

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第11期

Vol.34 No.11

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京不同污染事件期间气溶胶光学特性	施禅臻, 于兴娜, 周斌, 项磊, 聂皓浩 (4139)
秋季渤海、北黄海大气气溶胶中水溶性离子组成特性与来源分析	张岩, 张洪海, 杨桂朋 (4146)
中国北部湾地区夏季大气碳气溶胶的空间分布特征	杨毅红, 陶俊, 高健, 李雄, 施展, 韩保新, 谢文彰, 曹军骥 (4152)
改进的大气 CO ₂ 、CH ₄ 、N ₂ O、CO 在线观测 FTIR 系统	夏玲君, 刘立新, 周凌晔, 方双喜, 王红阳, 张振波 (4159)
长沙市郊大气 CH ₄ 浓度变化特征	刘鲁宁, 王迎红, 徐小娟, 王卫东, 王跃思 (4165)
麦草及其烟尘中正构烷烃的组成	刘刚, 李久海, 徐慧, 吴丹 (4171)
过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭	杨世迎, 王雷雷, 冯琳玉, 赵腊娟, 石超 (4178)
污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征	钟佳, 魏源送, 赵振凤, 应梅娟, 周国胜, 熊建军, 刘培财, 葛振, 丁刚强 (4186)
长江口沿岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究	顾丽军, 杨毅, 刘敏, 聂明华, 李涛, 侯立军 (4195)
海河流域主要河口区域沉积物中重金属空间分异及生态风险评价	吕书丛, 张洪, 单保庆, 李立青 (4204)
汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征	东口朋宽, 史江红, 张晖, 刘晓薇 (4211)
基于 L-THIA 模型的市桥河流域非点源氮磷负荷分析	李凯, 曾凡棠, 房怀阳, 林澍 (4218)
合流制排水系统雨天溢流污染 CMB 法源解析	戴梅红, 李田, 张伟 (4226)
微藻脂肪酸在中国近海缺氧海水-沉积物界面中的降解模拟研究	随伟伟, 丁海兵, 杨桂朋, 陆小兰, 李文娟, 孙立群 (4231)
太湖两种水生植物群落对沉积物中氮素的影响	马久远, 王国祥, 李振国, 许宽, 周峰, 张佳 (4240)
表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究	秦晶, 高甫威, 谢慧君 (4251)
带菌盐藻对不同形态砷的富集和转化研究	王亚, 张春华, 王淑, 申连玉, 葛滢 (4257)
铜改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究	李佳, 林建伟, 詹艳慧 (4266)
底栖动物扰动对河床渗透性的影响研究	任朝亮, 宋进喜, 杨小刚, 薛健 (4275)
铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成: 氯化化和溴化比较	田川, 郭婷婷, 刘锐平, William Jefferson, 刘会娟, 曲久辉 (4282)
天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析	徐磊, 俞文正, 梁亮, 王彤 (4290)
DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响	丰桂珍, 董秉直 (4295)
零价铁去除废水中的汞	周欣, 张进忠, 邱昕凯, 王定勇 (4304)
Fe ₃ O ₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究	周红艺, 梁思, 曾思思, 雷双健 (4311)
不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究	李政剑, 石宝友, 王东升 (4319)
氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用	郑雯婧, 林建伟, 詹艳慧, 方巧, 杨孟娟, 王虹 (4325)
改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究	吴艳, 罗汉金, 王侯, 张子龙, 王灿, 王雨微 (4333)
经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题	朱健, 吴庆定, 王平, 李科林, 雷明婧, 张伟丽 (4341)
硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响	刘妍妍, 龙焰, 尹华, 叶锦韶, 何宝燕, 张娜 (4349)
硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究	张丽, 黄勇, 袁怡, 李祥, 刘福鑫 (4356)
硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究	袁怡, 黄勇, 李祥, 张春蕾, 张丽, 潘杨, 刘福鑫 (4362)
UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析	赵健慧, 张百惠, 李宁, 王兵, 李永峰 (4370)
响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价	李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 孙德智 (4376)
高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应	刘炎, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (4386)
NAPLs 污染物垂向指流迁移分形表征中图像处理的影响研究	李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4392)
近 50 年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征	章明奎, 常跃畅 (4399)
浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨	黄春雷, 宋明义, 魏迎春 (4405)
黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征	孙文广, 甘卓亭, 孙志高, 李丽丽, 孙景宽, 孙万龙, 牟晓杰, 王玲玲 (4411)
崇明岛土壤中 MCCPs 的污染水平、组成与来源研究	孙阳昭, 王学彤, 张媛, 孙延枫, 李梅, 马中 (4420)
福建戴云山山脉土壤有机氯农药残留及空间分布特征	瞿程凯, 祁士华, 张莉, 黄焕芳, 张家泉, 张原, 杨丹, 刘红霞, 陈伟 (4427)
电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平	邵科, 尹文华, 朱国华, 巩宏平, 周欣, 王玲, 刘劲松 (4434)
外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性	蔡荟梅, 彭传燧, 陈静, 侯如燕, 宛晓春 (4440)
丛枝菌根真菌在不同类型煤矸石山植被恢复中的作用	赵仁鑫, 郭伟, 付瑞英, 赵文静, 郭江源, 毕娜, 张君 (4447)
丛枝菌根真菌在矿区生态环境修复中应用及其作用效果	李少朋, 毕银丽, 孔维平, 王瑾, 余海洋 (4455)
超积累植物垂序商陆 (<i>Phytolacca americana</i> L.) 吸收锰机制的初步探讨	徐向华, 李仁英, 刘翠英, 施积炎, 林佳 (4460)
<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1 对硫化汞的生物利用性研究	陈艳, 王卉, 司友斌 (4466)
基于我国西南地区儿童行为模式的 IEUBK 模型本地化研究	蒋宝, 崔晓勇 (4473)
不同结构有机磷在 (氢) 氧化铝表面的吸附与解吸特征	柳飞, 张延一, 严玉鹏, 刘凡, 谭文峰, 刘名茗, 冯雄汉 (4482)
煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究	熊金钰, 李寒旭, 董众兵, 张颂, 钱宁波, 武成利 (4490)
植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应	杨新萍, 赵方杰 (4495)
《环境科学》征订启事 (4239)	
《环境科学》征稿简则 (4369)	
信息 (4225, 4265, 4303, 4375)	

UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析

赵健慧¹, 张百惠¹, 李宁², 王兵¹, 李永峰^{1*}

(1. 东北林业大学林学院, 哈尔滨 150040; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: 采用升流式厌氧污泥床(UASB)作为反应装置,以红糖水为发酵底物,污水处理厂剩余污泥为反应的启动污泥,加入活性炭固定污泥成颗粒状,形成稳定的乙醇型发酵后,对生物制氢系统在低 pH 运行时的产氢性能进行了研究. 结果表明,在进水 COD 浓度为 $4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度为 $(35\pm 1)^{\circ}\text{C}$ 、水力停留时间(HRT)为 8 h 的条件下,投加 NaHCO_3 将出水 pH 由稳定期的 3.72 分别提高至 3.80、3.85、3.94、4.04,稳定时的产氢速率由 $5.5\text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$ 提高到约 7.0、8.0、9.5、 $6.0\text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$,较稳定期分别提高了 27.27%、45.45%、72.73%、9.09%. pH 为 3.94 时,产气速率也达到最大值 $15.83\text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$,是稳定期产气量的 1.75 倍,产氢效率为 58.05%,产气产氢效果最佳,突破了发酵法制氢 pH 的下限值 4.0.

关键词: UASB; 乙醇型发酵; 生物制氢; pH; 产氢速率

中图分类号: X382 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4370-06

Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH

ZHAO Jian-hui¹, ZHANG Bai-hui¹, LI Ning², WANG Bing¹, LI Yong-feng¹

(1. School of Forestry, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: This experiment used upflow anaerobic sludge blanket (UASB) with brown sugar water as fermentation substrate and sewage sludge as the initiation sludge of the reaction, which was made into granular sludge by adding activated carbon. Emphasis was placed on assessing the hydrogen production performance of the UASB hydrogen bio-production system in the stable ethanol-type fermentation. Under the conditions that the influent COD was $4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the temperature was $(35\pm 1)^{\circ}\text{C}$ and the hydraulic retention time (HRT) was 8 h, a certain amount of NaHCO_3 was added to adjust pH from 3.72 to 3.80, 3.85, 3.94 and 4.04, the hydrogen production rate increased correspondingly from the initial $5.5\text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$ to about 7.0, 8.0, 9.5 and $6.0\text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$, which was improved by 27.27%, 45.45%, 72.73% and 9.09%, respectively. The highest hydrogen production rate and gas yield were observed at pH 3.94. The maximal gas yield was $15.83\text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$, which was 1.75 times as high as the initial production. Meanwhile, the hydrogen production efficiency was 58.05%. This study broke through the lower limit pH value 4.0 in fermentative hydrogen production.

Key words: UASB; ethanol-type fermentation; hydrogen production; pH; hydrogen production rate

厌氧发酵制氢技术既可以处理有机废水,又可以产生清洁能源——氢气,实现了废弃物的资源化,对人类社会的可持续发展有重大意义^[1~3].

pH 的变化影响微生物新陈代谢过程中的酶活性及反应器中优势种群的地位和数量,改变反应器的产氢能力,是影响厌氧发酵制氢过程的重要环境因素之一^[4~6]. 多数产氢发酵微生物在 pH 为 5.5~8.5 之间生长良好,一些产酸菌在 pH 小于 5.0 时仍可生长^[7,8]. Hwang 等^[9]采用 CSTR 反应器的研究表明在 pH 低于 4.0 的条件下,所有微生物的生长代谢都受到了抑制. 因此,4.0 通常被认为是发酵法生物制氢工艺中 pH 的控制下限^[10,11].

本研究采用升流式厌氧污泥床(UASB)反应器,以红糖水为发酵底物,投加 NaHCO_3 调节出水 pH 低于 4.0 或略高于 4.0,对反应器稳定运行过程的特性及产氢效能进行了分析,旨在降低运行成本、

为工程应用提供基础资料.

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验采用上流式厌氧污泥床(UASB)反应器,反应器由有机玻璃制成,为反应区与沉淀区一体化结构,反应器总容积 25.50 L,有效容积 18.00 L. 利用蠕动泵以恒定流速向反应器提供人工废水,保证系统进水恒定. 在反应器的外壁缠绕电阻丝,通过温度控制装置将反应器内温度维持在 $(35\pm 1)^{\circ}\text{C}$,实验系统见图 1.

