

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.5

第40卷 第5期

目次

2016年10~11月期间北京市大气颗粒物污染特征与传输规律	张晗宇,程水源,姚森,王晓琦,张俊峰(1999)
餐饮排放有机颗粒物的质量浓度、化学组成及排放因子特征	王红丽,景盛翱,乔利平(2010)
泰山顶(1534 m)夏季气溶胶粒径分布特征	沈利娟,王红磊,银燕,陈魁,陈景华,施双双(2019)
郑州-新乡冬季PM _{2.5} 中元素浓度特征及其源分析	闫广轩,张朴真,黄海燕,高雅,张靖雯,宋鑫,张佳羽,李怀刚,曹治国,姜继韶,樊静,王跃思,金彩霞(2027)
我国PM _{2.5} 浓度分阶段改善目标情景分析	贺晋瑜,燕丽,王彦超,雷宇,汪旭颖(2036)
安阳市典型工业源PM _{2.5} 排放特征及减排潜力估算	杜小申,燕丽,贺晋瑜,汪旭颖,王克,张瑞芹(2043)
郑州市典型工业炉窑细颗粒物排放特征及清单	赵庆炎,韩士杰,张铁舜,杨留明,张瑞芹,燕启社(2052)
2015年南京市城区挥发性有机物组成特征及大气反应活性	乔月珍,陈凤,赵秋月,刘倩(2062)
兰州市化石燃料燃烧源排放VOCs的臭氧及二次有机气溶胶生成潜势	刘镇,朱玉凡,郭文凯,刘晓,陈强(2069)
12种常见落叶果树BVOCs排放清单和排放特征	李双江,袁相洋,李琦,冯兆忠(2078)
我国典型陆地生态系统水化学离子特征及空间分布	黄丽,张心昱,袁国富,朱治林,唐新斋,孙晓敏(2086)
我国典型区域地表水环境中抗生素污染现状及其生态风险评价	刘昔,王智,王学雷,李珍,杨超,厉恩华,位慧敏(2094)
我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价	范博,王晓南,黄云,李霖,高祥云,李雯雯,刘征涛(2101)
大连海域入海污染源中PFASs的赋存、输入通量和季节特征	陈虹,韩建波,张灿,程嘉熠(2115)
干旱内陆河流域降水稳定同位素的时空特征及环境意义	袁瑞丰,李宗省,蔡玉琴,邹海明(2122)
柳林泉域岩溶地下水区域演化规律及控制因素	黄奇波,覃小群,刘朋雨,程瑞瑞,李腾芳(2132)
崇左响水地区岩溶地下水主要离子特征及控制因素	周巾枚,蒋忠诚,徐光黎,覃小群,黄奇波,张连凯(2143)
三峡水库水体溶解磷与颗粒磷的输移转化特征分析	秦延文,韩超南,郑丙辉,马迎群,杨晨晨,刘志超,张雷,赵艳民(2152)
三峡水库蓄水至175 m后干流沉积物磷蓄积特征及释放潜力	黎睿,潘婵娟,汤显强,肖尚斌,李青云,杨文俊(2160)
不同水期洞庭湖水体中磷分布特征及影响因素	李莹杰,王丽婧,李虹,欧阳美凤(2170)
巢湖十五里河沉积物磷平衡浓度对外源磷的响应及释放风险	李如忠,鲍琴,戴源(2178)
闽江上游溪流沉积物有机磷空间分布及其环境意义分析	徐健,袁旭音,叶宏萌,张晓辉,周慧华,韩年(2186)
生态工程综合治理系统对农业小流域氮磷污染的治理效应	蒋倩文,刘锋,彭英湘,王华,姚燃,李红芳,罗沛,刘新亮,吴金水(2194)
太湖流域河流沉积物重金属分布及污染评估	张杰,郭西亚,曾野,邓建才(2202)
三峡水库支流汝溪河口水体汞的时空变化特征	马尉斌,陈秋禹,尹德良,孙涛,王永敏,王定勇(2211)
多功能型城市人工湿地水体汞分布特征及其量变分析	刘伟豪,王永敏,樊宇飞,吕东威,王定勇(2219)
不同类型城市人工湿地水体汞的分布特征	樊宇飞,刘伟豪,孙涛,苑萌,吕东威,李先源,王永敏,王定勇(2226)
微塑料对河口沉积物抗生素抗性基因的影响	黄福义,杨凯,张子兴,苏建强,朱永官,张娟(2234)
上海市郊道路地表径流多环芳烃污染特征对比及源解析	吴杰,熊丽君,吴健,沙晨燕,唐浩,林匡飞,李大雁,沈城(2240)
异龙湖不同湖区浮游植物群落特征及其与环境因子的关系	王振方,张玮,杨丽,徐玉萍,赵凤斌,王丽卿(2249)
水库热分层期藻类水华与温跃层厌氧成因分析	刘雪晴,黄廷林,李楠,杨尚业,李扬,徐进,王涵玥(2258)
绿狐尾藻对铜绿微囊藻和羊角月牙藻的抑藻效应	毕业亮,吴诗敏,周思宁,吴尚华,宿辉,白志辉,徐圣君(2265)
紫外/亚硫酸钠还原降解三氯乙酰胺的效能	伏芝萱,郭迎庆,楚文海(2271)
UV降解水溶液中拉法辛的影响因素及机制	吕娟,许志伟,王言(2278)
铝代水铁矿协同吸附砷的机制	黄博,郭朝晖,肖细元,彭驰,朱惠文,史磊,阳安迪(2287)
新型材料磁性氧化铁的除氟效能	方文侃,李小娣,方菁,吴德意(2295)
羧基改性阴极对微生物电合成系统产乙酸性能的影响机制	祁家欣,曾翠平,骆海萍,刘广立,张仁铎,卢耀斌(2302)
基于分区供氧与溶解氧调控的低C/N比污水短程硝化反硝化	吴春雷,荣懿,刘晓鹏,史会欣,章武首,金鹏康,马文伟(2310)
不同COD浓度下低基质厌氧氨氧化的启动特征	马艳红,赵智超,安芳娇,黄利,师晓娟,慕浩,陈永志(2317)
15℃SBBR短程硝化快速启动和稳定运行性能	孙艺齐,卞伟,李军,赵青,王文啸,梁东博,吴耀东(2326)
长期低聚磷条件对AO-SBR系统Accumulibacter代谢特性的影响	王少坡,李柱,赵乐丹,于静洁,赵明,郑胜达,孙力平(2333)
厌氧氨氧化颗粒污泥EPS及其对污泥表面特性的影响	杨明明,刘子涵,周杨,祁菁,赵凡,郭劲松,方芳(2341)
HN-AD菌生物强化接触氧化工艺处理猪场沼液	刘向阳,张千,吴恒,李宸,唐健泓,封丽,肖芃颖,赵天涛(2349)
温度对自养型同步脱氮工艺处理猪场废水厌氧消化液性能及微生物群落的影响	黄方玉,邓良伟,杨红男,杨含,肖友乾,王兰(2357)
城市污水处理系统真核微生物群落特性与地域性差异	秦文韬,张冰,孙晨翔,陈湛,文湘华(2368)
三江平原湿地开垦对土壤微生物群落结构的影响	王娜,高婕,魏静,刘颖,庄绪亮,庄国强(2375)
亚高山湖群中真菌群落的分布格局和多样性维持机制	刘晋仙,李鑫,罗正明,王雪,暴家兵,柴宝峰(2382)
生物质炭对双季稻田土壤反硝化功能微生物的影响	刘杰云,邱虎森,王聪,沈健林,吴金水(2394)
地膜覆盖和施肥对菜地CH ₄ 排放的影响	倪雪,江长胜,陈世杰,李晓茜,石孝均,郝庆菊(2404)
亏缺灌溉对冬小麦农田温室气体排放的影响	王晓云,蔡焕杰,李亮,徐家屯,陈慧(2413)
不同施肥模式对热区晚稻田CH ₄ 和N ₂ O排放的影响	田伟,伍延正,汤水荣,胡玉麟,赖倩倩,文冬妮,孟磊,吴川德(2426)
周期性变温对紫色土有机碳矿化的影响	曾蔓蔓,慈恩,樊晶晶,李江文,翁吴璐,李松(2435)
广西高镉异常区水田土壤Cd含量特征及生态风险评价	宋波,王佛鹏,周浪,吴勇,庞瑞,陈同斌(2443)
超富集植物藿香蓿(Ageratum conyzoides L.)对镉污染农田的修复潜力	张云霞,宋波,宾娟,周子阳,陈记玲,陈同斌(2453)
种植油菜麦评价多环芳烃污染土壤的农用风险	焦海华,郭佳佳,张婧旻,张晓霞,茹文明,白志辉(2460)
土壤重金属累积对土地利用与景观格局的响应	舒心,李艳,李锋,冯靖仪,沈嘉瑜,史舟(2471)
某区生活垃圾焚烧发电厂周边及厂区内土壤中重金属元素的污染特征及评价	吕占禄,张金良,陆少游,邹天森,刘凯,张晗,谷亚亚(2483)
《环境科学》征订启事(2018)	《环境科学》征稿简则(2042)
信息(2114, 2348, 2393)	

