

热活化过硫酸盐氧化污染土壤中的石油烃^①

任军贤¹, 徐佰青², 单广波², 乔显亮^{1*}, 赵 靛¹, 郭梦卓¹

(1 大连理工大学环境学院, 辽宁大连 116024; 2 中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁大连 116045)

摘 要: 石油的开采、运输、储存和使用等过程会导致一些土壤受到石油烃的污染。土壤中的石油烃会对生态安全和人类健康造成潜在危害, 因此需要开展土壤修复。本研究采用热活化过硫酸钠氧化处理污染土壤中的石油烃, 考察了氧化剂剂量和超声结合热活化对石油烃去除效率的影响, 并对石油烃氧化产物以及氧化后土壤理化性质进行了分析。结果表明, 当过硫酸钠的用量为 2.4 mmol/g 土壤时, 石油烃的含量从 3 800 mg/kg 降至 1 175 mg/kg, 石油烃的去除效率可以达到 69%。石油烃的去除效率随着氧化剂增加呈上升趋势。但当氧化剂的剂量超过 2.4 mmol/g 土壤时, 石油烃的去除效率不再增加。使用超声结合热活化, 石油烃的去除效率可以进一步提高。过硫酸盐氧化会使土壤 pH 显著下降, 造成土壤酸化。气相色谱质谱(GC/MS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析表明石油烃氧化后可能会生成一些醇和羧酸类含氧产物。石油烃和土壤有机质被氧化成极性小分子更易进入水相, 导致水中总有机碳(TOC)含量从 52.4 mg/kg 增加至 79.8 mg/kg。扫描电镜和粒度分析表明氧化处理会改变土壤形貌, 使土壤的粒径变小。氧化导致土壤的碳、氢含量减少, 硫含量增加。本研究的发现可以为石油烃污染土壤修复提供参考。

关键词: 热活化; 过硫酸盐; 石油烃污染土壤; 氧化产物; 土壤性质

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Chemical Oxidation of Petroleum Hydrocarbon in Contaminated Soil by Thermally Activated Persulfate

REN Junxian¹, XU Baiqing², SHAN Guangbo², QIAO Xianliang^{1*}, ZHAO Jing¹, GUO Mengzhuo¹

(1 School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China; 2 Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Dalian, Liaoning 116045, China)

Abstract: The exploitation, transportation, storage and use of petroleum can lead to soil contamination by petroleum hydrocarbons (PHCs), which may cause potential risk to ecological safety and human health, so it is necessary to conduct soil remediation. In this study, PHCs in contaminated soil were oxidized by thermally activated sodium persulfate, and the effects of oxidant dosage and ultrasound combined with thermal activation on the removal efficiency of petroleum hydrocarbons were tested. Oxidation products from petroleum hydrocarbon and soil physiochemical properties after oxidation were investigated. The results showed that when the amount of sodium persulfate was 2.4 mmol/g soil, the concentration of petroleum hydrocarbons decreased from 3 800 mg/kg to 1 175 mg/kg, and the removal efficiency of petroleum hydrocarbons could reach 69%. The removal efficiency of petroleum hydrocarbons showed an upward trend with the increase of oxidant dosage. However, when the dosage of oxidant exceeded 2.4 mmol/g, the removal efficiency of petroleum hydrocarbons no longer increased. Using ultrasound combined with thermal activation, the removal efficiency of petroleum hydrocarbons could be further increased. Persulfate oxidation significantly decreased soil pH, causing soil acidification. Gas chromatography mass spectrometry (GC/MS) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis indicated that some alcohols and carboxylic acid compounds might be generated after the oxidation of petroleum hydrocarbons. Petroleum hydrocarbons and soil organic matter were oxidized into small polar molecules, which tended to enter the water phase, causing the total organic carbon (TOC) content in water to increase from 52.4 mg/kg to 79.8 mg/kg. In addition, scanning electron microscopy and particle size analysis showed that oxidation treatment changed soil morphology, and decreased soil particle size. Oxidation decreased soil carbon and hydrogen contents, and increased soil sulfur content. The findings of this study can

①基金项目: 中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院委托项目(20-ZC0607-0003)资助。

* 通讯作者(xlqiao@dlut.edu.cn)

作者简介: 任军贤(1993—), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤修复。E-mail: jxren@mail.dlut.edu.cn

provide reference for the remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil.

