ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第1期

Vol.39 No.1

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 1 期
2018 年 1 月 15 日

目 次

2006～2015 年北京市不同地区 O_3 浓度变化 …… 王占山,李云婷,安欣欣,李倩,孙乃迪,王步英,潘锦秀 (1)
南京北郊黑碳气溶胶的来源解析 …… 肖思晗,于兴娜, 朱彬,何镓祺,吕睿,沙丹丹 (9)
电镀厂周边大气 PM_{10} 中重金属季节性分布特征及生态风险评价 …… 赵珍丽,赵委托,黄庭,程胜高,余葱葱,尹伊梦 (18)
广西玉林市大气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中有机碳和元素碳污染特征分析 …… 黄炯丽,陈志明, 莫招育,李宏姣, 杨俊超, 刘慧琳, 毛敬英,梁桂云,张达标, 吴熊平, 郝爽 (27)
青岛近海及黄渤海大气气溶胶中不同形态氮磷质量浓度及组成特征 …… 张瑞峰,祁建华,丁雪,谢丹丹 (38)
大气环境分区管理:以广东省为例 …… 杨柳林,李敏辉,廖程浩,曾武涛,张晖,张永波 (49)
基于高分影像的城市黑臭水体遥感识别:以南京为例 …… 温爽,王桥,李云梅,朱利,吕恒,雷少华,丁潇蕾,苗松 (57)
基于 SWAT 模型的流域河道硝酸盐 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 模拟 …… 王康,冉宁,林忠兵,周祖昊 (68)
程海流域非点源污染负荷估算及其控制对策 …… 陈学凯,刘晓波,彭文启,董飞,黄智华,冯顺新,王若男 (77)
陆浑水库饮用水源地水体中金属元素分布特征及健康风险评价 …… 余葱葱,赵委托,高小峰,程胜高,谢地,马鹏途 (89)
天津供水系统中抗生素分布变化特征与健康风险评价 …… 张新波,宋姿,张丹,刘楠楠,李楠,温海涛 (99)
西南丘陵区村镇典型供水水源有机物分布特征及对饮水水质的影响 …… 王琼,李乃稳,李磊,李龙国,苟思,杨凌肖 (109)
北京市地下水有机氯和有机磷农药健康风险评价 …… 陈卫平, 彭程伟,杨阳,吴玉梅 (117)
黄河岸边土壤中类二噁英类多氯联苯污染现状及风险 …… 姚宏,卢双,张旭,裴晋,鲁垠涛 (123)
淹水落干下三峡水库消落带土壤无机磷形态转化特征 …… 周健,李春辉,张志永,胡红青,万成炎,胡莲,潘晓洁 (130)
磷酸盐对铁锰复合氧化膜去除地表水中氨氮的影响 …… 卓瑞双,黄廷林,张瑞峰,文刚 (137)
$K_2S_2O_8$ 强化 g-C_3N_4 薄膜电极光电催化降解 $Cu(CN)_3^{2-}$ 并同步回收 Cu …… 党聪哲,李一兵,王彦斌,赵旭 (145)
以 HKUST-1 为模板制备铜氧化物活化过一硫酸氢钾降解罗丹明 B …… 蒲嘉懿,万金泉,王艳,马邕文,武书彬 (152)
氨化松香基交联聚合树脂对水中诺氟沙星的吸附性能 …… 马亚红,黄婉婷,刁开盛,李鹏飞,谭学才,董慧峪,覃方夸,雷福厚,刘绍刚 (161)
铁锰泥除砷颗粒吸附剂对As(Ⅴ)的吸附去除 …… 曾辉平,吕赛赛,杨航,尹灿,曹瑞华,王艳菊,李冬,张杰 (170)
水铁矿及其胶体对砷的吸附与吸附形态 …… 马玉玲,马杰,陈雅丽,雷梅,郭华明,翁莉萍,李永涛 (179)
阳(阴)离子复配修饰两性磁性膨润土的表面特征差异及对苯酚吸附的影响 …… 任爽,孟昭福,王腾,张洋,田凯,刘伟,闫东旭 (187)
典型城市污水中对羟基苯甲酸酯的污染特征 …… 赵雪,张子峰,祝富杰,李一凡,马万里 (195)
水力停留时间对活性炭生物转盘处理污染河水的影响 …… 许雯佳,成小英 (202)
环丙沙星对膜生物反应器运行效能的影响及其去除特性 …… 戴琦,刘锐,舒小铭,张永明,陈吕军 (212)
AAO 工艺低氧条件下的运行及其模拟 …… 曹特特,王林,李咏梅 (219)
磷酸盐对亚硝化系统的抑制及恢复 …… 顾澄伟,陈方敏,李祥,张程锦 (227)
碳源对污水处理厂 SAD 工艺小试的影响 …… 李冬,赵世勋,王俊安,朱金凤,关宏伟,张杰 (232)
容积负荷对 ABR-MBR 工艺反硝化除磷性能的影响 …… 吕亮,尤雯,韦佳敏,吴鹏,沈耀良 (239)
DNBF-O_3-GAC 组合工艺深度脱除氮磷及代谢产物 …… 钟丽燕,郝瑞霞,王卫东,万京京,朱晓霞 (247)
交替好氧/缺氧运行模式对生物脱氮效能及活性污泥胞外聚合物的影响 …… 孙洪伟,陈翠忠,吴长峰,赵华南,于雪,方晓航 (256)
纳米零价铁对升流式颗粒污泥床反硝化性能的影响 …… 周丰,王翻翻,钱飞跃,黄慧敏,沈耀良,周建民 (263)
高含固污泥厌氧消化中 Fe/S 及 pH 对原位抑硫效率影响及其交互作用 …… 韩芸,曹玉芹,卓杨,王晓飞,韩雅婷,彭党聪 (269)
浑河流域贮存污泥成分特征及演变规律分析 …… 刘甜甜,崔崇威,赫俊国,唐建 (276)
去除城市生活污泥中有机络合态金属强化其厌氧生物制气 …… 卢怡清,许颖,董滨,戴晓虎 (284)
污泥飞灰中重金属不同浸出方法比较及综合毒性评价 …… 王丰,李润东,李彦龙,赵云斌,杨天华 (292)
初冬时期闽江河口区养殖塘排水后的 CH_4 和 N_2O 通量日变化特征 …… 杨平, 谭立山, 黄佳芳, 何清华, 仝川 (300)
3 种土壤改良剂对河套灌区玉米田温室气体排放的影响 …… 武岩,红梅,林立龙,刘梅,刘宇杰 (310)
有机氮替代比例对冬小麦/夏玉米轮作体系作物产量及 N_2O 排放的影响 …… 侯苗苗,吕凤莲,张弘弢,周应田,路国艳,Ayaz Muhammad,黎青慧,杨学云,张树兰 (321)
拔节期水稻光合碳输入的动态变化及其对施氮的响应:^{13}C-CO_2 脉冲标记 …… 陈珊,祝贞科,袁红朝,王久荣,彭佩钦,葛体达,吴金水 (331)
陕北黄土丘陵区不同土地利用方式下土壤碳剖面分布特征 …… 兰志龙,赵英,张建国,李会杰,司炳成,焦瑞,Muhammad Numan Khan, Tanveer Ali Sial (339)
不同地表条件下生物炭对土壤氨挥发的影响 …… 邹娟, 胡学玉, 张阳阳, 陈窈君,王向前,刘扬 (348)
秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响 …… 徐国鑫,王子芳,高明,田冬,黄容,刘江,黎嘉成 (355)
县域尺度土壤铜的有效性及相关影响因素评估 …… 李锦芬,瞿明凯,刘刚,黄标 (363)
基于改进 LUR 模型的区域土壤重金属空间分布预测 …… 曾菁菁,沈春竹,周生路,陆春锋,金志丰,朱雁 (371)
沈北新区土壤中多环芳烃污染特征及源解析 …… 李嘉康, 宋雪英, 魏建兵, 王颖怡, 李玉双, 郑学昊 (379)
磷酸盐、腐殖酸与粉煤灰联合钝化处理模拟铅镉污染土壤 …… 赵庆圆, 李小明, 杨麒, 陈灿, 钟振宇, 钟宇, 陈飞, 陈寻峰, 王祥 (389)
控源及改良措施对稻田土壤和水稻镉累积的影响 …… 封文利,郭朝晖,史磊,肖细元,韩晓晴,冉洪珍,薛清华 (399)
典型土壤双季稻对 Cd 吸收累积差异 …… 李欣阳,龙坚,王树兵,陈齐,董霞,蒋凯,侯红波,彭佩钦,廖柏寒 (406)
松花江上游夹皮沟金矿开采区芦苇叶片汞分布特征 …… 张曼胤,李梦洁,崔丽娟,王贺年,郭子良,徐卫刚,魏圆云,杨思,肖红叶 (415)
硝酸盐对土壤反硝化活性及蒽厌氧降解的影响 …… 代军帅,左小虎,王明霞,姚炎红,周志峰 (422)
长期施肥对稻田土壤微生物量、群落结构和活性的影响 …… 王伟华,刘毅,唐海明, 孙志龙,李宝珍,葛体达,吴金水 (430)
海洋沉积物中硫酸盐还原菌和硫氧化菌群落分析方法的比较 …… 张玉,米铁柱,甄毓,陈烨,付璐璐,王勋功 (438)
鄱阳湖微囊藻毒素时空分布格局及其与理化和生物因子的关系 …… 袁丽娟,廖且根,张莉,张大文,罗林广,刘聚涛 (450)
畜禽粪便中多重耐药细菌及耐药基因的分布特征 …… 张昊,王盼亮,杨清香,俞宁 (460)
烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧飞灰性质的影响 …… 章骅,于思源,邵立明,何品晶 (467)
《环境科学》征稿简则(17) 《环境科学》征订启事(26) 信息(160, 255, 338)

