

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

**2018**

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

近20年来中国典型区域PM<sub>2.5</sub>时空演变过程 ..... 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)

西安市PM<sub>2.5</sub>健康损害价值评估 ..... 魏国茹,史兴民 (3014)

河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 ..... 江琪,王飞,孙业乐 (3022)

南京北郊秋季PM<sub>2.5</sub>碳质组分污染特征及来源分析 ..... 徐足飞,曹芳,高嵩,鲍孟盈,石一凡,章炎麟,刘晓妍,范美益,张雯淇,卞航,刘寿东 (3033)

临安夏季霾和清洁天气PM<sub>2.5</sub>化学组成特征比较 ..... 梁林林,孙俊英,张养梅,刘畅,徐婉筠,张根,刘旭艳,马千里 (3042)

盘锦市秋冬季节PM<sub>2.5</sub>中碳组分特征及来源解析 ..... 张蕾,姬亚芹,张军,王士宝,李越洋,赵静琦,张伟 (3051)

南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 ..... 黄聪聪,马嫣,郑军 (3057)

夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 ..... 李鹏志,李茜,石金辉,高会旺,姚小红 (3067)

太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 ..... 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)

杭州地区大气CO<sub>2</sub>体积分数变化特征及影响因素 ..... 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)

典型工业源VOCs治理现状及排放组成特征 ..... 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)

地级市域工业VOCs排放源排特性及其控制技术应用现状:以秦皇岛市为例 ..... 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)

青霉素发酵尾气VOCs污染特征及健康风险评价 ..... 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康江,王姗姗 (3102)

轻型汽油车尾气OC和EC排放因子实测研究 ..... 黄成,胡馨遥,鲁君 (3110)

南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 ..... 田春晖,杨若杼,古丽扎尔·依力哈木,钱新,王金凤,李慧明 (3118)

西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 ..... 石栋奇,卢新卫 (3126)

三峡库区主要河流秋季pCO<sub>2</sub>及其影响因素 ..... 罗佳宸,毛蓉,李思悦 (3134)

泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 ..... 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)

生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 ..... 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)

淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 ..... 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)

抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 ..... 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)

蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 ..... 王永平,谢瑞,晁建颖,姬晶辉,于剑 (3179)

生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 ..... 徐德福,潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)

Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能 ..... 张兰河,高伟国,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)

Fe/Cu双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 ..... 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)

铈酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(II)的吸附行为及机制 ..... 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)

铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 ..... 蔡言安,毕学军,张嘉凝,董杨,刘文哲 (3222)

制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响:共沉淀法与机械物理混合法 ..... 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)

电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 ..... 陆宇琴,刘金梦,王新华,李秀芬,李晔 (3240)

不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的COD需求 ..... 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)

基质浓度对ABR反应器SAD协同脱氮除碳效能影响 ..... 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)

采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 ..... 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)

间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 ..... 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)

基于高通量测序的SBR反应器丝状膨胀污泥菌群分析 ..... 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)

纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 ..... 苏润华,丁丽雨,任洪强 (3286)

气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 ..... 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)

活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 ..... 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)

耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌H97的鉴定及其好氧反硝化特性 ..... 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)

PFOS前体物质(PreFOs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 ..... 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳丽芬 (3321)

采油井场土壤微生物群落结构分布 ..... 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)

铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 ..... 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)

广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 ..... 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)

邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 ..... 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)

成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 ..... 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)

塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 ..... 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)

塔里木盆地北缘绿洲4种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 ..... 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)

高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 ..... 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)

施硼对水稻幼苗吸收和分泌硼的影响 ..... 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)

不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 ..... 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)

南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 ..... 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)

三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 ..... 程楠,谢青,樊宇飞,王永敏,张成,王定勇 (3426)

人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 ..... 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)

COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>对青霉素菌渣厌氧消化影响 ..... 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)

果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 ..... 何品晶,蒋宁玲,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)

曾用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田NH<sub>3</sub>挥发的影响 ..... 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)

《环境科学》征订启事(3141) 《环境科学》征稿简则(3202) 信息(3229, 3433, 3451)

# COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对青霉素菌渣厌氧消化影响

强虹<sup>1</sup>, 李玉友<sup>2</sup>, 裴梦富<sup>1</sup>

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 日本东北大学工学部, 仙台市 980-8579)

**摘要:** 针对抗生素菌渣厌氧消化过程 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的抑制问题, 利用批试实验对不同 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比青霉素菌渣厌氧消化产气潜能以及产酸相物质利用特性进行了研究. 结果表明, COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≥ 3 时, 微生物发生了适应性驯化, 产气潜在在发酵 10 d 后逐渐恢复, 累积产甲烷量(以 TS 计)超过 208 mL·g<sup>-1</sup>, 超过 71% 的 COD 转化为 CH<sub>4</sub>; COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≤ 1.5 时, 产甲烷分别受到 49% 及完全抑制, 有机物及 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的去除率分别不足 17% 和 5%, 表明较高 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 负荷下产甲烷菌(MPB)及硫酸盐还原菌(SRB)同时发生抑制, COD 平衡分析表明, 转化为 CH<sub>4</sub> 的 COD 不足 9.1%, 而还原为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的 COD 保持在 5.0% ~ 9.0%, 说明 MPB 比 SRB 对 S<sup>2-</sup> 的抑制更为敏感; S 平衡分析表明, 还原的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 大部分以 S<sup>2-</sup> 的形式存在于发酵液中, 少部分以 H<sub>2</sub>S 的形式存在于生物气中; 产酸过程物质利用特性分析表明, 溶解性蛋白质的甲烷化是在溶解性碳水化合物甲烷化之后才开始.

**关键词:** 厌氧消化; 产甲烷; COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 去除率; 产气潜能

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)07-3443-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201709199

## Effect of COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues

QIANG Hong<sup>1</sup>, LI Yu-you<sup>2</sup>, PEI Meng-fu<sup>1</sup>

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. Department of Civil and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan)

**Abstract:** In order to assess the sulfate-induced inhibition of anaerobic digestion of antibiotic manufacturing bio-waste. The effect of COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio on biogas production potential and substrate utilization characteristics during the acidogenic phase of anaerobic digestion of penicillin bacterial residues were investigated through batch experiments. The results obtained indicated that biogas production was gradually enhanced after 10 days of anaerobic digestion. However, the maximum cumulative methane production probably exceeded about 208 mL·g<sup>-1</sup> (on TS basis) since COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≥ 3. Because adaptive acclimation, more than 71% COD removal, which may have been converted to methane, was achieved. Consequently, at COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≤ 1.5, methane production was suppressed by 49% and 100% when the organics and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> removal rates were less than 17% and 5%, respectively. This indicated that methanogens and sulfate-reducing bacteria were inhibited at high sulfate loading rates. In addition, the COD balance analysis revealed that less than 9.1% of the COD was converted to methane. However, 5.0% - 9.0% of the COD was used for sulfate reduction. This means that methanogens are more susceptible than sulfate-reducing bacteria to sulfide-induced inhibition. The S balance showed that the reduced sulfate was mainly present as sulfide in the digester. A small fraction of it was present as hydrogen sulfide in the biogas. The analysis of substrate utilization characteristics during the acidogenic phase revealed that methanation of soluble protein was initiated after methanation of soluble carbohydrate.

