

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, 张剑桥, 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, 周猛, 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)

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^{1,2}, 王雁², 张秀芳^{1*}, 赵旭^{2*}

(1. 大连工业大学轻工与化学工程学院, 大连 116034; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学实验室, 北京 100085)

摘要: 采用静电纺丝法制备了 Co₃O₄/BiVO₄ 复合薄膜电极, 并以为之作为光阳极, 在过一硫酸盐(PMS)辅助作用下开展了光电催化降解双酚 A 研究. 结果表明, PMS 在可见光下可显著强化 Co₃O₄/BiVO₄ 复合阳极光电催化降解双酚 A, 在 0.25 V 外加偏压以及可见光照射下, 当加入 2 mmol·L⁻¹ PMS 时, 双酚 A 在 2 h 内的降解效率为 96%. 降解动力学常数为 0.471 4 min⁻¹. 系统研究了 PMS 初始浓度、外加偏压对双酚 A 降解性能的影响. 结果发现, 双酚 A 在较低的 PMS 投加量和较低的外加偏压 (0.25 V) 下即可有效降解. 采用电子自旋共振波谱仪鉴定体系的主要活性自由基为 SO₄⁻ 和 ·OH. 并进一步通过淬灭实验结果证明空穴、SO₄⁻ 和 ·OH 起主要氧化作用. 光电反应后的体系中未检测到金属离子溶出, 可避免二次污染.

关键词: 钒酸铋; Co₃O₄/BiVO₄ 阳极; 光电催化氧化; 过一硫酸盐; 双酚 A

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)08-3713-06 DOI: 10.13227/j.hjxx.201711036

Enhancement of Photoelectrocatalytic Degradation of Bisphenol A with Peroxymonosulfate Activated by a Co₃O₄/BiVO₄ Composite Photoanode

LI Jiang^{1,2}, WANG Yan², ZHANG Xiu-fang^{1*}, ZHAO Xu^{2*}

(1. School of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: A nanostructured Co₃O₄/BiVO₄ composite photoanode was synthesized using a facile electrospinning method and applied to photoelectrochemical (PEC) degradation of bisphenol A (BPA) with the assistance of peroxymonosulfate (PMS). Results show that PMS obviously enhanced the photoelectrocatalytic degradation of BPA by the Co₃O₄/BiVO₄ composite photoanode. When at 0.25 V bias potential and visible light irradiation, with 2 mmol·L⁻¹ PMS addition, 96% of BPA was removed within 2 h, and the corresponding kinetic constant was 0.471 4 min⁻¹. The effects of initial PMS concentration and bias potential on the BPA degradation were studied. Results show that BPA could be efficiently degraded at lower PMS concentrations and lower bias potentials. SO₄⁻ and ·OH were identified as the primary free radicals using an electron spin resonance spectrometer. Free radical quenching experiments were carried out, and the photogenerated hole, SO₄⁻, and ·OH proved to be responsible for the BPA oxidation. There was no metal ion leaching detected in the solution after the reactions, which means the secondary pollution could be avoided.

Key words: BiVO₄; Co₃O₄/BiVO₄ photoanode; photoelectrocatalytic; peroxymonosulfate; bisphenol A

水体中有机污染物普遍具有浓度高、毒性大和可生化性差等特点, 传统的水处理方法, 如物理吸附、化学氧化和生物降解等, 难以实现对污染水体的有效净化^[1,2]. 光电催化技术是一种可降解与去除水体中有毒有机污染物的高级氧化方法, 近年来日益得到重视^[3,4]. 它将光催化氧化法与电化学氧化法相结合, 使之产生协同效应, 有效氧化降解污染物, 同时克服了粉体光催化剂需后续分离的问题^[5]. 然而, 由于光电催化反应为多相催化过程, 其传质速率有限、产生的活性自由基数量低, 因而其氧化去除有机污染物效率有待进一步提高^[6,7].