去除城市生活污泥中有机络合态金属强化其厌氧生物制气

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

摘要: 为提高城市生活污泥厌氧消化沼气产率,本文考察了通过金属络合剂 EDTA 预处理污泥,以去除城市生活污泥中有机络合态金属,强化其厌氧生物制气的效果. 结果表明,经 EDTA 预处理去除金属后的污泥(实验组)较未预处理的污泥(对照组)的有机络合态金属含量减少[(5.09 ± 0.57)% ~ (1.37 ± 0.20)%,以 TS 计],溶解性有机质显著提高(SCOD 提升 627%),暗示该预处理方法能够极大地去除有机络合态金属并强化污泥有机质的溶出. 通过测定污泥有机质溶出表观活化能发现,实验组污泥有机质溶出表观活化能比对照组降低 36%,表明预处理能够有效降低有机质溶出反应的能量壁垒. 污泥厌氧发酵研究发现,在 16d 的污泥厌氧产酸实验中,实验组 VFAs 浓度高于对照组,较对照组最大提升 42%; 在 22 d 的污泥厌氧产甲烷测试实验(BMP)中,实验组单位有机质累积甲烷产量比对照组增加 48%,表明 EDTA 预处理对提高污泥厌氧消化产沼气具有重要的作用. 通过进一步产沼气动力学研究发现,实验组的产沼气限速步骤在产甲烷阶段,而对照组限制于水解阶段,表明经 EDTA 预处理能有效地破除城市生活污泥厌氧消化过程的水解限速.

关键词:城市生活污水污泥; 有机络合态金属; 厌氧消化; 甲烷产量; 表观活化能
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)01-0284-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201706067

Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge

LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin*, DAI Xiao-hu
(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: To improve anaerobic digestion biogas yield, the removal of organic-bonding metals by EDTA pretreatment was investigated to strengthen the anaerobic biogas effect. The results showed that after EDTA pretreatment (experimental group), the organic-bonding metals were reduced from (5.09 ± 0.57)% to (1.37 ± 0.20)% (calculated with TS) and dissolved organic matter increased significantly (SCOD improved 627%), suggesting that this method could remove a large amount of organic-bonding metals and enhance the dissolution of organic sludge. According to the results for the apparent activation energy (AAE) of sludge organic matter dissolution, the AAE of the experiment group was 36% lower than the control group, showing that pretreatment could effectively reduce the reaction energy barrier for organic matter dissolution. In a test of anaerobic acid production lasting 16 days, the VFAs of the experiment group were higher than the control group, with the largest upgrade of 42%. In the anaerobic methane production test (BMP) that lasted for 22 days, compared with control group, the accumulated biogas production of the experiment group increased by 48%. Through further research on the dynamics of methane production, the rate-limiting step in the experiment group was methanogenesis, while that of the control group was hydrolysis, indicating that removal of organic-bonding metals by EDTA pretreatment could effectively accelerate the hydrolysis rate.

Key words: sewage sludge; organic-bonding metals; anaerobic digestion; methane production; apparent activation energy

随着活性污泥法的普及应用,污水处理厂产生大量废弃的活性污泥. 根据《中国城乡建设统计年鉴(2015 年)》,中国每年产生 750 万 t 污泥(干重),并且随着污水厂的发展,城市生活污泥产量还将不断增长[1,2]. 城市生活污水中的污染物转移到污泥中,其中包含有机质、毒性污染物(重金属、多氯联苯、多环芳烃等)、微生物及病原菌、无机物(盐类)等[3]. 污泥处理是污水处理的延续和必然要求,如果处理处置不当,将使污水处理成效大打折扣. 厌氧消化使污泥中有机物转化为沼气(其中包含 60% ~70%的甲烷)并实现污泥减量与资源回收,普遍被认为是处理污泥的最有效方法之一[4,5]. 但是,由于污泥有机质具有难水解的特点,导致污泥厌氧消化设施停留时间长、甲烷产率低等问题,限制

收稿日期: 2017-06-07; **修订日期**: 2017-07-19
基金项目: 国家自然科学基金项目(51578397); 上海张江国家自主创新示范区专项发展资金项目(201701-YP-C1086-021); 2017 年度上海市优秀学术/技术带头人计划项目(17XD1420500)
作者简介: 卢怡清(1993 ~),女,硕士研究生,主要研究方向为污泥处理与资源化,E-mail: luyq1618@163.com
* 通信作者,E-mail:tj_dongbin@vip.163.com

了厌氧消化工艺在污泥处理处置中的推广应用.

