



文章栏目: 土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201909063

中图分类号 X53

文献标识码 A

李振宇, 刘亚男, 王铮, 等. CaO_2 及 H_2O_2 类 Fenton 降解土壤石油烃污染[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 780-788.

LI Zhenyu, LIU Yanan, WANG Zheng, et al. Degradation of total petroleum hydrocarbons pollution in soil by $\text{CaO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ -Fenton-like system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 780-788.

CaO_2 及 H_2O_2 类 Fenton 降解土壤石油烃污染

李振宇¹, 刘亚男¹, 王铮², 战佳勋¹, 沈玉叶¹, 赵婧怡¹, 张艾^{1,*}

1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620

2. 上海城市水资源开发利用国家工程中心有限公司, 上海 200082

第一作者: 李振宇(1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: 2171493@mail.dhu.edu.cn

*通信作者: 张艾(1989—), 女, 博士, 讲师。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: aizhang@dhu.edu.cn

摘要 采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{III})$ /柠檬酸类 Fenton 体系和 $\text{CaO}_2/\text{Fe}(\text{III})$ /柠檬酸类 Fenton 体系修复土壤石油污染, 考察了氧化剂种类、氧化剂投加量、 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度和柠檬酸浓度对柴油降解效果的影响, 并进一步研究比较了 $\text{CaO}_2/\text{Fe}(\text{III})$ /柠檬酸和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{III})$ /柠檬酸 2 种修复方式对土壤原微生物群落变化及豌豆植株生长所带来的生态毒性效应。单因素实验结果表明: 在其他条件相同的情况下, CaO_2 类 Fenton 降解柴油效果优于 H_2O_2 类 Fenton 降解效果; 柴油降解率随着氧化剂投加量、 $\text{Fe}(\text{III})$ 和柠檬酸浓度的增大呈现先增后降的趋势。当 CaO_2 浓度为 $166.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 浓度为 $27.78 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、柠檬酸浓度为 $27.78 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 24 h 后, 土壤中柴油降解率达到 44.14%。生态毒性实验表明: CaO_2 类 Fenton 处理后土壤微生物群落的丰富度和多样性指数均有所提高, H_2O_2 类 Fenton 处理后均有所降低, 2 种处理方式均在不同程度上改变了土壤微生物群落的优势菌门构成; CaO_2 及 H_2O_2 类 Fenton 处理均抑制了豌豆植株的生长, 发芽率、植株干重、株高、叶绿素含量等测试指标均下降, 其中 H_2O_2 类 Fenton 处理的抑制效果更为明显。进一步分析可知, CaO_2 类 Fenton 处理技术比 H_2O_2 类 Fenton 处理技术更适用于石油污染土壤修复。

关键词 CaO_2 类 Fenton; $\text{Fe}(\text{III})$; 柠檬酸; 石油烃; 生态毒性效应

石油作为现代社会最主要的能源之一, 有工业血液之称^[1]。然而, 石油在生产、储运和使用的过程中也带来了许多环境问题, 其中石油及其产品污染土壤的问题尤为突出, 世界上 98% 的石油泄漏事故发生在陆地上^[2]。土壤中的石油类污染物会对土壤的通透性、微生物群落及农作物生长造成影响, 修复石油污染土壤对环境保护和土地可持续利用有着十分重要的意义^[1]。

目前, 高级氧化技术 (advanced oxidation processes, AOPs) 是修复石油污染土壤常用的方法之一^[3]。在高级氧化技术中常用到的氧化剂为双氧水 (H_2O_2)。但由于 H_2O_2 有稳定性差、易催化分解等缺点, 导致其修复效果受到限制^[4]。过氧化钙 (CaO_2) 被称为固态 H_2O_2 , 因其具有强氧化性、持久缓释性、残留物无害性以及微生物友好性而被广泛应用于土壤和地下水化学修复^[5]。GOI 等^[6] 用 CaO_2 代替 H_2O_2 修复电气绝缘油污染的土壤, 发现投加适量的 CaO_2 可在 21 d 去除 96% 的绝缘油。ZHANG 等^[7] 利用 $\text{Fe}(\text{III})$ 催化 CaO_2 降解地下水中三氯乙烯, 在 180 min 内达到了 99.95% 的降解率。

基于 H_2O_2 和 CaO_2 的高级氧化技术被广泛应用于去除土壤和地下水中的污染物, 但关于其对

收稿日期: 2019-09-11; 录用日期: 2019-12-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51708096); 上海市大气颗粒物污染防治重点实验室开放课题 (FDLAP18003)

土壤及地下水中微生物群落、植物等造成的影响的研究却相对较少^[8]。本研究利用类 Fenton 氧化技术修复石油污染土壤, 考察氧化剂种类 (H₂O₂ 和 CaO₂)、氧化剂投加量、Fe(III) 及柠檬酸浓度对污染物去除效率的影响, 通过比较 CaO₂/Fe(III)/柠檬酸体系和 H₂O₂/Fe(III)/柠檬酸体系修复前后土壤原著微生物及植物生长情况的变化, 评估 2 种类 Fenton 技术所产生的生态毒性效应。

