

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第7期

Vol.38 No.7

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于船载走航气溶胶质谱技术的海洋气溶胶研究 颜金培,陈立奇,林奇,赵淑惠,李磊,朱大勇(2629)

利用 MODIS C6 数据分析中国西北地区气溶胶光学厚度时空变化特征 赵仕伟,高晓清(2637)

秋冬季节华北背景地区 PM₁ 污染特征及来源 张周祥,张养梅,张小曳,王亚强,沈小静,孙俊英,周怀刚(2647)

杭州市 PM_{2.5} 中水溶性离子的污染特征及其消光贡献 吴丹,蔺少龙,杨焕强,杜荣光,夏俊荣,齐冰,刘刚,李凤英,杨孟,盖鑫磊(2656)

青岛不同强度霾天气溶胶中二次无机离子的生成及粒径分布 谢丹丹,祁建华,张瑞峰(2667)

西安市重污染与清洁天 PM_{2.5} 组分及其活性氧物质对比 王莹,韩永明,何世恒,张婷,刘随心,曹军骥(2679)

黄山 PM₁₀ 中二元羧酸类化合物的季节变化特征及其来源 孟静静,侯战方,张二勋,董杰,刘晓迪,邢继钊,刘加珍(2688)

泉州市大气 PM_{2.5} 镧系元素组成特征及来源解析 张云峰,于瑞莲,胡恭任,孙境蔚,许文质,张棕巍(2698)

西北石化区周围毒害类空气污染物污染特征及健康风险评价 许亚宣,李小敏,于华通,董林艳,赵玉婷,姚懿函,邹广迅,张新民(2707)

G20 峰会期间宜兴市大气 VOCs 特征及来源分析 张磷,张祥志,秦玮,茅晶晶,秦艳红,谢卫平,史文科,陈文泰(2718)

四川省 2005~2014 年农业源氨排放清单及分布特征 冯小琼,陈军辉,姜涛,钱骏,叶宏(2728)

长三角地区典型城市非道路移动机械大气污染物排放清单 鲁君,黄成,胡馨遥,杨强,井宝莉,夏阳,卢滨,唐伟,楼晟荣,陶士康,李莉(2738)

我国城市饮用水中 N-亚硝基二甲胺的健康风险评估及水质标准制定 张秋秋,潘申龄,张昱,杨敏,安伟(2747)

地下水污染风险评估中污染源荷载量化方法的对比分析 赵鹏,何江涛,王曼丽,崔亚丰(2754)

胶州湾表层海水中的正构烷烃及其来源解析 张倩,宋金明,彭全材,李学刚,袁华茂,李宁,段雨琴,曲宝晓,王启栋(2763)

桂江流域夏季水-气界面 CO₂ 脱气的空间变化及其影响因素 张陶,李建鸿,蒲俊兵,吴飞红,李丽,袁道先(2773)

都柳江水系沉积物锑等重金属空间分布特征及生态风险 宁增平,肖青相,蓝小龙,刘意章,肖唐付,赵彦龙,吴世良(2784)

太湖表层水体及沉积物中双酚 A 类似物的分布特征及潜在风险 陈政宏,郭敏,徐怀洲,刘丹,程杰,李江,张圣虎,石利利(2793)

洱海沉积物水提取态有机氮特征及与其他来源溶解性有机氮的差异 李文章,张莉,王圣瑞,肖尚斌,钱伟斌,席银,许可宸,史玲珑(2801)

阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征 孙清清,陈敬安,王敬富,杨海全,计永雷,兰晨,王箫(2810)

北京市水环境中精神活性物质污染特征 张艳,张婷婷,陈卫平,郭昌胜,花镇东,张远,徐建(2819)

降雨特征及污染物赋存类型对路面径流污染排放的影响 陈莹,王昭,吴亚刚,赵剑强,杨文娟(2828)

CaO₂ 不同投加方式对黑臭河道底泥内源磷释放抑制作用 徐焱,李大鹏,韩菲尔,宋小君,李鑫,周婧,黄勇(2836)

坡耕地薄层紫色土-岩石系统中氮磷的迁移特征 鲜青松,唐翔宇,朱波(2843)

微生物强化组合浮床净化微盐碱水体的效果 陈友媛,吴亚东,孙萍,吴丹(2850)

氧化镁基生物炭高效去除水体中磷的特性 王彬斌,林景东,万顺利,何锋(2859)

Pd/Fe⁰ 双金属复合催化纤维降解水中痕量亚硝基二甲胺 张环,傅敏,魏俊富,王一冰,安慧颖,沈书怡(2868)

针铁矿、磁铁矿和石膏对 2,4-二氯苯酚厌氧降解的影响 孔殿超,周跃飞,陈天虎,王进,李碧(2875)

污水再生过程中消毒副产物前体物转化规律 韩慧慧,缪恒峰,张雅晶,陆敏峰,黄振兴,阮文权(2883)

微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水 孙靖云,范梦婕,陈英文,祝社民,沈树宝(2893)

水稻秸秆浸泡液对蓝藻和绿藻生长选择性抑制作用 苏文,陈浩,张胜鹏,孔繁翔(2901)

沼液 SBR 处理出水养殖螺旋藻 蔡小波,郁强强,刘锐,赵远,陈吕军(2910)

K⁺ 强化高盐环境下厌氧氨氧化脱氮效能 吴国栋,于德爽,李津,周同,王晓静(2917)

包埋氨氧化细菌短程硝化的高效稳定运行 于濛雨,刘毅,田玉斌,石欢,徐富,杨宏(2925)

ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布 李惠娟,彭党聪,陈国燕,姚倩,卓杨,王彬斌(2931)

厌氧氨氧化污泥中氨氧化的潜在电子受体 李祥,林兴,王凡,袁砚,黄勇,袁怡,毕贞,刘忻,杨朋兵(2941)

基于厌氧氨氧化的含氮废气原位处理 林兴,王凡,袁砚,李祥,黄勇,袁澄伟(2947)

基于污泥资源化利用的粗放型绿色屋顶生长基质的组成 沈庆然,李田,曹熠,潘舆(2953)

罗红霉素短期冲击对活性污泥中氨氧化微生物丰度和多样性的影响 高景峰,孙丽欣,樊晓燕,潘凯玲,李定昌(2961)

不同盐度下活性污泥中微生物群落变化规律及其处理模拟染料废水 周贵忠,许硕,姚倩,银钗(2972)

CO₂-咸水-砂岩相互作用过程中微生物群落结构动态变化特征 王博强,李晨阳,卢伟,樊昊,张冬至,汪治,吕聪,沈福东(2978)

油菜/玉米轮作农田土壤呼吸和异养呼吸对秸秆与生物炭还田的响应 田冬,高明,黄容,吕盛,徐畅(2988)

模拟气候升温对湿地土壤微生物群落及磷素形态的影响 腾昌运,沈建国,王忠,王行,李鸿毅,张志剑(3000)

秦岭红桦林土壤细菌群落剖面分布特征及其影响因素 杜璨,许晨阳,王强,张帆,马武功,和文祥,侯琳,耿增超(3010)

微生物对汞矿区农田土壤汞甲基化的影响 贾钦,朱雪梅,王琪,傅海辉,郝亚琼,何洁,杨子良(3020)

施用海泡石对铅、镉在土壤-水稻系统中迁移与再分配的影响 方至萍,廖敏,张楠,吕婷,黄小辉(3028)

BS + CTMAB 复配修饰在黄棕壤吸附苯酚上的应用 刘伟,孟昭福,任爽,李文斌(3036)

