

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021110203

钱林波, 李航宇, 陈梦舫. 高级氧化技术修复苯并[a]芘污染土壤研究进展[J]. 环境化学, 2022, 41(10): 3205-3213.

QIAN Linbo, LI Hangyu, CHEN Mengfang. Research progress on the remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil by advanced oxidation technology[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (10): 3205-3213.

高级氧化技术修复苯并[a]芘污染土壤研究进展*

钱林波^{1,2} 李航宇^{1,2} 陈梦舫^{1,2}**

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京, 210008;
2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘要 苯并[a]芘是我国土壤中典型的持久性有机污染物之一, 其高疏水、难降解的特性成为多环芳烃污染土壤修复的技术瓶颈. 在苯并[a]芘污染土壤修复研究的初期, 微生物降解被认为是最有效的修复方法. 近二十五年来, 高级氧化技术在苯并[a]芘污染土壤修复中受到持续关注, 应用潜力巨大, 了解不同氧化方法修复苯并[a]芘污染土壤的机制与影响因素有助于深化理论研究及应用. 本文在简要介绍高级氧化技术修复苯并[a]芘污染土壤历史的基础上, 重点综述了芬顿、过硫酸盐、臭氧等高级氧化技术修复的研究进展, 并探讨了土壤结构性质对高级氧化技术修复的影响, 最后对高级氧化技术修复苯并[a]芘污染土壤进行了展望, 以为多环芳烃污染土壤修复提供理论基础.

关键词 芬顿氧化, 过硫酸盐氧化, 臭氧氧化, 土壤, 苯并[a]芘.

Research progress on the remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil by advanced oxidation technology

QIAN Linbo^{1,2} LI Hangyu^{1,2} CHEN Mengfang^{1,2}**

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Science, Nanjing, 210008, China; 2. University of Chinese Academy Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract Benzo[a]pyrene is one of the representative persistent organic pollutants in soil in China. Its high hydrophobicity and difficult degradation have become the technical barrier in the remediation of soil contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbon. In the early stage of the remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil, microbial degradation is considered to be the most efficient remediation method. In the past 25 years, advanced oxidation technology has received continuous attention with huge application potential in the remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil. Understanding the mechanism and influencing factors of various oxidation methods for the remediation of benzo[a]pyrene soil will be helpful in deepening the theoretical research and application. Following the brief introduction on the historical research of advanced oxidation technology for the remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil, this paper emphatically summarizes the research progresses of advanced oxidation technologies such as Fenton, persulfate and ozone for the remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil, and discusses the

2021年11月2日收稿(Received: November 2, 2021).

* 国家重点研发计划项目(2018YFC1803002)和国家自然科学基金(41991330, 42177239)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2018YFC1803002) and the National Natural Science Foundation of China (41991330, 42177239).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 025-86881847, E-mail: mfchen@issas.ac.cn

influence of soil structures and properties effect on advanced oxidation technology. Finally, the remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil by advanced oxidation technology is prospected, in order to provide a theoretical basis for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil.

Keywords fenton oxidation, persulfate oxidation, ozone oxidation, soil, benzo[a]pyrene.

多环芳烃是一种相对稳定的稠环化合物,在我国农田和场地土壤中普遍存在,其主要来源于天然气厂、焦化厂以及钢铁厂等^[1-2].相对于低环多环芳烃较易挥发的特性,高环多环芳烃在土壤中较稳定,不易挥发或向下迁移,是土壤中主要的有机污染物.同时,高环多环芳烃具有强疏水性,可与土壤有机质紧密结合,不易被降解^[3],因此,多环芳烃污染土壤的总遗传毒性和致突变性主要是由高环多环芳烃引起^[4].我国公布的多环芳烃风险控制值中,以苯并[a]芘为代表的高环多环芳烃最严格^[5].这是因为它们的耐受水平是低分子量多环芳烃化合物(如菲和蒽)1/10000.这些稳定的生物难降解化合物,如苯并[a]芘,由于浓度高及长期累积性,污染的土壤修复难度大.

1966年,有研究第一次报道了土壤微生物降解苯并[a]芘的可能性^[6].在随后的30年间,微生物降解成为了苯并[a]芘污染土壤修复的主要方法^[7-9].直到1995年和1997年,芬顿和臭氧氧化土壤中苯并[a]芘先后进入研究人员的视野^[10-11].随后的研究不断证实,基于芬顿、臭氧和过硫酸盐等产生具有强氧化能力的羟基自由基为特点的高级氧化技术在苯并[a]芘污染土壤的高效修复中有巨大的应用潜力^[10-13].高级氧化技术可将苯并[a]芘等有机污染物氧化成低毒或无毒的小分子物质,且降解效率显著高于微生物降解^[12-13].高级氧化技术常见于废水处理,与之相比,土壤作为介质的修复过程更具挑战性,主要体现在以下三个方面,一是土壤介质的复杂性,土壤中有机质、矿物等,可与氧化剂发生反应,从而影响自由基对目标污染物的降解;二是土壤介质的传质性差,氧化剂与目标污染物的接触和反应显著降低,影响修复效果;三是土壤介质对污染物的高累积性,土壤中的有机质等对有机污染物有很强的吸附能力,导致土壤中的浓度显著高于水体,以苯并[a]芘为例,其在水中最大溶解度为 $0.00162\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[14],在土壤中的浓度可以达到几百 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,为高级氧化技术的使用提出了更大的挑战.

在近二十五年来,研究者们系统研究了高级氧化技术对土壤中苯并[a]芘的降解原理,并尝试在实际中应用,积累了较为丰富的文献材料,但缺少系统地梳理.目前,有关苯并[a]芘污染土壤修复的综述关注了生物降解方面的研究进展,主要有1997年Epuri和Sorensen撰写的专著一章-植物修复在苯并[a]芘和六氯联苯污染土壤修复中的潜力^[15],臧淑艳等发表的污染土壤中苯并[a]芘的微生物降解途径研究进展^[16],最近,仲冉等综述了微生物、热、电动以及植物修复技术在苯并[a]芘土壤修复中的应用^[17],有关高级氧化在苯并[a]芘污染土壤中修复的研究进展还未见报道.本文系统综述了基于芬顿、过硫酸盐和臭氧氧化的高级氧化技术在苯并[a]芘污染土壤中的研究进展,以期对苯并[a]芘污染土壤修复技术的发展提供理论支撑.

