

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.8
第41卷 第8期

目次

首都重大活动与空气重污染应急减排措施效果对比分析 钟焱盛, 周颖, 程水源, 王晓琦, 邵玄逸 (3449)

基于天津市在线数据评估 ISORROPIA-II 模式结果及气溶胶 pH 的影响因素 高洁, 史旭荣, 卫昱婷, 宋少洁, 史国良, 冯银厂 (3458)

餐饮源有机颗粒物排放特征 李源逵, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鹭, 胡敏 (3467)

华中地区黄冈市一次重度污染期间 PM_{2.5} 中 12 种微量元素特征及来源解析 陈展乐, 田倩, 毛瑶, 刘威杰, 石明明, 程钺, 胡天鹏, 邢新丽, 祁士华, 胡金旭 (3475)

艾比湖地区气溶胶光学特性分析 张喆, 丁建丽, 王瑾杰 (3484)

天津市冬季重污染二次有机化学污染特征及 VOCs 对 SOA 生成潜势 徐虹, 唐邈, 肖致美, 高璟贇, 杨宁, 李立伟, 郑乃源, 陈魁, 邓小文 (3492)

郑州市某城区冬季不同污染水平大气 VOCs 特征及源解析 李一丹, 尹沙沙, 张瑞芹, 于世杰, 杨健, 张栋 (3500)

长江三角洲 2010~2018 年生物质燃烧中等挥发性有机物 (IVOCs) 排放清单 朱永慧, 王倩, 黄凌, 殷司佳, 李莉, 王杨君 (3511)

北方常见绿化树种 BVOCs 排放特征及其与光合作用参数的相关性 许燕, 李双江, 袁相洋, 冯兆忠 (3518)

广州地区秋季不同站点类型地面臭氧变化特征与影响因子 高平, 庄立跃, 王龙, 陈瑜萍, 闫慧, 沈劲, 范丽雅, 叶代启 (3527)

泰安市大气臭氧污染特征及敏感性分析 李凯, 刘敏, 梅如波 (3539)

有色冶炼园区道路扬尘中重金属污染特征及健康风险评价 冯于耀, 史建武, 钟曜谦, 韩新宇, 封银川, 任亮 (3547)

西安市高校校园地表灰尘重金属污染来源解析 樊馨瑶, 卢新卫, 刘慧敏, 秦青 (3556)

超低排放高湿度气态颗粒物监测方法及燃气电厂实际测试 胡月琪, 颜旭, 孔川, 张虎, 郭晓东 (3563)

厦门市船舶控制区大气污染物排放清单与污染特征 王坚, 黄屋, 刘艳英, 陈森阳, 吴艳聪, 何月云, 杨心怡 (3572)

基于交通流的成都市高分辨率机动车排放清单建立 潘玉瑾, 李媛, 陈军辉, 石嘉诚, 田红, 张季, 周敬, 陈霞, 刘政, 钱骏 (3581)

基于无人机多光谱影像和 OPT-MPP 算法的水质参数反演 黄昕晰, 应晗婷, 夏凯, 冯海林, 杨根晖, 杜晓晨 (3591)

不同水体分层对沉积物间隙水氮素垂向分布影响: 以三峡水库和小湾水库为例 刘静思, 朱晓声, 胡子龙, 张思思, 杨正健, 纪道斌, 刘德富 (3601)

城市河道表层水及沉积物中微塑料的污染现状与污染行为 赵昕, 陈浩, 贾其隆, 沈忱思, 朱弈, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (3612)

上海河道浮游植物群落结构时空变化特征及影响因素分析 许志, 陈小华, 沈根祥, 朱英, 钱晓雍, 张心良, 张卫, 胡双庆, 白玉杰 (3621)

过氧化钙 (CaO₂) 联合生物炭对河道底泥的修复 李雨平, 姜莹莹, 刘宝明, 阮文权, 缪恒锋 (3629)

基于双同位素 ($\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3^-$ - $\delta^{18}\text{O}-\text{NO}_3^-$) 和 IsoSource 模型的岩溶槽谷区地下水硝酸盐来源的定量示踪 徐璐, 蒋勇军, 段世辉, 何瑞亮 (3637)

三峡库区规模化顺坡沟壑果园氮、磷输出过程及流失负荷 严坤, 王玉宽, 刘勤, 徐佩, 闫洋洋 (3646)

高度城镇化地区城市小区降雨径流污染特征及负荷估算 高斌, 许有鹏, 陆苗, 林芷欣, 徐兴 (3657)

Fe@GOCS 的制备及其对水中 As(III) 的吸附 赵超然, 单慧媚, 曾春芽, 张进贤, 彭三曦 (3665)

微塑料对水中铜离子和四环素的吸附行为 薛向东, 王星源, 梅雨晨, 庄海峰, 宋亚丽, 方程冉 (3675)

多孔填料特性对生物膜形成影响 江宇勤, 厉炯慧, 方治国 (3684)

硝化生物膜系统对低温的适应特性: MBBR 和 IFAS 李初, 于莉芳, 张兴秀, 戴子承, 滑思思, 彭党聪 (3691)

单质硫自养短程反硝化耦合厌氧氨氧化强化脱氮 方文烨, 李祥, 黄勇, 郭超然, 胡羽婷, 陶仁杰 (3699)

间歇梯度曝气的生活污水好氧颗粒污泥脱氮除磷 张玉君, 李冬, 李帅, 张杰 (3707)

基于不同废污泥源的短程反硝化快速启动及稳定性 张星星, 王超超, 王焱, 徐乐中, 吴鹏 (3715)

基于 AHP-PROMETHEE II 法的鸟粪石磷回收污泥预处理方案决策 刘晓雷, 李安婕 (3725)

零价铁对厌氧消化过程中氨氮抑制解除的影响 刘吉宝, 牛雨彤, 郁达伟, 谭颖峰, 左壮, 魏源送 (3731)

基于厌氧膜生物反应器的剩余污泥-餐厨垃圾厌氧共消化性能 戴金金, 牛承鑫, 潘阳, 陆雪琴, 甄广印, 郑朝婷, 张瑞良, 何欣昱 (3740)

亚剂量抗生素诱导抗性基因水平迁移 袁其懿, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, 何义亮 (3748)

四环素胁迫对 *Shigella flexneri* 细菌四环素抗性基因抗性表达的影响过程 高品, 阮晓慧, 邱文婕, 薛罡, 钱雅洁 (3758)

羟胺对氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的竞争性选择 乔昕, 王博, 郭媛媛, 彭永臻 (3765)

高温冲击对亚硝酸盐氧化过程中微生物菌群结构影响 侯晓薇, 牛永健, 李维维, 王光杰, 孙洪伟 (3773)

微生物种间相互作用产生锰氧化的普适性及其潜在应用 宁雪, 梁金松, 柏耀辉, 廖恺玲俐, 刘会娟, 曲久辉 (3781)

三亚河红树林表层沉积物中好氧氨氧化微生物的分布特征及潜在硝化速率 罗晴, 甄毓, 彭宗波, 贺惠 (3787)

臭氧污染对水稻生长、产量及矿质金属元素含量的影响 方笑堃, 罗小三, 张丹, 吴礼春, 邱丹, 陈志炜, 赵朕 (3797)

改变碳输入对新疆天山雪岭云杉林土壤呼吸的短期影响 邵康, 贡璐, 何学敏, 陈文静, 张雪妮, 朱海强 (3804)

有机无机肥配施对不同程度盐渍土 N₂O 排放的影响 周慧, 史海滨, 郭珈玮, 张文聪, 王维刚 (3811)

原位电阻热脱附土壤升温机制及影响因素 葛松, 孟宪荣, 许伟, 施维林 (3822)

羽序灯心草作为酸性矿山废弃地先锋植物潜力 黄建洪, 伏江丽, 严鑫睿, 尹凤, 田森林, 宁平, 李英杰 (3829)

滴灌方式和生物质炭对温室土壤矿质态氮及其微生物调控的影响 蔡九茂, 刘杰云, 邱虎森, 吕谋超, 周新国 (3836)

棉秆炭调控对碱性镉污染水稻根际土壤真菌群落结构和功能的影响 刘师豆, 韩耀光, 朱新萍, 吴相南 (3846)

不同水分管理模式联合叶面喷施硅肥对水稻 Cd 累积的影响 魏宾纭, 周航, 刘佳炜, 张竞颐, 黄芳, 霍洋, 胡雨丹, 辜娇峰, 刘俊, 廖柏寒 (3855)

螯合剂 GLDA 对象草修复镉污染农田的影响 覃建军, 唐盛爽, 蒋凯, 黄敬, 侯红波, 龙坚, 彭佩钦 (3862)

种植业面源污染防治技术发展历程分析及趋势预测 俞映惊, 杨林章, 李红娜, 朱昌雄, 杨祺, 薛利红 (3870)

