

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第8期

Vol.39 No.8

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国城市 PM_{2.5} 污染的健康风险及经济损失评价 李惠娟, 周德群, 魏永杰 (3467)

冬季电力行业对长江中游城市群空气质量影响 孙晓伟, 郭秀锐, 程水源 (3476)

基于区域传输矩阵和 PM_{2.5} 达标约束的大气容量计算方法 李敏辉, 廖程浩, 杨柳林, 曾武涛, 唐喜斌 (3485)

利用 SPAMS 研究天津市夏季环境空气中细颗粒物化学组成特征 温杰, 史旭荣, 田瑛泽, 徐娇, 史国良, 冯银厂 (3492)

重庆市北碚城区气溶胶中有机碳和元素碳的污染特征 彭小乐, 郝庆菊, 温天雪, 吉东生, 刘子锐, 王跃思, 陈建博, 江长胜 (3502)

杭甬地区大气中含碳气溶胶特征及来源分析 徐宏辉, 徐婧莎, 何俊, 浦静姣, 齐冰, 杜荣光 (3511)

城市生活垃圾露天焚烧 PM_{2.5} 及其组分排放特征 王艳, 郝伟伟, 程轲, 支国瑞, 易鹏, 樊静, 张洋 (3518)

民用燃煤排放分级颗粒物中碳组分排放因子 杨国威, 孔少飞, 郑淑睿, 吴剑, 郑明明, 郑煌, 严沁, 刘海彪, 王伟, 吴方琪, 程溢 (3524)

大连地区夏季非甲烷烃 (NMHC) 特征及其来源解析 纪德钰 (3535)

“十三五”挥发性有机物总量控制情景分析 张嘉妮, 陈小方, 梁小明, 柯云婷, 范丽雅, 叶代启 (3544)

浙江省包装印刷行业挥发性有机物排放特征及排放系数 王家德, 吕建璋, 李文娟, 顾震宇, 缪孝平 (3552)

有机溶剂使用企业挥发性恶臭有机物排放特征及特征物质识别 翟增秀, 孟洁, 王巨, 翟友存, 曹阳, 邹克华 (3557)

基于 MODIS_C006 的乌鲁木齐 10 年气溶胶光学厚度变化特征 胡俊, 元燕铭, 陈勇航, 刘鑫, 李霞, 刘琼 (3563)

基于路网车流量的北京城市副中心机动车污染控制情景 樊守彬, 郭津津, 李雪峰 (3571)

北京典型跑步区域空气污染特征及跑步者呼吸暴露 陶双成, 高硕吟, 熊新竹, 姚嘉林, 邓顺熙 (3580)

丹江口水库调水前后表层沉积物营养盐和重金属时空变化 李冰, 王亚, 郑钊, 许信, 辛英督, 黄进, 郭诗君, 毕升阁, 胡兰群, 陈兆进, 李玉英 (3591)

太湖北部湖区春、冬季节天然有机质的荧光特征及环境意义 吕伟伟, 姚昕, 张保华 (3601)

太湖重点区域水环境中邻苯二甲酸酯的污染水平及生态风险评价 朱冰清, 高占啟, 胡冠九, 王骏飞, 于南洋, 韦斯 (3614)

台风强降雨输入水源水库悬浮泥沙的氮磷吸附特性 姚玲爱, 赵学敏, 马千里, 梁荣昌, 夏北成, 卓琼芳 (3622)

珠江三角洲高钾地下水赋存环境特征及成因分析 张昌延, 何江涛, 张小文, 倪泽华 (3631)

有机污染物对杭州湾海域浮游细菌群落的影响 宣丽霞, 戴文芳, 郁维娜, 周素明, 欧昌荣, 熊金波 (3640)

澜沧江流域浮游细菌群落结构特征及驱动因子分析 程豹, 望雪, 徐雅倩, 杨正健, 刘德富, 马骏 (3649)

碧流河水库细菌群落结构特征及其关键驱动因子 王欢, 赵文, 谢在刚, 魏杰, 姜洋 (3660)

浑河底泥反硝化厌氧甲烷氧化菌群落多样性的时空分布特征及其与环境因子关系分析 张亚迪, 宋永会, 彭剑桥, 张剑峰, 张盼月, 刘瑞霞, 石国强 (3670)

人类活动对河流沉积物中反硝化厌氧甲烷氧化菌群落特征的影响 刘洋, 陈永娟, 王晓燕, 许康利 (3677)

外源氮输入对不同土地利用排水沟底泥反硝化和 N₂O 排放影响 余冬立, 陈心逸, 高雪梅, 张文娟, 夏永秋 (3689)

雨水管道沉积物沉淀特性及主要污染物含量分布 尚宇, 周毅, 廖安意, 方正 (3696)

水体中 Cr(VI) 对不同混凝剂混凝过程的影响 高倩, 张大为, 徐慧, 徐建坤, 张崇森, 王东升 (3704)

Co₃O₄/BIVO₄ 复合阳极活化过一硫酸盐强化光电催化降解双酚 A 李蒋, 王雁, 张秀芳, 赵旭 (3713)

海藻酸钙/生物炭复合材料的制备及其对 Pb(II) 的吸附性能和机制 于长江, 董心雨, 王苗, 林强 (3719)

磁性生物炭对水中 CIP 和 OFL 的吸附行为和机制 赵华轩, 郎印海 (3729)

污水中新精神活性物质的分析方法优化及验证 陈培培, 杜鹏, 周子雷, 徐泽琼, 高婷婷, 李喜青 (3736)

臭氧-CNT 膜改性联用工艺对 PVDF 中空纤维膜污染进程的缓解 关羽琪, 王凯伦, 祝学东, 董丹, 薛小雷, 马艳林, 栾桂荣, 郭瑾 (3744)

阴离子交换树脂生物再生去除硝酸盐氮 叶婷, 张光, 王珂, 双陈冬, 李爱民 (3753)

普鲁士蓝@酵母菌催化剂的合成及其 Fenton 性能 陈思, 白波, 王洪伦, 索有瑞 (3759)

PN/A 双菌层系统的构建及其脱氮性能 许静怡, 杜俊, 杨一峰, 吕锋, 夏四清 (3767)

苯酚对 EBPR 系统除磷性能的抑制作用 马娟, 王瑾, 俞小军, 王猛, 李光银, 孙洪伟 (3775)

反硝化-短程硝化-厌氧氨氧化工艺处理晚期垃圾渗滤液的脱氮除碳性能 王凡, 陆明羽, 殷记强, 李祥, 黄勇 (3782)

好/厌氧条件下反硝化细菌脱氮特性与功能基因 康鹏亮, 陈胜男, 黄廷林, 张海涵, 商潘路, 钊珍芳, 王跃, 谭欣林 (3789)

苯并[a]芘厌氧降解的苯酚共基质协同作用与污泥微生物特性 吴海珍, 胡肖怡, 王鸣, 韦景悦, 范一文, 韦朝海, 钟练文, 彭亚环 (3797)

污泥超高温堆肥过程中 DOM 结构的光谱分析 刘晓明, 余震, 周普雄, 罗海林, 王跃强, 廖汉鹏, 周顺桂 (3807)

生物炭对华北农田土壤 N₂O 通量及相关功能基因丰度的影响 刘杏认, 赵光昕, 张晴雯, 田秀平 (3816)

设施菜田土壤 N₂O 产生对 O₂ 的响应 陈吉吉, 宋贺, 曹文超, 王乙然, 王敬国 (3826)

利用 μ -XRF 和 XANES 研究铅锌矿区土壤铅形态及其生物有效性 孙晓艳, 柳检, 罗立强 (3835)

南京市铅锌矿采场土壤重金属污染评价及优势植物重金属富集特征 李俊凯, 张丹, 周培, 刘群录 (3845)

Fe-Al 改性硅藻土的制备及其对土壤 Cd 污染固定化效果 杨雨中, 朱健, 肖媛媛, 谭蓉, 王平, 陈润华, 徐海音, 杨雄 (3854)

基于稳定碳同位素技术的干旱区绿洲土壤有机碳向无机碳的转移 李杨梅, 贡璐, 安申群, 孙力, 陈新 (3867)

生境过滤驱动庞泉沟华北落叶松林土壤真菌群落的构建过程 赵鹏宇, 李磊, 柴宝峰 (3876)

转 cry1Ab 和 epsps 基因玉米 C0030.3.5 对土壤固氮细菌丰度和群落结构的影响 王蕊, 朱珂, 李刚, 刘惠芬, 王晶, 修伟明, 赵建宁, 杨殿林 (3885)

