

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征 ..... 沈吉, 曹念文(4743)

2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征 ..... 宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)

武汉市PM<sub>2.5</sub>化学组分时空分布及聚类分析 ..... 张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)

郑州市某生活区大气PM<sub>2.5</sub>中重金属污染特征及生态、健康风险评估 ..... 何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)

厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析 ..... 王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)

2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征 ..... 霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)

太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析 ..... 闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)

东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析 ..... 陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枫亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)

艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素 ..... 陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)

中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素 ..... 侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)

石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析 ..... 杨阳, 李杏茹, 刘水桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)

郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估 ..... 张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)

典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用 ..... 鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)

2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征 ..... 侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)

焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险 ..... 赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)

中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价 ..... 杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)

岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素 ..... 原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)

长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送 ..... 吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)

望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价 ..... 徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)

不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响 ..... 陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 笪文怡, 黄亚文(4924)

合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价 ..... 陈姗, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)

三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征 ..... 杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)

丹江口水库氮磷内源释放对比 ..... 王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)

不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性 ..... 李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王瑀(4962)

纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响 ..... 王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)

水生植物生物质炭去除水体中氮磷性能 ..... 刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)

MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性 ..... 王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)

微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响 ..... 王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)

基于铁锰泥的除砷颗粒吸附剂制备及其比较 ..... 曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)

氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B ..... 张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)

天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估 ..... 陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)

废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征 ..... 姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)

全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行 ..... 印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)

FeCl<sub>3</sub>-生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀 ..... 魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)

污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响 ..... 李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)

厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征 ..... 宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)

基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响 ..... 陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文焯, 倪敏(5066)

太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析 ..... 李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)

土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例 ..... 王锐, 张凤雷, 徐姝姝, 张永文(5082)

半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响 ..... 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)

土壤调理剂对镉污染稻田修复效果 ..... 周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)

改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复 ..... 韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)

铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应 ..... 梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)

温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤 ..... 徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)

重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应 ..... 王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)

双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响 ..... 郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)

不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响 ..... 崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)

黄土高原地区两种土地利用方式CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>O排放特征 ..... 韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)

生物质炭对华北平原4种典型土壤N<sub>2</sub>O排放的影响 ..... 张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)

优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N<sub>2</sub>O和CH<sub>4</sub>排放的影响 ..... 胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)

《环境科学》征订启事(4995) 《环境科学》征稿简则(5039) 信息(4782, 4979, 5056)

## 温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤

徐金兰<sup>1,2</sup>, 王慧芳<sup>1,2</sup>, 王荣<sup>1,2</sup>, 章秋菊<sup>1,2</sup>, 王杰<sup>1,2</sup>

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 陕西省环境工程重点实验室, 西安 710055)

**摘要:** 为得到一种能促进后期生物阶段高效降解石油烃 (TPH) 的温和 Fenton 预氧化方式, 本文考察了不同 Fenton 预氧化过程中羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 特征、后续生物修复过程中营养消耗、土著菌活性 ( $\text{CO}_2$ ) 以及 TPH 去除量的差异, 结果表明, 温和 Fenton 预氧化组 ( $\cdot\text{OH}$  存在时间: 73 h; 双氧水浓度:  $225 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 中  $\cdot\text{OH}$  存在时间短  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量少, 残余细菌活性高, 后续对石油的生物降解率高, 不加菌就能够达到与加菌相同的修复效果 (TPH 去除率 38% 左右). 且在不加菌的条件下, 后期生物阶段 TPH 去除率, 温和预氧化组 (38%) 要高于普通预氧化组 (15.32% ~ 33.15%). 进一步分析各链烃的去除效果, 发现在后续生物修复阶段, 温和预氧化组能减少对链烃组分 ( $\text{C}_{17} \sim \text{C}_{21}$ ) 的抑制; 而对比各组的土著菌活性, 发现温和预氧化可以适当刺激土著微生物生长并提高其活性, 这些因素均有利于 TPH 的去除. 温和预氧化在后期生物修复阶段对 TPH 的去除不加菌就能够达到与加菌相同的处理效果, 是一种低成本可行的修复方式.

**关键词:** 温和 Fenton 预氧化; 羟基自由基; 生物修复; 链烃; 石油污染土壤

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)11-5124-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201904235

## Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation

XU Jin-lan<sup>1,2</sup>, WANG Hui-fang<sup>1,2</sup>, WANG Rong<sup>1,2</sup>, ZHANG Qiu-ju<sup>1,2</sup>, WANG Jie<sup>1,2</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Environmental Engineering, Xi'an 710055, China)

**Abstract:** To obtain a mild Fenton pre-oxidation method, which could promote the efficient degradation of total petroleum hydrocarbons (TPH) in subsequent bioremediation, the differences in the characteristics of the hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ), nutrient consumption, activity of indigenous bacteria ( $\text{CO}_2$ ), and TPH removal were investigated during subsequent bioremediation after different Fenton pre-oxidation treatments. The results showed that high biodegradation of TPH was observed after mild Fenton pre-oxidation ( $\cdot\text{OH}$  existence time: 73 h;  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration:  $225 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), because of the high activity of residual bacteria. Moreover, the same TPH removal with the addition of bacteria could be achieved without adding bacteria (the TPH removal rate 38%) because the activity of the residual bacteria was strong after mild Fenton pre-oxidation. Under the condition of no additional bacteria source, mild Fenton pre-oxidation TPH removal (approximately 38%) was higher than that after ordinary Fenton pre-oxidation (15.32% - 33.15%). Further analysis of the removal efficiency of each chain of hydrocarbons revealed that the mild pre-oxidation group could reduce the inhibition of the chain hydrocarbon components ( $\text{C}_{17} \sim \text{C}_{21}$ ) in the subsequent bioremediation stage. Comparing the activity of the indigenous bacteria in each group, revealed that mild pre-oxidation could appropriately stimulate the growth and increase the activity of indigenous microorganisms, all of which are beneficial to the removal of TPH.

**Key words:** mild Fenton pre-oxidation; hydroxyl radical; bioremediation; chain hydrocarbons; crude oil-contaminated soil

工业的快速发展使石油污染情况日益严重. 石油开采、运输、储存等过程中的泄漏问题, 使得全世界每年就有约  $8 \times 10^6$  t 石油进入环境, 造成了很大的环境问题<sup>[1-3]</sup>. 其中土壤污染问题尤其突出<sup>[4,5]</sup>. 石油进入土壤后会改变土壤的物理和化学性质, 降低土壤的通透性, 同时也会使土壤中的磷和氮含量减少. 由于这些变化, 一方面会造成土样中微生物的栖息地的恶化, 另一方面对土壤微生物本身也有一定的负面影响<sup>[6-8]</sup>. 当前对于石油污染土壤, Fenton 预氧化联合生物修复是一种有效地修复手段<sup>[9-14]</sup>.

