



文章栏目: 土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201810110 中图分类号 X53 文献标识码 A

张羽, 高春阳, 陈昌照, 等. 零价铁活化过硫酸钠体系降解污染土壤中的多环芳烃 [J]. 环境工程学报, 2019, 13(4): 955-962.
ZHANG Yu, GAO Chunyang, CHEN Changzhao, et al. Degradation of PAHs in contaminated soil by zero valent iron activated sodium persulfate system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(4): 955-962.

零价铁活化过硫酸钠体系降解污染土壤中的多环芳烃

张羽^{1,2}, 高春阳^{1,2,3}, 陈昌照^{1,*}, 宋权威¹, 陈宏坤¹, 陈家玮²

1. 中国石油安全环保技术研究院, 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102206

2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083

3. 中国地质科学院水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061

第一作者: 张羽(1994—), 女, 硕士研究生。研究方向: 土壤污染修复。E-mail: zhangyu199401@126.com

*通信作者: 陈昌照(1987—), 男, 博士, 工程师。研究方向: 场地污染调查与修复。E-mail: chenchangzhao@cnpc.com.cn

摘要 采用Fe⁰活化Na₂S₂O₈体系降解污染土壤中的PAHs, 其代表化学物为NAP、PHE、FLA和BAP。分别研究了Na₂S₂O₈的添加量、Na₂S₂O₈与Fe⁰的物质的量比、水土比和温度对降解效果的影响, 同时探讨了PAHs的降解动力学; 并利用电子顺磁共振法(EPR)验证了Fe⁰活化Na₂S₂O₈的自由基产生情况。结果表明, 当1 mol·L⁻¹的Na₂S₂O₈添加量为10 mL、Na₂S₂O₈与Fe⁰物质质量之比为200:1、水土比为2:1、温度为60℃时反应36 h后, NAP、PHE、FLA、BAP的降解率分别为98.15%、78.41%、93.47%和97.64%。PAHs的降解符合一级反应动力学, 且BAP的反应速率常数最大为0.030 5 h⁻¹。EPR谱图表明, Fe⁰活化Na₂S₂O₈降解PAHs污染的土壤是SO₄·⁻和·OH共存的反应体系。该研究可为Fe⁰活化Na₂S₂O₈体系降解PAHs污染土壤的机理提供一定的依据。

关键词 土壤修复; 零价铁活化; 过硫酸钠; 多环芳烃污染土壤; 自由基共存体系

多环芳烃是环境中普遍存在的一种持久性有机污染物^[1], 其来源主要为煤和石油燃烧等工业活动^[2], 广泛存在于土壤、沉积物、水和空气等天然介质中^[3-5]。多环芳烃生物利用率低, 难以被降解, 是我国优先列出的环境污染物之一^[6]。多环芳烃具有致癌、致畸、致突变的特点。有研究表明, 过多的接触多环芳烃会增加患癌概率^[7], 严重危害人类健康。目前, 国内外针对多环芳烃的污染主要采取的修复方法包括微生物降解法、植物修复法、物理修复法以及化学氧化法^[8-11]。其中, 化学氧化法因其具有处理能力强、降解效率高、可修复类型多等特点被广泛应用于污染场地修复中^[12]。

化学氧化技术中的氧化剂类型主要包括H₂O₂、Fenton试剂、高锰酸钾、臭氧以及过硫酸盐等^[13]。然而, 近年来应用过硫酸盐进行修复的案例越来越多^[14-15], 通过热活化、碱活化、紫外活化、过渡金属离子活化等^[16]产生具有强氧化能力的硫酸根自由基(SO₄·⁻)能无选择性的与有机物进行反应^[17]。已经应用过硫酸盐进行氧化降解的污染物包括石油烃(TPH)^[18-20]、多环芳烃(PAHs)^[21]、苯、甲苯等苯系物(BTEX)^[22-23]等。Fe²⁺活化过硫酸盐因其原料易得、反应不需特殊条件而被广泛研究^[24-26]。但是, Fe²⁺活化过硫酸盐体系中产生SO₄·⁻的速度过快, 不利于其与污染物进行反应。此外, 该反应中还存在着Fe²⁺与

