

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

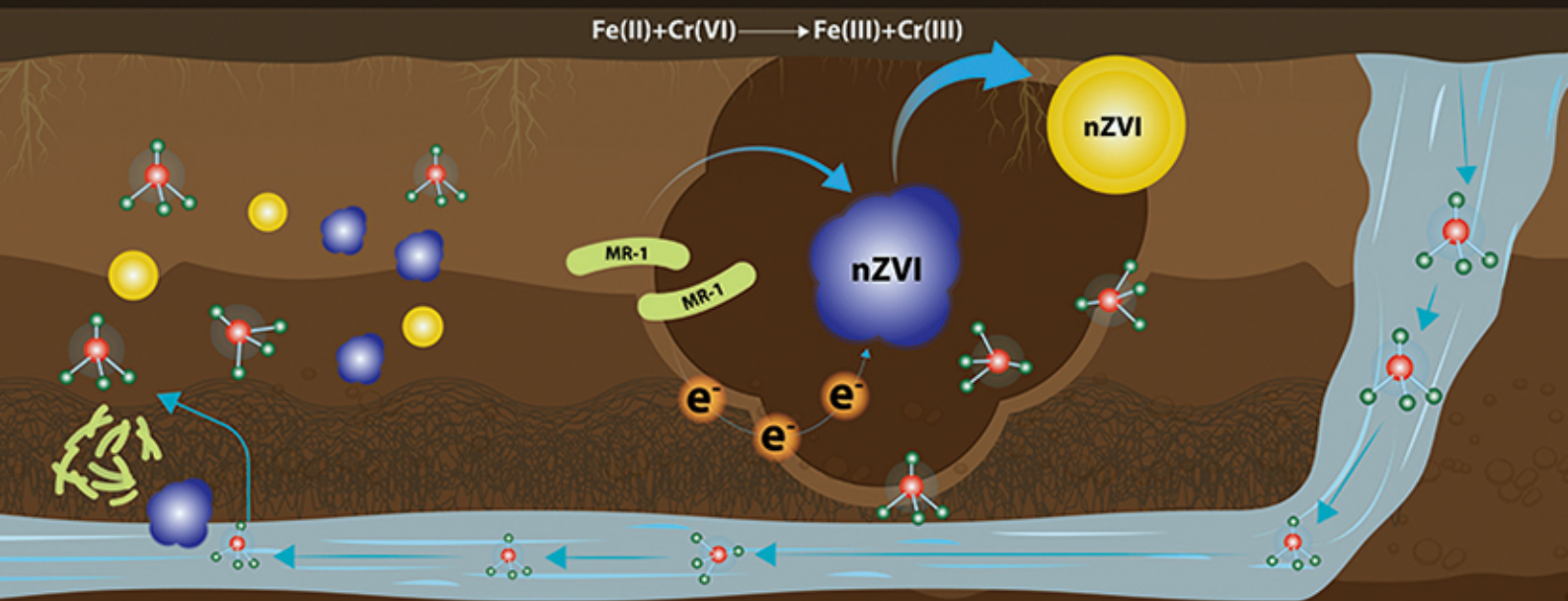
环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化Cr(VI)及机制

廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年9月

第42卷 第9期
Vol.42 No.9

目次

北京市 2014~2020 年 PM _{2.5} 和 O ₃ 时空分布与健康效应评估	陈菁, 彭金龙, 徐彦森 (4071)
京津冀地区高分辨率 PM _{2.5} 浓度时空变化模拟与分析	杨晓辉, 宋春杰, 范丽行, 张凌云, 魏强, 李夫星, 王丽艳, 王卫 (4083)
京津冀典型城市冬季人为源减排与气象条件对 PM _{2.5} 污染影响	邵玄逸, 王晓琦, 钟巍盛, 王瑞鹏 (4095)
太行山两侧污染物传输对横谷城市气溶胶的影响分析	王雁, 郭伟, 闫世明, 裴坤宁, 李明明, 陈二萍 (4104)
嘉善冬季碳质气溶胶变化特征及其来源解析	张颖龙, 李莉, 吴伟超, 吕升, 秦阳, 祝新明, 高晋徽, 唐倩, 夏峰 (4116)
基于机器学习算法的新冠疫情管控对河南省空气质量影响的模拟分析	魏煜, 徐起翔, 赵金帅, 张瑞芹 (4126)
新乡市大气 PM _{2.5} 载带金属元素季节分布、来源特征与健康风险	刘恒嘉, 贾梦珂, 刘永丽, 赵艺洁, 郑爱华, 刘恒志, 徐肃阳, 肖晴晴, 苏晓燕, 任言 (4140)
黄渤海气溶胶中砷的分布特征和季节变化	袁帅, 王艳, 刘汝海, 种习习, 刘晓雨, 邵龙 (4151)
天津市 2020 年冬季重污染过程气溶胶消光特性及其来源	李立伟, 肖致美, 杨宁, 蔡子颖, 闫斌峰, 元洁, 白宇, 郑乃源, 唐邈 (4158)
中国暖季近地面臭氧浓度空间格局演变及主要气象驱动因素	何超, 慕航, 杨璐, 王丹璐, 邱彦峰, 叶志祥, 易嘉慧, 柯碧钦, 田雅, 洪松 (4168)
乌海市夏季臭氧污染特征及基于过程分析的成因探究	张瑞欣, 陈强, 夏佳琦, 刘晓, 郭文凯, 李光耀, 陈梅 (4180)
珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 污染特征与来源	云龙, 李成柳, 张明棣, 何龙, 郭键锋 (4191)
永定河上游地表水-地下水水化学特征及其成因分析	孔晓乐, 杨永辉, 曹博, 王艺璇, 裴宏伟, 沈彦军 (4202)
汉江中下游水质时空变异与驱动因素识别	程兵芬, 张远, 夏瑞, 张楠, 张新飞 (4211)
环境持久性药物在江苏省地表水中的污染水平、分布特征及生态风险评估	赵美美, 范德玲, 古文, 汪贞, 梁梦园, 刘济宁, 张志 (4222)
柳江流域河流溶解态重金属时空分布及污染评价	张婉军, 辛存林, 于爽, 刘齐, 曾鹏 (4234)
雷州半岛地下水重金属来源解析及健康风险评价	师环环, 潘羽杰, 曾敏, 黄长生, 侯清芹, 皮鹏程, 彭红霞 (4246)
龙子祠泉域地下水金属元素分布特征及健康风险评价	谢浩, 梁永平, 李军, 邹胜章, 申豪勇, 赵春红, 王志恒 (4257)
硫氧同位素解析典型岩溶地下河流域硫酸盐季节变化特征和来源	任坤, 潘晓东, 兰干江, 彭聪, 梁嘉鹏, 曾洁 (4267)
包头南海湿地磷形态及污染源定量识别	拜亚红, 钱晨歌, 袁思静, 谢子嫣, 来凌子, 张敏, 刘颖, 苗春林 (4275)
城市新城区公园沟塘沉积物磷释放风险及影响因素分析	李如忠, 宋敏, 杨继伟 (4287)
水力停留时间对潜流湿地净化效果影响及脱氮途径解析	齐冉, 张灵, 杨帆, 颜昌宙 (4296)
锰砂人工湿地对污染物的强化去除	马权, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (4304)
4 种典型沉水植物对去除磷污染底泥的应用效果	陶理, 王沛芳, 袁秋生, 王洵, 胡斌 (4311)
输水情景下白洋淀好氧反硝化菌群落对溶解性有机物的响应	周石磊, 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 于明会, 姚波, 崔建升, 罗晓 (4319)
木屑生物炭在雨水径流中的氮磷淋出和吸附特性	孟依柯, 王媛, 汪传跃 (4332)
海州湾潮间带沙蚕对沉积物微塑料的指示作用	王嘉旋, 宋可心, 孙一鑫, 方涛, 李瑾祯, 张涛, 冯志华 (4341)
纳米二氧化钛与镉对斜生栅藻 (<i>Scenedesmus obliquus</i>) 生长的拮抗效应及其作用机制	王璞, 赵丽红, 朱小山 (4350)
螺旋霉素废水处理过程中菌群结构、水质特征及抗性基因之间关系分析	武彩云, 李慧莉, 覃彩霞, 佟娟, 魏源送 (4358)
整合铁对厌氧铁氨氧化脱氮效能及微生物群落的影响	廖宏燕, 宋诚, 万柳杨, 时绍鹏, 王兴祖 (4366)
溶解氧对低碳源城市污水处理系统脱氮性能与微生物群落的影响	池玉蕾, 石炬, 任童, 王晓昌, 金鹏康 (4374)
间歇梯度曝气下缩短 SRT 强化短程 SNEDPR 系统脱氮除磷	张玉君, 李冬, 王歆鑫, 张杰 (4383)
生物膜系统中部分反硝化实现特性	于莉芳, 张兴秀, 张琼, 王晓玉, 彭党聪, 张日霞 (4390)
厌氧推流进水对反硝化除磷好氧颗粒污泥系统的影响	李冬, 曹思雨, 王琪, 张杰 (4399)
不同好氧/缺氧时长联合分区排泥优化生活污水短程硝化反硝化除磷颗粒系统运行	王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (4406)
中国西南地区金属矿开采对矿区土壤重金属影响的 Meta 分析	张健琳, 瞿明凯, 陈剑, 杨兰芳, 赵永存, 黄标 (4414)
青藏高原典型流域土壤重金属分布特征及其生态风险评价	杜昊霖, 王莺, 王劲松, 姚玉璧, 周悦, 刘晓云, 芦亚玲 (4422)
电子垃圾拆解区土壤-农作物系统中镉元素的空间分布特征及其风险评价	张璐瑶, 赵科理, 傅伟军 (4432)
改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜镉形态的影响	王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 王佳锐, 张曦, 丁京涛, 周海宾, 李春燕, 程琼仪 (4441)
组配改良剂联合锌肥对土壤-水稻系统镉迁移转运的影响	周坤华, 周航, 王子钰, 刘雅, 刘佳伟, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4452)
不同结构改良剂对铜镉污染土壤水稻生长和重金属吸收的影响	魏玮, 李平, 郎漫 (4462)
1 株草螺属植物内生菌 R-13 的分离鉴定及对龙葵吸收土壤镉的影响	鹿杰, 刘月敏, 黄永春, 王常荣, 刘斌, 刘仲齐, 黄益宗, 黄雁飞, 张长波 (4471)
不同地区土壤古菌群落对重金属污染响应	李雨桐, 杨杉, 张艺, 范例, 刘坤, 张晟 (4481)
高通量测序分析黄土高原退耕还林区土壤细菌群落特征	刘晓华, 魏天兴 (4489)
餐厨垃圾生物发酵液对黄土丘陵区土壤质量的影响试验	邵立明, 任俊达, 吕凡, 章骅, 何晶晶 (4500)
秦岭不同海拔土壤团聚体稳定性及其与土壤酶活性的耦合关系	马震菲, 胡汗, 李益, 郭鑫鑫, 任成杰, 赵发珠 (4510)
电活性微生物激活生物炭/零价铁协同钝化 Cr(VI) 及机制	廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚 (4520)
降水变化对荒漠草原土壤呼吸的影响	蒿廉伊, 张丽华, 谢忠奎, 赵锐锋, 王军锋, 郭亚飞, 高江平 (4527)
氮肥分施次数及硝化抑制剂对盆栽玉米 N ₂ O 排放的影响	符佩娇, 吉恒宽, 何秋香, 汤水荣, 王鸿浩, 伍延正, 孟磊 (4538)
负载 NH ₄ ⁺ -N 生物炭对土壤 N ₂ O-N 排放和 NH ₃ -N 挥发的影响	马晓刚, 何建桥, 陈玉蓝, 李德天, 刘川, 董建新, 郑学博 (4548)
微塑料添加对橘园土壤有机碳矿化的影响	张秀玲, 鄢紫薇, 王峰, 王玺, 徐晗, 胡荣桂, 严昶, 林杉 (4558)
1985~2019 年中国全氟辛酸磺酰基化合物的动态物质流分析	王佳钰, 陈景文, 唐伟豪, 崔蕴晗, 王中钰, 宋国宝, 陈伟强 (4566)
《环境科学》征订启事 (4201) 《环境科学》征稿简则 (4340) 信息 (4382, 4537, 4565)	

