

化学氧化剂对多环芳烃污染土壤的修复效果研究

黎舒雯,陆敏*,刘敏,刘欣然,葛荣荣

华东师范大学地理科学学院;华东师范大学地理信息科学教育部重点实验室,上海 200241

摘要: 本文通过模拟修复实验,研究了类 Fenton 试剂和活化过硫酸钠对焦化厂和炼油厂多环芳烃污染土壤的修复效果。结果表明,焦化厂土壤经类 Fenton 和活化过硫酸钠处理后最佳去除率分别为 90%和 97%,炼油厂土壤经处理后的最佳去除率则分别为 86%和 91%。两种土壤均表现为活化过硫酸钠的处理效果优于类 Fenton 试剂,但达到最佳去除效果时所需的氧化剂剂量不同。且两种氧化剂较安全,不会造成二次污染。氧化剂对 NAP、ACY、ACE、ANT 和 BaP 等 PAHs 去除效果较好,而 FLA、B[b/k]F 等 PAHs 的去除率相对较低。焦化厂土壤经处理后,低环 PAHs 的去除率比高环高出 5%~39%,而炼油厂土壤的高环 PAHs 去除率比低环高出 3%~13%。反应后,土壤中有机质的含量也相应下降。同等剂量下,活化过硫酸钠处理后有机质的降解率比类 Fenton 试剂高。

关键词: 多环芳烃; 土壤污染; 氧化剂; 修复

中图分类号: [TE991.3]

文献标识码: A

文章编号: 1000-2324(2016)03-0378-05

The Remedial Effect of Oxidants on Soils Contaminated by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

LI Shu-wen, LU Min*, LIU Min, LIU Xin-ran, GE Rong-rong

Key Laboratory of Geographic Information Science of the Ministry of Education; School of Geography Science/East China Normal University, Shanghai 200241, China

Abstract: In this paper, the remedial effects of modified Fenton and activated Sodium per-sulfate on the soils contaminated by PAHs from coking plant and oil refinery were studied with a simulation test. The results showed that that for the coking plant soil, the best removal rate of PAHs was 90% by the modified Fenton and 97% by the activated sodium per-sulfate respectively, while in the oil refinery soil that was 86% and 91% respectively. Activated Sodium per-sulfate was better than modified Fenton, but the optimal dosage was different when reaching the best removal efficiency. Both of oxidants were friendly environmental, which would not cause secondary pollution. The oxidants could easily remove NAP, ACY, ACE, ANT and BaP, but FLA and B[b/k]F were relatively reluctant to the chemical oxidants. For the coking plant soil, the removal of light PAHs was higher than the heavy PAHs for about 5%~39%. But the oil refinery soil showed the opposite result-the removal of heavy PAHs was higher than the light PAHs for about 3%~13%. The content of total organic matter also fell off after the reaction. Activated Sodium per-sulfate showed a more drastic decline of content than the modified Fenton with the equal dosage.

Keywords: PAHs; contaminated soil; oxidant; remediation

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是指含有两个或两个以上苯环的碳氢化合物,具有较低的水溶性和高脂溶性,和很强的“三致效应”^[1]。环境中的 PAHs 绝大部分来源于人为污染,且可通过一系列物理化学行为进行迁移并转化,而土壤是多环芳烃主要的汇^[2]。其在环境中难以被降解,可通过呼吸道、皮肤、消化道进入人体,对居民健康产生直接影响^[3],因此研究土壤中多环芳烃的降解修复具有重要的现实意义。

化学修复能够克服其他手段降解周期长、对污染物类型和浓度敏感的缺点,且成本较为低廉,是修复高浓度多环芳烃污染土壤的一种有效手段。类 Fenton 试剂是 H₂O₂ 在不同催化条件下产生羟基自由基(·OH),其标准氧化电极电位为 2.8 V,具有极强氧化性,使难降解 PAHs 类有机物分解成有机小分子,并最终氧化成 CO₂ 和 H₂O^[4]。过硫酸盐活化产生的硫酸根自由基氧化还原电位为 2.6 V,主要通过电子转移方式与芳香类化合物发生反应^[5]。本研究以上海市焦化厂和炼油厂污染土壤为对象,研究类 Fenton 和活化过硫酸钠两种氧化剂对焦化厂和炼油厂两种土壤中多环芳烃去除能力,以期在实际工作中有针对性的修复多环芳烃污染土壤提供理论依据。

