

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第11期

Vol.39 No.11

**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

2010~2015年我国水泥工业NO<sub>x</sub>排放清单及排放特征 ..... 蒋春来, 宋晓晖, 钟悦之, 孙亚梅, 雷宇 (4841)

兰州市煨炕污染物排放清单及其对PM<sub>2.5</sub>浓度贡献 ..... 郭文凯, 刘晓, 朱玉凡, 陈强, 杜永刚 (4849)

北京地区气溶胶水溶性组分粒径分布特征 ..... 杜翔, 赵普生, 苏捷, 董群 (4858)

郑州市夏、秋季大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 ..... 赵庆炎, 姜楠, 燕启社, 王申博, 韩世杰, 杨留明, 张瑞芹 (4866)

菏泽市冬季PM<sub>2.5</sub>中二元羧酸类SOA的昼夜变化特征 ..... 孟静静, 刘晓迪, 侯战方, 李静, 魏本杰, 邢继钊 (4876)

我国典型钢铁行业主要工艺环节排放颗粒物源成分谱特征 ..... 温杰, 杨佳美, 李蒲, 郁佳, 吴建会, 田瑛泽, 张进生, 史国良, 冯银厂 (4885)

嘉兴市2015年人为源VOCs排放清单 ..... 郝欢, 万梅, 戎宇, 兰亚琼, 熊传芳, 晁娜 (4892)

上海某石化园区周边区域VOCs污染特征及健康风险 ..... 盛涛, 陈筱佳, 高松, 刘启贞, 李学峰, 伏晴艳 (4901)

SBR工艺城市污水处理厂微生物气溶胶逸散特征 ..... 杨凯雄, 侯红勋, 王颖哲, 史昊然, 许光素, 韩云平, 刘俊新, 李琳 (4909)

太湖有色可溶性有机物组成结构对不同水文情景的响应 ..... 石玉, 周永强, 张运林, 姚晓龙, 黄昌春 (4915)

巢湖2016年蓝藻水华时空分布及环境驱动力分析 ..... 胡旻琪, 张玉超, 马荣华, 张壹萱 (4925)

蓝藻水华形成过程对氮磷转化功能细菌群的影响 ..... 彭宇科, 路俊玲, 陈慧萍, 肖琳 (4938)

三峡水库低水位运行时干流回水对支流水环境的影响 ..... 陈紫娟, 宋献方, 张应华, 魏潇, 唐瑜, 秦文婧 (4946)

纳米银对胶州湾西北部海区及河口区沉积物反硝化能力和功能基因丰度的影响 ..... 白洁, 田延昭, 孙鹏飞, 白晓岩, 李岩然, 赵阳国 (4956)

澜沧江流域水体悬浮颗粒物δ<sup>15</sup>N空间差异及成因分析 ..... 唐咏春, 徐飘, 杨正健, 张思思, 刘德富, 纪道斌 (4964)

潮白河冲洪积扇典型包气带剖面反硝化强度垂向空间分布规律 ..... 耿宏志, 邹环, 李鸣晓, 张莹, 从辉, 席北斗 (4972)

蛤蟆通河流域地下水化学特征及控制因素 ..... 张涛, 何锦, 李敬杰, 曹月婷, 龚磊, 刘金巍, 边超, 蔡月梅 (4981)

典型岩溶地区岩溶泉溶解性碳浓度变化及其通量估算 ..... 熊佰炼, 张进忠, 彭韬, 郝卓, 高扬 (4991)

农村多水塘系统景观结构对非点源污染中氮截留效应的影响 ..... 李玉凤, 刘红玉, 刘军志, 娄彩荣, 王娟 (4999)

城市典型不透水下垫面径流中邻苯二甲酸酯的污染特征 ..... 刘雨童, 李田, 彭航宇 (5007)

不同降雨条件下植被对绿色屋顶径流调控效益影响 ..... 葛德, 张守红 (5015)

四氧化三铁改性沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附作用 ..... 王丹赫, 张宏华, 林建伟, 詹艳慧, 何思琪, 梁舒静, 汲雨, 奚秀清 (5024)

厌氧条件下可溶性有机质对汞的还原与氧化作用 ..... 卞永荣, 顾宝华, 朱波, 程虎, 谷成刚, 杨兴伦, 宋洋, 王芳, 叶茂, 蒋新 (5036)

光助二茂铁/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>非均相体系降解磺胺二甲基嘧啶 ..... 张彪军, 赵姚云川, 房岐, 石凤丽, 张月起, 赵群, 田森林, 李英杰 (5043)

基于同位素技术的短程硝化过程N<sub>2</sub>O产生途径 ..... 杨玉兵, 杨庆, 李洋, 周薛扬, 李健敏, 刘秀红 (5051)

基质比对厌氧氨氧化耦合反硝化脱氮除碳的影响 ..... 安芳娇, 黄剑明, 黄利, 乔瑞, 王瑾, 陈永志 (5058)

厌氧/好氧SPNDPR系统实现低C/N城市污水同步脱氮除磷的优化运行 ..... 于德爽, 袁梦飞, 王晓霞, 陈光辉, 甄建园, 杜世明, 张帆 (5065)

污水处理厂SNAD工艺小试 ..... 李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰 (5074)

盐度对中试厌氧氨氧化脱氮特性的影响及其恢复动力学 ..... 唐佳佳, 于德爽, 王晓霞, 陈光辉, 张军, 赵红, 韩长民 (5081)

中试ANAMMOX-ASBR处理火电厂脱硫脱硝尾液的抑制及恢复特性 ..... 张军, 于德爽, 王晓霞, 唐佳佳, 赵红, 韩长民, 应凌俏 (5090)

碳氮比对颗粒污泥CANON反应器脱氮性能和N<sub>2</sub>O释放的冲击影响 ..... 付昆明, 姜姍, 苏雪莹, 廖敏辉, 仇付国, 曹秀芹 (5101)

污泥性质对微波预处理-厌氧消化的影响及古菌群落结构分析 ..... 房平, 唐安平, 付兴民, 李伟, 文洋, 佟娟, 魏源送 (5108)

重庆市农地重金属基线值的厘定及其积累特征分析 ..... 伍福琳, 陈丽, 易廷辉, 杨志敏, 陈玉成 (5116)

韩江流域土壤中有有机氯农药的特征分布 ..... 刘佳, 丁洋, 祁士华, 翟程凯 (5127)

有机磷酸酯在重庆不同城市功能区土壤的分布特征及来源 ..... 杨志豪, 何明靖, 杨婷, 卢俊峰, 魏世强 (5135)

纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的α-HCH ..... 姚静波, 周杰, 王明新, 苟志祥, 薛金娟 (5142)

株洲清水塘工业区周边土壤微生物群落特征 ..... 申丽, 李振桦, 曾伟民, 余润兰, 吴学玲, 李交昆, 王烁琨 (5151)

生物炭对施粪肥土壤中根际真菌群落多样性及相互作用的影响 ..... 王丹丹, 杨泽平, 赵远, 梁玉婷 (5163)

生物炭负载氮还田对水稻生长、根系形态及氮素利用的影响 ..... 俞映惊, 王悦满, 侯朋福, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红 (5170)

颗粒有机质对水稻稻吸收及转运的影响 ..... 曹柳, 杨俊兴, 郭劲君, 郭俊梅, 郑国砥, 卢一富 (5189)

施肥对向日葵吸收积累Cd的影响 ..... 林小兵, 周利军, 王惠明, 刘晖, 武琳, 俞莹, 胡敏, 何波, 周青辉, 黄久如 (5198)

不同水稻品种对重金属的积累特性 ..... 曹鹏, 郭朝晖, 肖细元, 彭驰, 黄博 (5207)

芦竹和木本植物间种修复重金属污染土壤 ..... 罗佳宸, 李思悦 (5217)

三峡库区典型河流水-气界面CO<sub>2</sub>通量日变化观测及其影响因素分析 ..... 商东耀, 肖启涛, 胡正华, 谢燕红, 黄文晶, 张弥 (5227)

富营养化湖区CH<sub>4</sub>排放特征及其影响因素 ..... 申颜, 孙建平, 罗玉坤, 刁华杰, 闫卫东, 王常慧, 董宽虎 (5237)

短期放牧对半干旱草地生态系统CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O排放的影响 ..... 罗晓琦, 张阿凤, 陈海心, 冯浩 (5246)

覆膜方式和灌溉对夏玉米产量及农田碳排放强度的影响 ..... 冯兆忠, 袁相洋 (5257)

臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物(BVOCs)影响的研究进展 ..... 杜新强, 方敏, 冶雪艳 (5266)

地下水“三氮”污染来源及其识别方法研究进展 ..... 张翔宇, 李茹莹, 季民 (5276)

污水生物处理中抗生素的去除机制及影响因素

《环境科学》征订启事(4848) 《环境科学》征稿简则(4990) 信息(5188, 5216, 5236)

# 纳米零价铁和过氧化钙联合降解土壤淋洗废液的 $\alpha$ -HCH

姚静波, 周杰, 王明新\*, 荀志祥, 薛金娟

(常州大学环境与安全工程学院, 常州 213164)

**摘要:** 采用纳米零价铁(nZVI)和过氧化钙(CaO<sub>2</sub>)组成非均相类芬顿试剂降解土壤淋洗废液中的  $\alpha$ -HCH, 研究其降解效能及机制. 结果表明, nZVI/CaO<sub>2</sub> 可在较广的 pH 范围内有效降解  $\alpha$ -HCH, 当 nZVI 和 CaO<sub>2</sub> 的投加量为 1 g·L<sup>-1</sup>, pH 值为 5 时降解率可达 93.23%. nZVI 和 CaO<sub>2</sub> 单独或联合处理  $\alpha$ -HCH 过程均呈准一级反应动力学模式, 联合处理的反应速率常数大于单独处理之和, 表明两者联合降解  $\alpha$ -HCH 具有较好的协同作用. 自由基淬灭实验发现, 超氧自由基对降解  $\alpha$ -HCH 的贡献率远大于羟基自由基. nZVI/CaO<sub>2</sub> 降解  $\alpha$ -HCH 的中间产物主要是三氯苯和氯苯, 其中三氯苯呈先急剧上升后迅速降解趋势, 氯苯含量较低且变化较小, 因此推测  $\alpha$ -HCH 主要降解途径是先还原为三氯苯, 再继续还原为氯苯或矿化为二氧化碳和水.