$\text{SO}_4 \cdot$ 之间的淬灭反应, 致使 $\text{SO}_4 \cdot$ 减少^[27], 出现降解效果降低的问题。因此, 有学者提出使用零价铁(Fe^0)来活化过硫酸盐使 Fe^{2+} 被缓慢释放^[28-29], 减少淬灭反应的发生, 从而提高降解效率。然而, 目前应用 Fe^0 活化的研究较少, 且其氧化机理亦有待进一步研究。

本研究采用 Fe^0 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对多环芳烃(PAHs)中的萘(NAP)、菲(PHE)、荧蒽(FLA)和苯并[a]芘(BAP)进行降解, 考察了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的添加量、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 Fe^0 的物质的量之比、水土比和温度对其降解效果的影响, 并对 PAHs 的降解动力学进行了拟合。同时通过电子顺磁共振波谱仪(EPR)对反应体系中所产生的自由基进行了检测, 以期对 Fe^0 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 PAHs 污染土壤的机理提供一定的依据。

1 材料与方法

1.1 实验土壤

实验土壤去除石块、动植物残体后过 2 mm 筛, 置于通风橱中自然风干。分别称取 200 mg 的萘、菲、荧蒽和 150 mg 的苯并[a]芘充分溶解于丙酮中后倒入 2 kg 风干的土壤中, 搅拌均匀后置于通风橱中待丙酮挥干后置于 4 °C 冰箱中备用, 实际测得的各种 PAHs 的浓度及土壤基本理化性质如表 1 所示。

1.2 主要试剂与仪器

试剂: 萘(C_{10}H_8 , 98%)、菲($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, 95%)、荧蒽($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$, 98%)、苯并[a]芘($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, 99%)、正己烷(C_6H_{14} , 98%)、二氯甲烷(CH_2Cl_2 , 99%)、过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 98%)、零价铁(Fe^0 , 99%), 5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉(DMPO, 97%), 实验用水均为去离子水(Mili-Q)。

仪器: 加速溶剂萃取仪(ASE 350, 戴安中国有限公司); 气相色谱仪(TRACE 1300, 赛默飞世尔科技有限公司); 恒温摇床(HT1102C, 上海赫田科学仪器有限公司); 电子顺磁共振波谱仪(EMPlus-6/1/p/L, 布鲁克科技有限公司)。

1.3 分析方法

土壤中的 PAHs 采用快速溶剂萃取仪 ASE 350(Thermo Fisher Scientific)进行萃取, 称取 4 g 土壤后以硅藻土混匀装入萃取池内, 萃取溶剂为正己烷/二氯甲烷(1:1), 系统压力 0.8 MPa, 温度 100 °C, 加热时间 5 min, 静态时间 5 min, 循环 2 次, 萃取体积为 39.6 mL。萃取后混有 PAHs 的溶液过 SPE 小柱净化后进行上样。

实验中的 PAHs 采用 GC-FID(Thermo)进行分析, 分析条件如下: 色谱柱 HP-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 温度 250 °C, 柱流量 1.0 mL·min⁻¹, 炉温 80 °C 保持 1 min, 以 15 °C·min⁻¹ 升温至 265 °C 保持 1 min, 再以 15 °C·min⁻¹ 升温至 285 °C 保持 4 min。

1.4 实验方法

取 20 g 污染土壤置于三角瓶中, 先加入一定量的 0.5 mol·L⁻¹ Fe^0 浆液, 再加入 1 mol·L⁻¹ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 分别对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的添加量、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 Fe^0 的物质的量之比、温度、水土比对降解效果的影响进行考察, 最后将三角瓶至于恒温摇床中于 150 r·min⁻¹ 的条件下进行反应 36 h, 每组实验设置 3 个平行样。

自由基验证实验是以 5 mL 浓度为 10 mmol·L⁻¹ 的 PAHs 为目标污染物, 加入 250 μL 的 1 mmol·L⁻¹ 的 Fe^0 浆液, 反应 30 min 后, 加入 2 mmol·L⁻¹ 的 DMPO 溶液 200 μL , 然后用专用毛细管吸入以上混合液, 并在微波频率为 9.4 GHz, 微波功率为 20.00 mW 和磁场调幅为 1 G(1 G=10³ A·m⁻¹) 时上机测样。