强化污泥有机颗粒的水解是提高污泥厌氧消化效率的重要技术途径[4, 6~8]. 当前研究表明加碱、水热等预处理方法均可有效地强化污泥水解从而提升厌氧转化性能[9, 10],尽管这些预处理方法在一定程度上能够改善污泥厌氧消化性能,但对提高单位污泥有机质的沼气产量尚存在争议. 例如,Hamzawi 等[11]的研究发现与对照组相比,热化学预处理后的污泥尽管污泥有机质溶出性增加,但污泥厌氧生物降解性与对照组无显著区别. Passos 等[12]的研究发现超声预处理并不能显著提高厌氧产气效果. Appels 等[4]通过对不同泥质污泥预处理效果的总结发现,最优预处理的条件通常依赖于污泥的性质. 事实上,研究发现金属离子能够改变污泥性质,从而对单位污泥有机质产沼气产生抑制作用,例如:张胜等[13]的研究发现城市污水强化混凝处理过程中引入的金属对污泥的厌氧消化具有抑制作用; 赵鑫[14]的研究发现投加聚合氯化铁的絮凝污泥厌氧消化产气量较剩余污泥下降 51%; Smith 等[15]的研究发现相对不添加铁的污泥,添加铁的污泥厌氧消化单位有机质产沼气减少 12%; Dentel 等[16]的研究发现厌氧消化过程中氨基酸、蛋白质和长链脂肪酸容易受到铁或铝复合物的影响,降低生物可降解性. 对于金属离子对厌氧产气的抑制机制,Sheng 等[17]认为 EPS 与金属离子之间存在的络合作用,使细胞结构更加稳定; Dai 等[18]的研究发现污泥有机质在污泥中并不独立存在,能够与金属离子发生络合作用形成金属-有机质络合物,限制污泥有机质的厌氧生物转化; Park 等[19]的研究发现,将污泥中的金属离子提取后,污泥 EPS 结构遭到破坏,污泥水解特性得到提高. Zou 等[20]的研究发现,添加 EDTA 能提高厌氧发酵过程中污泥的 STOC(溶解性有机碳)和 TVFA(总挥发性脂肪酸)浓度. 综上所述,笔者认为,有机络合态金属离子是造成污泥有机质难于溶出和水解的重要原因,去除污泥絮体中的有机络合态金属离子,有利于提高污泥中有机质的溶出和水解特性,从而强化污泥厌氧生物转化和甲烷产率.

本文中,为了破坏金属离子与污泥有机质形成的稳定结构,强化污泥有机质的厌氧消化产沼气,首先,采用金属螯合剂 EDTA 对污泥进行了预处理,确认了污泥中有机质释放和有机络合态金属离子的去除; 其次,通过测定污泥有机质溶出表观活化能和有机颗粒的表面位点密度,表征了预处理前后污泥有机颗粒溶出和水解特性; 最后,通过 BMP 测试实验进一步研究了预处理前后污泥有机质厌氧消化过程中 VFAs 和产甲烷动力学的变化,以期为强化污泥厌氧消化的预处理技术提供方法参考.

1　材料与方法

1.1　实验污泥

实验污泥取自上海曲阳污水厂,使用前储存于 4℃冰箱中,基本性质如表 1 所示.

表 1　污泥基本性质

Table 1　Basic properties of sludge

指标	数据
TS/%	2.6 ± 0.1
VS/TS/%	73.2 ± 0.1
TCOD/mg·L^{-1}	33 500 ± 1 500
SCOD/mg·L^{-1}	2 320 ± 315
溶解性蛋白质/mg·L^{-1}	236.2 ± 3.4
溶解性多糖/mg·L^{-1}	30.8 ± 1.5
主要金属总量[1)](以 TS 计)/%	13.02 ± 0.83
Fe(以 DS 计)/%	3.07 ± 0.05

1)主要金属总量指 Ca、Mg、Fe 总和, 下同

1.2　实验设计

1.2.1　去除有机络合态金属实验

EDTA 作为普遍应用的金属螯合剂,具有优良的金属络合能力且难以厌氧分解. 因此,实验组为 EDTA 预处理的污泥,EDTA 投加量(以 EDTA/湿污泥计)为 15 g·kg^{-1},搅拌时间为 12 h. 搅拌结束后,使用 100 mL 离心管,每管添加 60 g ± 2 g 污泥离心(12 000 r·min^{-1}, 20 min)保留固体,弃去富含 EDTA 及金属络合物的上清液,每管添加 12 mL 去离子水转移污泥固体并润洗离心管. 取重新溶解后的污泥作为厌氧消化污泥测定理化参数. 对照组为未预处理污泥,不添加 EDTA,其他步骤与实验组相同.

1.2.2　厌氧消化产酸实验

根据 Oh 等的研究[21],一定温度的热处理能灭杀产甲烷菌而不影响产氢菌活性,因此,本实验中的接种泥经过 102℃热处理,30 min 杀灭产甲烷菌,以探究厌氧消化的水解产酸段. 空白组添加 18 g 消化污泥,保持实验组与对照组的 COD 一致,以 COD 计接种比(inoculum/substrate, I/S) = 0.5. 在 37℃振荡培养箱中培养 16 d. 使用岛津 GC-1020 plus 气相色谱仪测定 VFAs.

1.2.3　污泥厌氧消化产甲烷实验

空白组添加 120 g 接种泥,接种泥为厌氧消化

的生活垃圾有机物,投加相应质量的实验组和对照组污泥,保持实验组与对照组的 COD 一致,以 COD 计 I/S = 0.5,加水至 400 g,保持 3 组污泥样品消化过程体积一致. 置于 37℃ 水浴,使用 Bioprocess 全自动 BMP 仪,NaOH 溶液吸收 CO_2 以及酸性气体,测定每日 CH_4 产量.

1.3 测定指标及方法

文中溶解性指标指污泥经12 000 r·min^{-1}, 20 min 离心,过 0.45 μm 滤膜的上清液. 所有样品在测试前均于 4℃ 冰箱中保存. TS、VS 采用重量法[22]. COD 测定采用重铬酸盐法[22]. TOC 测定使用 TOC 测定仪(岛津公司 TOC-L CPH/CPN). 溶解性蛋白质的测定采用 Lowry 法[23]. 溶解性多糖的测定采用蒽酮比色法[24]. 有机络合态金属元素测定采用 Tessier 法[25]提取,微波消解后用 ICP-AES 测定金属元素浓度. 表面位点密度(surface site density,SSD)测定采用酸碱滴定法[18, 26~28].

2 结果与讨论

2.1 污泥性质变化

表 2 为对照组和实验组污泥的 COD、溶解性蛋白质、溶解性多糖、SSD、主要有机络合态金属和 TCOD/TOC 的变化. 结果表明,污泥中溶解性有机质含量大幅提升,其中 SCOD 增加 627%,溶解性蛋白质和溶解性多糖分别提升 158% 和 148%,蛋白质的溶出率高于多糖. Park 等[19]认为污泥中与金属离子结合的主要有机质是蛋白质,其研究结果表明,EDTA 预处理破坏了金属离子与蛋白质的结合,并促进蛋白质从污泥絮体中释放. Yu 等[29]的研究发现 Fe、Mg、Ca 等是维持污泥絮体结构的主要金属元素,本实验组污泥中的主要有机络合态金属含量均降低 73%,其中有机络合态铁元素下降 93%; 其主要原因是 EDTA 和金属形成稳定的溶解性螯合物并从污泥中溶出. 笔者前期的研究发现,表面位点密度(SSD)可用来表示水解酶与污泥表面结合的位点数[27]. 酶是微生物新陈代谢的重要因素,水解酶与厌氧消化效率密切相关[30]. 实验组的 SSD 较对照组提升 73%(如表 2),表明 EDTA 预处理后,污泥表面与水解酶的结合机会增加,可提高水解酶效率和有机物可生物降解性,加快水解步骤,提高后续的厌氧消化产甲烷潜力. 此外,Mottet 等[31]通过统计学研究发现,TCOD/TOC 表示污泥中还原态碳占总有机碳的比例,可用来表征污泥中有机碳的厌氧生物转化能力. 实验组污泥的 TCOD/TOC 上升 16%,表明 EDTA 预处理可增加污泥还原态碳的比重,暗示该方法能够提高污泥厌氧消化产甲烷潜力.