过一硫酸盐(PMS)可被活化产生硫酸根自由基

(SO₄⁻)^[8]. 硫酸根自由基具有氧化还原电位高、pH 适用范围广等优点, 并且可与 H₂O 或 OH⁻ 反应生成羟基自由基(·OH)^[9~11], SO₄⁻ 与 ·OH 均可有效氧化有机污染物^[9,12]. 据报道, 在 Ag/g-C₃N₄ 光催化体系中投加适量 PMS, 使多相光催化和同相自由基氧化相结合产生协同效应, 可高效催化降解有机污染物^[13]. 因此, 在光电体系中投加过硫酸盐, 可

收稿日期: 2017-11-04; 修订日期: 2018-02-28

基金项目: 北京市自然科学基金项目(8174076); 国家自然科学基金青年科学基金项目(51708544)

作者简介: 李蒋(1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光电催化去除水中污染物, E-mail: liteng071520@163.com

* 通信作者, E-mail: zhangxf@dlpu.edu.cn; zhaoxu@rcees.ac.cn

以提高体系自由基含量,从而有效提高有机污染物的降解效率.

$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合催化剂可见光响应活性好,且具有 p-n 异质结,光生电子-空穴的分离效率比单一 BiVO_4 催化剂高,近年来备受关注^[14]. 然而,目前多数 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合催化剂降解有机污染物的研究局限于粉末状催化剂的光催化氧化过程,鲜有将其用作光电催化降解有机物的报道. 本文将 Co_3O_4 纳米颗粒分散于 BiVO_4 前驱体中,通过静电纺丝法制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极. 该法简单易行,可重复性强. 双酚 A (bisphenol-A, BPA) 是一种频繁被检测到的酚类雌激素,在水环境中的残留和富集对人畜健康具有潜在危害^[15]. 因此,本文以所制备的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极为光阳极,在 PMS 辅助作用下,开展了光电催化降解双酚 A 的研究.

1 材料与方法

1.1 实验器材和主要药品

六水合硝酸钴 [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >98%]、五水合硝酸铋 ($\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, >98%)、乙酰丙酮钒 ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{V}$, >98%) 均购于日本东京化成工业株式会社. 氨水 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水硫酸钠 (Na_2SO_4)、过硫酸氢钾 (KHSO_5)、浓硫酸 (H_2SO_4 , 98%)、氢氧化钠 (NaOH)、叔丁醇 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) 和无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 均购自国药集团化学试剂有限公司; 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 购自西格玛奥德里奇公司. 所购买的试剂均为分析纯,使用前无需进一步纯化. FTO 导电玻璃购于深圳晶伟特公司,尺寸为 $10\text{ cm} \times 2.5\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$.

电化学工作站 (CHI660E 上海辰华仪器有限公司), 氙灯光源 (PLS-SXE300, 北京泊菲莱科技有限公司, 功率为 500 W, 配有 420 nm 的滤光片), 石英玻璃电化学反应器 (规格为 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 6\text{ cm}$), 磁力搅拌器 (德国艾卡仪器设备有限公司). 电极的微观形貌采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, SU-8020, 日本日立公司) 和透射电子显微镜 (TEM, H-7500, 日本日立公司) 进行表征, 晶体结构和官能团分别通过 X 射线衍射 (XRD, X' Pert PRO MPD, 荷兰帕纳科分析仪器有限公司) 观测.

1.2 实验方法

首先, 制备 Co_3O_4 纳米颗粒^[16]: 将 10 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 去离子水中, 逐滴加入 5 mL 氨水 (质量分数 28%), 于 160°C 保温 5 h; 之后将产物洗涤、干燥, 马弗炉中 450°C 煅烧 3 h.