羧基改性阴极对微生物电合成系统产乙酸性能的影响机制

祁家欣, 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 510006)

摘要:微生物电合成系统(microbial electrosynthesis systems, MESs)可利用微生物将二氧化碳转化为有机化合物, 有望实现温室气体的资源化利用, 然而, 其合成效率仍需进一步提高. 本研究通过电化学还原重氮盐反应将特定的官能团—COOH 接枝到碳布电极表面, 探究改性阴极对于 MESs 性能的影响. 结果发现, 经—COOH 改性的阴极材料亲水性显著提高, 而循环伏安扫描电流变弱. MESs 在启动阶段性能差异最大, 运行 48 h, 改性组 CA-H、CA-M、CA-L 的产氢速率是 CK 的 21.45、28.60 和 22.75 倍; 运行 120 h, CA-H、CA-M 和 CA-L 的乙酸累积浓度是 CK 的 2.01、2.43 和 1.44 倍. MESs 运行 324 h 后, 各阴极的电化学活性无明显差异, 生物膜蛋白量无明显差异($\sim 0.47 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$). 阴极生物膜的群落结构分析发现, 属水平上由 *Acetobacterium*、*norank_p_Saccharibacteria* 和 *Thioclava* 占据主导, 总相对丰度占到 59.6% 到 82.1%; 各阴极之间产乙酸功能菌 *Acetobacterium* 的相对丰度差别不大(31.3% ~ 40.1%), 而消耗乙酸的 *norank_p_Saccharibacteria* 属在 CA-H、CA-M、CA-L 和 CK 的相对丰度分别为: 16.1%、24.6%、31.1% 和 37.5%. 羧基改性阴极对 MESs 的启动阶段影响较大, 可为 MESs 的快速启动提供新的思路.

关键词:微生物电合成系统(MESs); 阴极; 羧基改性; 生物膜; 产乙酸

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)05-2302-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201808250

Impact Mechanisms of Carboxyl Group Modified Cathode on Acetate Production in Microbial Electrosynthesis Systems

QI Jia-xin, 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 510006, China)

Abstract: Microbial electrosynthesis systems (MESs) can convert carbon dioxide into added value compounds using microorganisms as catalyst, which is expected to help achieve conversion of greenhouse gases into resources. However, the synthetic efficiency of MESs is far behind the industry requirements. In this study, carbon cloth surfaces were bonded with carboxyl groups by electrochemical reduction of aryl diazonium salts and then used as a cathode in MESs reactors. The results showed that the hydrophilicity of the carbon cloth surfaces improved after the carboxyl groups were modified. However, weaker current of cyclic voltammetry was obtained in the modified cathode. Significant differences were observed between modified (CA-H, CA-M, CA-L) and non-modified cathode (CK) during the start-up period. After 48h, the hydrogen production rate of CA-H, CA-M, CA-L was 21.45, 28.60, and 22.75 times higher than CK. After 120h, the acetate accumulation concentration of CA-H, CA-M, CA-L was 2.01, 2.43, and 1.44 times higher than CK. After 324h, there was little difference in the electrochemical activity of cathodic biofilm and protein content (about $0.47 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) in all groups. The analysis of the community structure of cathodic biofilm showed that, in the genus level, *Acetobacterium*, *Norank_p_Saccharibacteria*, and *Thioclava* were the dominant species, accounting for 59.6% to 82.1%. There was little difference in the relative abundance of *Acetobacterium* in all groups (31.3% to 40.1%). However, the relative abundance of *norank_p_Saccharibacteria* in CA-H, CA-M, CA-L, and CK were 16.1%, 24.6%, 31.1%, and 37.5%, respectively. The carboxyl modified cathode had a great influence on the start-up stage of MESs, which could be a new idea for the rapid start-up of MESs.

Key words: microbial electrosynthesis systems (MESs); cathode; carboxyl group modified; biofilm; acetate production

微生物电合成系统(microbial electrosynthesis systems, MESs)是利用电活性微生物作为催化剂在阴极表面获得电子, 将二氧化碳(CO_2)还原成有机化合物的一种新型微生物技术^[1,2]. 这一过程既能减缓温室效应, 也能解决能源紧缺问题, 引起了广泛关注.

但是, MESs 合成乙酸的效率远低于工业界的要求^[3~8]. 目前提高其合成效率主要有以下 4 点思路: ①优化基质, 如在基质中添加钨酸盐^[9]; ②改

进反应器设计^[10,11]; ③改进运行条件, 如改变基质的 pH 值、外加电压/电势^[11]; ④优化接种液, 如使用富集产乙酸菌群的接种液^[12]; ⑤电极材料表面

收稿日期: 2018-08-30; 修订日期: 2018-12-08

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: 祁家欣(1994~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水土环境污染修复, E-mail: qijx3@mail2.sysu.edu.cn

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

改性等等. 其中电极材料表面改性是最为常见的思路. 一般而言, 电极材料表面改性的方法总结如下: ①化学浸泡或加热等预处理^[13]; ②高导电性或高生物亲和性的聚合物接枝电极表面^[14~16]; ③增加电极表面的三维结构^[17,18]; ④纳米金属或金属接枝电极表面^[14,19]. 参考阳极电极材料的表面改性方法^[20], 这些改性手段主要是通过改进以下 3 个方面: ①导电性; ②生物亲和性; ③活性反应位点, 以达到提高微生物电合成系统合成效率的目的.

电化学还原重氮盐是一种简单稳定的反应, 通过电化学还原将特定的官能团接枝到电极表面进行改性^[21~23]. 该电极表面改性方法已经成功应用在阳极电极材料, 提高了微生物燃料电池(MFC)的电流输出^[22,24]. Guo 等^[22]利用电化学还原重氮盐反应使—OH接枝到玻碳(GC)电极表面. 结果表明, —OH接枝电极组建的 MFC, 电流有显著的提高, 推测这是由于—OH的接枝提高了电极表面的亲水性, 微生物更容易黏附在电极表面, 形成更紧密的生物膜, 富集更多的电活性微生物.

本研究首次通过电化学还原重氮盐反应将亲水性官能团—COOH接枝到碳布电极表面, 随后将其作为固体阴极组建 MESs 产乙酸, 探究阴极表面的亲水性强弱对于 MESs 的影响, 以期对 MESs 的快速启动提供新的思路.

1 材料与方法

1.1 碳布的预处理以及改性方法

阴阳极电极材料均为碳布(CC, 50 mm × 45

mm). 所有碳布首先在丙酮溶液中浸泡过夜(24 h)去除表面杂质, 用纯水冲洗 3 次之后, 在 100℃ 的烘箱中干燥 3 h. 然后将碳布分别先后浸没在 1 mol·L⁻¹ HCl 和 NaOH 溶液中热水浴 1 h, 用纯水冲洗 3 次之后, 在 100℃ 的烘箱中干燥 3 h.

通过电化学还原重氮盐反应^[22]将特定的官能团—COOH接枝到碳布电极表面(图 1). 具体来说, 首先是 5 mmol·L⁻¹ 的 4-氨基苯甲酸和 NaNO₂ 溶解在 0.5 mol·L⁻¹ HCl 溶液中, 溶解过程不间断通入氮气(N₂) 30 min, 以去除溶解氧. 然后使用电化学工作站(CHI660, 上海晨华, 中国)进行电化学还原重氮盐反应, 阴极电势设定为 -0.6 V (v. s. Hg/HgCl₂, 0.241 V), 采用三电极体系, 甘汞电极作为参比电极, 碳布作为工作电极, 铂电极作为对电极. 在电化学工作站软件上显示通过流路的电荷量分别达到 0.006、0.03 和 0.15 C 时, 停止电化学还原重氮盐反应. 随后, 改性电极用纯水冲洗 3 次之后, 自然晾干. 改性电极按照在进行电化学还原重氮盐反应时通过流路电荷量的大小依次命名为: CA-L、CA-M 和 CA-H, 未改性电极命名为 CK, 每个处理包含 3 个平行.