1 材料与方 法

1.1 实验材料与仪器

实验材料: 四氯化碳 (CCl₄, 红外测油仪专用)、过氧化氢 (H₂O₂, 30%)、硫酸铁 (Fe₂(SO₄)₃)、柠檬酸 (C₆H₈O₇·H₂O)、二氯甲烷 (CH₂Cl₂)、乙醇 (C₂H₅OH)、丙酮 (CH₃COCH₃) 为分析纯, 并均购自国药集团化学试剂有限公司; 过氧化钙 (CaO₂, 75%) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

供试土壤: 取自上海市东华大学松江校区校园园圃地表 10~15 cm 深的土壤, 自然风干, 去掉碎屑、石块、草根等杂物后, 研磨并过 20 目筛。以 0#柴油代替原油, 取适量柴油溶于二氯甲烷后, 加入过筛后的土壤中, 振荡摇匀后, 置于通风橱内, 待二氯甲烷挥发完全后, 在室温 25℃ 下, 老化 1 个月, 制得模拟石油污染土壤, 石油初始浓度为 13.2 g·kg⁻¹^[9-10]。受试土壤理化性质如下: 砂粒 (>20 μm)14%、粉粒 (2~20 μm)57.2%、黏粒 (<2 μm)28.8%, pH=7.54、含水率 1.44%、有机质含量 3.22%。

实验仪器: OLB3000B 红外分光测油仪 (天津金贝尔科技有限公司); FA114A 电子天平 (上海豪晟科学仪器有限公司); HY-5A 回旋式振荡器 (常州朗越仪器制造有限公司); FE28 pH 计 (梅特勒-托利多仪器上海有限公司), SRG-800C 恒温培养箱 (杭州硕联仪器有限公司)。

1.2 实验方法

在锥形瓶中加入 5 g 受试土壤, 依次向瓶中加入 25 mL 去离子水、柠檬酸溶液、Fe(III) 溶液、氧化剂 H₂O₂ 或 CaO₂, 随后将锥形瓶放置在回旋振荡摇床中, 转速为 170 r·min⁻¹, 混合反应时间为 24 h, 取样测定土样中剩余柴油的含量。控制氧化剂投加量为 166.67 mmol·L⁻¹, 柠檬酸浓度为 27.78 mmol·L⁻¹, Fe(III) 浓度为 27.78 mmol·L⁻¹, 处理无外加柴油污染的土壤样品, 考察 CaO₂/Fe(III)/柠檬酸体系和 H₂O₂/Fe(III)/柠檬酸体系对土壤原著微生物的影响。取适量处理后土壤样品, 离心, 取下层固体装入无菌离心管中, 在 -80℃ 条件下保存用于高通量测序; 另取相同处理土壤样品, 在 25℃ 恒温培养箱中培养 48 h 后, 按上述操作进行高通量测序; 再取适量处理后的土壤泥水混合物样品, 放入恒温培养箱中, 进行豌豆种子的萌发及培育实验, 每份土壤样品培育 60 颗豌豆种子, 待种子生长 7 d 后, 测定植株的生长情况 (发芽率、植株干重、株高、叶绿素含量)。每组实验设 2 个平行样, 结果取平均值。

1.3 分析方法

取反应后土水混合物样品, 离心, 使样品固液分离, 使用四氯化碳萃取上清液, 测得柴油浓度, 取出下层底泥, 置于培养皿, 放置于通风橱中, 待水分挥发完全后 (室温下挥发时间为 1 d 左右), 使用四氯化碳萃取并测得干燥土壤样品中柴油浓度, 二者之和即为反应后土壤样品柴油浓度。该方法测得柴油回收率为 90%~110%, 可保证样品测定的柴油浓度接近原土壤的实际柴油浓度。

准确称取 0.5 g 土壤样品于 25 mL 比色管中, 加入 20 mL 四氯化碳于比色管中, 在 35℃ 条件下, 超声 45 min, 萃取土壤中的柴油, 取一定量萃取液于 10 mL 比色管, 稀释定容到可检测浓度范围后, 利用红外分光测油仪测定溶剂中柴油的浓度。上清液中柴油浓度的测定参考文献中的方法^[11]。

土壤中细菌 16S rRNA 高通量测序和分析参考王慕华等^[12]的研究方法; 豌豆植株的发芽率、干重、株高的测定参考 SERA 等^[13]的研究方法; 叶绿素的测定参考汪艳杰等^[14]的研究方法。

2 结果与讨论

2.1 氧化剂种类及投加量对土壤中柴油污染物去除的影响

控制 Fe(III) 浓度为 $27.78 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、柠檬酸浓度为 $27.78 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，投加不同浓度的 CaO_2 或 H_2O_2 (55.56 、 111.11 、 166.67 、 $222.22 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)，探究氧化剂种类及投加量对污染物降解效果的影响。如图 1 所示， CaO_2 类 Fenton 法比 H_2O_2 类 Fenton 法对土壤中柴油的去除效果更好。当氧化剂投加量为 $166.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， H_2O_2 类 Fenton 法对柴油的去除率仅为 17.65% ，而 CaO_2 类 Fenton 法对柴油的去除率为 44.14% 。这主要是由于 CaO_2 在反应体系中，缓慢持续地释放 H_2O_2 ，使得体系中 H_2O_2 的浓度长时间维持在较低水平，避免了短时间内过量的 H_2O_2 积累，造成 H_2O_2 发生分解 ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) 而失去氧化能力。而在 H_2O_2 类 Fenton 体系中，一次性投加的 H_2O_2 可发生自分解反应和体系中 $\cdot\text{OH}$ 的清除反应 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$)，最终导致对污染物的去除效果变差。徐金兰等^[4]在利用改性 Fenton 降解石油污染土壤时发现，将 $900 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 分 4 次投加对 TPH 的降解率比一次性投加 $900 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 的 TPH 降解率，提高了 2.2 倍 (由 22% 提高到 49%)。因此，利用 CaO_2 作为氧化剂代替 H_2O_2 ，更有利于土壤中柴油污染物的去除。

