

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.11  
第41卷 第11期

目次

中国工业源挥发性有机物排放清单 ..... 梁小明, 孙西勃, 徐建铁, 叶代启, 陈来国(4767)

中国水泥排放清单及分布特征 ..... 汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 郭静, 王鹏, 翟文慧, 崔维庚, 汪寿阳, 李时蓓, 董广霞(4776)

环境空气 PM<sub>2.5</sub> 化学组分监测数据审核指标的建立:以长三角地区为例 ..... 张哲, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 郭会琴, 王红丽, 楼晟荣, 陶士康, 陈长虹(4786)

南京江北新区大气颗粒物化学组分的粒径分布特征 ..... 张毓秀, 于兴娜, 刘偲嘉, 安俊琳, 张程(4803)

郑州市 PM<sub>2.5</sub> 化学组分的季节变化特征及来源解析 ..... 张剑飞, 姜楠, 段时光, 孙有昌, 郝祺, 张瑞芹(4813)

山西大学城 PM<sub>2.5</sub> 中元素特征、来源及健康风险评估 ..... 李雪梅, 牟玲, 田妹, 郑利荣, 李杨勇(4825)

2000~2019年中国 PM<sub>2.5</sub> 时空演化特征 ..... 夏晓圣, 汪军红, 宋伟东, 程先富(4832)

北京地区偏南风 and 偏东风条件下污染特征差异 ..... 尹晓梅, 乔林, 朱晓婉, 郭恒, 刘湘雪, 熊亚军(4844)

基于天气背景天津大气污染输送特征分析 ..... 蔡子颖, 杨旭, 韩素芹, 姚青, 刘敬乐(4855)

基于天气分型的上甸子大气本底站臭氧污染气象条件 ..... 吴进, 李琛, 马志强, 孙兆彬, 朱晓婉, 董璠(4864)

基于环境空气中 VOCs 在线监测数据精准识别化工园区 VOCs 排放源 ..... 孙佳宁, 谢绍东(4874)

芜湖市大气挥发性有机物污染特征、大气反应活性及源解析 ..... 高亢, 章慧, 刘梦迪, 赵晓宇, 吴婷, 贾其娜(4885)

密云水库上游白河地表水质对不同空间尺度景观格局特征的响应 ..... 张微微, 李晓娜, 王超, 赵春桥, 史瑞双(4895)

北京密云水库流域水体夏季 DOC 和 DIC 质量浓度及同位素组成初探 ..... 陈吉吉, 郭婧, 徐苏士, 陶蕾, 荆红卫(4905)

2009~2018年太湖湖泛强度变化及其影响因素 ..... 辛华荣, 朱广伟, 王雷松, 李骏, 陆隽(4914)

雷州半岛岭北地区地下水水文地球化学特征 ..... 张宏鑫, 吴亚, 罗炜宇, 陈雯, 刘怀庆(4924)

基于多环境介质氮素和同位素的滦平盆地地下水硝酸盐来源示踪 ..... 孙厚云, 卫晓锋, 贾凤超, 李多杰, 李健, 李霞, 殷志强(4936)

会仙岩溶湿地水体金属元素分布与健康风险评估 ..... 李军, 邹胜章, 梁永平, 林永生, 周长松, 赵一(4948)

太白山自然保护区水体 CDOM 吸收与三维荧光特征 ..... 张文浩, 赵铎霖, 王晓毓, 郝强州, 李喜梅, 高鹏程(4958)

强降雨对平原河网区入湖河道氮、磷影响 ..... 连心桥, 朱广伟, 杨文斌, 朱梦圆, 许海(4970)

长江流域淡水生态系统内分泌干扰物、药物和个人护理品的风险排序 ..... 苏超, 崔严(4981)

嘉兴市城市河网区多环芳烃污染源解析及生态风险评估 ..... 杨延梅, 赵航晨, 孟睿, 何连生, 赵昊, 杜士林, 丁婷婷(4989)

污水处理厂对漓江桂林市河段淡水生物中微塑料累积的影响 ..... 谢元沅, 张清科, 张漓杉, 钟山, 刘俊勇, 侯晓映, 王华, 冯静培, 梁祖鸿, 陈舞阳(4999)

村镇生活污水处理设施抗生素浓度分布规律 ..... 卢亚楠, 郭雅妮, 王坤, 陆伟东, 王拓, 柴玉峰, 柳蒙蒙, 钟慧, 陈梅雪, 魏源送(5008)

冬季小流域水体微生物多样性及影响因素 ..... 朱金山, 秦海兰, 孙启耀, 王宝珍, 高润霞, 郭锐利, 李武斌(5016)

水库热分层期沉积物中有机物特性及对好氧反硝化细菌脱氮的影响 ..... 王彤, 文刚, 黄廷林, 司凡, 王晨旭, 路林超, 林薇(5027)

长三角地区 MBBR 泥膜复合污水厂低温季节微生物多样性分析 ..... 韩文杰, 吴迪, 周家中, 何强, 阚渝姣(5037)

类群划分方法对南亚热带水库夏季浮游植物群落与环境响应关系的影响 ..... 郭芳, 顾继光, 赵剑, 余华章, 肖利娟(5050)

基于决策树的城市黑臭水体遥感分级 ..... 李玲玲, 李云梅, 吕恒, 徐杰, 杨子谦, 毕顺, 许佳峰(5060)

纳米零价铁强化微生物电催化-厌氧膜生物组合反应器抗膜污染能力及其调控机制 ..... 潘阳, 牛承鑫, 支忠祥, 王建辉, 陆雪琴, 戴金山, 甄广印, 孙彤彤, 康娜英(5073)

温度和基质浓度对厌氧氨氧化工艺中 N<sub>2</sub>O 释放的影响 ..... 王丝可, 于恒, 左剑恶(5082)

以污泥发酵液与尾水混合液为补给碳源的 A<sup>2</sup>/O 污染物去除特性 ..... 荣懿, 邵劲博, 于优城, 石恒, 金鹏康(5089)

不同曝气比对连续流亚硝化颗粒污泥运行的影响 ..... 张杰, 劳会妹, 李冬, 魏子清(5097)

中温厌氧消化与高温厌氧消化对污泥重金属风险及稳定性的影响 ..... 田中科, 王芬, 闫钊(5106)

基于 PMF 模型及地统计的土壤重金属健康风险定量评价 ..... 韩琳, 徐夕博(5114)

再开发利用工业场地土壤重金属含量分布及生态风险 ..... 沈城, 刘馥雯, 吴健, 黄沈发, 王敏, 黄波涛(5125)

有机改性蒙脱土对苯的吸附机制和影响因素 ..... 侯静雯, 施维林, 高娟(5133)

硫酸亚铁和硝酸铁施用对根际土壤-水稻系统中镉迁移的影响 ..... 李义纯, 陈勇, 唐明灯, 李林峰, 林晓扬, 王艳红, 许迪豪, 艾绍英(5143)

叶用油菜和孔雀草间作对植物生长和镉累积的影响 ..... 闫秀秀, 徐应明, 王林, 陶雪莹, 孙约兵, 梁学峰(5151)

重金属固定细菌调控土壤铁氧化物阻控小麦 Cd 吸收效应 ..... 王晓宇, 韩辉(5160)

油-稻轮作模式下修复材料对土壤铜修复的持续性影响 ..... 赵颖颖, 李虹川, 胡宏祥, 薛中俊, 刘娜, 吴孟君(5168)

氮肥使用对北方夏玉米季氨挥发的影响 ..... 张薇, 倪邦, 许秀春, 杨轩, 孟凡乔(5176)

生物炭影响下土壤呼吸温度敏感性及其细菌群落结构的变化 ..... 曹坤坤, 张沙沙, 胡学玉, 黄洋(5185)

铜尾矿白羊草重金属含量对叶际和根际真菌群落的影响 ..... 贾彤, 郭婷艳, 王瑞宏, 柴宝峰(5193)

典型水环境微生物源异味物研究进展 ..... 张海涵, 苗雨甜, 黄廷林, 刘凯文, 刘祥, 黄鑫, 杨尚业, 司凡, 李程遥(5201)

广告:国家微生物科学数据中心 ..... (前插)

《环境科学》征订启事(4785) 《环境科学》征稿简则(4947) 信息(5015, 5124, 5132)

# 纳米零价铁强化微生物电催化-厌氧膜生物组合反应器抗膜污染能力及其调控机制

潘阳<sup>1</sup>, 牛承鑫<sup>1</sup>, 支忠祥<sup>1</sup>, 王建辉<sup>1</sup>, 陆雪琴<sup>1,2</sup>, 戴金金<sup>1</sup>, 甄广印<sup>1,3,4\*</sup>, 孙彤彤<sup>1</sup>, 康娜英<sup>1</sup>

