

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

- 主办 中国科学院生态环境研究中心
- 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.6  
第41卷 第6期

目次

基于SPAMS的天津市夏季环境受体中颗粒物的混合状态及来源..... 林秋菊,徐娇,李梅,王玮,史国良,冯银厂 (2505)

南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析..... 杨笑影,曹芳,林煜棋,章炎麟 (2519)

西安市PM<sub>2.5</sub>中水溶性离子的季节变化特征..... 黄舍舍,王羽琴,李升苹,陈庆彩 (2528)

新疆石化工业区颗粒物含水量和酸度对二次无机组分形成的影响..... 刘会斌,迪丽努尔·塔力甫,王新明,张潇潇,王威,阿布力克木·阿不力孜,买里克扎提·买合木提,刘伟 (2536)

长秋季生物质燃烧对PM<sub>2.5</sub>中WSOC吸光性的影响..... 孟德友,曹芳,翟晓瑶,张世春,章炎麟 (2547)

2019年5月上海复合污染过程中挥发性有机物的污染特征及来源..... 王倩 (2555)

南京工业区秋季大气挥发性有机物污染特征及来源解析..... 曹梦瑶,林煜棋,章炎麟 (2565)

郑州市春季大气污染过程VOCs特征、臭氧生成潜势及源解析..... 任义君,马双良,王思维,于世杰,李一丹,张瑞芹,尹沙沙 (2577)

上甸子区域背景站VOCs污染特征及其对臭氧生成贡献..... 韩婷婷,李颖若,邱雨露,何迪,王焱,马志强 (2586)

北京市餐饮业大气污染物排放特征..... 孙成一,白画画,陈雪,翟翼飞,高启天,何万清,聂磊,石爱军,李国傲 (2596)

北京市农业机械排放因子与排放清单..... 王凯,樊守彬,亓浩云 (2602)

北京市土壤风蚀扬尘排放因子本地化..... 李贝贝,黄玉虎,毕晓辉,刘李阳,秦建平 (2609)

基于MODIS\_C061的长三角地区AOD与Angström指数时空变化分析..... 张颖蕾,崔希民 (2617)

环渤海地区2,4,4'-三氯联苯的多介质归趋模拟..... 张毅,马艳飞,宋帅,吕永龙,张盛,吴强 (2625)

岗南水库沉积物间隙水有色溶解有机物的时空分布特征及差异分析..... 周石磊,孙悦,苑世超,彭瑞哲,刘世崇,岳奇丞,张航,王周强,李再兴,罗晓 (2635)

“河-湖”沉积物重金属环境特征及来源解析..... 李悦昭,陈海洋,孙文超 (2646)

伊通河(城区段)沉积物重金属形态分布特征及风险评价..... 姜时欣,翟付杰,张超,王蒙蒙,单保庆 (2653)

典型岩溶地下河流域水体中硝酸盐源解析..... 赵然,韩志伟,申春华,张水,涂汉,郭永丽 (2664)

沉积物参与下氮磷脉冲式输入对太湖水体营养盐浓度和藻类生长的影响..... 陈洁,许海,詹旭,许笛,朱广伟,朱梦圆,季鹏飞,康丽娟 (2671)

丰水期东洞庭湖超微型浮游藻类时空分布特征及其影响因素..... 李胜男,陈豪宇,彭华,李芸君,朱坚,简燕,纪雄辉 (2679)

胶网藻对水体中恩诺沙星的毒性响应及去除作用..... 王振方,韩子玉,王梦雪,马逸驰,王婷,王丽卿,张玮 (2688)

不同光照和磷水平下两种沉水植物磷富集和钙磷含量的比较..... 桑雨璇,杨珈乐,熊怡,尹文博,汪华,王和云 (2698)

过氧化钙复合片剂对水体修复和底泥磷控制的作用..... 张帅,李大鹏,丁玉琴,徐楚天,许鑫澎,孙培荣,赵哲豪,黄勇 (2706)

基于区域DNDC的稻田轮作氮素空间分异与驱动分析:以晋江流域为例..... 王亚楠,祝伟,祁新华,范水生 (2714)

不同铁锰浓度的低温铁锰氨地下水净化中氨氮去除途径..... 张杰,梅宁,刘孟浩,叶雪松,李冬 (2727)

高晶度Mn-Fe LDH催化剂活化过一硫酸盐降解偶氮染料RBK5..... 李立,吴丽颖,董正玉,王霖,张倩,洪俊明 (2736)

Fe-cyclam/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系催化降解罗丹明B机制..... 余雨清,陈翔宇,蔡权华,黄歆珏,陈曼 (2746)

微生物光电化学池去除硝酸盐氮:以PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs为光阳极..... 卢忆,周海珊,彭瑞建,叶杰旭,陈建孟,宋爽,张士汉 (2754)

缺氧MBR-MMR处理海水养殖废水性能及膜污染特性..... 陈凡雨,徐仲,尤宏,柳锋,李之鹏,陈其伟,韩红卫 (2762)

HRT对改良式A<sup>2</sup>/O-BAF反硝化除磷脱氮的影响..... 赵凯亮,刘安迪,南彦斌,梁利民,王云霞,陈永志 (2771)

重金属Ni(II)对厌氧氨氧化脱氮性能的影响及其动力学特征变化..... 孙琪,赵白航,范飒,周邦磊,李玉琪 (2779)

异养硝化-好氧反硝化混合菌对尿素去除及重金属和盐度的影响..... 王萌萌,曹刚,张迪,冯乃亮,潘涌璋 (2787)

火山岩填料曝气生物滤池的SNAD工艺启动特性及功能菌丰度演替..... 薛嘉俊,张绍青,张立秋,李淑更,姚海楠,耿忠轩,李鸿,刘晓玲 (2796)

游离羟胺对两种典型亚硝态氮氧化菌活性的影响..... 沈琛,张树军,彭永臻 (2805)

死菌DNA对厌氧消化污泥中抗生素抗性基因及微生物群落分析的干扰..... 苏宇傲,刘宏波,毛秋燕,张慧旻,张衍,刘和 (2812)

中国农田土壤重金属空间分布特征及污染评价..... 陈文轩,李茜,王珍,孙兆军 (2822)

土壤环境质量预警体系构建与应用..... 李笑诺,丁寿康,陈卫平,王夏晖,吕斯丹,刘睿 (2834)

不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系..... 毛霞丽,邱志腾,张爽,沈倩,章明奎 (2842)

长期施肥稻田土壤胞外酶活性对底物可利用性的响应特征..... 宁玉菲,魏亮,魏晓梦,祝贞科,袁红朝,葛亿达,吴金水 (2852)

生物质炭对磷富集土壤中两种元素生物有效性及作物镉积累的影响..... 黄洋,郭晓,胡学玉 (2861)

基于田块尺度的农田土壤和小麦籽粒镉铅污染特征及健康风险评价..... 肖冰,薛培英,韦亮,刘成程,高培培,樊利敏,杜佳燕,刘文菊 (2869)

重构土壤垂直剖面重金属Cd赋存形态及影响因素..... 胡青青,沈强,陈飞,尹炳,邹宏光,庄红娟,张世文 (2878)

新乡市镉污染土壤细菌群落组成及其对镉固定效果..... 陈兆进,李英军,邵洋,林立安,徐鸽,陈彦,田伟,姚伦广,韩辉 (2889)

三峡消落带适生植物根系活动调控土壤养分与细菌群落多样性特征..... 李丽娟,李昌晓,陈春桦,杨治华,陈雪梅 (2898)

滇池水中细菌和古菌氮代谢功能基因的空间分布..... 张宇,左剑恶,王丝可,Alisa Salimova,李爱军,李玲玲 (2908)

模拟升温对冰川前缘地微生物种群的影响..... 王愉琬,马安周,种国双,谢飞,周汉昌,刘国华,庄国强 (2918)

水肥气耦合对温室番茄土壤N<sub>2</sub>O排放及番茄产量的影响..... 商子惠,蔡焕杰,陈慧,孙亚楠,李亮,朱艳,王晓云 (2924)

矸石山及其周边村庄土壤浸出液对大麦的毒性作用..... 尚誉,杨丰隆,宁夏,董轶茹,桑楠 (2936)

海南省昌化江河口海域生物体中多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价..... 汪慧娟,旷泽行,周贤,覃晓青,黄洪辉 (2942)

春季北京市河流大型底栖动物群落结构特征及影响因素分析..... 贺玉晓,李珂,任玉芬,王思琪,方文颖 (2951)

热解温度和时间对香蒲生物炭性质的影响及生态风险评估..... 蔡朝卉,楚沉静,郑浩,罗先香,李锋民 (2963)