脱硫石膏对稻田 CH₄ 释放及其功能微生物种群的影响 胡翔宇, 向秋洁, 木志坚 (3894)

长期施肥对不同深度稻田土壤碳氮水解酶活性的影响特征 杜林森, 唐美铃, 祝贞科, 魏亮, 魏晓梦, 周萍, 葛体达, 王久荣, 邹冬生, 吴金水 (3901)

黄河口滨岸潮滩湿地泥沙沉积及外源镉 Cd 输入对碱蓬物质量分配及抗氧化酶活性的影响 宋红丽, 王立志, 郁万妮, 吴希媛 (3910)

黄河下游开封段引黄灌区小麦中重金属污染特征及健康风险评价 康国华, 张鹏岩, 李颜颜, 杨丹, 庞博, 何坚坚, 闫宇航 (3917)

氧化石墨烯对邻苯二甲酸二丁酯藻毒性的影响 涂海峰, 刘成, 王宇擎, 储祺, 侯晓冬, 李锋民 (3927)

有机物对厌氧氨氧化微生物燃料电池脱氮产电性能的影响 祖波, 马兰, 刘波, 卢培利, 许新 (3937)

中国氢燃料电池车燃料生命周期的化石能源消耗和 CO₂ 排放 林婷, 吴焯, 何晓漪, 张少君, 郝吉明 (3946)

气溶胶水相反应生成二次有机气溶胶研究进展 叶招莲, 瞿珍秀, 马帅帅, 盖鑫磊 (3954)

《环境科学》征订启事 (3543) 《环境科学》征稿简则 (3570) 信息 (3600, 3728, 3844)

普鲁士蓝@酵母菌催化剂的合成及其 Fenton 性能

陈思¹, 白波^{1,2*}, 王洪伦², 索有瑞²

(1. 长安大学旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 西安 710054; 2. 中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

摘要: 自组装合成普鲁士蓝@酵母菌(PB@ yeast)非均相 Fenton 催化剂, 场发射扫描电镜(FE-SEM)、能量色谱(EDS)、X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)等表征结果表明 PB 纳米颗粒成功负载于酵母菌表面, 形成稳定且高度分散的核壳结构复合微球; 荧光增白剂 CXT 降解实验结果证明该复合微球兼备吸附与 Fenton 催化性能, 酵母菌载体的吸附作用加快了废水中荧光增白剂 CXT 向催化剂活性位点的转移, 促进 Fe^{III}-Fe^{II} 电子传递, 显著提高了 Fenton 反应催化活性, 酵母载体增强了 PB 纳米粒子的分散度与稳定性, 有效解决 PB 纳米催化剂易团聚、易溶解的问题. PB@ yeast 催化剂经循环使用 4 次后对荧光增白剂 CXT 的去除效率无明显下降, 表现出较好的催化效果和稳定性.

关键词: 普鲁士蓝; 酵母; 荧光增白剂; Fenton 反应; 协同效应

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)08-3759-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201712071

Preparation of Prussian Blue @ Yeast Catalyst and Its Heterogeneous Fenton Performance

CHEN Si¹, BAI Bo^{1,2*}, WANG Hong-lun², SUO You-ru²

(1. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. Northwest Institutes of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China)

Abstract: A novel heterogeneous Fenton catalyst, Prussian blue@ yeast (PB@ yeast), was prepared via facile self-assembly synthesis. The as-synthesized composite was characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), powder X-ray diffraction (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). All of the results indicated that PB nanoparticles were uniformly dispersed on the surface of yeasts with stable core-shell morphology. Degradation of the model anionic fluorescent whitening agent CXT indicated that the PB@ yeast catalyst presented a synergistic effect of adsorption and heterogeneous Fenton performance. Owing to the high adsorption capacity of yeast, the CXT molecules were easy to move to the active site of the catalyst, promoting the electron transfer between Fe(III) and Fe(II) and then enhancing the catalytic activity of the Fenton reaction effectively. Furthermore, the yeast support could improve the dispersity and stability of PB nanoparticles, which maintained excellent catalytic activity and stability after being recycled four times.

Key words: Prussian blue; yeast; fluorescent whitening agent; Fenton reaction; synergistic effect

荧光增白剂 CXT 具有较强的亮白、增艳、补色作用, 是洗涤、印染、纺织工业中常见的一种功能性助剂, 由此产生的 CXT 荧光增白剂有机废水表现出了结构复杂、稳定性高、可生化性差等特点^[1-3], 采用传统的物理、化学以及生物处理方法难以有效去除. 在众多深度处理技术中, 非均相 Fenton 氧化法具有 pH 适应性强、氧化效率高、易回收利用等优点^[4,5], 在难降解有机废水处理中展现出较好的优势. 现有研究主要集中在非均相 Fenton 催化剂的研发, 常见非均相 Fenton 催化剂包括纳米 Fe₂O₃^[6,7]、Fe₃O₄^[8,9]、FeOOH^[10,11]等, 然而研究表明^[12-14]纳米粒子催化剂在反应中易出现团聚、活性组分溶出等问题, 严重影响催化反应效率, 因此, 开发高效非均相 Fenton 催化剂是有机废水深度处理的一个重要方向.

普鲁士蓝(PB)是一种优良的蓝色染料, 常用于油漆、油墨、塑料等制品的着色. PB 独特的 Fe^{III}-N-C-Fe^{II}-C-N-Fe^{III} 框架结构引起众多学者对其 Fenton 性能的研究, 近年来在难降解有机废水处理领域得到广泛关注^[15-17]. 例如, Li 等^[18]合成了 PB/TiO₂ 非均相 Fenton 催化剂, 发现在紫外辐射下, PB 能够捕获导带电子, 降低电子-空穴对的复合, 而 TiO₂ 的激发电子能加速 Fe^{III}-Fe^{II} 的循环, 增强 Fenton 反应活性, 从而高效去除水中罗丹明 B、水杨酸、间甲酚、异佛乐酮等有机污染物. Doumic

收稿日期: 2017-12-09; 修订日期: 2018-02-23

基金项目: 榆林市科技局项目; 国家自然科学基金项目(21176031); 中央高校基本科研业务费专项(310829162014, 310829165027)

作者简介: 陈思(1988~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染治理, E-mail: chensi0501@126.com

* 通信作者, E-mail: baibochina@163.com

等^[19] 分别研究了 $KFe[Fe(CN)_6]$ 及 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 对橙黄 G 的 Fenton 氧化效果, 证明 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 的催化效率和稳定性均高于 $KFe[Fe(CN)_6]$. 然而 PB 纳米粒子在反应过程中存在易团聚、易溶解^[20] 等难题, 因此, 提高 PB 纳米催化剂的分散性与稳定性仍然是当前研究的重点. 酵母菌是一种典型的、普遍存在的单细胞真核微生物, 具有廉价易得、环境友好等特点, 其细胞外壁的多孔结构非常有利于催化活性组分的负载与分散, 能够有效防止纳米催化剂的团聚. 此外, 酵母菌是一种良好的生物吸附剂, 细胞外壁上含有丰富的羟基、羧基、胺、磷酸和酰胺基等官能团, 不仅有利于荧光增白剂等有机大分子的吸附, 还可提高活性组分的稳定性, 使纳米催化剂较高的反应活性与载体的吸附性能有效结合, 显著提高催化效率. 因此, 将酵母菌与具有催化性能的化合物耦合, 形成具有协同效应的新型材料在难降解有机废水处理领域表现出较好的应用前景^[21-23].

基于上述考虑, 本文首次通过液相合成普鲁士蓝@酵母菌 (PB@ yeast) 催化剂, 通过 FE-

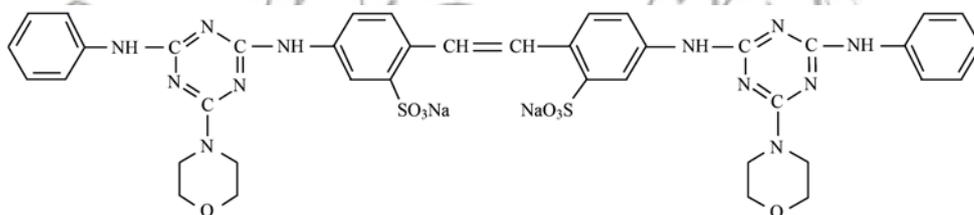


图 1 荧光增白剂 CXT 的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of fluorescent whitening agent CXT

752N 型紫外-可见分光光度计, 上海仪表厂; pH 酸度计, 上海精密仪器厂; 自动平衡离心机, 北京京立离心机有限公司; 30 W 紫外线灯, 北京北方利辉试验仪器设备有限公司.

