

目次(卷终)

基于气象条件指数的我国重点区域 PM _{2.5} 和臭氧复合污染气象影响评估	杨欣, 杨元琴, 李红, 高健, 牛军捷, 储王辉, 刘世杰, 陈义珍, 何友江, 赵好希 (6433)
“2+26”城市 PM _{2.5} 与气象因子的尺度依存关系及影响因素分析	吴舒祺, 金团团, 郑冬阳, 顾杨吻, 赵文吉 (6441)
武汉军运会前后大气 PM _{2.5} 化学组分和来源	刘世豪, 孔少飞, 郑煌, 陈楠, 祝波, 祁士华 (6452)
2016~2020年邯郸市冬季 PM _{2.5} 污染特征与来源解析	牛红亚, 高娜娜, 鲍晓磊, 胡伟, 胡偲豪, 吴春苗, 马心怡, 纪晓腾, 樊景森, 王金喜 (6463)
渭南市冬季 PM _{2.5} 化学组成及来源解析	郭景宁, 李小飞, 余锋, 张蕊, 高月, 杨雯 (6474)
长三角城郊冬季 PM _{2.5} 中铵盐的形成过程及来源解析	项妍琨, 曹芳, 张雯洪, 范美益, 章炎麟 (6486)
上海城区硝基芳香族化合物的化学组成及特征分析	杨露, 马英歌, 郁建珍, 吴宇航, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 黄成, 童张法 (6495)
吕梁市 PM _{2.5} 中多环芳烃的来源解析及健康风险评估	牟玲, 刘紫叶, 李杨勇, 李雪梅, 李晓帆, 刘添, 冯传阳, 姜辛 (6508)
广西背景大气中生物质燃烧对碳质气溶胶组成和吸光性的影响	吴星麒, 曹芳, 洪一航, 邢佳莉 (6518)
南京北郊大气棕碳吸光特性、来源及其季节变化特征	陈星州, 崔世杰, 张运江, 先久坤, 王镜雯, 汪俊峰, 盖鑫磊 (6529)
京津冀地区“煤改电”对 PM _{2.5} 污染的健康效益评估	张茹婷, 陈传敏, 刘松涛, 吴华成, 周卫青, 李朋 (6541)
基于化学损耗修正的青岛胶州市环境 VOCs 来源解析	孔翠丽, 吴雨彤, 顾瑶, 宋江邦, 孟赫, 石来元, 刘保双 (6551)
聊城市城区夏季 VOCs 污染特征及来源解析	李万勇, 黄浩瑜, 王艳振, 朱子博, 王一秋, 高艳珊, 彭娜娜, 伦小秀, 黄亮, 冯如帆, 菅月诚, 王强 (6564)
基于三维空气质量模型的淄博市臭氧及前体物来源解析	张馨心, 赵秀颖, 黄凌, 薛金, 卞锦婷, 王杨君, 李莉 (6576)
中国高温下臭氧抑制事件的时空特征及其影响因素	欧林冲, 陈伟华, 伍永康, 吴乐敏, 王雪梅 (6586)
基于无人机的城市大气细颗粒物与臭氧污染探测与溯源研究进展	曲雅微, 王体健, 袁成, 吴昊 (6598)
京津冀地区机动车细颗粒物污染的健康影响分析	郝永佩, 宋晓伟, 宋晓东, 王京伟, 程鹏 (6610)
中国水泥行业通过 CCUS 技术的减排潜力评估	魏宁, 刘胜男, 魏凤, 李小春 (6621)
钢铁行业生命周期碳排放核算及减排潜力评估	宋晓璐, 杜帅, 邓陈宁, 谢明辉, 沈鹏, 赵慈, 陈忱, 刘晓宇 (6630)
珠江三角洲二氧化碳源汇演变特征及驱动因素	胡景心, 沙青娥, 刘慧琳, 张雪驰, 郑君瑜 (6643)
东莞市低碳路径下加速电气化对 CO ₂ 和污染物协同减排影响	吴乐敏, 陈丙寅, 欧林冲, 白玉洁, 刘可旋, 王伟文, 彭勃, 王雪梅 (6653)
县域尺度下长株潭地区城市化与碳排放的关系	刘贤赵, 李阳 (6664)
城市草坪温室气体排放特征及影响因素	陈丽涵, 刘硕, 林溢, 郭娜, 臧昆鹏, 陈圆圆, 李嘉鑫, 邱珊珊, 卿雪梅, 洪海祥, 蒋凯, 熊浩宇, 方双喜 (6680)
双视角下中国畜牧业甲烷排放的温室效应	刘舒乐, 严薇, 高庆先, 马占云 (6692)
中国典型流域有机磷酸酯的污染特征与风险评估	赵江陆, 路海健, 吕佳佩, 杨江涛, 罗莹, 曹渺, 孙善伟, 郭昌胜, 徐建 (6700)
黄河下游悬河段饮用水源地土壤重金属污染、来源及健康风险	彭超月, 任翀, 申浩欣, 王艳锋, 段海静, 王玉龙, 李旭辉, 刘德新, 马建华 (6710)
黄河干流沉积物重金属的赋存形态特征及污染评价	王依滴, 欧阳威, 刘连华, 陆中桂 (6720)
土地利用结构与空间格局对鄱阳湖流域中小河流水质的影响	温嘉伟, 王鹏, 黄高翔, 张华, 聂明华, 丁明军, 折远洋 (6728)
内蒙古典型湖泊水环境特征及水质评价	王欣远, 潘保柱, 王立新, 刘铁军, 廖梓龙, 韩译, 杨子杰 (6744)
锡林河上游雨季降水、河水和地下水转化关系	孙金, 王怡璇, 杨璐, 段利民, 褚少杰, 张桂馨, 张波, 刘廷玺 (6754)
西北盐湖流域地下水水化学特征及控制因素	艳艳, 高瑞忠, 刘廷玺, 房丽晶, 王银龙 (6767)
巴里坤-伊吾盆地平原区地下水污染风险评价	刘钰, 曾妍妍, 周金龙, 闫志云, 白凡 (6778)
亚硫酸氢盐强化微量 Fe ²⁺ 活化过二硫酸盐降解扑热息痛	莫苗婷, 聂淑华, 晏彩霞, 丁明军, 陈诗瑶, 聂明华 (6790)
污泥生物炭活化过一硫酸盐降解环丙沙星	郑大洋, 邹佳丽, 徐皓, 王滕, 石宇翔, 陈永健, 李彬阳, 王亚宜, 冯沁, 吴敏 (6801)
NaHCO ₃ 活化荞麦皮生物炭对碘酸钾的吸附	魏红, 赵江娟, 景立明, 钮金芬, 付冉, 董莹 (6811)
竹基 N、P 共掺杂活性炭的制备及其铜离子吸附性能	王贵龙, 刘艳艳, 江荣源, 李思敏, 林冠峰, 卢贝丽, 黄彪, 陈燕丹 (6823)
西南高山峡谷区植被变化及影响因素分析	赖金林, 齐实, 崔冉冉, 廖瑞恩, 唐颖, 李鹏 (6833)
生物炭施用对农田土壤团聚体及有机碳影响的整合分析	孟艳, 沈亚文, 孟维伟, 王旭清, 李宗新, 刘开昌, 代红翠 (6847)
农田土壤碳循环过程及其量化方法	孙昭安, 朱彪 (6857)
生物炭施用 5 a 后对桂北桉树人工林土壤有机碳组分的影响	牟芝熠, 沈育伊, 曹杨, 王紫卉, 陈运霜, 滕秋梅, 黄科朝, 毛馨月, 徐广平 (6869)
喀斯特地区植被恢复下土壤活性有机碳与碳库管理指数的演变特征	蔡华, 舒英格, 王昌敏, 廖远行, 罗秀龙, 龙慧, 李雪梅 (6880)
中国典型抗生素在环境介质中的污染特征与生态风险评估	陈丽红, 曹莹, 李强, 孟甜, 张森 (6894)
基于 MGWR 的土壤 pH 值空间建模及其影响因素分析	赵明松, 陈宣强, 徐少杰, 邱士其, 王世航 (6909)
某燃煤电厂周边农田土壤重金属污染特征及源解析	张军, 李旭, 刘磊玉, 李雨茹 (6921)
重庆典型在产石化场地土壤污染特征及来源解析	张渝蓉, 罗帅, 陈媛, 曹军, 刘斌, 刘元元 (6933)
高垦殖丘陵区不同类型农用地土壤中抗生素抗性基因分布特征	陈瑞, 程建华, 唐翔宇 (6947)
有机肥配施生物炭对果园土壤反硝化微生物和酶活性的影响	邓正昕, 高明, 熊子怡, 王莹燕, 谢军, 王子芳 (6955)
有机肥处理对旱地红壤细菌群落及玉米生产力的影响	林婷婷, 郑洁, 朱国繁, 梁璐, 杨叶钰萍, 刘佳, 徐勤松, 孙波, 蒋瑞霖 (6965)
微塑料和镉复合污染对狼尾草根际土壤微生物群落结构和功能的影响	段莉阳, 张玉, 任学敏, 李玉英, 张英君, 张浩, 韩辉, 陈兆进 (6973)
设施番茄种植年限对土壤理化性质及微生物群落的影响	赵阳阳, 刘银双, 宋瑶, 张晓旭, 贾振华, 黄亚丽 (6982)
3 种氧化剂对焦化场地多环芳烃的修复效果与土著微生物的响应关系	李伟, 王伟伟, 孟祥宇, 孙英杰, 王亚楠, 李书鹏, 杨乐巍, 刘鹏, 刘渊文 (6992)
河北省不同盐渍化土壤类型的微生物多样性与种群结构	刘银双, 牛宏进, 赵阳阳, 孙宏勇, 陈晓波, 黄亚丽 (7004)
玉米根际微生物氮磷转化的功能基因组学分析	汪香君, 姜美彤, 李森, 倪浩为, 孙波, 梁玉婷 (7014)
外源菌剂联合柠檬酸强化龙葵修复土壤镉污染	王楷, 王丽, 王一钲, 游梦, 梁婷, 邹茸, 范洪黎 (7024)
1 株肠杆菌与硫酸盐联合施用对水稻积累镉的影响	张朴心, 姚俊帆, 刘玉玲, 张威宇, 尹雪斐, 铁柏清 (7036)
《环境科学》第 44 卷(2023 年)总目录	(7045)
《环境科学》征订启事(6507)	
《环境科学》征稿简则(6620)	
信息(6743, 6846, 6856)	

3 种氧化剂对焦化场地多环芳烃的修复效果与土著微生物的响应关系

李伟¹, 王华伟^{1*}, 孟祥宇¹, 孙英杰¹, 王亚楠¹, 李书鹏², 杨乐巍², 刘鹏², 刘渊文²

(1. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛 266520; 2. 北京建工环境修复股份有限公司污染场地安全修复国家工程实验室, 北京 100015)

摘要: 为了探究化学氧化对污染土壤修复过程土著微生物生理生态功能的影响, 以焦化场地多环芳烃 (PAHs) 污染土壤为实验对象, 研究了高锰酸钾、过硫酸钠和臭氧这 3 种氧化剂在不同液固比条件下对 PAHs 的修复效果和土著微生物的响应关系。结果表明, 该焦化场地土壤 $\sum$ PAHs 含量为 $679.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 高锰酸钾和过硫酸钠投加量为 1% 时, 液固比为 6:1 条件下 $\sum$ PAHs (16 种 PAHs) 的去除率最高, 分别为 96.9% 和 95.7%, 而臭氧剂量为 $72 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ 、液固比为 8:1 时 $\sum$ PAHs 的去除率 (82.3%) 最高; 不同液固比条件下低环 PAHs (3~4 环) 的去除率高于高环 PAHs (5~6 环), 去除率最高的是菲和二氢萘; 而对于高环的苯并[a]芘, 仅高锰酸钾对其去除效果较优, 去除率达到 97.4%; 微生物数量分析表明, 土壤微生物数量经高锰酸钾处理后骤降, 由 $10^8 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $10^5 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$, 而过硫酸钠和臭氧处理变化不明显, 数量级未发生显著变化; 微生物群落结构分析表明, 污染原土中 Proteobacteria 占绝对优势, 相对丰度为 99.5%, 高锰酸钾和过硫酸钠处理后微生物多样性显著增加, 多种能够降解 PAHs 的微生物 (如 *Ralstonia* 和 *Acinetobacter* 等) 相对丰度大幅提高; 微生物代谢功能路径分析表明, 化学氧化处理增加了 PAHs 降解菌的相对丰度, 提高了有机物代谢能力。总体而言, 液固比为 6:1 时高锰酸钾处理会显著改变土著微生物数量, 微生物群落结构和 PAHs 降解微生物相对丰度。