现有研究报道较多的 Fenton 氧化法大多数是通过加大双氧水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 浓度<sup>[15-17]</sup> 和铁浓度<sup>[14,18,19]</sup> 来提高羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 的产量, 从而提高石油污染土壤中 TPH 的氧化效果. 然而由于 Fenton 氧化

过程会对土壤中的土著细菌造成伤害, 且  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度越高对土著细菌的伤害越严重, 这并不利于后续生物修复. 以往研究中是在 Fenton 预氧化后外加营养<sup>[20-22]</sup> 或者外加菌源<sup>[23]</sup> 提高后续生物修复效率, 如 Gao 等<sup>[22]</sup> 的生物修复实验加菌加营养后 TPH 降解率提高了 10% 左右. 但这些方法会提高造价, 还可能会破坏生态和造成二次污染. 为此, 本研究设想是否可以通过低浓度双氧水条件下的 Fenton 预氧化来实现后续生物的高效降解, 得出一种不用外加菌源也能有效地修复石油污染土壤的低成本的处理方式. 这种处理方式称为温和预氧化处理, 它贯

收稿日期: 2019-04-25; 修订日期: 2019-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51778524)

作者简介: 徐金兰 (1973 ~), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为石油污染土壤原位修复技术, E-mail: xujinlan@xauat.edu.cn

彻了低消耗低成本的理念,增加了工程实际应用的可能性.

## 1 材料与方法

### 1.1 土样

本实验所用的石油污染土样取自陕北某油田,

土壤石油烃(total petroleum hydrocarbon, TPH)总量为 $21\ 056\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,土壤有机物(soil organic matter, SOM)占比5.2%,总铁含量为 $48.30\ \text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,含水率为18.91%,pH值为7.5. TPH各组分含量及比例见图1. 实验前,土样需经过碎散,去除杂质,用0.45 mm的筛网筛过后,混匀,在冰箱( $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ )中密闭保存.

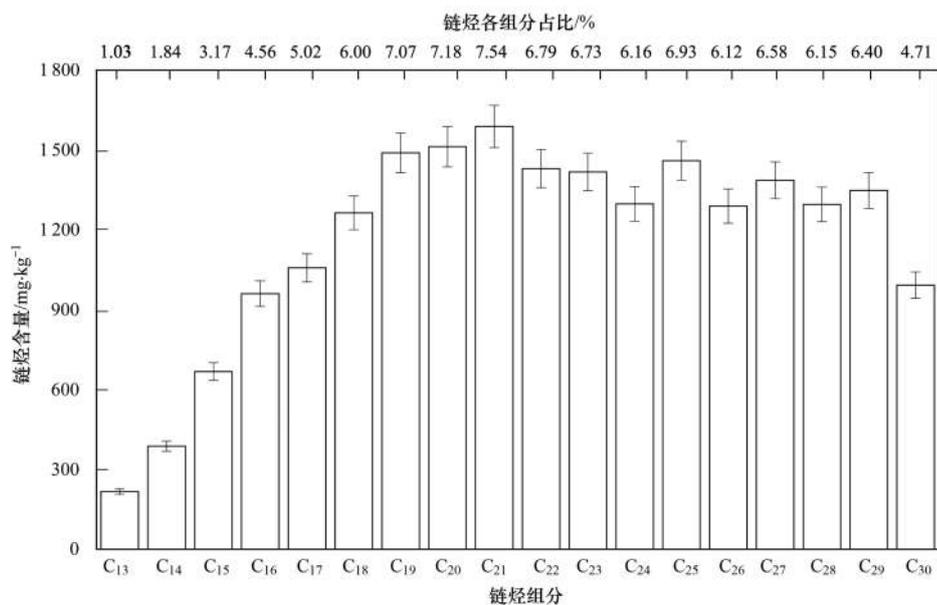


图1 污染土壤中各链烃的含量(18种链烃)

Fig. 1 Concentration of alkanes in the contaminated soil sample (a total of 18 alkanes)

### 1.2 实验方法和步骤

#### 1.2.1 Fenton 预氧化实验

称取5 g筛选的石油污染土样置于250 mL锥形瓶中,再分别加入柠檬酸- $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 及蒸馏水,使得最终液体体积为60 mL, pH为7.2左右. 反应体系中柠檬酸- $\text{Fe}^{2+}$ 的浓度 $5.8\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 分别以5种不同的方式加入到体系:①投加5.4 mL 30%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $900\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ );②投加2.7 mL 30%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $450\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ );③投加1.35 mL 30%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $225\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ );④投加2.7 mL 30%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $450\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),平分成2次投加,待前一次投加的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解完后再进行下一次投加;⑤投加0.6 mL 30%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $100\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). 反应在开口瓶中进行,直至检测不到残余 $\text{H}_2\text{O}_2$ 为止. 同时做不投加 $\text{H}_2\text{O}_2$ 及其柠檬酸- $\text{Fe}^{2+}$ 的对照实验. 实验中取少量上清液置于试管中,加入10%硫酸钛溶液通过观察其颜色(碘量法)判断 $\text{H}_2\text{O}_2$ 是否分解完成,若溶液呈黄色表示仍有 $\text{H}_2\text{O}_2$ 残余,呈无色说明分解完成. 另外在实验过程中测定反应前后上清液中的DOC和 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的浓度、TPH浓度、土著菌数量和活性. 同时做一组平行实验,向250 mL锥形瓶中仅加入柠檬酸- $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液和蒸馏水,反应体系为60 mL,用于测定氧化过程中的 $\cdot\text{OH}$ 强度. 每组实验做

3个平行样.

#### 1.2.2 后续生物修复实验

每一种Fenton预氧化实验设置3组平行样进行后续为期80 d的生物实验. 第一组反应瓶中接种1号菌(土著菌,筛选自延安的石油污染土壤),第二组反应瓶中接种2号菌(外源菌,筛选自西安的石油污染土壤),第三组反应瓶中不接种菌. 通过比较三组反应瓶的反应效果来评价Fenton氧化后残留的土著菌对营养消耗和生物降解的影响. 在后期生物修复过程中,如果不加菌组可以达到和加菌组相近的修复效果,就达到了前期Fenton预氧化促进后续生物降解TPH的目的. 生物修复过程在有氧条件下进行(氧浓度不低于10%). 所有反应在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、黑暗条件下转速为 $120\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的摇床上进行. 在本实验过程中测定20、40、60和80 d的TPH、DOC和 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 浓度. 另外,对于不进行Fenton预处理的纯生物实验(加入 $0.2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaN}_3$ 以考虑挥发的影响),同样设置3组平行样进行加菌和不加菌的生物修复实验. 每组实验做3个平行样,每个样品测量1次.

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 土壤中石油烃(TPH)含量的测定

土壤中TPH的测定遵循US EPA 3550B<sup>[24]</sup>测定

法,往待测的石油污染的土样悬浊液中加入 20 mL 二氯甲烷,置于摇床振荡过夜( $125 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ),超声 15 min,机械振荡 30 min( $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ),然后用带聚四氟乙烯活塞的分液漏斗分离,连续萃取 3 次,后续 2 次每次加入 10 mL 二氯甲烷,每次的萃取液收集前过干燥无水硫酸钠(预先在  $105^\circ\text{C}$  烘箱中烘 2 h)的层析柱中干燥脱水,柱下出口处用 50 mL 锥形瓶接,萃取液最终定容至 50 mL. 之后使用安捷伦 6890N 气相色谱仪(美国)分析测定样品(单检)<sup>[25]</sup>.

