

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



2020

Vol.41 No.3
第41卷 第3期

目次

长江经济带 PM _{2.5} 分布格局演变及其影响因素	黄小刚, 赵景波, 曹军骥, 辛未冬 (1013)
中国东海近海岛屿冬季与夏季气溶胶中水溶性离子化学组分特征及来源解析	方言, 曹芳, 范美益, 章炎麟 (1025)
阳泉市秋冬季 PM _{2.5} 化学组分及来源分析	王成, 闫雨龙, 谢凯, 李如梅, 徐扬, 彭林 (1036)
泰安市夏季 PM _{2.5} 中正构烷烃和糖类化合物的化学组成及其来源	衣雅男, 侯战方, 杨千才, 刘晓迪, 李政, 孟静静, 燕丽, 魏本杰, 伏梦璇 (1045)
黄山秋季大气颗粒物理化特性	卞逸舒, 银燕, 王红磊, 陈魁 (1056)
北碚区气溶胶光学厚度特征及其与颗粒物浓度的相关性	曾唯, 郝庆菊, 赵仲婧, 熊维霞, 陈俊江, 辛金元, 江长胜 (1067)
淄博市重点工业行业 VOCs 排放特征	王雨燕, 王秀艳, 杜森, 白瑾丰, 杨文 (1078)
鄂州市大气 VOCs 污染特征及来源解析	付昱萌, 杨红刚, 卢民瑜, 曾颜, 邹迎新 (1085)
浙江省汽车整车制造业挥发性有机物产排污系数	滕富华, 杨忠平, 董事壁, 付超, 缪孝平, 顾震宇 (1093)
基于工艺过程的金属包装业 VOCs 污染特征	王迪, 聂磊, 赵文娟, 张玮琦, 党鸿雁, 邵霞, 张新民 (1099)
薪柴和经济作物秸秆燃烧 VOCs 排放特征	牛真真, 孔少飞, 严沁, 郑淑睿, 郑煌, 曾昕, 姚立全, 吴剑, 张颖, 吴方琪, 程溢, 覃思, 刘玺, 燕莹莹, 祁士华 (1107)
精细化工园区工艺过程 VOCs 产生量核算方法	叶茵韵, 田金平, 陈吕军 (1116)
2017 年春季常州 HONO 观测及对大气氧化能力影响的评估	施晓雯, 戈逸峰, 张玉婵, 马嫣, 郑军 (1123)
中国工程机械使用特征及其尾气排放趋势	庞凯莉, 张凯山, 马帅, 王帆 (1132)
京津冀机场群飞机 LTO 大气污染物排放清单	韩博, 孔魏凯, 姚婷玮, 王愚 (1143)
在用汽油和柴油车排放颗粒物的粒径分布特征实测	王瑞宁, 胡馨遥, 任洪娟, 马冬, 徐冲, 赵玺乾, 王孟昊, 徐为标, 安静宇, 黄成 (1151)
参数选取对畜禽养殖业大气氨排放的影响: 以长三角地区为例	张琪, 黄凌, 殷司徒, 王倩, 李红丽, 王杨君, 王军, 陈勇航, 李莉 (1158)
乌海市煤矿区及周边春季降尘污染特征及来源分析	吴红璇, 史常青, 张艳, 赵廷宁, 胡平, 刘韵, 陈童 (1167)
长江中下游地区丰水期河、湖水氢氧同位素组成特征	李静, 吴华武, 周永强, 赵中华, 王晓龙, 蔡永久, 贺斌, 陈雯, 孙伟 (1176)
伊洛河流域河水来源及水化学组成控制因素	刘松韬, 张东, 李玉红, 杨锦媚, 邹霜, 王永涛, 黄兴宇, 张忠义, 杨伟, 贾保军 (1184)
城镇化进程中新疆塔城盆地浅层地下水化学演变特征及成因	吕晓立, 刘景涛, 韩占涛, 周冰, 朱亮, 陈坚 (1197)
基于 Sentinel-2 MSI 影像的河湖系统水体悬浮物空间分异遥感监测: 以安徽省升金湖与连接长江段为例	王行行, 王杰, 崔玉环 (1207)
黄土高原高浑浊水体 CDOM 光学特性及影响因素	梁晓文, 郇田田, 王涛 (1217)
人工强制混合充氧及诱导自然混合对水源水库水质改善效果分析	温成成, 黄廷林, 李楠, 张海涵, 林子深, 李衍庆, 杨尚业, 董亚军 (1227)
滤速与水质对低温含铁锰氨地下水中氨去除的影响	张杰, 梅宁, 刘孟浩, 叶雪松, 李冬 (1236)
太湖梅梁湾浮游动物群落结构长期变化特征 (1997~2017 年)	杨佳, 周健, 秦伯强, 权秋梅, 黎云祥 (1246)
汤旺河水生硅藻群落及其与环境因子的关系	薛浩, 王业耀, 孟凡生, 郑丙辉, 张铃松, 程佩璋 (1256)
盐龙湖水源生态净化系统 FG 和 MBFG 演替特征及水质响应性评价	王莲, 李璇, 马卫星, 邹立航, 赵强强, 丁成, 刘向阳 (1265)
三峡库区石盘丘小流域氮磷输出形态及流失通量	陈仕奇, 龙翼, 严冬春, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 黄容 (1276)
化肥减量配施生物炭对紫色土坡耕地磷流失的影响	罗东海, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 李娇, 高明 (1286)
利用铁改性方解石作为活性覆盖材料控制水体内源磷的释放	柏晓云, 林建伟, 詹艳慧, 常明玥, 辛慧敏, 吴俊麟 (1296)
茶渣生物炭制备及其对溶液中四环素的去除特性	范世锁, 刘文浦, 王锦涛, 胡红梅, 杨伊宁, 周娜 (1308)
3 种典型多孔高温改性固废材料对磺胺二甲嘧啶的吸附特性	王静, 朱晓丽, 韩自玉, 胡健, 秦之瑞, 焦文涛 (1319)
新制和老化微塑料对多溴联苯醚的吸附	徐鹏程, 郭健, 马东, 葛蔚, 周震峰, 柴超 (1329)
三峡库区支流汝溪河沉积物重金属空间分布及生态风险	方志青, 王永敏, 王训, 谢德体, 王定勇 (1338)
固城湖及出入湖河道表层水体、沉积物和鱼体中有机氯农药分布及风险评估	阚可聪, 谷孝鸿, 李红敏, 陈辉辉, 毛志刚, 曾庆飞 (1346)
衡水湖沉积物中典型持久性有机污染物污染特征与风险评估	张嘉雯, 魏健, 吕一凡, 段亮, 刘利, 王俭, 孟淑锦 (1357)
北京某污水处理厂及接纳水体中典型有机磷酸酯的污染特征和风险评估	张振飞, 吕佳佩, 裴莹莹, 王春英, 郭昌胜, 徐建 (1368)
基于短程反硝化厌氧氨氧化的低碳源城市污水深度脱氮特性	马斌, 许鑫鑫, 高茂鸿, 委燕, 彭永臻 (1377)
PD-DPR 系统处理城市污水与高硝酸盐废水实现稳定亚硝酸盐积累和磷去除的特性	王秋颖, 于德爽, 赵骥, 王晓霞, 袁梦飞, 巩秀珍, 楚光玉, 何彤晖 (1384)
中试 MBBR 反应器启动 CANON 工艺及其短程硝化	付昆明, 杨宗珏, 廖敏辉, 靳怡然, 张晓航 (1393)
抗生素对耐药型反硝化菌反硝化过程及微生物群落结构的影响	代莎, 李彭, 彭五庆, 刘玉学, 王拯, 何义亮, 亮根祥, 胡双庆 (1401)
多次进水-曝气的好氧颗粒污泥系统实验	张杰, 王玉颖, 李冬, 刘志成, 曹思雨 (1409)
剩余污泥碱性发酵产物对硝化过程及性能的影响	邱圣杰, 刘瑾瑾, 李夕耀, 彭永臻 (1418)
硫酸盐对污泥高级厌氧消化过程中甲基汞迁移转化的影响	何湘琳, 刘吉宝, 阴永光, 谭颖锋, 朱爱玲, 左壮, 高山, 解立平, 魏源送 (1425)
工业城市农田土壤重金属时空变异及来源解析	李艳玲, 卢一富, 陈卫平, 杨阳, 蔡斌 (1432)
耕地土壤重金属健康风险空间分布特征	姬超, 侯大伟, 李发志, 包广静, 邓爱萍, 沈红军, 孙华 (1440)
黄河三角洲盐碱土根际微环境的微生物多样性及理化性质分析	赵娇, 谢慧君, 张建 (1449)
不同土地利用方式对土壤细菌分子生态网络的影响	李冰, 李玉双, 魏建兵, 宋雪英, 史荣久, 侯永侠, 刘△瑶 (1456)
红壤丘陵区土壤有机碳组分对土地利用方式的响应特征	章晓芳, 郑生猛, 夏银行, 胡亚军, 苏以荣, 陈香碧 (1466)
有机肥与无机肥配施对潮土 N ₂ O 排放的影响	孙赫阳, 万忠梅, 刘德燕, 廖霞, 丁维新 (1474)
冬小麦吸收重金属特征及与影响因素的定量关系	王怡雯, 芮玉奎, 李中阳, 苏德纯 (1482)
钙镁磷肥对石灰、海泡石组配修复镉污染稻田土壤的影响	鄢德梅, 郭朝晖, 黄凤莲, 冉洪珍, 张鹏 (1491)
桉树遗态磷灰石材料对铅污染土壤的钝化修复效应	方雅莉, 朱宗强, 赵宁宁, 朱义年, 李超, 张立浩 (1498)
外源亚精胺对 As ⁵⁺ 胁迫下水稻种子萌发和 As 吸收积累的影响	刘书锦, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠, 韩廿, 刘玉荣, 胡红青 (1505)
《环境科学》征订启事 (1024) 《环境科学》征稿简则 (1092) 信息 (1226, 1264, 1417)	