关键词: 焦化场地; 多环芳烃 (PAHs); 氧化剂; 修复; 土著微生物

中图分类号: X172; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2023)12-6992-12 DOI: 10.13227/j.hjxx.202301072

Remediation of Three Oxidants on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coking Contaminated Soil and Its Response to Indigenous Microorganisms

LI Wei¹, WANG Hua-wei^{1*}, MENG Xiang-yu¹, SUN Ying-jie¹, WANG Ya-nan¹, LI Shu-peng², YANG Yue-wei², LIU Peng², LIU Yuan-wen²

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China; 2. National Engineering Laboratory for Safety Remediation of Contaminated Sites, Beijing Construction Engineering Environmental Remediation Co., Ltd., Beijing 100015, China)

Abstract: To explore the influences of chemical oxidation on the physiological and ecological functions of indigenous microorganisms during contaminated soil remediation, three oxidants, including KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, and O_3 , were selected to investigate their remediation effects on PAHs and the responses to indigenous microorganisms under different liquid-solid ratios, in this study. The results showed that: when the $\sum$ PAHs concentration was $679.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and the dosage of KMnO_4 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ was 1%, the removal efficiency of $\sum$ PAHs reached up to 96.9% and 95.7% under the liquid-solid ratio of 6:1; for the O_3 treatment, the removal efficiency of $\sum$ PAHs was the highest (82.3%) at the O_3 dosage and the liquid-solid ratio of $72 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ and 8:1, respectively. The removal efficiency of low ring (3-4 rings) PAHs was higher than that of high ring (5-6 rings) PAHs under different liquid-solid ratios. The highest removal efficiencies were observed for phenanthrene and acenaphthene, whereas for benzo[a]pyrene, only the KMnO_4 treatment provided an effective performance, showing the highest removal efficiency of 97.4%. The microbial quantity analysis indicated that the quantity of soil microorganisms in the soil dropped sharply after being treated with KMnO_4 , decreasing from $10^8 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$ to $10^5 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$, whereas it changed only slightly after being treated with $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and O_3 . The community structure analysis showed that Proteobacteria were predominant in the contaminated soil, with the relative abundance of 99.5%. The addition of KMnO_4 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ significantly increased the microbial diversity; in particular, the relative abundance of a variety of microorganisms (such as *Ralstonia* and *Acinetobacter*) that can degrade PAHs was remarkably increased. The analysis of microbial metabolic function pathways revealed that chemical oxidation could simultaneously increase the relative abundance of PAHs-degrading bacteria and improve the ability of organic metabolism. Overall, the KMnO_4 treatment greatly altered the quantity of microorganisms and the structure of the microbial community and the relative abundance of PAHs-degrading microorganisms at the liquid-solid ratio of 6:1.

Key words: coking site; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); oxidant; remediation; indigenous microorganism

焦化行业与工业发展息息相关, 在工业发展最为迅速的 21 世纪初, 我国焦化厂数量和焦炭产量快速增长^[1]. 截至 2018 年中国焦炭产量达 $4.4 \times 10^8 \text{ t}$, 约占全球煤炭消费量的 67.0%^[2]. 然而, 焦炭的生产过程中会伴随多种有机污染物的产生^[3]. 多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类亲脂疏水性有机污染物^[4], 是焦化场地污染土壤中

的典型污染物, 大多分布于焦炉煤气厂、精炼厂和其他化工场所^[5,6]. Zhang 等^[7]对广东省松山焦化厂

收稿日期: 2023-01-11; 修订日期: 2023-02-21

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFC1807905)

作者简介: 李伟 (1995~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污染场地修复, E-mail: liwei19952022@163.com

* 通信作者, E-mail: wanghuawei210@163.com

进行取样研究,发现土壤中 $\sum$ PAHs 含量高达 $1\,146.4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Liao 等^[8]研究发现北京市某大型钢厂区域内土壤 $\sum$ PAHs 含量最高为 $1\,428.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 此外, Gou 等^[9]也发现北京市某废弃炼钢厂土壤中 $\sum$ PAHs 含量高达 $426.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 因 PAHs 具有致畸、致癌和致突变等特性^[10], 焦化场地污染土壤必须经过修复治理,方可进行开发利用.

目前,焦化场地 PAHs 污染土壤的修复方法主要包括淋洗、化学氧化、热脱附和生物修复技术等^[11~14]. 热脱附技术具有效率高、修复周期短和适用性广等优点,但处理成本较高,且修复效果受温度、污染物含量和土壤类型等^[15]多种因素影响. 有研究表明,黏土颗粒易发生团聚作用或受热板结,导致其内部难以被加热,热脱附修复效率低^[16]. 淋洗技术主要是利用淋洗剂将土壤中的污染物溶解,从而达到洗脱污染物的效果,但处理成本较高、易二次污染和对高环 PAHs 淋洗效果较差^[17]. 生物修复中的微生物修复技术,可实现 PAHs 的完全降解,同时具有成本低、环境扰动小和可就地处理等优点,被认为是经济、安全和环保的 PAHs 修复技术,然而,单独微生物修复处理的修复周期长,不适于高含量 PAHs 污染土壤^[18]. 化学氧化技术是利用氧化剂的氧化作用将土壤中有机污染物转化为毒性更小或无毒的物质. 化学氧化技术具有效率高、周期短和适用多种污染物等优点^[19]. 常用的化学氧化剂包括过氧化氢^[20]、芬顿试剂^[9]、高锰酸盐^[21]、过硫酸盐^[22]和臭氧^[23]等. 对比国内外研究可知,虽然化学氧化技术相对其他技术效果更理想,但在实际修复中发现不同类型氧化剂对 PAHs 的修复效果差别较大,部分氧化剂仅在高剂量时才能满足修复目标,但这样不仅会造成处理成本递增,也会引发其他问题^[24]. 有研究表明^[25],高锰酸钾氧化处理时会降低土壤的渗透性,进而使土壤质量退化.

鉴于化学氧化技术成本较高和二次污染问题,有科研人员采用化学氧化联合微生物修复技术,即利用化学氧化技术将污染物降至较低水平,再利用微生物进一步降解 PAHs 以实现其完全去除^[26,27]. 该方式不仅避免氧化剂高量添加的同时还可以明显提高 PAHs 修复效果,起到“1 + 1 > 2”的效果. Liao 等^[28]将化学氧化与生物菌剂联合使用发现,芬顿、高锰酸钾和过硫酸盐等氧化剂先降低了土壤中的 PAHs 含量,生物刺激后的微生物将进一步降解残留的 PAHs,显著提高了 PAHs 的修复效果. 土著微生物作为土壤生物的重要组成部分,对污染物生物降解起到至关重要的作用. 然而,基于现在研究报

道,氧化剂对土著微生物生理生态功能的影响尚未形成统一论. 例如, Liu 等^[29]、Liao 等^[28]和 Gou 等^[22,27]等研究表明,化学氧化仅暂时降低微生物活性,可通过生物刺激的方式恢复微生物对污染物的降解能力. 但 Liao 等^[30]研究发现,化学氧化处理后可培养的土著微生物数量由 $10^4\text{ CFU}\cdot\text{g}^{-1}$ 降至几乎为 0,且 15 d 内微生物数量级未能恢复. 此类现象主要有两方面原因:一是污染物种类、氧化剂种类和投加量的差异;二是多数研究在不同的土壤类型和环境条件下完成,缺少相同条件下修复效果有效对比分析. 因此,在现有研究的基础上,需要对不同氧化剂处理过程 PAHs 修复效果与土著微生物数量和生理生态响应关系进行系统研究.

本文以高锰酸钾、过硫酸钠和臭氧为氧化剂,以我国某焦化场地污染土壤为对象,研究不同液固比下各氧化剂对 PAHs 的修复效率,并分析修复前后焦化土著微生物数量、群落结构、多样性及代谢功能的变化规律,探讨 PAHs 的修复效果与土著微生物生理生态功能的响应关系,以期对焦化场地污染土壤的化学氧化-微生物修复提供理论指导和数据支撑.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤取自山西省某焦化厂污染场地. 所取土样经去除杂质混合均匀后置于 4°C 冰箱内保存待处理,用于微生物分析的样品置于 -80°C 下保存. 土壤基本理化性质: 含水率为 11.1%, pH 为 8.3, ω (有机质) 为 $38.9\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 电导率为 $197.8\text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ω (Mn) 为 $678.7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ω (Fe) 为 $10.5\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 16 种 PAHs ($\sum$ PAHs) 含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) 分别为: 萘 0.2; 苊烯 10.3; 二氢苊 248.0; 苊 177.0; 菲 183.0; 蒽 22.1; 荧蒽 13.9; 芘 10.1; 苯并[a]蒽 2.9; 䓑 2.9; 苯并[b]荧蒽 3.1; 苯并[a]芘 1.3; 茚并[1,2,3-cd]芘 1.9; 苯并[k]荧蒽 1.1; 二苯并[a,h]蒽 0.4; 苯并[ghi]芘 0.9. $\sum$ PAHs 含量为 $679.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 根据《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600-2018),该污染场地土壤中苯并[a]芘含量超标 2.4 倍,且 $\sum$ PAHs 含量较高.

1.2 实验设计

为了探究氧化剂在不同液固比下对焦化土壤中 PAHs 的去除效率以及对土著微生物生理生态功能的影响,结合相关研究报道,选取 3 种氧化剂——高锰酸钾^[31]、过硫酸钠^[26]和臭氧^[23],在相同的反应条

件下,每组设3个平行样.具体操作:取150 g污染土壤于2 L烧杯中,按液固比(质量比,下同)6:1、7:1和8:1分别加入去离子水900、1 050和1 200 mL,调制为泥浆体系,再按照不同比例投加高锰酸钾或过硫酸钠(见表1).以污染原土为对照组(CK),将各实验组样品置于搅拌器中搅拌($600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$),使氧化剂与污

染物充分反应,于室温下搅拌24 h.对于臭氧实验组,采用间歇曝气的方式,每30 min内曝气10 min,臭氧流量为 $72\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$,反应2 h.定期取样,于 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下离心20 min,固液分离,测定水和土壤中PAHs含量.部分土壤样品置于 -80°C 冰箱保存,用于微生物数量和群落结构分析.

