

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



2019

Vol.40 No.1
第40卷 第1期

目次

2015~2016年北京市3次空气重污染红色预警PM _{2.5} 成因分析及效果评估	吕喆, 魏巍, 周颖, 程水源, 王晓琦	(1)
长三角地区重点源减排对PM _{2.5} 浓度的影响	于燕, 王泽华, 崔雪东, 陈锋, 徐宏辉	(11)
上海市实施清洁空气行动计划的健康收益分析	戴海夏, 安静宇, 李莉, 黄成, 严茹莎, 朱书慧, 马英歌, 宋伟民, 阚海东	(24)
京津冀及周边地区PM _{2.5} 时空变化特征遥感监测分析	陈辉, 厉青, 李莹, 张连华, 毛慧琴, 周伟, 刘伟汉	(33)
MODIS C006气溶胶光学厚度产品在京津冀典型环境背景下的适用性	王海林, 刘琼, 陈勇航, 孙冉, 李霞, 张华, 魏刚, 胡俊, 刘统强	(44)
气象因素对香港地区臭氧污染的影响	赵伟, 高博, 刘明, 卢清, 马社霞, 孙家仁, 陈来国, 范绍佳	(55)
天津夏季边界层低层大气中PAN和O ₃ 的输送特征分析	姚青, 马志强, 林伟立, 刘敬乐, 王晓佳, 蔡子颖, 韩素芹	(67)
成都冬季PM _{2.5} 化学组分污染特征及来源解析	吴明, 吴丹, 夏俊荣, 赵天良, 杨清健	(76)
郑州市冬季PM _{2.5} 传输路径和潜在源分析	段时光, 姜楠, 杨留明, 张瑞芹	(86)
常州春季PM _{2.5} 中WSOC和WSN的污染特征与来源解析	李清, 黄雯倩, 马帅帅, 黄红缨, 叶招莲, 陈敏东	(94)
天津隧道机动车VOCs污染特征与排放因子	孙露娜, 刘妍, 赵静波, 孙世达, 宋从波, 张静, 李悦宁, 林应超, 王婷, 毛洪钧	(104)
机动车源大气颗粒物粒径分布及碳组分特征	梅德清, 朱宗宁, 孙天硕, 王向丽, 梅丛蔚, 肖政臻	(114)
超低排放路线下燃煤烟气可凝颗粒物在WFGD、WESP中的转化特性	杨柳, 张斌, 王康慧, 麻丁仁, 盛重义	(121)
超低排放燃煤电厂颗粒物脱除特性	阮仁晖, 谭厚章, 段钰锋, 杜勇乐, 刘鹤欣, 萧嘉繁, 杨富鑫, 张朋	(126)
北京建筑施工裸地时空变化及扬尘污染排放	张立坤, 李令军, 姜磊, 赵文慧, 鹿海峰, 王新辉, 邱昀	(135)
SCR装置对焦炉煤气燃烧废气中PCDD/Fs、PCBs和PCNs的协同脱除	任美慧, 樊芸, 王胜, 许亮, 张宁, 张雪萍, 陈吉平, 张海军	(143)
古浪河流域大气降水稳定同位素的时空特征及其环境意义	桂娟, 李宗省, 冯起, 卫伟, 李永格, 吕越敏, 袁瑞丰, 张百娟	(149)
夏季闽江CDOM的空间分布与降解特征	程琼, 庄婉娥, 王辉, 陈葭, 杨丽阳	(157)
亚热带河口陆基养虾塘水体CDOM三维荧光光谱平行因子分析	朱爱菊, 孙东耀, 谭季, 黄佳芳, 罗敏	(164)
基于UV-vis及EEMs解析周村水库夏秋季降雨不同相对分子质量DOM的光谱特征及来源	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 刘艳芳, 张磊, 李贵霞, 岳琳, 罗晓	(172)
分层型水源水库溶解性有机物性质及其膜污染特性	李凯, 王晓东, 黄廷林, 李舒, 刘双	(185)
重庆西部山区典型湖泊水-气界面CO ₂ 交换通量及其影响因素	罗佳宸, 倪茂飞, 李思悦	(192)
基于稀疏表达的水体遥感反射率高光谱重构及其应用	李渊, 李云梅, 郭宇龙, 张运林, 张毅博, 胡耀躲, 夏忠	(200)
巢湖十五里河河床地貌单元沉积物硝化速率及污染特征	李如忠, 阙凤翔, 熊鸿斌, 王莉	(211)
特大城市河流表层沉积物磷形态分布及有效性:以成都市为例	丁瑶, 欧阳莉莉, 石清, 高平川, 赖承钺, 陈舒平, 贾滨洋, 姚刚	(219)
黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量	李琦路, 程相会, 赵祯, 郭萌然, 袁梦, 华夏, 方祥光, 孙红文	(228)
重工业城市岩溶地下水中多环芳烃污染特征及来源	苗迎, 孔祥胜, 李成展	(239)
沈抚新城地下水中PAHs的污染特征及健康风险评价	张士超, 姚宏, 向鑫鑫, 刘殷佐, 刘明丽, 鲁根涛, 于晓华	(248)
多环芳烃及其衍生物在北京纳污河流中的分布及健康风险	付璐婧, 李一兵, 乔梦, 赵旭	(256)
原水性质对新型含Ca ²⁺ 复合混凝剂混凝过程的影响	曲江东, 徐慧, 徐建坤, 段晋明, 门彬, 王东升	(263)
水体中磺胺甲噁唑间接光降解作用	李聪鹤, 车潇炜, 白莹, 石晓勇, 苏荣国	(273)
MoS ₂ /BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能	张亮, 赵朝成, 高先瑶, 闫青云, 王帅军, 董培, 侯亚璐	(281)
纳米零价铜活化分子氧降解水中恩诺沙星	倪永炯, 程永清, 徐梦苑, 邱春根, 马晓雁, 李军, 邓靖	(293)
不同类型LDHs负载改性麦饭石对Cr(VI)吸附性能	张翔凌, 邓礼楚, 方晨佳, 雷雨, 何春艳, 高晨光, 赵双杰, 向洋	(300)
单层硅烷负载磁铁矿纳米颗粒的制备及除磷性能	邢明超, 谢强, 陈守慧, 吴德意	(310)
新生态型聚硅酸铁锰处理染料废水的优化	唐立朋, 魏群山, 吕强, 张弛, 刘亚男, 柳建设	(318)
不同外加电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应	胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌	(327)
碳源对O/A-F/F模式积累内源聚合物及反硝化的影响	崔有为, 金常林, 王好韩, 李晶	(336)
进水C/P对SNEDPR系统脱氮除磷性能的影响	甄建园, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 都叶奇, 袁梦飞, 杜世明	(343)
不同污泥龄(SRT)对SNEDPR系统脱氮除磷影响	王晓霞, 甄建园, 赵骥, 于德爽, 都叶奇, 杜世明, 袁梦飞, 张帆	(352)
后置短程反硝化AOA-SBR工艺实现低C/N城市污水的脱氮除磷	巩秀珍, 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 王钧, 毕春雪, 都叶奇	(360)
缺氧-好氧连续流亚硝化颗粒污泥反应器的启动及稳定运行	李冬, 郭跃洲, 劳会妹, 曹美忠, 张杰	(369)
低温SNAD颗粒污泥工艺启动方式	李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰	(376)
不同取样尺度和数量下针阔混交林土壤呼吸的空间异质性	严俊霞, 孙琦, 李君剑, 李洪建	(383)
轮作方式对冬水田温室气体排放的影响	冯夕, 江长胜, 彭小乐, 李彦沛, 郝庆菊	(392)
紫色土N ₂ O排放及氨氧化微生物群落结构对玉米秸秆与化肥减量配施的响应	黄容, 高明, 王莹燕, 黎嘉成, 徐国鑫, 罗梅, 徐畅	(401)
岩溶地区不同土地利用方式土壤固碳细菌群落结构特征	张双双, 靳振江, 贾远航, 李强	(412)
丹江口库区库滨带植被土壤细菌群落多样性及PICRUSt功能预测分析	孙峰, 田伟, 张菲, 陈彦, 任学敏, 庞发虎, 李玉英, 姚伦广, 陈兆进	(421)
硫酸盐还原菌介导的吸附态砷的迁移转化	贾欠欠, 李伟, 王亚男, 段晋明, 刘玉灿	(430)
铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估	王洋洋, 李方方, 王笑阳, 杨志辉, 韩科, 阮心玲	(437)
新疆干旱区某矿冶场对周围土壤重金属累积的影响	杨伟光, 王美娥, 陈卫平	(445)
九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价	林承奇, 黄华斌, 胡恭任, 于瑞莲, 郝春莉, 林颖	(453)
草海典型高原湿地食物链中汞同位素组成特征	许议元, 何天容	(461)
Cd、Zn交互作用对三七景天根系形态和重金属吸收积累的影响	郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 陈同斌, 李厚恩, 徐铁兵, 周小勇, 叶勇, 于豹	(470)
不同浓度镉处理对铅胁迫下玉米生长和铅吸收的影响	王起凡, 郭伟, 常青, 潘亮, 周昕南, 杨亮, 李娥	(480)
广西龙江鱼类镉含量分布特征及生物积累特性分析	王俊能, 赵学敏, 胡国成, 钟松雄, 姚玲爱, 马千里, 许振成	(488)
6种消解方法对荧光测定生物体内聚苯乙烯微塑料的影响	邹亚丹, 徐擎擎, 张智, 李富云, 李锋民	(496)
一种负载功能微生物的营养缓释填料的制备及性能评价	冯克, 徐丹华, 成卓韦, 於建明, 陈建孟	(504)
《环境科学》征订启事(113)		
《环境科学》征稿简则(238)		
信息(93, 262, 342)		