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化Cr(VI)及机制

廖聪坚^{1,2,3,4}, 赵晓蕾^{2,5}, 刘凯^{1,2,3,4}, 钟松雄^{1,2,3,4}, 李芳柏^{2,3*}, 方利平^{2,3}, 叶挺进⁶, 石虎砚⁶
(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 广东省科学院生态环境与土壤研究所, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650; 3. 华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心, 广州 510650; 4. 中国科学院大学, 北京 100049; 5. 太原理工大学环境科学与工程学院, 太原 030024; 6. 佛山市环境保护投资有限公司, 佛山 528100)

摘要: 纳米零价铁(nZVI)具有对六价铬[Cr(VI)]还原去除能力,但其存在易老化和易团聚的问题,会大大降低对Cr(VI)反应活性. 本文将具有异化铁还原能力的MR-1引入到老化生物质炭负载纳米零价铁(nZVI/B)除Cr(VI)的反应体系中. 研究厌氧条件下老化后nZVI/B与MR-1之间对Cr(VI)去除存在的协同效应机制,以及反应体系中pH条件,初始Cr(VI)浓度和MR-1菌浓度对这种协同效应的影响. 结果表明,在pH为7时体系有明显协同效应,去除率提高51.3%. 并且该协同效应随初始Cr(VI)增加而减弱,随着MR-1浓度增加而增强. 固相分析结果表明Cr(VI)主要以还原为Cr(III)的形式被固定. MR-1的异化铁还原能力起到了重要的作用,通过零价铁表面铁氧化物老化层还原,为反应体系提供了大量还原性的Fe(II),同时也释放了内部nZVI的反应活性位点,而生物质炭不仅分散了nZVI还介导MR-1的胞外电子传递过程,从而增强了体系对Cr(VI)协同钝化能力. 本研究为有效解决nZVI长期使用过程中的老化问题提供了新思路.

关键词: 老化纳米零价铁; MR-1; 还原; 协同效应; 生物质炭

中图分类号: X131 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)09-4520-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.202010021

Reactivation of Passivated Biochar/Nanoscale Zero-Valent Iron by an Electroactive Microorganism for Cooperative Hexavalent Chromium Removal and Mechanisms

LIAO Cong-jian^{1,2,3,4}, ZHAO Xiao-lei^{2,5}, LIU Kai^{1,2,3,4}, ZHONG Song-xiong^{1,2,3,4}, LI Fang-bai^{2,3*}, FANG Li-ping^{2,3}, YE Ting-jin⁶, SHI Hu-yan⁶

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management, Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 3. National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China, Guangzhou 510650, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 5. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 6. Foshan Environmental Protection Investment Co., Ltd., Foshan 528100, China)

Abstract: Nanoscale zero-valent iron (nZVI) shows excellent reduction of Cr(VI), but the passivation on its outer surface can restrict its longevity and performance. To tackle this problem, this work introduced *Shewanella oneidensis* MR-1, a dissimilatory iron-reducing bacterium, into the chemical reduction system of aged nZVI/biochar (B) and Cr(VI). The potential synergistic effect of Cr(VI) reduction of aged nZVI/B and MR-1 was systematically investigated under varying conditions. The results indicated that aged nZVI/B and MR-1 exhibited a synergistic effect at a pH of 7, and the removal rate of Cr(VI) increased by 51.3%. Further research showed that the synergistic effect could be attenuated with the increase in the initial Cr(VI) concentration and enhanced with the increase in the MR-1 concentration. The XPS spectra confirmed that Cr(VI) was mainly removed through reduction. The dissimilatory iron-reducing ability of MR-1 played a key role in enhancing the Cr(VI) reduction. The reductive dissolution of the oxidation layers not only released reactive sites inside the nZVI, but also reduced Cr(VI) by producing ferrous ions. Moreover, B promoted the reduction by dispersing the nZVI and mediating the extracellular electron transfer. This study provides a new insight into solving the passivation problem of the long-term application of nZVI for Cr(VI) removal, which is considered a promising solution for synergistically improving the performance of nZVI in environmental remediation.