取一定质量上述制备的 Co_3O_4 纳米颗粒, 分散于 2 mL 乙酸中, 加入 270 mg $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 195 mg 乙酰丙酮钒, 搅拌均匀, 置于注射器中进行静电纺丝. 将清洗干净的 FTO 玻璃置于接收装置. 纺丝装置如图 1 所示. 纺丝条件为: 电压 7 V, 接收距离 7 cm, 接收温度 180°C , 推进速度 $0.01\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. 纺丝后获得负载于 FTO 玻璃的前驱体薄膜, 将其置于马弗炉中 450°C 煅烧 3 h 后, 获得纯 BiVO_4 电极和 $0.2\text{ Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极 (下文写作 Co/BiV). $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极的微观形貌采用 SEM、HRTEM 进行观察, 物相采用 XRD 进行观察.

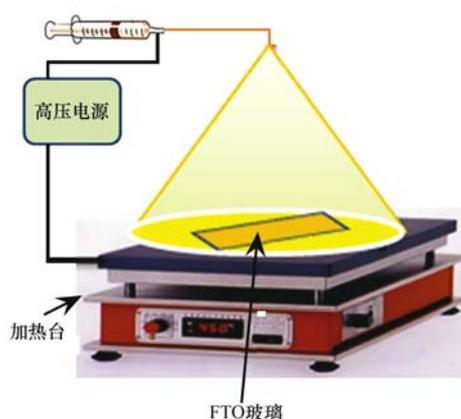


图 1 静电纺丝装置示意

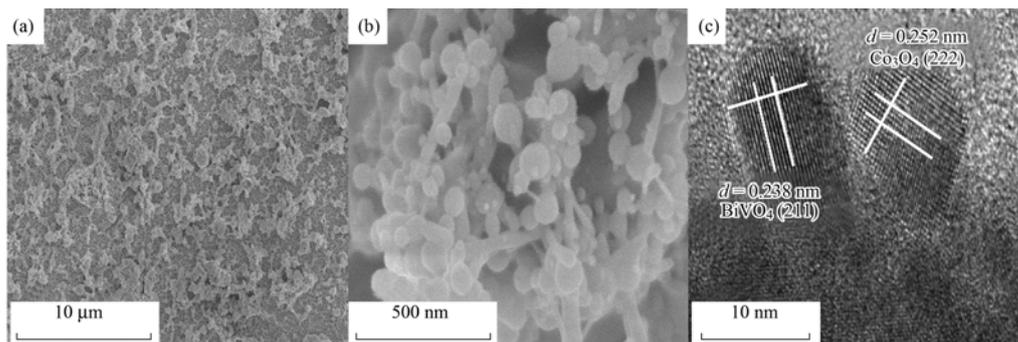
Fig. 1 Electrospinning device schematic

降解实验在三电极体系中进行: 以 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极作为光阳极, 铂丝作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极. 将 100 mL 浓度为 $5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的双酚 A 溶液加入到石英玻璃反应器中, 在 Xe 灯光源 ($\lambda > 420\text{ nm}$) 照射下, 进行降解实验. 在固定时间取样 0.5 mL, 加入 0.5 mL 甲醇猝灭剂, 利用高效液相色谱进行浓度分析.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极的物理化学表征

采用 SEM 和 HRTEM 观察 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极的微观形貌. 从低倍 SEM [图 2(a)] 中可以看出, 薄膜连续完整, 分布均匀, 表明通过静电纺丝法成功在 FTO 玻璃上负载了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合薄膜. 由高倍 SEM [图 2(b)] 可知, 薄膜微观结构为疏松的纳米多孔结构, 表明通过静电纺丝法所制备的电极具有微观纳米结构的薄膜电极. HRTEM [图 2(c)] 可以清晰地观察到 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极的晶格条纹, 其中, 0.238 nm 为 BiVO_4 (2 1 1) 晶面的晶格间距, 0.252 nm 为 Co_3O_4 (2 2 2) 晶面的晶格间距, 该结果