1.2 改性电极表面性质的表征手段

(1) X 射线光电子能谱(XPS) 使用 XPS (Thermo ESCALAB 250XI, 美国)分析电极表面的元素组成. 碳布材料经过冷冻干燥去除表面水分, 使用 XPS 获得光电子能谱图, 分析电极表面的元素组成.

(2) 接触角 使用全自动接触角仪 [Kruss

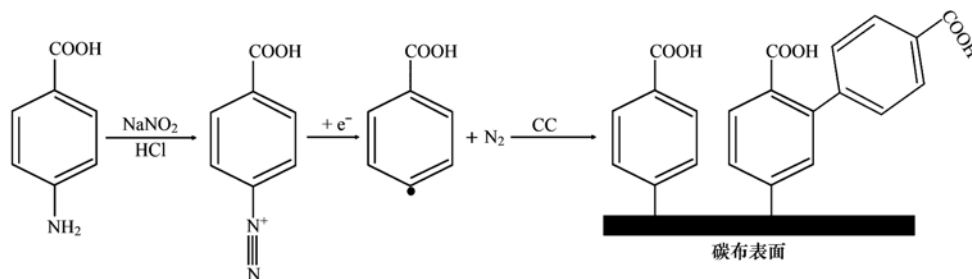


图 1 电化学还原重氮盐的反应过程

Fig. 1 Reaction process of electrochemical reduction of aryl diazonium salts

(DSA100), 德国]测量纯水在电极材料表面的接触角. 碳布材料平整放置在载玻片上, 全自动接触角仪软件设置液滴大小为 10 μL, 设置测量方法为悬滴法. 将液滴滴在碳布材料表面, 软件自动捕捉图像数据. 手动调整基线, 软件自动读取并记录接触角大小.

(3) 循环伏安扫描(CV) 使用电化学工作站(CHI1000B, 中国)开展循环伏安扫描, 测定电极表面

的电子传递效率. 扫描条件: 采用三电极体系, 甘汞电极作为参比电极, 碳布作为工作电极, 铂电极作为对电极. 纯电化学体系的基质为: 以 0.2 mol·L⁻¹ KCl 水溶液为溶剂, 0.1 mmol·L⁻¹ K₃[Fe(CN)₆]溶于 0.2 mol·L⁻¹ 的 KCl 电解质溶液中. 扫描范围是 -0.1 ~ 0.6 V, 扫描速度是 5 mV·s⁻¹.

1.3 MESs 反应器的启动和运行

采用先前报道的反应器装置设计^[25,26], 阴极的

接种菌种为先前报道中驯化成功的产乙酸混合菌群^[25], 阳极的接种菌种为驯化成功的 MECs 中阳极的产电混合菌群^[27]. 反应器运行时, 阴阳极液的体积均为 140 mL, 阴阳极液成分和先前的报道一致^[25], 阴极液的 pH 调节为 6. 反应器阴极连接 10 Ω 电阻, 并连接直流电源负极, 反应器阳极连接直流电源正极. 直流电源 (Itech, IT6720, 中国) 施加的电压为 1.1 V. 阴极室每 24 h 通入纯 CO_2 气体 10 min, 除了启动周期长度为 8 d, 稳定时候的每个周期缩短到 3 d.

1.4 MESs 反应器性能和生物膜表征手段

(1) 电流 数据自动采集器 (Model M2700, module M7708, Keithley Instruments, 美国) 连接 10 Ω 电阻, 采集电阻两端的电压变化, 经过如下公式计算得到电流变化:

$$I = \frac{U}{R}$$

式中, I 为电流, 单位 A, U 为电阻两端的电压, 单位 V, R 为电阻, 单位 Ω .

(2) 高效液相色谱 (HPLC) 阴极室乙酸的浓度由 HPLC (EC2006, 大连依利特, 中国) 测定, 色谱柱为有机酸分析柱 [SinoChrom ODS-BP (4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 μm), 大连依利特, 中国], 流动相为 0.09 mmol $\cdot$ L⁻¹ K_2HPO_4 水溶液, 流速为 0.8 mL $\cdot$ min⁻¹, 进样量 10 μL , 检测波长 210 nm, 柱温 35 $^\circ\text{C}$.

(3) 循环伏安扫描 (CV) 使用电化学工作站开展循环伏安扫描, 测定生物膜的电传递效率. 在反应器运行结束时, 开展循环伏安扫描, 采用三电极体系, 甘汞电极作为参比电极, 阴极碳布作为工作电极, 铂电极作为对电极. 扫描范围设定为 -0.8 ~ 0.4 V (v. s. Hg/HgCl₂, 0.241 V), 扫描速度为 1 mV $\cdot$ s⁻¹.

(4) 16S rRNA 基因高通量测序 阴极接种液样品充分混匀后, 取 10 mL 菌液放入灭菌的 15 mL 离心管中, 经 4 000 r $\cdot$ min⁻¹ 离心 5 min 后收集菌体. 阴极生物膜样品剪取阴极电极 (25 mm $\times$ 45 mm 大小), 放入灭菌的 50 mL 离心管中. 使用引物 338F (ACTCCTACGGGAGGCAGCA) 和 806R (GGACTACHVGGGTWTCTAAT) 用于 PCR 扩增. 在 I-Sanger 生信云平台进行分析.

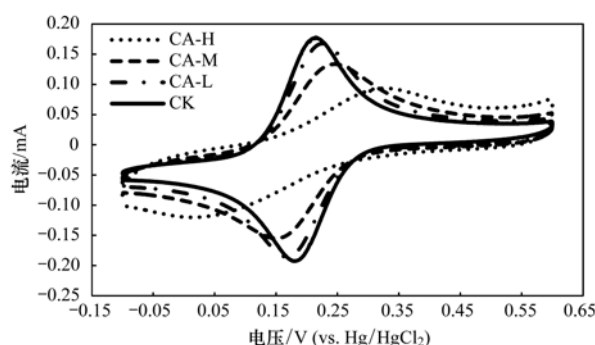
(5) 蛋白量 使用考马斯亮蓝法测定阴极生物膜上的蛋白量. 考马斯亮蓝溶液的配制: 将 100 mg 考马斯亮蓝 G-250 溶于 50 mL 95% 乙醇, 加入 100 mL 85% 的磷酸, 然后用蒸馏水补充至 200 mL. 在阴极的左上角取下 0.5 cm $\times$ 1 cm 大小的生物膜, 经无菌水清洗后放置在 5 mL 离心管中, 加 3 mL 的

1 mol $\cdot$ L⁻¹ NaOH, 使用最大转数在漩涡振荡器上振荡 10 min, 以促进生物膜上蛋白溶解, 随后在 4 000 r $\cdot$ min⁻¹ 离心 5 min 收集上清液 1 mL. 上清液加入 5 mL 考马斯亮蓝溶液, 使用 2 档转数在漩涡振荡器上振荡混匀 5 min, 显色后在紫外分光光度计读取吸光值, 检测波长为 595 nm.

2 结果与讨论

2.1 电极表面的元素以及亲水性变化

采用 XPS 检测电化学还原改性前后电极表面元素的变化, 结果如表 1 所示, 电极表面元素主要为 C、N 和 O, CA-L、CA-M、CA-H 和 CK 的 O 元素相对含量分别为: 7.97%、13.73%、4.14% 和 5.79%. 除了 CA-H, O 元素比例随着电化学还原重氮盐反应中通过流路的电荷量增加而增加. 在 CA-H 中, 可能是由于电化学还原重氮盐反应中通过流路的电荷量比较大, 电极表面覆盖了多层 -Ar-COOH 有机层, 使得 O 元素的相对含量值较低^[28]. 通过测定纯水在各电极材料表面的接触角, 发现接触角的大小随着通过流路的电荷量增加而减少 (即 CA-H > CA-M > CA-L > CK), 纯水在 CA-H 电极表面的接触角等于 0, 表明经电化学还原改性后, 电极的亲水性显著增强. 电极材料表面的元素组成和接触角的测量结果表明: -COOH 已通过电化学还原重氮盐反应成功接枝到电极表面. 循环伏安扫描结果显示 (图 2), 在相同电压下电流的大小顺序为: CK = CA-L > CA-M > CA-H. 随着通过流路的电荷量的增加, 电极表面电子传递效率呈现降低的趋势. 这是由于电化学还原重氮盐反应中, 电极材料的表面覆盖了有机层 -Ar-COOH, 而且随着通过流路的电荷量的增加, 电极表面覆盖的 -Ar-COOH 浓度增加, 改变了碳布表面的电化学性质^[28], 导致电极表面电子传递效率的降低.