Key words: aged nZVI; MR-1; reduction; synergistic effects; biochar

铬(Cr)是一种致癌性、致畸性和致突变性的剧毒重金属^[1]. 其在皮革制造、金属涂饰和木材防腐等行

收稿日期: 2020-10-07; 修订日期: 2020-11-14

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1808702, 2016YFD0800404); 国家自然科学基金项目(21876161); 国家自然科学基金国际(地区)合作与交流项目(41420104007); 广东省珠江人才计划创新科研团队项目(2017BT01Z176)

作者简介: 廖聪坚(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤重金属修复技术, E-mail: liaocongjian18@mails.ucas.ac.cn

* 通信作者, E-mail: cefbli@soil.gd.cn

业被广泛应用,一旦释放到环境中会造成水体和土壤的污染^[2]。铬进入环境后主要以Cr(VI)和Cr(III)的形式存在。Cr(VI)在水体中是具有高溶解度的阴离子,仅能以弱吸附态与无机表面结合,因此在土壤和水中具有高迁移性;而Cr(III)通常是不溶性的,且容易与有机物形成不溶性配体,一般不具备穿透细胞膜的能力,其细胞毒性比Cr(VI)低1 000倍^[3~5]。因此,将Cr(VI)还原为Cr(III)的策略有利于Cr污染修复^[6]。

纳米零价铁(nZVI)因其粒径小,还原能力强、反应活性高等特点,被广泛应用于多种水体污染物的降解和去除,例如:二氯苯酚^[7]、溴化物^[8]、硝酸盐^[9]和重金属^[10]等。前人的研究表明nZVI能够还原去除Cr(VI)^[11]。但nZVI在应用中仍存在一些局限性。一方面纳米级的铁颗粒具有相互吸引而易团聚^[12];另一方面nZVI在空气中稳定性差,在长期使用过程中不可避免地被氧化而形成表面铁氧化物老化层^[11]。这两方面导致nZVI的反应活性明显降低。为提高nZVI对Cr(VI)的去除能力,解决nZVI的团聚和老化问题十分关键。

生物炭是一种广泛使用的环境友好型炭基载体。通过无氧条件下热解生物质,可以得到结构稳定的高比表面积的炭材料^[13]。生物炭的多孔结构可以有效分散nZVI^[14],降低nZVI的团聚^[15]。此外,为解决nZVI的老化问题引入一种异化铁还原模式菌MR-1。在厌氧的条件下,MR-1可以通过直接接触铁矿物、释放小分子螯合物溶解铁氧化物、释放电子穿梭类物质(核黄素)或生长纳米导线接触铁矿物等方式在细胞外还原不溶性的铁^[16]。因此借助MR-1的异化铁还原过程将可能有效去除nZVI表面的铁氧化物老化层。在厌氧条件下,异化铁还原菌可以不断还原nZVI表面的老化层,提高老化nZVI的反应活性^[17]。而生物炭作为潜在电子穿梭体,能促进MR-1的定植和介导铁还原过程,有利于老化层的去除^[18]。

针对以上的科学问题,本文制备出老化生物炭负载纳米零价铁(nZVI/B),以重金属Cr(VI)作为一种常见的依赖还原和吸附去除的典型污染物,引入具有异化铁还原能力的希瓦氏菌MR-1,在厌氧的条件下研究老化nZVI/B和MR-1复合体系下去除Cr(VI)的协同效应。结合Cr(VI)去除的动力学实验和去除率对比,以及固相表征的手段,揭示出MR-1和老化nZVI/B在厌氧条件下对Cr(VI)还原去除的协同效应和反应机制。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

七水硫酸亚铁,二苯氨基脒,硼氢化钾,无水乙

醇均为分析纯(广东广试试剂科技有限公司),盐酸,硫酸(优级纯,广州化学试剂厂),FL1-Annexin V-FITC-PI染色试剂盒(北京百奥莱博科技有限公司)。实验所用水均为超纯水。

1.2 老化nZVI/B制备

称取20 g干燥的棕榈碎屑,在氮气气氛的保护下,以500℃持续热解1 h。用1 mol·L⁻¹ HCl和超纯水清洗热解残渣。所得生物质炭简称B。在250 mL三口瓶中加入0.2 g B和100 mL无氧水,超声搅拌1 h。然后加入0.2 g七水硫酸亚铁。最后滴加足量硼氢化钾溶液,并搅拌15 min。所得溶液用无水乙醇洗涤3次,置于60℃烘箱干燥。材料干燥后模拟实际使用环境来制备老化nZVI/B。在100 mL无氧水中加入1 g nZVI/B持续搅拌12 h,将搅拌后材料用无氧水洗涤后,置于60℃烘箱烘干,得到老化nZVI/B。

1.3 厌氧MR-1铬还原实验

在50 mL西林瓶中加入20 mL D值为0.2的MR-1细胞悬浮液,使用氮气进行1 h曝气保证厌氧条件。依次加入已经预先除氧的生物质炭、乳酸钠溶液和Cr(VI)溶液,使其浓度达到实验所需。压盖密封,转移至30℃的摇床中培养。取样时,将西林瓶转移至厌氧手套箱中操作。取样结束后重新移回摇床中培养。

1.4 生物毒性表征

采用FL1-Annexin V-FITC-PI染色法来表征材料对MR-1的细胞毒性^[19]。MR-1按照预先设置的培养条件(① MR-1对照、②~④12~30 mg·L⁻¹铬、⑤~⑦ nZVI/B和12~30 mg·L⁻¹铬)接种到LB培养液中培养16 h。取500 μL细胞悬浮液,用PBS缓冲液洗涤两次后,重悬于500 μL PBS缓冲液,加入5 μL Annexin V-FITC和5 μL PI混匀,避光反应10 min。流式细胞仪激发波长 $E_x=488$ nm;发射波长 $E_m=530$ nm,通过FL1(Annexin V-FITC)和FL3(PI)通道进行荧光分析。

1.5 Cr(VI)含量测定

采用二苯氨基脒-紫外分光法测定溶液中的Cr(VI)。显色剂的配制方法如下:将0.2 g二苯氨基脒溶于10 mL的丙酮,加入10 mL去离子水摇匀。测量时,将反应悬浊液过0.22 μm PES滤膜,取5 mL滤液加入0.4 mL显色剂,反应5 min后,加入0.1 mL的9.2 mol·L⁻¹硫酸,显色10 min,使用紫外分光光度计在540 nm波长处测定吸收值。

1.6 材料表征

用德国Bruker AXSD8-Focus X射线粉晶衍射仪(XRD)对材料进行物相分析[扫描角度为10°~90°,速度为5(°)·min⁻¹];用Thermo ESCALAB250 XI X

射线光电电子能谱(XPS)进行反应后材料表面的元素分析.使用蔡司 MERLIN Compact 对材料进行了 SEM 表征.为防止氧化,样品在厌氧手套箱中自然风干.

2 结果与讨论

2.1 nZVI/B 的物相表征

如图 1(a)所示,热解产生的生物质炭无明显的 XRD 衍射特征峰,说明其结构多为非定形态,石墨化程度不高.负载纳米零价铁后 nZVI/B 的 XRD 衍

射中在 44.9°处出现了显著的零价铁的特征峰^[20],证明 nZVI 成功负载到生物质炭表面上. nZVI/B 老化后,除了 nZVI 的特征峰之外,在 13.9°、26.9°和 36.3°等出现了典型的纤铁矿的 X 射线衍射特征峰,证明 nZVI 老化后表面产生了该矿物钝化层.同时,SEM 分析中老化后 nZVI/B 出现了大量条状形貌[图 1(b)],与纤铁矿相似,并且这些条状纤铁矿相对均匀地分散在生物炭表面上.证实纤铁矿氧化层是导致 nZVI/B 老化失活的主因.

