

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.4
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM _{2.5} 浓度遥感反演	刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一 (1513)
秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响	李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉 (1520)
基于 GAM 模型的西安市 O ₃ 浓度影响因素解析	黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎 (1535)
北京及周边 6 个城市大气 PM _{2.5} 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征	朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕 (1544)
典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析	李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤 (1550)
成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析	王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛 (1561)
天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响	姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖 (1573)
涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响	吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正 (1582)
典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因	邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤 (1589)
中国地表水硝酸盐分布及其来源分析	张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦 (1594)
中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险	杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇 (1607)
小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析	范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟 (1619)
浙江省 H 市水处理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征	马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖 (1629)
三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系	米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴 (1636)
骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子	张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军 (1648)
拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系	王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁 (1657)
基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升 (1666)
岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析	赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航 (1676)
巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应	李如忠, 王莉, 刘超 (1684)
镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复	丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇 (1692)
氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用	杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君 (1700)
北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性	陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡 (1709)
新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用	黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵炯, 冯华军 (1716)
Ni 掺杂 Sb-SnO ₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶	石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠 (1725)
磁性 Fe ₃ O ₄ -CuO 非均相活化过碳酸钠降解 AO7	徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅 (1734)
赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星: 性能和机制	史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟 (1743)
工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响	张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜 (1752)
污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性	陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇 (1761)
改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性	毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆 (1770)
A ² /O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性	刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康 (1779)
基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制	杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮 (1787)
HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响	王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪 (1794)
低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征	朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (1801)
不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征	程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良 (1808)
投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响	杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪 (1816)
中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险	李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新 (1825)
基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染	胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜 (1838)
扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险	姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然 (1847)
桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估	陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波 (1855)
重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素	王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜 (1864)
棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用	刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛 (1871)
连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量	薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠 (1880)
纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响	邓继宝, 张春来, 徐卫红 (1888)
矿业废弃地复垦土壤-作物硒吸收特征及其对重金属拮抗效应	尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文 (1904)
不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响	杨彩迪, 宗玉统, 卢升高 (1914)
化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响	朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳 (1921)
紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应	熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明 (1930)
浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径	吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰 (1941)
极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素	孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国 (1950)
红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应	吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽 (1960)
稻田土壤 N ₂ O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制	郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅 (1968)
京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估	陈盼, 施晓清 (1976)
中国城市工业化发展与 PM _{2.5} 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制	李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波 (1987)
《环境科学》征订启事 (1618) 《环境科学》征稿简则 (1635) 信息 (1724, 1769, 1800)	

投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响

杨波^{1,2}, 贾丽娟^{1,2}, 徐辉^{1,2}, 李方^{1,2}, 刘艳彪^{1,2}

(1. 国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心, 上海 201620; 2. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 厌氧系统添加碳和金属纳米材料是强化厌氧消化的有效策略。为考察投加 GAC 和 MnO_2 对剩余污泥厌氧消化过程的影响, 设置了空白组 (R0)、GAC 组 (R1)、 MnO_2 组 (R2) 以及 GAC/ MnO_2 组 (R3) 4 组间歇实验, 研究 GAC 和 MnO_2 的投加对剩余污泥厌氧消化效率、微生物活性和微生物群落结构的影响。结果表明, 反应器运行 28 d 后, 与 R0 相比, R1 和 R3 的产 CH_4 速率分别提高了 68.18% 和 51.35%, R2 的产 CH_4 量降低了 21.25%。GAC 和 MnO_2 的单独或者混合投加, 对厌氧发酵过程均有促进作用。 Mn^{2+} 与剩余污泥释放的磷酸盐生成磷酸盐沉淀对厌氧代谢通道的阻塞作用, 造成 R2 产 CH_4 效率变低。GAC 优良导电性、吸附能力和 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 的催化作用是 R3 产 CH_4 效率增强的主要原因。正常代谢条件下, 投加 GAC、 MnO_2 和 GAC/ MnO_2 均可以提高污泥厌氧消化系统微生物活性。微生物群落分析表明, GAC 和 MnO_2 促进了产甲烷菌 *Methanobacterium* 和 *Methanosaeta* 的富集, 强化了发酵细菌和产甲烷菌的种间电子传递, 促进了剩余污泥厌氧发酵过程和 CH_4 的产生。

关键词: 厌氧消化; 剩余污泥; 颗粒活性炭 (GAC); 二氧化锰 (MnO_2); 微生物菌落; 种间电子传递

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1816-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201910019

Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO_2) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge

YANG Bo^{1,2}, JIA Li-juan^{1,2}, XU Hui^{1,2}, LI Fang^{1,2}, LIU Yan-biao^{1,2}

(1. State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, Shanghai 201620, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The addition of conductive materials or metal oxide nanoparticles to an anaerobic system is an attractive strategy to enhance anaerobic digestion. The effect of granular activated carbon (GAC) and/or manganese dioxide (MnO_2) on waste activated sludge (WAS) anaerobic digestion was investigated by batch experiments. The experiments were provided in control, GAC, MnO_2 , and GAC/ MnO_2 groups, which were named R0, R1, R2, and R3, respectively. The sludge characteristics, microbial activity, and microbial community structure were systematically investigated. Results showed that CH_4 yield rate was evidently increased by 68.18% and 51.35% in R1 and R3, respectively, whereas the cumulative CH_4 production decreased by 21.25% in R2, compared with R0. Moreover, the fermentation process could be promoted with the addition of GAC and/or MnO_2 . The phosphate precipitation generated by Mn^{2+} and phosphate released from WAS blocked the anaerobic metabolic channel and then decreased the production of CH_4 in R2. The increase in CH_4 yield rate in R3 was mainly attributed to the conductivity and adsorption of GAC and the catalysis of MnO_2 . Additionally, the microbial activity could be promoted with the addition of GAC, MnO_2 , and GAC/ MnO_2 in anaerobic digestion. Microbial community structure analysis showed that the abundance of the *Methanobacterium* and *Methanosaeta* increased with the addition of GAC and MnO_2 , which could enhance the interspecies electron transfer between fermenting bacteria and methanogens and boost fermentation and CH_4 production.