《环境科学》征订启事 (3636) 《环境科学》征稿简则 (3764) 信息 (3538, 3628, 3724)

零价铁对厌氧消化过程中氨氮抑制解除的影响

刘吉宝¹, 牛雨彤¹, 郁达伟¹, 谭颖锋², 左壮², 魏源送^{1*}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100192)

摘要: 氨氮抑制是影响高含固有机固体废物厌氧消化产甲烷效率的重要因素. 本研究通过实验室批量实验, 考察了微米级零价铁对剩余污泥、热水解污泥厌氧消化的影响以及对高氨氮抑制解除的影响. 结果表明, 投加 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁对剩余污泥、热水解污泥厌氧消化过程中的产甲烷速率、迟滞时间和产甲烷潜势等动力学特征均未有影响. 但是, 在高氨氮抑制的厌氧消化过程中, $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的零价铁投加可使厌氧消化受氨氮抑制的产甲烷迟滞时间由对照组的 18.61 d 分别缩短为 17.22 d 和 16.18 d, 最大产甲烷速率 (以 VS 计) 由对照组的 $6.34 \text{ mL}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$ 提升为 $7.84 \text{ mL}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$ 和 $7.39 \text{ mL}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$. 零价铁并未通过化学反应对厌氧消化的 pH 缓冲体系产生直接影响, 而是使氨氮抑制后的产甲烷优势古菌 *Methanosarcina* 的相对丰度 (27 d) 由对照组的 30.71% 提升到 53.50% 和 60.30%. 本研究证明了零价铁并不能提升污泥产甲烷潜势, 而只是在受抑制影响的厌氧消化过程中, 刺激产甲烷微生物的代谢活性, 强化如氨氮抑制影响的快速解除.

关键词: 零价铁; 氨氮抑制; 污泥; 厌氧消化; 抑制解除

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)08-3731-09 DOI: 10.13227/j.hjkk.201912270

Effect on Ammonia Inhibition Mitigation in the Anaerobic Digestion Process with Zero-Valent Iron

LIU Ji-bao¹, NIU Yu-tong¹, YU Da-wei¹, TAN Ying-feng², ZUO Zhuang², WEI Yuan-song^{1*}

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Beijing Drainage Group Co., Ltd., Beijing 100192, China)

Abstract: Ammonia inhibition is an important factor impacting methane production efficiency during the anaerobic digestion of high-solid organic wastes. This study investigated the effect of micro-sized zero-valent iron (m-ZVI) on the anaerobic digestion of excess sewage sludge and thermal hydrolyzed sludge using batch mode experiments. The effect of m-ZVI on ammonia inhibition mitigation was also studied. Results showed that the kinetic characteristics of the methane production rate, lag phase, and methane production potential of the anaerobic digestion of excess sludge and thermal hydrolyzed sludge were not impacted by the addition of m-ZVI at a dosage of $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. However, during the inhibited anaerobic digestion process with a high ammonia concentration, the addition of $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ and $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of m-ZVI was able to shorten the lag phase from 18.61 d (the control) to 17.22 d and 16.18 d, respectively. Moreover, the maximum methane production rate (based on the VS) increased from $6.34 \text{ mL}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$ (the control) to $7.84 \text{ mL}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$ ($4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ m-ZVI) and $7.39 \text{ mL}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$ ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ m-ZVI). The pH buffer system was not influenced by the chemical reaction of m-ZVI in the anaerobic digestion, although the relative abundance of the dominant methanogenic archaea (*Methanosarcina*) improved greatly from 30.71% (the control) to 53.50% ($4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ m-ZVI) and 60.30% ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ m-ZVI) at 27 d. This study proved that m-ZVI was incapable of improving the methane production potential of sewage sludge, while the mitigation of ammonia inhibition during anaerobic digestion was enhanced by the stimulating effect on methanogenic archaea.

Key words: zero-valent iron; ammonia inhibition; sludge; anaerobic digestion; inhibition removing

厌氧消化是实现市政污泥、有机垃圾、农业秸秆和畜禽粪便等有机固体废物资源化的重要技术, 在欧美发达国家得到广泛应用, 我国基于沼气工程的生物天然气将纳入国家能源发展规划^[1], 市场前景广阔. 厌氧消化是以不同类型的微生物协同作用下发生的有机物多步骤无机矿化过程, 微生物活性是决定沼气生成效率的关键因素. 与传统厌氧消化工艺不同, 高含固、干式厌氧消化 (total solids, TS > 15%) 因其高负荷、低能耗、高容积产气率和低沼液产量等突出优势已成为目前的研究热点^[2]. 在针对城市有机生活垃圾的处置中, 干式厌氧消化已实现规模化的工程应用^[3]. 但是, 随着物料浓度的提高, 厌氧消化过程中的中间产物浓度往往远高于传

统厌氧消化过程. 特别是污泥和餐厨等富含高蛋白质的有机固体废物, 厌氧消化过程中随着蛋白质的分解, 产生了对产甲烷微生物具有显著抑制作用的产物——氨氮.

针对传统的厌氧消化过程, 氨氮的存在是微生物得以正常生存所必须的氮源, 而当氨氮超过一定浓度后, 其产生的游离氨将对产甲烷菌造成毒性抑制, 影响微生物的正常代谢过程, 影响厌氧消化甲烷

收稿日期: 2019-12-31; 修订日期: 2020-02-28

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51808539); 北京市自然科学基金项目 (8182053)

作者简介: 刘吉宝 (1988 ~), 男, 博士研究生, 助理研究员, 主要研究方向为有机固体废物减量化与资源化, E-mail: jbliu@rcees.ac.cn

* 通信作者, E-mail: yswei@rcees.ac.cn

产生效率. 有研究表明^[4], 中温厌氧消化情况下, 3 000 mg·L⁻¹的氨氮浓度会对产甲烷微生物活性产生抑制, 高温厌氧消化情况下, 氨氮浓度超过2 000 mg·L⁻¹便会产生抑制影响. 针对氨氮抑制, 控制的主要方式包括降低氨氮浓度、微生物驯化、微量元素投加、pH 控制和温度控制等^[5,6]. 其中, 生物炭等外源物质投加是比较有效的缓解氨氮抑制的措施^[7]. 已有研究表明^[8], 零价铁具有强化厌氧消化的作用. 在厌氧消化过程中, 零价铁可能发挥了改善厌氧消化氧化还原电位(ORP)、析氢腐蚀以及促进酶活等作用. 说明零价铁对产甲烷微生物活性具有一定的刺激作用. 而零价铁能否刺激受抑制状态下产甲烷微生物的活性, 使其快速摆脱氨氮抑制, 目前仍鲜有报道.

本研究向污泥厌氧消化系统中投加不同量的微米级零价铁, 通过批量实验, 探究了不同类型污泥及高浓度氨氮抑制情况下, 不同投加量零价铁对污泥

产甲烷情况、pH 缓冲体系以及产甲烷古菌群落结构的影响, 以明确零价铁对氨氮抑制的强化解除及其机制.

1 材料与方法

1.1 实验材料

如表 1 所示, 本实验开展两批次的厌氧消化实验. 剩余污泥、高温热水解污泥和厌氧消化接种污泥取自北京某污水处理厂高温热水解 + 中温厌氧消化工艺过程的原始脱水污泥、Cambii 高温热水解后污泥以及厌氧消化罐出泥. 脱水剩余污泥取回后过 18 目筛, 并通过去离子水稀释至含固率为 6%~8% 左右. 厌氧消化污泥取回后于 4℃ 下静置沉淀 24 h 并过 18 目筛. 剩余污泥、高温热水解后污泥以及厌氧消化接种污泥基本特征如表 1 所示. 实验使用微米级零价铁为 Aladdin 公司生产的还原铁粉(AR, 100 目).

