

环境科学

(HUANJING KEXUE)

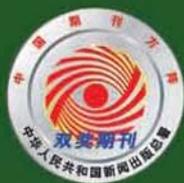
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第7期

Vol.37 No.7

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2015年北京市两次红色预警期间PM_{2.5}浓度特征 程念亮, 张大伟, 陈添, 石爱军, 孙峰, 刘保献, 邹本东, 王琴, 李倩, 王小菊, 姜磊, 孟凡 (2409)

北京市冬季雾霾天人体呼吸高度PM_{2.5}变化特征对气象因素的响应 张南, 熊黑钢, 葛秀秀, 段鹏程, 毛先如, 王亚龙 (2419)

兰州大气细颗粒物中多环芳烃污染特征及来源分析 李英红, 饶志国, 谭吉华, 段晋春, 马永亮, 贺克斌 (2428)

南京北郊冬季PM_{2.5}中芳香酸的测定及来源解析 张亚飞, 马嫣, 亓鲁, 王振, 王利朋, 朱麟 (2436)

海洋-大气过程对南海气溶胶数浓度谱分布的影响 孔亚文, 盛立芳, 刘寿, 李秀镇 (2443)

新疆准东煤田降尘重金属污染及健康风险评价 杨春, 塔西甫拉提·特依拜, 侯艳军, 高宇潇, 刘芳, 夏楠 (2453)

重庆地区大气场降水中氢氧同位素变化特征及与大气环流的关系 温艳茹, 王建力 (2462)

湖水氢氧同位素组分的时间变化特征及影响因素分析 徐敬争, 肖薇, 肖启涛, 王伟, 温学发, 胡诚, 刘诚, 刘寿东, 李旭辉 (2470)

河水-地下水侧向交互带地球化学特征: 以重庆市马鞍溪为例 张宇, 杨平恒, 王建力, 谢世友, 陈峰, 詹兆君, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 孟元可 (2478)

亚热带典型岩溶溪流水气界面CO₂交换通量变化过程及其环境影响 李丽, 蒲俊兵, 李建鸿, 于爽, 肖琼, 张陶 (2487)

淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放DOM的光谱特征: 紫外-可见吸收光谱 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2496)

淹水条件下三峡库区典型消落带土壤释放DOM的光谱特征: 荧光光谱 梁俭, 江韬, 卢松, 魏世强, 王定勇, 陈雪霜, 王齐磊 (2506)

华东地区某水源水中13种磺胺类抗生素的分布特征及人体健康风险评价 金磊, 姜蕾, 韩琪, 薛佳怡, 叶辉, 曹国民, 林匡飞, 崔长征 (2515)

北京水环境中氯胺酮和去甲氯胺酮的浓度水平 张华方, 杨军, 杜鹏, 王琮淙, 李喜青 (2522)

输水期间于桥水库流域水体中溶解态多环芳烃的分布特征与风险 昌盛, 赵兴茹, 付青, 郭睿, 王山军 (2530)

卤系阻燃剂在东江工业水体中的质量浓度及其分配特征 何明靖, 李琦, 赵佳渊, 王登祥 (2539)

岩溶地下水多环芳烃、脂肪酸分布特征及来源分析 谢正兰, 孙玉川, 张媚, 廖昱, 江泽利, 王尊波, 梁作兵 (2547)

哈尔滨主城区不同下垫面融雪径流污染特性 孙夕涵, 刘硕, 万鲁河, 王宏 (2556)

降水对泃河水质和水体微生物的影响 卢思丹, 孙寓姣, 赵轩, 王蕾, 郑丹阳 (2563)

不同磷源下铜绿微囊藻的生长差异及对磷酸盐的响应 王振翔, 张汉鹏, 罗专溪 (2570)

布洛芬和双氯芬酸在不同构型人工湿地中的去除行为研究 景瑞瑛, 杨扬, 戴玉女, 万翔, 邹义萍, 樊静静 (2577)

化学预氧化对苏氨酸生成三氯乙醛的影响 蔡广强, 傅学敏, 刘丽君, 卢小艳, 张金松, 刘嘉祺, 曲莹 (2586)

活性炭负载Co₃O₄活化过一硫酸盐降解金橙G 王忠明, 陈家斌, 张黎明, 李文卫, 黄天寅 (2591)

碳纳米管活化过一硫酸盐降解金橙G过程及动力学 张黎明, 陈家斌, 李文卫, 王忠明, 黄天寅 (2601)

碳纳米管修饰电极电催化还原去除废水中的氯霉素 邓飞, 唐柏彬, 张进忠, 汤民, 刘江 (2610)

铁刨花-Fenton-絮凝工艺对染料生产废水中AOX、色度和TOC的去除效果研究 舒小铭, 徐灿灿, 文晓刚, 朱静娜, 赵远, 刘锐, 陈吕军 (2618)

Fenton氧化去除制药企业活性污泥中AOX的效果研究 陈思, 徐灿灿, 刘锐, 李国华, 陈吕军, 郑炜 (2625)

中试规模微气泡曝气生物膜反应器运行性能评估 刘春, 张晶, 张静, 陈晓轩, 张磊, 曹丽亚 (2632)

基于CANON工艺的新型HABR反应器生物脱氮性能研究 鲍林林, 陈婉秋 (2639)

异养与硫自养反硝化协同处理高硝氮废水特性研究 李祥, 马航, 黄勇, 朱亮, 杨朋兵, 朱强 (2646)

基于高通量测序的ABR厌氧氨氧化反应器各隔室细菌群落特征分析 陈重军, 张海芹, 汪瑶琪, 喻徐良, 王建芳, 沈耀良 (2652)

NUA-DAS生态滤池脱氮效果与反硝化菌特征研究 汪龙眠, 仇皓雨, 车昱晓, 张松贺, 郭照冰, 张毅敏 (2659)

葡萄藻生物膜贴壁培养处理含钴工业废水与烃类生产的耦合 程鹏飞, 王艳, 杨期勇, 汤明, 刘天中 (2666)

拉乌尔菌sari01的分离及其异养硝化好氧反硝化特性 颜薇芝, 郝健, 孙俊松, 史吉平 (2673)

海水异养硝化-好氧反硝化芽孢杆菌SLWX₂的筛选及脱氮特性 成钰, 李秋芬, 费聿涛, 张艳 (2681)

焦化废水活性污泥中降解硫氰化物细菌种群多样性分析 徐伟超, 蒙小俊, 尹莉, 张玉秀, 李海波, 曹宏斌 (2689)

浮游微型真核生物群落对电厂温排水增温的响应 戴文芳, 阳石页, 阙治家, 熊金波 (2696)

磷脂脂肪酸(PLFA)法检测蒙古沙冬青根围土壤微生物群落结构 左易灵, 贺学礼, 王少杰, 赵丽莉 (2705)

半干旱区土壤微生物呼吸对极端降水的响应 赵慢, 王蕊, 李如剑, 杜兰兰, 吴得峰, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (2714)

三峡库区消落带N₂O排放及其影响因素 李睿, 雷利国, 江长胜, 柴雪思, 黄哲, 范志伟, 郝庆菊 (2721)

不同量碳源输入梯度下果园排水沟底泥氮素反硝化与N₂O排放研究 高雪梅, 余冬立, 颜晓元, 夏永秋 (2731)

冬季污泥堆肥过程温室气体排放特征 易建婷, 杨雨洽, 张成, 陈宏, 赵秀娟, 木志坚 (2738)

藏东南春季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析 罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强 (2745)

基于地质统计及随机模拟技术的天津武清区土壤重金属源解析 宋志廷, 赵玉杰, 周其文, 刘潇威, 张铁亮 (2756)

水热变化对三峡水库消落带紫色土有机碳矿化的影响 丁长欢, 王莲阁, 唐江, 慈恩, 谢德体 (2763)

减磷施肥有机肥对紫色土早坡地磷素流失的消减效应 韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳, 陈晨 (2770)