1.5 数据分析

采用 SPSS 20 软件对处理后的不同 PAHs 的降解率进行单因素方差分析, 比较处理之间的差异显著性。

表1 土壤的基本理化性质

mg·kg ⁻¹					
总铁	总锰	萘	菲	荧蒽	苯并[a]芘
24 372.90	434.54	77.85	80.09	79.96	53.46

2 结果与讨论

2.1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加量对PAHs降解率的影响

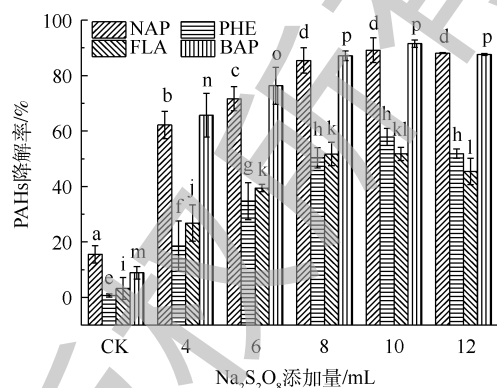
固定反应温度为30℃的条件下,考察 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的过硫酸钠添加量为4、6、8、10和12 mL时对PAHs的降解效果。由图1可知,随着氧化剂添加量的增加,PAHs的降解率也逐渐升高,当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的添加量为10 mL时PAHs的降解率达到最高,此时NAP、PHE、FLA和BAP的降解率分别为89.15%、57.88%、51.78%和91.51%。当继续增加过硫酸钠的添加量时,PAHs的降解率并未增加,反而略微降低。这是因为当过硫酸钠过量时,产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 又在过量的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和溶液中的 OH^- 共同作用下被淬灭^[30],致使降解率降低。另外,在一定的过硫酸钠用量下,高环的BAP较其他低环的PAHs降解率要高,这可能是由于在过硫酸钠剂量有限的情况下,某些高环PAHs会分解成低环PAHs,而低环的PAHs还未被反应完全,从而导致低环PAHs去除率相应较低。BROWN等^[31]研究发现在与PAHs的反应过程中,活化过硫酸钠倾向于优先与高环PAHs进行反应,这可能与电子结构(Clar结构)密切相关。

2.2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 Fe^0 物质的量之比对PAHs降解率的影响

活化剂与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的比例也决定着氧化能力的大小,过量投加活化剂也会引起自由基的淬灭反应致使降解效果降低^[32]。在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加量为10 mL的条件下考察了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 Fe^0 的物质的量之比对降解效果的影响,由图2可知,随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 Fe^0 比例的降低也即 Fe^0 添加量的增加,PAHs的降解率也随之增加。当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 Fe^0 之比为200:1时降解率最大,此时NAP、PHE、FLA、BAP的降解率分别为89.15%、57.88%、51.78%和91.51%。当继续增加 Fe^0 的投加量,PAHs的降解率出现了下降的现象,即表明反应体系中出现了自由基的淬灭反应。已有研究^[33]表明这种淬灭反应在一定程度上可以通过批次投加活化剂的方式避免。

2.3 水土比对PAHs降解率的影响

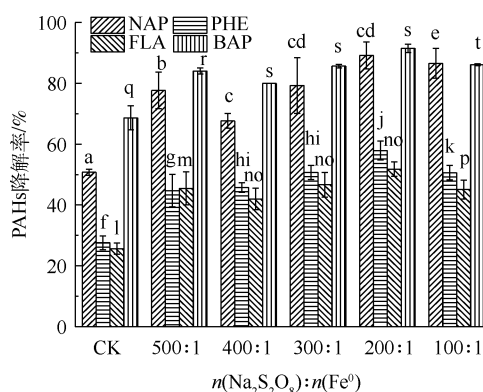
水是极性分子,水土比的多少影响了土壤对有机污染物的吸附。由于水分子和污染物竞争土壤中的吸附位点,当水土比升高时,就有更多的污染物解吸到土壤溶液中,也就更易与水相中的自由基发生反应^[34]。由图3可知,当水土比达到2:1之后,PAHs的降解效果已经基本趋于稳定,此时的NAP、PHE、FLA、BAP的降解率为89.15%、57.88%、51.78%和91.51%,当水土比过高时则相当于稀释了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度,致使硫酸根自由基与PAHs的碰撞概率变小,进而导致降解率变低。因此,控制反应的水土比为2:1为宜。



注:小写字母表示添加不同量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 后各PAHs降解率的显著检验差异($P < 0.05$),字母相同表示无显著差异,字母不同为达到显著差异。

图1 不同 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 添加量对PAHs的降解效果

Fig. 1 Effect of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ addition amounts on PAHs degradation