硫酸盐对污泥高级厌氧消化过程中甲基汞迁移转化的影响

何湘琳^{1,2}, 刘吉宝², 阴永光², 谭颖锋³, 朱爱玲², 左壮³, 高山³, 解立平^{1*}, 魏源送^{2,4*}

(1. 天津工业大学环境科学与工程学院, 天津 300387; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 3. 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100192; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为研究污泥高级厌氧消化过程中甲基汞的迁移转化特征以及硫酸盐对污泥厌氧消化过程中汞形态迁移转化的影响, 本研究以高温热水解污泥的厌氧消化为研究对象, 考察了不同硫酸盐投加浓度下污泥厌氧消化过程中甲基汞的迁移转化特征。结果表明, 污泥厌氧消化初期 (第 1~3 d) 发生了汞的甲基化作用, 平均甲基汞/总汞比例由 0.024% (比值范围为 0.019%~0.033%) 增加到 0.038% (比值范围为 0.030%~0.048%), 甲基汞净增量分别增加了 3.97、6.09、0.17、3.71 和 1.66 倍, 随后第 3~5 d 却发生了明显的汞去甲基化作用, 甲基汞净增量降低了 71.25% (范围为 67.42%~75.10%)。硫酸盐对厌氧消化初期汞的甲基化有一定的抑制, 而厌氧消化后期, 硫酸盐对汞甲基化影响并不明显, 这与带电基团 HgHS_2^- 、 HgS_2^{2-} 降低了中性汞络合物的生物有效性及铁硫化物、硫化汞等对 S^{2-} 和生物可利用态汞的固定作用有关。通过冗余分析, 汞的甲基化受到多种环境因素的影响, 丙酸、异丁酸和异戊酸等有机质和 Fe 可能促进汞甲基化, 而蛋白质和较高的 pH 值可能是污泥厌氧消化过程中汞甲基化的抑制因子。

关键词: 污泥; 汞; 厌氧消化; 甲基汞; 硫酸盐

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)03-1425-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201909060

Effect of Sulfate on the Migration and Transformation of Methylmercury in Advanced Anaerobic Digestion of Sludge

HE Xiang-lin^{1,2}, LIU Ji-bao², YIN Yong-guang², TAN Ying-feng³, ZHU Ai-ling², ZUO Zhuang³, GAO Shan³, XIE Li-ping^{1*}, WEI Yuan-song^{2,4*}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Beijing Drainage Group Co., Ltd., Beijing 100192, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To study the migration and transformation of methylmercury during advanced anaerobic digestion of sludge and the role of sulfate, this study investigated the migration and transformation of methylmercury during different stages of sludge anaerobic digestion (AD) with thermal hydrolysis pretreatment and under different dosages of sulfate addition. The results showed that mercury methylation occurred in the initial stage of AD (Day 1-3), the ratio of methylmercury to total mercury increased from 0.024% (range of 0.019%-0.033%) to 0.038% (range of 0.030%-0.048%), and the net increment of methylmercury increased by 3.97, 6.09, 0.17, 3.71, and 1.66 times, respectively. In the following Day 3-5, the demethylation process occurred with the net yield of methylmercury decreased by 71.25% (ranging from 67.42% to 75.10%). Sulfate inhibited the methylation of mercury in the initial stage of AD, but had little effect on it in the late stage. This was related to the reduction of the bioavailability of neutral mercury complexes by charged groups of HgHS_2^- and HgS_2^{2-} , as well as the immobilization of iron sulfide and mercury sulfide on S^{2-} and bioavailable mercury. Redundancy analysis (RDA) showed that mercury methylation was affected by several factors: organic substances such as propionic acid, isobutyric acid, isovaleric acid, and Fe may promote mercury methylation, whereas protein and higher pH may be inhibitors of mercury methylation in AD of sludge.

Key words: sludge; mercury; anaerobic digestion; methylmercury; sulfate

随着我国城市污水处理能力的提升, 伴生的剩余污泥产量逐年增加, 厌氧消化是实现污泥资源化的重要技术。城市污泥处置方式主要有卫生填埋、焚烧、土地利用和建材利用等^[1], 其中土地利用是城市污泥处置的重要途径^[2], 城市污泥富含氮、磷和有机质等营养成分, 施用污泥可增加土壤养分, 对土壤具有改良作用。近年来, 我国发布的《水污染防治行动计划》提出加快推进污泥的资源化利用, 因此, 城市污泥经厌氧消化处理后进行土地利用是我

国污泥处置与资源化的重要途径, 但城市污泥中重金属、病原菌及有机污染物是限制污泥土地利用的重要因素。汞 (Hg) 作为一种具有高毒性、持久性和

收稿日期: 2019-09-06; 修订日期: 2019-10-30

基金项目: 北京市自然科学基金项目 (8182053); 天津市自然科学基金重点项目 (18JCZDJC10070); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51808539); 中国博士后科学基金项目 (2017M620932)

作者简介: 何湘琳 (1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机固体废物资源化, E-mail: 15900323385@163.com

* 通信作者, E-mail: xiepl991@tjpu.edu.cn; yswel@rcees.ac.cn

生物累积性的重金属是污泥土地利用(农用、园林绿化、土壤改良)的重要控制元素.已有研究报道了我国污泥中汞含量存在不同程度的超标现象^[3~5],根据土壤性质和农作物种类,往往介于酸性土壤不可用(A级污泥)与中性、碱性土壤可用(B级污泥)的程度.有研究表明^[6,7],污泥土地利用会增加土壤汞含量,并且汞在植物体内富集.同时,汞转化生成的甲基汞(MeHg)是对人体极其有害的高毒性、脂溶性物质,可在生物体内累积,可对人类健康造成严重危害.Mao等^[8]的研究表明,我国城市污水处理厂中约80%以上的汞转移到剩余污泥.所以,汞在污泥后续处理处置过程的迁移转化,特别是土地利用中的潜在健康风险不容忽视,然而,这方面研究仍然缺乏.