水稻根际与非根际土壤硫素赋存形态转化及其迁移规律 杜光辉, 饶伟, 李鑫, 张亚楠, 王代长, 杨军, 化党领, 刘世亮, 李培培, 刘红恩 (2779)

组配改良剂对污染稻田中Pb、Cd、Cu和Zn钝化效果持续性比较 吴玉俊, 周航, 杨文骏, 邹紫今, 朱维, 辜娇峰, 彭佩钦, 张平, 曾敏, 廖柏寒 (2791)

生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制 商儒, 朱能武, 康乃馨, 石超宏 (2799)

热处理天然褐铁矿制备γ-Fe₂O₃及其NH₃-SCR活性探究 徐彬, 陈天虎, 刘海波, 朱承驻, 陈冬, 邹雪华, 蒋阳 (2807)

《环境科学》征订启事(2569) 《环境科学》征稿简则(2576) 信息(2744, 2769, 2790)

生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制

商儒¹, 朱能武^{1,2,3*}, 康乃馨¹, 石超宏¹

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006; 3. 固体废物处理与资源化广东省环境保护重点实验室, 广州 510006)

摘要: 利用自行分离的粪肠球菌 Z5 (*Enterococcus faecalis* Z5) 菌株 (保藏号 CCTCC M2012445) 回收贵金属铂, 探讨了其在外源电子供体条件下以纳米颗粒形式回收溶液中化合态铂的可能性, 研究了铂初始浓度、生物量、温度以及 pH 值对回收过程的影响, 探讨了粪肠球菌 Z5 回收铂纳米颗粒过程的可能机制. 结果表明, 粪肠球菌 Z5 菌株可以回收铂纳米颗粒, 回收过程主要包括生物吸附和生物还原. 铂初始浓度为 286.46 mg·L⁻¹、生物量为 3.2 g·L⁻¹、温度 50℃ 以及 pH 值为 6 时为其最佳回收条件. X 射线衍射 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 分析表明, 回收产物为 5 nm 左右粒径的铂纳米颗粒, 主要分布于细胞周质. X 射线电子能谱 (XPS) 分析显示, Pt(IV) 首先被还原为 Pt(II), 然后被还原为 Pt(0), 且从 Pt(II) 还原成 Pt(0) 为限制步骤, 傅里叶红外 (FTIR) 分析显示菌体表面的羟基和酰胺基官能团可能在回收过程中起作用.

关键词: 铂; 二次回收; 粪肠球菌; 纳米颗粒; 生物还原; 还原机制

中图分类号: X76 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)07-2799-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.07.049

Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism

SHANG Ru¹, ZHU Neng-wu^{1,2,3*}, KANG Nai-xin¹, SHI Chao-hong¹

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China; 3. Guangdong Environmental Protection Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Recycling, Guangzhou 510006, China)

Abstract: This paper illustrated an approach of using a self-isolated bacterium *Enterococcus faecalis* Z5 (CCTCC M2012445) to recover platinum nanoparticles from aqueous solution, and exploring its possibility under the condition of providing an exogenous electron donor. At the same time, the impacts of initial Pt concentration, biomass, temperature and pH on recovery process were researched to explore the possible mechanism of recovery process. The results showed that *Enterococcus faecalis* Z5 could recover platinum nanoparticles and there were two steps: bio-sorption and bio-reduction. And the initial Pt concentration 286.46 mg·L⁻¹, biomass 3.2 g·L⁻¹, temperature 50℃ and pH 6 for biorecovering were optimized. The TEM and XRD results indicated that the reduction products were platinum nanoparticles, of which most were distributed on the periplasm and the diameters were about 5 nm. Moreover, as shown by XPS figures, Pt(IV) was firstly reduced to Pt(II), then further reduced to Pt(0) and nanoparticles were formed. The reduction of Pt(II) to Pt(0) was a rate-limiting step. And the FTIR result showed the corresponding peaks of hydroxyl and amide group changes on the bacterium before and after reduction, probably playing an important role in the reduction process.

Key words: platinum; secondary recovery; *Enterococcus faecalis*; nanoparticles; bio-reduction; reduction mechanism

贵金属铂由于其良好的催化及电化学性能, 广泛应用于航空航天、石油化工、信息传感工业、医疗医药行业^[1~3]. 我国铂矿资源贫乏, 约有 90% 的铂依赖进口^[1]. 据报道, 大量的贵金属铂资源转移到废弃工业品 (如载体催化剂, 电子元器件等) 中, 可谓“二次铂矿”^[4,5]. 目前, 贵金属铂的回收主要采用湿法氧化酸浸法、高压碱浸法等手段将固相中的铂转化到液相中, 然后再以离子交换法、电解法等从液相中回收贵金属铂产物^[6~8]. 但是, 上述工艺普遍存在能耗及成本高、二次污染严重等问题^[9]. 因此, 寻找成本低廉、环境友好的新方法回收液相中的铂资源显得尤为重要.

近年来, 微生物回收贵金属逐渐引起研究人员

的兴趣^[10,11]. 通过吸附、还原等过程, 微生物可以将液相中离子形式存在的金、银、铂、钯等^[12~15] 贵金属以单质态纳米颗粒形式回收^[10,16]. 目前, 微生物的吸附作用主要集中于废水中重金属的去除, 相关研究也集中在吸附影响因素和机制、吸附等温线和动力学模型以及微生物吸附剂的预处理和固定化等方面^[17~19]. 最近有报道指出微生物能够还原化合态的贵金属以实现其回收^[7,11]. 该过程操作条件温和、

收稿日期: 2015-12-18; 修订日期: 2016-02-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51178191); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目 (NCET-11-0166)

作者简介: 商儒 (1992~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废弃电子产品中贵金属的回收与高值化利用, E-mail: shangru7@163.com

* 通讯联系人, E-mail: nwzhu@scut.edu.cn

能耗较低,仅需少量电子供体.因此,微生物法回收贵金属是非常具有潜力的新方法.利用微生物还原回收得到的产物一般为单质,粒径为纳米级^[11].有研究表明,纳米级的贵金属颗粒在电磁、光学及传感方面的性能更加优异^[20~22].因而,利用微生物还原回收得到的贵金属纳米颗粒还有望实现回收产物的高值化.然而,目前利用微生物回收贵金属金和银的报道较多,铂的相关研究显得明显不足^[14,23~25].

本研究旨在探讨以粪肠球菌 Z5 作为菌种资源在甲酸钠为电子供体条件下将化合态的铂以单质态纳米颗粒形式回收的可能性,考察了铂初始浓度、生物量、温度以及 pH 值等 4 个因素对回收过程的影响,通过紫外分光光谱 (ultraviolet-visible spectroscopy, UV-vis)、透射电镜 (transmission electron microscope, TEM)、傅里叶转换红外光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 等手段分析表征还原回收过程及产物性质,初步探讨了粪肠球菌回收铂纳米颗粒的机制,以期为废弃铂资源回收提供新方法.

1 材料与方 法

1.1 菌种及实验药品

实验所用氯铂酸、酵母提取粉、蛋白胨、氯化钠、盐酸、氢氧化钠等药品均为分析纯(阿拉丁),实验用水为去离子水.采用六水合氯铂酸配成铂浓度为 $2\ 864.6\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水溶液作为储备液,模拟含铂废液采用储备液进行稀释.

所用菌种为粪肠球菌 Z5 菌株(保藏号 CCTCC M2012445),由本实验室自行分离获得.菌株所用培养基为 Luria Broth (LB) 培养基(蛋白胨 $10\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 酵母提取粉 $5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, NaCl $10\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), pH 值调节至 7.6 ± 0.2 ^[26],培养条件为 $35\ ^\circ\text{C}$.在厌氧培养箱中培养 2~3 d 至稳定期,经 $10\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 3 min 得到菌体 (Sigma 3X-KL, USA, 如无特殊说明下同),经去离子水清洗 3 次后配成细菌干重 (Biomass Dry Weight: BDW) 为 $5\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 菌悬储备液备用.