(a) 低倍 SEM; (b) 高倍 SEM; (c) HRTEM 图像

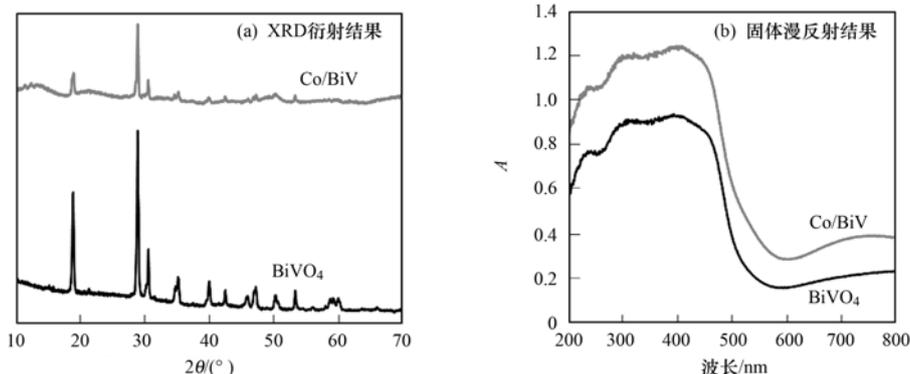
图 2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极的 SEM 和 HRTEM 图像

Fig. 2 SEM and HRTEM images of composite photoanodes

表明复合电极由 Co_3O_4 和 BiVO_4 共同组成。

图 3(a) 给出了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极的 XRD 衍射结果。其中 18.814° 、 28.852° 、 39.446° ，衍射峰对应单斜相 BiVO_4 的 (0 1 1)，(1 2 1)，(2 1 1) 晶面。由于 Co_3O_4 掺杂量较低，且分散度高，因此图中并未观察到 Co_3O_4 的衍射峰^[17]。如图 3(b) 所

示， $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极的可见光吸收阈值发生红移动，在可见光区域增强的吸收归因于 Co_3O_4 的特征 SPR 吸收。 Co_3O_4 可以作为良好的电子受体，在光电催化过程中，存在 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的变价转化；因此，更多的光生电子可以快速转移到 BiVO_4 导带，进一步提高光生电子空穴对的分离效率。

图 3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极的 XRD 衍射和固体漫反射结果Fig. 3 XRD patterns and UV/Vis diffuse reflectance spectra of the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ composite electrode

2.2 不同体系及不同光电条件下降解双酚 A 效率对比

图 4 给出了不同体系下双酚 A 的降解效果。由图可知，在不加入 PMS 时， BiVO_4 电极和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极在 2 h 内对双酚 A 的降解效率分别为 13% 和 19%；当加入 PMS 时， BiVO_4 电极和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极在 2 h 内对双酚 A 的降解效率分别提高至 49% 和 96%。结果表明，光电催化体系中，PMS 的加入可显著提高双酚 A 的降解效率；同时， $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极的降解效率显著优于 BiVO_4 电极，说明 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极活化 PMS 的能力高于单独 BiVO_4 电极，这也进一步说明复合电极具有更高的载流子迁移效率。

图 5 给出了不同光电条件下 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极活化 PMS 降解双酚 A 的效果。由图可知，在 2

