

杨清. 过硫酸钠修复土壤中多环芳烃的准确测定[J]. 岩矿测试, 2022, 41(3): 404 - 411.

YANG Qing. Accurate Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Remedied with Sodium Persulfate[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(3): 404 - 411.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202110130148】

## 过硫酸钠修复土壤中多环芳烃的准确测定

杨清

(上海市地矿工程勘察(集团)有限公司, 上海市岩土工程检测中心有限公司, 上海 201900)

**摘要:** 多环芳烃(PAHs)是一类具有致癌、致突变、致畸的碳氢化合物,具有较高的辛醇-水分配系数,易被土壤颗粒吸附而影响环境和人体健康。过硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )氧化法是近些年来国内外修复PAHs污染土壤较为常用的方法,但现阶段在测定修复后土壤中PAHs含量、进行土壤修复效果评估时亟待解决的问题是:经该方法修复的土壤,若土壤中残留有过硫酸钠,在样品前处理过程中由于提取温度较高,可能会进一步加速多环芳烃的氧化反应,从而影响土壤中PAHs的准确测定。本文建立了一种在修复后土壤中加入还原剂抗坏血酸,与残留的过硫酸钠反应生成脱氢抗坏血酸,采用索氏提取结合气相色谱-质谱法(GC-MS)同时测定土壤中16种PAHs的方法,PAHs加标回收率为76.2%~110.0%。而修复后土壤若不加还原剂直接进行索氏提取,用GC-MS测定,可能会使部分PAHs及替代物的测定不准确,PAHs加标回收率仅为6.0%~72.4%。通过对比分析表明,在样品提取前加入还原剂,可以有效地消除残留过硫酸钠的影响,提高测定修复后土壤中PAHs含量的准确性。

**关键词:** 多环芳烃; 过硫酸钠; 污染土壤; 化学氧化法修复; 抗坏血酸; 索氏提取; 气相色谱-质谱法

**要点:**

- (1) 残留过硫酸钠氧化剂在样品前处理过程中,可能进一步氧化多环芳烃。
- (2) 残留过硫酸钠对萘烯、苯并(a)芘、2-氟酚、2,4,6-三溴苯酚的测定影响显著。
- (3) 抗坏血酸可有效地还原修复后土壤中残留的过硫酸钠。

中图分类号: O657.63      文献标识码: A

多环芳烃(PAHs)是环境中普遍存在的一类持久性有机污染物<sup>[1-3]</sup>,土壤是多环芳烃的主要载体,如何修复受污染的土壤,打好土壤污染防治攻坚战,保护和改善生态环境成为当前研究的热点<sup>[4-6]</sup>。化学修复技术因其氧化范围宽、降解效率高、修复周期短等特点成为环境领域的研究和应用的热点。过硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )氧化法以其氧化性强、反应速率快及适用范围广等特点使之在工程应用中有更好的竞争力<sup>[7-9]</sup>。根据工程实践,过硫酸钠的投加比例多数为1.0%~2.0%(质量分数),但实际修复场地由小试试验和中试试验确定。经过氧化剂修复的土壤需要进行效果评估监测,如果土壤中残留有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,在样品前处理过程中,由于提取温度较高,

促使氧化反应加速<sup>[10-11]</sup>,从而影响目标污染物的准确测定,不能真实地反映修复场地PAHs结果值,而检测准确度直接关系到修复效果的判别和后续土地开发利用的安全性,因此,过硫酸钠氧化法修复后的土壤中PAHs的准确检测问题亟待解决。

国外检测PAHs的标准方法有EPA Method 8270E、EPA Method 8310等。中国根据《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控》(GB 36600—2018),土壤污染分析方法应采用《土壤和沉积物 半挥发性有机物 气相色谱-质谱法》(HJ 834—2017)、《土壤和沉积物多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 805—2016)和《土壤和沉积物多环芳烃的测定 高效液相色谱法》(HJ 784—2016)标准进

收稿日期: 2021-10-13; 修回日期: 2021-11-29; 接受日期: 2022-01-28

基金项目: 上海市地矿工程院科研基金资助项目(Gky202004)