(1. 华东师范大学生态与环境科学学院, 上海市城市化生态过程与生态恢复重点实验室, 上海 200241; 2. 崇明生态研究院, 上海 200062; 3. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092; 4. 自然资源部大都市区国土空间生态修复工程技术创新中心, 上海 200062)

**摘要:** 膜污染是厌氧膜生物反应器(anaerobic membrane bioreactor, AnMBR)产业化应用面临的巨大挑战. 本研究构建新型微生物电催化(bio-electrochemical systems, BES)-AnMBR组合反应器, 以探究纳米零价铁(nano-zero-valent iron, nZVI)投加对 BES-AnMBR组合系统膜污染削减和甲烷产生等性能的影响. 结果表明, BES-AnMBR组合系统运行稳定, COD去除率一直维持在95%左右. nZVI投加量(以VS计)为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 运行性能最佳, 跨膜压差(transmembrane pressure, TMP)较对照组降低28.1%, 膜通量亦有轻微增加; 甲烷产量为 $81.3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 $\text{COD}_{\text{removed}}$ 计), 较对照组提高了12.1%. 胞外聚合物(extracellular polymeric substance, EPS)变化和膜阻过滤分析表明, nZVI可以加强EPS分解, 促进膜表面无机和有机富铁结垢层形成, 改善膜污染分布特征, 从而显著缓解膜污染. 本研究将丰富传统AnMBR的基础理论, 为污泥处理与资源化利用提供了新视角.

**关键词:** 厌氧膜生物反应器(AnMBR); 污泥; 微生物电催化系统(BES); 纳米零价铁(nZVI); 膜污染; 甲烷产生

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)11-5073-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202003164

## Enhanced Membrane Anti-fouling Ability of Anaerobic Membrane Bioreactor Equipped with Bio-electrochemical System Using Nano-zero-valent Iron and Its Regulation Mechanism

PAN Yang<sup>1</sup>, NIU Cheng-xin<sup>1</sup>, ZHI Zhong-xiang<sup>1</sup>, WANG Jian-hui<sup>1</sup>, LU Xue-qin<sup>1,2</sup>, DAI Jin-jin<sup>1</sup>, ZHEN Guang-yin<sup>1,3,4\*</sup>, SUN Tong-tong<sup>1</sup>, KANG Na-ying<sup>1</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory for Urban Ecological Processes and Eco-Restoration, School of Ecological and Environmental Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Institute of Eco-Chongming, Shanghai 200062, China; 3. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China; 4. Technology Innovation Center for Land Spatial Eco-restoration in Metropolitan Area, Ministry of Natural Resources, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** Membrane fouling is the biggest challenge of membrane bioreactor industrialization. In this study, a bio-electrochemical system (BES)-anaerobic membrane bioreactor (AnMBR) system was constructed, and the effect of nano-zero-valent iron (nZVI) on membrane anti-fouling ability and methane production was investigated. The results showed that the BES-AnMBR system was stable and the chemical oxygen demand (COD) removal rate was maintained at approximately 95%. The optimum condition was observed to be nZVI  $0.1 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  (VS). Under this condition, transmembrane pressure (TMP) was reduced by 28.1%, the membrane flux had a slight improvement, and methane production was up to  $81.3 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $\text{COD}_{\text{removed}}$ ). This was 12.1% higher than that of the control. In addition, a further analysis of extracellular polymeric substances (EPS) fraction and membrane resistance showed that nZVI enhanced EPS decomposition, promoted the formation of an iron-rich layer of inorganic and organic matters on the membrane surface, and changed the distribution of organics and inorganics, thereby significantly alleviating membrane fouling. This study will enrich basic theory of conventional AnMBR and provide a new solution for efficient sludge treatment and resource utilization.

**Key words:** anaerobic membrane bioreactor (AnMBR); sewage sludge; bio-electrochemical systems (BES); nano-zero-valent iron (nZVI); membrane fouling; methane production

不同于传统厌氧消化系统[如连续搅拌式反应器(continuous stirred tank reactor, CSTR)和上流式厌氧污泥床(up-flow anaerobic sludge bed/blanket, UASB)等], 厌氧膜生物反应器(anaerobic membrane bioreactor, AnMBR)通过引入膜单元, 不仅成功实现水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)和固体停留时间(solild retention time, SRT)的完全分离, 有效保留了厌氧微生物, 加速其富集, 同时亦可大幅缩

减反应器体积, 提高处理能力与净化效果<sup>[1-3]</sup>. 然

收稿日期: 2020-03-15; 修订日期: 2020-05-17

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51808226, 51908217); 中央高校基本科研业务费专项; 上海市“科技创新行动计划”“一带一路”青年科学家交流国际合作项目(17230741100); 上海高校特聘教授(东方学者)计划项目(TP2017041); 上海市扬帆计划项目(19YF1414000)

作者简介: 潘阳(1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源化利用, E-mail: 18019230225@163.com

\* 通信作者, E-mail: gyzhen@des.ecnu.edu.cn

而,当 AnMBR 处理污泥时,也存在一些不足.首先,污泥刚性细胞壁和复杂胞外聚合物结构,导致其水解和甲烷转化效率低下,能源回收有限<sup>[4]</sup>;其次,膜组件在截留微生物、胶体和固体颗粒等物质的同时,大量污染物质也会阻塞膜孔并沉积在膜表面,从而导致膜污染发生,影响 AnMBR 的正常运行.因此,诸多方法已被开发用来强化 AnMBR 反应器的污泥产甲烷效率和抗膜污染能力.如 Xu 等<sup>[5,6]</sup>将在线超声波设备与 AnMBR 结合,在  $3.7 \text{ g} \cdot (\text{L} \cdot \text{d})^{-1}$  (以 VS 计)的高负荷下处理污泥,发现超声波可通过减轻凝胶层中多糖、蛋白质和腐殖质的吸附以控制膜污染.Wandera 等<sup>[7]</sup>将热水解预处理与 AnMBR 相结合,证实了其在甲烷产生、关键微生物富集和净能量输出方面的积极效应.且 AnMBR 在固体去除和能量回收方面均明显优于 CSTR<sup>[8]</sup>.

近年来,纳米零价铁 (nano-zero-valent iron, nZVI) 作为一种新兴功能材料,在地下水和土壤修复以及污染物去除中展现出优越的性能<sup>[9]</sup>;同时在厌氧生物修复中,其亦可与厌氧功能细菌耦合协作,强化集成系统污染物去除效能<sup>[10]</sup>.此外,Zhen 等<sup>[11]</sup>亦将 nZVI 应用于污泥厌氧处理,发现 nZVI 可以有效地破碎 EPS,降低 EPS 质量浓度,同时也可以作为电子供体促进甲烷转化.Zhou 等<sup>[12]</sup>进一步将 nZVI 应用到缺氧/好氧膜生物反应器中,证实 nZVI 可以作为无机絮凝剂,有效推动细小颗粒的凝聚和颗粒化,缓解膜污染.但是,迄今为止,关于 nZVI 在厌氧系统中的行为研究仍然较少,特别是将其应用于 AnMBR 甲烷强化和膜污染原位防控的相关研究仍十分匮乏.

值得注意的,nZVI 在发生氧化还原反应后极易发生钝化现象,会在其表面形成惰性的铁氧化物或氢氧化物,导致其反应活性降低,从而影响处理效果.电化学方法可以有效缓解 nZVI 的钝化,同时可以促进污染物降解并强化其聚集与颗粒化<sup>[13,14]</sup>.此外,相关研究报道证实,电化学系统亦可以促进厌氧系统甲烷转化,提高能源回收效率,并在电场和阳极氧化作用下强化抗膜污染能力,最佳电压范围为  $0.6 \sim 1.0 \text{ V}$ <sup>[15~18]</sup>.

基于此,本研究选用新型微生物电催化 (bio-electrochemical systems, BES)-AnMBR 组合反应器,在固定电压条件下 ( $0.8 \text{ V}$ ),以单一污泥基质为处理对象,探究不同 nZVI 投加量对组合反应器运行性能的影响.通过跨膜压差 (transmembrane pressure, TMP) 上升速率、扫描电子显微电镜-能谱和膜阻分布等分析,探究其抗膜污染能力;通过测定生物气和甲烷产量变化等,探究其对甲烷转化性能的影响,进一步阐明 nZVI 缓解膜污染和强化甲烷产生的内在调控机制,丰富传统厌氧膜生物反应器的基础理论.

