

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第8期

Vol.38 No.8

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

用于滤膜称重的饱和氯化镁溶液恒湿系统搭建与评估	李晓晓, 张强, 邓建国, 蒋靖坤, 郝吉明 (3095)
钢铁工业排放颗粒物中碳组分的特征	张进生, 吴建会, 马威, 冯银厂 (3102)
常州市大气 PM _{2.5} 中 PAHs 污染特征及来源解析	顾爱军, 刘佳澍, 罗世鹏, 毕承路, 苏亚兰, 叶招莲, 盖鑫磊 (3110)
兰州河谷盆地大气多环芳烃干沉降通量及来源	尉媛丽, 刘攀亮, 于周锁, 高宏, 毛潇萱, 马建民, 黄韬 (3120)
株洲市大气降尘中元素特征及来源分析	王世豪, 张凯, 柴发合, 钟学才, 周广柱, 杨晴, 柯馨妹 (3130)
传统北京烤鸭烤制过程中大气污染物的排放特征	徐敏, 何万清, 聂磊, 韩力慧, 潘涛, 石爱军 (3139)
基于车载测试的重型柴油车尾气典型烷烃排放特征	史纯珍, 郝雪薇, 申现宝, 曹鑫悦, 张伟, 吴辉, 姚志良 (3146)
基于 wavelet-SVM 的 PM ₁₀ 浓度时序数据预测	王平, 张红, 秦作栋, 姚清晨, 耿红 (3153)
广州港船舶停泊工况排放因子实测及排放量初步估算	黄学良, 张洲, 杨威强, 李晟, 朱明, 方华, 何俊杰, 陈俊文, 万承浩, 张艳利, 刘国光, 黄祖照, 王宇骏, 王新明 (3162)
沙尘天气对生物气溶胶中总微生物浓度及粒径分布的影响	李鸿涛, 祁建华, 董立杰, 高冬梅 (3169)
典型生活垃圾处理设施恶臭排放特征及污染评价	芦会杰 (3178)
杭州地区城区降雪中全氟化合物的污染特征	张明, 唐访良, 俞雅雲, 徐建芬, 陈金汉, 余波, 周嫻, 张伟 (3185)
黄浦江流域典型污水中不同粒径胶体的三维荧光光谱特征	聂明华, 晏彩霞, 杨毅, 周俊良, 刘敏 (3192)
漓江地表水体有机碳来源	赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军 (3200)
夏季热分层效应对典型岩溶水库水化学及溶解无机碳的影响	吴飞红, 蒲俊兵, 李建鸿, 张陶, 李丽, 黄思宇 (3209)
城市不同功能区地表水重金属污染特性比较: 以宁波为例	徐美娟, 童桂华, 孙丹, 李建新, 虞效益 (3218)
地下水主要组分水化学异常识别方法对比: 以柳江盆地为例	张小文, 何江涛, 彭聪, 张昌延, 倪泽华 (3225)
人为扰动背景下城郊溪流底质磷的生物-非生物吸收潜力分析	李如忠, 叶舟, 高苏蒂, 郑悦 (3235)
长江口低氧区沉积物中磷的形态及其环境意义	刘军, 臧家业, 冉祥滨, 赵晨英, 刘季花, 王小静 (3243)
三峡库区小流域不同土地利用类型“土壤-水体”氮磷含量特征及其相互关系	陈成龙, 高明, 木志坚, 倪九派, 祁乐 (3254)
黄土高原降雨驱动下流域碳输移特征及其碳流失评估: 以羊圈沟坝系流域为例	鄂馨卉, 汪亚峰, 高扬, 陈利顶, 陈世博, 陈维梁 (3264)
新型溴代苯酚类消毒副产物的氯化降解机制	李欢, 李正魁, 李爱民, 周庆, 王莹, 潘咏 (3273)
藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响	张大为, 徐慧, 王希, 门彬, 王东升, 段晋明 (3281)
汝溪河浮游硅藻功能群特征及其与环境因子相关性分析	向蓉, 李巧玉, 喻焱, 张洪波, 董聪聪, 施军琼, 吴忠兴 (3290)
石岩水库叶绿素 a 时空分布及其影响因子分析	宋云龙, 张金松, 郭小雅, 朱佳, 王丽, 陶益, 张丽 (3302)
不同湿地模型中根系微生物的多样性	王林, 李冰, 余家辉, 朱加宾, 朱健 (3312)
北海湖微生物群落结构随季节变化特征	张雅洁, 李珂, 朱浩然, 张洪勋 (3319)
基于高通量测序的流化床生物滤器细菌群落结构分析	张海耿, 宋红桥, 顾川川, 单建军, 张宇雷, 倪琦 (3330)
高效反硝化菌和包埋填料性能及微生物群落分析	孟婷, 杨宏 (3339)
基于城市污水资源化的微藻筛选与污水预处理	韩松芳, 金文标, 涂仁杰, 陈洪一 (3347)
生物膜贴壁培养小球藻净化猪粪沼液废水的效果	王愿珠, 程鹏飞, 刘德富, 刘天中 (3354)
微气泡臭氧催化氧化-生化耦合工艺深度处理煤化工废水	刘春, 周洪政, 张静, 陈晓轩, 张磊, 郭延凯 (3362)
pH 冲击对海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水脱氮效能的影响	于德爽, 周同, 李津, 王晓霞, 吴国栋, 王尧静 (3369)
酒精废水部分亚硝化-厌氧氨氧化脱氮的可行性	周正, 林兴, 王凡, 顾澄伟, 沈婧, 袁砚, 金润 (3377)
模拟废水中钼的微生物回收及其对亚甲基蓝的催化特性	康乃馨, 朱能武, 郭雯颖, 何志心 (3385)
采用颜色空间表征 ANAMMOX 启动与冲击过程	王利君, 李志华, 韩冬, 张天宇, 杨成建 (3393)
CSTR 和 MBR 反应器的短程硝化快速启动	张婷, 吴鹏, 沈耀良, 闫刚, 徐乐中, Samwine Thomas (3399)
硫酸盐还原氨氧化体系中基质转化途径	完颜德卿, 黄勇, 毕贞, 刘忻, 姚鹏程, 张文静 (3406)
不同 TOC/NH ₄ ⁺ -N 对厌氧氨氧化脱氮效能的影响	王凡, 刘凯, 林兴, 周正, 李祥, 黄勇 (3415)
盐度对 EGSB 反应器的运行及厌氧颗粒污泥的影响	谭潇, 黄靛, 杨平, 涂奔州 (3422)
CANON 颗粒污泥工艺的启动与负荷提高策略	孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (3429)
胞外聚合物对活性污泥吸附去除全氟辛酸磺酸 (PFOS) 的影响	刘鑫彤, 尹华, 彭辉, 李浩榕, 杨萍萍, 曹雅娟 (3435)
不同施肥方式下紫色土 N ₂ O 与 NO _x 的排放特征	胡磊, 刘韵, 朱波 (3442)
地膜覆盖对蔬菜地甲烷排放的影响	张凯莉, 郝庆菊, 冯迪, 石将来, 石孝均, 江长胜 (3451)
模拟的增温增雨对内蒙古温带草原土壤氨氧化微生物的影响	张翠景, 沈菊培, 孙翼飞, 王军涛, 杨中领, 韩红艳, 张丽梅, 万师强, 贺正 (3463)
长期施肥酸性旱地土壤硝化活性及自养硝化微生物特征	徐白璐, 钟文辉, 黄欠如, 秦红益, 邓欢, 韩成 (3473)
施加碳酸钙对酸性土壤微生物氮循环的影响	郭安宁, 段桂兰, 赵中秋, 唐仲, 王杨扬, 王伯勋 (3483)
水稻不同生育期根际与非根际土壤胞外酶对施氮的响应	魏亮, 汤珍珠, 祝贞科, 蔡观, 葛体达, 王久荣, 吴金水 (3489)
凋落物呼吸温度敏感性的变化特征及其影响因素	张彦军 (3497)
西北干旱区农田土壤磁性特征及其环境意义	王新, 夏敦胜, 王博, 陈红, 刘浩 (3507)
小麦秸秆驱动菱铁矿热解制备磁性生物炭及其吸附 Cd ²⁺ 活性	张如玉, 刘海波, 邹雪华, 庆承松, 李梦雪, 陈冬, 陈天虎 (3519)
交通污染暴露对 DNA 甲基化的影响	汪婷, 丁锐, 黄丹妮, 祝子逸, 章军, 叶怀庄, 徐迎春, 金永堂 (3529)
外接菌种对污泥堆肥效能及堆体细菌群落的影响	杨萍萍, 尹华, 彭辉, 唐少宇, 卢妙, 刘皓 (3536)
中国电动自行车动力铅酸蓄电池生命周期评价	刘巍, 田金平, 陈吕军 (3544)
《环境科学》征稿简则 (3280) 《环境科学》征订启事 (3301) 信息 (3353, 3472, 3535)	