1 芬顿氧化对苯并[a]芘污染土壤修复研究进展 (Research progress on the remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil by Fenton oxidation)

芬顿氧化技术是最早应用于苯并[a]芘污染土壤修复的高级氧化技术,较早将芬顿氧化应用于苯并[a]芘污染土壤修复的是美国加利福尼亚大学的Martens和Frankenberger,他们采用相同体积的 $2.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 过氧化氢(H_2O_2)和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸亚铁(FeSO_4)构建的芬顿体系增强土壤中多环芳烃的生物降解.结果显示,经芬顿氧化之后,多环芳烃的矿化率平均提高了87%,苯并[a]芘的矿化度增加了8.5倍^[10].随后,Nam等在2001年开展了不同 H_2O_2 和 FeSO_4 配比对萘、芴、菲、蒽、芘、蒾、苯并[a]芘污染土壤修复研究,结果表明,通过类芬顿反应和生物降解的联合处理,土壤中98%以上的二或三环碳氢化合物以及70%至85%的四或五环化合物被降解^[18].由此可见,在芬顿氧化苯并[a]芘研究的前期,研究重点是通过芬顿氧化增强生物降解.其中,促进微生物对苯并[a]芘的矿化是关注的重点,有研究在芬顿氧化强化的基础上,添加表面活性剂等进一步促进微生物的降解性能.Rafin等采用环糊精及其衍生物强化苯并[a]芘的矿化作用,当芬顿氧化与生物降解相结合时,添加羟丙基- β -环糊精后,苯

并 [a] 芘降解率达到 25% [19].

以上研究主要是芬顿强化以苯并 [a] 芘为代表的多环芳烃生物降解, 直接将芬顿体系用于苯并 [a] 芘降解的是华盛顿州立大学的 Watts 团队, 他们的研究表明, 芬顿氧化具有快速矿化吸附态苯并 [a] 芘的能力, 且分配作用不会限制芬顿氧化速率 [20]. 随后, Bogan 等使用植物油预处理促进芬顿氧化高环多环芳烃, 当用过氧化钙替代 H_2O_2 时, 进一步增加了多环芳烃的降解, 苯并 [a] 芘的去除率从 12% 提高到 49% [21]. Flotron 等研究芬顿氧化蒽、苯并 [b] 蒽和苯并 [a] 芘的结果表明, 苯并 [a] 芘的降解比吸附更快, 芬顿氧化的效率与有机碳含量和多环芳烃有效性相关, 并发现多环芳烃之间存在竞争效应, 与单一多环芳烃溶液相比, 混合物的氧化速度较慢 [22]. Lundstedt 等采用乙醇预处理对焦化场地土壤中的 23 种多环芳烃去除结果表明, 乙醇预处理促进土壤中多环芳烃的解吸, 增强了对多环芳烃的降解, 其中对蒽、苯并 [a] 芘和芘比其他稠环数较少或相等的多环芳烃去除效果更显著, 表明羟基自由基对这些多环芳烃的去除效果比与其他种类的多环芳烃更显著 [23]. 同样, 该团队在对 10 种土壤中的 24 种多环芳烃的去除中印证了以上结论, 并进一步系统研究了土壤和多环芳烃性质对降解的影响, 有机质的存在、土壤的比表面积与双环和三环多环芳烃的降解呈负相关, 有机质的含量与五环或六环的多环芳烃的降解呈正相关 [24]. 为了更好地促进芬顿反应的进行, 添加表面活性剂以及小分子有机酸受到研究者的关注, 杜勇超等在芬顿体系中加入不同种类环糊精的结果显示, 在 H_2O_2 浓度为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $Fe(NO_3)_3$ 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、羟丙基 β 环糊精浓度为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 多环芳烃的去除率最高, 苯并 [a] 芘的去除率达到了 55% [25]. Yap 等在芬顿体系中添加乳酸乙酯结果显示, 乳酸/水基芬顿系统比传统芬顿处理效率高 12—42 倍, 其机理主要是多环芳烃溶解度和解吸能力的提高, 此外, H_2O_2 的稳定性和增强羟基自由基生成也是增强其去除效率的原因 [26]. 戚惠民以柠檬酸为催化助剂, 采用类芬顿化学氧化场地污染土壤中的苯并 [a] 蒽、苯并 [a] 芘、苯并 [b] 蒽和茚并 [1, 2, 3-cd] 芘等超标污染物, 处理后达到修复目标, 同时, 修复过程中土壤微生物能够将柠檬酸快速降解, 有效降低了化学氧化对土壤 pH 的影响 [27]. Mazarji 等在 H_2O_2 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 构建的类芬顿体系中添加 1% 腐殖酸时, 在赤铁矿用量 (16.71 mg) 较少的情况下, 苯并 [a] 芘降解率为 76% [28]. 该团队进一步采用生物质炭对 H_2O_2 和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行优化, 结果显示, 添加 2.5% 和 5% 的生物质炭后, 苯并 [a] 芘的去除率分别达到 75% 和 95%, 主要机理是生物质炭活化 H_2O_2 并发射电子将 $Fe(III)$ 还原为 $Fe(II)$, 显著提高类芬顿反应的效率 [29]. 有关芬顿氧化对苯并 [a] 芘污染土壤修复研究中的氧化剂选择、污染物、辅助材料以及处理结果与机理请见表 1.