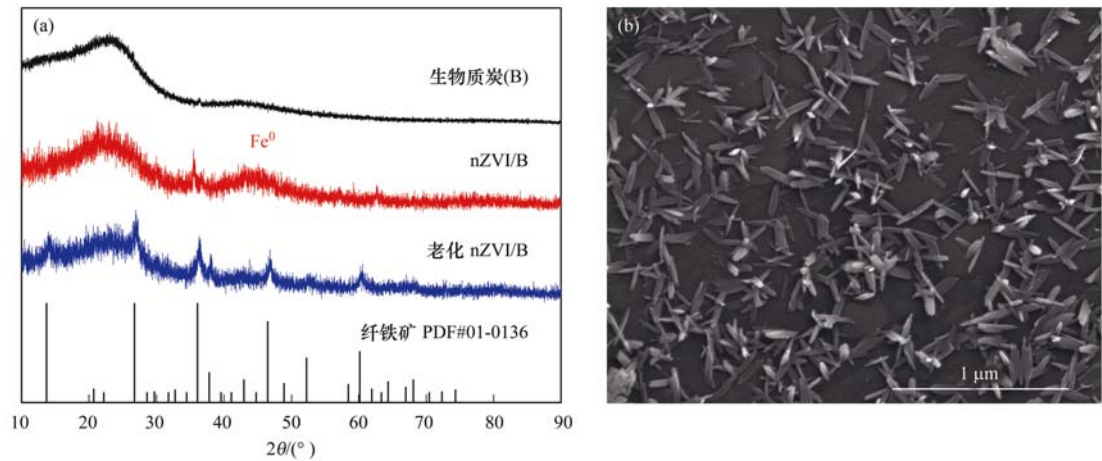


图 1 原始、负载和老化后材料的 XRD 图谱和 SEM 形貌
Fig. 1 XRD patterns and SEM images of B, nZVI/B, and aged nZVI/B

2.2 nZVI/B 的潜在微生物毒性

为验证 MR-1 在与 nZVI/B 共存环境能否维持足够生物活性,采用 FL1-Annexin V-FITC-PI 染色法表征了不同Cr(VI)浓度和材料(nZVI/B)对 MR-1 细胞存活率的影响.表 1 中①组为 MR-1、②~④组保持 MR-1 不变,增加Cr(VI)投加量、⑤~⑦组保持 MR-1 和 nZVI/B 不变,增加Cr(VI)投加量.由表 1 可知,①组活细胞率最高,为 98.9%.②~④组活细胞率随Cr(VI)浓度增加而降低,分别为 97.7%、96.7%和 95.2%.MR-1 暴露于Cr(VI)溶液中会使酶失活或细胞裂解^[21].在②~④组的Cr(VI)浓度下,活细胞率均大于 95%,此时毒性效应并不明显;在⑤~⑦组中活细胞率分别为 93.4%、93.7%和 93.7%,与②~④组差异在 5% 以内,说明此时 1 g·L⁻¹的 nZVI/B 没有明显的细胞毒性,并且实验的反应时间不超过毒性实验的 16 h.结合以上分析,本研究所选定实验条件不会对 MR-1 的活性产生明显的抑制.

2.3 pH 对 MR-1 和老化 nZVI/B 协同钝化Cr(VI)的影响

如图 2(a)所示,在 pH 为 7、5 和 9 时,MR-1 单独对Cr(VI)的去除率分别为 42.55%、15.51%和 13.68%.MR-1 生长的最适 pH 为 7,在 5 或 9 时,

表 1 细胞凋亡实验的结果/%
Table 1 Results of apoptosis detection/%

组号	活细胞率	机械损伤率	凋亡率
①	98.9±0.6	0.37±0.1	0.69±0.7
②	97.7±1.7	1.95±1.5	0.36±0.2
③	96.7±1.3	2.81±1.3	0.49±0.1
④	95.2±0.3	4.35±0.1	0.44±0.2
⑤	93.4±0.1	6.52±0.0	0.02±0.0
⑥	93.7±0.9	6.29±0.9	0.03±0.0
⑦	93.7±0.8	6.22±0.8	0.09±0.0

细胞活性受抑制,导致去除率降低.在图 2(b)中 pH 为 7、5 和 9 时,老化 nZVI/B 单独除Cr(VI)的效率随着 pH 降低Cr(VI)增加.随 pH 降低,nZVI 表面正电增加利于铬酸根离子吸附,反应后的铁氢氧化物层也更易溶解^[22].MR-1 和老化 nZVI/B 共同反应时,不同 pH 的Cr(VI)去除率都有提升,但提升程度有明显的差异. pH 为 7 和 9 时Cr(VI)去除率分别提高了 51.3%和 20.7%; pH 为 5 时Cr(VI)去除率仅提高了 4.7%.说明 MR-1 和老化 nZVI/B 之间存在除Cr(VI)的协同效应,但在不同 pH 下,其作用机制不同.从图 2(c)可以更直观分析, pH 为 5 时 MR-1 和老化 nZVI/B 单独作用去除率相加大于它们共同作用的去除率;在 pH 为 7 和 9 时 MR-1 和老化 nZVI/B 单独作用去除率相加小于它们共同作用的

去除率. 对数据进行伪一级动力学拟合, 拟合情况 (R^2) 如图 2(d) 所示. 在 pH 为 7 时反应速率常数 k_{obs} 为 0.059 min^{-1} ; 而在 pH 为 5 和 9 时, 分别为 0.003 min^{-1} 和 0.001 min^{-1} ; 说明在 pH 为 7 时 Cr(VI) 去除的协同效应最强. MR-1 的 Cr(VI) 的还原速率依赖于 pH 值, 过酸或过碱的环境都会抑制

MR-1 的还原活性^[23]. 中性条件下有利于 MR-1 对铁氧化物的还原^[22]. 此外, MR-1 还可利用异化代谢过程来直接还原 Cr(VI) 或通过异化铁还原过程产生亚铁来间接还原 Cr(VI)^[24]. 以上结果表明, MR-1 和老化 nZVI 之间呈现出明显的协同效应, 并且中性条件下最有利.

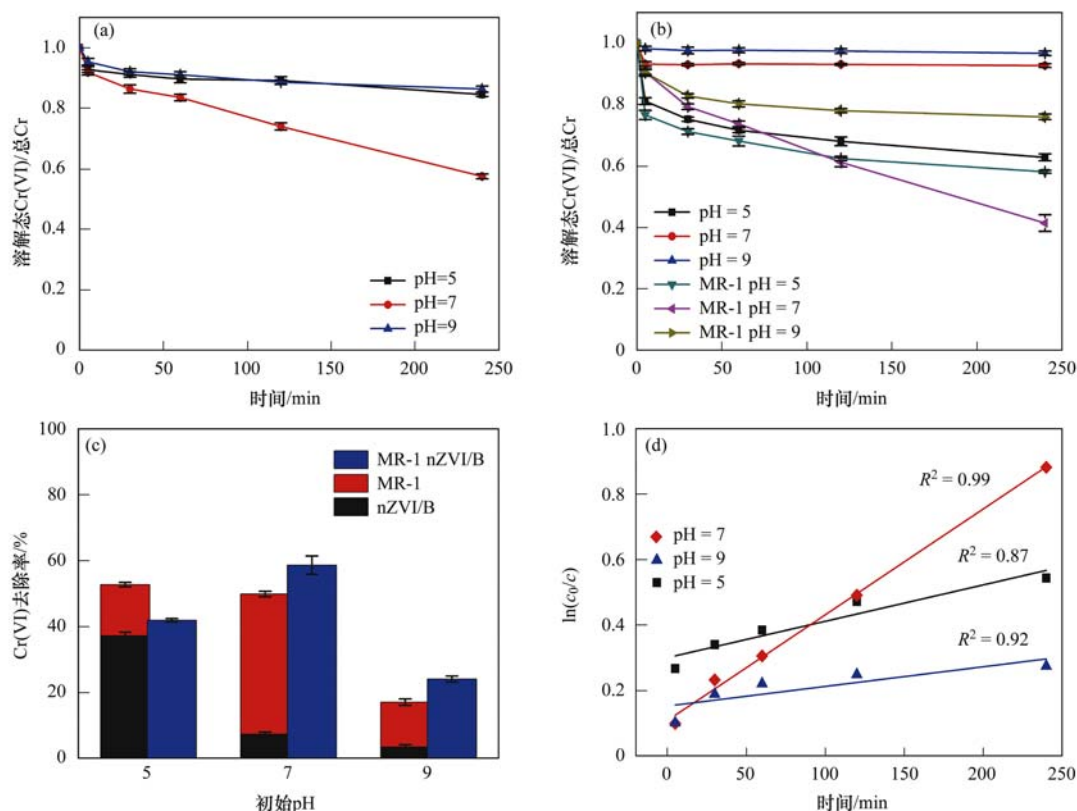


图 2 pH 对 Cr(VI) 还原动力学和去除率的影响及动力学拟合

Fig. 2 Effect of pH on the reduction kinetics and removal rate of Cr(VI) and kinetic fitting

2.4 Cr(VI) 初始浓度对 MR-1 老化 nZVI/B 协同效应的影响

从图 3 可知, 随着 Cr(VI) 浓度增加, MR-1 的 Cr(VI) 去除率降低. 厌氧条件下, Cr(VI) 浓度超过一定阈值就会表现出毒性效应, 降低 MR-1 还原 Cr(VI) 的速率^[25]. 随着实验体系下 Cr(VI) 浓度增加, 对 MR-1 表现出一定的毒性效应, 使其代谢速率降低.

