

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值	王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏 (4393)
2015年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征	张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟 (4400)
北京市建筑类涂料 VOCs 排放清单编制技术方法及应用	邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊 (4408)
基于实测的建筑类涂料挥发性有机物 (VOCs) 含量水平及组分特征	高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓 (4414)
2014~2016年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析	王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军 (4422)
北京市大气环境 PM _{2.5} 和 PM ₁ 及其碳质组分季节变化特征及来源分析	樊啸辰, 郎建奎, 程水源, 王晓琦, 吕喆 (4430)
南京春季北郊地区大气 PM _{2.5} 中主要化学组分及碳同位素特征	周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰 (4439)
热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物	马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉 (4446)
杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系	王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧 (4457)
基于远程通讯技术的混动公交车 SCR 系统运行及 NO _x 排放特征	杨强, 胡馨遥, 黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟 (4463)
基于环境风险排序的流域优先污染物筛选	李奇峰, 吕永龙, 王佩, 张悦清 (4472)
重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析	段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福 (4479)
黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征	宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽 (4490)
脱甲河水系 N ₂ O 关键产生过程及氮素来源探讨	赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵 (4497)
生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响	王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成 (4505)
黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复	史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林 (4512)
城市黑臭水体的吸收特性分析	丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华 (4519)
岷江上游水体中 DOM 光谱特征的季节变化	范诗雨, 秦纪洪, 刘堰杨, 孙辉 (4530)
防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征	林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成 (4539)
基于 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的农业区地下河硝酸盐污染来源	盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇 (4547)
垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征	彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏 (4556)
铅负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为	梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强 (4565)
基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制	张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥 (4576)
AAO 工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性	李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪 (4584)
抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除	李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉 (4593)
磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧铁氨氧化菌对废水氨氮去除的影响	刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉 (4601)
海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能	杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉 (4612)
低温下 A ² /O-BAF 反硝化除磷脱氮特性	黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志 (4621)
O ₃ -BAC 深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析	张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅 (4628)
基于 MBR 不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析	吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中 (4636)
3 种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响	温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博 (4644)
硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制	张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧 (4653)
包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析	杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星 (4661)
中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析	尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红 (4670)
典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价	马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐 (4684)
秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响	黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅 (4694)
不同肥料施用对设施蔬菜地 NH ₃ 挥发和 N ₂ O 排放的影响	山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎 (4705)
施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响	田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠 (4717)
长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响	王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军 (4727)
典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征	陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶 (4735)
凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制	陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛 (4744)
天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果	刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏 (4752)
水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响	万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉 (4759)
窖水中微生物降解污染物的关键细菌	杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健 (4766)
砷氧化菌对胡敏酸络合 As(III) 的氧化作用	李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞 (4778)
海域高温油田 1 株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制	杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖 (4783)
1 株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌 <i>Zobellella</i> sp. B307 的分离及脱氮特性	白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岍然 (4793)
1 株镰刀菌属 KY123915 的分离及其对 17 β -雌二醇的降解特性	吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如 (4802)
氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响	李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提 (4809)
林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析	任省涛, 郭夏丽, 芦阿度, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩, 王连忠, 张宝宝 (4817)
DEP 对蚯蚓抗氧化酶系的影响及 DNA 损伤	平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军 (4825)
生活垃圾焚烧灰灰矿物学特性及重金属分布	李建陶, 曾鸣 (4834)
《环境科学》征订启事 (4429) 《环境科学》征稿简则 (4471) 信息 (4529, 4777, 4816)	

天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果

刘琼枝^{1,2,3}, 廖晓勇^{1,2*}, 李尤^{1,2,3}, 龚雪刚^{1,2,3}, 曹红英^{1,2}, 罗俊鹏^{1,2,4}

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所环境损害与污染修复北京市重点实验室, 北京 100101; 2. 中国科学院陆地表层格局与模拟重点实验室, 北京 100101; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 南昌大学资源环境与化工学院, 南昌 330038)

摘要: 采用模拟装置研究了不同大分子物质(多聚糖、腐殖酸、柠檬酸)联合亚铁离子和不同糖类(单聚糖、双聚糖、多聚糖)活化过硫酸盐氧化降解土壤中石油烃、多环芳烃的氧化效果和机制。结果表明,不同活化过硫酸盐对总石油烃和多环芳烃的降解效果依次为:腐殖酸联合亚铁离子>多糖>柠檬酸螯合铁>多糖加亚铁离子>双糖>单糖>CK 对照组。其中,腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐对两种污染物的去除效率最高,分别达 79.21% 和 79.89%,处理后土壤中石油烃的反弹含量最小,氧化效果最稳定。此外,腐殖酸联合亚铁离子和多糖活化过硫酸盐对难降解的高环多环芳烃均能实现很好的去除效果,降解效率分别达 77.96% 和 84.37%,相比其他处理提高了 14.37%~59.10% 和 20.78%~65.51%。腐殖酸联合亚铁离子活化处理后土壤氧化还原电位(Eh)最高(618~676 mV),多糖处理次之,表明大分子材料活化过硫酸盐的氧化性能最好,能高效去除土壤中有机污染物。

关键词: 过硫酸盐; 新型活化方法; 多环芳烃; 石油烃; 化学氧化

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)10-4752-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.201802064

Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters

LIU Qiong-zhi^{1,2,3}, LIAO Xiao-yong^{1,2*}, LI You^{1,2,3}, GONG Xue-gang^{1,2,3}, CAO Hong-ying^{1,2}, LUO Jun-peng^{1,2,4}

(1. Beijing Key Laboratory of Environmental Damage Assessment and Remediation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Key Laboratory of Land Surface Pattern and Simulation, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. School of Resources Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330038, China)