收稿日期: 2016-02-19

修回日期: 2016-04-18

基金项目: 国家自然科学基金重点项目:城市 LUCC 对多环芳烃多介质循环影响机理及模拟研究(No.41130525)

作者简介: 黎舒雯(1991-),女,湖北咸宁人,硕士研究生,主要研究方向为城市多界面环境过程. E-mail:ls0723yyhy@sina.com

***通讯作者:** Author for correspondence. E-mail:mlu@geo.ecnu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 供试材料

供试土壤取自上海市某焦化厂, 去除土壤中的石块和枯枝落叶后充分混合均匀, 风干后过 10 目筛以待处理。焦化厂土壤 TOM 为 4.8%, 炼油厂土壤 TOM 为 3.1%。

1.2 实验方法

本实验每种土壤采用 2 种氧化剂, 每种氧化剂 3 种剂量, 共 12 个处理, 每个处理 3 个重复, 具体如表 1 所示。称取 20 g 土装入 250 mL 锥形瓶中(所有锥形瓶使用之前用 HPLC 丙酮冲洗后再用去离子水洗涤)。每个锥形瓶中按设定的量加入去离子水, 使溶液体积(包括加入的氧化剂)最终为 100 mL。将锥形瓶置于摇床上, 密封后充分振荡均匀形成泥浆。按照试剂配比加入预先混合好的柠檬酸-FeSO₄ 溶液, 再缓慢加入设定好剂量的(表 1)氧化剂启动反应, 并塞上塞子。将锥形瓶与装有 40 mL 二氯甲烷的圆底烧瓶连通, 用来收集反应过程中挥发的 PAHs。锥形瓶振荡 12 h 后静置 12 h, 再将泥浆转移到离心管中, 3000 r·min⁻¹ 离心 10 min 后, 迅速将上清液与离心后的沉淀分离。上清液转移到干净烧杯中, 离心后的沉淀装入密封袋中冷冻干燥, 回收液立即处理。

1.3 分析方法

回收液在旋转蒸发仪上旋转浓缩至 1 mL, 转移至 GC 样品瓶中待测。上清液中的 PAHs 利用固相萃取柱(HC-C18 SPE)进行富集并洗脱^[6]。土样经冷冻干燥后过 60 目筛, 用索氏抽提萃取 PAHs。萃取液经旋转浓缩后过硅胶/氧化铝复合层析柱进行净化后洗脱 PAHs。洗脱液经旋转蒸发浓缩至 1 mL 后转移至 GC 样品瓶中待测。

表 1 实验处理
Table 1 List of materials in tests

| 序号 NO. | 试剂名称 Reagents | 浓度 Concentrations | 氧化剂溶液体积(mL) Volume of oxidant solution | 去离子水体积(mL) Volume of deionized water |
|----------------------|---|-------------------------|---|---|
| 类 Fenton 试剂 (2.0) | H ₂ O ₂ | 30% | 4 | 88 |
| | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 0.5 mol·L ⁻¹ | 8 | |
| | 柠檬酸 | — | 0.84 g | |
| 类 Fenton 试剂 (3.0) | H ₂ O ₂ | 30% | 6 | 82 |
| | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 0.5 mol·L ⁻¹ | 12 | |
| | 柠檬酸 | — | 1.26 g | |
| 类 Fenton 试剂 (4.0) | H ₂ O ₂ | 30% | 8 | 76 |
| | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 0.5 mol·L ⁻¹ | 16 | |
| | 柠檬酸 | — | 1.68 g | |
| 活化过硫酸钠 (2.0) | Na ₂ S ₂ O ₈ | 2 mol/L | 20 | 72 |
| | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 0.5 mol·L ⁻¹ | 8 | |
| | 柠檬酸 | — | 0.84 g | |
| 活化过硫酸钠 (3.0) | Na ₂ S ₂ O ₈ | 2 mol/L | 30 | 58 |
| | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 0.5 mol·L ⁻¹ | 12 | |
| | 柠檬酸 | — | 1.26 g | |
| 活化过硫酸钠 (4.0) | Na ₂ S ₂ O ₈ | 2 mol/L | 40 | 44 |
| | FeSO ₄ ·7H ₂ O | 0.5 mol·L ⁻¹ | 16 | |
| | 柠檬酸 | — | 1.68 g | |