作者简介: 杨清, 硕士, 工程师, 主要从事环境样品检测与土壤修复项目评估工作。E-mail: zhangkai5938@126.com。

行检测。周婵媛等<sup>[12]</sup>通过管内填充磁性碳纳米管固相萃取-气相色谱-质谱法(GC-MS)测定环境样品中PAHs;谭华东等<sup>[13]</sup>采用GC-MS结合微量QuEChERS法快速测定土壤中16种PAHs;王翔等<sup>[14]</sup>采用激光诱导荧光光谱法检测土壤中的PAHs;温海滨等<sup>[15]</sup>采用磁性微孔聚合物富集/表面增强拉曼光谱法测定水与土壤中PAHs。这些国家标准与检测方法都能有效地检测土壤中的PAHs,但是针对使用过硫酸钠等氧化剂修复后土壤中PAHs的测定标准尚未颁布,相关检测方法的研究还鲜有报道。因此,开发氧化剂修复后土壤中PAHs的检测方法具有现实价值。

本文在国家标准HJ 834—2017的基础上,研究了残留过硫酸钠在样品提取过程中加速氧化PAHs及其替代物的可能性,并进一步研究消除这种不利影响的方法。采用索氏提取结合GC-MS法同时分析氧化剂修复后土壤中16种PAHs,对比了未加还原剂与预先加入还原剂对加标回收率及替代物回收率的影响。并将本文研究方法应用于实际样品的分析测试,以期土壤修复效果评估的准确性提供科研支撑。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

5977B/7890B 气相色谱-质谱联用仪(美国Agilent公司),AutoVap S8 Plus 全自动定量浓缩仪(美国ATR公司)。

### 1.2 样品和主要试剂

实验所用土样为上海某地块无PAHs污染的新鲜土壤样品,干物质的量为75.0%,pH=7.98;16种PAHs均为未检出。

16种PAHs混合标准溶液:浓度均为1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,购自美国O2Si公司。

6种替代物混合标准溶液:2-氟酚、苯酚-D<sub>6</sub>、硝基苯-D<sub>5</sub>、2-氟联苯、2,4,6-三溴苯酚、4,4'-三联苯-D<sub>14</sub>:浓度均为4000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,购自美国AccuStandard公司。

6种内标混合标准溶液:1,4-二氯苯-D<sub>4</sub>、萘-D<sub>8</sub>、蒽-D<sub>10</sub>、菲-D<sub>10</sub>、蒾-D<sub>12</sub>、芘-D<sub>12</sub>:浓度均为4000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ,购自美国O2Si公司。

无水硫酸钠、过硫酸钠、七水合硫酸亚铁和柠檬酸三钠均为分析纯;二氯甲烷、正己烷和丙酮均为农残级。

### 1.3 样品准备

#### 1.3.1 新鲜土壤未加还原剂

称取20g新鲜土壤于研钵中,加入不同含量过硫酸钠和适量七水合硫酸亚铁<sup>[16-19]</sup>、柠檬酸三钠<sup>[20-22]</sup>,研磨均匀,再加入无水硫酸钠研磨成流沙状(其中无水硫酸钠起到除水、分散剂的作用)。

#### 1.3.2 新鲜土壤预先加入还原剂

称取20g新鲜土壤于研钵中,加入不同含量过硫酸钠和适量七水合硫酸亚铁、柠檬酸三钠,研磨均匀,之后加入一定量抗坏血酸,再加入无水硫酸钠研磨成流沙状,待提取。

### 1.4 试样的提取

将制备好的土壤样品全部转入索氏提取套筒中,加入替代物混合标准5 $\mu\text{g}$ 或PAHs混合标准5 $\mu\text{g}$ ,小心置于索氏提取器中,提取温度为80 $^{\circ}\text{C}$ ,提取溶剂为二氯甲烷-丙酮(体积比1:1)混合溶液。

### 1.5 试样的净化

采用商用硅酸镁小柱净化,先用4mL二氯甲烷淋洗净化小柱,加入5mL正己烷对小柱进行活化,将浓缩近干的样品上样,再用10mL二氯甲烷-正己烷(体积比1:9)洗脱,收集全部洗脱液,氮吹浓缩后加入内标定容至1mL,待测。

### 1.6 气相色谱-质谱分析条件

#### 1.6.1 气相色谱条件

石英毛细管柱(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu\text{m}$ ),固定相为5%-苯基-甲基聚硅氧烷,不分流进样,载气流量1.0mL/min,柱箱升温程序:35 $^{\circ}\text{C}$ 保持2min,以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至150 $^{\circ}\text{C}$ ,保持5min,再以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至290 $^{\circ}\text{C}$ ,保持2min。

#### 1.6.2 质谱条件

电子轰击(EI)离子源,电子能量70eV,离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$ ,传输线温度250 $^{\circ}\text{C}$ ,四极杆温度150 $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.7 实际样品分析