Abstract: This study explored the degradation effect and mechanism of persulfate oxidation activated by different macromolecular substances (polysaccharides, humic acid, and citric acid), combined with ferrous ions and different kinds of carbohydrate (monosaccharide, disaccharide, and polysaccharide). The results showed that the oxidation effects of total petroleum hydrocarbons (TPHs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by different activation treatments were in the order: humic acid combined with ferrous ion > polysaccharide > citric acid chelated with iron > polysaccharide combined with ferrous ion > disaccharides > monosaccharide > CK. Among them, humic acid combined with ferrous ion-activated persulfate achieved the highest removal rates (up to 79.21% and 79.89%, respectively), and also showed the weakest pollutant content rebound phenomenon. For oxidation of high-ring PAHs, humic acid combined with ferrous ion treatment and polysaccharide activation showed great advantages, with degradation rates being 77.96% and 84.37%, much higher than other treatments. Humic acid combined with ferrous ion-activated persulfate result in the highest Eh of soil (up to 618-676 mV), and polysaccharide treatment was secondary, indicating that macromolecular materials exhibited great oxidation ability and can degrade soil organic pollutants efficiently.

Key words: persulfate; innovative activation method; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); total petroleum hydrocarbons (TPHs); chemical oxidation

石油化工、焦化煤气等工业企业活动遗留大量有机污染场地,往往具有污染物种类复杂、污染面积大、污染程度深、修复困难等特点,对人体健康和生态环境造成严重威胁^[1,2]。复合有机污染场地中的典型污染物主要包括多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)、石油烃、苯系物和含氯有机物等^[3,4]。其中,多环芳烃是一类含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物,具有高毒、致癌和持久性等特点,美国环保署和欧盟均将其列为优

先污染物^[5]。而石油烃是由链烷烃、环烷烃和芳香烃等各种碳氢化合物组成的复杂混合物,一定程度上能引起癌变,在我国 48 种危险废物中位于前列^[6]。因此,针对工矿场地及其周边的复合有机污

收稿日期: 2018-02-07; 修订日期: 2018-03-25

基金项目: 北京市科技计划项目(D16110900470000); 中国科学院重点部署项目(ZDRW-ZS-2016-5-5, KFZD-SW-303)

作者简介: 刘琼枝(1993~),女,硕士研究生,主要研究方向为有机污染土壤的化学修复技术, E-mail: liuqz.15s@igsrr.ac.cn

* 通信作者, E-mail: liaoxxy@igsrr.ac.cn

染土壤研发高效的修复技术成为国内外学者研究的热点。

化学氧化修复技术是当前有机污染场地修复中应用最广泛的修复技术之一，具有反应强度大、适用范围广、修复效率高、反应迅速等特点^[7]。其中，活化过硫酸盐是近来发展起来的一种新型氧化技术，其氧化还原电位高、在土体中存留时间长、稳定性强，受到国内外学者的广泛关注^[8,9]。过硫酸盐常见的活化方式具体包括热活化、过渡金属离子活化、紫外光活化、碱活化等^[10]。其中，亚铁离子是应用最广泛的过渡金属离子活化剂，其通常与螯合剂柠檬酸联用以实现过硫酸盐的持续活化^[11]。近年来还出现了一些新型、高效的过硫酸盐活化技术，具体包括含铁活化材料(如零价铁、铁基双金属材料、铁复合材料)、含碳活化材料(如活性炭、糖类)和含醌活化材料(如腐殖酸)^[12~14]。其中，含碳物质(如糖类)和含醌天然有机物(如腐殖酸)等大分子材料因具有节能、廉价和环境友好等优势，具有广泛的应用前景^[13,14]。

本研究以多环芳烃、石油烃典型复合有机污染土壤为对象，基于前人的研究^[15]选取了合适的氧化剂剂量和活化剂配比开展过硫酸盐氧化修复实验，重点比较和分析了固定氧化剂、活化剂浓度下不同活化过硫酸盐体系(糖类、腐殖酸联合亚铁离子、柠檬酸螯合铁等)对土壤有机污染物的降解效果、氧化机制和稳定程度，以期为复合有机污染场地的实际修复工程提供理论参考和科学依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自南京某煤制气厂(118°50'47.59"E, 32°6'57.73"N)，采样深度0~50 cm。采样后去除土壤表面覆盖物及石块、植物残根等，将土样置于室温条件下风干，混匀后放入密封的自封袋，待用。经测定，土壤密度为1.76 g·cm⁻³，孔隙率为48.1%，含水率为18.05%，渗透系数为8.09 × 10⁻⁷ cm·s⁻¹。土壤中总石油烃(total petroleum hydrocarbons, TPHs)含量为17.45 mg·g⁻¹，总多环芳烃含量为196.34 mg·kg⁻¹。

1.2 实验试剂

PAHs 标准品购于国家标准物质中心；过硫酸钠、柠檬酸、腐殖酸、葡萄糖、蔗糖和可溶性淀粉、硫酸亚铁、无水硫酸钠、硅胶均为分析纯，正己烷、二氯甲烷等溶剂为色谱纯试剂，购于国药集团化学

试剂北京有限公司。

1.3 过硫酸盐活化方法筛选实验

取 800 g 污染土壤置于 2 L 的烧杯中，水土比设置为 0.6:1。实验共设置 8 个处理，氧化剂为过硫酸钠，活化剂包括单聚糖(葡萄糖)、双聚糖(蔗糖)和多聚糖(可溶性淀粉)、腐殖酸、硫酸亚铁和柠檬酸 6 种，每个处理 3 个重复，具体见表 1。按实验各处理中设定量加入去离子水使其充分搅拌均匀，再按设定量缓慢加入氧化剂和活化剂，在 25℃、400 r·min⁻¹ 条件下搅拌 20 min，停止搅拌后对处理后土壤进行养护，并于搅拌后 0、1、2、4、8、16 d 时采集土壤样品，冷冻干燥后待测土壤中的 TPHs 和 PAHs 含量。土壤理化性质于 0、2、4、8、12、16、24 h 和 2、4、8、12、16 d 时进行采样测定。

