

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.03.016

徐源洲, 张力浩, 魏志敏, 等. 硫酸根自由基高级氧化技术对污染场地多环芳烃的修复效果研究. 土壤, 2020, 52(3): 532–538.

硫酸根自由基高级氧化技术对污染场地多环芳烃的修复效果研究^①

徐源洲, 张力浩, 魏志敏, 张旭辉, 赵晨雨, 李辉信, 胡 锋, 徐 莉*

(南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

摘 要: 硫酸根自由基高级氧化技术(sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) based advanced oxidation processes, SR-AOPs)是一种被广泛应用于降解土壤有机污染物的原位氧化修复技术。然而, 关于 SR-AOPs 降解土壤多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)的报道相对较少。本研究以南京某炼钢厂附近土壤作为试验样本, 通过设置不同比例混合体系的过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)和亚铁离子(Fe^{2+})以及反应不同时间, 探究 SR-AOPs 对土壤中 16 种 PAHs 的修复效果以及最佳技术方案。结果表明: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 Fe^{2+} 的配比会显著影响土壤 PAHs 的降解效果, 当两者比例达到 10 : 1 时, 即 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量为 5 mmol/g, Fe^{2+} 用量为 0.5 mmol/g, 反应时间为 24 h 时, PAHs 总降解率最高, 可达到 29.32%; 不同环数的 PAHs 决定了 SR-AOPs 的降解效果, 其中 SR-AOPs 对四环 PAHs 降解效率最高, 总降解率达到 37.32%; 此外, 降解效率随反应时间增加而增加, 在 24 h 达到效果最佳。因此, 本研究结果可为 SR-AOPs 修复土壤 PAHs 提供理论依据。

关键词: 硫酸根自由基; 多环芳烃; 污染场地; 降解效率; 修复

中图分类号: X53 文献标志码: A

Effects of Sulfate Radical Advanced Oxidation Technology on PAHs Remediation in Contaminated Sites

XU Yuanzhou, ZHANG Lihao, WEI Zhimin, ZHANG Xuhui, ZHAO Chenyu, LI Huixin, HU Feng, XU Li*

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Sulfate radical advanced oxidation processes (SR-AOPs) are promising in-situ chemical oxidation (ISCO) technologies for soil remediation with organic pollutants. However, few studies have explored the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) remediation by using SR-AOPs. In this study, soil samples were collected from the steel mills in Nanjing, and the different ratios of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and Fe^{2+} and degradation time were investigated to degradation efficiencies of 16 PAHs in soil. The results showed that the ratios of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ and Fe^{2+} could significantly impact on the degradation efficiencies, degradation efficiencies reached the optimum efficiency 29.32% when the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 : \text{Fe}^{2+} = 10:1$ during 24 h reaction. Besides, the ring of PAHs plays a key role in degradation efficiency by using SR-AOPs technologies, and the tetracyclic PAHs had the highest degradation rate of 37.32% than others. Furthermore, degradation efficiency was increased with increasing reaction time, and the highest degradation efficiency under 24 h reaction was found. These factors should be considered when using SR-AOPs in PAHs remediation in soil.

Key words: Sulfate free radical; PAHs; Contaminated sites; Degradation efficiency; Remediation

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, 简称 PAHs)是一类持久性有毒有机污染物, 通常含有两个或两个以上以稠环、直链、角状等方式相连的苯环, 根据环数可以划分为低环(2 ~ 3 环)、中环(4 环)、高

环(5 ~ 6 环)3 种类型^[1-2]。随着全球工业化的发展, PAHs 常通过工业泄露以及废物、废气的不合理排放等途径进入水、大气以及土壤环境。由于 PAHs 具有持久性、普遍性和较低的水溶性, 辛醇水分配系数较

①基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(KYZ201626)和国家自然科学基金项目(41101292)资助。

* 通讯作者(xuli602@njau.edu.cn)