上海某污染地块土壤中苯并(a)芘超过《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控》(GB 36600—2018)第一类筛选值,修复方案采用过硫酸钠氧化技术,过硫酸钠加入量为1.5%(质量分数),养护5天后送到实验室检测。对该批次中样品编号为T1、T2、T3的3个样品,分别采用未加还原剂和预还原-索氏提取,其中还原剂加入量1.10%,经净化、氮吹浓缩,GC-MS分析,平行测定3次。T1、T2、T3的pH值分别为8.16、7.59、7.85,干物质的量分别为75.6%、74.2%、76.5%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 过硫酸钠对 PAHs 测定结果的影响

#### 2.1.1 残留过硫酸钠对替代物测定的影响

分别设定过硫酸钠残留量(质量分数)为0.0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、5.0%,替代物加入量为5 $\mu$ g,平行测定3次。由图1可以看出,当过硫酸钠残留量(质量分数)在0~0.5%,6种替代物回收率相差不明显;而当过硫酸钠残留量(质量分数)在0.5%~1.5%,2-氟酚(SS)和2,4,6-三溴苯酚(SS)回收率分别从73.4%降低到38.8%和78.2%降低到28.2%,其他四种替代物回收率降低不明显。这是因为随着过硫酸钠残留量的增加,促进了更多硫酸根自由基的生成<sup>[23-24]</sup>,见方程式(1)。表明污染场地修复后,过硫酸钠残留量对与目标物物理化学性质相似的部分替代物前处理过程中发生了氧化作用,不符合标准检测方法对替代物的质控要求,因此不能有效地进行结果评估。

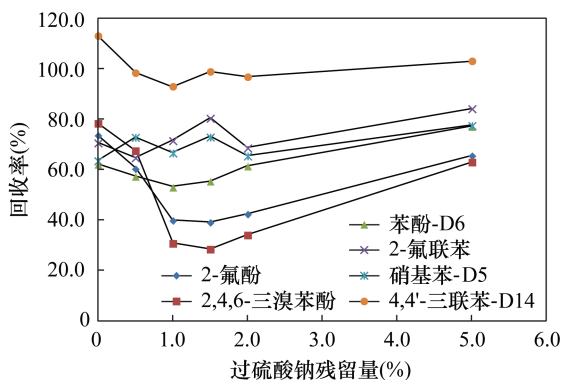
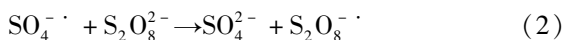
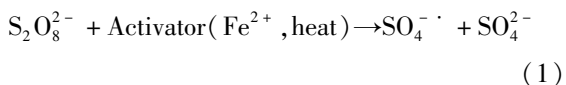


图1 过硫酸钠残留量对替代物回收率的影响

Fig. 1 Effect of residual Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> concentration on recoveries of substitutes

当过硫酸钠残留量(质量分数)在1.5%~5.0%时,2-氟酚(SS)和2,4,6-三溴苯酚(SS)回收率分别增加到65.3%和65.8%。表明当过硫酸钠残留量过量时,反应体系中SO<sub>4</sub><sup>-·</sup>产生量与产生速率增加,过硫酸盐与替代物竞争SO<sub>4</sub><sup>-·</sup>,过量SO<sub>4</sub><sup>-·</sup>之间相互反应,导致自由基的数量减少,大量过硫酸钠为无效降解<sup>[25-26]</sup>,见方程式(2)和(3)。



#### 2.1.2 残留过硫酸钠对多环芳烃测定的影响

基于1.5%(质量分数)过硫酸钠对部分替代物回收率的影响显著,设定土壤中过硫酸钠残留量为1.5%(质量分数),加入5 $\mu$ g的PAHs混合标准,平行测定3次。由图2结果可知,过硫酸钠残留量1.5%,与过硫酸钠残留量0.0%相比,PAHs的回收率显著降低,尤其是萘烯、蒽、苯并[a]芘、苯并[g,h,i]芘最为明显,影响检测结果的准确性。进而推断,即使修复后土壤中含有目标物,也会因药剂(如过硫酸钠)的残留,影响修复后土壤的效果评估。