不同外电压下自养型生物阴极还原硫酸盐的性能及生物膜群落响应

胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍*, 刘广立, 张仁铎, 卢耀斌

(中山大学环境科学与工程学院, 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510275)

摘要: 微生物电解系统 (microbial electrolysis system, MES) 生物阴极还原去除环境污染物的过程中, 外加电压的大小可显著影响其性能, 阴极生物膜作为去除污染物的关键因子, 其对外电压改变的响应尚属未知. 本研究构建了双室 MES, 比较外电压为 0.4、0.5、0.6、0.7 和 0.8 V 情形下自养型生物阴极的硫酸盐还原特性及生物膜胞外聚合物和群落结构特征. 结果表明, MES 的输出电流、周期电荷量、COD 去除量与外加电压 (0.4 ~ 0.8 V) 呈正相关关系; 外加电压为 0.4 ~ 0.8 V 时, 硫酸盐还原量随着电压的升高先升高后降低, 在 0.7 V 时获得最大硫酸盐还原速率 [$78.9 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$] 和最高 S^{2-} 出水浓度 ($31.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 2.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); MES 的电子回收率最高值为 41.8%, 推测产氢可能是电子损失的一个途径. 阴极生物膜的聚多糖和蛋白量随外电压的升高而增加, 0.8 V 电压下的生物量比 0.4 V 提高了 70%. 阴极生物膜群落结构分析发现, Proteobacteria 在门水平分布中占主导, Desulfovibrio 在属水平分布中占主导, Desulfovibrio 的相对丰度并未随着外加电压的升高发生明显的波动, 表明 Desulfovibrio 在利用阴极呼吸代谢方面具有独特的优势. 种水平分析发现, Desulfovibrio magneticus RS-1 和 s_unclassified_g_Desulfovibrio 随着外电压的改变呈现相反的变化趋势.

关键词: 微生物电解系统 (MES); 自养生物阴极; 硫酸盐还原; 外加电压; 阴极微生物群落

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)01-0327-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201806171

Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage

HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping*, LIU Guang-li, ZHANG Ren-duo, LU Yao-bin

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The removal efficiencies of environmental pollutants in a microbial electrolysis system (MES) with a biocathode are highly affected by the externally applied voltage. Although the cathode biofilm plays a key role in the pollution removal, its response to the applied voltage is still unknown. A two-chambered MES with a biocathode was constructed to study the impact of the different applied voltages (0.4, 0.5, 0.6, 0.7, and 0.8 V) on the sulfate reduction, extracellular polymer formation, and cathodic bacterial community. The results show that the current output and coulomb and COD removals of the MES are positively correlated with the applied voltage ranging from 0.4 to 0.8 V. The sulfate reduction rate first increases and then decreases with increasing voltage in the MES. The maximum sulfate reductive rate [$78.9 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$] and maximum S^{2-} production ($31.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 2.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) were achieved at 0.7 V. The highest electron recovery efficiencies of the MES are 41.8%; hydrogen production may be a pathway leading to electron loss. The polysaccharide and protein contents of the cathode biofilm increase with increasing voltage. The cathode biomass at 0.8 V is 70% higher than that at 0.4 V. The high throughput sequencing results show that Proteobacteria and Desulfovibrio are dominant in the cathodic microbial community at the phylum and genus levels, respectively. The relative abundance of Desulfovibrio shows little variation with the increasing voltage, indicating that Desulfovibrio is of advantage for using the cathode as electron donor for the respiratory metabolism. With the increasing voltage, the distribution of Desulfovibrio at species level indicates that the changes of Desulfovibrio magneticus RS-1 and s_unclassified_g_Desulfovibrio are contrary.

Key words: microbial electrolysis system (MES); autotrophic biocathode; sulfate reduction; applied voltage; cathodic bacterial community

制药、造纸、采矿等工业所排放的富硫酸盐废水会对环境和人体健康造成极大危害. 传统的物理化学处理方法如化学沉淀、离子交换和液膜分离等技术成本较高^[1]. 由于富硫酸盐废水中一般缺乏有机物, 因而, 基于自养型硫酸盐还原菌 (sulfate-reducing bacteria, SRB) 的生物修复技术已引起人们的广泛关注^[2~5].

微生物电解系统 (microbial electrolysis

system, MES) 是近年来发展的一种生物电化学系统, 在废水处理以及能源回收等领域具有极大

收稿日期: 2018-06-20; 修订日期: 2018-07-09

基金项目: 广州市科技计划项目“珠江新星”人才专项 (201710010031); 广东省自然科学基金项目 (2015A030313169, 2015A030313102); 国家自然科学基金项目 (51308557, 41471181, 51278500)

作者简介: 胡佳萍 (1994 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水土环境污染修复, E-mail: jiapinghu5@foxmail.com

* 通信作者, E-mail: luohp5@mail.sysu.edu.cn

的潜能^[6]. MES 反应装置均由阴、阳极室组成. 在阳极室, 产电微生物以有机物作为电子供体释放电子至阳极, 电子经外电路传递至(非)生物阴极. 通过构建生物阴极型 MES, 电化学活性菌可从阴极间接或直接获取电子实现多种污染物的还原去除, 如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、对氯硝基苯、三氯乙烯等^[7~10]. 由于阴极的受体物质普遍具有较低的还原电位, 且阴极电极过电位以及欧姆损失的存在, 在 MES 的阴极和阳极之间通常需要施加低值外电压来促使反应的进行. 目前, 基于双室 MES 生物阴极还原硫酸盐的研究探究了自养硫酸盐还原^[3, 4]、重金属锌与硫酸盐的协同去除^[7], 以及单质硫的回收^[5]等, 但多采用 0.8 V 左右的外加电压. 关于外加电压对 MES 的影响, 据报道, 外加电压的升高 (0.8 ~ 1.4 V) 可以促进 MES 阳极有机物氧化过程中电子的释放^[11, 12]; Coma 等^[11]研究异养型生物阴极硫酸盐还原发现, 硫酸盐还原速率和能耗均随着电压的升高 (0.7 ~ 1.4 V) 而升高; 亦有研究表明提高外加电压 (0 ~ 2.0 V) 或电场 (0 ~ 3.5 mA) 可以促进生物膜胞外聚合物的分泌, 但高于 0.8 V 或 1.5 mA 时则会抑制阴极微生物的生长代谢^[13, 14]. 可见, 外加电压的大小可显著影响 MES 的运行性能, 然而, 阴极生物膜作为去除污染物的关键因子, 其对外电压改变的响应尚属未知.

本研究通过构建双室 MES, 探究外电压为 0.4、0.5、0.6、0.7 和 0.8 V 情形下自养生物阴极还原硫酸盐的性能, 同时, 探讨不同外加电压下阴极生物膜的胞外聚合物及群落响应, 这对生物阴极型 MES 在低能耗条件下实现硫酸盐废水的自养还原及机制研究有着重要的意义.

1 材料与方法

1.1 自养 SRB 混合菌群的富集

珠江底泥 (23°06'N, 113°17'E) 作为接种源, 位于广东省广州市滨江东路中山大学北门. 配置 0.72 g·L⁻¹ 硫酸盐基质 (约 500 mg·L⁻¹ SO_4^{2-}), 使用 1 mol·L⁻¹ H_3PO_4 调节 pH 至 6.0 用于驯化自养型 SRB^[15]. 将珠江底泥与硫酸盐基质接种至 100 mL 厌氧瓶中, 并在顶空通入 2 min 混合气 [H_2 - CO_2 (80:20)] 用作 SRB 生长代谢所需的碳源和氢源, 同时驱赶瓶中残留的氧气^[3]. 将厌氧瓶置于恒温振荡器 (30℃, 160 r·min⁻¹), 4 d 一个周期, 进行长期培养富集. 定时监测厌氧瓶中 SO_4^{2-} 的浓度, 待基质中 SO_4^{2-} 的去除率趋于稳定时, 即可作为 MES

阴极室的接种液.

1.2 双室 MES 的构建

双室 MES 反应器均由有机玻璃构件通过螺丝组装而成, 分为阴、阳极两个室, 中间由阳离子交换膜 (CEM, Ultrex CMI-7000, 美国) 隔开. 碳纤维编制的碳刷作为阳极电极, 使用前需在马弗炉中 450℃ 条件下进行 30 min 预热处理, 以去除碳刷表面的氧化物^[16]. 石墨碳板作为阴极电极, 使用前需进行打磨、切割成长、宽、高各为 30、20、2 mm, 用酸碱浸泡 24 h 后, 冲洗, 浸泡于去离子水中^[17]. 阴、阳两极使用环氧树脂固定, 钛丝连接进行电流传输, 在外部串联一个 10 Ω 电阻用于采集电流信息, 插入电极后每个反应室的有效容积为 30 mL, 具体装置如图 1 所示.