1.2 样品制备

1.2.1 普鲁士蓝 (PB) 纳米颗粒的制备^[24]

0.1 mmol $FeCl_2$ 与 222 mg PVP 充分搅拌溶于 8 mL 蒸馏水中, 另取 2 mL $K_3Fe(CN)_6$ (0.1 mmol) 溶液缓慢加入上述混合液中, 持续搅拌 10 min; 将 5 mL 丙酮加入上述蓝色悬浊液中, 离心, 经丙酮反复清洗后于 60°C 烘箱干燥.

1.2.2 普鲁士蓝纳米颗粒@酵母菌 (PB@ yeast) 的制备

取 2 mL $K_3Fe(CN)_6$ (0.1 mmol) 溶液缓慢滴入 8 mL $FeCl_2$ (0.1 mmol) 与 222 mg PVP 混合液中, 持续搅拌 10 min, 形成蓝色悬浊液; 另取 20 mL 0.1

SEM、EDS、XRD、FT-IR 对产物进行表征, 并以荧光增白剂 CXT 为目标污染物, 对合成的 PB@ yeast 复合材料进行 Fenton 催化性能评价, 探讨了 PB@ yeast 体系吸附与催化的协同效应, 揭示耦合机制, 以期为难降解有机废水深度处理提供理论支持.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

酵母菌, 河北安琪酵母有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, $K_w = 30$), 上海蓝季科技发展有限公司; 氯化亚铁 ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 铁氰化钾 [$K_3Fe(CN)_6$], 天津市天力化学试剂有限公司; 盐酸 (HCl)、硝酸 (HNO_3)、氢氧化钠 (NaOH)、无水乙醇 (C_2H_5OH)、过氧化氢 (H_2O_2 , 质量分数 30%), 西安三浦精细化工厂; 以上试剂均为 AR.

CXT (CAS RN: 16090-02-1; 分子式: $C_{40}H_{38}N_{12}O_8S_2Na_2$), 陕西省石油化工研究设计院. 分子结构式如图 1 所示.

$mol \cdot L^{-1}$ HCl 与 0.5 g 酵母充分混合, 将上述蓝色悬浊液加入酵母悬浊液持续搅拌 30 min; 产物经离心后用蒸馏水、丙酮反复清洗, 所得固体样品于 60°C 下恒温干燥, 得到 PB@ yeast.

1.3 结构表征

利用 FE-SEM (HITACHI S4800 场发射扫描电镜) 观察得到产物的大小与形貌, EDS 测定复合微球的元素组成; XRD (Bruker D8 X 射线衍射仪, Cu K α 辐射扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$) 分析物相结构; FT-IR 采用 Bio-Rad FTS135 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片法, 扫描范围为 $500 \sim 4000$ cm^{-1}).

1.4 催化实验

室温下, 取 $[CXT]_0 = 25$ $mol \cdot L^{-1}$ 溶液于烧杯中, 调节溶液 pH = 6 (0.1 $mol \cdot L^{-1}$ HNO_3 溶液或 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ NaOH 溶液), 加入 50 mg PB@ yeast 在

暗反应条件下磁力搅拌, 达到吸附解吸平衡后加入适量 H_2O_2 , 同时开启 UV 紫外灯照射反应液面, 计时反应. 定期取 5 mL 样品溶液于 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 5 min, 取上清液在紫外-可见分光光度计下测定吸光度值 ($\lambda_{\text{max}} = 349\text{ nm}$), 并计算出溶液中残留荧光增白剂的浓度. 循环实验中, PB@ yeast 催化剂在每次反应结束后回收, 经离心、蒸馏水反复洗涤, 60°C 烘干以备再次使用. 荧光增白剂 CXT 去除效率按照式(1)计算:

$$E(\%) = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

为了进一步说明 PB@ yeast 参与 Fenton 反应的催化活性, 采用伪一级动力学模型对实验数据进行拟合^[18], 等式如下:

$$\ln \frac{c_0}{c_t} = kt \quad (2)$$

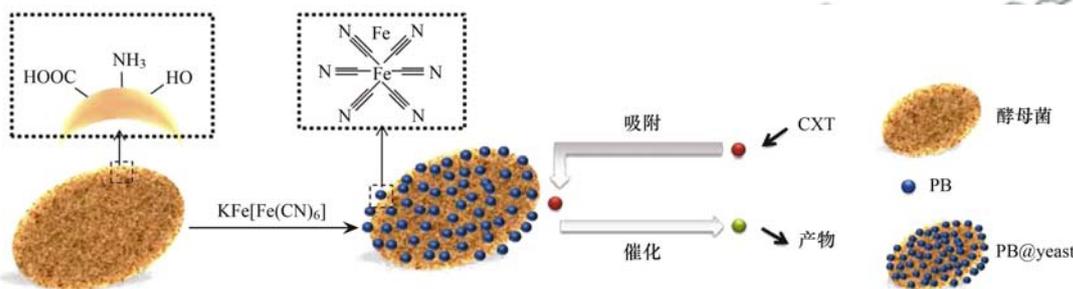


图2 PB@ yeast 形成过程

Fig. 2 Schematic illustration of the synthesis procedure for PB@ yeast

图3(a)为PB纳米粒子的FE-SEM图, 从中可以看出PB纳米粒子略有团聚, 微粒大小约为20~30 nm. 图3(c)为PB@ yeast复合微球的FE-SEM图, 观察到PB@ yeast保持了原始酵母菌的椭球形状, 大小均匀 ($4.1\ \mu\text{m} \pm 0.4\ \mu\text{m}$, 宽 $3.6\ \mu\text{m} \pm 0.4\ \mu\text{m}$), 表面粗糙, 放大观察发现[图3(c)]酵母菌表面被大小约20 nm的纳米粒子均匀包裹, 说明PB纳米颗粒成功负载于酵母菌微粒外壁. 图3(b)和3(d)分别为PB纳米粒子和PB@ yeast微球表面EDS谱图, 图3(d)中出现了Fe的信号峰, 这一现象进一步说明酵母菌表面已成功负载了PB纳米颗粒, 形成具有核壳结构的PB@ yeast复合微球.

图4中曲线a为原始酵母XRD图谱, 其仅在 $2\theta = 20^\circ$ 出现一条宽峰, 表明酵母为非晶态. 图4中曲线b出现4个特征衍射峰 (2θ): 17.55° 、 24.57° 、 35.26° 和 39.71° , 分别对应点阵面指标 (200)、(220)、(400)、(420), 与PB标准图样一致 (JCPDS No. 52-1907), 证明合成物质确实是普鲁士蓝. 图4中曲线c在 $2\theta = 20^\circ$ 出现的特征峰与酵母

式中, E 表示去除效率, %; c_0 代表CXT初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c_t 代表 t 时刻CXT的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, k 表示反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min.

2 结果与讨论

2.1 PB@ yeast 催化剂的形成与结构表征

PB@ yeast 形成过程如图2所示. 酵母菌细胞壁表面含有羧基、氨基、羟基、磷酸基等丰富的化学官能团, 等电点为3.3^[25], 在pH为2~3悬浮体系中 ζ 电位大于0, 表面带正电, 容易通过静电引力作用与带负电荷的PB^[26]结合形成PB@ yeast复合微球. 此外, 酵母菌结构稳定不变形, 细胞壁的亲水基团还可通过强氢键作用为PB纳米粒子提供必需的装载位点, 使PB纳米粒子均匀分布于酵母菌表面, 极大地提高了PB@ yeast复合微球的分散性与稳定性.

的峰值对应, 其余特征峰与PB一致^[27,28], 且无其他杂质峰出现, 进一步说明酵母表面成功负载了较高纯度的PB纳米粒子.