表1 实验设计和处理组

Table 1 Experimental design and three treatments

名称	简写	试剂	剂量(以土壤质量计)	液固比
高锰酸钾	PP	KMnO ₄	KMnO ₄ :1%,1.5 g	6:1、7:1和8:1
过硫酸钠	PS	Na ₂ S ₂ O ₈ (FeSO ₄ 活化)	Na ₂ S ₂ O ₈ :1%,1.5 g (Na ₂ S ₂ O ₈ :FeSO ₄ =1:1)	6:1、7:1和8:1
臭氧	O ₃	O ₃	$72\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$	6:1、7:1和8:1

1.3 分析方法

1.3.1 土壤样品中 PAHs 含量的测定

样品预处理采用索氏提取法,使用 $V_{\text{二氯甲烷}}:V_{\text{丙酮}}=1:1$ 的混合溶剂控制回流速度为 $4\sim6\text{次}\cdot\text{h}^{-1}$,提取18 h,然后通过氮吹浓缩至小于2 mL,硅胶柱净化后再浓缩至小于1 mL.加入内标储备液(使用二氯甲烷和正己烷,按1:1稀释)后,定容至1 mL待测. PAHs含量采用气相色谱-质谱法(GC-MS,8890/5977B安捷伦,美国)测定.色谱条件:进样量1.0 μL ;进样口温度 280°C ,不分流;柱流量 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.柱温: 35°C 开始,保持2 min;以 $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 150°C ,保持5 min;以 $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 290°C ,保持2.0 min. PAHs的定量方法为采用内标法,标线范围为 $1\sim20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.16种PAHs的回收率:萘,87.3%;苊烯,86.4%;二氢苊,94.9%;芴,92.9%;菲,89.1%;蒽,92.2%;荧蒽,88.0%;芘,103.0%;苯并[a]蒽,88.9%;䓛,92.6%;苯并[b]荧蒽,76.4%;苯并[a]芘,89.2%;茚并[1,2,3-cd]芘,80.3%;苯并[k]荧蒽,101.0%;二苯并[a,h]蒽,79.6%;苯并[ghi]芘,73.6%.

1.3.2 微生物 DNA 提取和高通量测序

取样后,1 d内提取土壤DNA,分析样品微生物多样性、群落结构及代谢功能变化.采用Mobio Power Soil DNA Isolation kit试剂盒对土壤样品进行DNA提取,提取的DNA样品浓度和纯度采用超微量分光光度计进行检测.细菌16S rRNA基因的扩增区域为V3~V4区,扩增引物为341F(5'-CCTACGGGNGGCWGCAG-3')和805R(5'-GACTACHVGGGTATCTAATCC-3').PCR反应条件:预变性 94°C ,3 min $\rightarrow$ 5个循环(变性 94°C ,30 s $\rightarrow$ 退火 45°C ,20 s $\rightarrow$ 延伸 65°C ,30 s) $\rightarrow$ 20个循环(变性 94°C ,20 s $\rightarrow$ 退火 55°C ,20 s $\rightarrow$ 延伸 72°C ,30 s) $\rightarrow$ 再延伸 72°C ,5 min.采用Illumina MiSeq 2 $\times$ 250 bp平台进行测

序.此外,细菌数量变化采用荧光定量PCR法.细菌16S rRNA引物为1369F(CGGTGAATACGTTTCYCGG)和1492R(GGWTACCTTGTTACGACTT).

1.3.3 统计分析

利用SPSS 20.0单因素方差分析(LSD事后多重比较法)进行多样本组间差异性分析.

2 结果与讨论

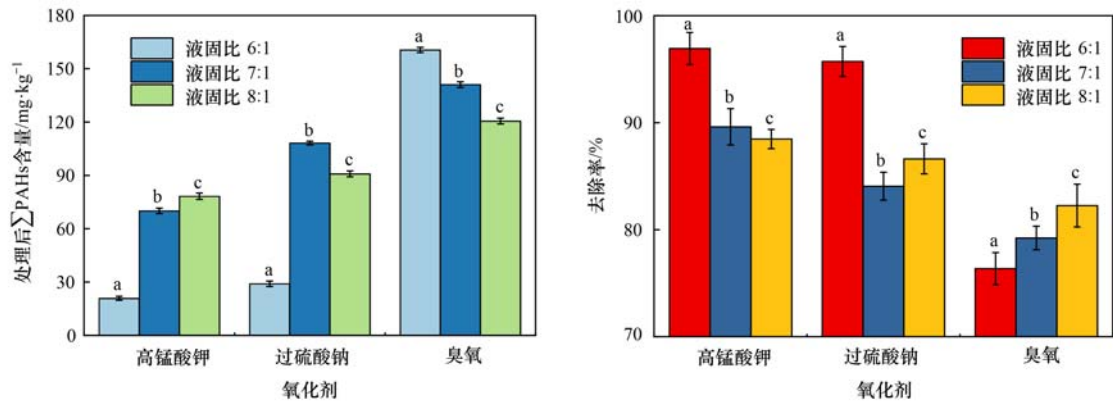
2.1 不同液固比条件下各氧化剂对 PAHs 的去除

不同液固比条件下各氧化剂对PAHs的去除效果见图1和图2.以高锰酸钾为氧化剂时,液固比为6:1条件下其对 $\sum$ PAHs的去除率为96.9%, $\sum$ PAHs含量降至 $20.8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而在液固比为7:1和8:1条件下 $\sum$ PAHs含量降至 $70.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $78.3\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,去除率分别为89.6%和88.5%.此外,在液固比分别为6:1、7:1和8:1时,高锰酸钾对9种PAHs的去除率分别为77.6%~100.0%、65.5%~97.1%和25.0%~85.5%,最高去除率出现在液固比6:1时的菲(3环),而在液固比为8:1时二苯并[a,h]蒽(6环PAHs)的去除率最低(图2).以过硫酸钠为氧化剂时 $\sum$ PAHs的去除率较高锰酸钾偏低,液固比为6:1时其去除率为95.7%,此时残余 $\sum$ PAHs含量为 $29.0\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;而在液固比为7:1和8:1时残余 $\sum$ PAHs含量均有所增加,但未随液固比的增加而增加.然而,臭氧对PAHs的去除效果呈现不同趋势, $\sum$ PAHs的去除率随液固比的升高而逐渐升高.

对比分析可知,高锰酸钾和过硫酸钠均在液固比为6:1时对PAHs的去除率达到最高,可能是因为随液固比的升高,氧化剂与土壤样品的接触面积逐渐减小,氧化剂被稀释,氧化能力降低,这与Chen

等^[32]研究的结果相一致. 此外, 上述 2 种氧化剂对 9 种 PAHs 的去除中, 去除率最高的是低环的非或二氢苊, Gou 等^[9]研究也发现, 尽管添加的氧化剂种类和剂量不同, 但 PAHs 中去除率最高的仍是 3 环的非或二氢苊. 然而, 臭氧对 PAHs 的去除效果呈现不同趋势, 即液固比越高, 其对 PAHs 的去除效率越高. 当臭氧氧化 PAHs 时, 存在化学氧化过程以及臭氧与污染物在不同相中的传质过程, 且这两种过程相互影响. 臭氧需要经气-液界面由空气传递到水相中, 再经过固液界面进入土壤中对

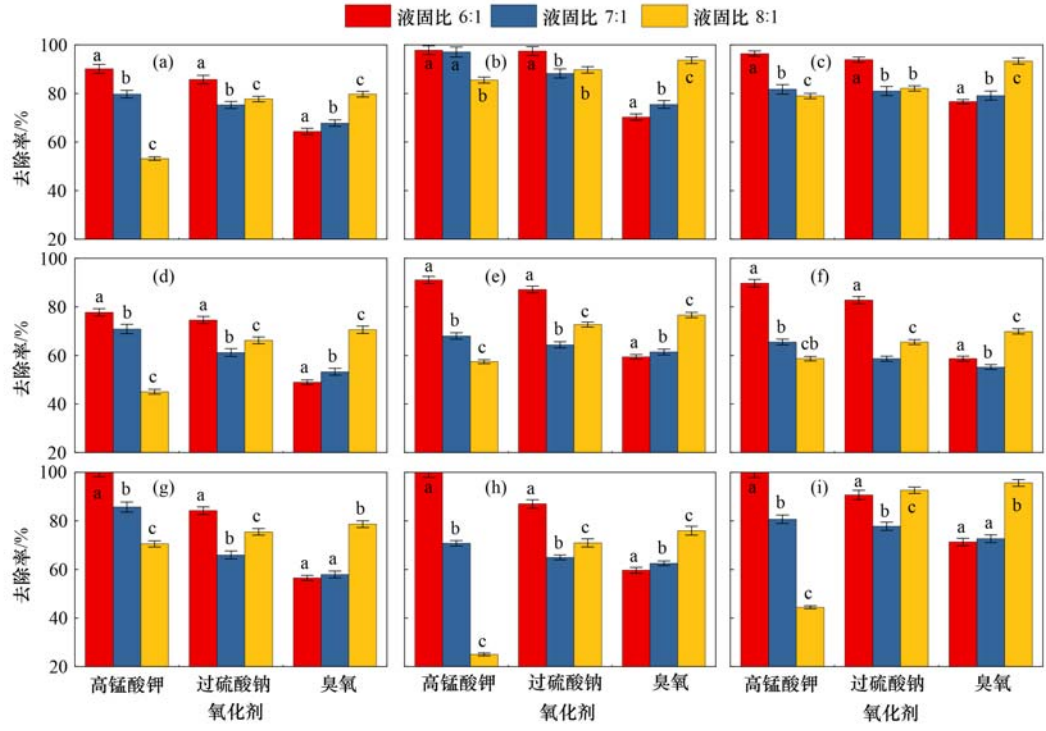
PAHs 进行氧化, 而且吸附于土壤颗粒的 PAHs 也会经过固-液界面由土壤传递到水相中, 在水相中进行氧化降解, 当液固比增加时, 含水率增加, 气-固界面接触面积减少, 土壤孔隙中的臭氧消耗量减少, 臭氧分子平均线流速率增加, 穿透能力更强, 臭氧会获得更好的传质过程^[33]. 此外, Tamadoni 等^[23]研究也发现, 在臭氧流量为 $4.2 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 通过增加水的体积可提高其对污染物的去除效果, 其中蒽和菲的去除率分别由 57.0% 和 80.2% 分别提高到 72.0% 和 96.0%.



不同小写字母表示处理间差异显著 ($P < 0.05$), 相同小写字母表示处理间差异不显著 ($P \geq 0.05$), 下同

图 1 不同液固比下各氧化剂处理后 $\sum$ PAHs 含量及其去除率

Fig. 1 Changes in $\sum$ PAHs concentration and removal efficiency with different liquid-solid ratios and oxidants



(a) 范萘, (b) 二氢苊, (c) 菲, (d) 蒽, (e) 苊, (f) 苯并[a]苊, (g) 苯并[a]苊, (h) 二苯并[a,h]苊, (i) 苯并[ghi]苊

图 2 不同液固比下各氧化剂处理后 9 种 PAHs 的去除率

Fig. 2 Removal efficiency of nine PAHs with different liquid-solid ratios and oxidants

2.2 不同氧化剂在不同液固比条件下对 PAHs 的去除效果

不同氧化剂在不同液固比条件下对土壤 PAHs 的去除率如图 3 和图 4 所示. 3 种氧化剂氧化能力强弱表现为: 高锰酸钾 > 过硫酸钠 > 臭氧. 在液固比为 6:1 时, 高锰酸钾和过硫酸钠对 $\sum$ PAHs 的去除率分别为 96.9% 和 95.7%, 而此时臭氧对 $\sum$ PAHs 的去除率仅为 76.4%. 对于不同类型的 PAHs, 3 种氧化剂表现出了不同的去除效果, 高锰酸钾对 PAHs 一直保持最高的去除率, 特别是对二氢萘的去除率达到了 97.8%. 值得注意的是, 高锰酸钾对苯并[a]芘的去除率为 100.0%, 明显高于其他两种氧化剂 (图 4). 在液固比为 7:1 时, 高锰酸钾对 $\sum$ PAHs 依然具有较高的去除率, 为 89.6%, 过硫酸钠和臭氧次之. 此时, 高锰酸钾对二氢萘的去除率为 97.1%, 而对于高环的苯并[a]芘的去除率仍可达到 85.7%. 在液固比为 8:1 时, 臭氧对 PAHs 的去除率

有所提升, 略高于高锰酸钾和过硫酸钠, 而且对不同类型 PAHs 均具有较好的去除效果, 特别是对低环 PAHs, 臭氧对二氢萘的去除率达到了 93.7%.