表 1 原污泥、热水解污泥和接种污泥基本特征

Table 1 Characteristics of raw sludge, thermal hydrolyzed sludge, and inoculum sludge

指标	无氨氮抑制下的 BMP 实验			氨氮抑制下的 BMP 实验	
	剩余污泥	热水解污泥	接种污泥	剩余污泥	接种污泥
TS/%	6.36 ± 0.02	6.59 ± 0.02	5.01 ± 0.01	8.01 ± 0.02	5.06 ± 0.01
VS/%	4.34 ± 0.02	4.39 ± 0.01	2.40 ± 0.00	5.66 ± 0.02	2.50 ± 0.01
VS/TS	0.68	0.67	0.48	0.71	0.49
碱度/mg·L ⁻¹	1 480.00 ± 89.32	755.00 ± 9.79	4 523.00 ± 103.26	1 057.50 ± 46.85	7 850 ± 164.60
SCOD/mg·L ⁻¹	10 393.00 ± 305.28	28 146.00 ± 405.24	5 180.00 ± 148.40	3 635 ± 30.51	8 255 ± 77.98
氨氮/mg·L ⁻¹	750.00 ± 7.86	653.00 ± 28.45	1 374.00 ± 46.32	226 ± 28.38	3 212 ± 9.60
蛋白质/mg·L ⁻¹	1 589.38 ± 68.56	10 370.15 ± 308.53	1 494.53 ± 78.87	1 012.92 ± 20.46	1 942.41 ± 103.42
多糖/mg·L ⁻¹	596.52 ± 2.47	3 923.40 ± 86.45	862.01 ± 46.84	403.19 ± 2.78	985.24 ± 86.36
TVFAs(以 COD 计)/mg·L ⁻¹	5 654.90 ± 45.78	2 137.27 ± 68.34	611.10 ± 34.64	186.16 ± 38.44	218.21 ± 46.98

1.2 实验方法

批量厌氧消化实验(BMP)采用全自动甲烷潜势测试系统(AMPTS II, Bioprocess Control)来进行, 该系统有 15 个体积为 600 mL 的玻璃瓶作为厌氧消化反应器, 有效容积为 400 mL, 每个玻璃配有搅拌电机和搅拌桨, 转速为 112 r·min⁻¹. 每个厌氧消化瓶连接到装有 3 mol·L⁻¹ NaOH 的吸收瓶, 以吸收沼气中的 H₂S 和 CO₂, 经过吸收后的剩余气体被认为是甲烷, 并经过检测器进行实时计量, 所计量的气体体积为标准条件下(0℃, 101.3 kPa)的体积. 厌氧消化反应前, 通入氮气 1~2 min, 以排出空气.

1.3 实验设计

为全面地考察微米级零价铁对污泥厌氧消化过程的影响, 本实验设计了两批次的 BMP 实验, 分别为在无氨氮抑制情况下的微米级零价铁对剩余污泥和高温热水解后污泥厌氧消化的影响, 和氨氮抑制情况下的微米级零价铁对剩余污泥厌氧消化的影

响. 两批次实验中零价铁的投加量均包含 4 g·L⁻¹和 10 g·L⁻¹两个浓度梯度. 在氨氮抑制实验组, BMP 实验前, 通过碳酸氢铵(NH₄HCO₃)调节污泥的初始氨氮浓度为 5 000 mg·L⁻¹. 所有实验组厌氧消化污泥的接种比(接种污泥:底物, 以 VS 计)为 1:3. 每个实验组设置 2 个平行.

1.4 分析方法

1.4.1 常规指标

污泥的 TS、VS 采用重量法^[9]测定. 污泥经过 8 000 r·min⁻¹离心 15 min 后的上清液过 0.45 μm 的滤膜, 用以测定氨氮、SCOD、蛋白质、多糖、挥发性脂肪酸等溶解性指标. 其中, 溶解性 COD(SCOD)通过 HACH 快速试剂盒(2125915, HACH)消解后, 利用 DR 2800 分光光度计测定; 蛋白质和多糖分别用修正的 Lowry 法^[10]和 Dubious 分光光度法^[11]测定; 氨氮通过纳氏试剂分光光度法测定; 碱度通过快速试剂盒(TNT870, HACH)测定; 挥发性脂肪酸(VFAs)通过

气相色谱 (Shimazu, 2014) 测定, 配备 FID 检测器、DB-FFAP 毛细色谱柱 (30 m × 0.32 μm × 0.25 μm), 进样口温度为 220℃, 检测器温度为 250℃.

为了定量描述厌氧消化的产甲烷动力学特征, 通过 Gompertz 方程对累积产甲烷曲线进行拟合.

$$P_{\text{CH}_4}(t) = P \cdot \exp\{-\exp[R_m \cdot e/P(\lambda - t) + 1]\}$$

式中, P 为最大产甲烷潜势 ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 以单位 VS 计), t 为厌氧消化时间 (d), R_m 为最大产甲烷速率 [$\text{mL} \cdot (\text{d} \cdot \text{g})^{-1}$, 以单位 VS 计], λ 为厌氧消化迟滞时间 (d).

1.4.2 古菌群落结构

取氨氮抑制实验组接种污泥以及厌氧消化过程第 27、40 和 46 d 的污泥样品 2 mL, 经过 5 000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 、10 min 离心后的固体使用 FastDNA Spin Kit for Soil 试剂盒 (MP Biomedicals, USA) 提取, 具体步骤按照试剂盒说明书进行. 通过 1% 琼脂糖凝胶电泳和 NanoDrop ND-1000 (NanoDrop, USA) 检测 DNA 提取质量, 然后于 -20°C 下保存. DNA 送生工生物工程 (上海) 股份有限公司, 通过 Illumina MiSeq 测序系统 (Illumina, USA) 进行 16S rRNA V4 区高通量测序. 产甲烷古菌通过巢式 PCR 方式, 首先使用引物 Arch340F 和引物 Arch1000R 进行一轮 DNA 扩增, PCR 产物再利用引物 Arch349F 和引物 Arch806R 进行扩增^[12].

2 结果与讨论

2.1 零价铁对不同类型污泥厌氧消化的影响

如图 1 所示, 在本实验中, 微米级零价铁的投加无论对于剩余污泥的厌氧消化还是热水解污泥的厌氧消化都未起到明显地促进作用, 这与部分研究中报道的零价铁对污泥厌氧消化强化作用的结果并不一致. Feng 等^[13]的研究认为, 零价铁可强化污泥的水解酸化, 进而强化产甲烷, 与单独污泥厌氧消化相比, 在 $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的投加量下, 可使污泥产甲烷量提升 43.5%. Zhang 等^[14]的研究表明, 零价铁可促进热水解以及碱预处理污泥的产甲烷, 解除预处理后产生的产甲烷活性抑制, 投加 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的零价铁可使累积产甲烷量 (以 VSS 计) 由对照组的 $155 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 提升到 $296.8 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 提升了 91.5%. Wei 等^[15]通过总结关于不同类型铁 (铁屑、微米零价铁和纳米零价铁) 对剩余污泥、猪粪和有机生活垃圾等厌氧消化过程的促进作用的研究, 认为零价铁是一种经济、环保的强化厌氧消化技术. 但是, 在本研究的实验条件下, 微米级零价铁并不能进一步地强化剩余污泥和热水解污泥的厌氧消化. 在文献 [16] 中, 微米级零价铁对微波预处理后污泥的累积产甲烷量促进作用也并不显著, 最大提升幅度为 7.42%.

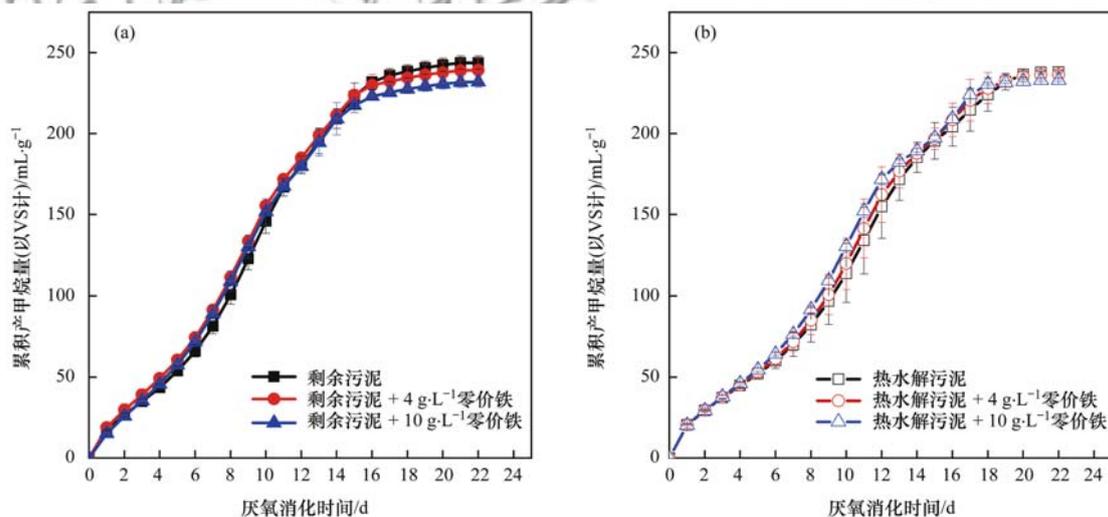


图 1 零价铁对不同类型污泥厌氧消化产甲烷的影响

Fig. 1 Cumulative methane production of excess sludge and thermal hydrolyzed sludge with m-ZVI addition

为此, 对相关研究的实验方法以及不同条件下单位污泥产甲烷量进行了对比, 结果如表 2 所示, 在已有报道的关于零价铁强化污泥厌氧消化的研究中, 大部分研究基于实验室开展的批量实验, 重要的是, 所有研究中报道的对照组 (单独污泥厌氧消化) 在未有零价铁投加的情况下, 污泥的产甲烷量 (以

VS 或 VSS 计) 在 $71.72 \sim 192.6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 远远低于本研究中剩余污泥的产甲烷量 ($256.82 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$). 进一步分析实验设计上的差异, 在已有的零价铁可显著强化污泥厌氧消化的研究中, 批量实验的接种污泥量要远远小于反应底物污泥的量, 甚至无接种污泥. 而已有研究表明^[22,23], 厌氧消化 BMP 实验的接种比对产

甲烷具有显著的影响,Raposo 等^[24]的研究指出,在厌氧消化 BMP 实验中接种比(inoculum to substrate ratio, ISR, 以 VS 计)不光影响产甲烷速率,也影响累积产甲烷量,接种比大于 2,可以避免厌氧消化批量

实验中出现抑制产甲烷速率和累积产甲烷量的影响.Holliger 等^[25]同样认为对于标准的 BMP 实验,接种比(ISR)应该在 2~4,对于不易降解的反应物(如木质纤维素),接种比(ISR)可以接近于 1.