表 2 对照组和实验组污泥主要理化特征

Table 2 Characteristics of solid sludge before and after pretreatment by EDTA

指标	对照组	实验组
TS/%	6.48 ± 0.43	5.86 ± 0.14
VS/TS/%	74.58 ± 1.40	80.48 ± 0.11
TCOD/mg·L^{-1}	63 200 ± 2 000	67 900 ± 5 400
TOC(以 TS 计)/%	30.7 ± 1.8	31.2 ± 2.5
SCOD/mg·L^{-1}	1 002 ± 14	7 285 ± 1 215
溶解性蛋白质/mg·L^{-1}	388.1 ± 10.3	1001.4 ± 4.8
溶解性多糖/mg·L^{-1}	42.4 ± 1.8	106.2 ± 5.8
SSD(以 TS 计)/mmol·g^{-1}	1.10 ± 0.18	1.91 ± 0.29
主要有机络合态金属总量(以 TS 计)[1)]/%	5.09 ± 0.57	1.37 ± 0.20
有机络合态铁(以 TS 计)/%	1.5 ± 0.12	0.1 ± 0.1
TCOD/TOC	3.2 ± 0.3	3.7 ± 0.4

2.2 污泥有机质溶出特性

大量研究发现水解阶段是污泥厌氧消化的限速步骤[4, 8],污泥厌氧消化的水解阶段主要包括污泥有机质从固态的溶出和水溶性大分子有机物水解为微生物可直接利用的小分子有机物,而前者通常被认为是关键步骤[4]. 因此,提高污泥有机质溶出能力能有效加快水解速度,提高后续厌氧消化产甲烷水平. 污泥有机质溶出的表观活化能(apparent activation energy,AAE)可用来表征污泥有机质溶出所需能量[18, 27],说明污泥有机物溶出的难易程度,为考察对照组和实验组污泥的有机物溶解能力,本文测定并计算了污泥样品的 AAE. AAE 可以由 Arrhenius 公式[式(1)]计算而得,式(1)可以变换为式(2)的形式便于计算:

$$k = A \times \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (2)$$

式中,k 为溶解速率常数,h^{-1}; A 为指前因子; R 为摩尔气体常数,J·(mol·K)$^{-1}$; T 为热力学温度,K;

E_a 为污泥有机质溶出表观活化能，kJ·mol^{-1}.

污泥有机质溶出过程可用拟一级动力学模型描述：

$$c_t = c_e \times [1 - \exp(-kt)] + c_0 \quad (3)$$

式中，c_t 为 t 时刻溶解性 TOC（STOC）浓度，mg·L^{-1}；c_e 为反应达到平衡时 STOC 浓度，mg·L^{-1}；c_0 为初始 STOC 浓度；k 为溶解速率常数，h^{-1}；t 为反应时间，h.

表 3 表示对照组和实验组污泥 STOC 溶出结果按拟一级动力学拟合后的参数. 图 1 表示不同温度下(35、45、55℃)对照组和实验组污泥的 STOC 溶出量随时间的变化. 结果可知，在相同温度下，实验组污泥的平衡 STOC 和溶解速率常数 k 均高于对照组，说明该方法能有效提升有机质溶出量和溶出速率，改善污泥中有机物的溶解特性；该结果同时暗示在后续的厌氧产酸和产甲烷过程中将有更多可被微生物利用的底物，最终提高微生物的厌氧消化潜力. 随着温度的升高，对照组和实验组污泥的溶解速率常数 k 增加，水解速率加快，平衡 STOC 浓度增加，说明提高温度能提升有机质溶出量和溶出速率. 此外，随着温度升高，对照组和实验组污泥的 STOC 溶解曲线不断接近；实验组污泥 35℃时与对照组在 55℃下的平衡 STOC 浓度接近，表明经 EDTA 预处理后，污泥中较大部分有机质已经溶出，温度对其有机质溶出量的影响较小，实验组污泥在较低的温度下即可达到对照组在较高温度下的溶出效果. 图 2 为对照组和实验组污泥的 Arrhenius 相图和有机质溶出的表观活化能对比. 从图 2(a)可知，在相同温度下，对照组的溶解速率常数 k 小于实验组. 图 2(b)为对照组和实验组污泥的 AAE 值. 实验组污泥的有机质溶出表观活化能低于对照组，下降率为 36%，结果表明，经 EDTA 预处理后，污泥有机质溶出的能量壁垒降低，污泥有机质的溶出能力提高，有利于缓解污泥厌氧消化过程水解阶段限速的影响.

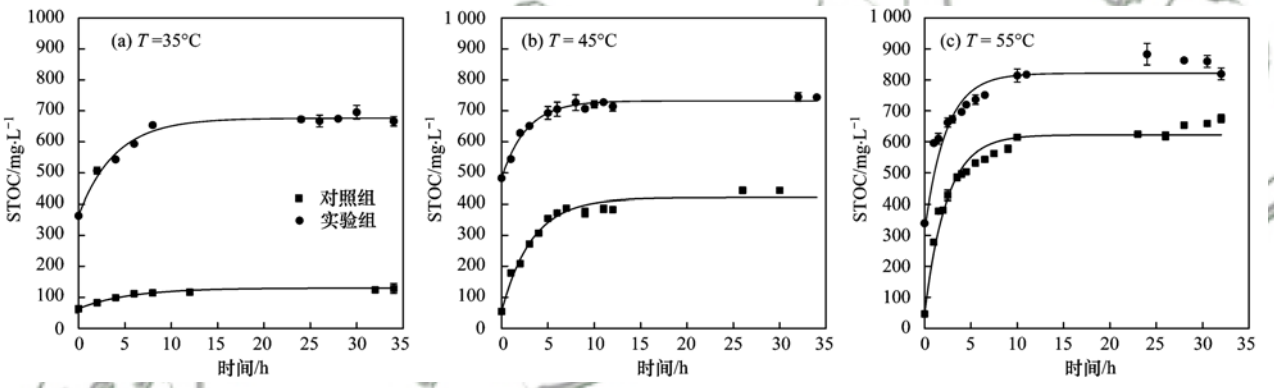

图 1　不同温度下对照组与实验组 STOC 溶解曲线

Fig. 1　STOC solution curve at different temperatures for the control group and experiment group

表 3　对照组和实验组污泥在不同温度下 STOC 溶解曲线拟一级动力学拟合方程参数

Table 3　Parameters of the STOC solution curve matching a pseudo-first-order model for the control group and experiment group at different temperatures

项目	35℃		45℃		55℃	
	对照组	实验组	对照组	实验组	对照组	实验组
k/h^{-1}	0.182 ± 0.006	0.251 ± 0.023	0.306 ± 0.029	0.369 ± 0.032	0.417 ± 0.033	0.428 ± 0.042
$c_e + c_0$/mg·L^{-1}	129.7 ± 1.5	676.2 ± 6.8	420.3 ± 10.3	732.5 ± 4.9	622.4 ± 11.9	821.3 ± 16.7
R^2	0.983 4	0.978 8	0.969 7	0.981 3	0.958 1	0.918 0

2.3　污泥厌氧消化特性

2.3.1　污泥厌氧消化产酸

图 3 为对照组与实验组厌氧消化 16 d 的 VFAs 变化. 实验组污泥的厌氧消化 VFAs 产量显著高于对照组. 实验组和对照组在第 4 d 时达到最高值，分别为2 088 mg·L^{-1}和1 467 mg·L^{-1}，提升 42%. 在第 6 d 时，对照组 VFAs 已大幅下降，而实验组依然保持较高的浓度，直到第 8 d 大幅下降，暗示实验组可能出现酸抑制现象. 对照组 VFAs 自第 4 d 后开始持续下降，直到第 16 d 降至最低，而实验组在第 14 d 后上升，第 16 d 小幅回升，暗示在相同接种比的条件下，实验组对 VFA 的利用速率要低于对照组. 综合实验结果可知，EDTA 预处理能增加厌氧产酸阶段 VFAs 的产生. 这是由于经 EDTA 预处理后，污泥有机质溶出表观活化能降低，有机质大量溶出，有利于 VFAs 的形成.