模拟废水中钯的微生物回收及其对亚甲基蓝的催化特性

康乃馨¹, 朱能武^{1,2,3,4*}, 郭雯颖¹, 何志心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; 4. 广东省环境纳米材料工程技术研究中心, 广州 510006)

摘要: 以粪肠球菌(*Enterococcus faecalis*) Z5 菌株(CCTCC M2012445)为菌种资源,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钯的可能性,研究了工业废液(IW)、废旧电路板(PCBS)和废汽车催化剂(SAC)3种模拟废水中钯的回收率,分析了废水中其它离子对钯回收率的影响。结果表明,粪肠球菌 Z5 菌株可以从3种模拟废水中回收钯纳米颗粒。X射线衍射和透射电镜分析表明,回收产物为10 nm左右粒径的钯纳米颗粒,主要分布于细胞周质。3种废水中钯的回收率依次为IW > SAC > PCBS,其中吸附率依次为99.8% (6 h)、99.7% (8 h)、90.3% (12 h),还原率依次为99.9% (4 h)、99.9% (6 h)、80.4% (36 h)。模拟废水中Pt(IV)、Ag(I)、Cu(II)、Au(III)和Fe(II)对钯的还原和吸附过程都存在影响。具体地,钯的还原效率受影响程度依次为Au(III) > Pt(IV) > Cu(II) > Ag(I) > Fe(II)。进一步将回收所得的纳米钯掺杂四氧化三铁,可应用于非均相芬顿反应中染料亚甲基蓝降解,80 min内亚甲基蓝的降解率为96.7%,显示出良好的催化性能。

关键词: 钯; 二次回收; 粪肠球菌; 纳米颗粒; 四氧化三铁

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)08-3385-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201702129

Biorecovery of Palladium from Simulated Wastewaters and Its Catalytic Property for Methylene Blue

KANG Nai-xin¹, ZHU Neng-wu^{1,2,3,4*}, GUO Wen-ying¹, HA Chitam¹

(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; 4. Guangdong Engineering and Technology Research Center for Environmental Nanomaterials, Guangzhou 510006, China)

Abstract: By using *Enterococcus faecalis* Z5 strain (CCTCC M2012445) as a microbial resource, this study explored the possibility of recovering palladium (Pd) in the form of nanoparticles by adding an electron donor; investigated the Pd biorecovery efficiency of three kinds of simulated wastewaters including industrial waste processing leachates (IW), printed circuit board scrap (PCBS), and spent automotive catalyst (SAC); and analyzed the effect of other metal ions contained in simulated wastewater on Pd biorecovery efficiency. The results showed that the *E. faecalis* Z5 could recover Pd(II) as palladium nanoparticles from the three simulated wastewaters. X-ray diffraction and transmission electron microscopy analysis indicated that the recovered product was Pd nanoparticles that were about 10 nm in size and mainly distributed in the periplasm of the cells. The order of Pd(II) biorecovery efficiency from the three kinds of wastewaters was IW > SAC > PCBS. The biosorption efficiencies for IW, SAC, and PCBS were 99.8% (6 h), 99.7% (8 h), and 90.3% (12 h), respectively, and the bioreduction efficiencies were 99.9% (4 h), 99.9% (6 h), and 80.4% (36 h). Other metal ions contained in the simulated wastewaters such as Pt(IV), Au(III), Ag(I), Cu(II), and Fe(II) affected both the biosorption and bioreduction processes. The degree of matrix effects on the Pd(II) bioreduction efficiency were in the order Au(III) > Pt(IV) > Cu(II) > Ag(I) > Fe(II). Further doping the recovered Pd nanoparticles with ferrihydrite enabled the products to catalyze the degradation of methylene blue in heterogeneous Fenton reactions, which showed 96.7% degradation rate of methyl blue within 80 min.

Key words: palladium; secondary recovery; *Enterococcus faecalis*; nanoparticles; ferrihydrite

贵金属钯因具备多种优良性能而广泛应用于电子产品、航空航天、信息传感、工业催化等现代工业。贵金属钯的需求量不断增加^[1],然而近半个世纪的开采已经将储量有限的钯矿产资源由地下转为地上,且存在于废弃物中,所以从二次资源中如电子废弃物、废汽车催化剂、甚至军事装备的废物中回收钯已成为日益关注的问题^[2~4]。传统方法如离子交换、溶剂萃取、膜过滤和化学沉淀法从废物中

回收钯普遍存在成本高、效率低、污染环境等局限性^[5~7]。因此,亟需寻求成本低、效率高、环境友好的方法回收钯。

收稿日期: 2016-02-21; 修订日期: 2017-03-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(31178191); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-11-0166); 广州市产学研协同创新重大专项(201604020055)

作者简介: 康乃馨(1992~),女,硕士研究生,主要研究方向为贵金属资源回收, E-mail: knxcarnation@foxmail.com

* 通信作者, E-mail: nzwzhu@scut.edu.cn

近年来,微生物因其资源丰富、廉价易得、污染小等优点,被尝试通过生物吸附、还原作用将贵金属由离子态还原为单质态^[8~11],从而实现贵金属的回收.然而,现有的对于钯生物回收研究集中在纯钯溶液的微生物吸附和还原,但实际的含钯废物中会存在其它金属离子^[12].有研究表明,其它金属离子可能在生物回收过程中出现目标金属离子竞争^[13],而对其它金属离子存在条件下钯的生物回收研究显得明显不足.

本研究的目的是探讨从3种模拟废水包括工业废液(IW)、废旧电路板(PCBS)和废汽车催化剂(SAC)^[12,14~16]中生物回收钯,评估废水中各金属离子如Pt(IV)、Ag(I)、Cu(II)、Au(III)和Fe(II)对钯回收过程的影响,并将回收所得的纳米钯掺杂三氧化二铁,应用于非均相芬顿反应中催化降解亚甲基蓝.

1 材料与方法

1.1 菌种及实验药品

实验所用四氯钯酸钠、氯铂酸、氯金酸、硫酸亚铁、酵母提取粉、蛋白胨、氯化钠、硫酸、氢氧化钠、氨水(30%)、双氧水(30%)、亚甲基蓝等药品均为分析纯(阿拉丁),实验用水为去离子水.采用氯钯酸钠配成钯浓度为 $2\,864.6\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水溶液作为储备液.所用菌种为由本实验室自行分离获得的粪肠球菌Z5(CCTCC M2012445),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7.0左

右,培养条件为 30°C ^[17].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),经去离子水清洗3次后配成细菌干重为 $1.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (biomass dry weight, BDW)菌悬储备液备用.

1.2 实验过程

1.2.1 模拟废水中钯的回收

所有实验均在以下条件进行:50 mL离心管作为反应容器, $1.2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的菌悬液10 mL,温度为 30°C ,pH为3.5,振荡30 min充分混合和吸附后,视情况加入电子供体进行还原.