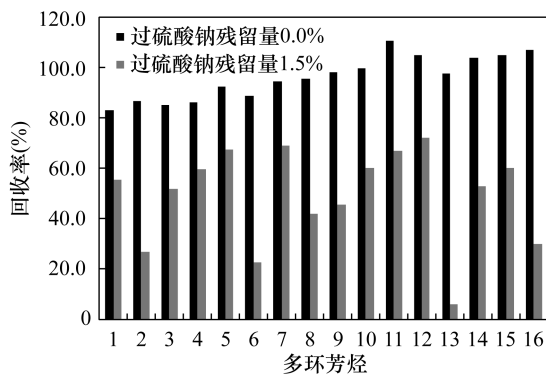


图2 过硫酸钠残留量对 PAHs 回收率的影响

Fig. 2 Effect of residual Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> concentration on recoveries of PAHs

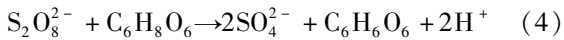
修复后土壤中残留过硫酸钠等药剂对替代物回收率及PAHs检测结果准确度的影响,原因可能是高温提供足够的活化能,使—O—O—键断裂并产生SO<sub>4</sub><sup>-·</sup><sup>[27-30]</sup>,其氧化还原电位值为2.6V。SO<sub>4</sub><sup>-·</sup>有一个孤对电子,得电子能力强,具有很高的氧化反应活性,理论上能将大部分有机污染物降解并最终矿化,从而对部分替代物及PAHs进行了氧化。

### 2.2 残留过硫酸钠影响的消除

#### 2.2.1 预先加入还原剂对替代物测定的影响

(1)分别设定过硫酸钠残留量(质量分数)为0.5%、1.0%、1.5%,抗坏血酸加入量(质量分数)分别为0.37%、0.75%、1.10%,替代物加入量为5 $\mu$ g,考察预先加入还原剂是否可以消除残留过硫酸钠对替代物回收率测定的影响,平行测定3次。由图3可以看出,图例2,3,4与图例1相比,加入还原剂之后,替代物回收率相差不大,可以满足质控要求。原因可能是抗坏血酸是一种较强的还原剂,

其氧化还原电位值为0.39V,可与过硫酸钠反应生成脱氢抗坏血酸<sup>[31]</sup>,见方程式(4),说明在样品提取前加入还原剂,可以有效地消除残留的过硫酸钠。



(2)以过硫酸钠残留量(质量分数)1.5%为例,考察同一过硫酸钠残留量,不同还原剂加入量对替代物回收率的影响。由图3可以看出,图例4、5与图例6相比,加入1.10%和2.20%(质量分数)抗坏血酸之后,2-氟酚(SS)、2,4,6-三溴苯酚(SS)回收率增加,可以满足质控要求。同时,图例5与图例4相比,即使抗坏血酸加入量过量,替代物回收率没有明显差别。