1.2 铂回收实验

实验过程中,取 50 mL 离心管作为反应容器,加入由菌悬储备液配成 $2.00\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的菌悬液 20 mL (反应体系生物量为 $4.00\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),离心去除上清液后加入 $286.46\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 模拟含铂废液 10 mL,经振荡 15 min 后加入 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸钠电子供体 1 mL,然

后在 $30\ ^\circ\text{C}$ 、pH 为 7 条件下反应.实验过程中取样分析判断粪肠球菌 Z5 回收贵金属铂的可能性.在此基础上,分别考察铂初始浓度、生物量、温度以及 pH 值等 4 个因素对铂回收过程的影响.

在研究铂初始浓度对回收过程的影响时,设置铂初始浓度分别为 71.62、143.23、286.46、429.69 以及 $572.92\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 等 5 个实验组,加入对应的模拟含铂废液各 10 mL,控制反应体系生物量为 $2.40\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,温度为 $30\ ^\circ\text{C}$,pH 为 6.同时,按照量比为 50:1 [n (甲酸钠): n (铂)]投加电子供体.实验设置两个对照组,一组不加入菌体仅加入模拟含铂废液和电子供体作为化学对照,另一组不加入电子供体(以等体积去离子水代替)作为生物对照,其它条件同研究铂初始浓度时相同.同理,生物量、温度及 pH 的实验设计分别改变一个变量,其它条件保持一致(表 1).

表 1 铂生物回收的单因素实验设计

初始铂浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	生物量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	温度/ $^\circ\text{C}$	pH
71.62	0.80	20	2
143.23	1.60	30	4
286.46	2.40	40	6
429.69	3.20	50	8
572.92	4.00	60	10

1.3 分析及表征方法

反应体系中溶液经摇匀后用移液枪取少量反应液滴在铜网上,室温风干后进行透射电镜 (HITACHI-7650, Japan) 观察.实验过程中于不同时间点取样,经离心后取定量上清液,进行紫外全谱分析 (Shimadzu UV-2450, Japan).铂浓度采用火焰原子吸收法 (Shimadzu-AA6880, Japan) 测定,样品测定前溶液经离心并用 0.22 微孔滤膜过滤,同时经过适当倍数稀释.实验每组重复 3 次.

反应最终产物经离心、水洗后进行冷冻干燥 (4KBTXL-75, USA).样品中铂纳米颗粒的晶体状态利用 X 射线衍射 (Bruker Corp Billerica, USA) 进行分析;反应前后粪肠球菌细胞表面官能团变化采用傅里叶红外光谱 (VERTEX70, USA) 分析;铂化合态采用 X 射线光电子能谱 (Kratos-Axis UltraDLD, England) 分析,结合能以 C_{1s} 的自然碳的结合能进行校准,采用 XPSPEAK Version 4.1 分峰软件对数据进行分峰拟合.

2 结果与分析

2.1 生物法回收贵金属铂纳米颗粒的证实

粪肠球菌 Z5 细胞膜表面存在许多基团和活性

物质,其中不乏一些还原酶,已有的研究表明它们对铂还原过程有着重要的作用^[17]. 铂回收反应体系中溶液紫外全谱如图 1 所示. 从中可以看出,溶液在 205 nm 及 261 nm 处分别存在一个吸收峰,其中 261 nm 处为 Pt(IV) 的吸收峰. 随着反应的进行, Pt(IV) 吸收峰强度在逐渐减弱,可以初步推断本实验中粪肠球菌 Z5 能够在电子供体存在下还原 Pt(IV)^[27].

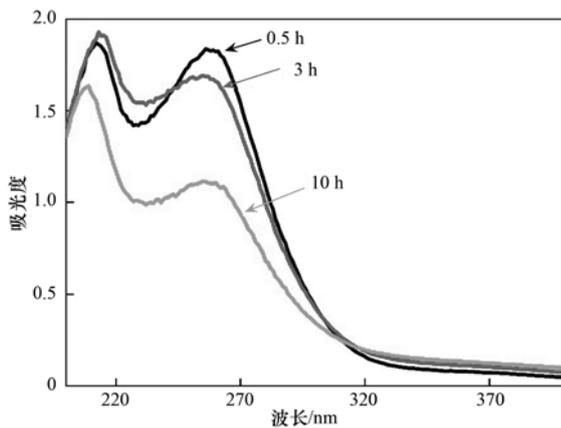


图 1 不同时间的铂生物回收体系紫外全谱图

Fig. 1 UV spectra of Pt biorecovery system at different time

实验中在充分反应后对溶液取样观察,结果如图 2 所示. 图 2(a) 表示在外源电子供体作用下粪肠球菌 Z5 回收得到铂纳米颗粒 (platinum nanoparticles, PtNPs) 的 TEM 图,回收产物主要分布在细胞表面的周质上,且粒径主要为 5 nm 左右. 图 2(b) 是未加入菌体的化学对照组产物的 TEM 图,从中可知反应过程中并没有纳米颗粒产生. 此外,反应初期微生物细胞表面并未有铂纳米颗粒形成,其细胞状态如图 2(c). 据此可以初步推断粪肠球菌

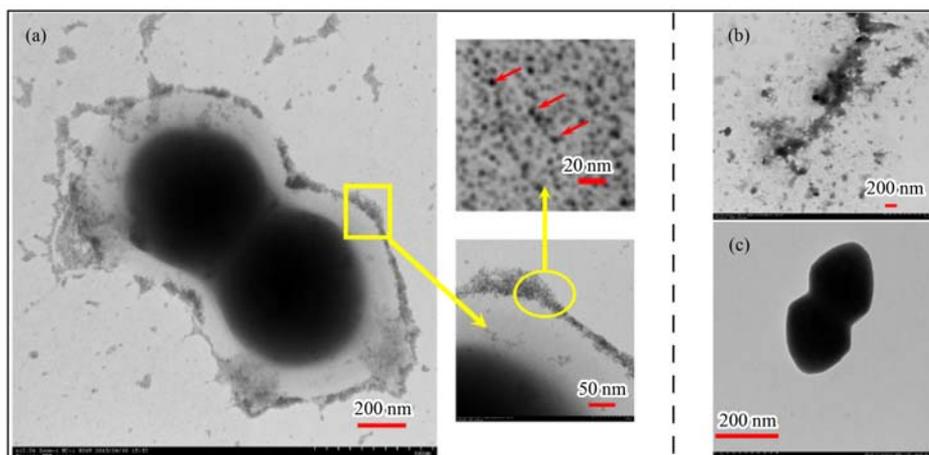
Z5 在回收贵金属铂的过程中存在生物吸附步骤. 微生物作为吸附剂已有相关报道,微生物细胞表面存在活性物质和带电基团,通过表面络合、离子交换和静电吸附等机制对细胞外的贵金属物质产生吸附作用^[28].

以上结果表明粪肠球菌 Z5 在回收贵金属铂的过程中存在两个步骤. 首先是生物吸附步骤,在此步骤中粪肠球菌类似于生物吸附剂,通过细胞表面的一些基团对反应体系中的氯铂酸产生吸附作用^[29,30]. 其次是还原步骤,此步骤中化合态的铂被还原成单质态的铂纳米颗粒^[31,32],这也是粪肠球菌还原回收铂过程中重要的一部分,经过此过程化合态的铂元素得以被还原成单质态纳米颗粒. 在此基础上,本文开展了影响生物法回收铂纳米颗粒的关键因素研究,初步探讨了回收机制.

2.2 铂初始浓度的影响

铂初始浓度对于贵金属铂的回收过程是一个重要的影响因素. 通过对不同时间点反应体系中铂浓度进行检测,得到不同浓度水平下铂回收率及铂浓度随时间的变化图,结果如图 3 所示.