如图 1 所示，当 CaO_2 的投加量由 0 增加至 $166.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，土壤中柴油的降解率由 4.33% 提高到 44.14% 。这是因为随着 CaO_2 投加量的增多，释放的 H_2O_2 及 $\cdot\text{OH}$ 的浓度也会升高 ($\text{CaO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{Fe}(\text{III}) + \text{HO}_2^-$)，从而促进了柴油的氧化降解。当 CaO_2 的投加量由 $166.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $222.22 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，土壤中柴油的降解率由 44.14% 下降至 35.62% 。这是因为过量投加 CaO_2 会产生过量的 H_2O_2 ，当 H_2O_2 浓度过高时，会发生自分解反应 ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)，并且多余的 H_2O_2 还会消耗 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧自由基 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$)，从而使目标物去除率有所下降。

2.2 Fe(III) 浓度对土壤中柴油污染物去除的影响

控制 CaO_2 浓度为 $166.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、柠檬酸浓度为 $83.33 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，改变 Fe(III) 浓度 (0 、 13.89 、 27.78 、 41.67 、 $55.56 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)，探究 Fe(III) 浓度对 CaO_2 类 Fenton 体系修复石油污染土壤的影响。由图 2 可知，土壤中柴油的降解率随着 Fe(III) 浓度的增加，呈现先增加后略有下降的趋势。当 Fe(III) 从 0 增加到 $27.78 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，柴油的降解率从 14.24% 增加到 35.92% ，随着 Fe(III) 浓度的升高，促进了 Fe(III) 与 H_2O_2 的反应 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{III}) \rightarrow \text{Fe}(\text{II}) + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$)，产生更多的 Fe(II)，进而促进更多的 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧自由基的生成 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{Fe}(\text{III}) + \text{HO}_2^-$)，从而导致柴油去除率升高。进一步增加

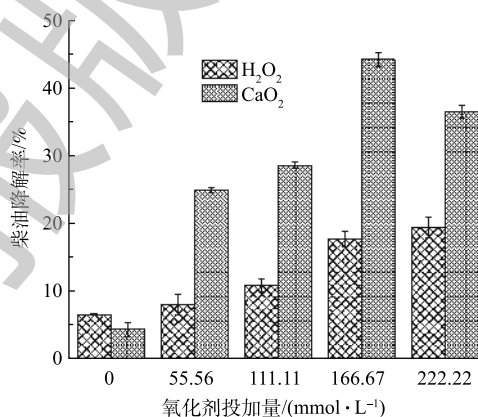


图 1 不同 CaO_2 及 H_2O_2 投加量下土壤柴油污染降解率

Fig. 1 Degradation efficiency of diesel oil in soil by Fenton-like treatments at different CaO_2 or H_2O_2 dosages

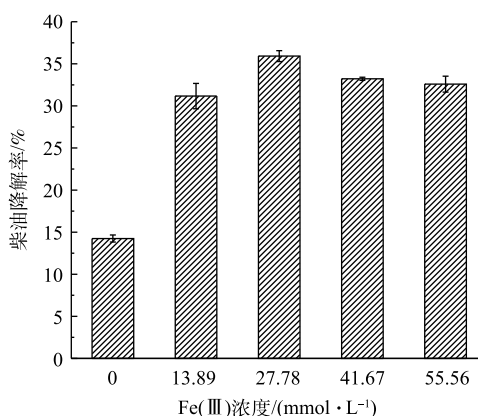


图 2 不同浓度 Fe(III) 对土壤柴油污染降解率

Fig. 2 Degradation efficiency of diesel oil in soil by CaO_2 Fenton-like treatment at different Fe(III) concentrations

Fe(III)浓度到 55.56 mmol·L⁻¹, 柴油的降解率下降了 3.34%。这可能是因为过量的 Fe(III) 可与 CaO₂ 溶解产生的 Ca(OH)₂ 反应, 生成 Fe(OH)₃ 胶体或沉淀物, 将土壤颗粒表面包裹, 不利于吸附在土壤表面的柴油与氧化剂接触反应, 从而降低了柴油的去除率^[15]。但由于上述 Fe(III) 被 H₂O₂ 还原为 Fe(II) 的反应速率很低(约 0.001 L·(mol·s)⁻¹), 反应生成的 Fe(II) 可即时与 H₂O₂ 反应被消耗, 因此, 过量的 Fe(III) 未对柴油降解产生明显的抑制作用(H₂O₂+Fe(III)→Fe(II)+HO₂·+H⁺)^[4]。