### 1.3.2 羟基自由基产量的测定

取待测液 20  $\mu\text{L}$ ,  $150 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 DMPO 10  $\mu\text{L}$  加于 2 mL 的离心管中混合均匀,  $10\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心 30 s 后,用毛细管吸取长度约 1 cm 的混合液,利用电子顺磁共振(EPR)波谱仪测定<sup>[26]</sup>,而 DMPO 可以捕捉到很微弱的  $\cdot\text{OH}$ . 每个实验做 3 个平行样.  $\cdot\text{OH}$  单位为 a. u. <sup>[27,28]</sup>.

### 1.3.3 营养、微生物数量和呼吸活性的测定

反应瓶中的上清液经过 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  采用分光光度计法进行测定;溶解性 TOC 采用 TOC 分析仪测定(日本岛津)<sup>[29]</sup>,使用 TOC 分析仪测量 TC 和 IC;溶解性有机碳(DOC)为 TC 与 IC 的差值<sup>[19]</sup>;微生物数量采用平板计数法和流式细胞仪进行测定<sup>[12, 30,31]</sup>.

呼吸活性通过  $\text{CO}_2$  产量进行评价,  $\text{CO}_2$  产量采用安捷伦 6890N 气相色谱仪(双检)进行检测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤效果分析

#### 2.1.1 修复 TPH 效果分析

本实验中各组 Fenton 预氧化  $\cdot\text{OH}$  特性见表 1. 经温和预氧化( $\cdot\text{OH}$  存在时间:73 h;  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:225  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )处理,无论是不接种菌还是接种土著菌(1号)或外源菌(2号),后期 80 d 生物修复阶段 TPH 去除率相似,为 38% 左右,不加菌就能够达到加菌的修复效果. 对于普通预氧化处理的,当  $\cdot\text{OH}$  存在时间为 68 h ( $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:100  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、81 h ( $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:450  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、86 h ( $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:900  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )和 120 h ( $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:450  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,分 2 次投加)时(图 2),在后续生物阶段,不接菌组 TPH 去除率分别为 23.41%、33.15%、15.32% 和 31.28%,均低于相应条件下接菌组的 TPH 去除率(33.27%、53.18%、36.25% 和 57.27%),同时也低于经温和预氧化处理的 TPH 去除率(38%). 温和预氧化中  $\cdot\text{OH}$  存在时间短且  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量少,但其联合生物修复 TPH 的效果比普通预氧化联合生物修复 TPH 效果都要好. 对于未经预氧化的纯生物

表 1 Fenton 预氧化后  $\cdot\text{OH}$  特性对 TPH 氧化、营养产生和残余土著细菌数量的影响<sup>1)</sup>

Table 1 Effects of  $\cdot\text{OH}$  on TPH removal, nutrients, and the population of residual indigenous bacteria after Fenton pre-oxidation

Fenton 氧化	总石油烃 (TPH)		营养物质 (Nutrition)		残余总菌 /CFU $\cdot\text{g}^{-1}$	残余油菌 /CFU $\cdot\text{g}^{-1}$	羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )	
	含量 /mg $\cdot\text{kg}^{-1}$	去除率 /%	溶解性有机碳含量 /mg $\cdot\text{kg}^{-1}$	氨氮浓度 /mg $\cdot\text{kg}^{-1}$			存在时间 /h	总强度 /a. u.
未预氧化	21 056 $\pm$ 1 052. 80	—	810 $\pm$ 40. 50	15 $\pm$ 0. 80	$1.9 \times 10^9$	$3.4 \times 10^8$	—	—
900 $\times$ 1	19 177 $\pm$ 958. 90	9 $\pm$ 0. 44	7 752 $\pm$ 387. 60	135 $\pm$ 6. 70	$7.0 \times 10^9$	$4.8 \times 10^8$	86	7. 95
450 $\times$ 1	19 897 $\pm$ 995. 00	6 $\pm$ 0. 32	8 892 $\pm$ 444. 60	111 $\pm$ 5. 60	$7.2 \times 10^9$	$2.9 \times 10^8$	81	9. 07
225 $\times$ 2	19 356 $\pm$ 967. 80	8 $\pm$ 0. 39	9 282 $\pm$ 464. 10	124 $\pm$ 6. 20	$2.9 \times 10^{10}$	$9.4 \times 10^9$	120	11. 38
225 $\times$ 1	20 710 $\pm$ 1 035. 50	2 $\pm$ 0. 01	9 060 $\pm$ 453. 00	96 $\pm$ 4. 80	$5.4 \times 10^8$	$1.1 \times 10^8$	73	10. 03
100 $\times$ 1	19 823 $\pm$ 991. 17	5 $\pm$ 0. 85	5 201 $\pm$ 260. 07	82 $\pm$ 4. 12	$6.4 \times 10^7$	$3.8 \times 10^7$	68	13. 07

1) 900  $\times$  1 表示 900  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  一次性投加; 450  $\times$  1 表示 450  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  一次性投加; 225  $\times$  2 表示 450  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  分两次投加; 225  $\times$  1 表示 225  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  一次性投加; 100  $\times$  1 表示 100  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  一次性投加

实验组,不接菌组 TPH 去除率为 19.53%, 低于接种菌的 23.49% (图 3), 且这两者都低于温和预氧化联合生物修复的 TPH 去除率(38%). 这说明温和预氧化提高后续生物修复石油 TPH 效果.

#### 2.1.2 修复 TPH 中各链烃效果分析

由图 4(a) 可知,在不加菌的条件下,在后续生物修复阶段,温和预氧化( $\cdot\text{OH}$  存在时间:73 h;  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:225  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )联合生物修复有 8 种链烃的去除效果比普通预氧化联合生物修复的要好,

其中  $\text{C}_{15}$ 、 $\text{C}_{18}$ 、 $\text{C}_{19}$ 、 $\text{C}_{29}$  和  $\text{C}_{30}$  的去除量分别为 466.08、710.26、752.62、600.67 和 490.15  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,是普通预氧化联合生物修复的 1.1 ~ 5.0 倍,可见温和预氧化能提高后续生物修复石油链烃的效果. 由图 4(b) 和 4(c) 可知,在经过预氧化处理后,后续生物修复过程中部分链烃的去除受到抑制. 温和预氧化处理后,后续生物修复中有 9 种链烃组分( $\text{C}_{22}$  ~  $\text{C}_{30}$ ) 的去除受到了抑制,其去除量为 3 944.98  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,加菌处理后的链烃  $\text{C}_{22}$  ~  $\text{C}_{30}$  去