表 2 文献中报道的铁对厌氧消化的强化作用

Table 2 Enhanced performance of ZVI addition on anaerobic digestion reported in other studies

铁的类型	污泥类型	投加量	实验类型	实验设计	对照组产甲烷效果	铁投加组产甲烷效果	文献
0.2 mm 微米零价铁	碱处理剩余污泥, TSS 为 11.7 g·L ⁻¹	20 g·L ⁻¹	批量实验	碱处理污泥与接种污泥混合比例 9:1	192.6 mL·g ⁻¹ (以 VSS 计)	276.4 mL·g ⁻¹ (以 VSS 计)	[13]
0.2 mm 微米零价铁	102℃ 热处理污泥, TSS 为 10 885 mg·L ⁻¹	10 g·L ⁻¹	批量实验	无接种污泥	155.0 mL·g ⁻¹ (以 VSS 计)	296.8 mL·g ⁻¹ (以 VSS 计)	[14]
0.2 mm 微米零价铁	脱水污泥, 98.2~103.4 g·L ⁻¹	10 g·L ⁻¹	批量实验	污泥与接种污泥混合比例为 9:1	145 mL·g ⁻¹ (以 VSS 计)	165.1 mL·g ⁻¹ (以 VSS 计)	[17]
0.2 mm 微米零价铁	剩余污泥, TS 为 15%	0.1%, 湿重	批量实验	无接种污泥	71.72 mL·g ⁻¹ (以 VS 计)	101.02 mL·g ⁻¹ (以 VS 计)	[18]
0.2 mm 微米零价铁	脱水污泥, TS 为 12.3%	10 g·(300 mL) ⁻¹	批量实验	脱水污泥与接种污泥 2:1 混合(体积比)	98.6 mL·g ⁻¹ (以 VS 计)	134.8 mL·g ⁻¹ (以 VS 计)	[19]
<212 μm 微米零价铁	多糖为底物, 1 000 mg·L ⁻¹	30 mmol·L ⁻¹	批量实验	约 COD 3 000 mg·L ⁻¹ 生物量与 COD 1 000 mg·L ⁻¹ 多糖混合	123 mL	135 mL	[20]
160 nm 纳米零价铁	剩余污泥, TS 为 15%	1.6%, 湿重	批量实验	无接种污泥	71.72 mL·g ⁻¹ (以 VS 计)	89.77 mL·g ⁻¹ (以 VS 计)	[18]
55 nm 纳米零价铁	多糖为底物, 1 000 mg·L ⁻¹	30 mmol·L ⁻¹	批量实验	COD 约 3 000 mg·L ⁻¹ 生物量与 COD 1 000 mg·L ⁻¹ 多糖混合	123 mL	38 mL	[20]
8 mm × 4 mm × 0.5 mm 铁屑	脱水污泥, 98.2~103.4 g·L ⁻¹	10 g·L ⁻¹	批量实验	污泥与接种污泥混合比例为 9:1	145 mL·g ⁻¹ (以 VSS 计)	179.9 mL·g ⁻¹ (以 VSS 计)	[17]
铁屑	剩余污泥, TS 为 19.89 g·L ⁻¹	10 g·L ⁻¹	半连续实验	两级厌氧, 停留时间 26 d	135.97 mL·g ⁻¹ (以 VSS 计)	165 mL·g ⁻¹ (以 VSS 计)	[21]

通过上述分析,不难看出,在以往的诸多关于零价铁对污泥厌氧消化显著强化作用的研究中,非常低的接种比甚至无接种污泥情况下,污泥厌氧消化本身存在着抑制性的影响,累积产甲烷量远远低于污泥的产甲烷潜势.在此情况下,零价铁的投加发挥了提升产甲烷量的显著作用.而在本研究中,接种比(ISR)在 1:3 的情况下,污泥本身能够被充足的微生物代谢分解,并且厌氧消化接种污泥与剩余污泥、

热水解污泥均取自于同一个污泥厌氧消化工艺过程,微生物在 BMP 实验中不需要经过驯化,能够适应底物类型和厌氧环境.在此情况下,零价铁并无影响污泥产甲烷速率和累积产甲烷量的作用.由此,零价铁并不能像污泥预处理措施一样提升剩余污泥的产甲烷潜势,而是在有机负荷过高和微生物活性受抑制影响等情况下,零价铁可能发挥了恢复剩余污泥产甲烷潜势的作用.

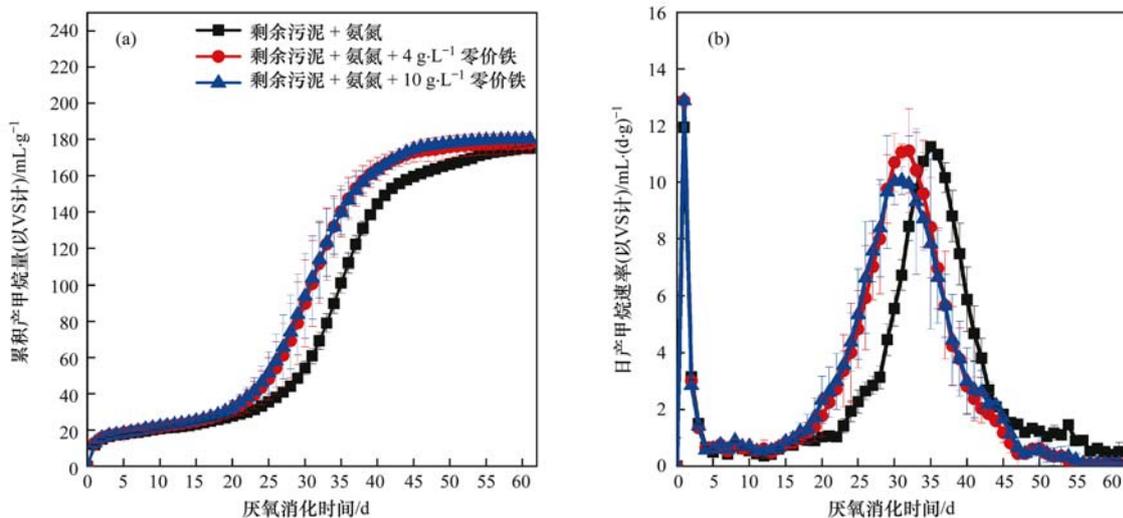


图 2 零价铁对污泥厌氧消化氨氮抑制的强化解除

Fig. 2 Enhanced ammonia inhibition removal from sludge anaerobic digestion with m-ZVI

2.2 零价铁对污泥厌氧消化过程中氨氮抑制解除的影响

如图 2 所示,在有氨氮抑制影响存在的情况下,零价铁的加入的确对厌氧消化的恢复有促进作用,但对累积产甲烷量仍未有提升作用.与 $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的投加量相比, $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 投加量下,氨氮抑制产生的产甲烷迟滞时间(λ)进一步缩短,由 17.22 d 缩短到 16.18 d(表 3),最大产甲烷速率(以 VS 计)由对照组的 $6.34 \text{ mL}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$ 提升为 $7.84 \text{ mL}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$ 和 $7.39 \text{ mL}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$.由此证明了,零价铁在刺激和恢复受抑

制状态下的厌氧消化微生物活性方面具有一定的作用.据报道^[5],氨氮对厌氧消化抑制影响主要是因为自由氨进入微生物细胞内,对细胞内 pH 产生了影响,从而影响了产甲烷菌的正常生理活动.而铁元素是产甲烷菌所必须的微量元素,是参与产甲烷代谢过程中细胞色素和细胞氧化酶等合成所必需的元素,铁元素的加入可能刺激了微生物正常代谢过程中产甲烷菌活性以及促进关键酶的活性^[8].零价铁也可能作为电子供体,为厌氧消化产甲烷过程提供了电子,提升了产甲烷微生物的代谢效率^[26].