在污泥处理处置过程中,厌氧消化过程可能是汞发生甲基化和去甲基化的重要环节.有研究表明,厌氧环境下,硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)在汞的甲基化过程中发挥重要作用^[9],而产甲烷菌(methanogens)^[10]和铁还原菌(iron-reducing bacteria, FeRB)^[11]也被证实是主要的汞甲基化微生物,其中产甲烷菌、硫酸盐还原菌为厌氧消化过程优势微生物.污泥厌氧消化过程中丰富的有机物、功能微生物可能为汞的甲基化/去甲基化提供条件.此外,含硫化物影响汞的甲基化过程,硫化物抑制汞的甲基化^[12],硫酸盐对土壤和沉积物中汞的甲基化过程具有促进作用^[13,14].污泥由于含有较高浓度的蛋白质类有机物,往往随蛋白质分解会释放大量的硫化物,同时在污泥高级厌氧消化工艺过程中,热水解过程大量稀释水的加入^[15]也容易引入一定硫酸盐.硫化物/硫酸盐可能是污泥厌氧消化过程中汞形态迁移转化的重要影响因素.

综上所述,本研究以基于高温热水解的污泥高级厌氧消化为研究对象,考察甲基汞在污泥厌氧消化不同阶段的变化情况,通过质量衡算分析厌氧消化过程汞甲基化/去甲基化的发生情况,研究硫酸盐对污泥汞甲基化的影响,以期为揭示汞在污泥厌氧消化中迁移转化和污染控制提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验所采用的热水解污泥和厌氧消化接种污泥分别取自北京市某污水处理厂高温热水解(165℃, 6×10^5 Pa)单元和中温厌氧消化(37~40℃)反应器,该污水处理厂采用Cambi热水解预处理强化剩余污泥产甲烷,设计处理能力1 840 t·d⁻¹(以含水率80%计).污泥取回后置于4℃冷库保存待用,热水解污泥和接种污泥基本特性如表1所示.

表1 热水解污泥、接种污泥基本理化特征

Table 1 Physico-chemical characteristics of pretreated

指标	sludge and inoculums	
	热水解污泥	接种污泥
pH	5.87	7.69
电导率/mS·cm ⁻¹	4.61	14.25
TS/%	6.20	5.08
VS/%	3.98	2.40
VS/TS/%	64.19	47.24
甲基汞/ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	1.66 ± 0.50	0.83 ± 0.10
总汞/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	4.57 ± 1.21	6.18 ± 0.09
SCOD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$26\,340.00 \pm 282.84$	$5\,662.50 \pm 74.25$
蛋白质/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$10\,526.83 \pm 115.29$	$1\,933.02 \pm 29.64$
多糖/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$3\,449.45 \pm 229.46$	820.59 ± 168.05
氨氮/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	572.00 ± 18.38	$2\,557.50 \pm 30.41$
磷酸盐/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	64.80 ± 1.70	64.80 ± 0.57

1.2 实验方法

本实验装置采用全自动甲烷潜势(Biochemical methane potential, BMP)测试系统(AMPTS II, Bioprocess Control, 瑞典),水浴锅控制厌氧消化温度(37 ± 0.5)℃.为模拟投加硫酸盐后污泥中汞的迁移转化情况,本实验未向污泥中投加汞源,以污泥中原有汞作为汞源.实验设置了4个硫酸盐投加梯度和一个空白对照,无水硫酸钠的投加量(以TS计)分别为50、100、200和400 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,空白对照组未投加无水硫酸钠.厌氧消化单元由15个配置全自动内置搅拌系统的反应瓶构成,有效体积为1.4 L,反应前通氮气3 min排除体系内空气,接种污泥与剩余污泥的接种($\text{VS}_{\text{接种污泥}}/\text{VS}_{\text{热水解污泥}}$)比为1,每组实验设置3个平行.

1.3 分析方法与质量控制

采集的污泥样品经冷冻干燥机(FD-1A-50,北京博医康仪器有限公司)于-50℃冷冻干燥后,研磨并过100目筛,置于4℃条件下保存待测.污泥中总汞(THg)采用固体测汞仪(Hydra II,美国利曼)测定.污泥甲基汞(MeHg)采用溶剂萃取-乙基化衍生-气相色谱与冷原子荧光光谱联用法(GC-CVAFS)^[16]测定.样品分析过程中采用空白实验、平行样控制及标准物质测定进行质量控制.污泥总汞以沉积物标准物质GSS-27作为质控样品,其标定为116 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,实际测定值为(108.80 ± 2.49) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($n=5$),回收率为93.79%.沉积物标准参考物质ERM-CC580中MeHg浓度为(75 ± 4) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,实验测得MeHg浓度为(70.99 ± 7.19) $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($n=5$),测定回收率为94.65%.

污泥pH和电导率通过pH计(FE20K, Mettler Toledo)和电导率仪(Multi 3420)进行测定,TS和VS通过重量法^[17]测定;污泥稀释离心并经0.45 μm

滤膜过滤后,保留滤液用于常规理化指标测定. SCOD 采用试剂盒(HACH, US)测定,正磷酸盐采用钼锑抗分光光度法测定,溶解性蛋白质和多糖分别采用修正的 Frølund 等^[18]和 DuBois 等^[19]报道的分光光度法测定,总有机碳(TOC)采用总有机碳分析仪(TOC-L, Japan)测定,污泥上清液中硫元素、铁元素经消解后采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, OPTIMA, 美国珀金埃尔默)测定,挥发性脂肪酸(Volatile fatty acids, VFAs)由气相色谱(Shimadzu, Japan)测定,检测器为火焰离子化检测器(FID),色谱柱为 HP-FFAP 毛细管柱(0.25 mm × 25 m),进样口温度为 220℃,检测器温度为 250℃.

2 结果与讨论

2.1 总汞

污泥厌氧消化不同时期总汞(THg)含量变化如图 1 所示,初始污泥中总汞质量为 $(3.26 \pm 0.18) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,随着厌氧消化进行,污泥中总汞含量在逐渐增加. 厌氧消化结束时,空白组及硫酸盐投加组(梯度由低到高)污泥中总汞质量分别为 (4.87 ± 0.04) 、 (4.40 ± 0.36) 、 (4.32 ± 0.02) 、 (4.20 ± 0.28) 和 $(4.52 \pm 0.26) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,低于文献[20]中报道的北京市剩余污泥总汞含量 $[(7.16 \pm 3.56) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$,满足我国园林绿化用泥质^[21]、土地改良用泥质^[22]中酸性土壤($\text{pH} < 6.5$)的限值要求($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),但超过我国污泥农用标准^[23]中关于 A 级污泥的限值要求($3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). 污泥总汞含量增加主要是因为污泥有机物分解产甲烷后产生的浓缩效应.

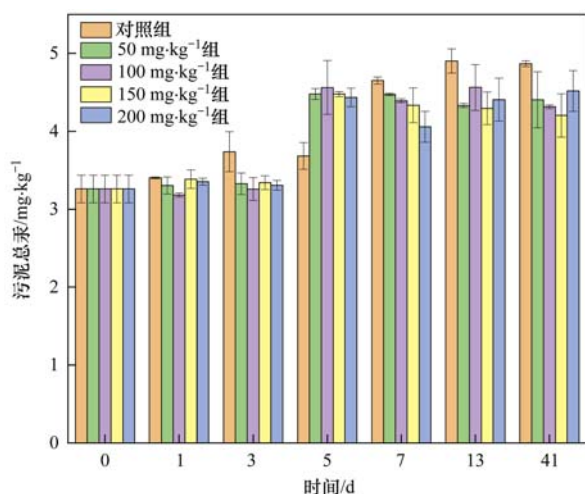


图 1 污泥总汞含量变化

Fig. 1 Variation of total mercury content in sludge

结合厌氧消化前后污泥浓度(TS)变化,本研究对总汞进行质量衡算. 厌氧消化初始时污泥 TS 为 5.68%,初始污泥量为 1.4 kg,经计算厌氧消化初始污泥中总汞质量为 259.24 μg ,厌氧消化结束时实验组

污泥浓度分别为 4.40%、4.71%、4.62%、4.65% 和 4.55%,计算得到总汞质量分别为 246.00、245.76、228.73、224.29 和 236.25 μg ,低于厌氧消化初始时刻. 这一方面可能由于厌氧消化过程中样品采集造成了总汞含量的损失,另一方面,在避光厌氧条件下, Hg^{2+} 在微生物和矿物质颗粒的作用下通过多种反应途径还原生成气态单质汞(Hg^0)^[24],跟随甲烷气体逸出,造成污泥总汞含量的损失.