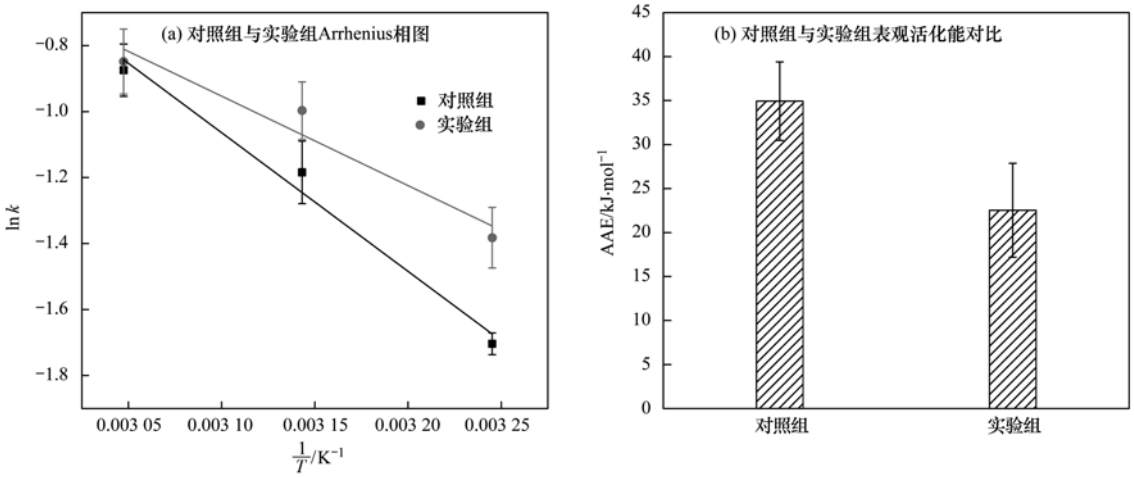

图 2 实验组和对照组污泥有机质溶出表观活化能对比

Fig. 2 AAE of sludge organic solubilization for the control group and experiment group

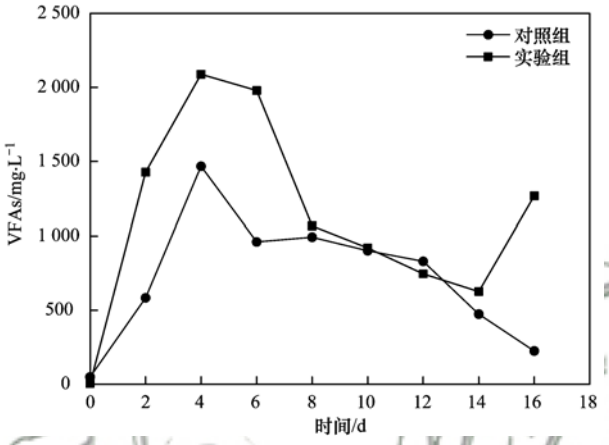

图 3 对照组与实验组厌氧消化产酸对比

Fig. 3 Comparison of anaerobic acid production in the control group and experimental group

图 4 为对照组和实验组污泥厌氧发酵 16 d 的 VFAs 不同组分分布变化. 乙酸是厌氧产酸阶段 VFAs 最主要的成分[32],在厌氧产酸的前 4 d 乙酸含量快速上升至最高点,实验组和对照组分别达到 1 206 mg·L^{-1}和 683 mg·L^{-1},占总 VFAs 的 58% 和 46%. 丙酸是厌氧产酸阶段另一种重要的 VFAs 成分,在第 8 d,丙酸浓度超越乙酸,且在第 12 d,实验组和对照组中丙酸含量分别达到最高值,说明大部分乙酸已经被转化利用. 丁酸和戊酸含量相对较低. Yuan 等[33]认为乙酸、丙酸和丁酸主要为多糖和蛋白质发酵产生,而戊酸主要为蛋白质发酵产生. VFAs 的产生和形式与厌氧产酸前的底物密切相关,乙酸和丙酸在厌氧产酸过程中的大幅上升与 EDTA 处理后蛋白质和多糖显著提高有关. 根据厌氧消化理论,乙酸可被微生物直接利用产生 CO_2 和 CH_4[32],因此从第 4 d 后,乙酸最先被分解利用,其降解速率大于丙酸,该研究结果与 Wang 等[32]的研究一致. Yuan 等[33]和 Chen 等[34]认为丙酸、丁酸和戊酸难以被微生物直接利用,因此实验组在 16d 时丙酸含量升高,可能的原因是实验组产生大量的 VFAs,其中难以被微生物直接利用的组分可能会转

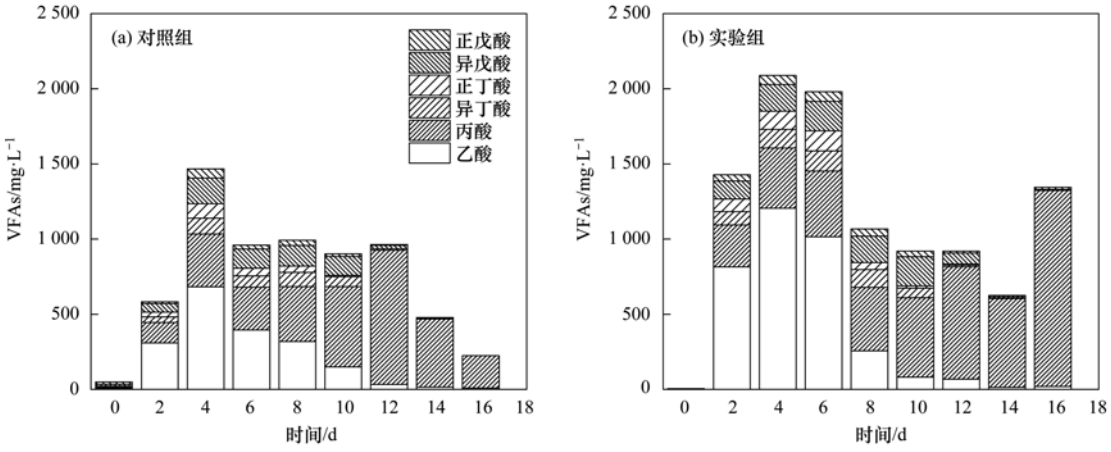

图 4 对照组与实验组 VFAs 分布情况

Fig. 4 Distribution of VFAs in the control group and experiment group

化为丙酸.

2.3.2　污泥厌氧消化产甲烷

实验组污泥厌氧消化甲烷产量显著高于对照组,实验组污泥的单位 COD 产气量提升了 48%,表明该处理方法有效地提高了污泥产气潜能. 由于 EDTA 对厌氧消化产甲烷阶段有抑制作用,因此,单位有机质产气量的提高是由于 EDTA 预处理释放有机质导致的.

此外,在前 7 d,实验组产甲烷曲线低于对照组,之后实验组超越对照组并快速增长,此暗示两组实验的产气动力学可能存在较大差异,为进一步分析两组实验的产气动力学机制,本文采用了常用的拟一级动力学模型[式(4)]和修正的 Gompertz 模型[式(5)]来研究[35]:

$$B = B_0 \times [1 - \exp(-k_H \cdot t)] \tag{4}$$

$$B = B_0 \times \exp\{-\exp[R_m \cdot e \cdot (\lambda - t)/B_0 + 1]\} \tag{5}$$

式中,B 为累计甲烷产量,mL; t 为厌氧消化时间,d; B_0 为基于模型的产甲烷潜力,mL; k_H 为水解速率常数,d^{-1}; R_m 为最大产甲烷速率,$mL \cdot d^{-1}$; λ 为迟滞时间,d.