由图 4(a) 可知, 老化 nZVI/B 对 Cr(VI) 去除率仅为 10%. 结合前面的物相表征, 老化后 nZVI 表面是以纤铁矿为主的铁氢氧化物老化层, 而这些铁氢氧化物对 Cr(VI) 没有还原能力, 即使 Cr(VI) 浓度增加去除速率仍没有明显地改变. 加入 MR-1 后, 复合体系的 Cr(VI) 去除速率显著提高. 由图 4(b) 可知, 老化 nZVI/B 和 MR-1 的协同效应随 Cr(VI) 投加量增加逐渐变弱. 由于 Cr(VI) 浓度的变化对 nZVI/B 的影响不大, 此时协同效应的变化主要反映了 Cr(VI) 浓度对 MR-1 的影响. 根据前面的分析, 随

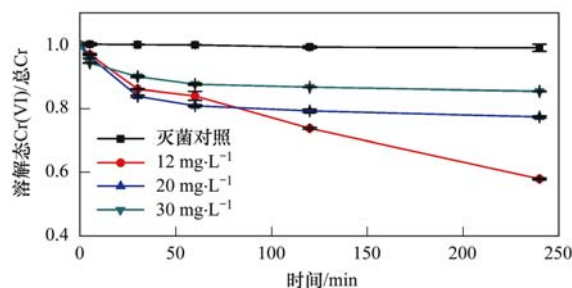


图 3 Cr(VI) 初始浓度对 MR-1 还原 Cr(VI) 的影响

Fig. 3 Effects of the initial Cr(VI) concentration on Cr(VI) removal by MR-1

Cr(VI) 投加量增加, MR-1 活性受抑制, 协同效应也随之降低. 说明协同效应主要依赖于以 MR-1 铁还原主导的过程.

2.5 MR-1 浓度对 Cr(VI) 还原的影响

如图 5(a) 和 5(c) 所示, 在 MR-1 单独还原 Cr(VI) 的体系中, 随 MR-1 浓度增加, Cr(VI) 还原率和还原程度呈增加趋势. MR-1 对 Cr(VI) 的还原过程包括两种路径, 首先吸附在细胞表面的 Cr(VI)

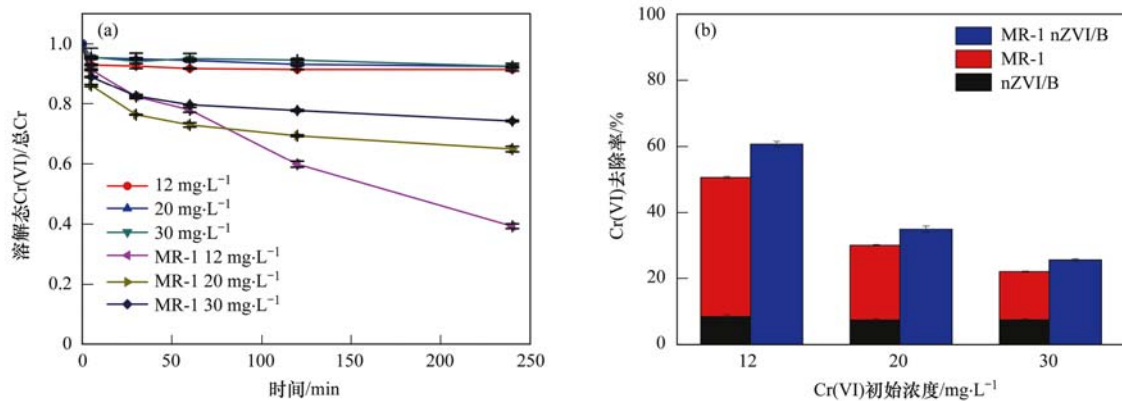


图4 初始浓度对Cr(VI)还原动力学和去除率的影响

Fig. 4 Effects of the initial Cr(VI) concentration on the reduction kinetics and removal rate

一部分会被铬酸盐还原酶催化还原为Cr(III)并沉积在细胞表面^[26];另一部分Cr(VI)则通过硫酸盐转运蛋白进入细胞内,被催化还原为Cr(III)^[27, 28]. 增加MR-1浓度对生物吸附和生物还原都有促进作用. 在图5(b)和5(d)中Cr(VI)的去除过程也表现为随菌浓度提高而增加的趋势. 对数据进行伪一级动力学拟合,拟合情况(R^2)如图5(c)和5(d)所示,随菌浓度增加, k_{obs} 分别从0.0003、0.0014和0.0027 min^{-1} 增加到0.0006、0.0018和0.0042 min^{-1} . 而只有老化nZVI/B时,反应的去除率仅为7.5%,反应 k_{obs} 仅为0.0002 min^{-1} . 证明协同体系与单独体系相比,去除速率和总去除率上都有明显地提高. 以上分析证明,菌浓度增加

后,所增加的Cr(VI)去除效果不仅来自MR-1自身对Cr(VI)还原的增强,更依赖于MR-1铁还原所产生的协同效应.

2.6 机制分析

为了探讨在MR-1和老化nZVI/B的体系下Cr(VI)去除的机制,对反应前后的材料进行XPS分析. 通过图6(a)的对比可以发现反应后增加的Cr峰很微弱,说明nZVI/B对Cr的吸附作用并不强,可能是钝化层被MR-1还原溶解后Cr也随之释放. 从图6(b)中反应后nZVI/B的Cr元素XPS谱图中只有结合能为577.1 eV和588.3 eV的Cr(III)化合物. 说明协同体系将Cr(VI)还原为Cr(III)实现了铬钝化. 图6(c)和6(d)分别为反应前后老化nZVI/B

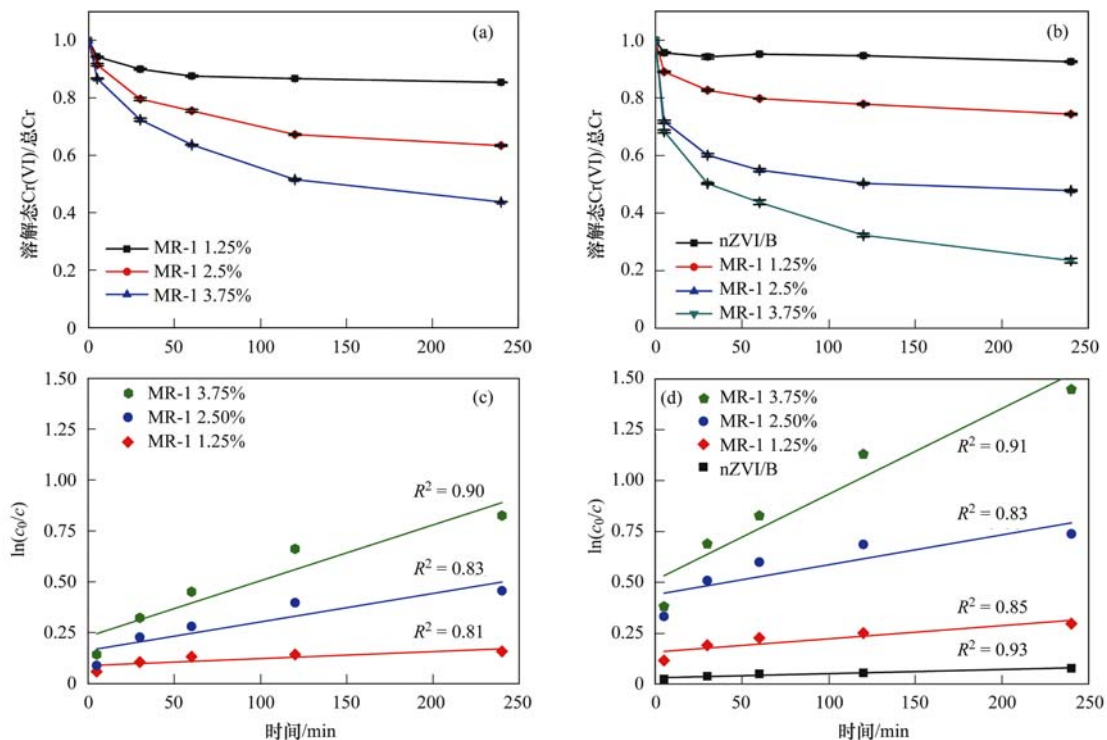


图5 菌浓度对Cr(VI)动力学的影响和动力学拟合

Fig. 5 Influence of the MR-1 concentration on the Cr(VI) reduction kinetics and kinetic fitting