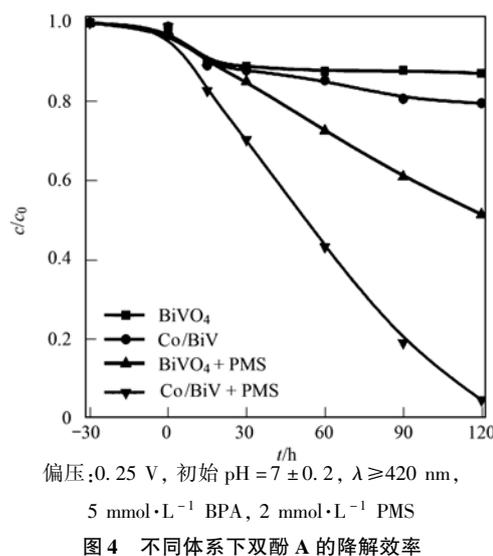
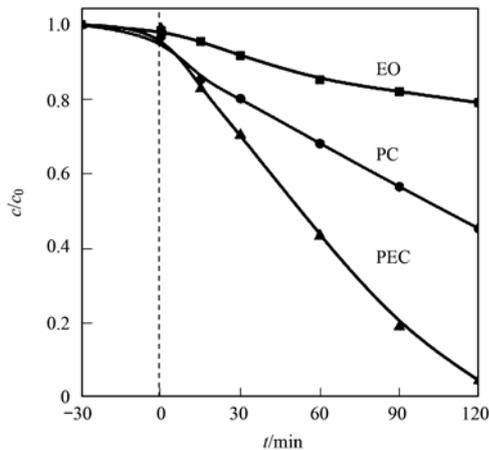
偏压: 0.25 V, 初始 pH = 7 ± 0.2 , $\lambda \geq 420$ nm,
5 mmol·L⁻¹ BPA, 2 mmol·L⁻¹ PMS

图 4 不同体系下双酚 A 的降解效率

Fig. 4 Comparison of BPA degradation efficiency activated by PMS or not between pure BiVO_4 and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ photoanodes

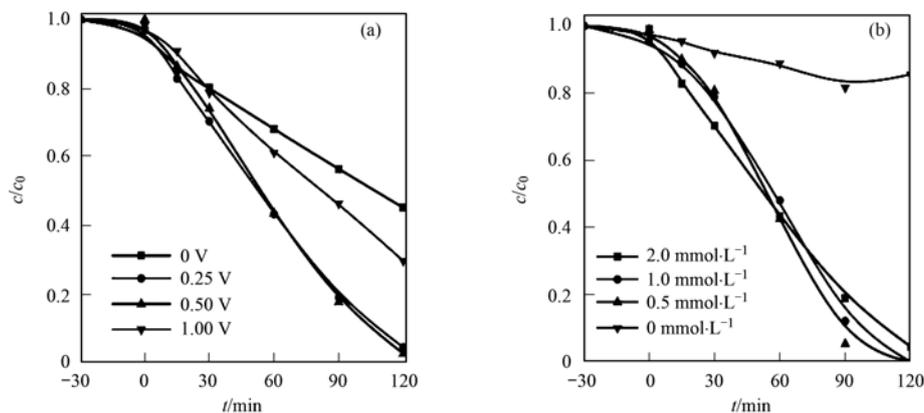
$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PMS 存在时, 单独电催化(EO)、单独光催化(PC)、光电协同催化(PEC)条件下, 2 h 内对双酚 A 的去除率分别为 21%、55% 和 96%, 一级动力学速率常数分别为 0.0423 、 0.1316 和 0.4714 min^{-1} . 根据已有报道, Co_3O_4 在非光照下可以活化 PMS 降解有机污染物^[18]. 在本体系中, Co_3O_4 在电极中含量极低(质量分数 0.02%), 且均匀分布于电极体相和表面. 因此, 单独 Co_3O_4 活化 PMS 能力有限. 此外, 单独电催化过程中, 电氧化可去除少量双酚 A^[19]. 当单独加光时, 双酚 A 的降解主要归因于 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极的光催化作用. 同时, 光电体系下双酚 A 的降解效率大于单独光催化与单独电氧化之和, 表明该体系中光电催化具有协同作用.



偏压: 0.25 V , 初始 $\text{pH} = 7 \pm 0.2$, $\lambda \geq 420 \text{ nm}$,
 $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA, $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PMS

图 5 不同光电条件下 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极对双酚 A 的降解效率

Fig. 5 Comparison of BPA degradation efficiency activated by PMS under different photoelectric conditions using $0.2\text{-Co}/\text{BiV}$ photoanodes



(a) 初始 $\text{pH} = 7 \pm 0.2$, $\lambda \geq 420 \text{ nm}$, $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA, $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ PMS; (b) 偏压: 0.25 V , 初始 $\text{pH}: 7.06$, $\lambda \geq 420 \text{ nm}$, $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ BPA