**Key words:** anaerobic digestion; methane production; COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; organics removal rate; biogas production potential

我国已成为世界最大的制药生产与出口国, 制药发酵生产过程中产生大量的抗生素菌渣, 据不完全统计, 我国每年制药菌渣的产生量约为 130 万 t<sup>[1,2]</sup>. 现有的菌渣减量化处置技术如焚烧、填埋以及制造肥料和饲料等普遍存在成本高、二次污染、残留药物积累等负面效应和隐患. 如何实现制药菌渣合理有效利用与安全处置是我国制药工业亟待解决的难题<sup>[3~5]</sup>. 厌氧消化适合处理有机质含量高的底物, 而制药菌渣含有高蛋白、高能量的特点, 具有较高的沼气生产潜能, 是解决菌渣资源化合理有效利用的途径之一<sup>[6~8]</sup>. Zhong 等<sup>[9]</sup> 和 Zhang 等<sup>[10]</sup> 利

用头孢菌渣厌氧消化的研究表明, 经过预处理的抗生素菌渣厌氧消化取得了较好的消化效果. 孙效新等<sup>[11]</sup> 对多种抗生素菌渣厌氧生物法处理的研究证明: 青霉素、链霉素、麦迪霉素菌渣液无论是单独处理还是混合处理都具有较高的产气潜能. 何品晶等的研究表明<sup>[12]</sup>: 含固率为 3%、接种比为 3 的状况中, 林可霉素菌渣的挥发性固体 (volatile solid,

收稿日期: 2017-09-22; 修订日期: 2018-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51308460)

作者简介: 强虹(1973~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为废弃物以及污水资源化处理和利用, E-mail: qiangh2003@hotmail.com

VS) 累积产甲烷达到  $106 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ .

青霉素、头孢类抗生素菌渣含有机硫,在厌氧发酵过程中有机硫很容易分解为无机  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{S}^{2-}$  [13, 14]. 高负荷的  $\text{SO}_4^{2-}$  会引起厌氧发酵过程硫酸盐还原菌 (SRB) 与甲烷生成菌 (MPA) 围绕基质的竞争,导致甲烷发酵过程受阻,产气量下降 [15, 16]. 掌握  $\text{SO}_4^{2-}$  还原竞争产生的关键条件对于避免其对产甲烷的抑制作用十分必要.

发酵基质中  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  是影响甲烷生成与硫酸盐还原过程竞争的主要因素 [17~21]. 影响过程竞争的  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  范围变化很大. Li 等 [22] 针对磺胺类制药废水厌氧发酵的研究发现,  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  减小为 1.5 时,对产甲烷产生轻微抑制. Kiyuna 等的研究表明 [21],  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比小于 7.5 时甲烷产生量相比较于  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比为 12 的处理下降了 35%, 而 Rinzema 等 [23] 发现  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比小于 10 就会导致产甲烷过程的失败. Ren 等的研究发现 [24],  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比小于 3 时,反应器内的电子主要为硫酸盐还原过程利用. 当  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度过高时,不仅会导致产甲烷效果下降,而且也会导致  $\text{SO}_4^{2-}$  去除效果下降,这是因为高浓度  $\text{S}^{2-}$  不仅对甲烷菌具有抑制作用 [25~28], 而且对硫酸盐还原菌也具有抑制作用 [29].

$\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  对产甲烷过程的抑制阈值大小不仅与厌氧消化工艺类型,操作条件等有关系,还与厌氧消化基质类型有关,已有研究针对的都是合成废水,其共同特点为基质成分较为简单,并且大都是以  $\text{SO}_4^{2-}$  为唯一 S 源. 青霉素、头孢类抗生素菌渣是实际废弃物,其基质成分十分复杂,所含 S 源主要为

有机硫,对于有机硫存在条件下  $\text{SO}_4^{2-}$  对厌氧消化过程的影响规律还不清楚. 另外,厌氧发酵是由物质的水解、酸化、甲烷化、三阶段、多菌群参与的微生物共代谢过程. 了解厌氧消化过程物质分解特性是提高厌氧消化效率的重要手段 [30, 31]. 青霉素类菌渣富含发酵菌丝体,被微生物的细胞壁包裹,难以被微生物直接利用,水解酸化过程成为其厌氧发酵的限制性步骤,为了提高厌氧发酵的效率,对产酸相物质分解特性的讨论是菌渣厌氧消化需要解决的另一个问题.

本研究以青霉素菌渣为基质,采用批试实验研究不同  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  对青霉素菌渣厌氧发酵产甲烷的影响,以把握  $\text{SO}_4^{2-}$  对青霉素菌渣厌氧消化的影响规律,并在此基础上探讨其厌氧消化酸生成相物质利用特性,以期为具有复杂组成的含有机 S 源抗生素菌渣厌氧发酵工程实践提供理论指导.

## 1 材料与实验方法

### 1.1 基质

实验所用基质来自某制药厂青霉素生产车间储渣池,利用高速离心粉碎机将青霉素菌渣粉碎,加水调制成总固体 (total solid, TS) 为 10% 的均浆状基质.

### 1.2 接种污泥

实验所用接种污泥取自实验室连续稳定运行 150 d 的中温食品废物厌氧发酵反应器. 采取接种污泥时连续实验连续 3 d 停止进基质,以便消耗发酵液中的剩余 COD. 基质和接种污泥的理化特性如表 1 所示.

表 1 基质和接种污泥理化特性

Table 1 Physical and chemical characteristics of the substrate and sludge

指标	pH	TS/%	VS/%	COD / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	蛋白质 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	碳水化合物 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	总 S / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{SO}_4^{2-}$ / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	有机 S / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
基质	5.56	$9.80 \pm 0.03$	$8.30 \pm 0.01$	$102 \pm 8.21$	$23 \pm 2.12$	$52 \pm 3.23$	$4.52 \pm 0.56$	$2.74 \pm 1.02$	$1.78 \pm 0.23$
接种污泥	7.48	$2.67 \pm 0.02$	$1.94 \pm 0.01$	$4.8 \pm 0.08$	$14.9 \pm 3.34$	$6.22 \pm 0.65$	N. d. <sup>1)</sup>	N. d.	N. d.

1) N. d. 表示未检测

### 1.3 批试实验

通过添加  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  于基质中,配制  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  质量比分别为: 0.25:1、0.5:1、1.5:1、3:1、6:1、12:1 的 6 组 TS 为 10% 的基质. 批试实验采用容量 100 mL 血清瓶,实验有效容积为 60 mL. 基质与接种污泥按照 1:3 比例混合,其中空白实验仅添加接种污泥,立即充氮气约 1 min,排去瓶中顶空部分氧气后,迅速塞上橡胶塞,扣上铝盖,用封口钳封紧瓶

口,放入 35℃ 恒温水浴振荡槽中振荡,定期测定瓶中产气量,以及气体含量. 每组实验 3 个平行,1 个平行用于气体测量,另外 2 个平行样用于发酵中间取样,分别在发酵第 2、4、6、8、10、12、14、16、18 d 采用注射针取样,测定发酵液挥发性有机酸 (VFAs),总的、以及溶解态 COD、碳水化合物、蛋白质浓度. 实验反应完全结束后,开启瓶盖,测定发酵液的 TS、pH、COD、碳水化合物、蛋白质、总 S、