表 3 不同实验组产甲烷的 Gompertz 动力学特征

Table 3 Kinetic characteristics of methane production based on the Gompertz equation

实验组	$P/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	$R_m/\text{mL}\cdot(\text{d}\cdot\text{g})^{-1}$	λ/d	R^2	
剩余污泥	对照组	256.82	20.26	2.47	0.994
	$4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁	251.28	19.90	1.91	0.998
	$10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁	243.72	19.86	2.08	0.996
热水解污泥	对照组	259.23	16.23	2.21	0.991
	$4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁	254.10	16.88	2.21	0.992
	$10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁	246.59	17.57	2.06	0.992
氨氮抑制组	对照组	197.02	6.34	18.61	0.980
	$4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁	189.01	7.84	17.22	0.980
	$10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁	193.41	7.39	16.18	0.980

2.3 污泥厌氧消化过程氨氮抑制解除的三元缓冲特征

对于厌氧消化过程,随着大分子有机物的分解并最终矿化,将产生一些氨氮、碳酸盐和挥发性脂肪酸等物质,决定着厌氧消化体系的缓冲性能和 pH 值的动态变化,进而又将对厌氧消化微生物本身的代谢活性产生影响.一些碳氮比严重失衡的物料,如餐厨、鸡粪的厌氧消化过程,由于单一物质的过度累积,往往容易出现酸化后 pH 严重降低,或者氨氮浓度过高导致 pH 升高并引起了自由氨累积.因此,厌氧消化过程除了关注有机物的分解外,氨氮、碳酸盐、VFAs 以及受其调控的 pH 缓冲体系的动态变化,往往决定了厌氧消化过程是否会产生抑制性影响.

如图 3 所示,在正常的剩余污泥和热水解污泥厌氧消化过程中,随着有机物的分解矿化,中间产物氨氮、无机碳和挥发性脂肪酸都得以释放,其中氨氮和无机碳的浓度随着厌氧消化进行在 15d 释放完全,与产甲烷过程同步,其中氨氮来自于蛋白质中氨基酸的分解,说明尽管水解酸化是厌氧消化前段步骤,但是在消化过程中,仍然是逐渐的发生,导致氨氮随厌氧消化过程逐渐释放.但是挥发性脂肪酸作为中间产物,其在水解酸化和产氢产乙酸阶段作为产物产生,同时,在产甲烷阶段作为底物被消耗.挥

发性脂肪酸在厌氧消化初期是过量的累积,而在后期快速地消耗.而 pH 的变化受到了氨氮、无机碳(溶液中主要以碳酸盐形态存在)和挥发性脂肪酸的控制.如图 4 所示,根据剩余污泥、热水解污泥厌氧消化过程中的氨氮、碳酸盐和挥发性脂肪酸的产生情况,以这 3 种离子的不同配比组成下的 pH 值变化,实验模拟得到了在受这 3 种离子控制的 pH 缓冲体系.在实测的污泥厌氧消化过程中氨氮、碳酸盐、挥发性脂肪酸浓度以及 pH 对模拟的缓冲体系进行校正后,发现模拟的 pH 缓冲体系与实际校正后的 pH 缓冲体系基本一致,说明在污泥的厌氧消化过程中,pH 缓冲体系主要受氨氮、碳酸盐和挥发性脂肪酸控制.

零价铁的加入因为未对厌氧消化各个阶段(水解酸化、产氢产乙酸和产甲烷)生化反应过程产生影响,氨氮、碳酸盐以及挥发性脂肪酸的动态变化也就未有影响,进而无论剩余污泥还是热水解污泥的厌氧消化过程中,即使 $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 零价铁的加入,也并未对 pH 产生影响.尽管零价铁的加入理论上会发生着铁的析氢腐蚀作用,可能导致 pH 的升高,但实际上并未发生该影响.这说明,零价铁加入到污泥厌氧消化中,铁的析氢腐蚀反应可能非常有限,这与 Hao 等^[21]的推测一致.

而在受氨氮抑制的情况下,零价铁虽未对氨氮

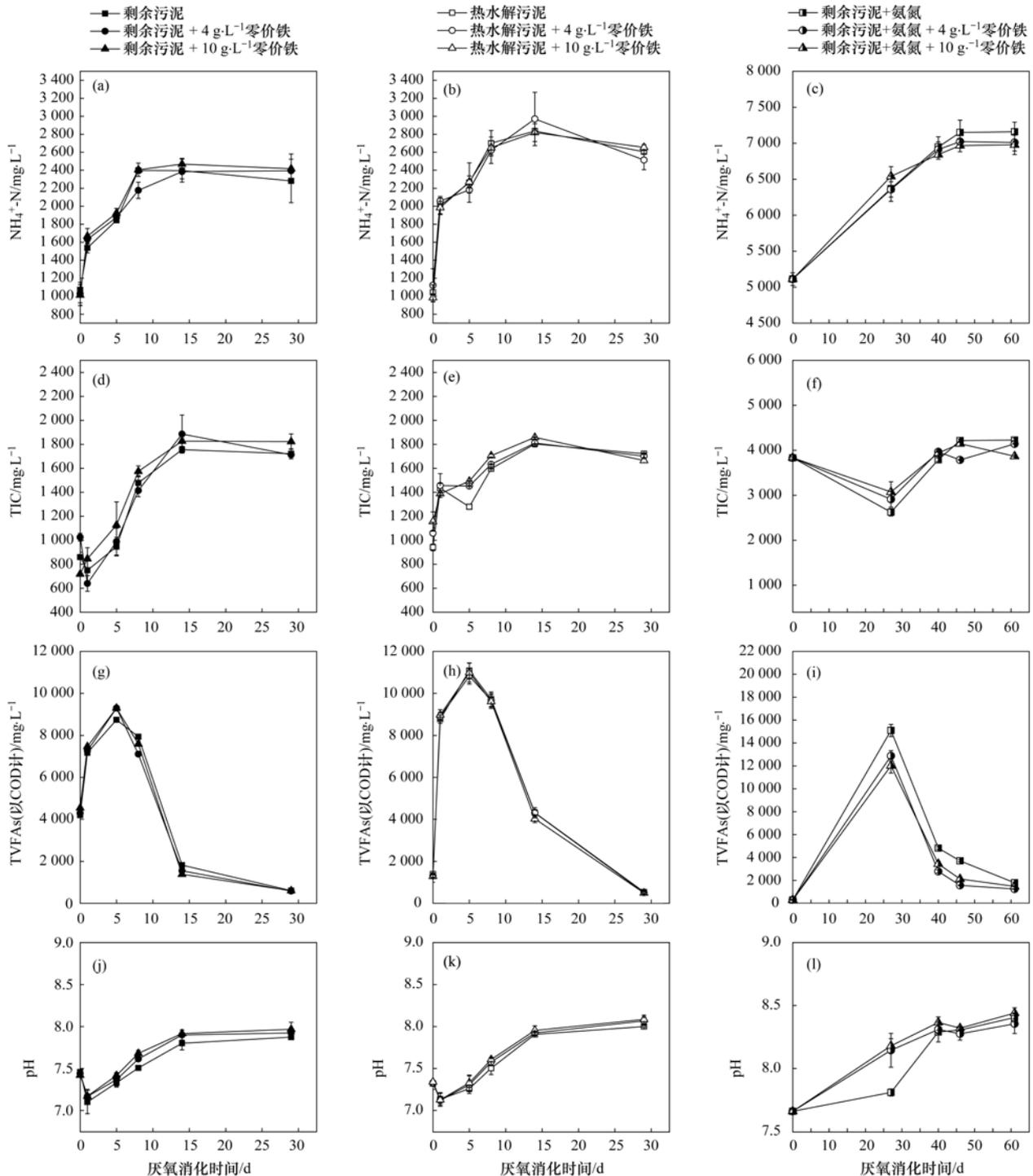


图3 厌氧消化过程中 NH_4^+-N 、TIC、TVFAs 和 pH 的变化

Fig. 3 Evolution of NH_4^+-N , TIC, TVFAs, and pH during anaerobic digestion

和碳酸盐的释放产生影响,但是在氨氮抑制到 20 d 左右后,零价铁刺激了产甲烷微生物对挥发性脂肪酸的消耗,相应地,pH 有所升高.总体来说,零价铁的加入对 pH 缓冲体系本身并未有直接的影响,而是刺激了产甲烷微生物代谢活性的快速恢复.