图5中曲线a为原始酵母FT-IR曲线, 其中 $3\,500 \sim 3\,200\ \text{cm}^{-1}$ 为—OH特征峰, $3\,824\ \text{cm}^{-1}$ 为N—H特征峰, $2\,925\ \text{cm}^{-1}$ 为 CH_2 特征峰, $1\,647$ 、 $1\,534$ 、 $1\,406$ 、 $1\,065\ \text{cm}^{-1}$ 分别对应酰胺 I 带, 酰胺 II 带, C=O 伸缩振动峰及 P=O 的伸缩振动峰. 图5中曲线b为PB@ yeast微球的FT-IR曲线, 可以看出, 产物完整保留了酵母表面 —OH、—COOH、=NH 和 $-\text{OPO}_3^{2-}$ 等官能团; 与酵母的FT-IR图谱相比, 在 $3\,500 \sim 3\,200\ \text{cm}^{-1}$ 间出现较宽的吸收峰, 这主要是由于氢键 O—H 伸缩振动造成的, PB@ yeast复合微球的FT-IR的特征吸收峰C=O、酰胺和P=O均发生了不同程度的变化, 表明PB纳米粒子与酵母菌主要通过静电吸附和强氢键作用形成了PB@ yeast复合微球. 此外, 可以明显观察到在 $2\,090\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{CN}-\text{Fe}^{\text{II}}$ 桥式氰基的特征振动

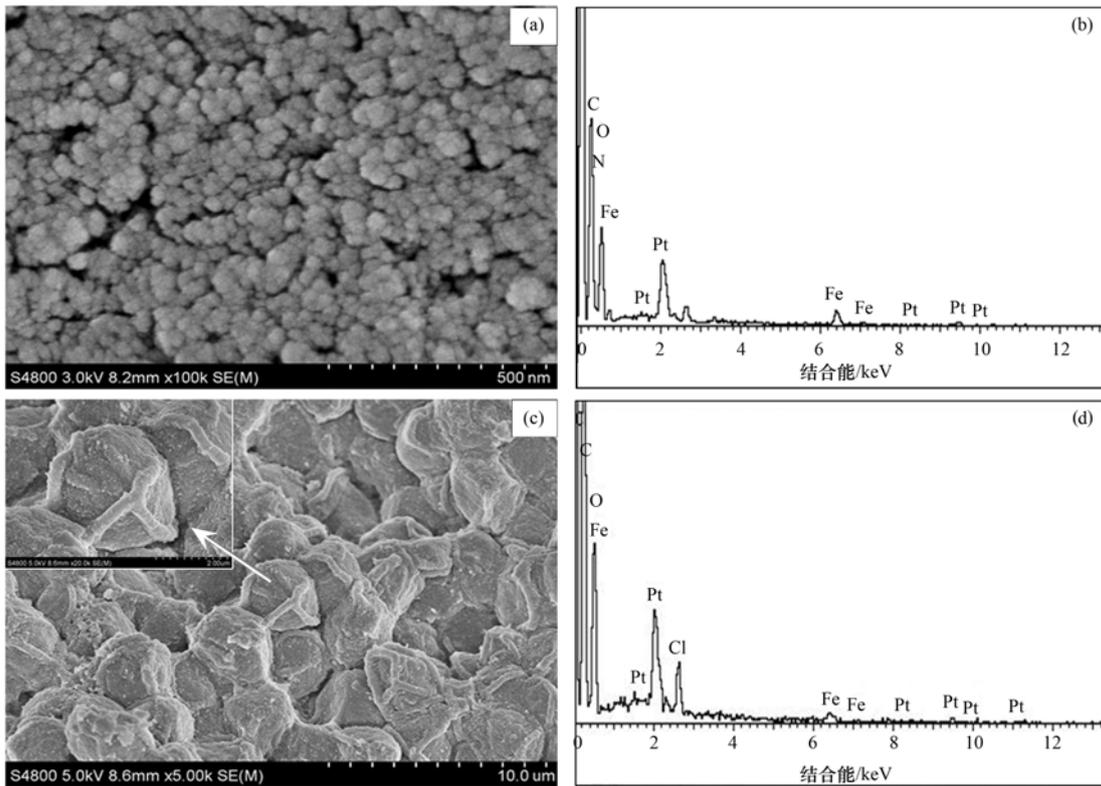


图3 FE-SEM与EDS分析

Fig. 3 FE-SEM micrographs and EDS analysis

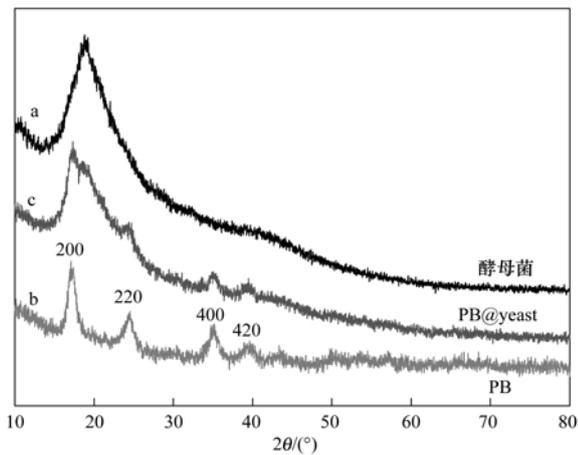


图4 XRD分析

Fig. 4 XRD analysis

峰^[29], 再次证明PB成功负载于酵母表面, 复合微球具有较好的核壳结构, 这与XRD所得结果一致. 图5中曲线c为催化反应后回收PB@yeast的FT-IR曲线, 与反应前FT-IR图谱[图5(b)曲线]比较无明显差异, 说明该复合材料在催化反应过程中结构稳定, 是一种优良的Fenton催化剂.

2.2 PB@yeast的Fenton性能研究

2.2.1 CXT降解机制研究

保持CXT初始浓度为 $25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH为6,

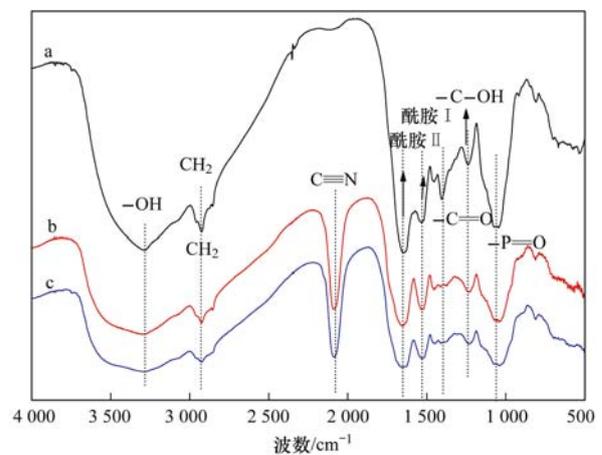


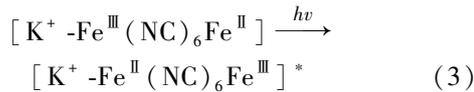
图5 FT-IR谱图

Fig. 5 FT-IR spectrum

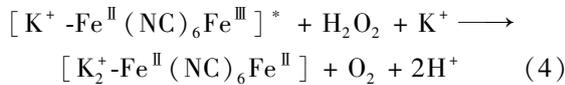
催化剂加量为 50 mg , H_2O_2 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不同条件下CXT的去除效果如图6所示. 从中可以看出, 在暗反应条件下, CXT荧光增白剂自降解作用及纳米PB的吸附作用均可忽略, 酵母菌和PB@yeast对CXT的去除率约22%、27%, 这主要归结于酵母菌表面官能团的生物吸附作用. CXT属于阴离子型荧光增白剂, 而在 $\text{pH}=6$ 的实验条件下, 酵母菌外壁的羧基容易离解形成 COO^- , 使其表面负电荷增加, 一定的静电斥力作用使得CXT吸附效

率维持在较低水平. 达到吸附-解吸平衡后, 向各体系中加入一定量的 H_2O_2 , 同时开启 UV 光照, 发现 PB 及 PB@ yeast 体系中 CXT 去除率显著增大, 说明 H_2O_2 存在条件下, PB 纳米粒子表面发生非均相 Fenton 类型的催化反应, 光辐射加速了这一过程, 形成 $\cdot OH$ ^[26,28] 作用于 CXT 分子. 反应机制如下.