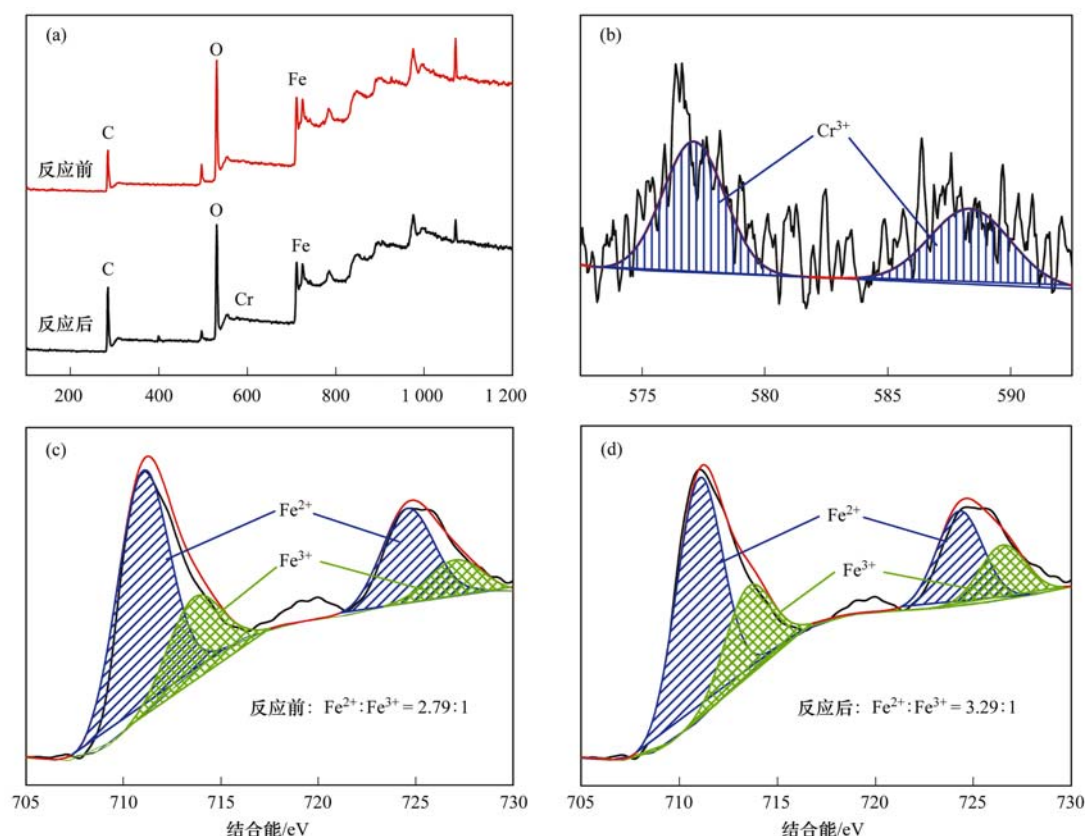


图 6 反应前后的 nZVI/B 的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of nZVI/B before and after the reduction

表面 Fe 2p 分峰, 表面形成的铁元素化合物主要是结合能在 711 eV 和 724.5 eV 的 Fe(II) 化合物和结合能为 713.5 eV 和 726.5 eV 的 Fe(III) 化合物^[29]. 其中 Fe(II) 和 Fe(III) 的比例从反应前的 2.79 变为反应后的 3.29, 由此可知在反应后老化 nZVI 表面的 Fe(II) 化合物有所增加. 说明在体系反应中发生 MR-1 异化铁还原过程, 产生一些 Fe(II) 离子. 这些 Fe(II) 离子又能还原 Cr(VI), 在 250 min 后体系中的 Fe^{2+} 浓度最高仅为 $0.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 体系内 Fe 溶出不会造成二次污染.

如图 7 所示, MR-1 在体系中同时发生 Cr(VI) 还原和铁还原, 而铁还原不仅激活了老化失活的 nZVI, 还产生了可以使 Cr(VI) 还原的 Fe(II). 而生物炭不仅可以对 nZVI 起分散的作用, 还可以作为胞外电子穿梭体, 介导 nZVI 和 MR-1 之间的电子传递过程, 进一步提升体系的除铬效率^[30].

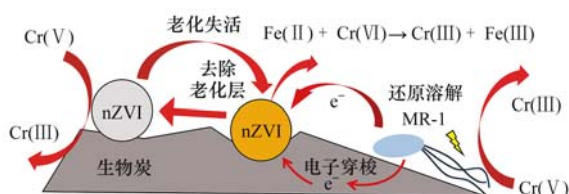


图 7 反应的推测机制

Fig. 7 Speculative mechanism of the reaction

3 结论

(1) MR-1 和 nZVI/B 的协同体系与单独体系相比增强了 Cr(VI) 的去除, 表现出协同效应. 在 pH 为 7 时该效应表现最明显, 去除率提高约 51.3%. 在酸性和碱性环境下, MR-1 代谢活性受到抑制, 依赖于 nZVI 去除 Cr(VI). 中性条件下, MR-1 活性增强, 成为协同钝化 Cr(VI) 的主要驱动力.

(2) 中性和厌氧条件下随着铬浓度增加, MR-1 和 nZVI/B 的协同除 Cr(VI) 效应变弱, 随 MR-1 浓度增加, MR-1 和 nZVI/B 的协同除 Cr(VI) 效应变强. 协同效应主要依赖于 MR-1 的铁还原活性. 铁还原过程释放了 nZVI 的反应位点, 又产生还原性 Fe(II), 显著提高了对 Cr(VI) 的还原.

(3) 生物质炭(B)的负载和 MR-1 的铁还原过程有效解决了 nZVI 易团聚和老化的问题. MR-1 本身具备 Cr(VI) 还原和 Fe(III) 还原能力, 而生物质炭可以分散 nZVI, 并作为电子穿梭体介导 MR-1 的胞外电子传递过程. MR-1 和生物质炭的共同作用, 可以激活老化 nZVI 潜在还原能力, 提升 Cr(VI) 钝化的效率.

参考文献:

- [1] DesMarias T L, Costa M. Mechanisms of chromium-induced toxicity[J]. Current Opinion in Toxicology, 2019, 14: 1-7.
- [2] Jayakumar R, Rajasimman M, Karthikeyan C. Sorption of