2.2 甲基汞

污泥厌氧消化过程中甲基汞含量变化如图 2 所示,初始污泥中甲基汞含量为 $(0.494 \pm 0.05) \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,厌氧消化结束时各实验组污泥(干重)甲基汞含量分别为 (0.69 ± 0.05) 、 (0.88 ± 0.14) 、 (0.67 ± 0.05) 、 (0.98 ± 0.12) 和 $(0.80 \pm 0.10) \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,甲基汞含量大幅增加,这是由于厌氧消化过程污泥有机物消减,甲基汞随着浓缩效应而致含量增加,因此,从含量变化难以判断汞甲基化的发生.

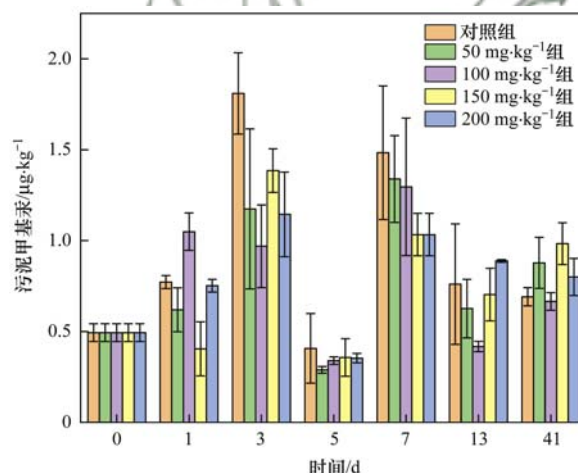


图 2 污泥甲基汞含量变化

Fig. 2 Variation of methylmercury content in sludge

结合污泥浓度的变化,计算厌氧消化不同阶段污泥中甲基汞总量的净增量(图 3). 厌氧消化的前 3 d,污泥中甲基汞总量增量及甲基汞含量(图 2)呈现增加趋势,厌氧消化第 3 d,空白对照组的甲基汞总量增量甚至达到 73.89 ng,是初始污泥甲基汞总量的 1.83 倍,投加硫酸盐的实验组污泥甲基汞总量也有不同程度的增加,但低于空白对照组,说明该阶段污泥中发生了汞的甲基化作用,并且硫酸盐可能使汞甲基化进程受到了抑制. 厌氧消化初始汞的甲基化可能与污泥中大量存在的有机物有关,高温热水解过程使污泥中有机物降解释放,与此同时,污泥中不易溶解的有机物和高分子化合物(如蛋白质和多糖等)被水解酶降解为可溶性小分子有机物(如氨基酸和脂肪酸等)^[25],增加了汞甲基化微生物的营养物质,使得微生物的活性增强,从而有利于甲基

化的发生^[26]. 到第5 d时, 污泥甲基汞含量大幅度减小(图2), 污泥中甲基汞总量增量呈现负值(图3), 这期间发生了汞的去甲基化. 厌氧条件下主要发生汞的氧化去甲基化^[27], 这由硫酸盐还原菌和产甲烷菌驱动, 将甲基汞氧化为 $\text{Hg}(\text{II})$ 、 CO_2 和少量甲烷^[28]. 汞的去甲基化是微生物的一种解毒机制, 在厌氧消化的第3~5 d, 由于污泥总汞含量迅速增加(图1), 微生物受到汞的胁迫从而加快了汞的去甲基化进程. 厌氧消化第7 d, 污泥中甲基汞总量大幅度增长, 第13 d时又呈现负增长.

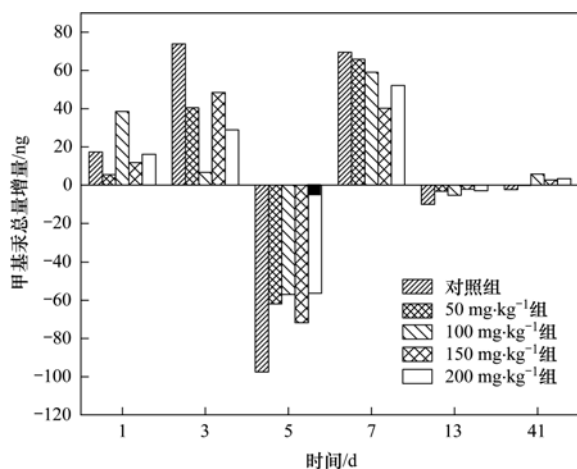


图3 厌氧消化不同阶段污泥中甲基汞总量增量
Fig. 3 Increment of total methylmercury in sludge at different stages of anaerobic digestion

如图4所示, 上清液中溶解态甲基汞(DMeHg)浓度与污泥中总甲基汞含量呈现基本相同的变化趋势, 厌氧消化初始时污泥上清液中溶解态甲基汞的浓度为 $(15.00 \pm 1.11) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 厌氧消化结束时各实验组污泥上清液中溶解态甲基汞浓度分别为 (79.93 ± 8.22) 、 (48.52 ± 4.04) 、 (59.61 ± 3.21) 、 (66.12 ± 5.30) 和 $(62.14 \pm 1.00) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别增加了426.67%、223.47%、297.4%、340.8%和314.27%.

甲基汞占总汞的比值(MeHg/THg)可间接反映汞的甲基化能力^[29], 不同实验组甲基汞占总汞的比例如图5所示, 比值范围为0.006%~0.048%, 相比于土壤和沉积物^[30, 31], 厌氧消化污泥中MeHg/THg比值较低, 可能与厌氧消化体系中活性汞含量较低, 大部分汞以残渣态形式存在^[32]有关, 并且污泥中丰富的有机质可能对 Hg^{2+} 具有络合作用^[33], 降低汞的生物有效性. 污泥MeHg/THg比值与污泥中甲基汞总量衡算呈现一致的结果, 在厌氧消化前3 d, 各实验组污泥MeHg/THg比值随反应的进行而增加, 达到最大值, 而在第5 d, MeHg/THg比值降低, 第7 d, MeHg/THg比值再次增加, 而后续的MeHg/THg比值变化较小.

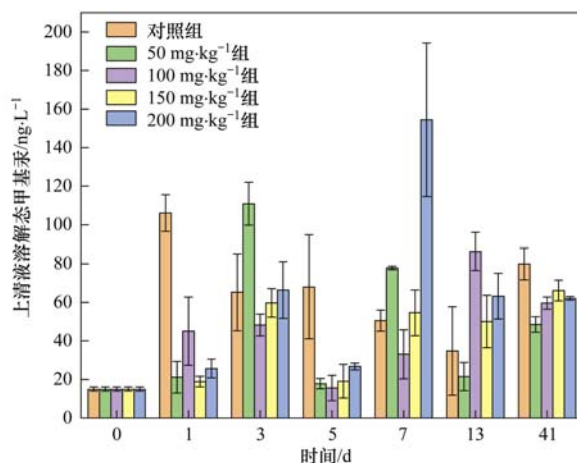


图4 污泥上清液中溶解态甲基汞含量变化

Fig. 4 Variation of DMeHg in sludge supernatant

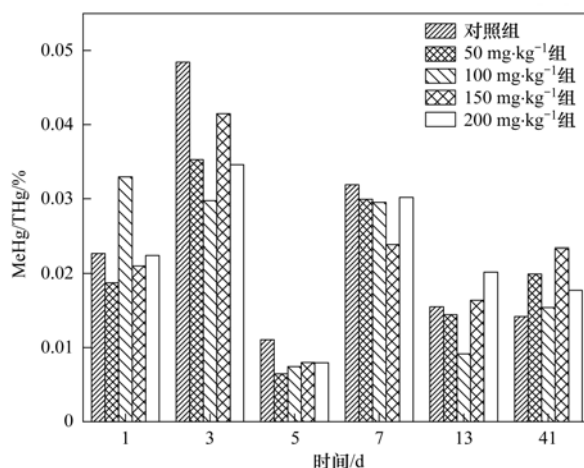


图5 厌氧消化不同阶段污泥 MeHg/THg 变化

Fig. 5 Variation of MeHg/THg in sludge at different stages of anaerobic digestion

通过分析厌氧消化不同阶段甲基汞含量变化、甲基汞总量增量变化及甲基汞占总汞的比值发现, 污泥厌氧消化过程中汞的形态发生了迁移转化, 在前3 d和第5~7 d发生了汞的甲基化, 而在第3~5 d及第7~13 d, 汞发生了去甲基化过程, 这表明污泥厌氧消化过程是汞形态转化的场所, 发生着汞甲基化和去甲基化的动态变化.