2.3 柠檬酸浓度对土壤中柴油污染物去除的影响

控制 CaO₂ 浓度为 166.67 mmol·L⁻¹、Fe(III) 浓度为 27.78 mmol·L⁻¹, 改变柠檬酸浓度 (0、13.89、27.78、55.56、83.33 mmol·L⁻¹), 探究柠檬酸浓度对 CaO₂ 类 Fenton 体系修复石油污染土壤的影响。如图 3 所示, 柴油的降解率随着柠檬酸浓度的升高呈现先升后降的趋势, 当柠檬酸浓度从 0 增加到 27.78 mmol·L⁻¹ 时, 柴油的降解率由 22.19% 增加到 42.03%。这是因为柠檬酸与 Fe(III) 可形成螯合物, 使溶液中溶解态的 Fe(III) 的浓度增加, 从而促进氧化反应的进行。当进一步增加柠檬酸浓度至 83.33 mmol·L⁻¹, 柴油降解率下降了 16.67%。这是因为过量的柠檬酸作为有机物, 会与柴油污染物竞争体系中的活性自由基等氧化剂, 从而降低柴油的降解率^[16]。综上所述, 采用 CaO₂ 类 Fenton 体系降解石油污染的最优条件为: CaO₂ 166.67 mmol·L⁻¹, Fe(III) 27.78 mmol·L⁻¹, 柠檬酸 27.78 mmol·L⁻¹。在此条件下反应 24 h, 柴油的降解率可达 44.14%。

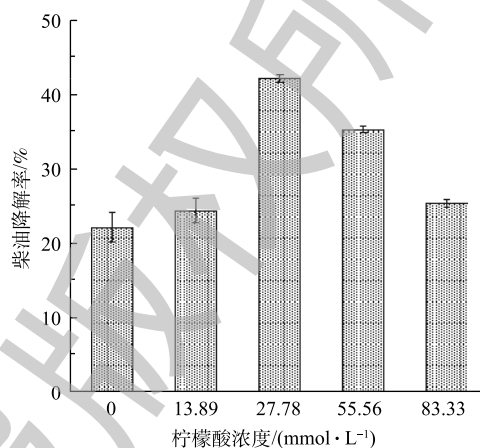


图 3 柠檬酸不同浓度对土壤柴油污染降解的影响

Fig. 3 Degradation efficiency of diesel oil in soil by CaO₂ Fenton-like treatment at different citric acid concentrations

CaO₂ 166.67 mmol·L⁻¹, Fe(III) 27.78 mmol·L⁻¹, 柠檬酸 27.78 mmol·L⁻¹。在此条件下反应 24 h, 柴油的降解率可达 44.14%。

2.4 微生物群落 Alpha 多样性分析

Alpha 多样性通过分析单个样品来反映微生物群落组成的多样性和丰度情况^[17]。Alpha 多样性包含多个衡量指标, 分别通过不同的算法来估算微生物的多样性和丰度。其中, Shannon 和 Simpson 指数常被用来反映物种的多样性程度, 前者大小与多样性程度呈正相关, 后者则与之呈负相关; Sobs、Chao1 和 ACE 指数均被用来衡量微生物物种丰度的大小, 其数值越高, 物种的丰度越大; 测序深度指数用于衡量各样本文库的覆盖率, 其数值越高, 则样本中物种被测出的概率越高。图 4 反映了类 Fenton 处理前后土壤原著微生物群落的丰富度和多样性变化情况。由图 4 可知, 各样本的测序深度均在 98% 以上, 说明测序结果反映了各样本微生物的真实情况。与未处理的土壤相比, H₂O₂ 类 Fenton 处理后的土壤的 Shannon 指数下降了 21.77%, 而 CaO₂ 类 Fenton 处理后的土壤的 Shannon 指数则上升了 2.8%; H₂O₂ 类 Fenton 处理后的土壤的 Simpson 指数上升了 350%, 而 CaO₂ 类 Fenton 处理后的土壤的 Simpson 指数下降了 25%。这表明, H₂O₂ 类 Fenton 处理对土壤微生物群落的物种多样性有明显的抑制作用, 而 CaO₂ 类 Fenton 处理对土壤微生物群落的物种多样性有促进作用。另外, 在物种丰度指数方面, 与未处理的土壤相比, H₂O₂ 类 Fenton 处理后的土壤的 Sobs、Chao1 和 ACE 指数均有所下降, 而 CaO₂ 类 Fenton 处理后的土壤的 Sobs、Chao1 和 ACE 指数则分别增加了 14.78%、22.39%、21.32%。这表明, H₂O₂ 类 Fenton 处理对土壤微生物群落组成的丰富度有抑制作用, 而 CaO₂ 类 Fenton 处理对土壤微生物群落组成的丰富度有明显的促进作用。

各样本在处理后继续恒温培养 48 h 的实验结果如图 4(c) 和图 4(d) 所示。可以看出, H₂O₂ 类 Fenton 处理组的微生物丰度和多样性水平在完成反应的 48 h 后有明显下降。以丰度指数 Sobs 和多样性指数 Shannon 为例, 2 种指数的降幅分别由最初培养的 18.32% 和 21.77% 增至培养 48 h 的

