤铁矿的反应器中

亚铁离子可以有效地固定反应器中的硫化物, 而未添加赤铁矿的反应器中亚铁离子的浓度较低, 从而导致硫化物不能以黄铁矿的形式固定.

赤铁矿添加对厌氧消化硫化氢产生的抑制作用的可能机制如图 6 所示. 反应器中有机物被微生物分解产生的电子被溶液中的硫酸盐还原菌和产甲烷古菌用于硫酸盐和二氧化碳的还原, 生成硫化物和甲烷, 硫化物与溶液氢离子结合产生硫化氢等有毒气体, 溢出水面. 当反应器中添加赤铁矿, 可以加速电子的传递效率, 促进硫酸盐的还原过程, 同时, 在微生物的作用下, 溶液中会发生 $\text{Fe}(\text{III})$ 异养铁还原过程, 产生 Fe^{2+} 与溶液中的硫化物结合, 产生硫化亚铁沉淀, 抑制硫化氢的产生. 但是硫化亚铁并不是最稳定的矿物形态, 研究表明初始 FeS 是一种亚稳定矿物, 当环境中存在多硫化物、硫元素等氧化剂时, FeS 会逐步转化成较稳定的黄铁矿^[41]. 与添加赤铁矿的硫酸盐去除机制不同, 厌氧消化体系中存在丰度较高的硫酸盐还原菌, 这些硫酸盐还原菌会将 SO_4^{2-} 还原成 S^{2-} ^[11], 在未添加赤铁矿的反应器中, 这些 S^{2-} 不能被亚铁离子固定, 从而导致其与溶液中的 H^+ 结合生成 H_2S 气体溢出

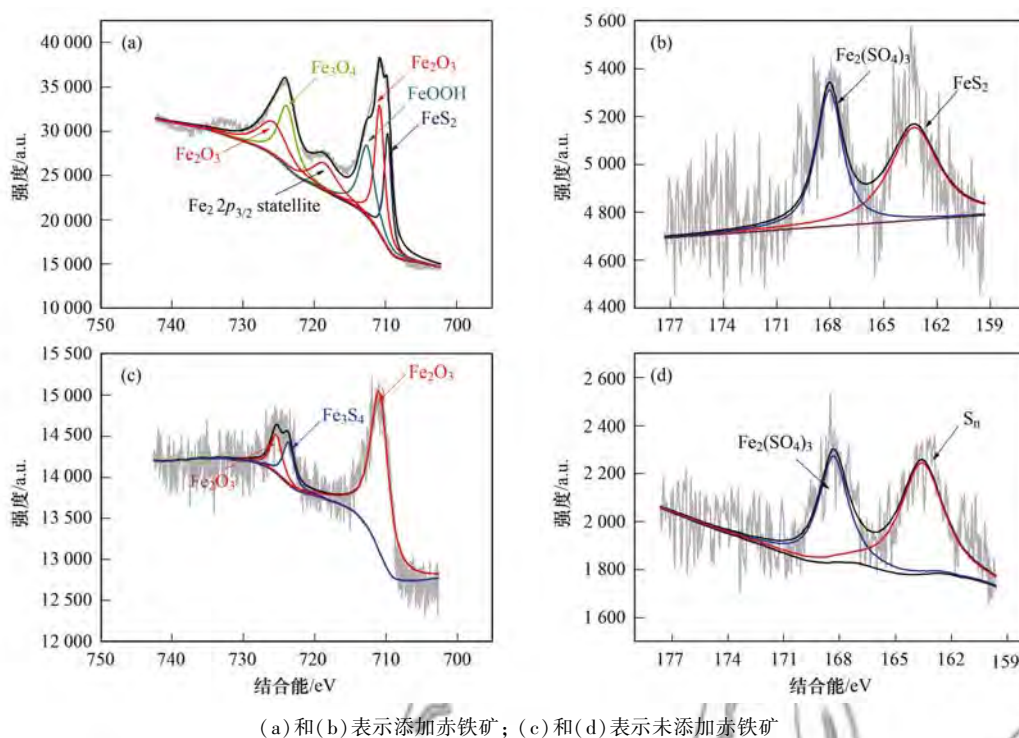


图 5 厌氧消化反应器中底物中 Fe 2p 和 S 2p 的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of Fe 2p and S 2p in residues in the anaerobic digestion systems