表 1 芬顿氧化对苯并 [a] 芘污染土壤修复研究进展

氧化剂 Oxidants	污染物 Pollutants	辅助材料 Auxiliary materials	处理结果与机理 Results and mechanism	参考文献 References
H_2O_2 ($2.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); $FeSO_4$ ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	9种多环芳烃 ($400 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	十二烷基硫酸钠和微生物	芬顿氧化预处理后, 9种多环芳烃的矿化率平均提高了87%, 苯并[a]芘的矿化度提高了8.5倍	[10]
H_2O_2 : $FeSO_4$ =1:1—10:1	7种多环芳烃 ($600 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	邻苯二酚和没食子酸	类芬顿和生物降解联合, 土壤中 98% 以上二或三环及 70% 至 85% 四或五环多环芳烃被降解	[18]
H_2O_2 ($1500\text{—}14000 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$); $FeSO_4$ ($2\text{—}23.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	苯并[a]芘 ($0.1 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	铁和天然土壤矿物	壤土中 85% 的苯并[a]芘矿化, H_2O_2 可矿化吸附态苯并[a]芘	[20]
H_2O_2 (1%); $FeSO_4$ ($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	13种多环芳烃	过氧化钙和植物油	植物油增强多环芳烃的氧化, 对高环多环芳烃效果更显著, 过氧化钙比 H_2O_2 增强效果好	[21]
H_2O_2 ($2.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); $FeSO_4$ ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	16种多环芳烃 ($222000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Tween 80 等 4种表面活性剂	芬顿氧化显著增强蒽和苯并[a]芘的矿化	[30]
H_2O_2 ($4.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$); $FeSO_4$ ($0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	苯并[a]芘	—	苯并[a]芘的降解比吸附快, 芬顿氧化效率与有机碳含量和多环芳烃可用性相关	[22]
H_2O_2 (15%); $FeSO_4$ ($5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	23种多环芳烃	乙醇	乙醇促进土壤中多环芳烃的解吸, 促进了多环芳烃降解	[23]
H_2O_2 (15%); $FeSO_4$ ($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	24种多环芳烃	—	蒽、苯并[a]芘和芘比其他结构相似的多环芳烃更易降解, 这归因于它们对羟基自由基的敏感性	[24]

续表 1

氧化剂 Oxidants	污染物 Pollutants	辅助材料 Auxiliary materials	处理结果与机理 Results and mechanism	参考文献 References
H ₂ O ₂ (0.023 mol·L ⁻¹); FeSO ₄ (0.0005 mol·L ⁻¹)	苯并[a]芘 (每瓶1 mg)	环糊精及其衍生物	与生物降解或芬顿氧化相比, 芬顿氧化与生物降解联合时, 对苯并[a]芘降解达25% 羟丙基β环糊精-苯并[a]芘-铁形成的三元络合物可促进在苯并[a]芘附近产生羟基自由基	[19]
H ₂ O ₂ (0.01 mol·L ⁻¹); FeSO ₄ (0.002 mol·L ⁻¹)	苯并[a]芘 (40 mg·L ⁻¹)	环糊精及其衍生物	最佳降解条件: 0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ O ₂ 、 0.1 mol·L ⁻¹ Fe(NO ₃) ₃ 、0.5 mol·L ⁻¹ 羟丙基β环糊精	[31]
H ₂ O ₂ (0.5 mol·L ⁻¹); Fe(NO ₃) ₃ (0.1 mol·L ⁻¹)	苯并[a]芘 (9.88 mg·kg ⁻¹)	环糊精	乳酸芬顿比传统芬顿处理高12—42倍, 机理是乳酸存在下, 多环芳烃溶解度和解吸能力提高	[25]
H ₂ O ₂ (666 mmol·L ⁻¹); H ₂ O ₂ : Fe ²⁺ = 10:1 (mol·mol ⁻¹)	苯并[a]芘 (500 mg·kg ⁻¹)	乳酸乙酯和乙烯	菲、蒽和苯并[a]芘降解产物是邻苯二甲酸和苯甲酸; 随温度升高, 污染物降解速率显著增加	[26]
H ₂ O ₂ (15 g) H ₂ O ₂ : Fe ²⁺ = 10:1	苯并[a]芘 (6.34 mg·L ⁻¹)	—	柠檬酸促进类芬顿氧化苯并[a]芘等多环芳烃	[32]
H ₂ O ₂ (0—1.5 mol·L ⁻¹); FeSO ₄ (0.12 mol·L ⁻¹)	苯并[a]芘等 (0.38-0.82 mg·kg ⁻¹)	柠檬酸	H ₂ O ₂ 、纳米铁粉和腐殖酸联合处理对结合态多环芳烃去除率 44.5%	[27]
H ₂ O ₂ (0.2 g·kg ⁻¹); 过硫酸钠 (0.2 g·kg ⁻¹)	16种多环芳烃 (0.67-185 μg·kg ⁻¹)	铁和腐殖酸	苯并[a]芘降解率随不稳定有机碳含量的增加而增加, 随耐化学腐蚀炭含量的增加而降低	[33]
H ₂ O ₂ (1 mol·L ⁻¹)	苯并[a]芘 (500 μg·kg ⁻¹)	—	在1%腐殖酸和16.71 mg赤铁矿用量时, 苯并[a]芘降解率为76%	[34]
H ₂ O ₂ (0—1.6 mol·L ⁻¹); α-Fe ₂ O ₃ (0—30 mg·kg ⁻¹)	苯并[a]芘 (100 μg·kg ⁻¹)	腐殖酸	蒽、芘和苯并[a]芘表现出比相同环数多环芳烃更高的降解率	[28]
4种不同浓度和配比的氧化剂	16种多环芳烃 (0.03 g·kg ⁻¹)	—	生物质炭活化 H ₂ O ₂ 并发射电子将 Fe(III) 还原为 Fe(II), 可显著提高类芬顿反应的效率	[35]
H ₂ O ₂ (0—2 mol·L ⁻¹); 赤铁矿 (0—4 mg·g ⁻¹)	苯并[a]芘 (100 μg·kg ⁻¹)	生物质炭		[29]

综合以上研究成果可以看到, 芬顿氧化对土壤中苯并[a]芘的降解具有较大潜力, 在传统芬顿基础上, 添加表面活性剂和小分子有机酸促进苯并[a]芘的溶出和降解是目前关注的焦点, 基于铁矿物、过氧化钙等形成的类芬顿体系也在苯并[a]芘污染土壤的修复中展现出较大的应用潜力。

2 过硫酸盐氧化对苯并[a]芘污染土壤修复研究进展 (Research progress on the remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil by persulfate oxidation)