表 1 实验处理

Table 1 Experimental treatments		
处理代号	试剂	氧化剂投加量
原土加水搅拌(A)	—	—
活化过硫酸钠(B)	过硫酸钠	0.5 mmol·g ⁻¹
	单聚糖(葡萄糖)	0.096 g·g ⁻¹
活化过硫酸钠(C)	过硫酸钠	0.5 mmol·g ⁻¹
	双聚糖(蔗糖)	0.096 g·g ⁻¹
活化过硫酸钠(D)	过硫酸钠	0.5 mmol·g ⁻¹
	多聚糖(可溶性淀粉)	0.096 g·g ⁻¹
活化过硫酸钠(E)	过硫酸钠	0.5 mmol·g ⁻¹
	FeSO ₄	0.5 mmol·g ⁻¹
	多聚糖(可溶性淀粉)	0.096 g·g ⁻¹
活化过硫酸钠(F)	过硫酸钠	0.5 mmol·g ⁻¹
	FeSO ₄	0.5 mmol·g ⁻¹
	腐殖酸	0.096 g·g ⁻¹
活化过硫酸钠(G)	过硫酸钠	0.5 mmol·g ⁻¹
	FeSO ₄	0.5 mmol·g ⁻¹
	柠檬酸	0.5 mmol·g ⁻¹ (即 0.096 g·g ⁻¹)

1.4 分析方法

土壤中的 TPHs 采用紫外分光光度法进行测定。取 0.5 g 土壤样品装入 10 mL 顶空瓶中，加入 5 mL 二氯甲烷，用压盖器压紧密封，置于恒温水浴振荡器中，20℃，150 r·min⁻¹ 下振荡 30 min 后，静置，直接移取上清液或取一定量在比色管中稀释至 10 mL，以紫外分光光度计在 229 nm 处测定吸光度，代入标准曲线确定土壤中的 TPHs 含量(mg·g⁻¹)^[16]。标准曲线的制作：准确称取 0.5 g 柴油(0 号)置于 100 mL 容量瓶中，加入二氯甲烷溶解并稀释，得到 5 000 mg·L⁻¹ 的柴油溶液。用移液

管准确移取 1 mL 此溶液于 100 mL 容量瓶中定容, 得到 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准油品. 7 个 10 mL 的具塞比色管中分别加入 1、2、3、4、5、6、8 mL 前面配制的 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准油, 用二氯甲烷稀释至 10 mL 标线, 得到 5、10、15、20、25、30、40 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的系列油标准溶液. 在最大吸收波长 229 nm 处, 用 10 mm 石英比色皿, 以二氯甲烷为空白测定其吸光度, 经空白校正后, 以吸光度-含量做线性回归, 得到标准曲线. 实验所用紫外可见分光光度计购于尤尼柯(上海)仪器有限公司, 型号 UV-2800/2802/2802S.

土壤中的 PAHs(包括 NAP、ANY、ANE、FLE、PHE、ANT、FLA、PYR、BaA、CHR、BbF、BkF、BaP、DahA、IcdP 和 BghiP16 种美国环保署列为优先检测污染物的多环芳烃)采用超声萃取法进行提取. 土样经冷冻干燥后, 取 2 g, 加 10 mL 二氯甲烷, 超声提取 1 h, 离心, 取 2 mL 上清液过硅胶柱, 收集洗脱液, 在旋转蒸发仪上蒸至约 0.5 mL, 用正己烷定容至 1 mL 待测^[10]. PAHs 采用 GC-MS (Agilent6890) 进行测定. 分析条件: HP-5MS 30 m $\times$ 0.25 mm 毛细色谱柱, 载气为氦气, 柱前压 0.03 MPa, 线速度 $37 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 进样口温度 300°C , 初始温度 60°C , 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度升至 300°C , 保留 20 min 至样品完全流出.

土壤 pH、Eh 直接使用 pH、Eh 计进行测定.

1.5 质量保证和质量控制

现场空白和试剂空白: TPHs 和 PAHs 测试过程中, 每 12 个样品加一个现场空白样品和一个试剂空白样品, 所有空白样品中均无目标化合物检出.

重现性实验和仪器校正: TPHs 检测时, 每 2 个样品检测前均用空白试剂调零. PAHs 上机测定时, 每运行 12 针样品, 加一针 $250 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的含有 18 种目标物(16 种多环芳烃和 2 种替代标准物)的混合标样, 并对仪器进行一次质量校正, 分析完所有样品后, 标准样品定量结果的相对偏差范围为 0.45% ~ 1.79%, 说明仪器具有良好的重现性, 测试的数据较为准确.

回收率: TPHs 采用标准柴油作基质回收率标准, 在加标水平为 $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 基质加标回收率为 88.3% ~ 110.9%. PAHs 采用对三联苯-d14 和 2-氟联苯标准品作回收率替代标准, 在加标水平为 $250 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 替代标准的回收率均在 66.2% ~ 115.9% 范围内. 最终结果经回收率校正.

平行性: 所有平行处理中污染物含量的相对偏

差均小于 15%.