1999 年与 2014 年贡嘎山峨眉冷杉枝和叶中常见重金属的生物富集特征对比 李芬,王训,罗辑,袁巍,喻子恒,商立海(3045)

铅锌尾矿污染区 3 种菊科植物体内重金属的亚细胞分布和化学形态特征 朱光旭,肖化云,郭庆军,张忠义,杨曦,孔静(3054)

膨润土调质对污泥堆肥的脱毒及重金属钝化和雌酮消除作用 周莉娜,蔡函臻,李荣华,王美净,赵军超,王权,张增强(3061)

餐厨垃圾与秸秆混合中温和高温厌氧消化对比 郭香麟,左剑恶,史绪川,王凯军,李静(3070)

我国村镇生活垃圾可燃组分基本特征及其时空差异 晏卓逸,岳波,高红,李志龙,黄启飞,聂小琴,汪群慧(3078)

甲烷催化还原 NO_x 中 Co 基/分子筛催化剂的助剂和载体优化 潘华,建艳飞,陈宁娜,刘红霞,何焯,贺亚飞(3085)

《环境科学》征稿简则(2737) 《环境科学》征订启事(2809) 信息(2867, 2971, 3027)

微生物燃料电池改性阳极处理 PTA 废水

孙靖云¹, 范梦婕¹, 陈英文^{1,2*}, 祝社民³, 沈树宝¹

(1. 南京工业大学生物与制药工程学院, 南京 210009; 2. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省环境净化材料工程技术研究中心, 南京 210044; 3. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要: 探讨了不同改性阳极对微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 产电性能及其对 MFC 处理难降解废水能力的影响。以单室空气阴极为基础, 利用 0.1 g 电气石、质量分数 75% 二氧化锰/埃洛石纳米管 (manganese bioxide/halloysite nanotube, MnO₂/HNT) 和多壁碳纳米管-羧基 (multi-walled carbon nanotube-carboxyl, MWCNT-COOH) 对 MFC 阳极进行修饰。结果表明, 不同改性阳极的 MFC 对含精对苯二甲酸 (purified terephthalic acid, PTA) 废水的去除率均高于 70%, 且化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 去除率在 79% 以上。相较于其他几种改性阳极, 以 MWCNT-COOH 改性材料作阳极的 MFC 产生的最大输出电压最高, 获得的最大功率密度最高, 分别为 529 mV 和 252.73 mW·m⁻²。

关键词: 微生物燃料电池; 阳极修饰; 电气石; 二氧化锰/埃洛石纳米管 (MnO₂/HNT); MWCNT-COOH; PTA 废水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)07-2893-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201611198

Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell

SUN Jing-yun¹, FAN Meng-jie¹, CHEN Ying-wen^{1,2*}, ZHU She-min³, SHEN Shu-bao¹

(1. College of Biological and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China; 2. Jiangsu Engineering Technology Research Center of Environmental Cleaning Material, School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: The purpose of this study was to investigate the effect of different modified anodes on the microbial fuel cell (MFC) and the effect of MFC on the treatment of refractory wastewater. Based on a single room air cathode, the anode of MFC was modified by 0.10 g of tourmaline, 75% manganese bioxide/halloysite nanotube (MnO₂/HNT) and multi-walled carbon nanotube-carboxyl (MWCNT-COOH), respectively. The results showed that, the removal rate of purified terephthalic acid (PTA) was higher than 70%, and the chemical oxygen demand (COD) removal rate was more than 79% in MFC with different modified anodes. Compared with others, MFC with MWCNT-COOH modified anode obtained the maximum output voltage and maximum power density, which were 529 mV and 252.73 mW·m⁻², respectively.

Key words: microbial fuel cell (MFC); anode modification; tourmaline; manganese bioxide/halloysite nanotube (MnO₂/HNT); MWCNT-COOH; PTA wastewater

微生物燃料电池 (microbial fuel cell, MFC) 是一种集污水处理及产能于一体的废水资源型技术, 具有反应条件温和、能量高效利用、生物修复^[1] 和水体污染同步治理^[2] 等优点。至今已用于多种有机废水处理的研究, 如苯酚^[3]、酿酒废水^[4]、制药废水^[5] 等。其本质是利用阳极微生物细胞中酶的代谢作用氧化有机物产生电子, 电子通过中介体传递至阳极^[6], 故阳极是微生物附着、生长、降解底物和电子传递的直接场所, 同时阳极材质决定着阳极电位, 最终决定微生物的代谢途径, 影响 MFC 的输出功率^[7]。因此, 阳极是影响 MFC 性能的一个重要指标^[8]。

电气石是一种复杂的自发电极性硼硅酸盐矿物, 可以产生电场和远红外线, 使水的活性提高, 水分子结构发生改变, 进而提高阳极的生物亲和性, 加

强生物代谢能力。此外, 电气石表面带正电荷的离子有利于吸附带负电荷的微生物, 从而加快 MFC 启动。当电气石含量为 0.10 g 时, MFC 系统性能最佳。

由于 MFC 产电菌群主体为异化金属还原菌, 与过渡态金属亲和性较强, 因此研究者使用过渡态金属/金属氧化物作为电极修饰物, 二氧化锰 (manganese bioxide, MnO₂) 以其高理论比容在过渡金属氧化物中脱颖而出, 成为研究热点。Gong 等^[9]

收稿日期: 2016-11-24; 修订日期: 2017-02-17

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21106072, 51608261); 江苏省环境净化材料工程技术研究中心 (ECM) 开放课题项目 (KFK1503); 江苏高校优势学科建设工程项目 (PAPD); 江苏省科技厅项目 (BE2016769); 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目 (SJZZ16-0138)

作者简介: 孙靖云 (1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水环境处理工程, E-mail: taoyao_maomao@163.com

* 通信作者, E-mail: ywchen@njtech.edu.cn

研究发现 MnO_2 的加入使得微生物多样性是不加 MnO_2 的两倍. 但 MnO_2 电导率较低, 不利于其电容性能的发挥. Yuan 等^[10] 利用水合法制备多壁 MnO_2 /聚吡咯/纳米 MnO_2 材料 (NT-MPM), 并用于修饰 MFC 阴极. 但目前使用的 MnO_2 掺杂的复合物均存在制备方法复杂、原料价格较昂贵等问题. 而埃洛石纳米管 (halloysite nanotube, HNT) 是一种天然的黏土矿物, 其多孔结构能使 MnO_2 均匀分散在表面, 提高比表面积, 利于细菌吸附. 因此以 HNT 作为 MnO_2 的基体, 提高 MFC 性能. 同时经研究发现, 质量分数 75% MnO_2 /HNT 具有最高的电化学性能, 获得最大功率密度为 $767.37 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[11].

Xie 等^[12] 利用碳纳米管 (carbon nanotube, CNT) 修饰聚氨酯海绵阳极, 该 MFC 处理生物污水所获得的功率密度 ($182 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$) 是其他同类的 2.5 倍. Peng 等^[13] 发现 CNT 有利于 *Shewanella oneidensis* 与电极间的细胞传递. 但 Wu 等^[14] 与 Flahaut 等^[15] 指出纯碳纳米管有细胞毒性, 可能导致细胞死亡和增殖抑制. 研究者因此认定纯碳纳米管不适合用于 MFC 阳极, 但可以通过改性来减少其细胞毒性. 多壁碳纳米管 (multi-walled carbon nanotube, MWCNT) 具有较大的比表面积、良好的导电性能、较好的化学稳定性、良好的电学性能、高催化活性以及易于和多种基团反应等优点. 而羧基亲水基团的引入, 可以增加阳极表面的粗糙程度, 有利于微生物的吸附和电子传递.