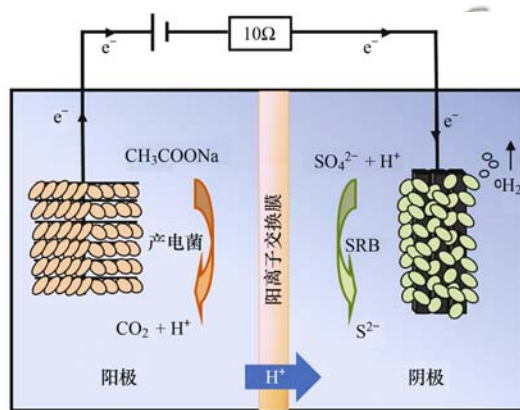


图1 MES生物阴极还原硫酸盐原理示意

Fig. 1 Schematic diagram of the sulfate-reducing biocathode MES

1.3 MES启动与运行

大坦沙污水处理厂位于广东省广州市荔湾区 (23°07'N, 113°12'E), 将其二沉池出水 and 1 g·L⁻¹ 乙酸钠基质 (COD 浓度约为 780 mg·L⁻¹) 按 50% 的体积比接种至 MES 阳极室, 用于富集阳极产电微生物^[3]. 将厌氧瓶中预先富集的 SRB 菌液与硫酸盐基质按 50% 的体积比接种至阴极室, 以 48 h 为一个周期放置于生化培养箱 (LRH-150B, 中国) 30℃ 条件下培养. MES 反应器先在恒定电压 0.8 V (IT6720, 美国) 条件下驯化 10 d, 阴极室通入 1 min 混合气 [H_2 - CO_2 (80:20)] 用于加速阴极生物膜的形成. 随后, 撤去混合气并将外电压降低, 在 0.4、0.5、0.6、0.7 和 0.8 V 电压下进行批次培养. MES 反应器运行稳定时, 选择数据和趋势较平行的 3 个批次进行平均值和方差分析. 使用多通路电压数据采集器 (Integra 2700, 美国) 采集反应器定值电阻两端实时电压数据 (每隔 15 min 自动采集). 饱和甘汞电极 (0.242 V vs. SHE, 雷磁 232 型, 中国) 被插入阳极室与阴极室用于观测不同外电压下电势的变化.

1.4 检测与计算分析

阴极室进出水 SO_4^{2-} 与 S^{2-} 分别使用硫酸钡比浊法与亚甲蓝分光光度法进行监测; 阳极室进出水 COD 变化使用重铬酸钾分光光度法进行监测. 收集阴极室的气体, 使用气相色谱仪(岛津 GC-2014, 日本)分析 H_2 的含量. 根据电压数据采集器采集的 MES 两端电压值 U 计算电流 $I = U/(R)$, 将电流对运行时间(t , s)积分按公式(1)计算得到 MES 体系的周期电荷量 $Q(\text{C})$, 并根据公式(2)计算得到电流密度曲线 $I_V(\text{A} \cdot \text{m}^{-3})$.

$$Q = \int_0^t I dt \quad (1)$$

$$I_V = U/(RV_{\text{Ca}}) \quad (2)$$

式中, R 为定值电阻(Ω), V_{Ca} 为 MES 阴极室容积(m^3)

根据出水 SO_4^{2-} 的浓度获得 MES 生物阴极还原硫酸盐的量(mol), 按公式(3)计算得出该体系用于还原 SO_4^{2-} 的电子回收率 $C_E(\%)$.

$$C_E = \frac{8\Delta n F}{Q} \quad (3)$$

式中, 8 为将硫酸根还原为硫化物所需的电子数目, Δn 为引进去除的硫酸根物质的量(mol), F 为法拉第常数($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), Q 为周期电荷量(C).

阴极聚多糖与蛋白量分别使用苯酚-硫酸分光光度法和考马斯亮蓝法进行测定, 用无菌刀片切割 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的阴极碳板, 测试前将样品置于 $3 \text{ mL } 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 剧烈振荡促使附着在阴极上的生物膜分散至溶液中, 然后用 3 mL 去离子水冲洗, 将两者混合所得的样品用于后续聚多糖及蛋白量的分析测定^[18, 19].

采用 SPSS 19.0 软件进行方差齐同性检验与单因素方差分析(one-way ANOVA), 通过 LSD 和 Dunnett T3 检验对不同外电压下 MES 自养型生物阴极还原硫酸盐性能及阴极生物膜聚多糖和蛋白量的数据进行多重比较. 首先进行方差齐同性检验, 查看方差齐性检验结果, 选择 LSD(方差齐性检验方法, $P < 0.05$ 表示差异显著)检验不同外电压对阳极 COD 去除率、硫酸盐去除率、电子回收率、蛋白量和生物量影响的显著性; 选择 Dunnett T3(方差不齐检验方法, $P < 0.05$ 表示差异显著)检验不同外电压对周期电荷量、硫酸盐还原速率、 SO_4^{2-} - S^{2-} 转化效率和聚多糖影响的显著性.

1.5 16S rRNA 基因高通量测序

经 45 d 运行后, 将 MES 反应器拆开, 使用无菌刀片将阴极生物膜刮落, 进行送样测序用于分析

阴极微生物群落的变化. 上机测序前, 根据 E. Z. N. A.® soil 试剂盒(Omega Bio-tek, Norcross, GA, U. S.)操作手册进行样品总 DNA 抽提, DNA 浓度和纯度利用 NanoDrop2000 进行检测, 利用 1% 琼脂糖凝胶电泳检测 DNA 提取质量; 使用 338F (ACTCCTACGGGAGGCAGCAG) 和 806R (GGACTA CHVGGGTWTCTAAT) 引物对 V3-V4 可变区进行扩增, 随后, 扩增产物在 Illumina MiSeq 测序平台(Majorbio, 上海, 中国)上建库进行上机测序. 高质量的序列在 97% 的相似性下被归类为一个运算分类单元(OTU), 每个 OTU 里丰度最高的序列被选取作为代表序列, 然后将这些代表序列使用 RDP classifier (<http://rdp.cme.msu.edu/classifier/classifier.jsp>)按 70% 置信度分类到门和属水平, 用于分析阴极微生物群落的变化, 同时使用 Chao1 和 ACE 指标评估物种的丰富度, 以及 Shannon 和 Coverage 指标评估物种的多样性和样品有效序列的覆盖度^[20]. 高通量测序获得的原始序列数被保存在 NCBI SRA, 登录号为 SRP149289.