Key words: anaerobic digestion; waste activated sludge; granular activated carbon (GAC); manganese dioxide (MnO_2); microbial community structure; interspecies electron transfer

随着城市化进程加快, 市政污水处理厂建设规模不断扩大, 产生了越来越多剩余污泥需要合理处理与处置问题^[1]。厌氧消化处理剩余污泥, 不仅能有效缓解污泥填埋场地限制问题, 而且通过回收厌氧发酵产生的 CH_4 可以实现对污泥蕴含能量的利用。污水处理厂剩余污泥具有高含水率、高热值和有机质丰富等特点, 理论上可以作为厌氧代谢过程理想底物^[2]。但实际应用中, 受制于各种因素影响, 剩余污泥高效厌氧发酵往往难以实现^[3]。如何提高污泥厌氧消化效率, 对于解决污泥问题意义重大。

以 CO_2 和 H_2 为代谢底物的嗜氢型产甲烷是厌氧过程的重要组成, 该代谢和产氢产乙酸过程密切

耦合。发酵细菌和产甲烷菌形成的“互营”产 CH_4 过程关键环节在于种间电子传递, 种间 H_2 传递被视为该过程主要电子传递方式^[4]。最新研究表明^[5], 互营氧化产甲烷过程也存在种间直接电子传递 (direct interspecies electron transfer, DIET), 相比于种间 H_2 传递, DIET 对底物和中间代谢产物的利用更加稳定和快速。通过 DIET 途径, 产甲烷菌能够利用 H^+ 、 e^- 和 CO_2 直接产 CH_4 , 从而克服种间 H_2 传递过程存在的缺点。向厌氧消化系统中投加碳基和

收稿日期: 2019-10-07; 修订日期: 2019-11-17

基金项目: 上海市科委基金项目 (19DZ1204903)

作者简介: 杨波 (1973 ~), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为水污染控制技术 and 污泥处理与处置, E-mail: yangbo@dhu.edu.cn

金属纳米材料可以强化发酵细菌和产甲烷菌之间的 DIET^[6], 颗粒活性炭 (granular activated carbon, GAC) 是研究最多的碳基材料, 纳米金属氧化物材料主要为纳米磁铁矿和纳米氧化锌等. 目前, 大多数研究集中在单一材料对产 CH₄ 过程的影响, 多种材料的组合作用研究相对较少.

本实验即是针对剩余污泥厌氧消化效率普遍较低问题, 通过投加 GAC 和 MnO₂ 的方式, 以期利用 DIET 途径改善剩余污泥厌氧消化系统效能, 研究投加物对污泥厌氧消化系统挥发性脂肪酸 (volatile fatty acids, VFAs)、产 CH₄ 效果和微生物活性 (包括辅酶 F₄₂₀、细胞色素 C、电子传递活性) 等的影响, 并分析系统微生物群落结构变化特征, 以期为使用碳基和金属氧化物材料强化剩余污泥厌氧消化过程的实际应用提供理论依据和数据支撑.

1 材料与方法

1.1 接种污泥与剩余污泥

接种污泥厌氧颗粒污泥取自实验室强化循环厌氧反应器 (strengthen circulation anaerobic reactor, SCAR), 污泥粒径范围为 0.6 ~ 1.4 mm; 剩余污泥 (脱水后泥饼, 含水率约为 60%) 取自上海市松江区污水处理厂.

将剩余污泥泥饼于 60℃ 低温干燥 24 h 后, 用粉碎机粉碎过筛, 制得粒径 < 1 mm 的污泥粉末, 根据需求配制所需浓度泥浆. 接种污泥和剩余污泥基本性质如表 1 所示.

表 1 接种污泥和剩余污泥基本性质

Table 1 Characteristics of seed sludge and wasted activated sludge			
接种污泥及基质	MLSS /g·L ⁻¹	MLVSS /g·L ⁻¹	MLVSS/MLSS
接种污泥	57	46	0.8
剩余污泥 (制成泥浆)	80	48	0.6

1.2 材料制备

本实验棒状纳米 MnO₂ 采用 Wang 等^[7] 的方法制备: 称取 0.61 g KMnO₄ 溶于 78.7 mL 的去离子水中, 再加入 1.3 mL 的 HCl (37%); 充分溶解后, 将混合溶液转移至 100 mL 反应釜内, 在 140℃ 的条件下热处理 12 h; 待混合液冷却至室温后, 用定量滤纸进行过滤, 并用去离子水和无水乙醇各清洗 3 次, 之后在 60℃ 的鼓风干燥箱烘干 24 h; 使用马弗炉对干燥样品进行煅烧处理, 煅烧温度自室温以 1℃·min⁻¹ 的速率升高至 500℃, 并在该温度下保持 3 h, 得到的固体颗粒即为 α 晶型的棒状纳米 MnO₂.

本实验 GAC 材料购买自国药集团, GAC 的详细特征见表 2.

表 2 GAC 的特征

Table 2 Characteristics of GAC			
GAC	直径/目	比表面积 /m ² ·g ⁻¹	堆积密度 /g·L ⁻¹
数值	36 ~ 50	≥500.0	≥350.0

1.3 实验装置与运行

本实验反应器为有效容积 250 mL 的玻璃瓶, 顶端设有取样口和出气口各 1 个, 出气口连接气体收集袋. 接种污泥和剩余污泥按照体积比 1:4 的比例接种到反应器内, 实验设置 4 组, 每组 3 个平行样, 其中包括空白组 (R0) 和实验组 [GAC (R1)、MnO₂ (R2) 和 GAC/MnO₂ (R3)]; 各反应器材料具体添加量见表 3. 用 0.1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 调节反应器内 pH 为 6.8 ~ 7.2, 并用 N₂ 吹脱 30 min 后密封置于转速 130 r·min⁻¹、温度为 (37 ± 1)℃ 的恒温振荡器中运行. 每隔 2 d 取样测定, 共运行 28 d.

表 3 各反应器内材料添加情况

Table 3 Material addition to each reactor		
反应器编号	材料添加情况	备注
R0	无	空白组 (3 个平行)
R1	GAC (10 g·L ⁻¹)	实验组 (3 个平行)
R2	MnO ₂ (以 VSS 计, 100 mg·g ⁻¹)	实验组 (3 个平行)
R3	GAC (10 g·L ⁻¹) + MnO ₂ (以 VSS 计, 100 mg·g ⁻¹)	实验组 (3 个平行)

1.4 分析项目及方法

1.4.1 基本指标

MLSS 和 MLVSS 的测定采用标准方法^[8]; 用排水法测定产气总量和 CH₄ 产量, 测 CH₄ 体积之前, 以酚酞为指示剂, 用 2 mol·L⁻¹ 的 NaOH 吸收酸性气体 (如 CO₂)^[9]; CH₄ 和 CO₂ 采用气相色谱 (Techcomp GC 7900) 法测定; 挥发性脂肪酸 (VFAs) 采用气相色谱 (GC-2010 Pro) 法测定, 测定前样品用 0.45 μm 滤膜过滤并用甲酸 (3%) 酸化^[10]; 多糖采用蒽酮-硫酸法测定^[11], 蛋白质采用 BCA 法测定^[12]; 细胞色素 C (Cyt C) 和辅酶 F₄₂₀ 采用荧光分光光度法测量^[13]; 锰离子含量采用原子发射光谱法测量.