1.2 接种污泥及实验废水

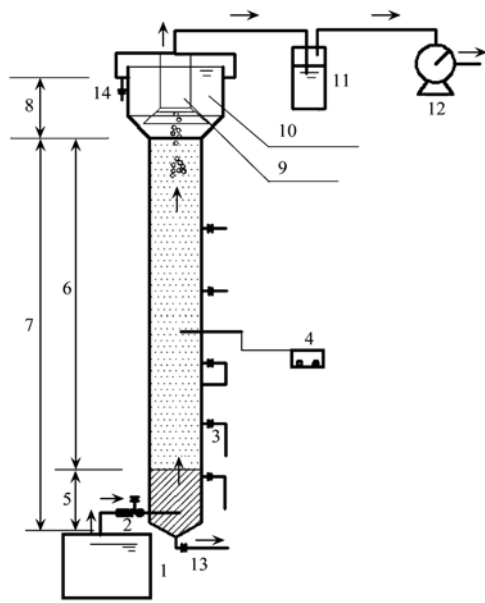
本实验的接种污泥采用哈尔滨市文昌污水处理

收稿日期: 2013-03-18; 修订日期: 2013-05-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA05Z109)

作者简介: 赵健慧(1991~),女,硕士研究生,主要研究方向为废水生物处理,E-mail:18745029144@163.com

* 通讯联系人,E-mail:dr_lyf@163.com



1. 进水箱; 2. 蠕动泵; 3. 取样口; 4. 温度控制仪; 5. 污泥床;
6. 悬浮层; 7. 反应区; 8. 分离区; 9. 三相分离器; 10. 沉降区;
11. 水封瓶; 12. 湿式气体流量计; 13. 排泥口; 14. 出水口

图 1 UASB 生物制氢系统装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of UASB

厂二次沉淀池中的污泥,经沉淀、淘洗、过滤去除其中的杂物和大颗粒物质,采用 COD 为 $10\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的红糖水,并投加一定量的 N、P 复合肥,使 COD、N、P 的质量比为 $1\,000:5:1$,以保证污泥微生物在生长过程中对 N、P 营养元素的需求,间歇曝气培养 20 d. 此过程中每日停止曝气 1 h 并静置,倒除上层清液,加入清水. 驯化后成熟的污泥为黄褐色颗粒状,沉降性良好. 将驯化好的污泥进行再次过滤后接种进反应器内,接种时污泥的总悬浮固体 (SS) 为 $12.89\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、挥发性悬浮固体 (VSS) 为 $8.44\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、污泥活性 (VSS/SS) 为 65.48%,污泥状态良好.

实验废水为人工配制的 COD 为 $4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的红糖水,投加 NaHCO_3 调节 pH 值,每日投加一定量的农用复合肥,使进水的 COD:N:P 维持在 $1\,000:5:1$,以提供微生物生长所需的营养,保证反应系统内微生物具有较高的活性.

1.3 分析检测方法

发酵气体产物及组分采用 SC-II 型气相色谱测定,热导检测器 (TCD),不锈钢色谱填充柱长 2.0 m,担体 Porapak Q, 50~80 目. 采用氮气为载气,流速为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

液相末端发酵产物 (VFAs) 组分及含量采用 HT-SP502 型气相色谱测定. 氢火焰离子化检测器,不锈钢色谱填充柱长 2.0 m,担体为 GDX-103 型,60

~80 目. 柱温、气化室和检测室温度分别为 190、220、 220°C . 氮气作为载气,流速为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

采用国家标准方法^[12]测定 COD、VSS、SS,采用 PHS-25 型酸度计测量 pH 值和 ORP,采用 LML-1 型湿式气体流量计计量产氢速率.

1.4 运行控制参数

将驯化好的污泥接种至反应器中,加入适量活性炭,固定活性污泥成颗粒状^[13~15],一个月后开始测量实验数据. 不添加任何物质调节进水 pH,经过 17 d 后,出水 pH 稳定在 3.72 左右,此为反应器的启动稳定阶段. 第 18~55 d,通过人为添加 NaHCO_3 来提高出水 pH,寻求最佳 pH 值,使出水 pH 调节到 3.80、3.85、3.94、4.04,观察研究 UASB 反应器在这 4 个阶段中的运行参数和产氢能力变化,反应器运行各阶段时间划分如表 1 所示,进出水 pH 的调控如图 2 所示. 每次提高 pH,稳定 4~5 d 后再调节 pH,以减轻对下一阶段实验的影响. 整个系统在运行过程中温度为 $(35\pm1)^\circ\text{C}$ 、水力停留时间为 8 h,进水 COD 为 $4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

表 1 UASB 反应器运行时间表

运行阶段	运行时间/d	pH
1	1~17(稳定期)	3.72
2	18~28	3.80
3	29~41	3.85
4	42~49	3.94
5	50~55	4.04