长江经济带交通碳排放测度及其效率格局(1985~2016年)..... 蒋自然,金环环,王成金,叶士琳,黄艳豪 (2972)

《环境科学》征订启事(2595) 《环境科学》征稿简则(2687) 信息(2697, 2713, 2811)

# 微生物光电化学池去除硝酸盐氮：以 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 为光阳极

卢忆<sup>1</sup>, 周海珊<sup>1</sup>, 彭瑞建<sup>1</sup>, 叶杰旭<sup>1,2\*</sup>, 陈建孟<sup>1,3</sup>, 宋爽<sup>1,2</sup>, 张士汉<sup>1,2</sup>

(1. 浙江工业大学环境学院, 杭州 310014; 2. 浙江省工业污染微生物控制技术重点实验室, 杭州 310014; 3. 浙江海洋大学海洋科学与技术学院, 舟山 316022)

**摘要:** 利用微生物光电化学池(MPEC)去除污染物是一种经济高效环保的方法. 本实验在制备获得聚苯胺/二氧化钛纳米管阵列(PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs)复合光电极的基础上, 构建了由 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光阳极和生物阴极组成的 MPEC 系统, 并对其去除硝酸盐氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)的性能进行研究. 结果表明, PANI 负载时间为 80 s 时, PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极光电性能最佳, 相比于 TiO<sub>2</sub>-NTs 电极光电流密度增大一倍, PANI 的修饰有效提高了光能利用率. 构建的 MPEC 系统能在无外加电压的条件下利用光能驱动实现自养反硝化脱氮, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的生物降解符合准一级反应动力学方程. 光响应电流密度越大, 系统反硝化脱氮性能越好, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始浓度为 25 mg·L<sup>-1</sup> 时, 当光响应电流密度从 0.17 mA·cm<sup>-2</sup> 增加至 0.67 mA·cm<sup>-2</sup>, 平均反硝化速率从 0.83 mg·(L·h)<sup>-1</sup> 增大到 2.83 mg·(L·h)<sup>-1</sup>. 对生物阴极微生物膜进行了高通量测序, 发现 *Pseudomonas* 所占比例最大(27.37%) 为优势菌属. 分析认为 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光阳极产生的光生电子通过外电路传递到阴极, *Pseudomonas*、*Alishewanella* 和 *Flavobacterium* 等具有自养反硝化能力和电化学活性的微生物可直接利用电极上的电子作为唯一的电子供体进行自养反硝化脱氮.

**关键词:** 微生物光电化学池(MPEC); PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极; 生物阴极; 硝酸盐氮(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N); 微生物群落结构

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)06-2754-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.201911009

## Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell: PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs as a Photoanode

LU Yi<sup>1</sup>, ZHOU Hai-shan<sup>1</sup>, PENG Rui-jian<sup>1</sup>, YE Jie-xu<sup>1,2\*</sup>, CHEN Jian-meng<sup>1,3</sup>, SONG Shuang<sup>1,2</sup>, ZHANG Shi-han<sup>1,2</sup>

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Zhejiang Key Laboratory of Industrial Pollution Microbial Control Technology, Hangzhou 310014, China; 3. College of Marine Science and Technology, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

**Abstract:** The use of microbial photoelectrochemical cells (MPECs) for the removal of contaminants is a cost-effective and environment-friendly method. Based on the preparation of polyaniline/titanium dioxide nanotube array (PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs) composite photoelectrodes, an MPEC system comprising PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs photoanode and biocathode was constructed and the removal performance of nitrate nitrogen (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N) was studied. The experimental results showed that the PANI/TiO<sub>2</sub>-NT electrode exhibited the best photoelectric performance when the PANI loading time was 80 s. Compared with the TiO<sub>2</sub>-NTs electrode, the photocurrent density doubled. The light-driven MPEC system could realize autotrophic denitrification without an external voltage. The biodegradation of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N conformed to the pseudo first-order kinetics. The higher the photoresponse current density, the better the denitrification performance of the system. When the initial concentration of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N was 25 mg·L<sup>-1</sup> and the photoresponse current density increased from 0.17 mA·cm<sup>-2</sup> to 0.67 mA·cm<sup>-2</sup>, the average denitrification rate increased from 0.83 mg·(L·h)<sup>-1</sup> to 2.83 mg·(L·h)<sup>-1</sup>. High-throughput sequencing of the biocathode microbial membranes revealed that *Pseudomonas* (27.37%) was the dominant bacteria. It was considered that the photogenerated electrons generated by the PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs photoanode were transmitted to the cathode through an external circuit. *Pseudomonas* and other microorganisms with autotrophic denitrification and electrochemical activity directly used the electrons on the electrode as the sole electron donors for autotrophic denitrification reaction.

**Key words:** Microbial photoelectrochemical cell (MPEC); PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs photoelectrode; biocathode; nitrate nitrogen (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N); microbial community structure

近年来,农业上氮肥的不合理利用、城市生活污水和含氮工业废水的未达标排放,导致水体中的硝酸盐氮(nitrate nitrogen, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N)污染日趋严重<sup>[1,2]</sup>. 过量的硝酸盐氮不仅会引起水体富营养化,破坏水生环境,而且会引发高铁血红蛋白症等疾病,危害人体健康<sup>[3]</sup>. 因此,我国发布的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中规定总氮浓度不

得超过 15 mg·L<sup>-1</sup>,《饮用水水质标准》(GB 5749-2007)中则明确指出硝酸盐氮浓度不得超过 10

收稿日期: 2019-11-02; 修订日期: 2020-01-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(21938012); 教育部创新团队项目(IRT13096)

作者简介: 卢忆(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境生物与催化, E-mail: 593168132@qq.com

\* 通信作者, E-mail: yejiexu@zjut.edu.cn

mg·L<sup>-1</sup> [4,5].

生物脱氮技术具有操作简单、运行费用低和二次污染少等优点<sup>[6]</sup>. 但是针对城市二级出水等低碳氮比废水, 传统的异养反硝化脱氮技术需要额外添加大量有机碳源作为电子供体和能源, 运行成本高, 易造成二次污染. 近年来, 生物电化学反硝化脱氮技术在深度脱氮领域显示出了较大的潜力<sup>[7]</sup>. 在外加电压条件下, 阴极生物可利用阴极反应产生的氢气或者以电极电子为直接电子供体将硝酸盐还原为 N<sub>2</sub> [6,8-10], 从而使得脱氮过程可以在无碳源或低碳源的情况下进行. Mousavi 等<sup>[11]</sup> 报道了电极生物膜上通过控制电流和 pH 等参数达到电解水原位产氢, 氢气作为电子供体被阴极生物膜上的氢自养反硝化菌利用进行硝酸盐氮的去除. 值得关注的是, 随着研究的深入, 半导体被作为阳极材料引入生物电化学系统, 构成的微生物光电化学池 (microbial photoelectrochemical cell, MPEC) 由于可同时利用光能, 脱氮过程更加节能<sup>[12,13]</sup>.

TiO<sub>2</sub> 半导体因其无毒无害、成本低、良好的热化学稳定性和耐光腐蚀等特性而受到广泛关注<sup>[14]</sup>, 但 TiO<sub>2</sub> 光吸收范围较窄, 仅对紫外光响应, 对太阳光的利用效率仅为 3% 左右, 且光生电子-空穴对的复合几率较高<sup>[15]</sup>. 聚苯胺 (polyaniline, PANI) 是一种导电聚合物, 电荷传输效率和化学稳定性较高, 采用 PANI 修饰 TiO<sub>2</sub> 可增加其对光能的利用率, 促进电子-空穴对的有效分离, 延长光生载流子的寿命<sup>[16,17]</sup>. 目前, PANI/TiO<sub>2</sub> 复合材料在光催化以及光电催化领域应用较多. Radoičić 等<sup>[18]</sup> 发现碳化的 PANI/TiO<sub>2</sub> 光催化剂在 90 min 内降解罗丹明 B 的效率可达到 92.2%; Cui 等<sup>[19]</sup> 利用 rGH-PANI/TiO<sub>2</sub> 光电催化降解多种有机污染物, 对苯酚、2,4-二氯苯酚和双酚 A 混合物的去除率分别达到 54.3%、100% 和 85.4%. 然而, PANI/TiO<sub>2</sub> 复合材料应用于微生物光电化学系统去除硝酸盐氮的研究尚未见报道.

本文在制备和考察 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极光电性能的基础上, 以 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 作为光阳极构建 MPEC 系统, 研究了该系统去除硝酸盐氮的性能, 并对生物阴极的微生物群落结构和系统脱氮机制进行了分析探讨.