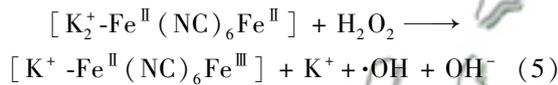
光辐射下, PB 结构中的 $Fe^{III} - Fe^{II}$ 组分作为非均相 Fenton 反应的活性中心参与电荷转移, 形成激发态 PB^* [方程式(3)]:



处于亚稳态的 $[K^+ - Fe^{III}(NC)_6Fe^{III}]^*$ 可以氧化 H_2O_2 释放 O_2 :



产物 $[K_2^+ - Fe^{II}(NC)_6Fe^{II}]$ 处于还原态, 可以将 H_2O_2 转化为 $\cdot OH$:



这就类似于 Fenton 反应体系中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 循环, 光照加快了 $Fe^{III} - Fe^{II}$ 电荷的转移, 从而加快 $\cdot OH$ 的生成. $\cdot OH$ 直接作用于有机污染物 CXT, 使其得以去除:



由图 6 还可看出, 纳米 PB 在 H_2O_2 存在条件下反应 40 min 后去除效率仅达到 32%, 造成这一现象的原因可以归结为: ① Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 形成钝化效应, 使得 Fe^{3+} 在反应过程中大量累积, $\cdot OH$ 生成速率变缓; ② CXT 分子及中间产物吸附在催化剂活性位点, 阻碍了 $\cdot OH$ 的形成^[30]; ③ PB 纳米粒子在水溶液中不稳定, PB 纳米粒子在催化反应过

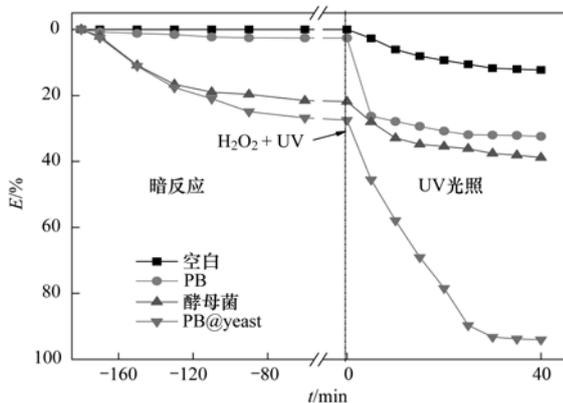


图 6 不同条件下 CXT 降解曲线

Fig. 6 Degradation of CXT under different conditions

程中出现团聚现象影响催化效率. PB@ yeast 与 H_2O_2 接触后 CXT 去除率迅速增大, 40 min 达到 94%, 说明 PB 与酵母菌具有协同增效的作用, 附着于酵母菌表面的 PB 纳米粒子在 H_2O_2 和光辐射条件下产生大量 $\cdot OH$ 等活性基团, 而酵母菌的生物吸附作用能够加快 CXT 分子从液相主体向催化剂表面活性位点的转移, 降低了传质阻力, 促进 PB 纳米催化剂对 CXT 分子的捕获, 使其更易受到 $\cdot OH$ 的攻击而直接降解为小分子物质. 此外, 这一过程又促进了 PB 纳米粒子周边酵母表面吸附位点的原位再生, 持续增进 PB@ yeast 吸附与催化的协同作用, 从而快速去除 CXT 有机污染物.

PB 与 PB@ yeast 在光辐射和黑暗条件下的反应速率如图 7 所示. 通过对比可以看出, 在暗反应条件下 PB@ yeast 去除 CXT 的反应速率高于 PB, 说明 PB@ yeast 确实结合了酵母菌的生物吸附功能和普鲁士蓝的催化性质, 两者协同去除了 CXT 有机污染物, 光辐射下 PB@ yeast 的反应速率远高于 PB, 主要原因与反应机制描述一致: ① 光照加速了 PB 结构内部 Fe^{2+}/Fe^{3+} 电荷转移, 生成更多 $\cdot OH$; ② 光辐射不仅加快 Fenton 反应进程, 还能促进了酵母表面吸附位点的暴露和原位再生, 更进一步加强吸附与催化的协同作用. 总的来说, 在紫外光的协助下, PB@ yeast 复合微球表现出优越的 Fenton 催化功能与吸附性能, 两者的协同作用是高效去除 CXT 有机污染物的关键因素.

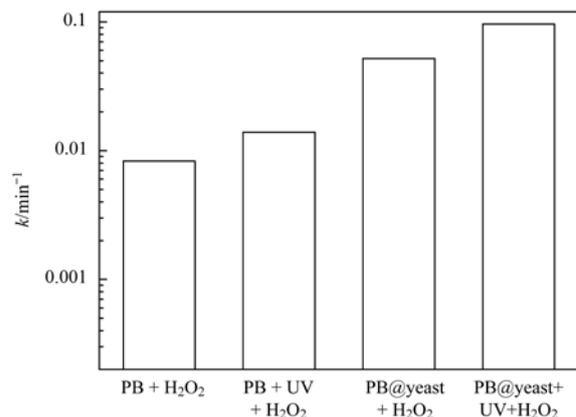


图 7 PB 与 PB@ yeast 在不同条件下反应速率常数

Fig. 7 Rate constants of PB and PB@ yeast in different systems

2.2.2 催化剂加量影响

PB@ yeast 的投加量对 CXT 降解效率及反应速率的影响如图 8 所示. 从中可以看出, 当初始 CXT 浓度为 $25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 6, H_2O_2 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着 PB@ yeast 催化剂投加量增加,

CXT 去除效率明显升高, 反应速率逐渐增大. 这是因为 PB@ yeast 复合微球兼备了吸附与 Fenton 催化作用, 在一定浓度范围内催化剂投加量越多, 复合微球表面的吸附位点就越多, 更有利于 CXT 有机大分子的吸附, 大大降低传质阻力, 加快了催化反应速率, 能够产生更多 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质. 此外负载型 PB@ yeast 催化剂能够有效克服纳米粒子在催化过程中的团聚现象, 使得催化活性位点增多, 催化效率始终维持在高效状态.

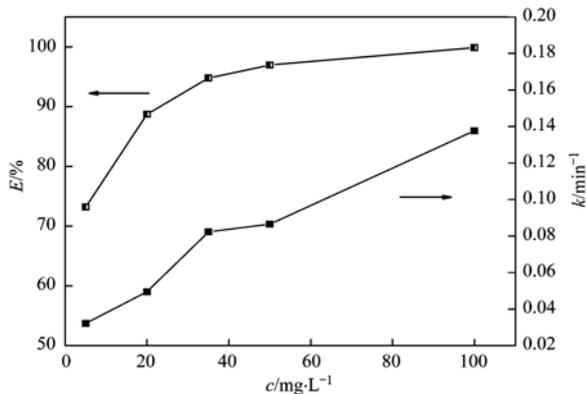


图 8 催化剂浓度对去除率的影响

Fig. 8 Influence of different dosages of catalysts on removal efficiency

2.2.3 H₂O₂ 加量影响

H₂O₂ 加入量对 CXT 降解效率及反应速率的影响如图 9 所示. 可以看出, 当初始 CXT 浓度为 25 mol·L⁻¹, pH 为 6, 催化剂加量为 50 mg 时, 随着 H₂O₂ 加入量增大, CXT 去除率在短时间内显著提高, 这是因为催化剂表面更多的活性位点参与到 Fenton 反应中来^[16], 产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 从而有效提高催化效率. 这种效应在反应初期更加明显, 这是因为反应初期, 溶液中 H₂O₂ 浓度最大, 在 PB@ yeast 复合微球表面上饱和吸附, 加快了 H₂O₂ 与 $\equiv\text{Fe}^{\text{III}}$ 的表面复合, 从而有效提高非均相 Fenton

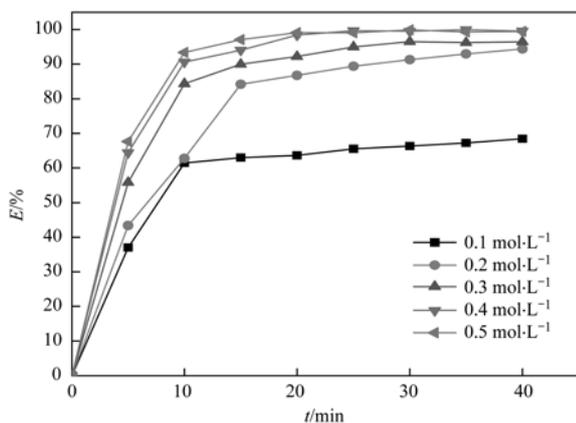


图 9 H₂O₂ 加量对去除率的影响

Fig. 9 Influence of H₂O₂ concentration

反应速率.

2.2.4 pH 影响

保持初始 CXT 浓度为 25 mol·L⁻¹, 催化剂加量 50 mg, H₂O₂ 浓度为 0.2 mol·L⁻¹, 调整 pH 值在 3~11 范围内考察 pH 值对 CXT 降解效率的影响, 结果如图 10 所示.

可以看出当 pH = 3 时, CXT 在 30 min 内完全去除, 随着 pH 值增大, CXT 去除效率略有下降, 当 pH = 11 时反应 60 min 后去除率达到 81%, 与 pH = 3 时相比去除率下降约 17%. 这些结果表明, 较低 pH 值对吸附和催化反应过程都是有利的, 随着 pH 值增大, 裸露酵母菌表面的质子化程度降低, 吸附作用下降, 但 PB@ yeast 优越的非均相 Fenton 作用使其在较宽的 pH 范围内仍能继续维持对 CXT 有机污染物的有效去除效果. 由此可见, PB@ yeast 具有很强的 pH 适应性, 能够直接应用于不同 pH 值的有机废水处理中去.