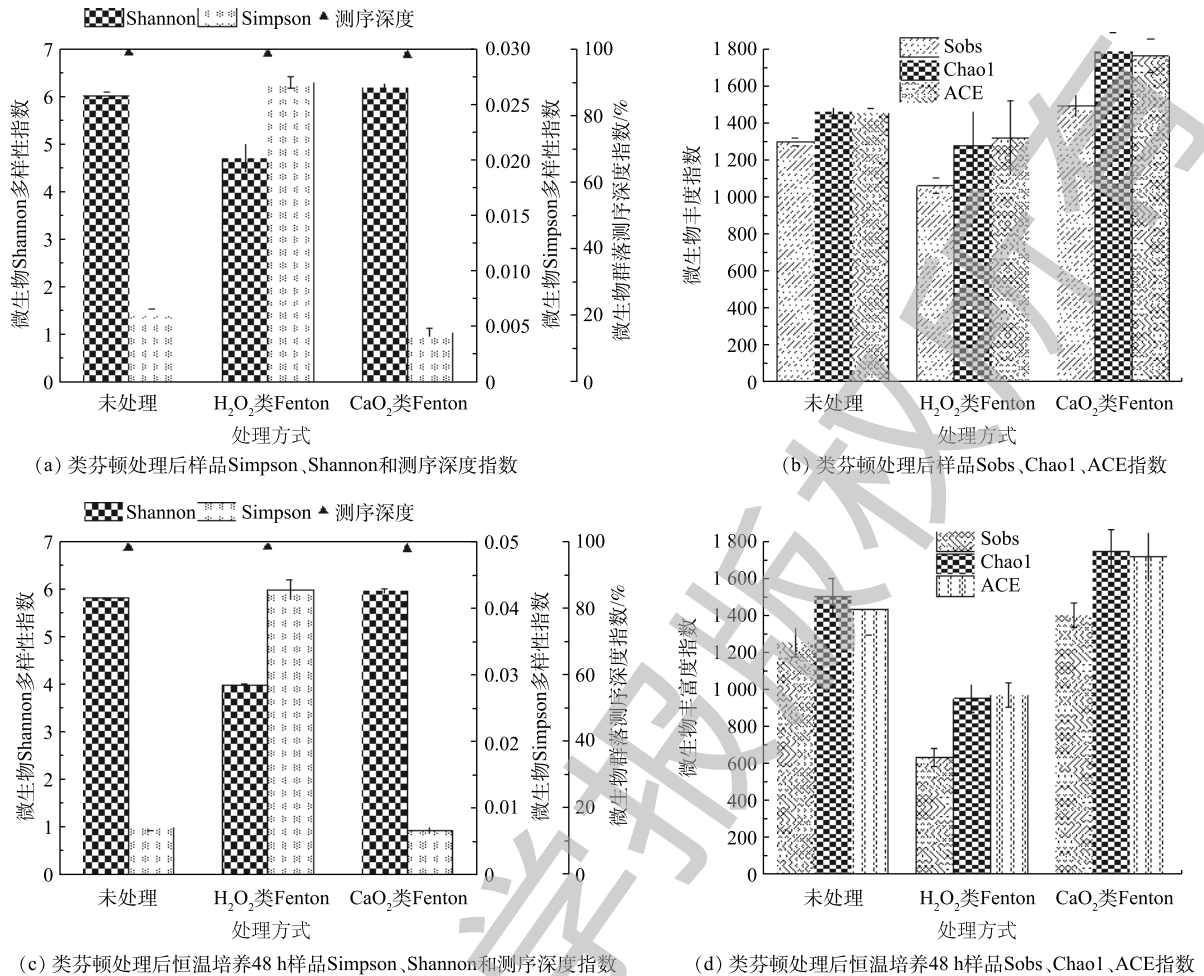


图4 CaO₂及H₂O₂类Fenton处理前后土壤微生物丰富度和多样性指数变化的比较

Fig. 4 Comparison of microbial richness and diversity indexes among control, H₂O₂-based and CaO₂-based treatments

49.36%和31.61%。与最初培养的结果类似，CaO₂类Fenton处理组培养48 h的Alpha多样性指数与对照组相比有一定的提升。这表明H₂O₂类Fenton处理对土壤微生物可能造成一定程度的持续毒性作用。

造成以上结果的原因主要是：H₂O₂类Fenton体系反应速率快，反应程度剧烈，在短时间内，大幅提升了反应体系的氧化还原电位，从而抑制了微生物的生长；而CaO₂类Fenton体系相对温和的反应机制降低了其对微生物的抑制作用。另有研究^[18-19]表明，CaO₂可以通过分解供氧、刺激生物酶活性、促进微生物代谢、降解污染物等多个方面来强化微生物修复效果。因此，CaO₂类Fenton处理有益于提高土壤微生物群落的物种多样性及丰度。

2.5 微生物群落物种组成分析

图5反映了各实验组微生物群落组成在门水平上的差异性。可以看出，未经处理的原受试土壤微生物群落的优势菌门组成为Actinobacteria (35.21%)、Proteobacteria (28.56%)和Acidobacteria (15.09%)。经H₂O₂类Fenton处理后，上述3种菌门所占比例均明显下降，分别下降了24.63%、25.39%和14.02%；而未处理前占极小比例(0.95%)的Firmicutes在处理组增加到79.4%，成为主要优势菌门且占比远高于其他优势菌门。相较而言，CaO₂类Fenton处理后的Firmicutes占比同样有一定程度的提升，提升到16.22%，而在未处理前为主要优势菌门的Actinobacteria、Proteobacteria和Acidobacteria均有所下降，分别下降了2.37%、12.64%和4.25%。以上结果表明，CaO₂及H₂O₂