1.4.2 电子传递活性 (INT-ETS)

采用碘硝基氯化四氮唑蓝 (INT) 法^[13] 测定微生物电子传递活性 (INT-ETS): 取 0.5 mL 混合污泥于 10 mL 离心管中, 加入 0.1 mL 0.2% INT 溶液, 在黑暗条件下于摇床反应 30 min (150 r·min⁻¹, 37℃), 结束后加入 1 mL 37% 甲醛溶液停止该反应, 8 000 g 转速下离心 5 min, 弃去上清液, 加 5 mL 甲醇在摇床中反应 10 min (150 r·min⁻¹, 37℃), 在 8 000 g 转速下离心 5 min, 最

后取上清液于 485 nm 波长处测得其吸光度. 沉淀物烘干(105℃)至恒重.

$$\text{计算公式: } \text{INT-ETS}(\%) = \frac{A_i/W_i}{A_0/W_0}$$

式中, A_i 和 A_0 分别代表实验组和空白组在 485 nm 处的吸光度, W_i 和 W_0 分别代表实验组和空白组的质量.

1.5 DNA 提取与高通量测序

本实验采用高通量测序技术对污泥样品进行微生物群落分析. 污泥样品用磷酸缓冲溶液清洗 2 次, 然后在 8 000 g 转速下离心 15 min(4℃), 使用

DNA 萃取试剂盒 (Bioteke Corporation, Beijing, China) 提取 DNA. 分别采用 (Arch340F/Arch806R) 和 (338F/806R) 引物对古菌和细菌的 16S rRNA 进行 PCR 扩增. 经过纯化和量化处理后, 委托上海美吉生物医药科技有限公司进行测序分析.

2 结果与讨论

2.1 投加 GAC、MnO₂ 和 GAC/MnO₂ 对产气量的影响

GAC 和 MnO₂ 对厌氧系统产 CH₄ 效果影响见图 1, 其分别反映 R0、R1、R2 和 R3 的 CH₄ 和 CO₂ 累计产生量以及产 CH₄ 速率随时间变化情况.

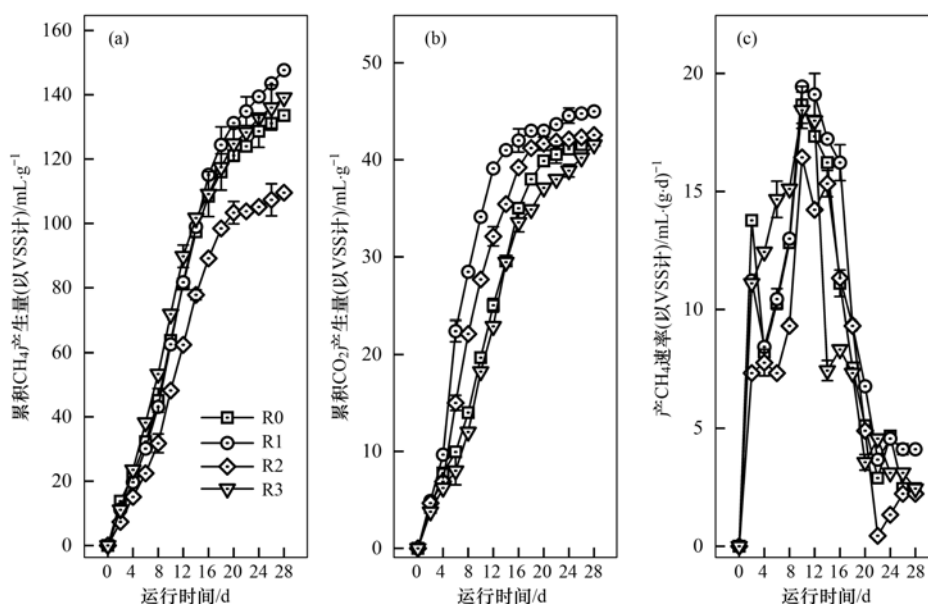


图 1 剩余污泥厌氧消化过程累计 CH₄、CO₂ 气体产生量和产 CH₄ 速率

Fig. 1 Changes in cumulative CH₄ production, cumulative CO₂ production, and CH₄ yield rate during anaerobic digestion of waste activated sludge

由图 1(a)可见, 前 14 d, R1 的 CH₄ 产量与 R0 无明显差别, R3 的 CH₄ 产量提高了 18.42% (第 6 d); 14 d 后, R1 的 CH₄ 产量逐渐高于 R0; 运行至 28 d, 与 R0 相比, R1 和 R3 的总 CH₄ 累积量分别提高了 6.15% 和 3.99%, R2 的 CH₄ 产量降低了 21.25%. 图 1(b) 中, 第 28 d, 与 R0 相比, R1 和 R2 的 CO₂ 累积产量分别增加了 7.14% 和 1.32%, R3 降低了 1.06%. 在图 1(c) 中, 与 R0 相比, R1 和 R3 的产 CH₄ 速率分别提高了 68.18% (第 26 d) 和 51.35% (第 4 d), 而 R2 的产 CH₄ 速率基本上均低于 R0.

结果表明, 单纯投加 GAC 和 MnO₂, 前者促进了剩余污泥厌氧消化过程, 但也增加了系统 CO₂ 产量, 后者降低了厌氧系统的产 CH₄ 效率; 联合投加 GAC/MnO₂, 可以缓解单独投加 MnO₂ 对剩余污泥厌氧消化过程的抑制作用, 而且一定时间内 (前 14 d) 对剩余污泥厌氧消化过程的促进效果优于单纯投加 GAC. 投加 GAC 可以促进嗜乙酸产甲烷菌的代谢,

同时增加 CO₂ 的生成, Ryue 等^[13] 在探究 GAC 对食品垃圾厌氧消化影响中也得到相同结论. Tian 等^[14] 以葡萄糖为底物, 研究纳米 MnO₂ 对厌氧系统产 CH₄ 效能的影响, 发现通过 Mn⁴⁺/Mn²⁺ 氧化还原过程释放的电子可以促进嗜氢产甲烷菌将 CO₂ 还原成 CH₄, 从而强化厌氧消化过程, 而本实验结果与此恰恰相反; 这可能归咎于剩余污泥组分相对复杂, Mn²⁺ 与剩余污泥中的无机盐离子 (如磷酸盐) 反应生成沉淀, 导致 MnO₂ 催化性能失活, 生成的锰盐沉淀物堵塞了厌氧颗粒污泥代谢通道, 阻隔了产甲烷菌对酸性发酵产物的充分利用, 从而降低了产 CH₄ 效率. 投加 GAC/MnO₂, GAC 对锰盐沉淀物具有良好吸附作用, 可以减缓锰盐沉淀物对厌氧产 CH₄ 代谢通道的阻塞, 同时 GAC 在 MnO₂、厌氧微生物和剩余污泥之间具有桥梁作用, 其优良导电性促使 Mn⁴⁺/Mn²⁺ 氧化还原过程产生的电子在酸性发酵过程和 CO₂ 还原成 CH₄ 中得以利用, 因此 R3 的累计产 CH₄ 量高于 R0 和 R2, 同时