生物法从模拟废水中还原钯设置菌悬液+钯溶液($0.21\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)+甲酸钠($25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)实验组,以及菌悬液+钯溶液($0.21\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)对照组.还原所得的含钯粪肠球菌超声破碎30 min后用去离子水离心清洗3遍, 60°C 下烘干6 h得到钯纳米颗粒产物^[18].

钯的吸附实验采用配制的工业废液^[12]、废旧线路板^[14]和废旧汽车催化剂^[16]这3种模拟废水(表1),分别加菌悬液反应.还原实验在吸附实验基础上分别加入 $25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸钠电子供体.

单一金属离子对钯吸附实验设定钯的浓度为 $0.21\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,设置Pd(II)+Au(III)、Pd(II)+Pt(IV)、Pd(II)+Ag(I)、Pd(II)+Cu(II)和Pd(II)+Fe(II)这5个实验组,钯与上述5组金属浓度比设置为2:1、1:1和1:2.还原实验在吸附实验条件基础上加入 $25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸钠.

表1 模拟废水中不同金属离子的浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Composition of samples containing various metal ions for biorecovery experiments/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

废水种类	金属离子					
	Pd(II)	Pt(IV)	Au(III)	Ag(I)	Cu(II)	Fe(II)
IW	29	81	—	—	24	1 203
SAC	13.3	25	—	—	6.9	176.02
PCBS	210	19	220	150	25	0.9

1.2.2 Pd/Fe₃O₄ 制备

将上述钯溶液($0.21\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)+甲酸钠($25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)实验中回收的生物钯经超声后释放出纳米颗粒,用于Pd/Fe₃O₄的合成^[19].简言之,将一定量的三氯化铁、硫酸亚铁和钯纳米颗粒溶于水中,与氨水溶液中超声辅助共沉淀得到Pd/Fe₃O₄纳米颗粒.超声过程中溶液温度保持在 60°C ,向氨水中逐滴加入三氯化铁、硫酸亚铁和钯纳米颗粒混合溶液,后继续超声30 min,放置在 60°C 热水浴中静置2

h,使纳米颗粒陈化,然后用磁铁将Pd/Fe₃O₄纳米颗粒从溶液中分离出来,用超纯水清洗4~5次至上清液的pH值为7左右.

1.2.3 Pd/Fe₃O₄ 催化亚甲基蓝降解

选用100 mL的离心管作为反应容器,称取0.1000 g的催化剂投加到50 mL的 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝溶液中,调节pH为3.5左右放入超声洗涤器中溶解2 min.最后加入双氧水(30%)0.5 mL放入超声洗涤器中反应.在该实验的基础上,分别

做: Pd/Fe₃O₄ + 亚甲基蓝 + 双氧水 + 超声、双氧水 + 亚甲基蓝 + 超声、Pd/Fe₃O₄ + 亚甲基蓝、Fe₃O₄ + 亚甲基蓝 + 双氧水 + 超声共 4 组实验, 每组实验 3 个平行. 间隔 20 min 取样, 总取样时间为 2 h. 取样时以 0.5 μm 的针管滤头过滤后迅速用紫外可见分光光度计 (Shimazu-UV2450, Japan) 在 663 nm 处进行测定.

1.3 分析及表征方法

反应体系中溶液摇匀后取少量滴在铜网上, 室温风干后进行透射电镜 (HITACHI-H-7650, Japan) 观察. 金属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 μm 的微孔滤膜过滤并经过适当倍数稀释. 实验每组重复 3 次. 样品中钯纳米颗粒和 Pd/Fe₃O₄ 的晶体状态利用 X 射线衍射 (Bruker Corp Billerica, USA) 进行分析; 钯和 Pd/Fe₃O₄ 形态采用 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.

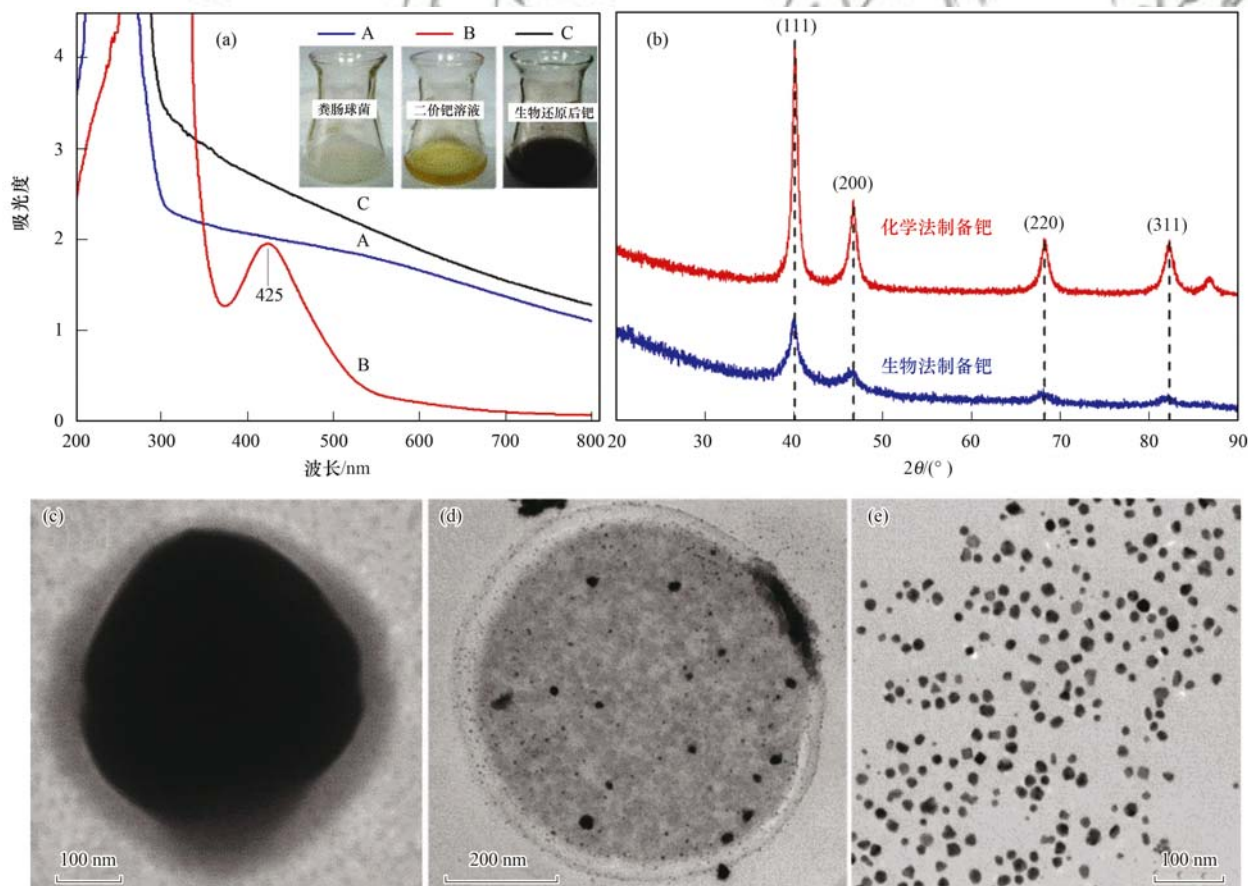
2 结果与分析

2.1 生物法回收模拟废水中钯

如图 1(a) 所示, 二价钯离子溶液在紫外可见分光光谱 (200 ~ 800 nm) 425 nm 处有吸收峰, 而钯生物回收体系中无吸收峰, 溶液颜色由乳白色变为黑色, 由此说明 Pd(II) 生物回收体系中的状态有变化. 将钯生物回收体系中获得的产物和化学方法制备的产物 XRD 图谱进行比较 [图 1(b)], 发现粪肠球菌从模拟废水中回收的钯和化学制备的钯的出峰位置相同, 2θ 角位于 40.1°、46.7°、68.1° 和 82.1° 分别对应钯单质的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 的衍射晶面^[8,19], 由此可以证实粪肠球菌在电子供体存在下可以从模拟废液中还原钯并形成零价钯纳米颗粒. 从透射电镜图图 1(c) 和图 1(d) 对比可以看出, 在钯生物回收体系中细胞的表面以及细胞周质中存在大量的纳米颗粒, 通过超声破碎将颗粒释放出来, 会观察到形态各异的纳米颗粒 [图 1(e)].