精对苯二甲酸 (pure terephthalic acid, PTA) 是一种常见的含有高化学能的有机污染物, 为了研究不同改性阳极对 MFC 的实际应用性的影响, 本文以 PTA 废水作为 MFC 底物, 选取 0.10 g 的电气石、75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT})$ 和 MWCNT-COOH 作为阳极修饰物, 通过功率密度、库仑效率、塔菲尔曲线等参数考察不同修饰物对微生物燃料电池性能的影响, 通过底物去除率及化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 去除率评价 3 种修饰物对 PTA 废水的降解效果, 以为微生物燃料电池应用于处理高浓度难降解有机废水提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本研究中所使用的主要仪器见表 1, 主要试剂见表 2.

1.2 阳极制备

实验中阳极的基材均为碳布, 阳极修饰物 (电

气石、 MnO_2 /HNT 和 MWCNT-COOH) 通过碳刷涂布于碳布表面, 涂覆面积为阳极有效面积 28.26 cm^2 . 为了去除碳布表面的杂质, 碳布在使用前先用清水冲洗, 然后分别用 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 NaOH 溶液浸泡 2 h, 最后用去离子水浸泡 5 h, 烘干备用.

表 1 主要实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
电热恒温培养箱	GHP-9160	上海姚氏仪器设备厂
数据采集器	USB-1208LS	迪阳科技公司代理
万用表	MF47C	天宇仪表
变阻箱		宁波凯迪科教仪器有限公司
马弗炉	GME-12-16	宜兴万隆电炉有限公司
TOC 仪	Vcsn	日本岛津
电子天平	BP110S	德国 Sartorius 公司
烘箱	CS101-1AB	重庆银河实验仪器股份有限公司
超声清洗仪	KH-400KDE	昆山禾创超声仪器设备有限公司
生物净化工作台	BCM-1000	苏州净化设备有限公司

表 2 主要实验试剂

试剂	规格	生产厂家
XC-72 炭黑	—	美国卡博特公司
PTFE 乳液	60%	美国杜邦公司
碳布	32 cm × 16 cm	上海河森电气有限公司
电气石	8 000 目	灵寿县燕新电气石厂
埃洛石纳米管	—	灵寿县燕博矿产品加工厂
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	西陇化工股份有限公司
多壁碳纳米管	—	中国科学院成都有机化学有限公司
40% Pt/C	A. R	上海河森电气有限公司
Nafion 溶液	A. R	美国杜邦公司
NH_4Cl	A. R	上海久亿化学试剂有限公司
KCl	A. R	上海凌峰化学试剂有限公司
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	A. R	西陇化工股份有限公司
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	A. R	上海凌峰化学试剂有限公司
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	A. R	上海美兴化工股份有限公司
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	A. R	国药集团化学试剂有限公司
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	A. R	西陇化工股份有限公司
H_3BO_3	A. R	上海凌峰化学试剂有限公司
NiCl_2	A. R	上海凌峰化学试剂有限公司
ZnCl_2	A. R	上海化学试剂总厂
CuCl_2	A. R	上海振欣试剂厂
EDTA	A. R	北京宏盛苑化工有限公司

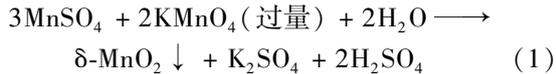
1.2.1 电气石

将 0.1 g 的 8000 目电气石与 2 mL 去离子水混合均匀, 置于超声波清洗器中 100 Hz 条件下超声分散 15 min, 然后均匀涂布在碳布上. 改性碳布使用前在室温下干燥 24 h.

1.2.2 MnO_2 /HNT 复合材料

MnO_2 /HNT 复合纳米材料是通过 Devaraj 等^[16] 和 Boonfueng 等^[17] 方法进行改良. 制备

MnO₂/HNT 复合材料前,将一定量的 HNT 置于 80℃ 下烘 2 h,以便去除其吸附的水蒸气。首先,将 1.52 g KMnO₄ 加入到 0.26 g·L⁻¹ HNT 溶液中,并在室温下搅拌。之后将 0.93 g MnSO₄·H₂O 溶于去离子水中,逐滴加入到混合溶液中,并搅拌 4 h。反应完成后,用去离子水洗涤至无 SO₄²⁻,且溶液 pH 约为 7 左右。在 80℃ 下干燥,粉碎得到 75% *m*(MnO₂)/*m*(HNT)。MnO₂ 晶型形成的反应式如下所示:



将 0.22 g 的改性材料与 4.3 mL 的去离子水混合制备成糊状物,超声半小时后将糊状物均匀涂布于碳布表面,以形成一层均匀的膜。

1.2.3 MWCNT-COOH

将多壁碳纳米管粉末置于 1:3 的 HNO₃:H₂SO₄ 混合液中,50℃ 条件下超声分散 24 h,超声完毕之后用大量清水洗涤,使 pH 为中性,烘干研磨后备用。取制好的 MWCNT-COOH 0.10 g 与 4 mL 无水乙醇、1 mL 1% Nafion 溶液制备成糊状物,在 100 Hz 下超声 0.5 h 以便粉末均匀分散于溶液中。然后,将糊状物均匀涂布于碳布表面。为了保证涂覆的均匀性,每涂一次放烘箱中烘干一次,然后换成垂直于前一次所涂方向再涂,直到修饰物涂完为止。

1.3 MFC 的构建及启动

本实验构建了 4 个方型单室空气阴极 MFC 反应器,其间距为 3 cm,体积为 90 mL。阴极为涂有 Pt 催化剂的碳布阴极,阳极分别为 0.10 g 电气石、75% *m*(MnO₂)/*m*(HNT) 和 MWCNT-COOH 修饰的碳布阳极,对照阳极为未修饰的碳布。阴、阳两极通过外部电路及负载电阻(1 000 Ω)连接,数据采集器用于采集负载电阻两端产生的电压,记录频率为 1 次·min⁻¹。

反应器构建好后,将含有菌株的厌氧污泥(取自南京某化工厂)和葡萄糖培养液按体积比 1:1 加入 MFC 反应器内进行阳极微生物挂膜。其中,葡萄糖培养液组成:葡萄糖 1 g·L⁻¹,NH₄Cl 0.31 g·L⁻¹,KCl 0.13 g·L⁻¹,Na₂HPO₄·12H₂O 11.88 g·L⁻¹,NaH₂PO₄·2H₂O 2.55 g·L⁻¹,MgSO₄·7H₂O 0.19 g·L⁻¹,微量元素 10 mL(微量元素成分:每升水中含 CaCl₂ 1.25 g, CuCl₂·2H₂O 0.195 g, NiCl₂·6H₂O 0.329 g, ZnCl₂ 0.25 g, H₃BO₃ 0.25 g, EDTA 1.25 g, CoCl₂·6H₂O 0.25 g, FeSO₄·7H₂O 1.25 g, MnSO₄·H₂O 1.25 g, Al₂(SO₄)₃·18H₂O 1.5 g, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 0.25 g)。当输出电压稳定时,