扫描条件: 纯电化学体系的基质为 0.1 mmol $\cdot$ L⁻¹ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶在 0.2 mol $\cdot$ L⁻¹ 的 KCl 电解质溶液, 扫描范围为 -0.1 ~ 0.6 V, 扫描速度 5 mV $\cdot$ s⁻¹

图 2 各电极的循环伏安扫描结果

Fig. 2 Cyclic voltammograms (CV) of electrode

表 1 电极材料表面的元素组成以及接触角(纯水)测量结果
Table 1 Elemental composition and hydrophobicity of electrode surfaces

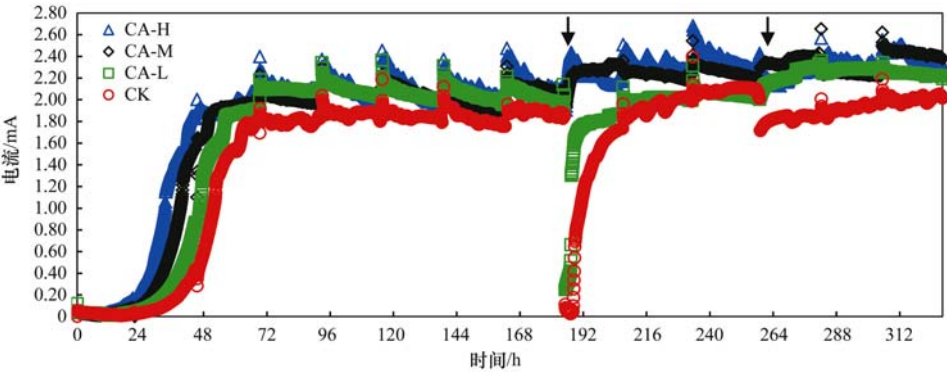
项目	元素组成/%			接触角/(°)
	C	N	O	
CK	92.81	1.40	5.79	146.85
CA-L	90.77	1.26	7.97	143.69
CA-M	84.20	2.08	13.73	16.90
CA-H	94.84	1.02	4.14	0

2.2 微生物电合成系统的性能

2.2.1 不同电极组建的 MESs 产电性能和初始阴极电势

外加电压为 1.1 V 时, MESs 反应器从启动到稳定阶段的电流曲线如图 3 所示. 在 0 ~ 72 h 期间, 电流从 0 上升到 2 mA; 在 60 ~ 324 h 期间, 电流均稳定在 2 mA 左右, 表明阴极表面形成了稳定的生物

膜. 在 MESs 反应器启动阶段(0 ~ 72 h), CA-H、CA-M、CA-L 和 CK 在 48 h 的电流密度分别是 (0.74 ± 0.09) 、 (0.73 ± 0.08) 、 (0.56 ± 0.13) 和 $(0.16 \pm 0.10) \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 误差来源于 3 个平行样品. 改性电极组建的 MESs (改性组) 比未改性电极组建的 MESs (未改性组) 在更短的时间内达到了更高的电流密度. 先前的研究表明, 微生物电化学系统的产电性能和电极表面的生物膜有密切关系^[29,30]. 相比未改性组, 亲水性更强的改性电极表面加速了微生物的附着, 减少了从启动到稳定所需的时间^[31]. 在 MESs 的稳定运行阶段(72 ~ 324 h), CA-H、CA-M、CA-L 和 CK 的平均电流密度分别是 (0.85 ± 0.03) 、 (0.85 ± 0.05) 、 (0.79 ± 0.05) 和 $(0.77 \pm 0.05) \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 改性组的电流密度比未改性组的稍高.



箭头表示阴阳极基质的更换和一个周期的结束

图 3 MESs 的输出电流随时间变化曲线

Fig. 3 Current generation in different MESs

MESs 在启动期的阴极电势变化如图 4 所示. CA-H、CA-M、CA-L 和 CK 的初始阴极电势分别为: -670.6、-586.6、-525.9 和 -451.7 mV, 阴极材料表面的亲水性越强, 启动期的阴极电势越低, 推测可能是因为亲水性的增强, 阴极液与电极表面的接触更加充分, 进而使得电化学活性微生物更容易附着在电极表面^[32].

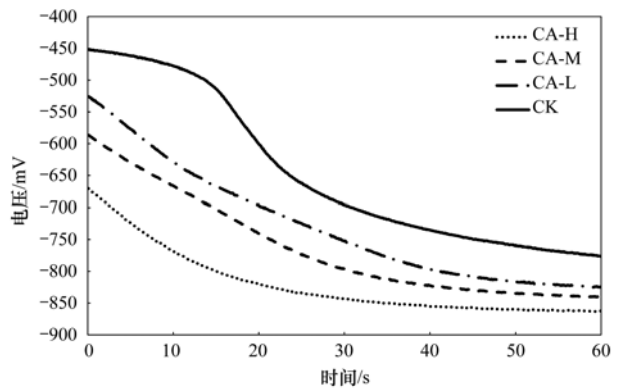


图 4 采用改性与未改性阴极启动的 MESs 在启动期的阴极电势

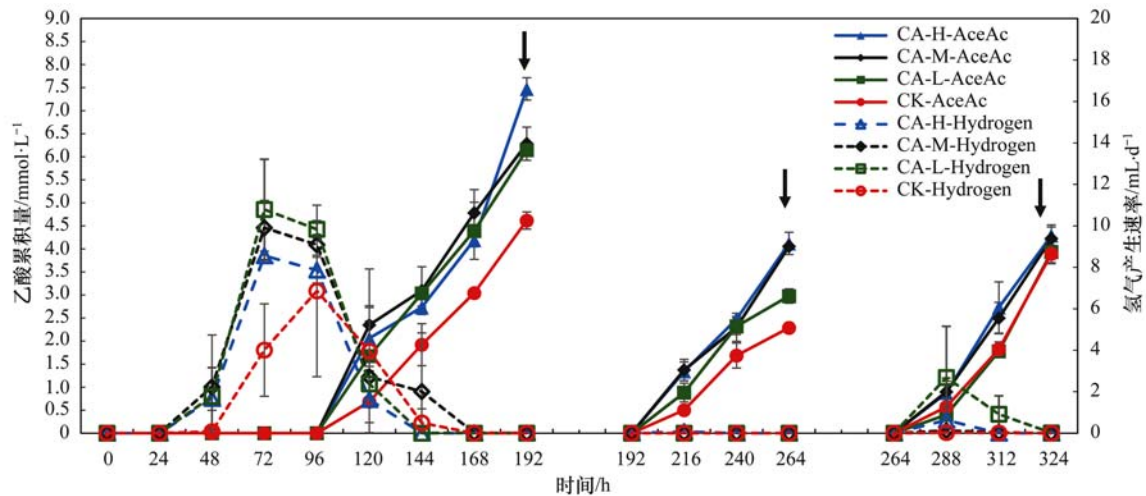
Fig. 4 Cathodic potentials in different MESs

at the start-up period

2.2.2 MESs 的产氢产乙酸性能

MESs 从启动到稳定阶段的产氢速率以及乙酸累积浓度如图 5 所示. 在第一周期的 2 d(48 h), 反应器的电流从 0 逐渐上升到 2 mA 后, 首先检测到反应器中有氢气的产生, 此时没有检测到乙酸. MESs 的产氢速率在 96 h 达峰值, 120 h 开始下降, 此时首次检测到乙酸的产生. 先前的研究认为, 理论上当电极电势为 -410 mV(vs. SHE)时, 阴极微生物可以利用电极上的电子产生氢气, 但是实际需要更低的电势^[1,4], 理论上当电极电势为 -280 mV(vs. SHE)时, 阴极微生物可以利用电极上的电子产生乙酸, 但实际所需的电势远远低于此数值^[8,26,33,34]. 在实际研究中, 阴极电势在 -400 ~ -1 100 mV(vs. SHE)之间均有报道. 在本研究中, MESs 生物阴极先产生氢气, 后产生乙酸; 而且随着乙酸的生成, 氢气的产生速率逐渐下降为 0, 说明阴极生物膜逐渐形成并对氢气有极高的利用和转化效率, 进而推断阴极微生物是利用氢气作为电子传递体^[35].