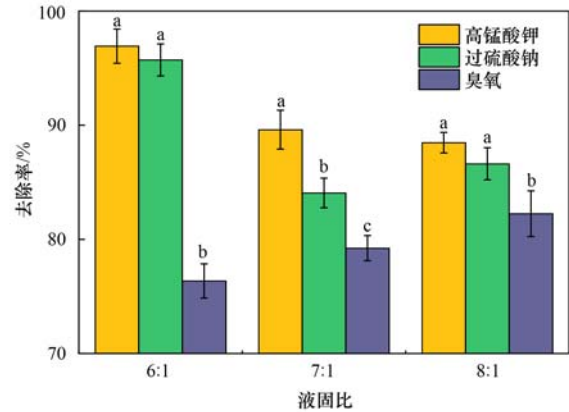
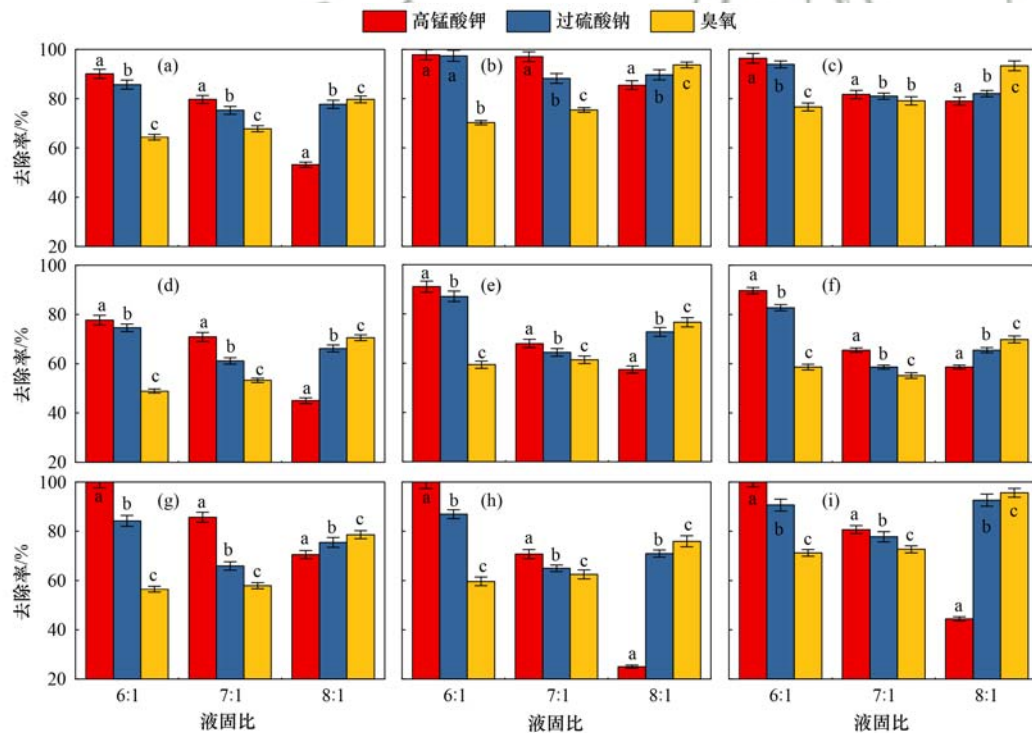


图 3 3 种氧化剂在不同液固比下对 $\sum$ PAHs 的去除效率

Fig. 3 Removal efficiency of $\sum$ PAHs after treatments with three oxidants



(a) 萘, (b) 二氢萘, (c) 菲, (d) 荧蒽, (e) 芘, (f) 苯并[a]蒽, (g) 苯并[a]芘, (h) 二苯并[a,h]蒽, (i) 苯并[ghi]芘

图 4 3 种氧化剂在不同液固比下对 9 种 PAHs 的去除效率

Fig. 4 Removal efficiency of nine PAHs after treatments with three oxidants

在低液固比时, 高锰酸钾对土壤 PAHs 去除效率最高. Boulangé 等^[21]研究发现, 对于焦化土壤中 PAHs 的去除效率, 高锰酸钾比类 Fenton 要显著提高, 前者降解率为 58.0%, 而后者仅为 14.0%. 也有研究认为, 高锰酸钾是一种较为稳定的氧化剂, 其可以在土壤中留存数月, 这就允许其更好地扩散运输到土壤颗粒中直接与 PAHs 接触使其氧化降解^[21].

Biache 等^[34]研究发现, 芬顿和类芬顿所产生的羟基自由基($\text{HO}\cdot$)反应速率很快, 具有非选择性, 容易被其他物质所消耗, 限制了其对 PAHs 的氧化能力. 此外, 对比可知, 过硫酸钠对 PAHs 的去除效果介于高锰酸钾和臭氧之间, 其对于 PAHs 的氧化降解主要是依靠 Fe^{2+} 激活过硫酸钠产生的过硫酸盐自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$). 理论上过硫酸钠用量越大以及活化后

自由基浓度越高,对于 PAHs 的去除效果就越好,但 Gou 等^[26]研究发现,当过硫酸钠用量从 1.0% 增至 3.0% 时,其对 PAHs 的去除率有明显提高,但是当用量继续增加时(如 6.0% 或 10.0%),PAHs 的去除率未出现大幅提高.可见,随过硫酸钠投加量增加,并不意味着 PAHs 的去除效率也随之增加.此外,Liang 等^[35]研究也发现,有机污染物降解和过硫酸钠的消耗几乎是同时发生的,在过量 Fe^{2+} 存在下 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的竞争降低了有机污染物的降解效率.

2.3 不同氧化剂处理后液相中 PAHs 残留量

不同液固比条件下氧化处理后上清液 PAHs 残留量如表 2 所示.由表 2 可知,对照组(去离子水)处理时 16 种 PAHs 含量都低于检出限,符合 PAHs 亲脂疏水的特性.高锰酸钾处理时,仅有 3 环的萘烯、二氢萘、芴、菲和蒽有微量的溶出,而其他低环(如萘)或高环[如 芘、苯并(a)芘和苯并(k)荧蒽等]PAHs 均未检出.除萘烯和芴在液固比 8:1 时残

留率为 1.1% 和 1.6% 外,其余几种 3 环 PAHs 的残留率均低于 1%. 相比而言,过硫酸钠和臭氧处理时,变化规律与高锰酸钾相一致,仅检测出 3 环 PAHs,但残留率略高于高锰酸钾实验组.过硫酸钠处理时,二氢萘在液固比为 6:1 和 8:1 时残留率为 2.3% 和 5.7%;而臭氧处理时,二氢萘在液固比 6:1、7:1 和 8:1 分别为 1.8%、1.8% 和 1.3%.可以看出,虽然 PAHs 具有亲脂疏水性,但在化学氧化修复过程中,氧化剂的存在可能会削弱 PAHs 与土壤基质表面形成的吸附键键能,导致表面张力降低,促使部分疏水性弱的 PAHs 从土壤中脱附解吸,从而转移到液相^[36].此外,土壤性质、有机质组成和污染物含量的差异也在很大程度上会影响 PAHs 降解效果和反应机制,导致 PAHs 的辛醇-水分配系数发生变化,导致部分 PAHs 释放进入溶液体系.然而,以上残留的 PAHs 仅为部分易降解的 PAHs,而非高毒且难降解的 PAHs[如苯并(a)芘和苯并(k)荧蒽等],且残留率相对较低.

表 2 不同氧化剂处理后滤液中 PAHs 残留率¹⁾/%

PAHs 种类	CK(去离子水)			高锰酸钾			过硫酸盐			臭氧		
	6:1	7:1	8:1	6:1	7:1	8:1	6:1	7:1	8:1	6:1	7:1	8:1
萘	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
萘烯	n. d.	n. d.	n. d.	0.1	0.8	1.1	0.6	1.4	0.6	0.6	0.8	0.6
二氢萘	n. d.	n. d.	n. d.	0.2	0.3	0.8	2.3	0.4	5.7	1.8	1.8	1.3
芴	n. d.	n. d.	n. d.	0.1	0.2	1.6	0.5	1.4	1.2	0.3	0.4	0.8
菲	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	0.1	0.2	0.3	0.2	0.5	0.4	0.4	0.5
蒽	n. d.	n. d.	n. d.	0.4	0.2	0.6	0.2	0.6	0.2	0.4	0.4	0.4
荧蒽	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
芘	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
苯并[a]蒽	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
蒾	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
苯并[b]荧蒽	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
苯并[a]芘	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
茚并[1,2,3-cd]芘	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
苯并[k]荧蒽	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
二苯并[a,h]蒽	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
苯并[ghi]芘	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

1) n. d. 表示未检出,6:1、7:1 和 8:1 表示液固比分别为 6:1、7:1 和 8:1

2.4 微生物数量变化

3 种氧化剂氧化过程中土壤中微生物数量变化见图 5.

由图 5(a) 可知,氧化前土壤中微生物数量为 $2.02 \times 10^8 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$,经高锰酸钾氧化后,在 3 种不同液固比条件下都骤降为 $10^5 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$,表明高锰酸钾在氧化降解 PAHs 的同时也对土壤中的微生物产生了不利影响.一方面,高锰酸钾投加会迅速改变微生物的正常生长环境,特别是 pH 值和氧化还原电位,对微生物的正常生长和代谢功能产生抑制作用.另外,高锰酸钾还可能破坏微生物的细胞膜,导

致微生物死亡的现象^[37]. Sutton 等^[38]研究表明,高锰酸盐处理后的土壤活菌数明显降低.经过硫酸钠氧化后的土壤中微生物数量略有上升但变化幅度不大[图 5(b)],大部分都处在 $10^8 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,仅在液固比为 7:1 时,氧化时间为 24 h 时微生物数量降低到了 $7.5 \times 10^8 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$.此外,经过臭氧氧化后的土壤中微生物数量会出现先上升后下降的趋势,除在液固比为 6:1,第 50 min 和 120 min 的微生物数量为 $1.9 \times 10^7 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.9 \times 10^7 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$,其余均在 $10^8 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,变化幅度甚微.相比而言,过硫酸钠和臭氧处理后的土

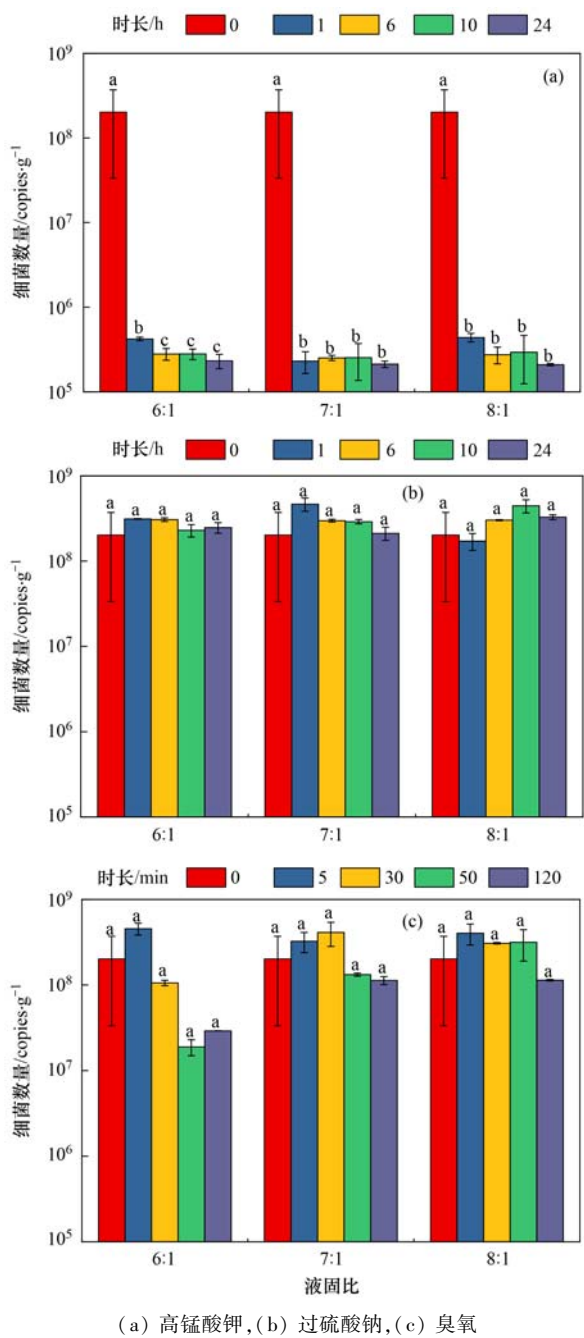


图5 不同氧化剂处理时土壤微生物数量变化

Fig. 5 Changes in bacterial quantity with different oxidants

壤中微生物数量变化不明显,说明过硫酸钠和臭氧并未对土壤中微生物的生长环境造成剧烈的影响,未造成微生物数量骤降.在泥浆体系中,土壤颗粒可作为土著微生物的“掩体”,免于氧化剂的毒害作用,还有利于微生物的生长繁殖,导致微生物数量略有上升. Medina 等^[39]研究表明,尽管化学氧化可以降低微生物活性,但影响程度有限. Liao 等^[30]研究也表明,随着化学氧化剂的添加,土壤中原生微生物的数量先减少后增加.活性过硫酸盐和芬顿试剂处理 7 d 后,微生物开始呈指数增长;而类芬顿和高锰酸钾处理的本土微生物在 10 d 后开始缓慢生长.