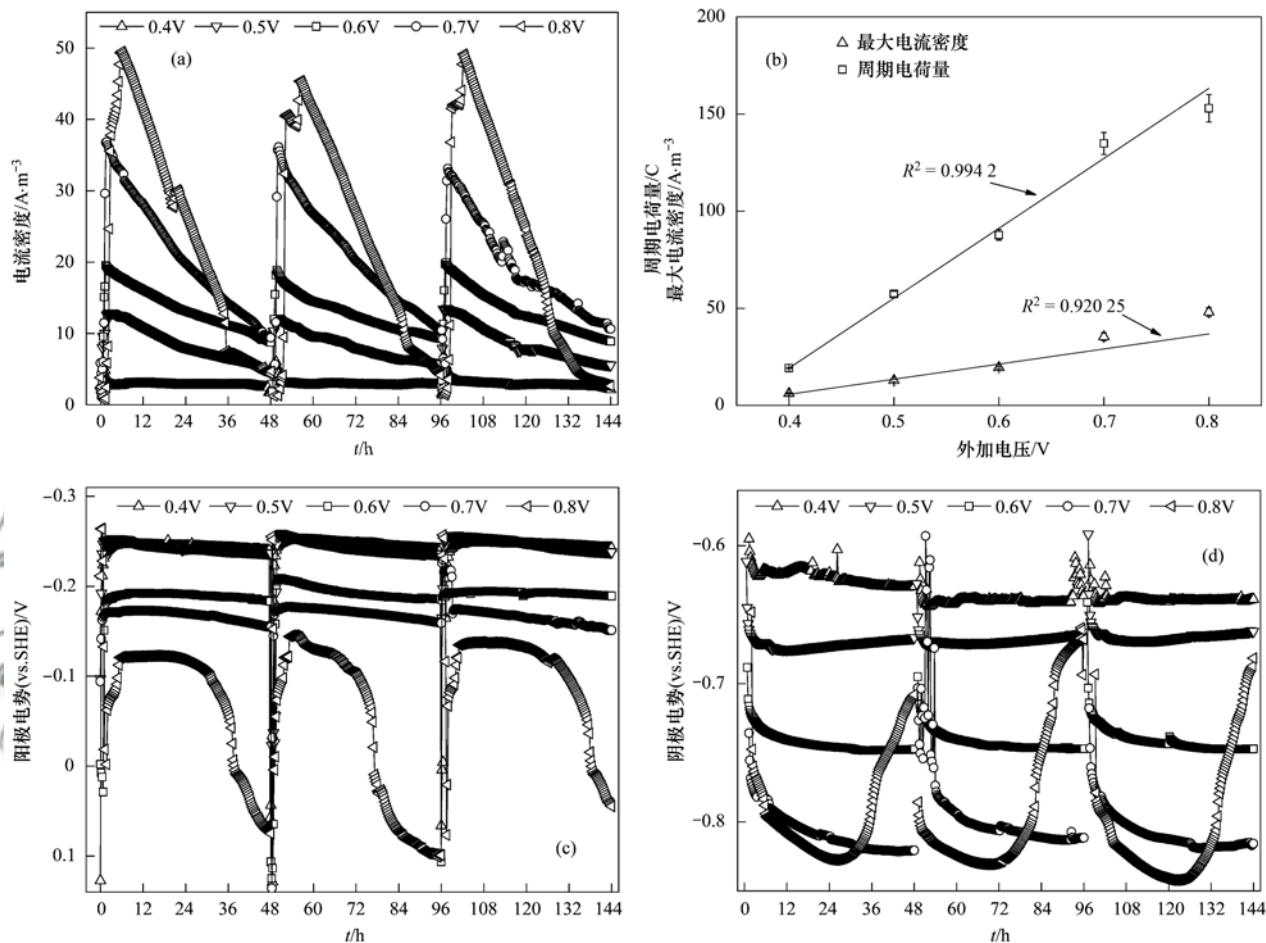
2 结果与讨论

2.1 不同外电压下生物阴极型 MES 的产电性能分析

如图 2(a)所示, 更换基质后, $0.4 \sim 0.8 \text{ V}$ 电压下 MES 均在更换基质的 6 h 以内获得最高电流密度. 随着外加电压的升高, 电流密度也随之升高, 最大值分别可达 (6.1 ± 0.3) 、 (12.8 ± 0.7) 、 (19.4 ± 0.5) 、 (35.4 ± 1.9) 和 $(48.0 \pm 2.3) \text{ A} \cdot \text{m}^{-3}$. 以 48 h 为一个运行周期, 0.8 V 电压下 MES 的周期电荷量显著高于 0.4 V ($P < 0.05$), 分别为 $152.9 \text{ C} \pm 7.1 \text{ C}$ 和 $19.1 \text{ C} \pm 0.2 \text{ C}$. 最大电流密度、周期电荷量与外电压之间分别呈正相关, 其相关系数分别为 0.92 和 0.99[图 2(b)], 此结果与文献[12]报道一致. 为进一步探讨外加电压对生物阳极和阴极的影响, 分别监测了两电极电势随时间的变化. 阳极电势表现出周期平台期, 随着外电压的升高, 平台期电势分别为 -0.24 、 -0.24 、 -0.19 、 -0.16 和 -0.12 V (vs. SHE)[图 2(c)]. 阳极液 COD 的监测结果表明, 阳极微生物 COD 去除率随着外加电压的增加而显著增加($P < 0.05$), 在 0.4 、 0.7 和 0.8 V 电压下, COD 平均去除率分别为 17.2%、34.1% 和 44.5%, 其消耗量分别为 130.7 、 259.0 和 $337.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 这意味着 0.8 V 电压下阳极微生物具有更高的代谢活性(表 1). Logan 等^[21]发现阳极电势的升高有利于产电微生物氧化有机物释放电子至电极将化学能转化为电能, 从而导致更高的电

流输出. 阴极电势在外电压为 0.4 ~ 0.6 V 的范围内变化较平稳, 随着外电压升高, 电势值分别为 -0.63、-0.66 和 -0.74 V; 0.7 V 和 0.8 V 电压下, 阴极电势峰值出现在 -0.84 V 左右 [图 2 (d)]. 阴极电势的降低有利于阴极微生物获取能量进行生长代谢, 但当阴极电势过低时, 微生物所获得的有效能量却会减少^[22, 23]. 0.8 V 和 0.4 V 电压下阳极和阴极电势差值分别为 0.12 V 和 0.20 V,

表明外电压的施加值对阴极电势影响更大. 据报道, 在生物电化学系统中阴极过电位明显高于阳极过电位^[24]. 电活性微生物可有效降低电极的过电位, 在生物阴极型 MES 中, 阳极表面产电微生物的生物量远大于阴极表面, 如 Xiang 等^[12]对产乙酸 MES 的研究表明阳极生物量高出阴极生物量约 8 倍. 因此, 阳极电势比阴极电势更稳定, 具体的微生物作用机制还需要进一步的研究.



(a) 电流密度曲线; (b) 最大电流密度、周期电荷量与外加电压值之间的相关性分析; (c) 阳极电势; (d) 阴极电势

图 2 不同外加电压下 MES 的电化学特性

Fig. 2 Electrochemical properties of the MES under different applied voltage

2.2 不同外电压下生物阴极型 MES 的污染物去除性能分析

MES 阴极液中 SO_4^{2-} 与 S^{2-} 浓度随时间的变化如图 3 所示. 各外加电压下, SO_4^{2-} 浓度均随着 MES 的运行逐渐降低, 伴随着 S^{2-} 浓度的逐渐升高, 而在非生物阴极条件下阴极室并无硫酸盐去除与硫化物产生^[4, 15], 表明生物还原是 SO_4^{2-} 去除的主要途径. 经计算, 0.4 ~ 0.8 V 电压范围内, SO_4^{2-} 的平均还原速率分别为 7.9、31.5、48.8、78.9 和 68.0 $\text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ (表 1). 经单因素方差分析中 Dunnett T3 检验多重比较发现, 在 0.05 的显著性水平下, 随着外电压的升高 (0.4 ~ 0.7 V), 硫酸盐还原速率

显著升高, 而当外电压进一步升高时, 硫酸盐还原速率并无显著变化, 且 0.7 V 电压下的硫酸盐还原速率略高于 0.8 V. 与此同时, 出水中 S^{2-} 浓度分别增加到 (4.1 ± 0.4) 、 (13.2 ± 0.7) 、 (17.9 ± 0.9) 、 (31.9 ± 2.2) 和 $(25.1 \pm 1.4) \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这些结果表明, 外电压为 0.7 V 时 MES 可以获得最大的硫酸盐还原去除, 该还原速率与 Hu 等^[15]报道的 0.8 V 电压下的硫酸盐还原速率相似 $[68.7 \text{g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}]$. 根据 SO_4^{2-} 的还原量计算得到, 0.4、0.5、0.6、0.7 和 0.8 V 电压下的电子回收率分别为 $27.6\% \pm 3.2\%$ 、 $34.2\% \pm 1.1\%$ 、 $35.7\% \pm 1.5\%$ 、 $41.8\% \pm 2.6\%$ 和 $31.9\% \pm$

3.5%。经单因素方差分析中 LSD 检验多重比较发现, 0.5 V 和 0.6 V 电压下的电子回收率显著高于 0.4 V, 与 0.8 V 电压下的电子回收率并无显著差异, 且 0.7 V 电压下的电子回收率显著高于 0.8 V ($P < 0.05$), 表明 0.5 ~ 0.7 V 电压范围内的阴极电子能更有效地被 SRB 获取用于还原硫酸盐。收集阴极室的气体进行分析, 仅在 0.8 V 电压下监测到少量 H_2 , 这与 Luo 等^[3]在不同阴极电势条件下 MES 阴极室观测到的 H_2 变化趋势一致, 由此推测 0.8 V 电压下 H_2 的快速产生和逸出使得阴极电子未能被 SRB 高效利用, 从而造成相对低的硫酸盐还原率和电子回收率^[10]。根据化学方程式(4)计算 SO_4^{2-} - S^{2-} 转换效率(%), 即阴极室出水实际含有的 S^{2-} 与理论上产生的 S^{2-} 之比, 获得 MES 阴极的 SO_4^{2-} - S^{2-} 转化率分别为 78.6% (0.4 V)、62.8% (0.5 V)、55.2% (0.6 V)、60.6% (0.7 V) 和 55.6% (0.8 V), 各电压下 SO_4^{2-} - S^{2-} 转化率并无显著差异 ($P < 0.05$)。从化学方程式(5)可以看出, 可能是因为阴极还原产物在溶液 pH 中性条件下会有部分以 H_2S 和 HS^- 形式存

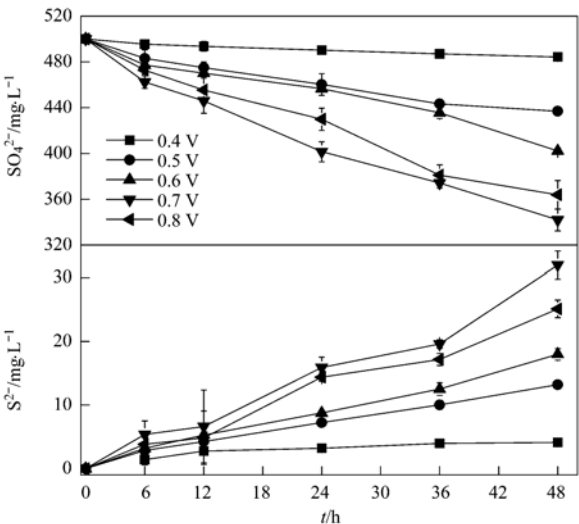
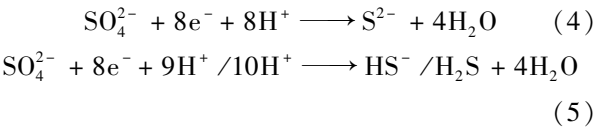


图3 不同外加电压下 MES 阴极室 SO_4^{2-} 与 S^{2-} 浓度变化

Fig. 3 Concentration of SO_4^{2-} and S^{2-} in the cathode chamber changing with time under different applied voltage

表1 生物阴极型 MES 在不同电压下的硫酸盐还原性能比较¹⁾

外加电压 /V	阳极 COD 去除率 /%	周期电荷量 /C	硫酸盐去除率 /%	SO_4^{2-} - S^{2-} 转化效率/%	硫酸盐还原速率 / $g \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$	电子回收率 /%
0.4	17.2 ± 0.6e	19.1 ± 0.2d	3.2 ± 0.5e	78.6 ± 9.0a	7.9 ± 1.1d	27.6 ± 3.2c
0.5	23.7 ± 2.7d	57.4 ± 1.5c	12.6 ± 0.6d	62.8 ± 1.5a	31.5 ± 1.1c	34.2 ± 1.1b
0.6	28.4 ± 2.7c	87.7 ± 2.7b	19.4 ± 0.4c	55.2 ± 4.3a	48.8 ± 1.1b	35.7 ± 1.5b
0.7	34.1 ± 1.3b	134.8 ± 5.7a	30.7 ± 2.6b	60.6 ± 0.6a	78.9 ± 3.8a	41.8 ± 2.6a
0.8	44.5 ± 1.4a	152.9 ± 7.1a	27.5 ± 2.1a	55.6 ± 6.1a	68.0 ± 5.1ab	31.9 ± 3.5bc