图 6 不同外加偏压和 PMS 投加量对体系降解效果的影响

Fig. 6 Effects of the applied bias and PMS concentration on the BPA removal

2.3 影响因素

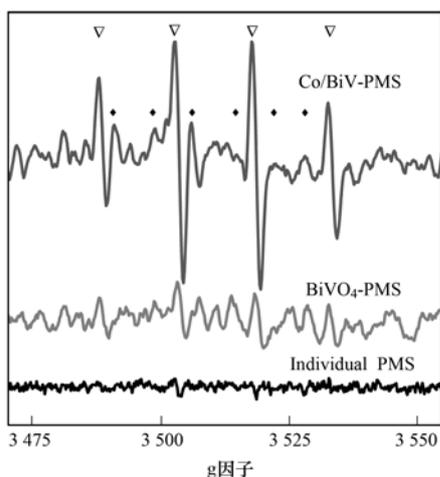
图 6(a) 为 PMS 浓度为 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射下, 外加偏压对双酚 A 的降解效果. 从中可知, 当外加偏压分别为 0 、 0.25 、 0.5 和 1.0 V 时, 双酚 A 在 2 h 内的降解效率分别为 55%、96%、98% 和 71%. 当对电极施加较低偏压 (0.25 V 或 0.5 V) 时, 双酚 A 的降解效率明显提升, 表明施加较低偏压即可显著增加 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极的光生电子-空穴分离效率. 当外加偏压较高时 (1 V), 双酚 A 的降解效率有所下降, 这是由于偏压过高易导致电极损坏, 破坏电极完整性, 影响 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极的催化活性. 此外, 双酚 A 的降解效率在 0.25 V 与 0.5 V 下的降解效率相差不多, 且电压越低能耗越低, 因此, 0.25 V 为该体系的最佳偏压.

以 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双酚 A 为目标污染物, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极面积为 13 cm^2 , 电极所负载 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合催化剂含量为 6 mg , 污染物溶液体积为 100 mL , 系统研究了 PMS 加入量对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极光电催化降解双酚 A 性能的影响. 如图 6(b) 所示, 当体系未加入 PMS 时, 双酚 A 在 2 h 的去除率为 16%; 当 PMS 加入量为 0.5 、 1.0 和 $2.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 双酚 A 在 2 h 的去除率分别为 99%、100% 和 96%. 可见, PMS 与 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极在光电条件下具有协同作用, 少量 PMS 的加入即可显著提高双酚 A 的光电催化降解效率. 当体系未加入 PMS 时, 由于电极负载催化剂含量极少 ($0.06 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 因此, 单独 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极光电降解双酚 A 效果有限. 当体系加入 PMS 时, 光生电子可以活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可转化为 $\cdot\text{OH}$, 因此体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 可显著提高双酚 A 的

降解效率. 同时, 该体系中未检测到金属离子溶出, 不会对水体造成二次污染.

2.4 活性物种鉴定分析

采用电子自旋共振波谱仪 (ESR), 以 DMPO 为自由基捕获剂, 对体系的自由基进行测定. 如图 7 所示, 可见光照射下, 单独 PMS 产生的信号非常弱, 表明单独 PMS 在可见光照射下难以产生自由基; 单独 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极光电体系, 未加入 PMS 时, ESR 谱图中未观察到自由基信号, 表明此时体系中几乎未产生自由基; 当 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合电极光电体系中加入 PMS 时, 可以同时观察到 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (黑色菱形标注) 和 $\cdot\text{OH}$ (白色三角形标注) 两种自由基, 且 $\cdot\text{OH}$ 自由基信号较强, 表明在该体系中, PMS 被活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$. 此外, 据报道, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以与 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$, 因此光电体系中加入 PMS 时, $\cdot\text{OH}$ 信号强度高于单独光电催化体系.