2.2 3 种废水中钯的回收

3 种模拟废水钯的吸附率和还原率如图 2 所



(a) 紫外可见图谱; (b) XRD 图谱; (c) 粪肠球菌透射电镜图; (d) 还原钯后的粪肠球菌透射电镜图; (e) 钯纳米颗粒透射电镜图

图 1 生物回收钯的表征

Fig. 1 Characterization of biogenic palladium

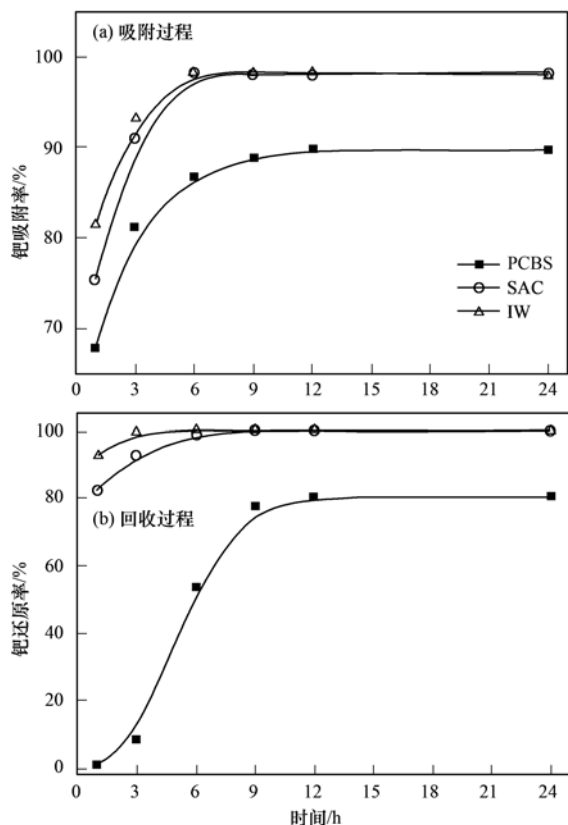


图2 模拟废水中钯的生物回收率

Fig. 2 Biorecovery efficiency of Pd(II) from simulation of wastewater resources

示. 在吸附过程中, IW 废水最先达到吸附平衡, 在 6 h 时达到最大钯吸附率 99.8%, SAC 废水吸附速率其次, 在 8 h 后达到吸附平衡, 吸附率为 99.7%. 而 PCBS 废水 12 h 时钯的吸附率却只有 90.3%. 钯的还原率结果与吸附效率类似, IW 废水在 4 h 时还原平衡, SAC 废水 6 h 达到还原平衡. 而 PCBS 废水在 36 h 达到最大还原率 80.4% 低于 IW, SAC 两种废水的还原率 99.9%. 3 种模拟废水中钯的吸附和还原效率的差异, 可能由于 3 种模拟废水中金属离子的量不同会影响粪肠球菌的吸附和还原速度. 粪肠球菌的浓度一定导致其表面的活性位点有限, Pd(II) 浓度增加会形成活性位点竞争, 并且其它金属离子的存在也可能会竞争吸附, 从而导致吸附率和还原率下降. 在钯的吸附和还原体系中, PCBS 的 Pd(II) 浓度最高, 其次 SAC、IW, 所以吸附与还原率表现为 IW > SAC > PCBS.

2.3 单一金属离子对微生物回收钯的影响

不同模拟废水中的其它金属离子对钯的吸附还原过程的影响如图 3 所示. 在吸附过程中[图 3(a)], 随着时间增加, 钯吸附率均逐渐上升, 而吸附速率和达到平衡的时间有所不同. 所有组的吸附率

依次为细菌 + Pd(II) + Fe(II) (99.8%)、细菌 + Pd(II) (99.4%)、细菌 + Pd(II) + Cu(II) (98.6%)、细菌 + Pd(II) + Ag(I) (98.5%)、细菌 + Pd(II) + Pt(IV) (95.8%) 和细菌 + Pd(II) + Au(III) (81.3%). 可以看出, Fe(II) 的存在会提升钯的吸附效率, 而 Cu、Ag、Pt、Au 则会降低钯的吸附效率.

在还原过程中[图 3(b)], 从溶液中完全去除钯, Cells + Pd(II) 体系需要 36 h, 而当添加 Fe(II) 后, Pd(II) 从溶液中完全去除只要 24 h. 其他离子的存在使钯的还原效率在 72 h 后为 84.2% ~ 99.7%, 这说明其它金属离子的存在会影响钯的生物回收. 原因可能是钯离子和金、银、铜、铂离子竞争吸附粪肠球菌表面的活性位点, 从而导致钯的吸附和还原效率降低, 而 Fe(II) 却和钯不形成竞争关系, 反而会促进粪肠球菌对钯离子的吸附与还原.

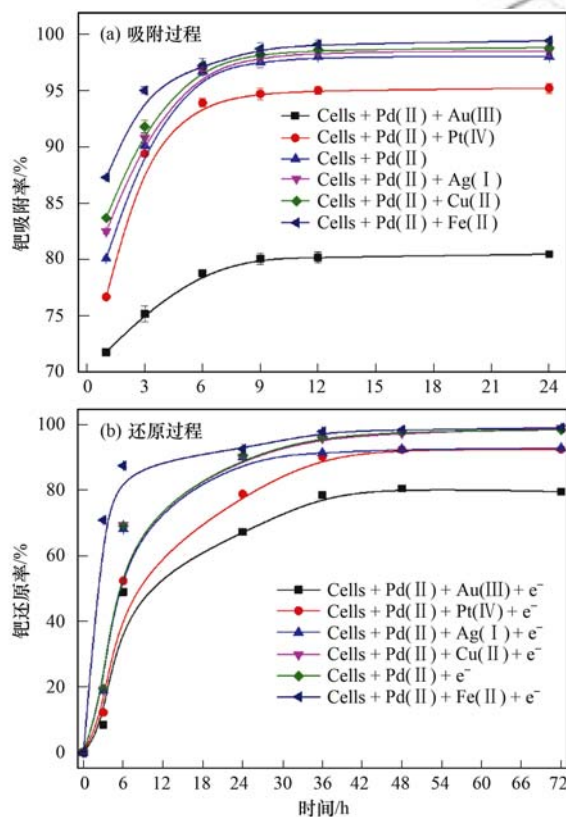


图3 单一金属离子对钯生物回收过程的影响

Fig. 3 Pd(II) biosorption efficiency in the presence of other single metal ions at intervals

钯与其它金属离子不同浓度比条件下的钯吸附率和回收率如图 4 所示. 在吸附过程中[图 4(a)], [Cells + Pd(II)] 和添加铁时 [Pd(II): Fe(II)] 为 2:1、1:1 和 3:1 钯的吸附率最高为 99.5% ~ 99.9%. 而 Au(III)、Pt(IV)、Ag(I)、Cu(II) 与钯按比例添加会使得吸附率逐渐降低, 依次为