2.3 污泥中甲基汞含量与环境因素相关性分析

汞的甲基化过程受多种环境因素的影响, 包括pH、含硫化合物、微生物、 $\text{Fe}^{[12]}$ 和有机质^[34]等. 本研究通过冗余分析(redundancy analysis, RDA)考察污泥厌氧消化过程中汞形态变化与污泥常规理化参数的关系, 揭示厌氧消化过程中汞形态迁移转化与环境因子间的关联. 本研究将污泥中总汞、甲基汞和溶解态甲基汞作为物种变量, 上清液Fe和pH等环境因子作为解释变量, 结果如图6所示. 厌氧消化不同阶段污泥聚合在不同象限, 表明污泥总汞、甲基汞、溶解态甲基汞含量在厌氧消化不同阶段存在

显著差异. 污泥中甲基汞含量与丙酸、异丁酸、异戊酸、Fe 和 TOC 正相关, 表明污泥中有机质、适量 Fe 可能对甲基化过程具有促进作用, 同时污泥汞甲基化还受到 VFAs 的影响, 这可能与 VFAs 为异养型硫酸盐还原菌利用有关^[35]. 污泥上清液中溶解态甲基汞与污泥中甲基汞总含量呈正相关, 而总汞含量与甲基汞含量呈现负相关, 这可能是由于厌氧消化系统中生物可利用汞的比例较低. 蛋白质和 pH 值均与甲基汞含量呈负相关, 表明厌氧消化过程中蛋白质的变化和较高的 pH 值均可能是汞甲基化的制约因素. 含硫蛋白质在发酵型细菌和产甲烷菌的作用下释放出含硫氨基酸^[35], 从而抑制了甲基化过程; 而 pH 对汞甲基化的影响相关研究表明, 酸性条件有利于甲基汞的形成^[27], 碱性条件可能抑制汞的甲基化. 厌氧消化不同阶段各实验组 pH 变化范围为 7.54 ~ 7.98 (图 7), 整个过程污泥 pH 为碱性, 并且在第 5 d 各组污泥 pH 达到最大值, 而甲基汞含量最低 (图 2), 净增量为最大负值 (图 3); 第 7 d 时, 由于污泥中未被高温热水解过程降解的大分子有机物开始水解, VFAs 发生了累积, 各实验组总 VFAs 平均浓度 (5 d) 由 $(552.25 \pm 129.06) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 升高至 $(1168.97 \pm 414.12) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中不同实验组丙酸平均含量为第 5 d 的 2.3 ~ 7.6 倍, 例如, 第 5 d 不同实验组丙酸均值为 $(104.26 \pm 3.23) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 第 7 d 不同实验组丙酸均值为 $(443.90 \pm 209.85) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 异丁酸和异戊酸也有不同程度的增加, 污泥 pH 降

低, 而污泥中甲基汞含量 (图 2) 及甲基汞总量净增量 (图 3) 均增加. Mcfarland 等^[36]的研究表明, 厌氧消化过程 pH 值从 6.7 升高到 8.2 时, 溶解性硫化物浓度随之增加, 由 $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $61 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以, 厌氧消化过程中较高的 pH 值是抑制汞甲基化的关键因素之一, 并且 pH 变化可能与溶解性硫化物的浓度密切相关.

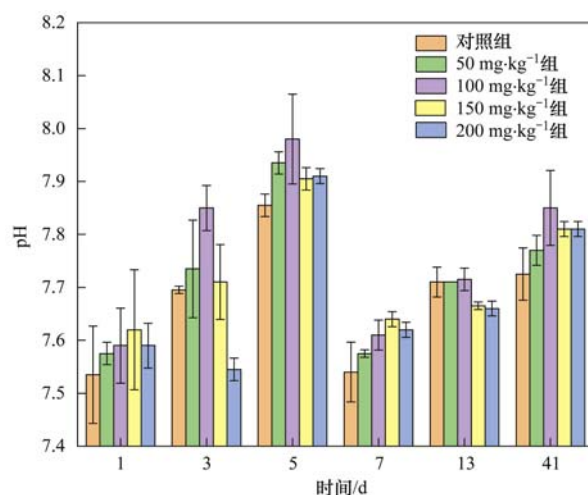


图 7 厌氧消化不同阶段污泥 pH 变化

Fig. 7 Variation of pH in sludge at different stages of anaerobic digestion

2.4 污泥厌氧消化过程中硫的迁移转化

厌氧条件下硫的转化途径有生物转化和非生物转化. 生物转化有两种途径: ①硫酸盐还原菌主导, 将硫酸盐还原为硫化物^[37]; ②含硫蛋白质在厌氧发酵细菌和产甲烷菌的作用下降解为含硫氨基酸等^[38]. 硫的非生物转化是物理化学转化, 一部分硫可通过与金属离子 (Fe^{2+} 、 Hg^{2+}) 形成沉淀-溶解平衡进行, 另一部分遵循硫化氢的解离和溶解平衡规律^[35]. 硫酸盐还原菌的代谢过程不仅与硫的迁移转化相关, 同时也与汞的甲基化途径有关. 硫酸盐可提高硫酸盐还原菌的活性, 但同时也产生代谢产物硫化物. 有研究表明^[12, 13], 硫酸盐对汞的甲基化具有促进作用, 而本研究中, 硫酸盐投加浓度梯度的变化对汞甲基化的促进作用并不明显 ($P = 0.93 > 0.05$). 通过对污泥上清液中 S 元素浓度测定发现 (图 8), 厌氧消化前 3 d, 污泥上清液中硫元素浓度呈梯度变化, 高硫酸盐投加组, 硫化物浓度较高, 随反应的进行, HgS^0 逐渐被生物可利用性较低的二硫配合物 HgHS_2^- 和 HgS_2^{2-} 所取代^[39], 体系中甲基汞也可与硫化氢反应生成可挥发性二甲汞^[40], 抑制甲基汞的产生, 这可能是厌氧消化初期, 硫酸盐投加反而导致甲基汞增量低于空白对照组的原因. 此后, 各实验组上清液中 S 元素浓度差别较小, 分析可能是投加的硫酸盐在硫酸盐还原菌的作用下还原为

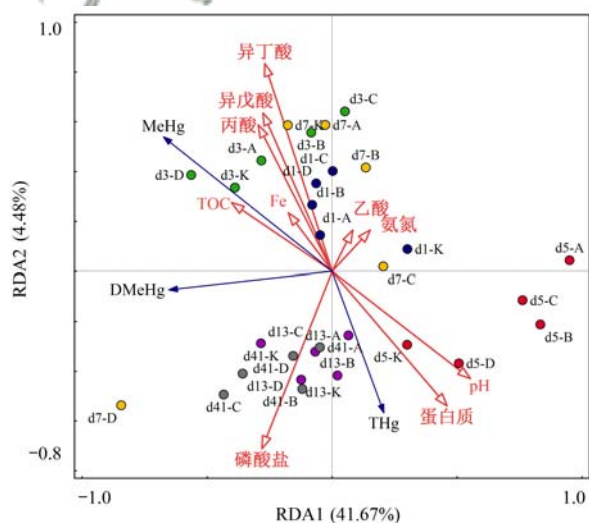


图 6 污泥汞形态与环境因素的冗余分析

Fig. 6 RDA of mercury morphology and environmental factors in sludge

蓝色箭头为物种变量; 红色箭头为解释变量; d 代表厌氧消化时间, 不同颜色分别代表厌氧消化不同时间, K、A、B、C 和 D 分别代表对照组及硫酸盐投加量为 50、100、150 和 200 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的实验组, 其中靛蓝表示第 1 d, 绿色表示第 3 d, 红色表示第 5 d, 黄色表示第 7 d, 紫色表示第 13 d, 灰色表示第 41 d

S^{2-} ,而 S^{2-} 又与污泥中的 Fe^{2+} 和 Hg^{2+} 等金属离子形成沉淀,通过吸附和协同作用固定金属离子,降低游离 S^{2-} 浓度间接抑制硫的迁移转化^[41].由表2可知,污泥常见含硫电解质溶度积常数(K_{sp})由大到小顺序为: $FeS > \beta\text{-ZnS} > \alpha\text{-ZnS} > CdS > PbS > CuS > HgS(\text{黑色}) > HgS(\text{红色})$,硫酸盐还原产物 S^{2-} 可降低生物利用的溶解态汞含量,一方面硫酸盐的投加在厌氧消化前期抑制汞的甲基化,另一方面厌氧消化后期不同实验组硫酸盐浓度均衡,难以进一步影响汞的甲基化.