**关键词:** 土壤; 纳米零价铁(nZVI); 过氧化钙;  $\alpha$ -HCH; 淋洗; 类芬顿

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)11-5142-09 DOI: 10.13227/j.hjks.201709252

## Degradation of $\alpha$ -HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO<sub>2</sub>

YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin\*, XUN Zhi-xiang, XUE Jin-juan

(College of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Nano zerovalent iron (nZVI) and CaO<sub>2</sub> were used to construct a heterogeneous Fenton-like system to degrade  $\alpha$ -hexachlorocyclohexane ( $\alpha$ -HCH) in soil solution, and the degradation efficiency and mechanism were investigated. The results showed that nZVI/CaO<sub>2</sub> can degrade  $\alpha$ -HCH in an extensive pH range. When the dosage of nZVI and CaO<sub>2</sub> was 1 g·L<sup>-1</sup> and pH was 5, the degradation rate of  $\alpha$ -HCH reached 93.23%. The degradation process of nZVI, CaO<sub>2</sub>, and nZVI/CaO<sub>2</sub> treatments accorded with the first-order reaction kinetics model. The reaction rate constant of nZVI/CaO<sub>2</sub> was greater than the sum of individual treatments, showing that nZVI/CaO<sub>2</sub> has a synergistic effect on the degradation of  $\alpha$ -HCH. Through quenching free radical experiments, the contribution rate of superoxide radicals was shown to be greater than that of hydroxyl radicals. Intermediates, including trichlorobenzene and chlorobenzene, were detected. The content of trichlorobenzene showed a sharp increase initially, and then decreased quickly. The chlorobenzene content was low and showed little change. The  $\alpha$ -HCH in the soil washing solution was first reduced to trichlorobenzene, which was further reduced to chlorobenzene or mineralized into CO<sub>2</sub> and water directly.

**Key words:** soil; nanoscale zero-valent iron (nZVI); CaO<sub>2</sub>;  $\alpha$ -HCH; leaching; Fenton-like

六六六(hexachlorocyclohexanes, HCHs)又名六氯环己烷,作为一种高效有机氯农药在 20 世纪在世界范围内广为使用,其中中国曾经是有机氯农药生产大国,中国在 20 世纪 80 年代开始停产 HCHs,截止到停产前 HCHs 的累计总产量达到 490 万 t,占世界总产量的 33%<sup>[1,2]</sup>,因其理化性质稳定,高毒性、难降解性和易富集性已被《斯德哥尔摩公约》列入禁药范畴,大批有机氯农药工厂被关闭,但农药污染场地和遗留下来的大量的工业生产场地存在严重的土壤和地下水污染<sup>[3-6]</sup>,对植物生长、人类健康和土地的再利用均带来极大的安全隐患,亟待解决. HCHs 容易在生物体和人体中积累,造成各种急慢性毒性、内分泌干扰效应、三致效应(致癌、致畸、致突变)等危害<sup>[7,8]</sup>. 工业 HCHs 存在 7 种同分异构体,其中  $\alpha$ -HCH 是 HCHs 主要组成部分,占主要工业 HCHs 含量的 55% ~ 60%,并且  $\alpha$ -HCH

对动物的致癌性在异构体中影响最大<sup>[9]</sup>.

国内外已有的 HCHs 污染土壤修复工艺技术较多,分为物理、化学和生物方法. 焚烧、回转窑共处置、热脱附、生物修复、化学淋洗和化学还原/氧化等均得了较多地研究或应用<sup>[10-16]</sup>. 其中焚烧和回转窑共处置修复成本大,且需要长距离运送,易造成二次污染;热脱附成本虽然低于焚烧和回转窑,但需要解决尾气处理和二次污染问题,且对于中低浓度的 HCHs 处理并无技术和经济优势;生物处理修复周期较长,污染去除量有限,受环境变化影响大,难以满足城市污染场地开发修复需求;化学淋

收稿日期: 2017-09-27; 修订日期: 2018-05-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41641032,41772240); 江苏省“六大人才高峰”培养对象项目(JNHB-003); 江苏省高校“青蓝工程”项目

作者简介: 姚静波(1993~),女,硕士研究生,主要研究方向为污染场地修复, E-mail:2440185504@qq.com

\* 通信作者, E-mail: wxmcau@163.com

洗修复速率快、成本低, 但需要对含 HCHs 淋洗液进行后续处理。

化学氧化还原是有机氯农药降解的有效途径, 其中化学还原尤其是零价铁或纳米零价铁 (nanoscale zero-valent iron, nZVI) 还原技术对有机氯农药具有较好的脱氯效果, 但降解速率较慢且不彻底。化学氧化对有机物的降解速率较快且比较彻底, 常用氧化剂主要有芬顿试剂、臭氧、高锰酸钾、活化过硫酸盐、高铁酸盐等<sup>[16,17~24]</sup>。经典芬顿反应对大部分有机污染物的降解较为高效快捷, 但对有机氯农药的降解效果较差, 且  $H_2O_2$  在土壤、地下水等复杂环境中很容易因发生无效分解而浪费。此外, 芬顿或类芬顿反应需要在较低的初始 pH 下才能保证 Fe(II) 源的稳定供应<sup>[25]</sup>。

综合利用化学还原方法易于脱氯与芬顿氧化对有机物降解较为彻底的优势, 有望对有机氯农药进行较为快速彻底地降解。此外, 采用缓释性的固体过氧化物如过氧化钙 ( $CaO_2$ ) 或过碳酸钠来代替  $H_2O_2$  有望克服其容易无效分解的问题。 $CaO_2$  过去常作为释氧剂, 有研究表明  $CaO_2$  在土壤或地下水中可以在微生物或铁矿物的催化作用下产生  $H_2O_2$  和  $\cdot OH$ , 对有机污染物具有较强的氧化降解能力, 且与 Fe(II) 或 Fe(III) 的类芬顿反应在较广的 pH 范围内有效<sup>[26~28]</sup>。

基于以上分析, 本文采用 nZVI 和  $CaO_2$  组成非均相类芬顿体系来处理含  $\alpha$ -HCH 的土壤淋洗液, 利用 nZVI 的强还原性对  $\alpha$ -HCH 进行脱氯还原, nZVI 被氧化产生的 Fe(II) 与  $CaO_2$  缓释产生的  $H_2O_2$  组成类芬顿试剂对  $\alpha$ -HCH 及其中间产物继续进行降解, 分析 nZVI 与  $CaO_2$  对  $\alpha$ -HCH 的联合降解效能、过程及机制, 旨在为  $\alpha$ -HCH 污染土壤淋洗液的处理提供新型高效处理方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与设备

$\alpha$ -HCH (98%, 阿拉丁); nZVI (99.9%, 德科岛金);  $CaO_2$  (分析纯, 阿拉丁); 曲拉通 (Octoxinol TX-100, 化学纯, 国药试剂); 正己烷 (分析纯, 国药试剂); 无水硫酸钠 (分析纯, 国药试剂); 异丙醇 (分析纯, 国药试剂); 丙酮 (分析纯, 国药试剂)。

设备包括: 气相色谱 (岛津 GC-2010) 配备 FID 检测器; 气相色谱-质谱联用仪 (赛默飞 GC-MS); 恒温振荡箱; 超声清洗仪; 多管架自动平衡

离心机 (上海卢湘仪离心机有限公司 TD5M-WS)。

### 1.2 土壤洗脱液制备

有研究表明, TX-100 对土壤中有有机氯农药具有较高的洗脱率<sup>[29]</sup>, 因此本研究采用 TX-100 淋洗  $\alpha$ -HCH 污染土壤制备洗脱液。具体方法如下: 取干净土样, 研磨过 60 目筛得 1 000 g 土样, 将  $\alpha$ -HCH 溶于丙酮中, 均匀喷洒在干净土中, 持续搅拌, 避光室温下放置 30 d, 使得丙酮完全挥发且  $\alpha$ -HCH 均匀分布在土壤中, 制备出  $\alpha$ -HCH 含量为  $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  的土样。按照液固比 5:1 的比例, 向土样中加入超纯水, 并使用 TX-100 按照一定比例投加到土样中, 均匀搅拌后进行超声淋洗。经预实验得到, TX-100 投加量为  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、超声 45 min 后, 以  $4 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ , 离心 5 min 分离, 取得上清液, 获得目标淋洗液。经检测, 土壤中的  $\alpha$ -HCH 洗脱率达到 86.98%, 淋洗液中  $\alpha$ -HCH 的浓度为  $8.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 1.3 降解条件及动力学实验