累计 CO_2 产量最低。

2.2 投加 GAC、 MnO_2 和 GAC/ MnO_2 对 VFAs、蛋白质和多糖的影响

2.2.1 对 VFAs 的影响

VFAs 是厌氧消化过程主要中间代谢产物,其产生与消耗速率可以用来评价厌氧消化效率^[15];图 2 为实验期间各组反应器内 VFAs (包括乙酸、丙酸、丁酸和戊酸) 的变化情况。

图 2 中,R0、R1、R2 和 R3 反应器 VFAs 浓度在 8~10 d 时达到最高,实验后期 VFAs 浓度均降至 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右。各组反应器 VFAs 在第 2 d 丁酸含

量均较高,第 4 d 丁酸含量降低,而后至第 14 d 丁酸含量均较高。丁酸在系统内出现积累是厌氧产 CH_4 受抑制的一个表征^[16],各组反应器在前 4 d 产生的丁酸均被较快降解,表明系统存在有效的嗜氢产甲烷过程;6~12 d 出现的丁酸积累意味着嗜氢产甲烷过程的受抑制,14 d 后随着代谢底物的消耗和有机酸生成速度的减弱,反应器内各类有机酸含量逐渐降低。另外,R1、R2 和 R3 的 VFAs 浓度在前 10 d 均高于 R0,单独或者联合投加 GAC 和 MnO_2 可能对酸性发酵过程的电子转移有促进作用,同时 GAC 和 GAC/ MnO_2 促进了产 CH_4 过程和提高酸化效率。

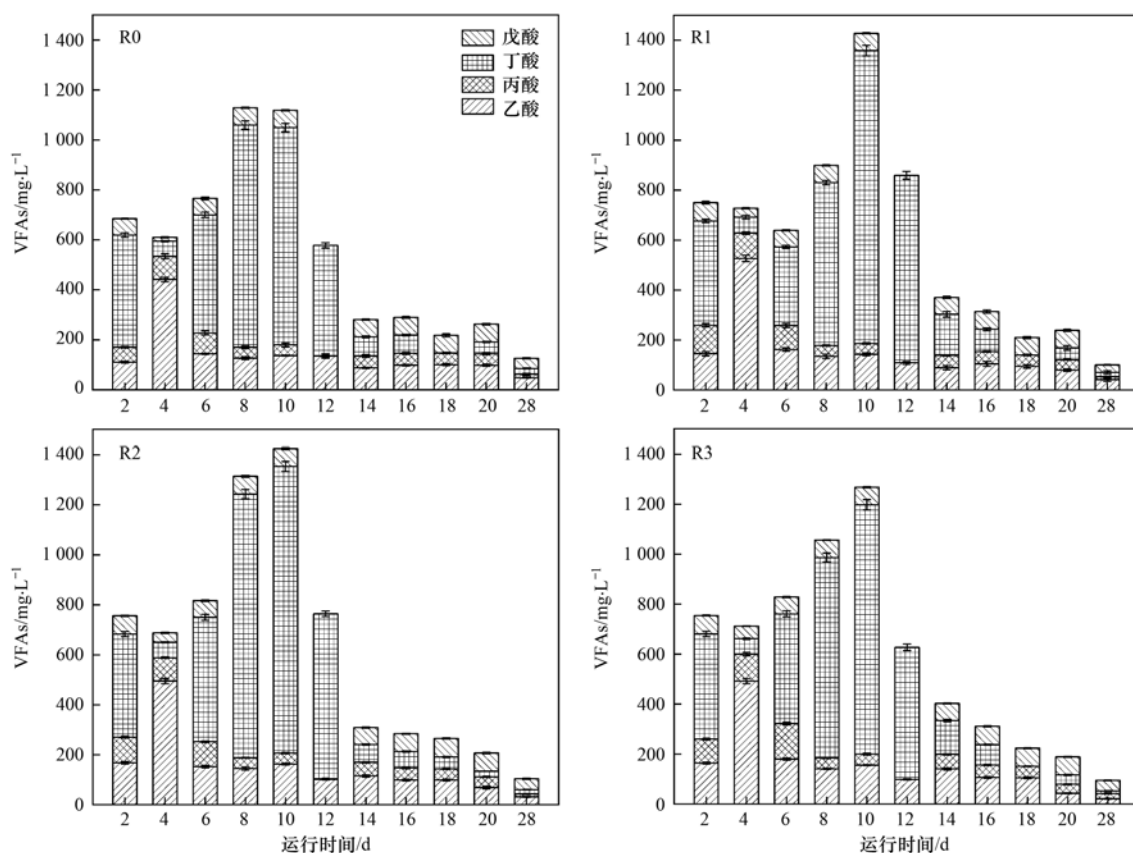


图 2 剩余污泥厌氧消化过程各组反应器 VFAs 的变化

Fig. 2 Changes in VFAs concentrations in each reactor during anaerobic digestion of waste activated sludge

2.2.2 对蛋白质和多糖的影响

蛋白质和多糖是剩余污泥重要有机物,作为厌氧消化的代谢基质,其浓度变化可以间接反映厌氧消化速率^[17,18]。图 3 为各组反应器蛋白质和多糖的浓度变化情况。

由图 3 可见,R0、R1、R2 和 R3 的多糖浓度有着近似的变化趋势,在第 4 d 浓度最高,而后出现不同程度的波动,但整体呈下降趋势;R0 和 R2 蛋白质浓度逐渐升高,第 22 d 达到峰值,R3 蛋白质浓度第 4 d 最高,第 8 d 降到最低,随后又逐渐升高。R1 和 R3 中蛋白质和多糖浓度均低于 R0,尤其 R1 中蛋白质和多糖浓度均有大幅度降低,相反 R2 的蛋白质

和多糖浓度基本上均高于 R0。投加 GAC 和 GAC/ MnO_2 均加速了系统的厌氧消化过程,相较于 R0, R1 和 R3 多糖和蛋白质作为代谢底物被更多降解,浓度也更低;R2 由于产 CH_4 过程受到抑制,导致其蛋白质和多糖浓度高于 R1 和 R3。

2.3 投加 GAC、 MnO_2 和 GAC/ MnO_2 对微生物活性的影响

Cyt C 是参与电子传递过程的氧化还原蛋白,与厌氧污泥的微生物活性有关,互营微生物可以通过 Cyt C 直接传递电子^[19]。辅酶 F_{420} 是产 CH_4 过程的关键辅酶^[20];有关研究表明 CH_4 的产生与 INT-ETS 活性呈正相关^[21]。为研究投加物对微生物活性影