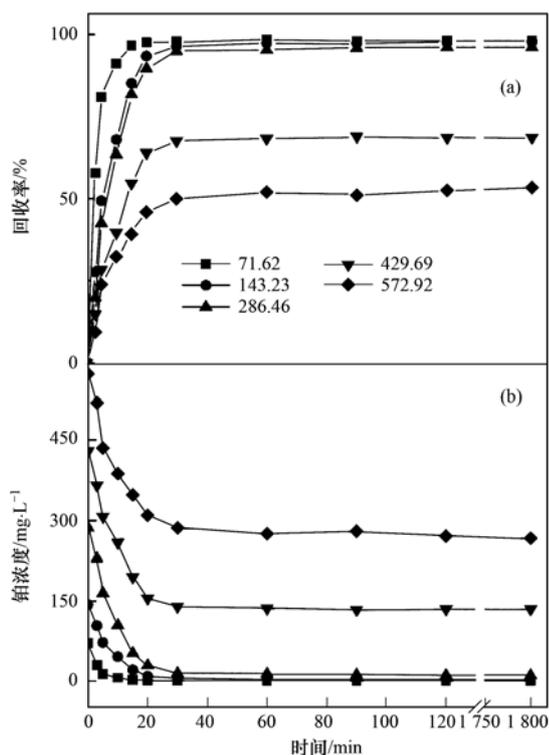
由图 3(a) 可知,在反应初期 0 ~ 20 min 回收率有个迅速升高的过程,对应图 3(b) 中铂浓度迅速降低,此时反应体系中主要是生物吸附. 而随着铂浓度的升高,最终的表现回收率是不断下降的,也即图 3(b) 中铂最终浓度对应升高. 但反应体系的吸附效率却是逐渐增加的. 这是因为一定生物量条件下,微生物细胞的吸附位点是一定的,较高铂浓度则能完全利用吸附位点,虽然表现回收率降低,但吸附效率却不断增加. 铂浓度降低时则会使得吸附位点未能



(a) 生物回收反应; (b) 化学反应; (c) 前期细胞状态

图 2 生物回收反应、化学反应及细胞的透射电镜图 (TEM)

Fig. 2 TEM images of biorecovery reaction, chemical reaction and the bacterial cells



(a) 表示铂回收率随时间变化; (b) 表示铂浓度随时间变化
图 3 铂回收率及铂浓度随时间变化

Fig. 3 Changes of recovery rate and Pt concentration with time

完全利用,吸附效率反而有所降低.不同浓度条件下反应完成后微生物细胞的 TEM 图如图 4 所示.从中可知,随着铂初始浓度的增加,细胞周围还原附着的铂纳米颗粒密度不断增大.当铂初始浓度为 71.62、143.23、286.46 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,铂回收率接近 100% [图 5(a)].而在 429.69 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 572.92 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下铂回收率则降低至 70% 以下.为使微生物能最大化利用,最佳铂初始浓度选择 286.46 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3 生物量的影响

在考察生物量对于还原回收过程的影响时,实验设置生物量浓度为 0.8、1.6、2.4、3.2 及 4.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 这 5 个实验组来进行探究,结果如图 5(b) 所

示.从中可知,生物量为 0.8、1.6 以及 2.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的实验组中铂回收率分别为 52.36%、71.71%、89.84%.而生物量为 3.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 4.0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时回收率则接近 100%.这是因为在一定铂初始浓度条件下,增加生物量意味着体系中有更多能够还原氯铂酸的物质,因而铂回收率会随着生物量的增加而提高,但过多的生物量则会多余.结合研究铂初始浓度时的结果此时最佳的生物量为 3.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.透射电镜观察结果表明,此时还原得到的铂纳米颗粒主要分布于细胞表面的周质上,其粒径仍为 5 nm 左右[图 6(a)].总体而言,生物量对于粪肠球菌还原氯铂酸得到的纳米颗粒形貌没有显著影响,但增加生物量能够提高铂的回收率.

2.4 温度的影响

温度是生化反应过程的重要影响因素.结果表明,适当提高反应体系温度对粪肠球菌 Z5 回收铂有一定的促进作用[图 5(c)].具体表现为在一定范围内提高温度有利于粪肠球菌 Z5 回收贵金属铂,当温度为 20、30、40 和 50℃ 时,铂回收率分别为 92.59%、94.16%、97.19% 和 98.50%,呈逐渐增大趋势.当温度为 60℃ 时,铂回收率降低为 97.62%.因此粪肠球菌 Z5 回收铂的最佳温度为 50℃.温度升高可以促进微生物表面活性物质的释放,提高微生物对氯铂酸的吸附速率和吸附率.此外,高温条件下也会使得微生物表面的还原酶的活性增加,进而加快了还原反应的发生^[34].因而可以初步推断在粪肠球菌还原铂的过程中可能有生物酶的参与.还原得到的铂纳米颗粒仍主要分布于细胞表面的周质上,粒径也在 5 nm 左右[图 6(b)].

2.5 pH 值的影响

在研究 pH 值对粪肠球菌还原回收贵金属铂的影响时,设置了 pH 值分别为 2、4、6、8 及 10 等 5 组实验,结果如图 5(d) 所示. pH 值为 2、8、10 时,铂回收率分别为 88.37%、87.39%、81.03%.而

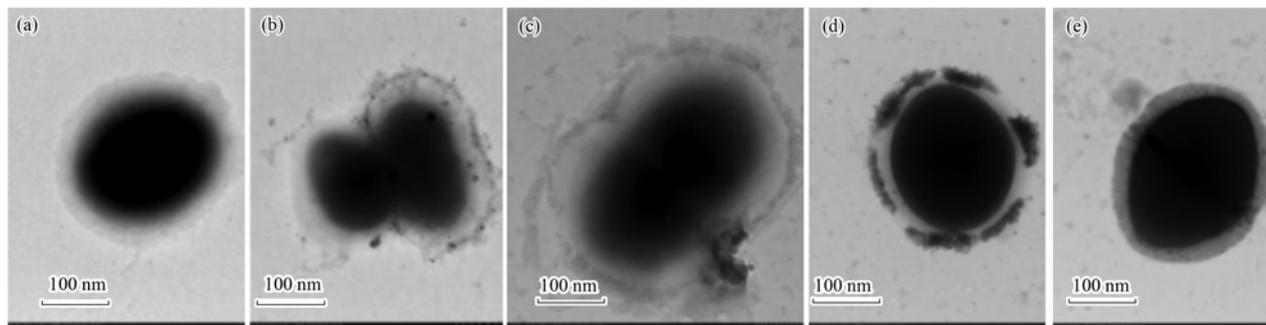
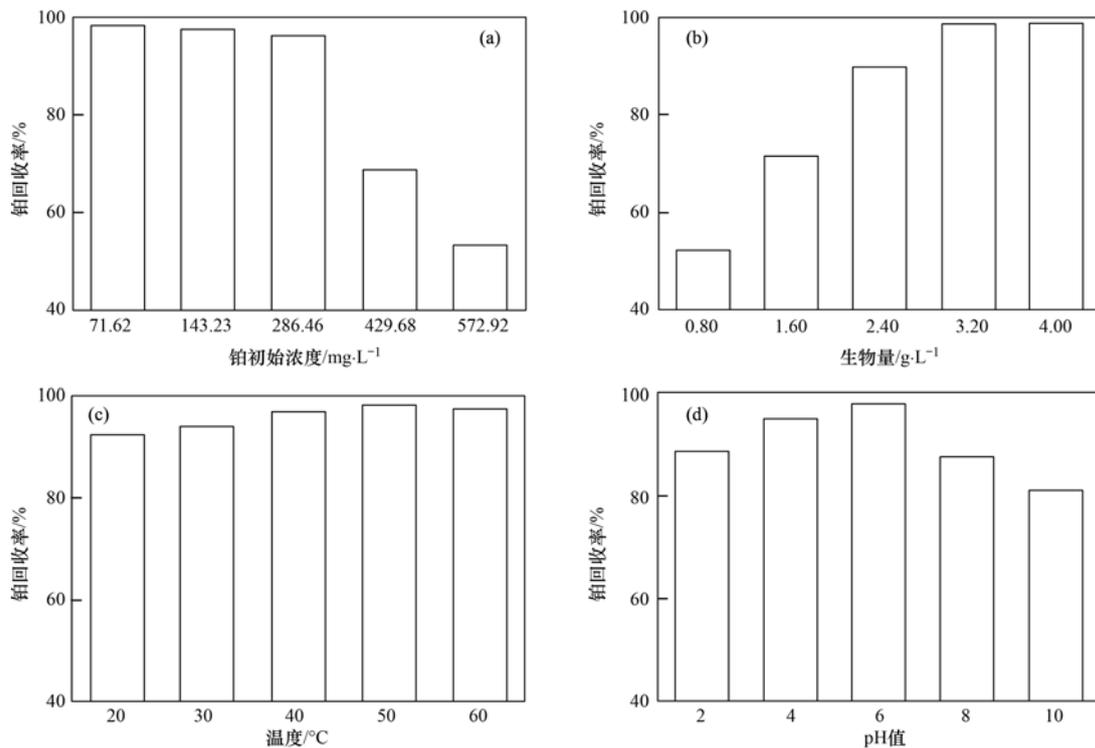