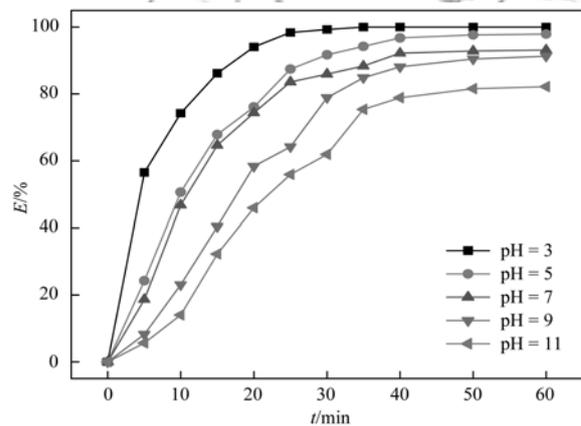
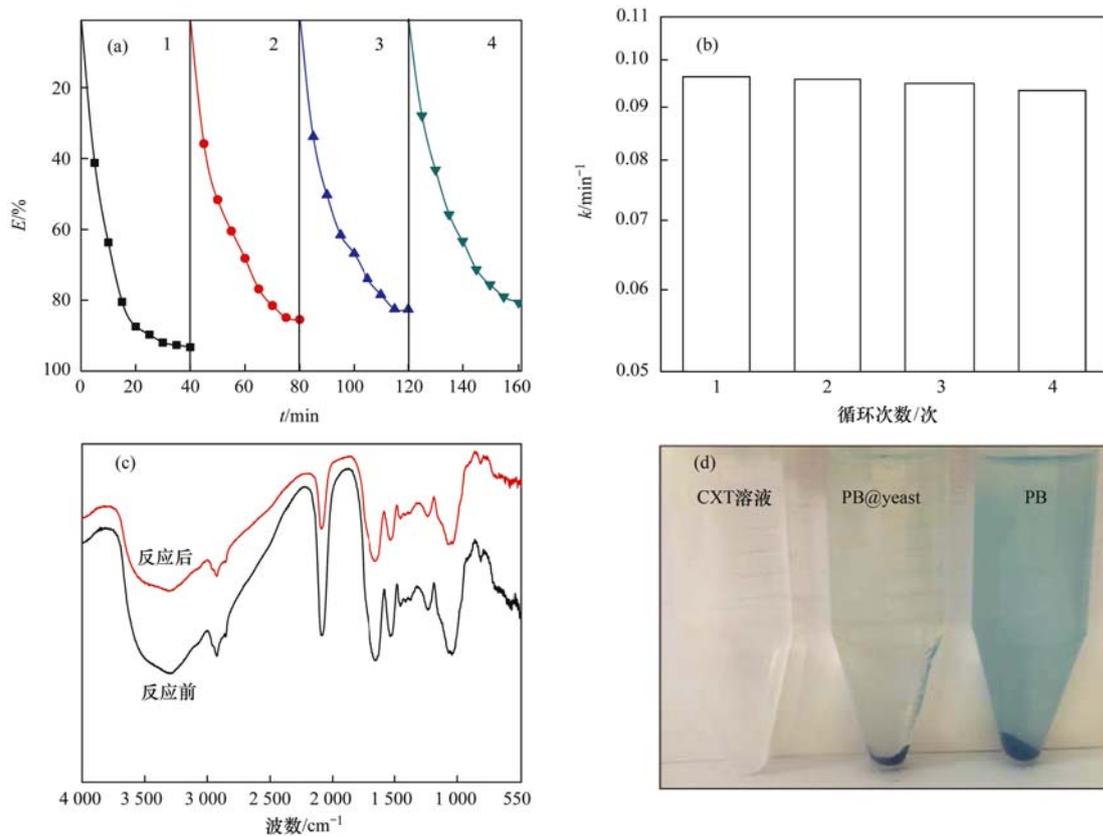


图 10 pH 值对 CXT 降解效果的影响

Fig. 10 Influence of pH value

2.3 PB@ yeast 催化剂的稳定性

PB@ yeast 催化剂的稳定性分析如图 11 所示. PB@ yeast 较高的催化活性能够有效降解 CXT 分子, 使复合微球表面吸附位点维持不饱和状态, 同时这一过程又加快了 CXT 分子向 PB@ yeast 微球表面移动, 为 PB 纳米粒子提供了必要的催化降解底物, 促进催化反应持续有效进行. PB@ yeast 循环反应 4 次后对 CXT 去除率仍能达到 82% [图 11(a)], 循环使用 4 次 k 值仅下降了 0.0029 min⁻¹ [图 11(b)], 催化反应前后 PB@ yeast 催化剂的 FT-IR 图谱无明显差异 [图 11(c)], 表明 PB@ yeast 催化剂稳定性好、使用寿命长, 可多次循环利用. 图 11(d) 为 PB 纳米催化剂、PB@ yeast 催化剂反应结束后反应体系与 CXT 溶液对比, 可以看出以 PB 纳



(a) 循环反应; (b) 循环反应速率常数; (c) 反应前后 FT-IR 对比; (d) 反应结束后 PB 与 PB@yeast 反应体系对比

图 11 PB@yeast 催化剂稳定性

Fig. 11 Stability of PB@yeast catalysts

米粒子为催化剂的溶液体系显现出浅蓝色, 这可能是部分 PB 溶解所致, 而以 PB@yeast 为催化剂的体系在反应结束后颜色无明显改变, 催化剂微粒沉于溶液底部, 这一现象进一步说明酵母菌作为载体能够将 PB 纳米粒子较好地固定在表面, 形成高稳定性的 PB@yeast 复合催化剂。

3 结论

(1) 采用简单液相合成了 PB@yeast 非均相 Fenton 催化剂, FE-SEM、EDS、XRD 等表征结果一致证明 PB 纳米粒子均匀稳定地分散于酵母菌载体表面, 形成具有核壳结构的复合微球。

(2) 催化实验证明 PB@yeast 协同吸附和催化作用对荧光增白剂 CXT 表现出较好的去除效果, 当 PB@yeast 投加量为 50 mg, CXT 初始浓度为 25 mg·L⁻¹, 初始溶液 pH 为 6, H₂O₂ 浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 时, 荧光增白剂 CXT 去除率可达到 94%。酵母菌作为载体不仅保持了优越的生物吸附作用, 还避免了催化反应中 PB 纳米粒子的团聚, 增加了催化剂和污染物之间的接触面积, 从而显著提高了催化活性。此外, 酵母菌作为载体为催化反应提供

了一个微环境, 加快 CXT 分子向催化活性位点转移, 有效提高降解效率。

(3) PB@yeast 进一步拓展了非均相 Fenton 催化剂的适用范围, 经循环使用 4 次后去除率仍可维持在 82% 以上, 表现出较好的稳定性。

参考文献:

- [1] Liang Z W, Du P, Yang S Y, *et al.* Performance and membrane fouling characteristics of a combined biofilm and membrane bioreactor for treatment of fluorescent whitening agent wastewater [J]. *Environmental Technology*, 2014, **35**(11): 1427-1435.
- [2] 赵敏, 买文宁, 姚萌, 等. Fenton 氧化-前置反硝化缺氧好氧池(A/O)处理荧光增白剂废水中试研究[J]. *环境工程学报*, 2012, **6**(9): 3173-3178.
Zhao M, Mai W N, Yao M, *et al.* Pilot-scale study on treatment of fluorescent brightener wastewater by Fenton reagent-A/O process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, **6**(9): 3173-3178.
- [3] 刘海龙, 张忠民, 赵霞, 等. 活性炭催化过氧化氢去除荧光增白剂[J]. *环境科学*, 2014, **35**(6): 2201-2208.
Liu H L, Zhang Z M, Zhao X, *et al.* Removal of fluorescent whitening agent by hydrogen peroxide oxidation catalyzed by activated carbon [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(6): 2201-2208.
- [4] 柴凡凡, 李克艳, 郭新闻. 非均相 Fenton 催化剂的组成结构设计及性能优化[J]. *应用化学*, 2016, **33**(2): 133-143.