S<sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度。

#### 1.4 分析项目与方法

pH、TS、VS、悬浮固体 (suspended solid, SS)、挥发性悬浮固体 (volatile suspended solid, VSS)、COD、S<sup>2-</sup> 采用 APHA, 1995 标准方法进行; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 采用重量法测定 (GB 11899-89); 总 S 采用元素分析仪测定 (Vario ELIII); 有机 S = 总 S - [SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] - [S<sup>2-</sup>]; 碳水化合物采用苯酚-硫酸法; 蛋白质采用 Lowy 法; 溶解态 COD、蛋白质以及碳水化合物的测定方法为: 发酵混合液在 15 000 r·min<sup>-1</sup>, 4℃ 高速冷冻离心机中离心 15 min, 取上清液, 过 0.45 μm 滤膜, 采用上述方法分别测定: 溶解态 COD、蛋白质以及碳水化合物。颗粒态浓度 = 总浓度 - 溶解态浓度。

挥发性有机酸 (volatile organic acids, VFAs) 采用气相色谱测定 (岛津 GC-2014, stablilwax-DA 色谱柱, 30 m × 0.32 mm × 0.50 μm, FID 检测器); CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S 含量采用气相色谱法测定 (岛津 GC-2014, P-Q 填充柱, 2 m × 2 mm, TCD 检测器); 产气量利用排气法测量。

#### 1.5 累积曲线动力学参数分析

为了进一步探讨 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对青霉素菌渣厌氧发酵产气潜能影响的机制, 利用修正的 Gompertz 公式 [式(1)]<sup>[32]</sup>, 对不同 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 青霉素菌渣厌氧发酵累积产气量曲线进行动力学参数分析。

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

式中,  $M$  为累积甲烷产量 (mL·g<sup>-1</sup>, 以 TS 计);  $P_{\max}$  为最大产甲烷势 (mL·g<sup>-1</sup>, 以 TS 计);  $R_{\max}$  为最大产甲烷速率 [mL·(g·d)<sup>-1</sup>, 以 TS 计];  $k$  为滞后时间 (d);  $t$  为发酵时间 (d)。

采用 Origin 8.0 非线性拟合获得厌氧发酵累积产气量曲线各反应动力学参数值。

#### 1.6 甲烷生成量计算

相邻两次测定间隔产生的甲烷体积按式(2)计算:

$$V_{\text{CH}_4} = V_{\text{H}} \times \Delta C_{\text{CH}_4} + V_{\text{S}} \times C_{\text{CH}_4} \quad (2)$$

式中,  $V_{\text{CH}_4}$  为相邻两次测定间隔产生甲烷体积 (mL);  $V_{\text{H}}$  血清瓶顶空体积, 为 40 mL;  $\Delta C_{\text{CH}_4}$  指相邻两次测定间隔甲烷浓度的变化 (%);  $V_{\text{S}}$  相邻两次测定间隔生成的生物气量 (mL);  $C_{\text{CH}_4}$  生物气甲烷含量 (%). 累积甲烷生成量 = 各处理累积甲烷产量 - 接种污泥累积甲烷产量

## 2 结果与讨论

### 2.1 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对青霉素菌渣厌氧发酵产气潜能的影响

#### 2.1.1 对日产气量的影响

图 1 为不同 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比青霉素菌渣厌氧发酵产甲烷速率变化。从中可知, 在发酵前 10 d, 各 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比青霉素菌渣厌氧发酵日产甲烷量均比单纯接种污泥发酵低, 各发酵产甲烷速率低的原因可能是由于抗菌素对厌氧污泥的毒性抑制作用所致<sup>[33,34]</sup>。发酵 10 d 后, COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 为 3:1、6:1、12:1 的发酵日产甲烷速率迅速上升, 表明微生物经过较长时间的适应性驯化, 产气能力逐步恢复<sup>[35]</sup>, 但是 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 为 0.125:1、0.5:1 和 1.5:1 的发酵日产甲烷速率仍旧维持在很低水平, 产生这种现象可能的原因是: 在较高的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 环境条件下产甲烷菌 (MPB) 与硫酸盐还原菌 (SRB) 围绕基质 COD 的竞争性利用导致 SRB 菌为优势菌群, MPB 菌的活性受到抑制, 产气速率很低。Annachatre 等<sup>[36]</sup> 针对糖蜜废水的研究也发现降低 COD:S 的比例, 增强了 MPB 与 SRB 之间的竞争。COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≥ 3 时, 发酵 25 d 过后最大日产甲烷速率不超过 10 mL·d<sup>-1</sup>。COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≤ 0.5 时, 日产甲烷速率在 18 d 左右就几乎降为 0。

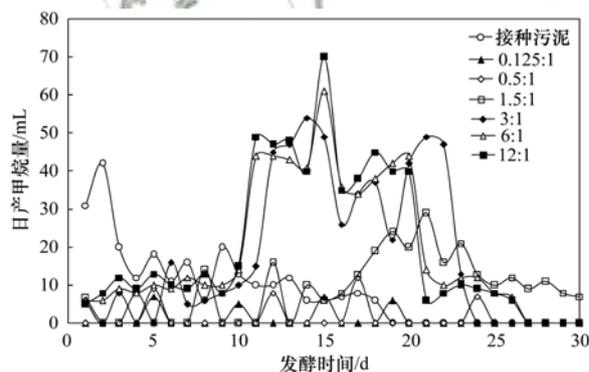


图 1 不同 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比青霉素菌渣发酵日产甲烷量变化

Fig. 1 Effect of the COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio on daily methane production from the digestion of penicillin bacterial residues

#### 2.1.2 对产气潜能的影响

图 2 为不同 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 青霉素菌渣发酵累积产甲烷量变化。从中可知, COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≥ 3 时, 累积产甲烷量较高, 扣除污泥背景值后分别为 (以 TS 计): 208、235 和 246 mL·g<sup>-1</sup>。COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 为 0.125 和 0.5 时, 累积产甲烷量分别仅为 25 mL 和 35.7 mL (未扣除接种污泥背景值), 远低于接种污泥值

232 mL,说明发酵过程受到完全抑制,极高  $\text{SO}_4^{2-}$  条件下发酵产生的  $\text{H}_2\text{S}$  和丙酸对 MPB、SRB、也可能两者共同的毒性抑制是其主要原因之一<sup>[37]</sup>. 发酵 30 d 时,  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  为 1.5 的处理,累积产气量为 281 mL,稍高于接种污泥的产甲烷值,但是远低于  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} \geq 3$  时的累积产甲烷量,计算表明造成至少 49% 的产甲烷的抑制. Li 等<sup>[22]</sup> 针对磺胺类制药废水的研究也表明  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  为 1.5 时会对甲烷菌产生较强的抑制.