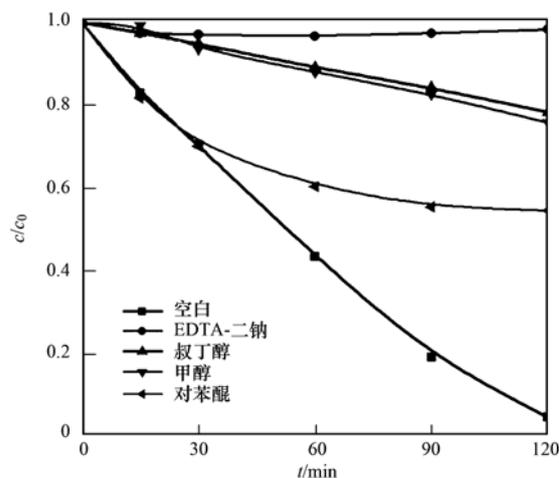
偏压: 0.25 V, 初始 pH = 7 ± 0.2, λ ≥ 420 nm,
5 mmol·L⁻¹ BPA, 2 mmol·L⁻¹ PMS

图 7 活性物种的电子顺磁共振信号变化

Fig. 7 Comparison of ESR spectra in the different systems of Co/BiV-PMS and BiVO₄-PMS

为了进一步探究反应机制, 对反应体系进行了淬灭实验. 甲醇 (MeOH) 用于淬灭 $\cdot\text{OH}$ [$k = 9.7 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [$k = 2.5 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] [20,21]. 叔丁醇 (TBA) 用于淬灭 $\cdot\text{OH}$ [k 为 $3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$], 因为 TBA 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应 [k 为 $4.0 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$] 比 $\cdot\text{OH}$ 低 1 000 倍以上 [22,23]. EDTA-2Na 和对苯醌 ($p\text{-BQ}$) 作为空穴 (h_{VB}^+) 和超氧化物自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 的淬灭剂 [24,25]. 从图 8 中可以看出, 双酚 A 降解的抑制性能遵循 EDTA-2Na > TBA > MeOH > $p\text{-BQ}$ 的顺序, 表明 h_{VB}^+ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 对双

酚 A 的降解起主要作用. 其中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的作用有限, 而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h_{VB}^+ 是系统中主要的氧化物种.



偏压: 0.25 V, 初始 pH = 7 ± 0.2, λ ≥ 420 nm,
5 mmol·L⁻¹ BPA, 2 mmol·L⁻¹ PMS

图 8 不同淬灭剂对降解效果的影响

Fig. 8 Degradation of BPA in the presence of different scavengers

3 结论

通过静电纺丝法制备了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$ 复合薄膜电极, 该制备方法简单易行, 所制薄膜电极均匀完整, 将其用作光阳极, 在 PMS 辅助下, 对水中双酚 A 污染物具有高效降解性能. 当外加偏压为 0.25 V, 可见光 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) 照射下, 外加 2 mmol·L⁻¹ PMS 时, 双酚 A 在 2 h 内的去除效率为 96%. ESR 表明, 该体系中主要活性物种为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 两种自由基. 此外, 该体系具有较高的稳定性, 无金属离子溶出, 避免了二次污染.

参考文献:

- [1] Zhao J, Wang Z Y, White J C, *et al.* Graphene in the aquatic environment: Adsorption, dispersion, toxicity and transformation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48** (17): 9995-10009.
- [2] Kahrilas G A, Blotvogel J, Stewart P S, *et al.* Biocides in hydraulic fracturing fluids; a critical review of their usage, mobility, degradation, and toxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (1): 16-32.
- [3] Bessegato G G, Guaraldo T T, de Brito J F, *et al.* Achievements and trends in photoelectrocatalysis: from environmental to energy applications [J]. *Electrocatalysis*, 2015, **6** (5): 415-441.
- [4] Zhang B T, Xiang W X, Jiang X M, *et al.* Oxidation of dyes by alkaline-activated peroxymonosulfate [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2016, **142** (4): 04016003.
- [5] Daghrir R, Drogui P, El Khakani M A. Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, **87**: 18-31.
- [6] Wu B D, Yin R, Zhang G Y, *et al.* Effects of water chemistry on