将土壤洗脱液取 15 mL 倒入 50 mL 的锥形瓶中, 分别加入一定量的试剂, 密封恒温, 在室温避光条件下放入恒温振荡箱中, 以  $180 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  振荡, 在第 0.5、1、2、3、6 和 12 h 取反应后的上清液 10 mL, 加入 3 mL 的正己烷液液萃取溶液中  $\alpha$ -HCH, 将萃取液过无水硫酸钠后过  $0.45 \mu\text{m}$  聚四氟乙烯滤膜, 得到透明清澈的样品放入 1.5 mL 进样瓶 (安普公司) 中, 待测。每个实验处理重复 3 次。

首先考察 nZVI 投加量的影响, 投加量分别为 0.1、0.5、1、5、10 和  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 确定适宜的 nZVI 投加量进一步开展 nZVI 和  $CaO_2$  联合降解实验,  $CaO_2$  投加量分别为 0.1、0.5、1、5、10 和  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 确定适宜的  $CaO_2$  投加量进一步研究淋洗液初始 pH 值对 nZVI 和  $CaO_2$  联合降解  $\alpha$ -HCH 的影响, pH 分别设定为 3、5 和 7, 最终得到  $\alpha$ -HCH 最佳降解条件。

采用以上实验得到的 nZVI 和  $CaO_2$  最佳投加量和初始 pH 值, 研究 nZVI 和  $CaO_2$  单独处理和联合处理对  $\alpha$ -HCH 的降解效率, 分别向淋洗液中添加 nZVI 和  $CaO_2$ , 分别在第 0.5、1、2、3、6 和 12 h 取样待测, 研究不同处理条件下土壤淋洗液中  $\alpha$ -HCH 的降解过程, 并模拟其动力学方程及参数。

### 1.4 降解机制实验

本研究从 nZVI/ $CaO_2$  非均相类芬顿体系降解  $\alpha$ -HCH 的主要自由基种类鉴别和  $\alpha$ -HCH 的降解产物及过程分析来揭示 nZVI/ $CaO_2$  对  $\alpha$ -HCH 的降解机制。

有研究表明芬顿、类芬顿反应中常见自由基为羟基自由基和超氧自由基<sup>[30~32]</sup>, 采用自由基淬灭剂可以对其进行初步鉴别<sup>[33]</sup>. 本研究在 nZVI/CaO<sub>2</sub> 处理中分别加入异丙醇来淬灭羟基自由基<sup>[34]</sup>, 加入苯醌来淬灭超氧自由基<sup>[35]</sup>, 通过比较不同淬灭剂处理中  $\alpha$ -HCH 的降解率来判断对降解  $\alpha$ -HCH 贡献较大的自由基.

在去离子水加入 TX-100 溶液和  $\alpha$ -HCH, 使其浓度分别达到 40 g·L<sup>-1</sup> 和 8.5 mg·L<sup>-1</sup>, 制成模拟淋洗液用以研究 nZVI 和 CaO<sub>2</sub> 单独和联合处理时对  $\alpha$ -HCH 的降解途径和机制, 以减少实际土壤淋洗液中复杂的共存物质对实验结果的干扰. 分别在第 0.5、1、2、3、6 和 12 h 取样并加入异丙醇淬灭反应, 经萃取、脱水和过滤后 (同 1.3 节), 采用气相色谱-质谱联用仪 (Trace 1300) 对降解中间进行鉴定.

### 1.5 分析方法

$\alpha$ -HCH 及其降解产物均采用赛默飞气相色谱-质谱联用仪 (Trace 1300) 检测, 以气密性进样针 (赛默飞公司) 1  $\mu$ L 样品进样, 色谱柱型号: TG-5MS, 检测器为火焰离子化检测器 (FID), 全扫描整个物质谱图. 高纯氮气为载气和尾吹气. 检测器温度为 280 $^{\circ}$ C; 进样口温度为 280 $^{\circ}$ C; 气相色谱柱升温程序为: 80 $^{\circ}$ C 保持 3 min, 30  $^{\circ}$ C·min<sup>-1</sup> 升温至 120 $^{\circ}$ C, 继续以 18  $^{\circ}$ C·min<sup>-1</sup> 升温至 140 $^{\circ}$ C, 再以 30  $^{\circ}$ C·min<sup>-1</sup> 升温至 210 $^{\circ}$ C, 最后以 30  $^{\circ}$ C·min<sup>-1</sup> 升温至 250 $^{\circ}$ C, 保持 1 min. 该色谱条件下,  $\alpha$ -HCH 的保留时间为 7.18 min.

## 2 结果与分析

### 2.1 nZVI/CaO<sub>2</sub> 联合降解 $\alpha$ -HCH 的影响因素

#### 2.1.1 nZVI 投加量对 $\alpha$ -HCH 降解率的影响

土壤洗脱液中  $\alpha$ -HCH 残留率总体上随着 nZVI 投加量的升高而降低. 如图 1 所示, 反应前 2 h 的  $\alpha$ -HCH 降解速率较快, 从 2~12 h, 各投加量下  $\alpha$ -HCH 的降解速率减缓, nZVI 投加量较高的处理前 3 h 的降解速率显著高于投加量较少的处理, 反应 6 h 后, HCHs 残留率趋于稳定. 当反应 6 h 后, nZVI 投加量 1~10 g·L<sup>-1</sup> 各处理的  $\alpha$ -HCH 残留率差异很小, 略高于 20 g·L<sup>-1</sup> 的处理.

#### 2.1.2 CaO<sub>2</sub> 投加量对 $\alpha$ -HCH 降解率的影响

当 nZVI 投加量为 1 g·L<sup>-1</sup> 时, CaO<sub>2</sub> 投加量对 nZVI/CaO<sub>2</sub> 降解土壤淋洗废液中  $\alpha$ -HCH 的影响如图 2 所示.  $\alpha$ -HCH 残留率总体上随 CaO<sub>2</sub> 投加量的

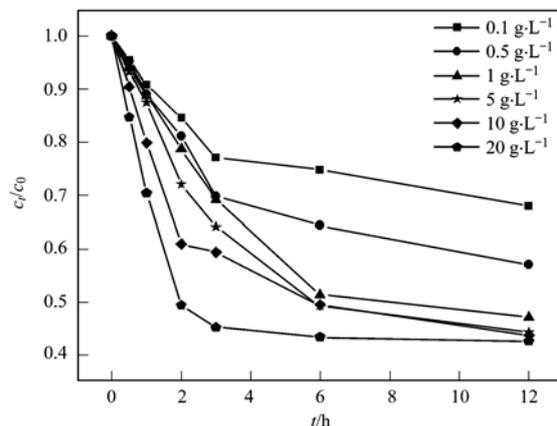


图 1 nZVI 单独处理对  $\alpha$ -HCH 残留率的影响

Fig. 1 Effect of nZVI treatment alone on the residual rate of  $\alpha$ -HCH

增加而降低. 当 CaO<sub>2</sub> 投加量  $\leq 0.5$  g·L<sup>-1</sup> 时, 反应体系的  $\alpha$ -HCH 的降解速率相对缓慢; 当 CaO<sub>2</sub> 投加量为 0.1 g·L<sup>-1</sup> 时, 反应 6 h 后  $\alpha$ -HCH 残留率高达 75% 以上; 投加量为 0.5 g·L<sup>-1</sup> 时, 6 h 后  $\alpha$ -HCH 的残留率为 30% 左右; 当 CaO<sub>2</sub> 投加量达到 1 g·L<sup>-1</sup> 时, 6 h 以内残留率低于 10%; 而 CaO<sub>2</sub> 投加量  $\geq 1$  g·L<sup>-1</sup> 的处理, 反应 6 h 后  $\alpha$ -HCH 残留率则未能进一步下降.