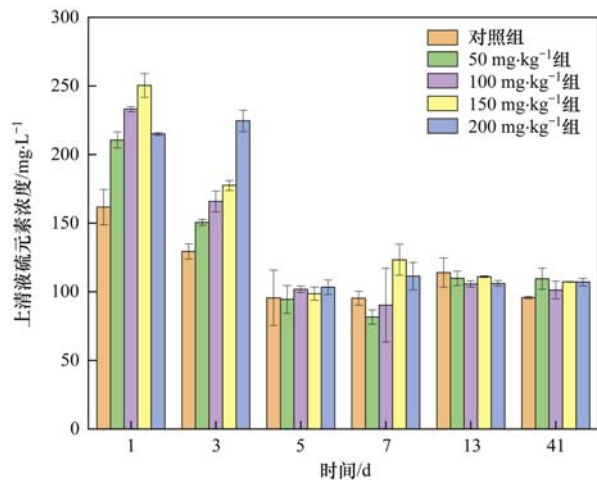


图8 上清液硫元素含量变化
Fig. 8 Variation of S element content in supernatant

表2 含硫难溶电解质溶度积常数^[42]

Table 2 Sulfur-containing insoluble electrolyte solubility product constant

化合物	K_{sp}	化合物	K_{sp}
CuS	6.3×10^{-36}	HgS(黑色)	1.6×10^{-52}
FeS	6.3×10^{-18}	HgS(红色)	4.0×10^{-53}
CdS	8.0×10^{-27}	$\alpha\text{-ZnS}$	1.6×10^{-24}
PbS	8.0×10^{-28}	$\beta\text{-ZnS}$	2.5×10^{-22}

3 结论

(1)基于热水解的污泥厌氧消化过程发生了汞的甲基化和去甲基化,该过程主要发生在厌氧消化前期,这可能与厌氧消化初期污泥中大量存在的有机物有关;厌氧消化过程中污泥 $MeHg/THg$ 比值较低,这与污泥中大量存在的残渣态汞密切相关.

(2)RDA 分析结果表明,污泥厌氧消化过程中汞的甲基化受多种环境因素的影响,其中适量Fe的存在、有机质以及挥发性脂肪酸可能对汞的甲基化具有促进作用,而蛋白质、较高的pH值可能是该过程中汞甲基化的抑制因素.

(3)硫酸盐的投加导致厌氧消化前期汞甲基化受到一定抑制,后期影响较小.厌氧消化初期,硫酸盐还原为 S^{2-} ,高硫酸盐投加组硫化物浓度较高,易与

Hg^{2+} 生成沉淀,降低汞的生物有效性;厌氧消化后期,由于 S^{2-} 易与污泥中的金属离子形成难溶沉淀,抑制了硫的迁移转化,难以继续影响汞的甲基化.

参考文献:

[1] Yang G, Zhang G M, Wang H C. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China[J]. Water Research, 2015, **78**: 60-73.

[2] 刘学娅,赵亚洲,冷平生. 城市污泥的土地利用及其环境影响研究进展[J]. 农学报, 2018, **8**(6): 21-27.

Liu X Y, Zhao Y Z, Leng P S. Land use of municipal sludge and its environmental impacts: research progress [J]. Journal of Agriculture, 2018, **8**(6): 21-27.

[3] 王宁,刘清伟,职音,等. 中国城市污泥中汞含量的时空分布特征[J]. 环境科学, 2018, **39**(5): 2296-2305.

Wang N, Liu Q W, Zhi Y, et al. Spatial and temporal variation of mercury in municipal sewage sludge in China [J]. Environmental Science, 2018, **39**(5): 2296-2305.

[4] 吕丰锦,刘俊新. 我国南北方城市污水处理厂污泥性质比较分析[J]. 给水排水, 2016, **52**(S1): 63-66.

[5] 李天国,王利军,徐晓军,等. 西安市市政污水厂剩余污泥中重金属形态特征及潜在生态风险评价[J]. 城市环境与城市生态, 2014, **27**(4): 6-10.

Li T G, Wang L J, Xu X J, et al. Morphological characteristics of heavy metals in sewage sludge and their potential ecological risk assessment in Xi'an, (Shaanxi) [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2014, **27**(4): 6-10.

[6] 薛万来,李法虎. 污泥不同利用形式及利用量对土壤生态环境的影响[J]. 生态科学, 2018, **37**(4): 130-137.

Xue W L, Li F H. Effects of short-term land use of sewage sludge on soil environmental quality [J]. Ecological Science, 2018, **37**(4): 130-137.

[7] 余亚伟,杨雨谔,张成,等. 施用污泥堆肥品对土壤和植物总汞及甲基汞的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(1): 405-411.

Yu Y W, Yang Y H, Zhang C, et al. Effect of sewage sludge compost products application on total mercury and methylmercury in soil and plants [J]. Environmental Science, 2017, **38**(1): 405-411.

[8] Mao Y X, Cheng L, Ma B J, et al. The fate of mercury in municipal wastewater treatment plants in china: Significance and implications for environmental cycling[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **306**: 1-7.

[9] Avramescu M L, Yumvihoze E, Hintelmann H, et al. Biogeochemical factors influencing net mercury methylation in contaminated freshwater sediments from the St. Lawrence River in Cornwall, Ontario, Canada [J]. Science of the Total Environment, 2011, **409**(5): 968-978.

[10] Hamelin S, Amyot M, Barkay T, et al. Methanogens: principal methylators of mercury in lake periphyton [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(18): 7693-7700.

[11] Fleming E J, Mack E E, Green P G, et al. Mercury methylation from unexpected sources: molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2006, **72**(1): 457-464.

[12] Han S, Obratsova A, Pretto P, et al. Sulfide and iron control on mercury speciation in anoxic estuarine sediment slurries [J]. Marine Chemistry, 2008, **111**(3-4): 214-220.

[13] 贾钦,朱雪梅,王琪,等. 微生物对汞矿区农田土壤汞甲基化的影响[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 3020-3027.

Jia Q, Zhu X M, Wang Q, et al. Effects of microbial activities on mercury methylation in farmland near mercury mining area [J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 3020-3027.