2.4 污泥厌氧消化过程氨氮抑制解除的古菌群落特征

如图 5 所示,在氨氮抑制下的 BMP 实验中,初

始接种污泥的优势古菌为 *Methanosaeta*,其相对丰度达到了 73.65%.而在氨氮抑制的情况下,产甲烷微生物群落结构要进行缓慢的调整驯化,在 20 d 后,产甲烷古菌才能正常进行挥发性脂肪酸的降解并产生甲烷.在第 27 d 时,氨氮抑制的对照组中,优势产甲烷古菌已经由厌氧消化初期的 *Methanosaeta* 转变为 *Methanosarcina* (相对丰度为 30.71%) 和 *Methanomassiliococcus* (相对丰度为 25.54%).而零价

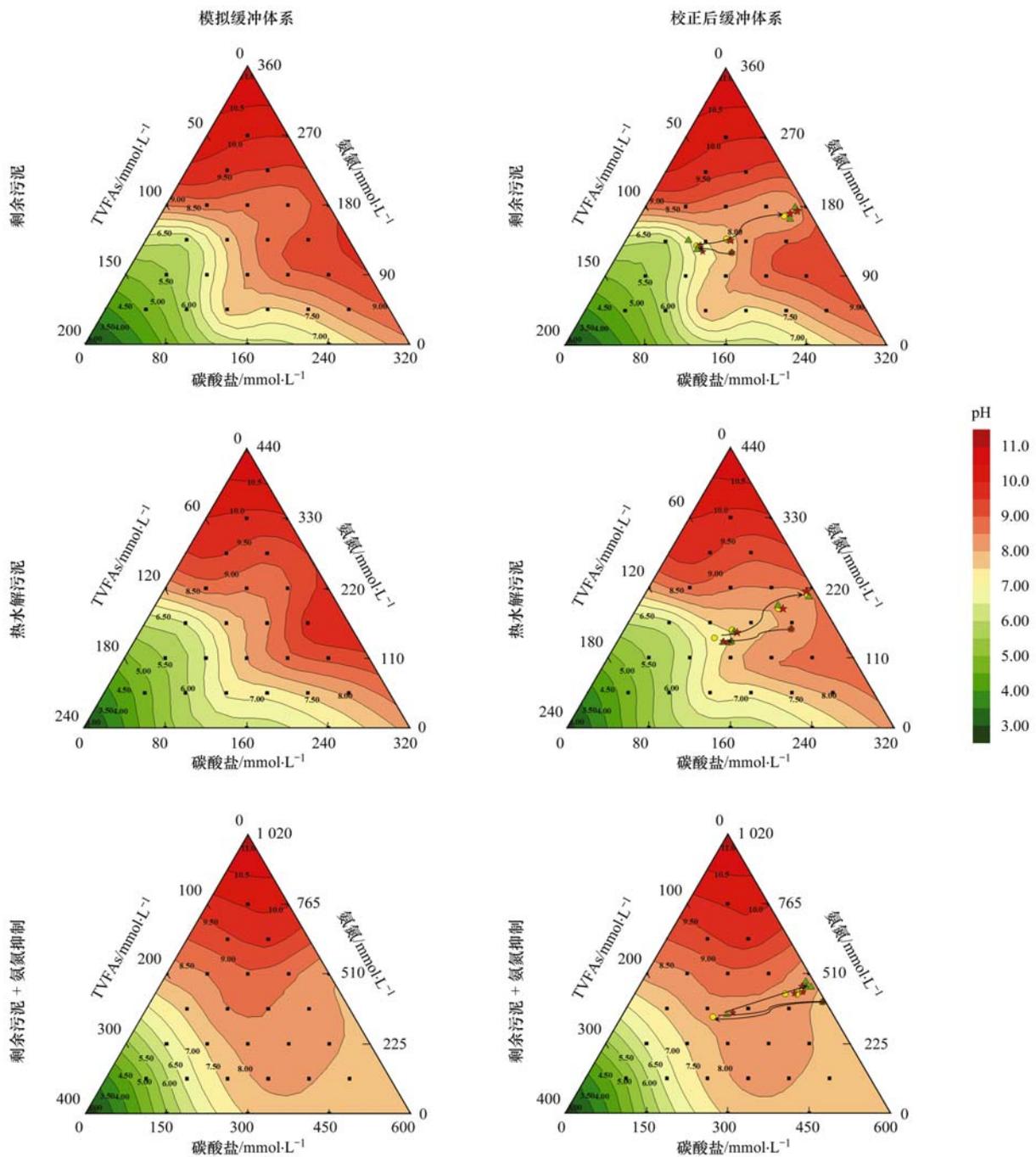


图 4 pH 三元缓冲特征

Fig. 4 Characteristics of the ternary pH buffer system

铁的加入显著促进了该古菌群落结构的转变过程, 如在第 27 d 时, 在 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 零价铁的投加量下, *Methanosarcina* 的相对丰度分别达到 53.50% 和 60.30%, 远远高于对照组的 30.71%。在厌氧消化即将结束 (46 d) 时, 对照组中 *Methanosarcina* 的相对丰度才与零价铁投加情况下相当, 达到了 60% 以上。 *Methanosaeta* 为严格的乙酸营养型产甲烷菌, 只能以由乙酸直接分解产生甲烷。而 *Methanosarcina* 的营养类型要广泛, 既可以直接分解乙酸产甲烷, 也可以通过 H_2 作为中间电子供体, 以 CO_2 为底物产甲烷。 *Methanosarcina* 相对于

Methanosaeta 对乙酸和氨氮浓度具有更高的耐受程度, 是高氨氮浓度厌氧消化系统中的优势产甲烷古菌^[27]。而 *Methanomassiliicoccus* 通过另一种产甲烷代谢途径 (H_2 为中间电子供体, 以甲醇等为底物产甲烷), 为甲基营养型产甲烷菌^[28]。在高浓度氨氮的胁迫下, 厌氧消化产甲烷古菌群落势必发生转变, 代谢途径由乙酸营养型向氢营养型甚至甲基营养型转变。零价铁在受氨氮抑制的厌氧消化系统中, 显著加速了上述产甲烷古菌群落结构及产甲烷代谢途径的转变, 主要刺激了 *Methanosarcina* 的代谢活性, 显著提升其相对丰度, 这是零价铁促使氨氮抑制实验组

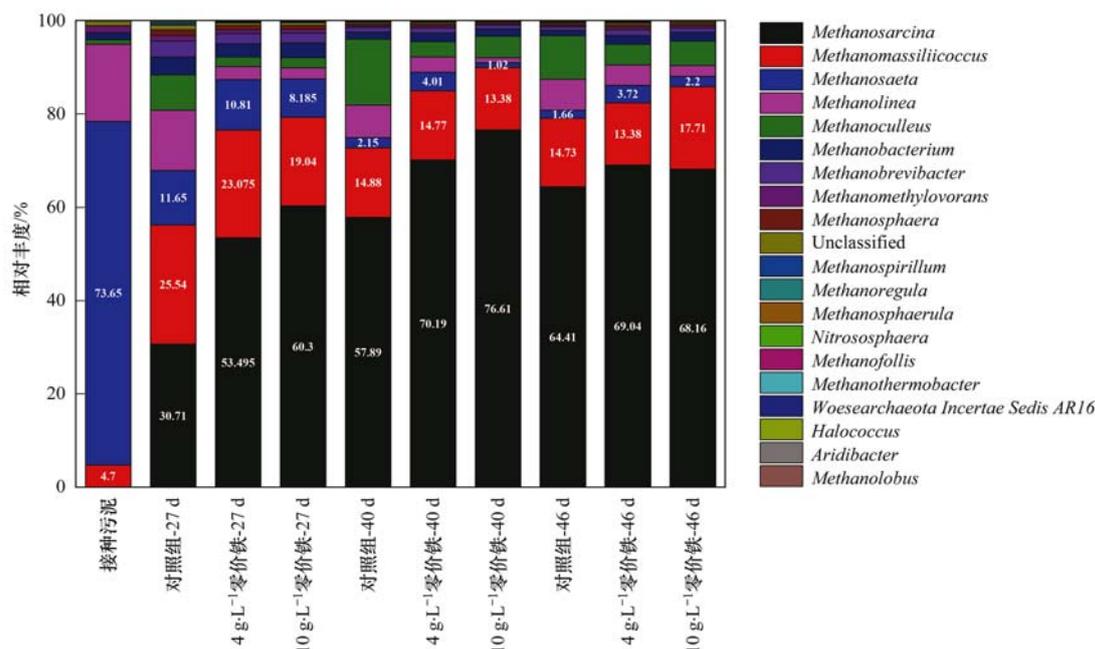


图5 氨氮抑制下污泥厌氧消化过程中古菌群落结构变化

Fig. 5 Evolution of the archaeal community during anaerobic digestion under ammonia inhibition

产甲烷迟滞期缩短和产甲烷速率提升的本质原因。

基于上述结果,从实际应用的角度考虑,在正常运行的厌氧消化系统中,零价铁投加并未有作用,无需投加零价铁,但针对厌氧消化系统受到突然波动或长期累积的氨氮抑制时,一次性投入零价铁能促进产甲烷古菌群落及产甲烷代谢途径的快速转变,当菌群结构得以驯化调整,则无需继续投加零价铁。

3 结论

(1)零价铁并非如污泥预处理技术一样,能够显著地提升污泥产甲烷潜势。无论是剩余污泥还是热水解污泥, $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的微米级零价铁对厌氧消化均无影响。这与以往研究中报道的零价铁对污泥厌氧消化显著强化作用效果相矛盾,通过文献对比分析,这可能是因为以往研究中批量实验非常低的接种比甚至无接种污泥的情况下,零价铁对污泥厌氧消化过程中微生物的驯化调整发挥了作用,而并非提升污泥的产甲烷潜势。

(2)零价铁对污泥厌氧消化过程中的氨氮抑制解除具有促进作用,缩短了氨氮抑制产甲烷的迟滞时间。通过厌氧消化过程缓冲体系的分析,零价铁在通过析氢腐蚀的化学反应对 pH 的影响较小,主要是对产甲烷古菌的群落结构产生影响,刺激了优势产甲烷古菌 *Methanosarcina* 的代谢活性,使产甲烷过程快速恢复。从而印证了零价铁在受抑制的污泥厌氧消化过程中微生物驯化调整中的作用。

参考文献:

[1] 国家发展改革委,国家能源局,财政部,等. 关于促进生物

天然气产业化发展的指导意见[EB/OL]. 2019. https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcflb/ghxwj/201912/t20191219_1213770.html, 2019-12-04.