## 1 材料与方法

### 1.1 基质和接种物

污水污泥取自上海市某污水处理厂,过 10 目筛去除大颗粒物质后,储存在  $4^\circ\text{C}$  冰箱待用.接种物为本实验室的 AnMBR 消化产物,该反应器在中温条件下 ( $35^\circ\text{C}$ ) 连续运行了 1 a 以上. nZVI 购置于中国冶金研究总院 (北京,中国),粒径为  $500 \text{ nm}$ .表 1 显示了污泥和接种物的基本特征.

表 1 基质和接种物的基本特性<sup>1)</sup>

Table 1 Characteristics of the substrates and inoculum

性质	pH	TS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	VS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	COD/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	PN/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	PS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
接种物	$7.0 \pm 0.1$	$21.2 \pm 0.3$	$13.0 \pm 0.2$	$15.4 \pm 0.7$	$2.8 \pm 0.2$	$3.5 \pm 0.3$	$602.4 \pm 12$
污泥	$7.4 \pm 0.3$	$5.1 \pm 0.6$	$3.0 \pm 0.4$	$5.4 \pm 0.9$	$1.2 \pm 0.2$	$0.5 \pm 0.1$	$170.5 \pm 116.1$

1) TS (total solids) 表示总固体; VS (volatile solids) 表示挥发性固体; COD (chemical oxygen demand) 表示化学需氧量; PN (protein) 表示蛋白质; PS (polysaccharides) 表示多糖;  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  (ammonia) 表示氨氮

### 1.2 实验装置

新型浸没式 BES-AnMBR 组合装置如图 1 所示.膜组件为聚偏二氟乙烯 (PVDF) 平板膜 (久保田,日本),平均膜孔径为  $0.2 \mu\text{m}$ ,有效过滤面积为  $0.116 \text{ m}^2$ .组合电极由碳毡 ( $180 \times 270 \text{ mm}$ ) 和钛网 ( $50 \times 70 \text{ mm}$ ) 组成.将碳毡固定在钛网上,然后将碳毡-钛网组合电极安装在膜组件的两侧.组合电极和膜组件之间的距离约为  $10 \text{ mm}$ .循环水浴 (YCX-6,精宏,中国)用于温度控制.将混合基质手动加入反应器中,通过蠕动泵 (YZ1515X-A,兰格,英国)从膜

组件中排出渗透液.通过位于膜组件和渗透液管线中的数显压力表 (SIN-Y290,联测,中国)读取 TMP.湿式气体流量计 (LMF-1,中国)用于记录生物气产量.生物气循环泵 (JH12-65,中国)用于内部生物气循环,以提供基质混合并冲刷膜表面.此外,直流电源控制器 (乐达,中国)用于外部电压控制.

### 1.3 反应器的启动与运行

新型 BES-AnMBR 总体积为  $15 \text{ L}$ ,工作体积为  $10 \text{ L}$ .反应器运行温度为  $(35.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ ;水力停留时间 (HRT) 为  $10 \text{ d}$ ,对应的膜通量为  $65$

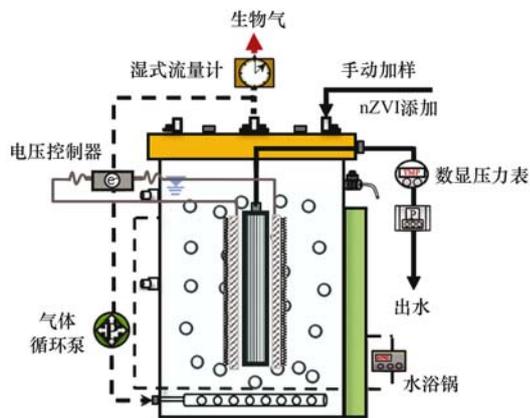


图1 BES-AnMBR 实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of BES-AnMBR system

$L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$ , 固体停留时间 (SRT) 接近于正无穷大; 生物气循环速度为  $5 L \cdot min^{-1}$ , 以间歇模式 (每 3 h 运行 60 s) 运行; 电压设置为 0.8 V. 不同 nZVI 投加量与污泥混合处理后, 立即手动添加至 BES-AnMBR 中, 每天定点进样一次, 每次污泥进量约为 1 L. 整个实验共有 4 个阶段: 第 I 阶段, 原始污泥, 不投加 nZVI; 第 II 阶段, nZVI 投加量 (以 VS 计, 下同) 为  $0.1 g \cdot g^{-1}$ ; 第 III 阶段, nZVI 投加量为  $0.2 g \cdot g^{-1}$ ; 第 IV 阶段, 原始污泥, 不投加 nZVI. 每个阶段持续时间均为固定周期 14 d, 在每个阶段结束后, 进行膜清洗, 并调整 BES-AnMBR 内部 TS 质量浓度, 维持在  $18.0 g \cdot L^{-1}$ .

#### 1.4 胞外聚合物 (EPS) 的提取

热提取方法<sup>[13,19]</sup>用于提取胞外聚合物 (extracellular polymeric substance, EPS) 组分 [可溶性 EPS (S-EPS)、松散结合 EPS (LB-EPS) 和紧密结合 EPS (TB-EPS)]. 具体操作步骤如下: ①将放置于 50 mL 离心管中的 15 mL 污泥悬浮液在  $4^\circ C$  和  $8000 r \cdot min^{-1}$  条件下离心 15 min, 所得上清液即为 S-EPS; ②残留污泥用 0.5% NaCl 溶液 (预热至  $70^\circ C$ ) 稀释至原体积 (15 mL), 即刻用涡流搅拌器 (SCIOGEX MX-S, 美国) 振荡约 1 min, 而后在  $4^\circ C$  和  $8000 r \cdot min^{-1}$  条件下离心 10 min, 所得上清液即为 LB-EPS; ③继续向离心管加入 0.5% NaCl 溶液至 15 mL, 放置于  $60^\circ C$  水浴锅中热处理 30 min, 接着在  $4^\circ C$  和  $8000 r \cdot min^{-1}$  条件下离心 15 min, 所得上清液即为 TB-EPS. 采用  $0.45 \mu m$  滤膜 (PES, 美国) 过滤提取的 EPS 组分, 而后保存于  $4^\circ C$  冰箱中.

#### 1.5 膜过滤阻力测定

采用膜过滤实验<sup>[20,21]</sup>对不同膜污染层阻力进行测定. 简要步骤如下: ①用浸满自来水的海绵擦去膜表面滤饼污泥; ②将膜浸入 0.1% 次氯酸钠 (NaClO) 溶液中 24 h, 除去进入膜孔中的有机污垢;

③将膜浸入  $10 g \cdot L^{-1}$  柠檬酸溶液中 2 h, 以除去膜孔中的无机污垢; ④在海绵清洁之前、海绵清洁之后、NaClO 清洁之后和柠檬酸清洁之后, 都使用自来水测定膜过滤阻力. 通过方程式 (1) 计算膜过滤阻力:

$$TMP/(\mu \times J) = R_t = R_c + R_{or} + R_{in} + R_{ot} \quad (1)$$

式中,  $R_t$  为总膜过滤阻力 ( $m^{-1}$ ); TMP 为跨膜压差 (Pa);  $J$  为渗透通量 [ $m^3 \cdot (m^2 \cdot s)^{-1}$ ];  $\mu$  为自来水黏度 ( $Pa \cdot s$ );  $R_c$  为滤饼层膜过滤阻力 ( $m^{-1}$ );  $R_{or}$  为膜孔有机污垢过滤阻力 ( $m^{-1}$ );  $R_{in}$  为膜孔无机污垢过滤阻力 ( $m^{-1}$ );  $R_{ot}$  为内在和不可逆污垢过滤阻力 ( $m^{-1}$ ).

#### 1.6 扫描电子显微镜-能谱分析 (SEM-EDS)

通过扫描电子显微镜-能谱分析仪 (SEM-EDS, Hitachi S-4800, 日本电子光学公司, 日本), 分析污泥或碳毡电极表面形貌和内部结构. 样品在分析前需要进行预处理, 步骤如下: ①收集样品, 用  $0.1 mol \cdot L^{-1}$  磷酸盐缓冲液 (PBS,  $pH = 7.4$ ) 清洗 3 次, 在  $3000 r \cdot min^{-1}$  下离心约 5 min, 去除上清液; ②用体积分数 2.5% 戊二醛溶液 ( $pH 7.2 \sim 7.4$ ) 在  $4^\circ C$  条件下固定样品 3 ~ 4 h, 再用  $0.1 mol \cdot L^{-1}$  PBS 清洗 6 次; ③随后用 50%、60%、70%、80%、90%、95% 和 100% 乙醇进行脱水, 每次 15 min, 接着空气干燥以进行 SEM-EDS 分析.