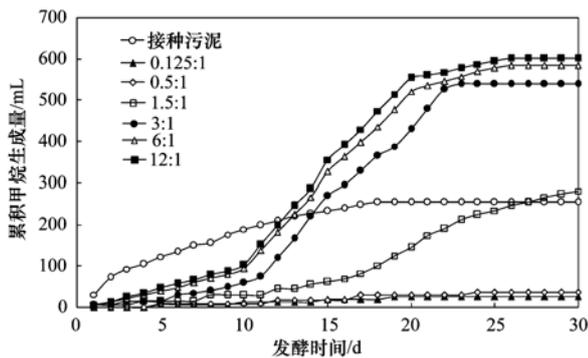


图 2 不同  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  比青霉素菌渣发酵累积产甲烷量变化

Fig. 2 Effect of the  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  ratio on the cumulative methane production from the digestion of penicillin bacterial residues

表 2 不同  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  青霉素菌渣厌氧发酵累积产甲烷曲线动力学参数值<sup>1)</sup>

Table 2 Effect of the  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  ratio on the kinetic parameters for digestion of penicillin bacterial residues obtained from the modified Gompertz model

参数	$\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$			
	1.5:1	3:1	6:1	12:1
$P_{\max}$	$32.67 \pm 1.50$	$211.52 \pm 3.29$	$238.34 \pm 37.91$	$243.66 \pm 14.20$
$R_{\max}$	$0.00 \pm 0.00$	$0.01 \pm 0.00$	$0.01 \pm 0.00$	$0.01 \pm 0.00$
$k$	$15.37 \pm 2.09$	$11.53 \pm 1.42$	$10.22 \pm 1.76$	$10.00 \pm 0.67$
$R^2$	0.99	0.92	0.97	0.94

1)  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} = 1.5:1$  的处理为未扣除接种污泥背景值的各参数值

## 2.2 $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$ 对青霉素菌渣厌氧发酵物质降解及 COD、S 平衡的影响

### 2.2.1 对物质降解效率的影响

在高浓度  $\text{SO}_4^{2-}$  条件下, SRB 菌相比 MPB 菌对于乙酸和  $\text{H}_2$  的争夺更具有优势,导致物质转化效率降低<sup>[39]</sup>. 另一方面,抗生素对厌氧发酵的毒性作用,也会导致发酵效果的降低. 因而对  $\text{SO}_4^{2-}$  基质竞争性抑制耦合抗生素毒性抑制风险下的青霉素菌渣厌氧发酵物质转化关系进行探讨. 表 3 为不同  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  青霉素菌渣厌氧发酵物质降解效率. 由图 2 可知  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} \leq 0.5$  时,产甲烷受到完全抑制,结合表 3 有机物降解效率低下的结果,证明此条件下发酵失败.  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} \geq 3$  时, VS、COD、蛋白质、碳水

### 2.1.3 对发酵动力学参数影响

Zwietering 等<sup>[38]</sup> 报道修正的 Gompertz 方程是最为适合描述生物产气过程的模型,对  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  为 1.5、3、6 和 12 的产甲烷累积曲线利用修正的 Gompertz 方程进行动力学分析,结果如表 2 所示. 从中可知,随着 COD 比例的增加,最大产甲烷势和产甲烷速率都增加.  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} \geq 3$  时,最大产甲烷势分别为(以 TS 计) 211.52、238.34 和 243.66  $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,模拟结果和实验数据较好吻合. 最大反应速率  $R_{\max}$ (以 TS 计)为  $0.01 \text{ mL} \cdot (\text{g} \cdot \text{d})^{-1}$ ,  $R_{\max}$  较小的原因是由于抗生素对甲烷发酵的毒性抑制导致的发酵滞后. 各  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  都表现为 10 d 以上的发酵滞后期  $k$ ,发酵微生物发生了适应性驯化,发酵潜能得以逐步激发,这较 Sari 等<sup>[35]</sup> 处理含双氯酚酸废水 70 d 左右的驯化时间短许多,可能是由于接种污泥 VS 浓度较高(表 1),对抗生素毒性具有较强缓冲所致. 在较高  $\text{SO}_4^{2-}$  条件下( $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  为 1.5) SRB 围绕基质竞争产生的部分抑制导致累积产甲烷势很小 [ $(32.67 \pm 1.50) \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,以 TS 计],在抗生素毒性抑制耦合基质竞争抑制状态下,微生物的适应性驯化期也比其他处理更长(15 d).

化物的降解效率为 60% ~ 90%,其中 COD 去除率为 75% ~ 84%.  $\text{SO}_4^{2-}$  负荷的提高对各类有机物去除效率没有显著影响,但是  $\text{SO}_4^{2-}$  去除率随负荷的提高而减小,为 89.12% ~ 36.03%,各有机 S 浓度由 1780  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  减小为 316  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  左右,说明水解、酸化过程基质中有机 S 分解为  $\text{SO}_4^{2-}$  的比例较高,当进一步提高  $\text{SO}_4^{2-}$  负荷为  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} \leq 1.5$  时,由于 SRB 基质竞争性利用影响,有机物降解效率迅速降低,仅为 10% ~ 17%,其中 COD 去除率为 11% ~ 17%.  $\text{SO}_4^{2-}$  去除率减小为 1.74% ~ 21.85%,没有发生由于有机 S 降解而导致的  $\text{SO}_4^{2-}$  的积累现象,发酵液中  $\text{S}^{2-}$  的浓度由  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  为 12 时的 1377  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  增加为  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  为 0.125 时的 2216  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,说明  $\text{SO}_4^{2-}$  去

除率的低下可能是由于较高的 S<sup>2-</sup> 对 SRB 的抑制作用导致. Barrera 等<sup>[37]</sup> 在对废醪液的研究中也证明了

高浓度 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 厌氧消化过程中产生的 S<sup>2-</sup> 会对硫酸盐还原过程产生抑制作用.

表 3 不同 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 青霉素菌渣厌氧发酵物质降解效率/%

Table 3 Effect of the COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio on the removal rates of organics during the digestion of penicillin bacterial residues/%

COD/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	VS	蛋白质	碳水化合物	COD	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
0.125:1	10.23 ± 1.11	7.60 ± 3.17	13.29 ± 1.78	11.09 ± 0.97	1.74 ± 0.41
0.5:1	8.67 ± 2.09	6.55 ± 2.55	11.02 ± 7.98	10.81 ± 0.41	5.02 ± 0.28
1.5:1	13.28 ± 3.21	9.88 ± 1.76	13.57 ± 3.56	16.82 ± 3.12	21.85 ± 0.37
3:1	79.56 ± 1.03	58.21 ± 1.09	80.86 ± 0.48	74.95 ± 0.42	36.03 ± 0.37
6:1	78.59 ± 0.38	60.56 ± 0.88	83.54 ± 2.17	78.59 ± 2.33	58.56 ± 2.12
12:1	83.77 ± 2.76	58.33 ± 3.18	89.23 ± 4.39	83.87 ± 1.28	89.12 ± 0.99

2.2.2 对 COD 以及 S 物质平衡的影响

建立以某种物质为基准的化学计量关系可以很方便地表达厌氧发酵过程复杂的物质转化规律. 各比例最初的 COD 投加浓度为 102 g·L<sup>-1</sup>, 按照各 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比例确定各自的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 添加量. 依据发酵过程中 COD 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的物质转化化学计量关系

值 (CH<sub>4</sub>-COD = CH<sub>4</sub> mol × 64 g; H<sub>2</sub>S-COD = H<sub>2</sub>S<sub>gas</sub> mol × 64 g; S<sup>2-</sup>-COD = S<sub>aq</sub><sup>2-</sup> mol × 64 g)<sup>[40]</sup>, 对 COD 和 S 的物质平衡进行计算, 结果如图 3 所示. 当 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≥ 3 时, 发酵液中只残留 14% ~ 25% 的 COD 未能转化, 75% ~ 86% 的 COD 被厌氧分解, 其中超过 71% 的 COD 转化为了甲烷, 由于 CO<sub>2</sub> 的