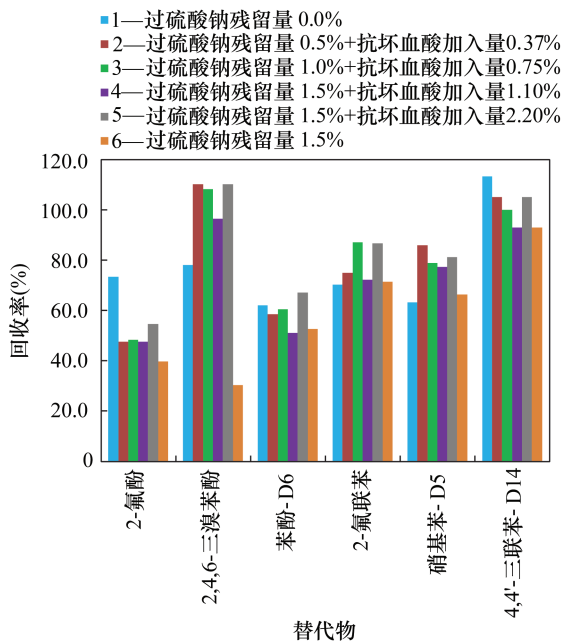


图3 加入抗坏血酸对替代物回收率的影响

Fig. 3 Effect of Vitamin C concentration on recoveries of substitutes

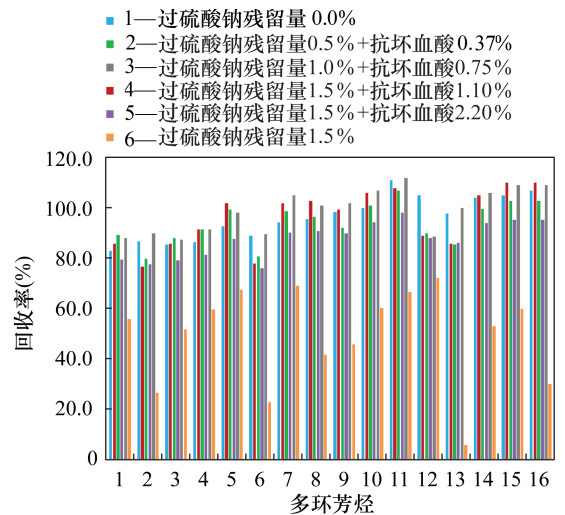
### 2.2.2 预先加入还原剂对PAHs测定的影响

(1)分别设定过硫酸钠残留量(质量分数)为0.5%、1.0%、1.5%,抗坏血酸加入量(质量分数)分别为0.37%、0.75%、1.10%,PAHs混合标准加入量为5 $\mu\text{g}$ ,考察加入还原剂是否可以消除残留过硫酸钠对PAHs回收率测定的影响,平行测定3次,相对标准偏差(RSD)为0.5%~15.9%(表1)。由图4可以看出,图例2、3、4与图例1相比,加入还原剂之后,PAHs加标回收率相差不大。同时,对表1中①、②、③与过硫酸钠残留量0.0%的土壤进行PAHs回收率的检测结果进行了 $t$ 检验<sup>[32]</sup>,经公式(5)计算, $|t| < 2.774 = t_{0.05(4)}$ ,同样表明,①、②、③

与过硫酸钠残留量0.0%对PAHs类污染物的检测没有显著差别。说明在样品提取前加入还原剂,可以与残留过硫酸钠发生氧化还原反应,从而避免了PAHs在样品前处理过程中进一步发生氧化反应而影响PAHs的准确测定。

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - d}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} \quad (5)$$

(2)以过硫酸钠残留量(质量分数)1.5%为例,考察同一过硫酸钠残留量,不同还原剂加入量对PAHs回收率的影响。由图4可以看出,图例4、5与图例6相比,加入1.10%和2.20%(质量分数)抗坏血酸之后,PAHs回收率明显增加。同时,图例5与图例4相比,即使抗坏血酸加入量过量,PAHs回收率没有明显差别。对表1中③、④与过硫酸钠残留量0.0%的土壤PAHs回收率的检测结果进行了 $t$ 检验<sup>[32]</sup>, $|t| < 2.774 = t_{0.05(4)}$ ,也表明③、④与过硫酸钠残留量0.0%对样品中PAHs类污染物的检测没有显著差别。



1—萘; 2—芘; 3—芘; 4—蒽; 5—菲; 6—蒽; 7—荧蒽; 8—芘; 9—苯并[a]蒽; 10—蒽; 11—苯并[b]荧蒽; 12—苯并[k]荧蒽; 13—苯并[a]芘; 14—茚并[1,2,3-cd]芘; 15—二苯并[a,h]蒽; 16—苯并[ghi]芘。

图4 加入抗坏血酸对PAHs回收率的影响

Fig. 4 Effect of Vitamin C concentration on recoveries of PAHs

综上所述,污染土壤经过硫酸钠氧化修复后,采用抗坏血酸预还原-索氏提取法,结合GC-MS,可准确测定土壤中16种PAHs。抗坏血酸用量可依据修复药剂过硫酸钠加入量,通过方程式(4)的计量比求出。

表1 不同抗坏血酸加入量对PAHs回收率测定的RSD和t检验值

Table 1 RSD value and t value of recoveries of PAHs in different Vitamin C concentration