1) 采用单因素方差分析, 表中的值为平均值 ± 标准偏差, $n = 3$; 不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 下同

2.3 MES 阴极生物量在不同外加电压下的变化

为了更好地解释生物阴极型 MES 在不同外电压下的性能, 进一步测定了阴极生物膜的胞外聚多糖和蛋白量并对该数据进行单因素方差分析(表 2)。阴极生物膜的生物量在电压的升高下呈显著增加的趋势 ($P < 0.05$), 0.8 V 和 0.7 V 电压下为 $2\,748.6\ \mu g \cdot cm^{-2}$ 和 $2\,325.9\ \mu g \cdot cm^{-2}$, 相比于 0.4 V ($1\,611.5\ \mu g \cdot cm^{-2}$) 提高了 70% 和 44%。阴极生物膜的聚多糖从 0.4 V 的 $605.0\ \mu g \cdot cm^{-2}$ 提高至 0.7 V 的 $928.6\ \mu g \cdot cm^{-2}$ 和 0.8 V 的 $1\,185.1\ \mu g \cdot cm^{-2}$, 相对应地, 蛋白量从 $1\,006.5\ \mu g \cdot cm^{-2}$ 提高至 $1\,397.3\ \mu g \cdot cm^{-2}$ 和 $1\,563.5\ \mu g \cdot cm^{-2}$ 。方差分析表明阴极生物膜的聚多糖在不同外电压间并无显著差异, 0.7 V 和 0.8 V 电压下的蛋白量显著高于 0.4 V ($P < 0.05$), 阴极生物膜的蛋白量受外电压的影响较大。关于生物膜胞外聚合物的研究表明, 聚多糖在细胞固定以及形成生物膜过程中起到重要作用,

而蛋白量可用于评估生物膜的活性^[14, 19]。根据 0.4 V 和 0.8 V 的比较可见, 外电压的升高有利于高活性生物膜的快速形成。Gong 等^[25]发现外电压的升高有利于阴极与阳极间的电子传输从而进一步地促进阳极产电生物膜的生长。Sun 等^[26]通过提高 MES 外加电压获得较高的电流输出从而探究阳极电活性生物膜对电流的响应, 发现输出电流的升高有利于高活性生物膜在阳极表面的生长。0.8 V 下生物膜的聚多糖(附着)和蛋白量(活性)比 0.7 V 均有所提高, 这与 0.8 V 下获得最高的输出电流密度相对应; 然而其硫酸盐去除性能却低于 0.7 V, 可能是因为 0.8 V 电压下更利于析氢反应, 一方面 H^+ 离子与 SO_4^{2-} 竞争电子, 另一方面 H_2 被非硫酸盐还原菌用于自身增殖。

2.4 MES 阴极生物膜群落落在不同外加电压下的响应

采用 16S rRNA 基因高通量测序技术对阴极微

生物群落进行多样性分析,结果如表3所示.不同外加电压下样品的有效序列覆盖度均为99.9%,表明测序结果的可靠性^[14].将获得的有效序列按97%相似水平进行聚类,所得的OTUs分别为132(0.4 V)、132(0.5 V)、155(0.6 V)、137(0.7 V)和135(0.8 V).Chao1指数与ACE指数代表着物种的丰

度,Shannon指数反映了物种的多样性,而在0.8 V电压下阴极生物膜群落物种丰富度、多样性与0.4 V、0.5 V电压下无明显差异,且略低于0.6 V和0.7 V的情形.结果表明,0.4~0.8 V电压范围内阴极微生物群落多样性并未随着电压的升高而发生明显的变化.

表2 不同外加电压下阴极生物膜多糖和蛋白量

Table 2 Polysaccharose and protein contents of the biocathode under different applied voltages

外加电压 /V	聚多糖 / $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	蛋白量 / $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$	生物量 / $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.4	605.0 $\pm$ 86.2a	1 006.5 $\pm$ 30.4c	1 611.5 $\pm$ 68.6d
0.5	599.8 $\pm$ 68.3a	1 258.6 $\pm$ 137.4b	1 858.4 $\pm$ 178.4c
0.6	834.7 $\pm$ 41.4a	1 319.8 $\pm$ 120.2b	2 154.5 $\pm$ 92.5b
0.7	928.6 $\pm$ 139.2a	1 397.3 $\pm$ 59.1ab	2 325.9 $\pm$ 148.2b
0.8	1 185.1 $\pm$ 266.1a	1 563.5 $\pm$ 134.2a	2 748.6 $\pm$ 157.7a

表3 总体测序结果与 α 多样性指数

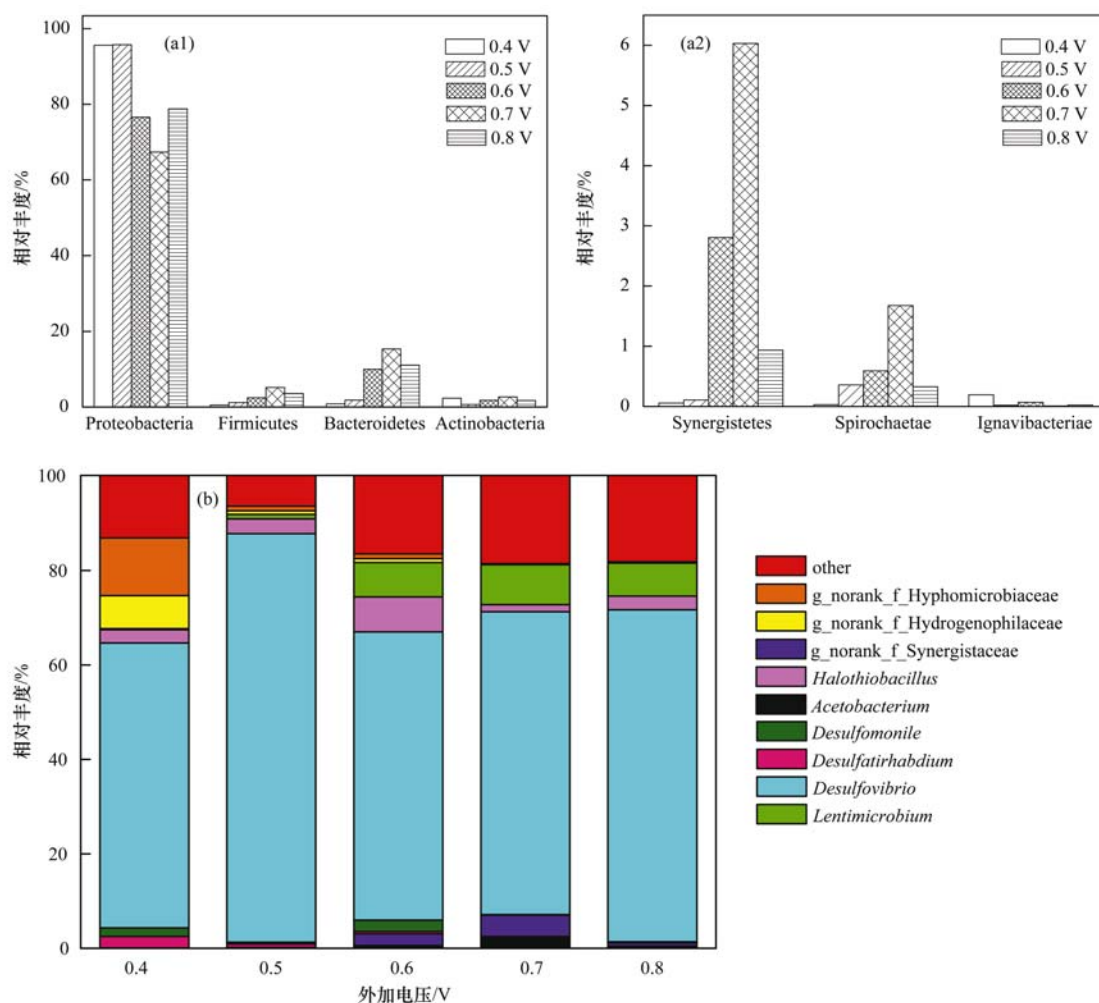
Table 3 Overall pyrosequencing information and α diversity indices for the bacterial samples

外加电压/V	原始序列数	有效序列数	97%相似水平聚类				
			OTUs	Shannon 指数	ACE 指数	Chao1 指数	Coverage 指数
0.4	36928	31655	132	2.60	134.14	138.00	0.99
0.5	34512	31359	132	1.81	140.40	140.57	0.99
0.6	54479	45718	155	2.87	160.80	174.50	0.99
0.7	35449	32636	137	2.68	164.45	166.54	0.99
0.8	35736	31403	135	2.39	145.35	146.33	0.99

不同外加电压下MES阴极微生物群落门和属水平的分布如图4所示. Proteobacteria在MES阴极生物膜群落结构的门水平分布中占主导,其在0.4、0.5、0.6、0.7和0.8 V电压下的相对丰度分别为95.6%、95.7%、76.5%、67.4%和78.8%[图4(a1)]. Proteobacteria包含许多已知的电化学活性菌和与硫代谢相关的菌,因此在硫酸盐还原型生物阴极占据主导^[27]. 生物膜中丰度较高的还包括Firmicutes和Bacteroidetes,这与已有研究中关于生物阴极微生物群落的分布情况一致^[3, 20, 28]. Firmicutes与Bacteroidetes的相对丰度随着电压的上升逐渐升高,在0.7 V电压下获得最大值分别为5.1%和15.3%,在0.8 V电压下降低至3.5%和11.1%. Firmicutes包含的一些革兰氏阳性菌,能够利用电子介体进行胞外电子转移^[29]; Bacteroidetes在阳极生物膜的胞外电子传递过程中拥有独特的优势^[30]. 除此之外,随外加电压升高呈现先上升后下降趋势的菌群还有Actinobacteria、Synergistetes和Spirochaetae[图4(a2)],表明随着电压的升高选择性的富集了一些菌群,而这些菌群可能在种间电子传递的过程中起着作用.