完成驯化挂膜。将 1 000 mg·L⁻¹ COD 的 PTA 溶液(溶液成分:PTA 0.697 g, NH₄Cl 0.071 g, K₂HPO₄·3H₂O 0.19 g, MgSO₄·7H₂O 0.2 g, 酵母膏 0.21 g, 微量元素 10 mL)分别添加进 4 个 MFC 反应器中,待 MFC 产电稳定后,记录相关数据。当输出电压低于 100 mV 时,完成一个反应周期,更换新底物,且 MFC 运行温度控制在(33 ± 0.1)℃。

1.4 分析方法

1.4.1 阳极电极表征

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)一般用于观察样品的表面形态结构,在用扫描电镜观察前,先将电气石、MWCNT-COOH、75% *m*(MnO₂)/*m*(HNT)这 3 种阳极修饰材料粘在导电胶上,喷金之后进行扫描电镜观察。

1.4.2 底物分析

PTA 的检测根据文献[18],即配置一定浓度的 PTA 标准液,然后于 50 mL 比色管中分别加入 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 和 10.00 mL PTA 标准液,并用一定浓度的 NaOH 溶液调节 pH 范围为 7~9,以蒸馏水作为参比,用 1 cm 比色皿在 240 nm 波长下测定吸光度,并绘制标准曲线。

1.4.3 MFC 性能分析

(1) 塔菲尔曲线

塔菲尔曲线广泛用于 MFC 电极动力学活性及电极耐腐蚀性能的表征。Tafel 测试采用半电池测试,以阳极作为工作电极, Pt 电极作为对电极, Ag/AgCl 作为参比电极,扫描范围为 -0.7~0.3 V,扫描速度为 1 mV·s⁻¹。

(2) 功率密度

功率密度为单位电极体积所输出的功率^[19]。

(3) 库仑效率(Coulombic efficiency, CE)

CE 指回收的电能和有机理论上可以提供的化学能之比^[20]。

(4) 阳极电位

阳极电位的大小可以直接反映阳极微生物活性,可通过三电极体系测量,其中以阳极作为工作电极、Ag/AgCl 作参比电极,铂电极作为对电极,通过万用表来检测阳极电极与参比电极之间的电势差,该电势差则为阳极电位。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜分析

电气石是一类具有自发电极性的矿物,在这种

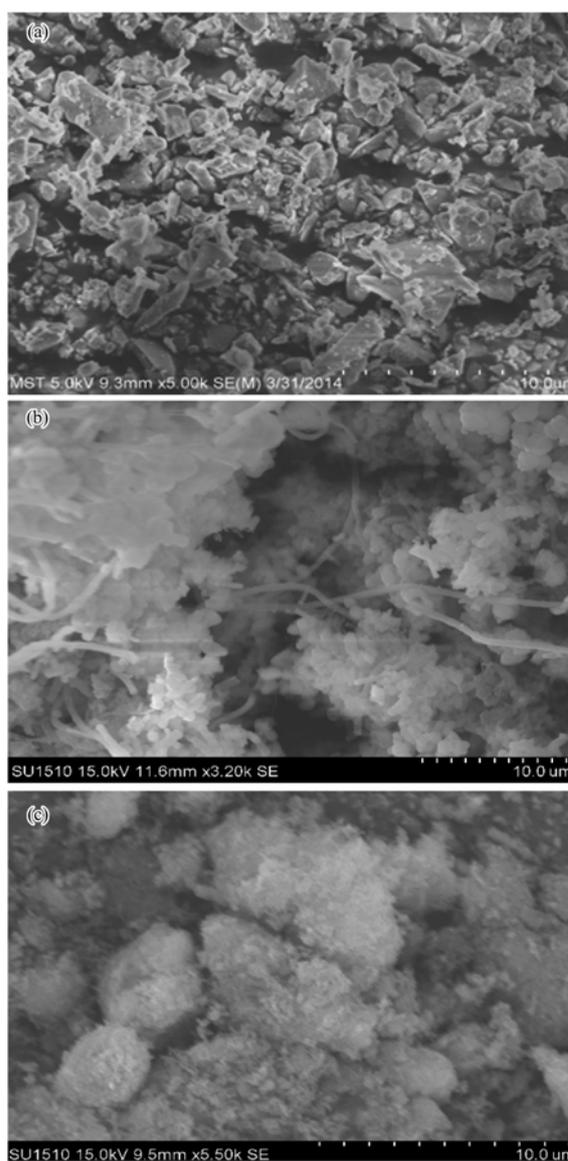
特性作用下,一个粒径为微米级的电气石颗粒为具有正负极的电偶极体,自身能形成电流和静电场.图 1(a)为电气石 SEM 图.从图中可以看出,电气石颗粒分布均匀,较大的颗粒间分散性良好,而小颗粒之间存在明显的团聚现象,说明电气石颗粒间存在斥力和引力.矿质电气石经粉碎成粉末过程中,粒度变小,比表面积变大,电气石粉末表面存在大量不饱和键(不饱和氧原子、XYZ 位离子和羟基)和断键.当电气石粉碎后,周边存在大量电偶极体,电气石的电极特性增强,使得小颗粒电气石间相互吸引^[21].

图 1(b)为 MWCNT-COOH 的 SEM 图.经过酸处理后的 MWCNT 管与管之间相对蓬松,形成层状结构,团聚现象减弱,长度变短,且在端部出现了大量官能团,平均孔径为 15.605 nm. MWCNT 是由多个六方点阵碳原子圆柱面构成的空心小管,端部为五边形和七边形排列的碳原子.端部的碳原子处于亚稳定状态,能量高,易被氧化.用混酸处理时,端头首先被切掉,然后酸液能够渗透到 MWCNT 的层壁间,将外壁和内壁的壁层氧化掉.随着管壁不断氧化剥离,最终在碳管的薄弱处发生断裂^[22].

图 1(c)为 75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT})$ 扫描电镜图.从中可以看出, MnO_2/HNT 复合材料呈蓬松状,提高了 MnO_2 分散性,减少团聚.复合材料制备时, HNT 带负电荷的二氧化硅外表面将吸附形成的、带正电荷的二氧化锰晶体,导致 MnO_2 在 HNT 表面原位生长、聚集^[23].因此 MnO_2/HNT 复合材料提高了 MnO_2 颗粒的连接性和导电性能.

2.2 阳极开路电位测试

开路电位是电池处于开路状态时阳极电位和阴极电位的差值.开路电压主要受阳极电位影响,由于电极材料或者修饰物的不同,阳极占主导地位的产电菌可能有所差异,因此其开路电位也会存在差别.从图 2(a)中可以看出,当以葡萄糖作为底物时,75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT})$ 和 MWCNT-COOH 修饰的碳布阳极的稳定开路电位相差不大,约为 794 mV 左右,而电气石修饰的阳极和纯碳布的稳定开路电位均在 740 mV 左右.在本实验中,阴极均为 Pt/C 化学催化剂,因此阴极电位是固定的.开路电位主要受阳极电位影响.因此,对于阳极电位,有以下关系:75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT}) \approx \text{MWCNT-COOH} < \text{纯碳布} < \text{电气石}$ (见表 3),这可能是由于电气石本身为硅酸盐矿物质,修饰过后的阳极表面亲水性较差,溶液难以浸润,使得修饰后电极导电性较差,而



(a)电气石;(b)MWCNT-COOH;(c)75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT})$