2.5 微生物多样性和群落结构变化

Alpha 多样性可以反映微生物群落的丰富度和多样性,在不同液固比条件下不同氧化剂处理后微生物群落 Alpha 多样性指数如表 3 所示.所有样品的覆盖率均达到了 0.99,说明此次测序结果覆盖了绝大多数细菌序列,可以反映出样品中微生物群落的真实情况.以 97.0% 相似度为划分依据,3 种氧化剂处理后样品的 OTUs 在液固比 6:1 条件下均增加.经 3 种氧化剂处理后, Ace 和 Chao1 指数全部高于 CK,说明微生物群落丰富度增加.特别是在液固比为 6:1 时,除过硫酸钠外,其余两种氧化剂的 Ace 和 Chao1 指数均达到最高.此外,经高锰酸钾和过硫酸钠处理后呈现出 Shannon-Wiener 指数升高, Simpson 指数降低,表明微生物群落多样性升高.而臭氧处理后的样品中, Shannon-Wiener 和 Simpson 指数与 CK 相比变化不大.结果表明,高锰酸钾和过硫酸钠处理后微生物群落结构发生了演替.

不同氧化剂处理前后污染土壤中微生物群落结构变化如图 6 所示.

门水平上的微生物群落结构变化见图 6(a). CK 中 Proteobacteria(变形菌门)占绝对优势,相对丰度为 99.5%. Chi 等^[40]也发现, Proteobacteria 是

表3 不同氧化剂处理前后微生物群落 Alpha 多样性指数的变化¹⁾

Table 3 Changes in bacteria α-diversity index before and after oxidation treatments

实验组	液固比	个数	OTUs	Ace 指数	Chao1 指数	Simpson 指数	Shannon 指数	Coverage 指数
CK	—	51 039	115	202	173	0.28	1.81	0.99
	6:1	41 676	705	711	721	0.12	3.78	0.99
	7:1	36 644	217	525	373	0.12	2.63	0.99
PP	8:1	41 928	109	205	200	0.12	2.51	0.99
	6:1	42 075	566	572	580	0.10	3.66	0.99
	7:1	49 449	428	531	514	0.18	2.37	0.99
PS	8:1	47 192	675	725	726	0.09	3.49	0.99
	6:1	30 408	240	683	490	0.26	1.86	0.99
O ₃	7:1	28 529	98	321	310	0.27	1.82	0.99
	8:1	66 333	113	210	193	0.27	1.81	0.99

1) “—”表示未设置液固比

PAHs 污染土壤中的优势菌群. 这些微生物相对丰度较高的原因可能是在长时间的土壤污染过程中, 污染土壤中的微生物由于基因突变而转化为 PAHs 降解物^[41,42], 继而在污染环境中富集^[43]. 3 种氧化剂处理后, Proteobacteria 的相对丰度仅在高锰酸钾和过硫酸钠的个别处理组有所降低. 在液固比为 6:1 时, 高锰酸钾处理后 Proteobacteria 的相对丰度降至 69.3%, 而 Firmicutes (厚壁菌门) 和 Bacteroidetes (拟杆菌门) 的相对丰度分别增至 7.2% 和 9.5%. 过硫酸钠处理后, 在液固比为 6:1 和 8:1 时, Proteobacteria 的相对丰度分别降至 78.4% 和 68.6%, 而 Firmicutes 和 Bacteroidetes 的相对丰度有所增加. Song 等^[44] 在研究零价铁活化过硫酸钠处理 PAHs 污染土壤时也发现土壤中 Firmicutes 相对丰度显著增加. Filippidou 等^[45] 研究也发现, Firmicutes 能够在各种极端恶劣的条件下生长. Proteobacteria 相对丰度的降低可能是由于相对丰度较高的微生物在氧化剂作用下被钝化导致的.

纲水平上的微生物群落结构变化见图 6(b). CK 以 Gammaproteobacteria (γ -变形菌纲)、Betaproteobacteria (β -变形菌纲) 和 Alphaproteobacteria (α -变形菌纲) 为主, 总相对丰度达到了 99.5%. Czarny 等^[46] 研究发现, 重金属和 PAHs 复合污染是 Gammaproteobacteria 富集的主要诱因. 经高锰酸钾处理后, 仅当液固比为 6:1 时微生物的相对丰度变化较明显, Gamaproteobacteria 的相对丰度由 69.5% 降至 3.4%, 而 Betaproteobacteria 和 Alphaproteobacteria 的相对丰度则分别增至 39.5% 和 25.1%; 并且 Clostridia 和 Bacteroidia 的相对丰度也分别升至 5.2% 和 4.5%. 经过硫酸钠处理后, 在液固比为 8:1 时, Bacilli 和 Actinobacteria 的相对丰度分别升至 11.4% 和 7.4%. 然而, 以臭氧为氧化剂时, 各实验组微生物群落相对丰度变化不明显.

属水平上微生物的群落结构变化见图 6(c). CK 中 *Pseudomonas* (假单胞菌属)、*Achromobacter* (无色杆菌属) 和 *Pseudoxanthomonas* (假黄色单胞菌属) 为优势菌属. 当高锰酸钾处理后, 液固比为 6:1 时优势菌属 *Ralstonia* (罗尔斯通菌属)、*Phenylobacterium* (假苯基杆菌属) 和 *Sphingomonas* (鞘氨醇单胞菌属) 的相对丰度增加, 分别为 31.2%、10.8% 和 6.5%, 而在液固比为 7:1 和 8:1 时, *Achromobacter*、*Acinetobacter* (不动杆菌属)、*Rhizobium* (根瘤菌属) 和 *Massilia* (马赛菌属) 的相对丰度大幅升高, 特别是 *Acinetobacter* 的相对丰度分别增至 27.5% 和 31.0%. 经过硫酸钠处理后, 在液固比为 6:1 时, *Ralstonia* 和 *Phenylobacterium* 的相对丰

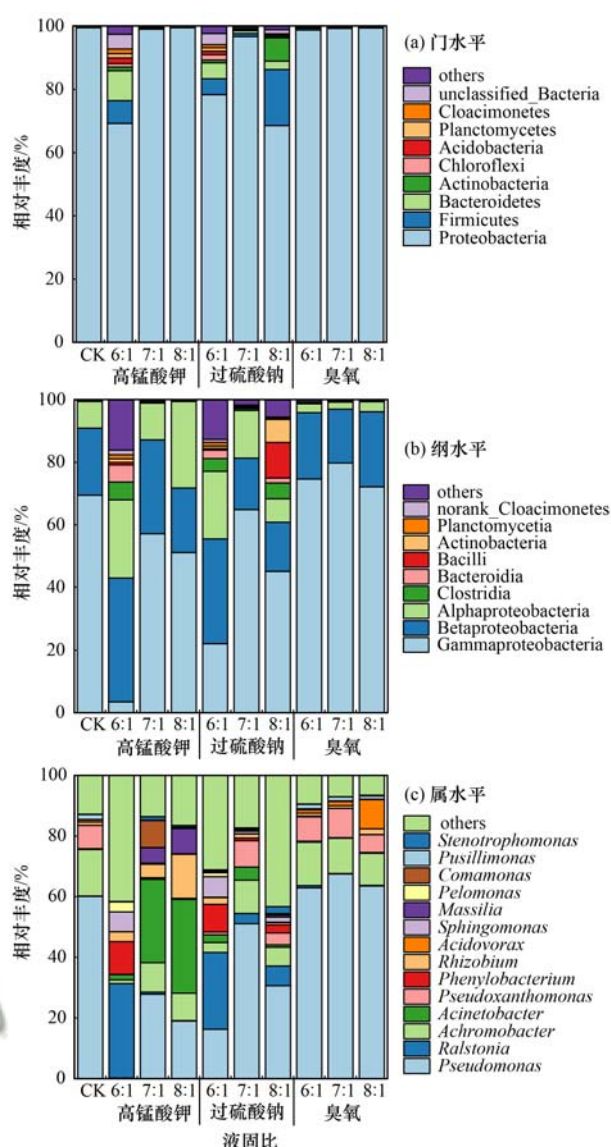


图 6 土壤微生物群落结构组成变化

Fig. 6 Changes in bacterial species at phylum, class, and genus levels

度分别增至 25.3% 和 9.1%; 在液固比为 7:1 时, *Ralstonia* 和 *Acinetobacter* 的相对丰度分别增至 3.4% 和 4.3%, 其余菌属相较于原土的变化幅度不大.

然而, 以臭氧为氧化剂进行处理时, 除在液固比为 8:1 时 *Acidovorax* (食酸菌属) 的相对丰度增至 9.6% 外, 其余菌属的相对丰度变化甚微. 有研究表明, 土壤中微生物生理生态功能变化对于其土壤功能的恢复以及后续生物处理至关重要. 土壤微生物种类的增加有助于后续生物处理, 特别是土著微生物. 有研究表明, 单一氧化处理无法满足修复要求, 后续辅以生物修复是经济有效的处理方式^[47]. 相比而言, 土著微生物是生物降解 PAHs 的最佳选择. 因此, 土著微生物种类的增加有助于后续的生物处理. 有学者从污染土壤中分离出多株 PAHs 降解菌株,

如 *Ralstonia* sp. strain M1 和 *Ralstonia* sp. U2^[47,48]. Jiang 等^[49] 利用筛选的 *Acinetobacter* 降解茈和其他 PAHs, *Acinetobacter* 在 PAHs 和重金属共污染体系中起着至关重要的作用^[45]. 此外, Deng 等^[50] 分离出的 *Achromobacter* sp. HZ01 对蒽、菲和茈的去除率分别为 29.8%、50.6% 和 38.4%. Zhang 等^[51] 分离获得的 *Achromobacter denitrificans* strain PheN1 菌属能够完全降解菲. 总体而言, 高锰酸钾和过硫酸钠氧化处理不仅能够有效降解 PAHs, 也能够改变微生物群落结构.