图 4 不同铂初始浓度下铂纳米颗粒的分布

Fig. 4 Distribution of PtNPs under different initial Pt concentrations



(a) ~ (d) 表示不同因素水平下铂回收率的变化

图 5 不同水平因素对回收率的影响

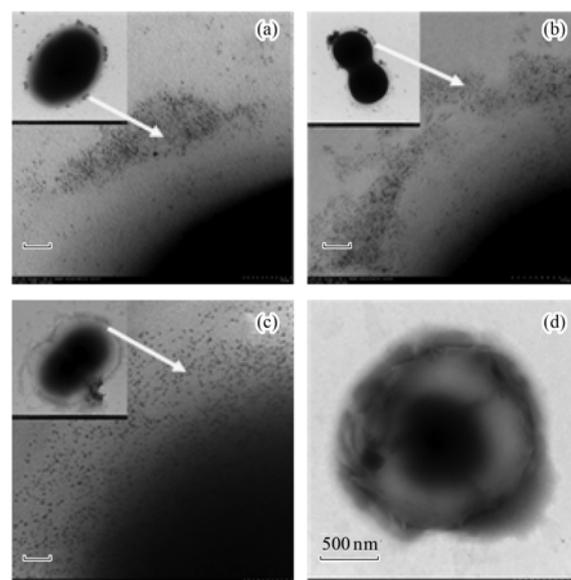
Fig. 5 Effects of different factors on recovery rate

pH 值为 4 和 6 时, 铂回收率分别为 95.14% 和 97.63%. 结果表明, pH 值条件下所得到的铂纳米颗粒粒径仍然为 5 nm 左右, 分布于细胞表面的周质上[图 6(c)]. 强酸或碱性条件则不利于粪肠球菌回收贵金属铂. 这有可能是强酸环境会破坏微生物细胞的完整性[图 6(d)], 氯铂酸难以在细胞表面被吸附. 而碱性环境下, OH⁻ 离子会同氯铂酸根 (PtCl₆²⁻) 有络合作用, 形成带负电的整体, 这与带负电的微生物细胞产生静电排斥作用进而抑制吸附及还原过程. 同时, 过于极端的 pH 环境也会抑制酶和有效基团的活性甚至使其失效, 从而影响生物还原过程. 因此, pH 过高或过低不利于粪肠球菌回收铂, 且粪肠球菌 Z5 回收过程最佳 pH 值为 6.

2.6 生物法回收铂纳米颗粒的机制

2.6.1 X 射线衍射分析

将回收产物冷冻干燥后进行 X 射线衍射分析, 结果如图 7 所示. 结果表明, 生物回收得到的铂纳米颗粒具备晶体结构, 2θ 角位于 39.938°、45.918°、66.32°以及 81.368° 分别对应铂单质的 (111)、(200)、(220) 以及 (222) 的衍射晶面^[27]. 不加粪肠球菌的化学对照及不加电子供体的空白对照组均未出现相应的衍射峰, 说明没有铂纳米晶体产生. 这进

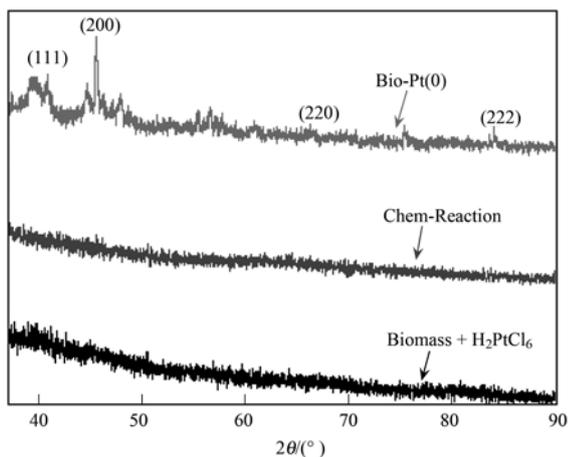


(a)、(b)、(c) 表示不同生物量、温度及 pH 条件下得到的铂纳米颗粒, 图例为 20 nm, (d) 图表示细胞在极端 pH 条件的情况

图 6 不同因素下回收到的铂纳米颗粒

Fig. 6 Biorecovered PtNPs under different factors

一步证明了粪肠球菌 Z5 可以作为一种有效的微生物资源还原回收贵金属铂, 而且菌的存在与否直接决定铂纳米颗粒的形成.



由上至下分别表示生物回收产物，
化学反应产物以及未加电子供体反应产物

图7 生物还原、化学反应及未加电子供体
体系下产物 XRD 图谱

Fig. 7 XRD spectra of Bio-PtNPs, chemical reaction products
and the products without electron donor

2.6.2 X 射线电子能谱分析

XPS 分析有助于了解铂元素在还原回收的过程中可能存在的价态^[34, 35]. 本研究中产物的 XPS 结果如图 8 所示. 从中可知, 粪肠球菌 Z5 在还原回收铂的过程中元素铂有一个中间价态 Pt(II), 即元素铂的价态变化为 Pt(IV) → Pt(II) → Pt(0), 这与 Govender 等报道的现象一致^[36]. 随着反应时间的增加, Pt(0) 的特征峰强度及面积均有所增加, 但是 Pt(II) 的峰面积并没有明显减少, 但特征峰有少许

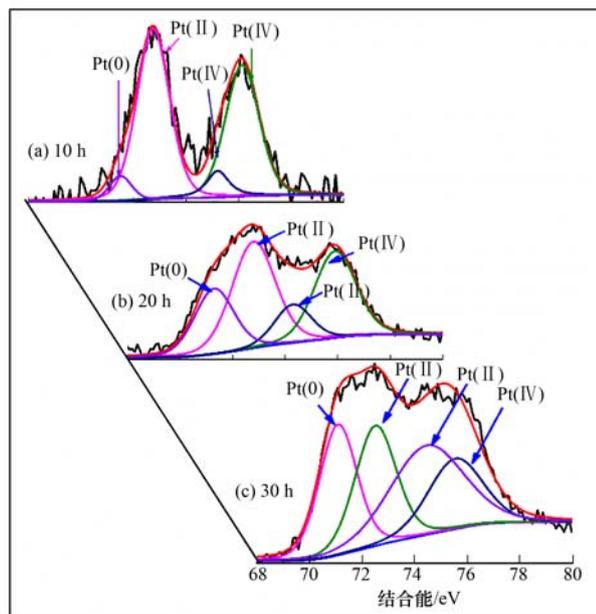


图8 不同时间条件下产物 XPS 图谱

Fig. 8 XPS spectra of the products at different reaction time

偏移, 这有可能是形成了不同的副产物[图 8(a) 和 8(b)]. 当反应进行到 30 h 时, 在结合能为 71.3 eV 处 Pt(0) 的特征峰更加明显, 通过峰面积可以推测此时 PtNPs 产生量较多[图 8(c)]. 可以推断, 在粪肠球菌 Z5 还原铂的过程中将 Pt(II) 还原成 Pt(0) 属于速率限制步骤, 这有可能是在粪肠球菌 Z5 细胞膜表面还原 Pt(II) 的相关物质不足, 或是 Pt(II) 形成了更加稳定的物质^[11].