- [2] Peng W, Lü F, Hao L P, *et al.* Digestate management for high-solid anaerobic digestion of organic wastes: a review [J]. *Bioresource Technology*, 2020, **297**: 122485.
- [3] 梁芳,包先斌,王海洋,等. 国内外干式厌氧发酵技术与工程现状[J]. *中国沼气*, 2013, **31**(3): 44-49, 60.
- Liang F, Bao X B, Wang H Y, *et al.* Current situation of dry anaerobic fermentation technology and the projects in domestic & abroad [J]. *China Biogas*, 2013, **31**(3): 44-49, 60.
- [4] Hidaka T, Wang F, Togari T, *et al.* Comparative performance of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion for high-solid sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **149**: 177-183.
- [5] 张玉秀,孟晓山,王亚炜,等. 畜禽废弃物厌氧消化过程的氨氮抑制及其应对措施研究进展[J]. *环境工程学报*, 2018, **12**(4): 985-998.
- Zhang Y X, Meng X S, Wang Y W, *et al.* Research progress of ammonia inhibition and counter measures during anaerobic digestion of livestock wastes [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, **12**(4): 985-998.
- [6] Rajagopal R, Massé D I, Singh G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **143**: 632-641.
- [7] Mumme J, Srocke F, Heeg K, *et al.* Use of biochars in anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2014, **164**: 189-197.
- [8] 郝晓地,魏静,曹达敏. 废铁屑强化污泥厌氧消化产甲烷可行性分析[J]. *环境科学学报*, 2016, **36**(8): 2730-2740.
- Hao X D, Wei J, Cao D Q. Feasibility analysis of enhancing anaerobic digestion for methane production by waste iron scrap [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, **36**(8): 2730-2740.
- [9] CJ/T 221-2005, 城市污水处理厂污泥检验方法[S]. 2006.
- [10] Frølund B, Griebe T, Nielsen P H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1995, **43**(4): 755-761.

- [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] Zhang J Y, Lv C, Tong J, *et al.* Optimization and microbial community analysis of anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge based on microwave pretreatment[J]. *Bioresource Technology*, 2016, **200**: 253-261.
- [13] Feng Y H, Zhang Y B, Quan X, *et al.* Enhanced anaerobic digestion of waste activated sludge digestion by the addition of zero valent iron[J]. *Water Research*, 2014, **52**: 242-250.
- [14] Zhang Y B, Feng Y H, Quan X. Zero-valent iron enhanced methanogenic activity in anaerobic digestion of waste activated sludge after heat and alkali pretreatment [J]. *Waste Management*, 2015, **38**: 297-302.
- [15] Wei J, Hao X D, Van Loosdrecht M C M, *et al.* Feasibility analysis of anaerobic digestion of excess sludge enhanced by iron: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **89**: 16-26.
- [16] 牛雨彤, 刘吉宝, 马爽, 等. 零价铁和微波预处理组合强化污泥厌氧消化[J]. *环境科学*, 2019, **40**(3): 1431-1438.
Niu Y T, Liu J B, Ma S, *et al.* Enhancement for anaerobic digestion of waste activated sludge based on microwave pretreatment combined with zero valent iron[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(3): 1431-1438.
- [17] Zhang Y B, Feng Y H, Yu Q L, *et al.* Enhanced high-solids anaerobic digestion of waste activated sludge by the addition of scrap iron[J]. *Bioresource Technology*, 2014, **159**: 297-304.
- [18] Suanon F, Sun Q, Li M Y, *et al.* Application of nanoscale zero valent iron and iron powder during sludge anaerobic digestion: Impact on methane yield and pharmaceutical and personal care products degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **321**: 47-53.
- [19] Wang T Y, Qin Y J, Cao Y, *et al.* Simultaneous addition of zero-valent iron and activated carbon on enhanced mesophilic anaerobic digestion of waste-activated sludge[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**(28): 22371-22381.
- [20] Yang Y, Guo J L, Hu Z Q. Impact of nano zero valent iron (NZVI) on methanogenic activity and population dynamics in anaerobic digestion[J]. *Water Research*, 2013, **47**(17): 6790-6800.
- [21] Hao X D, Wei J, Van Loosdrecht M C M, *et al.* Analysing the mechanisms of sludge digestion enhanced by iron [J]. *Water Research*, 2017, **117**: 58-67.
- [22] 房明, 吴树彪, 张万钦, 等. 接种比对餐厨垃圾中温厌氧消化的影响[J]. *中国农业大学学报*, 2014, **19**(1): 186-192.
Fang M, Wu S B, Zhang W Q, *et al.* Influence of inoculum-substrate ratio on food waste mesothermal anaerobic digestion [J]. *Journal of China Agricultural University*, 2014, **19**(1): 186-192.
- [23] Zhang Y H Z, Caldwell G S, Zealand A M, *et al.* Anaerobic co-digestion of microalgae *Chlorella vulgaris* and potato processing waste: effect of mixing ratio, waste type and substrate to inoculum ratio [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, **143**: 91-100.
- [24] Raposo F, De La Rubia M A, Fernández-Cegri V, *et al.* Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: an overview relating to methane yields and experimental procedures [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16**(1): 861-877.
- [25] Holliger C, Alves M, Andrade D, *et al.* Towards a standardization of biomethane potential tests[J]. *Water Science & Technology*, 2016, **74**(11): 2515-2522.
- [26] Karri S, Sierra-Alvarez R, Field J A. Zero valent iron as an electron-donor for methanogenesis and sulfate reduction in anaerobic sludge[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, **92**(7): 810-819.
- [27] Tao Y, Ersahin M E, Chasimi D S M, *et al.* Biogas productivity of anaerobic digestion process is governed by a core bacterial microbiota [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **380**: 122425.
- [28] Borrel G, Parisot N, Harris H M, *et al.* Comparative genomics highlights the unique biology of Methanomassiliicoccales, a Thermoplasmatales-related seventh order of methanogenic archaea that encodes pyrrolysine[J]. *BMC Genomics*, 2014, **15**: 679.