Bolado-Rodríguez 等[35]的研究认为,拟一级动力学模型主要应用于描绘和说明水解阶段是厌氧消化过程限速步骤,而修正的 Gompertz 模型则假设产甲烷过程是特定功能菌的生长过程,由于消化过程中存在某种抑制因素,因而限制了整个消化过程,通常应用于产甲烷阶段限速的厌氧消化过程.

图 5 为动力学模型拟合的厌氧消化 22 d 甲烷产量变化曲线,表 4 为动力学模型拟合后的相关参数. 结果表明,根据不同动力学模型拟合,实验组厌氧产甲烷潜力均高于对照组. 当以水解反应作为限速步骤,根据拟一级动力学模型拟合后,实验组厌氧产甲烷潜力较对照组提升 93%(以单位 COD 计). 然而,对于整个过程的产气速率常数 k,实验组小于对照组. 从实际产气曲线可以发现,实验组在前 6 d 出现迟滞,然后进入快速增长阶段. 这是由于在厌氧消化前期,实验组发生 VFAs 累积,形成酸抑制,此可从厌氧产酸阶段第 4 ~ 6 d 实验组 VFAs 浓度远大于对照组得到证实. 为了提高产气速率常数 k,可以适当提高接种比 I/S,防止 VFAs 在短时间内大量累积,从而强化产气效率. 当根据修正的 Gompertz 模型拟合后,实验组厌氧产甲烷潜力较对照组提升 56%(以单位 COD 计),最大产甲烷速率 R_m 提升 28%,对照组无迟滞时间,实验组迟滞时间达到 1.06 d. 此外,由拟合度结果可知(表 4),对照组 $R^2_{Gompertz} < R^2_{first\ order}$,实验组 $R^2_{first\ order} < R^2_{Gompertz}$,表明对照组污泥厌氧消化主要受到的水解阶段限速,实验组污泥的产甲烷阶段成为整个厌氧消化过程的限速阶段,而水解已经不再是实验组污泥的主要限制因素,因此,一旦微生物适应了这种基质,即度过了迟滞时间,将获得较高的生物降解动力,取得较优的产甲烷性能.

综上所述,经 EDTA 预处理后,极大地缓解了污泥水解过程对整个厌氧消化过程的限速影响,这与污泥有机质溶出的表观活化能降低密切相关. 而实验组污泥的迟滞时间与 VFAs 大幅增长所导致的酸抑制有关,适当增大接种比可能是缩短迟滞时间的有效方法.

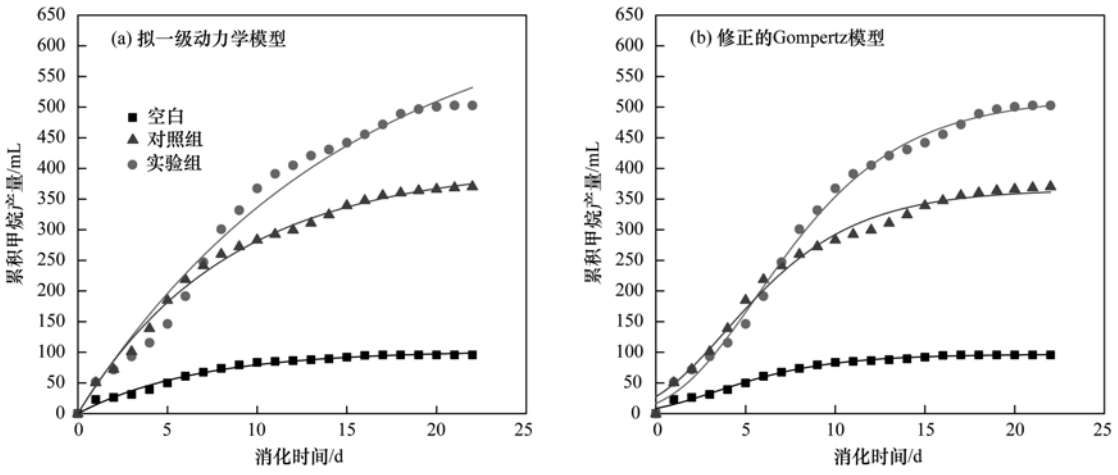

图 5　对照组与实验组厌氧消化产气情况与动力学拟合

Fig. 5　Anaerobic digestion in the control group and experimental group

表 4 厌氧消化产气动力学模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters for the different dynamic models

样品	模型	k_H/d^{-1}	B_0/mL	λ/d	R_m(以 CH_4 计)/mL·d^{-1}	R^2
对照组	拟一级动力学模型	0.119 ±0.005	404.3 ±6.9	—	—	0.994 2
实验组	拟一级动力学模型	0.067 ±0.008	691.8 ±50.7	—	—	0.979 6
对照组	修正的 Gompertz 模型	—	365.6 ±5.8	−0.21 ±0.29	32.85 ±1.71	0.988 7
实验组	修正的 Gompertz 模型	—	516.2 ±7.1	1.06 ±0.20	41.94 ±1.46	0.995 3

3 结论

(1)去除有机络合态金属能有效降低有机质溶出反应的能量壁垒,促进污泥中有机质的溶出.

(2)去除有机络合态金属能提升污泥厌氧生物制气效果,其中污泥的厌氧消化产酸能力最大提升 42%;厌氧消化产甲烷能力提升 48%. 此外,去除有机络合态金属后,污泥水解酸化已不再是整个厌氧消化过程的限速步骤.

(3)根据本文实验结果,去除该有机络合态金属是强化污泥厌氧消化产沼气的有效方法. 本研究结果可以为开发有效的污泥厌氧消化预处理技术提供重要的方法支撑.

参考文献:

[1] Zhen G Y, Lu X Q, Kato H, *et al*. Overview of pretreatment strategies for enhancing sewage sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: current advances, full-scale application and future perspectives [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, **69**: 559-577.

[2] 戴晓虎. 我国城镇污泥处理处置现状及思考[J]. 给水排水, 2012, **38**(2): 1-5.

[3] Tyagi V K, Lo S L. Sludge: a waste or renewable source for energy and resources recovery? [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, **25**: 708-728.

[4] Appels L, Baeyens J, Degrève 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.

[5] 李琳. 污泥厌氧消化技术发展应用现状及趋势[J]. 中国环保产业, 2013, (8): 57-60.
Li L. Application status and trend on anaerobic digestion technology development of sludge [J]. China Environmental Protection Industry, 2013, (8): 57-60.

[6] Lee W S, Chua A S M, Yeoh H K, *et al*. A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **235**: 83-99.

[7] Ortega-Martinez E, Sapkaite I, Fdz-Polanco F, *et al*. From pre-treatment toward inter-treatment. Getting some clues from sewage sludge biomethanation[J]. Bioresource Technology, 2016, **212**: 227-235.

[8] Sapkaite I, Barrado E, Fdz-Polanco F, *et al*. Optimization of a thermal hydrolysis process for sludge pre-treatment[J]. Journal of Environmental Management, 2017, **192**: 25-30.

[9] Carrère H, Dumas C, Battimelli A, *et al*. Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **183**(1-3): 1-15.

[10] Carlsson M, Lagerkvist A, Morgan-Sagastume F. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: a review [J]. Waste Management, 2012, **32**(9): 1634-1650.

[11] Hamzawi N, Kennedy K J, McLean D D. Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge[J]. Water Science and Technology, 1998, **38**(2): 127-132.

[12] Passos F, Carretero J, Ferrer I. Comparing pretreatment methods for improving microalgae anaerobic digestion: Thermal, hydrothermal, microwave and ultrasound [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **279**: 667-672.

[13] 张胜, 许海凤, 张盼月, 等. 金属铁铝对混凝强化初沉污泥中温厌氧消化的影响[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(2): 735-739.
Zhang S, Xu H F, Zhang P Y, *et al*. Effect of iron and aluminium content on anaerobic digestion of primary sludge enhanced by coagulation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, **8**(2): 735-739.