作者简介: 徐源洲(1993—), 男, 山东潍坊人, 硕士研究生, 从事土壤污染修复研究。E-mail: 2016103028@njau.edu.cn

高,且易附着于土壤颗粒,因此,土壤是PAHs的主要载体^[3-4]。土壤中的PAHs可以通过多种途径进入人体,对人们的生命健康造成严重威胁^[5]。因此,研究如何有效降解土壤中的PAHs对环境友好发展和保护人体健康都具有重大意义。

目前,化学氧化修复技术具有降解周期短、适用于多种类别与浓度的污染物、成本价格低等一系列优点,在场地污染土壤修复工程中被广泛应用^[6]。化学氧化修复技术有很多不同类型,常见的有芬顿(Fenton)技术,即利用亚铁离子(Fe^{2+})为催化剂和 H_2O_2 反应产生强氧化性的自由基羟基自由基($\cdot\text{OH}$),可有效降解PAHs^[7-8]。硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)是另一种常见的强氧化性自由基。它的反应原理为通过添加 Fe^{2+} 活化过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$),使得 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 本身的-O-O-断裂产生具有强氧化性的硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$),通过与PAHs发生电子转移发生反应,从而降解土壤中的PAHs^[9]。相比芬顿技术,硫酸根自由基高级氧化技术(sulfate radical ($\text{SO}_4\cdot^-$) based advanced oxidation processes, SR-AOPs)具有稳定性好、pH适用范围广、对环境友好等特点^[10]。

目前,国内外主要集中于对单一多环芳烃的污染土壤进行SR-AOPs修复研究,通过 Fe^{2+} 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 来降解土壤典型的PAHs:如萘、蒽、苊,在它们单一污染1000 mg/kg浓度下,一周之后,萘、蒽、苊的降解率分别可以达到约35%,20%,30%^[11]。也有少量研究复合PAHs污染土壤的修复研究,但大多通过人为外加高浓度PAHs来实现,有研究通过SR-AOPs修复人为添加340 mg/kg的PAHs污染土壤,通过调整温度并且加入柠檬酸盐整合铁等手段,当温度为60℃时最优降解效率达到73.3%^[12]。

也有研究针对活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解焦化场地高浓度PAHs污染的土壤,但修复效果并不理想,降解效率仅能达到22.19%^[13]。因为实际污染场地的土壤由于长期受到污染,成分复杂且PAHs的浓度较低,因此,提高了土壤修复的难度,为了有效改变这种现状,我们在充分模拟实际污染土壤的条件下,创造出一种有效修复PAHs污染土壤的技术。

此外,多项研究表明土壤中PAHs的降解效率 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 跟 Fe^{2+} 的比例影响,例如在化学氧化修复PAHs污染的底泥中,随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 Fe^{2+} 比例的增加,PAHs去除率逐渐增加,之后出现稳定平台,在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度为4 mmol/g, Fe^{2+} 为0.5 mmol/g时,最高去除率能达到88%^[14]。同时土壤的性质也会影响PAHs的降解效率,研究表明随着土壤有机质含量的

增加,SR-AOPs对PAHs的降解率降低;随着土壤pH升高,SR-AOPs对PAHs降解率升高,在pH7~8达到最大^[15]。除了以上因素外,PAHs本身的分子性质也会影响SR-AOPs的修复效果,研究表明随着PAHs本身电位电势不同会影响其降解效率^[16]。因此很多电化学修复技术研究对电位电势影响PAHs降解效率关注较多,但是在化学修复技术研究中对其降解效率关注较少。

因此,本研究以某炼钢厂长期污染的自然土壤为对象,通过调整 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 跟 Fe^{2+} 的不同配比、不同反应时间,获得最佳的SR-AOPs方案,同时比较该技术对不同环数PAHs的去除效率,分析影响降解效率的因素,为之后的污染场地实际修复应用提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱仪(Agilent 1260,美国,安捷伦公司);恒温振荡器(金坛市江南仪器厂);超声波清洗器(昆山禾超声仪器有限公司);pH计(德国,Sartorius公司);电子天平(SHIMADAU公司);旋转蒸发器(德国BUCHI公司);超纯水仪(南京易普易达发展有限公司制造);离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司);冷冻干燥机。