*Desulfovibrio*在阴极微生物群落属水平分布中占主导,其在0.4、0.5、0.6、0.7和0.8 V电压下的相对丰度分别为60.3%、86.5%、61.0%、

64.1%和70.3%[图4(b)]. 这与Teng等^[7]报道的结果相似,其研究中硫酸盐还原生物阴极表面*Desulfovibrio*的相对丰度为66%. *Desulfovibrio*是一类典型的电化学活性SRB,在许多硫酸盐还原型生物电化学系统中均检测到该菌的存在. 在本研究中,*Desulfovibrio*的相对丰度并未随着外加电压的升高发生明显的波动,表明*Desulfovibrio*在利用电极呼吸代谢方面具有独特的优势且能够应对电势波动的冲击. 已有研究证实SRB能直接从电极获取电子还原硫酸盐,无需电子介体或H₂的存在^[4]. 生物电化学系统中,阴极电化学活性菌主要通过细胞膜表面的氧化还原组分如细胞色素c从电极直接获取电子^[31]. *Lentimicrobium*在0.6~0.8 V电压范围内占据8.5%左右的相对丰度,其可利用糖类物质在厌氧环境下发酵产氢^[32],而阴极微生物细胞凋亡的过程中可能存在一些糖类物质,为其提供能源的同时被转化为H₂. *Halothiobacillus*在0.4~0.8 V电压范围内占据2~7%左右的相对丰度,该菌是一类硫氧化菌,在微氧环境下能够以硫化物作为电子供体进行化能自养,该类菌的存在可能会使还原产物负二价硫氧化为单质硫或是硫酸盐^[33, 34],这为废水中硫的回收提供了可能性. 此外,0.4 V电压下选择性地富集了g_norank_f_Hydrogenophilaceae与g_norank_f_Hyphomicrobiaceae,其相对丰度分别为



(a1)和(a2)为门水平分布; (b)为属水平分布

图4 阴极微生物群落相对丰度

Fig. 4 Relative abundance of the cathodic bacterial community

7%和12%, 据文献报道, 这两种菌可利用阴极作为电子供体进行自养生长^[35], 具体的代谢途径仍需进一步研究. 0.7 V电压下还发现了*Acetobacterium*, 已有文献报道*Acetobacterium*可利用阴极作为唯一电子供体将CO₂转化为乙酸^[12], *Acetobacterium*和*Desulfovibrio*在生物电化学系统中存在共代谢关系^[36], *Acetobacterium*有可能通过电合成乙酸的方式促进生物阴极的电子利用和还原硫酸盐的性能.

由于*Desulfovibrio*在MES生物阴极占绝对主导地位, 其极可能在还原硫酸盐的过程中起着主要作用, 因此, 对*Desulfovibrio*的种水平结构进行了进一步分析(图5). 从图5中可以看出, 尽管外电压引起阴极电势的较大变化, 但生物阴极表面始终以*Desulfovibrio magneticus* RS-1和*s_unclassified_g_Desulfovibrio*为主导. 0.4、0.5、0.6、0.7和0.8 V电压下*Desulfovibrio magneticus* RS-1的相对丰度分别为20.4%、58.5%、43.7%、40.2%和63.2%; *s_unclassified_g_Desulfovibrio*的相对丰度分别为

77.7%、40.6%、51.8%、50.9%和34.1%, 二者的总丰度均大于90%. 据报道, *Desulfovibrio magneticus* RS-1是一种趋磁细菌, 可利用可溶性Fe²⁺在生物体内形成磁性矿物, 在磁场的作用下进行富集^[37]. 近期, Zhou等^[38]通过对生物电化学系统施加电磁场发现外加的电磁场能够延长放电周期, 明显提高电流输出, 且有利于电化学活性菌如*Geobacter*的富集. *Desulfovibrio magneticus* RS-1的富集与电磁场之间有可能存在某种关系, 后续可对电磁场作用下*Desulfovibrio magneticus* RS-1的响应机制进行深入研究. *s_unclassified_g_Desulfovibrio*的相对丰度随电压升高呈现降低趋势, 在外加电压为0.4 V下的相对丰度高达77.7%, 因而推测其具有直接利用阴极作为电子供体的能力, 但仍有待进一步研究. *Desulfovibrio vulgaris*的相对丰度在0.7 V电压下为5%, 而其余电压下都低于0.2%. Liamleam等^[2]提出*Desulfovibrio vulgaris*能够以H₂作为电子供体还原硫酸盐, 是一种典型的氢营养型SRB. 此外, *Desulfovibrio gigas*在0.8 V电压下具有

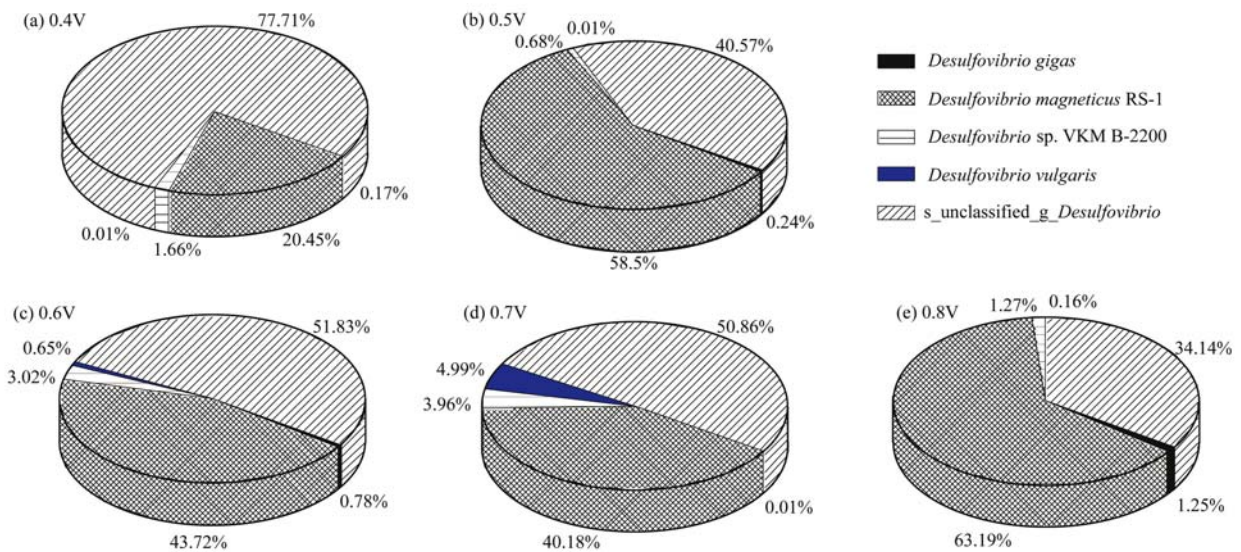


图5 不同外加电压下脱硫弧菌属在种水平下的分布

Fig. 5 Relative abundance of *Desulfovibrio* at the species level under different applied voltages

一定的丰度为 1.2%，该菌具有镍铁氢化酶能够催化 H_2 的产生^[39]。结果表明，0.7~0.8 V 外加电压下，由于 H_2 析出速度的增加，氢营养型 SRB 开始占据主导，从而影响 MES 生物阴极还原硫酸盐的性能。

3 结论

(1) 外加电压为 0.4~0.8 V 时，MES 的输出电流、周期电荷量、COD 去除量与外加电压 (0.4~0.8 V) 呈正相关关系；硫酸盐还原量随着电压的升高先升高后降低，在 0.7 V 时获得最大硫酸盐还原速率 [$78.9 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$] 和最高 S^{2-} 出水浓度 ($31.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \pm 2.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)；MES 的电子回收率均在 30% 左右，在 0.7 V 时获得最高值为 41.8%，推测产氢可能是电子损失的一个途径。

(2) 阴极表面生物量在外电压的升高下呈显著增加的趋势，0.8 V 电压下相比 0.4 V 提高了 70%；阴极微生物群落结构分析发现，Proteobacteria 在门水平分布中占主导，*Desulfovibrio* 在属水平分布中占主导；*Desulfovibrio* 的相对丰度并未随着外加电压的升高发生明显的波动，表明 *Desulfovibrio* 在利用电极呼吸代谢方面具有独特的优势且能够应对电势波动的冲击。

参考文献:

[1] 相凤欣, 任立人, 吴丹, 等. 生物处理含硫酸盐废水生成单质硫的研究进展[J]. 环境工程, 2012, **30**(S2): 151-155.
Xiang F X, Ren L R, Wu D, et al. Advances in bio-treatment of sulfate-laden wastewater and conversion to element sulfur[J]. Environmental Engineering, 2012, **30**(S2): 151-155.
[2] Liamleam W, Annachhatre A P. Electron donors for biological sulfate reduction[J]. Biotechnology Advances, 2007, **25**(5):