2.6 微生物代谢功能的变化

基于 KEGG 数据库对土著微生物的代谢功能进行了预测, I 级注释水平中功能的相对丰度最高的是代谢 (metabolism, 47.7% ~ 49.5%), 其次是环境信息 (environmental information processing, 14.5% ~ 18.2%)、遗传信息 (genetic information processing, 14.0% ~ 16.5%) 和未分类 (unclassified, 13.7% ~ 14.5%). 当液固比为 6:1 时, 高锰酸钾处理样品代谢的相对丰度由 CK 的 47.7% 提高到 49.5%, 过硫酸钠和臭氧处理样品代谢的相对丰度分别为 49.2% 和 47.9%. 如图 7 所示, 在 II 级注释水平的各类代谢途径中, 氨基酸代谢 (amino acid

metabolism) 和碳水化合物代谢 (carbohydrate metabolism) 的相对丰度分别为 10.4% ~ 10.6% 和 8.8% ~ 9.6%, 其次是能量代谢 (energy metabolism, 4.9% ~ 5.4%) 和异源有机物降解代谢 (xenobiotics biodegradation and metabolism, 3.6% ~ 4.7%). 碳水化合物代谢和其他次级代谢产物的生物合成相对丰度高于 CK.

由于生物修复一直作为化学氧化后的二次处理技术, 碳水化合物代谢和异源有机物降解代谢是 PAHs 生物降解过程中最重要的过程. 因此, 进一步分析了 III 级注释水平上碳水化合物代谢和异源有机物降解代谢的相对丰度, 结果如图 8 所示. 在异源有机物降解代谢中包含了 PAHs 降解 (PAHs degradation)、萘降解 (naphthalene degradation)、甲苯降解 (toluene degradation)、乙苯降解 (ethylbenzene degradation) 和苯甲酸酯降解 (benzoate degradation) 这 5 个代谢路径, 这些代谢路径均与 PAHs 的生物降解直接相关^[52]. 氧化处理后这 5 个路径的相对丰度均高于 CK, 表明参与 PAHs 降解的微生物功能的相对丰度增加. PAHs 的生物降解从苯环在双加氧酶的作用下裂解形成顺式二氢二醇开始, 进一步氧化为儿茶酸、原儿茶酸和龙胆

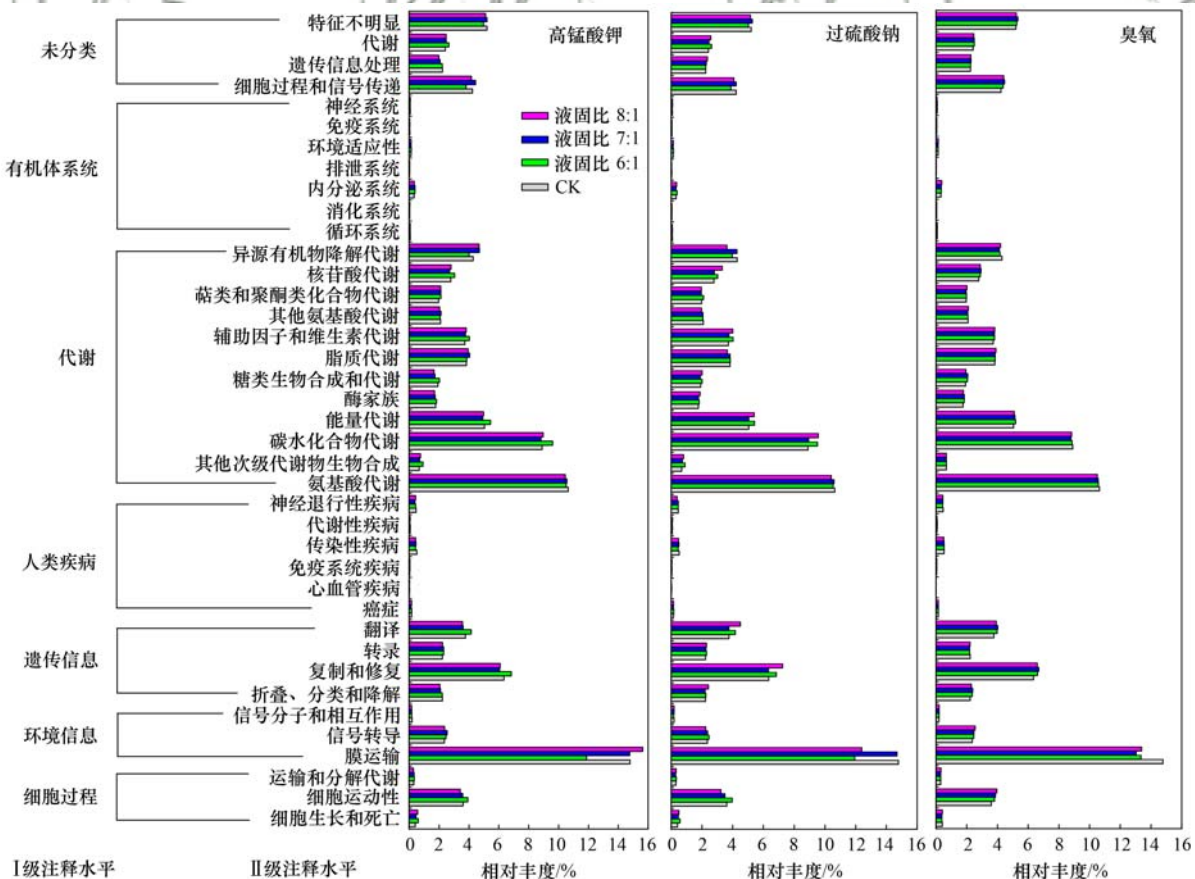


图 7 KEGG 类别中代谢途径在 I 级和 II 级注释水平上的相对丰度

Fig. 7 Relative abundances of the metabolic pathways in the KEGG categories at levels I and II

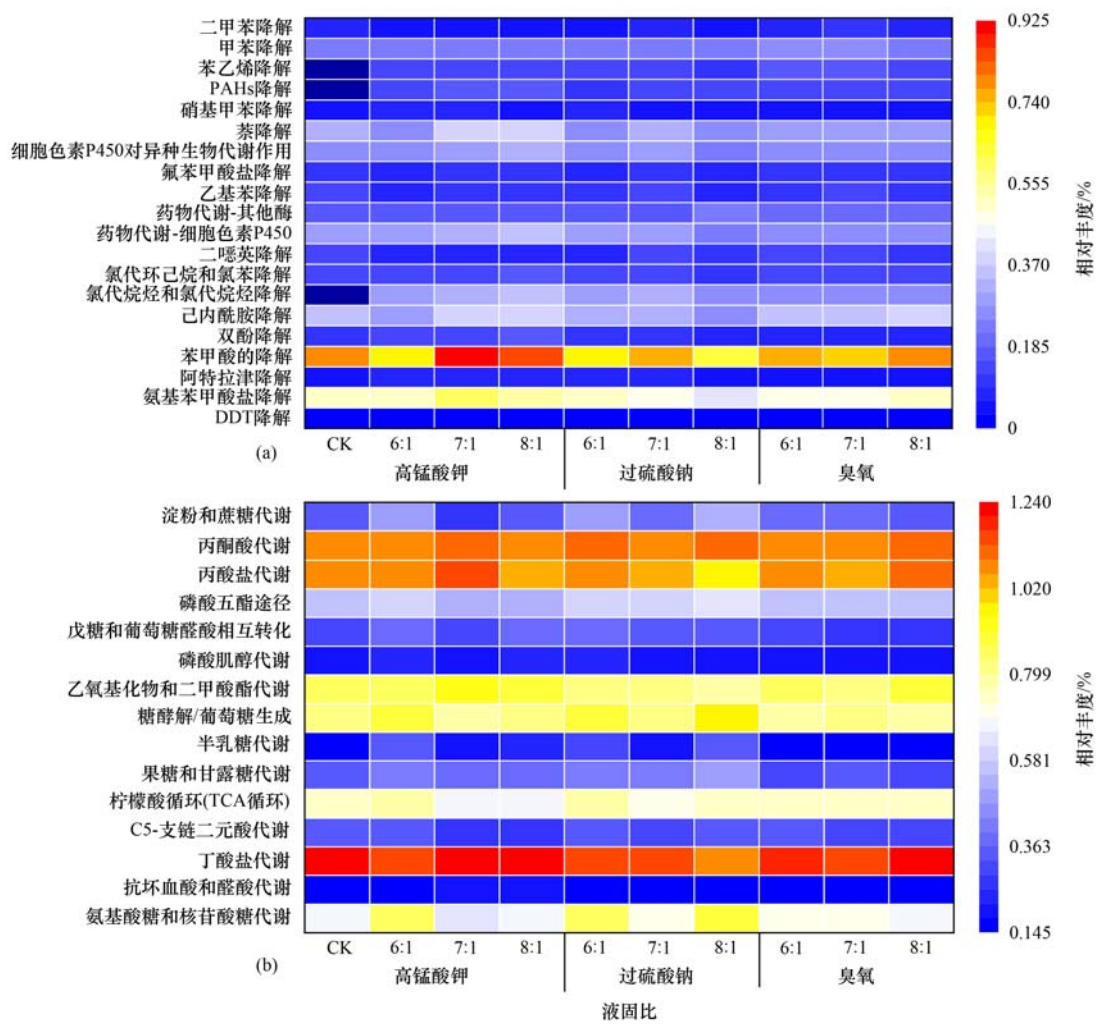


图 8 基于 KEGG III 级注释水平上异源有机物降解代谢和碳水化合物代谢功能的相对丰度

Fig. 8 Relative abundances of xenobiotics biodegradation and metabolism and carbohydrate metabolism in the KEGG categories at level III

酸等中间产物,然后苯环断裂产生琥珀酸、乙酸和丙酮酸等小分子有机物质^[52].碳水化合物代谢路径中,丁酸盐、丙酮酸盐、丙酸盐、乙醛酸盐以及二羧酸盐代谢均具有较高的相对丰度,表明氧化处理后 PAHs 的降解能力提高.总体而言,高锰酸钾和过硫酸钠能够加速 PAHs 降解,增加 PAHs 降解菌的相对丰度,同时可以提高有机物的代谢能力.

3 结论

(1) 高锰酸钾和过硫酸钠在液固比为 6:1 时对 $\sum$ PAHs 的去除率最高,分别为 96.9% 和 95.7%,而臭氧则在液固比为 8:1 时对 $\sum$ PAHs 的去除率 (82.3%) 最高.当使用高锰酸钾和过硫酸钠作为氧化剂时,投加量 1% (以土壤计),液固比为 6:1 时对 $\sum$ PAHs 的去除率最高,分别为 96.9% 和 95.7%;当使用臭氧为氧化剂,采用间歇曝气的方式,每 30 min 内曝气 10 min,流量为 $72 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$,反应 2 h,

液固比为 8:1 时对 $\sum$ PAHs 的去除率最高,为 82.3%.

(2) 3 种氧化剂对 3~4 环的 PAHs 去除率高于 5~6 环 PAHs,其中菲和二氢芘的去除率较高;对于苯并[a]芘,仅高锰酸钾对其去除效果较好,去除率为 97.4%.

(3) 微生物数量分析表明,焦化场地中土壤微生物数量经高锰酸钾处理后骤降,由 $10^8 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $10^5 \text{ copies} \cdot \text{g}^{-1}$,而过硫酸钠和臭氧处理变化不显著.

(4) 微生物群落结构和代谢功能分析表明,原土中 Proteobacteria 占绝对优势,相对丰度为 99.5%,属水平上,仅高锰酸钾和过硫酸钠在液固比 6:1 时发生显著变化,微生物多样性有所增加,多种能够降解 PAHs 的微生物 (如 *Ralstonia* 和 *Acinetobacter* 等) 相对丰度大幅提高.