## 1 材料与方法

### 1.1 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极制备

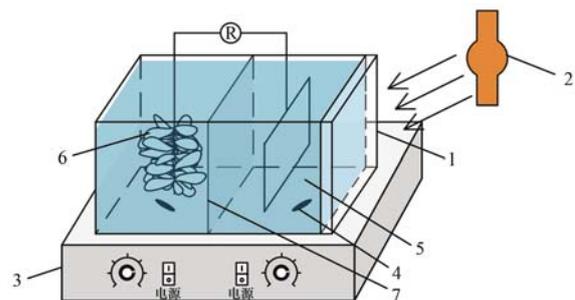
将钛片 (20 mm × 30 mm × 0.5 mm, 纯度 > 99.9%,) 用砂纸进行打磨后, 分别用丙酮、乙醇和去离子水在超声中清洗 10 min, 再放入 HNO<sub>3</sub>: HF

(40%) = 3:1 (体积比) 的混合液中进行化学抛光. 本实验装置采用两电极体系, 以钛片为阳极, 铂片为阴极, 0.15 mol·L<sup>-1</sup> HF 水溶液为电解液, 20 V 直流电压下阳极氧化 2 h, 然后用去离子水冲洗, 氮气吹干, 最后在管式炉氩气气氛下 400℃ 煅烧 2 h 得到 TiO<sub>2</sub>-NTs 电极<sup>[17]</sup>.

把 TiO<sub>2</sub>-NTs 电极浸泡于苯胺溶液 (0.2 mol·L<sup>-1</sup> 苯胺和 1.0 mol·L<sup>-1</sup> HCl) 中在真空干燥箱中静置 1 h (室温). 采用三电极体系, 以 TiO<sub>2</sub>-NTs 为工作电极, 铂片为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 苯胺溶液 (0.1 mol·L<sup>-1</sup> 苯胺和 1.0 mol·L<sup>-1</sup> HCl) 为电解液, 控制 TiO<sub>2</sub>-NTs 电极的电势为 0.9 V, 采用多电位阶跃法在电极表面形成聚苯胺. 将电极用去离子水反复冲洗, 氮气吹干, 在管式炉氩气气氛下 400℃ 煅烧 2 h 获得 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极<sup>[17]</sup>.

### 1.2 微生物光电化学池的构建与运行

实验搭建的 MPEC 为双室结构 (图 1), 阳极为制备的 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极, 阴极为利用微生物电化学系统驯化的具有反硝化能力的生物电极. 以氙灯作为光源, 置于阳极室外, 透过阳极的石英玻璃照射至光电极上. 阴极液为含有一定量 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的 PBS 溶液 (PBS 浓度为 50 mmol·L<sup>-1</sup>), 阳极液为 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 阴、阳极室均使用磁力搅拌系统使溶液混合更为充分, 电阻为 10 Ω.



1. 石英玻璃; 2. 氙灯; 3. 磁力搅拌器; 4. 搅拌子;  
5. 光阳极; 6. 生物阴极; 7. 质子交换膜

图 1 微生物光电化学池 (MPEC) 装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of MPFC

MPEC 以序批式循环运行, 实验温度为 (25 ± 2) °C. 阴极液和阳极液同时更换, 两次更换阴、阳极液之间的运行过程为 1 个批次. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度对系统脱氮性能影响实验中, 设定 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始浓度为 25、50 和 75 mg·L<sup>-1</sup>, 定时取样并测定 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度, 每个条件下均稳定运行 3 个批次. 实验还通过调节光照强度获得不同的光响应电流密度条件, 设定光响应电流密度分别为 0.17、0.33 和 0.67 mA·cm<sup>-2</sup>, 设置 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始浓度为 25 mg·L<sup>-1</sup>, 定时检测 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N

浓度变化,每个条件下同样稳定运行 3 个批次.

### 1.3 测定方法

#### 1.3.1 光电极表征

采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, SU8010, 日本 Hitachi) 观察 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极的表面形貌; 采用 X-射线衍射仪 (XRD, Empyrean, 荷兰 Panalytical) 分析 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极的晶型; 采用 X-光电子能谱分析仪 (XPS, PHI5700, 美国 Physicalelectronics) 分析 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极的表面元素成分和相对含量. 使用电化学工作站 (CHI660E, 上海辰华仪器有限公司) 对光电极进行光电化学测试, 测试在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进行, 以铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 光源为氙灯, 扫描范围为 -0.22 ~ 4 V, 扫描速率为 10 mV·s<sup>-1</sup>.

#### 1.3.2 高通量测序分析

MPEC 系统在 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 初始浓度为 25 mg·L<sup>-1</sup> 和光响应电流密度为 0.67 mA·cm<sup>-2</sup> 的条件下, 稳定运行 6 d 后, 取出生物阴极, 用灭过菌的剪刀剪下碳刷上的一小部分, 将所得的生物膜样品委托上海生工有限公司进行总 DNA 提取、PCR 扩增以及 PCR 产物的高通量测序分析工作.

#### 1.3.3 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的测定

水样中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 使用离子色谱 (IC, ICS-200, 美国 Dionex) 进行测定. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 采用纳氏试剂分光光度法测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极的优化及表征

#### 2.1.1 PANI 负载时间的优化

电化学方法合成聚苯胺的过程中, PANI 负载量的大小会对 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 复合电极的光电流产生直接影响<sup>[20]</sup>. 因此对 PANI 的负载时间进行了优化, 图 2 为不同负载时间下制备 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极的光电流密度曲线. 从中可知, 随着负载时间的增加, 光电流密度先增加后减少, 负载时间为 80 s 时, PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极表现出最好的光电性能.

对不同负载时间条件下的 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 复合电极进行了 SEM 分析. 如图 3 所示, PANI 负载时间越长, 二氧化钛纳米管上负载的 PANI 越多. 当负载时间较短时, 二氧化钛纳米管口沉积了 PANI 薄膜, 管孔可见, 不影响光线的照射. 然而当负载时间超过 80 s 时, 可以发现沉积的大量 PANI 使得二氧化钛纳米管口出现明显的堵塞现象, 从而影响 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极的光响应能力. 说明适量的 PANI 负载有利于 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极的光响应能力.

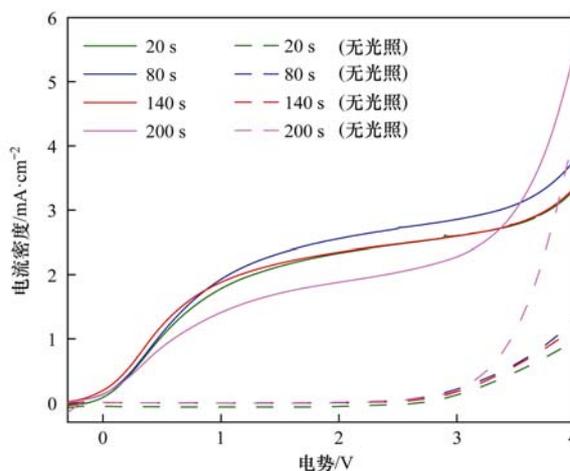


图 2 PANI 负载时间对 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极光电流密度的影响

Fig. 2 Effect of PANI loading time on photocurrent density of PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs electrodes

#### 2.1.2 XRD 和 XPS 分析

图 4 为 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极的 XRD 图谱. 从中可见, 经过 450℃ 煅烧后, PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极在 2θ 为 25.3°、37.8°、47.8°、53.9° 和 62.7° 表现出明显的钛锐矿的特征衍射峰 (JCPDS 21-1272), 分别对应 (101)、(004)、(200)、(210) 和 (204) 晶面. 本实验并未检测到 PANI 的特征峰, 原因是 PANI 的总含量极有可能低于 XRD 技术的检测极限<sup>[18]</sup>. 由于光电极以钛金属为基底, 因此钛金属的特征峰 (35.1°、40.2° 和 70.7°) 十分显著. 衍射峰尖锐明显, 说明其具有较好的结晶度. 由此可见, PANI 的修饰并没有改变 TiO<sub>2</sub>-NTs 电极的晶型, 仍为光电性能较好的钛锐矿型.

PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极的 XPS 图谱如图 5 所示, 图 5(a) 为全谱图, 可以看出碳元素、氮元素、钛元素以及氧元素的电子结合能分别是 284.28、399.13、458.12 和 529.18 eV, 元素含量结果表明电极表面钛、氧、氮和碳元素占比分别为 24.29%、49.85%、0.93% 和 24.93%. Ti 2p 的高分辨窄图, 对结果分峰拟合后得到结合能位置在 458.08、458.63 和 463.88 eV 处的 3 个显著特征峰, 其中结合能为 458.08 和 458.63 eV 的两个峰可以共同归属于 Ti<sup>4+</sup> 2p<sub>3/2</sub> 的峰<sup>[21]</sup>, 463.88 eV 处的峰则属于 Ti 2p<sub>1/2</sub><sup>[22]</sup>. PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极中的 C 1s 表现出 4 个峰, 分别位于 284.60、285.33、286.12 和 288.32 eV 处. 其中, 结合能为 285.33 eV 的峰说明存在 C—N 键, 结合能为 288.32 eV 的峰说明可能存在 C—Ti—O 键<sup>[23]</sup>, 说明聚苯胺与二氧化钛基底具有化合键的紧密连接. O 1s 的响应峰可以分为 3 个峰, 分别处于 529.71、530.96 和 531.85 eV. 529.71 eV 的峰归于 TiO<sub>2</sub> 电极中的 Ti—O 键<sup>[23]</sup>, 531.85 eV 的峰则说明

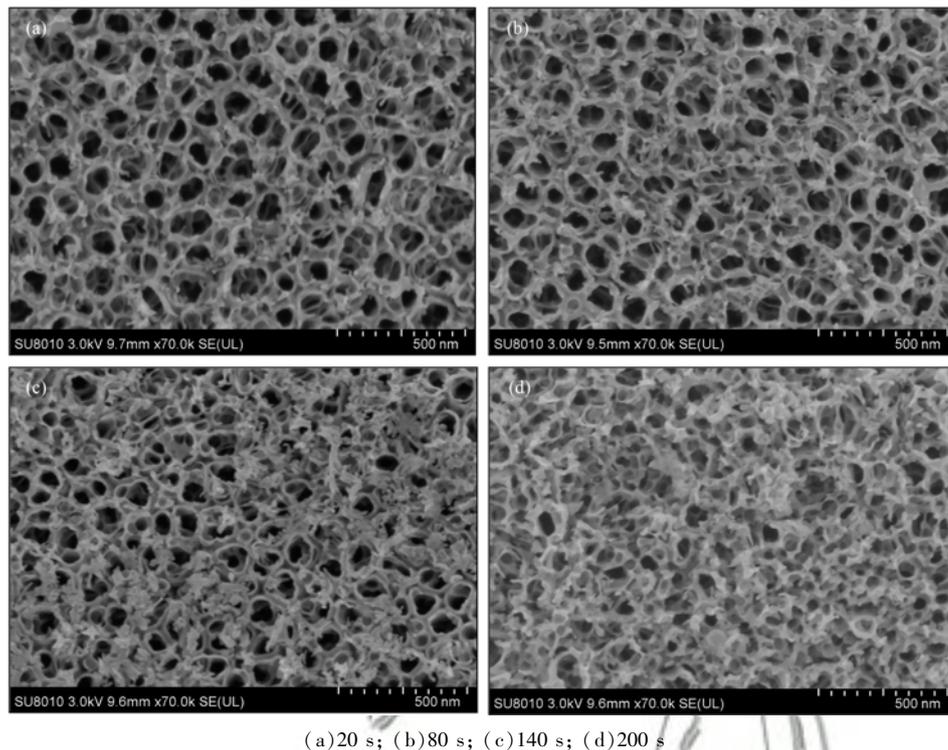


图 3 不同 PANI 负载时间的 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极的 SEM 图

Fig. 3 SEM diagrams of PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs electrodes with different PANI loading time

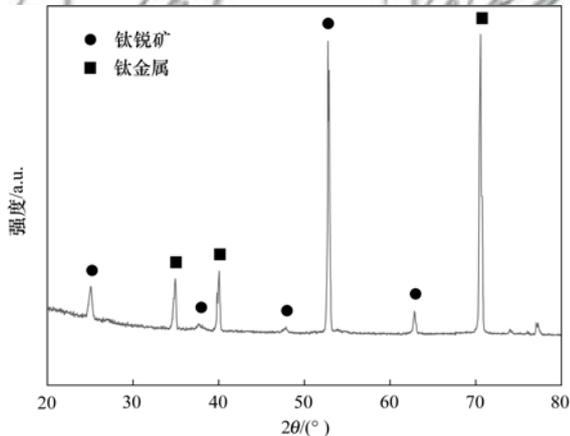


图 4 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD images of the PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs photoelectrode

PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极中聚苯胺和二氧化钛之间存在氢键的作用,这一点同样可以由 N 在 399.55 eV 处的峰证实<sup>[24]</sup>.

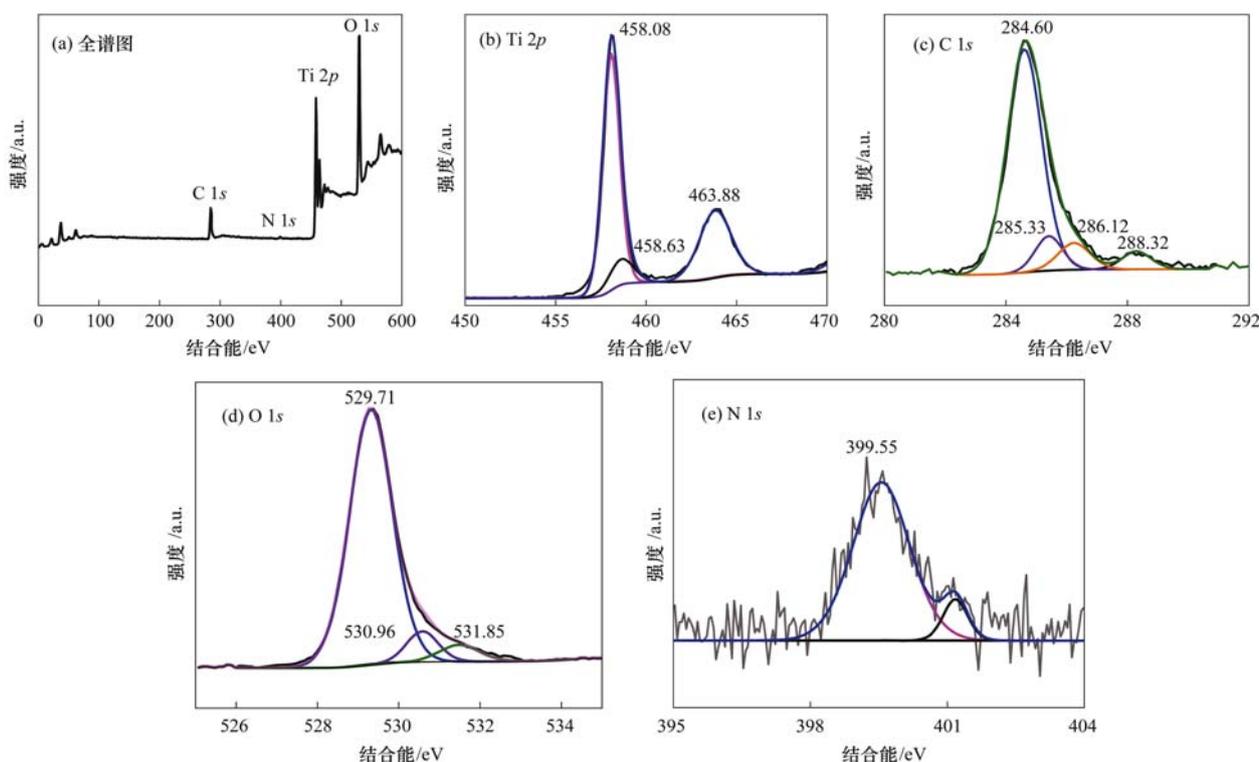
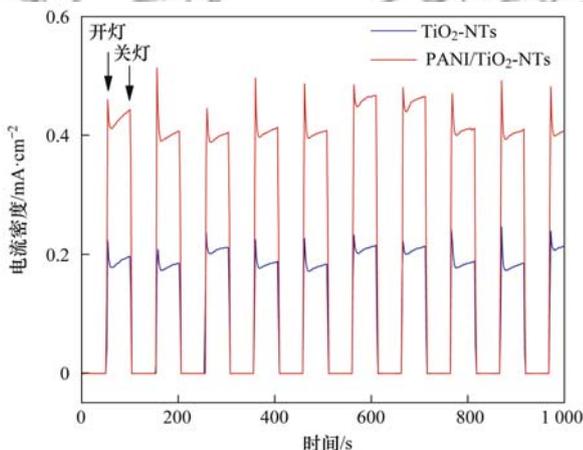
### 2.1.3 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光阳极的光电性能