- [14] Hollweg T A, Gilmour C C, Mason R P. Methylmercury production in sediments of Chesapeake Bay and the mid-Atlantic continental margin [J]. *Marine Chemistry*, 2009, **114** (3-4): 86-101.
- [15] 宋晓雅. 小红门污泥热水解厌氧消化项目运行两周年之回顾 [J]. *中国给水排水*, 2018, **34**(22): 116-122.
Song X Y. Review of biennial operation of Xiaohongmen thermal hydrolysis anaerobic digestion system [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, **34**(22): 116-122.
- [16] 顾昱晓, 孟梅, 邵俊娟, 等. 在线吹扫捕集-气相色谱-原子荧光光谱法测定土壤中甲基汞 [J]. *分析化学*, 2013, **41**(11): 1754-1757.
- [17] CJ/T 221-2005, 城市污水处理厂污泥检验方法 [S].
- [18] Frølund B, Griebe T, Nielsen P H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1995, **43**(4): 755-761.
- [19] DuBois M, Gilles K A, Hamilton J K, *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances [J]. *Analytical Chemistry*, 1956, **28**(3): 350-356.
- [20] 杨妍妍, 李金香, 刘亚平, 等. 北京城市污水处理厂污泥中重金属污染状况及潜在生态风险分析 [J]. 2019, **41** (9): 1098-1102, 1107.
Yang Y Y, Li J X, Liu Y P, *et al.* Pollution feature and assessment of potential ecological risk of heavy metals in municipal sludge from wastewater treatment plants in Beijing [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2019, **41**(9): 1098-1102, 1107.
- [21] GB/T 23486-2009, 城镇污水处理厂污泥处置园林绿化用泥质 [S].
- [22] GB/T 24600-2009, 城镇污水处理厂污泥处置土地改良用泥质 [S].
- [23] GB 4284-2018, 农用污泥污染物控制标准 [S].
- [24] 冯新斌, 仇广乐, 付学吾, 等. 环境汞污染 [J]. *化学进展*, 2009, **21**(2): 436-457.
Feng X B, Qiu G L, Fu X W, *et al.* Mercury pollution in the environment [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, **21**(2): 436-457.
- [25] Appels L, Baeyens J, Degre J, *et al.* Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2008, **34**(6): 755-781.
- [26] 阴皎阳, 尹大强, 王锐. 沉积物中汞的甲基化研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2014, **9**(5): 819-831.
Yin J Y, Yin D Q, Wang R. Research progress on mercury methylation in sediments [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2014, **9**(5): 819-831.
- [27] 毕丽, 贺纪正, 张丽梅, 等. 环境中汞微生物转化研究进展 [J]. *环境化学*, 2018, **37**(11): 2359-2367.
Bi L, He J Z, Zhang L M, *et al.* Microbial transformations of mercury in the environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, **37**(11): 2359-2367.
- [28] Oremland R S, Culbertson C W, Winfrey M R. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures: involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1991, **57**(1): 130-137.
- [29] Sunderland E M, Gobas F A P C, Branfireun B A, *et al.* Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in coastal sediments [J]. *Marine Chemistry*, 2006, **102** (1-2): 111-123.
- [30] 王欣悦, 唐振亚, 张成, 等. 长期不同耕作方式下紫色水稻土和上覆水中汞及甲基汞的分布特征 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(3): 910-916.
Wang X Y, Tang Z Y, Zhang C, *et al.* Effects of long-term different tillage methods on mercury and methylmercury contents in purple paddy soil and overlying water [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(3): 910-916.
- [31] 王立军, 刘亮, 马新东, 等. 大连湾表层沉积物中总汞和甲基汞的分布及影响因素 [J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(6): 1026-1032.
Wang L J, Liu L, Ma X D, *et al.* Total mercury and methylmercury distributions in surface sediment in Dalian Bay and the factors driving the distributions [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(6): 1026-1032.
- [32] 刘英霞, 杨启霞, 常显波. 烟台市污水处理厂污泥中重金属的形态分析 [J]. *安徽农业科学*, 2008, **36** (27): 11977-11978, 11984.
Liu Y X, Yang Q X, Chang X B. Analysis on the forms of heavy metals in the sludge of Yantai wastewater treatment plant [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2008, **36** (27): 11977-11978, 11984.
- [33] Poulin B A, Ryan J N, Tate M T, *et al.* Geochemical factors controlling dissolved elemental mercury and methylmercury formation in Alaskan wetlands of varying trophic status [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53** (11): 6203-6213.
- [34] 彭倩, 朱慧可, 钟寰, 等. 腐殖酸对汞污染稻田中甲基汞行为的影响 [J]. *生态与农村环境学报*, 2015, **31** (5): 748-752.
Peng Q, Zhu H K, Zhong H, *et al.* Effects of humic acid on behaviors of methylmercury in Hg-contaminated paddy soil [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2015, **31**(5): 748-752.
- [35] 段妮娜. 污泥厌氧消化系统中硫转化的主要途径及影响因素 [J]. *环境工程*, 2017, **35**(12): 129-133, 148.
Duan N N. Main approaches and influencing factors of sulfur in sludge anaerobic digestion system [J]. *Environmental Engineering*, 2017, **35**(12): 129-133, 148.
- [36] Mcfarland M J, Jewell W J. *In situ* control of sulfide emissions during the thermophilic (55°C) anaerobic digestion process [J]. *Water Research*, 1989, **23**(12): 1571-1577.
- [37] Goorissen H P, Stams A J M, Hansen T A. Methanol utilization in defined mixed cultures of thermophilic anaerobes in the presence of sulfate [J]. *Fems Microbiology Ecology*, 2004, **49** (3): 489-494.
- [38] 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.
- [39] Benoit J M, Mason R P, Gilmour C C. Estimation of mercury-sulfide speciation in sediment pore waters using octanol-water partitioning and implications for availability to methylating bacteria [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, **18** (10): 2138-2141.
- [40] 刘金铃, 丁振华. 汞的甲基化研究进展 [J]. *地球与环境*, 2007, **35**(3): 215-222.
Liu J L, Ding Z H. Progress in research on mercury methylation in environment [J]. *Earth and Environment*, 2007, **35** (3): 215-222.
- [41] Zhao L, Qiu G L, Anderson C W N, *et al.* Mercury methylation in rice paddies and its possible controlling factors in the Hg mining area, Guizhou province, Southwest China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **215**: 1-9.
- [42] 邵学俊, 董平安, 魏益海. 无机化学-下册 [M]. (第二版). 武汉: 武汉大学出版社, 2003. 489-491.