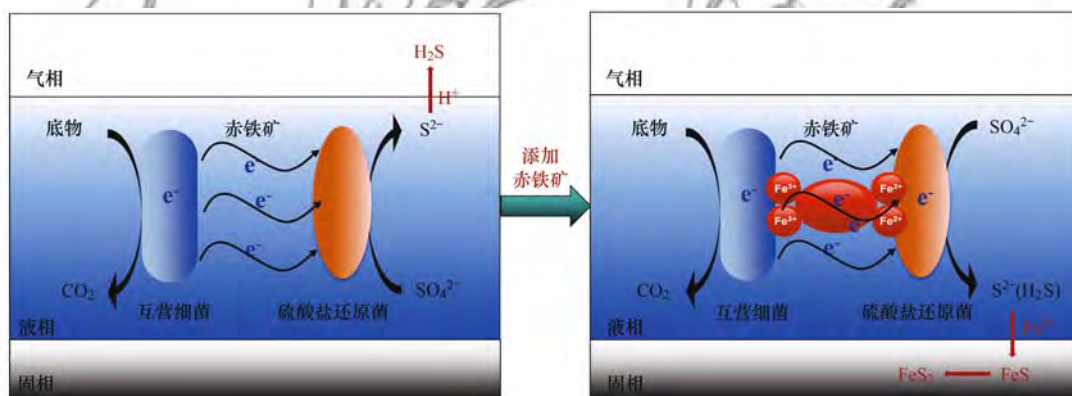


图 6 厌氧消化体系中抑制硫化氢产生的机制

Fig. 6 Mechanism of the inhibition of hydrogen sulfide generation in anaerobic digestion

水面, 进而导致大量 H_2S 的生成.

3 结论

本研究结果表明, 未添加赤铁矿的反应器的厌氧消化启动时间及硫化氢浓度分别是 $0.5 \text{ g} \cdot (30 \text{ mL})^{-1}$ 赤铁矿添加组的 1.64 倍及 180 倍. 这说明赤铁矿的添加不仅缩短了高浓度硫酸盐废水厌氧消化过程延迟时间, 提高有机物的消耗速率, 而且能够有效地抑制硫化氢的生成. 硫元素的动态平衡及 XPS 谱图分析进一步表明, 赤铁矿的作用机制主要是使 S^{2-} 以 FeS_2 的固体形式固定, 从而有效降低反应器中硫化氢的浓度.

参考文献:

[1] Liu Z H, Maszenan A M, Liu Y, *et al.* A brief review on

possible approaches towards controlling sulfate-reducing bacteria (SRB) in wastewater treatment systems [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, **53** (10): 2799-2807.

[2] Serrano A, Siles J A, Gutiérrez M C, *et al.* Improvement of the biometanization of sewage sludge by thermal pre-treatment and co-digestion with strawberry extrudate [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, **90**: 25-33.

[3] 席婧茹, 刘素琴, 李琳, 等. 硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化菌群驯化及其群落特征 [J]. *环境科学*, 2014, **35** (12): 4602-4609.

Xi J R, Liu S Q, Li L, *et al.* Acclimatization and characteristics of microbial community in sulphate-dependent anaerobic methane oxidation [J]. *Environmental Science*, 2014, **35** (12): 4602-4609.

[4] Chen J L, Ortiz R, Steele T W J, *et al.* Toxicants inhibiting anaerobic digestion: a review [J]. *Biotechnology Advances*, 2014, **32** (8): 1523-1534.

[5] Carlson H K, Kuehl J V, Hazra A B, *et al.* Mechanisms of direct inhibition of the respiratory sulfate-reduction pathway by