在各个 MESs 反应器之间, 改性组和未改性组



箭头表示阴阳极基质的更换, 周期的结束

图5 采用改性与未改性阴极组建的 MESs 的产氢速率和产乙酸累积量

Fig. 5 Hydrogen production rate and acetate concentration accumulation in different MESs

的产氢产乙酸性能存在一定的差异. 改性组在 48 h 开始检测到氢气的产生, CA-H、CA-M 和 CA-L 在 48h 的平均产氢速率分别是: (1.67 ± 0.57) 、 (2.23 ± 2.51) 和 (1.77 ± 1.39) $\text{mL} \cdot \text{d}^{-1}$, 而 CK 对应的平均产氢速率只有 (0.08 ± 0.08) $\text{mL} \cdot \text{d}^{-1}$. CA-H、CA-M、CA-L 的产氢速率分别是 CK 的 21.45、28.60 和 22.75 倍. 改性组 MESs 在 72 h 获得最大产氢速率, CA-H、CA-M 和 CA-L 的平均产氢速率分别是: (8.56 ± 0.22) 、 (9.91 ± 1.32) 和 (10.79 ± 2.42) $\text{mL} \cdot \text{d}^{-1}$. 而 CK 的则是 (4.01 ± 2.23) $\text{mL} \cdot \text{d}^{-1}$, 在 96 h 时 CK 的平均产氢速率才达到最大, 为 (6.86 ± 4.14) $\text{mL} \cdot \text{d}^{-1}$.

运行 120 h, 所有 MESs 反应器开始检测到乙酸的产生, CA-H、CA-M、CA-L 和 CK 的乙酸累积浓度分别是: (2.06 ± 0.37) 、 (2.35 ± 0.42) 、 (1.67 ± 0.32) 和 (0.68 ± 0.46) $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. CA-H、CA-M 和 CA-L 的乙酸累积浓度是 CK 的 2.01、2.43 和 1.44 倍. 第一周期结束 (192 h), CA-H、CA-M、CA-L 和 CK 的乙酸累积浓度分别是 (7.47 ± 0.24) 、 (6.28 ± 0.36) 、 (6.14 ± 0.04) 和 (4.61 ± 0.19) $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相比 CK, CA-H、CA-M 和 CA-L 分别提高了 61.92%、36.12% 和 33.13%. 第二周期结束 (264 h), CA-H、CA-M、CA-L 和 CK 的乙酸累积浓度分别是 (4.12 ± 0.24) 、 (4.05 ± 0.02) 、 (2.98 ± 0.16) 和 (2.29 ± 0.08) $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相比 CK, CA-H、CA-M 和 CA-L 分别提高了 80.09%、77.18% 和 30.16%. 第三周期结束 (324 h), CA-H、CA-M、CA-L 和 CK 的乙酸累积浓度分别是 (4.29 ± 0.23) 、 (4.22 ± 0.25) 、 (3.93 ± 0.26) 和 (3.89 ± 0.19) $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 相比 CK, CA-H、CA-M 和 CA-L 分别提高了 10.25%、8.53% 和 1.08%. 随着周期的增加,

不同 MESs 反应器之间产乙酸的性能差异越来越小, 因此可以推断, 阴极亲水性的增加会促进微生物在电极表面的初始附着, 从而强化 MESs 的产乙酸性能.

2.3 阴极生物膜的表征

2.3.1 循环伏安法扫描分析

运行 324 h 后, 将 MESs 各阴极进行循环伏安扫描分析, 结果如图 6 所示. 由循环伏安曲线可知, 对比非生物组, 生物组的循环伏安扫描结果存在明显的还原峰, 证明阴极表面的微生物具有良好的电化学活性, 能够在电极表面催化还原 CO_2 . 还原峰的位置在 -560 mV (vs. Hg/HgCl_2) 左右, 根据先前的研究结果, 这个峰既不是析氢峰, 也不是 CO_2 直接通过电化学方式还原成乙酸的还原峰^[1], 推测该还原峰可能与细胞膜上具有电化学活性的细胞色素有关^[35].

虽然各个 MESs 反应器之间, 改性组和未改性组的产氢产乙酸性能存在一定的差异. 但是循环伏安扫描结果显示, CA-H、CA-M、CA-L 和 CK 的还原峰出峰位置和在同一电位下电流的大小没有明显差异, 说明各个反应器的电极-阴极生物膜的电化学活性相近. 对比图 2 的结果发现, 虽然电极改性导致电极表面电子传递效率的降低, 但生物膜的附着、生长和成熟能够提高电极-生物膜之间的电子传递效率^[29], 叠加了电极改性和生物膜两者的作用后, 循环伏安扫描结果显示各个反应器的电极-阴极生物膜的电化学活性相近.

2.3.2 阴极生物膜生物量和群落结构分析

运行 324 h 后, 测量阴极生物膜的蛋白量以反映生物膜的生物量大小, 结果如图 7 所示, CA-H、CA-M、CA-L 和 CK 的阴极生物膜蛋白量分别是

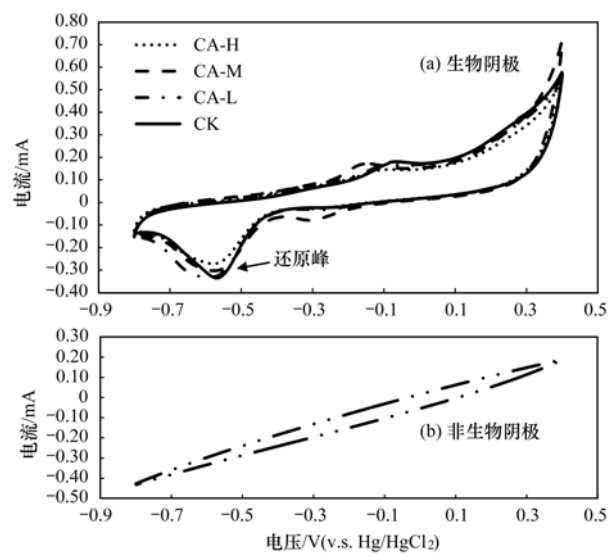


图 6 生物阴极和非生物阴极的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms (CV) of cathodic biofilm and non-modified cathodic biofilm

(0.489 ± 0.019)、(0.485 ± 0.019)、(0.469 ± 0.075) 和 (0.469 ± 0.037) $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. 虽然各个 MESs 反应器之间, 改性组和未改性组的产氢产乙酸性能存在一定的差异, 但是各个反应器阴极生物膜的生物量并没有显著差异.

CA-H、CA-M、CA-L 和 CK 阴极生物膜单位蛋白量累积产生乙酸量分别是 (32.50 ± 1.09)、(30.02 ± 0.68)、(25.19 ± 1.35) 和 (23.19 ± 2.17) $\text{mmol} \cdot (\text{L} \cdot \text{mg} \cdot \text{cm}^2)^{-1}$, 说明 CA-H 和 CA-M 的阴极生物膜产生乙酸的效率更高. 利用产乙酸混合菌群构建的 MESs, 检测到的乙酸累积浓度是产乙酸菌

群产生的乙酸量减去其他异养菌群消耗的乙酸量的结果. 阴极生物膜的生物量相近的条件下, 产生乙酸的效率高可能有两个原因: 一个是阴极生物膜的群落中, 产乙酸菌群的相对丰度更大, 产乙酸的能力更强; 另一个是阴极物膜的群落中, 其他异养菌群的相对丰度更小, 消耗乙酸的能力更弱.