对 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极的光电性能进行研究,并与 TiO<sub>2</sub>-NTs 电极作对比.在系统无光照开路电压 0.18 V 条件下对光阳极的瞬态光电流响应性能进行测试,所得结果如图 6 所示.从中可以看出,进行开关灯实验,TiO<sub>2</sub>-NTs 和 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极都能发生光响应,当只是 TiO<sub>2</sub>-NTs 电极时,光电流密度为 0.17 ~ 0.22 mA·cm<sup>-2</sup>.当 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 复合电极时,光电流密度可达 0.40 ~ 0.50 mA·cm<sup>-2</sup>,较

TiO<sub>2</sub>-NTs 电极提高了 56%,表现出良好的光电性能.这是因为在光的激发下,光生电子-空穴对 PANI 和 TiO<sub>2</sub>-NTs 的结合处被分离,PANI 的价带电势更正于 TiO<sub>2</sub>-NTs,因而光生电子将更容易聚集在 TiO<sub>2</sub>-NTs 内,光生空穴更容易聚集在 PANI 中,由此强化了光生载流子的分离,进而导致 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 与 TiO<sub>2</sub>-NTs 相比光响应能力增强<sup>[25]</sup>.PANI 的修饰促进了光生电子与空穴的分离,并且 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极界面与电解质之间的电子转移速率由于 PANI 的沉积而得到改善,因此说明 PANI 的修饰对提高 TiO<sub>2</sub>-NTs 电极的光电性能起到了作用.

### 2.2 MPEC 系统去除硝酸盐氮的性能

在无外加电压的条件下,对 MPEC 系统去除硝酸盐氮的性能进行了考察.如图 7 所示,无光照时系统基本无脱氮效果,而在有光照的条件下,24 h 后 MPEC 系统中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 去除率可达到 100%,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 平均去除速率为 1.12 mg·(L·h)<sup>-1</sup>,并且观察到有持续的电流产生.这说明以 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极作为 MPEC 系统的光阳极时,单纯利用光照能够驱动系统进行自养脱氮.光照条件下光阳极产生的光生电子通过外电路导入生物阴极,阴极微生物以这些电子作为电子供体进行自养反硝化反应.相反,无光照时光阳极因缺少能量无法使电子跃迁生成光生电子和空穴,阴极微生物因缺乏电子供体而无法实现 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的去除.Wang 等<sup>[13]</sup>以 AgI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极

图5 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光电极的 XPS 图谱Fig. 5 XPS images of the PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs photoelectrode图6 TiO<sub>2</sub>-NTs 和 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 光阳极的瞬态  
光电流响应曲线Fig. 6 Transient photocurrent response curves of TiO<sub>2</sub>-NTs  
and PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs photoanodes

作为光阳极,在可见光照射,需要在外加电压 3 V 的条件下,电解产生氢气作为电子供体用于微生物自养反硝化脱氮.由图 7 还可知,MPEC 系统还原硝酸盐时选择性较好,因为实验过程中仅有微量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 生成 (< 0.78 mg·L<sup>-1</sup>).出现微量 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的原因可能有两个:一是体系中可能发生了内源反硝化过程,一些微生物通过消耗自身的原生质来提供反硝化过程中所需要的电子和能量,并生成 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 等<sup>[26]</sup>;二是阴极微生物中含有少量固氮菌的存在.

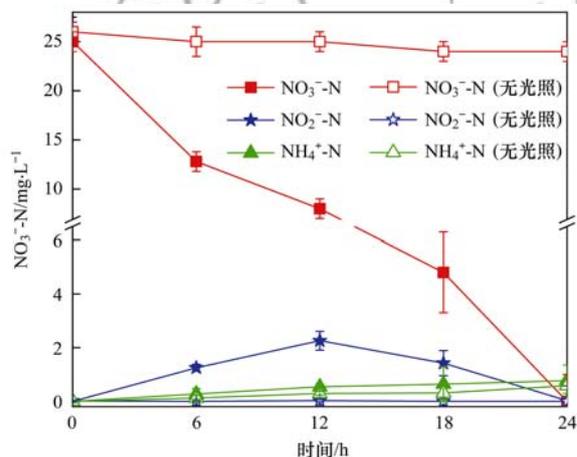


图7 MPEC 体系脱氮性能

Fig. 7 Denitrification performance of MPEC system

分析了 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度对 MPEC 系统脱氮性能的影响,如图 8 所示,进水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度分别为 25、50 和 75 mg·L<sup>-1</sup> 时,生物阴极脱氮过程均符合准一级反应动力学.当进水 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度为 25、50 和 75 mg·L<sup>-1</sup> 时,平均反硝化速率分别为 1.12、1.08 和 0.99 mg·(L·h)<sup>-1</sup>,反应速率常数 *k* 分别为 0.09、0.05 和 0.03 h<sup>-1</sup>.这可能是因为随着 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度的增加,光阳极所提供的电子数量不能满足微生物自养反硝化的需求,因此反应速率减小<sup>[27]</sup>.

在 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度为 25 mg·L<sup>-1</sup> 的条件下,进一步考察光响应电流密度大小对 MPEC 系统脱氮性能的

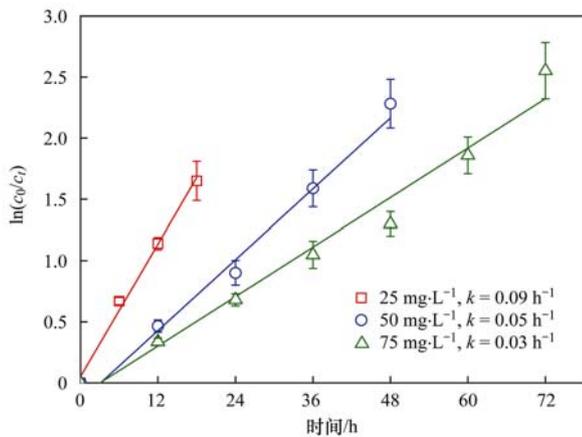


图 8 NO<sub>3</sub>-N 浓度对 MPEC 反硝化性能的影响

Fig. 8 Effect of NO<sub>3</sub>-N concentration on denitrification performances of MPEC

影响. 实验测得光响应电流密度为 0.17、0.33 和 0.67 mA·cm<sup>-2</sup> 时, 平均反硝化速率分别为 0.83、1.83 和 2.83 mg·(L·h)<sup>-1</sup>, 因此该系统的反硝化速率随着光响应电流密度的增加而增大. 在光响应电流密度为 0.67 mA·cm<sup>-2</sup> 的条件下, MPEC 反硝化速率 [2.83 mg·(L·h)<sup>-1</sup>] 与文献 [12] 报道的 2.81 mg·(L·h)<sup>-1</sup> 相当. 光响应电流密度越大, 说明从光阳极通过外电路导入到生物阴极的电子就越多, 阴极微生物接受电子进行反硝化, 硝酸盐还原反应较完全, 因此其反硝化速率更快<sup>[27]</sup>.

### 2.3 微生物群落结构分析和脱氮机制探讨

利用高通量测序对 MPEC 生物阴极表面的生物膜进行了微生物群落结构分析, 结果见图 9. 分析可以看出, 阴极上的微生物种类丰富, 主要包括假单胞菌属 (*Pseudomonas*)、黄杆菌属 (*Flavobacterium*)、莱茵海默氏菌属 (*Rheinheimera*)、水微菌属 (*Aquamicrobium*) 和副球菌属 (*Paracoccus*) 等, 其中 *Pseudomonas* 比例最大 (27.37%), 为优势菌属. 研究表明, *Pseudomonas* 具有双向电子转移能力, 能够以电极作为电子供体或受体, 并且能够利用电极上

的电子进行自养反硝化<sup>[28, 29]</sup>. 本实验中, 为缩短启动时间, 是将实验室原有的 MFC 中的生物阳极进行驯化作为生物反硝化阴极, 这可能是 MPEC 系统中 *Pseudomonas* 成为优势菌的主要原因. *Flavobacterium* 和 *Paracoccus* 占比分别为 9.81% 和 1.87%, 它们是反硝化中常见的菌属, 有电化活性, 可以将电极上的电子作为电子供体进行反硝化<sup>[11, 30, 31]</sup>. 阴极生物膜上含有的其他细菌, 如 *Alishewanella* (4.96%) 和 *Azoarcus* (1.78%) 为嗜电脱氮菌属<sup>[9]</sup>, 常见于自养反硝化中, 能够直接利用电流电子, 在 MFC 硝酸盐反硝化过程中发挥作用. 其他具有潜在反硝化能力的菌属, 如 *Rheinheimera*、*Aquamicrobium*、生丝微菌属 (*Hyphomicrobium*)、不动杆菌属 (*Acinetobacter*) 和从毛单胞菌属 (*Comamonas*) 等共同实现阴极硝酸盐氮的去除<sup>[32]</sup>. 因阴极生物膜上同时存在多种具有硝酸盐还原能力的菌群, 使得 MPEC 系统具有良好及稳定的 NO<sub>3</sub>-N 去除能力. 另外, 在阴极微生物中, *Thiobacillus* 菌是一类被报道能够将阴极电极上的电子直接作为电子供体, 实现自养反硝化的菌属, 并且 *Geobacter* 菌也是典型的自养反硝化菌属<sup>[33]</sup>, 但在菌群结构分析中并未检测到此类典型的微生物. 可能是因为接种的污泥种类不同, 并且培养驯化的方式有差异. 菌群中共存有少量的自生固氮菌 (*Phyllobacterium*), 它能够在厌氧条件下将氮气转换为氨氮, 因此与 2.2 节中少量氨氮生成的结果相符<sup>[34]</sup>.