- Chai F F, Li K Y, Guo X W. Composition and structure design for high performance heterogeneous Fenton catalysts[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2016, **33**(2): 133-143.
- [5] Zhuang H F, Han H J, Ma W C, *et al.* Advanced treatment of biologically pretreated coal gasification wastewater by a novel heterogeneous Fenton oxidation process [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, **33**: 12-20.
- [6] Hassan M E, Chen Y B, Liu G L, *et al.* Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles under visible light [J]. Journal of Water Process Engineering, 2016, **12**: 52-57.
- [7] Shi J G, Ai Z H, Zhang L Z. Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires enhanced Fenton oxidation by accelerating the Fe(III)/Fe(II) cycles [J]. Water Research, 2014, **59**: 145-153.
- [8] Wang W, Li T L, Liu Y, *et al.* Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe₃O₄ nanoparticles [J]. Advanced Materials Research, 2011, **233-235**: 487-490.
- [9] Chen F X, Xie S L, Huang X L, *et al.* Ionothermal synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with H₂O₂ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **322**: 152-162.
- [10] Li X Y, Huang Y, Li C, *et al.* Degradation of pCNB by Fenton like process using α-FeOOH [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **260**: 28-36.
- [11] 许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 等. 三维花状结构 α-FeOOH 协同 H₂O₂ 可见光催化降解双氯芬酸钠 [J]. 环境科学, 2015, **36** (6): 2122-2128.
- Xu J G, Li Y Q, Huang H S, *et al.* Catalytic degradation of diclofenac sodium over the catalyst of 3D flower-like α-FeOOH synergized with H₂O₂ under visible light irradiation [J]. Environmental Science, 2015, **36**(6): 2122-2128.
- [12] 邓景衡, 文湘华, 李佳喜. 碳纳米管负载纳米四氧化三铁多相类芬顿降解亚甲基蓝 [J]. 环境科学学报, 2014, **34**(6): 1436-1442.
- Deng J H, Wen X H, Li J X. Degradation of methylene blue by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe₃O₄/carbon nanotube composites [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(6): 1436-1442.
- [13] Zhou L C, Zhang H, Ji L Q, *et al.* Fe₃O₄/MWCNT as a heterogeneous Fenton catalyst; degradation pathways of tetrabromobisphenol A [J]. RSC Advances, 2014, **4** (47): 24900-24908.
- [14] Duarte F, Maldonado-Hódar F J, Madeira L M. New insight about orange II elimination by characterization of spent activated carbon/Fe Fenton-like catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, **129**: 264-272.
- [15] Vincent C, Barré Y, Vincent T, *et al.* Chitin-Prussian blue sponges for Cs(I) recovery: from synthesis to application in the treatment of accidental dumping of metal-bearing solutions [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **287**: 171-179.
- [16] Li X N, Liu J Y, Rykov A I, *et al.* Excellent photo-Fenton catalysts of Fe-Co Prussian blue analogues and their reaction mechanism study [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, **179**: 196-205.
- [17] Hu L, Huang Y M, Chen Q W. Fe_xCo_{3-x}O₄ nanoporous particles stemmed from metal-organic frameworks Fe₃[Co(CN)₆]₂: a highly efficient material for removal of organic dyes from water [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, **559**: 57-63.
- [18] Li X N, Wang J H, Rykov A I, *et al.* Prussian blue/TiO₂ nanocomposites as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of organic pollutants in water [J]. Catalysis Science & Technology, 2014, **5**(1): 504-514.
- [19] Doumic L, Salierno G, Ramos C P, *et al.* “Soluble” vs. “insoluble” Prussian blue based catalysts: influence on Fenton-type treatment [J]. RSC Advance, 2016, **6** (52): 46625-46633.
- [20] Doumic L, Salierno G L, Cassanello M C, *et al.* Efficient removal of orange G using Prussian blue nanoparticles supported over alumina [J]. Catalysis Today, 2015, **240**: 67-72.
- [21] Song R, Bai B, Puma G L, *et al.* Biosorption of azo dyes by raspberry-like Fe₃O₄@ yeast magnetic microspheres and their efficient regeneration using heterogeneous Fenton-like catalytic processes over an up-flow packed reactor [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2015, **115**(2): 547-562.
- [22] 吴菲, 秦昉, 白波. TiO₂@酵母菌复合催化剂对刚果红的吸附特性研究 [J]. 环境科学学报, 2014, **34**(4): 925-930.
- Wu F, Qin F, Bai B. Adsorption properties of Congo red dye wastewater by the composite catalysts of TiO₂@ yeasts [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, **34**(4): 925-930.
- [23] 吴菲, 张凯强, 白波, 等. TiO₂@酵母复合微球固定床吸附荧光增白剂-VBL 的研究 [J]. 环境科学, 2015, **36**(2): 545-551.
- Wu F, Zhang K Q, Bai B, *et al.* Adsorption of the TiO₂@ yeast composite microspheres for adsorbing fluorescent whitening agent-VBL in fixed bed [J]. Environmental Science, 2015, **36** (2): 545-551.
- [24] Uemura T, Ohba M, Kitagawa S. Size and surface effects of Prussian blue nanoparticles protected by organic polymers [J]. Inorganic Chemistry, 2004, **43** (23): 7339-7345.
- [25] Song R, Bai B, Jing D W. Hydrothermal synthesis of TiO₂-yeast hybrid microspheres with controllable structures and their application for the photocatalytic reduction of Cr(VI) [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2015, **90** (5): 930-938.
- [26] Liu S Q, Cheng S, Luo L, *et al.* Degradation of dye rhodamine B under visible irradiation with Prussian blue as a photo-Fenton reagent [J]. Environmental Chemistry Letters, 2011, **9**(1): 31-35.
- [27] Carvalho C L C, Silva A T B, Macedo L J A, *et al.* New hybrid nanomaterial based on self-assembly of cyclodextrins and Cobalt Prussian blue analogue nanocubes [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, **16**(7): 14594-14607.
- [28] Liu S Q, Cheng S, Feng L R, *et al.* Effect of alkali cations on heterogeneous photo-Fenton process mediated by Prussian blue colloids [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, **182**(1-3): 665-671.
- [29] Jang S C, Hong S B, Yang H M, *et al.* Removal of radioactive Cesium using Prussian blue magnetic nanoparticles [J]. Nanomaterials, 2014, **4**(4): 894-901.
- [30] Rusevova K, Kopinke F D, Georgi A. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions-influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **241-242**: 433-440.