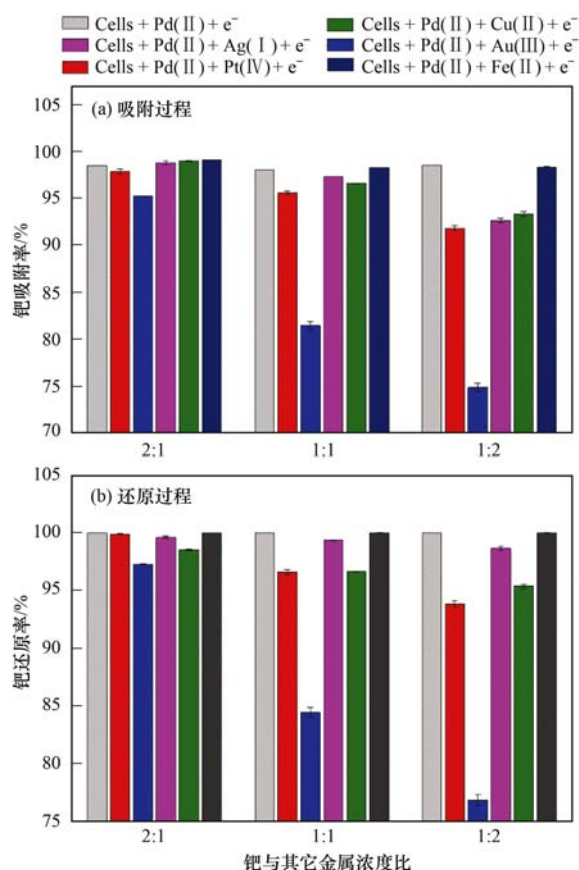


图4 不同的金属离子浓度比下钯的回收率

Fig. 4 Pd(II) biorecovery efficiencies in the presence of other single metal ions at various concentration ratios

Au(III) (99.2% ~ 93.9%)、Ag(I) (99.1% ~ 93.4%)、Pt(IV) (98.8% ~ 91.9%) 和 Cu(II) (95.1% ~ 75.2%)。与生物吸附相似,钯的生物还原率随着 Pt(IV)、Ag(I)、Cu(II) 和 Au(III) 的添加会降低[图 4(b)],依次为 Ag(I) (99.6% ~ 98.7%)、Cu(II) (98.5% ~ 95.4%)、Pt(IV) (99.8% ~ 93.8%) 和 Au(III) (97.3% ~ 76.8%),而 Fe(II) 的添加则使钯的还原率达 100%。

综合以上结果,可以进一步证实其它金属离子的存在会影响钯的生物回收率,影响程度为 Au(III) > Pt(IV) > Cu(II) > Ag(I) > Fe(II),其中 Fe(II) 的存在会促进钯的生物回收。

2.4 Pd/Fe₃O₄ 纳米颗粒及其催化性能

2.4.1 Pd/Fe₃O₄ 纳米颗粒的表征

为了确定合成产物的晶型,将制备的 Fe₃O₄ 和 Pd/Fe₃O₄ 进行 X 射线衍射分析,结果如图 5 所示,在 18.32°、30.12°、35.44°、37.12°、40.1°、43.12°、46.7°、53.4°、57.0°、62.56° 等处出现衍射强峰。2θ 角位于分别对应四氧化三铁的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(422)、(511)、

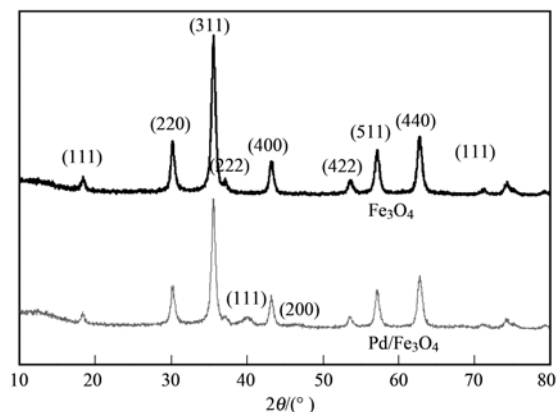


图5 四氧化三铁和掺杂纳米钯的四氧化三铁 XRD 图谱

Fig. 5 XRD diffraction spectra of Fe₃O₄ and Pd/Fe₃O₄

(440)^[20] 以及钯单质的 (111)、(200)^[19] 的衍射晶面。说明采用超声法制备的 Fe₃O₄ 和 Pd/Fe₃O₄ 具备晶体结构,并且钯单质掺杂进入四氧化三铁中。

扫描电镜和能谱分析可以进一步确定掺杂纳米钯的四氧化三铁的形态、粒径及元素分布。从图 6 可以看出,超声法制备的 Fe₃O₄ 和 Pd/Fe₃O₄ 为球形,粒径大小在 10 nm 左右,且大小均一。由能谱可发现,钯在四氧化三铁中分布均匀。

为了研究 Pd/Fe₃O₄ 催化剂的元素组成和原子价态,对 Pd/Fe₃O₄ 颗粒进行 XPS 表征。如图 7(a) 所示,全谱扫描图检测到了较强的 C、Fe、O、Pd 的特征峰,说明颗粒表面有着 4 种元素组成。为了进一步分析颗粒表面的组成和原子价态,分别对 Fe2p 和 Pd2p 进行了窄谱扫描,其中 Fe2p 的窄谱谱图见图 7(b),Pd/Fe₃O₄ 纳米颗粒在 710.8 eV 和 724.5 eV 处出现两个峰,分别对应 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2} 结合能,与文献[21]中的值吻合,而且无伴峰的存在,表明得到的样品是 Fe₃O₄。钯在 335.5 eV 和 341.4 eV 处出现两个峰,分别对应 Pd3d_{5/2} 和 Pd3d_{3/2} 的结合能^[22,23],说明钯为单质形态。

2.4.2 催化性能分析

Pd/Fe₃O₄ 作为芬顿反应的催化剂,对催化过氧化氢氧化降解染料反应有明显的效果。图 8 所示为不同体系中的去除效果随时间的变化。当只把双氧水加入到溶液中时,染料去除率较低(47%),这表明直接氧化的能力是很有限的。当只加入催化剂到溶液中时,亚甲基蓝的 120 min 去除率为 58.1%,这主要是由于纳米复合物对污染物的吸附引起的。而所制备的催化剂和双氧水同时加入到溶液中时,亚甲基蓝的去除率得到明显提高,Fe₃O₄ + H₂O₂ + 超声体系对亚甲基蓝在 120 min 时去除率为