过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$)均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;甲醇(Methanol, CH_3OH)、丙酮(Acetone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)、正己烷(Hexane, C_6H_{14})、二氯甲烷(dichloromethane, CH_2Cl_2)均为HPLC级,购自于上海安谱科学仪器有限公司;16种多环芳烃标准溶液1000 mg/L,组分为萘(NAP),二氢苊(ACY),苊(ACE),苊(FL),菲(PH),蒽(AN),荧蒽(FLU),芘(PY),蒾(CH),苯并蒽(BaA),苯并b荧蒽(BbF),苯并k荧蒽(BkF),苯并芘(BaP),二苯并蒽(DA),苯并芘(BP),茚并芘(IP)购自于北京市百灵威试剂有限公司;试验用纯水由Millipore Elix 5系统制备。

1.2 供试土壤

供试土壤取自南京某钢铁厂基地。采集厂区附近用地表层0~30 cm土壤。去除土壤中根茎、石子等杂物,均匀混合后置于室内风干,再研磨后过20目筛。土样于玻璃瓶中常温保存。

土壤有机质含量为18.74 g/kg,pH为6.4,有效铁含量为6.63 mg/kg,全氮含量为0.87 g/kg,全磷含量为0.7 g/kg,全钾含量为0.24 g/kg。经分析,土壤

中多环芳烃总浓度为 32.68 mg/kg, 16 种多环芳烃的各自浓度如表 1 所示。

表 1 供试土壤中 16 种多环芳烃的浓度
Table 1 Concentrations of PAHs in tested soils

PAHs 类别	环数	PAHs 浓度(mg/kg)
萘(NAP)	2	1.32 ± 0.12
二氢萘(ACY)	3	2.48 ± 0.1
苊(ACE)	3	1.80 ± 0.32
芴(FL)	3	2.27 ± 0.26
菲(PH)	3	2.54 ± 0.52
蒽(AN)	3	1.37 ± 0.15
荧蒽(FLU)	4	3.09 ± 0.69
芘(PY)	4	2.59 ± 0.2
蒾(CH)	4	2.17 ± 0.12
苯并蒾(BaA)	4	2.06 ± 0.31
苯并 b 荧蒽(BbF)	5	2.11 ± 0.14
苯并 k 荧蒽(BkF)	5	1.79 ± 0.25
苯并芘(BaP)	5	1.63 ± 0.18
二苯并蒾(DA)	5	1.94 ± 0.26
苯并[a]芘(BP)	6	1.60 ± 0.24
茚并[1,2,3-cd]芘(IP)	6	1.92 ± 0.55

1.3 试验设计

本试验采用 SR-AOPs 降解土壤中多环芳烃的方法, 试验于 2017 年 8 月 25 日在南京农业大学土壤生态实验室开展, 共设 9 个处理, 每个处理 4 次重复, 在保证 Fe^{2+} 浓度不变的条件下, 改变 $Na_2S_2O_8$ 的浓度。具体见表 2。称取 5 g 供试土壤, 置于 30 ml 棕色玻璃瓶中, 按照表 2 添加相应剂量的氧化剂, 补充去离子水为田间持水量的 60%。用保鲜膜密封后, 置于生化培养箱 25 °C 黑暗培养。在 12、24 和 48 h 分别采集土壤样品, 冷冻干燥后, 4 °C 保存待测。

表 2 试验处理
Table 2 Experimental treatments

处理	Fe^{2+} (mmol/g)	$Na_2S_2O_8$ (mmol/g)
F_0S_0	0	0
$F_{0.5}S_0$	0.5	0
F_0S_1	0	1
$F_{0.5}S_1$	0.5	1
$F_{0.5}S_2$	0.5	2
$F_{0.5}S_3$	0.5	3
$F_{0.5}S_4$	0.5	4
$F_{0.5}S_5$	0.5	5
$F_{0.5}S_6$	0.5	6