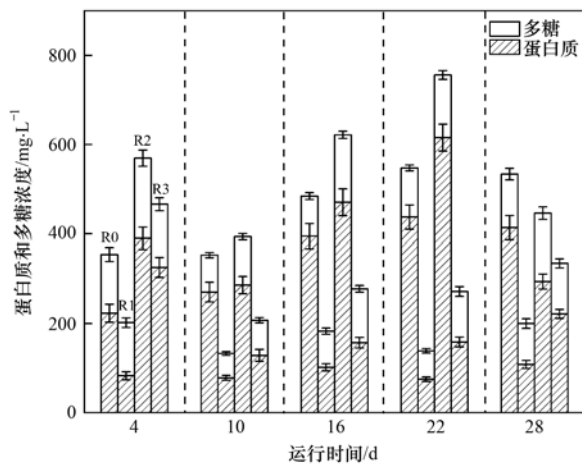


图3 剩余污泥厌氧消化过程中蛋白质和多糖浓度变化

Fig. 3 Changes of the concentration of proteins and polysaccharides in each reactor during anaerobic digestion of wasted activated sludge

响,分别测定第14 d和28 d各组反应器 Cyt C 浓度、INT-ETS 活性和辅酶 F_{420} 含量,具体见图4。

由图4可见,第14 d R3 的 Cyt C 浓度为 38.21

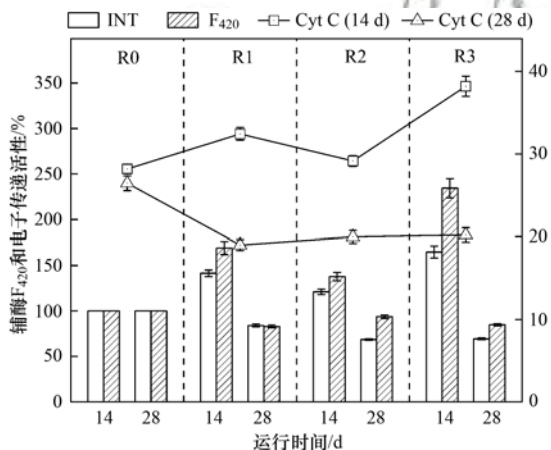


图4 投加不同材料对 INT-ETS、辅酶 F_{420} 和 Cyt C 的影响

Fig. 4 Changes in electron transfer activities, coenzyme F_{420} , and Cyt C with the addition of materials

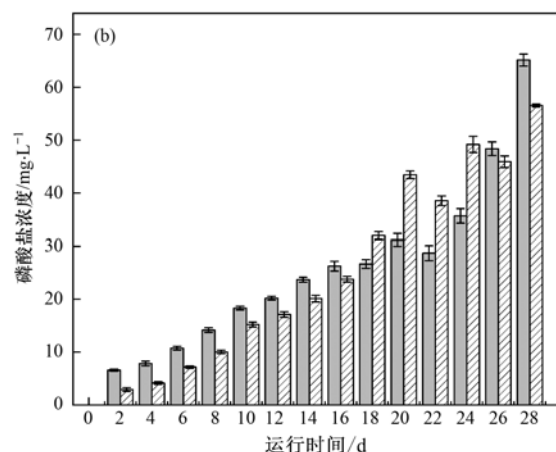
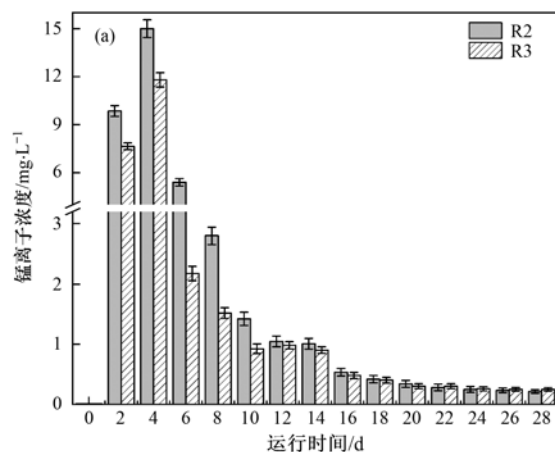


图5 厌氧消化过程中锰离子和磷酸盐的释放

Fig. 5 Concentration of manganese ions and phosphate during anaerobic digestion

$\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 远高于 R0, R1 的 Cyt C 浓度也高于 R0, 而 R2 的 Cyt C 浓度小于 R1 和 R3, 略高于 R0, 这表明 GAC 和 GAC/MnO_2 的投加明显促进了 Cyt C 的产生. 单纯投加 MnO_2 , 虽然 R2 的 CH_4 产量和速率均低于 R0, 但 R2 强化酸性发酵, 因此 R2 的 Cyt C 高于 R0. 第 28 d, 代谢底物匮乏, R1、R2 和 R3 的 Cyt C 浓度均低于 R0.

第 14 d, 与 R0 相比, R1、R2 和 R3 的 INT-ETS 活性和辅酶 F_{420} 含量均有所增加, 其中 R3 的 INT-ETS 活性和辅酶 F_{420} 含量分别是 R0 的 1.6 倍和 2.3 倍, GAC 和 MnO_2 能提高微生物的 INT-ETS 活性和产甲烷菌关键酶的含量. 第 28 d, R1、R2 和 R3 的 INT-ETS 活性和辅酶 F_{420} 含量均低于 R0, 其中 R1、R2 和 R3 的 INT-ETS 活性分别降低了 16.05%、31.35% 和 30.67%; 产生此现象的原因与 Cyt C 相同. 对应的 R1、R2 和 R3 的产 CH_4 效率均在 14 d 之前较高, 而在 14 d 之后 CH_4 产量增长缓慢. 总之, 在底物充分和后续代谢正常进行条件下, 投加 GAC、 MnO_2 和 GAC/MnO_2 均可以提高微生物活性.

2.4 投加 MnO_2 、 GAC/MnO_2 系统锰离子和磷酸盐的变化

为进一步探究 GAC 和 MnO_2 影响剩余污泥厌氧消化作用机制, 实验期间监测了 R2 和 R3 反应器游离锰离子和磷酸盐的含量, 具体见图 5.

由图 5(a) 可见, R2 和 R3 的锰离子浓度变化趋势相同, 在 2 d 内迅速增加, 第 4 d 达到最大, 之后迅速下降. 14 d 后锰离子含量低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 并一直维持在较低水平, 对应的 R2 和 R3 的产 CH_4 效率也是在第 14 d 后开始下降. 系统锰离子浓度逐步下降可能有以下 3 种途径: ①随着酸性发酵的减弱, 系统 pH 升高, 抑制了 MnO_2 向 Mn^{2+} 转化; ②锰离子与污泥释放的磷酸盐反应生成磷酸锰沉淀; ③锰离子被

活性污泥或 GAC 吸附^[22]. 图 5(b) 中, R2 和 R3 磷酸盐含量逐渐升高, 厌氧发酵过程剩余污泥储存的磷不断释放, 锰离子与之结合生成磷酸锰沉淀^[23]; R3 的锰离子浓度始终低于 R2, 符合 GAC 吸附锰离子的假设.