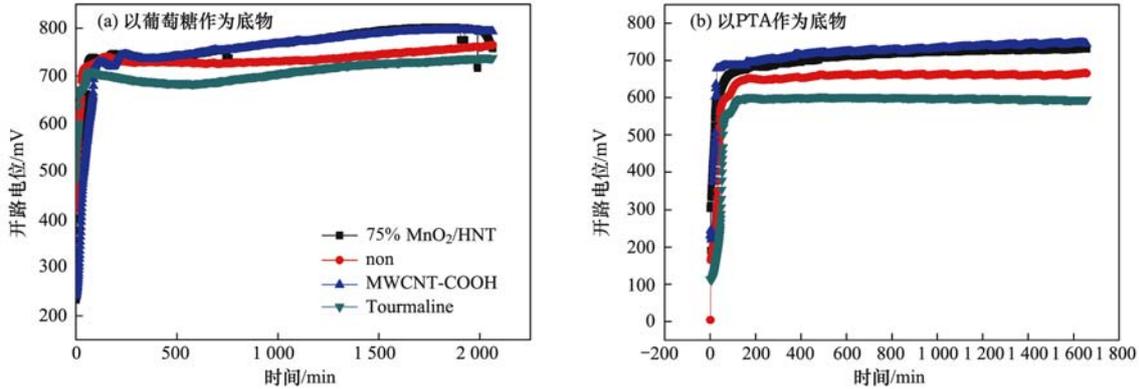
图 1 不同阳极修饰材料的扫描电镜图

Fig. 1 SEM images of different modified anodes

75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT})$ 和 MWCNT-COOH 的导电性较好,电子能较快地在微生物和阳极间传递,使得其阳极电位较低,从而利于微生物发生氧化还原反应.从图 2(b)可知,以 PTA 作为底物时,阳极电位排序并没有发生改变,但总体相对于以葡萄糖为底物时的阳极电位有所下降.由于开路电位是热力学指标,其大小受微生物种群及阴限制^[24].因此可知,当改变底物时,微生物种群可能发生变化.当以葡萄糖为底物时,微生物种群主要以毛球菌属与丙酸杆菌属为主^[25];而以 PTA 为底物时,微生物种群发生了极大的改变,其主要以变形菌门为主^[26,27].

2.3 功率密度

图 3、图 4 显示了不同阳极修饰条件下的 MFC



non 是指由未做任何修饰碳布而做成的 MFC

图 2 MFC 开路电位

Fig. 2 Open circuit voltage of MFC

产电运行结果,其分别是功率密度对电流和电压对电流的极化曲线. 从中可以看出,MWCNT-COOH 修饰的 MFC、75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT-MFC})$ 、电气石修饰的 MFC 和未修饰 MFC 最大功率密度分别为 252.73、173.64、98.23 和 103.18 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$. 电气石修饰阳极产生的功率密度低于未修饰 MFC,这是由于电气石的加入,增加了电极内阻,降低了电子迁移速率. 但 MnO_2/HNT 和 MWCNT-COOH 修饰阳极显著提高了 MFC 最大功率密度,相对于未修饰阳极 MFC,其功率密度分别提高了 68.2% 和 144.9%.

根据电学理论基本原理,最大功率密度可以简化如下^[28]:

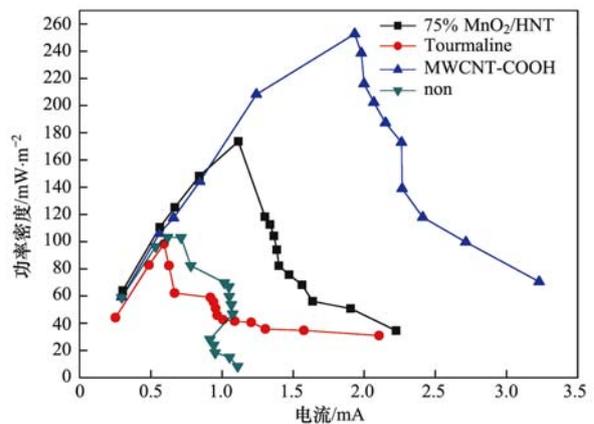
$$P_{\max} = \frac{V_{\text{oc}}^2}{4R_{\text{in}}A} \quad (2)$$

式中, V_{oc} 为电池的开路电位, R_{in} 为电池的内阻(电池内阻为图 4 电压-电流曲线拟合而成的直线斜率), A 为有效阳极面积. 因此可知,提高 P_{\max} 可通过提高开路电位或者降低内阻来实现. 由 2.2 节和图 3、4 可知, MnO_2/HNT 和 MWCNT-COOH 修饰阳极有利于提高开路电位和降低内阻,因此其有利于 MFC 功率密度的提高.

此外,撇除结构等的限制,仅仅从产电菌生长代谢的角度来衡量 MFC 的产电能力,则功率密度可表示为^[29]:

$$P_{\max} = \left(\frac{\mu X}{Y} b_e F\right) U \quad (3)$$

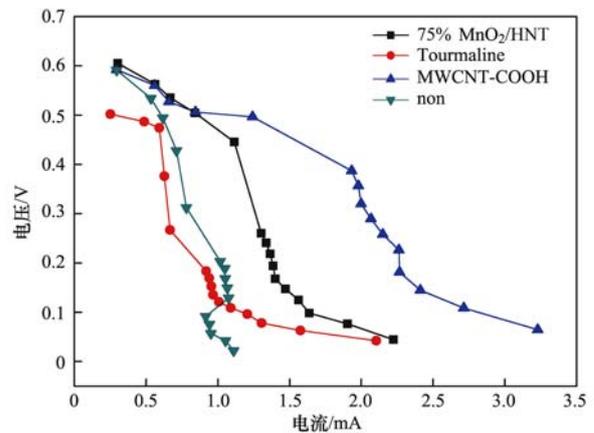
式中, μ 为产电菌的生长速率, Y 为产电菌的产率系数, b_e 为每摩尔底物完全氧化成 CO_2 失去的电子摩尔数, X 表示菌体密度, F 为法拉第常数, U 为开路电压. 由公式可知, P_{\max} 与 U 和微生物成正比,但由



non 是指由未做任何修饰碳布而做成的 MFC

图 3 不同阳极的功率密度-电流曲线图

Fig. 3 Power density-current curves for different anodes



non 是指由未做任何修饰碳布而做成的 MFC

图 4 不同阳极电压-电流曲线图

Fig. 4 Voltage-current curves for different anodes

2.2 节可知, MnO_2/HNT 和 MWCNT-COOH 修饰阳极虽然提高了 U ,但是提升幅度较小(表 3),因此可知,修饰电极提高了阳极微生物附着量. 其中 MWCNT-COOH 产生功率密度高于 MnO_2/HNT 产生

的功率密度,这是由于 MWCNT-COOH 中羧基亲水团的加入大大增强了阳极表面的润湿性,更加有利于微生物的吸附。

2.4 底物去除率和库仑效率

本实验中所用 PTA 废水来自于南京某化工厂,原水 COD 一般在 $1\ 200 \sim 1\ 500\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,PTA 浓度一般为 $530 \sim 560\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。表 3 为不同阳极性能比较。从中可知,所有 MFC 对 PTA 的去除率均在 70% 以

上,COD 去除率均在 79% 以上,说明 MFC 对 PTA 废水有较好的效果。PTA 废水中在厌氧条件下,PTA 会以加氢反应生成烷基苯,然后以烷基烃的形式降解或者脱去羧基以含氧酸的形式降解,如图 2~4 所示^[30]。此外,从表 3 可以看出,COD 的去除率高于 PTA 的去除率,这是因为 PTA 性质较稳定,微生物首先会降解废水中易降解物质从而导致 COD 去除率高。