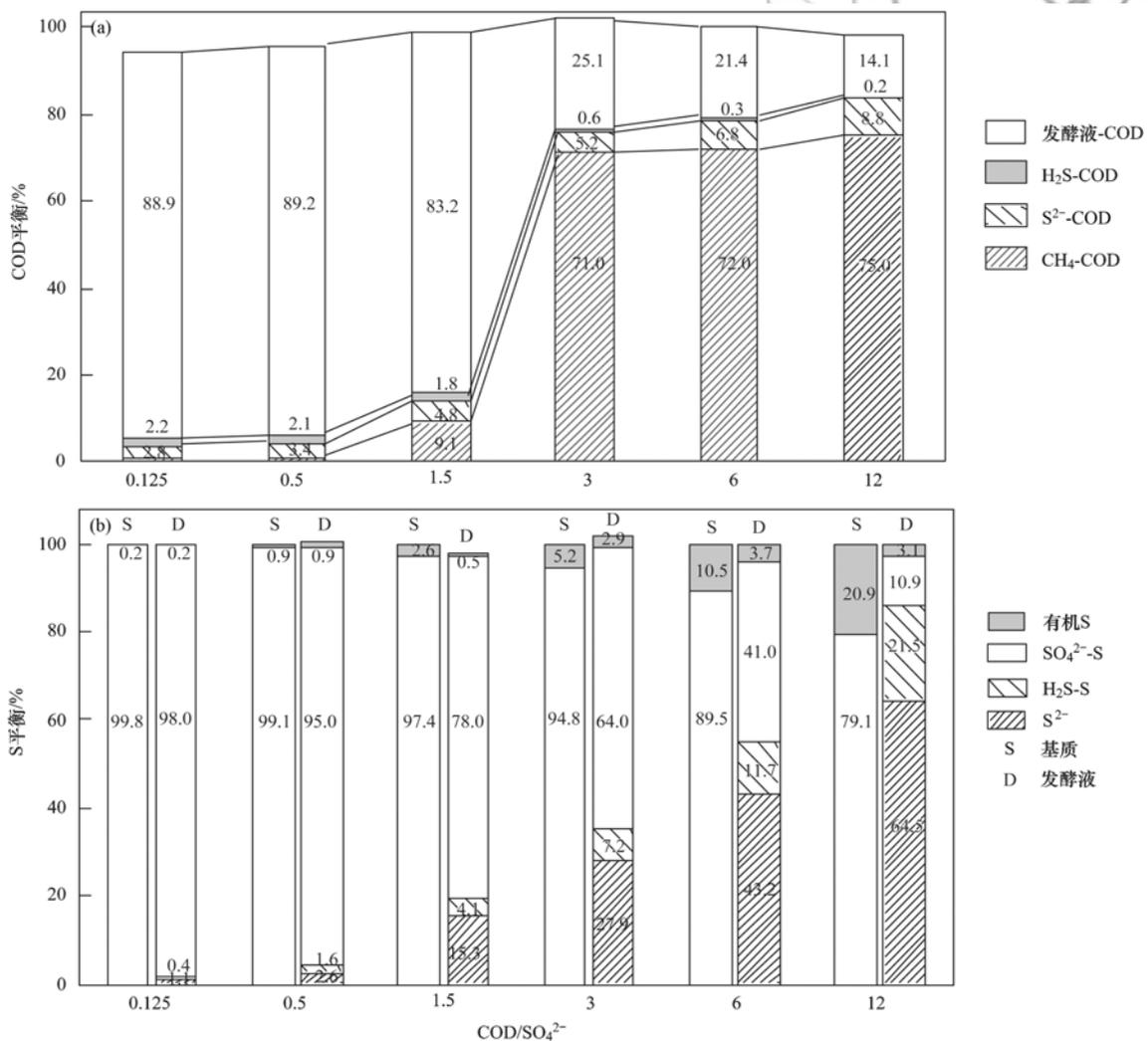


图 3 不同 COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 比青霉素菌渣厌氧发酵 COD 和 S 的物质平衡

Fig. 3 Effect of the COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio on the COD and S balances

COD 当量数为 0, 所以转化为  $\text{CO}_2$  的 COD 为 0, 未转化为甲烷的 COD 被硫酸盐还原菌利用来转化  $\text{SO}_4^{2-}$  为气体中  $\text{H}_2\text{S}$  和溶液中  $\text{S}^{2-}$  了.  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  减小到 1.5 时, COD 的甲烷转化率减小为 9.1%,  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  进一步减小到 0.5 时, 甲烷转化率仅为 0.9%, 残留 COD 相应地增加为 83.2% ~ 89.2%, 但是不同比例下用于还原  $\text{SO}_4^{2-}$  的 COD 却没有太大的变化, 基本上在 5.0% ~ 9.0% 之间[图 3(a)], 说明 MPB 菌比 SRB 菌对  $\text{S}^{2-}$  的毒性更为敏感.

图 3(b) 为不同  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  条件 S 的物质平衡关系. 随着  $\text{SO}_4^{2-}$  负荷的增加, 残留在发酵液中  $\text{SO}_4^{2-}$  比例由 10.9% ~ 98% 逐步增大, 相应地转化为  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的  $\text{SO}_4^{2-}$  由 86% ~ 1.5% 迅速减少. 还原的  $\text{SO}_4^{2-}$  大部分以  $\text{S}^{2-}$  的形式存在于发酵液中, 少部分以  $\text{H}_2\text{S}$  的形式存在于生物气中, 但其在还原物中的比例随  $\text{SO}_4^{2-}$  负荷的增加而增加.  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} < 3$  时, 发酵前后有机 S 几乎未发生转化, 生成的  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  全部由  $\text{SO}_4^{2-}$  还原转化而来, 当  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} \geq 3$  时, 水解、酸化过程中 82% ~ 85% 的有机 S 发生转化, 有机 S 向  $\text{SO}_4^{2-}$  的转化会导致  $\text{SO}_4^{2-}$  的积累, 但

由表 3 可知:  $\text{SO}_4^{2-}$  降解率由 36.03% 提高为 89.12%, 说明积累的  $\text{SO}_4^{2-}$  在活性逐渐增强的 SRB 菌的作用下高效去除, 生成的  $\text{S}^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{S}$  是  $\text{SO}_4^{2-}$  还原和有机 S 转化共同作用的结果. 并且, 当  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} \geq 6$  时,  $\text{SO}_4^{2-}$  去除率可达到 58.56% 以上, 而发酵后残留有机 S 为总 S 的 3.1% ~ 3.7%, 高于  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} \leq 1.5$  时相应值, 这是由于前者基质中有机 S 占总 S 比例是后者 10 ~ 20 倍所致.