1.4 PAHs 的提取和测定

取 2 g 土壤样品于 30 ml 玻璃离心管中, 加入 10 ml

二氯甲烷, 盖紧后于超声水浴中超声萃取 1 h, 后 4 000 r/min 离心 10 min。取 3 ml 上清液过层析柱(上层 2 g 无水硫酸钠, 下层 2 g 硅胶)净化并用 11 ml 1:1 的二氯甲烷和正己烷溶液洗脱, 过柱后萃取液和洗脱液收集至旋转蒸发瓶。40 °C 恒温下浓缩至干。用甲醇润洗定容到 2 ml。过 0.22 μm 孔径有机相滤膜后。HPLC/UV-FLD 分析^[17]。

本试验采用外标法定量, 通过 16 种 PAHs 的标准品的不同浓度做标准曲线, 根据峰面积, 计算待测物的浓度。16 种 PAHs 中苊烯不适用荧光检测, 因此仅用紫外检测该物质, 其余物质采用荧光定量检测, 采用梯度淋洗和紫外、荧光检测器串联的方法分离检测 16 种 PAHs, 紫外和荧光检测均采用波长切换, 并且紫外检测器开启双波长检测模式。此种方法可消除干扰物质的影响, 分离效果好, 出峰尖锐、对称。对于紫外检测器, PAHs 浓度 0.01 ~ 5 mg/L 范围内, 16 种 PAHs 的线性相关系数均在 0.999 1 以上, 检出限为 0.000 5 ~ 0.006 mg/L。对于荧光检测器, PAHs 浓度 0.001 ~ 0.4 mg/L 范围内, 15 种 PAHs 的线性相关系数均在 0.999 3 以上, 检出限为 0.000 07 ~ 0.000 7 mg/L。标线梯度设置为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、5 mg/L。供试土壤样品中 16 种 PAHs 的方法回收率为 60.59% ~ 104.4%。

高效液相色谱测定条件色谱柱: Waters PAH C18 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相: A: 水, B: 甲醇, 流速 1.0 ml/min, 进样体积 20 μl, 柱温 30 °C。流动相梯度洗脱程序: 0 min, 80% B; 7 min, 80% B; 10 min, 100% B; 30 min, 100% B; 35 min, 80% B; 40 min 结束。

1.5 数据分析

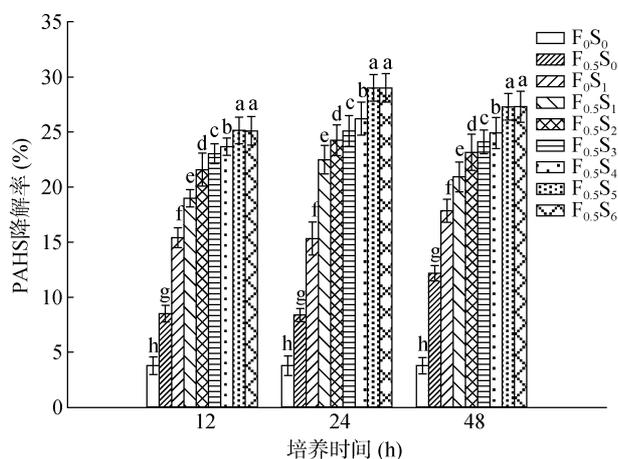
试验数据采用 SPSS 18.0 统计分析软件进行单因素方差分析(One-way ANOVA), 其中显著性水平 P 取 0.05, 相关性分析采用 Pearson 分析。图形绘制采用 Sigmaplot 12.5。

2 结果与讨论

2.1 土壤多环芳烃的去除效果

由图 1 可知, 过硫酸钠($Na_2S_2O_8$)和亚铁离子(Fe^{2+})不同配比对土壤中 PAHs 的降解效果不同, 随着 $Na_2S_2O_8$ 浓度的增大, PAHs 降解率增加, $Na_2S_2O_8$ 剂量增加到 5 mmol/g 时, 降解率达到最高, 后续即使进一步增加 $Na_2S_2O_8$ 至 6 mmol/g, PAHs 降解效率也不会增加。由此表明, 一定范围内, PAHs 的去除率随着氧化剂剂量的增加而升高, 超过一定的范围,

PAHs 的去除率基本不再增加。



(图中小写字母不同表示同一培养时间不同处理间差异显著 ($P < 0.05$))