表 3 不同阳极性能比较

Table 3 Comparison of different anodes performance

项目	电压 /mV	开路电压 /mV	最大阳极电位 葡萄糖为底物/mV	最大阳极电位 PTA 为底物/mV	功率密度 / $\text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$	COD 去除率 /%	PTA 去除率 /%	CE /%
75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT})$	505	734	802	747	173.64	85.1	78.2	8.23
MWCNT-COOH	529	736	797	730	252.73	87.3	83.7	8.69
电气石	463	600	738	603	98.23	79.9	78.9	11.68
对照	472	662	765	666	103.18	84.3	71.9	9.02

本研究中以 PTA 为底物的 CE 仅在 8.2% ~ 11.7% 之间,表明有很大一部分的电子并未转化成电能。在本实验中,库仑效率的影响因素主要为氧气扩散和微生物群落组成的变化。实验过程中,由于修饰阳极的不同,会导致微生物群落发生不同改变,进而影响微生物产电能力的强弱;氧气扩散则是由于阴极室的氧气扩散到阳极室^[31],使得产电菌和非产电菌发生竞争作用,部分有机物以发酵形式被消耗。

2.5 塔菲尔曲线

图 5 为自制 MWCNT-COOH、电气石、75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT})$ 修饰的阳极与未修饰阳极塔菲尔曲线,以此比较不同修饰物对阳极的电化学性能影响。当电极发生电化学极化时,过电位 η 与 $\lg i$ 存在如下关系^[32]:

$$\eta = a + b \lg i$$

由于交换电流密度在低过电位区域内 (η 为 $50 \sim 140\ \text{mV}$) 主要受电化学极化限制,浓差极化的影响非常小,因此一般是通过将其线性部分反向延长至过电位为零处所得^[33]。由图 5 得到 MWCNT-COOH、75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT})$ 、电气石修饰的阳极和未修饰阳极的交换电流密度为 1.7、0.16、0.005 6、0.002 6 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。经过 MWCNT-COOH 和 75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT})$ 修饰的阳极交换电流密度分别增加了 653 倍和 60.5 倍,电气石修饰的阳极和未修饰阳极的交换电流密度相差不大。交换电流密度值的高低体现了电极表面生化反应的快慢。通常交换电流密度越大,电极反应越快^[30]。未修饰的碳布交换电流密度较低,意味着阳极微生物反应

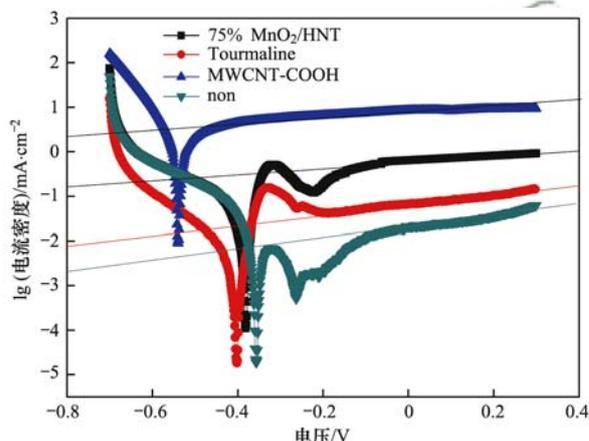


图 5 不同阳极的 Tafel 曲线

Fig. 5 Tafel curves of different anodes

所需的活性能较高,反应困难,且活化损失严重。MWCNT-COOH、75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT})$ 可能增加了化学反应位点或增加电化学反应的选择性从而降低了化学反应的活化能增加了电极的交换电流密度。

3 结论

(1) MFC 能够同步处理 PTA 废水并进行产能。所有 MFC 对 PTA 的去除率均在 70% 以上,且除了电气石改性阳极, MWCNT-COOH 和 75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT})$ 修饰阳极都提高了 MFC 的功率密度,分别为 $252.73\ \text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $173.64\ \text{mW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

(2) 通过开路电压的测定,PTA 影响了阳极微生物种群的变化。通过最大功率密度计算可知,修饰电极提高了阳极微生物附着量。

(3) MWCNT-COOH、75% $m(\text{MnO}_2)/m(\text{HNT})$

修饰阳极提高了微生物反应速率, 所获得的阳极交换电流密度分别为 $1.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $0.16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 远高于未修饰阳极 ($0.0026 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

参考文献:

- [1] Pous N, Puig S, Coma M, *et al.* Bioremediation of nitrate-polluted groundwater in a microbial fuel cell [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2013, **88**(9): 1690-1696.
- [2] Ahn Y, Hatzell M C, Zhang F, *et al.* Different electrode configurations to optimize performance of multi-electrode microbial fuel cells for generating power or treating domestic wastewater [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, **249**: 440-445.
- [3] 陈柳柳, 徐源, 杨倩, 等. 微生物燃料电池对苯酚的降解及其产电性能 [J]. *化工环保*, 2015, **35**(1): 1-5.
Chen L L, Xu Y, Yang Q, *et al.* Phenol degradation and electricity generation in microbial fuel cell [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2015, **35**(1): 1-5.
- [4] Samsudeen N, Radhakrishnan T K, Matheswaran M. Bioelectricity production from microbial fuel cell using mixed bacterial culture isolated from distillery wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **195**: 242-247.
- [5] Wen Q, Kong F Y, Zheng H T, *et al.* Electricity generation from synthetic penicillin wastewater in an air-cathode single chamber microbial fuel cell [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **168**(2): 572-576.
- [6] 付增圣. 生物阴极 MFC 处理中高浓度生活污水研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
Fu Z S. The study on bio-cathode MFC treatment of high and medium density wastewater [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013.
- [7] Wu S J, Liang P, Zhang C Y, *et al.* Enhanced performance of microbial fuel cell at low substrate concentrations by adsorptive anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, **161**: 245-251.
- [8] 薛丽仙, 杨娜, 任月萍, 等. 石墨烯掺杂生物阳极微生物燃料电池的产电性能 [J]. *环境化学*, 2016, **35**(5): 1014-1019.
Xue L X, Yang N, Ren Y P, *et al.* Performance of microbial fuel cell with graphene doped bioanode [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, **35**(5): 1014-1019.
- [9] Gong X B, You S J, Yuan Y, *et al.* Three-dimensional pseudocapacitive interface for enhanced power production in a microbial fuel cell [J]. *Chemelectrochem*, 2015, **2**(9): 1307-1313.
- [10] Yuan H R, Deng L F, Tang J H, *et al.* Facile synthesis of MnO_2 /Polypyrrole/ MnO_2 multiwalled nanotubes as advanced electrocatalysts for the oxygen reduction reaction [J]. *Chemelectrochem*, 2015, **2**(8): 1152-1158.
- [11] Chen Y W, Chen L L, Li P W, *et al.* Enhanced performance of microbial fuel cells by using MnO_2 /Halloysite nanotubes to modify carbon cloth anodes [J]. *Energy*, 2016, **109**: 620-628.
- [12] Xie X, Ye M, Hu L B, *et al.* Carbon nanotube-coated macroporous sponge for microbial fuel cell electrodes [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(1): 5265-5270.
- [13] Peng L, You S J, Wang J Y. Carbon nanotubes as electrode modifier promoting direct electron transfer from *Shewanella oneidensis* [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, **25**(5): 1248-1251.
- [14] Wu Z G, Feng W, Feng Y Y, *et al.* Preparation and characterization of chitosan-grafted multiwalled carbon nanotubes and their electrochemical properties [J]. *Carbon*, 2007, **45**(6): 1212-1218.
- [15] Flahaut E, Durrieu M C, Remy-Zolghadri M, *et al.* Study of the cytotoxicity of CCVD carbon nanotubes [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, **41**(8): 2411-2416.
- [16] Devaraj S, Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO_2 on its electrochemical capacitance properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(11): 4406-4417.
- [17] Boonfueng T, Axe L, Xu Y. Properties and structure of manganese oxide-coated clay [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **281**(1): 80-92.
- [18] 杨正富. 精对苯二甲酸排放污水中对苯二甲酸的测定 [J]. *工业水处理*, 2002, **22**(2): 38-39.
Yang Z F. Determination of TA in discharged sewage of PTA purified equipment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2002, **22**(2): 38-39.
- [19] 沈伟航, 朱能武, 尹富华, 等. 硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征 [J]. *环境科学*, 2016, **37**(9): 3488-3497.
Shen W H, Zhu N W, Yin F H, *et al.* Analysis and characterization of multi-modified anodes via nitric acid and Ppy/AQDS in microbial fuel cell [J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(9): 3488-3497.
- [20] Kang Y L, Ibrahim S, Pichiah S. Synergetic effect of conductive polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) with different structural configuration of anode for microbial fuel cell application [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **189**: 364-369.
- [21] van Hinsberg V J, Henry D J, Marschall H R. Tourmaline: an ideal indicator of its host environment [J]. *Canadian Mineralogist*, 2011, **49**(1): 1-16.
- [22] 梅蕾. 碳纳米管/碳纤维多尺度结构制备及其界面增强效果研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
Mei L. Study on carbon nanotube/carbon fiber multi-scale structure and its interfacial reinforcing effect [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [23] Li C P, Wang J Q, Feng S Q, *et al.* Low-temperature synthesis of crystalline inorganic/metallic nanocrystal-halloysite composite nanotubes [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2014, **32**(7): 599-606.
- [24] 殷瑶, 黄光团, 陈建文, 等. 微生物燃料电池启动过程的电化学行为 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2014, **40**(2): 190-195.
Yin Y, Huang G T, Chen J W, *et al.* Electrochemical behavior of microbial fuel cell in a start-up phase [J]. *Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2014, **40**(2): 190-195.
- [25] Fan M J, Zhou N N, Li P W, *et al.* Anaerobic co-metabolic biodegradation of tetrabromobisphenol A using a bioelectrochemical system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **321**: 791-800.
- [26] Perkins S D, Scalfone N B, Angenent L T. Comparative 16S rRNA gene surveys of granular sludge from three upflow anaerobic bioreactors treating purified terephthalic acid (PTA) wastewater [J]. *Water Science & Technology*, 2011, **64**(7): 1406-