## 2.3 青霉素菌渣厌氧发酵酸生成相物质利用特性

### 2.3.1 青霉素菌渣厌氧发酵过程 VFAs 的变化

由图 2 及表 2 知,  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-} \geq 6$  时抗生素菌渣厌氧发酵具有较高产气潜能, 所以针对  $\text{COD}/\text{SO}_4^{2-}$  为 6 时抗生素菌渣厌氧发酵酸生成相物质利用特性进行探讨. 由图 4 可知, 发酵 2 ~ 14 d, VFAs 浓度由  $182 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  逐渐增加为  $1634 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 其中乙酸浓度由  $120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  逐渐增加为  $932 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 为主要存在的有机酸形式, 14 d 之后, VFAs 逐渐转化, 浓度降低, 表明前 14 d 为有机酸累积过程, 所以, 青霉素菌渣厌氧发酵产酸相为发酵的前 14 d.

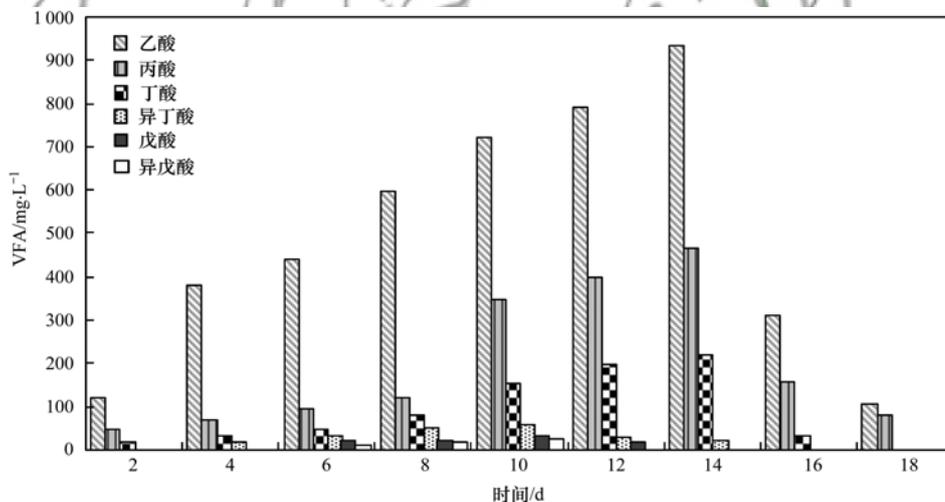


图 4 发酵过程 VFA 的变化

Fig. 4 Variation in VFA content during the digestion of penicillin bacterial residues

### 2.3.2 酸生成相颗粒态和溶解态有机物分解特性

根据图 4 可知, 抗生素菌渣厌氧发酵有机酸积累发生在前 14 d, 甲烷发酵共分为 4 个阶段, 即水解、酸化、乙酸化和甲烷化. 在产酸相部分细菌通过胞外酶对固形物中碳水化物、蛋白质、脂肪等高分子水解生成结构简单的单糖、氨基酸、丙酮和高级脂肪酸. 水解产物可以作为其他细菌的合成物质通过增值反应转变为挥发性脂肪酸 (VFAs)<sup>[27]</sup>. 一般情况下水解是厌氧发酵限制性步骤, 所以针对这

段时期溶解态和颗粒态 COD、碳水化物以及蛋白质浓度进行了分析(图 5).

在酸生成的前 10 d 颗粒态 COD 的浓度很快降低, 同时溶解态的 COD 快速积累, 总的 COD 浓度几乎未变, 表明此阶段进行的主要是有机物的水解过程, 很少发生气体的转化, 这也符合产气曲线趋势图 1 和图 2. 10 d 后颗粒态 COD 仍快速下降, 但溶解态 COD 开始降低, 表明溶解性 COD 开始快速转化为  $\text{CH}_4$ , 且其转化速度大于有机物的水解速度

[图 5(a)]. 通过对颗粒态碳水化物和溶解态碳水化物浓度变化关系的分析[图 5(b)]发现,碳水化物的变化规律与 COD 的相同,并且 10 d 后溶解态碳水化物的减少量与溶解态 COD 的减少量大致相等,表明溶解性 COD 转换为 CH<sub>4</sub> 主要是碳水化合物的转化. 由图 5(c)可知,在整个酸生成相颗粒态蛋白质浓度一直在下降,溶解态蛋白质浓度一直在上升,而且两者总量大致不变,说明在酸生成相溶解性蛋白质没有向甲烷转化. 提示青霉素菌渣厌氧发酵过程中首先是碳水化物的甲烷化,后才开始蛋白质的转化.

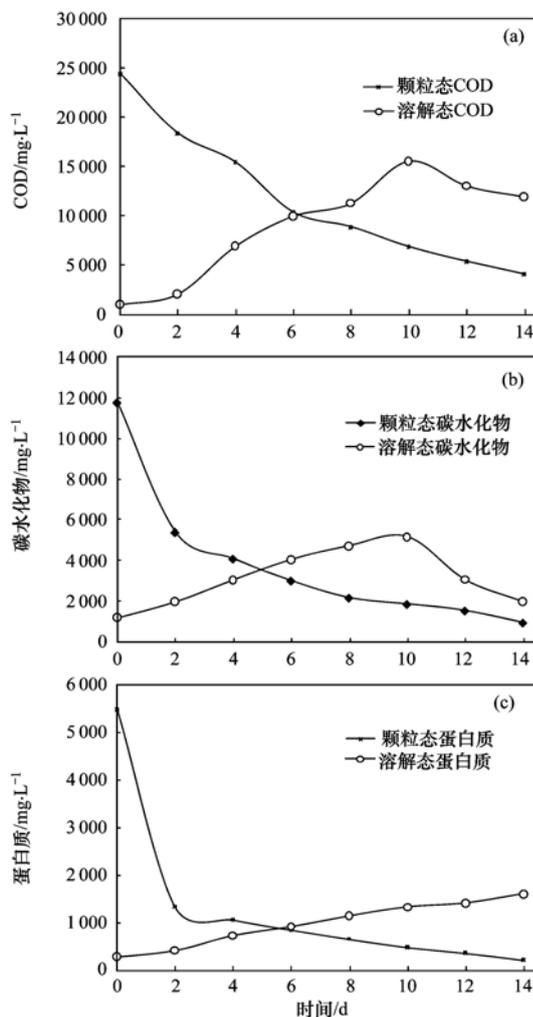


图 5 酸生成相颗粒态及溶解态有机物分解特性

Fig. 5 Decomposition characteristics of the particulate and dissolved organics during the acidogenic phase

### 3 结论

(1) COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≥ 3 时,青霉素菌渣厌氧发酵 10 d 后产气潜能逐渐恢复,累积产甲烷量超过(以 TS 计) 208 mL·g<sup>-1</sup>; COD 去除率为 75% ~ 84%, 其中超过 71% 的 COD 转化为 CH<sub>4</sub>,表明发酵微生物完成

了适应性驯化; COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ≤ 1.5 时,产甲烷分别受到部分或者完全抑制, COD 去除率为 11% ~ 17%, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的去除率不足 5%,表明较高 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 负荷条件下 MPB 与 SRB 都受到了抑制,其中转化为 CH<sub>4</sub> 的 COD 不足 9.1%,而还原 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的 COD 保持在 5.0% ~ 9.0%,表明 MPB 菌比 SRB 菌对 S<sup>2-</sup> 的毒性更为敏感.

(2) 随 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 负荷的提高还原为 S<sup>2-</sup> 和 H<sub>2</sub>S 的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 由 86% 减少为 1.5%,还原的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 大部分以 S<sup>2-</sup> 的形式存在于发酵液中,少部分以 H<sub>2</sub>S 的形式存在于生物气中.