2.6.3 傅里叶红外光谱分析

粪肠球菌 Z5 回收铂前后的菌体 FTIR 分析结果如图 9 所示. 从中可知, 纯粪肠球菌 Z5 菌体在 3 300、2 920、1 641、1 519、1 378、1 222 以及 1 062 cm^{-1} 处存在吸收峰, 对比反应后的菌体分析结果可以发现位于 3 300 cm^{-1} 处的吸收峰迁移至 3 450 cm^{-1} 处, 2 920 cm^{-1} 处吸收峰强度变低. 其中 3 300 cm^{-1} 处是羟基伸缩振动产生的吸收峰, 2 920 cm^{-1} 则是一 C—H 产生的吸收峰^[32]. 图 9 中的这种变化表明在粪肠球菌回收铂的过程中有酚类或者羧酸类物质参与. 而在 2 800 cm^{-1} 左右存在两个强度较低吸收峰, 推测还有新的基团产生. 此外, 1 520 cm^{-1} 处 II 型酰胺键吸收峰消失, 1 650 cm^{-1} 处吸收峰变窄并产生 1 741 cm^{-1} (C=O 双键) 吸收峰^[37]. 图 9 中右侧 1 400 cm^{-1} 以及 1 222 cm^{-1} 处吸收峰在反应后消失, 这有可能是 C—OH 和多元醇的吸收峰. 因此, 粪肠球菌细胞膜外含有的羟基和酰胺对其还原回收过程有着重要的作用, 其对应的物质有可能是萜类、多元醇以及一些活性酶.

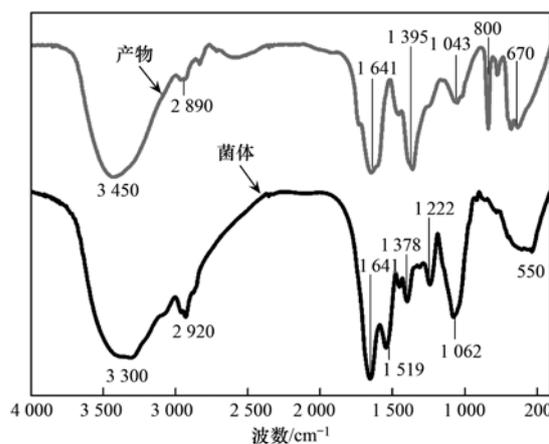


图9 粪肠球菌回收铂前后的 FTIR 对比图

Fig. 9 FTIR spectra of *Enterococcus faecalis*
before and after biorecovery

3 讨论

贵金属铂属于重要的稀缺资源, 利用生物法实现废弃铂资源的二次回收在近年来逐渐受到关注.

本研究采用粪肠球菌 Z5 在外源电子供体的条件下实现了铂纳米颗粒的回收. 文献[23,31,39]等利用 *Shewanella algae*、*Acinetobacter calcoaceticus* 和硫酸亚还原菌也还原得到了铂纳米颗粒,但粒径分布为 10~1 000 nm. 本研究中回收到的铂纳米颗粒粒径为 5 nm 左右,铂回收率接近 100%,且主要沉积在细胞周质上. 因此,粪肠球菌 Z5 可以作为一种有效的菌种资源用于液相中废弃铂资源的回收.

目前,生物法回收液相中的铂纳米颗粒的理论尚不成熟. 本研究通过单因素实验分析,在铂初始浓度为 $286.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、生物量为 $3.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度 50°C 以及 pH 值为 6 条件下,粪肠球菌 Z5 回收铂效果较佳. 同时,形成的还原产物粒径和沉积位置相对稳定,但不同条件下铂回收率存在一定差异. Song 等^[38]利用柿子树叶提取物在 95°C 得到了 5~12 nm 左右的铂纳米颗粒,但没有固定的沉积位置. Riddin 等^[39]在研究希瓦氏菌回收铂纳米颗粒时则发现不同浓度和生物量配比会产生不同粒径和形状的产物. 相比较而言,本研究中粪肠球菌 Z5 回收铂纳米颗粒的最佳条件更加温和,产物粒径更均一.

本研究发现粪肠球菌 Z5 回收铂存在生物吸附和生物还原两个步骤. 许多学者对于微生物吸附有深入的研究^[17,28],而对于生物还原则研究不足. 对粪肠球菌 Z5 回收铂纳米颗粒过程的研究表明生物吸附在反应开始后的 20 min 内基本完成,随后微生物利用细胞周质上还原性的基团(如羟基、醛基等)以及还原酶将 Pt(IV) 逐步还原成 Pt(0) 的纳米单质,这与 Gaidhani 等^[14]的研究类似. 通过 XPS 分析结果推断铂在回收过程中存在中间价态 +2 价,并且由 Pt(II) 还原至 Pt(0) 是一个限制步骤,但该过程中具体作用的物质基础仍需进一步探究. Riddin 等^[40]利用硫酸盐还原菌回收铂纳米颗粒时也报道过类似结论. 因此,粪肠球菌 Z5 对低浓度下含铂废液的回收以及生物量和铂初始浓度的最佳配比等问题仍需进一步探讨,这对于挖掘高效回收贵金属铂的微生物资源和建立可靠的理论体系具有重要意义.

4 结论

(1) 利用粪肠球菌 Z5 可以实现液相中贵金属铂的回收,回收产物为铂纳米颗粒,主要沉积在细胞周质上,粒径为 5 nm 左右.

(2) 粪肠球菌 Z5 对铂的回收率受铂初始浓度、生物量、温度及 pH 值的影响,这些因素对于还原产

物的性质(如沉积位置及粒径)则影响较小. 本研究发现铂初始浓度为 $286.46 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、生物量为 $3.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度 50°C 以及 pH 为 6 是回收铂纳米颗粒的最佳条件.

(3) 粪肠球菌 Z5 回收贵金属铂的过程主要有两个步骤,生物吸附及生物还原. 吸附过程主要发生在细胞表面,能较快完成. 吸附过程为还原反应提供物质基础. 还原过程中主要是微生物细胞表面的羧基、醛基以及一些还原酶发挥作用,该过程需要一定的电子供体. Pt(IV) 在被还原成零价铂 Pt(0) 的过程中有一个 Pt(II) 的中间价态,从 Pt(II) 到 Pt(0) 是还原过程的限制步骤.

参考文献:

- [1] Hagelüken C. Recycling the platinum group metals: a European perspective[J]. *Platinum Metals Review*, 2012, **56**(1): 29-35.
- [2] Jha M K, Lee J C, Kim M S, et al. Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: a review[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, **133**: 23-32.
- [3] 董海刚,汪云华,范兴祥,等. 近年全球铂族金属资源及铂、钯、铑供需状况浅析[J]. *资源与产业*, 2012, **14**(2): 138-142.
- [4] Macaskie L E, Mikheenko I P, Yong P, et al. Today's wastes, tomorrow's materials for environmental protection [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, **104**(3-4): 483-487.
- [5] Greeley J, Stephens I E L, Bondarenko A S, et al. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Nature Chemistry*, 2009, **1**(7): 552-556.
- [6] Nikoloski A N, Ang K L. Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions [J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2013, **35**(6): 369-389.
- [7] Marinho R S, Afonso J C, da Cunha J W S D. Recovery of platinum from spent catalysts by liquid-liquid extraction in chloride medium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**(1-3): 488-494.
- [8] Tanaka S, Harada A, Nishihama S, et al. Selective recovery of platinum group metals from spent automobile catalyst by integrated ion exchange methods [J]. *Separation Science and Technology*, 2012, **47**(9): 1369-1373.
- [9] Ruan J J, Li J, Xu Z M. Improvements of the recovery line of waste toner cartridges on environmental and safety performances [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(12): 6457-6462.
- [10] 费彦肖,白建峰,邓明强,等. 微生物法回收电子废弃物中贵金属的研究进展[J]. *上海第二工业大学学报*, 2014, **31**(4): 289-294.
- [11] Huang J L, Lin L Q, Sun D H, et al. Bio-inspired synthesis of metal nanomaterials and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(17): 6330-6374.