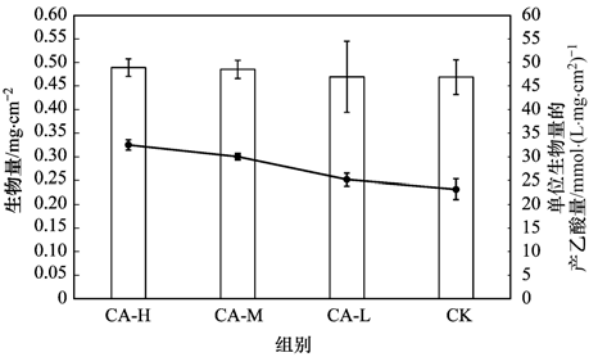


图 7 阴极生物膜的生物量和单位生物量的产乙酸量

Fig. 7 Protein content and accumulative acetate production per protein

高通量测序的结果表明, 在门水平上, 阴极的接种液厚壁菌门 (Firmicutes) 是绝对的优势种, 相对丰度占总丰度的 70.3%, 变形菌门 (Proteobacteria) 相对丰度占总丰度的 28.6%, 这两个门的微生物占到了总丰度的 98.9%. 接种到 MESs 反应器并运行 324 h 之后, MESs 阴极生物膜主要由厚壁菌门 (Firmicutes), 变形菌门和 Saccharibacteria 门占据主导, 它们的总相对丰度占到 74.2% ~ 91.8% (图 8). 在属水平上, 阴极的接种液主要由醋酸杆菌属 (*Acetobacterium*) 和 *Thioclava*

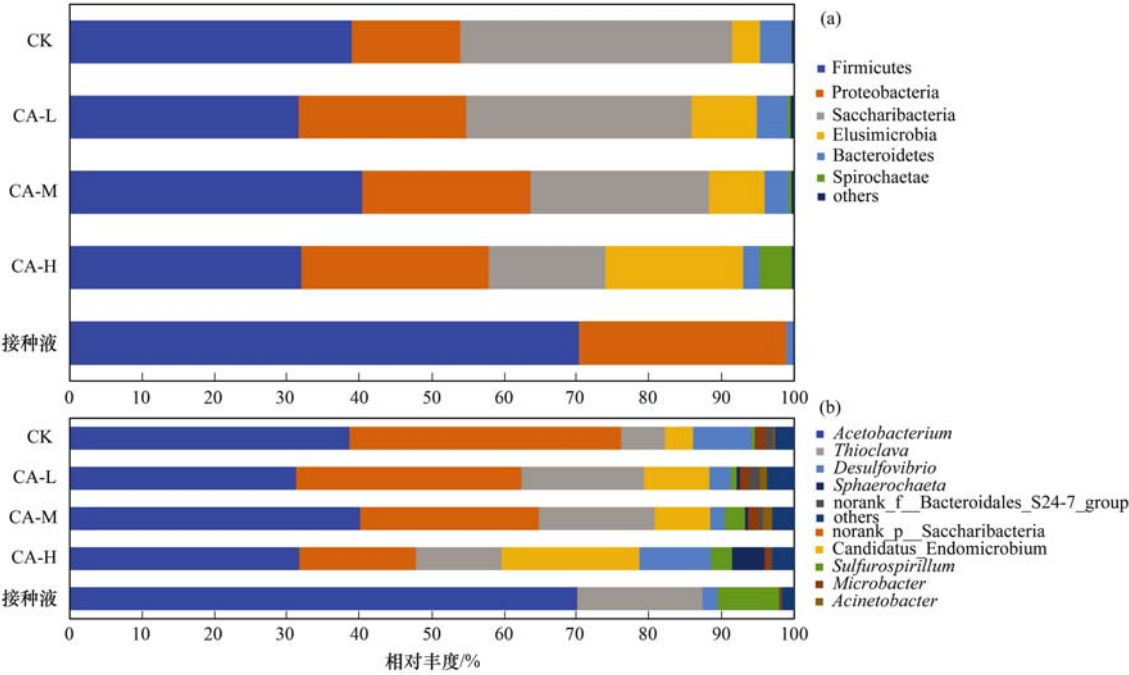


图 8 阴极生物膜群落结构分析

Fig. 8 Microbial community structure analysis of cathodic biofilm

属组成,这两个属的相对丰度分别占总丰度的 70.0% 和 17.3%。接种并运行后,各个反应器阴极生物膜的群落结构比接种液更复杂,主要由 *Acetobacterium* 属、norank_p_Saccharibacteria 属和 *Thioclava* 属组成,它们的总相对丰度占到 59.6%~82.1% [图 8(b)]。醋酸杆菌属(*Acetobacterium*)是在微生物电合成系统中出现频率最多的一个属,能够还原 CO₂ 产乙酸^[8,36-38]。相比先前的研究,阴极生物膜群落结构的物种在门水平上,首次检测到 Saccharibacteria 门,而在属水平上,首次检测到 norank_p_Saccharibacteria 属。Saccharibacteria 门广泛存在于自然环境中^[39],包括污水处理场的活性污泥^[39]、根际土壤中^[40],近年来也在处理垃圾渗滤液的膜生物反应器^[41]中发现其存在。关于 Saccharibacteria 门的微生物研究比较少,Kindaichi 等^[39]的研究发现,大部分 Saccharibacteria 门的微生物,可以在厌氧的情况下进行糖代谢,推测在本次的研究中,Saccharibacteria 门的微生物主要起着消耗底物的作用。norank_p_Saccharibacteria 属的微生物在 CA-H、CA-M、CA-L 和 CK 的阴极生物膜的相对丰度分别为:16.1%、24.6%、31.1% 和 37.5%。各阴极在 *Acetobacterium* 属的相对丰度比较接近的情况下,也就是说产乙酸能力相对一致的情况下,norank_p_Saccharibacteria 属的微生物的相对丰度越高,消耗底物的能力越强。两者的作用相互抵消之后,呈现出 CA-H 和 CA-M 的产乙酸能力比 CA-L 和 CK 更强的现象。

3 结论

(1) 经—COOH 改性的阴极材料亲水性显著提高。

(2) 其组建的 MESs 在启动阶段性能差异最大,改性组的产氢速率、乙酸累积浓度相比未改性组显著提高。

(3) 随着 MESs 的持续运行,各阴极生物膜的电化学活性、蛋白量无明显差异。群落结构分析显示:各阴极生物膜之间产乙酸功能菌的相对丰度差别不大,而消耗乙酸的微生物的相对丰度存在显著差异,这可能是改性组的性能差异的原因之一。

参考文献:

- [1] Rabaey K, Rozendal R A. Microbial electrosynthesis-revisiting the electrical route for microbial production[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2010, **8**(10): 706-716.
- [2] Shin H J, Jung K A, Nam C W, *et al.* A genetic approach for microbial electrosynthesis system as biocommodities production platform [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **245**: 1421-1429.
- [3] Saratale R G, Saratale G D, Pugazhendhi A, *et al.* Microbiome involved in microbial electrochemical systems (MESs): A review [J]. *Chemosphere*, 2017, **177**: 176-188.
- [4] Nevin K P, Woodard T L, Franks A E, *et al.* Microbial electrosynthesis: feeding microbes electricity to convert carbon dioxide and water to multicarbon extracellular organic compounds [J]. *mBio*, 2010, **1**(2): e00103-10.
- [5] Aryal N, Tremblay P L, Lizak D M, *et al.* Performance of different *Sporomusa* species for the microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide[J]. *Bioresource Technology*, 2017, **233**: 184-190.
- [6] Bajracharya S, Ter Heijne A, Benetton X D, *et al.* Carbon dioxide reduction by mixed and pure cultures in microbial electrosynthesis using an assembly of graphite felt and stainless steel as a cathode[J]. *Bioresource Technology*, 2015, **195**: 14-24.
- [7] Jourdin L, Grieger T, Monetti J, *et al.* High acetic acid production rate obtained by microbial electrosynthesis from carbon dioxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(22): 13566-13574.
- [8] Marshall C W, Ross D E, Fichot E B, *et al.* Long-term operation of microbial electrosynthesis systems improves acetate production by autotrophic microbiomes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(11): 6023-6029.
- [9] Ammam F, Tremblay P L, Lizak D M, *et al.* Effect of tungstate on acetate and ethanol production by the electrosynthetic bacterium *Sporomusa ovata* [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2016, **9**: 163.
- [10] Giddings C G S, Nevin K P, Woodward T, *et al.* Simplifying microbial electrosynthesis reactor design [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, **6**: 468.
- [11] Jourdin L, Freguia S, Flexer V, *et al.* Bringing high-Rate, CO₂-based microbial electrosynthesis closer to practical implementation through improved electrode design and operating conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(4): 1982-1989.
- [12] Patil S A, Arends J B A, Vanwonterghem I, *et al.* Selective enrichment establishes a stable performing community for microbial electrosynthesis of acetate from CO₂ [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(14): 8833-8843.
- [13] Aryal N, Ammam F, Patil S A, *et al.* An overview of cathode materials for microbial electrosynthesis of chemicals from carbon dioxide[J]. *Green Chemistry*, 2017, **19**(24): 5748-5760.
- [14] Zhang T, Nie H R, Bain T S, *et al.* Improved cathode materials for microbial electrosynthesis [J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**: 217-224.
- [15] Song T S, Zhang H K, Liu H X, *et al.* High efficiency microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide by a self-assembled electroactive biofilm [J]. *Bioresource Technology*, 2017, **243**: 573-582.
- [16] Chen L F, Tremblay P L, Mohanty S, *et al.* Electrosynthesis of acetate from CO₂ by a highly structured biofilm assembled with reduced graphene oxide-tetraethylene pentamine [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(21): 8395-8401.
- [17] Jourdin L, Freguia S, Donose B C, *et al.* A novel carbon nanotube modified scaffold as an efficient biocathode material for improved microbial electrosynthesis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(32): 13093-13102.
- [18] Aryal N, Halder A, Tremblay P L, *et al.* Enhanced microbial electrosynthesis with three-dimensional graphene functionalized cathodes fabricated via solvothermal synthesis [J].