结合 MPEC 去除硝酸盐的性能、生物阴极的微生物群落结构特征以及光阳极 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 的能带结构分析, 推测了 MPEC 系统的脱氮机制 (图 10): 光阳极 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 在光照射下, TiO<sub>2</sub>-NTs 和 PANI 都吸收了光子, 产生电子-空穴对. PANI 的最高占据分子轨道 (HOMO) 位于 TiO<sub>2</sub>-NTs 的导带 (CB) 和价带 (VB) 之间, 由于 TiO<sub>2</sub>-NTs 的 VB 比 PANI 的 HOMO 更正, 因此光生空穴更容易转移到

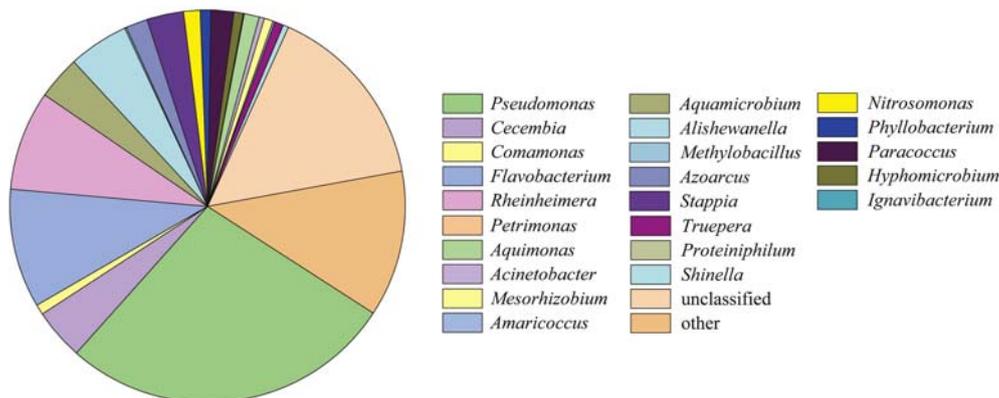


图 9 生物阴极微生物群落结构

Fig. 9 Microbial community structure of biocathode

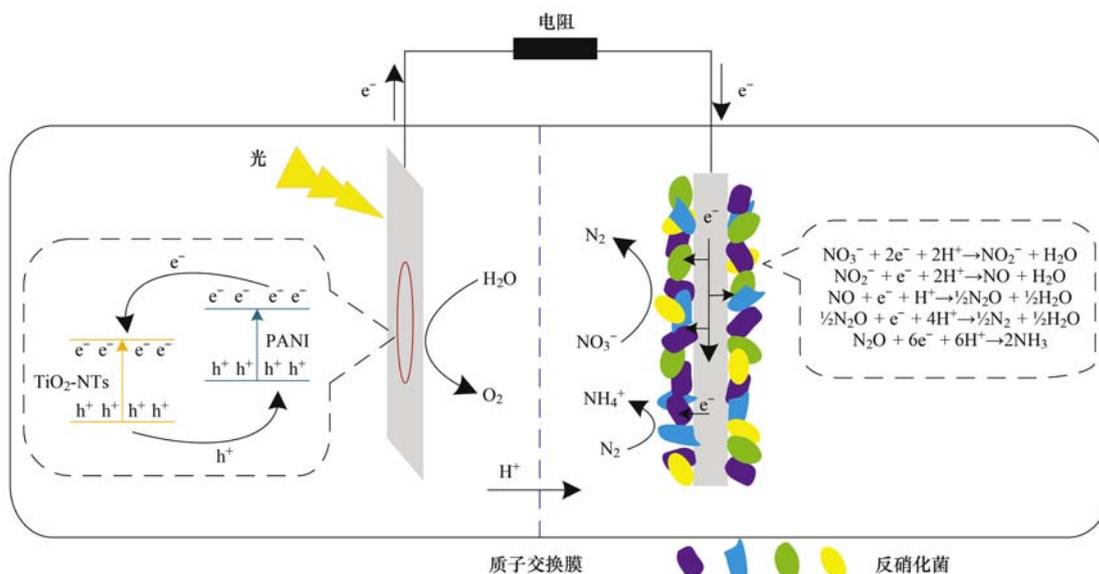


图 10 MPEC 体系硝酸盐氮去除机制

Fig. 10 Schematic diagram of nitrate nitrogen removal in the MPEC system

PANI 的 HOMO 上<sup>[18,19,23]</sup>. 同时, PANI 的电子转移到 TiO<sub>2</sub>-NTs 的 CB 中, 电荷转移有效地抑制了光生电子-空穴对的复合. 光阳极 TiO<sub>2</sub> 的导带电位 (-0.5 V vs. SHE, pH = 7) 相比于阴极水电解产氢的标准电极电势 ( $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.83 \text{ V vs SHE, pH} = 7$ ) 更正, 阴极不能自发进行产氢, 需要额外的能量<sup>[22]</sup>, 因此本实验中阴极不会有 H<sub>2</sub> 生成. 因此阴极微生物能够直接利用电极电子作为唯一的电子供体进行自养反硝化脱氮, 而不是利用氢气作为电子供体. 电子通过外电路转移到阴极电极上, *Pseudomonas Alishewanella* 和 *Flavobacterium* 等具有自养反硝化能力和电化学活性的微生物直接利用电极上的电子用于将 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原为 N<sub>2</sub>.

### 3 结论

(1) 采用阳极氧化-电化学沉积法制备的 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极具有规则排列的管状结构, PANI 的最佳负载时间为 80 s, PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 电极相比于 TiO<sub>2</sub>-NTs 电极光电流密度增大一倍.

(2) 以 PANI/TiO<sub>2</sub>-NTs 作为光阳极的 MPEC 系统能够在不外加电压的条件下发生自养反硝化脱氮, 并且 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的降解过程符合准一级反应动力学方程. 光响应电流密度对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 的降解速率有较大影响. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度为 25 mg·L<sup>-1</sup>, 光响应电流密度为 0.67 mA·cm<sup>-2</sup> 时, 反硝化速率达到 2.83 mg·(L·h)<sup>-1</sup>.

(3) 群落结构分析发现, *Pseudomonas*、*Alishewanella* 和 *Flavobacterium* 等具有自养反硝化能力和电化学活性的阴极微生物能够直接利用电极电

子作为唯一的电子供体将 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 还原为 N<sub>2</sub>, 而不是以电解水原位产生的氢气作为电子供体进行反硝化反应.

#### 参考文献:

- [1] Bhardwaj D, Sharma M, Sharma P, et al. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **227-228**: 292-300.
- [2] 叶婷, 张光, 王珂, 等. 阴离子交换树脂生物再生去除硝酸盐氮[J]. 环境科学, 2018, **39**(8): 3753-3758.  
Ye T, Zhang G, Wang K, et al. Bioregeneration of anion exchange resin used in nitrate removal [J]. Environmental Science, 2018, **39**(8): 3753-3758.
- [3] Li Y T, Wang Y R, Fu L, et al. Aerobic-heterotrophic nitrogen removal through nitrate reduction and ammonium assimilation by marine bacterium *Vibrio* sp. Y1-5[J]. Bioresource Technology, 2017, **230**: 103-111.
- [4] GB 5749-2007, 生活饮用水水质标准[S].
- [5] GB 18918-2002, 城镇污水处理厂污染物排放标准[S].
- [6] Park J Y, Yoo Y J. Biological nitrate removal in industrial wastewater treatment: which electron donor we can choose[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2009, **82**(3): 415-429.
- [7] 蒋沁芮, 杨暖, 吴亭亭, 等. 生物电化学脱氮技术研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2018, **24**(2): 408-414.  
Jiang Q R, Yang N, Wu T T, et al. Nitrogen removal from wastewater using the bioelectrochemical technology: a review [J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2018, **24**(2): 408-414.
- [8] 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.
- [9] 丁阿强. 生物电极脱氮及其机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.  
Ding A Q. Bio-cathode denitrification technology and its mechanism[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.