MnO₂ 是一种半导体, 与一些导电性好的材料共同作用, 可以强化污泥活性^[24]. GAC 作为互营细菌和产甲烷菌之间的电子传递介质, 不仅可以促进功能菌的富集, 还可以促进 DIET 代谢途径^[25]. 具有良好导电性和吸附性的 GAC 与作为“催化剂”的 MnO₂ 共同作用, 不仅缓解了磷酸锰沉淀对产 CH₄ 代谢通道的阻塞, 还克服了 MnO₂ 导电性弱的缺点, 与单纯投加 GAC 或 MnO₂ 相比, 联合投加 GAC/MnO₂ 的电子传递活性有了较大提高, 它们共同作用提高了剩余污泥厌氧消化效率.

基于颗粒污泥内部孔道可能被磷酸锰沉淀堵塞的推测, 对污泥样品进行 SEM 分析. R0 厌氧颗粒污泥的表面呈现多孔、多层结构, 可以观察到清晰的通道孔结构[图 6(a) 和 6(b)], 而 R2 中几乎没有观察到通道[图 6(c)]; R3 中尽管有些通道被堵塞, 但其表面仍存在三维多孔结构[图 6(d)]. 说明 GAC 可以将磷酸盐和锰离子或者生成的磷酸锰沉淀吸附固定, 从而缓解磷酸锰沉淀的产生, 减缓厌氧颗粒污泥的代谢孔道被堵塞.

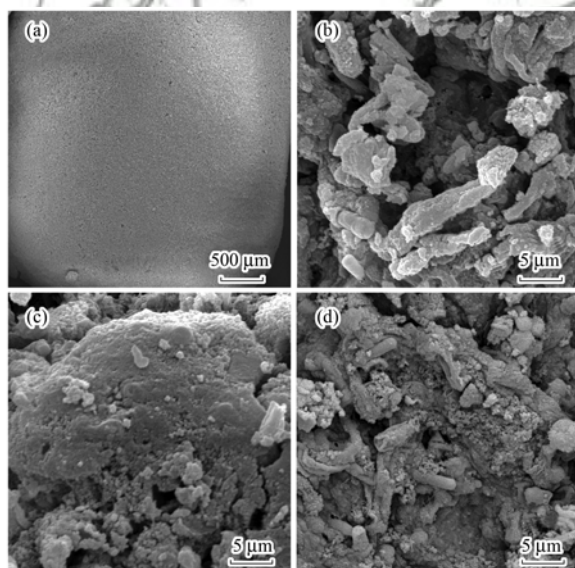


图 6 厌氧颗粒污泥的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of granular sludge from R0, R1, and R3

2.5 厌氧消化污泥的微生物群落分析

为了探究投加 GAC 和 MnO₂ 对反应器中微生物群落的影响, 采用高通量测序技术对各反应器中厌氧污泥微生物群落结构进行了分析, 具体见图 7.

在细菌门水平分布中, 主要有 Firmicutes、Bacteroidetes、Actinobacteria 和 Chloroflexi 等优势菌, 其中 Firmicutes 门占绝对优势地位, 在 4 个样品中的丰度均超过 31% [图 7(a)]. 加入 GAC 和 MnO₂, 这些细菌始终保持优势地位, 但是其相对丰度有所改变. 进一步地分析细菌的属水平[图 7(b)], R0 的优势菌主要有 *Petrimonas* (7.18%) 和 *Syntrophomonas* (7.03%), R2 和 R3 的优势菌有所改变, *Bacillus* 和 *Syntrophomonas* 是 R2 的优势菌, 相对丰度分别为 14.69% 和 10.09%, R3 的优势菌为 *Fonticella* (13.67%) 和 *Syntrophomonas* (9.76%). *Petrimonas* 是中温发酵微生物, 能够将复杂的有机物转化为乙酸^[26]. *Syntrophomonas* 是利用丁酸的典型产氢产乙酸细菌, 可以将丁酸转化为乙酸, 为嗜乙酸产甲烷菌提供代谢底物. 实验中丁酸的大量产生可能是刺激 *Syntrophomonas* 富集的原因之一, 同时 *Syntrophomonas* 的富集会促进乙酸的积累和嗜乙酸产甲烷菌 *Methanosaeta* 的生长. 电活性微生物 *Geobacter* 在 R0 中的相对丰度仅为 0.13%, 加入 GAC 和 MnO₂ 后, R1、R2 和 R3 的相对丰度均有所增加.

在古菌门水平分布中, R0 的优势菌为 Euryarchaeota (64.68%), Euryarchaeota 门在 R1、R2 和 R3 的相对丰度有大幅度的增加, 分别为 95.35%、85.11% 和 92.77% [图 7(c)], 产甲烷菌属于 Euryarchaeota 门, GAC 和 MnO₂ 促进了产甲烷菌的富集. 古菌的属水平分布如图 7(d) 所示, R0 的优势菌属是 *Methanobacterium* (60.37%), 在 GAC 和 MnO₂ 存在的条件下, 实验组的优势菌属发生了改变, *Methanobacterium* 和 *Methanosaeta* 成为了 R1、R2 和 R3 的优势菌属, 其中 *Methanosaeta* 在 R1、R2 和 R3 的相对丰度从 2.31% (R0) 分别增加为 47.04%、20.83% 和 31.69%. R2 和 R3 中的 *Methanobacterium* 的相对丰度有所增加, 分别为 69.81% 和 61.52%, *Methanobacterium* 在 R1 中的相对丰度下降为 34.65%. *Methanobacterium* 是一种典型嗜氢产甲烷菌, 可以利用 H₂ 还原 CO₂ 产 CH₄, 在维持厌氧系统氢分压方面发挥着重要作用^[27]. *Methanosaeta* 属于典型嗜乙酸产甲烷菌^[28], 能够将厌氧代谢中间产物乙酸转化为 CH₄. 投加 GAC 和 MnO₂ 促进了乙酸的转化和 CO₂ 的还原, 提高了产 CH₄ 效率, 降低了 CO₂ 产量. 另外, GAC 和 MnO₂ 促进了水解酸化, 生成的乙酸可以被富集的嗜乙酸产甲烷菌 *Methanosaeta* 利用. 同时, 产甲烷菌 *Methanosaeta* 不仅可以利用乙酸生成 CH₄, 也可以通过 DIET 途径产 CH₄^[29]. 大量的研究都证实 GAC 的导电性可以促进