- (per) chlorate and nitrate [J]. ISME Journal, 2014, **9**(6): 1295-1305.
- [6] Dhar B R, Nakhla G, Ray M B. Techno-economic evaluation of ultrasound and thermal pretreatments for enhanced anaerobic digestion of municipal waste activated sludge [J]. Waste Management, 2012, **32**(3): 542-549.
- [7] Dhar B R, Elbeshbishy E, Hafez H, *et al.* Thermo-oxidative pretreatment of municipal waste activated sludge for volatile sulfur compounds removal and enhanced anaerobic digestion [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **174**(1): 166-174.
- [8] 徐婷, 金艳青, 李勇. 常温下加装脱硫装置的 MCAnMBR 处理高硫酸盐有机废水试验 [J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 5132-5138.
- Xu T, Jin Y Q, Li Y. Methane cycle anaerobic membrane bioreactor with desulfurization for treating high sulfate organic wastewater at normal temperature [J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 5132-5138.
- [9] Su L H, Liu C W, Liang K K, *et al.* Performance evaluation of zero-valent iron nanoparticles (NZVI) for high-concentration H_2S removal from biogas at different temperatures [J]. RSC Advances, 2018, **8**(25): 13798-13805.
- [10] Lin H W, Couvreur K, Donose B C, *et al.* Electrochemical production of magnetite nanoparticles for sulfide control in sewers [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(21): 12229-12234.
- [11] 张玲, 郑西来, 余宗莲, 等. $FeCl_3$ 及 $AlCl_3$ 对中温厌氧消化系统产生 H_2S 的抑制作用 [J]. 环境工程学报, 2015, **9**(12): 5907-5914.
- Zhang L, Zheng X L, She Z L, *et al.* Inhibition effect of $FeCl_3$ and $AlCl_3$ on H_2S from sludge mesotherm anaerobic digestion system [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(12): 5907-5914.
- [12] Khanal S K, Huang J C. ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater [J]. Water Research, 2003, **37**(9): 2053-2062.
- [13] Lupitskyy R, Alvarez-Fonseca D, Herde Z D, *et al.* In-situ prevention of hydrogen sulfide formation during anaerobic digestion using zinc oxide nanowires [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, **6**(1): 110-118.
- [14] 强虹, 李玉友, 裴梦富. COD/SO_4^{2-} 对青霉菌菌渣厌氧消化影响 [J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3443-3451.
- Qiang H, Li Y Y, Pei M F. Effect of COD/SO_4^{2-} ratio on anaerobic digestion of penicillin bacterial residues [J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3443-3451.
- [15] Ye J, Hu A D, Ren G P, *et al.* Enhancing sludge methanogenesis with improved redox activity of extracellular polymeric substances by hematite in red mud [J]. Water Research, 2018, **134**: 54-62.
- [16] Almaadhede T S. Structural, optical, and morphological properties of the cadmium oxide thin film taif s. almaadhede [J]. Al-Mustansiriyah Journal of Science, 2018, **28**(2): 179-183.
- [17] Du J K, Bao J G, Fu X Y, *et al.* Mesoporous sulfur-modified iron oxide as an effective fenton-like catalyst for degradation of bisphenol A [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, **184**: 132-141.
- [18] 董慧峪, 季民. 剩余污泥厌氧消化甲烷生成势与产甲烷菌群多样性的比较研究 [J]. 环境科学, 2014, **35**(4): 1421-1427.
- Dong H Y, Ji M. Comparative study on biological methane potential and methanogen biodiversity in the anaerobic digestion of excess sludge [J]. Environmental Science, 2014, **35**(4): 1421-1427.
- [19] Liu F H, Rotaru A E, Shrestha P M, *et al.* Promoting direct interspecies electron transfer with activated carbon [J]. Energy & Environmental Science, 2012, **5**(10): 8982-8989.
- [20] Park J H, Kang H J, Park K H, *et al.* Direct interspecies electron transfer via conductive materials: A perspective for anaerobic digestion applications [J]. Bioresource Technology, 2018, **254**: 300-311.
- [21] Zhang Y B, Feng Y H, Yu Q L, *et al.* Enhanced high-solids anaerobic digestion of waste activated sludge by the addition of scrap iron [J]. Bioresource Technology, 2014, **159**: 297-304.
- [22] 刘承帅, 韦志琦, 李芳柏, 等. 游离态 $Fe(II)$ 驱动赤铁矿晶相重组的 Fe 原子交换机制: 稳定 Fe 同位素示踪研究 [J]. 中国科学: 地球科学, 2016, **46**(11): 1542-1553.
- Liu C S, Wei Z Q, Li F B, *et al.* The Fe atom exchange mechanism in $Fe(II)$ -induced recrystallization of hematite: stable Fe isotope tracing study [J]. Scientia Sinica Terrae, 2016, **46**(11): 1542-1553.
- [23] Zhou Q Y, Jiang X, Li X, *et al.* The control of H_2S in biogas using iron ores as in situ desulfurizers during anaerobic digestion process [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, **100**(18): 8179-8189.
- [24] Liu C F, Yuan X Z, Zeng G M, *et al.* Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste [J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(4): 882-888.
- [25] 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.
- [26] 陈炜婷, 张鸿郭, 陈永亨, 等. pH、温度及初始铈浓度对硫酸盐还原菌脱铈的影响 [J]. 环境工程学报, 2014, **8**(10): 4105-4109.
- Chen W T, Zhang H G, Chen Y H, *et al.* Effect of pH, temperature and initial concentration on thallium removal by sulfate-reducing bacteria [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(10): 4105-4109.
- [27] Yuan H P, Chen Y, Dai X H, *et al.* Kinetics and microbial community analysis of sludge anaerobic digestion based on Micro-direct current treatment under different initial pH values [J]. Energy, 2016, **116**: 677-686.
- [28] Yun Y M, Sung S, Shin H S, *et al.* Producing desulfurized biogas through removal of sulfate in the first-stage of a two-stage anaerobic digestion [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2017, **114**(5): 970-979.
- [29] Yang H J, Shen J Q. Effect of ferrous iron concentration on anaerobic bio-hydrogen production from soluble starch [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2006, **31**(15): 2137-2146.
- [30] Ye J, Hu A D, Ren G P, *et al.* Red mud enhances methanogenesis with the simultaneous improvement of hydrolysis-acidification and electrical conductivity [J]. Bioresource Technology, 2018, **247**: 131-137.
- [31] Meng X S, Zhang Y B, Li Q, *et al.* Adding Fe^0 powder to enhance the anaerobic conversion of propionate to acetate [J]. Biochemical Engineering Journal, 2013, **73**: 80-85.
- [32] Li L L, Tong Z H, Fang C Y, *et al.* Response of anaerobic granular sludge to single-wall carbon nanotube exposure [J]. Water Research, 2015, **70**: 1-8.
- [33] Yan L, Ye J, Zhang P Y, *et al.* Hydrogen sulfide formation