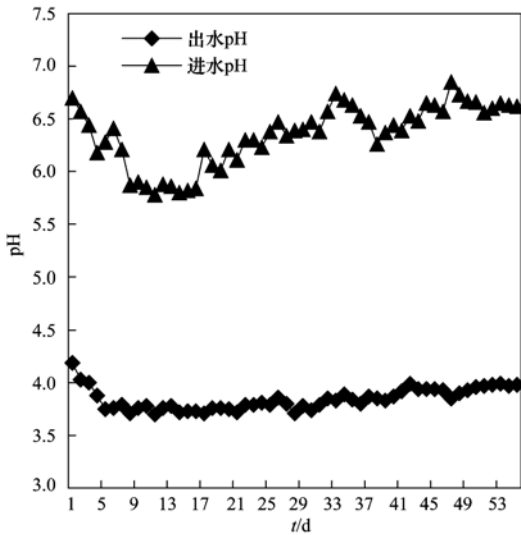


图 2 反应器运行过程各阶段的 pH

Fig. 2 Changes of pH in the reactor

2 结果与分析

2.1 pH 值的变化对液相末端发酵产物的影响

运行阶段液相末端产物的变化情况如图 3 所示,各阶段稳定时的液相末端发酵产物的平均含量如表 2 所示. 从中可知,在反应器的运行过程中,液相末端发酵产物以乙醇和乙酸为主(占总量的 90% 以上),丙酸含量较少,为典型的乙醇型发酵^[16~19]. 当 pH 由 3.72 提高到 3.80、3.85、3.94 时,液相末端发酵产物总量增加;当 pH 3.94 时,乙醇和乙酸的总含量最高,液相末端发酵产物总量达到最大值 1 510.91 mg·L⁻¹,较最初提高了 24.09%. 这说明过低的 pH 抑制了微生物的代谢活性^[20],在一定范围内提高 pH 可以提高微生物的代谢活性和产氢能力,pH 为 3.94 为本实验中反应器运行的最佳 pH,一部分产酸发酵微生物在 pH 为 3.94 时具有较高的活性.

pH 由 3.94 提高到 4.04 时,液相末端产物急剧下降,减少了 29.10%,其中乙醇和丙酸含量变动较小,乙酸含量比原来减少了 48.61%. 一些发酵微生物对 pH 的微变比较敏感,此时的 pH 超过了它们的

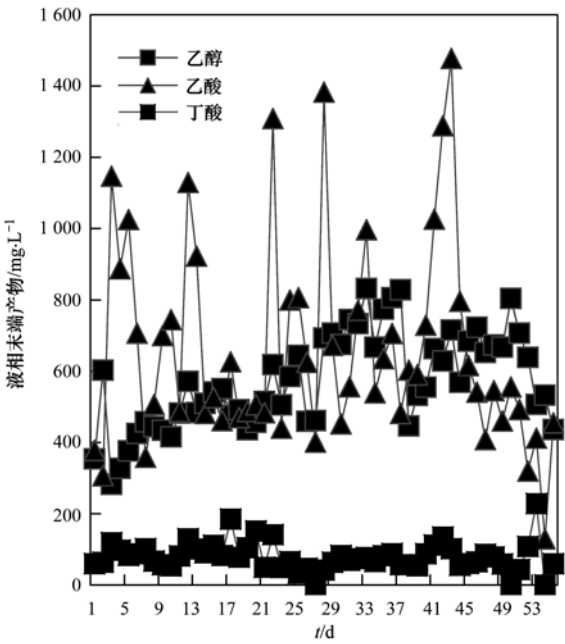


图 3 反应器运行过程中液相末端产物变化

Fig. 3 Changes of liquid end fermentation products in the reactor

表 2 各阶段稳定时液相末端发酵产物的组成

Table 2 Composition of liquid end fermentation products at all stages

pH	稳定时含量平均值 $\rho/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$				$\omega(\text{乙醇} + \text{乙酸})/\%$
	乙醇	乙酸	丙酸	总量	
3.72	454.81	670.22	92.57	1 217.60	92.40
3.80	533.05	700.86	69.41	1 303.32	94.67
3.85	689.22	673.80	47.73	1 410.75	96.62
3.94	663.95	766.77	80.19	1 510.91	94.69
4.04	603.94	394.01	73.24	1 071.19	93.16

适应范围,微生物活性受到抑制使各发酵产物产量都有所下降,但乙醇下降的幅度较小,这说明乙醇型发酵菌群比其他菌群的抗冲击能力更强^[21],受 pH 变化影响较小. 乙醇型发酵的目的产物乙醇不会加速反应系统 pH 的继续降低,这是产酸发酵菌群为了自我生存而进行的生理调节机制^[22].

2.2 产气、产氢的变化

生物制氢反应器运行过程中的产氢能力如图 4 所示. 第一阶段(稳定期)的产气速率经过两次波动稳定在 9 L·d⁻¹ 左右,产氢速率均值为 5.5 L·d⁻¹. 当出水 pH 由稳定期的 3.72 提高到 3.80、3.85、3.94 时,环境 pH 值的改变对产氢发酵微生物造成一定的冲击,产氢菌群活性下降,使产气速率和产氢速率呈现下降趋势^[23],随微生物对环境的适应,产气速率和产氢速率上升并趋于稳定,稳定时的产气速率较 pH 提高前有所增加,分别约为 12、13、15 L·d⁻¹,较 pH 改变前分别提高了 33.33%、44.44% 和 66.67%;稳定时产氢量的平均值分别为 7.0、