注:小写字母表示不同 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 Fe^0 物质的量之比降解后各PAHs降解率的显著检验差异($P < 0.05$),字母相同表示无显著差异,字母不同为达到显著差异。

图2 不同 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 Fe^0 的比例对PAHs的降解效果

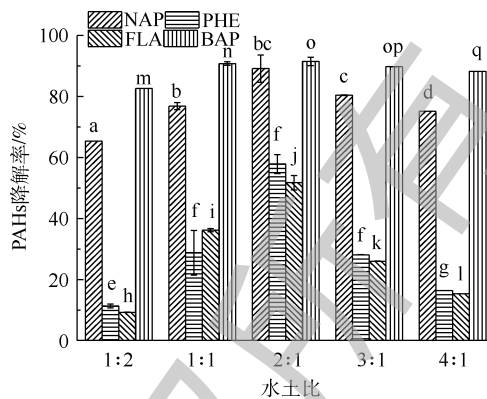
Fig. 2 Effect of Fe^0 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ratio on PAHs degradation

2.4 温度对PAHs降解率的影响

分别在20、30、40、50和60℃的条件下进行反应,考察温度对PAHs降解效果的影响。如图4所示,随着温度的升高PAHs的降解率逐渐增加。造成这种现象的原因主要有2点:一方面为温度的增加致使过硫酸钠与PAHs界面的混乱度增加,接触概率增加,有助于反应的进行^[35];另一方面,增加温度使体系内形成双活化系统,即金属离子与热共同活化过硫酸盐,因而导致PAHs的降解率增加。此外,温度的升高可能导致NAP的挥发程度增加,致使所测的NAP的降解率增加。在本次实验中,当温度为60℃时,PAHs的降解率为89.74%,其中NAP的降解率为98.15%,PHE的降解率为78.41%,FLA的降解率为93.47%,BAP的降解率为97.64%,继续增加温度将造成能源浪费^[35]。

2.5 时间对PAHs降解率的影响

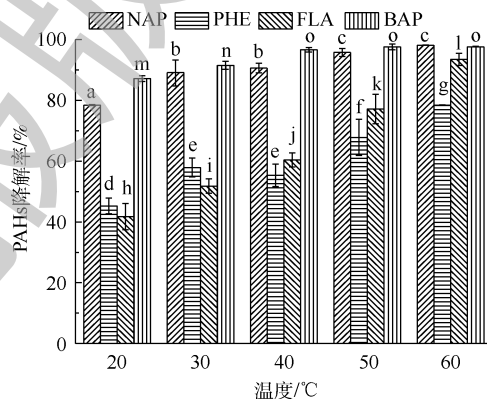
在上述条件的基础上,考察了1、3、9、30、50、72和82 h后PAHs的降解效果并就其反应动力学进行了拟合。由图5可知,不同类型的PAHs随时间的增加降解速率出现差异性,其中2环的NAP和五环的BAP的降解率高于3环的PHE和4环的FLA,82 h时NAP、PHE、FLA和BAP的降解率分别为96.36%、85.89%、92.66%和98.37%。图6为对不同PAHs的一级反应动力学进行拟合,其拟合结果如表2所示,NAP、PHE、FLA和BAP的反应速率常数分别为0.023 1、0.021 4、0.026 9和0.038 6 h⁻¹,反应速率常数越大则反应速率越快。在实验中高环的BAP的反应速率常数为0.030 5 h⁻¹,反应较快。这可能是BAP为高环的多环芳烃分子较大,增加了硫酸根自由基与BAP接触的概率,从而导致其降解速率高^[35]。3环的PHE与4环的FLA的



注:小写字母表示不同水土比降解后各PAHs降解率的显著检验差异($P < 0.05$),字母相同表示无显著差异,字母不同为达到显著差异。

图3 水土比对PAHs降解率的影响

Fig. 3 Effect of soil to water ratio on PAHs degradation rate



注:小写字母表示不同温度降解后各PAHs降解率的显著检验差异($P < 0.05$),字母相同表示无显著差异,字母不同为达到显著差异。

图4 温度对PAHs降解率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on PAHs degradation rate