近十年来, 过硫酸盐氧化降解有机污染物受到了极大的关注, 其在土壤中的稳定性高、溶解度大、反应较温和等特性使它成为继芬顿氧化后又一种极具潜力的苯并[a]芘污染土壤修复技术. 过硫酸盐氧化区别于芬顿氧化在于它需要活化, 因此, 伴随着过硫酸盐氧化在苯并[a]芘降解研究的开展, 不同活化剂的研发及其活化机理成为关注的焦点. Pardo 等在 2016 年采用 Fe³⁺ 和纳米零价铁作为活化剂, 活化过硫酸盐降解土柱中苯并[a]芘等, 结果显示, 在距离注入源最近部分的多环芳烃去除率接近 90%, 苯并[a]芘被全部降解, 但随着离注入源距离的增加, 去除率显著降低^[36]. Peluffo 以 FeSO₄ 和纳米零价铁作为活化剂, 当纳米零价铁被激活时, 蒽和苯并[a]芘的去除率达 100%, 这主要是由于醌类化合物的存在, 如 9,10-蒽醌, 可使 Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺, 促进硫酸根自由基生成^[37]. 占升等采用过碳酸钠、H₂O₂ 和过氧化钙作为过硫酸钠的活化剂, 活化效果依次为过碳酸钠 > H₂O₂ > 过氧化钙, 过碳酸钠与过硫酸钠对蒽、芘、苯并[a]芘的降解率分别为 96.8%、93.5%、96.8%^[38]. 张宏玲等的研究印证了这一结果, 采用过碳酸钠活化过硫酸盐时, 添加 2% 过碳酸钠活化过硫酸盐的最优配比为 0.67:1, 土壤中总多环芳烃去除率为 92.3%. 在此基础上, 添加 2% 表面活性剂, 多环芳烃去除率最高, 达 97.4%^[39]. 邱莎等采用 FeSO₄ 作为活化剂, 对我国典型土壤中多环芳烃降解研究表明, 随着有机碳的增加, 砖红壤、褐土、紫色土、黄土、潮土、黑土中多环芳烃的降解率降低^[40]. Guo 等采用生物质炭作为活化剂的结果表明, 生物质炭(土壤质量分数为 3%)活化过硫酸盐(9 g·L⁻¹)可去除 93.2% 的苯并[a]芘. 在苯并[a]芘污染土壤的修复中, 增加生物质炭用量和过硫酸盐浓度在一定程度上促进了苯并[a]芘的降解, 而过量的生物质炭或过硫酸盐可能导致自由基浓度降低而抑制苯并[a]芘的降解^[41].

化学氧化和微生物降解联合是修复多环芳烃污染土壤的有效方法,适度的预氧化能够增强土壤中苯并[a]芘等污染物的后续生物修复. Xu 等评估了预氧化对苯并[a]芘后续生物降解的影响,结果表明,20 mmol·L⁻¹ 过硫酸盐和 10 mmol·L⁻¹ 高锰酸钾对土壤中苯并[a]芘降解效率最高,分别达到 98.7% 和 84.2%,且不抑制后续微生物降解. 过硫酸盐处理的多环芳烃降解基因表达显著高于高锰酸钾,导致苯并[a]芘的降解效率提高 12.0%—18.4%^[42]. 过硫酸盐氧化苯并[a]芘在实际农业土壤和场地土壤已开展了初步的研究,贾存珍等采用过硫酸盐和芬顿双氧化剂修复多环芳烃污染土壤,当氧化剂剂量为 0.2 g·kg⁻¹ 时,芬顿氧化对于土壤可提取态多环芳烃的去除效果优于过硫酸钠;活化剂剂量为 0.4 g·kg⁻¹ 时,纳米铁粉的活化效果优于 FeSO₄,经过 H₂O₂、纳米铁粉和腐殖酸联合处理后土壤中不同结合态多环芳烃平均去除率达 44.5%,蔬菜地上部苯并[a]芘吸收量降低了 66.1%^[33]. Xu 等在实际场地修复中采用过硫酸钠和氧化钙修复,苯并[a]芘、苯并[a]芘和总石油烃的降解效率达 60%—99%. 污染物降解效率随土壤深度的增加而降低,随污染物浓度的增加而增加^[43].

为了更好推动高级氧化技术在苯并[a]芘污染土壤中的应用,研究者也对不同氧化技术进行了对比, Yang 等采用高锰酸钾、芬顿试剂、H₂O₂ 和过硫酸钠 4 种氧化剂对北京焦化场地土壤中 15 种多环芳烃的去除研究表明,活化过硫酸钠对多环芳烃的总去除率为 68.87%;土壤有机质可通过对多环芳烃的吸附影响氧化剂的处理效果^[44]. Tan 等关注了土壤中多环芳烃的化学氧化与天然有机质之间的耦合关系,采用 4 种不同浓度和配比的氧化剂对 16 种多环芳烃去除结果显示,过硫酸钠和高锰酸钾对腐殖酸中多环芳烃的去除率最高,颗粒态腐殖酸中多环芳烃的平均去除率分别为 85.8% 和 79.1%, H₂O₂ 对多环芳烃的降解效率最低. 荧蒽、芘和苯并[a]芘表现出比相同环数的其他多环芳烃更高的降解效率^[35]. 有关过硫酸盐氧化对苯并[a]芘污染土壤修复研究中的氧化剂选择、污染物、辅助材料以及处理结果与机理请见表 2. 以上研究结果证实了过硫酸盐氧化在苯并[a]芘污染土壤修复中的巨大潜力,其中,影响其氧化效果的关键因子是活化剂,上文中系统探讨的不同活化剂活化的效果与机理,有助于多环芳烃污染土壤修复过程中氧化剂的筛选及精准修复.

表 2 过硫酸盐氧化对苯并[a]芘污染土壤修复研究进展

Table 2 Research progress on the remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil by persulfate oxidation