- [12] De Corte S, Hennebel T, Verschuere S, *et al.* Gold nanoparticle formation using *Shewanella oneidensis*: a fast biosorption and slow reduction process [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, **86**(4): 547-553.
- [13] Malhotra A, Dolma K, Kaur N, *et al.* Biosynthesis of gold and silver nanoparticles using a novel marine strain of *Stenotrophomonas* [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **142**: 727-731.
- [14] Gaidhani S V, Yeshvekar R K, Shedbalkar U U, *et al.* Bio-reduction of hexachloroplatinic acid to platinum nanoparticles employing *Acinetobacter calcoaceticus* [J]. *Process Biochemistry*, 2014, **49**(12): 2313-2319.
- [15] Tuo Y, Liu G F, Zhou J T, *et al.* Microbial formation of palladium nanoparticles by *Geobacter sulfurreducens* for chromate reduction [J]. *Bioresource Technology*, 2013, **133**: 606-611.
- [16] 刘新星, 赵文雅, 董海刚, 等. 微生物法回收贵金属二次资源的研究进展 [J]. *贵金属*, 2015, **36**(2): 77-83.
- [17] 王建龙, 陈灿. 生物吸附法去除重金属离子的研究进展 [J]. *环境科学学报*, 2010, **30**(4): 673-701.
- [18] 胡晓婧, 藏婷婷, 顾海东, 等. 平菇菌糠对废水中铜离子的生物吸附性能 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(2): 669-677.
- [19] 王亮, 陈桂秋, 曾光明, 等. 白腐真菌胞外聚合物及其对菌体吸附 Pb^{2+} 的影响 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(3): 773-778.
- [20] Bruchez Jr M, Moronne M, Gin P, *et al.* Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels [J]. *Science*, 1998, **281**(5385): 2013-2016.
- [21] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, *et al.* The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**(3): 668-677.
- [22] Daniel M C, Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology [J]. *Chemical Reviews*, 2004, **104**(1): 293-346.
- [23] Lengke M F, Fleet M E, Southam G. Synthesis of platinum nanoparticles by reaction of *Filamentous cyanobacteria* with platinum (IV)-chloride complex [J]. *Langmuir*, 2006, **22**(17): 7318-7323.
- [24] Rashamuse K J, Whiteley C G. Bioreduction of Pt (IV) from aqueous solution using sulphate-reducing bacteria [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2007, **75**(6): 1429-1435.
- [25] Hulkoti N I, Taranath T C. Biosynthesis of nanoparticles using microbes-a review [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2014, **121**: 474-483.
- [26] 谢海秀. *Shewanella haliotis* Z4 和 *Enterococcus faecalis* Z5 及其产电特性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [27] Duff D G, Edwards P P, Johnson B F G. Formation of a polymer-protected platinum sol: a new understanding of the parameters controlling morphology [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, **99**(43): 15934-15944.
- [28] 李晓静, 梁莎, 郭学益. 生物吸附法从电子废弃物中回收贵金属的研究进展 [J]. *贵金属*, 2010, **31**(3): 64-69.
- [29] Kim S, Song M H, Wei W, *et al.* Selective biosorption behavior of *Escherichia coli* biomass toward Pd(II) in Pt(IV)-Pd(II) binary solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **283**: 657-662.
- [30] Das N. Recovery of precious metals through biosorption-a review [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, **103**(1-4): 180-189.
- [31] Syed A, Ahmad A. Extracellular biosynthesis of platinum nanoparticles using the fungus *Fusarium oxysporum* [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, **97**: 27-31.
- [32] Dauthal P, Mukhopadhyay M. Biofabrication, characterization, and possible bio-reduction mechanism of platinum nanoparticles mediated by agro-industrial waste and their catalytic activity [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **22**: 185-191.
- [33] Chakravarty R, Banerjee P C. Mechanism of cadmium binding on the cell wall of an acidophilic bacterium [J]. *Bioresource Technology*, 2012, **108**: 176-183.
- [34] Latsuzbaia R, Negro E, Koper G. Synthesis, stabilization and activation of Pt nanoparticles for PEMFC applications [J]. *Fuel Cells*, 2015, **15**(4): 628-638.
- [35] Yu R Q, Chen L W, Liu Q P, *et al.* Platinum deposition on carbon nanotubes via chemical modification [J]. *Chemistry of Materials*, 1998, **10**(3): 718-722.
- [36] Govender Y, Riddin T L, Gericke M, *et al.* On the enzymatic formation of platinum nanoparticles [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, **12**(1): 261-271.
- [37] Shen Y D S, Philip D, Mathew J. Synthesis of platinum nanoparticles using dried *Anacardium occidentale* leaf and its catalytic and thermal applications [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, **114**: 267-271.
- [38] Song J Y, Kwon E Y, Kim B S. Biological synthesis of platinum nanoparticles using *Diopyros kaki* leaf extract [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2010, **33**(1): 159-164.
- [39] Riddin T, Gericke M, Whiteley C G. Biological synthesis of platinum nanoparticles: effect of initial metal concentration [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2010, **46**(6): 501-505.
- [40] Riddin T L, Govender Y, Gericke M, *et al.* Two different hydrogenase enzymes from sulphate-reducing bacteria are responsible for the bioreductive mechanism of platinum into nanoparticles [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2009, **45**(4): 267-273.