1.4 仪器分析

目标化合物为 EPA 优控的 16 种 PAHs。分析所用仪器为气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Agilent7890A/5975C, 美国, 安捷伦科技有限公司)。仪器色谱柱为 DB-5 聚硅氧烷聚合物色谱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。采用无分流进样。色谱柱升温程序为: 柱初温 55 °C 并保持 2 min, 后以 20 °C·min⁻¹ 程序升温到 235 °C, 再以 10 °C·min⁻¹ 升温到 300 °C 并保持 4 min。载气为高纯 He, 流速为 1 mL·min⁻¹。

1.5 质量控制

实验过程设置为方法空白、加标空白、基质加标和样品平行样以进行质量保证和质量控制。16

种 PAHs 加标回收率为 75~104%，样品平行样相对标准偏差控制在 20%以内。每 6 个样为一组，做 1 个方法空白，空白未检出目标污染物。

2 结果与分析

2.1 两种氧化剂对两种土壤总 PAHs 的去除效果

将反应前焦化厂和炼油厂土壤的 PAHs 浓度与标准值^[7]进行对比可知(表 2)，两种土壤均为非清洁土壤，但 PAHs 污染程度不同。焦化厂土壤中 PAHs 主要以高环为主，其中低环(2~3 环)占 21.7%，而高环(4~6 环)环占 78.3%。炼油厂土壤中 PAHs 低环占 95%，高环只占 5%。反应后污染物浓度均显著降低，但各处理间有差异。

表 2 PAHs 标准值、反应前后土壤中 PAHs 的浓度

Table 2 Standard value of PAHs and concentration in soils before and after the reactions

| PAHs | PAHs 标准值 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | | 焦化厂土壤 PAHs 浓度($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | | | | | | 炼油厂土壤 PAHs 浓度($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | | | | | | | |
|---------|---|-----|--|-------------|------|------|--------|------|--|-------|-------------|------|------|--------|------|------|
| | 第一级 | 第二级 | 本底值 | 类 Fenton 试剂 | | | 活化过硫酸钠 | | | 本底值 | 类 Fenton 试剂 | | | 活化过硫酸钠 | | |
| | | | | 2.0 | 3.0 | 4.0 | 2.0 | 3.0 | 4.0 | | 2.0 | 3.0 | 4.0 | | | |
| NAP | 0.015 | 5 | 0.56 | 0.05 | 0.05 | 0.11 | 0.07 | 0.02 | 0.01 | 18.56 | 2.62 | 2.80 | 7.73 | 2.40 | 0.59 | 2.11 |
| ACY | 0.005 | 5 | 0.48 | 0.06 | 0.03 | 0.14 | 0.10 | 0.07 | 0.04 | 1.74 | 0.23 | 0.21 | 0.65 | 0.77 | 0.58 | 0.16 |
| ACE | 0.005 | 5 | 2.26 | 0.48 | 0.06 | 1.16 | 0.02 | 0.02 | 0.07 | 1.26 | 0.10 | 0.10 | 0.55 | 0.09 | 0.32 | 0.11 |
| FLO | 0.005 | 5 | 0.24 | 0.06 | 0.01 | 0.14 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.18 | 0.02 | 0.03 | 0.10 | 0.02 | 0.08 | 0.01 |
| PHE | 0.02 | 5 | 3.2 | 0.67 | 0.41 | 1.49 | 0.75 | 1.18 | 0.62 | 1.36 | 0.20 | 0.29 | 0.63 | 0.23 | 0.86 | 0.20 |
| ANT | 0.01 | 5 | 0.3 | 0.08 | 0.02 | 0.19 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.25 | 0.04 | 0.08 | 0.13 | 0.03 | 0.07 | 0.02 |
| FLA | 0.015 | 5 | 3.94 | 1.51 | 0.68 | 2.56 | 0.90 | 2.83 | 0.73 | 0.28 | 0.05 | 0.07 | 0.14 | 0.05 | 0.16 | 0.04 |
| PYR | 0.01 | 5 | 2.92 | 0.98 | 0.39 | 1.80 | 0.33 | 0.39 | 0.30 | 0.41 | 0.11 | 0.12 | 0.32 | 0.03 | 0.08 | 0.02 |
| BaA | 0.005 | 1 | 4.26 | 1.52 | 0.58 | 2.74 | 0.78 | 1.30 | 0.22 | 0.11 | 0.02 | 0.02 | 0.06 | 0.02 | 0.05 | 0.01 |
| CHR | 0.01 | 0.5 | 1.46 | 0.57 | 0.24 | 0.95 | 0.50 | 0.79 | 0.18 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.01 |
| B[b/k]F | 0.01 | 1 | 2.69 | 0.85 | 0.42 | 1.58 | 1.06 | 1.76 | 0.39 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.05 | 0.01 |
| BaP | 0.01 | 0.5 | 3.08 | 1.09 | 0.34 | 1.88 | 0.36 | 0.40 | 0.14 | 0.04 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| IcdP | 0.005 | 0.5 | 3.35 | 1.22 | 0.46 | 2.54 | 0.73 | 1.17 | 0.17 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | 0.01 |
| DahA | 0.005 | 0.5 | 3.18 | 1.23 | 0.55 | 1.88 | 0.59 | 0.94 | 0.17 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.00 |
| BghiP | 0.008 | 5 | 0.45 | 0.11 | 0.07 | 0.27 | 0.08 | 0.14 | 0.02 | 0.07 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.01 |