氧化剂 Oxidants	污染物 Pollutants	辅助材料 Auxiliary materials	处理结果与机理 Results and mechanism	参考文献 References
过硫酸盐 (0.2 mmol·mL ⁻¹)	苯并[a]芘 (105—140 mg·kg ⁻¹)	Fe ³⁺ 和纳米零价铁	距离注入源最近的多环芳烃去除率为 90%,随着距离的增加,去除率显著降低	[36]
过硫酸盐 (50000 mg·L ⁻¹)	苯并[a]芘等 (102 mg·kg ⁻¹)	铁、FeSO ₄ 和纳米零价铁	以铁和纳米零价铁为活化剂时,醌类化合物使 Fe ³⁺ 还原为 Fe ²⁺ ,促进硫酸根自由基生成	[37]
过硫酸盐 (1 mmol·g ⁻¹)	苯并[a]芘 (144.9 mg·kg ⁻¹)	过碳酸钠和 H ₂ O ₂ 等	活化过硫酸钠效果是过碳酸钠>H ₂ O ₂ >过氧化钙	[38]
过硫酸钠 (1 mol·L ⁻¹)	苯并[a]芘 (0.008 mg·g ⁻¹)	柠檬酸和 FeSO ₄	随着有机碳增加,砖红壤、褐土、紫色土、黄土、潮土、黑土中多环芳烃降解率逐渐降低	[40]
过硫酸钠 (1 mmol·g ⁻¹)	苯并[a]芘 (144.9 mg·kg ⁻¹)	过碳酸钠等	过碳酸钠活化过硫酸钠的最优配比为 0.67:1,土壤中多环芳烃去除率为 92.3%	[39]
过硫酸盐 (50—600 mmol·L ⁻¹)	苯并[a]芘 (0.7 mg·kg ⁻¹)	土著微生物	过硫酸盐对多环芳烃降解基因表达显著高于高锰酸钾,使苯并[a]芘降解率提高 12.0%—18.4%	[42]
过硫酸盐 (3—12 g·L ⁻¹)	苯并[a]芘 (42.6 mg·kg ⁻¹)	生物质炭	过量的生物质炭或过硫酸盐可消耗硫酸根自由基而抑制苯并[a]芘降解	[41]
过硫酸钠 (0.5 mol·L ⁻¹)	苯并[a]芘 (500 μg·kg ⁻¹)	/	吸附在不稳定有机碳上的苯并[a]芘最初被降解,吸附在稳定有机碳释放的苯并[a]芘后降解	[3]
过硫酸盐 (6—154 t)	多环芳烃等	氧化钙	污染物降解效率随土壤深度的增加而降低	[43]

3 臭氧氧化对苯并[a]芘污染土壤修复研究进展 (Research progress on the remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil by ozone oxidation)

在苯并[a]芘污染土壤高级氧化技术中,除了芬顿和过硫酸盐外,臭氧氧化技术也受到了持续的关注. 与芬顿氧化和过硫酸盐氧化不同的是,臭氧氧化技术主要与生物技术联用,由于其加入的只有氧,无二次污染的风险且较为温和,在强化生物降解苯并[a]芘中展现出较好的应用前景. Eberius 等在 1997 年采用臭氧氧化土壤中芘和苯并[a]芘结果表明,这两种多环芳烃中有相当比例被氧化为水溶性物质 (20%—30%) 或不可萃取或结合残留物 (芘为 10%, 苯并[a]芘为 30%), 其主要产物是多环芳烃醌

和含有甲酰基和羧基的芘和苯并[a]芘^[11]. Nam 和 Kukor 通过在煤焦油污染的土壤中添加臭氧氧化,显著增加了微生物对苯并[a]芘的降解,联合处理的效果比在掺有碳氢化合物的无菌土壤中更明显,这可能是由于臭氧增强了微生物活性^[45]. Zeng 和 Hong 的研究结果显示,臭氧氧化 2 h 可去除沉积物中 50%—100% 的多环芳烃,苯并[a]芘去除率达到 50%,并且臭氧氧化也会改变沉积物的有机和无机成分. Goi 和 Trapido 采用芬顿和臭氧氧化降解砂子和泥炭上的多环芳烃,结果显示,芬顿氧化对土壤中多环芳烃的去除取决于 H_2O_2 /土壤/ Fe^{2+} 的比例、 H_2O_2 的添加方式和处理时间. 在臭氧氧化实验中,两相臭氧氧化比三相更有效地降解土壤中的多环芳烃. 综合化学(臭氧氧化、芬顿处理)和生物工艺联用比单独工艺更有效,臭氧氧化-生物分级比芬顿氧化-生物分级更有效地去除土壤中的多环芳烃^[46]. Russo 等根据苯并[a]芘去除效率、矿化效率和土壤残留毒性评估单独和组合工艺的性能,尽管臭氧氧化和废蘑菇堆肥介导的生物工艺作为一种独立的处理方法获得了 35% 的去除效率,但组合工艺对苯并[a]芘去除率超过 75%,主要机理是臭氧氧化提高了污染物的生物降解性^[47]. Li 等在搅拌下加入臭氧,在最佳条件下 ($100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌速度、3% 含水率、 $73.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 臭氧浓度),苯并[a]芘降解率达 93.67%^[48]. 有关臭氧氧化对苯并[a]芘污染土壤修复研究中的氧化剂选择、污染物、辅助材料以及处理结果与机理请见表 3. 以上研究结果充分证明,臭氧可与不同微生物联合去除土壤中的苯并[a]芘,臭氧分解后只有含氧的物质,无二次污染风险,其强化微生物降解苯并[a]芘污染土壤具有绿色可持续的特点,在未来污染土壤修复中潜力较大.

表 3 臭氧氧化对苯并[a]芘污染土壤修复研究进展

氧化剂 Oxidants	污染物 Pollutants	辅助材料 Auxiliary materials	处理结果与机理 Results and mechanism	参考文献 References
臭氧 ($0.05 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)	苯并[a]芘 ($20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	—	芘和苯并[a]芘的 ^{14}C 被氧化为水溶性物质或结合残留物,降解产物为醌和含有甲酰基和羧基的芘和苯并[a]芘	[11]
臭氧 ($12 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$)	多环芳烃 ($600 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	微生物	臭氧氧化增强生物对煤焦油土壤多环芳烃降解,联合处理的效果比在掺有碳氢化合物的无菌土壤中更显著	[45]
臭氧:空气 (1% W/W)	直接通入多环芳烃	—	臭氧氧化 2 h 可去除沉积物中 50%—100% 多环芳烃,苯并[a]芘去除率为 50%	[49]
臭氧 ($1.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	11 种多环芳烃	—	吸附在砂上的多环芳烃比泥炭上的更易降解,臭氧或芬顿氧化与生物联用对多环芳烃降解效果比单独的好	[46]
苯并[a]芘:臭氧 ($4, 18, 44 \text{ mg}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^{-1}$)	苯并[a]芘 ($524 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	微生物	臭氧和废弃蘑菇堆肥联合对苯并[a]芘降解率大于 75%,表明臭氧氧化提高污染物生物降解	[47]
臭氧 ($73.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	苯并[a]芘 ($100 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	—	在 $100 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌速度, 3% 含水率, $73.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 臭氧浓度下,苯并[a]芘降解率达 93.67%	[48]