#### 1.7 其它测试方法

总固体 (TS)、挥发性固体 (VS) 和化学需氧量 (COD) 根据水和废水标准检验法<sup>[22]</sup>进行测定; 用雷磁 pH 计 (PHS-25, 中国) 测量 pH; 使用 Folin-phenol 试剂法 (Lowry 法)<sup>[23]</sup>测定蛋白质 (PN), 以牛血清蛋白为标样, 最大吸收波长为 750 nm; 使用苯酚-硫酸法<sup>[24]</sup>测定多糖 (PS), 以葡萄糖 (glucose) 为标样, 最大吸收波长为 490 nm; 使用苯酚钠-次氯酸盐法<sup>[22]</sup>测定氨氮 ( $NH_4^+ - N$ ), 以氯化铵 ( $NH_4Cl$ ) 为标样, 最大吸收波长为 630 nm; 通过配备有 TCD 检测器的气相色谱 (7890A, 安捷伦, 美国) 分析生物气组成 (甲烷和二氧化碳); 使用配备有 FID 毛细管柱的气相色谱 (7890GC-5975MS, 安捷伦, 美国) 检测挥发性脂肪酸 (volatile fatty acid, VFAs) 质量浓度; 哈希标准试剂 (哈希, 美国) 用于测定总铁质量浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 理化特性及规律分析

整个运行过程中, 持续监测了 TS、VS、COD、PN、PS 和  $NH_4^+ - N$  的变化规律, 以评估 BES-AnMBR 工艺性能 (图 2). 在第 I 阶段 ( $0.0 g \cdot g^{-1}$ ), 出水 TS 质量浓度保持在约  $1.2 g \cdot L^{-1}$ . 在第 II 阶段 ( $0.1$

$\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 伴随 nZVI 的投加, 出水 TS 质量浓度逐渐从  $1.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  降至  $1.1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 在第 III 阶段 ( $0.2\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 出水 TS 质量浓度进一步下降至  $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . 这归因于 nZVI 的絮凝作用<sup>[14,25]</sup>, 其将一些固体颗粒、有机物或无机物等凝结形成絮凝物, 加强了膜组件对胶体颗粒的截留, 降低了出水 TS. 在第 IV 阶段, 停止投加 nZVI 后, 发现出水 TS 质量浓度由约  $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  上升至  $0.7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  [图 2(a)], 这印证 nZVI 投加是强化 TS 去除的关键因素. 同时, VS 也显示出与 TS 类似的变化趋势 [图 2(b)], 这进一步证实了 nZVI 的促进作用. 此外, 出水 COD、PN 和 PS 质量浓度并无明显变化, 分别保持在约 300、40 和

$15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 对应去除率为 95%、98% 和 98% [图 2(c) ~ 2(e)], 结果表明 nZVI 投加并不会影响 BES-AnMBR 系统中溶解性物质的去除. 相反, Zhou 等<sup>[12]</sup>将 nZVI 应用到缺氧/好氧膜生物反应器中, 发现 nZVI 对污染物的去除具有负面影响, COD 去除效率降低. BES 系统的联用和运行条件的不同可能是导致 nZVI 强化行为差异的主要原因. 正如大部分厌氧消化系统一样<sup>[26,27]</sup>, 本研究中也存在无  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  去除的问题 [图 2(f)], 这归因于 PN 和其他含氮物质的生物降解会不可避免产生  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ , 而 BES 系统和 nZVI 投加对  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的去除并无强化效果.

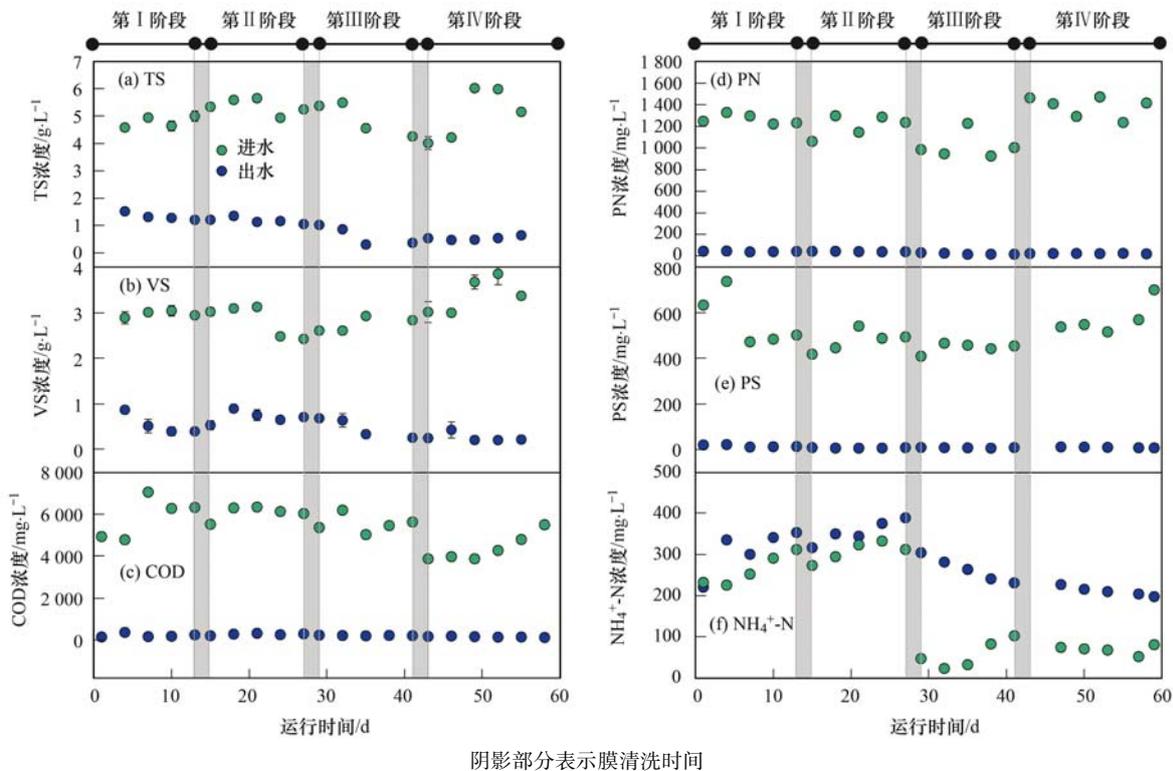


图 2 BES-AnMBR 体系内 TS、VS、COD、PN、PS 和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的全过程变化

Fig. 2 Variations in BES-AnMBR system of TS, VS, COD, PN, PS, and  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  during the entire process

## 2.2 BES-AnMBR 系统运行稳定性分析

pH 和 VFAs 是表征厌氧消化系统稳定性的重要参数<sup>[28,29]</sup>, 图 3 显示了其在 BES-AnMBR 系统运行过程中的变化规律. 伴随 nZVI 的投加, pH 值呈现出明显的上升趋势 [图 3(a)]. 在第 I 阶段 ( $0.0\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), pH 值稳定在 7.0; 第 II 阶段 ( $0.1\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), pH 值很快上升至 7.3; 第 III 阶段 ( $0.2\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), pH 值进一步升高到 7.6; 第 IV 阶段, 停止 nZVI 投加后, pH 值开始缓慢降低至 7.2. 相关研究表明<sup>[30]</sup>, 在厌氧条件下, nZVI 会被迅速氧化为亚铁离子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ), 同时产生  $\text{OH}^-$  ( $\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ,  $\Delta G^0 = -5.02\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 以  $\text{Fe}^0$  计), 从而导致 pH 上升. 而厌氧消化最适 pH 范围为  $6.5 \sim 7.2$ <sup>[29]</sup>, 这说明

nZVI 在 BES-AnMBR 系统内的持续积聚会对厌氧微生物的活性造成不利影响. 此外, 在整个运行过程中, VFAs 一直处于较低质量浓度, 约为  $(19.7 \pm 3.1)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 6 种酸无明显变化趋势 [图 3(b)], 说明在该系统中 VFAs 被有效利用, nZVI 的投加并不能进一步促进该系统对 VFAs 的利用. 不同的是, Zhen 等<sup>[11]</sup>将 nZVI 应用于传统污泥厌氧消化时, 发现 nZVI 的氧化作用产生的  $\text{OH}^-$  可以增加 VFAs 的消耗, 从而提高厌氧系统稳定性. 该差异可以归因于 BES 系统的应用, 生物电化学作用促进了 VFAs 向甲烷或其他物质的有效转化, 改善了发酵和酸化过程<sup>[31]</sup>.