CONTENTS

Comparison Analysis of the Effect of Emission Reduction Measures for Major Events and Heavy Air Pollution in the Capital	ZHONG Yi-sheng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i>	(3449)
Evaluation of Different ISORROPIA-II Modes and the Influencing Factors of Aerosol pH Based on Tianjin Online Data	GAO Jie, SHI Xu-rong, WEI Yu-ting, <i>et al.</i>	(3458)
Emission Characteristics of Particulate Organic Matter from Cooking	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i>	(3467)
Characteristics and Sources of 12 Trace Amount Elements in PM _{2.5} During a Period of Heavy Pollution in Huanggang, Central China	CHEN Zhan-le, TIAN Qian, MAO Yao, <i>et al.</i>	(3475)
Aerosol Optical Properties over the Ebinur Region	ZHANG Zhe, DING Jian-li, WANG Jin-jie	(3484)
Characteristics of Secondary Organic Particles and the Potential Formation of SOA from VOCs During Wintertime Heavy Pollution Episodes in Tianjin	XU Hong, TANG Miao, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i>	(3492)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs at Different Pollution Levels During the Winter in an Urban Area in Zhengzhou	LI Yi-dan, YIN Sha-sha, ZHANG Rui-qin, <i>et al.</i>	(3500)
Emission Inventory of Intermediate Volatility Organic Compounds (IVOCs) from Biomass Burning in the Yangtze River Delta During 2010-2018	ZHU Yong-hui, WANG Qian, HUANG Ling, <i>et al.</i>	(3511)
Emission Characteristics of Biogenic Volatile Compounds (BVOCs) from Common Greening Tree Species in Northern China and Their Correlations with Photosynthetic Parameters	XU Yan, LI Shuang-jiang, YUAN Xiang-yang, <i>et al.</i>	(3518)
Characteristics of Surface Ozone and Impact Factors at Different Station Types During the Autumn in Guangzhou	GAO Ping, ZHUANG Li-yue, WANG Long, <i>et al.</i>	(3527)
Pollution Characteristics and Sensitivity Analysis of Atmospheric Ozone in Taian City	LI Kai, LIU Min, MEI Ru-bo	(3539)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Road Dust from Non-ferrous Smelting Parks	FENG Yu-yao, SHI Jian-wu, ZHONG Yao-qian, <i>et al.</i>	(3547)
Pollution and Source Analysis of Heavy Metal in Surface Dust from Xi'an University Campuses	FAN Xin-yao, LU Xin-wei, LIU Hui-min, <i>et al.</i>	(3556)
Monitoring Method of Total Particulate Matter in Ultra-low-emission and High-humidity Exhaust Gas from Stationary Sources and an Actual Test in a Gas Power Plant	HU Yue-qi, YAN Xu, KONG Chuan, <i>et al.</i>	(3563)
Vessels' Air Pollutant Emissions Inventory and Emission Characteristics in the Xiamen Emission Control Area	WANG Jian, HUANG Zhi, LIU Yan-ying, <i>et al.</i>	(3572)
Method for High-resolution Emission Inventory for Road Vehicles in Chengdu Based on Traffic Flow Monitoring Data	PAN Yu-jin, LI Yuan, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i>	(3581)
Inversion of Water Quality Parameters Based on UAV Multispectral Images and the OPT-MPP Algorithm	HUANG Xin-xi, YING Han-ting, XIA Kai, <i>et al.</i>	(3591)
Effects of Different Water Stratification on the Vertical Distribution of Nitrogen in Sediment Interstitial Waters: A Case Study of the Three Gorges Reservoir and Xiaowan Reservoir	LIU Jing-si, ZHU Xiao-sheng, HU Zi-long, <i>et al.</i>	(3601)
Pollution Status and Pollution Behavior of Microplastic in Surface Water and Sediment of Urban Rivers	ZHAO Xin, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i>	(3612)
Spatial and Temporal Variation of Phytoplankton Community Structure and Its Influencing Factors in Shanghai River Channels	XU Zhi, CHEN Xiao-hua, SHEN Gen-xiang, <i>et al.</i>	(3621)
Restoration of River Sediment by Calcium Peroxide (CaO ₂) Combined with Biochar	LI Yu-ping, JIANG Ying-ying, LIU Bao-ming, <i>et al.</i>	(3629)
Quantification of Nitrate Sources to Groundwater in Karst Trough-valley Areas Based on Dual Stable Isotopes of $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ and $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ and the IsoSource Model	XU Lu, JIANG Yong-jun, DUAN Shi-hui, <i>et al.</i>	(3637)
Dynamic Process of Nitrogen and Phosphorus Export and Loss Load in an Intensive Orchard with Ridge and Furrow Plantation in the Three Gorges Reservoir Area	YAN Kun, WANG Yu-kuan, LIU Qin, <i>et al.</i>	(3646)
Analysis of Rainfall Runoff Pollution and Pollution Load Estimation for Urban Communities in a Highly Urbanized Region	GAO Bin, XU You-peng, LU Miao, <i>et al.</i>	(3657)
Adsorption of As(III) in Water by Iron-loaded Graphene Oxide-Chitosan	ZHAO Chao-ran, SHAN Hui-mei, ZENG Chun-ya, <i>et al.</i>	(3665)
Sorption Behaviors of Copper Ions and Tetracycline on Microplastics in Aqueous Solution	XUE Xiang-dong, WANG Xing-yuan, MEI Yu-chen, <i>et al.</i>	(3675)
Effect of Porous Fillers Properties on Biofilm Growth	JIANG Yu-qin, LI Jiong-hui, FANG Zhi-guo	(3684)
Adaptability of Nitrifying Biofilm Systems to Low Temperature: MBBR and IFAS	LI Ren, YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, <i>et al.</i>	(3691)
Improved on Nitrogen Removal of Anaerobic Ammonia Oxidation by Coupling Element Sulfur-based Autotrophic Short-cut Denitrification	FANG Wen-ye, LI Xiang, HUANG Yong, <i>et al.</i>	(3699)
Nitrogen and Phosphorus Removal from Domestic Sewage Aerobic Granular Sludge Under Intermittent Gradient Aeration	ZHANG Yu-jun, LI Dong, LI Shuai, <i>et al.</i>	(3707)
Rapid Start-up and Stability of Partial Denitrification Based on Different Waste Sludge Sources	ZHANG Xing-xing, WANG Chao-chao, WANG Yao, <i>et al.</i>	(3715)
Decision-making Analysis of Excess Sludge Pretreatment for Struvite Recovery Based on AHP-PROMETHEE II Method	LIU Xiao-lei, LI An-jie	(3725)
Effect on Ammonia Inhibition Mitigation in the Anaerobic Digestion Process with Zero-Valent Iron	LIU Ji-bao, NIU Yu-tong, YU Da-wei, <i>et al.</i>	(3731)
Performance of Anaerobic Membrane Bioreactors for the Co-digestion of Sewage Sludge and Food Waste	DAI Jin-jin, NIU Cheng-xin, PAN Yang, <i>et al.</i>	(3740)
Antibiotics Induce Horizontal Gene Transfer of Resistance at Sublethal Concentrations	YUAN Qi-yi, CHEN Hong-jie, Laurence Haller, <i>et al.</i>	(3748)
Impact of Tetracycline Antibiotic on the Transcriptional Expression of Tetracycline Resistance Genes in <i>Shigella flexneri</i>	GAO Pin, RUAN Xiao-hui, QIU Wen-jie, <i>et al.</i>	(3758)
Competitive Selection of Hydroxylamine on Ammonia Oxidizing Bacteria and Nitrite Oxidizing Bacteria	QIAO Xin, WANG Bo, GUO Yuan-yuan, <i>et al.</i>	(3765)
Analysis of the Effect of Temperature on the Microbial Flora Structure During the Nitrite Oxidation Process Using 16S rRNA High-throughput Sequencing	HOU Xiao-wei, NIU Yong-jian, LI Wei-wei, <i>et al.</i>	(3773)
Universality and Potential Application of Mn(II) Oxidation Triggered by Microbial Interspecies Interactions	NING Xue, LIANG Jin-song, BAI Yao-hui, <i>et al.</i>	(3781)
Distribution and Potential Nitrification Rates of Aerobic Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Surface Sediments of Mangrove in Sanya River	LUO Qing, ZHEN Yu, PENG Zong-bo, <i>et al.</i>	(3787)
Effects of Ozone Pollution on Growth, Yields, and Mineral Metallic Element Contents of Paddy Rice	FANG Xiao-kun, LUO Xiao-san, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(3797)
Short Term Effects of a Changing Carbon Input on the Soil Respiration of <i>Picea schrenkiana</i> Forests in the Tianshan Mountains, Xinjiang	SHAO Kang, GONG Lu, HE Xue-min, <i>et al.</i>	(3804)
Effects of the Combined Application of Organic and Inorganic fertilizers on N ₂ O Emissions from Saline Soil	ZHOU Hui, SHI Hai-bin, GUO Jia-wei, <i>et al.</i>	(3811)
Mechanism and Influencing Factors of Increasing Soil Temperature by <i>in-situ</i> Electrical Resistance Heating	GE Song, MENG Xian-rong, XU Wei, <i>et al.</i>	(3822)
Acid Mine Wasteland Reclamation by <i>Juncus ochraceus</i> Buchen as a Potential Pioneer Plant	HUANG Jian-hong, FU Jiang-li, YAN Xin-rui, <i>et al.</i>	(3829)
Effects of Drip Irrigation Patterns and Biochar Addition on Soil Mineral Nitrogen and Microbial Regulation of Greenhouse	CAI Jiu-mao, LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, <i>et al.</i>	(3836)
Effects of Cotton Stalk Biochar on the Structure and Function of Fungi Community in Alkaline Rhizosphere Soil of Rice Under Cadmium Pollution	LIU Shi-dou, HAN Yao-guang, ZHU Xin-ping, <i>et al.</i>	(3846)
Effects of Different Treatments with Water Management Combined with Leaf Spraying Silicon Fertilizer on Cd Accumulation in Rice	WEI Bin-yun, ZHOU Hang, LIU Jia-wei, <i>et al.</i>	(3855)
Effects of Chelate GLDA on the Remediation of Cadmium Contaminated Farmland by <i>Pennisetum purpureum</i> Schum	QIN Jian-jun, TANG Sheng-shuang, JIANG Kai, <i>et al.</i>	(3862)
Situation Analysis and Trend Prediction of the Prevention and Control Technologies for Planting Non-Point Source Pollution	YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, LI Hong-na, <i>et al.</i>	(3870)