4 土壤结构性质对高级氧化技术修复苯并[a]芘污染土壤的影响 (Effects of soil structure and properties on remediation of benzo[a]pyrene contaminated soil by advanced oxidation technology)

在土壤结构性质对高级氧化技术降解苯并[a]芘影响因素中,土壤中含铁矿物与有机质是关注的重点. 首先,土壤含铁矿物与 H_2O_2 等形成类芬顿可促进降解的发生, Watts 等分别研究了 H_2O_2 和二价铁形成的芬顿氧化砂中的苯并[a]芘以及 H_2O_2 直接加入到富含可溶性铁矿物的粉质壤土氧化苯并[a]芘,结果显示,使用 $15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 和铁(II)浓度为 $6.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的砂体系,对苯并[a]芘的矿化为 70%,而使用 H_2O_2 、无铁改良剂和粉质壤土对苯并[a]芘的矿化达到 85%,表明土壤中的铁矿物可以与 H_2O_2 形成类芬顿体系,促进苯并[a]芘的矿化^[20]. 其结果被 Mazarji 团队的研究证实,在黑钙土添加 $0.95 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 、 $17.54 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 赤铁矿,苯并[a]芘降解率为 68%;在添加 1% 腐殖酸的土壤中,类芬顿处理表现更好,在赤铁矿用量为 16.71 mg 时,苯并[a]芘降解率为 76%. 采用赤铁矿和 H_2O_2 配比为 22:1 时,添加 2.5% 和 5% 的生物质炭,苯并[a]芘的去除率分别达到 75% 和 95%. 生物质炭活化 H_2O_2 和发射电子将 Fe(III) 还原为 Fe(II),提高了类芬顿反应的效率^[28-29]. 土壤中的铁矿物可与 H_2O_2 形成类芬顿体系,促进土壤中苯并[a]芘的降解,这对于土壤中铁循环与污染物降解的耦合具有重要意义. 同时,在这过程中,土壤中的有机质也具有促进作用,以上研究中腐殖酸以及生物质炭的加入,促进苯并[a]芘降解的结果充分证明了这一点.

土壤有机质是影响氧化效果的另一关键因子. Yang 等指出,土壤中有有机质对多环芳烃的吸附和解吸影响氧化剂对多环芳烃的氧化降解^[44]. Zhuo 等研究了不同氧化剂对有机碳组分中苯并[a]芘的氧化效果,结果显示,在采用 H₂O₂ 氧化时,苯并[a]芘降解率随不稳定有机碳含量的增加而增加,随耐化学腐蚀炭含量的增加而降低.耐化学腐蚀炭、脂肪族部分和微孔在 H₂O₂ 降解苯并[a]芘起着至关重要的作用^[34].采用过硫酸钠氧化时,吸附在不稳定有机碳上的苯并[a]芘组分最先被降解,然后是稳定有机碳释放的苯并[a]芘降解^[3].因此,有机质在调控苯并[a]芘氧化中具有重要作用,一方面,有机质的存在可以富集苯并[a]芘,降低氧化剂的直接降解效率;另一方面,氧化剂氧化有机质后,可快速释放出苯并[a]芘,从而促进其去除. Tan 等研究了多环芳烃在土壤典型有机质中的老化和 4 种氧化剂氧化 16 种多环芳烃,结果表明,颗粒态和微团聚体腐殖酸中多环芳烃的积累主要发生在老化的早期.过硫酸钠和高锰酸钾对腐殖酸中多环芳烃的去除率最高,对颗粒态腐殖酸中的去除率分别为 85.8% 和 79.1%,H₂O₂ 对多环芳烃的降解效率最低.荧蒽、芘和苯并[a]芘表现出比相同环数其他多环芳烃更易降解^[35].

不同矿物与有机质形成的不同类型土壤对苯并[a]芘去除的影响更为复杂, Goi 和 Trapido 采用臭氧和芬顿氧化 11 种多环芳烃的研究结果显示,吸附在砂子上的多环芳烃比吸附在泥炭上的多环芳烃更容易降解,所需的氧化剂(臭氧、H₂O₂)更少,其主要的原因是泥炭的有机质含量高于砂子,对多环芳烃的吸附更强.邸莎等以我国典型土壤为试验样本,通过对氧化前后土壤 pH、有机碳等土壤性质变化的分析,探讨了氧化修复过程对土壤性质的影响,结果显示,随着有机碳的增加,砖红壤、褐土、紫色土、黄土、潮土、黑土中多环芳烃的降解率逐渐降低,有机碳越低,多环芳烃环数越高,多环芳烃降解率越高,随着 pH 的升高,总多环芳烃的降解率逐渐降低.过硫酸钠氧化后土壤结构遭到一定程度的破坏,土壤的 pH、有机碳和土壤肥力会有不同程度的下降,对土壤的再次利用有较大影响^[40]. Xu 等在实际污染场地中采用碱热活化过硫酸盐降解苯并[a]芘等有机污染物的结果显示,碱热活化过硫酸盐对苯并[a]芘、苯并[a]蒽和总石油烃的降解效率达到 60%—99%,污染物降解效率随场地土壤的深度增加而降低,随污染物浓度的增加而增加^[43]. Jonsson 等对 10 种土壤中的 24 种多环芳烃降解研究表明,多环芳烃的吸附受土壤特性和单个多环芳烃的物理化学性质的影响,蒽、苯并[a]芘和芘比其他结构相似的多环芳烃更易降解,这种效应归因于化合物对羟基自由基反应的敏感性.有机质的存在和土壤的比表面积与双环和三环多环芳烃的降解明显负相关,而降解有机质的数量与五环或六环的多环芳烃的降解呈正相关,这与有机物降解时释放出的多环芳烃有效性提高显著相关^[24].由此可见,高级氧化技术在应用于实际土壤修复过程中,不仅受土壤中含铁矿物和有机质等的影响,土壤中污染物种类和性质、土壤类型、pH、土壤的深度等都对修复效果有影响,因此,在未来的工作中,针对实际土壤开展高级氧化技术研究,获取相关参数,探究修复机制等非常重要.