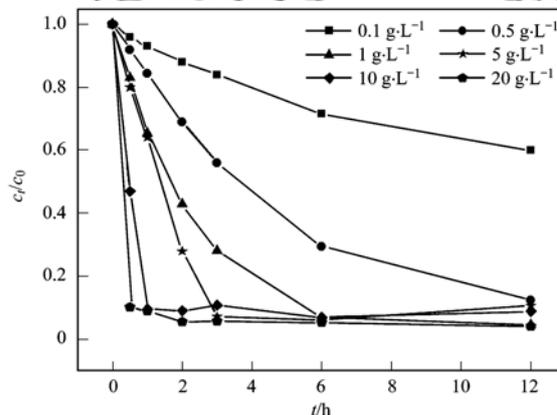
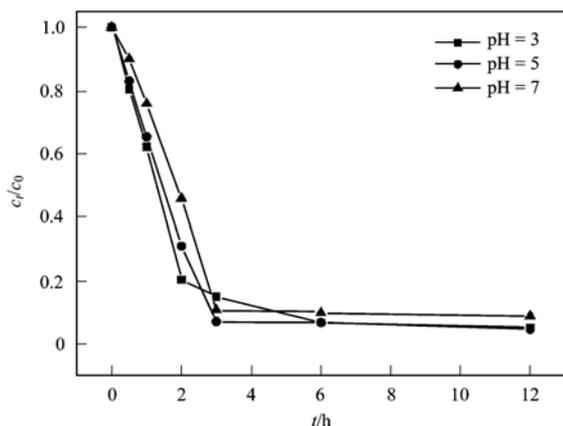


图 2 nZVI/CaO<sub>2</sub> 联合处理对  $\alpha$ -HCH 残留率的影响

Fig. 2 Effect of nZVI and CaO<sub>2</sub> combined treatment on the residual rate of  $\alpha$ -HCH

#### 2.1.3 初始 pH 对 $\alpha$ -HCH 降解率的影响

nZVI 和 CaO<sub>2</sub> 投加量为 1 g·L<sup>-1</sup> 时, 初始 pH 对 nZVI/CaO<sub>2</sub> 联合降解  $\alpha$ -HCH 的影响如图 3 所示. 总体上不同初始 pH 条件下  $\alpha$ -HCH 残留率变化趋势一致, 初始 pH 对  $\alpha$ -HCH 残留率的影响较小. 振荡时间小于 2 h 时, 初始 pH 为 3 的  $\alpha$ -HCH 降解速率最快. 当振荡时间为 3 h 时, 初始 pH 为 5 的  $\alpha$ -HCH 残留率相对较小. 当振荡时间大于 3 h 时, 各处理的  $\alpha$ -HCH 残留率没有显著差异. 因此, 当 nZVI 和 CaO<sub>2</sub> 投加量为 1 g·L<sup>-1</sup>、初始 pH 为 5、振荡时间为 3 h 时,

图3 初始 pH 对  $\alpha$ -HCH 残留率影响Fig. 3 Residual rate of  $\alpha$ -HCH with different initial pH values

$\alpha$ -HCH 残留率最小, 去除率达到最高.

## 2.2 $\alpha$ -HCH 降解动力学

计算 nZVI 和  $\text{CaO}_2$  单独处理及联合处理  $\alpha$ -HCH 残留率  $\ln$  函数, 发现与  $t$  之间均具有较好的线性关系, 如图 4 所示. 说明 3 种处理对  $\alpha$ -HCH 降解基本符合准一级反应动力学方程及半衰期如公式 (1) ~ (3) 所示.

准一级反应动力学方程形式如下:

$$\frac{d(\alpha\text{-HCH})}{dt} = -K_{\text{obs}}[\alpha\text{-HCH}] \quad (1)$$

积分可得:

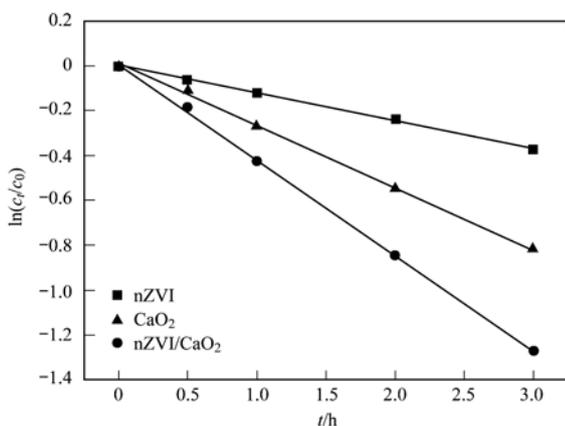
$$\ln\left[\frac{c_{\alpha\text{-HCH},t}}{c_{\alpha\text{-HCH},0}}\right] = -K_{\text{obs}}t \quad (2)$$

半衰期可表示为:

$$t_{1/2} = (\ln 2)/K_{\text{obs}} \quad (3)$$

式中,  $K_{\text{obs}}$  指降解速率常数;  $t_{1/2}$  指半衰期, h.

通过拟合得到  $\alpha$ -HCH 在 3 个处理中的降解速率常数和半衰期见表 1, 3 种处理半衰期依次为:

图4 不同处理条件下  $\alpha$ -HCH 的降解动力学过程Fig. 4 Degradation kinetics of  $\alpha$ -HCH under different treatment conditions

$n\text{ZVI} > \text{CaO}_2 > n\text{ZVI}/\text{CaO}_2$ .

表 1 不同处理条件下  $\alpha$ -HCH 的降解速率常数和半衰期

项目	$K_{\text{obs}}$	$R^2$	$t_{1/2}/\text{h}$
nZVI	0.12	0.999	5.78
$\text{CaO}_2$	0.27	0.998	2.57
nZVI/ $\text{CaO}_2$	0.43	0.999	1.62

## 2.3 自由基对 $\alpha$ -HCH 降解影响研究

由表 2 可知, 加入异丙醇对 nZVI/ $\text{CaO}_2$  处理中  $\alpha$ -HCH 降解率的影响幅度很小, 但加入苯醌显著降低了  $\alpha$ -HCH 的降解率, 12 h 后降解率仅为 2.15%. 因此推测超氧自由基是 nZVI/ $\text{CaO}_2$  非均相类芬顿反应中起主要作用的自由基. 已有研究中显示<sup>[36,37]</sup>, 超氧自由基对于有机氯的降解效果比羟基自由基更具有优势, 这与本文的研究结果一致.

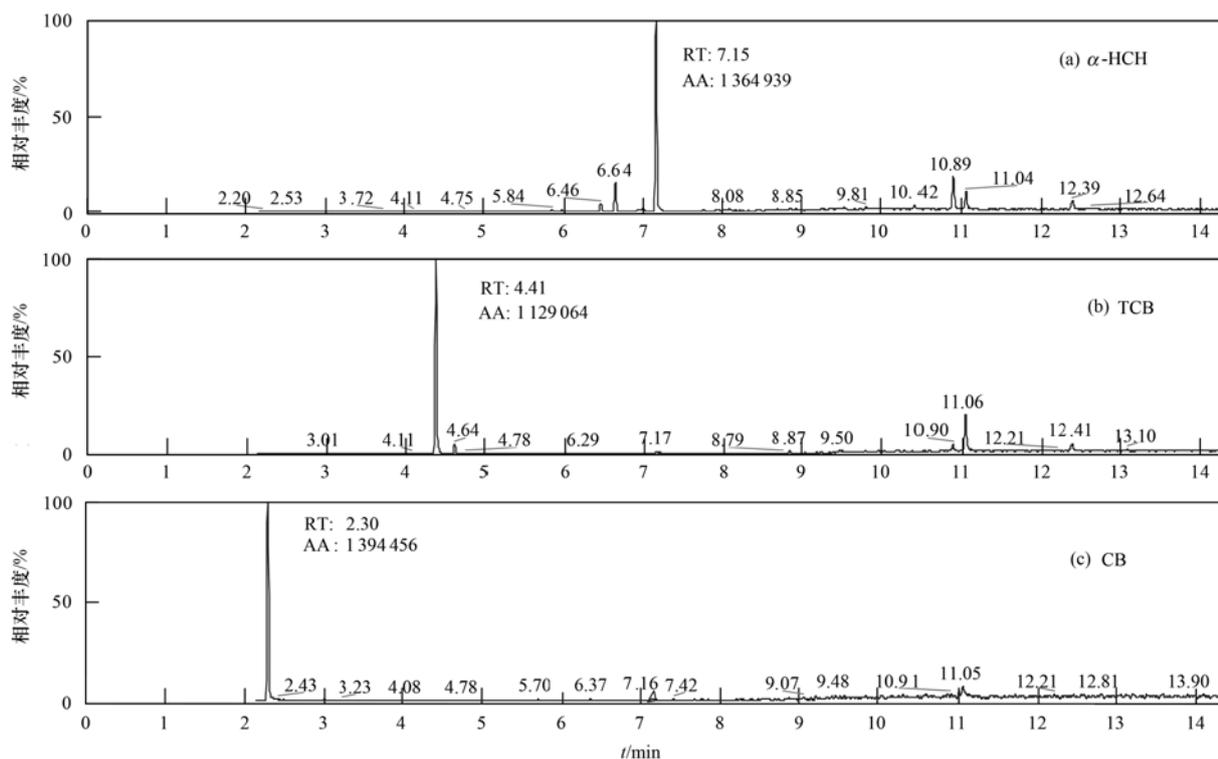
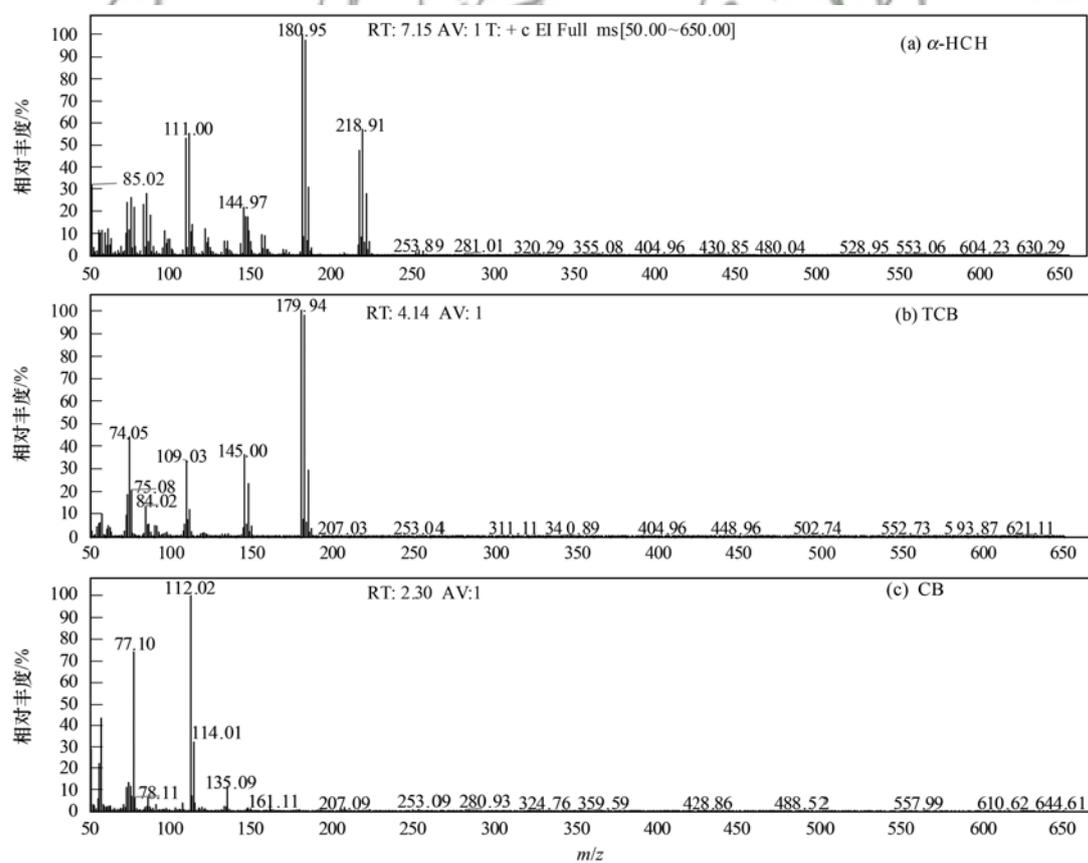
表 2 不同处理条件下  $\alpha$ -HCH 降解率的动态变化/%