452-463.
[3] Luo H P, Fu S Y, Liu G L, et al. Autotrophic biocathode for high efficient sulfate reduction in microbial electrolysis cells[J]. Bioresource Technology, 2014, **167**: 462-468.
[4] Su W T, Zhang L X, Tao Y, et al. Sulfate reduction with electrons directly derived from electrodes in bioelectrochemical systems[J]. Electrochemistry Communications, 2012, **22**: 37-40.
[5] Blázquez E, Gabriel D, Baeza J A, et al. Treatment of high-strength sulfate wastewater using an autotrophic biocathode in view of elemental sulfur recovery[J]. Water Research, 2016, **105**: 395-405.
[6] 符诗雨, 刘广立, 骆海萍, 等. 微生物电解系统生物阴极的硫酸盐还原特性研究[J]. 环境科学, 2014, **35**(2): 626-632.
Fu S Y, Liu G L, Luo H P, et al. Characterization of biocatalysed sulfate reduction in a cathode of microbial electrolysis system[J]. Environmental Science, 2014, **35**(2): 626-632.
[7] Teng W K, Liu G L, Luo H P, et al. Simultaneous sulfate and zinc removal from acid wastewater using an acidophilic and autotrophic biocathode[J]. Journal of Hazardous materials, 2016, **304**: 159-165.
[8] Zhan G Q, Zhang L X, Li D P, et al. Autotrophic nitrogen removal from ammonium at low applied voltage in a single-compartment microbial electrolysis cell[J]. Bioresource Technology, 2012, **116**: 271-277.
[9] 周亚, 杨春. 生物电化学系统对 4-氯硝基苯的降解[J]. 化工进展, 2018, **37**(1): 375-380.
Zhou Y, Yang C. Degradation of 4-chloronitrobenzene by bioelectrochemical system[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, **37**(1): 375-380.
[10] Aulenta F, Reale P, Catervi A, et al. Kinetics of trichloroethene dechlorination and methane formation by a mixed anaerobic culture in a bio-electrochemical system[J]. Electrochimica Acta, 2008, **53**(16): 5300-5305.
[11] Coma M, Puig S, Pous N, et al. Biocatalysed sulphate removal in a BES cathode[J]. Bioresource Technology, 2013, **130**: 218-223.
[12] Xiang Y B, Liu G L, Zhang R D, et al. High-efficient acetate

- production from carbon dioxide using a bioanode microbial electrosynthesis system with bipolar membrane[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **233**: 227-235.
- [13] Ding A Q, Yang Y, Sun G D, *et al.* Impact of applied voltage on methane generation and microbial activities in an anaerobic microbial electrolysis cell (MEC) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **283**: 260-265.
- [14] Wang K, Sheng Y X, Cao H B, *et al.* A novel microbial electrolysis cell (MEC) reactor for biological sulfate-rich wastewater treatment using intermittent supply of electric field [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2017, **125**: 10-17.
- [15] Hu J P, Zeng C P, Liu G L, *et al.* Magnetite nanoparticles accelerate the autotrophic sulfate reduction in biocathode microbial electrolysis cells[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2018, **133**: 96-105.
- [16] Hou Y P, Luo H P, Liu G L, *et al.* Improved Hydrogen Production in the Microbial Electrolysis Cell by Inhibiting Methanogenesis Using Ultraviolet Irradiation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(17): 10482-10488.
- [17] LaBelle E V, Marshall C W, Gilbert J A, *et al.* Influence of acidic pH on hydrogen and acetate production by an electrosynthetic microbiome [J]. *PLoS One*, 2014, **9** (10): e109935.
- [18] 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.
- [19] Zhang X Y, Cheng S A, Wang X, *et al.* Separator characteristics for increasing performance of microbial fuel cells [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (21): 8456-8461.
- [20] Luo H P, Teng W K, Liu G L, *et al.* Sulfate reduction and microbial community of autotrophic biocathode in response to acidity[J]. *Process Biochemistry*, 2017, **54**: 120-127.
- [21] Logan B E, Hamelers B, Rozendal R, *et al.* Microbial fuel cells: methodology and technology[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(17): 5181-5192.
- [22] Finkelstein D A, Tender L M, Zeikus J G. Effect of electrode potential on electrode-reducing microbiota [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(22): 6990-6995.
- [23] Liang P, Fan M Z, Cao X X, *et al.* Evaluation of applied cathode potential to enhance biocathode in microbial fuel cells [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2009, **84**(5): 794-799.
- [24] Rozendal R A, Hamelers H V M, Molenkamp R J, *et al.* Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes[J]. *Water Research*, 2007, **41**(9): 1984-1994.
- [25] Gong Y M, Ebrahim A, Feist A M, *et al.* Sulfide-driven microbial electrosynthesis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(1): 568-573.
- [26] Sun D, Cheng S A, Zhang F, *et al.* Current density reversibly alters metabolic spatial structure of exoelectrogenic anode biofilms [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, **356**: 566-571.
- [27] Bond D R, Holmes D E, Tender L M, *et al.* Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments [J]. *Science*, 2002, **295**(5554): 483-485.
- [28] Wrighton K C, Virdis B, Clauwaert P, *et al.* Bacterial community structure corresponds to performance during cathodic nitrate reduction[J]. *ISME Journal*, 2010, **4**(11): 1443-1455.
- [29] Xing D F, Cheng S A, Logan B E, *et al.* Isolation of the exoelectrogenic denitrifying bacterium *Comamonas denitrificans* based on dilution to extinction [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, **85**(5): 1575-1587.
- [30] Ishii S, Suzuki S, Norden-Krichmar T M, *et al.* Microbial population and functional dynamics associated with surface potential and carbon metabolism [J]. *ISME Journal*, 2014, **8** (5): 963-978.
- [31] Rosenbaum M, Aulenta F, Villano M, *et al.* Cathodes as electron donors for microbial metabolism: Which extracellular electron transfer mechanisms are involved? [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(1): 324-333.
- [32] Sun L W, Toyonaga M, Ohashi A, *et al.* *Lentimicrobium saccharophilum* gen. nov., sp. nov., a strictly anaerobic bacterium representing a new family in the phylum *Bacteroidetes*, and proposal of *Lentimicrobiaceae* fam. nov. [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2016, **66** (7): 2635-2642.
- [33] LaBarge N, Yilmazel Y D, Hong P Y, *et al.* Effect of pre-acclimation of granular activated carbon on microbial electrolysis cell startup and performance [J]. *Bioelectrochemistry*, 2017, **113**: 20-25.
- [34] Sorokin D Y, Tourova T P, Muyzer G, *et al.* *Thiohalospira halophila* gen. nov., sp. nov. and *Thiohalospira alkaliphila* sp. nov., novel obligately chemolithoautotrophic, halophilic, sulfur-oxidizing gammaproteobacteria from hypersaline habitats [J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2008, **58**(7): 1685-1692.
- [35] Zhang G D, Feng S S, Jiao Y, *et al.* Cathodic reducing bacteria of dual-chambered microbial fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42**(45): 27607-27617.
- [36] Xiang Y B, Liu G L, Zhang R D, *et al.* Acetate production and electron utilization facilitated by sulfate-reducing bacteria in a microbial electrosynthesis system [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **241**: 821-829.
- [37] Byrne M E, Ball D A, Guerquin-Kern J L, *et al.* *Desulfovibrio magneticus* RS-1 contains an iron-and phosphorus-rich organelle distinct from its bullet-shaped magnetosomes [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, **107**(27): 12263-12268.
- [38] Zhou H H, Liu B F, Wang Q S, *et al.* Pulse electromagnetic fields enhance extracellular electron transfer in magnetic bioelectrochemical systems [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2017, **10**: 238.
- [39] Volbeda A, Charon M H, Piras C, *et al.* Crystal structure of the nickel-iron hydrogenase from *Desulfovibrio gigas* [J]. *Nature*, 1995, **373**(6515): 580-587.