[14] 赵鑫. 絮凝污泥厌氧消化与强化处理效果研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2015. 43-44.
Zhao X. Study of anaerobic digestion and strengthening treatment effect of flocculated sludge[D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2015. 43-44.

[15] Smith J A, Carliell-Marquet C M. The digestibility of iron-dosed activated sludge[J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(18): 8585-8592.

[16] Dentel S K, Gossett J M. Effect of chemical coagulation on anaerobic digestibility of organic materials[J]. Water Research, 1982, **16**(5): 707-718.

[17] Sheng G P, Xu J, Li W H, *et al*. Quantification of the interactions between Ca^{2+}, Hg^{2+} and extracellular polymeric substances (EPS) of sludge[J]. Chemosphere, 2013, **93**(7): 1436-1441.

[18] Dai X H, Xu Y, Lu Y Q, *et al*. Recognition of the key chemical constituents of sewage sludge for biogas production[J]. RSC Advances, 2017, **7**(4): 2033-2037.

[19] Park C, Novak J T. Characterization of activated sludge exocellular polymers using several cation-associated extraction methods[J]. Water Research, 2007, **41**(8): 1679-1688.

[20] Zou J T, Zhang L L, Wang L, *et al*. Enhancing phosphorus release from waste activated sludge containing ferric or aluminum phosphates by EDTA addition during anaerobic fermentation process[J]. Chemosphere, 2017, **171**: 601-608.

[21] Oh S E, van Ginkel S, Logan B E. The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(22): 5186-5190.

[22] American Public Health Association, AWWA (American Water

Works Association), Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water & wastewater[M]. 21st ed. Washington, DC, USA: American Public Health Association (APHA), 2005.

[23] Lowry O H, Rosebrough N J, Farr A L, *et al*. Protein measurement with the Folin phenol reagent[J]. The Journal of Biological Chemistry, 1951, **193**(1): 265-275.

[24] Dreywood R. Qualitative test for carbohydrate material[J]. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1946, **18**(8): 499.

[25] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844-851.

[26] Wang J M, Huang C P, Allen H E. Surface physical-chemical characteristics of sludge particulates[J]. Water Environment Research, 2000, **72**(5): 545-553.

[27] Dai X H, Xu Y, Dong B. Effect of the micron-sized silica particles (MSSP) on biogas conversion of sewage sludge[J]. Water Research, 2017, **115**: 220-228.

[28] Xu Y, Lu Y Q, Dai X H, *et al*. Evaluating the biogas conversion potential of sewage sludge by surface site density of sludge particulate[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, **327**: 1184-1191.

[29] Yu G H, He P J, Shao L M. Characteristics of extracellular polymeric substances (EPS) fractions from excess sludges and their effects on bioflocculability[J]. Bioresource Technology, 2009, **100**(13): 3193-3198.

[30] Hendriks A T W M, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2009, **100**(1): 10-18.

[31] Mottet A, François E, Latrille E, *et al*. Estimating anaerobic biodegradability indicators for waste activated sludge[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, **160**(2): 488-496.

[32] Wang Q H, Kuninobu M, Ogawa H I, *et al*. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion[J]. Biomass and Bioenergy, 1999, **16**(6): 407-416.

[33] Yuan H Y, Chen Y G, Zhang H X, *et al*. Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(6): 2025-2029.

[34] Chen Y G, Jiang S, Yuan H Y, *et al*. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs[J]. Water Research, 2007, **41**(3): 683-689.

[35] Bolado-Rodríguez S, Toquero C, Martín-Juárez J, *et al*. Effect of thermal, acid, alkaline and alkaline-peroxide pretreatments on the biochemical methane potential and kinetics of the anaerobic digestion of wheat straw and sugarcane bagasse[J]. Bioresource Technology, 2016, **201**: 182-190.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 1

Jan. 15, 2018

CONTENTS

Variation of O_3 Concentration in Different Regions of Beijing from 2006-2015 ····· WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, AN Xin-xin, *et al.* (1)

Source Apportionment of Black Carbon Aerosol in the North Suburb of Nanjing ····· XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, *et al.* (9)

Seasonal Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in PM_{10} Around Electroplating Plants ····· ZHAO Zhen-li, ZHAO Wei-tuo, HUANG Ting, *et al.* (18)

Characteristics of Organic and Elemental Carbon in PM_{10} and $PM_{2.5}$ in Yulin City, Guangxi ····· HUANG Jiong-li, CHEN Zhi-ming, MO Zhao-yu, *et al.* (27)

Concentrations and Compositions of Different Forms of Nitrogen and Phosphorus in Atmospheric Aerosols in the Qingdao Coastal Region and over the Yellow and Bohai Sea ····· ZHANG Rui-feng, QI Jian-hua, DING Xue, *et al.* (38)

Air Quality Subarea Management: A case study of Guangdong Province ····· YANG Liu-lin, LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, *et al.* (49)

Remote Sensing Identification of Urban Black-Odor Water Bodies Based on High-Resolution Images: A Case Study in Nanjing ····· WEN Shuang, WANG Qiao, LI Yun-mei, *et al.* (57)

Simulation of Nitrate Isotopic ($\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$) by Coupling the Hydrology and Transport Processes Described by the SWAT Model ····· WANG Kang, RAN Ning, LIN Zhong-bing, *et al.* (68)

Estimation of and Control Strategies for Pollution Loads from Non-point Sources in the Chenghai Watershed ····· CHEN Xue-kai, LIU Xiao-bo, PENG Wen-qi, *et al.* (77)

Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metals in Drinking Water Sources from the Luhun Reservoir ····· YU Cong-cong, ZHAO Wei-tuo, GAO Xiao-feng, *et al.* (89)

Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Antibiotics in the Water Supply System in Tianjin ····· ZHANG Xin-bo, SONG Zi, ZHANG Dan, *et al.* (99)

Organic Distribution Characteristics and Influence on Drinking Water Quality in the Typical Water Sources for Towns in the Southwest Hilly Area of China ····· WANG Qiong, LI Nai-wen, LI Lei, *et al.* (109)

Health Risk Evaluation of Organochlorine and Organophosphorous Pesticides in Groundwater in Beijing ····· CHEN Wei-ping, PENG Cheng-wei, YANG Yang, *et al.* (117)

Pollution Status and Risks of Dioxin-like Polychlorinated Biphenyls in the Soil of the Yellow River ····· YAO Hong, LU Shuang, ZHANG Xu, *et al.* (123)

Effects of Flooding and Drying on the Transformation of Soil Inorganic Phosphorus in the Water-Level-Fluctuating Zone of the Three Gorges Reservoir, China ····· ZHOU Jian, LI Chun-hui, ZHANG Zhi-yong, *et al.* (130)

Effect of Phosphate on the Ammonium Removal Performance of Iron-Manganese Co-oxide Film in Surface Water Treatment ····· ZHUO Rui-shuang, HUANG Ting-lin, ZHANG Rui-feng, *et al.* (137)

Enhanced Photoelectrocatalytic Oxidation of $Cu(CN)_3^{2-}$ and Synchronous Cathodic Deposition of Cu by Peroxydisulfate ····· DANG Cong-zhe, LI Yi-bing, WANG Yan-bin, *et al.* (145)

Using HKUST-1 as a Template for Copper Oxides Preparation to Activate Peroxymonosulfate for RhB Degradation ····· PU Jia-yi, WAN Jin-quan, WANG Yan, *et al.* (152)

Evaluation of Performance of an Aminated Rosin-based Resin for Adsorption of Norfloxacin from Aqueous Solutions ····· MA Ya-hong, HUANG Wan-ting, DIAO Kai-sheng, *et al.* (161)