- control and microbial competition in batch anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater sludge: effect of initial sludge pH[J]. *Bioresource Technology*, 2018, **259**: 67-74.
- [34] Zhang J X, Zhang Y B, Chang J H, *et al.* Biological sulfate reduction in the acidogenic phase of anaerobic digestion under dissimilatory Fe (III)--reducing conditions[J]. *Water Research*, 2013, **47**(6): 2033-2040.
- [35] 赵阳国, 任南琪, 王爱杰, 等. 铁元素对硫酸盐还原过程的影响及微生物群落响应[J]. *中国环境科学*, 2007, **27**(2): 199-203.
Zhao Y G, Ren N Q, Wang A J, *et al.* The influence of Fe elements on sulfate reduction process and the response of microbial community[J]. *China Environmental Science*, 2007, **27**(2): 199-203.
- [36] Higgins M J, Chen Y C, Yarosz D P, *et al.* Cycling of volatile organic sulfur compounds in anaerobically digested biosolids and its implications for odors[J]. *Water Environment Research*, 2006, **78**(3): 243-252.
- [37] Li X B, Li C Y, Peng Z H, *et al.* Interaction of sulfur with iron compounds in sodium aluminate solutions[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, **25**(2): 608-614.
- [38] Perret N, Alexander A M, Hunter S M, *et al.* Synthesis, characterisation and hydrogenation performance of ternary nitride catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, **488**: 128-137.
- [39] Liang C H, Wang H, Huang N B. Effects of sulphate-reducing bacteria on corrosion behaviour of 2205 duplex stainless steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2014, **21**(4): 444-450.
- [40] Sheng G D, Alsaedi A, Shammakh W, *et al.* Enhanced sequestration of selenite in water by nanoscale zero valent iron immobilization on carbon nanotubes by a combined batch, XPS and XAFS investigation[J]. *Carbon*, 2016, **99**: 123-130.
- [41] Sun Q Y, Sheng Y Q, Yang J, *et al.* Dynamic characteristics of sulfur, iron and phosphorus in coastal polluted sediments, north China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **219**: 588-595.



CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)