2 结果与分析

2.1 不同过硫酸盐活化系统对土壤中总石油烃的降解效果

不同过硫酸盐活化处理后土壤中总石油烃的含量变化如图 1 所示. 从中可知, 在搅拌结束 0 h 时不同处理后土壤中 TPHs 的含量从大到小依次为: CK(A) > 柠檬酸螯合铁活化(G) > 双糖活化(C) > 单糖活化(B) > 多糖加亚铁离子活化(E) > 腐殖酸加亚铁离子活化(F) > 多糖活化(D). 其中, 多糖活化过硫酸钠对 TPHs 的降解效果最佳, 土壤中 TPHs 的残留含量仅为 $2.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 去除率可达 87.56%; 腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐降解效果次之, 土壤中 TPHs 的残留含量仅为 $3.32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 去除率可达 80.97%. 比较氧化处理后不同时间下土壤中 TPHs 含量变化发现, 过硫酸盐氧化降解后土壤中 TPHs 含量均发生一定程度的反弹现象, 并于反应结束的第 8 d 逐渐趋于平稳. 其中, 腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐处理的 TPHs 反弹现象最小, 氧化后土壤中残留的 TPHs 含量最低, 为 $3.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 柠檬酸螯合铁处理的反弹也较弱, TPHs 的残留含量为 $7.39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 多糖、多糖联合亚铁离子、双糖、单糖这 4 种活化处理下土壤中 TPHs 含量变化规律相似, 呈现先增加后稳定的趋势, 截至反应后 16 d, 土壤中残留 TPHs 含量分别为 6.94、8.33、9.34 和 $10.58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 而 CK 处理反弹幅度最大, TPHs 含量从 $7.51 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 升至 $16.47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

16 d 时不同过硫酸盐活化处理后土壤中 TPHs 的去除率见图 2. 腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸

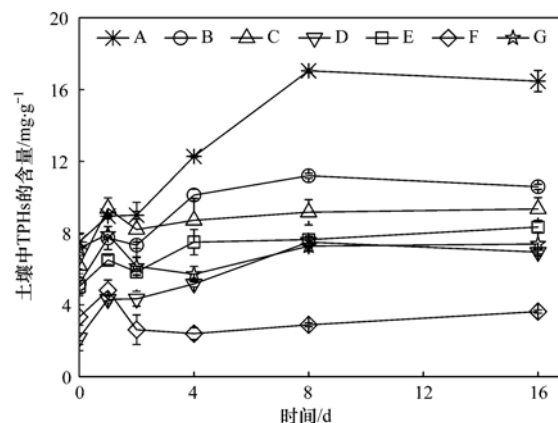
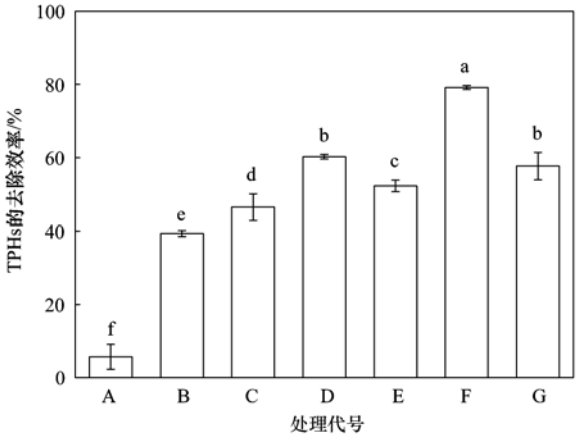


图 1 不同过硫酸盐活化处理后土壤中 TPHs 的含量变化

Fig. 1 Content of TPHs in soils treated with different activated persulfate

盐 (F) 对 TPHs 的氧化降解效果最好, 可达 79.21%。多糖活化过硫酸盐 (D) 和柠檬酸螯合铁活化过硫酸盐 (G) 氧化效果相近, 分别为 60.23% 和 57.66%。多糖加亚铁离子活化过硫酸盐 (E) 降解效果次之, 土壤中 TPHs 去除率为 52.25%。而双糖 (C) 和单糖 (B) 活化过硫酸盐的降解效果较差, TPHs 去除率在 39.37% ~ 46.47% 之间。CK 对照组 (A) 中 TPHs 氧化降解效果最差, 仅为 5.66%。



小写字母表示各处理去除率间的显著性差异 ($P < 0.05$), 两处理字母相同代表两个处理的去除率无显著性差异, 字母不同代表两个处理的去除率达到显著性差异

图2 第 16 d 不同过硫酸盐活化处理后土壤中 TPHs 的去除率
Fig. 2 Removal efficiency of TPHs in soils treated with different activated persulfate in 16 d

2.2 不同过硫酸盐活化系统对土壤中多环芳烃的降解效果

不同过硫酸盐活化处理后, 土壤中多环芳烃的残留含量及去除率如表 2 所示。从中可知, 土壤中 PAHs 去除率由大到小依次为: 腐殖酸联合亚铁离子活化(F) > 多糖活化(D) > 柠檬酸螯合铁活化(G) > 多糖加亚铁离子活化(E) > 双糖活化(C) > 单糖活化(B) > CK 对照组(A)。各处理下, 土壤中 PAHs 的去除率在 19.90% ~ 79.89% 之间。其中, 腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐处理后 PAHs 降解效率最高, 土壤中接近 80% PAHs 已被去除, 残留含量仅为 $39.49 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \pm 4.73 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

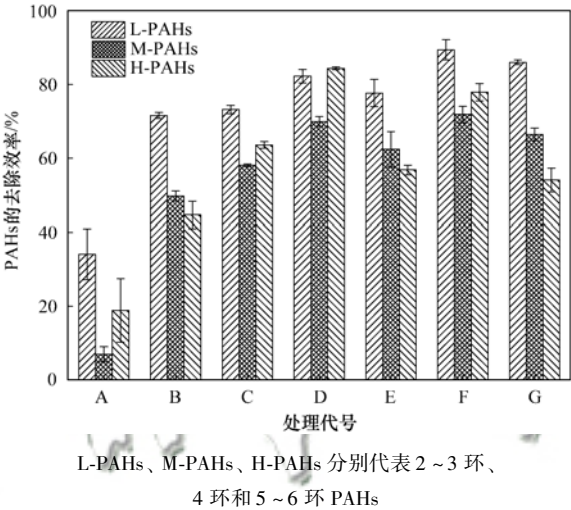
不同过硫酸盐活化处理对土壤中 16 种多环芳烃的去除率如图 3 所示。从中可知, 不同环数多环芳烃降解效果基本呈现出低环 > 中环 > 高环的趋势。不同过硫酸盐活化系统对土壤中低环多环芳烃 (low-ring PAHs, L-PAHs) 均表现出较高的氧化效果, 去除率在 34.04% ~ 89.42% 之间。其中, 腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐 (F) 对 L-PAHs 降解