- 1412.
- [27] 马凯丽. UBF 反应器对 PTA 废水的处理效能及群落生态特征研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- Ma K L. Performance of PTA wastewater treatment and microbial community characteristics in UBF reactor[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [28] Logan B E. Microbial fuel cells[M]. New York: John Wiley & Sons, 2008.
- [29] Sonawane J M, Marsili E, Ghosh P C. Treatment of domestic and distillery wastewater in high surface microbial fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, **39** (36): 21819-21827.
- [30] 官宝红, 徐根良, 章亭洲, 等. 微生物降解对苯二甲酸[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2002, **28**(1): 114-118.
- Guan B H, Xu G L, Zhang T Z, *et al.* Biodegradation of terephthalic acid[J]. Journal of Zhejiang University(Agricultural & Life Sciences), 2002, **28**(1): 114-118.
- [31] Zhao F, Slade R C T, Varcoe J R. Cheminform abstract: techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective [J]. ChemInform, 2009, **40** (45), doi: 10.1002/chin.200945273.
- [32] Silva V B, Rouboa A. Hydrogen-fed PEMFC: overvoltage analysis during an activation procedure [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012, **671**: 58-66.
- [33] 李建海. 海底沉积物微生物燃料电池阳极表面改性及电极构型研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- Li J H. Research of anode surface modification and electrode shape in the benthic sediment microbial fuel cell[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010.