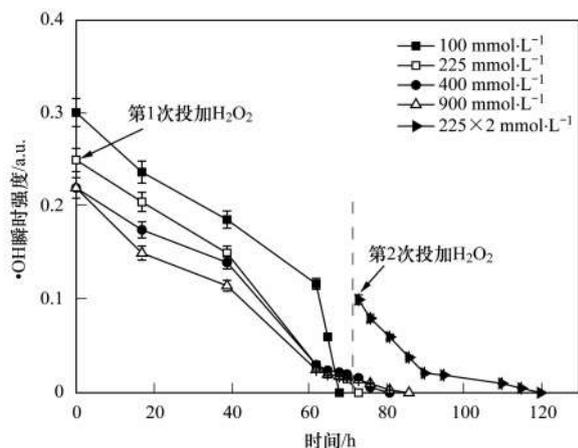
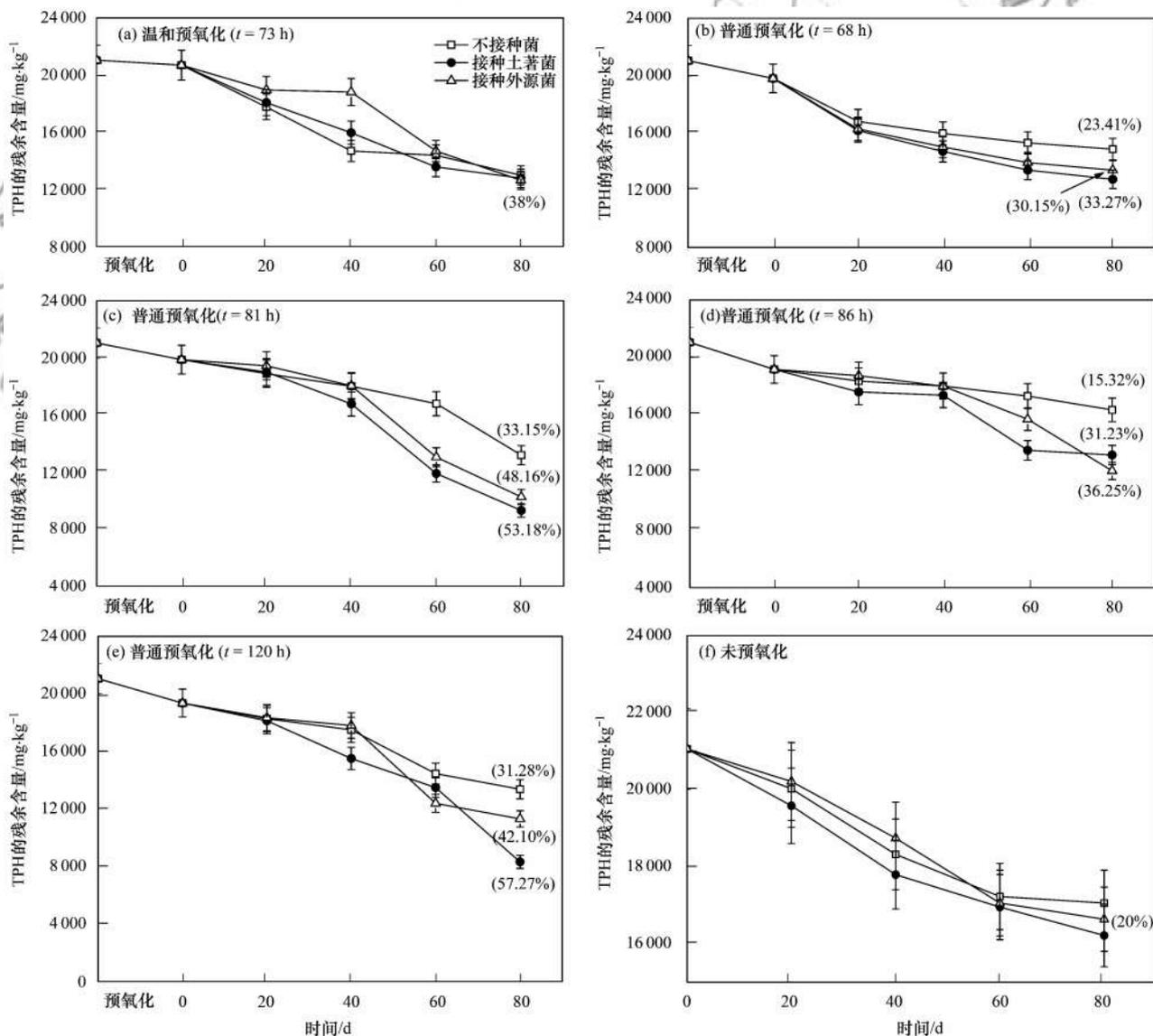


图 2 ·OH瞬时强度曲线

Fig. 2 Change curves of instantaneous intensity of ·OH over time

除量提高了1.3 倍(5 068.35 mg·kg<sup>-1</sup>). 对于普通预氧化处理, 当·OH持续时间分别为68、81、86 和

120 h 时, 在不接种菌的条件下分别有 15 (C<sub>16</sub> ~ C<sub>30</sub>)、14 (C<sub>17</sub> ~ C<sub>30</sub>)、14 (C<sub>17</sub> ~ C<sub>30</sub>) 和 17 (C<sub>14</sub> ~ C<sub>30</sub>) 种链烃组分受到抑制. 其均少于不进行 Fenton 预氧化处理的. 而 Mohanty 等<sup>[32]</sup> 研究长链烃的去除比短链烃更难, 且随着·OH持续时间的增加, 土著菌活性受到抑制的时间越长, 尤其是降解长链烃的土著菌<sup>[13,33]</sup>. 而未经 Fenton 预氧化处理的纯生物实验组, 受抑制的链烃组分数也比·OH持续时间短时的要多, 这是由于原本石油污染土壤中土著菌的活性就不高. 通常, 在进行 Fenton 预氧化后, 土著菌的活性大大降低, 需要在后续生物处理过程中进行生物强化或生物刺激才能达到期望的生物处理效果<sup>[23,34,35]</sup>. 因此, 本研究中温和预氧化联合生物修复使更多组分链烃的去除不受抑制, 不接种菌就能达到接种菌的去除效果, 为一种有效可行且低消耗



图中括号内百分比为 80 d 生物修复的生物降解率

图 3 温和预氧化生物修复 80 d 后残余 TPH 含量

Fig. 3 Residual TPH during 80 days of incubation after different Fenton pre-oxidation