CONTENTS

Evolution of the Distribution of PM _{2.5} Concentration in the Yangtze River Economic Belt and Its Influencing Factors	HUANG Xiao-gang, ZHAO Jing-bo, CAO Jun-ji, <i>et al.</i>	(1013)
Chemical Characteristics and Source Apportionment of Water-Soluble Ions in Atmosphere Aerosols over the East China Sea Island During Winter and Summer	FANG Yan, CAO Fang, FAN Mei-yi, <i>et al.</i>	(1025)
Analysis of Chemical Components and Sources of PM _{2.5} During Autumn and Winter in Yangquan City	WANG Cheng, YAN Yu-long, XIE Kai, <i>et al.</i>	(1036)
Chemical Compositions and Sources of <i>n</i> -Alkanes and Saccharides in PM _{2.5} from Taian City During the Summer	YI Ya-nan, HOU Zhan-fang, YANG Qian-cai, <i>et al.</i>	(1045)
Physical and Chemical Characteristics of Atmospheric Particles in Autumn in Mt. Huangshan	BIAN Yi-shu, YIN Yan, WANG Hong-lei, <i>et al.</i>	(1056)
Characteristics of Aerosol Optical Depth in the Urban Area of Beibei and Its Correlation with Particle Concentration	ZENG Wei, HAO Qing-ju, ZHAO Zhong-jing, <i>et al.</i>	(1067)
Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industries in Zibo	WANG Yu-yan, WANG Xiu-yan, DU Miao, <i>et al.</i>	(1078)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of Atmospheric VOCs in Ezhou City	FU Yu-meng, YANG Hong-gang, LU Min-yu, <i>et al.</i>	(1085)
Producing Coefficients and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Automobile Manufacturing Industry in Zhejiang Province	TENG Fu-hua, YANG Zhong-ping, DONG Shi-bi, <i>et al.</i>	(1093)
Pollution Characteristics of Volatile Organic Compounds Emission from the Metal Packaging Industry Based on Analysis of Process	WANG Di, NIE Lei, ZHAO Wen-juan, <i>et al.</i>	(1099)
Profile Characteristics of VOCs from Wood and Economic Crop Burning	NIU Zhen-zhen, KONG Shao-fei, YAN Qin, <i>et al.</i>	(1107)
Accounting Methods of VOCs Emission Associated with Production Processes in a Fine Chemical Industrial Park	YE Han-yun, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun	(1116)
HONO Observation and Assessment of the Effects of Atmospheric Oxidation Capacity in Changzhou During the Springtime of 2017	SHI Xiao-wen, GE Yi-feng, ZHANG Yu-chan, <i>et al.</i>	(1123)
Analysis of Activity and Its Emissions Trend for Construction Equipment in China	PANG Kai-li, ZHANG Kai-shan, MA Shuai, <i>et al.</i>	(1132)
Air Pollutant Emission Inventory from LTO Cycles of Aircraft in the Beijing-Tianjin-Hebei Airport Group, China	HAN Bo, KONG Wei-kai, YAO Ting-wei, <i>et al.</i>	(1143)
Particle Size Distribution of PM Emission from In-use Gasoline and Diesel Vehicles	WANG Rui-ning, HU Qing-yao, REN Hong-juan, <i>et al.</i>	(1151)
Impact of Parameterization on the Estimation of Ammonia Emissions: A Case Study over the Yangtze River Delta	ZHANG Qi, HUANG Ling, YIN Si-jia, <i>et al.</i>	(1158)
Characteristics and Source Apportionment of Dustfall Pollution in the Coal Mine Area and Surrounding Areas of Wuhai City in Spring	WU Hong-xuan, SHI Chang-qing, ZHANG Yan, <i>et al.</i>	(1167)
Variations of Stable Oxygen and Deuterium Isotopes in River and Lake Waters During Flooding Season Along the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River Regions	LI Jing, WU Hua-wu, ZHOU Yong-qiang, <i>et al.</i>	(1176)
Water Sources and Factors Controlling Hydro-chemical Compositions in the Yiluo River Basin	LIU Song-tao, ZHANG Dong, LI Yu-hong, <i>et al.</i>	(1184)
Chemical Evolution of Groundwater in the Tacheng Basin of Xinjiang in the Process of Urbanization	LÜ Xiao-li, LIU Jing-tao, HAN Zhan-tao, <i>et al.</i>	(1197)
Remote Sensing Monitoring on Spatial Differentiation of Suspended Sediment Concentration in a River-Lake System Based on Sentinel-2 MSI Imaging: A Case for Shengjin Lake and Connected Yangtze River Section in Anhui Province	WANG Hang-hang, WANG Jie, CUI Yu-huan	(1207)
CDOM Optical Characteristics and Related Environmental Factors of High-turbidity Waters on the Loess Plateau	LIANG Xiao-wen, SHAO Tian-tian, WANG Tao	(1217)
Effects of Artificial Destratification and Induced-natural Mixing on Water Quality Improvement in a Drinking Water Reservoir	WEN Cheng-cheng, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i>	(1227)
Effect of Filter Speed and Water Quality on Ammonia Removal in Groundwater Containing Iron, Manganese, and Ammonia at Low Temperature	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i>	(1236)
Long-term Variation Characteristics of Zooplankton Community Structure in Meiliang Bay, Lake Taihu	YANG Jia, ZHOU Jian, QIN Bo-qiang, <i>et al.</i>	(1246)
Community of Benthic Diatoms and Their Relationship with Aquatic Environmental Factors in the Tangwang River, China	XUE Hao, WANG Ye-yao, MENG Fan-sheng, <i>et al.</i>	(1256)
Succession Characteristics and Water Quality Responsiveness Evaluation of FG and MBFG in Yanlong Lake Water Source Ecological Purification System	WANG Lian, LI Xuan, MA Wei-xing, <i>et al.</i>	(1265)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Output and Loss Flux in the Shipanqiu Watershed, Three Gorges Reservoir Area	CHEN Shi-qi, LONG Yi, YAN Dong-chun, <i>et al.</i>	(1276)
Effect of Optimized Fertilization and Biochar Application on Phosphorus Loss in Purple Soil Sloping Farmland	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i>	(1286)
Use of Iron-modified Calcite as an Active Capping Material to Control Phosphorus Release from Sediments in Surface Water Bodies	BAI Xiao-yun, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i>	(1296)
Preparation of Tea Waste Biochar and Its Application in Tetracycline Removal from Aqueous Solution	FAN Shi-suo, LIU Wen-pu, WANG Jing-tao, <i>et al.</i>	(1308)
Adsorption Characteristics of Sulfamethazine on Three Typical Porous High-temperature Modified Solid Waste Materials	WANG Jing, ZHU Xiao-li, HAN Zi-yu, <i>et al.</i>	(1319)
Sorption of Polybrominated Diphenyl Ethers by Virgin and Aged Microplastics	XU Peng-cheng, GUO Jian, MA Dong, <i>et al.</i>	(1329)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Ruxi Tributary of the Three Gorges Reservoir	FANG Zhi-qing, WANG Yong-min, WANG Xun, <i>et al.</i>	(1338)
Distribution and Risk Assessment of OCPs in Surface Water, Sediments, and Fish from Lake Gucheng and Inflow and Outflow Rivers	KAN Ke-cong, GU Xiao-hong, LI Hong-min, <i>et al.</i>	(1346)
Occurrence and Ecological Risk Assessment of Typical Persistent Organic Pollutants in Hengshui Lake	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LÜ Yi-fan, <i>et al.</i>	(1357)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of Typical Organophosphate Esters in Beijing Municipal Wastewater Treatment Plant and the Receiving Water	ZHANG Zhen-fei, LÜ Jia-pei, PEI Ying-ying, <i>et al.</i>	(1368)
Advanced Nitrogen Removal Characteristics of Low Carbon Source Municipal Wastewater Treatment via Partial-denitrification Coupled with ANAMMOX	MA Bin, XU Xin-xin, GAO Mao-hong, <i>et al.</i>	(1377)
Stable Nitrite Accumulation and Phosphorus Removal from High-nitrate and Municipal Wastewaters in a Combined Process of Partial Denitrification and Denitrifying Phosphorus Removal (PD-DPR)	WANG Qiu-ying, YU De-shuang, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(1384)
Start-up of CANON Process and Short-cut Nitrification in a Pilot-scale MBBR Reactor	FU Kun-ming, YANG Zong-yue, LIAO Min-hui, <i>et al.</i>	(1393)
Influence of Antibiotics on the Denitrification Process of Antibiotic Resistant Denitrifying Bacteria and the Analysis of Microbial Community Structure	DAI Sha, LI Peng, PENG Wu-qing, <i>et al.</i>	(1401)
Aerobic Granular Sludge System with Multiple Influent-Aeration Operation Strategy	ZHANG Jie, WANG Yu-ying, LI Dong, <i>et al.</i>	(1409)
Effect of Alkaline Sludge Fermentation Products on the Nitrification Process and Performance	QIU Sheng-jie, LIU Jin-jin, LI Xi-yao, <i>et al.</i>	(1418)
Effect of Sulfate on the Migration and Transformation of Methylmercury in Advanced Anaerobic Digestion of Sludge	HE Xiang-lin, LIU Ji-bao, YIN Yong-guang, <i>et al.</i>	(1425)
Spatial-temporal Variation and Source Change of Heavy Metals in the Cropland Soil in the Industrial City	LI Yan-ling, LU Yi-fu, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i>	(1432)
Assessment and Spatial Characteristics Analysis of Human Health Risk of Heavy Metals in Cultivated Soil	JI Chao, HOU Da-wei, LI Fa-zhi, <i>et al.</i>	(1440)
Microbial Diversity and Physicochemical Properties of Rhizosphere Microenvironment in Saline-alkali Soils of the Yellow River Delta	ZHAO Jiao, XIE Hui-jun, ZHANG Jian	(1449)
Effects of Different Land Use Types on the Molecular Ecological Network of Soil Bacteria	LI Bing, LI Yu-shuang, WEI Jian-bing, <i>et al.</i>	(1456)
Responses of Soil Organic Carbon Fractions to Land Use Types in Hilly Red Soil Regions, China	ZHANG Xiao-fang, ZHENG Sheng-meng, XIA Yin-hang, <i>et al.</i>	(1466)
Effect of Organic Fertilizer and Inorganic Fertilizer Application on N ₂ O Emissions from Fluvo-aquic Soil in the North China Plain	SUN He-yang, WAN Zhong-mei, LIU De-yan, <i>et al.</i>	(1474)
Characteristics of Heavy Metal Absorption by Winter Wheat and Its Quantitative Relationship with Influencing Factors	WANG Yi-wen, RUI Yu-kui, LI Zhong-yang, <i>et al.</i>	(1482)
Effect of Calcium Magnesium Phosphate on Remediation Paddy Soil Contaminated with Cadmium Using Lime and Sepiolite	YAN De-mei, GUO Zhao-hui, HUANG Feng-lian, <i>et al.</i>	(1491)
Passivation and Remediation Effects and Mechanisms of Plant Residual Modified Materials on Lead-Contaminated Soils	FANG Ya-li, ZHU Zong-qiang, ZHAO Ning-ning, <i>et al.</i>	(1498)
Effects of Exogenous Spermidine on Seed Germination and As Uptake and Accumulation of Rice Under As ⁵⁺ Stress	LIU Shu-jin, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i>	(1505)