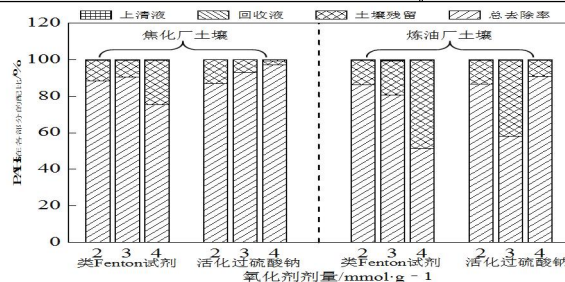


图 1 两种氧化剂对两种土壤总 PAHs 的去除效果

Fig.1 Removal effects of two oxidants on the total PAHs in two soils

两种氧化剂对焦化厂土壤和炼油厂土壤 PAHs 的总去除率如图 1 所示。由图可知，总体来说活化过硫酸钠的降解效果比类 Fenton 试剂好，这可能与羟基自由基寿命短，而活化过硫酸钠相较而言更稳定有关^[8]。氧化剂剂量增加到一定程度后，PAHs 去除率不再增加，可能是由于 PAHs 在土壤中被土壤颗粒锁定，从而难以被氧化^[9]。而同种试剂对于不同土壤出现的效果差异，可能与污染物赋存水平及有机质含量有关。

此外，反应过程中以水相溶解到上清液中和气相挥发进入回收液中的 PAHs 的量几乎可以忽略不计，因此用类 Fenton 试剂和活化过硫酸钠作为氧化剂去除 PAHs 相对安全，不会造成二次污染。

2.2 两种氧化剂对两种土壤 16 种 PAH、低环 PAHs 和高环 PAHs 的去除效果

不同氧化剂对两种土壤 16 种 PAH 的去除效果如图 2 所示。由图可知，对于焦化厂土壤，类 Fenton 试剂对 16 种 PAH 的去除率在 24%~97%之间。其中 NAP、ACY、ACE、FLO 和 ANT 的去除效果最好。应用活化过硫酸钠修复时，对 16 种 PAH 的去除率在 28%~99%之间。高剂量的活化过硫酸钠对

所有单体去除率均在 80%以上。对于炼油厂土壤,类 Fenton 试剂对 16 种 PAH 的去除率在 22%~94% 之间;氧化剂剂量最大时,对 16 种 PAH 的去除效果均高于 80%;活化过硫酸钠对 16 种 PAH 的去除率在 18%~98%之间。氧化剂剂量为 4 mmol·g⁻¹时,对 16 种 PAH 的去除效果均高于 80%。

综上可知,在合适剂量下,NAP、ACY、ACE、ANT 和 BaP 等 PAHs 去除率相对较高,较易被氧化。而 FLA、B[b/k]F 等 PAHs 相对来说较难被氧化。氧化剂对不同 PAH 的去除率有差异,可能是因为 PAH 分子结构不同,导致反应活性不同,从而与氧化剂发生不同的反应^[10]。赵丹等^[11]研究得出 CHR、FLO 和 FLA 相对难以氧化,张海鸥^[12]等也得出 Fenton 试剂和活化过硫酸钠对 ANT 的去除效果较好,而 CHR 和 B[b/k]F 去除率较低的结论。