图1 不同培养时间不同处理 PAHs 的降解率

Fig.1 Degradation rates of PAHs at different time under different treatments

已有报道对炼钢厂土壤中 PAHs 的修复效果研究中, 硫酸根自由基高级氧化技术(SR-AOPs)降解 PAHs 的效率也出现了先升高后稳定的现象, SR-AOPs对总 PAHs 的降解效果随着氧化剂添加量的提高而提高, 其中当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 剂量为 4 mmol/g 时达到最优效果^[18], 但是本试验中最优 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 剂量 5 mmol/g 与此有一定差异, 原因可能是有机质含量的差异, 前文中有机质含量为 13.29 g/kg, 但是本试验有机质含量为 18.74 g/kg, 有文献报道随着有机质含量越高, 消耗氧化剂用量越大^[19-20]。

在 Fe^{2+} 一定的条件下, 随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的增加, 土壤中硫酸根自由基(SO_4^-)逐渐达到饱和状态, 之后即使 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 增加, SO_4^- 也不会再增加, 从而不能对 PAHs 进行进一步的氧化。

在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 Fe^{2+} 最佳浓度条件下, 不同反应时间会影响 PAHs 降解效率, 随着反应时间延长, 降解效率先增加后减少。24 h 反应时间降解效率最高, 为 29.32%; 48 h 时次之, 为 27.26%; 12 h 时最低, 降解效率为 25.41%。出现这种现象的原因可能是 12 h 时间较短, 反应还未充分完全; 48 h 后降解率较低的原因可能是与有一部分 PAHs 与土壤中有有机质结合紧密有关, 有研究表明化学氧化修复可以减少土壤中的有机质, 而有机质的减少使得土壤降低对疏水性有机污染物(PAHs)的吸收能力^[21], 在 48 h 时这种结构可能被破坏, 导致土壤残留态中的 PAHs 释放出来使得浓度升高, 进而造成整体降解效率降低的现象^[22]。