(3) 产酸相累积的溶解性碳水化物 10 d 后向甲烷转化,溶解性蛋白质的甲烷化则是在溶解性碳水化物甲烷化之后才开始.

#### 参考文献:

- [1] 王勇军, 陈平, 韦惠民, 等. 青霉素菌渣厌氧消化技术研究[J]. 中国沼气, 2015, 33(5): 28-31.  
Wang Y J, Chen P, Wei H M, et al. Anaerobic digestion of penicillin bacterial residue[J]. China Biogas, 2015, 33(5): 28-31.
- [2] 洪晨, 杨强, 王志强, 等. 抗生素菌渣与煤混合燃烧特性及其动力学分析[J]. 化工学报, 2017, 68(1): 360-368.  
Hong C, Yang Q, Wang Z Q, et al. Co-combustion characteristics and kinetic analysis of antibiotic bacterial residue and coal[J]. CIESC Journal, 2017, 68(1): 360-368.
- [3] Hu X G, Zhou Q X, Luo Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soli, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(9): 2992-2998.
- [4] Ramaswamy J, Prasher S O, Patel R M, et al. The effect of composting on the degradation of a veterinary pharmaceutical[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(7): 2294-2299.
- [5] 公丕成, 蔡辰, 张博, 等. 我国抗生素菌渣资源化研究新进展[J]. 环境工程, 2017, 35(5): 107-111.  
Gong P C, Cai C, Zhang B, et al. New progress of research on resource of antibiotic bacterial residue in China [J]. Environmental Engineering, 2017, 35(5): 107-111.
- [6] 王慧, 刁彦花, 崔冠慧, 等. 头孢菌素菌渣中温厌氧资源化处理[J]. 中国沼气, 2016, 34(1): 19-24.  
Wang H, Xi Y H, Cui G H, et al. The Resource utilization of cephalosporins bacterial residue by anaerobic digestion under mesophilic temperature[J]. China Biogas, 2016, 34(1): 19-24.
- [7] 苏建文, 王俊超, 许尚营, 等. 红霉素菌渣厌氧消化实验研究[J]. 中国沼气, 2013, 31(5): 25-28.  
Su J W, Wang J C, Xu S Y, et al. Anaerobic digestion of bacterial residues from erythromycin production [J]. China Biogas, 2013, 31(5): 25-28.
- [8] 朱培, 张建斌, 陈代杰. 抗生素菌渣处理的研究现状和建议[J]. 中国抗生素杂志, 2013, 38(9): 647-651.  
Zhu P, Zhang J B, Chen D J. Current research and suggestions for treatment of antibiotic manufacturing biowaste [J]. Chinese

- Journal of Antibiotics, 2013, **38**(9): 647-651.
- [9] Zhong W Z, Li Z X, Yang J L, *et al.* Effect of thermal-alkaline pretreatment on the anaerobic digestion of streptomycin bacterial residues for methane production [J]. Bioresource Technology, 2014, **151**: 436-440.
- [10] Zhang G Y, Li C X, Ma D C, *et al.* Anaerobic digestion of antibiotic residue in combination with hydrothermal pretreatment for biogas [J]. Bioresource Technology, 2015, **192**: 257-265.
- [11] 孙效新, 黄栋, 李建民, 等. 抗生素废菌渣液厌氧生物处理试验研究 [J]. 中国沼气, 1990, **8**(3): 11-14.  
Sun X X, Huang D, Li J M, *et al.* Study on the treatment of sewage of antibiotic mycelium by anaerobic digestion [J]. China Biogas, 1990, **8**(3): 11-14.
- [12] 何晶晶, 管冬兴, 吴铎, 等. 氨氮和林可霉素对有机物厌氧消化的抑制效应 [J]. 化工学报, 2011, **62**(5): 1389-1394.  
He P J, Guan D X, Wu D, *et al.* Inhibitory effect of ammonia and lincomycin on anaerobic digestion [J]. CIESC Journal, 2011, **62**(5): 1389-1394.
- [13] de Oliveira L L, Silveira Duarte I C, Sakamoto I K, *et al.* Influence of support material on the immobilization of biomass for the degradation of linear alkylbenzene sulfonate in anaerobic reactors [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(2): 1261-1268.
- [14] 徐婷, 金艳青, 李勇. 常温下加装脱硫装置的 MCAnMBR 处理高硫酸盐有机废水试验 [J]. 环境科学, 2017, **38**(12): 5132-5138.  
Xu T, Jin Y Q, Li Y. Methane cycle anaerobic membrane bioreactor with desulfurization for treating high sulfate organic wastewater at normal temperature [J]. Environmental Science, 2017, **38**(12): 5132-5138.
- [15] Maree J P, Strydom W F. Biological sulphate removal in an up-flow packed bed reactor [J]. Water Research, 1985, **19**(9): 1101-1106.
- [16] Pokorna-Krayzelova L, Mampaet K E, Vannecke T P W, *et al.* Model-based optimization of microaeration for biogas desulfurization in UASB reactors [J]. Biochemical Engineering Journal, 2017, **125**: 171-179.
- [17] 姚宏, 何永森, 吕开雷, 等. 高硫酸盐抗生素废水生物处理 [J]. 北京交通大学学报, 2012, **36**(3): 97-101.  
Yao H, He Y M, Lv K L, *et al.* Biological treatment of high sulfate-containing antibiotics wastewater [J]. Journal of Beijing Jiaotong University, 2012, **36**(3): 97-101.
- [18] Lopes S I C, Wang X, Capela M I, *et al.* Effect of COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratio and sulfide on thermophilic (55°C) sulfate reduction during the acidification of sucrose at pH 6 [J]. Water Research, 2007, **41**(11): 2379-2392.
- [19] Lu X Q, Zhen G Y, Ni J L, *et al.* Effect of influent COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios on biodegradation behaviors of starch wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor [J]. Bioresource Technology, 2016, **214**: 175-183.
- [20] Shan L L, Zhang Z H, Yu Y L, *et al.* Performance of CSTR-EGSB-SBR system for treating sulfate-rich cellulosic ethanol wastewater and microbial community analysis [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, **24**(16): 14387-14395.
- [21] Mazine Kiyuna L S, Fuess L T, Zaiat M. Unraveling the influence of the COD/sulfate ratio on organic matter removal and methane production from the biodigestion of sugarcane vinasse [J]. Bioresource Technology, 2017, **232**: 103-112.
- [22] Li W C, Niu Q G, Zhang H, *et al.* UASB treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater containing rich organic sulfur compounds and sulfate and associated microbial characteristics [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **260**: 55-63.
- [23] Rinzema A, Lettinga G. The effect of sulphide on the anaerobic degradation of propionate [J]. Environmental Technology Letters, 1988, **9**(2): 83-88.
- [24] Ren N Q, Chua H, Chan S Y, *et al.* Effects of COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ratios on an acidogenic sulfate-reducing reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, **46**(6): 1661-1666.
- [25] Zhang L H, De Schryver P, De Gussem B, *et al.* Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: A review [J]. Water Research, 2008, **42**(1-2): 1-12.
- [26] Hilton B L, Oleszkiewicz J A. Sulfide-induced inhibition of anaerobic digestion [J]. Journal of Environmental Engineering, 1988, **114**(6): 1377-1391.
- [27] Karhadkar P P, Audic J M, Faup G M, *et al.* Sulfide and sulfate inhibition of methanogenesis [J]. Water Research, 1987, **21**(9): 1061-1066.
- [28] Camiloti P R, Mockaitis G, Domingues Rodrigues J A, *et al.* Innovative anaerobic bioreactor with fixed-structured bed (ABFSB) for simultaneous sulfate reduction and organic matter removal [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2014, **89**(7): 1044-1050.
- [29] Okabe S, Nielsen P H, Jones W L, *et al.* Sulfide product inhibition of *Desulfovibrio desulfuricans* in batch and continuous cultures [J]. Water Research, 1995, **29**(2): 571-578.
- [30] Li Y F, Jin W, Cheng Y F, *et al.* Effect of the associated methanogen *Methanobrevibacter thaueri* on the dynamic profile of end and intermediate metabolites of anaerobic fungus *Piromyces* sp. F1 [J]. Current Microbiology, 2016, **73**(3): 434-441.
- [31] Yang Y, Chen Q, Guo J L, *et al.* Kinetics and methane gas yields of selected C1 to C5 organic acids in anaerobic digestion [J]. Water Research, 2015, **87**: 112-118.
- [32] Li Q, Qiao W, Wang X C, *et al.* Kinetic characterization of thermophilic and mesophilic anaerobic digestion for coffee grounds and waste activated sludge [J]. Waste Management, 2015, **36**: 77-85.
- [33] 孙建平, 郑平, 胡宝兰. 多种抗生素对畜禽废水厌氧消化的联合抑制 [J]. 环境科学, 2009, **30**(9): 2619-2624.  
Sun J P, Zheng P, Hu B L. Combined effect of antibiotics on anaerobic digestion of piggery wastewater [J]. Environmental Science, 2009, **30**(9): 2619-2624.
- [34] Mustapha N A, Sakai K, Shirai Y, *et al.* Impact of different antibiotics on methane production using waste-activated sludge: mechanisms and microbial community dynamics [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2016, **100**(21): 9355-9364.
- [35] Sari S, Tas D O. Anaerobic degradation of diclofenac under mesophilic conditions [J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2014, **23**(12): 3048-3053.
- [36] Annachatre A P, Suktrakoolvait S. Biological sulfate reduction using molasses as a carbon source [J]. Water Environment Research, 2001, **73**(1): 118-126.
- [37] Barrera E L, Spanjers H, Romero O, *et al.* Characterization of