## 2.3 膜污染表征及其过滤特性分析

通过监测膜松弛过程中 TMP 的变化规律来评

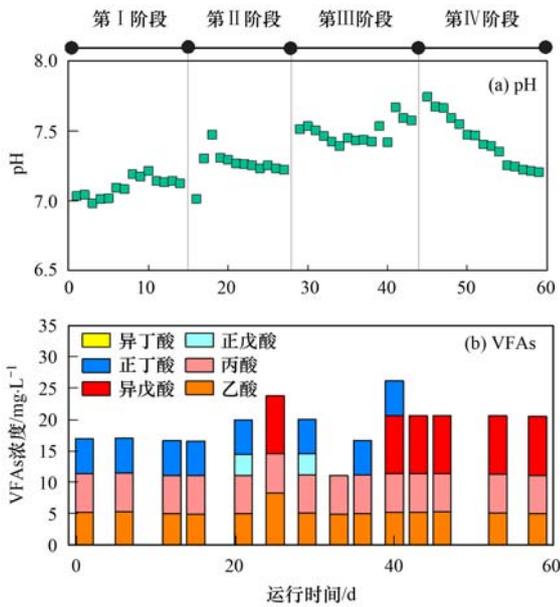


图3 BES-AnMBR体系内 pH 和 VFAs 的全过程变化

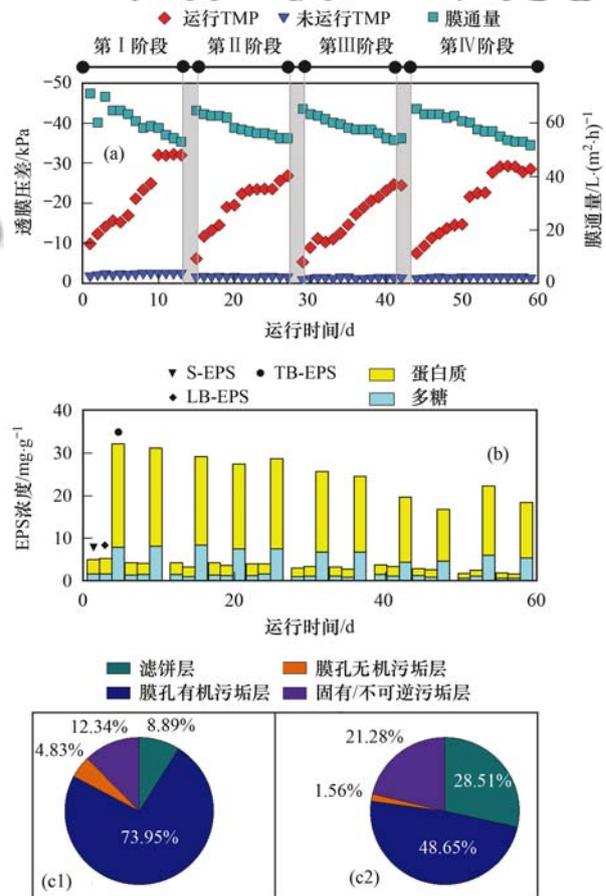
Fig. 3 Variations in BES-AnMBR system during the entire process: pH and VFAs

估 nZVI 对膜性能的影响,结果如图 4 所示. 由于不同阶段初始条件设定基本一致,故 TMP 值可用于表征膜污染状况. 在第 I 阶段( $0.0 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), TMP 快速上升,仅运行 10 d 就达到了峰值 ( $-32 \text{ kPa}$ ),对应的膜通量也从设定值降到  $53 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ; 第 II 阶段( $0.1 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ), nZVI 投加后, TMP 上升速率显著缓解,在第 10 d, TMP 仅约  $-23 \text{ kPa}$ ,较对照组降低 28.13%,实验最终 TMP 轻微上升至  $-26 \text{ kPa}$ ,对应的膜通量降至  $54 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ ,较对照组有轻微改善; 在第 III 阶段,进一步增加 nZVI 投加量 ( $0.2 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ),在第 10 d, TMP 为  $-23 \text{ kPa}$ ,并无进一步改善,而实验最终 TMP 较第 II 阶段有所下降,为  $-24 \text{ kPa}$ ,对应的膜通量亦降至  $54 \text{ L}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{h})^{-1}$ . 膜松弛过程中 TMP 的减少通常代表了可逆污垢的存在,该污垢在过滤过程中形成了松散附着的滤饼层,并在松弛过程中被生物气循环喷射去除<sup>[25]</sup>. 结果表明, nZVI 可能促进胶体和可溶性物质等物质的凝结<sup>[14]</sup>,提高了可逆污垢含量,易在膜松弛过程中被除去,从而使 BES-AnMBR 获得了优越的膜过滤性能. 此外,考虑到 nZVI 在反应器内部的积聚问题,为验证 nZVI 投加的持续效果,在第 IV 阶段,停止 nZVI 投加,直接添加原始污泥,结果表明 TMP 速率虽然有所降低,但仍很快达到  $-31 \text{ kPa}$ ,这也进一步明确 nZVI 投加促成的显著膜污染缓解作用.

相关研究表明<sup>[32,33]</sup>, EPS 是膜污染形成的主要污染物之一. 如图 4(b) 所示,未 nZVI 投加时, EPS 质量浓度(以 VS 计)保持在  $40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 伴随 nZVI 的联用, EPS 质量浓度呈现出  $40 \sim 22 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  的下降

趋势; 再度停止 nZVI 投加,发现 EPS 质量浓度开始上升,达到了  $26 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . 这表明, nZVI 可以促进 EPS 分解,降低 EPS 质量浓度,从而减缓膜污染速率,该结果也与 Zhou 等<sup>[12]</sup>的研究结果一致.

在每个阶段结束后,从 BES-AnMBR 中取出平板膜,进行膜清洁和膜污染阻力测试实验. 图 4(c) 显示了第 I 阶段( $0.0 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和第 III 阶段( $0.2 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的膜污染阻力分布情况. 在第 I 阶段,膜孔有机污染阻力占据了总阻力的 73.95%,而滤饼层污染阻力仅占据总阻力的 8.89% [图 4(c1)],这说明小粒径污染物是膜污染的主要污染源,大颗粒污染物相对较少. 相反,在第 III 阶段,膜孔有机污染阻力占比降低至 48.65%,而滤饼层污染阻力占比上升至 28.51% [图 4(c2)]. 该结果类似于 Zhang 等<sup>[34]</sup>的研究,其发现在电场和零价铁作用下,膜表面容易形成含无机和有机物的富铁结垢层. 该结垢层可以减少膜孔中污染物进入,并且在本研究中易被生物气循环喷射去除,由此减缓了 TMP 上升速率. 此外,膜



(a) TMP 和膜通量; (b) EPS; (c1) 和 (c2) 膜污染阻力的第 I 阶段和第 III 阶段; 阴影部分表示膜清洗时间  
图 4 BES-AnMBR 体系的 TMP、膜通量、EPS 和膜污染阻力的全过程变化

Fig. 4 Variations in BES-AnMBR system during the entire process: TMP, flux, EPS, and membrane fouling resistance

孔无机污染阻力伴随 nZVI 积聚反而有所下降(第 I 阶段为 4.83%, 第 III 阶段为 1.56%) 的现象进一步支持了该说法。

## 2.4 产气性能及规律分析

生物气和甲烷产生可用以补偿 AnMBR 操作中的能量消耗<sup>[35]</sup>. BES-AnMBR 运行过程的生物气产量和甲烷体积分数测定结果如图 5 所示. 在第 I 阶段(0.0 g·g<sup>-1</sup>), 平均生物气产量为 0.07 L·(L·d)<sup>-1</sup>(以反应器的体积计,下同), 甲烷体积分数约为 50%, 甲烷产量为 72.5 mL·g<sup>-1</sup>(以 COD<sub>removed</sub> 计,下同); 在第 II 阶段(0.1 g·g<sup>-1</sup>), 平均生物气产量为 0.08 L·(L·d)<sup>-1</sup>, 甲烷体积分数约为 50%, 对应甲烷产量为 81.3 mL·g<sup>-1</sup>, 较对照组提高了 12.1%, 这说明 nZVI 投加可以促进 AnMBR 生物气产生. 类似地, Zhen 等<sup>[11]</sup>将 nZVI 应用于污泥厌氧处理, 发现 nZVI 可作为电子供体, 促进生物气和甲烷产生. 在第 III 阶段, 将 nZVI 投加量进一步提高至 0.2 g·g<sup>-1</sup>, 反应前期甲烷产量达到了 83.2 mL·g<sup>-1</sup>, 并无显著提升, 相反伴随实验的持续进行, 甲烷产量开始下降, 这可能是由于 nZVI 的积聚达到了抑制阈值, 对微生物细胞造成压迫, 破坏细胞结构的完整性<sup>[12]</sup>, 减少微生物量, 降低微生物的活性, 故而影响甲烷产量. 如在 Yang 等<sup>[36]</sup>的研究中发现, nZVI 浓度大于或等于 1 mmol·L<sup>-1</sup>时, 甲烷产量会降低 20% 以上; 在 30 mmol·L<sup>-1</sup>时, 甲烷产量更是减少了 69%. 同时, 在第 III 阶段, 也观察到甲烷体积分数提升至 57%, 这可能是 nZVI 的添加导致了 H<sub>2</sub> 快速产生, 促进了 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 向甲烷转化( $\text{Fe}^0 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$