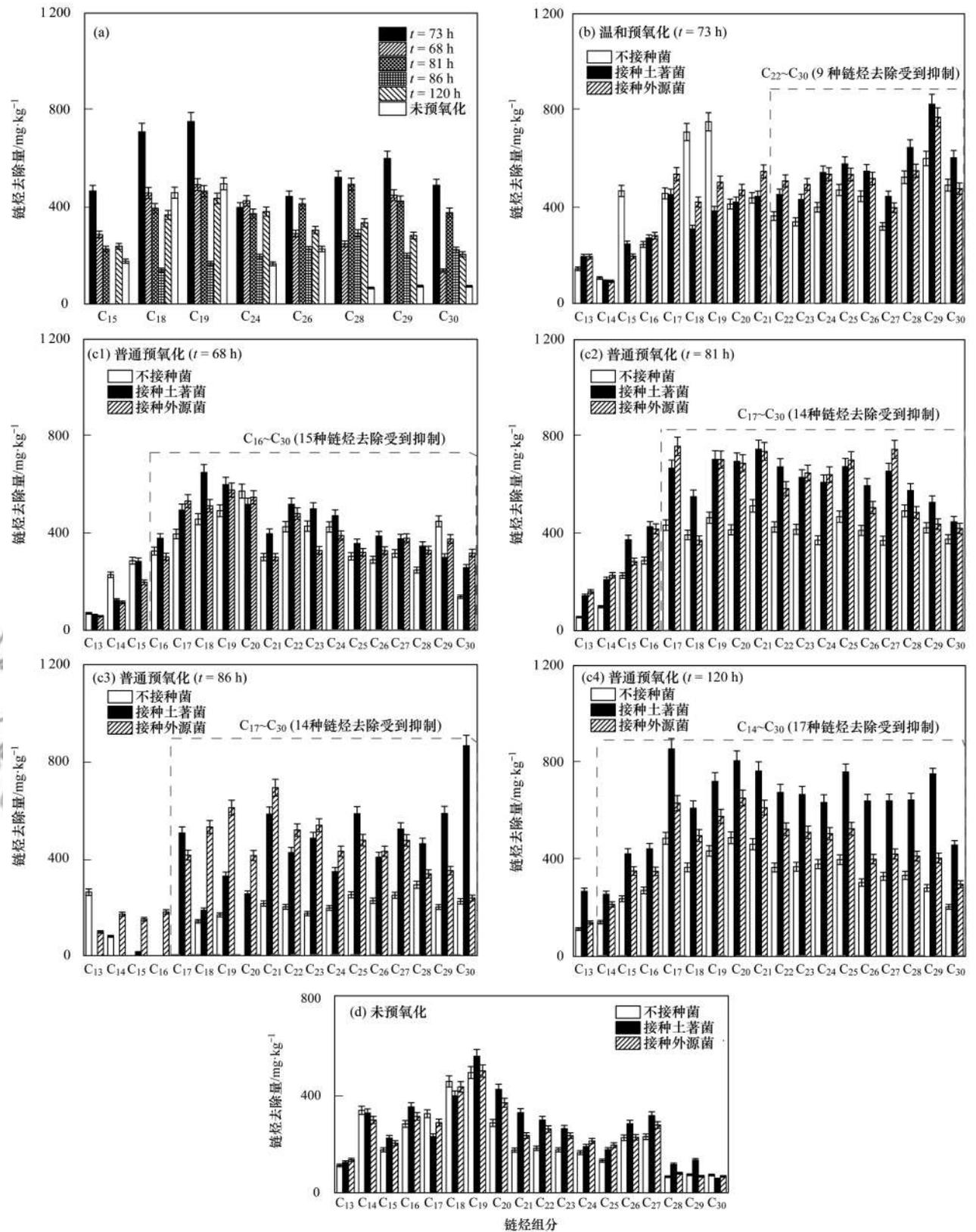


图 4 温和预氧化生物修复 80 d 内链烃的去除 ( $P < 0.05$ )

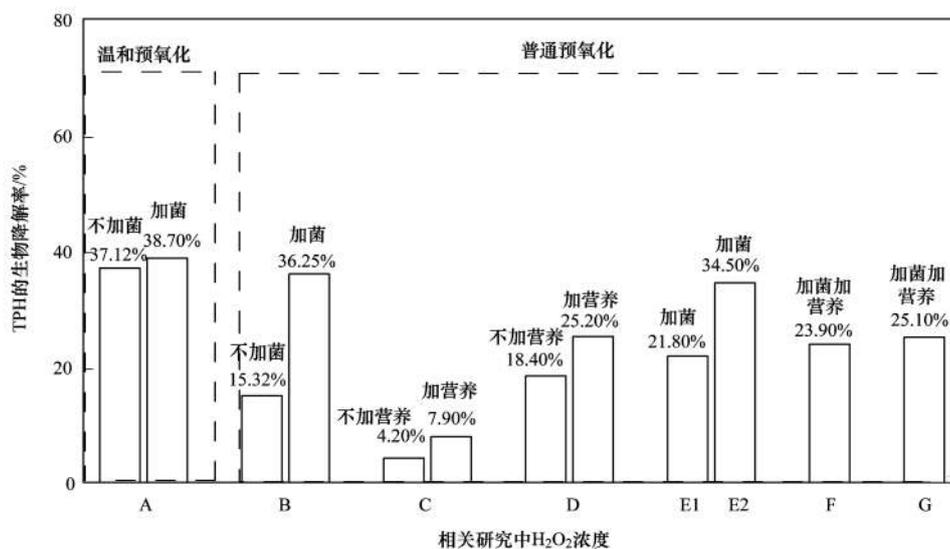
Fig. 4 Removal of alkanes during 80 days of incubation after different Fenton pre-oxidation ( $P < 0.05$ )

的修复方式。

## 2.2 温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤机制分析

由已有研究对比可知(图 5), 本研究中, 在不

加菌的条件下温和预氧化联合 80 d 生物修复在生物阶段的 TPH 降解率为 37.12%, 加菌后为 38.70%, TPH 去除效果相差不大, 且  $H_2O_2$  用量仅  $225 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 但普通预氧化中,  $H_2O_2$  用量高达



A:  $225 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (本研究); B:  $900 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (本研究); C:  $1470 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (5%) 1 次性投加, 引自文献 [19]; D:  $1470 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (5%) 分 3 次投加, 引自文献 [19]; E1:  $900 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  分 2 次投加, E2:  $900 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  分 4 次投加, 引自文献 [13]; F:  $1470 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (5%), 引自文献 [36]; G:  $900 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 预氧化时未加 柠檬酸- $\text{Fe}^{2+}$ , 引自文献 [37]

图 5 关于生物降解效果本研究与已有研究的对比

Fig. 5 Comparison of different studies on the subsequent bioremediation phase

$900 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 但是相应地后续生物阶段 TPH 去除率仅为 15.32%, 是经温和预氧化处理条件下的 2/5, 加菌以后的去除率(36.25%)还比温和预氧化处理不加菌(37.12%)的还要低. 而在 Sutton<sup>[19]</sup> 预氧化联合生物修复实验中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为  $1470 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (5%), 是本研究温和预氧化用量的 6.5 倍, 但在加营养后的后续生物阶段 TPH 去除率却很低, 仅为 7.90%; 将  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1470 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 分 3 次投加后生物修复效果有所提高, TPH 去除率升为 25.20%, 仍低于本研究不加菌时经温和预氧化处理的去除效果(37.12%). Xu<sup>[13]</sup> 的研究中发现, 在加菌的条件下, 将  $900 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  分别分 2 次

投加和分 4 次投加在后续生物阶段的 TPH 去除率分别为 21.80% 和 34.50%. 在 Bajagain<sup>[36]</sup> 预氧化联合生物修复实验中, 当投加  $\text{H}_2\text{O}_2$  为  $1470 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (5%) 时, 在加菌加营养的条件下, 后续生物阶段 TPH 去除率仅为 23.90%, 这可能是由于大量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  对土著菌的伤害很大. 根据 Xu<sup>[37]</sup> 的研究结果, 发现当在预氧化阶段只加  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $900 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 而未加柠檬酸- $\text{Fe}^{2+}$  时, 在加菌加营养的条件下, 后续生物阶段 TPH 去除率为 25.10%. 这些 Fenton 预氧化联合生物修复实验研究在生物部分的 TPH 去除率均低于本研究温和预氧化组的 TPH 去除率.