- decolorization in three photochemical processes: Pro and cons of the UV/AA process [J]. *Water Research*, 2016, **105**: 568-574.
- [7] Zhao H Y, Chen Y, Peng Q S, *et al.* Catalytic activity of MOF (2Fe/Co)/carbon aerogel for improving H₂O₂ and ·OH generation in solar photo-electro-fenton process [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **203**: 127-137.
- [8] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **310**: 41-62.
- [9] Antoniou M G, de la Cruz A A, Dionysiou D D. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e⁻ transfer mechanisms [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **96**(3-4): 290-298.
- [10] Yuan R X, Ramjaun S N, Wang Z H, *et al.* Effects of chloride ion on degradation of acid orange 7 by sulfate radical-based advanced oxidation process; implications for formation of chlorinated aromatic compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **196**: 173-179.
- [11] Xu Y, Ai J, Zhang H. The mechanism of degradation of bisphenol A using the magnetically separable CuFe₂O₄/peroxymonosulfate heterogeneous oxidation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **309**: 87-96.
- [12] Akcil A, Karahan A G, Ciftci H, *et al.* Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (*Pseudomonas* sp.) [J]. *Minerals Engineering*, 2003, **16**(7): 643-649.
- [13] Wang Y B, Zhao X, Cao D, *et al.* Peroxymonosulfate enhanced visible light photocatalytic degradation bisphenol A by single-atom dispersed Ag mesoporous g-C₃N₄ hybrid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **211**: 79-88.
- [14] Wang J R, Osterloh F E. Limiting factors for photochemical charge separation in BiVO₄/Co₃O₄, a highly active photocatalyst for water oxidation in sunlight [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(24): 9405-9411.
- [15] 杨再福, 赵晓祥. 环境雌激素对水生动物的影响研究进展 [J]. *生态环境*, 2005, **14**(1): 108-112.
- [16] Chang X X, Wang T, Zhang P, *et al.* Enhanced surface reaction kinetics and charge separation of p-n heterojunction Co₃O₄/BiVO₄ photoanodes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(26): 8356-8359.
- [17] Zhao G X, Jiang L, He Y D, *et al.* Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management [J]. *Advanced Materials*, 2011, **23**(34): 3959-3963.
- [18] Hu P D, Long M C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **181**: 103-117.
- [19] Neta P, Huie R E, Ross A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17**(3): 1027-1284.
- [20] Stan S D, Daeschel M A. 5,5-Dimethyl-2-pyrrolidone-N-oxyl formation in electron spin resonance studies of electrolyzed NaCl solution using 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide as a spin trapping agent [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, **53**(12): 4906-4910.
- [21] Rangelova K, Rice A B, Khajo A, *et al.* Formation of reactive sulfite-derived free radicals by the activation of human neutrophils: an ESR study [J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2012, **52**(8): 1264-1271.
- [22] Maeno S, Zhu Q Q, Sasaki M, *et al.* Monopersulfate oxidation of tetrabromobisphenol A by an iron(III)-phthalocyaninetetrasulfate catalyst coordinated to imidazole functionalized silica particles [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, **400**: 56-63.
- [23] Qin J Y, Zeng H P. Photocatalysts fabricated by depositing plasmonic Ag nanoparticles on carbon quantum dots/graphitic carbon nitride for broad spectrum photocatalytic hydrogen generation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, **209**: 161-173.
- [24] Mitra A, Howli P, Sen D, *et al.* Chattopadhyay. Cu₂O/g-C₃N₄ nanocomposites: an insight into the band structure tuning and catalytic efficiencies [J]. *Nanoscale*, 2016, **8**(45): 19099-19109.
- [25] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(20): 4790-4797.

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)