环 境 科 学

CONTENTS

Marine Aerosol Using On-board Aerosol Mass Spectrometry	YAN Jin-pei, CHEN Li-qi, LIN Qi, <i>et al.</i> (2629)
Analysis of Spatio-temporal Distribution and Variation Characteristics of Aerosol Optical Depth over the Northwest of China by MODIS C6 Product	ZHAO Shi-wei, GAO Xiao-qing (2637)
Sources and Characteristics of Regional Background PM ₁ in North China During the Autumn and Winter Polluted Period	ZHANG Zhou-xiang, ZHANG Yang-mei, ZHANG Xiao-ye, <i>et al.</i> (2647)
Pollution Characteristics and Light Extinction Contribution of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Hangzhou	WU Dan, LIN Shao-long, YANG Huan-qiang, <i>et al.</i> (2656)
Formation and Size Distribution of the Secondary Aerosol Inorganic Ions in Different Intensity of Haze in Qingdao, China	XIE Dan-dan, QI Jian-hua, ZHANG Rui-feng (2667)
Comparison of Characteristics and Reactive Oxidative Species of PM _{2.5} in Xi'an, China During Haze and Clean Days	WANG Kun, HAN Yong-ming, Ho Steven Sai Hang, <i>et al.</i> (2679)
Seasonal Variation and Sources of Dicarboxylic Acids and Related Compounds in PM ₁₀ from Mt. Huangshan	MENG Jing-jing, HOU Zhan-fang, ZHANG Er-xun, <i>et al.</i> (2688)
Composition Characteristics and Sources Apportionment of Lanthanoid in PM _{2.5} of Quanzhou	ZHANG Yun-feng, YU Rui-lian, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (2698)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Hazardous Air Pollutants in the Surroundings of Three Petrochemical Industries in Northwest China	XU Ya-xuan, LI Xiao-min, YU Hua-tong, <i>et al.</i> (2707)
VOCs Characteristics and Sources Apportionment in Yixing City During the G20 Summit	ZHANG Lin, ZHANG Xiang-zhi, QIN Wei, <i>et al.</i> (2718)
Agricultural Ammonia Emission Inventory and Its Spatial Distribution in Sichuan Province from 2005 to 2014	FENG Xiao-qiong, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (2728)
Air Pollutant Emission Inventory of Non-road Machineries in Typical Cities in Eastern China	LU Jun, HUANG Cheng, HU Qing-yao, <i>et al.</i> (2738)
Estimation of Health Risk and Enaction of Safety Standards of <i>N</i> -nitrosodimethylamine (NDMA) in Drinking Waters in China	ZHANG Qiu-qiu, PAN Shen-ling, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (2747)
Comparison and Analysis of the Quantitative Methods for Pollutant Sources Load in Groundwater Contamination Risk Assessment	ZHAO Peng, HE Jiang-tao, WANG Man-li, <i>et al.</i> (2754)
Distribution and Sources of <i>n</i> -alkanes in Surface Seawater of Jiaozhou Bay	ZHANG Qian, SONG Jin-ming, PENG Quan-cai, <i>et al.</i> (2763)
Spatial Variations of CO ₂ Degassing Across Water-air Interface and Its Impact Factors in Summer in Guijiang River, China	ZHANG Tao, LI Jian-hong, PU Jun-bing, <i>et al.</i> (2773)
Spatial Distribution Characteristics and Potential Ecological Risk of Antimony and Selected Heavy Metals in Sediments of Duliujiang River	NING Zeng-ping, XIAO Qing-xiang, LAN Xiao-long, <i>et al.</i> (2784)
Distribution Characteristics and Potential Risk of Bisphenol Analogues in Surface Water and Sediments of Lake Taihu	CHEN Mei-hong, GUO Min, XU Huai-zhou, <i>et al.</i> (2793)
Characteristics of Water Extractable Organic Nitrogen from Erhai Lake Sediment and Its Differences with Other Sources	LI Wen-zhang, ZHANG Li, WANG Sheng-rui, <i>et al.</i> (2801)
High-resolution Distribution Characteristics of Phosphorous, Iron and Sulfur Across the Sediment-Water Interface of Aha Reservoir	SUN Qing-qing, CHEN Jing-an, WANG Jing-fu, <i>et al.</i> (2810)
Distribution Characteristics of Drugs of Abuse and Their Metabolites in Aqueous Environment of Beijing, China	ZHANG Yan, ZHANG Ting-ting, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2819)
Impacts of Rainfall Characteristics and Occurrence of Pollutant on Effluent Characteristics of Road Runoff Pollution	CHEN Ying, WANG Zhao, WU Ya-gang, <i>et al.</i> (2828)
Inhibition of Internal Phosphorus Release in the Black-Odor Channel Under Different Adding Methods of CaO ₂	XU Yao, LI Da-peng, HAN Fei-er, <i>et al.</i> (2836)
Transport of Nitrogen and Phosphorus from Sloping Farmland with Thin Purple Soil Overlying Rocks	XIAN Qing-song, TANG Xiang-yu, ZHU Bo (2843)
Purification of Slightly Salt-alkaline Water Bodies by Microorganism Enhanced Combined Floating Bed	CHEN You-yuan, WU Ya-dong, SUN Ping, <i>et al.</i> (2850)
MgO-Biochar for the Adsorption of Phosphate in Water	WANG Bin-bin, LIN Jing-dong, WAN Shun-li, <i>et al.</i> (2859)
Degradation of <i>N</i> -nitrosodimethylamine by Palladium/ Iron Bimetallic Composite Catalytic Fiber	ZHANG Huan, FU Min, WEI Jun-fu, <i>et al.</i> (2868)
Effects of Goethite, Magnetite and Gypsum on the Anaerobic Degradation of 2,4-Dichlorophenol	KONG Dian-chao, ZHOU Yue-fei, CHEN Tian-hu, <i>et al.</i> (2875)
Transformation of Disinfection Byproduct Precursors During the Wastewater Regeneration Processes	HAN Hui-hui, MIAO Heng-feng, ZHANG Ya-jing, <i>et al.</i> (2883)
Treatment of PTA Wastewater by Modified Anode Microbial Fuel Cell	SUN Jing-yun, FAN Meng-jie, CHEN Ying-wen, <i>et al.</i> (2893)
Selective Inhibition of Rice Straw Extract on Growth of Cyanobacteria and Chlorophyta	SU Wen, CHEN Jie, ZHANG Sheng-peng, <i>et al.</i> (2901)
Cultivation of <i>Spirulina platensis</i> in Digested Piggery Wastewater Pretreated by SBR with Operating Conditions Optimization	CAI Xiao-bo, YU Qiang-qiang, LIU Rui, <i>et al.</i> (2910)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX Process with K ⁺ Addition in Saline Surroundings	WU Guo-dong, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (2917)
Efficient and Stable Operation of Shortcut Nitrification by Entrapping Ammonia Oxidizing Bacteria	YU Meng-yu, LIU Yi, TIAN Yu-bin, <i>et al.</i> (2925)
Fast Start-up of ANAMMOX and the Spatial Distribution of EPS in ANAMMOX Granules	LI Hui-juan, PENG Dang-cong, CHEN Guo-yan, <i>et al.</i> (2931)
Ammonia Oxidation with Potential Electron Acceptor in ANAMMOX Sludge	LI Xiang, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (2941)
Ammoniac Waste Gas in-situ Treatment Based on ANAMMOX Process	LIN Xing, WANG Fan, YUAN Yan, <i>et al.</i> (2947)
Extensive Green Roof Substrate Composition Based on Sludge Recycling	SHEN Qing-ran, LI Tian, CAO Yi, <i>et al.</i> (2953)
Short-term Effect of Roxithromycin on Abundance and Diversity of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Activated Sludge	GAO Jing-feng, SUN Li-xin, FAN Xiao-yan, <i>et al.</i> (2961)
Influence of Salinity on Microbial Community in Activated Sludge and Its Application in Simulated Dye Wastewater Treatment	ZHOU Gui-zhong, XU Shuo, YAO Qian, <i>et al.</i> (2972)
Shift of Microbial Communities During the CO ₂ -Brine-Sandstone Interaction Process	WANG Bo-qiang, LI Chen-yang, LU Wei, <i>et al.</i> (2978)
Response of Soil Respiration and Heterotrophic Respiration to Returning of Straw and Biochar in Rape-Maize Rotation Systems	TIAN Dong, GAO Ming, HUANG Rong, <i>et al.</i> (2988)
Effect of Simulated Climate Warming on Microbial Community and Phosphorus Forms in Wetland Soils	TENG Chang-yun, SHEN Jian-guo, WANG Zhong, <i>et al.</i> (3000)
Patterns of Bacterial Community Through Soil Depth Profiles and Its Influencing Factors Under <i>Betula albosinensis</i> Burkill in the Xinjiashan Forest Region of Qinling Mountains	DU Can, XU Chen-yang, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3010)
Effects of Microbial Activities on Mercury Methylation in Farmland near Mercury Mining Area	JIA Qin, ZHU Xue-mei, WANG Qi, <i>et al.</i> (3020)
Effect of Sepiolite Application on the Migration and Redistribution of Pb and Cd in Soil Rice System in Soil with Pb and Cd Combined Contamination	FANG Zhi-ping, LIAO Min, ZHANG Nan, <i>et al.</i> (3028)
Application of Amphoteric-Cationic Combined Modification on Phenol Adsorption of Yellow Brown Soil	LIU Wei, MENG Zhao-fu, REN Shuang, <i>et al.</i> (3036)
Bioaccumulation of Heavy Metals in Twigs and Leaves of <i>Abies fabri</i> at Mount Gongga in China: A Comparison Study Between 1999 and 2014	LI Fen, WANG Xun, LUO Ji, <i>et al.</i> (3045)
Subcellular Distribution and Chemical Forms of Heavy Metals in Three Types of Compositae Plants from Lead-Zinc Tailings Area	ZHU Guang-xu, XIAO Hua-yun, GUO Qing-jun, <i>et al.</i> (3054)
Effects of Bentonite Amendment on Detoxification, Heavy Metal Passivation and Estrone Elimination of Sewage Sludge Compost	ZHOU Li-na, CAI Han-zhen, LI Rong-hua, <i>et al.</i> (3061)
Mesophilic and Thermophilic Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Straw	GUO Xiang-lin, ZUO Jian-e, SHI Xu-chuan, <i>et al.</i> (3070)
Basic Features of Combustible Rural Garbage Component and Its Spatial-temporal Difference in China	YAN Zhuo-yi, YUE Bo, GAO Hong, <i>et al.</i> (3078)
Optimization of Promoter and Support for Co-based/zeolites Catalysts in Catalytic Reduction of NO _x by CH ₄	PAN Hua, JIAN Yan-fei, CHEN Ning-na, <i>et al.</i> (3085)