- [10] 胡佳萍, 曾翠平, 骆海萍, 等. 不同外电压下自养型生物阴极还原硝酸盐的性能及生物膜群落响应[J]. 环境科学, 2019, **40**(1): 327-335.  
Hu J P, Zeng C P, Luo H P, *et al.* Sulfate reduction and microbial community of autotrophic biocathode in response to externally applied voltage[J]. Environmental Science, 2019, **40**(1): 327-335.
- [11] Mousavi S, Ibrahim S, Aroua M K, *et al.* Development of nitrate elimination by autohydrogenotrophic bacteria in bioelectrochemical reactors - A review[J]. Biochemical Engineering Journal, 2012, **67**: 251-264.
- [12] Cheng H Y, Tian X D, Li C H, *et al.* Microbial photoelectrochemical denitrification as a sustainable and efficient way for reducing nitrate to nitrogen[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(21): 12948-12955.
- [13] Wang Q, Xu J J, Ge Y H, *et al.* Efficient nitrogen removal by simultaneous photoelectrocatalytic oxidation and electrochemically active biofilm denitrification [J]. Electrochimica Acta, 2016, **198**: 165-173.
- [14] Niu Q Y, Gu X T, Li L, *et al.* 3D CQDs- $\{001\}$  TiO<sub>2</sub>/Ti photoelectrode with dominant  $\{001\}$  facets: efficient visible-light-driven photoelectrocatalytic oxidation of organic pollutants and mechanism insight[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, **261**: 118229.
- [15] 项国梁, 喻泽斌, 陈颖, 等. 掺铁 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列模拟太阳光光电催化降解双酚 A 的研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 568-575.  
Xiang G L, Yu Z B, Chen Y, *et al.* Photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A in water by Fe doped-TiO<sub>2</sub> nanotube arrays under simulated solar light irradiation[J]. Environmental Science, 2015, **36**(2): 568-575.
- [16] Panwar V, Jain S L. Ternary hybrid TiO<sub>2</sub>-PANI-AuNPs for photocatalytic A<sup>3</sup>-coupling of aldehydes, amines and alkynes: first photochemical synthesis of propargyl amines[J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, **99**: 191-201.
- [17] Xie K Y, Li J, Lai Y Q, *et al.* Polyaniline nanowire array encapsulated in titania nanotubes as a superior electrode for supercapacitors[J]. Nanoscale, 2011, **3**(5): 2202-2207.
- [18] Radoičić M, Ćirić-Marjanović G, Spasojević V, *et al.* Superior photocatalytic properties of carbonized PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, **213**: 155-166.
- [19] Cui W Q, Jing H, Wang H, *et al.* Polyaniline hybridization promotes photo-electro-catalytic removal of organic contaminants over 3D network structure of rGH-PANI/TiO<sub>2</sub> hydrogel [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, **232**: 232-245.
- [20] 张晓宇. 钛基 PANI/TiO<sub>2</sub> 复合膜的制备及光催化性能研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2013.  
Zhang X Y. Study on preparation and photocatalytic activity of PANI/TiO<sub>2</sub> film on titanium [D]. Xi'an: Xidian University, 2013.
- [21] Fu G, Zhou P, Zhao M M, *et al.* Carbon coating stabilized Ti<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation [J]. Dalton Transactions, 2015, **44**(28): 12812-12817.
- [22] Wu X Y, Yin S, Dong Q, *et al.* Synthesis of high visible light active carbon doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst by a facile calcination assisted solvothermal method [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **142-143**: 450-457.
- [23] 谷留安. 共轭分子/二氧化钛复合材料的制备及光催化性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.  
Gu L A. Synthesis and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> hybridized with conjugated molecules [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [24] Li X Y, Wang D S, Luo Q Z, *et al.* Surface modification of titanium dioxide nanoparticles by polyaniline via *in situ* method [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008, **83**(11): 1558-1564.
- [25] Pan H H, Liao W J, Sun N, *et al.* Highly efficient and visible light responsive heterojunction composites as dual photoelectrodes for photocatalytic fuel cell[J]. Catalysts, 2018, **8**(1): 30.
- [26] 王建龙, 彭永臻, 高永青, 等. 强化内源反硝化脱氮及污泥减量化研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 134-138.  
Wang J L, Peng Y Z, Gao Y Q, *et al.* Nitrogen removal by enhanced endogenous denitrification with excess activated sludge reduction technology [J]. Environmental Science, 2008, **29**(1): 134-138.
- [27] 张一帆. 微生物光电耦合工艺对碳氮污染物共脱除的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.  
Zhang Y F. Co-removal of carbon and nitrogen contaminations in microbial photo-electrochemical system [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [28] Liang D D, He W H, Li C, *et al.* Bidirectional electron transfer biofilm assisted complete bioelectrochemical denitrification process [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **375**: 121960.
- [29] Yun H, Liang B, Kong D Y, *et al.* Improving biocathode community multifunctionality by polarity inversion for simultaneous bioelectroreduction processes in domestic wastewater [J]. Chemosphere, 2018, **194**: 553-561.
- [30] Wang X J, Ye C S, Zhang Z J, *et al.* Effects of temperature shock on N<sub>2</sub>O emissions from denitrifying activated sludge and associated active bacteria [J]. Bioresource Technology, 2018, **249**: 605-611.
- [31] Trois C, Coulon F, de Combret C P, *et al.* Effect of pine bark and compost on the biological denitrification process of non-hazardous landfill leachate: focus on the microbiology [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **181**(1-3): 1163-1169.
- [32] Pishgar R, Dominic J A, Sheng Z Y, *et al.* Denitrification performance and microbial versatility in response to different selection pressures[J]. Bioresource Technology, 2019, **281**: 72-83.
- [33] 周昱宏. 微生物燃料电池处理含氮废水的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.  
Zhou Y H. Study on the nitrogen-containing wastewater treatment by microbial fuel cell [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [34] Su W T, Zhang L X, Li D P, *et al.* Dissimilatory nitrate reduction by *Pseudomonas alcaliphila* with an electrode as the sole electron donor [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2012, **109**(11): 2904-2910.