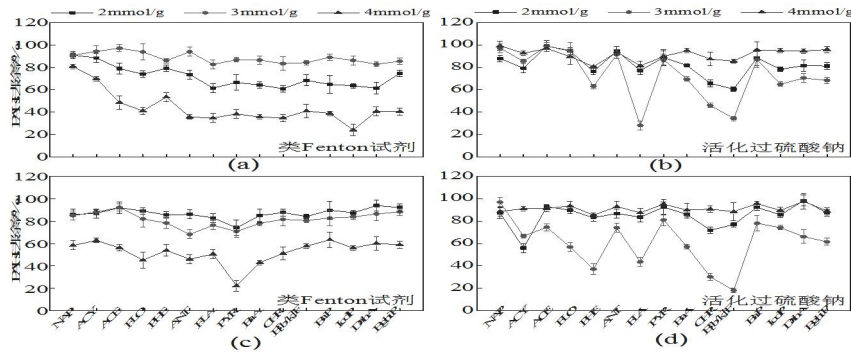


图 2 两种氧化剂对两种土壤 16 种 PAHs 的去除率

(a)和(b)为焦化厂土壤,(c)和(d)为炼油厂土壤(下同)

Fig.2 Removal effects of two oxidants on the 16 PAHs in two kinds of soils

Soils (a) and (b) from coking plant; soils (c) and (d) from oil refinery (The same as follows)

不同化学氧化剂对两种土壤低环、高环和总 PAHs 的去除效果如图 3 所示。对于焦化厂土壤,用不同的氧化剂处理时,低环 PAHs 的去除率和总 PAHs 的去除率保持一致,而高环 PAHs 的去除率与之差异较大,且低环去除率高于高环。其中类 Fenton 试剂对低环的去除率比高环高出 5%~39%。活化过硫酸钠对低环的去除率比高环高出 4%~31%。一般来说,苯环越多,分子量越大,越不易被降解。这与 PAHs 的性质有关,高环 PAHs 的疏水性更强,更易被土壤颗粒吸附,从而难以被氧化^[13]。对于炼油厂土壤,低环 PAHs、高 PAHs 和总 PAHs 的去除规律均保持一致,且高环去除率高于低环。其中类 Fenton 试剂高环的去除率比低环高出 5%~13%。而活化过硫酸钠对高环去除率比低环高出 3%~4%。这可能是由于炼油厂土壤中 PAHs 绝大部分都为低环组分,高环只占极少部分,使得低环降解率相对高环较低。

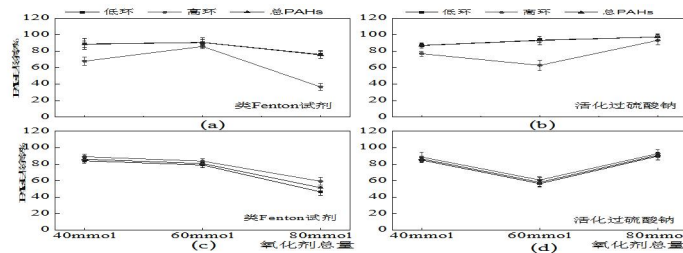


图 3 不同化学氧化剂对两种土壤低环、高环和总 PAHs 的去除率

Fig.3 Removal rates of different chemical oxidants to light, heavy and total PAHs in two kinds of soils

2.3 化学氧化过程对土壤有机质的影响

土壤有机质是土壤的重要组成部分,且对 PAHs 有着一系列的环境行为影响。比如 Lambert^[14]发现土壤有机碳的含量直接影响其对疏水有机物的吸附,土壤有机质对有机物起着萃取的作用。土壤有机质含量越高,对有机物的吸附能力越强,进而限制 PAHs 的降解^[15]。化学氧化反应过程中,氧化剂会与土壤包括 PAHs 在内的有机质发生反应,使土壤有机质含量发生变化。通过测得反应前后土壤中的有机质含量,参照全国第二次土壤普查养分分级标准^[16],可得出反应前后土壤有机质的丰缺变化。