时间/h	nZVI/ $\text{CaO}_2$	nZVI/ $\text{CaO}_2$ /异丙醇	nZVI/ $\text{CaO}_2$ /苯醌
0	0	0	0
0.5	17.00	10.61	1.97
1	34.60	15.12	1.41
2	57.22	31.17	0.25
3	71.92	56.59	0.94
6	93.23	80.44	2.43
12	95.37	89.88	2.15

## 2.4 降解中间产物和途径研究

nZVI 和  $\text{CaO}_2$  联合处理条件下  $\alpha$ -HCH 降解产物采用 GC-MS 进行检测定性, 根据质谱特征离子和标样质谱进行判断. 结果发现溶液中存在三氯苯和氯苯, 如图 5 和图 6 所示. 从图 5 可知, 在该检测条件下  $\alpha$ -HCH、三氯苯以及氯苯的检出时间依次为 7.15、4.41 和 2.30 min, 且峰面积在逐渐减小, 可能是  $\alpha$ -HCH 转化为中间产物同时还发生了其他转化. 图 6 为对应 3 种物质的质谱图, 进而确定了 3 种物质的性质. 有同类研究<sup>[38,39]</sup>发现 HCHs 降解的中间产物存在五氯环己烯, 但它很不稳定, 易发生进一步降解, 本研究未检出.

通过外标法利用 3 种物质被检测的峰面积, 换算出相应的物质浓度, 进而推算出 3 种物质的量, 对 nZVI 协同  $\text{CaO}_2$  反应体系中  $\alpha$ -HCH 和中间产物的量动态变化进行定量, 如图 7 所示. 随降解时间的增长,  $\alpha$ -HCH 的量逐渐减小, 到 6 h 减小速度趋于平缓, 这与 2.1 节的结果相符; 三氯苯的量逐渐增长,

图 5  $\alpha$ -HCH 及中间产物色谱信号Fig. 5 Chromatographic map of  $\alpha$ -HCH and intermediate products图 6  $\alpha$ -HCH 及中间产物质谱图Fig. 6 Mass spectrum map of  $\alpha$ -HCH and intermediate products

在 1~3 h 降解过程中,量快速增大,3~12 h 降解过程中,三氯苯的量逐渐下降,表明  $\alpha$ -HCH 降解过程中产生了大量的三氯苯,但三氯苯随后又逐渐被降解;氯苯的量较低且动态变化幅度较小,表明反应体系中氯苯的产生量较少.由于未检测到其它中间产物的存在,推测  $\alpha$ -HCH 的降解产物被逐渐矿化为  $\text{CO}_2$ 、水和无机盐,降解较为彻底.

根据中间产物检测结果推测, nZVI/ $\text{CaO}_2$  体系对  $\alpha$ -HCH 降解机制可能包括脱氯反应和无机矿化反应等 2 种途径,如图 8 所示.根据本实验检测到的物质,推测  $\alpha$ -HCH 可能首先被 nZVI 还原脱氯转化为三氯苯,三氯苯被继续还原为氯苯;三氯苯、氯苯都在类芬顿反应中进一步被开环矿化,大部分被氧化降解,生成了  $\text{CO}_2$ 、水和其它无机物.  $\alpha$ -HCH 也可能先被还原为五氯环己烯<sup>[34]</sup>,再还原为

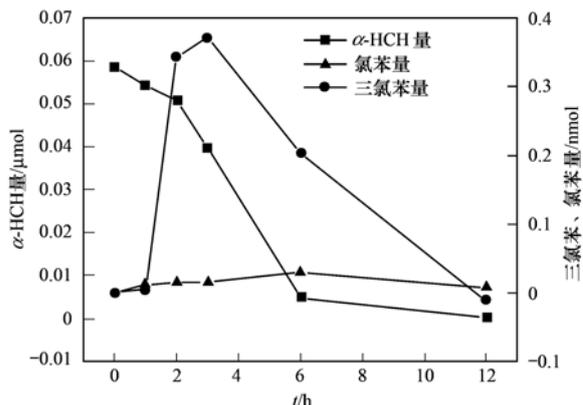


图 7  $\alpha$ -HCH 和中间产物的量的变化

Fig. 7 Content change of  $\alpha$ -HCH and intermediate products

三氯苯,后续的其他降解途径与前述过程一致. Khan 等<sup>[35]</sup>通过研究过硫酸盐对 HCHs 的降解途径也得到相似的研究结果.

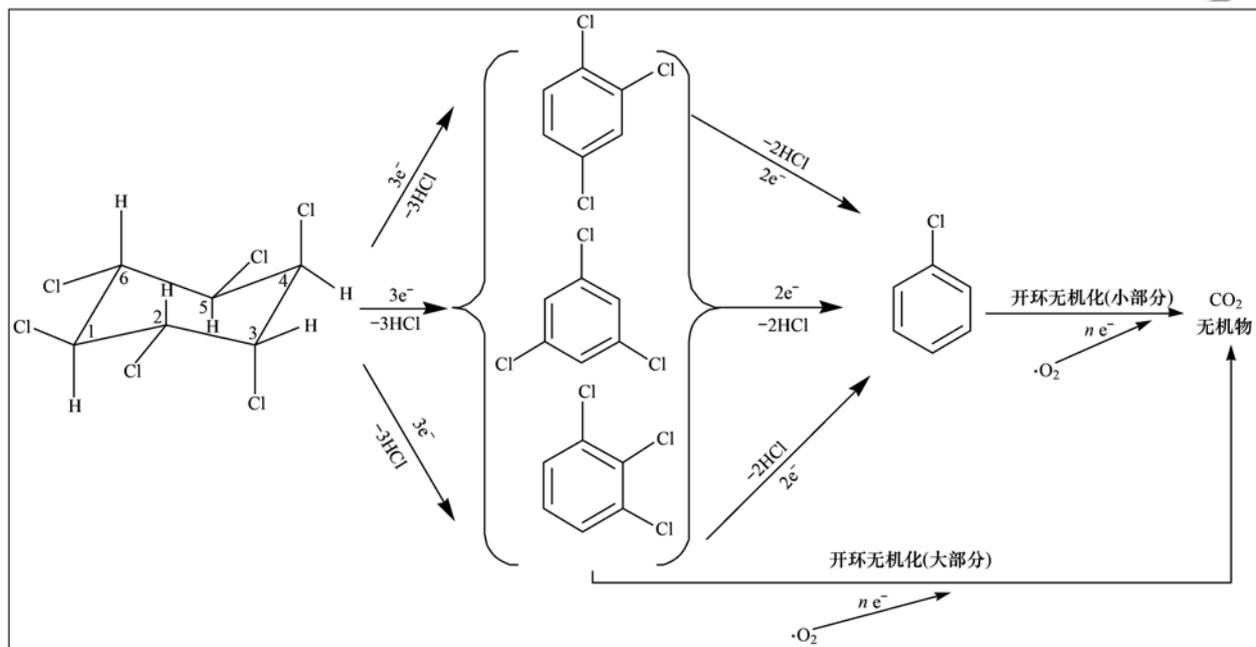


图 8 nZVI/ $\text{CaO}_2$  对  $\alpha$ -HCH 的降解途径推测

Fig. 8 Speculation of degradation pathway of  $\alpha$ -HCH by nZVI/ $\text{CaO}_2$