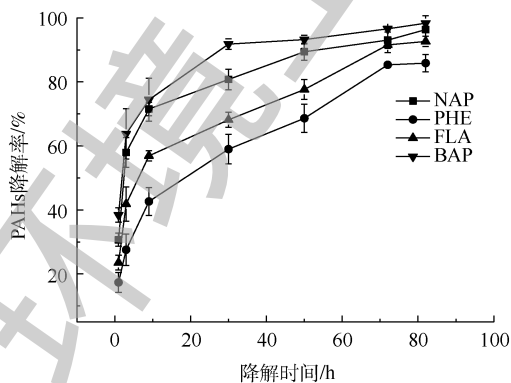


图5 不同时间PAHs的浓度变化

Fig. 5 Change of PAHs concentration with different times

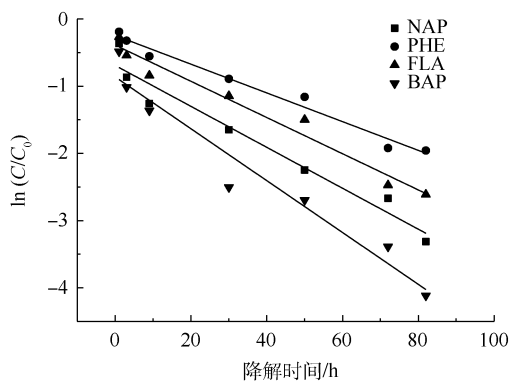


图6 不同PAHs的降解动力学

Fig. 6 Degradation kinetics of different PAHs

降解速率相对较慢可能与高环的BAP反应过程中发生开环现象生成了3环和4环的物质导致^[36]。

2.6 Fe⁰活化Na₂S₂O₈体系中自由基验证及机理分析

有研究^[37]表明, Fe⁰活化Na₂S₂O₈氧化去除PAHs主要是利用其活化后产生的硫酸根自由基(SO₄^{•-})和羟基自由基(•OH), 且SO₄^{•-}和•OH的自由基信号特征峰型分别为1:1:1:1:1:1:1和1:2:2:1^[38]。本次实验采用电子自旋共振波谱仪进行对产生的自由基进行验证, 30 min的EPR图谱如图7所示, 其谱图为•OH和SO₄^{•-}的叠加谱图, 由于2种自由基出峰时间相近, 有覆盖的现象发生。从图7可见, •OH的信号较明显, 而SO₄^{•-}则表现的不明显。这可能是反应在中性的条件下进行, SO₄^{•-}进一步转化为•OH, 其反应方程如(4)所示, 致使体系中的SO₄^{•-}含量减少, 从而导致其信号强度较低^[38]。

由对Fe⁰活化Na₂S₂O₈体系自由基的验证实验可知, 在实际的反应体系中, 同时存在SO₄^{•-}和•OH这2种具有强氧化能力的自由基。因此, 可以推断在反应开始阶段, Fe⁰先与体系中的Na₂S₂O₈反应形成Fe²⁺离子, 再由Fe²⁺与Na₂S₂O₈反应生成SO₄^{•-}, 其可与PAHs进行反应, 将其最终矿化为水和二氧化碳(如式(5)所示)。此反应发生后形成的Fe³⁺反过来又与Fe⁰反应形成Fe²⁺, 使系统内再次产生Fe²⁺来促进反应。与此同时, 此过程中的一部分SO₄^{•-}与水发生反应, 生成具有强氧化能力的•OH, 同样•OH也能与PAHs发生氧化反应, 以达到降解PAHs的目的(如式(6)所示)。相应的反应方程式如下所示:



3 结论

1) 当1 mol·L⁻¹的Na₂S₂O₈添加量为10 mL, 过硫酸钠与零价铁的物质量之比为200:1, 水土比为2:1, 温度为60℃时, PAHs的降解率最高为98.15%, 其中NAP的降解率为98.15%, PHE的降解率为78.41%, FLA的降解率为93.47%, BAP的降解率为97.64%。

2) Fe⁰活化Na₂S₂O₈降解PAHs污染的土壤符合一级动力学反应, 且NAP、PHE、FLA和BAP的反应速率常数分别为0.023 1、0.021 4、0.026 9和0.038 6 h⁻¹。

3) 电子通过顺磁共振法对Fe⁰活化Na₂S₂O₈降解PAHs体系中的自由基检测结果表明, PAHs的降解是由SO₄^{•-}和•OH 2种自由基共同作用的结果。

表2 不同PAHs的降解动力学参数

Table 2 Degradation kinetics parameters of different PAHs

PAHs名称	反应速率常数(K_{obs})/h ⁻¹	R^2
NAP	0.023 1	0.962 6
PHE	0.021 4	0.979 4
FLA	0.026 9	0.969 7
BAP	0.038 6	0.950 8