表 2 不同过硫酸盐活化处理后土壤中多环芳烃的残留含量及去除率¹⁾

Table 2 Residual content and removal efficiency of PAHs in soils treated with different activated persulfate

处理代号	土壤中残留多环芳烃的含量 /mg·kg ⁻¹	去除率/%
原土加水搅拌(A)	157.26 ± 7.25	19.90e
活化过硫酸钠(B)	84.90 ± 2.03	56.76d
活化过硫酸钠(C)	68.62 ± 1.12	65.05c
活化过硫酸钠(D)	43.31 ± 2.40	77.94a
活化过硫酸钠(E)	65.09 ± 6.89	66.85c
活化过硫酸钠(F)	39.49 ± 4.73	79.89a
活化过硫酸钠(G)	57.09 ± 3.04	70.92b

1) 小写字母表示各处理去除率间的显著性差异 ($P < 0.05$), 两处理字母相同代表两个处理的去除率无显著性差异, 字母不同代表两个处理的去除率达到显著性差异



L-PAHs、M-PAHs、H-PAHs 分别代表 2~3 环、4 环和 5~6 环 PAHs

图3 不同过硫酸盐活化处理后土壤中低环、中环和高环多环芳烃的去除效果

Fig. 3 Removal efficiency of L-PAHs, M-PAHs and H-PAHs in soils treated with different activated persulfate

效率最高, 接近 90%。比较土壤中中环多环芳烃 (middle-ring PAHs, M-PAHs) 的降解规律可知, 腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐 (F) 和多糖活化过硫酸盐 (D) 能够有效降解土壤中的 M-PAHs, 去除率分别达 71.88% 和 69.94%, 其他氧化处理 M-PAHs 的降解效率在 6.94% ~ 66.46% 之间。对于难降解的高环多环芳烃 (high-ring PAHs, H-PAHs) 而言, 多糖活化过硫酸盐 (D) 表现出最佳的氧化效果, H-PAHs 去除率可达 84.37%, 腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐 (F) 次之, 能够去除土壤中 77.96% 的 H-PAHs, 其他氧化处理下 H-PAHs 的降解效率在 18.86% ~ 63.59% 之间。综上所述, 腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐系统和多糖活化过硫酸盐系统能够有效降解土壤中的 PAHs。

2.3 不同过硫酸盐活化系统对土壤 pH 和 Eh 的影响

不同过硫酸盐活化系统氧化后土壤 pH 随时间的变化如图 4 所示. 从中可知, 土壤自身的 pH 为 7.01, 而不同过硫酸盐活化处理后土壤 pH 均呈现酸性. 其中, 柠檬酸螯合铁活化(G)处理后土壤的酸性最大, pH 约为 1.50, 而其他处理后土壤的 pH 均在 2~4 之间. 从 pH 的变化上看, 不同糖类处理后 pH 在前期的波动性较大, 随后趋向平稳, 而其他处理后土壤 pH 均较为稳定.

不同过硫酸盐活化系统氧化后土壤 Eh 变化情况差异显著, 如图 5 所示. 不同处理后土壤 Eh 从大到小依次为: 腐殖酸加亚铁离子活化(F) > 柠檬酸螯合铁活化(G) > 多糖活化(D) > 多糖加亚铁离子活化(E) > CK (A) > 双糖活化(C) > 单糖活化(B). 其中, 腐殖酸联合亚铁离子活化(F)处理后土壤中的 Eh 最高, 可达 676.27 mV. 多糖活化(D)、多糖联合亚铁离子活化(E)和柠檬酸螯合铁活化(G)处理后 Eh 接近, 在 390.07 ~ 438.97 mV

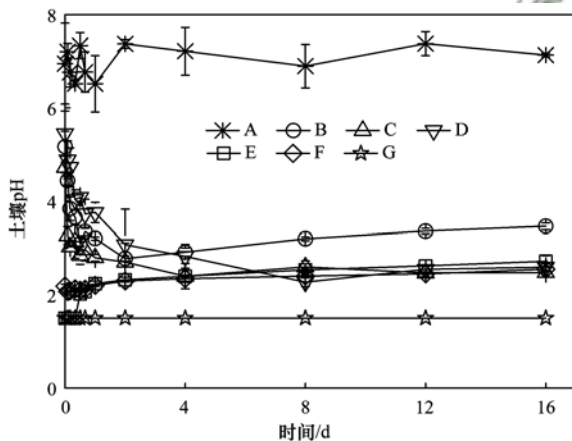


图 4 不同过硫酸盐活化系统氧化后土壤中 pH 随时间的变化
Fig. 4 The pH in soils treated with different activated persulfate

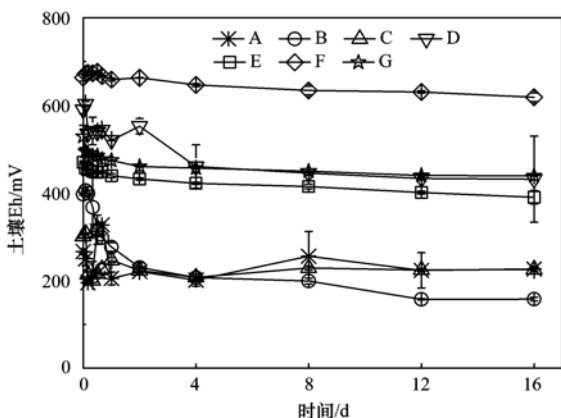


图 5 不同过硫酸盐活化系统氧化后土壤中 Eh 随时间的变化
Fig. 5 Eh in soils treated with different activated persulfate

之间. 单糖活化(B)、双糖活化(C)和 CK 对照组(A)处理后土壤中的 Eh 较低, 在 157.73 ~ 226.37 mV 范围内. 从 Eh 总体变化趋势来看, 糖类物质活化过硫酸盐处理后, 土壤 Eh 在前期波动较大, 随后趋于稳定, 而腐殖酸、多糖和柠檬酸等物质联合亚铁离子活化过硫酸盐等系统中, 土壤 Eh 均较为稳定.