Key words: Thermal activation; Persulfate; Petroleum hydrocarbon contaminated soil; Oxidation products; Soil properties

石油烃(PHCs)主要是由碳和氢元素组成的一类有机化合物,主要包括烷烃类、环烷烃、烯烃类和多环芳烃类等^[1]。石油在开采、运输、储存和使用等过程中发生泄漏,会造成石油烃进入土壤、大气和水体等环境介质,其中土壤是石油烃主要的汇。根据 2014 年《全国土壤污染状况调查公报》数据^[2],13 个采油区的 494 个土壤样品点中,石油烃超标点位占 23.6%。石油是一类疏水性较强的有机污染物,其进入土壤后会吸附在土壤矿物质和有机质表面^[3],其黏性可使土壤颗粒聚集,会使土壤保水性和透气性下降,影响土壤结构。土壤中的石油烃会对植物、动物和微生物造成潜在的生态影响,也会对人体健康产生风险^[4-5]。

为了减少污染土壤中的石油烃的潜在危害,可以采用物理^[6]、化学^[7]和生物^[8]等修复技术对土壤进行治理与修复。与其他修复技术相比,化学氧化技术因具有修复周期短、修复效率高等优点,受到较多的关注和应用。常用的氧化剂有过氧化氢^[9]、高锰酸盐^[10]、过硫酸盐^[11](persulfate,缩写为 PS)、臭氧^[12]等,各有其优点和局限性。近年来,过硫酸盐因可以产生强氧化性的硫酸根自由基、较宽的 pH 应用范围、较好的水溶性等优点^[13],得到越来越多的应用。过硫酸盐可以通过加热^[14]、碱^[15]或过渡金属^[16]等方式活化产生硫酸根自由基来氧化污染土壤中的石油烃。

目前大多数研究针对活化过硫酸盐处理人为添加污染物的土壤^[17]。而实际污染土壤经过长期老化,与人为添加污染物的土壤存在较大差异,石油烃的去除效率相对较低^[7,11],过硫酸盐处理实际石油烃污染土壤的氧化参数需要进一步研究。此外,氧化对石油烃和土壤产生的影响关注较少^[18]。需要开展氧化对石油烃转化和土壤性质的影响研究,为化学氧化石油烃污染土壤提供更多的参考。本研究采用热活化过硫酸钠氧化处理污染土壤中的石油烃,考察了氧化剂剂量和超声结合热活化对石油烃去除效率的影响,并对石油烃氧化产物以及氧化后土壤的理化性质进行了分析,可以为石油烃污染土壤的氧化修复提供参考。

1 材料与方法

1.1 供试材料

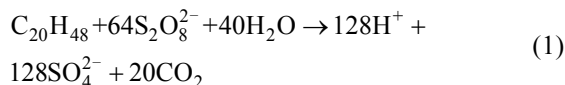
所用土样为采自辽宁省某油田采油井附近的土壤。土壤在阴凉处风干后,破碎研磨后过 2 mm 筛,于玻璃瓶中保存。土壤 pH 为 8.8,测得土壤中石油

烃含量为 3 800 mg/kg。过硫酸钠(纯度为 98%)购于百灵威科技有限公司。红外专用四氯乙烯(>99.5%)购于天津市科密欧化学试剂有限公司。分析纯的硅酸镁型吸附剂(60 ~ 100 目)、无水硫酸钠、碘化钾和碳酸氢钠均购于国药集团化学试剂有限公司。色谱纯正己烷和二氯甲烷购于美国 Sigma-Aldrich 公司。玻璃纤维滤膜(直径 100 mm,孔径 0.45 μm)购于海宁市盐官创为过滤器材厂。实验用水采用超纯水(<18 MΩ·cm)。

所用主要仪器设备包括:红外测油仪(OIL480,北京华夏科创仪器有限公司)、恒温水浴锅(HH-ZK4,上海棱标仪器有限公司)、粒度仪(马尔文 2000,英国马尔文仪器有限公司)、GC/MS(气相色谱 6890N,质谱 5975,安捷伦科技有限公司)、超高分辨率场发射扫描电镜(JSM-7900F,日本电子株式会社)、FTIR(MPA,德国布鲁克公司)和元素分析仪(Vario EL,德国 Elementar 公司)等。

1.2 过硫酸盐的剂量设计

根据 Ranc 等^[19]提出的方法计算过硫酸盐的理论剂量。假设土壤中的石油烃完全被过硫酸盐氧化为 CO₂ 和 H₂O,选择 C₂₀H₄₈ 作为石油烃代表性物质,得到式(1)中 S₂O₈²⁻:C₂₀H₄₈ 的化学计量摩尔比(stoichiometric molar ratio, SMR)为 64:1。已知石油烃浓度,根据式(2)计算出石油烃的化学计量氧化剂需求量(stoichiometric oxidant demand, SOD)为 0.8 mmol/g。考虑到土壤中有有机质和矿物质对氧化剂的损耗,设置了 0.8 ~ 3.2 mmol/g 的氧化剂量梯度。



$$\text{SOD} = \text{SMR} \times \frac{c \times 10^{-3}}{M} \quad (2)$$

式中: SOD: 石油烃的化学计量氧化剂需求量(mmol/g); SMR: 氧化剂/石油烃的化学摩尔比(mol/mol); c: 被处理的土壤中石油烃的含量(mg/kg); M: 石油烃的摩尔质量(g/mol)(代表物质的分子质量)。