$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ,  $\Delta G^0 = -5.02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 以  $\text{Fe}^0$  计<sup>[30]</sup>;  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta G^0 = -131 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[37]</sup>;  $8\text{H}^+ + 4\text{Fe}^0 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + 4\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta G^0 = -150.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[38]</sup>), 从而提高了甲烷体积分数并加强了 CO<sub>2</sub> 的削减[图 5(b)]. 在第 IV 阶段, 停止 nZVI 投加后, 生物气产量仍维持在低水平, 约为 0.4 L·(L·d)<sup>-1</sup>, 这也进一步证实了积聚的 nZVI 对微生物具有危害性. 因此, 如何减少反应器内部 nZVI 的积聚、控制内部 nZVI 浓度阈值和降低 nZVI 的不利影响是未来研究的核心工作之一。

## 2.5 SEM-EDS 分析

为确定和评估 nZVI 对微生物分布和生长情况的影响, 选取第 I 阶段(0.0 g·g<sup>-1</sup>) 和第 III 阶段(0.2 g·g<sup>-1</sup>) 反应器内部污泥悬浮液, 进行 SEM-EDS 分析(图 6). 结果显示, 在第 I 阶段, 污泥悬浮液中观察到零散的圆型微生物, 并发现很多规整的圆型坑洞, 可能是由于磷酸缓冲溶液的冲刷导致一些黏附不牢固微生物脱落的痕迹[图 6(a1) 和 6(a2)]. 在第 III 阶段, 污泥悬浮液中观察到很多被凝聚在一起的圆型微生物[图 6(b1) 和 6(b2)], 这可归因于 nZVI 促进了污泥胶粒和微生物等的团聚<sup>[25]</sup>. 同时, 也观察到许多破碎的细胞结构, 这证实了积聚的 nZVI 破坏了微生物细胞结构, 减少了微生物量, 与 2.4 节中第 III 阶段生物气和甲烷产量下降的结果相一致. 类似地, 舒中亚等<sup>[39]</sup>在利用 nZVI 进行微生物纯培养研究中也发现, nZVI 浓度过高可能会形成 FeO(OH) 等沉淀物, 沉积覆盖于细胞表面, 导致其失活. 此外, 也对该两阶段膜表面滤饼层污垢进行了元素分析[图 7(a)]. 第 I 阶段, 污泥中 Fe 质量分数仅为 1.48%, 第 III 阶段的 Fe 质量分数上升至 2.26%, 同时 Na、Al、Si 和 P 的质量分数均有一定的上升, 这

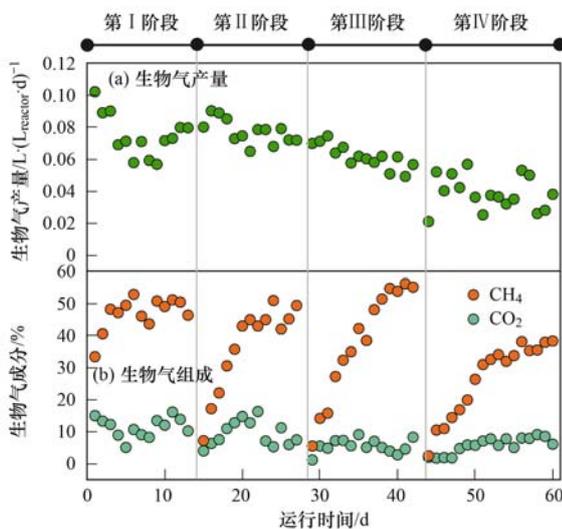
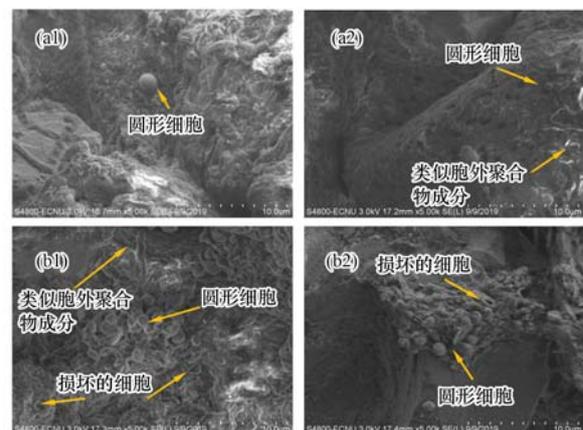


图 5 BES-AnMBR 体系内产气性能的全过程变化; 生物气产量和组成

Fig. 5 Performance of biogas production in BES-AnMBR during the entire process: biogas production and biogas composition



(a1) 和 (a2) 第 I 阶段内部污泥 SEM-EDS 分析; (b1) 和 (b2) 第 III 阶段内部污泥 SEM-EDS 分析

图 6 SEM-EDS 分析

Fig. 6 SEM-EDS micrographs

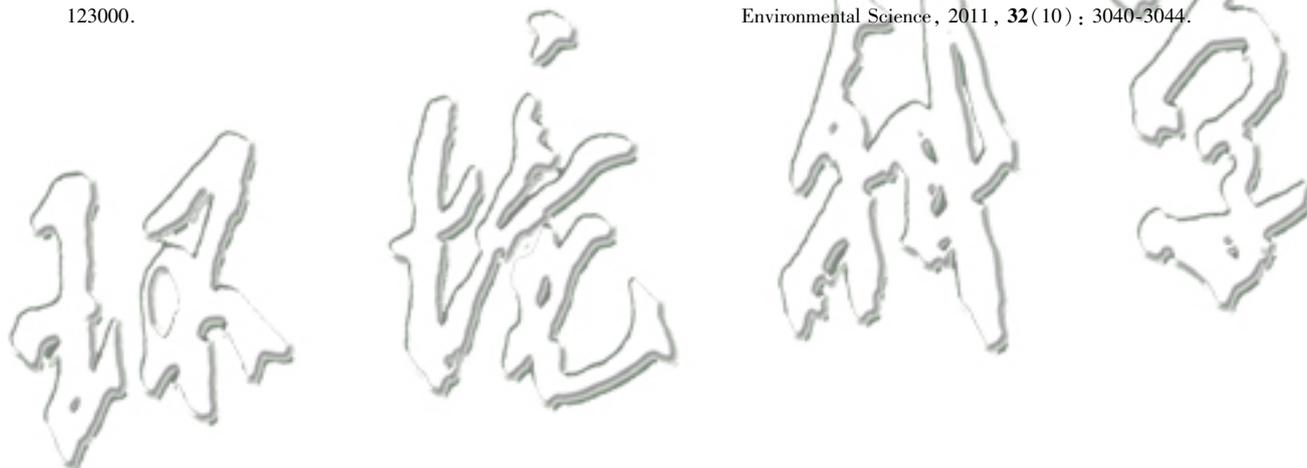


征,从而显著缓解膜污染. 因此,采用 nZVI 强化 BES-AnMBR 组合系统抗膜污染能力和甲烷转化是一种有效且极具前景的方法.