- the sulfate reduction process in the anaerobic digestion of a very high strength and sulfate rich vinasse[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **248**: 383-393.
- [38] Zwietering M H, Jongenburger I, Rombouts F M, *et al.* Modeling of the bacterial growth curve [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1990, **56**(6): 1875-1881.
- [39] Percheron G, Bernet N, Moletta R. Start-up of anaerobic digestion of sulfate wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 1997, **61**(1): 21-27.
- [40] Jing Z Q, Hu Y, Niu Q G, *et al.* UASB performance and electron competition between methane-producing archaea and sulfate-reducing bacteria in treating sulfate-rich wastewater containing ethanol and acetate [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **137**: 349-357.

---

## 《环境科学》连续 6 次荣获 “中国最具国际影响力学术期刊”称号

2017 年 11 月 22 日,中国学术期刊(光盘版)电子杂志社(CNKI)等机构发布“2017 中国最具国际影响力学术期刊”评选结果.《环境科学》荣获“2017 中国最具国际影响力学术期刊”称号,是唯一入选的环境科学与资源科学类中文期刊,也是自首次评选以来连续 6 次获此殊荣. 评选以期刊国际影响力指数进行排序,遴选出排名前 5% (Top5%) 的期刊获评“中国最具国际影响力学术期刊”.

环境科学

## CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of PM <sub>2.5</sub> in Typical Regions of China in Recent 20 Years	LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, <i>et al.</i>	(3003)
Evaluation the Extent of Health Damage Caused by PM <sub>2.5</sub> Particulate in Xi'an City	WEI Guo-ru, SHI Xing-min	(3014)
Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province	JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le	(3022)
Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of PM <sub>2.5</sub> During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing	XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, <i>et al.</i>	(3033)
Comparison of Chemical Components Characteristics of PM <sub>2.5</sub> Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an	LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, <i>et al.</i>	(3042)
Characteristics and Sources of Carbon Components in PM <sub>2.5</sub> During Autumn and Winter in Panjin City	ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, <i>et al.</i>	(3051)
Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing	HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun	(3057)
Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer	LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, <i>et al.</i>	(3067)
Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China	YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, <i>et al.</i>	(3075)
Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO <sub>2</sub> Concentration in Hangzhou	PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, <i>et al.</i>	(3082)
Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources	JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, <i>et al.</i>	(3090)
Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City	HU Xu-ru, HU Xiao-yu, WANG Can	(3096)
Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production	GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, <i>et al.</i>	(3102)
Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles	HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun	(3110)
Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing	TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, <i>et al.</i>	(3118)
Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China	SHI Dong-qí, LU Xin-wei	(3126)
pCO <sub>2</sub> in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors	LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue	(3134)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River	KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, <i>et al.</i>	(3142)
Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems	LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, <i>et al.</i>	(3150)
Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai	YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, <i>et al.</i>	(3158)
Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake	LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, <i>et al.</i>	(3168)
Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface	WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, <i>et al.</i>	(3179)
Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland	XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, <i>et al.</i>	(3187)
Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone	ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, <i>et al.</i>	(3194)
Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate	LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, <i>et al.</i>	(3203)
Behavior and Mechanisms of Cd(II) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets	KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, <i>et al.</i>	(3212)
Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter	CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, <i>et al.</i>	(3222)
Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing	ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, <i>et al.</i>	(3230)
Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell	LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, <i>et al.</i>	(3240)
COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations	LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, <i>et al.</i>	(3247)
Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor	ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, <i>et al.</i>	(3254)
Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor	FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, <i>et al.</i>	(3262)
Stability of Nitrification Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration	GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, <i>et al.</i>	(3271)
Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing	HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, <i>et al.</i>	(3279)
Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion	SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang	(3286)
Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process	ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, <i>et al.</i>	(3297)
Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge	SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping	(3306)
Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium <i>Pseudomonas monteilii</i> Strain H97	CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, <i>et al.</i>	(3314)
Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil	ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, <i>et al.</i>	(3321)
Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site	CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, <i>et al.</i>	(3329)
Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam	WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, <i>et al.</i>	(3339)
Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi	GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, <i>et al.</i>	(3349)
Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i>	(3358)
Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain	LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, <i>et al.</i>	(3365)
Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin	ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, <i>et al.</i>	(3373)
Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin	AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i>	(3382)
Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil	TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, <i>et al.</i>	(3391)
Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings	ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, <i>et al.</i>	(3400)
Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland	HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, <i>et al.</i>	(3409)
Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China	ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, <i>et al.</i>	(3418)
Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors	CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, <i>et al.</i>	(3426)
Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces	SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian	(3434)
Effect of COD/SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues	QIANG Hong, LI Yu-yu, PEI Meng-fu	(3443)
Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application	HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, <i>et al.</i>	(3452)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure	PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, <i>et al.</i>	(3460)