1.3 石油烃氧化处理

氧化剂剂量试验: 将 5 g 石油烃污染土样、不同设计剂量的过硫酸钠和 15 ml 超纯水依次加入 40 ml 玻璃离心管中,振荡 1 h 混匀后,放置在水浴锅内保持恒温 60 °C,到反应时间节点(第 1、2、3 天)取两个玻璃离心管样品,放置到冷水中终止反应。超声结合热活化氧化处理试验: 将 5 g 土样、15 ml 水和 2.85 g

氧化剂加入离心管混合超声 20 min, 再进行后续的热活化氧化试验。每个处理重复两次, 计算平均值和标准偏差。采用只加入相应量的土和水, 而不加氧化剂的处理作为对照组处理。

1.4 样品的前处理和分析方法

石油烃红外定量分析: 在 4 000 r/min 条件下, 对热活化氧化处理后的水土混合液离心 15 min 使固液分离, 将固相在 -60°C 条件下冷冻干燥 24 h。取 4 g 冷冻干燥后研磨的土样于 40 ml 玻璃离心管中, 加入 2 g 无水硫酸钠混匀脱水; 向离心管中加入 20 ml 四氯乙烯, 振荡提取 30 min 后静置 10 min; 采用 $0.45\ \mu\text{m}$ 的玻璃纤维滤膜过滤提取液, 然后转移至 50 ml 比色管中; 采用 20 ml 四氯乙烯再次重复以上提取操作, 最后使用 10 ml 四氯乙烯洗涤所用器皿及土样, 与提取液进行混合; 采用装有硅酸镁型吸附剂的玻璃净化柱对提取液进行净化。参考 HJ 1051—2019《土壤石油类的测定红外分光光度法》^[20], 使用红外测油仪测定净化后的提取液中石油烃的浓度。加标测试结果表明, 土壤中石油烃的提取效率在 105%~108%。

GC/MS 测定石油烃的前处理方法: 取冷冻干燥后的土样 4 g 于 40 ml 玻璃离心管中, 加入 2 g 无水硫酸钠混匀脱水; 向离心管中加入 15 ml 二氯甲烷/丙酮($V/V=1:1$)混合均匀后, 超声提取 20 min; 在 4 000 r/min 条件下, 对混合液离心 15 min 使固液分离; 将上清液过 $0.2\ \mu\text{m}$ 的有机膜去除提取液中的杂质; 采用 15 ml 二氯甲烷/丙酮($V/V=1:1$)再次提取, 将两次提取液混合; 使用氮吹仪将提取液浓缩至 0.5 ml 左右, 转移至液相小瓶中, 使用正己烷定容至 1 ml; 用 $0.2\ \mu\text{m}$ 的有机膜过滤后, 采用 GC/MS 进行测定。

GC/MS 的测定参数: 色谱柱: HP-5 石英毛细柱 ($30\ \text{m}\times0.32\ \text{mm}\times0.25\ \mu\text{m}$), 进样口温度为 290°C , 检测器温度 230°C , 传输线温度为 290°C 。柱流量为

1 ml/min, 不分流进样, 程序升温: 初始温度 60°C , 保持 1 min; 以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 220°C , 保持 1 min; 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 250°C , 保持 1 min; 以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 290°C , 保持 13 min。使用 SCAN 模式, 扫描质量范围为 40~600。

过硫酸钠分析前处理: 根据 Liang 等^[21]提出的碘化钾氧化方法测定上清液中过硫酸盐的浓度, 取反应结束后的上清液 20 μl 于 50 ml 塑料离心管中, 用超纯水稀释 1 000 倍后, 向离心管中加入 0.2 g 碳酸氢钠去除水中残留的氧气, 再加入 2 g 碘化钾, 反应 20 min, 用紫外分光光度计在 352 nm 测定过硫酸钠溶液的吸光值。