### 3 讨论

许多研究发现 nZVI 对有机氯农药具有较好的脱氧还原效果<sup>[40,41]</sup>,本研究中  $\alpha$ -HCH 降解率随着 nZVI 投加量的增加而呈上升趋势,当 nZVI 投加量为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,反应 12 h 后  $\alpha$ -HCH 降解率可达 46.98%,因此需要进一步降解.也有研究采用 nZVI 降解  $\gamma$ -HCH 发现,其降解速率与本研究相近<sup>[41~44]</sup>,表明 nZVI 对不同 HCHs 均具有一定的降解能力,但速率相对较慢.进一步加入  $\text{CaO}_2$  组成 nZVI/ $\text{CaO}_2$  显著提高了  $\alpha$ -HCH 的降解效率,在初

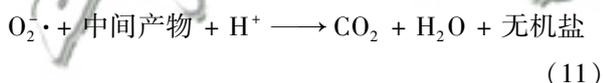
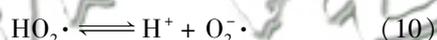
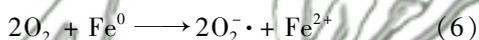
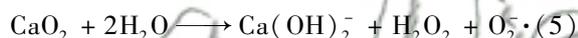
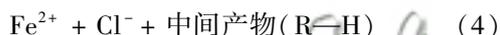
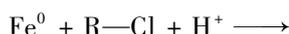
始 pH 为 5 条件下,处理 6 h 后, nZVI/ $\text{CaO}_2$  反应体系中  $\alpha$ -HCH 的降解率明显大于 nZVI 和  $\text{CaO}_2$  单独处理的降解效率,表明 nZVI 和  $\text{CaO}_2$  对降解  $\alpha$ -HCH 具有较好的协同作用.

初始 pH 值对 nZVI/ $\text{CaO}_2$  联合降解  $\alpha$ -HCH 影响较小.与本研究结果不同的是, Ritu 等<sup>[45]</sup>和 Elliott 等<sup>[46]</sup>的研究则显示酸性条件下 nZVI 对  $\gamma$ -HCH 去除效果更好,这与经典芬顿体系所需的 pH 环境相近.本研究中初始 pH 在 5 和 7 时, nZVI/ $\text{CaO}_2$  均对  $\alpha$ -HCH 均具有较好的降解效果,由于投加  $\text{CaO}_2$  后会提高溶液的 pH 值,因此该体系可以近

中性至碱性条件降解  $\alpha$ -HCH, 具有相对较广的 pH 适应性.

nZVI 和  $\text{CaO}_2$  单独及联合处理中  $\alpha$ -HCH 残留率的  $\ln$  函数与时间均具有较好的线性关系, 表明 3 个反应体系均符合准一级反应动力学方程. 比较 3 种体系中  $\alpha$ -HCH 的  $\ln$  函数的斜率和半衰期, nZVI/ $\text{CaO}_2$  对  $\alpha$ -HCH 的去除率远快于 nZVI 和  $\text{CaO}_2$  单独处理. 添加不同的自由基淬灭剂研究其对 nZVI/ $\text{CaO}_2$  降解  $\alpha$ -HCH 的影响, 结果发现当添加旨在淬灭羟基自由基的异丙醇时,  $\alpha$ -HCH 降解率未受到明显抑制, 因此羟基自由基可能不是该反应中主要的自由基; 加入旨在淬灭超氧自由基的苯醌时  $\alpha$ -HCH 的降解率则明显降低, 因此推测超氧自由基是 nZVI/ $\text{CaO}_2$  降解  $\alpha$ -HCH 的主要自由基种类.

依据 nZVI 和  $\text{CaO}_2$  单独及联合降解  $\alpha$ -HCH 的动力学过程推测, nZVI/ $\text{CaO}_2$  联合降解  $\alpha$ -HCH 降解过程可能主要分为两个阶段, 即还原阶段和氧化阶段, 其主要化学反应式如下:



在还原阶段, nZVI 对  $\alpha$ -HCH 具有一定的降解能力, 但降解率相对较低, 且可能仅起到脱氯效果. 在氧化阶段,  $\text{CaO}_2$  在  $\text{Fe}(\text{II})$  催化后产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 进而生成羟基和超氧自由基, 对中间产物进行矿化, 生成  $\text{CO}_2$ 、水和其它无机盐等. Huang<sup>[38]</sup> 和 Joo 等<sup>[39]</sup> 的研究也发现超氧自由基比羟基自由基降解有机氯污染更具有优势, 羟基自由基在  $\text{Fe}(\text{III})$  和氢氧根离子的作用下, 生成了氢氧化铁的沉淀, 从而使得羟基自由基较少参与有机氯的氧化反应, 这可能是羟基自由基贡献率较小的部分原因. 过氧基能够产生超氧自由基, 同时氧气通过电子转移产生超氧自由基, 因此超氧自由基贡献率较高.

在 nZVI/ $\text{CaO}_2$  处理中检测到的中间产物主要是三氯苯和氯苯. 通过对三氯苯和氯苯的外标法定

量发现溶液中三氯苯含量呈急剧上升后迅速下降, 氯苯含量变化较小, 因此推测本研究  $\alpha$ -HCH 的主要降解途径是先还原为三氯苯, 随后三氯苯大部分被类芬顿试剂降解为  $\text{CO}_2$  和水, 小部分先被还原为氯苯再继续降解为  $\text{CO}_2$ 、水和其他无机盐. nZVI/ $\text{CaO}_2$  体系能够较彻底地降解  $\alpha$ -HCH, 实现对含  $\alpha$ -HCH 土壤淋洗废液的无害化处理.

## 4 结论

(1)  $\text{CaO}_2$  与 nZVI 联合处理在中碱性条件下对土壤淋洗液中  $\alpha$ -HCH 具有较高的降解率, 当 nZVI 和  $\text{CaO}_2$  投加量为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、淋洗液初始 pH 为 5、反应 6 h 时,  $\alpha$ -HCH 去除率可以达到 93.23%.

(2) nZVI 和  $\text{CaO}_2$  单独及联合处理土壤  $\alpha$ -HCH 均符合准一级反应动力学方程, 联合处理的反应速率常数大于单独处理之和, 表明 nZVI 和  $\text{CaO}_2$  对降解  $\alpha$ -HCH 具有较好的协同作用.

(3) 自由基淬灭实验结果表明, nZVI/ $\text{CaO}_2$  联合降解土壤淋洗液  $\alpha$ -HCH 过程中, 超氧自由基的贡献率显著大于羟基自由基.

(4) GC-MS 检测结果表明,  $\alpha$ -HCH 在 nZVI/ $\text{CaO}_2$  反应体系中的主要降解途径是先还原为三氯苯, 大部分三氯苯被超氧自由基氧化降解为  $\text{CO}_2$ 、水及其它无机物, 小部分三氯苯先还原为氯苯再氧化降解.

## 参考文献:

- [1] El-Shahawi M S, Hamza A, Bashammakh A S, *et al.* An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants[J]. *Talanta*, 2010, **80**(5): 1587-1597.
- [2] Jones K C, De Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): State of the science[J]. *Environmental Pollution*, 1999, **100**(1-3): 209-221.
- [3] 燕云仲, 薛南冬, 周玲莉, 等. 挖掘扰动对污染场地空气中六六六、滴滴涕分布的影响[J]. *环境科学研究*, 2014, **27**(6): 642-648.  
Yan Y Z, Xue N D, Zhou L L, *et al.* Distribution characteristics of HCHs and DDTs during excavation of a contaminated site[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2014, **27**(6): 642-648.
- [4] Sun J T, Pan L L, Tsang D C W, *et al.* Organic contamination and remediation in the agricultural soils of China: A critical review[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **615**: 724-740.
- [5] Neves P A, Colabuono F I, Ferreira P A L, *et al.* Depositional history of polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an Amazon estuary during the last century [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **615**: 1262-1270.
- [6] Zhang L F, Dong L, Shi S X, *et al.* Organochlorine pesticides