- hexavalent chromium from aqueous solution using marine green algae *Halimeda gracilis*: optimization, equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014, **2**(3): 1261-1274.
- [3] Hausladen D M, Alexander-Ozinskas A, McClain C, *et al.* Hexavalent chromium sources and distribution in California groundwater[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(15): 8242-8251.
- [4] Gheju M. Hexavalent chromium reduction with zero-valent iron (ZVI) in aquatic systems[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, **222**(1-4): 103-148.
- [5] Shahid M, Shamshad S, Rafiq M, *et al.* Chromium speciation, bioavailability, uptake, toxicity and detoxification in soil-plant system; a review[J]. Chemosphere, 2017, **178**: 513-533.
- [6] 郑建中, 石美, 李娟, 等. 化学还原固定化土壤地下水六价铬的研究进展[J]. 环境工程学报, 2015, **9**(7): 3077-3085.
Zheng J Z, Shi M, Li J, *et al.* Reductive immobilization of hexavalent chromium in contaminated soil and groundwater systems: a review [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, **9**(7): 3077-3085.
- [7] 张永祥, 常杉, 李飞, 等. 稳定型纳米零价铁去除地下水中 2,4-二氯苯酚[J]. 环境科学, 2017, **38**(6): 2385-2392.
Zhang Y X, Chang S, Li F, *et al.* Removal of 2,4-dichlorophenol in underground water by stabilized nano zero-valent iron [J]. Environmental Science, 2017, **38**(6): 2385-2392.
- [8] Zhou H M, Shen Y Y, Lv P, *et al.* Degradation pathway and kinetics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromides oxidation in an ultrasonic nanoscale zero-valent iron/hydrogen peroxide system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **284**: 241-252.
- [9] Tang C L, Zhang Z Q, Sun X N. Effect of common ions on nitrate removal by zero-valent iron from alkaline soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **231-232**: 114-119.
- [10] Shi Z J, Shen W J, Yang K, *et al.* Hexavalent chromium removal by a new composite system of dissimilatory iron reduction bacteria *Aeromonas hydrophila* and nanoscale zero-valent iron [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **362**: 63-70.
- [11] 马少云, 祝方, 商执峰. 纳米零价铁铜双金属对铬污染土壤中 Cr(VI) 的还原动力学 [J]. 环境科学, 2016, **37**(5): 1953-1959.
Ma S Y, Zhu F, Shang Z F. Reduction kinetics of Cr(VI) in chromium contaminated soil by nanoscale zerovalent iron-copper bimetallic[J]. Environmental Science, 2016, **37**(5): 1953-1959.
- [12] Guan X H, Sun Y K, Qin H J, *et al.* The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014) [J]. Water Research, 2015, **75**: 224-248.
- [13] Yuan Y, Bolan N, Prévost A, *et al.* Applications of biochar in redox-mediated reactions [J]. Bioresource Technology, 2017, **246**: 271-281.
- [14] Su H J, Fang Z Q, Tsang P E, *et al.* Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by biochar-supported zero-valent iron nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **318**: 533-540.
- [15] Su H J, Fang Z Q, Tsang P E, *et al.* Stabilisation of nanoscale zero-valent iron with biochar for enhanced transport and in-situ remediation of hexavalent chromium in soil [J]. Environmental Pollution, 2016, **214**: 94-100.
- [16] 吴云当, 李芳柏, 刘同旭. 土壤微生物-腐殖质-矿物间的胞外电子传递机制研究进展[J]. 土壤学报, 2016, **53**(2): 277-291.
Wu Y D, Li F B, Liu T X. Mechanism of extracellular electron transfer among microbe-humus-mineral in soil: a review [J]. Acta Pedologica Sinica, 2016, **53**(2): 277-291.
- [17] 汤洁, 王卓行, 徐新华. 铁屑-微生物协同还原去除水体中 Cr(VI) 研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2650-2657.
Tang J, Wang Z X, Xu X H. Removal of Cr(VI) by iron filings with microorganisms to recover iron reactivity[J]. Environmental Science, 2013, **34**(7): 2650-2657.
- [18] Wu Y D, Luo X B, Qin B L, *et al.* Enhanced current production by exogenous electron mediators via synergy of promoting biofilm formation and the electron shuttling process [J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(12): 7217-7225.
- [19] Zhang L, Lei J P, Liu J T, *et al.* Persistent luminescence nanoprobe for biosensing and lifetime imaging of cell apoptosis via time-resolved fluorescence resonance energy transfer [J]. Biomaterials, 2015, **67**: 323-334.
- [20] Liu K, Li F B, Cui J H, *et al.* Simultaneous removal of Cd(II) and As(III) by graphene-like biochar-supported zero-valent iron from irrigation waters under aerobic conditions: synergistic effects and mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **395**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122623.
- [21] Parker D L, Borer P, Bernier-Latmani R. The response of *Shewanella oneidensis* MR-1 to Cr(III) toxicity differs from that to Cr(VI) [J]. Frontiers in Microbiology, 2011, **2**, doi: 10.3389/fmicb.2011.00223.
- [22] Yin Y R, Shen C Y, Bi X Y, *et al.* Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by fabricating novel heteroaggregates of montmorillonite microparticles with nanoscale zero-valent iron [J]. Scientific Reports, 2020, **10**(1), doi: 10.1038/s41598-020-69244-z.
- [23] Han R, Li F B, Liu T X, *et al.* Effects of incubation conditions on Cr(VI) reduction by *c*-type cytochromes in intact *Shewanella oneidensis* MR-1 cells [J]. Frontiers in Microbiology, 2016, **7**, doi: 10.3389/fmicb.2016.00746.
- [24] Springthorpe S K, Dundas C M, Keitz B K. Microbial reduction of metal-organic frameworks enables synergistic chromium removal [J]. Nature Communications, 2019, **10**(1), doi: 10.1038/s41467-019-13219-w.
- [25] Ding Y Z, Zhou Y F, Yao J, *et al.* Molecular evidence of a toxic effect on a biofilm and its matrix [J]. Analyst, 2019, **144**(8): 2498-2503.
- [26] 徐天生, 欧杰, 马晨晨. 微生物还原 Cr(VI) 的机理研究进展 [J]. 环境工程, 2015, **33**(1): 32-36.
Xu T S, Ou J, Ma C C. Advances in mechanism about microbial reduction of Cr(VI) [J]. Environmental Engineering, 2015, **33**(1): 32-36.
- [27] Pradhan D, Sukla L B, Sawyer M, *et al.* Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: a review [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, **55**: 1-20.
- [28] Jobby R, Jha P, Yadav A K, *et al.* Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: a comprehensive review [J]. Chemosphere, 2018, **207**: 255-266.
- [29] 洪泽彬, 方利平, 钟松雄, 等. Fe(II) 介导针铁矿活化氧气催化 As(III) 氧化过程与作用机制 [J]. 科学通报, 2020, **65**(11): 997-1008.
Hong Z B, Fang L P, Zhong S X, *et al.* Fe(II)-mediated activation of oxygen by goethite for the As(III) oxidation and the mechanisms [J]. Chinese Science Bulletin, 2020, **65**(11): 997-1008.
- [30] Liu K, Li F B, Zhao X L, *et al.* The overlooked role of carbonaceous supports in enhancing arsenite oxidation and removal by nZVI: Surface area versus electrochemical property [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **406**, doi: 10.1016/j.cej.2020.126851.