1.5 土壤相关理化性质的测定

使用 pH 计测定氧化前后上清液的 pH; 采用扫描电镜表征氧化前后土壤的形貌; 采用马尔文粒度仪测定土壤粒径; 采用总有机碳分析仪测定氧化后上清液的总有机碳(TOC)含量。土壤氧化前后有机物官能团的测定: 采用二氯甲烷提取土壤有机物, 进行傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)分析, 使用元素分析仪对土壤的碳、氢、氮、硫含量进行分析。

2 结果与讨论

2.1 过硫酸钠剂量对石油烃去除效率的影响

由图 1A 可以看出, 当过硫酸钠剂量从 0.8 mmol/g 增加至 2.4 mmol/g 时, 石油烃的去除效率呈显著的上升趋势。过硫酸钠剂量为 0.8 mmol/g 时, 石油烃的含量在 3 d 内从 3 800 mg/kg 下降到 1 947 mg/kg, 石油烃的去除效率为 49%; 过硫酸钠剂量为 2.4 mmol/g 时, 石油烃的含量在 3 d 内从 3 800 mg/kg 下降到 1 175 mg/kg, 石油烃的去除效率为 69%。表明过硫酸钠剂量显著影响石油烃去除效率。但当过硫酸钠的剂量从 2.4 mmol/g 增加到

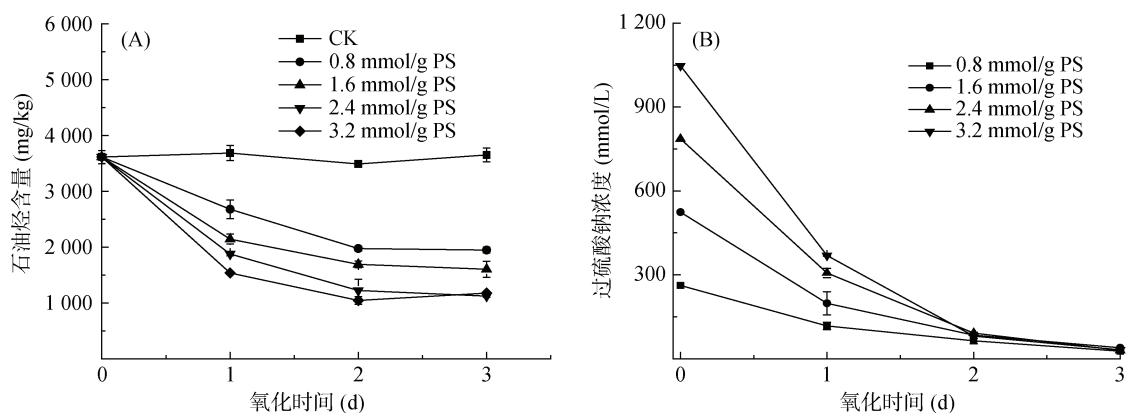


图1 过硫酸钠剂量对石油烃含量的影响(A)和过硫酸钠含量的变化(B)

Fig. 1 Effect of sodium persulfate dosage on PHCs concentration(A) and consumption of sodium persulfate concentration(B)

3.2 mmol/g 时,石油烃的去除效率不再提高,这可归因于在高浓度过硫酸盐氧化体系,硫酸根自由基之间会发生猝灭反应,导致氧化效率无法提升^[22]。如图 1B 对氧化体系过硫酸钠含量的分析表明,不同剂量的过硫酸钠在加热(60 °C)条件下,第 3 天时都会被完全分解,因此投加过量的过硫酸钠并不一定会提升石油烃的去除效率。

2.2 超声结合热活化过硫酸钠对石油烃去除效率的影响

Li 等人^[17]研究发现超声耦合零价铁/过硫酸钠氧化体系,可以使石油烃的去除率从 58% 提高至 82%。本研究考察了超声结合热活化过硫酸钠处理土壤中石油烃的效果。如图 2 所示,在仅热活化过硫酸钠处

理反应 3 d 后,石油烃的含量从 3 493 mg/kg 降至 1 592 mg/kg;而使用超声结合热活化过硫酸钠处理的石油烃的含量度降至 1 014 mg/kg,石油烃的去除效率相比仅使用热活化进一步提升了 16%。究其原因,超声一方面可以通过促进过硫酸钠活化产生自由基(例如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$)^[23],另一方面超声能量会破坏土壤颗粒结构,促进石油烃与氧化剂的接触,从而提高石油烃的氧化去除效率。氧化中过硫酸钠在 2 d 内几乎完全分解,因此在第 3 天石油烃没有进一步地去除。此外,随着氧化反应土壤 pH 从初始的 8.8 下降到 0.6,这可能是过硫酸盐分解产生的 H^+ 以及石油烃在氧化过程生成的有机酸所致。因此,过硫酸盐氧化修复中需要关注土壤 pH 的变化。