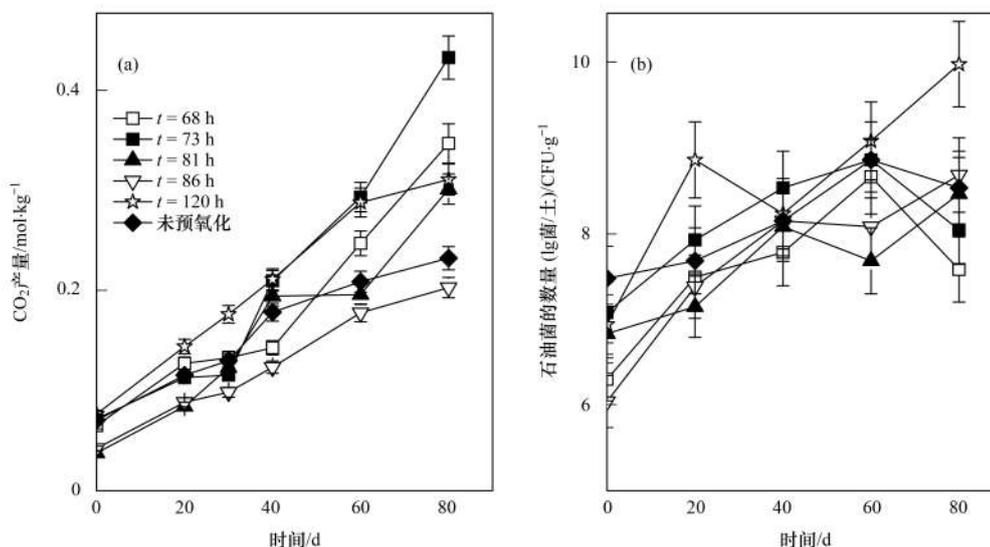


图 6 温和预氧化生物修复阶段的生物呼吸活性和土壤中石油菌的数量变化

Fig. 6  $\text{CO}_2$  production and the population of hydrocarbon degraders during biodegradation

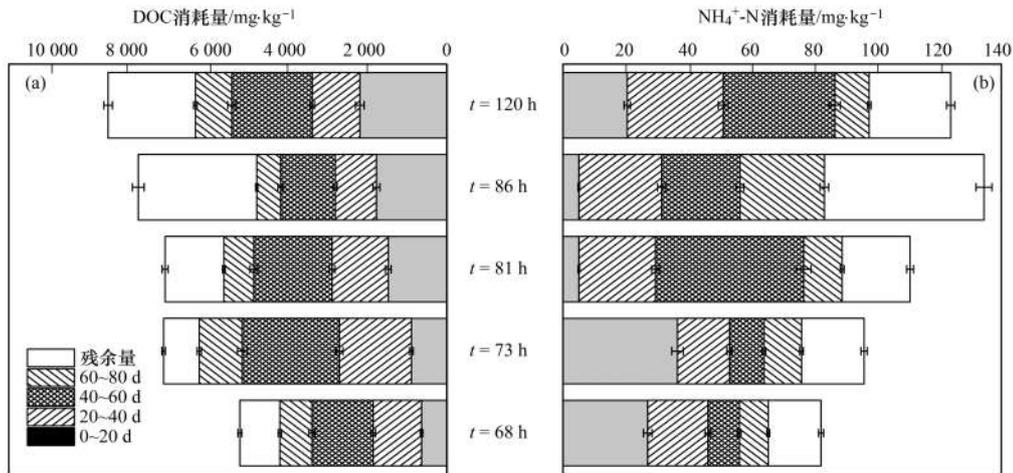


图 7 温和预氧化生物修复阶段的营养消耗

Fig. 7 Available nutrients consumed during biodegradation

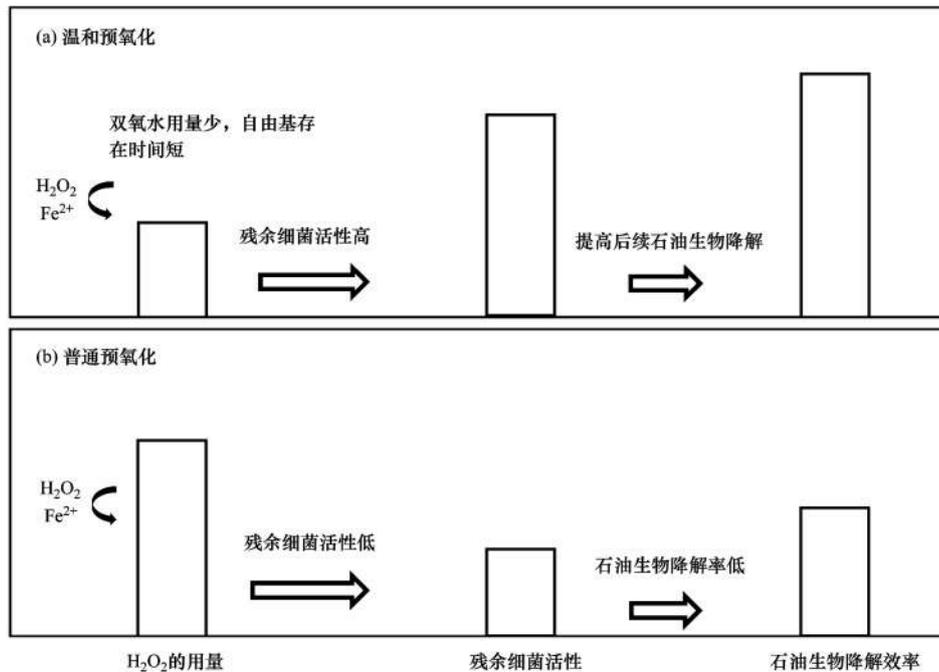


图 8 温和预氧化提高后续生物修复污染土壤效果的机制

Fig. 8 Mechanism improving the effect of subsequent bioremediation of contaminated soil by mild Fenton pre-oxidation