CONTENTS

An Assessment of PM _{2.5} -Related Health Risks and Associated Economic Losses in Chinese Cities	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (3467)
Impact of the Electric Power Industry on Air Quality in Winter of Urban Agglomerations Along the Middle Reaches of the Yangtze River ...	SUN Xiao-wei, GUO Xiu-rui, CHENG Shui-yuan (3476)
Capacity Simulation Method Based on Regional Transfer Matrix and PM _{2.5} Concentration Target Constraint	LI Min-hui, LIAO Cheng-hao, YANG Liu-lin, et al. (3485)
Analysis of Chemical Composition of the Fine Particulate Matter in Summer in Tianjin City via a Single Particle Aerosol Mass Spectrometer (SPAMS)	WEN Jie, SHI Xu-rong, TIAN Ying-ze, et al. (3492)
Pollution Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in Atmospheric Aerosols in Beibei District, Chongqing	PENG Xiao-le, HAO Qing-ju, WEN Tian-xue, et al. (3502)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Carbonaceous Aerosols in the Cities of Hangzhou and Ningbo	XU Hong-hui, XU Jing-sha, HE Jun, et al. (3511)
Emission Characteristics and Chemical Components of PM _{2.5} from Open Burning of Municipal Solid Waste	WANG Yan, HAO Wei-wei, CHENG Ke, et al. (3518)
Size-resolved Emission Factors of Carbonaceous Particles from Domestic Coal Combustion in China	YANG Guo-wei, KONG Shao-fei, ZHENG Shu-ni, et al. (3524)
Characteristics and Source Analysis of Non-methane Hydrocarbons (NMHC) in Dalian	JI De-yu (3535)
Scenario Analyses of the Volatile Organic Compound Emission Allowance and Allocation in the 13th Five-Year Period	ZHANG Jia-ni, CHEN Xiao-fang, LIANG Xiao-ming, et al. (3544)
Pollution Characteristics and Emission Coefficients of Volatile Organic Compounds from the Packaging and Printing Industry in Zhejiang Province	WANG Jia-de, LÜ Jian-zhang, LI Wen-juan, et al. (3552)
Emission Characteristics and Characteristic Substance Identification of Volatile Odorous Organic Compounds in Industries Using Organic Solvents	ZHAI Zeng-xiu, MENG Jie, WANG Gen, et al. (3557)
Analysis of Aerosol Optical Depth Variation Characteristics for 10 years in Urumqi Based on MODIS_C006	HU Jun, KANG Yan-ming, CHEN Yong-hang, et al. (3563)
Motor Vehicle Pollution Control Scenarios of Beijing Subsidiary Administrative Center Based on Road Traffic Flow	FAN Shou-bin, GUO Jin-jin, LI Xue-feng (3571)
Air Pollution Characteristics and Jogger Inhalation Exposure in Typical Running Area of Beijing	TAO Shuang-cheng, GAO Shuo-han, XIONG Xin-zhu, et al. (3580)
Temporal and Spatial Changes in Sediment Nutrients and Heavy Metals of the Danjiangkou Reservoir Before and After Water Division of the Mid-route Project	LI Bing, WANG Ya, ZHENG Zhao, et al. (3591)
Fluorescence Characteristics and Environmental Significance of Organic Matter in the Northern Part of Lake Taihu in Spring and Winter	LÜ Wei-wei, YAO Xin, ZHANG Bao-hua (3601)
Contamination Levels and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Aquatic Environment of Key Areas of Taihu Lake	ZHU Bing-qing, GAO Zhan-qi, HU Guan-jiu, et al. (3614)
Nitrogen and Phosphorous Adsorption Characteristics of Suspended Solids Input into a Drinking Water Reservoir via Typhoon Heavy Rainfall	YAO Ling-ai, ZHAO Xue-min, MA Qian-li, et al. (3622)
Geochemical Characteristics and Genesis Analyses of High-arsenic Groundwater in the Pearl River Delta	ZHANG Chang-yan, HE Jiang-tao, ZHANG Xiao-wen, et al. (3631)
Effects of Organic Pollutants on the Bacterioplankton Community in Hangzhou Bay	XUAN Li-xia, DAI Wen-fang, YU Wei-na, et al. (3640)
Bacterioplankton Community Structure in the Lancang River Basin and the Analysis of Its Driving Environmental Factors	CHENG Bao, WANG Xue, XU Ya-qian, et al. (3649)
Bacterial Community Structure Characteristics in the Biliuhe Reservoir and Its Key Driving Factors	WANG Huan, ZHAO Wen, XIE Zai-gang, et al. (3660)
Analysis of the Temporal and Spatial Distribution of the Diversity of the Denitrifying Anaerobic Methane-Oxidizing Bacterial Community in the Sediments of the Hunhe River and Its Relationship with Environmental Factors	ZHANG Ya-di, SONG Yong-hui, PENG Jian-feng, et al. (3670)
Influences of Anthropogenic Activities on the Community Structure of N-DAMO Bacteria in the North Canal	LIU Yang, CHEN Yong-juan, WANG Xiao-yan, et al. (3677)
Impact of Exogenous Nitrogen Import on Sediment Denitrification and N ₂ O Emissions in Ditches Under Different Land Uses	SHE Dong-li, CHEN Xin-yi, GAO Xue-mei, et al. (3689)
Sedimentation Characteristics and Pollutant Content Distribution of Storm Drainage Sediments	SHANG Yu, ZHOU Yi, LIAO An-yi, et al. (3696)
Effect of Cr(VI) on Coagulation Process of Different Coagulants	GAO Qian, ZHANG Da-wei, XU Hui, et al. (3704)
Enhancement of Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A with Peroxymonosulfate Activated by a Co ₃ O ₄ /BiVO ₄ Composite Photoanode	LI Jiang, WANG Yan, ZHANG Xiu-fang, et al. (3713)
Preparation and Characterization of a Calcium Alginate/Biochar Microsphere and Its Adsorption Characteristics and Mechanisms for Pb(II)	YU Chang-jiang, DONG Xin-yu, WANG Miao, et al. (3719)
Behaviors and Mechanisms of CIP and OFL Adsorption by Magnetic Biochar	ZHAO Hua-xuan, LANG Yin-hai (3729)
Optimization and Validation of the Analytical Method to Detect New Psychoactive Substances in Wastewater	CHEN Pei-pei, DU Peng, ZHOU Zi-lei, et al. (3736)
Effect of Hybrid Process of Pre-ozonation and CNT Modification on Hollow Fiber Membrane Fouling Control	GUAN Yu-qi, WANG Kai-lun, ZHU Xue-dong, et al. (3744)
Bioregeneration of Anion Exchange Resin Used in Nitrate Removal	YE Ting, ZHANG Guang, WANG Ke, et al. (3753)
Preparation of Prussian Blue@Yeast Catalyst and Its Heterogeneous Fenton Performance	CHEN Si, BAI Bo, WANG Hong-lun, et al. (3759)
Nitrogen Removal of Double-bacteria-layer System via PN/A Process	XU Jing-yi, DU Jun, YANG Yi-feng, et al. (3767)
Inhibitory Effect of Phenol on Phosphorus Removal Performance of an EBPR System	MA Juan, WANG Jin, YU Xiao-jun, et al. (3775)
Treatment of Old Landfill Leachate via a Denitrification-Partial Nitritation-ANAMMOX Process	WANG Fan, LU Ming-yu, YIN Ji-qiang, et al. (3782)
Denitrification Characteristics and Functional Genes of Denitrifying Bacteria Under Aerobic or Anaerobic Conditions	KANG Peng-liang, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, et al. (3789)
Characteristic of Benzo[a]pyrene Anaerobic Degradation by Phenol Co-substrate and Microbial Communities from Two Types of Sludge	WU Hai-zhen, HU Xiao-yi, WANG Ming, et al. (3797)
Spectroscopic Characterization of DOM During Hyperthermophilic Composting of Sewage Sludge	LIU Xiao-ming, YU Zhen, ZHOU Pu-xiong, et al. (3807)
Effects of Biochar on Nitrous Oxide Fluxes and the Abundance of Related Functional Genes from Agriculture Soil in the North China Plain	LIU Xing-ren, ZHAO Guang-xin, ZHANG Qing-wen, et al. (3816)
Nitrous Oxide Production in Response to Oxygen in a Solar Greenhouse Vegetable Soil	CHEN Ji-ji, SONG He, CAO Wen-chao, et al. (3826)
Comprehensive Study of Lead Speciation and Its Bioavailability in Soils From a Lead/Zinc Mining Area by Micro X-Ray Fluorescence and X-Ray Absorption Near-Edge Structure	SUN Xiao-yan, LIU Jian, LUO Li-qiang (3835)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Soil and Its Bioaccumulation by Dominant Plants in a Lead-Zinc Mining Area, Nanjing	LI Jun-kai, ZHANG Dan, ZHOU Pei, et al. (3845)
Preparation of Iron-Aluminum Modified Diatomite and Its Immobilization in Cadmium-Polluted Soil	YANG Yu-zhong, ZHU Jian, XIAO Yuan-yuan, et al. (3854)
Transfer of Soil Organic Carbon to Inorganic Carbon in Arid Oasis Based on Stable Carbon Isotope Technique	LI Yang-mei, GONG Lu, AN Shen-qun, et al. (3867)
Environmental Filters Drive the Assembly of the Soil Fungal Community in the <i>Larix principis-rupprechtii</i> Forests of the Guandi Mountains	ZHAO Peng-yu, LI Cui, CHAI Bao-feng (3876)
Effects of Transgenic Maize with <i>cry1Ab</i> and <i>Epsps</i> Genes C0030.3.5 on the Abundance and Community Structure of Soil Nitrogen-fixing Bacteria	WANG Rui, ZHU Ke, LI Gang, et al. (3885)
Effects of Gypsum on CH ₄ Emission and Functional Microbial Communities in Paddy Soil	HU Xiang-yu, XIANG Qiu-jie, MU Zhi-jian (3894)
Effects of Long-term Fertilization on Enzyme Activities in Profile of Paddy Soil Profiles	DU Lin-sen, TANG Mei-ling, ZHU Zhen-ke, et al. (3901)
Effects of Sediment Burial and Exogenous Cd Input on Biomass Allocation and Antioxidative Enzyme Activities of <i>Suaeda salsa</i> in the Coastal Wetland of the Yellow River Delta	SONG Hong-li, WANG Li-zhi, YU Wan-ni, et al. (3910)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Wheat Grains Cultivated in Kaifeng Irrigation Area of the Yellow River	KANG Guo-hua, ZHANG Peng-yan, LI Yan-yan, et al. (3917)
Effect of Graphene Oxide on Algal Toxicity of Dibutyl Phthalate	TU Hai-feng, LIU Cheng, WANG Yu-qing, et al. (3927)
Effects of Organic Substrates on ANAMMOX-MFC Denitrification Electrogenesis Performance	ZU Bo, MA Lan, LIU Bo, et al. (3937)
Well-to-Wheels Fossil Energy Consumption and CO ₂ Emissions of Hydrogen Fuel Cell Vehicles in China	LIN Ting, WU Ye, HE Xiao-yi, et al. (3946)
Secondary Organic Aerosols from Aqueous Reaction of Aerosol Water	YE Zhao-lian, QU Zhen-xiu, MA Shuai-shuai, et al. (3954)