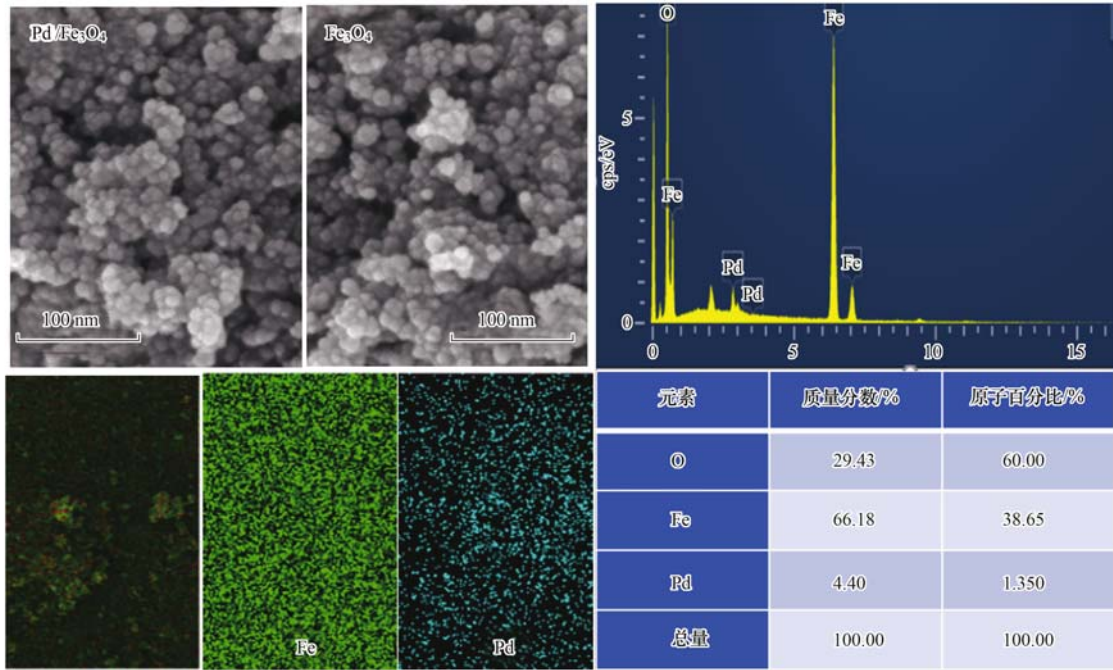


图 6 扫描电镜和能谱分析

Fig. 6 SEM images and EDS analysis

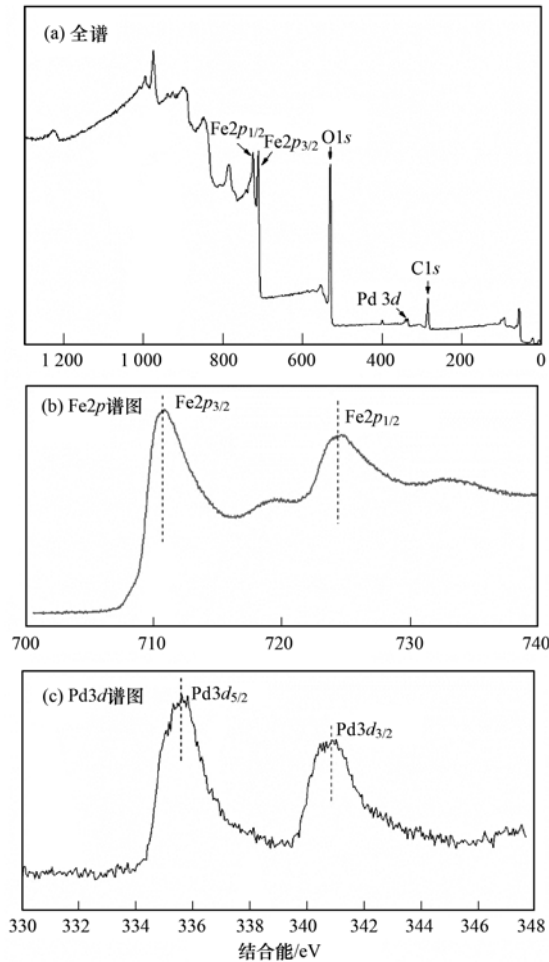


图 7 Pd/Fe₃O₄ 的 XPS 能谱

Fig. 7 XPS of Pd/Fe₃O₄

93.4%。主要原因可能是四氧化三铁具有类似过氧化氢模拟酶的性质,能够有效地加速分解且产生羟基自由基或者超氧自由基等活性中间体,从而加快氧化反应速率和污染物降解或者彻底矿化^[24,25]。当 Pd/Fe₃O₄ 替代 Fe₃O₄, Pd/Fe₃O₄ + H₂O₂ + 超声体系在 80 min 时对亚甲基蓝的去除率达到 96.7%。其原因可能是掺杂钯进一步加快了电子转移速度,加速羟基自由基的产生,从而获得了更高的染料降解速率^[18,26,27]。

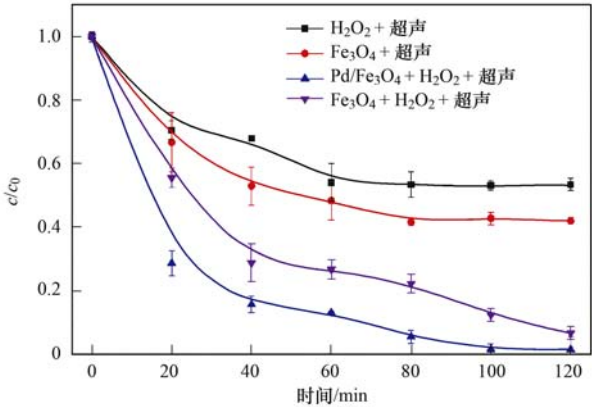


图 8 不同体系下亚甲基蓝的去除

Fig. 8 Removal of methylene blue in the different systems

3 讨论

近年来,采用生物技术手段从废弃物中回收贵金属是研究热点。尽管从含有复杂金属离子的废水中回收钯的研究很少,但是单一金属离子对微生物

回收钯的影响却备受关注。例如, 使用 *D. desulfuricans* NCIMB 8307 在以氢气作为电子供体时钯的还原效率可以达到 58%, 而当添加铂时微生物对钯的还原效率降为 29.3%^[8]。当添加不同浓度的铜离子时(2%、5%、7% 和 10%), *D. desulfuricans* ATCC 29577 回收钯的效率会随着铜离子的浓度升高呈现更为明显的抑制作用^[28]。本研究, 粪肠球菌对钯的最大回收率出现在钯铂比为 1 时, 钯的吸附率和还原率分别达到 95.8% 和 96.5%。而 Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)、Ag(Ⅰ)、Cu(Ⅱ) 都会抑制 Pd(Ⅱ) 的吸附和还原, 抑制作用的影响程度为 Au(Ⅲ) > Pt(Ⅳ) > Ag(Ⅰ) > Cu(Ⅱ)。相反, Fe(Ⅱ) 的存在会促进粪肠球菌对 Pd(Ⅱ) 的回收。

实际废水一般均含有多种金属离子, 所以采用模拟废水研究生物回收钯对于实际废水处理具有重要的现实意义。本研究结果表明, 生物法不仅可以有效回收含钯废水中的钯, 还可以同时将废水中的金属离子 Au(Ⅲ)、Pt(Ⅳ)、Ag(Ⅰ)、Cu(Ⅱ) 去除。然而, 实际废水中往往含有更多的金属离子如 Zn、Al、Mg 和 Mn 等阳离子和 Cl⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻、NO₃⁻ 等阴离子^[29], 甚至有机物也可能对钯生物回收造成影响^[30]。因此, 可以进一步采用实际废水, 研究废水中其它物质的存在对钯微生物回收过程的影响。

众所周知, 钯能高效催化难降解污染物的降解, 生物钯可用于催化卤代污染物的脱卤反应^[31]、硝基芳香烃污染物还原为芳香胺的反应^[32]、偶氮化合物偶氮键加氢断裂反应^[33]等。本研究尝试采用微生物回收纳米钯掺杂四氧化三铁应用于亚甲基蓝染料的非均相芬顿反应中并辅以超声, 发现染料在钯掺杂后的纳米四氧化三铁使得脱色速度明显提高, 在 80 min 时基本完全脱色。这不仅实现了生物法回收的钯产物高效催化污染物降解, 而且与四氧化三铁掺杂后有利于催化剂的回收和循环利用。今后可开展含钯废水中铁钯的同步回收和钯掺杂四氧化三铁纳米颗粒制备方法研究, 同时进一步研究钯掺杂后的纳米四氧化三铁在非均相芬顿反应中的机制。

4 结论

(1) 利用粪肠球菌 Z5 可以从 3 种模拟废水中回收贵金属钯, 3 种废水中钯的回收效率依次为 IW > SAC > PCBS。

(2) 废水中其它金属离子的存在会影响钯的回收, 影响程度依次为 Au(Ⅲ) > Pt(Ⅳ) > Cu(Ⅱ) >

Ag(Ⅰ) > Fe(Ⅱ)。

(3) 将生物回收所得的零价纳米钯颗粒掺杂到四氧化三铁中所得的 Pd/Fe₃O₄ 作为非均相芬顿反应的催化剂催化降解亚甲基蓝具有明显效果, 80 min 内亚甲基蓝的降解率为 96.7%。

参考文献:

- [1] Hageliken C. Recycling the platinum group metals: a European perspective[J]. *Platinum Metals Review*, 2012, **56**(1): 29-35.
- [2] Lu C Y, Zhang L, Zhong Y G, et al. An overview of e-wastes management in China[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2015, **17**(1): 1-12.
- [3] Zhou C, Ontiveros-Valencia A, Wang Z C, et al. Palladium recovery in a H₂-based membrane biofilm reactor: formation of Pd(0) nanoparticles through enzymatic and autocatalytic reductions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(5): 2546-2555.
- [4] Singh K K, Ruhela R, Das A, et al. Separation and recovery of palladium from spent automobile catalyst dissolver solution using dithiodiglycolamide encapsulated polymeric beads[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, **3**(1): 95-103.
- [5] Ilyas S, Lee J C. Biometallurgical recovery of metals from waste electrical and electronic equipment: a review[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2014, **1**(4): 148-169.
- [6] Can M, Bulut E, Özacar M. Synthesis and characterization of gallic acid resin and its interaction with palladium(Ⅱ), rhodium(Ⅲ) chloro complexes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**(17): 6052-6063.
- [7] Mack C, Wilhelmi B, Duncan J R, et al. Biosorption of precious metals[J]. *Biotechnology Advances*, 2007, **25**(3): 264-271.
- [8] Lloyd J R, Yong P, Macaskie L E. Enzymatic recovery of elemental palladium by using sulfate-reducing bacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, **64**(11): 4607-4609.
- [9] Cho C W, Kang S B, Kim S, et al. Reusable polyethylenimine-coated polysulfone/bacterial biomass composite fiber biosorbent for recovery of Pd(Ⅱ) from acidic solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, **302**: 545-551.
- [10] Singh P, Kim Y J, Zhang D B, et al. Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms[J]. *Trends in Biotechnology*, 2016, **34**(7): 588-599.
- [11] Suja E, Nanchaiah Y V, Venugopalan V P. Biogenic nanopalladium production by self-immobilized granular biomass: application for contaminant remediation[J]. *Water Research*, 2014, **65**: 395-401.
- [12] Behnamfard A, Salarirad M M, Veglio F. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation[J]. *Waste Management*, 2013, **33**(11): 2354-2363.
- [13] Muehe E M, Schmidt C, He J, et al. Microbially supported recovery of precious metals and rare earth elements from urban household waste incineration slag[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, **1130**: 652-655.
- [14] Creamer N J, Baxter-Plant V S, Henderson J, et al. Palladium and gold removal and recovery from precious metal solutions and

- electronic scrap leachates by *Desulfovibrio desulfuricans* [J]. Biotechnology Letters, 2006, **28**(18): 1475-1084.
- [15] Nikoloski A N, Ang K L, Li D. Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins[J]. Hydrometallurgy, 2015, **152**: 20-32.
- [16] Zhang Y H, Liu S L, Xie H H, *et al.* Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards[J]. Procedia Environmental Sciences, 2012, **16**: 560-568.
- [17] 商儒, 朱能武, 康乃馨, 等. 生物法回收贵金属铂纳米颗粒及其机制[J]. 环境科学, 2016, **37**(7): 2799-2806.
- Shang R, Zhu N W, Kang N X, *et al.* Bio-inspired recovery of platinum nanoparticle and its mechanism [J]. Environmental Science, 2016, **37**(7): 2799-2806.
- [18] Ha C, Zhu N W, Shang R, *et al.* Biorecovery of palladium as nanoparticles by *Enterococcus faecalis* and its catalysis for chromate reduction[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **288**: 246-254.
- [19] Wang N, Zhu L H, Wang D L, *et al.* Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H_2O_2 [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, **17**(3): 526-533.
- [20] Hou L W, Zhang H, Wang L G, *et al.* Ultrasound-enhanced magnetite catalytic ozonation of tetracycline in water [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **229**: 577-584.
- [21] Hou L W, Wang L G, Royer S, *et al.* Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **302**: 458-467.
- [22] Saldan I, Semenyuk Y, Marchuk I, *et al.* Chemical synthesis and application of palladium nanoparticles [J]. Journal of Materials Science, 2015, **50**(6): 2337-2354.
- [23] Xiong L, Chen J J, Huang Y X, *et al.* An oxygen reduction catalyst derived from a robust Pd-reducing bacterium[J]. Nano Energy, 2015, **12**: 33-42.
- [24] 何洁, 杨晓芳, 张伟军, 等. 纳米 Fe_3O_4 - H_2O_2 非均相 Fenton 反应催化氧化邻苯二酚[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1773-1781.
- He J, Yang X F, Zhang W J, *et al.* Catalyzed oxidation of catechol by the heterogeneous Fenton-like reaction of nano- Fe_3O_4 - H_2O_2 system[J]. Environmental Science, 2013, **34**(5): 1773-1781.
- [25] Yoo S H, Jang D, Joh H I, *et al.* Iron oxide/porous carbon as a heterogeneous Fenton catalyst for fast decomposition of hydrogen peroxide and efficient removal of methylene blue[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, **5**(2): 748-755.
- [26] Narayani H, Augustine R, Sumi S, *et al.* Removal of basic and industrial azo reactive dyes from aqueous solutions via Fenton-like reactions using catalytic non-magnetic Pd-flyash and magnetic Pd- Fe_3O_4 -flyash composite particles[J]. Separation and Purification Technology, 2017, **172**: 338-349.
- [27] Li X F, Liu X, Xu L L, *et al.* Highly dispersed Pd/PdO/ Fe_2O_3 nanoparticles in SBA-15 for Fenton-like processes: confinement and synergistic effects[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, **165**: 79-86.
- [28] Ju X H, Igarashi K, Miyashita S I, *et al.* Effective and selective recovery of gold and palladium ions from metal wastewater using a sulfotermophilic red alga, *Galdieria sulphuraria* [J]. Bioresource Technology, 2016, **211**: 759-764.
- [29] Awual M R, Hasan M M, Znad H. Organic-inorganic based nano-conjugate adsorbent for selective palladium(II) detection, separation and recovery [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **259**: 611-619.
- [30] 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.
- [31] Gelder E A, Jackson S D, Lok C M. A study of nitrobenzene hydrogenation over palladium/carbon catalysts [J]. Catalysis Letters, 2002, **84**(3-4): 205-208.
- [32] Kantam M L, Chakravarti R, Pal U, *et al.* Nanocrystalline magnesium oxide-stabilized palladium(0): an efficient and reusable catalyst for selective reduction of nitro compounds[J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2008, **350**(6): 822-827.
- [33] Pizarro A H, Molina C B, Rodriguez J J. Decoloration of azo and triarylmethane dyes in the aqueous phase by catalytic hydrotreatment with Pd supported on pillared clays [J]. Rsc Advances, 2016, **6**: 113820-113825.