类 Fenton 处理影响了土壤微生物优势菌门的组成, 类 Fenton 处理明显激活并促进了 *Firmicutes* 的生长, 同时抑制了土壤原著优势菌群的生长。土壤中优势菌门的构成比例变化可能会影响土壤有机质的代谢。有研究^[20]表明, *Proteobacteria* 的相对丰度与土壤有机质含量呈显著正相关, 其处理后相对丰度占比下降可能与土壤有机质含量的降低有关; *Firmicutes* 可释放细胞胞外酶, 促进半纤维素、纤维素和蛋白质的降解和水解, 在土壤类富里酸的合成和腐殖化过程中起着重要作用^[21-22]。因此, CaO₂ 及 H₂O₂ 类 Fenton 处理可能会促进土壤后期有机质的降解和腐殖化进程。

2.6 CaO₂ 及 H₂O₂ 类 Fenton 处理对植物生长的影响

图 6 反映了 CaO₂ 及 H₂O₂ 类 Fenton 处理对土壤中豌豆植株的发芽率、植株株高、干重和叶绿素含量的影响。由图 6 可知, 相比于未处理的土壤, H₂O₂ 类 Fenton 处理后土壤培育的豌豆发芽率、植株株高、干质量和叶绿素含量与未处理相比分别下降了 72.73%、93.22%、97.3% 和 98.59%; 而 CaO₂ 类 Fenton 处理后土壤培育的豌豆发芽率、植株株高、干质量和叶绿素含量分别下降了 5.45%、5.39%、10.02% 和 15.14%。以上结果表明, CaO₂ 及 H₂O₂ 类 Fenton 处理对豌豆的生长均有一定的抑制作用。相较而言, CaO₂ 类 Fenton 处理对豌豆生长的影响比 H₂O₂ 类 Fenton 处理的影响更小。这主要是因为 CaO₂ 类 Fenton 体系有更温和的反应机制。经 2 种类 Fenton 处理后, 空白组、H₂O₂ 及 CaO₂ 类 Fenton 处理组的 Eh 分别为 (116±4.2)、(557±11.3) 和 (297±18.2) mV, H₂O₂ 类 Fenton 处理组的 Eh 约为 CaO₂ 类 Fenton 处理组相应值的 1.8 倍, 由此推测, H₂O₂ 类 Fenton 处理后, 体系中残留的活性氧 (ROS) 浓度较 CaO₂ 类 Fenton 组更高, 超出了豌豆种子抗氧化酶系统转化和降解 ROS 的能力, 从而导致 H₂O₂ 类 Fenton 组豌豆的发芽率等 4 项指标远低于未处理组。相反, CaO₂ 类 Fenton 处理由于氧化剂本身的长效性及缓释性, 体系中 Eh 维持较低水平且仍释放低水平的 H₂O₂。

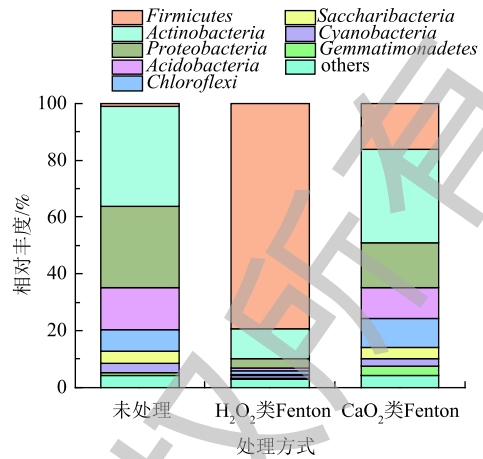


图 5 CaO₂ 及 H₂O₂ 类 Fenton 处理前后土壤微生物群落 在门水平上主要构成及相对丰度的比较

Fig. 5 Composition of microbial communities and their relative abundance on phylum level in control, CaO₂ and H₂O₂ Fenton-like treated soil

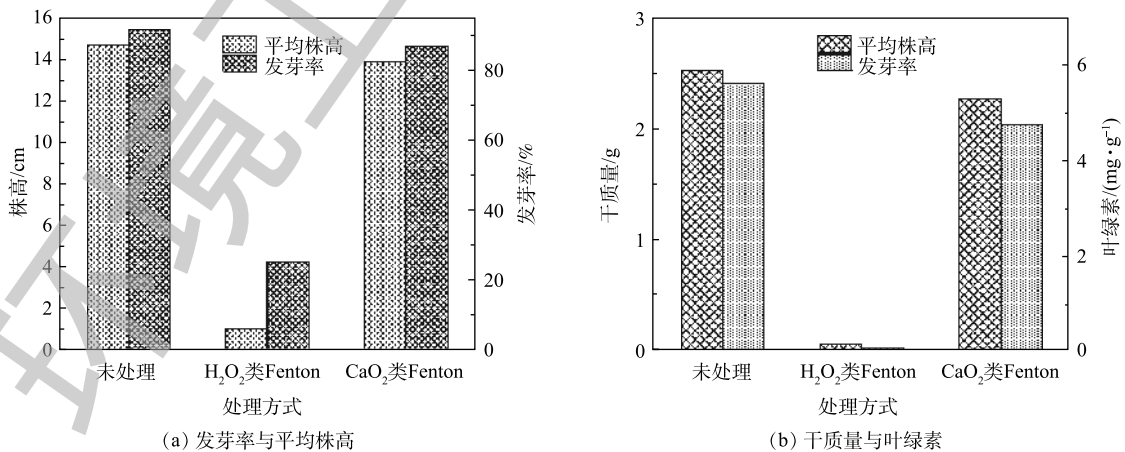


图 6 CaO₂ 及 H₂O₂ 类 Fenton 处理对土壤豌豆植株生长的植物毒性

Fig. 6 Phytotoxicity on the growth of pea plants in soil with CaO₂ and H₂O₂-Fenton-like treatments