3 讨论

不同方式活化过硫酸盐处理后土壤中的 TPHs 在后期均发生一定程度的含量反弹现象, 这与前人的研究结果相吻合^[17]. McGuire 等^[18]在长年监测 59 个修复后的氯代烃污染场地时发现, 多数场地发生了污染物含量回升, 有 7 个场地的污染物降解率从修复完成后的 90% 下降到 1 a 后的 78%. 这种现象的出现可能是由于修复后残留在土壤中难解吸污染物的缓慢质移造成的, 也可能是源于污染物在含水层中的缓慢平流传输等. 此外, 氧化剂通常会氧化土壤中的天然有机质, 而天然有机质的氧化会导致吸附态污染物的释放, 进而导致污染物的反弹^[19]. 本研究结果显示, 腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐处理后土壤中石油烃的反弹含量最小, 降解效果最稳定, 表明该体系对 TPHs 能实现较好的精准修复.

不同过硫酸盐活化系统氧化降解土壤有机污染物效果差异显著. 本研究中, 腐殖酸联合亚铁离子活化系统和多糖活化系统是最有效的两种活化方式, 尤其对于疏水性强、难降解的石油烃及高环 PAHs, 获得较高的去除效率. 其中, 腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐对污染土壤中的 TPHs 和 PAHs 去除率接近 80%, 多糖活化过硫酸盐系统对 TPHs 和 PAHs 的去除率分别达到 60% 和 78%, 优于柠檬酸螯合铁活化过硫酸盐降解效果 (58% TPHs 和 71% PAHs). 而先前部分研究表明, TPHs 和 PAHs 类有机污染物难以氧化降解. 吴昊等^[20]的研究显示, 柠檬酸螯合铁活化、碱活化、过氧化氢活化和热活化处理仅分别去除土壤中 35.4% ~ 40.8%、21.4% ~ 35.2%、20% 和 0.1% ~ 15.6% 的 TPHs. Yen 等^[21]的研究中指出, 在 420 mmol·g⁻¹ 过硫酸盐的剂量下, 亚铁离子活化处理仅降解土壤中 55% 的 TPHs. 吉红军等^[22]的研究也表明, 柠檬酸螯合铁活化过硫酸盐 (0.5 mmol·g⁻¹) 仅对土壤中的 PAHs 实现了 65% 的去除效率. 各活化系统对低环多环芳烃的降解效果显著优于中、高环

多环芳烃,这是因为高环多环芳烃水溶性差、辛醇-水分配系数高、苯环数量多、结构复杂,极难被氧化降解^[15,23]。土壤中 Eh 能够显著影响反应系统中产生的自由基数量及土壤中污染物的降解效果,反应体系 Eh 越高,氧化活性越强,污染物去除效果越显著^[24]。本研究中,腐殖酸联合亚铁离子活化处理后土壤中的 Eh 最高,多糖次之,这与污染物氧化降解规律一致。过硫酸盐氧化后土壤中的 pH 显著降低,这是因为在过硫酸盐氧化有机物的过程中,向环境中加入了 SO_4^{2-} 和 H^+ ,导致土壤的 pH 下降。李鸿炫等^[25]的研究发现,过硫酸盐氧化后土壤的 pH 从 6.04 下降到 2.56。Huang 等^[26]的研究也表明,过硫酸盐氧化后含水层会酸化,pH 会降低 2.8~6 个单位。但相比于柠檬酸螯合铁活化系统,腐殖酸联合亚铁离子活化及糖类活化处理后土壤的酸性相对较弱,在一定程度上提高了修复后土壤的安全性。

腐殖酸联合亚铁离子能够有效活化过硫酸盐促进污染物的降解,这与前人的研究结果相吻合。Fang 等^[13]在研究腐殖酸活化过硫酸盐机制时发现,醌类是腐殖酸中活化过硫酸盐的重要部分,其研究还表明,苯醌/过硫酸盐的系统中 2,4,4'-三氯联苯(PCB28)的降解效率可以达到 88%,而单一的过硫酸盐与苯醌(BQ)系统中污染物的降解率分别只有 20%与 9%。Leng 等^[14]在研究含醌结构物质活化过硫酸盐时也发现,随着聚苯乙烯基氢醌的加入,罗丹明 B 的降解速率从 0.0091 min^{-1} 明显上升到了 0.0219 min^{-1} ,其研究还发现,醌类物质的存在成功建立起了 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 的循环和半醌(SQ)/醌的循环,两个循环促使系统产生了更多的 Fe(II) 与 SO_4^{2-} ,继而提高了污染物的降解率。腐殖酸内含有醌类基团,能够在 Fe^{2+} 存在条件下加速生成醌基自由基,以活化过硫酸盐释放 SO_4^{2-} 和 $\cdot\text{OH}$,进而分解土壤中的疏水性有机污染物^[13,27,28]。同时,腐殖酸中含有抗氧化特性的酚类基团,能够减缓腐殖酸中其他基团的氧化转换,以增加它们在氧化环境中的抗性,降低活化剂与污染物竞争消耗氧化剂的能力^[29,30]。

糖类物质能够促进过硫酸盐对有机污染物的降解,该结论在相关研究报告中也有验证(未发表),其指出,当糖类(CH)与过硫酸盐(SP)摩尔比为 0.003:1 时即可显著增强过硫酸盐的活化效果及降解效率。而在糖类物质中,多糖活化过硫酸盐降解效果显著优于单糖和双糖,这可能是因为多糖具有