参考文献:

[1] Liu X, Yuan Z W. Life cycle environmental performance of hy-

- product coke production in China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **112**: 1292-1301.
- [2] 杨文彪. 我国炼焦产业现状及绿色发展研究[J]. *煤炭经济研究*, 2019, **39**(8): 4-14.
- Yang W B. Research on the status and green development of China's coking industry[J]. *Coal Economic Research*, 2019, **39**(8): 4-14.
- [3] 王耀锋, 何连生, 姜登岭, 等. 我国焦化场地多环芳烃和重金属分布情况及生态风险评价[J]. *环境科学*, 2021, **42**(12): 5938-5948.
- Wang Y F, He L S, Jiang D L, *et al.* Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in coking sites in China [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(12): 5938-5948.
- [4] 杨北辰, 解启来, 郑芊, 等. 新疆典型地区植物和土壤多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2022, **43**(12): 5751-5760.
- Yang B C, Xie Q L, Zheng Q, *et al.* Occurrence, source analysis, and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in plants and soils from typical areas of Xinjiang, China [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(12): 5751-5760.
- [5] Jia H Z, Zhao S, Shi Y F, *et al.* Formation of environmentally persistent free radicals during the transformation of anthracene in different soils: roles of soil characteristics and ambient conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **362**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.056.
- [6] 马妍, 程芦, 阮子渊, 等. 近 20 年中国表层土壤中多环芳烃时空分布特征及源解析[J]. *环境科学*, 2021, **42**(3): 1065-1072.
- Ma Y, Cheng L, Ruan Z Y, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil of China(2000-2020): temporal and spatial distribution, influencing factors [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(3): 1065-1072.
- [7] Zhang W H, Wei C H, Feng C H, *et al.* Distribution and health-risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils at a coking plant[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(12): 3429-3436.
- [8] Liao X Y, Liu Q Z, Li Y, *et al.* Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from different soil fractions by persulfate oxidation [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **78**: 239-246.
- [9] Gou Y L, Ma J S, Yang S C, *et al.* Insights into the effects of Fenton oxidation on PAH removal and indigenous bacteria in aged subsurface soil[J]. *Environmental Pollution*, 2022, **298**, doi: 10.1016/j.envpol.2022.118872.
- [10] 王佩, 蒋鹏, 张华, 等. 焦化厂土壤和地下水中 PAHs 分布特征及其污染过程[J]. *环境科学研究*, 2015, **28**(5): 752-759.
- Wang P, Jiang P, Zhang H, *et al.* Distribution characteristics and polluting process of PAHs in soil and groundwater at a coking plant site[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, **28**(5): 752-759.
- [11] Cheng Y, Sun H, Yang E T, *et al.* Distribution and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrially contaminated site soils as affected by thermal treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **411**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125129.
- [12] 吕莹, 胡学武, 陈素素, 等. 多环芳烃污染土壤的微生物修复技术研究进展[J]. *化工进展*, 2022, **41**(6): 3249-3262.
- Lyu Y, Hu X W, Chen S S, *et al.* Advances in microbial remediation of soils polluted by polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, **41**(6): 3249-3262.
- [13] 袁笑, 相雷雷, 赵振华, 等. 表面活性剂增溶洗脱土壤中多环芳烃的效果研究[J]. *环境科学研究*, 2022, **35**(8): 1885-1892.
- Yuan X, Xiang L L, Zhao Z H, *et al.* Surfactant-enhanced solubilization and elution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, **35**(8): 1885-1892.
- [14] 郑美林, 赵颖豪, 苗莉莉, 等. 多环芳烃污染土壤生物修复研究进展[J]. *生物工程学报*, 2021, **37**(10): 3535-3548.
- Zheng M L, Zhao Y H, Miao L L, *et al.* Advances in bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil [J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2021, **37**(10): 3535-3548.
- [15] Zhao C, Dong Y, Feng Y P, *et al.* Thermal desorption for remediation of contaminated soil: a review [J]. *Chemosphere*, 2019, **221**: 841-855.
- [16] 柴丽娜, 张文文, 许端平, 等. 调理剂对多环芳烃污染黏性土壤热脱附的影响[J]. *环境科学研究*, 2023, **36**(1): 72-80.
- Chai L N, Zhang W W, Xu R P, *et al.* Effects of conditioners on thermal desorption of clay soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2023, **36**(1): 72-80.
- [17] 李华, 宁义茹, 张雅鑫, 等. 生物源表面活性剂对焦化土壤中多环芳烃增溶效能研究[J]. *环境科学学报*, 2022, **42**(6): 437-446.
- Li H, Ning Y R, Zhang Y X, *et al.* Biogenic surfactant's solubilizing efficiency for polycyclic aromatic hydrocarbons in soil from coking site [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2022, **42**(6): 437-446.
- [18] 史哲明, 郭琳, 房桂明, 等. 微生物修复多环芳烃污染土壤的研究进展[J]. *现代化工*, 2022, **42**(10): 24-28.
- Shi Z M, Guo L, Fang G M, *et al.* Research progress on microbial remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil [J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, **42**(10): 24-28.
- [19] 王珍霞, 宋久浩, 苑文仪, 等. 我国污染场地化学氧化修复技术应用特征及再利用潜在腐蚀风险分析[J]. *环境科学研究*, 2022, **35**(5): 1140-1149.
- Wang Z X, Song J H, Yuan W Y, *et al.* Application characteristics and potential corrosion risks of chemical oxidation remediation technology for contaminated sites in China [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2022, **35**(5): 1140-1149.
- [20] Gou Y L, Yang S C, Cheng Y J, *et al.* Enhanced anoxic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in aged soil pretreated by hydrogen peroxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **356**: 524-533.
- [21] Boulangé M, Lorgeoux C, Biache C, *et al.* Fenton-like and potassium permanganate oxidations of PAH-contaminated soils: impact of oxidant doses on PAH and polar PAC (polycyclic aromatic compound) behavior [J]. *Chemosphere*, 2019, **224**: 437-444.
- [22] Gou Y L, Zhao Q Y, Yang S C, *et al.* Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged subsurface soil using integrated persulfate oxidation and anoxic biodegradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **394**, doi: 10.1016/j.ccej.2020.125040.
- [23] Tamadoni A, Qaderi F. Optimization of soil remediation by ozonation for PAHs contaminated soils [J]. *Ozone: Science &*

- Engineering, 2019, **41**(5): 454-472.
- [24] Wei K H, Ma J, Xi B D, *et al.* Recent progress on in-situ chemical oxidation for the remediation of petroleum contaminated soil and groundwater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **432**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128738.
- [25] 廖用开, 刘爽, 钟雅琪, 等. 高锰酸钾修复 PAHs 污染土壤过程中 Mn 迁移转化规律[J]. 环境工程学报, 2022, **16**(10): 3374-3380.
- Liao Y K, Liu S, Zhong Y Q, *et al.* Migration and transformation of Mn during remediation process of soil contaminated with PAHs by potassium permanganate oxidation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, **16**(10): 3374-3380.
- [26] Gou Y L, Zhao Q Y, Yang S C, *et al.* Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the response of indigenous bacteria in highly contaminated aged soil after persulfate oxidation [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, **190**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.110092.
- [27] Gou Y L, Song Y, Yang S C, *et al.* Low-temperature thermal-enhanced anoxic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged subsurface soil[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **454**, doi: 10.1016/j.cej.2022.140143.
- [28] Liao X Y, Wu Z Y, Li Y, *et al.* Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by indigenous microbes combined with chemical oxidation [J]. Chemosphere, 2018, **213**: 551-558.
- [29] Liu T Z, Zhang Z, Dong W Y, *et al.* Bioremediation of PAHs contaminated river sediment by an integrated approach with sequential injection of co-substrate and electron acceptor: Lab-scale study[J]. Environmental Pollution, 2017, **230**: 413-421.
- [30] Liao X Y, Wu Z Y, Li Y, *et al.* Effect of various chemical oxidation reagents on soil indigenous microbial diversity in remediation of soil contaminated by PAHs [J]. Chemosphere, 2019, **226**: 483-491.
- [31] Chen K F, Chang Y C, Chiou W T. Remediation of diesel-contaminated soil using *in situ* chemical oxidation (ISCO) and the effects of common oxidants on the indigenous microbial community: a comparison study [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016, **91**(6): 1877-1888.
- [32] Chen C W, Binh N T, Hung C M, *et al.* Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments using chemical oxidation processes [J]. Journal of Advanced Oxidation Technologies, 2015, **18**(1): 15-22.
- [33] Lim H N, Choi H, Hwang T M, *et al.* Characterization of ozone decomposition in a soil slurry: kinetics and mechanism [J]. Water Research, 2002, **36**(1): 219-229.
- [34] Biache C, Lorgeoux C, Andriatsihoarana S, *et al.* Effect of pre-heating on the chemical oxidation efficiency: implications for the PAH availability measurement in contaminated soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **286**: 55-63.
- [35] Liang C J, Huang C F, Chen Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination [J]. Water Research, 2008, **42**(15): 4091-4100.
- [36] Saison C, Perrin-Ganier C, Amellal S, *et al.* Effect of metals on the adsorption and extractability of 14C-phenanthrene in soils [J]. Chemosphere, 2004, **55**(3): 477-485.
- [37] Palmroth M R T, Langwaldt J H, Aunola T A, *et al.* Effect of modified Fenton's reaction on microbial activity and removal of PAHs in creosote oil contaminated soil [J]. Biodegradation, 2006, **17**(2): 29-39.
- [38] Sutton N B, Langenhoff A A M, Lasso D H, *et al.* Recovery of microbial diversity and activity during bioremediation following chemical oxidation of diesel contaminated soils [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2014, **98**(6): 2751-2764.
- [39] Medina R, Gara P M D, Fernández-González A J, *et al.* Remediation of a soil chronically contaminated with hydrocarbons through persulfate oxidation and bioremediation [J]. Science of the Total Environment, 2018, **618**: 518-530.
- [40] Chi Z F, Hou L N, Li H, *et al.* Indigenous bacterial community and function in phenanthrene-polluted coastal wetlands: potential for phenanthrene degradation and relation with soil properties [J]. Environmental Research, 2021, **199**, doi: 10.1016/j.envres.2021.111357.
- [41] Jiao S, Liu Z S, Lin Y B, *et al.* Bacterial communities in oil contaminated soils: biogeography and co-occurrence patterns[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2016, **98**: 64-73.
- [42] Varjani S J. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons [J]. Bioresource Technology, 2017, **223**: 277-286.
- [43] Silva-castro G A, Rodelas B, Perucha C, *et al.* Bioremediation of diesel-polluted soil using biostimulation as post-treatment after oxidation with Fenton-like reagents: assays in a pilot plant [J]. Science of the Total Environment, 2013, **445-446**: 347-355.
- [44] Song Y, Fang G D, Zhu C Y, *et al.* Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: an *in situ* pilot-scale study [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **355**: 65-75.
- [45] Filippidou S, Wunderlin T, Junier T, *et al.* A combination of extreme environmental conditions favor the prevalence of endospore-forming firmicutes [J]. Frontiers in Microbiology, 2016, **7**, doi: 10.3389/fmicb.2016.01707.
- [46] Czarzy J, Staninska-pięta J, Piotrowska-cyplik A, *et al.* Acinetobacter sp. as the key player in diesel oil degrading community exposed to PAHs and heavy metals [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **383**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121168.
- [47] Li J B, Luo C L, Zhang D Y, *et al.* Stable-isotope probing-enabled cultivation of the indigenous bacterium *Ralstonia* sp. strain M1, capable of degrading phenanthrene and biphenyl in industrial wastewater [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2019, **85**(14), doi: 10.1128/AEM.00511-19.
- [48] Widada J, Nojiri H, Kasuga K, *et al.* Molecular detection and diversity of polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria isolated from geographically diverse sites [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, **58**(2): 202-209.
- [49] Jiang Y, Zhang Z, Zhang X M. Co-biodegradation of pyrene and other PAHs by the bacterium *Acinetobacter johnsonii* [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **163**: 465-470.
- [50] Deng M C, Li J, Liang F R, *et al.* Isolation and characterization of a novel hydrocarbon-degrading bacterium *Achromobacter* sp. HZ01 from the crude oil-contaminated seawater at the Daya Bay, southern China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2014, **83**(1): 79-86.
- [51] Zhang Z T, Sun J, Guo H J, *et al.* Anaerobic biodegradation of phenanthrene by a newly isolated nitrate-dependent *Achromobacter denitrificans* strain PheN1 and exploration of the biotransformation processes by metabolite and genome analyses [J]. Environmental Microbiology, 2021, **23**(2): 908-923.
- [52] Kahla O, Ben Garali S M, Karray F, *et al.* Efficiency of benthic diatom-associated bacteria in the removal of benzo(a)pyrene and fluoranthene [J]. Science of the Total Environment, 2021, **751**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141399.