陈颖等^[23]研究表明,低浓度的 H_2O_2 ($0.5\sim 5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)可提高银杏细胞中SOD和CAT酶的活性;张晓龙等^[24]使用 $1.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$ 处理黄瓜幼苗12 h,处理后,SOD、CAT等酶的活性增强,同时显著降低了 $\text{O}_2\cdot^-$ 的生成速率。GAO等^[25]使用 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{O}_2$ 处理本研究同一品种豌豆植株,处理后,豌豆植株的株高和干重有所提高。结合上述研究分析, CaO_2 类Fenton处理24 h后,体系中低浓度 H_2O_2 可能在一定程度上增强了豌豆植株的抗氧化酶活性,并缓解了类Fenton体系对其造成的氧化胁迫作用,导致 CaO_2 类Fenton组豌豆的生长及发育受到相对较小的抑制影响。

此外, CaO_2 类Fenton体系在反应中释放的钙离子在植物生长过程中也起着至关重要的作用,从而间接促进了豌豆植株的生长。CORPAS等^[26]研究发现,钙离子是植物细胞多种代谢过程的关键性调控因子,植物细胞的过氧化物酶蛋白如分解 H_2O_2 的 H_2O_2 酶、乙醇酸循环中的乙醇酸氧化酶等活性均会受到钙离子含量的影响。因此, CaO_2 类Fenton体系比 H_2O_2 类Fenton体系对植物生长的毒性效应更小。

3 结论

1) $\text{CaO}_2/\text{Fe(III)}$ /柠檬酸类Fenton体系可有效降解土壤中柴油污染。在相同条件下, CaO_2 类Fenton体系较 H_2O_2 类Fenton体系具有更好的降解效果。

2) 土壤中柴油的去除率会随着氧化剂的投加量、 Fe(III) 浓度及柠檬酸浓度的增加而先增加后减少。当 CaO_2 浓度为 $166.67\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe(III) 浓度为 $27.78\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,柠檬酸浓度为 $27.78\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应24 h后,土壤中柴油降解率达到44.14%。

3) CaO_2 类Fenton处理后土壤微生物群落的丰富度和多样性指数均有所提高, H_2O_2 类Fenton处理后则均有所降低,2种处理方式均改变了土壤微生物群落的优势菌门组成及比例。

4) CaO_2 类Fenton处理和 H_2O_2 类Fenton处理前后豌豆的发芽率、植株干质量、株高和叶绿素含量均有所降低,其中 CaO_2 类Fenton体系比 H_2O_2 类Fenton体系对植物生长的毒性效应更小。

参 考 文 献

- [1] 黄曼曼,邓百万,武晓雨,等.石油污染土壤的微生物修复技术研究进展[J].黑龙江农业科学,2017(4): 149-153.
- [2] 卢楠,韩霖昌,李刚,等.石油污染土壤生物修复技术进展[J].广东化工,2016,43(16): 131-132.
- [3] 徐金兰,宋少花,黄廷林,等.柠檬酸改性Fenton氧化石油污染土壤的影响因素研究[J].西安建筑科技大学学报(自然科学版),2015,47(4): 605-608.
- [4] 丁宇,张祥,吕树光. Fe^{3+} 催化过氧化钙体系降解水中三氯乙烯[J].环境污染与防治,2018,40(4): 392-397.
- [5] LU S G, ZHANG X, XUE Y F, et al. Application of calcium peroxide in water and soil treatment: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 337: 163-177.
- [6] GOI A, VIISIMAA M, TRAPIDO M, et al. Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(8): 1196-1201.
- [7] ZHANG X, GU X G, LU S G, et al. Enhanced degradation of trichloroethene by calcium peroxide activated with Fe(III) in the presence of citric acid[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2016, 10(3): 502-512.