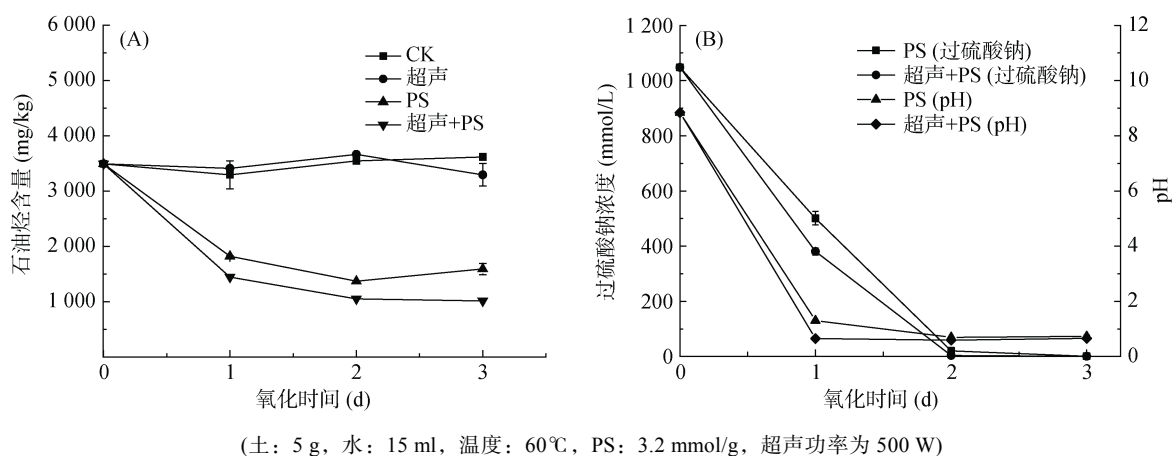


图 2 超声结合热活化过硫酸钠对石油烃氧化的影响(A)以及过硫酸钠含量和土壤 pH 的变化(B)

Fig. 2 Effect of ultrasonic combined with thermally activated sodium persulfate on PHCs oxidation(A) and change of sodium persulfate concentration and soil pH (B)

2.3 氧化产物的分析

采用 GC-MS 对反应前后的样品进行了分析(图 3)。相比于初始的样品,氧化 3d 的土壤样品中 $\text{C}_{15} \sim \text{C}_{25}$ 对应的烷烃含量表现出不同程度的下降,但是降

低的程度低于红外表征的总石油烃的去除率。本研究选取了原油开采中污染的土壤,原油主要是长链大分子的烷烃,随着氧化会分解形成短链烷烃^[11],因此短链烷烃的表现下降幅度并不显著。

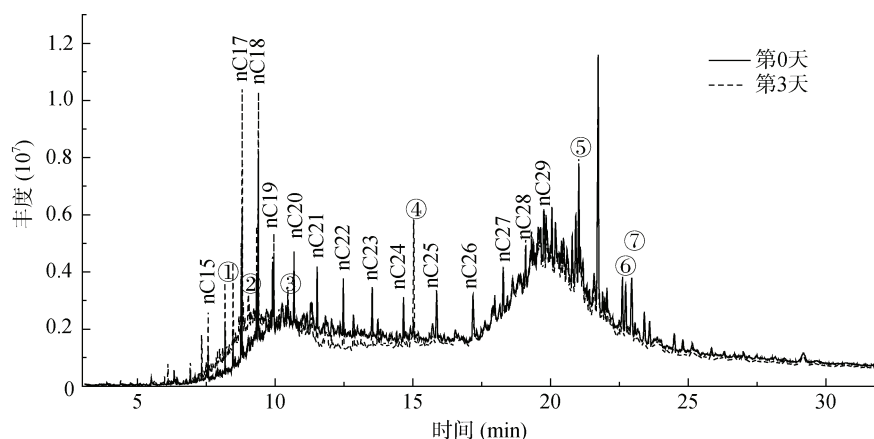


图 3 氧化前后石油烃的总离子图(数字代表可能产生的石油烃氧化副产物)

Fig. 3 Total ion diagram of petroleum hydrocarbons before and after oxidation

采用 GC/MS 对石油烃的氧化产物进行初步鉴定。如图 3 中①~⑤所示,根据质谱库匹配推荐,结果表明这些峰可能为醇类、羧酸类和酯类物质,但是这些分子结构特殊,无法进一步获得相应标样进行确证。Chen 等^[12]使用臭氧氧化土壤的石油烃,发现氧化后会产生一些酸类物质;Rajasekhar 等^[24]发现电化学电解含油废水时,也会产生一些醇类和酸类物质。本研究的结果与前人研究较为一致,表明在过硫酸盐氧化处理过程中,石油烃的结构发生了显著的变化。