CONTENTS

Cause and Effect Evaluation of PM _{2.5} During Three Red Alerts in Beijing from 2015 to 2016	LÜ Zhe, WEI Wei, ZHOU Ying, <i>et al.</i>	(1)
Effects of Emission Reductions of Key Sources on the PM _{2.5} Concentrations in the Yangtze River Delta	YU Yan, WANG Ze-hua, CUI Xue-dong, <i>et al.</i>	(11)
Health Benefit Analyses of the Clean Air Action Plan Implementation in Shanghai	DAI Hai-xia, AN Jing-yu, LI Li, <i>et al.</i>	(24)
Monitoring and Analysis of the Spatio-temporal Change Characteristics of the PM _{2.5} Concentration Over Beijing-Tianjin-Hebei and Its Surrounding Regions Based on Remote Sensing	CHEN Hui, LI Qing, LI Ying, <i>et al.</i>	(33)
Applicability of MODIS C006 Aerosol Products in a Typical Environmental Area of the Beijing-Tianjin-Hebei Region	WANG Hai-lin, LIU Qiong, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i>	(44)
Impact of Meteorological Factors on the Ozone Pollution in Hong Kong	ZHAO Wei, GAO Bo, LIU Ming, <i>et al.</i>	(55)
Transport Characteristics of PAN and O ₃ in the Lower Atmosphere of the Boundary Layer in Tianjin in Summer	YAO Qing, MA Zhi-qiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i>	(67)
Analysis of Pollution Characteristics and Sources of PM _{2.5} Chemical Components in Chengdu in Winter	WU Ming, WU Dan, XIA Jun-rong, <i>et al.</i>	(76)
Transport Pathways and Potential Sources of PM _{2.5} During the Winter in Zhengzhou	DUAN Shi-guang, JIANG Nan, YANG Liu-ming, <i>et al.</i>	(86)
Characteristics and Sources of Water-soluble Organic Carbon/Nitrogen in PM _{2.5} During Spring in Changzhou	LI Qing, HUANG Wen-qian, MA Shuai-shuai, <i>et al.</i>	(94)
Pollution Characteristics and Emission Factors of VOCs from Vehicle Emissions in the Tianjin Tunnel	SUN Lu-na, LIU Yan, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i>	(104)
Size Distribution and Carbon Component Characteristics of Atmospheric Particulate Matter from Motor Vehicles	MEI De-qing, ZHU Zong-ning, SUN Tian-shuo, <i>et al.</i>	(114)
Conversion Characteristics of Combustible Particles from Coal-fired Flue Gas in WFGD and WESP	YANG Liu, ZHANG Bin, WANG Kang-hui, <i>et al.</i>	(121)
Particle Removal Characteristics of an Ultra-low Emission Coal-fired Power Plant	RUAN Ren-hui, TAN Hou-zhang, DUAN Yu-feng, <i>et al.</i>	(126)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics and Fugitive Dust Emission of Building Sites in Beijing	ZHANG Li-kun, LI Ling-jun, JIANG Lei, <i>et al.</i>	(135)
Simultaneous Removal of Polychlorinated Dibenz- <i>p</i> -dioxins/dibenzofurans, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorinated Naphthalenes From Flues Gases From Coke Gas Burning Using Selective Catalytic Reduction Equipment	REN Mei-hui, FAN Yun, WANG Sheng, <i>et al.</i>	(143)
Space-Time Characteristics and Environmental Significance of the Stable Isotopes in Precipitation in the Gulang River Basin	GUI Juan, LI Zong-xing, FENG Qi, <i>et al.</i>	(149)
Spatial Distribution and Degradation of CDOM in the Minjiang River in Summer	CHENG Qiong, ZHUANG Wan-e, WANG Hui, <i>et al.</i>	(157)
Parallel Factor Analysis of Fluorescence Excitation Emission Matrix Spectroscopy of CDOM from the Mid-culture Period of Shrimp Ponds in a Subtropical Estuary	ZHU Ai-ju, SUN Dong-yao, TAN Ji, <i>et al.</i>	(164)
Spectral Characteristics and Sources of Dissolved Organic Matter With Different Relative Molecular Weight from Rainwater From Summer and Autumn in the Zhoucun Reservoir Based on UV-Vis and EEMs	ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(172)
Characteristics and Fouling Potential of Dissolved Organic Matter in a Stratified Source Water Reservoir	LI Kai, WANG Xiao-dong, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i>	(185)
Water-Air Interface CO ₂ Exchange Flux of Typical Lakes in a Mountainous Area of the Western Chongqing and Their Influencing Factors	LUO Jia-chen, NI Mao-fei, LI Si-yue	(192)
Reconstruction of Water Hyperspectral Remote Sensing Reflectance Based on Sparse Representation and Its Application	LI Yuan, LI Yun-mei, GUO Yu-long, <i>et al.</i>	(200)
Nitrification Rates and Pollution Characteristics of Sediments with Different Geomorphic Features in the Shiuli Stream, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, QUE Feng-xiang, XIONG Hong-bin, <i>et al.</i>	(211)
Distribution and Bioavailability of Phosphorus in Surface Sediments in Megalopolis: A Case Study of Chengdu	DING Yao, OUYANG Li-li, SHI Qing, <i>et al.</i>	(219)
Distribution and Fluxes of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Middle Reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou Section)	LI Qi-lu, CHENG Xiang-hui, ZHAO Zhen, <i>et al.</i>	(228)
Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Karst Groundwater System in a Strongly Industrial City	MIAO Ying, KONG Xiang-sheng, LI Cheng-zhan	(239)
Pollution Characteristic and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Groundwater of Shen-Fu New City in the Hunhe River Basin	ZHANG Shi-chao, YAO Hong, XIANG Xin-xin, <i>et al.</i>	(248)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives in Wastewater-Receiving Rivers in Beijing	FU Lu-jing, LI Yi-bing, QIAO Meng, <i>et al.</i>	(256)
Influence of the Coagulation Mechanism on the Coagulation Performances Using New Composite Coagulants: Role of the Raw Water Characteristics	QU Jiang-dong, XU Hui, XU Jian-kun, <i>et al.</i>	(263)
Indirect Photodegradation of Sulfamethoxazole in Water	LI Cong-he, CHE Xiao-wei, BAI Ying, <i>et al.</i>	(273)
Fabrication of the Heterojunction Photocatalyst MoS ₂ /BiOI and Its Investigation of Its Photocatalytic Reduction and Oxidation Activities	ZHANG Liang, ZHAO Chao-cheng, GAO Xian-yao, <i>et al.</i>	(281)
Nanoscale Zero-valent Copper-Activated Molecular Oxygen for the Degradation of Enrofloxacin in Water	NI Yong-jiong, CHENG Yong-qing, XU Meng-yuan, <i>et al.</i>	(293)
Adsorption of Cr(VI) in Water by Malfanite Modified with Different LDHs Coatings	ZHANG Xiang-ling, DENG Li-chu, FANG Chen-jia, <i>et al.</i>	(300)
Preparation of the Silane Monolayer on Magnetite Nanoparticles and Its Performance with Respect to Phosphate Removal from Water	XING Ming-chao, XIE Qiang, CHEN Shou-hui, <i>et al.</i>	(310)
Optimization of Dyeing Wastewater Treatment with New Eco-friendly Polysilicate Ferromanganese	TANG Li-peng, WEI Qun-shan, LÜ Qiang, <i>et al.</i>	(318)
Sulfate Reduction and Microbial Community of Autotrophic Biocathode in Response to Externally Applied Voltage	HU Jia-ping, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i>	(327)
Effect of Carbon Sources on the Accumulation of Endogenous Polymers and Denitrification in the O/A-F/F Mode	CUI You-wei, JIN Chang-lin, WANG Hao-han, <i>et al.</i>	(336)
Effect of the Influent C/P Ratio on the Nutrient Removal Characteristics of the SNEDPR System	ZHEN Jian-yuan, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i>	(343)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) Operations on the Nutrient Removal Characteristics of a SNEDPR System	WANG Xiao-xia, ZHEN Jian-yuan, ZHAO Ji, <i>et al.</i>	(352)
Denitrification and Phosphorus Removal from Low C/N Urban Sewage Based on a Post-Partial Denitrification AOA-SBR Process	GONG Xiu-zhen, YU De-shuang, YUAN Meng-fei, <i>et al.</i>	(360)
Startup and Stabilization of Nitrosation in an Anoxic-aerobic Continuous-flow Reactor with Granules	LI Dong, GUO Yue-zhou, LAO Hui-mei, <i>et al.</i>	(369)
Startup Strategies for the SNAD Granular Sludge Process at Low Temperature	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i>	(376)
Effect of the Sampling Scale and Number on the Heterogeneity of Soil Respiration in a Mixed Broadleaf-conifer Forest	YAN Jun-xia, SUN Qi, LI Jun-jian, <i>et al.</i>	(383)
Effects of the Crop Rotation on Greenhouse Gases from Flooded Paddy Fields	FENG Xi, JIANG Chang-sheng, PENG Xiao-le, <i>et al.</i>	(392)
Response of the Soil N ₂ O Emission and Ammonia-oxidizing Microorganism Community to the Maize Straw Return with Reducing Fertilizer in Purple Soil	HUANG Rong, GAO Ming, WANG Ying-yan, <i>et al.</i>	(401)
Community Structure of CO ₂ -fixing Soil Bacteria from Different Land Use Types in Karst Areas	ZHANG Shuang-shuang, JIN Zhen-jiang, JIA Yuan-hang, <i>et al.</i>	(412)
Composition and Predictive Functional Analysis of Rhizosphere Bacterial Communities in Riparian Buffer Strips in the Danjiangkou Reservoir, China	SUN Feng, TIAN Wei, ZHANG Fei, <i>et al.</i>	(421)
Migration and Transformation of Adsorbed Arsenic Mediated by Sulfate Reducing Bacteria	JIA Qian-qian, LI Wei, WANG Ya-nan, <i>et al.</i>	(430)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Contamination in Surface Farmland Soil Around a Lead and Zinc Smelter	WANG Yang-yang, LI Fang-fang, WANG Xiao-yang, <i>et al.</i>	(437)
Effect of a Mining and Smelting Plant on the Accumulation of Heavy Metals in Soils in Arid Areas in Xinjiang	YANG Wei-guang, WANG Mei-e, CHEN Wei-ping	(445)
Assessment of the Speciation and Pollution of Heavy Metals in Paddy Soils from the Jiulong River Basin	LIN Cheng-qi, HUANG Hua-bin, HU Gong-ren, <i>et al.</i>	(453)
Characteristics of Stable Mercury Isotopic Compositions in the Food Web of the Caohai Lake	XU Yi-yuan, HE Tian-rong	(461)
Interaction of Cd and Zn Affecting the Root Morphology and Accumulation of Heavy Metals in <i>Sedum aizoon</i>	GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, YANG Jun, <i>et al.</i>	(470)
Effects of Different Concentrations of Lanthanum on the Growth and Uptake of Pb by Maize Grown Under Moderate Lead Stress	WANG Qi-fan, GUO Wei, CHANG Qing, <i>et al.</i>	(480)
Distribution and Bioaccumulation Characteristics of Cadmium in Fish Species from the Longjiang River in the Guangxi Autonomous Region	WANG Jun-neng, ZHAO Xue-min, HU Guo-cheng, <i>et al.</i>	(488)
Influence of Six Digestion Methods on the Determination of Polystyrene Microplastics in Organisms Using the Fluorescence Intensity	ZOU Ya-dan, XU Qing-qing, ZHANG Ge, <i>et al.</i>	(496)
Preparation of a Nutritional Slow-release Packing Material with Function Microorganisms and Its Characteristics Evaluation	FENG Ke, XU Dan-hua, CHENG Zhuo-wei, <i>et al.</i>	(504)