- [8] REDE D, SANTOS L H, RAMOS S, et al. Ecotoxicological impact of two soil remediation treatments in *Lactuca sativa* seeds[J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 193-198.
- [9] NDJOU 'OU A C, CASSIDY D. Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil[J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 1610-1615.
- [10] 杨金凤, 陈鸿汉, 王春艳, 等. 生物通风技术修复柴油污染土壤的土柱模拟实验[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(2): 653-657.
- [11] 赵洲. 浅析《水质石油类和动植物油类的测定红外分光光度法》新旧标准的区别[J]. *环境科学导刊*, 2012, 31(6): 131-133.
- [12] 王慕华, 彭晓光, 麻杰, 等. 基于16S rRNA基因高通量测序的太原地区健康成年人肠道菌群结构分析[J]. *中国微生态学杂志*, 2019, 31(7): 745-751.
- [13] SERA B, SERY M, GAVRIL B, et al. Seed germination and early growth responses to seed pre-treatment by non-thermal plasma in hemp cultivars (*Cannabis sativa* L.)[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2017, 37(1): 207-221.
- [14] 汪艳杰, 胡志辉, 郭瑞, 等. 结荚期摘除叶荚对豇豆及其光谱荧光参数的影响[J]. *北方园艺*, 2016, 40(23): 15-19.
- [15] 李佳, 曹兴涛, 隋红, 等. 石油污染土壤修复技术研究现状与展望[J]. *石油学报(石油加工)*, 2017, 33(5): 811-833.
- [16] ZHOU Y B, FANG X B, WANG T H, et al. Chelating agents enhanced CaO₂ oxidation of bisphenol A catalyzed by Fe³⁺ and reuse of ferric sludge as a source of catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 638-645.
- [17] 樊坤, 伊艳杰, 刘阳, 等. 基于高通量测序分析驴皮肤病病灶中细菌菌群组成[J]. *动物医学进展*, 2019, 40(6): 37-41.
- [18] LEE M D, THOMAS J M, BORDEN R C, et al. Bioremediation of aquifers contaminated with organic compounds[J]. *Critical Reviews in Environmental Control*, 1989, 18: 29-89.
- [19] MALACHOWSKA-JUTSZ A, NIESLER M. The effect of calcium peroxide on the phenol oxidase and acid phosphatase activity and removal of fluoranthene from soil[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2015, 226: 226-365.
- [20] 侯景清, 王旭, 陈玉海, 等. 乳酸菌复合制剂对盐碱地改良及土壤微生物群落的影响[J]. *南方农业学报*, 2019, 50(4): 710-718.
- [21] KONG X, YU S Y, XU S, et al. Effect of Fe⁰ addition on volatile fatty acids evolution on anaerobic digestion at high organic loading rates[J]. *Waste Management*, 2018, 71: 719-727.
- [22] LIU S J, XI B D, QIU Z P, et al. Succession and diversity of microbial communities in landfills with depths and ages and its association with dissolved organic matter and heavy metals[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 909-916.
- [23] 陈颖, 杨华, 乐利, 等. 过氧化氢对银杏悬浮细胞黄酮含量及抗氧化酶活性的影响[J]. *中南林业科技大学学报*, 2014,

34(12): 40-45.

[24] 张晓龙, 王闪闪, 王乃喜. 外源过氧化氢对弱光下黄瓜幼苗抗氧化酶的影响[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2013, 10(17): 11-14.

[25] GAO X T, ZHANG A, HEROUX P, et al. Effect of dielectric barrier discharge cold plasma on pea seed growth[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(39): 10813-10822.

[26] CORPAS F J, BARROSO J B. Peroxisomal plant metabolism-an update on nitric oxide, Ca^{2+} and the NADPH recycling network[J]. *Journal of Cell Science*, 2018, 131(2): 1-8.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅, 张利田)

Degradation of total petroleum hydrocarbons pollution in soil by $\text{CaO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ -Fenton-like system

LI Zhenyu¹, LIU Yanan¹, WANG Zheng², ZHAN Jiaxun¹, SHEN Yuye¹, ZHAO Jingyi¹, ZHANG Ai^{1,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

2. Shanghai National Engineering Research Center of Urban Water Resources Co. Ltd., Shanghai 200082, China

*Corresponding author, E-mail: aizhang@dhu.edu.cn

Abstract In this study, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{III})$ /citric acid and $\text{CaO}_2/\text{Fe}(\text{III})$ /citric acid Fenton-like systems were used to degrade total petroleum hydrocarbons (TPH) in soil, and the effects of H_2O_2 and CaO_2 dosages, $\text{Fe}(\text{III})$ and citric acid concentrations on diesel oil degradation efficiency in soil were investigated. Furthermore, the ecotoxicological effects of these two remediation modes on the variation of indigenous microbial communities in soil and pea plant growth were compared. The results showed that under the situation of other conditions being equal, CaO_2 -Fenton-like system had a better performance on diesel oil degradation than H_2O_2 -Fenton-like system. The diesel oil degradation efficiency increased first and then decreased with the increase of CaO_2 dosage, $\text{Fe}(\text{III})$ and citric acid concentration. At CaO_2 dosage of $166.67 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{III})$ concentration of $27.78 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, and citric acid concentration of $27.78 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the diesel oil degradation efficiency in soil reached 44.1% at 24 h. The ecotoxicological impacts showed that CaO_2 -Fenton-like treatment promoted soil microbial richness and diversity indexes, while H_2O_2 -Fenton-like treatment reduced them. This indicated that these two treatment modes changed the compositions of soil microbes and dominant bacterial phyla in varying degrees. The CaO_2 and H_2O_2 -Fenton-like treatments inhibited the growth of pea plants, and decreased the indexes of germination rate, shoot length, plant dry weight and chlorophyll content, and H_2O_2 -Fenton-like treatment had more serious inhibition effects. In summary, the CaO_2 Fenton-like treatment is more suitable for TPH-contaminated soil remediation than H_2O_2 Fenton-like treatment.

Keywords CaO_2 -Fenton-like systems; $\text{Fe}(\text{III})$; citric acid; total petroleum hydrocarbons; ecotoxicological impacts