#### 参考文献:

- [ 1 ] Lin H J, Peng W, Zhang M J, *et al.* A review on anaerobic membrane bioreactors: applications, membrane fouling and future perspectives[J]. *Desalination*, 2013, **314**: 169-188.
- [ 2 ] Kunacheva C, Soh Y N A, Trzcinski A P, *et al.* Soluble microbial products (SMPs) in the effluent from a submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) under different HRTs and transient loading conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **311**: 72-81.
- [ 3 ] Zhen G Y, Pan Y, Lu X Q, *et al.* Anaerobic membrane bioreactor towards biowaste biorefinery and chemical energy harvest: recent progress, membrane fouling and future perspectives[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, **115**, doi: 10.1016/j.rser.2019.109392.
- [ 4 ] Zhang W Q, Wei Q Y, Wu S B, *et al.* Batch anaerobic co-digestion of pig manure with dewatered sewage sludge under mesophilic conditions [J]. *Applied Energy*, 2014, **128** (3): 175-183.
- [ 5 ] Xu M L, Wen X H, Yu Z Y, *et al.* A hybrid anaerobic membrane bioreactor coupled with online ultrasonic equipment for digestion of waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(10): 5617-5625.
- [ 6 ] Xu M L, Wen X H, Huang X, *et al.* Mechanisms of membrane fouling controlled by online ultrasound in an anaerobic membrane bioreactor for digestion of waste activated sludge[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, **445**: 119-126.
- [ 7 ] Wandera S M, Qiao W, Jiang M M, *et al.* Enhanced methanization of sewage sludge using an anaerobic membrane bioreactor integrated with hyperthermophilic biological hydrolysis [J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, **196**: 846-855.
- [ 8 ] Wandera S M, Qiao W, Jiang M M, *et al.* AnMBR as alternative to conventional CSTR to achieve efficient methane production from thermal hydrolyzed sludge at short HRTs [J]. *Energy*, 2018, **159**: 588-598.
- [ 9 ] Wang W B, Zhao P P, Hu Y F, *et al.* Application of weak magnetic field coupling with zero-valent iron for remediation of groundwater and wastewater: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **262**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121341.
- [ 10 ] Dong H R, Li L, Lu Y, *et al.* Integration of nanoscale zero-valent iron and functional anaerobic bacteria for groundwater remediation: a review [J]. *Environment International*, 2019, **124**: 265-277.
- [ 11 ] Zhen G Y, Lu X Q, Li Y Y, *et al.* Influence of zero valent scrap iron (ZVSI) supply on methane production from waste activated sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **263**: 461-470.
- [ 12 ] Zhou L J, Zhuang W Q, Wang X, *et al.* Potential effects of loading nano zero valent iron discharged on membrane fouling in an anoxic/oxic membrane bioreactor [J]. *Water Research*, 2017, **111**: 140-146.
- [ 13 ] Lu X, Li M, Tang C M, *et al.* Electrochemical depassivation for recovering Fe<sup>0</sup> reactivity by Cr(VI) removal with a permeable reactive barrier system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **213-214**: 355-360.
- [ 14 ] Liu Z W, Dong S S, Zou D, *et al.* Electrochemically mediated nitrate reduction on nanoconfined zerovalent iron: Properties and mechanism[J]. *Water Research*, 2020, **173**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115596.
- [ 15 ] Katuri K P, Werner C M, Jimenez-Sandoval R J, *et al.* A novel anaerobic electrochemical membrane bioreactor (AnEMBR) with conductive hollow-fiber membrane for treatment of low-organic strength solutions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(21): 12833-12841.
- [ 16 ] Ding A Q, Yang Y, Sun G D, *et al.* Impact of applied voltage on methane generation and microbial activities in an anaerobic microbial electrolysis cell (MEC) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **283**: 260-265.
- [ 17 ] Ding A Q, Fan Q, Cheng R, *et al.* Impacts of applied voltage on microbial electrolysis cell-anaerobic membrane bioreactor (MEC-AnMBR) and its membrane fouling mitigation mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **333**: 630-635.
- [ 18 ] Flores-Rodriguez C, Reddy N C, Min B. Enhanced methane production from acetate intermediate by bioelectrochemical anaerobic digestion at optimal applied voltages [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2019, **127**, doi: 10.1016/j.biombioe.2019.105261.
- [ 19 ] Zhen G Y, Wang J H, Lu X Q, *et al.* Effective gel-like floc matrix destruction and water seepage for enhancing waste activated sludge dewaterability under hybrid microwave-initiated Fe(II)-persulfate oxidation process [J]. *Chemosphere*, 2019, **221**: 141-153.
- [ 20 ] Chae S R, Ahn Y T, Kang S T, *et al.* Mitigated membrane fouling in a vertical submerged membrane bioreactor (VSMBR) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, **280** (1-2): 572-581.
- [ 21 ] Chen R, Nie Y L, Hu Y S, *et al.* Fouling behaviour of soluble microbial products and extracellular polymeric substances in a submerged anaerobic membrane bioreactor treating low-strength wastewater at room temperature [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, **531**: 1-9.
- [ 22 ] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. 20th ed. Washington, DC, USA: A. P. H. Association, 1998.
- [ 23 ] Frølund B, Palmgren R, Keiding K, *et al.* Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin [J]. *Water Research*, 1996, **30** (8): 1749-1758.
- [ 24 ] 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.
- [ 25 ] Dong Q R, Parker W, Dagnew M. Impact of FeCl<sub>3</sub> dosing on AnMBR treatment of municipal wastewater [J]. *Water Research*, 2015, **80**: 281-293.
- [ 26 ] Chen C, Guo W S, Ngo H H, *et al.* Challenges in biogas production from anaerobic membrane bioreactors [J]. *Renewable Energy*, 2016, **98**: 120-134.
- [ 27 ] Yang L C, Xu F Q, Ge X M, *et al.* Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **44**: 824-834.
- [ 28 ] Kumar A, Samadder S R. Performance evaluation of anaerobic digestion technology for energy recovery from organic fraction of municipal solid waste: a review [J]. *Energy*, 2020, **197**, doi: 10.1016/j.energy.2020.117253.
- [ 29 ] Zhi Z X, Pan Y, Lu X Q, *et al.* Electrically regulating co-fermentation of sewage sludge and food waste towards promoting biomethane production and mass reduction [J]. *Bioresource*

- Technology, 2019, **279**: 218-227.
- [30] He C H, Lin W S, Zheng X H, *et al.* Synergistic effect of magnetite and zero-valent iron on anaerobic degradation and methanogenesis of phenol [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **291**, doi: 10.1016/j.biortech.2019.121874.
- [31] Choi K S, Kondaveeti S, Min B. Bioelectrochemical methane ( $\text{CH}_4$ ) production in anaerobic digestion at different supplemental voltages [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **245**: 826-832.
- [32] Hafuka A, Mashiko R, Odashima R, *et al.* Digestion performance and contributions of organic and inorganic fouling in an anaerobic membrane bioreactor treating waste activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **272**: 63-69.
- [33] Shi S N, Xu J, Zeng Q Z, *et al.* Impacts of applied voltage on EMBR treating phenol wastewater: performance and membrane antifouling mechanism [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **282**: 56-62.
- [34] Zhang S, Zhao Y N, Yang K, *et al.* Versatile zero valent iron applied in anaerobic membrane reactor for treating municipal wastewater: performances and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **382**, doi: 10.1016/j.cej.2019.123000.
- [35] Smith A L, Stadler L B, Cao L, *et al.* Navigating wastewater energy recovery strategies: a life cycle comparison of anaerobic membrane bioreactor and conventional treatment systems with anaerobic digestion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(10): 5972-5981.
- [36] Yang Y, Guo J L, Hu Z Q. Impact of nano zero valent iron (NZVI) on methanogenic activity and population dynamics in anaerobic digestion [J]. *Water Research*, 2013, **47**(17): 6790-6800.
- [37] Park J, Lee B, Tian D, *et al.* Bioelectrochemical enhancement of methane production from highly concentrated food waste in a combined anaerobic digester and microbial electrolysis cell [J]. *Bioresource Technology*, 2018, **247**: 226-233.
- [38] Karri S, Sierra-Alvarez R, Field J A. Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, **92**(7): 810-819.
- [39] 舒中亚, 汪杰, 黄艺. 零价铁纳米颗粒对硫酸盐还原菌的杀灭作用研究 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(10): 3040-3044.  
Shu Z Y, Wang J, Huang Y. Study of inactivating sulfate reducing bacteria with zero-valent iron nanoparticles [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(10): 3040-3044.