- Electrochimica Acta, 2016, **217**: 117-122.
- [19] Nie H R, Zhang T, Cui M M, *et al.* Improved cathode for high efficient microbial-catalyzed reduction in microbial electrosynthesis cells[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013, **15**(34): 14290-14294.
- [20] Hindatu Y, Annur M S M, Gumel A M. Mini-review: Anode modification for improved performance of microbial fuel cell[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, **73**: 236-248.
- [21] Pinson J, Podvorica F. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts[J]. Chemical Society Reviews, 2005, **34**(5): 429-439.
- [22] Guo K, Freguia S, Dennis P G, *et al.* Effects of surface charge and hydrophobicity on anodic biofilm formation, community composition, and current generation in bioelectrochemical systems[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(13): 7563-7570.
- [23] Mahouche-Chergui S, Gam-Derouich S, Mangeney C, *et al.* Aryl diazonium salts: a new class of coupling agents for bonding polymers, biomacromolecules and nanoparticles to surfaces[J]. Chemical Society Reviews, 2011, **40**(7): 4143-4166.
- [24] Picot M, Lapinsoinière L, Rothballer M, *et al.* Graphite anode surface modification with controlled reduction of specific aryl diazonium salts for improved microbial fuel cells power output[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, **28**(1): 181-188.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] McCreery R L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry[J]. Chemical Reviews, 2008, **108**(7): 2646-2687.
- [29] Mclean J S, Wanger G, Gorby Y A, *et al.* Quantification of electron transfer rates to a solid phase electron acceptor through the stages of biofilm formation from single cells to multicellular communities[J]. Environmental Science & Technology, 2010, **44**(7): 2721-2727.
- [30] Chung K, Fujiki I, Okabe S. Effect of formation of biofilms and chemical scale on the cathode electrode on the performance of a continuous two-chamber microbial fuel cell[J]. Bioresource Technology, 2011, **102**(1): 355-360.
- [31] Guo K, Soeriyadi A H, Patil S A, *et al.* Surfactant treatment of carbon felt enhances anodic microbial electrocatalysis in bioelectrochemical systems[J]. Electrochemistry Communications, 2014, **39**: 1-4.
- [32] Epifanio M, Inguva S, Kitching M, *et al.* Effects of atmospheric air plasma treatment of graphite and carbon felt electrodes on the anodic current from *Shewanella* attached cells[J]. Bioelectrochemistry, 2015, **106**: 186-193.
- [33] Batlle-Vilanova P, Puig S, Gonzalez-Olmos R, *et al.* Continuous acetate production through microbial electrosynthesis from CO₂ with microbial mixed culture[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2016, **91**(4): 921-927.
- [34] Mohanakrishna G, Seelam J S, Vanbroekhoven K, *et al.* An enriched electroactive homoacetogenic biocathode for the microbial electrosynthesis of acetate through carbon dioxide reduction[J]. Faraday Discussions, 2015, **183**: 445-462.
- [35] Choi O, Sang B I. Extracellular electron transfer from cathode to microbes: application for biofuel production[J]. Biotechnology for Biofuels, 2016, **9**: 11.
- [36] Marshall C W, Ross D E, Ficht E B, *et al.* Electrosynthesis of commodity chemicals by an autotrophic microbial community[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2012, **78**(23): 8412-8420.
- [37] Saheb-Alam S, Singh A, Hermansson M, *et al.* Effect of start-up strategies and electrode materials on carbon dioxide reduction on biocathodes[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2018, **84**(4): e02242-17.
- [38] May H D, Evans P J, Labelle E V. The bioelectrosynthesis of acetate[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2016, **42**: 225-233.
- [39] Kindaichi T, Yamaoka S, Uehara R, *et al.* Phylogenetic diversity and ecophysiology of Candidate phylum Saccharibacteria in activated sludge[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2016, **92**(6): fiw078.
- [40] Starr E P, Shi S J, Blazewicz S J, *et al.* Stable isotope informed genome-resolved metagenomics reveals that Saccharibacteria utilize microbially-processed plant-derived carbon[J]. Microbiome, 2018, **6**: 122.
- [41] Remmas N, Melidis P, Zerva I, *et al.* Dominance of candidate Saccharibacteria in a membrane bioreactor treating medium age landfill leachate: Effects of organic load on microbial communities, hydrolytic potential and extracellular polymeric substances[J]. Bioresource Technology, 2017, **238**: 48-56.