为了研究过硫酸盐氧化对石油烃结构的变化,采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对氧化前后土壤的二氯甲烷提取液进行表征。结果如图 4 所示,氧化第 3 天结束后,烷基 C—H 振动峰对应的 $2\ 800 \sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 区域的信号减弱,表明在氧化后石油烃的 C—H 断裂。此外,在 $3\ 430$ 、 $1\ 720$ 、 $1\ 460$ 和 $1\ 380\text{ cm}^{-1}$ 处观察到峰信号增强且出现小幅度的偏移。其中, $3\ 430$ 和 $1\ 460\text{ cm}^{-1}$ 分别为 O—H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰,这几处峰信号增强表明氧化后会形成一些醇类或酚类物质。另外, $1\ 720\text{ cm}^{-1}$ 为 C=O 的伸缩振动峰, $1\ 380\text{ cm}^{-1}$ 为 CHO 的弯曲振动峰,这些峰增强表明在氧化后会生成一些醛类和羧酸类物质。综上,过硫酸盐氧化石油烃过程中会形成一些含氧产物。

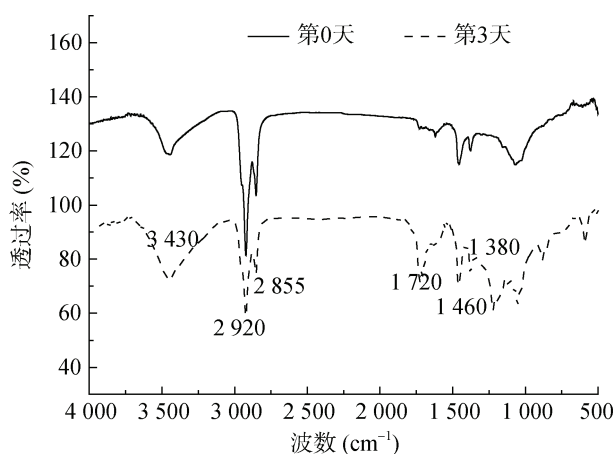


图 4 氧化前后土样的红外谱图

Fig. 4 FTIR spectra of soils before and after oxidation

2.4 氧化后上清液总有机碳的变化

石油烃氧化形成含氧的产物,其极性会增强,在氧化后可能从土相进入水相。例如,Chen 等^[12]使用臭氧处理土壤中的石油烃,发现土壤的溶解性有机质

增加。Aeppli 等^[25]发现在海上石油风化后会产生一些更易溶于水的含氧化合物。过硫酸盐氧化后上清液中 TOC 含量的变化如图 5 所示。氧化前水中的有机质为 52.4 mg/L ;在第 1 天氧化结束后,水中 TOC 含量略有减小,可能氧化过程中水中的有机物氧化消耗大于从土壤进入水相的量;在第 3 天结束后水中的 TOC 上升至 79.8 mg/L ,表明化学氧化土壤中石油烃,会导致土壤溶解性有机物含量增加。

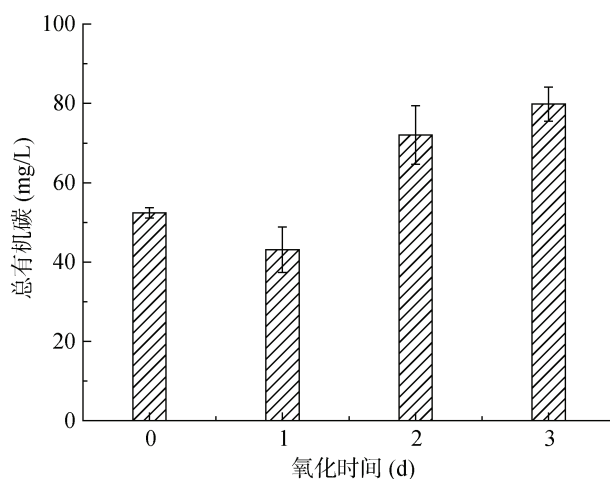


图 5 氧化过程中上清液总有机碳含量的变化

Fig. 5 Changes of TOC in supernatant during oxidation

2.5 氧化对土壤粒径的影响

石油烃是一种疏水性较强的有机污染物,其黏度系数高,进入土壤后会与土壤有机质结合,影响土壤颗粒的大小以及其表面结构分布。因此本研究采用扫描电镜表征了氧化前后土壤的形貌变化。如图 6 所示,氧化后土壤细颗粒呈增加的趋势,可能是因为石油烃和有机质的氧化,土壤颗粒之间的黏结性下降,土壤较大的颗粒受到破坏。使用马尔文粒度仪对土壤颗粒粒径进行了表征,过硫酸盐氧化前后土壤粒径的变化如图 7 所示。与原始土壤相比,氧化 3 d 后的土壤颗粒的粒径呈显著减小的趋势,与扫描电镜观察的变化趋势一致,表明氧化反应在很大程度上改变了土壤的粒径分布。