5 展望 (Prospects)

高级氧化技术在苯并[a]芘污染土壤修复中已展现出较大的应用潜力,对推动多环芳烃污染土壤绿色可持续修复具有重要意义,但仍然存在许多问题亟待解决,主要体现在以下几个方面:(1)氧化剂对土壤中的苯并[a]芘和有机质降解顺序以及土壤有机质对氧化剂的消耗尚不明确;(2)土壤主要组分与氧化剂相互作用过程以及环境因子影响机理,高级氧化方法对不同类型土壤中苯并[a]芘降解效果及调控机制;(3)高级氧化技术与物理、生物技术协同有待开展,探索高级氧化技术与热强化、生物修复之间的耦合工艺与原理,建立苯并[a]芘污染土壤高效修复技术体系;(4)高级氧化过程中潜在的二次污染,尤其是氧化剂与污染物作用之后代谢产物的安全性及控制因素;(5)实际苯并[a]芘污染土壤高级氧化技术修复工艺参数与机理,包括实际环境中不同土壤和复合污染类型,降解环境的影响等.

参考文献 (References)

- [1] 张晗,刘凯,邹天森,等.某地区两个燃煤电厂周边农田土壤中多环芳烃污染特征及生态安全评价[J].*环境化学*,2019,38(8):1832-1841.
ZHANG H, LIU K, ZOU T S, et al. Pollution characteristics and evaluation ecological safety of the polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) pollution in surface soil of farmland around two coal-fired power plants [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(8): 1832-1841 (in Chinese).

- [2] 姚成, 倪进治, 刘瑞, 等. 扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险 [J]. 环境科学, 2020, 41(4): 1847-1854.
YAO C, NI J Z, LIU R, et al. Contents, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils of various functional zones in Yangzhou City, China [J]. Environmental Science, 2020, 41(4): 1847-1854 (in Chinese).
- [3] ZHUO C Y, HU S J, YANG Y, et al. Effects of the structures and micropores of sedimentary organic matter on the oxidative degradation of benzo(a)Pyrene by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [J]. Water Research, 2020, 174: 115635.
- [4] 蓝家程, 孙玉川, 胡宁, 等. 岩溶槽谷区土壤多环芳烃健康风险评价 [J]. 环境化学, 2019, 38(9): 1973-1981.
LAN J C, SUN Y C, HU N, et al. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Karst trough valley in Chongqing [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(9): 1973-1981 (in Chinese).
- [5] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用土壤污染风险管控标准: GB 36600—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
Ministry of Ecological Environment. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of development land: GB 36600—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018(in Chinese).
- [6] POGLAZOVA M N, FEDOSEEVA G E, KHESINA A, et al. On the possibility of benzo(a)Pyrene destruction by soil microorganisms [J]. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1966, 169(5): 1174-1177.
- [7] JUHASZ A L, NAIDU R. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the microbial degradation of benzo[a]Pyrene [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2000, 45(1/2): 57-88.
- [8] 钱林波, 元妙新, 陈宝梁. 固定化微生物技术修复PAHs污染土壤的研究进展 [J]. 环境科学, 2012, 33(5): 1767-1776.
QIAN L B, YUAN M X, CHEN B L. Research progress about bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil with immobilized microorganism technique [J]. Environmental Science, 2012, 33(5): 1767-1776 (in Chinese).
- [9] QIAN L B, CHEN B L. Enhanced oxidation of benzo[a]Pyrene by crude enzyme extracts produced during interspecific fungal interaction of *Trametes versicolor* and *Phanerochaete chrysosporium* [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(9): 1639-1646.
- [10] MARTENS D A, FRANKENBERGER W T. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil treated with an advanced oxidative process—Fenton's Reagent [J]. Journal of Soil Contamination, 1995, 4(2): 175-190.
- [11] EBERIUS M, BERNS A, SCHUPHAN I. Ozonation of Pyrene and benzo[a]Pyrene in silica and soil— ^{14}C -mass balances and chemical analysis of oxidation products as a first step to ecotoxicological evaluation [J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1997, 359(3): 274-279.
- [12] YAN J C, YANG L, QIAN L B, et al. Nano-magnetite supported by biochar pyrolyzed at different temperatures as hydrogen peroxide activator: Synthesis mechanism and the effects on ethylbenzene removal [J]. Environmental Pollution, 2020, 261: 114020.
- [13] da OUYANG, CHEN Y, YAN J C, et al. Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1, 4-dioxane: Important role of biochar defect structures [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 614-624.
- [14] 陈梦舫, 韩璐, 罗飞. 污染场地土壤与地下水风险评估方法学[M]. 北京: 科学出版社, 2017.
CHEN M F, HAN L, LUO F. Soil and groundwater risk assessment methodologies for contaminated sites[M]. Beijing: Science Press, 2017(in Chinese).
- [15] EPURI V, SORENSEN D L. Benzo(a)Pyrene and hexachlorobiphenyl contaminated soil: Phytoremediation potential[M]//Phytoremediation of Soil and Water Contaminants. Washington, DC: American Chemical Society, 1997: 200-222.
- [16] 臧淑艳, 李培军, 张英, 等. 污染土壤中苯并(a)芘的微生物降解途径研究进展 [J]. 生态学杂志, 2006, 25(8): 978-982.
ZANG S Y, LI P J, ZHANG Y, et al. Research advances in microbial metabolic pathway of benzo[a]Pyrene in contaminated soils [J]. Chinese Journal of Ecology, 2006, 25(8): 978-982 (in Chinese).
- [17] 仲冉, 杨凤, 丁克强, 等. 苯并(a)芘污染土壤现状及修复技术研究进展 [J]. 环境科技, 2021, 34(1): 76-81.
ZHONG R, YANG F, DING K Q, et al. Progress in research on the pollution status and remediation technology of BaP in soils [J]. Environmental Science and Technology, 2021, 34(1): 76-81 (in Chinese).
- [18] NAM K, RODRIGUEZ W, KUKOR J J. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction [J]. Chemosphere, 2001, 45(1): 11-20.
- [19] RAFIN C, VEIGNIE E, FAYEULLE A, et al. Benzo[a]Pyrene degradation using simultaneously combined chemical oxidation, biotreatment with *Fusarium solani* and cyclodextrins [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(12): 3157-3160.
- [20] WATTS R J, STANTON P C, HOWSAWKENG J, et al. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide [J]. Water Research, 2002, 36(17): 4283-4292.
- [21] BOGAN B W, TRBOVIC V, PATEREK J R. Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils [J]. Chemosphere, 2003, 50(1): 15-21.
- [22] FLOTRON V, DELTEIL C, PADELLEC Y, et al. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process [J]. Chemosphere, 2005, 59(10): 1427-1437.
- [23] LUNDSTEDT S, PERSSON Y, ÖBERG L. Transformation of PAHs during ethanol-Fenton treatment of an aged gasworks' soil [J]. Chemosphere, 2006, 65(8): 1288-1294.
- [24] 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.
- [25] 杜勇超, 豆俊峰, 丁爱中, 等. 类Fenton试剂氧化降解土壤中PAHs及其影响因素研究 [J]. 环境工程学报, 2011, 5(8): 1882-1886.