综上所述, 在反应时间为 24 h 时, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量

为 5 mmol/g, Fe^{2+} 用量为 0.5 mmol/g 的情况下对污染场地中 PAHs 的去除率最高。

2.2 不同环数 PAHs 的去除率

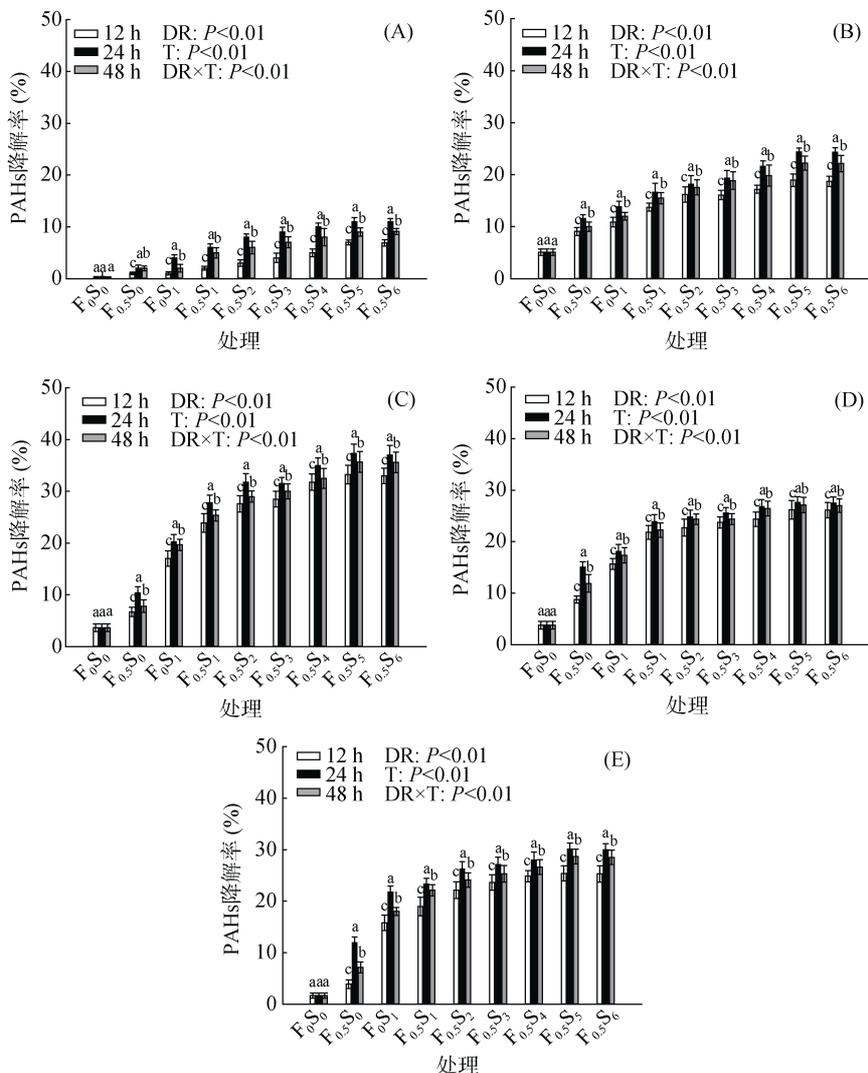
由图 2 可知, SR-AOPs 对不同环数 PAHs 都有降解效果。其中对四环 PAHs 的降解效率最高, 可以达到 37.32%, 其次是六环 PAHs, 对二环 PAHs 的降解率最低, 这与已有报道相似, 即 SR-AOPs 对高环 PAHs 降解效率显著。在 SR-AOPs 对焦化污染场地 PAHs 的修复效果中, 对高环(4~6 环)PAHs 的去除率相对于低环(2~3 环)PAHs, 大概高 13%^[23]。四环 PAHs 去除率高的原因可能与 PAHs 反应活性及性质有关, 与其他环数 PAHs 相比, 四环 PAHs 更容易去除^[24], SO_4^- 与含有苯环类的 PAHs 反应主要是进行电子的转移作用。自由基进攻 PAHs 开环的方式主要是经历了 SO_4^- 利用强氧化性夺取多环芳烃上的电子, 破坏了原有的成对电子, 使得结构上发生电子的转移。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶于水产生过硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的氧化还原电位为 2.01 V, 和 PAHs 反应时较慢, Fe^{2+} 的加入, 能够活化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 产生具有更强氧化能力的 SO_4^- , SO_4^- 的氧化还原电位为 2.6 V。根据 16 种 PAHs 的标准氧化还原电位和它们的能隙值, 得到低环 PAHs 的标准氧化还原电位(E^0)在 1.21 ~ 1.58 V 范围内, 能隙值(GAP)在 8.0 ~ 8.5 eV 范围内; 高环 PAHs 的 E^0 在 0.94 ~ 1.38 V 范围内, GAP 在 6.8 ~ 7.7 eV 范围内。发现标准氧化还原电位越低, 能隙值越低, SO_4^- 越容易与其发生反应。SR-AOPs 倾向于优先跟高环 PAHs 发生电子的转移, 因此, 从表观上看高环 PAHs 的去除率要高于低环 PAHs。

此外, 交互作用结果显示, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 Fe^{2+} 不同配比以及培养时间对 PAHs 降解影响极显著。因此在 PAHs 降解过程中应该注意 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 Fe^{2+} 两者之间比例还有反应时间的影响, 充分考虑物料和时间成本下, 得到最优效果。

2.3 PAHs 不同分子性质对降解效率的影响

污染物的性质会影响降解效率, 本研究选择降解效率最高的 24 h 的结果, 分析比较 PAHs 不同分子性质对降解效率的影响, 寻求影响 PAHs 降解的最关键因子。由图 3 可知, PAHs 的降解效率跟它的物理化学性质 E^a (电子亲和力)、 E^0 (标准氧化还原电势)及 Gap(轨道能隙值)呈现正相关, PAHs 的 logKow(辛醇-水分配系数)、MW(分子量)、NOR(环数)对其去除率的影响较小。表 3 各个指标之间的相关系数进一步验证了图 3 的结论。