CONTENTS

Meteorological Impact Assessment of PM _{2.5} and O ₃ Complex Pollution in Key Regions of China Based on Meteorological Conditions Index	YANG Xin, YANG Yuan-qin, LI Hong, <i>et al.</i>	(6433)
Scale Dependence Between PM _{2.5} and Meteorological Factors and Its Influencing Factors in “2+26” Cities	WU Shu-qi, JIN Jian-nan, ZHENG Dong-yang, <i>et al.</i>	(6441)
Chemical Constituents and Sources of PM _{2.5} Around the Wuhan Military Games Period	LIU Shi-hao, KONG Shao-fei, ZHENG Huang, <i>et al.</i>	(6452)
Characteristics and Sources of PM _{2.5} Pollution During Winter in Handan City from 2016 to 2020	NIU Hong-ya, GAO Na-na, BAO Xiao-lei, <i>et al.</i>	(6463)
Chemical Compositions and Sources of PM _{2.5} in Weinan City	GUO Jing-ning, LI Xiao-fei, YU Feng, <i>et al.</i>	(6474)
Analysis of Formation Processes and Sources of PM _{2.5} Ammonium During Winter and Summer in Suburban Area of the Yangtze River Delta	XIANG Yan-kun, CAO Fang, ZHANG Wen-qi, <i>et al.</i>	(6486)
Chemical Composition and Characterization of Nitroaromatic Compounds in Urban Areas of Shanghai	YANG Lu, MA Ying-ge, YU Jian-zhen, <i>et al.</i>	(6495)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM _{2.5} , Liliang City	MU Ling, LIU Zi-ye, LI Yang-yong, <i>et al.</i>	(6508)
Effect of Biomass Burning on Carbonaceous Aerosol Composition and Light Absorption in Guangxi Regional Background Site	WU Xing-qi, CAO Fang, HONG Yi-hang, <i>et al.</i>	(6518)
Characteristics of Light Absorption, Sources, and Seasonal Variation of Atmospheric Brown Carbon in Northern Nanjing	CHEN Xing-zhou, CUI Shi-jie, ZHANG Yun-jiang, <i>et al.</i>	(6529)
Health Benefit Assessment of Coal-to-electricity Policy on PM _{2.5} Pollution in Beijing-Tianjin-Hebei Region	ZHANG Ru-ting, CHEN Chuan-min, LIU Song-tao, <i>et al.</i>	(6541)
Source Apportionment of Ambient VOCs in Qingdao Based on Photochemical Loss Correction	KONG Cui-li, WU Yu-tong, GU Yao, <i>et al.</i>	(6551)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Liaocheng in Summer	LI Wan-yong, HUANG Hao-yu, WANG Yan-zhen, <i>et al.</i>	(6564)
Source Analysis of Ozone and Its Precursors in Zibo Based on 3-D Air Quality Model	ZHANG Xin-xin, ZHAO Xiu-ying, HUANG Ling, <i>et al.</i>	(6576)
Spatio-temporal Characteristics and Influencing Factors of Ozone Suppression Events Under High Temperature in China	OU Lin-chong, CHEN Wei-hua, WU Yong-kang, <i>et al.</i>	(6586)
Review of UAV-based Atmospheric Fine Particulate Matter and Ozone Pollution Detection and Source Localization	QU Ya-wei, WANG Ti-jian, YUAN Cheng, <i>et al.</i>	(6598)
Health Impact Analysis of Fine Particulate Pollution from Vehicles in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	HAO Yong-pei, SONG Xiao-wei, ZHU Xiao-dong, <i>et al.</i>	(6610)
Assessment of Emission Reduction Potential of CO ₂ Capture, Geological Utilization, and Storage in Cement Industry of China	WEI Ning, LIU Sheng-nan, WEI Feng, <i>et al.</i>	(6621)
Life Cycle Carbon Emission Accounting and Emission Reduction Potential Assessment of Steel Industry	SONG Xiao-cong, DU Shuai, DENG Chen-ning, <i>et al.</i>	(6630)
Evolution Characteristics and Driving Forces of Carbon Dioxide Emissions and Sinks in the Pearl River Delta Region, China	HU Jing-xin, SHA Qing-e, LIU Hui-lin, <i>et al.</i>	(6643)
Impact of Accelerated Electrification Under the Low Carbon Path in Dongguan City on the Coordinated Emission Reduction of CO ₂ and Pollutants	WU Le-min, CHEN Bing-yin, OU Lin-chong, <i>et al.</i>	(6653)
Relationship Between Urbanization and Carbon Emissions in the Chang-Zhu-Tan Region at the County Level	LIU Xian-zhao, LI Yang, <i>et al.</i>	(6664)
Characteristics and Influencing Factors of Greenhouse Fluxes from Urban Lawn	CHEN Li-han, LIU Shuo, LIN Yi, <i>et al.</i>	(6680)
Dual-Perspective Analysis of the Warming Effect of the Methane Emissions from Animal Husbandry in China	LIU Shu-le, YAN Wei, CAO Qing-xian, <i>et al.</i>	(6692)
Pollution Level and Risk Assessment of OPEs in Typical River Basins of China	ZHAO Jiang-lu, LU Hai-jian, LÜ Jia-pei, <i>et al.</i>	(6700)
Soil Heavy Metal Contamination, Sources, and Health Risk of Typical Drinking Water Sources in the Suspended Reach of the Lower Yellow River	PENG Chao-yue, REN Chong, SHEN Hao-xin, <i>et al.</i>	(6710)
Fraction Characteristic and Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of the Yellow River Mainstream	WANG Yi-di, OUYANG Wei, LIU Lian-hua, <i>et al.</i>	(6720)
Influence of Land Use Structure and Spatial Pattern on Water Quality of Small and Medium-sized Rivers in Poyang Lake Basin	WEN Jia-wei, WANG Peng, HUANG Gao-xiang, <i>et al.</i>	(6728)
Water Environment Characteristics and Water Quality Assessment of Typical Lakes in Inner Mongolia	WANG Xin-yuan, PAN Bao-zhu, WANG Li-xin, <i>et al.</i>	(6744)
Relationship Between Precipitation, River Water, and Groundwater Conversion in the Upper Reaches of Xilin River During the Rainy Season	SUN Jin, WANG Yi-xuan, YANG Lu, <i>et al.</i>	(6754)
Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in the Northwest Salt Lake Basin	YAN Yan, GAO Rui-zhong, LIU Ting-xi, <i>et al.</i>	(6767)
Groundwater Pollution Risk Assessment in Plain Area of Barkol-Yiwu Basin	LIU Yu, ZENG Yan-yan, ZHOU Jin-long, <i>et al.</i>	(6778)
Bisulfite Promoted Minute Fe ²⁺ -Activated Peroxydisulfate for Paracetamol Degradation	MO Xi-ting, NIE Shu-hua, YAN Cai-xia, <i>et al.</i>	(6790)
Degradation of Ciprofloxacin by Activating Peroxymonosulfate with Sludge Biochar	ZHENG Da-yang, ZOU Jia-li, XU Hao, <i>et al.</i>	(6801)
Adsorption of Iopamidol by NaHCO ₃ -activated Buckwheat Biochar	WEI Hong, ZHAO Jiang-juan, JING Li-ming, <i>et al.</i>	(6811)
Preparation of Bamboo-based N, P Co-doped Activated Carbon and Its Lanthanum Ion Adsorption Performance	WANG Gui-long, LIU Yan-yan, JIANG Rong-yuan, <i>et al.</i>	(6823)
Analysis of Vegetation Change and Influencing Factors in Southwest Alpine Canyon Area	LAI Jin-lin, QI Shi, CUI Ran-ran, <i>et al.</i>	(6833)
Effect of Biochar on Agricultural Soil Aggregates and Organic Carbon: A Meta-analysis	MENG Yan, SHEN Ya-wen, MENG Wei-wei, <i>et al.</i>	(6847)
Carbon Cycling Processes in Croplands and Their Quantification Methods	SUN Zhao-an, ZHU Biao, <i>et al.</i>	(6857)
Effects of Biochar Application on Soil Organic Carbon Component in <i>Eucalyptus</i> Plantations After Five Years in Northern Guangxi	MOU Zhi-yi, SHEN Yu-yi, CAO Yang, <i>et al.</i>	(6869)
Evolution Characteristics of Soil Active Organic Carbon and Carbon Pool Management Index Under Vegetation Restoration in Karst Area	CAI Hua, SHU Ying-ge, WANG Chang-min, <i>et al.</i>	(6880)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Environmental Media in China	CHEN Li-hong, CAO Ying, LI Qiang, <i>et al.</i>	(6894)
Spatial Prediction Modeling for Soil pH Based on Multiscale Geographical Weighted Regression (MGWR) and Its Influencing Factors	ZHAO Ming-song, CHEN Xuan-qiang, XU Shao-jie, <i>et al.</i>	(6909)
Characteristics and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Farmland Around a Coal-fired Power Plant	ZHANG Jun, LI Xu, LIU Lei-yu, <i>et al.</i>	(6921)
Characteristics of Soil Pollution and Source Analysis of Typical Pollutants in the Petrochemical Site	ZHANG Yu-rong, LUO Shuai, CHEN Yuan, <i>et al.</i>	(6933)
Characteristics of Antibiotic Resistance Genes Distribution in Different Types of Agricultural Land Soils in Highly Cultivated Hilly Areas	CHEN Rui, CHENG Jian-hua, TANG Xiang-yu, <i>et al.</i>	(6947)
Effects of Organic Fertilizer Combined with Biochar on Denitrifying Microorganisms and Enzyme Activities in Orchard Soil	DENG Zheng-xin, GAO Ming, XIONG Zi-yi, <i>et al.</i>	(6955)
Effects of Organic Fertilization on Bacterial Community and Maize Productivity in Dryland Red Soil	LIN Ting-ting, ZHENG Jie, ZHU Guo-fan, <i>et al.</i>	(6965)
Effects of Combined Pollution of Microplastics and Cadmium on Microbial Community Structure and Function of <i>Pennisetum hybridum</i> Rhizosphere Soil	DUAN Li-yang, ZHANG Yu, REN Xue-min, <i>et al.</i>	(6973)
Effects of Tomato Planting Years on Soil Physical and Chemical Properties and Microbial Communities	ZHAO Yang-yang, LIU Yin-shuang, SONG Yao, <i>et al.</i>	(6982)
Remediation of Three Oxidants on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coking Contaminated Soil and Its Response to Indigenous Microorganisms	LI Wei, WANG Hua-wei, MENG Xiang-yu, <i>et al.</i>	(6992)
Microbial Diversity and Population Structure of Different Salinized Soil Types in Hebei Province	LIU Yin-shuang, NIU Hong-jin, ZHAO Yang-yang, <i>et al.</i>	(7004)
Functional Genomics Analysis of Nitrogen and Phosphorus Transformation in Maize Rhizosphere Microorganisms	WANG Xiang-jun, JIANG Mei-tong, LI Sen, <i>et al.</i>	(7014)
Remediation of Soil Cadmium Contamination by <i>Solanum nigrum</i> L. Enhanced by the Combination of Exogenous Bacteria and Citric Acid	WANG Kai, WANG Li, WANG Yi-kun, <i>et al.</i>	(7024)
Effect of Combined Application of an <i>Enterobacter</i> and Sulfur Fertilizer on Cadmium and Arsenic Accumulation in Rice	ZHANG Pu-xin, YAO Jun-fan, LIU Yu-ling, <i>et al.</i>	(7036)