8.0、9.5 和 6.0 L·d⁻¹, 分别提高了 27.27%、

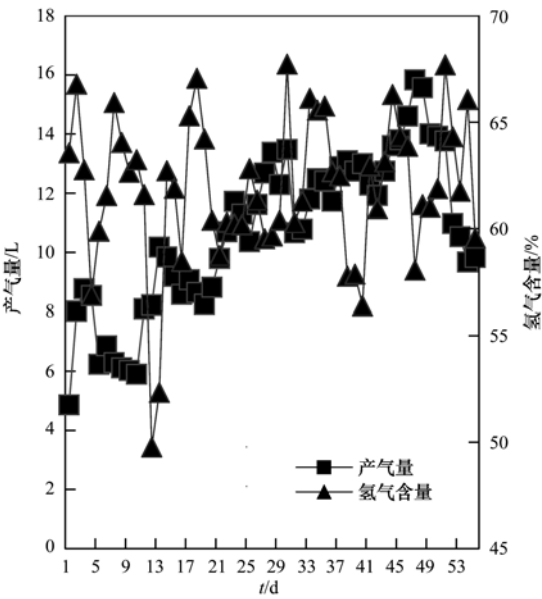


图 4 反应器运行过程中的产气量与产氢量

Fig. 4 Percentages of biogas and hydrogen in the reactor

45.45%、72.73% 和 9.09%。反应器的 pH 调节为 3.94 后的第 6 d, 产气量达到最大值 15.83 L, 氢气含量为 58.05%; 第 7 d 的产气量为 15.57 L, 产氢量达到最大值 9.52 L, 较 pH 改变前提高了 73.09%。这说明当 pH 为 3.94 时产气产氢效果最佳。这与郭婉茜等^[24]利用颗粒污泥膨胀反应器(EGSB)在 pH 为 3.9 时形成高效产氢的研究结果大致相同。

当 pH 提高到 4.04 时, pH 值已超出一些产酸发酵微生物的耐受范围, 使产气速率下降至 $10 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 左右, 产氢速率约为 $6 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, 与 pH 为 3.94 时相比下降幅度较大, 但较 pH 为 3.72 时产气速率和产氢速率略有提高。在厌氧发酵中, 氢化酶的活性对 pH 的变化非常敏感^[25], pH 的升高在一定程度上解除了挥发酸积累对产氢细菌代谢生长的抑制作用^[26], 增强了产氢细菌的产氢能力。在反应器运行的 5 个阶段中, 氢气含量在 49.78% ~ 67.73% 之间波动变化。

2.3 氧化还原电位(ORP)的变化

生物体细胞的各种生物化学反应都是在特定的氧化还原电位范围内发生的, 氧化还原电位对微生物生命过程中的生物化学反应体系有重要的影响^[27]。产氢产酸发酵菌的一些脱氢酶系包括辅酶 I、铁氧还蛋白和黄素蛋白等在较低的 ORP 环境中才能保持活性, 发生氢酶催化产氢反应^[28]。因此, 在产氢发酵过程中, 较低的氧化还原电位是产氢发酵微生物生长发育的必要条件^[29]。

在整个运行期间, 系统的 ORP 在 -500 mV 上下波动, 如图 5 所示。稳定阶段的 ORP 整体呈下降

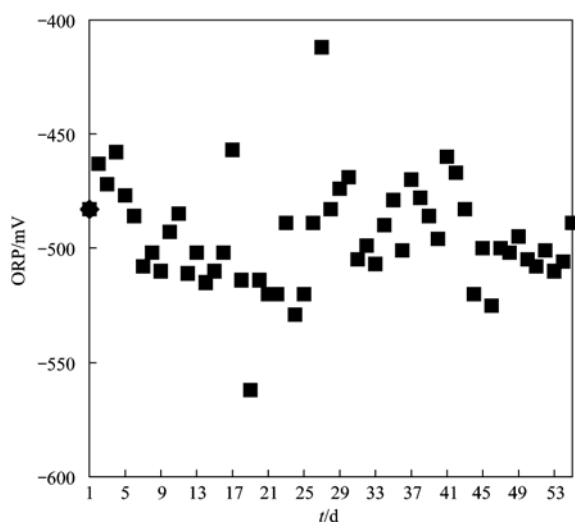


图5 反应器运行过程中 ORP 的变化
Fig. 5 Changes of ORP in the reactor

趋势, 是厌氧和兼性发酵微生物对环境中的氧进一步消耗的结果。当 pH 提高到 3.80、3.85、3.94 时, ORP 先下降后升高, pH 升高到 4.04 时, ORP 基本不受影响。pH 的变化使反应器中厌氧发酵微生物的活性受到影响, 微生物的代谢过程发生改变, 从而使系统 ORP 发生变化。在反应器运行的第二阶段, ORP 有较大波动, 出现了整个运行过程的最小值 -562 mV 、最大值 -412 mV , 可能是 pH 的初次提高对耐受范围不同的产氢发酵微生物产生了影响, 进而导致了 ORP 的改变。ORP 最后稳定在 -500 mV 左右。

2.4 COD 去除率的变化情况

发酵法生物制氢的生物反应特性非常近似于两性厌氧消化中的产酸相, 大分子有机物在微生物的作用下水解、发酵进而被转化为小分子物质如挥发酸、氢气和二氧化碳等, 并被合成细胞物质^[30]。COD 去除率也是考察生物制氢反应器运行状态的一个重要参数^[31]。