Arsenic(Ⅴ) Removal by Granular Adsorbents Made from Backwashing Residuals from Biofilters for Iron and Manganese Removal ····· ZENG Hui-ping, LÜ Sai-sai, YANG Hang, *et al.* (170)

Arsenic Adsorption and Its Species on Ferrihydrite and Ferrihydrite Colloid ····· MA Yu-ling, MA Jie, CHEN Ya-li, *et al.* (179)

Comparison of Amphoteric-Cationic and Amphoteric-Anionic Modified Magnetic Bentonites: Characterization and Sorption Capacity of Phenol ····· REN Shuang, MENG Zhao-fu, WANG Teng, *et al.* (187)

Pollution Characteristics of Parabens in Typical Sewage Wastewater ····· ZHAO Xue, ZHANG Zi-feng, ZHU Fu-jie, *et al.* (195)

Influence of Hydraulic Retention Time on the Treatment of Polluted River Water by an Activated Carbon Rotating Biological Contactor ····· XU Wen-jia, CHENG Xiao-ying (202)

Removal and Influence of Ciprofloxacin in a Membrane Bioreactor ····· DAI Qi, LIU Rui, SHU Xiao-ming, *et al.* (212)

Operation of the AAO Process Under Low Dissolved Oxygen Conditions and Its Simulation ····· CAO Te-te, WANG Lin, LI Yong-mei (219)

Inhibitory Effects of Phosphate and Recovery on a Nitrification System ····· GU Cheng-wei, CHEN Fang-min, LI Xiang, *et al.* (227)

Effect of Carbon Source on Lab-scale SAD Process in a Wastewater Treatment Plant ····· LI Dong, ZHAO Shi-xun, WANG Jun-an, *et al.* (232)

Effect of Volume Loading Rate (VLR) on Denitrifying Phosphorus Removal by the ABR-MBR Process ····· LÜ Liang, YOU Wen, WEI Jia-min, *et al.* (239)

Combined Process of DNBF-O_3-GAC for Nitrogen and Phosphorus and Metabolite Advanced Removal ····· ZHONG Li-yan, HAO Rui-xia, WANG Wei-dong, *et al.* (247)

Influence of Operating Modes for the Alternating Anoxic/Oxic Process on Biological Nitrogen Removal and Extracellular Polymeric Substances of Activated Sludge ····· SUN Hong-wei, CHEN Cui-zhong, WU Chang-feng, *et al.* (256)

Effects of Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) on Denitrifying Performance of an Upflow Granular Sludge Bed Reactor ····· ZHOU Feng, WANG Fan-fan, QIAN Fei-yue, *et al.* (263)

Influence on Desulfurization Efficiency and Interactions of Fe/S and pH During H_2S in situ Depression of High Solid Anaerobic Digestion ····· HAN Yun, CAO Yu-qin, ZHUO Yang, *et al.* (269)

Analysis of Storage Sludge Composition Characteristics and Evolutionary Regularity in the Hunhe River Basin ····· LIU Tian-tian, CUI Chong-wei, HE Jun-guo, *et al.* (276)

Enhancement of Anaerobic Methane Production by Removal of Organic-bonding Metals from Sewage Sludge ····· LU Yi-qing, XU Ying, DONG Bin, *et al.* (284)

Comparison of Different Leaching Methods for Heavy Metals in Sludge Fly Ash and Comprehensive Toxicity Evaluation ····· WANG Feng, LI Run-dong, LI Yan-long, *et al.* (292)

Diurnal Variations of CH_4 and N_2O Fluxes from the Drained Aquaculture Pond in the Minjiang River Estuary During Early Winter ····· YANG Ping, TAN Li-shan, HUANG Jia-fang, *et al.* (300)

Effects of Three Soil Amendments on Greenhouse Gas Emissions From Corn Fields in the Hetao Irrigation District ····· WU Yan, HONG Mei, LIN Li-long, *et al.* (310)

Effect of Organic Manure Substitution of Synthetic Nitrogen on Crop Yield and N_2O Emission in the Winter Wheat-Summer Maize Rotation System ····· HOU Miao-miao, LÜ Feng-lian, ZHANG Hong-tao, *et al.* (321)

Dynamics of Rice Photosynthesized Carbon Input and Its Response to Nitrogen Fertilization at the Jointing Stage: ^{13}C-CO_2 Pulse-labeling ····· CHEN Shan, ZHU Zhen-ke, YUAN Hong-zhao, *et al.* (331)

Profile Distribution of Soil Organic and Inorganic Carbon Under Different Land Use Types in the Loess Plateau of Northern Shaanxi ··· LAN Zhi-long, ZHAO Ying, ZHANG Jian-guo, *et al.* (339)

Effect of Biochar on Ammonia Volatilization from Soils of Different Surface Conditions ····· ZOU Juan, HU Xue-yu, ZHANG Yang-yang, *et al.* (348)

Effects of Straw and Biochar Return in Soil on Soil Aggregate and Carbon Sequestration ····· XU Guo-xin, WANG Zi-fang, GAO Ming, *et al.* (355)

Assessment of the Availability of Soil Copper and Related Influencing Factors at a County Scale ····· LI Jin-fen, QU Ming-kai, LIU Gang, *et al.* (363)

Application of the LUR Model in the Prediction of Spatial Distributions of Soil Heavy Metals ····· ZENG Jing-jing, SHEN Chun-zhu, ZHOU Sheng-lu, *et al.* (371)

Pollution Characteristics and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils of Shenyang North New Area ····· LI Jia-kang, SONG Xue-ying, WEI Jian-bing, *et al.* (379)

Passivation of Simulated Pb- and Cd-Contaminated Soil by Applying Combined Treatment of Phosphate, Humic Acid, and Fly Ash ····· ZHAO Qing-yuan, LI Xiao-ming, YANG Qi, *et al.* (389)

Distribution and Accumulation of Cadmium in Paddy Soil and Rice Affected by Pollutant Sources Control and Improvement Measures ····· FENG Wen-li, GUO Zhao-hui, SHI Lei, *et al.* (399)

Differences in Cd Accumulation in Typical Soils Under the Double Rice System ····· LI Xin-yang, LONG Jian, WANG Shu-bing, *et al.* (406)

Distribution Characteristics of Mercury in Reed Leaves from the Jiapigou Gold Mine in the Songhua River Upstream ····· ZHANG Man-yin, LI Meng-jie, CUI Li-juan, *et al.* (415)

Effect of Nitrate Amendment on Soil Denitrification Activity and Anthracene Anaerobic Degradation ····· DAI Jun-shuai, ZUO Xiao-hu, WANG Ming-xia, *et al.* (422)

Effects of Long-term Fertilization Regimes on Microbial Biomass, Community Structure and Activity in a Paddy Soil ····· WANG Wei-hua, LIU Yi, TANG Hai-ming, *et al.* (430)

Analysis of Sulfate-Reducing and Sulfur-Oxidizing Prokaryote Community Structures in Marine Sediments with Different Sequencing Technologies ····· ZHANG Yu, MI Tie-zhu, ZHEN Yu, *et al.* (438)

Seasonal and Spatial Variations of Microcystins and Their Relationships with Physiochemical and Biological Factors in Poyang Lake ····· YUAN Li-juan, LIAO Qie-gen, ZHANG Li, *et al.* (450)

Distribution of Multidrug-Resistant Bacteria and Antibiotic-Resistant Genes in Livestock Manures ····· ZHANG Hao, WANG Pan-liang, YANG Qing-xiang, *et al.* (460)

Influence of Air Pollution Control (APC) Systems and Furnace Type on the Characteristics of APC Residues from Municipal Solid Waste Incinerators ····· ZHANG Hua, YU Si-yuan, SHAO Li-ming, *et al.* (467)