- DU Y C, DOU J F, DING A Z, et al. Study on characteristics and influencing factors of PAHs degradation in soil by Fenton-like reagent [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(8): 1882-1886(in Chinese).
- [26] YAP C L, GAN S Y, NG H K. Ethyl lactate-Fenton treatment of soil highly contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200/201/202: 247-256.
- [27] 戚惠民. 异位类Fenton化学氧化在多环芳烃污染场地修复中的应用 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(11): 3260-3268.
QI H M. Application of ex-situ Fenton-like chemical oxidation in remedying PAHs polluted site [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(11): 3260-3268(in Chinese).
- [28] MAZARJI M, MINKINA T, SUSHKOVA S, et al. Impact of humic acid on degradation of benzo(a)Pyrene polluted Haplic Chernozem triggered by modified Fenton-like process [J]. *Environmental Research*, 2020, 190: 109948.
- [29] MAZARJI M, MINKINA T, SUSHKOVA S, et al. Biochar-assisted Fenton-like oxidation of benzo[a]Pyrene-contaminated soil [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2022, 44: 195-206.
- [30] PISKONEN R, ITÄVAARA M. Evaluation of chemical pretreatment of contaminated soil for improved PAH bioremediation [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2004, 65(5): 627-634.
- [31] VEIGNIE E, RAFIN C, LANDY D, et al. Fenton degradation assisted by cyclodextrins of a high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbon benzo[a]Pyrene [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 1296-1301.
- [32] BENDOZ M, TRAN L H, COUDERT L, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in different synthetic solutions by Fenton's oxidation [J]. *Environmental Technology*, 2017, 38(1): 116-127.
- [33] 贾存珍, 柳修楚, 柴超, 等. 化学氧化修复对农田土壤和菠菜中多环芳烃含量和组成的影响 [J]. *环境化学*, 2019, 38(7): 1518-1527.
JIA C Z, LIU X C, CHAI C, et al. Effects of chemical oxidation remediation on concentration and composition of PAHs in agricultural soils and spinach [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(7): 1518-1527(in Chinese).
- [34] ZHUO C Y, ZHANG D N, YANG Y, et al. Effects of compositions, chemical structures, and microporosity of sedimentary organic matter on degradation of benzo(a)Pyrene by hydrogen peroxide [J]. *Water Research*, 2019, 159: 414-422.
- [35] TAN W B, LIU N K, DANG Q L, et al. Insights into the removal efficiencies of aged polycyclic aromatic hydrocarbons in humic acids of different soil aggregate fractions by various oxidants [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 264: 114678.
- [36] PARDO F, SANTOS A, ROMERO A. Fate of iron and polycyclic aromatic hydrocarbons during the remediation of a contaminated soil using iron-activated persulfate: A column study [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 566/567: 480-488.
- [37] 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.
- [38] 占升, 郑义, 李森, 等. 不同氧化剂活化过硫酸钠对土壤中多环芳烃降解的影响 [J]. *浙江农业学报*, 2017, 29(1): 129-136.
ZHAN S, ZHENG Y, LI S, et al. Degradation of PAHs in soil by different oxidants activated sodium persulfate [J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2017, 29(1): 129-136(in Chinese).
- [39] 张宏玲, 李森, 张杨, 等. 活化过硫酸盐体系原位模拟去除土壤中多环芳烃 [J]. *浙江农业学报*, 2018, 30(6): 1044-1049.
ZHANG H L, LI S, ZHANG Y, et al. *In situ* simulated remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons by activated sodium persulfate system [J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2018, 30(6): 1044-1049(in Chinese).
- [40] 邱莎, 张超艳, 颜增光, 等. 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.
DI S, ZHANG C Y, YAN Z G, et al. Oxidative degradation effect of sodium persulfate on polycyclic aromatic hydrocarbons in typical Chinese soils [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(1): 95-101(in Chinese).
- [41] GUO J Y, WEN X Y, YANG J W, et al. Removal of benzo(a)Pyrene in polluted aqueous solution and soil using persulfate activated by corn straw biochar [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 272: 111058.
- [42] XU S, WANG W, ZHU L Z. Enhanced microbial degradation of benzo[a]Pyrene by chemical oxidation [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 1293-1300.
- [43] XU Q H, SHI F, YOU H, et al. Integrated remediation for organic-contaminated site by forcing running-water to modify alkali-heat/persulfate via oxidation process transfer [J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128352.
- [44] 杨勇, 张蒋维, 陈恺, 等. 化学氧化法治理焦化厂PAHs污染土壤 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(1): 427-431.
YANG Y, ZHANG J W, CHEN K, et al. Chemical oxidation of coking plant soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(1): 427-431(in Chinese).
- [45] NAM K, KUKOR J J. Combined ozonation and biodegradation for remediation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil [J]. *Biodegradation*, 2000, 11(1): 1-9.
- [46] GOI A, TRAPIDO M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: The Fenton reagent versus ozonation [J]. *Environmental Technology*, 2004, 25(2): 155-164.
- [47] RUSSO L, RIZZO L, BELGIORNO V. Ozone oxidation and aerobic biodegradation with spent mushroom compost for detoxification and benzo(a)Pyrene removal from contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2012, 87(6): 595-601.
- [48] LI X, LUO T, WANG Y, et al. Removal of benzo[a]pyrene in contaminated soil by ozonation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 43(4): 171-177.
- [49] ZENG Y, HONG P K A. Slurry-phase ozonation for remediation of sediments contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2002, 52(1): 58-68.