由图 6(a) 和图 6(b) 可知, 经温和预氧化 ( $\cdot\text{OH}$  存在时间: 73 h;  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:  $225 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 处理后, 土著菌活性在后续生物修复 40 d 时超过经普通预氧化处理的, 并且在 80 d 时达到最高, 为  $0.43 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 是普通预氧化处理的 1.4 ~ 2.2 倍. 对于石油菌数量, 温和预氧化组在 40 d 时较高, 为  $10^{8.53} \text{ CFU}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是普通氧化组的 1.1 倍左右; 在 60 ~ 80 d 时温和预氧化组的土著菌数量有所降低, 在 80 d 时仅为  $10^{8.04} \text{ CFU}\cdot\text{g}^{-1}$ , 是普通预氧化组 ( $\cdot\text{OH}$  存在时间: 120 h;  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:  $450 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的 4/5 ( $10^{9.97} \text{ CFU}\cdot\text{g}^{-1}$ ). 这说明在本研究中去除 TPH 的关键因素并不是石油菌数量, 而是土著菌活性. 可知当  $\cdot\text{OH}$  存在时间短时, 对土著菌的伤害较低, 生物修复

前期土著菌能够恢复到一定数量, 在后期能够快速恢复活性. 温和预氧化处理后, 生物修复前 20 d 的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  消耗最高, 为  $36.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 是相应条件下普通预氧化处理后的 1.8 ~ 7.2 倍 [图 7(b)], 这是温和预氧化后微生物恢复活性的关键. 而在不加菌处理生物修复后 40 d, 未经 Fenton 预氧化处理的土著菌  $\text{CO}_2$  产量很低, 为  $0.18 \sim 0.23 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 仅为温和预氧化处理的 0.8 ~ 0.5 倍 ( $0.21 \sim 0.43 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). 这说明原本石油污染土壤中的微生物活性确实不高. 温和预氧化  $\cdot\text{OH}$  存在时间短  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量少, 而且可以适当刺激土著微生物并提高土著微生物的活性, 进而减少对链烃组分的抑制, 有利于 TPH 的去除, 使得在后期生物修复阶段不加菌处理就能

够达到加菌处理的效果, 这就是温和预氧化提高后续生物修复石油的机制(原理见图 8)。

### 3 结论

(1) 采用 Fenton 预氧化联合生物修复石油污染土壤时, 经温和 Fenton 预氧化( $\cdot\text{OH}$  存在时间: 73 h;  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:  $225 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 处理后, 无论是不接种菌还是接种土著菌(1 号)或外源菌(2 号), 后期生物阶段的 TPH 的去除相近, 为 38% 左右, 高于普通预氧化( $\cdot\text{OH}$  存在时间: 68 h;  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:  $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\cdot\text{OH}$  存在时间: 81 h;  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:  $450 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\cdot\text{OH}$  存在时间: 86 h;  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:  $900 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $\cdot\text{OH}$  存在时间: 120 h;  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:  $450 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 分两次投加) 处理后的 TPH 去除率 (23.41%、33.15%、15.32% 和 31.28%), 也高于未经 Fenton 预氧化的纯生物实验组的 TPH 去除率 (19.53%)。温和预氧化中  $\cdot\text{OH}$  存在时间短  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量少, 在后期生物修复阶段不加菌就能够达到加菌的修复效果, 是一种低成本可行的修复石油污染土壤的方式。

(2) 采用温和 Fenton 预氧化( $\cdot\text{OH}$  存在时间: 73 h;  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:  $225 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 联合生物修复石油污染土壤时, 有 9 种链烃组分 ( $\text{C}_{22} \sim \text{C}_{30}$ ) 的去除受到了抑制, 去除量为  $3\,944.98 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 加菌处理后的链烃  $\text{C}_{22} \sim \text{C}_{30}$  去除量提高了 1.3 倍 ( $5\,068.35 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。对于普通 Fenton 预氧化处理, 当  $\cdot\text{OH}$  存在时间为 68、81、86 和 120 h 时, 在不接种菌的条件下分别有 15、14、14 和 17 种链烃的去除受到抑制。对于未进行预氧化处理的, 在不接种菌的条件下有 13 种链烃组分 ( $\text{C}_{17} \sim \text{C}_{29}$ ) 的去除受到了抑制。这说明温和预氧化能够减少后续生物修复中受抑制的链烃组分, 进而提高 TPH 的去除效果。

(3) 进一步分析微生物活性发现温和 Fenton 预氧化 ( $\cdot\text{OH}$  存在时间: 73 h;  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度:  $225 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 处理后, 土著菌活性在生物修复 40 ~ 80 d 达到最高而石油菌数量却不是最高的,  $\text{CO}_2$  产量最高为  $0.43 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 是普通预氧化处理的 1.4 ~ 2.2 倍, 是未经 Fenton 预氧化处理的 1.9 倍。而营养消耗表明, 温和预氧化后, 土著微生物能够快速恢复活性的关键是生物修复前 20 d 的  $\text{NH}_4^+ - \text{H}$  消耗高 ( $36.57 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。这说明温和预氧化后可以适当刺激土著菌的生长并提高其活性, 有利于 TPH 的去除。因此温和预氧化后在生物修复阶段对 TPH 的处理效果不加菌与加菌处理相似。

### 参考文献:

- [1] 杜卫东, 万云洋, 钟宁宇, 等. 土壤和沉积物石油污染现状 [J]. 武汉大学学报(理学版), 2011, **57**(4): 311-322.  
Du W D, Wan Y Y, Zhong N N, et al. Current status of petroleum-contaminated soils and sediments [J]. Journal of Wuhan University: Natural Science Edition, 2011, **57**(4): 311-322.
- [2] 陆秀君, 郭书海, 孙清, 等. 石油污染土壤的修复技术研究现状及展望 [J]. 沈阳农业大学学报, 2003, **34**(1): 63-37.  
Lu X J, Guo S H, Sun Q, et al. Current situation of remediating techniques of petroleum contaminated soil and its prospects [J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 2003, **34**(1): 63-37.
- [3] 李永霞, 郑西来, 马艳飞. 石油污染物在土壤中的环境行为研究进展 [J]. 安全与环境工程, 2011, **18**(4): 43-47.  
Li Y X, Zheng X L, Ma Y F. Advance in environmental behavior of petroleum pollutants in soil [J]. Safety and Environmental Engineering, 2011, **18**(4): 43-47.
- [4] Liu B Q, Liu J P, Ju M T, et al. Purification and characterization of biosurfactant produced by *Bacillus licheniformis* Y-1 and its application in remediation of petroleum contaminated soil [J]. Marine Pollution Bulletin, 2016, **107**(1): 46-51.
- [5] Tsai T T, Kao C M, Yeh T Y, et al. Remediation of fuel oil-contaminated soils by a three-stage treatment system [J]. Environmental Engineering Science, 2009, **26**(3): 651-659.
- [6] 杨萌青, 李立明, 李川, 等. 石油污染土壤微生物群落结构与分布特性研究 [J]. 环境科学, 2013, **34**(2): 789-794.  
Yang M Q, Li M L, Li C, et al. Microbial community structure and distribution characteristics in oil contaminated Soil [J]. Environmental Science, 2013, **34**(2): 789-794.
- [7] Liu R Y, Zhang Y, Ding R, et al. Comparison of archaeal and bacterial community structures in heavily oil-contaminated and pristine soils [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2009, **108**(5): 400-407.
- [8] 蔡萍萍, 宁卓, 何泽, 等. 采油井场土壤微生物群落结构分布 [J]. 环境科学, 2018, **39**(7): 3329-3338.  
Cai P P, Ning Z, He Z, et al. Microbial community distributions in soils of an oil exploitation site [J]. Environmental Science, 2018, **39**(7): 3329-3338.
- [9] Pardo F, Rosas J M, Santos A, et al. Remediation of a biodiesel blend-contaminated soil by using a modified Fenton process [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, **21**(21): 12198-12207.
- [10] Xu J L, Xin L, Huang T L, et al. Enhanced bioremediation of oil contaminated soil by graded modified Fenton oxidation [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, **23**(11): 1873-1879.
- [11] Goi A, Kulik N, Trapido M. Combined chemical and biological treatment of oil contaminated soil [J]. Chemosphere, 2006, **63**(10): 1754-1763.
- [12] Gong X B. Remediation of weathered petroleum oil-contaminated soil using a combination of biostimulation and modified Fenton oxidation [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2012, **70**: 89-95.
- [13] Xu J L, Deng X, Cui Y W, et al. Impact of chemical oxidation on indigenous bacteria and mobilization of nutrients and subsequent bioremediation of crude oil-contaminated soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **320**: 160-168.
- [14] 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.