CONTENTS

Concentration Characteristics of PM _{2.5} in Beijing During Two Red Alert Periods	CHENG Nian-liang, ZHANG Da-wei, CHEN Tian, <i>et al.</i> (2409)
Response of Human Respiratory Height PM _{2.5} Variation Characteristics to Meteorological Factors During Winter Haze Days in Beijing	ZHANG Nan, XIONG Hei-gang, GE Xiu-xiu, <i>et al.</i> (2419)
Pollution Characteristics and Sources Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Fine Particulate Matter in Lanzhou City	LI Ying-hong, RAO Zhi-guo, TAN Ji-hua, <i>et al.</i> (2428)
Determination and Source Apportionment of Aromatic Acids in PM _{2.5} from the Northern Suburb of Nanjing in Winter	ZHANG Ya-fei, MA Yan, QI Lu, <i>et al.</i> (2436)
Impact of Marine-atmospheric Process on Aerosol Number Size Distribution in the South China Sea	KONG Ya-wen, SHENG Li-fang, LIU Qian, <i>et al.</i> (2443)
Assessment of Heavy Metals Pollution and Its Health Risk of Atmospheric Dust Fall from East Part of Junggar Basin in Xinjiang	YANG Chun, Tashpolat Tiyip, HOU Yan-jun, <i>et al.</i> (2453)
Variations of Stable Isotope in Precipitation and Its Atmospheric Circulation Effect in Chongqing	WEN Yan-ru, WANG Jian-li (2462)
Temporal Dynamics of Stable Isotopic Composition in Lake Taihu and Controlling Factors	XU Jing-zheng, XIAO Wei, XIAO Qi-tao, <i>et al.</i> (2470)
Geochemical Characteristics of Lateral Hyporheic Zone Between the River Water and Groundwater, a Case Study of Maanxi in Chongqing	ZHANG Yu, YANG Ping-heng, WANG Jian-li, <i>et al.</i> (2478)
Variations of CO ₂ Exchange Fluxes Across Water-air Interface and Environmental Meaning in a Surface Stream in Subtropical Karst Area, SW China	LI Li, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (2487)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; UV-Vis Spectrum	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2496)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) Releases from Soils of Typical Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir Areas; Fluorescence Spectra	LIANG Jian, JIANG Tao, LU Song, <i>et al.</i> (2506)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Thirteen Sulfonamides Antibiotics in a Drinking Water Source in East China	JIN Lei, JIANG Lei, HAN Qi, <i>et al.</i> (2515)
Concentrations of Ketamine and Norketamine in the Water Environment in Beijing	ZHANG Hua-fang, YANG Jun, DU Peng, <i>et al.</i> (2522)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Water of Yuqiao Reservoir Watershed During the Water Delivery Period	CHANG Sheng, ZHAO Xing-ru, FU Qing, <i>et al.</i> (2530)
Concentrations and Partitioning of Halogenated Flame Retardants in Industrial Water of Dongjiang River	HE Ming-jing, LI Qi, ZHAO Jia-yuan, <i>et al.</i> (2539)
Distribution Characteristics and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Fatty Acids in Water of Karst Underground River	XIE Zheng-lan, SUN Yu-chuan, ZHANG Mei, <i>et al.</i> (2547)
Pollution Characteristics of Snowmelt Runoff on Different Underlying Surface in Main Urban Area of Harbin	SUN Xi-han, LIU Shuo, WAN Lu-he, <i>et al.</i> (2556)
Impact of Precipitation on Fenghe River Water and Aquatic Microorganisms	LU Si-dan, SUN Yu-jiao, ZHAO Xuan, <i>et al.</i> (2563)
Response of <i>Microcystis aeruginosa</i> Growth to Arsenate Under Different Phosphorus Regimes	WANG Zhen-hong, ZHANG Han-peng, LUO Zhuan-xi (2570)
Removal Behavior of Ibuprofen and Diclofenac in Different Constructed Wetlands	JING Rui-ying, YANG Yang, DAI Yu-ni, <i>et al.</i> (2577)
Influence of Chemical Pre-oxidation on Chloral Hydrate Formation of Threonine	CAI Guang-qiang, FU Xue-min, LIU Li-jun, <i>et al.</i> (2586)
Activated Carbon Supported Co ₃ O ₄ Catalysts to Activate Peroxymonosulfate for Orange G Degradation	WANG Zhong-ming, CHEN Jia-bin, ZHANG Li-ming, <i>et al.</i> (2591)
Kinetics for Degradation of Orange G with Peroxymonosulfate Activated by Carbon Nanotubes	ZHANG Li-ming, CHEN Jia-bin, LI Wen-wei, <i>et al.</i> (2601)
Removal of Chloramphenicol in Wastewater by Electrocatalytic Reduction with Carbon Nanotubes-Modified Electrode	DENG Fei, TANG Bo-bin, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2610)
Removal of AOX, Chroma and TOC in Chemical Dye-stuff Wastewater with Iron Scraps-Fenton-Coagulation Combined Process	SHU Xiao-ming, XU Can-can, WEN Xiao-gang, <i>et al.</i> (2618)
Removal of AOX in Activated Sludge of a Chemical Pharmaceutical Industry with Fenton Oxidation	CHEN Si, XU Can-can, LIU Rui, <i>et al.</i> (2625)
Performance Evaluation of a Pilot-scale Microbubble-aerated Biofilm Reactor	LIU Chun, ZHANG Jing, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2632)
Nitrogen Removal Performance of Novel HABR Reactor over CANON Process	BAO Lin-lin, CHEN Wan-qiu (2639)
Characteristics of a Combined Heterotrophic and Sulfur Autotrophic Denitrification Technology for Removal of High Nitrate in Water	LI Xiang, MA Hang, HUANG Yong, <i>et al.</i> (2646)
Characteristics of Microbial Community in Each Compartment of ABR ANAMMOX Reactor Based on High-throughput Sequencing	CHEN Chong-jun, ZHANG Hai-qin, WANG Yao-qi, <i>et al.</i> (2652)
Nitrogen Removal and the Characteristics of Denitrification Bacteria Using NUA-DAS Ecofilter	WANG Long-mian, QIU Hao-yu, CHE Yu-xiao, <i>et al.</i> (2659)
Coupling of Hydrocarbon Accumulation and Cobalt Removal During Treatment of Cobalt Enriched Industrial Wastewater with <i>Botryococcus braunii</i> Biofilm Attached Cultivation	CHENG Peng-fei, WANG Yan, YANG Qi-yong, <i>et al.</i> (2666)
Isolation of <i>Raoultella</i> sp. sari01 and Its Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Characteristics	YAN Wei-zhi, HAO Jian, SUN Jun-song, <i>et al.</i> (2673)
Screening and Nitrogen Removing Characteristics of Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacteria SLWX ₂ from Sea Water	CHENG Yu, LI Qiu-fen, FEI Yu-tao, <i>et al.</i> (2681)
Biodiversity of Thiocyanate-degrading Bacteria in Activated Sludge from Coking Wastewater	XU Wei-chao, MENG Xiao-jun, YIN Li, <i>et al.</i> (2689)
Responses of Plankton Microeukaryotic Community to Increasing Temperatures Created by Power Plant Thermal Discharges	DAI Wen-fang, YANG Shi-ye, QUE Zhi-jia, <i>et al.</i> (2696)
Characteristics of Soil Microbial Community Structure in the Rhizospheric Soil of <i>Ammopiptanthus mongolicus</i> by Phospholipid Fatty Acid (PLFA)	ZUO Yi-ling, HE Xue-li, WANG Shao-jie, <i>et al.</i> (2705)
Response of Soil Respiration to Extreme Precipitation in Semi-arid Regions	ZHAO Man, WANG Rui, LI Ru-jian, <i>et al.</i> (2714)
Features and Influencing Factors of N ₂ O Emissions from Drawdown Area in the Three Gorges Reservoir	LI Rui, LEI Li-guo, JIANG Chang-sheng, <i>et al.</i> (2721)
Denitrification Loss and N ₂ O Emission from Different Carbon Inputs in Orchard Drains Sediments	GAO Xue-mei, SHE Dong-li, YAN Xiao-yuan, <i>et al.</i> (2731)
Emissions Characteristics of Greenhouse Gas from Sewage Sludge Composting Process in Winter	YI Jian-ting, YANG Yu-han, ZHANG Cheng, <i>et al.</i> (2738)
Distribution and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soils from Shergyla Mountain, Southeast Tibetan Plateau	LUO Dong-xia, ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang (2745)
Applications of Geostatistical Analyses and Stochastic Models to Identify Sources of Soil Heavy Metals in Wuqing District, Tianjin, China	SONG Zhi-ting, ZHAO Yu-jie, ZHOU Qi-wen, <i>et al.</i> (2756)
Effects of Soil Moisture and Temperature Variations on Organic Carbon Mineralization of Purple Soil in the Hydro-fluctuation Belt of the Three Gorges Reservoir	DING Chang-huan, WANG Lian-ge, TANG Jiang, <i>et al.</i> (2763)
Reduction Effect of Reduced Phosphorus Fertilizer and Combining Organic Fertilizers on Phosphorus Loss of Purple Soil Sloping Field	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2770)
Transformation and Migration of Sulfur Speciation in the Rhizosphere and Bulk Soil of Paddy Soil	DU Guang-hui, RAO Wei, LI Xin, <i>et al.</i> (2779)
Comparison of the Persistence of a Combined Amendment Stabilizing Pb, Cd, Cu and Zn in Polluted Paddy Soil	WU Yu-jun, ZHOU Hang, YANG Wen-tao, <i>et al.</i> (2791)
Bio-inspired Recovery of Platinum Nanoparticle and Its Mechanism	SHANG Ru, ZHU Neng-wu, KANG Nai-xin, <i>et al.</i> (2799)
Preparation of γ -Fe ₂ O ₃ Catalyst by Heat Treatment of Natural Limonite for Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	XU Bin, CHEN Tian-hu, LIU Hai-bo, <i>et al.</i> (2807)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年7月15日 第37卷 第7期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 7 Jul. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行