氧化反应前后土壤有机质的含量如表 3 所示。比较可知,同一种试剂处理后,炼油厂土壤中的

有机质下降比焦化厂多,这可能与土壤本身有机质含量和土壤性质有关。进一步推测这可能是导致炼油厂土壤中 PAHs 降解效果劣于焦化厂土壤的原因。同等剂量下,两种土壤均表现为活化过硫酸钠处理后有机质降解率比类 Fenton 试剂高,这一点与王春艳等^[17]得出的活化过硫酸钠处理后有机质质量分数下降较少,而类 Fenton 试剂处理后有机质质量分数下降较多的结论相反,其原因有待进一步研究论证。

表 3 反应前后两种土壤中有机质含量(%)

Table 3 The content of total organic matter in soils before and after the reactions

| 焦化厂土壤 Soil in coking plant | | | 炼油厂土壤 Soil in oil refinery | | |
|----------------------------|-----------------|------------------------------|----------------------------|-----------------|------------------------------|
| 反应前 | 类 Fenton 试剂 | 活化过硫酸钠 | 反应前 | 类 Fenton 试剂 | 活化过硫酸钠 |
| Before reaction | Modified Fenton | Activated sodium per-sulfate | Before reaction | Modified Fenton | Activated sodium per-sulfate |
| 4.80 | 4.28 | 3.94 | 3.10 | 2.34 | 2.19 |
| | 4.06 | 3.74 | | 2.18 | 2.15 |
| | 4.03 | 3.91 | | 2.10 | 1.98 |

3 结论

(1) 活化过硫酸钠对两种土壤中 PAHs 的去除效果优于类 Fenton 试剂。修复过程中,进入到上清液和回收液中的 PAHs 都只占极少数,因此类 Fenton 试剂和活化过硫酸钠是相对安全的氧化剂。

(2) 萘、蒽、二氢蒽、葱和苯并芘等 PAHs 去除率相对较高,而荧蒽、苯并荧蒽等 PAHs 的降解率相对较低。焦化厂土壤低环 PAHs 降解率高于高环 PAHs,而炼油厂则相反。这与土壤中 PAHs 的赋存特征有关。因此实际工作中,应根据土壤中污染物性质选择合适的氧化剂和剂量。

(3) 氧化剂在去除 PAHs 的同时,也降解了土壤中的有机质,相当于消耗了土壤养分。而活化过硫酸钠对有机质的去除率比类 Fenton 试剂高,故实际修复时,应对修复后土壤质量和修复成本综合考量后选择最适合的氧化剂。

参考文献

[1] Rivas JF. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils:A short review of chemical oxidation based treatments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,138(2):234-251

[2] 张天彬,杨围义,万洪富,等.东莞市土壤中多环芳烃的含量、代表物及其来源[J].土壤,2005,37(3):265-271

[3] Li JF, Dong H, Zhang DH, 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

[4] Glaze WH, Kang JW, Chapin DH. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation[J]. Ozone Science and Engineering, 1987,9(4):335

[5] 杨世迎,陈友媛,胥慧真,等.过硫酸盐活化高级氧化新技术[J].化学进展,2008,20(9):1433-1438

[6] 武子澜,杨毅,刘敏,等.城市不同下垫面降雨径流多环芳烃(PAHs)分布及源解析[J].环境科学,2014(11):4148-4156

[7] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB15618-2008 土壤环境质量标准(修订)[S].北京:中国标准出版社,2008

[8] 孙存普,张建新,段绍瑾.自由基生物学导论[M].合肥:中国科技大学出版社,1999:31-197

[9] Sun HW, Yan QS. Influence of pyrene combination state in soils on its treatment efficiency by Fenton oxidation[J]. Journal of Environmental Management, 2008,17(1):216-220

[10] 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

[11] 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):857-863

[12] 张海鸥,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

[13] Watts RJ, Stanton PC, Howsawkeng J. Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide[J]. Water Research, 2002,36(17):4283-4292

[14] Lambert SM. Functional relationship between sorption in soil and chemical structure[J]. Agricultural and Food Chemistry, 1967,15(4):572-576

[15] Drolet C, Banton O, Lafrance P, et al. Assessing the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons from oily waste land spreading by modeling[J]. Civil Engineering, 1996,23(1):211-217

[16] 张爽爽,张丽君.铁矿采选项目周边土壤环境质量评价—以固阳县某一铁矿为例[J].北方环境,2011,23(7):232-233

[17] 王春艳,李晓亮,董芬,等.化学氧化修复 PAHs 污染土壤的性质及毒性变化[J].北京化工大学学报:自然科学版,2012,39(4):95-99