图 6 反映了反应器对 COD 去除率的变化情况。在反应器运行的 1 ~ 17 d, 即反应器运行的稳定阶段, COD 去除率由开始的 31% 逐步降低到 14% 左右, 这说明反应器的稳定阶段极可能兼性微生物的代谢水平较高, COD 去除率也较高。随着反应器内部的 ORP 降低, 兼性微生物的代谢活动受到抑制, 生物活性迅速降低, COD 的去除率也随之下降。后面的 4 个阶段每次提高 pH 值后, COD 去除率都呈现先降后升然后趋于稳定的趋势, 这是因 pH 值的微小变化影响了参与微生物新陈代谢过程中的酶活性和不同种类细菌的生长繁殖速率, 微生物的活性降低, 也可能是使微生物的代谢途径发生了改变, 导

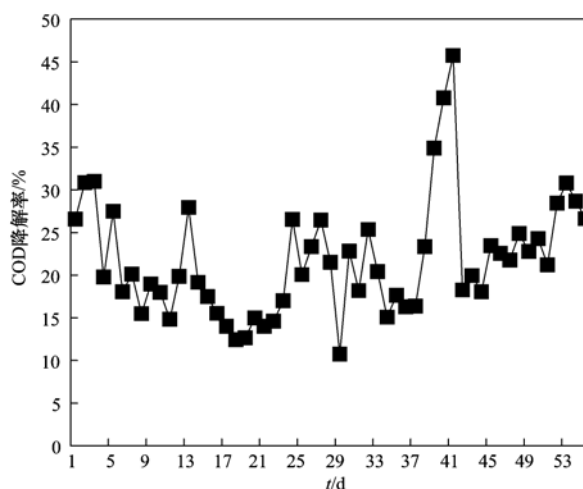


图6 反应器运行中 COD 的变化情况
Fig. 6 Changes of COD removal in the reactor

致 COD 的去除率降低,随着微生物逐渐适应环境, COD 去除率上升并趋于稳定. 出水 pH 为 3.80、3.85、3.94 和 4.04 稳定时 COD 去除率的平均值分别约为 23%、24%、24% 和 28% 左右. 可见,在一定 pH 范围内, COD 去除率随 pH 的升高而升高.

3 结论

(1) 在稳定的乙醇型发酵中,产氢产酸发酵微生物对 pH 的变化比较敏感. pH 的微小变动可显著影响微生物新陈代谢过程中的酶活性,其代谢途径和增长繁殖速率也发生变化,进而使代谢产物的组成和比例发生不同程度的改变.

(2) 在一定范围内,制氢系统的液相末端发酵产物总量、COD 去除率、产气速率和产氢速率随 pH 的升高而升高. 当 pH 为 3.94 时,液相末端产物中乙醇和乙酸的总量高达 95%,产气速率达最大值为 $15.83 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$,较 pH 改变前提高了 66.67%,产氢速率最大值为 $9.52 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$,较 pH 改变前提高了 73.09%,此时的产气、产氢效果最好. 当 pH 由 3.94 提高到 4.04 时,液相末端发酵产物总量下降 29.10%,产气速率和产氢速率约降低了三分之一,微生物菌群的生长代谢受到了抑制. 本研究突破了传统发酵制氢 pH 的下限值 4.0,可使工程应用中为调节 pH 而投加碱性物质的费用大大降低.

参考文献:

- [1] Argun H, Kargi F. Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: an overview [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(13): 7443-7459.
- [2] Das D, Veziroğlu T N. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, **26**(1): 13-28.
- [3] Hallenbech P C, Benemann J R. Biological hydrogen production: fundamentals and limiting processes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, **27**(11): 1185-1193.
- [4] Antonopoulou G, Gavala H N, Skiadas I V, Lyberatos G. Influence of pH on fermentative hydrogen production from sweet sorghum extract [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(5): 1921-1928.
- [5] 任南琪, 秦智, 李建政. 不同产酸发酵菌群产氢能力的对比与分析 [J]. *环境科学*, 2003, **24**(1): 70-74.
- [6] Chu C F, Li Y Y, Xu K Q, *et al.* A pH- and temperature-phased two-stage process for hydrogen and methane production from food waste [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33**(18): 4739-4746.
- [7] 宫曼丽, 任南琪, 唐婧. pH 5 条件下生物制氢反应器的启动及运行特性 [J]. *环境科学*, 2005, **26**(2): 177-180.
- [8] Fang H H P, Liu H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture [J]. *Bioresource Technology*, 2002, **82**(1): 87-93.
- [9] Hwang M H, Jang N J, Hyun S H, *et al.* Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: the role of pH [J]. *Journal of Biotechnology*, 2004, **111**(3): 297-309.
- [10] 宫曼丽, 任南琪, 邢德峰. 生物制氢反应系统的启动负荷与乙醇型发酵 [J]. *太阳能学报*, 2005, **26**(2): 244-247.
- [11] Kim I S, Hwang M H, Jang N J, *et al.* Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in bio-hydrogen process [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, **29**(11): 1133-1140.
- [12] 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. 210-220.
- [13] Oguz M T, Robinson K G, Layton A C, *et al.* Volatile fatty acid impacts on nitrite oxidation and carbon dioxide fixation in activated sludge [J]. *Water Research*, 2006, **40**(4): 665-674.
- [14] Valix M, Cheung W H, Zhang K. Role of chemical pre-treatment in the development of super-high surface areas and heteroatom fixation in activated carbons prepared from bagasse [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **116**(1-3): 513-523.
- [15] 张露思, 郭婉茜, 丁杰, 等. 活性炭载体对颗粒污泥形成及产氢的影响 [J]. *哈尔滨工程大学学报*, 2010, **31**(11): 1544-1548.
- [16] Ren N Q, Wang B Z, Huang J C. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997, **54**(5): 428-433.
- [17] 任南琪, 王宝贞. 有机废水发酵法生物制氢技术——方法与原理 [M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1995. 167-183.
- [18] Han W, Wang B, Zhou Y, *et al.* Fermentative hydrogen production from molasses wastewater in a continuous mixed immobilized sludge reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **110**(1): 219-223.
- [19] Li Y F, Ren N Q, Chen Y, *et al.* Ecological mechanism of fermentative hydrogen production by bacteria [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**(6): 755-760.
- [20] Oh S E, Van Ginkel S, Logan B E. The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(22): 5186-5190.
- [21] 李永峰, 韩伟, 徐菁利, 等. 利用 OLR 和 pH 调控快速建立生物制氢反应器 [J]. *太阳能学报*, 2009, **30**(5): 708-712.
- [22] 任南琪, 宫曼丽, 邢德峰. 连续流生物制氢反应器乙醇型发酵的运行特性 [J]. *环境科学*, 2004, **25**(6): 113-116.
- [23] Khanal S K, Chen W H, Li L, *et al.* Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, **29**(11): 1123-1131.
- [24] 郭婉茜, 任南琪, 曲媛媛, 等. 两种类型生物制氢反应器的运行及产氢特性 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2009, **41**(4):