## CONTENTS

Industrial Volatile Organic Compounds (VOCs) Emission Inventory in China .....	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, XU Jian-tie, <i>et al.</i> (4767)
Contribution of Emissions from Cement to Air Quality in China .....	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (4776)
Audit Indicators and Suggested Ranges for Data Validation of Chemical Components in Ambient PM <sub>2.5</sub> : A Case Study of the Yangtze River Delta .....	..... ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (4786)
Size Distribution of Particulate Chemical Components in Nanjing Jiangbei New Area .....	ZHANG Yu-xiu, YU Xing-na, LIU Si-jia, <i>et al.</i> (4803)
Seasonal Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM <sub>2.5</sub> in Zhengzhou .....	ZHANG Jian-fei, JIANG Nan, DUAN Shi-guang, <i>et al.</i> (4813)
Characteristics, Sources, and Health Risks of Elements in PM <sub>2.5</sub> in Shanxi University Town .....	LI Xue-mei, MU Ling, TIAN Mei, <i>et al.</i> (4825)
Spatio-temporal Evolution of PM <sub>2.5</sub> Concentration During 2000-2019 in China .....	XIA Xiao-sheng, WANG Jun-hong, SONG Wei-dong, <i>et al.</i> (4832)
Differences in Pollution Characteristics Under the Southerly and Easterly Wind in Beijing .....	YIN Xiao-mei, QIAO Lin, ZHU Xiao-wan, <i>et al.</i> (4844)
Transport Characteristics of Air Pollution in Tianjin Based on Weather Background .....	CAI Zi-ying, YAN Xu, HAN Su-qin, <i>et al.</i> (4855)
Influence of Meteorological Conditions on Ozone Pollution at Shangdianzi Station Based on Weather Classification .....	WU Jin, LI Chen, MA Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4864)
Accurate Identification of Ambient VOCs Emission Sources in an Industrial Park Using On-Line Monitoring Data .....	SUN Jia-ning, XIE Shao-dong (4874)
Characteristics, Atmospheric Reactivity, and Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Wuhu .....	GAO Kang, ZHANG Hui, LIU Meng-di, <i>et al.</i> (4885)
Water Quality Response to Landscape Pattern at Different Spatial Scales in Baihe River in the Upper Reaches of the Miyun Reservoir .....	ZHANG Wei-wei, LI Xiao-na, WANG Chao, <i>et al.</i> (4895)
Concentration and Carbon Isotope Composition of DOC and DIC in the Miyun Reservoir Watershed in Summer .....	CHEN Ji-ji, GUO Jing, XU Su-shi, <i>et al.</i> (4905)
Variation and Driving Factors of Black Water Event Intensity in Lake Taihu During 2009 to 2018 .....	XIN Hua-rong, ZHU Guang-wei, WANG Xue-song, <i>et al.</i> (4914)
Hydrogeochemical Investigations of Groundwater in the Lingbei Area, Leizhou Peninsula .....	ZHANG Hong-xin, WU Ya, LUO Wei-yu, <i>et al.</i> (4924)
Source of Groundwater Nitrate in Luanping Basin Based on Multi-environment Media Nitrogen Cycle and Isotopes .....	SUN Hou-yun, WEI Xiao-feng, JIA Feng-chao, <i>et al.</i> (4936)
Metal Distributions and Human Health Risk Assessments on Waters in the Huixian Karst Wetland, China .....	LI Jun, ZOU Sheng-zhang, LIANG Yong-ping, <i>et al.</i> (4948)
Absorption and Three Dimensional Fluorescence Spectra of CDOM in the Water of the Taibaishan Nature Reserve .....	ZHANG Wen-hao, ZHAO Duo-lin, WANG Xiao-yu, <i>et al.</i> (4958)
Effect of Heavy Rainfall on Nitrogen and Phosphorus Concentrations in Rivers at River-net Plain .....	LIAN Xin-qiao, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4970)
Risk Ranking of Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals, and Personal Care Products in the Aquatic Environment of the Yangtze River Basin .....	SU Chao, CUI Yan (4981)
Sources and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Jiaxing River Network .....	YANG Yan-mei, ZHAO Hang-chen, MENG Rui, <i>et al.</i> (4989)
Impact of a Sewage Treatment Plant on the Accumulation of Microplastics in Freshwater Organisms in the Lijiang River of the Guilin Urban Section .....	..... XIE Yuan-shan, ZHANG Qing-ke, ZHANG Li-shan, <i>et al.</i> (4999)
Distribution of Antibiotic Concentration in Domestic Wastewater Treatment Facilities in Villages and Towns .....	LU Ya-nan, GUO Ya-ni, WANG Kun, <i>et al.</i> (5008)
Microbial Diversity and Influencing Factors in a Small Watershed in Winter .....	ZHU Jin-shan, QIN Hai-lan, SUN Qi-yao, <i>et al.</i> (5016)
Characteristics of Organic Matter in Sediments During the Thermal Stratification of a Reservoir and Effects on an Aerobic Denitrifier .....	WANG Tong, WEN Gang, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5027)
Microbial Diversity Analysis of WWTPs Based on Hybrid-MBBR Process in a Low Temperature Season in the Yangtze River Delta .....	HAN Wen-jie, WU Di, ZHOU Jia-zhong, <i>et al.</i> (5037)
Effects of Phytoplankton Classifications on the Relationship Between Phytoplankton Community and Environment in Summer Subtropical Reservoirs, Southern China .....	..... GUO Fang, GU Ji-Guang, ZHAO Jian, <i>et al.</i> (5050)
Remote Sensing Classification of Urban Black-odor Water Based on Decision Tree .....	LI Ling-ling, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (5060)
Enhanced Membrane Anti-fouling Ability of Anaerobic Membrane Bioreactor Equipped with Bio-electrochemical System Using Nano-zero-valent Iron and Its Regulation Mechanism .....	..... PAN Yang, NIU Cheng-xin, ZHI Zhong-xiang, <i>et al.</i> (5073)
Effects of Temperature and Substrate Concentration on N <sub>2</sub> O Release of ANAMMOX Process .....	WANG Si-ke, YU Heng, ZUO Jian-e (5082)
Characteristics of Nutrient Removal in a Pilot-scale A <sup>2</sup> /O with Mixture of Sludge Fermentation Liquor and Tail Water as External Carbon Source .....	..... RONG Yi, SHAO Jin-bo, YU You-cheng, <i>et al.</i> (5089)
Effect of Different Ratios of Anaerobic Time and Aeration Time on the Operation of a Continuous-Flow Reactor with Partial Nitrification Granules .....	..... ZHANG Jie, LAO Hui-mei, LI Dong, <i>et al.</i> (5097)
Effects of Mesophilic Anaerobic Digestion and Thermophilic Anaerobic Digestion on the Risk and Stability of Heavy Metals in Sludge .....	TIAN Zhong-ke, WANG Fen, YAN Zhao (5106)
Quantitative Evaluation of Human Health Risk of Heavy Metals in Soils Based on Positive Matrix Factorization Model and Geo-statistics .....	HAN Lin, XU Xi-bo (5114)
Distribution and Ecological Risk of Heavy Metals in the Soil of Redevelopment Industrial Sites .....	SHEN Cheng, LIU Fu-wen, WU Jian, <i>et al.</i> (5125)
Investigating Adsorption of Naphthalene to Organo-Modified Montmorillonites and Influencing Factors .....	HOU Jing-wen, SHI Wei-lin, GAO Juan (5133)
Effects of Ferrous Sulfate and Ferric Nitrate on Cadmium Transportation in the Rhizosphere Soil-Rice System .....	LI Yi-chun, CHEN Yong, TANG Ming-deng, <i>et al.</i> (5143)
Effects of Intercropping of <i>Brassica chinensis</i> L. and <i>Tagetes patula</i> L. on the Growth and Cadmium Accumulation of Plants .....	YAN Xiu-xiu, XU Ying-ming, WANG Lin, <i>et al.</i> (5151)
Effects of Heavy Metal-immobilizing Bacteria on Reducing Wheat Uptake Cd by Regulation Soil Iron Oxides .....	WANG Xiao-yu, HAN Hui (5160)
Sustained Effects of Remediation Materials on Soil Copper Remediation Under Oil-Rice Rotation .....	ZHAO Ying-ying, LI Hong-chuan, HU Hong-xiang, <i>et al.</i> (5168)
Impacts of Nitrogen Application on Ammonia Volatilization During Maize Season in Northern China .....	ZHANG Wei, NI Bang, XU Xiu-chun, <i>et al.</i> (5176)
Effect of Biochar on Changes of the Temperature Sensitivity of Soil Respiration and Bacterial Community Structure .....	CAO Kun-kun, ZHANG Sha-sha, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (5185)
Effects of Heavy Metal Contents on Phyllosphere and Rhizosphere Fungal Communities for <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings Area .....	..... JIA Tong, GUO Ting-yan, WANG Rui-hong, <i>et al.</i> (5193)
Advances in Microbe-Derived Taste and Odor Compounds in Typical Aquatic Ecosystems .....	ZHANG Hai-han, MIAO Yu-tian, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5201)