2.6 氧化对土壤元素的影响

氧化前后土壤碳、氢、硫和氮元素的含量变化如表 1 所示。氧化后土壤中碳、氢含量分别下降了 28%、32%,这主要归因于土壤中石油烃和部分有机质被过硫酸盐氧化去除。硫含量显著增加,与过硫酸盐的加入有关。氮含量无显著变化,但是碳氮比由于碳含量的变化也发生了显著的变化。

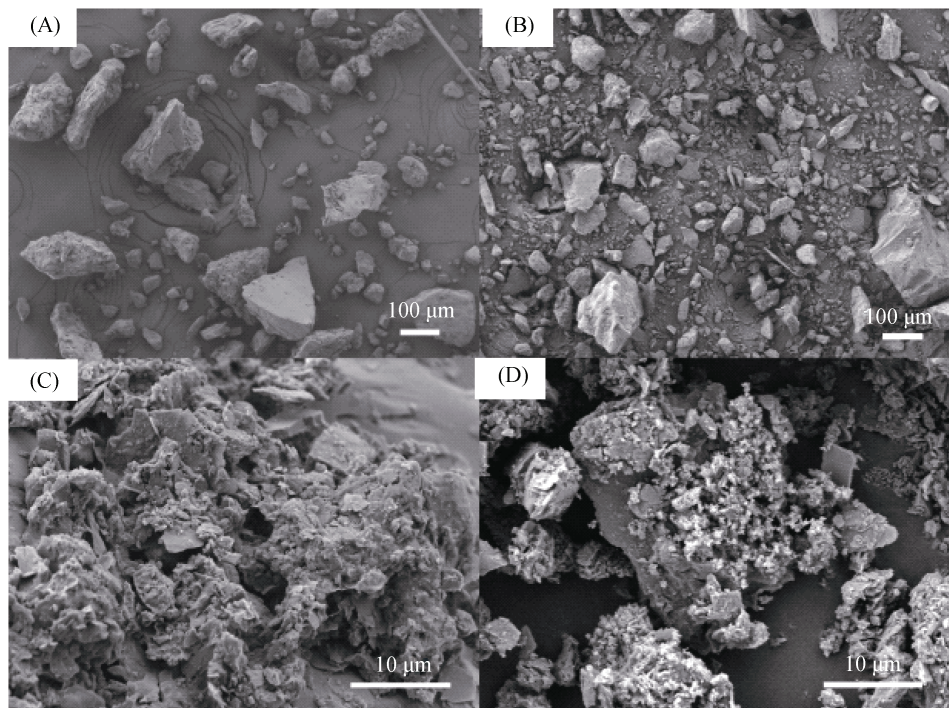


图 6 氧化前(A, C)和氧化后(B, D)土样的扫描电镜图
Fig. 6 Scanning electron micrographs of soils before oxidation (A, C) and after oxidation (B, D)

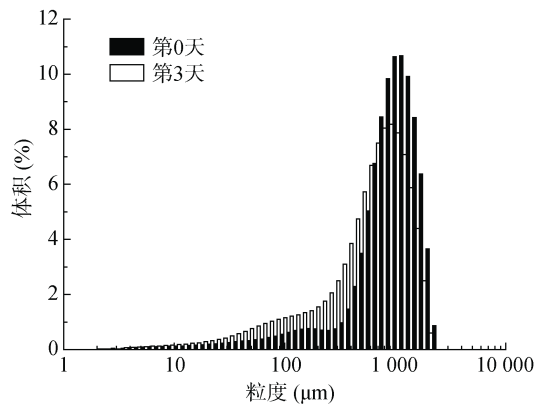


图 7 氧化前后土壤粒径的变化
Fig. 7 Changes of soil particle size distribution before and after oxidation

表 1 氧化前后土壤元素含量的变化

Table 1 Changes of soil element contents before and after oxidation

氧化时间	氮(g/kg)	碳(g/kg)	氢(g/kg)	硫(g/kg)	碳氮比	碳氢比
第 0 天	9.5	20.3	1.9	3.4	2.6	10.7
第 3 天	9.1	14.6	1.3	7.2	1.6	11.1