- 72-76.
- [25] 李秋波, 邢德峰, 任南琪, 等. C/N 比对嗜酸细菌 X-29 产氢能力及其酶活性的影响[J]. 环境科学, 2006, **27**(4): 810-814.
- [26] Fascetti E, D'Addario D, Todini O, *et al.* Photosynthetic hydrogen evolution with volatile organic acids derived from the fermentation of source selected municipal solid wastes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, **23**(9): 753-760.
- [27] Ren N Q, Zhao D, Chen X. Mechanism and controlling strategy of the production and accumulation of propionic acid for anaerobic wastewater treatment[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2002, **45**(3): 319-327.
- [28] Han W, Chen H, Jiao A Y, *et al.* Biological fermentative hydrogen and ethanol production using continuous stirred tank reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, **37**(1): 843-847.
- [29] 任南琪, 王爱杰, 马放. 产酸发酵微生物生理生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 170-173.
- [30] Song J X, An D, Ren N Q, *et al.* Effects of pH and ORP on microbial ecology and kinetics for hydrogen production in continuously dark fermentation [J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(23): 10875-10880.
- [31] Zhao Q B, Yu H Q. Fermentative H₂ production in an upflow anaerobic sludge blanket reactor at various pH values [J]. Bioresource Technology, 2008, **99**(5): 1353-1358.

《环境科学》多项引证指标名列前茅

2013 年 9 月 27 日, 中国科学技术信息研究所在中国科技论文统计结果发布会上公布了 2012 年度中国科技论文统计结果. 统计结果显示 2012 年度《环境科学》多项引证指标位居环境科学技术及资源科学技术类科技期刊前列.

《环境科学》综合评价总分 77.8, 排名第一, 总被引频次 6 489, 影响因子 1.156.

综合评价总分是根据中国科技期刊综合评价指标体系, 计算多项科学计量指标(总被引频次、影响因子、他引率、基金论文比、引文率等), 采用层次分析法确定重要指标的权重, 分学科对每种期刊进行综合评价, 计算出每个期刊的综合评价总分. 这项指标屏蔽了各个学科之间总体指标背景值的差异, 使科技期刊可以进行跨学科比较. 根据发布的统计结果, 2012 年度《环境科学》综合评价总分 77.8, 在被统计的 30 种环境科学技术及资源科学技术类期刊中名列第一.