很多化学氧化修复技术研究普遍认为, 影响 PAHs 的降解效率最大因素是 logKow, 并且比较



(DR: 不同配比, T: 时间, DR×T: 不同配比×时间; A~E 分别表示 2~6 环的 PAHs;
小写字母不同表示同一处理不同培养时间下差异显著 ($P < 0.05$))

图 2 不同培养时间不同处理下各环数 PAHs 的降解率

Fig.2 Degradation rates of PAHs with different numbers of rings at different time under different treatments

了 PAHs 的 $\log K_{ow}$ 对 PAHs 降解率的影响^[14, 25]。通过本试验发现 SR-AOPs 影响 PAHs 降解效率最大因素是 E^a。原因可能是 PAHs 氧化是在土-水界面自由基参与的反应, PAHs 和氧或者是其他接受体之间发生电子转移, 电子转移又主要取决于电子亲和力, 这个比疏水性在 PAHs 去除率方面提供了更有用的信息^[26]。其他相关研究也表明, PAHs 的离子势 (E^a、E⁰) 比它的疏水性 ($\log K_{ow}$) 更影响其可处理性, 尤其是在 PAHs 可以被有效氧化的试验条件下^[27]。

综上所述, SR-AOPs 有底物偏好, 因此在实际的修复工程中, 可以根据土壤污染特征选择合适的技术, 目标污染物不同, 适宜的氧化方法也有所差异, 针对于某一种方法难以将所有的 PAHs 全部去除, 还可以考虑将多种方法进行组合, 或者采取一些辅助手段,

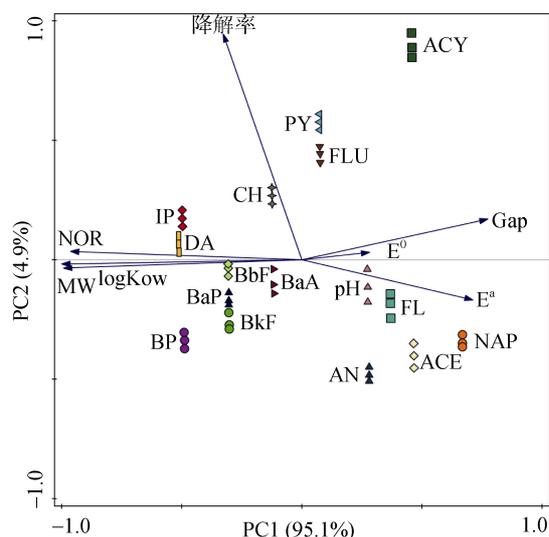
如添加不同的络合剂或者表面活性剂, 从而更有效地去除土壤中的各类污染物, 达到更好的修复效果^[28-30]。

3 结论

1) 利用 SR-AOPs 技术, 在氧化剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 剂量为 5 mmol/g、 Fe^{2+} 剂量为 0.5 mmol/g 的条件下反应 24 h, 污染场地土壤中复合 PAHs 的降解率最高, 可达到 29.32%。

2) SR-AOPs 对高环的 PAHs 有明显的降解效果, 对四环 PAHs 的降解率最高, 对二环 PAHs 的降解率最低。

3) 利用 SR-AOPs, 不同的 PAHs 的性质结构会影响降解效率, PAHs 的电子亲和力 (E^a) 与 PAHs 的降解效率相关性系数最高。



(Gap: 轨道能隙值; E⁰: 标准氧化还原电势; E^a: 电子亲和力; logKow: 辛醇-水分配系数; MW: 分子量; NOR: 环数; 其他 PAHs 类别见表 1)

图 3 不同 PAHs 的分子性质对降解效率的影响

Fig.3 Effects of molecular properties of different PAHs on degradation efficiency

表 3 不同 PAHs 的分子性质与降解效率之间的 Pearson 相关系数

Table 3 Pearson correlation coefficients between molecular properties and degradation efficiencies of different PAHs

	E ⁰	E ^a	Gap	logKow	NOR	MW
降解效率	0.527**	0.929**	0.404**	0.260	0.309*	0.272

注: ** 表示相关性达到 P<0.01 显著水平, * 表示相关性达到 P<0.05 显著水平。

参考文献:

[1] 金赞芳, 陈英旭. 环境的 PAHs 污染及其生物修复技术研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2001, 20(2): 123-125.
 [2] 何耀武, Yedil A. 多环芳烃类化合物在土壤上的吸附[J]. 应用生态学报, 1995, 6(4): 423-427.
 [3] Rivas F J. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: A short review of chemical oxidation based treatments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(2): 234-251.
 [4] Rajpara R K, Dudhagara D R, Bhatt J K, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at the Gulf of Kutch, Gujarat, India: Occurrence, source apportionment, and toxicity of PAHs as an emerging issue[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 119(2): 231.
 [5] Mastral A M, Callén M S. A Review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(15): 66.

[6] Li J, Dong H, Zhang D, et al. Sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from Bohai Sea and northern part of the Yellow Sea, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2015, 96(1/2): 485-490.
 [7] 顾雪元, 顾志忙, 王晓蓉. 土壤中腐殖酸对外源农用稀土生物可利用性的影响[J]. 环境化学, 2001, 20(3): 226-231.
 [8] Jonsson S, Persson Y, Frankki S, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(1): 86-96.
 [9] Glaze W H, Kang J W, Chapin D H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation[J]. Ozone Science & Engineering, 1987, 9(4): 335-352.
 [10] 纪录, 张晖. 原位化学氧化法在土壤和地下水修复中的研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(6): 37-42.
 [11] 舒茂, 葛斐, 刘国强, 等. 亚铁离子活化过硫酸盐降解土壤中的多环芳烃研究[J]. 江苏科技信息, 2016(9): 76-80.
 [12] Zhao D, Liao X, Yan X, 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.
 [13] 张海欧, 郭书海, 李凤梅, 等. 焦化场地 PAHs 污染土壤的电动-化学氧化联合修复[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(10): 1904-1911.
 [14] Ferrarese E, Andreottola G, Oprea I A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1): 128-139.
 [15] 邸莎. 过硫酸钠对我国典型土壤中多环芳烃氧化降解效果的影响[J]. 环境科学研究, 2018, 31(1): 95-101.
 [16] Isoaari P, Piskonen R, Ojala P, et al. Integration of electrokinetics and chemical oxidation for the remediation of creosote-contaminated clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 144(1): 538-548.
 [17] 高彦征, 朱利中, 凌婉婷, 等. 土壤和植物样品的多环芳烃分析方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(5): 1003-1006.
 [18] 蔡武. 不同氧化剂对炼钢厂土壤中多环芳烃的修复效果研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
 [19] Lin W T, Zeng Y C, Gao Y Z, et al. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aging soils[J]. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10(5): 799-807.
 [20] 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.
- [21] Chen W, Hou L, Luo X L, et al. Effects of chemical oxidation on sorption and desorption of PAHs in typical Chinese soils[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(6): 1894–1903.
- [22] 平立凤, 骆永明. 有机质对多环芳烃环境行为影响的研究进展[J]. *土壤*, 2005, 37(4): 362–369.
- [23] 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.
- [24] Andreottola G, Ferrarese E. Application of advanced oxidation processes and electrooxidation for the remediation of river sediments contaminated by PAHs[J]. *Environmental Letters*, 2008, 43(12): 1361–1372.
- [25] Laurent F, Cébron A, Schwartz C, et al. Oxidation of a PAH polluted soil using modified Fenton reaction in unsaturated condition affects biological and physico-chemical properties[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(6): 659–664.
- [26] Dabestani R, Ivanov I N. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Photochemistry & Photobiology*, 2010, 70(1): 10–34.
- [27] Shih Y J, Binh N T, Chen C W, et al. Treatability assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated marine sediments using permanganate, persulfate and Fenton oxidation processes[J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 294–303.
- [28] 刘魏魏, 尹睿, 林先贵, 等. 生物表面活性剂强化微生物修复多环芳烃污染土壤的初探[J]. *土壤学报*, 2010, 47(6): 1118–1125.
- [29] 吉红军. 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.
- [30] Peluffo M, Pardo F, Santos A, et al. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563/564: 649–656.