CONTENTS

Pollution Characteristics and Regional Transport of Atmospheric Particulate Matter in Beijing from October to November, 2016	ZHANG Han-yu, CHENG Shui-yuan, YAO Sen, <i>et al.</i> (1999)
Chemical Compositions, Mass Concentrations, and Emission Factors of Particulate Organic Matters Emitted from Catering	WANG Hong-li, JING Sheng-ao, QIAO Li-ping (2010)
Size Distributions of Aerosol During the Summer at the Summit of Mountain Taishan (1534 m) in Central East China	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, YIN Yan, <i>et al.</i> (2019)
Concentration Characteristics and Source Analysis of PM _{2.5} During Wintertime in Zhengzhou-Xinxiang	YAN Guang-xuan, ZHANG Pu-zhen, HUANG Hai-yan, <i>et al.</i> (2027)
Scenario Analysis of PM _{2.5} Concentration Targets and Milestones in China	HE Jin-yu, YAN Li, WANG Yan-chao, <i>et al.</i> (2036)
PM _{2.5} Emission Characteristics and Estimation of Emission Reduction Potential from Typical Industrial Sources in Anyang	DU Xiao-shen, YAN Li, HE Jin-yu, <i>et al.</i> (2043)
Emission Characteristics and List of Inorganic Elements in Fine Particles of Typical Industrial Kilns in Zhengzhou City	ZHAO Qing-yan, HAN Shi-jie, ZHANG Yi-shun, <i>et al.</i> (2052)
Composition and Atmospheric Reactivity of Ambient Volatile Organic Compounds(VOCs) in the Urban Area of Nanjing, China	QIAO Yue-zhen, CHEN Feng, ZHAO Qiu-yue, <i>et al.</i> (2062)
Formation Potential of Ozone and Secondary Organic Aerosol of VOCs from Fossil Fuel Combustion in Lanzhou City	LIU Zhen, ZHU Yu-fan, GUO Wen-kai, <i>et al.</i> (2069)
Inventory and Characteristics of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) for 12 Deciduous Fruit Trees	LI Shuang-jiang, YUAN Xiang-yang, LI Qi, <i>et al.</i> (2078)
Ion Concentrations and Their Spatial Variability in Underground Water and Surface Water in Typical Terrestrial Ecosystems in China	HUANG Li, ZHANG Xin-yu, YUAN Guo-fu, <i>et al.</i> (2086)
Status of Antibiotic Contamination and Ecological Risks Assessment of Several Typical Chinese Surface-Water Environments	LIU Xi, WANG Zhi, WANG Xue-lei, <i>et al.</i> (2094)
Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water Bodies in Seven Basins of China	FAN Bo, WANG Xiao-nan, HUANG Yun, <i>et al.</i> (2101)
Occurrence, Input, and Seasonal Variations of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Rivers and Drain Outlets from the Dalian Coastal Area, China	CHEN Hong, HAN Jian-bo, ZHANG Can, <i>et al.</i> (2115)
Space-time Characteristics and Environmental Significance of Stable Isotopes in Precipitation at an Arid Inland River Basin	YUAN Rui-feng, LI Zong-xing, CAI Yu-qin, <i>et al.</i> (2122)
Regional Evolution and Control Factors of Karst Groundwater in Liulin Spring Catchment	HUNAG Qi-bo, QIN Xiao-qun, LIU Peng-yu, <i>et al.</i> (2132)
Major Ionic Characteristics and Controlling Factors of Karst Groundwater at Xiangshui, Chongzuo	ZHOU Jin-mei, JIANG Zhong-cheng, XU Guang-li, <i>et al.</i> (2143)
Analysis of Transport and Transformation Characteristics Between Dissolved Phosphorus and Particulate Phosphorus in Water of the Three Gorges Reservoir	QIN Yan-wen, HAN Chao-nan, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2152)
Vertical Distribution Profiles and Release Potential of Mainstream Column Sediments in the Three Gorges Reservoir After Impoundment to 175 m	LI Rui, PAN Chan-juan, TANG Xian-qi, <i>et al.</i> (2160)
Distribution Characteristics and Influencing Factors of Phosphorus in the Dongting Lake at Different Water Periods	LI Ying-jie, WANG Li-jing, LI Hong, <i>et al.</i> (2170)
Effects of Exogenous Carbon Addition on Equilibrium Phosphate Concentration and Risk of Phosphorus Release from Sediments in the Shiwuli River, Chaohu Lake Basin	LI Ru-zhong, BAO Qin, DAI Yuan (2178)
Spatial Distribution of Organic Phosphorus in Sediment and Its Environmental Implication in the Upper Stream of Minjiang River	XU Jian, YUAN Xu-yin, YE Hong-meng, <i>et al.</i> (2186)
Nitrogen and Phosphorus Removal by Integrated Ecological Engineering Treatment System in a Small Agricultural Watershed	JIANG Qian-wen, LIU Feng, PENG Ying-xiang, <i>et al.</i> (2194)
Spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in River Sediments from Lake Taihu Basin	ZHANG Jie, GUO Xi-ya, ZENG Ye, <i>et al.</i> (2202)
Temporal and Spatial Variation of Mercury in the Water of the Ruxi River Estuary, a Typical Tributary of the Three Gorges Reservoir Area	MA Wei-bin, CHEN Qiu-yu, YIN De-liang, <i>et al.</i> (2211)
Mercury Distribution Characteristics and Its Mass Balance in a Multifunctional Urban Wetland	LIU Wei-hao, WANG Yong-min, FAN Yu-fei, <i>et al.</i> (2219)
Distribution Characteristics of Mercury in Different Urban Constructed Wetlands	FAN Yu-fei, LIU Wei-hao, SUN Tao, <i>et al.</i> (2226)
Effects of Microplastics on Antibiotic Resistance Genes in Estuarine Sediments	HUANG Fu-yi, YANG Kai, ZHANG Zi-xing, <i>et al.</i> (2234)
Comparison and Source Apportionment of PAHs Pollution of Runoff from Roads in Suburb and Urban Areas of Shanghai	WU Jie, XIONG Li-jun, WU Jian, <i>et al.</i> (2240)
Characteristics of Phytoplankton Community and Its Relationship with Environmental Factors in Different Regions of Yilong Lake, Yunnan Province, China	WANG Zhen-fang, ZHANG Wei, YANG Li, <i>et al.</i> (2249)
Algal Bloom and Mechanism of Hypoxia in the Metalimnion of the Lijiahe Reservoir During Thermal Stratification	LIU Xue-qing, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (2258)
Allelopathic Effects and Allelochemicals of <i>Myriophyllum elatinoide</i> s on <i>Microcystis aeruginosa</i> and <i>Selenastrum capricornutum</i>	BI Ye-liang, WU Shi-min, ZHOU Si-ning, <i>et al.</i> (2265)
Removal Efficiency of Trichloroacetamide by UV/Sodium Sulfite	FU Zhi-xuan, GUO Ying-qing, CHU Wen-hai (2271)
Influencing Factors and Transformation Mechanism of Venlafaxine Degradation by UV	LÜ Juan, XU Zhi-wei, WANG Yan (2278)
Mechanism of Synergistic Adsorption of Arsenic and Cadmium by Aluminium-substituted Ferrihydrites	HUANG Bo, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (2287)
Fluoride Removal Efficiency of Novel Material: Magnetite Core/Zirconia Shell Nanocomposite	FANG Wen-can, LI Xiao-di, FANG Jing, <i>et al.</i> (2295)
Impact Mechanisms of Carboxyl Group Modified Cathode on Acetate Production in Microbial Electrosynthesis Systems	QI Jia-xin, ZENG Cui-ping, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (2302)
Partial Nitrification and Denitrification of Low C/N Ratio Sewage Based on Zoning Oxygen and Dissolved Oxygen Control	WU Chun-lei, RONG Yi, LIU Xiao-peng, <i>et al.</i> (2310)
Start-up Performance of Low-substrate Anaerobic Ammonium Oxidation Under Different COD Concentrations	MA Yan-hong, ZHAO Zhi-chao, AN Fang-jiao, <i>et al.</i> (2317)
Partial Nitrification Fast Start-up and Stable Performance of 15°C SBBR	SUN Yi-qi, BIAN Wei, LI Jun, <i>et al.</i> (2326)
Effects of Long-term Poly-P Deficiency on the Metabolic Properties of <i>Accumulibacter</i> in AO-SBR System	WANG Shao-po, LI Zhu, ZHAO Le-dan, <i>et al.</i> (2333)
Extracellular Polymeric Substances of ANAMMOX Granular Sludge and Its Effects on Sludge Surface Characteristics	YANG Ming-ming, LIU Zi-han, ZHOU Yang, <i>et al.</i> (2341)
Treatment of Piggery Biogas Slurry by Enhanced Biological Contact Oxidation with HN-AD Bacteria	LIU Xiang-yang, ZHANG Qian, WU Heng, <i>et al.</i> (2349)
Effect of Different Temperatures on the Performance of Autotrophic Nitrogen Removal and Microbial Community from Swine Wastewater	HUANG Fang-yu, DENG Liang-wei, YANG Hong-nan, <i>et al.</i> (2357)
Characteristics and Regional Heterogeneity of Eukaryotic Microbial Community in Wastewater Treatment Plants	QIN Wen-tao, ZHANG Bing, SUN Chen-xiang, <i>et al.</i> (2368)
Effects of Wetland Reclamation on Soil Microbial Community Structure in the Sanjiang Plain	WANG Na, GAO Jie, WEI Jing, <i>et al.</i> (2375)
Distribution Pattern and Diversity Maintenance Mechanisms of Fungal Community in Subalpine Lakes	LIU Jin-xian, LI Cui, LUO Zheng-ming, <i>et al.</i> (2382)
Influence of Biochar Amendment on Soil Denitrifying Microorganisms in Double Rice Cropping System	LIU Jie-yun, QIU Hu-sen, WANG Cong, <i>et al.</i> (2394)
Effects of Plastic Film Mulching and Nitrogen Fertilizer Application on CH ₄ Emissions from a Vegetable Field	NI Xue, JIANG Chang-sheng, CHEN Shi-jie, <i>et al.</i> (2404)
Effects of Water Deficit on Greenhouse Gas Emission in Wheat Field in Different Periods	WANG Xiao-yun, CAI Huan-jie, LI Liang, <i>et al.</i> (2413)
Effects of Different Fertilization Modes on Greenhouse Gas Emission Characteristics of Paddy Fields in Hot Areas	TIAN Wei, WU Yan-zheng, TANG Shui-rong, <i>et al.</i> (2426)
Effects of Cyclical Temperature Fluctuations on Organic Carbon Mineralization in Purple Soil	ZENG Man-man, CI En, FAN Jing-jing, <i>et al.</i> (2435)
Cd Content Characteristics and Ecological Risk Assessment of Paddy Soil in High Cadmium Anomaly Area of Guangxi	SONG Bo, WANG Fo-peng, ZHOU Lang, <i>et al.</i> (2443)
Remediation Potential of <i>Ageratum conyzoides</i> L. on Cadmium Contaminated Farmland	ZHANG Yun-xia, SONG Bo, BIN Juan, <i>et al.</i> (2453)
Evaluation of the Potential Agricultural Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Soil by Planting <i>Lactuca sativa</i> L.	JIAO Hai-hua, GUO Jia-jia, ZHANG Jing-min, <i>et al.</i> (2460)
Impacts of Land Use and Landscape Patterns on Heavy Metal Accumulation in Soil	SHU Xin, LI Yan, LI Feng, <i>et al.</i> (2471)
Pollution Characteristics and Evaluation of Heavy Metal Pollution in Surface Soil Around a Municipal Solid Waste Incineration Power Plant	LÜ Zhan-lu, ZHANG Jin-liang, LU Shao-you, <i>et al.</i> (2483)