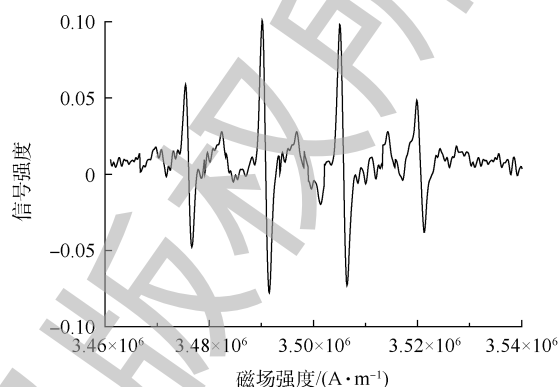


图7 Fe⁰活化Na₂S₂O₈降解PAHs的EPR图谱

Fig.7 EPR spectra of PAHs degradation by Fe⁰ activated Na₂S₂O₈

参考文献

- [1] WILCKE W, KRAUSS M, SAFRONOV G, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of the moscow region concentrations, temporal trends, and small-scale distribution[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(5): 1581-1590.
- [2] PELUFFO M, ROSSO J A, MORELLI I S, et al. Strategies for oxidation of PAHs in aged contaminated soil by batch reactors[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 151: 76-82.
- [3] CHEN C F, BINH N T, CHEN C W, et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments using sodium persulfate activated by temperature and nanoscale zero-valent iron[J]. *Air Repair*, 2015, 65(4): 375-383.
- [4] TSAI J H, CHEN S J, HUANG K L, et al. Emissions from a generator fueled by blends of diesel, biodiesel, acetone, and isopropyl alcohol: Analyses of emitted pm, particulate carbon, and PAHs[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 466-467(1): 195-202.
- [5] TSAI J H, CHEN S J, HUANG K L, et al. PM, carbon, and PAH emissions from a diesel generator fuelled with soy-biodiesel blends[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1): 237-243.
- [6] 施维林, 沈秋悦, 王儒, 等. 不同化学氧化剂对多环芳烃污染土壤修复效果研究[J]. *苏州科技大学学报(自然科学版)*, 2017, 34(1): 61-66.
- [7] XU X, HU H, KEARNEY G D, et al. Studying the effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on peripheral arterial disease in the united states[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 461-462(7): 341-347.
- [8] YANG S, GOU Y, SONG Y, et al. Enhanced anoxic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a highly contaminated aged soil using nitrate and soil microbes[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77(12): 432-443.
- [9] PARRISH Z D, WHITE J C, ISLEYEN M, et al. Accumulation of weathered polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by plant and earthworm species[J]. *Chemosphere*, 2006, 64(4): 609-618.
- [10] 计敏惠, 邹华, 杜玮, 等. 表面活性剂增效电动技术修复多环芳烃污染土壤[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(7): 3871-3876.
- [11] MA W F, GUO H, YE J D, et al. Removal efficiency and distribution characteristics of PAHs in coking plant contaminated soils by in situ chemical oxidation remediation[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 690-693: 1490-1494.
- [12] 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.
- [13] 潘栋宇, 侯梅芳, 刘超男, 等. 多环芳烃污染土壤化学修复技术的研究进展[J]. *安全与环境工程*, 2018, 25(3): 54-66.
- [14] TSITONAKI A, PETRI B, CRIMI M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 2010, 40(1): 55-91.
- [15] 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]. *Journal of Soil Contamination*, 2003, 12(2): 207-228.
- [16] CHEN C F, BINH N T, CHEN C W, et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments using sodium persulfate activated by temperature and nanoscale zero-valent iron[J]. *Air Repair*, 2015, 65(4): 375-383.
- [17] SUPAKA N, JUNTONGJIN K, DAMRONGLERD S, et al. Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 99(2): 169-176.
- [18] 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.