CONTENTS

Spatiotemporal Distribution and Health Impacts of PM _{2.5} and O ₃ in Beijing, from 2014 to 2020	CHEN Jing, PENG Jin-long, XU Yan-sen (4071)
High-resolution Estimation of Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, FAN Li-hang, <i>et al.</i> (4083)
Impacts of Anthropogenic Emission Reduction and Meteorological Conditions on PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of Beijing-Tianjin-Hebei in Winter	SHAO Xuan-yi, WANG Xiao-qi, ZHONG Yi-sheng, <i>et al.</i> (4095)
Influence of Pollutant Transport from Both Sides of the Taihang Mountains on Cross-Valley Urban Aerosols	WANG Yan, GUO Wei, YAN Shi-ming, <i>et al.</i> (4104)
Variation Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Aerosols in Winter in Jiashan	ZHANG Ying-long, LI Li, WU Wei-chao, <i>et al.</i> (4116)
Simulation Analysis of the Impact of COVID-19 Pandemic Control on Air Quality in Henan Province based on Machine Learning Algorithm	WEI Yu, XU Qi-xiang, ZHAO Jin-shuai, <i>et al.</i> (4126)
Seasonal Variation, Source Identification, and Health Risk of PM _{2.5} -bound Metals in Xinxiang	LIU Huan-jia, JIA Meng-ke, LIU Yong-li, <i>et al.</i> (4140)
Distribution Characteristics and Seasonal Variations of Arsenic in Atmospheric Aerosols over the Yellow Sea and Bohai Sea	YUAN Shuai, WANG Yan, LIU Ru-hai, <i>et al.</i> (4151)
Extinction Characteristics of Aerosols and the Contribution of Pollution Sources to Light Extinction During Three Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2020 in Tianjin	LI Li-wei, XIAO Zhi-mei, YANG Ning, <i>et al.</i> (4158)
Spatial Variation of Surface Ozone Concentration During the Warm Season and Its Meteorological Driving Factors in China	HE Chao, MU Hang, YANG Lu, <i>et al.</i> (4168)
Exploring Characteristics and Causes of Summer Ozone Pollution Based on Process Analysis in Wuhai	ZHANG Rui-xin, CHEN Qiang, XIA Jia-qi, <i>et al.</i> (4180)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric VOCs in the Coastal Background of the Pearl River Delta	YUN Long, LI Cheng-liu, ZHANG Ming-di, <i>et al.</i> (4191)
Hydrochemical Characteristics and Factors of Surface Water and Groundwater in the Upper Yongding River Basin	KONG Xiao-le, YANG Yong-hui, CAO Bo, <i>et al.</i> (4202)
Temporal and Spatial Variations in Water Quality of Hanjiang River and Its Influencing Factors in Recent Years	CHENG Bing-fen, ZHANG Yuan, XIA Rui, <i>et al.</i> (4211)
Pollution Level, Distribution Characteristic, and Ecological Risk Assessment of Environmentally Persistent Pharmaceutical Pollutants in Surface Water of Jiangsu Province	ZHAO Mei-mei, FAN De-ling, GU Wen, <i>et al.</i> (4222)
Spatial and Temporal Distribution and Pollution Evaluation of Soluble Heavy Metals in Liujiang River Basin	ZHANG Wan-jun, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4234)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Groundwater of Leizhou Peninsula	SHI Huan-huan, PAN Yu-jie, ZENG Min, <i>et al.</i> (4246)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements in Groundwater of Longzici Spring Area	XIE Hao, LIANG Yong-ping, LI Jun, <i>et al.</i> (4257)
Seasonal Variation and Sources Identification of Dissolved Sulfate in a Typical Karst Subterranean Stream Basin Using Sulfur and Oxygen Isotopes	REN Kun, PAN Xiao-dong, LAN Gan-jiang, <i>et al.</i> (4267)
Phosphorus Fractions and Quantitative Identification of Pollution Sources in Nanhai Wetland, Baotou	BAI Ya-hong, QIAN Chen-ge, YUAN Si-jing, <i>et al.</i> (4275)
Release Risk of Phosphorus by Sediments and Its Influencing Factors in Ponds and Ditches of a New Urban District Park	LI Ru-zhong, SONG Min, YANG Ji-wei (4287)
Effect of Hydraulic Residence Time on Removal Efficiency of Pollutants in Subsurface Flow Constructed Wetlands and Analysis of Denitrification Mechanism	QI Ran, ZHANG Ling, YANG Fan, <i>et al.</i> (4296)
Enhanced Removal of Pollutants in Constructed Wetlands with Manganese Sands	MA Quan, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (4304)
Application Effect of Four Typical Submerged Macrophytes on Removing Cadmium from Polluted Sediment	TAO Li, WANG Pei-fang, YUAN Qiu-sheng, <i>et al.</i> (4311)
Structure of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Response to Dissolved Organic Matter in Baiyangdian Lake During the Water Delivery Period	ZHOU Shi-lei, ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (4319)
Nitrogen and Phosphorus Leaching Characteristics and Adsorption Properties of Hardwood Biochar in Stormwater Runoff	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue (4332)
Indicator Function of Ragworm (<i>Nereididae</i>) on Sediment Microplastic in Haizhou Bay Intertidal Zone	WANG Jia-xuan, SONG Ke-xin, SUN Yi-xin, <i>et al.</i> (4341)
Antagonistic Effect and Mechanism of Nano Titanium Dioxide and Cadmium on the Growth of <i>Scenedesmus obliquus</i>	WANG Pu, ZHAO Li-hong, ZHU Xiao-shan (4350)
Mutual Influence Between Microbial Community, Wastewater Characteristics, and Antibiotic Resistance Genes During Spiramycin Production Wastewater Treatment	WU Cai-yun, LI Hui-li, QIN Cai-xia, <i>et al.</i> (4358)
Effect of Chelated Iron on Nitrogen Removal Efficiency and Microbial Community Structure in the Anaerobic Ferric Ammonium Oxidation	LIAO Hong-yan, SONG Cheng, WAN Liu-yang, <i>et al.</i> (4366)
Effects of Dissolved Oxygen on Nutrient Removal Performance and Microbial Community in Low Carbon/Nitrogen Municipal Wastewater Treatment Process	CHI Yu-lei, SHI Xuan, REN Tong, <i>et al.</i> (4374)
Shortening SRT of Intermittent Gradient Aeration to Realize Nitrogen and Phosphorus Removal in Short-range SNEDPR System	ZHANG Yu-jun, LI Dong, WANG Xin-xin, <i>et al.</i> (4383)
Characteristics of Partial Denitrification in Biofilm System	YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, ZHANG Qiong, <i>et al.</i> (4390)
Effect of Anaerobic Plug-flow on Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Aerobic Granular Sludge with Intermittent Aeration	LI Dong, CAO Si-yu, WANG Qi, <i>et al.</i> (4399)
Combining Different Aerobic/Anoxic Durations with Zoned Sludge Discharge to Optimize Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules in Domestic Sewage	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (4406)
Meta-analysis of the Effects of Metal Mining on Soil Heavy Metal Concentrations in Southwest China	ZHANG Jian-lin, QU Ming-kai, CHEN Jian, <i>et al.</i> (4414)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Watersheds of the Qinghai-Tibet Plateau	DU Hao-lin, WANG Ying, WANG Jin-song, <i>et al.</i> (4422)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Cadmium Pollution in Soil-crops system of an E-waste Dismantling Area	ZHANG Lu-yao, ZHAO Ke-li, FU Wei-jun (4432)
Characteristics of Modified Biochars and Their Immobilization Effect on Cu and Cd in Polluted Farmland Soil Around Smelter	WANG Xin-yu, MENG Hai-bo, SHEN Yu-jun, <i>et al.</i> (4441)
Combined Effects of Soil Amendment and Zinc Fertilizer on Accumulation and Transportation of Cadmium in Soil-Rice System	ZHOU Kun-hua, ZHOU Hang, WANG Zi-yu, <i>et al.</i> (4452)
Effects of Different Soil Conditioners on Rice Growth and Heavy Metal Uptake in Soil Contaminated with Copper and Cadmium	WEI Wei, LI Ping, LANG Man (4462)
Isolation and Identification of the Plant Endophyte R-13 and Its Effect on Cadmium Accumulation in <i>Solanum nigrum</i> L.	PANG Jie, LIU Yue-min, HUANG Yong-chun, <i>et al.</i> (4471)
Response of Soil Archaeal Community to Heavy Metal Pollution in Different Typical Regions	LI Yu-tong, YANG Shan, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (4481)
High-throughput Sequencing Analysis of Soil Bacterial Community in the Grain for Green Project Areas of the Loess Plateau	LIU Xiao-hua, WEI Tian-xing (4489)
Experimental Influence of Food Waste Fermentation Broth on the Soil Quality in a Loess Hilly Area	SHAO Li-ming, REN Jun-da, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4500)
Stability of Soil Aggregates at Different Altitudes in Qinling Mountains and Its Coupling Relationship with Soil Enzyme Activities	MA Huan-fei, HU Han, LI Yi, <i>et al.</i> (4510)
Reactivation of Passivated Biochar/Nanoscale Zero-Valent Iron by an Electroactive Microorganism for Cooperative Hexavalent Chromium Removal and Mechanisms	LIAO Cong-jian, ZHAO Xiao-lei, LIU Kai, <i>et al.</i> (4520)
Influence of Precipitation Change on Soil Respiration in Desert Grassland	HAO Lian-yi, ZHANG Li-hua, XIE Zhong-kui, <i>et al.</i> (4527)
Effects of Nitrogen Fertilizer Application Times and Nitrification Inhibitor on N ₂ O Emission from Potted Maize	FU Pei-jiao, JI Heng-kuan, HE Qiu-xiang, <i>et al.</i> (4538)
Gaseous Nitrogen Emission from Soil After Application of NH ₄ ⁺ -N Loaded Biochar	MA Xiao-gang, HE Jian-qiao, CHEN Yu-lan, <i>et al.</i> (4548)
Effects of Microplastics Addition on Soil Organic Carbon Mineralization in Citrus Orchard	ZHANG Xiu-ling, YAN Zi-wei, WANG Feng, <i>et al.</i> (4558)
Dynamic Material Flow Analysis of Perfluorooctane Sulfonate in China; 1985-2019	WANG Jia-yu, CHEN Jing-wen, TANG Wei-hao, <i>et al.</i> (4566)