抗氧化性,不会与污染物竞争消耗氧化剂^[31],而单糖和双糖极性更强,不利于有机污染物的增溶与洗脱^[32]。多糖加亚铁离子活化系统中污染物的去除效果低于多糖直接活化过硫酸盐系统,这可能是由于多糖不具备螯合亚铁离子的作用,使系统中的亚铁离子与污染物发生自由基的竞争消耗,从而导致效率降低^[11]。

4 结论

腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐降解土壤中总石油烃和多环芳烃的效果最好,处理后石油烃的反弹含量最小,氧化效果最稳定。腐殖酸联合亚铁离子活化和多糖活化过硫酸盐对难降解的高环多环芳烃去除效果最佳,各处理后土壤 Eh 以腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐最高,多糖处理次之,表明大分子材料活化过硫酸盐系统的氧化性能更好。相比于柠檬酸螯合铁活化过硫酸盐系统,腐殖酸联合亚铁离子活化过硫酸盐系统处理后土壤酸性较弱,土壤氧化的安全性得到一定提高。

参考文献:

- [1] 马妍,董彬彬,杜晓明,等.挥发及半挥发性有机物污染场地异位修复技术的二次污染及其防治[J].环境工程,2017,35(4):174-178.
Ma Y, Dong B B, Du X M, et al. Secondary pollution and its prevention of VOC/SVOC-contaminated sites with ex situ remediation technologies[J]. Environmental Engineering, 2017, 35(4): 174-178.
- [2] 杨宾,李慧颖,伍斌,等.污染场地中挥发性有机污染工程修复技术及应用[J].环境工程技术学报,2013,3(1):78-84.
Yang B, Li H Y, Wu B, et al. Engineering remediation techniques and its application for volatile organic compounds-contaminated sites[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2013, 3(1): 78-84.
- [3] 金鑫,林玉锁,徐建,等.某有机废弃场地土壤化学分析与生态毒性诊断研究[J].农业环境科学学报,2008,27(6):2216-2221.
Jin X, Lin Y S, Xu J, et al. Chemical analysis and eco-toxicity diagnosis on organics contaminated soil from an abandoned site[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(6): 2216-2221.
- [4] 付高阳,譙华,彭伟,等.溶解性有机质对土壤中典型有机污染物迁移转化的影响[J].化学与生物工程,2016,33(7):61-63,67.
Fu G Y, Qiao H, Peng W, et al. Effect of dissolved organic matters on migration and transformation of typical organic pollutants in soil[J]. Chemistry & Bioengineering, 2016, 33(7): 61-63, 67.
- [5] Domingo J L, Nadal M. Human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the scientific literature[J]. Food and Chemical Toxicology, 2015, 86: 144-153.
- [6] Wu H, Sun L N, Wang H, et al. Persulfate oxidation for the

- remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soils [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2016, **25**(2): 851-857.
- [7] Huling S. In situ chemical oxidation[R]. Washington, DC: US EPA, 2006.
- [8] Ranc B, Faure P, Croze V, *et al.* Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **312**: 280-297.
- [9] Wang J L, Wang S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **334**: 1502-1517.
- [10] Zhao D, Liao X Y, Yan X L, *et al.* Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **254-255**: 228-235.
- [11] Matzek L W, Carter K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review[J]. Chemosphere, 2016, **151**: 178-188.
- [12] Li H X, Wan J Q, Ma Y W, *et al.* Influence of particle size of zero-valent iron and dissolved silica on the reactivity of activated persulfate for degradation of acid orange 7 [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **237**: 487-496.
- [13] Fang G D, Gao J, Dionysiou D D, *et al.* Activation of persulfate by quinones: Free radical reactions and implication for the degradation of PCBs[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(9): 4605-4611.
- [14] Leng Y Q, Guo W L, Shi X, *et al.* Degradation of Rhodamine B by persulfate activated with Fe_3O_4 : Effect of polyhydroquinone serving as an electron shuttle[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, **240**: 338-343.
- [15] 赵丹, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 不同化学氧化剂对焦化污染场地苯系物的修复效果[J]. 环境科学, 2011, **32**(3): 849-856.
- Zhao D, Yan X L, Liao X Y, *et al.* Chemical oxidants for remediation of BTEX-contaminated soils at coking sites [J]. Environmental Science, 2011, **32**(3): 849-856.
- [16] 蒋瑞萍, 孙丽丽, 解开治, 等. 采用紫外分光光度法评价石油烃降解菌的降解能力[J]. 石化技术与应用, 2015, **33**(1): 70-74.
- Jiang R P, Sun L L, Xie K Z, *et al.* Evaluation of degrading ability of petroleum hydrocarbon degrading bacteria by ultraviolet spectrophotometry[J]. Petrochemical Technology & Application, 2015, **33**(1): 70-74.
- [17] Mundle K, Reynolds D A, West M R, *et al.* Concentration rebound following in situ chemical oxidation in fractured clay [J]. Ground Water, 2007, **45**(6): 692-702.
- [18] McGuire T M, Mcdade J M, Newell C J. Performance of DNAPL source depletion technologies at 59 chlorinated solvent-impacted sites[J]. Ground Water Monitoring & Remediation, 2006, **26**(1): 73-84.
- [19] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, *et al.* Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1, 1, 1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2003, **12**(2): 207-228.
- [20] 吴昊, 孙丽娜, 李玉双, 等. 活化过硫酸钠去除长期污染土壤中的TPH[J]. 环境工程学报, 2016, **10**(9): 5231-5237.
- Wu H, Sun L N, Li Y S, *et al.* Application of persulfate to remediate long-term TPH contaminated soils [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, **10**(9): 5231-5237.
- [21] Yen C H, Chen K F, Kao C M, *et al.* Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, **186**(2-3): 2097-2102.
- [22] 吉红军, 龙涛, 陈墙, 等. Tween 80 强化-活化过硫酸钠氧化修复多环芳烃污染土壤[J]. 化工学报, 2016, **67**(9): 3879-3887.
- Ji H J, Long T, Chen Q, *et al.* Tween 80 enhanced-activated sodium persulfate oxidation of PAHs contaminated soil [J]. CIESC Journal, 2016, **67**(9): 3879-3887.
- [23] 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.
- [24] 赵丹. 过硫酸盐氧化修复多环芳烃污染场地的关键机理及其生态环境风险[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
- [25] 李鸿炫, 胡金星, 林伟, 等. 重金属-有毒有机物复合污染土壤的过硫酸盐氧化修复模拟研究[J]. 环境科学学报, 2017, **37**(9): 3553-3560.
- Li H X, Hu J X, Lin W, *et al.* Remediation of soils contaminated with heavy metals and toxic organic pollutants by persulfate oxidation: A lab-scale study [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, **37**(9): 3553-3560.
- [26] Huang K C, Zhao Z Q, Hoag G E, *et al.* Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. Chemosphere, 2005, **61**(4): 551-560.
- [27] Ma J H, Song W J, Chen C C, *et al.* Fenton Degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(15): 5810-5815.
- [28] Duesterberg C K, Waite T D. Kinetic modeling of the oxidation of *p*-Hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent: Implications of the role of quinones in the redox cycling of iron[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(11): 4103-4110.
- [29] Rimmer D L, Smith A M. Antioxidants in soil organic matter and in associated plant materials [J]. European Journal of Soil Science, 2009, **60**(2): 170-175.
- [30] Rimmer D L, Abbott G D. Phenolic compounds in NaOH extracts of UK soils and their contribution to antioxidant capacity [J]. European Journal of Soil Science, 2011, **62**(2): 285-294.
- [31] 周林珠, 杨祥良, 周井炎, 等. 多糖抗氧化作用研究进展[J]. 中国生化药物杂志, 2002, **23**(4): 210-212.
- Zhou L Z, Yang X L, Zhou J Y, *et al.* Advances of the antioxidative activities research of polysaccharides [J]. Chinese Journal of Biochemical Pharmaceutics, 2002, **23**(4): 210-212.
- [32] Kang S, Xing B S. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(1): 134-140.

CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China	WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, <i>et al.</i> (4393)
Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015	ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, <i>et al.</i> (4400)
Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing	DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, <i>et al.</i> (4408)
Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement	GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, <i>et al.</i> (4414)
Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016	WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, <i>et al.</i> (4422)
Seasonal Variation and Source Analysis for PM _{2.5} , PM ₁ and Their Carbonaceous Components in Beijing	FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (4430)
Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of PM _{2.5} in the Northern Suburb of Nanjing in Spring	ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, <i>et al.</i> (4439)
Analysis of Non-polar Organic Compounds in PM _{2.5} by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS	MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, <i>et al.</i> (4446)
Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou	WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, <i>et al.</i> (4457)
Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO _x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology	YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (4463)
Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology	LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, <i>et al.</i> (4472)
Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, <i>et al.</i> (4479)
Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve	SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, <i>et al.</i> (4490)
Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River	ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, <i>et al.</i> (4497)
Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland	WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, <i>et al.</i> (4505)
Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects	SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, <i>et al.</i> (4512)
Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water	DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, <i>et al.</i> (4519)
Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River	FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, <i>et al.</i> (4530)
Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells	LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, <i>et al.</i> (4539)
Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ¹⁵ N and ¹⁸ O Isotope Technique	SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, <i>et al.</i> (4547)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater	PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (4556)
Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment	LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4565)
Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis	ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, <i>et al.</i> (4576)
Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments	LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (4584)
Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants	LI Ao-lin, CHEN Li-jun, ZHANG Yan, <i>et al.</i> (4593)
Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feamnox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater	LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, <i>et al.</i> (4601)
Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater	YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, <i>et al.</i> (4612)
Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A ² /O-BAF at Low Temperatures	HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, <i>et al.</i> (4621)
Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O ₃ -BAC and Analysis of Consortium Structure	ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, <i>et al.</i> (4628)
Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges	WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, <i>et al.</i> (4636)
Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes	WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, <i>et al.</i> (4644)
Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge	ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, <i>et al.</i> (4653)
Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis	YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, <i>et al.</i> (4661)
Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China	SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, <i>et al.</i> (4670)
Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas	MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, <i>et al.</i> (4684)
Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field	HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, <i>et al.</i> (4694)
Emission of NH ₃ and N ₂ O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers	SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, <i>et al.</i> (4705)
Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil	TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, <i>et al.</i> (4717)
Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(<i>Comammox Nitrospira</i>) in a Neutral Paddy Soil	WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4727)
Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis	CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, <i>et al.</i> (4735)
Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil	CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, <i>et al.</i> (4744)
Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters	LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4752)
Lead Uptake and Accumulation in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) with Water Management and Selenite Fertilization	WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, <i>et al.</i> (4759)
Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water	YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, <i>et al.</i> (4766)
Oxidation of Humic Acid Complexing As(III) by As(III)-Oxidizing Bacteria	LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, <i>et al.</i> (4778)
A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China: Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition	YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (4783)
Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria <i>Zobellella</i> sp. B307	BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, <i>et al.</i> (4793)
Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17 β -estradiol Degrading Strain <i>Fusarium</i> sp. KY123915	WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, <i>et al.</i> (4802)
Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland	LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, <i>et al.</i> (4809)
Microbial Community Diversity Analysis During Lincomycin Mycelia Dreg with Manure	REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, <i>et al.</i> (4817)
Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms	PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, <i>et al.</i> (4825)
Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash	LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)