CONTENTS

Aerosol Optical Properties During Different Air-Pollution Episodes over Beijing	SHI Chan-zhen, YU Xing-na, ZHOU Bin, <i>et al.</i> (4139)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Aerosol Ions over the Bohai Sea and the North Yellow Sea in Autumn	ZHANG Yan, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (4146)
Spatial Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol During Summer in Beibu Gulf Zone, China	YANG Yi-hong, TAO Jun, GAO Jian, <i>et al.</i> (4152)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR	XIA Ling-jun, LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (4159)
Distribution of CH ₄ in the Suburb of Changsha City, China	LIU Lu-ning, WANG Ying-hong, XU Xiao-juan, <i>et al.</i> (4165)
Chemical Composition of <i>n</i> -Alkanes in Wheat Straw and Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (4171)
Degradation of the Absorbed Methyl Mercaptan by Persulfate in Alkaline Solution	YANG Shi-ying, WANG Lei-lei, FENG Lin-yu, <i>et al.</i> (4178)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from the Full Process of Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHONG Jia, WEI Yuan-song, ZHAO Zhen-feng, <i>et al.</i> (4186)
Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem	GU Li-jun, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4195)
Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Estuaries Surface Sediments from the Haihe River Basin	 LÜ Shu-cong, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4204)
Distribution of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Water and the Sediment in Fenhe River, Shanxi Province	Higashiguchi Tomohiro, SHI Jiang-hong, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4211)
Analysis on Nitrogen and Phosphorus Loading of Non-point Sources in Shiqiao River Watershed Based on L-THIA Model	LI Kai, ZENG Fan-tang, FANG Huai-yang, <i>et al.</i> (4218)
Pollutant Source Apportionment of Combined Sewer Overflows Using Chemical Mass Balance Method	DAI Mei-hong, LI Tian, ZHANG Wei (4226)
Simulated Study of Algal Fatty Acid Degradation in Hypoxia Seawater-Sediment Interface Along China Coastal Area	SUI Wei-wei, DING Hai-bing, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4231)
Influence of Two Different Species of Aquatic Plant Communities on the Concentration of Various Nitrogen Forms in Sediment of Lake Taihu	 MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (4240)
Study on Removal Rule of Endosulfan in Surface Flow Constructed Wetland	QIN Jing, GAO Fu-wei, XIE Hui-jun (4251)
Accumulation and Transformation of Different Arsenic Species in Nonaxenic <i>Dunaliella salina</i>	WANG Ya, ZHANG Chun-hua, WANG Shu, <i>et al.</i> (4257)
Evaluation of <i>in situ</i> Capping with Lanthanum-Modified Zeolite to Control Phosphate and Ammonium Release from Sediments in Heavily Polluted River	 LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (4266)
Effects of Invertebrate Bioturbation on Vertical Hydraulic Conductivity of Streambed for a River	REN Chao-liang, SONG Jin-xi, YANG Xiao-gang, <i>et al.</i> (4275)
Formation of Disinfection By-products by <i>Microcystis aeruginosa</i> Intracellular Organic Matter; Comparison Between Chlorination and Bromination	 TIAN Chuan, GUO Ting-ting, LIU Rui-ping, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Flocs Formed	XU Lei, YU Wen-zheng, LIANG Liang, <i>et al.</i> (4290)
DOM Membrane Fouling and Effects on Rejection Behaviors of NF Membranes	FENG Gui-zhen, DONG Bing-zhi (4295)
Removal of Hg in Wastewater by Zero-Valent Iron	ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, QIU Xin-kai, <i>et al.</i> (4304)
Catalytic Dechlorination of 2,4-D in Aqueous Solution by Fe ₃ O ₄ -Stabilized Nanoscale Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, LIANG Si, ZENG Si-si, <i>et al.</i> (4311)
Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes	LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng (4319)
Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4325)
Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater	WU Yan, LUO Han-jin, WANG Hou, <i>et al.</i> (4333)
Application of Classical Isothermal Adsorption Models in Heavy Metal Ions/Diatomite System and Related Problems	ZHU Jian, WU Qing-ding, WANG Ping, <i>et al.</i> (4341)
Effects of Nitrate on Anoxic/Anaerobic Oxidation of Methane in the Aged Refuse	LIU Yan-yan, LONG Yan, YIN Hua, <i>et al.</i> (4349)
Study on the Biotransformation of Sulfate and Ammonia in Anaerobic Conditions	ZHANG Li, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4356)
Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction	YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, <i>et al.</i> (4362)
Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH	ZHAO Jian-hui, ZHANG Bai-hui, LI Ning, <i>et al.</i> (4370)
Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts; Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation	LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, <i>et al.</i> (4376)
Toxic Effects of High Concentrations of Ammonia on <i>Euglena gracilis</i>	LIU Yan, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (4386)
Influence of Image Process on Fractal Morphology Characterization of NAPLs Vertical Fingering Flow	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4392)
Changing Characteristics of Organic Matter and pH of Cultivated Soils in Zhejiang Province over the Last 50 Years	ZHANG Ming-kui, CHANG Yue-chang (4399)
Study on Selenium Contents of Typical Selenium-rich Soil in the Middle Area of Zhejiang and Its Influencing Factors	HUANG Chun-lei, SONG Ming-yi, WEI Ying-chun (4405)
Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary	SUN Wen-guang, GAN Zhuo-ting, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (4411)
Level, Composition and Sources of Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Chongming Island	SUN Yang-zhao, WANG Xue-tong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4420)
Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Soil from Daiyun Mountain Range in Fujian, China	QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (4427)
Levels of PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Soils Near E-Waste Dismantling Sites	SHAO Ke, YIN Wen-hua, ZHU Guo-hua, <i>et al.</i> (4434)
Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil	CAI Hui-mei, PENG Chuan-yi, CHEN Jing, <i>et al.</i> (4440)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Vegetation Restoration of Different Types of Coal Mine Spoil Banks	ZHAO Ren-xin, GUO Wei, FU Rui-ying, <i>et al.</i> (4447)
Effects of the Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Environmental Phytoremediation in Coal Mine Areas	LI Shao-peng, BI Yin-li, KONG Wei-ping, <i>et al.</i> (4455)
Preliminary Analysis of Manganese Uptake Mechanism in the Hyperaccumulator <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LI Ren-ying, LIU Cui-ying, <i>et al.</i> (4460)
Research on the Bioaccessibility of HgS by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	CHEN Yan, WANG Hui, SI You-bin (4466)
Study on IEUBK Model Localization Based on Behavior Parameters of Children from Southwestern China	JIANG Bao, CUI Xiao-yong (4473)
Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr) Oxides	LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, <i>et al.</i> (4482)
Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction	XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, <i>et al.</i> (4490)
A Review of Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles in Plants	YANG Xin-ping, ZHAO Fang-Jie (4495)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年11月15日 34卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 11 Nov. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行