3 结论

- 1)过硫酸盐的投加剂量影响石油烃的去除效率，当氧化剂为 2.4 mmol/g 时，石油烃的去除效率可以达到 69%。
- 2)超声结合热活化可以进一步提高石油烃的去

- 除效率。
- 3)通过 GC/MS、FTIR 和 TOC 分析，表明氧化过程会生成一些醇类和羧酸类物质，氧化后上清液中小分子极性有机物含量升高。
 - 4)氧化会使土壤团聚体被破坏，土壤颗粒减小。氧化后土壤的碳和氢含量减少，硫含量增加。

参考文献：

- [1] 胡迪, 李川, 董倩倩, 等. 油田区土壤石油烃组分残留特性研究[J]. 环境科学, 2014, 35(1): 227-232.
- [2] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报 [OL]. 2014-04-17. https://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201404/t20140417_270670_wh.htm
- [3] 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.
- [4] Tang J C, Wang M, Wang F, et al. Eco-toxicity of petroleum hydrocarbon contaminated soil[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(5): 845-851.
- [5] Schaefer M, Juliane F. The influence of earthworms and organic additives on the biodegradation of oil contaminated soil[J]. Applied Soil Ecology, 2007, 36(1): 53-62.
- [6] 李康, 宋昕, 丁达, 等. 加热气氛对柴油污染土壤低温热处理的影响[J]. 土壤, 2021, 53(2): 336-342.
- [7] Do S H, Kwon Y J, Kong S H. Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe(II) in the remediation of

- diesel-contaminated soil and sand[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182(1/2/3): 933–936.
- [8] 刘五星, 骆永明, 滕应, 等. 石油污染土壤的生态风险评价和生物修复Ⅲ. 石油污染土壤的植物—微生物联合修复[J]. *土壤学报*, 2008, 45(5): 994–999.
- [9] 徐金兰, 刘博雅. 盐酸羟胺促进分级 Fenton 氧化土壤长链原油的试验研究[J]. *土壤*, 2020, 52(3): 539–544.
- [10] Liao X Y, Zhao D, Yan X L. Determination of potassium permanganate demand variation with depth for oxidation-remediation of soils from a PAHs-contaminated coking plant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193: 164–170.
- [11] Zhang B W, Guo Y, Huo J Y, et al. Combining chemical oxidation and bioremediation for petroleum polluted soil remediation by BC-nZVI activated persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 123055.
- [12] Chen T F, Delgado A G, Yavuz B M, et al. Interpreting interactions between ozone and residual petroleum hydrocarbons in soil[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(1): 506–513.
- [13] Zhang T, Liu Y Y, Zhong S, et al. *AOPs*-based remediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils: Efficiency, influencing factors and environmental impacts[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125726.
- [14] Wang L, Peng L B, Xie L L, et al. Compatibility of surfactants and thermally activated persulfate for enhanced subsurface remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 7055–7064.
- [15] Lominchar M A, Santos A, de Miguel E, et al. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 622/623: 41–48.
- [16] Do S H, Jo J H, Jo Y H, et al. Application of a peroxymonosulfate/cobalt (PMS/Co(II)) system to treat diesel-contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(8): 1127–1131.
- [17] Li Y T, Li D, Lai L J, et al. Remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil by using activated persulfate with ultrasound and ultrasound/Fe[J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124657.
- [18] 丁浩然, 王磊, 龙涛, 等. 活化过硫酸钠氧化土壤对挥发性有机污染物吸附特性的影响[J]. *土壤学报*, 2015, 52(2): 336–344.
- [19] 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.
- [20] 中华人民共和国生态环境部. 土壤 石油类的测定 红外分光光度法: HJ 10512019 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [21] Liang C J, Huang C F, Mohanty N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1540–1543.
- [22] Monteagudo J M, El-taliawy H, Durán A, et al. Sono-activated persulfate oxidation of diclofenac: Degradation, kinetics, pathway and contribution of the different radicals involved[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357: 457–465.
- [23] Wei Z S, Villamena F A, Weavers L K. Kinetics and mechanism of ultrasonic activation of persulfate: An *in situ* EPR spin trapping study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(6): 3410–3417.
- [24] Rajasekhar B, Nambi I M, Govindarajan S K. Investigating the degradation of nC12 to nC23 alkanes and PAHs in petroleum- contaminated water by electrochemical advanced oxidation process using an inexpensive Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 125268.
- [25] Aepli C, Swarthout R F, O'Neil G W, et al. How persistent and bioavailable are oxygenated deepwater horizon oil transformation products? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(13): 7250–7258.