## CONTENTS

Mixed State and Sources of Fine Particulate Matter in the Summer in Tianjin City Based on Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS) .....	LIN Qiu-ju, XU Jiao, LI Mei, <i>et al.</i> (2505)
Characteristics and Sources of Inorganic Ions and Organic Acids in Precipitation in the Northern Suburb of Nanjing, China .....	YANG Xiao-ying, CAO Fang, LIN Yu-qi, <i>et al.</i> (2519)
Seasonal Variation of Water-soluble Ions in PM <sub>2.5</sub> in Xi'an .....	HUANG Han-han, WANG Yu-qin, LI Sheng-ping, <i>et al.</i> (2528)
Effect of Liquid Water Content of Particles and Acidity of Particulate Matter on the Formation of Secondary Inorganic Components in Xinjiang Petrochemical Industrial Area .....	LIU Hui-bin, Dilinuer-Talifu, WANG Xin-ming, <i>et al.</i> (2536)
Effect of Biomass Burning on the Light Absorption Properties of Water Soluble Organic Carbon in Atmospheric Particulate Matter in Changchun .....	MENG De-you, CAO Fang, ZHAI Xiao-yao, <i>et al.</i> (2547)
Chemical Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Shanghai During an Ozone and Particulate Pollution Episode in May 2019 .....	WANG Qian (2555)
Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs in the Nanjing Industrial Area in Autumn .....	CAO Meng-yao, LIN Yu-chi, ZHANG Yan-lin (2565)
Ambient VOCs Characteristics, Ozone Formation Potential, and Source Apportionment of Air Pollution in Spring in Zhengzhou .....	REN Yi-jun, MA Shuang-liang, WANG Si-wei, <i>et al.</i> (2577)
Characteristics of VOCs and Their Roles in Ozone Formation at a Regional Background Site in Beijing, China .....	HAN Ting-ting, LI Ying-ruo, QIU Yu-lu, <i>et al.</i> (2586)
Emission Characteristics of the Catering Industry in Beijing .....	SUN Cheng-yi, BAI Hua-hua, CHEN Xue, <i>et al.</i> (2596)
Emission Factors and Emission Inventory of Agricultural Machinery in Beijing Under Real-world Operation .....	WANG Kai, FAN Shou-bin, QI Hao-yun (2602)
Localization of Soil Wind Erosion Dust Emission Factor in Beijing .....	LI Bei-bei, HUANG Yu-hu, BI Xiao-hui, <i>et al.</i> (2609)
Spatial and Temporal Characteristics of AOD and Angström Exponent in the Yangtze River Delta Based on MODIS_C061 .....	ZHANG Ying-lei, CUI Xi-min (2617)
Fate Simulation of 2,4,4'-Trichlorobiphenyl in the Bohai Rim Using the Multimedia Model .....	ZHANG Yi, MA Yan-fei, SONG Shuai, <i>et al.</i> (2625)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Sediment Interstitial Water from Gangnan Reservoir .....	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, YUAN Shi-chao, <i>et al.</i> (2635)
Environmental Characteristics and Source Apportionment of Heavy Metals in the Sediments of a River-Lake System .....	LI Yue-zhao, CHEN Hai-yang, SUN Wen-chao (2646)
Speciation Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Yitong River City Area .....	JIANG Shi-xin, ZHAI Fu-jie, ZHANG Han, <i>et al.</i> (2653)
Identifying Nitrate Sources in a Typical Karst Underground River Basin .....	ZHAO Ran, HAN Zhi-wei, SHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2664)
Influence of Nutrient Pulse Input on Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Algal Growth in the Sediment-Water System of Lake Taihu .....	CHEN Jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (2671)
Temporal and Spatial Variation Patterns of Picophytoplankton and Their Correlations with Environmental Factors During the Wet Season in East Lake Dongting .....	LI Sheng-nan, CHEN Hao-yu, PENG Hua, <i>et al.</i> (2679)
Toxicological Effects of Enrofloxacin and Its Removal by Freshwater Micro-Green Algae <i>Dictyosphaerium</i> sp. ....	WANG Zhen-fang, HAN Zi-yu, WANG Meng-xue, <i>et al.</i> (2688)
Comparative Phosphorus Accumulation and Ca-P Content of Two Submerged Plants in Response to Light Intensity and Phosphorus Levels .....	SANG Yu-xuan, YANG Jia-le, XIONG Yi, <i>et al.</i> (2698)
Effect of Calcium Peroxide Composite Tablets on Water Remediation and Phosphorus Control in Sediment .....	ZHANG Shuai, LI Da-peng, DING Yu-qin, <i>et al.</i> (2706)
Spatial Differentiation and Driving Analysis of Nitrogen in Rice Rotation Based on Regional DNDC: Case Study of Jinjiang River Watershed .....	WANG Ya-nan, SHUI Wei, QI Xin-hua, <i>et al.</i> (2714)
Low Temperature Ammonia Nitrogen Removal from an Iron, Manganese, and Ammonia Groundwater Purification Process with Different Concentrations of Iron and Manganese .....	ZHANG Jie, MEI Ning, LIU Meng-hao, <i>et al.</i> (2727)
Degradation of RBKS by High Crystallinity Mn-Fe LDH Catalyst Activating Peroxymonosulfate .....	LI Li, WU Li-ying, DONG Zheng-yu, <i>et al.</i> (2736)
Mechanisms of Fe-cyclam/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> System Catalyzing the Degradation of Rhodamine B .....	YU Yu-qing, CHEN Xiang-yu, CAI Quan-hua, <i>et al.</i> (2746)
Removal of Nitrate Nitrogen by Microbial Photoelectrochemical Cell; PANI/TiO <sub>2</sub> -NTs as a Photoanode .....	LU Yi, ZHOU Hai-shan, PENG Rui-jian, <i>et al.</i> (2754)
Performance and Membrane Fouling Characteristics of Mariculture Wastewater Treated by Anoxic MBR-MMR .....	CHEN Fan-yu, XU Zhong, YOU Hong, <i>et al.</i> (2762)
Effect of HRT on Denitrifying Phosphorus and Nitrogen Removal in Modified A <sup>2</sup> /O-BAF .....	ZHAO Kai-liang, LIU An-di, NAN Yan-bin, <i>et al.</i> (2771)
Effect of Ni(II) on Anaerobic Ammonium Oxidation and Changes in Kinetics .....	SUN Qi, ZHAO Bai-hang, FAN Sa, <i>et al.</i> (2779)
Removal of Urea by Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Mixed Strains and Effects of Heavy Metals and Salinity .....	WANG Meng-qing, CAO Gang, ZHANG Di, <i>et al.</i> (2787)
Start-up Characteristics of SNAD Process and Functional Abundance Succession of Volcanic Rock Biological Aerated Filter .....	XUE Jia-jun, ZHANG Shao-qing, ZHANG Li-qiu, <i>et al.</i> (2796)
Effect of Free Hydroxylamine on the Activity of Two Typical Nitrite-oxidizing Bacteria .....	SHEN Chen, ZHANG Shu-jun, PENG Yong-zhen (2805)
Interference of Dead Cell DNA on the Analysis of Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in Anaerobic Digestion Sludge .....	SU Yu-ao, LIU Hong-bo, MAO Qiu-yan, <i>et al.</i> (2812)
Spatial Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Arable Land Soil of China .....	CHEN Wen-xuan, LI Qian, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2822)
Construction and Application of Early Warning System for Soil Environmental Quality .....	LI Xiao-nuo, DING Shou-kang, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (2834)
Response of Aggregate Distribution to Input Straw and Their Linkages to Organic Carbon Mineralization in Soils Developed from Five Different Parent Materials .....	MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, <i>et al.</i> (2842)
Response of Extracellular Enzyme Activities to Substrate Availability in Paddy Soil with Long-term Fertilizer Management .....	NING Yu-fei, WEI Liang, WEI Xiao-meng, <i>et al.</i> (2852)
Effects of Biochar on Bioavailability of Two Elements in Phosphorus and Cadmium-Enriched Soil and Accumulation of Cadmium in Crops .....	HUANG Yang, GUO Xiao, HU Xue-yu (2861)
Characteristics of Cd, As, and Pb in Soil and Wheat Grains and Health Risk Assessment of Grain-Cd/As/Pb on the Field Scale .....	XIAO Bing, XUE Pei-ying, WEI Liang, <i>et al.</i> (2869)
Reconstructed Soil Vertical Profile Heavy Metal Cd Occurrence and Its Influencing Factors .....	HU Qing-qing, SHEN Qiang, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2878)
Bacterial Community Composition in Cadmium-Contaminated Soils in Xixiang City and Its Ability to Reduce Cadmium Bioaccumulation in Pak Choi ( <i>Brassica chinensis</i> L.) .....	CHEN Zhao-jin, LI Ying-jun, SHAO Yang, <i>et al.</i> (2889)
Root Activities of Re-Vegetated Plant Species Regulate Soil Nutrients and Bacterial Diversity in the Riparian Zone of the Three Gorges Reservoir .....	LI Li-juan, LI Chang-xiao, CHEN Chun-hua, <i>et al.</i> (2898)
Spatial Distribution of Nitrogen Metabolism Functional Genes of Eubacteria and Archaeobacteria in Dianchi Lake .....	ZHANG Yu, ZUO Jian-e, WANG Si-ke, <i>et al.</i> (2908)
Effect of Simulated Warming on Microbial Community in Glacier Forefield .....	WANG Yu-wan, MA An-zhou, CHONG Guo-shuang, <i>et al.</i> (2918)
Effect of Water-Fertilizer-Gas Coupling on Soil N <sub>2</sub> O Emission and Yield in Greenhouse Tomato .....	SHANG Zi-hui, CAI Huan-jie, CHEN Hui, <i>et al.</i> (2924)
Toxicity of Soil Leachate from Coal Gangue and Its Surrounding Village of Barley ( <i>Hordeum vulgare</i> ) .....	SHANG Yu, YANG Feng-long, NING Xia, <i>et al.</i> (2936)
Characteristics, Source Analysis, and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution in Marine Organisms from Estuaries of Changhua River in Hainan Province .....	WANG Hui-juan, KUANG Ze-xing, ZHOU Xian, <i>et al.</i> (2942)
Characteristics of Macrobenthos Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Rivers of Beijing in Spring .....	HE Yu-xiao, LI Ke, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2951)
Effect of Pyrolytic Temperature and Time on Characteristics of <i>Typha angustifolia</i> Derived Biochar and Preliminary Assessment of the Ecological Risk .....	CAI Zhao-hui, CHU Chen-jing, ZHENG Hao, <i>et al.</i> (2963)
Measurement of Traffic Carbon Emissions and Pattern of Efficiency in the Yangtze River Economic Belt (1985-2016) .....	JIANG Zi-ran, JIN Huan-huan, WANG Cheng-jin, <i>et al.</i> (2972)