- contamination in surface soils from two pesticide factories in Southeast China[J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(5): 628-633.
- [ 7 ] 骆永明. 中国污染场地修复的研究进展、问题与展望[J]. *环境监测管理与技术*, 2011, **23**(3): 1-6.
- Luo Y M. Contaminated site remediation in China: Progresses, problems and prospects[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2011, **23**(3): 1-6.
- [ 8 ] Morillo E, Villaverde J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **586**: 576-597.
- [ 9 ] Mahugija J A M, Henkelmann B, Schramm K W. Levels, compositions and distributions of organochlorine pesticide residues in soil 5-14 years after clean-up of former storage sites in Tanzania[J]. *Chemosphere*, 2014, **117**: 330-337.
- [ 10 ] Lal R, Pandey G, Sharma P, *et al.* Biochemistry of microbial degradation of hexachlorocyclohexane and prospects for bioremediation [ J ]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2010, **74**(1): 58-80.
- [ 11 ] Usman M, Tascone O, Faure P, *et al.* Chemical oxidation of hexachlorocyclohexanes (HCHs) in contaminated soils [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2014, **476-477**: 434-439.
- [ 12 ] Wan J Z, Yuan S H, Mak K, *et al.* Enhanced washing of HCB contaminated soils by methyl- $\beta$ -cyclodextrin combined with ethanol[J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(6): 759-764.
- [ 13 ] 祁志福. 多氯联苯污染土壤热脱附过程关键影响因素的实验研究及应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- Qi Z F. Study on key influence factors during thermal desorption of PCBs contaminated soils and site application[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [ 14 ] 万金忠. 有机氯杀虫剂污染土壤的化学淋洗修复研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- Wan J Z. Remediation of organochlorine pesticides contaminated soils by soil washing [ D ]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011.
- [ 15 ] 肖鹏飞, 秦必达, 李玉文. 非离子表面活性剂强化白腐菌及其粗酶液对有机氯农药的降解[J]. *应用与环境生物学报*, 2015, **21**(1): 22-28.
- Xiao P F, Qin B D, Li Y W. Effects of nonionic surfactants on degradation of organochlorine pesticides by white rot fungus and its enzyme[J]. *Chinese Journal of Applied and Environmental Biology*, 2015, **21**(1): 22-28.
- [ 16 ] 张新英. 典型 POPs 农药污染土壤热解吸修复技术研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2012.
- Zhang X Y. Study on remediation of typical POPs-contaminated soils by thermal desorption [ D ]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2012.
- [ 17 ] Cao M H, Wang L L, Wang L, *et al.* Remediation of DDTs contaminated soil in a novel Fenton-like system with zero-valent iron[J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(8): 2303-2308.
- [ 18 ] Romero A, Santos A, Vicente F, *et al.* In situ oxidation remediation technologies: Kinetic of hydrogen peroxide decomposition on soil organic matter[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **170**(2-3): 627-632.
- [ 19 ] De Souza e Silva P T, Da Silva V L, De Barros Neto B, *et al.* Potassium permanganate oxidation of phenanthrene and pyrene in contaminated soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **168**(2-3): 1269-1273.
- [ 20 ] Villa R D, Nogueira R F P. Oxidation of *p,p'*-DDT and *p,p'*-DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in a slurry system [ J ]. *Science of the Total Environment*, 2006, **371**(1-3): 11-18.
- [ 21 ] 蔡信德, 吴嘉怡, 杜文婷, 等. 过硫酸钠对砂壤土中三氯乙烯的氧化研究[J]. *中国环境科学*, 2012, **32**(7): 1263-1267.
- Cai X D, Wu J Y, Du W T, *et al.* Removal efficiency of trichloroethylene from the contaminated sandy loam soil using sodium persulfate[J]. *China Environmental Science*, 2012, **32**(7): 1263-1267.
- [ 22 ] 刘晓文, 李荣飞, 李霞, 等. 过硫酸钠原位修复三氯乙烯污染土壤的模拟研究[J]. *环境科学学报*, 2013, **33**(11): 2935-2940.
- Liu X W, Li R F, Li X, *et al.* A model of in situ remediation of TCE-contaminated soil by sodium persulfate[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, **33**(11): 2935-2940.
- [ 23 ] Deng D Y, Lin X T, Ou J M, *et al.* Efficient chemical oxidation of high levels of soil-sorbed phenanthrene by ultrasound induced, thermally activated persulfate [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **265**: 176-183.
- [ 24 ] Tang X J, Hashmi M Z, Zeng B, *et al.* Application of iron-activated persulfate oxidation for the degradation of PCBs in soil [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **279**: 673-680.
- [ 25 ] Lacina P, Dvorak V, Vodickova E, *et al.* The application of nano-sized zero-valent iron for in situ remediation of chlorinated ethylenes in groundwater: a field case study [ J ]. *Water Environment Research*, 2015, **87**(4): 326-333.
- [ 26 ] Pignatello J J, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry [ J ]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, **36**(1): 1-84.
- [ 27 ] Qian Y J, Zhou X F, Zhang Y L, *et al.* Performance and properties of nanoscale calcium peroxide for toluene removal[J]. *Chemosphere*, 2013, **91**(5): 717-723.
- [ 28 ] Ma Y, Zhang B T, Zhao L X, *et al.* Study on the generation mechanism of reactive oxygen species on calcium peroxide by chemiluminescence and UV - visible spectra [ J ]. *Luminescence*, 2007, **22**(6): 575-580.
- [ 29 ] White D M, Irvine R L, Woolard C R. The use of solid peroxides to stimulate growth of aerobic microbes in tundra[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1998, **57**(1-3): 71-78.
- [ 30 ] Munoz M, De Pedro Z M, Casas J A, *et al.* Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation-a review [ J ]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, **176-177**: 249-265.
- [ 31 ] He J, Yang X F, Men B, *et al.* Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2016, **39**: 97-109.
- [ 32 ] Rosas J M, Vicente F, Saguillo E G, *et al.* Remediation of soil polluted with herbicides by Fenton-like reaction: Kinetic model of diuron degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **144**: 252-260.
- [ 33 ] 田齐东, 王国庆, 赵欣, 等. 3 种表面活性剂对有机氯农药污染场地土壤的增效洗脱修复效应[J]. *生态与农村环境学*

- 报, 2012, **28**(2): 196-202.
- Tian Q D, Wang G Q, Zhao X, *et al.* Effects of three surfactants remedying organochlorine polluted soils through enhanced elution [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, **28**(2): 196-202.
- [34] Chong S, Zhang G M, Zhang N, *et al.* Diclofenac degradation in water by FeCeO<sub>x</sub> catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Influencing factors, mechanism and pathways [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **334**: 150-159.
- [35] Khan S, He X X, Khan J A, *et al.* Kinetics and mechanism of sulfate radical-and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV/peroxymonosulfate system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **318**: 135-142.
- [36] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  in Aqueous Solution) [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, **17**(2): 513-886.
- [37] Styliadi M, Kondarides D I, Vaynskiy X E. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, **47**(3): 189-201.
- [38] Huang T, Zhang G M, Chong S, *et al.* Effects and mechanism of diclofenac degradation in aqueous solution by US/Zn<sup>0</sup> [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, **37**: 676-685.
- [39] Joo S H. Advanced treatment of reverse osmosis concentrate by integrated activated carbon and iron-activated persulfate oxidation [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, **225**: 2076.
- [40] Yang J R, Sun H W. Degradation of  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane using carboxymethylcellulose-stabilized Fe/Ni nanoparticles [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, **226**: 280.
- [41] Singh R, Misra V, Mudiam M K R, *et al.* Degradation of  $\gamma$ -HCH spiked soil using stabilized Pd/Fe<sup>0</sup> bimetallic nanoparticles: Pathways, kinetics and effect of reaction conditions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **237-238**: 355-364.
- [42] Lacinova L, Cernik M, Sourkova H. Degradation of chlorinated cyclohexanes (lindane) by zero-valent iron nanoparticles (NZVI) [A]. In: Shrbena J. *NANOCON 2013, The Fifth International Conference* [C]. Brno Czech Republic, EU, Tanager LTD Press, 2014. 453-455.
- [43] Elliott D W. Iron nanoparticles: Reaction with lindane and the hexachlorocyclohexanes [D]. Bethlehem, Pennsylvania: Environmental Engineering, Lehigh University, 2005.
- [44] 常春, 祝凌燕, 朱淑贞. 纳米零价铁对  $\gamma$ -HCH 的降解效果及机理研究 [J]. *中国环境科学*, 2010, **30**(2): 167-173.
- Chang C, Zhu L Y, Zhu S Z. Degradation efficiency and mechanisms of  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane by nanoscale zero valent iron particles [J]. *China Environmental Science*, 2010, **30**(2): 167-173.
- [45] Ritu S, Virendra M, Pratap S R. Remediation of  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane contaminated soil using nanoscale zero-valent iron [J]. *Journal of Bionanoscience*, 2011, **5**(1): 82-87.
- [46] Elliott D W, Lien H L, Zhang W X. Degradation of lindane by zero-valent iron nanoparticles [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2009, **135**(5): 317-324.