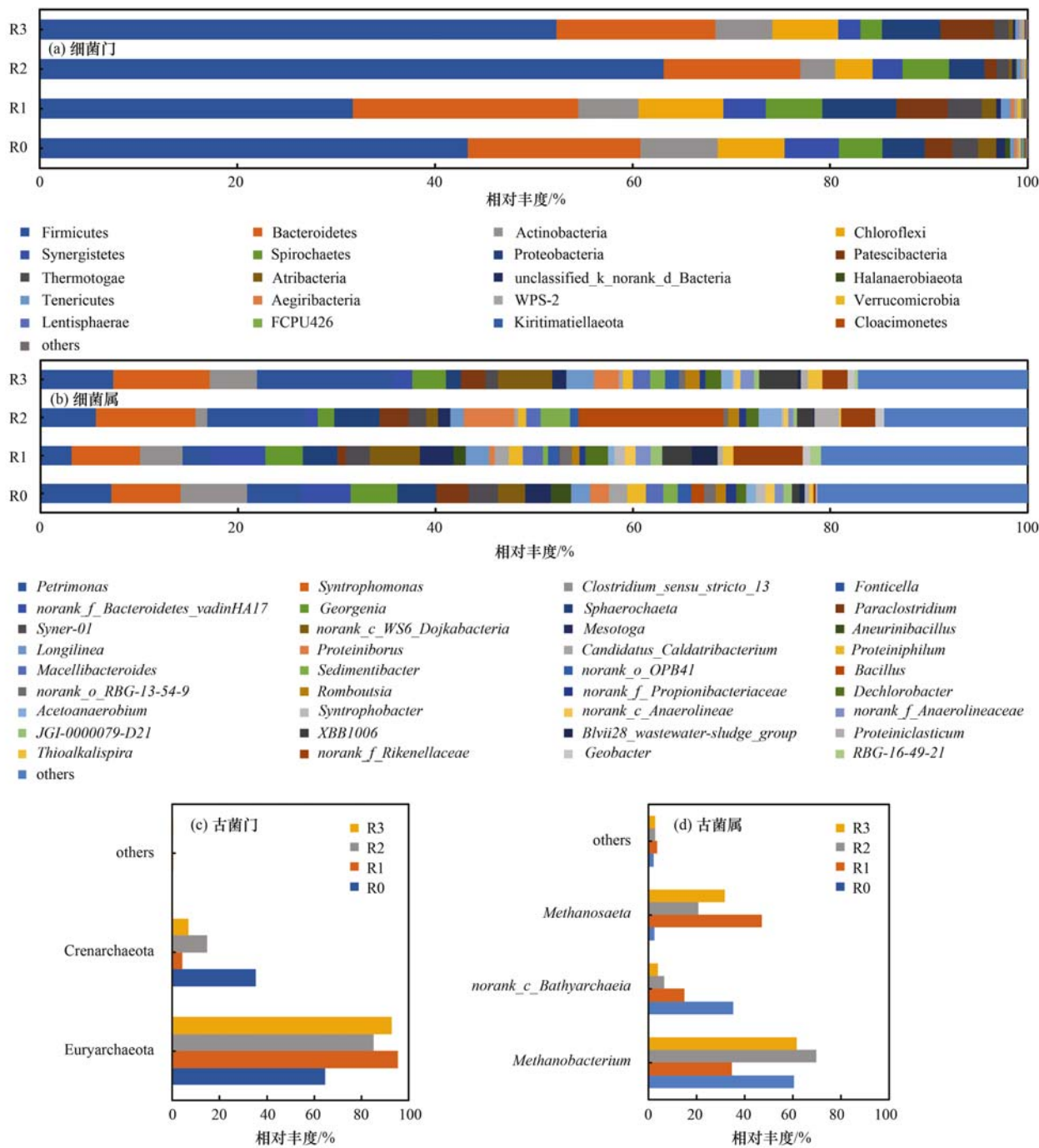


图 7 反应器污泥中微生物细菌和古菌在门和属水平的相对丰度
Fig. 7 Relative abundance of sludge samples in each reactor at phylum and genus levels of bacteria and archaea

CH₄ 的产生^[30]. 在 GAC 体系中, *Methanobacterium* 菌的丰度低于 GAC/MnO₂, 这表明嗜氢产甲烷菌丰度的增加是由 MnO₂ 的存在引起的. *Geobacter* 是目前发现具有胞外电子传递能力的菌属, 也是能够与产甲烷菌通过 DIET 互营代谢合作的细菌之一^[16]. 有研究发现 *Geobacter* 可以在 GAC 孔隙中富集, *Methanosaeta* 在 GAC 表面富集, GAC 可以作为 *Geobacter* 和 *Methanosaeta* 之间的电子连接促进污泥降解和 CH₄ 产量^[31]; 这与 R1 和 R3 具有更高产 CH₄ 效率相一致.

3 结论

- (1) 投加 GAC、MnO₂ 和 GAC/MnO₂, 对剩余污泥厌氧消化系统的产酸发酵过程均有促进作用, 但是对系统产 CH₄ 影响不同, 其中投加 GAC 和 GAC/MnO₂ 对系统产 CH₄ 过程起到促进作用, 而单独投加 MnO₂ 对系统产 CH₄ 有抑制作用.
- (2) GAC 良好的导电性和 Mn⁴⁺/Mn²⁺ 转换的催化剂作用, 提高了酸性发酵和产 CH₄ 过程的种间电子传递. 但是单独投加 MnO₂ 时, 剩余污泥释放的

磷酸盐和 Mn^{2+} 生成沉淀堵塞了厌氧颗粒污泥代谢通道,造成对系统产 CH_4 代谢的抑制。

(3) 投加 GAC 和 MnO_2 促进乙酸菌 *Syntrophomonas* 和产甲烷菌 *Methanobacterium* 富集,进而可以改善细菌和产甲烷菌之间直接或间接的种间电子传递,提高系统厌氧消化效率。

参考文献:

- [1] Eskicioglu C, Prorot A, Marin J, *et al.* Synergetic pretreatment of sewage sludge by microwave irradiation in presence of H_2O_2 for enhanced anaerobic digestion[J]. *Water Research*, 2008, **42** (18): 4674-4682.
- [2] 董慧峪, 季民. 剩余污泥厌氧消化甲烷生成势与产甲烷菌群多样性的比较研究[J]. *环境科学*, 2014, **35** (4): 1421-1427.
Dong H Y, Ji M. Comparative study on biological methane potential and methanogen biodiversity in the anaerobic digestion of excess sludge[J]. *Environmental Science*, 2014, **35** (4): 1421-1427.
- [3] Wei W, Cai Z Q, Fu J, *et al.* Zero valent iron enhances methane production from primary sludge in anaerobic digestion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **351**: 1159-1165.
- [4] Li Y, Chen Y G, Wu J. Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: a review[J]. *Applied Energy*, 2019, **240**: 120-137.
- [5] Wang G J, Li Q, Gao X, *et al.* Sawdust-derived biochar much mitigates VFAs accumulation and improves microbial activities to enhance methane production in thermophilic anaerobic digestion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7** (2): 2141-2150.
- [6] Martins G, Salvador A F, Pereira L, *et al.* Methane production and conductive materials: a critical review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (18): 10241-10253.
- [7] Wang F, Dai H X, Deng J G, *et al.* Manganese oxides with rod-, wire-, tube-, and flower-like morphologies: highly effective catalysts for the removal of toluene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46** (7): 4034-4041.
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 121-124.
- [9] Yang B, Xu H, Liu Y B, *et al.* Role of GAC- MnO_2 catalyst for triggering the extracellular electron transfer and boosting CH_4 production in syntrophic methanogenesis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2019.123211.
- [10] Zhu T T, Zhang Y B, Quan X, *et al.* Effects of an electric field and iron electrode on anaerobic denitrification at low C/N ratios[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **266**: 241-248.
- [11] 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.
- [12] Walker J M. The protein protocols handbook (3rd ed.) [M]. New York: Humana Press, 2009.
- [13] Ryue J, Lin L, Liu Y, *et al.* Comparative effects of GAC addition on methane productivity and microbial community in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of food waste[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, **146**: 79-87.
- [14] Tian T, Qiao S, Yu C, *et al.* Distinct and diverse anaerobic respiration of methanogenic community in response to MnO_2 nanoparticles in anaerobic digester sludge[J]. *Water Research*, 2017, **123**: 206-215.
- [15] Scoma A, Varela-Corredor F, Bertin L, *et al.* Recovery of VFAs from anaerobic digestion of dephenolized olive mill wastewaters by electrodialysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, **159**: 81-91.
- [16] Zhang J S, Zhao W Q, Zhang H W, *et al.* Recent achievements in enhancing anaerobic digestion with carbon-based functional materials[J]. *Bioresource Technology*, 2018, **266**: 555-567.
- [17] Yang X J, Nie J M, Wang D, *et al.* Enhanced hydrolysis of waste activated sludge for methane production via anaerobic digestion under N_2 -nanobubble water addition[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **693**: 133524.
- [18] Basuvaraj M, Fein J, Liss S N. Protein and polysaccharide content of tightly and loosely bound extracellular polymeric substances and the development of a granular activated sludge floc[J]. *Water Research*, 2015, **82**: 104-117.
- [19] Nagarajan H, Embree M, Rotaru A E, *et al.* Characterization and modelling of interspecies electron transfer mechanisms and microbial community dynamics of a syntrophic association[J]. *Nature Communications*, 2013, **4**: 2809.
- [20] 苏润华, 丁丽丽, 任洪强. 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[J]. *环境科学*, 2018, **39** (7): 3286-3296.
Su R H, Ding L L, Ren H Q. Impact of nano zero-valent iron (NZVI) on methanogenic activity, physiological traits, and microbial community structure in anaerobic digestion[J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (7): 3286-3296.
- [21] Zhang F, Hou J, Miao L Z, *et al.* Chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol degradation in zero valent iron coupled anaerobic system: performances and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **353**: 254-263.
- [22] Tian T, Qiao S, Yu C, *et al.* Effects of nano-sized MnO_2 on methanogenic propionate and butyrate degradation in anaerobic digestion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **364**: 11-18.
- [23] Li L, Pang H L, He J G, *et al.* Characterization of phosphorus species distribution in waste activated sludge after anaerobic digestion and chemical precipitation with Fe^{3+} and Mg^{2+} [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **373**: 1279-1285.
- [24] 万厚钊, 缪灵, 徐葵, 等. MnO_2 基超级电容器电极材料[J]. *化工学报*, 2013, **64** (3): 801-813.
Wan H Z, Miao L, Xu K, *et al.* Manganese oxide-based electrode behavior as materials for electrochemical supercapacitors[J]. *CIESC Journal*, 2013, **64** (3): 801-813.
- [25] Lei Y Q, Sun D Z, Dang Y, *et al.* Metagenomic analysis reveals that activated carbon aids anaerobic digestion of raw incineration leachate by promoting direct interspecies electron transfer[J]. *Water Research*, 2019, **161**: 570-580.
- [26] Li Y, Ren C Y, Zhao Z S, *et al.* Enhancing anaerobic degradation of phenol to methane via solubilizing $\text{Fe}(\text{III})$ oxides for dissimilatory iron reduction with organic chelates[J]. *Bioresource Technology*, 2019, **291**: 121858.
- [27] Zhang Z H, Gao P, Cheng J Q, *et al.* Enhancing anaerobic digestion and methane production of tetracycline wastewater in EGSB reactor with GAC/NZVI mediator[J]. *Water Research*, 2018, **136**: 54-63.
- [28] 杨波, 徐辉, 冯修平, 等. SCAR 处理城市生活污水的效能及其微生物群落动态分析[J]. *环境科学*, 2017, **38** (5): 2021-2029.
Yang B, Xu H, Feng X P, *et al.* Analysis on performance and microbial community dynamics of a strengthen circulation anaerobic reactor treating municipal wastewater[J].

- Environmental Science, 2017, **38**(5): 2021-2029.
- [29] Mei R, Nobu M K, Narihiro T, *et al.* Novel *Geobacter* species and diverse methanogens contribute to enhanced methane production in media-added methanogenic reactors [J]. Water Research, 2018, **147**: 403-412.
- [30] 周婷, 余林鹏, 符力, 等. 微生物直接电子传递: 甲烷代谢古菌研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2018, **24**(5): 1032-1040.
- Zhou T, Yu L P, Fu L, *et al.* Microbial direct electron transfer: advances in its study in the metabolism of methane by archaea [J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2018, **24**(5): 1032-1040.
- [31] Yang Y F, Zhang Y B, Li Z Y, *et al.* Adding granular activated carbon into anaerobic sludge digestion to promote methane production and sludge decomposition [J]. Journal of Cleaner Production, 2017, **149**: 1101-1108.

环 境 科 学

CONTENTS

PM _{2.5} Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning	LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513)
Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities	LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520)
Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models	HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM _{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities	ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544)
Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period	LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu	WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561)
Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer	YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (1573)
Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry	WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582)
Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589)
Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China	ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594)
Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea	YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607)
Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Years	FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619)
Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province	MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629)
Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636)
Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province	ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648)
Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland	WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657)
Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake	ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676)
Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone	LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)
Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar	DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692)
Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments	YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700)
Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing	CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709)
3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment	HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716)
Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO ₂ Ceramic Ring Particle Electrode	SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725)
Degradation of A07 with Magnetic Fe ₃ O ₄ -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System	XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734)
Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism	SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743)
Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation	ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752)
Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue	CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761)
Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II)	BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770)
Construction and Denitrification Performance of A ² /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System	LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779)
Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants	YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787)
Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794)
Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment	ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801)
Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs	CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808)
Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO ₂) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge	YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816)
Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities	LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests	HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838)
Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China	YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847)
Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi	CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855)
Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing	WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864)
Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar	LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871)
Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer	XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880)
Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil	DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)
Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals	YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904)
Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland	YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)
Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field	ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921)
Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw	XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930)
Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil	WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941)
Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert	MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950)
Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation	LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960)
Consumption Capacity of N ₂ O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities	GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968)
Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei	CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)
Relationship Between Urban Industrialization and PM _{2.5} Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC	LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987)