- [15] Martínez-Pascual E, Grotenhuis T, Solanas AM, *et al.* Coupling chemical oxidation and biostimulation: Effects on the natural attenuation capacity and resilience of the native microbial community in alkylbenzene-polluted soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **300**: 135-143.
- [16] Xu J L, Cui Y W, Huang F, *et al.* Effect of the ratio of crude oil to soil organic matter on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and oxidation of crude oil in contaminated soils [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2016, **19**(1): 113-118.
- [17] Xu J L, Pancras T, Grotenhuis T. Chemical oxidation of cable insulating oil contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(2): 272-277.
- [18] Sutton N B, Grotenhuis J T C, Langenhoff A A M, *et al.* Efforts to improve coupled in situ chemical oxidation with bioremediation: a review of optimization strategies[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, **11**(1): 129-140.
- [19] Sutton N B, Grotenhuis T, Rijnaarts H H M. Impact of organic carbon and nutrients mobilized during chemical oxidation on subsequent bioremediation of a diesel-contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2014, **97**(1): 64-70.
- [20] Suja F, Rahim F, Taha M R, *et al.* Effects of local microbial bioaugmentation and biostimulation on the bioremediation of total petroleum hydrocarbons (TPH) in crude oil contaminated soil based on laboratory and field observations [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, **90**: 115-122.
- [21] Shahi A, Aydin S, Ince B, *et al.* Evaluation of microbial population and functional genes during the bioremediation of petroleum-contaminated soil as an effective monitoring approach [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2016, **125**: 153-160.
- [22] Gao Y C, Guo S H, Wang J N, *et al.* Effects of different remediation treatments on crude oil contaminated saline soil[J]. *Chemosphere*, 2014, **117**: 486-493.
- [23] Xu Y H, Lu M. Bioremediation of crude oil-contaminated soil: Comparison of different biostimulation and bioaugmentation treatments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **183**(1-3): 395-401.
- [24] Lin T C, Pan P T, Cheng S S. Ex situ bioremediation of oil-contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176**(1-3): 27-34.
- [25] Sirgucy C, De Souza E Silva P T, Schwartz C, *et al.* Impact of chemical oxidation on soil quality[J]. *Chemosphere*, 2008, **72**(2): 282-289.
- [26] Margesin R, Hammerle M, Tschërko D. Microbial activity and community composition during bioremediation of diesel-oil-contaminated soil: effects of hydrocarbon concentration, fertilizers, and incubation time[J]. *Microbial Ecology*, 2007, **53**(2): 259-269.
- [27] Chen L W, Ma J, Li X C, *et al.* Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(9): 3925-3930.
- [28] Chen L W, Li X C, Zhang J, *et al.* Production of hydroxyl radical via the activation of hydrogen peroxide by hydroxylamine [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(17): 10373-10379.
- [29] Kim I, Lee M. Pilot scale feasibility study for in-situ chemical oxidation using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution conjugated with biodegradation to remediate a diesel contaminated site[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **241-242**: 173-181.
- [30] Jho E H, Ryu H, Shin D, *et al.* Prediction of landfarming period using degradation kinetics of petroleum hydrocarbons: test with artificially contaminated and field-aged soils and commercially available bacterial cultures[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2014, **14**(1): 138-145.
- [31] Lu M, Zhang Z Z, Qiao W, *et al.* Remediation of petroleum-contaminated soil after composting by sequential treatment with Fenton-like oxidation and biodegradation [J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**(7): 2106-2113.
- [32] Mohanty G, Mukherji S. Biodegradation rate of diesel range *n*-alkanes by bacterial cultures *Exiguobacterium aurantiacum* and *Burkholderia cepacia* [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2008, **61**(3): 240-250.
- [33] Seklemova E, Pavlova A, Kovacheva K. Biostimulation-based bioremediation of diesel fuel: field demonstration [J]. *Biodegradation*, 2001, **12**(5): 311-316.
- [34] 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.
- [35] Silva-Castro G A, Santacruz-Calvo L, Uad I, *et al.* Treatment of diesel-polluted clay soil employing combined biostimulation in microcosms[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2012, **9**(3): 535-542.
- [36] Bajagain R, Park Y, Jeong S W. Feasibility of oxidation-biodegradation serial foam spraying for total petroleum hydrocarbon removal without soil disturbance[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **626**: 1236-1242.
- [37] Xu J L, Kong F X, Song S H, *et al.* Effect of Fenton pre-oxidation on mobilization of nutrients and efficient subsequent bioremediation of crude oil-contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2017, **180**: 1-10.

## CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018 .....	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang .....	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM <sub>2.5</sub> in Wuhan .....	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM <sub>2.5</sub> in a Living Area of Zhengzhou City .....	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen .....	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017 .....	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan .....	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China .....	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin .....	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building .....	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang .....	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou .....	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta .....	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017 .....	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant .....	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea .....	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process .....	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River .....	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River .....	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment .....	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China .....	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season .....	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir .....	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes .....	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland .....	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants .....	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics .....	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process .....	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge .....	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide .....	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin .....	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-ru, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants .....	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal .....	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl <sub>3</sub> Coupled with Biochemical Methods .....	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System .....	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics .....	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass .....	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley .....	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example .....	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil .....	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners .....	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite .....	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils .....	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation .....	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce ( <i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce .....	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil .....	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem .....	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO <sub>2</sub> and N <sub>2</sub> O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China .....	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N <sub>2</sub> O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain .....	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N <sub>2</sub> O and CH <sub>4</sub> Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China .....	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)