## CONTENTS

Emissions Inventory and Characteristics of NO <sub>x</sub> from Cement Industry .....	JIANG Chun-lai, SONG Xiao-hui, ZHONG Yue-zhi, <i>et al.</i> (4841)
Emissions Inventory of Smoldering Chinese Kangs and Their Contribution to PM <sub>2.5</sub> Pollution in Lanzhou City .....	GUO Wen-kai, LIU Xiao, ZHU Yu-fan, <i>et al.</i> (4849)
Size Distributions of Water-soluble Components in Ambient Aerosol of Beijing .....	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, SU Jie, <i>et al.</i> (4858)
Size Distribution Characteristics of Water-Soluble Inorganic Ions During Summer and Autumn in Zhengzhou .....	ZHAO Qing-yan, JIANG Nan, YAN Qi-she, <i>et al.</i> (4866)
Diurnal Variation of Dicarboxylic Acids and Related SOA in PM <sub>2.5</sub> from Heze City in Winter .....	MENG Jing-jing, LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, <i>et al.</i> (4876)
Chemical Source Profiles of PM Emitted from the Main Processes of the Iron and Steel Industry in China .....	WEN Jie, YANG Jia-mei, LI Pu, <i>et al.</i> (4885)
VOCs Emission Inventory of Anthropogenic Sources in Jiaxing .....	HAO Huan, WAN Mei, RONG Yu, <i>et al.</i> (4892)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Areas Surrounding a Petrochemical Park in Shanghai .....	SHENG Tao, CHEN Xiao-jia, GAO Song, <i>et al.</i> (4901)
Characteristics of Bioaerosols Emitted from WWTP with SBR Treatment Process .....	YANG Kai-xiong, HOU Hong-xun, WANG Ying-zhe, <i>et al.</i> (4909)
Response of Chromophoric Dissolved Organic Matter Composition to Different Hydrological Scenarios in Large Eutrophic Lake Taihu .....	SHI Yu, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (4915)
Spatial and Temporal Dynamics of Floating Algal Blooms in Lake Chaohu in 2016 and Their Environmental Drivers .....	HU Min-qi, ZHANG Yu-chao, MA Rong-hua, <i>et al.</i> (4925)
Dynamic Changes of Nitrogen-Transforming and Phosphorus-Accumulating Bacteria Along with the Formation of Cyanobacterial Blooms .....	PENG Yu-ke, LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, <i>et al.</i> (4938)
Impact of Mainstream Backwater on the Water Environment of the Tributaries of the Three Gorges Reservoir at Low Water Level .....	CHEN Zi-juan, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (4946)
Effect of Silver Nanoparticles on Denitrification and Functional Gene Abundances of Sediment in Dagu River Estuary and Northwest of Jiaozhou Bay .....	BAI Jie, TIAN Yan-zhao, SUN Peng-fei, <i>et al.</i> (4956)
Spatial Difference and Causes Analysis of the δ <sup>15</sup> N of Suspended Particulate Matter in the Lancang River Basin .....	TANG Yong-chun, XU Piao, YANG Zheng-jian, <i>et al.</i> (4964)
Vertical Spatial Distribution of Denitrification Intensity in the Vadose Zone of Typical Sections of Chaobai River Alluvial Fan .....	GENG Hong-zhi, HUAN Huan, LI Ming-xiao, <i>et al.</i> (4972)
Major Ionic Features and Possible Controls in the Groundwater in the Hamatong River Basin .....	ZHANG Tao, HE Jin, LI Jing-jie, <i>et al.</i> (4981)
Concentration Variations and Flux Estimation of Dissolved Carbon in Karst Spring of a Typical Karst Area .....	XIONG Bai-lian, ZHANG Jin-zhong, PENG Tao, <i>et al.</i> (4991)
Effect of Different Multi-pond Network Landscape Structures on Nitrogen Retention Over Agricultural Watersheds .....	LI Yu-feng, LIU Hong-yu, LIU Jun-zhi, <i>et al.</i> (4999)
Characteristics of Phthalic Acid Esters Pollution in Urban Surface Runoff in Shanghai, China .....	LIU Yu-tong, LI Tian, PENG Hang-yu (5007)
Impacts of Vegetation on Hydrological Performances of Green Roofs Under Different Rainfall Conditions .....	GE De, ZHANG Shou-hong (5015)
Adsorption of Phosphate from Aqueous Solutions on Sediments Amended with Magnetite-Modified Zeolite .....	WANG Dan-he, ZHANG Hong-hua, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (5024)
Reduction and Oxidation of Mercury by Dissolved Organic Matter Under Anaerobic Conditions .....	BIAN Yong-rong, GU Bao-hua, ZHU Bo, <i>et al.</i> (5036)
Photo-assisted Degradation of Sulfamethazine by Ferrocene-catalyzed Heterogeneous Fenton-like System .....	ZHANG Biao-jun, ZHAO Yao-yun-chuan, FANG Qi, <i>et al.</i> (5043)
N <sub>2</sub> O Production Pathways in Partial Nitrification Based on Isotope Technology .....	YANG Yu-bing, YANG Qing, LI Yang, <i>et al.</i> (5051)
Effect of Substrate Ratio on Removal of Nitrogen and Carbon Using Anaerobic Ammonium Oxidation and Denitrification .....	AN Fang-jiao, HUANG Jian-ming, HUANG Li, <i>et al.</i> (5058)
Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal Characteristics of An Anaerobic/Aerobic Operated SPNDPR System Treating Low C/N Urban Sewage .....	YU De-shuang, YUAN Meng-fei, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5065)
Lab-scale SNAD Process in Wastewater Treatment Plant .....	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (5074)
Effect of Salinity on Nitrogen Removal Performance of a Pilot-scale Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Recovery Kinetics .....	TANG Jia-jia, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5081)
Suppression and Recovery Characteristics of Pilot-scale ANAMMOX-ASBR System Treating Desulfurization and Denitrification Tailings from Thermal Power Plant .....	ZHANG Jun, YU De-shuang, WANG Xiao-xia, <i>et al.</i> (5090)
Impact of C/N Ratio on Nitrogen Removal Performance and N <sub>2</sub> O Release of Granular Sludge CANON Reactor .....	FU Kun-ming, JIANG Shan, SU Xue-ying, <i>et al.</i> (5101)
Impacts of Sludge Characteristics on Anaerobic Digestion with Microwave Pretreatment and Archaeal Community Structure Analysis .....	FANG Ping, TANG An-ping, FU Xing-min, <i>et al.</i> (5108)
Determination of Heavy Metal Baseline Values and Analysis of Its Accumulation Characteristics in Agricultural Land in Chongqing .....	WU Fu-lin, CHEN Li, YI Ting-hui, <i>et al.</i> (5116)
Characteristics of Organochlorine Pesticides (OCPs) in Soil Samples of Hanjiang River Basin, Southeast China .....	LIU Jia, DING Yang, QI Shi-hua, <i>et al.</i> (5127)
Occurrence and Distribution of the Organophosphate Esters in Soils of Mixed-land Use Area in Chongqing City .....	YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, <i>et al.</i> (5135)
Degradation of α-HCH in Soil Washing Solutions with nZVI and CaO <sub>2</sub> .....	YAO Jing-bo, ZHOU Jie, WANG Ming-xin, <i>et al.</i> (5142)
Microbial Communities in Soils of Qingshuitang Industrial District in Zhuzhou .....	SHEN Li, LI Zhen-hua, ZENG Wei-min, <i>et al.</i> (5151)
Effect of Biochar Addition on the Diversity and Interaction of Rhizosphere Fungi in Manure-fertilized Soil .....	WANG Dan-dan, YANG Ze-ping, ZHAO Yuan, <i>et al.</i> (5163)
Effects of Returning Nitrogen by Biochar Loading on Paddy Growth, Root Morphology, and Nitrogen Use Efficiency .....	YU Ying-liang, WANG Yue-man, HOU Peng-fu, <i>et al.</i> (5170)
Effect of Particulate Organic Matter on Cadmium Uptake and Transport in Rice .....	GUO Yi-xuan, ZHAO Xiu-lan (5180)
Effect of Fertilizers on Cadmium Uptake and Accumulation by Sunflowers .....	CAO Liu, YANG Jun-xing, GUO Jin-jun, <i>et al.</i> (5189)
Accumulation of Heavy Metals in Different Rice Varieties .....	LIN Xiao-bing, ZHOU Li-jun, WANG Hui-ming, <i>et al.</i> (5198)
Intercropping <i>Arundo donax</i> with Woody Plants to Remediate Heavy Metal-Contaminated Soil .....	ZENG Peng, GUO Zhao-hui, XIAO Xi-yuan, <i>et al.</i> (5207)
Daily Variation of CO <sub>2</sub> Flux at Water-Air Interface and Analysis of Its Affecting Factors in a Typical River of the Three Gorges Reservoir .....	LUO Jia-chen, LI Si-yue (5217)
CH <sub>4</sub> Emissions Characteristics and Its Influencing Factors in an Eutrophic Lake .....	SHANG Dong-yao, XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, <i>et al.</i> (5227)
Short-term Effects of Different Grazing Intensities on Greenhouse Gas Fluxes in Semi-arid Grassland .....	SHEN Yan, SUN Jian-ping, LUO Yu-kun, <i>et al.</i> (5237)
Effects of Plastic Film Mulching Patterns and Irrigation on Yield of Summer Maize and Greenhouse Gas Emissions Intensity of Field .....	LUO Xiao-qi, ZHANG A-feng, CHEN Hai-xin, <i>et al.</i> (5246)
Effects of Elevated Ozone on Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) Emission: A Review .....	FENG Zhao-zhong, YUAN Xiang-yang (5257)
Research Progress on the Sources of Inorganic Nitrogen Pollution in Groundwater and Identification Methods .....	DU Xin-qiang, FANG Min, YE Xue-yan (5266)
Mechanisms and Influencing Factors of Antibiotic Removal in Sewage Biological Treatment .....	ZHANG Xiang-yu, LI Ru-ying, JI Min (5276)