CONTENTS

Evaluation and Development of a Weighing Chamber by Using Saturated MgCl_2 Solution	LI Xiao-xiao, ZHANG Qiang, DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (3095)
Characteristics Research on Carbonaceous Component of Particulate Matter Emitted from Iron and Steel Industry	ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, MA Xian, <i>et al.</i> (3102)
Pollution Characteristics and Source Identification of PAHs in Atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ in Changzhou City	GU Ai-jun, LIU Jia-shu, LUO Shi-peng, <i>et al.</i> (3110)
Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lanzhou Valley, Northwest China	JU Yuan-li, LIU Pan-liang, YU Zhou-suo, <i>et al.</i> (3120)
Characteristics and Sources of Elements in Atmospheric Dust Fall in Zhuzhou City, Central China	WANG Shi-hao, ZHANG Kai, CHAI Fa-he, <i>et al.</i> (3130)
Atmospheric Pollutant Emission Characteristics from the Cooking Process of Traditional Beijing Roast Duck	XU Min, HE Wan-qing, NIE Lei, <i>et al.</i> (3139)
Exhaust Emission Characteristics of Typical Alkanes from Heavy-Duty Diesel Vehicles Based on a Portable Emission Measurement System	SHI Chun-zhen, HAO Xue-wei, SHEN Xian-bao, <i>et al.</i> (3146)
PM_{10} Concentration Forecasting Model Based on Wavelet-SVM	WANG Ping, ZHANG Hong, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i> (3153)
Emission Factors and Preliminary Emission Estimates of Air Pollutants from Ships at Berth in the Guangzhou Port	HUANG Xue-liang, ZHANG Zhou, YANG Wei-qiang, <i>et al.</i> (3162)
Influence of Dust Events on the Concentration and Size Distribution of Microorganisms in Bioaerosols	LI Hong-tao, Qi Jian-hua, DONG Li-jie, <i>et al.</i> (3169)
Odor Emission Characteristics and Pollution Evaluation from Typical Household Rubbish Disposal Facilities	LU Hui-jie (3178)
Perfluorinated Compounds in Snow from Downtown Hangzhou, China	ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i> (3185)
Fluorescence Characterization of Fractionated Colloids in Wastewaters Received by Huangpu River	NIE Ming-hua, YAN Cai-xia, YANG Yi, <i>et al.</i> (3192)
Sources of Organic Carbon in the Surface Water of Lijiang River	ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (3200)
Impacts of Thermal Stratification on the Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon in a Typical Karst Reservoir in Summer	WU Fei-hong, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (3209)
Comparison of Heavy Metal Contamination Characteristics in Surface Water in Different Functional Areas; A Case Study of Ningbo	XU Mei-juan, TONG Gui-hua, SUN Dan, <i>et al.</i> (3218)
Comparison of Identification Methods of Main Component Hydrochemical Anomalies in Groundwater; A Case Study of Liujiang Basin	ZHANG Xiao-wen, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (3225)
Biotic and Abiotic Uptake of Phosphorus in Benthic Sediments of Suburban Streams Under Intense Human Disturbance Scenario	LI Ru-zhong, YE Zhou, GAO Su-di, <i>et al.</i> (3235)
Sedimentary Phosphorus Speciation in the Coastal Hypoxic Area of Changjiang Estuary and Its Environmental Significance	LIU Jun, ZANG Jia-ye, RAN Xiang-bin, <i>et al.</i> (3243)
Characteristics and the Relationship of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Water of Different Land Use Types of a Small Watershed in the Three Gorges Reservoir Area	CHEN Cheng-long, GAO Ming, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (3254)
Characteristics of Carbon Transportation Under Rainfall Events and Associated Carbon Loss Evaluation in Loess Plateau, China; A Case Study of Yangjuangou Dam Watershed	E Xin-hui, WANG Ya-feng, GAO Yang, <i>et al.</i> (3264)
New Bromated Phenolic Disinfection Byproducts: Mechanism of Their Decomposition During Chlorination	LI Huan, LI Zheng-kui, LI Ai-min, <i>et al.</i> (3273)
Effects of Algal Morphology and Al Species Distribution on the Coagulation-Ultrafiltration Process	ZHANG Da-wei, XU Hui, WANG Xi, <i>et al.</i> (3281)
Functional Group Characteristics of Planktonic Diatoms and Their Relationship with Environmental Factors in the Ruxi River	XIANG Rong, LI Qiao-yu, YU Yi, <i>et al.</i> (3290)
Spatiotemporal Variations of Chlorophyll <i>a</i> and Its Relationship to Environmental Factors in Shiyan Reservoir	SONG Yun-long, ZHANG Jin-song, Guo Xiao-ya, <i>et al.</i> (3302)
Rhizosphere Microbial Diversity in Different Wetland Microcosms	WANG Lin, LI Bing, YU Jia-hui, <i>et al.</i> (3312)
Community Structure of Microorganisms and Its Seasonal Variation in Beihai Lake	ZHANG Ya-jie, LI Ke, ZHU Hao-ran, <i>et al.</i> (3319)
Analysis of Microbial Diversity in a Fluidized-Sand Biofilter Based on High-Throughput Sequencing Technology	ZHANG Hai-geng, SONG Hong-qiao, GU Chuan-chuan, <i>et al.</i> (3330)
Analysis of High-efficiency Denitrifying Bacteria and Embedding Filler Performance and Microflora	MENG Ting, YANG Hong (3339)
Selection of Microalgae for Biofuel Using Municipal Wastewater as a Resource	HAN Song-fang, JIN Wen-biao, TU Ren-jie, <i>et al.</i> (3347)
Purification Effect of Piggery Wastewater with <i>Chlorella pyrenoidosa</i> by Immobilized Biofilm-Attached Culture	WANG Yuan-zhu, CHENG Peng-fei, LIU De-fu, <i>et al.</i> (3354)
Combination of Microbubble Catalytic Ozonation and Biological Process for Advanced Treatment of Biotreated Coal Chemical Wastewater	LIU Chun, ZHOU Hong-zheng, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3362)
Effect of pH Shock on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium-Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater	YU De-shuang, ZHOU Tong, LI Jin, <i>et al.</i> (3369)
Removal of Nitrogen from Alcohol Wastewater by PN-ANAMMOX	ZHOU Zheng, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (3377)
Biorecovery of Palladium from Simulated Wastewaters and Its Catalytic Property for Methylene Blue	KANG Nai-xin, ZHU Neng-wu, GUO Wen-ying, <i>et al.</i> (3385)
Investigation of Initiation and Shock Process of ANAMMOX Based on Color Space	WANG Li-jun, LI Zhi-hua, HAN Dong, <i>et al.</i> (3393)
Fast Start-up of Shortcut Nitrification in a CSTR and an MBR	ZHANG Ting, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (3399)
Conversion Pathways of Substrates in Sulfate-Reducing Ammonia Oxidation System	WANYAN De-qing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3406)
Effect of Different TOC to NH_4^+ -N Ratios on Nitrogen Removal Efficiency in the ANAMMOX Process	WANG Fan, LIU Kai, LIN Xing, <i>et al.</i> (3415)
Effects of Salinity on the Operation of EGSB Reactors and the Anaerobic Granular Sludge	TAN Xiao, HUANG Liang, YANG Ping, <i>et al.</i> (3422)
Start-up of Granule CANON Process and the Strategy for Enhancing Total Nitrogen Removal Rate	SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (3429)
Effect of Extracellular Polymeric Substance (EPS) on the Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) onto Activated Sludge	LIU Xin-tong, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (3435)
Characteristics of N_2O and NO_x Emissions from Purple Soil Under Different Fertilization Regimes	HU Lei, LIU Yun, ZHU Bo (3442)
Effect of Plastic Film Mulching on Methane Emission from a Vegetable Field	ZHANG Kai-li, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> (3451)
Responses of Soil Ammonia Oxidizers to Simulated Warming and Increased Precipitation in a Temperate Steppe of Inner Mongolia	ZHANG Cui-jing, SHEN Ju-peí, SUN Yi-fei, <i>et al.</i> (3463)
Nitrification Activity and Autotrophic Nitrifiers in Long-term Fertilized Acidic Upland Soils	XU Bai-lu, ZHONG Wen-hui, HUANG Qian-ru, <i>et al.</i> (3473)
Effects of CaCO_3 Application on Soil Microbial Nitrogen Cycle in an Acid Soil	GUO An-ning, DUAN Gui-lan, ZHAO Zhong-qiu, <i>et al.</i> (3483)
Responses of Extracellular Enzymes to Nitrogen Application in Rice of Various Ages with Rhizosphere and Bulk Soil	WEI Liang, TANG Zhen-zhu, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3489)
Variation in the Temperature Sensitivity of Surface Litter Respiration and Its Influencing Factors	ZHANG Yan-jun (3497)
Magnetic Properties of Farmland Soils in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Implications	WANG Xin, XIA Dun-sheng, WANG Bo, <i>et al.</i> (3507)
Preparation of Magnetic Biomass Carbon by Thermal Decomposition of Siderite Driven by Wheat Straw and Its Adsorption on Cadmium	ZHANG Ru-yu, LIU Hai-bo, ZOU Xue-hua, <i>et al.</i> (3519)
Effects of Traffic-related Air Pollution Exposure on DNA Methylation	WANG Ting, DING Rui, HUANG Dan-ni, <i>et al.</i> (3529)
Effects of Exogenous Microorganism Inoculation on Efficiency and Bacterial Community Structure of Sludge Composting	YANG Ping-ping, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (3536)
Life Cycle Assessment of Traction Lead-acid Batteries for Electric Bikes in China	LIU Wei, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun (3544)