- [19] SRA K S, THOMSON N R, BARKER J F. Persulfate injection into a gasoline source zone[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 150(5): 35-44.
- [20] 孙燕英, 陈鸿汉, 何炜, 等. 土壤中石油类污染物的化学氧化去除研究[J]. *土壤*, 2008, 40(1): 130-134.
- [21] USMAN M, FAURE P, RUBY C, et al. Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(3): 234-240.
- [22] 赵丹, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 不同化学氧化剂对焦化污染场地多环芳烃的修复效果[J]. *环境科学*, 2011, 32(3): 849-856.
- [23] LIANG C, HUANG C F, CHEN Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination[J]. *Water Research*, 2008, 42(15): 4091-4100.
- [24] KILLIAN P F, BRUELL C J, MARLEY M C, et al. Iron (II) activated persulfate oxidation of MCP contaminated soil[J]. *Journal of Soil Contamination*, 2007, 16(6): 523-537.
- [25] 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): 933-936.
- [26] 陈辉, 肖杰, 万正茂, 等. Fe^{2+} 活化过硫酸盐氧化降解水和泥浆中PAHs(萘)的研究[J]. *工业安全与环保*, 2017, 43(2): 1-10.
- [27] PRZEMYSŁAW D, LEONIDAS P, ALLA A, et al. Impact of peroxydisulfate in the presence of zero valent iron on the oxidation of cyclohexanoic acid and naphthenic acids from oil sands process-affected water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(16): 89-91.
- [28] FURUKAWA Y, KIM J W, WATKINS J, et al. Formation of ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zero-valent iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(24): 5469-5475.
- [29] GOI A, TRAPIDO M, KULIK N, et al. Ozonation and Fenton treatment for remediation of diesel fuel contaminated soil[J]. *Ozone Science & Engineering*, 2006, 28(1): 37-46.
- [30] OLMEZHANCI T, ARSLANALATON I, GENÇ B. Bisphenol a treatment by the hot persulfate process: Oxidation products and acute toxicity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263: 283-290.
- [31] BROWN G S, BARTON L L, THOMSON B M. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Waste Management*, 2003, 23(8): 737-740.
- [32] OH S Y, SHIN D S. Treatment of diesel-contaminated soil by Fenton and persulfate oxidation with zero-valent iron[J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2014, 23(2): 180-193.
- [33] ZHAO J, ZHANG Y, XIE Q, et al. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature[J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 71(3): 302-307.
- [34] 许海波. 零价铁还原与化学氧化剂氧化联合降解土壤中硝基氯苯的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2014.
- [35] 李永涛, 罗进, 岳东. 热活化过硫酸盐氧化修复柴油污染土壤[J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(10): 1143-1146.
- [36] PELUFFO M, PARODO 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.
- [37] 赵进英. 零价铁/过硫酸钠体系产生硫酸根自由基氧化降解氯酚的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [38] 朱乐. 零价锌粉(Zn^0)活化过硫酸钠(PS)降解硝基苯和四氯化碳的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.

(本文编辑: 金曙光, 郑晓梅, 张利田)

Degradation of PAHs in contaminated soil by zero valent iron activated sodium persulfate system

ZHANG Yu^{1,2}, GAO Chunyang^{1,2,3}, CHEN Changzhao^{1,*}, SONG Quanwei¹, CHEN Hongkun¹, CHEN Jiawei²

1. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, Research Institute of Safety and Environment Technology of China National Petroleum Corporation, Beijing 102206, China

2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China

3. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang 050061, China

* Corresponding author, E-mail: chenchangzhao@cnpc.com.cn

Abstract In this study, Fe^0 was used to activate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ to degrade NAP, PHE, FLA and BAP in PAH contaminated soil. The effects of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ addition, the ratio of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ to Fe^0 , soil-water ratio and temperature on the degradation rate were studied, as well as PAHs degradation kinetics. The free radical production in Fe^0 activated $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system was verified by electron paramagnetic resonance (EPR). The results showed that the degradation rates of NAP, PHE, FLA and BAP were 98.15%, 78.41%, 93.47% and 97.64%, respectively, after 36 h reaction under the following conditions: 10 mL 1 mol $\cdot$ L⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ addition, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ to Fe^0 molar ratio of 200 : 1, the soil to water ratio of 2 : 1, and 60 °C. The PAHs degradation accorded with the first-order kinetics, and the maximum reaction rate constant for BAP was 0.030 5 h⁻¹. EPR spectra identified that the coexistence system of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$ produced from Fe^0 activated $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ reaction contributed to PAHs degradation in contaminated soils. This study may provide a basis for the PAHs degradation mechanism in contaminated soil by Fe^0 activated $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system.

Keywords soil remediation; zero valent iron activation; sodium persulfate; polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil; free radical coexistence system