PAHs 化合物	①过硫酸钠残留量 0.5% + 抗坏血酸 0.37%		②过硫酸钠残留量 1.0% + 抗坏血酸 0.75%		③过硫酸钠残留量 1.5% + 抗坏血酸 1.10%		④过硫酸钠残留量 1.5% + 抗坏血酸 2.20%	
	RSD (%, n=3)	t	RSD (%, n=3)	t	RSD (%, n=3)	t	RSD (%, n=3)	t
萘	0.9	0.448	5.6	0.946	4.5	0.519	1.1	0.829
苊烯	3.3	1.496	13.5	0.761	3.4	1.348	2.2	0.494
苊	0.7	0.091	7.1	0.380	3.7	1.113	1.6	0.325
芴	1.7	0.733	6.2	0.692	2.6	0.714	0.9	0.753
菲	4.4	1.300	6.8	0.851	2.3	0.748	0.9	0.803
蒽	2.7	1.501	15.9	0.797	2.8	1.760	2.1	0.069
荧蒽	2.7	0.917	6.6	0.474	1.9	0.507	2.2	1.291
芘	0.6	1.000	4.0	0.130	4.4	0.620	1.3	0.727
苯并[a]蒽	2.6	0.204	6.2	0.925	5.1	1.317	3.8	0.602
蒽	0.9	0.878	4.5	0.137	4.4	0.788	2.4	1.005
苯并[b]荧蒽	2.3	0.439	4.3	0.586	5.3	1.850	2.7	0.153
苯并[k]荧蒽	3.3	2.764	5.5	2.452	3.2	2.639	5.6	2.614
苯并[a]芘	6.7	1.749	13.9	1.348	1.2	1.920	3.4	0.327
茚并[1,2,3-cd]芘	0.5	0.138	6.5	0.530	4.0	1.339	4.3	0.260
二苯并[a,h]蒽	0.5	0.681	7.0	0.236	2.5	1.313	4.1	0.514
苯并[ghi]芘	0.5	0.402	5.1	0.497	4.1	1.504	4.7	0.250

### 2.3 实际土壤样品分析

对实际过硫酸钠修复后的土壤实际样品 T1、T2、T3,不加还原剂,或预先加入还原剂后进行索氏提取,采用 GC-MS 平行 3 次测定 PAHs 含量,其中苯并[a]芘的测定结果见表 2。数据表明,预先加入还原剂,苯并[a]芘的检测结果值和加标回收率均高于未加还原剂直接进行索氏提取的检测结果,与实验室试验情况基本吻合。

表2 实际土壤样品中苯并(a)芘分析结果

Table 2 Analytical results of benzo[a]pyrene in actual soil samples

样品 编号	前处理程序	苯并[a]芘				
		检测结果 (mg/kg)	RSD (%, n=3)	加标量 (mg/kg)	加标测得量 (mg/kg)	回收率 (%)
T1	未加还原剂- 索氏提取	0.60	4.7	0.33	0.77	51.5
	预先加入还原剂- 索氏提取	0.88	3.4	0.33	1.24	109.0
T2	未加还原剂- 索氏提取	0.22	5.1	0.33	0.35	39.3
	预先加入还原剂- 索氏提取	0.42	2.5	0.33	0.66	72.7
T3	未加还原剂- 索氏提取	0.34	6.8	0.33	0.50	48.4
	预先加入还原剂- 索氏提取	0.56	5.5	0.33	0.91	103.0

### 3 结论

本文对比了未加还原剂与预先加入还原剂进行索氏提取,采用气相色谱-质谱法测定氧化剂修复后土壤中 16 种 PAHs。从测定结果得知,在样品提取前预先加入抗坏血酸,可以有效地消除样品中残留过硫酸钠对 PAHs 和替代物回收率测定的影响。将该方法应用于实际修复场地中 PAHs 的检测,结果表明,预先加入还原剂测得的 PAHs 含量和加标回收率均高于未加还原剂的测定结果,与实验室试验结果基本吻合。

当前人们往往重视污染场地的修复,加大氧化剂的用量,以期去除其中的污染物,但忽视了氧化剂的残留可能会对修复效果评估过程中的检测分析带来影响。本研究建立的预先加入还原剂-索氏提取-气相色谱-质谱法能够准确测定修复后土壤中 PAHs,为客观评估土壤污染修复效果提供依据。

### 4 参考文献

[1] 孙书堂,严倩,黎宁,等. 铁丝原位自转化-固相微萃取新涂层应用于萃取环境水样中多环芳烃的性能研究[J]. 岩矿测试,2020,39(3):408-416.  
Sun S T, Yan Q, Li N, et al. *In situ* self-transforming membrane as solid phase microextraction coating extraction of PAHs in environmental water samples[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(3):408-416.

- [2] Yang J, Qadeer A, Liu M, et al. Occurrence, source, and partition of PAHs, PCBs, and OCPs in the multiphase system of an urban lake, Shanghai [J]. Applied Geochemistry, 2019, 106: 17 – 25.
- [3] 李玉芳, 潘萌, 顾涛, 等. 北京哺乳期女性及婴幼儿多环芳烃暴露风险变化特征[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 578 – 586.  
Li Y F, Pan M, Gu T, et al. Exposure of mother and infants to polycyclic aromatic hydrocarbons during lactation, Beijing [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 578 – 586.
- [4] 邹杰明, 冯慧, 邹华. 零价铁修复多环芳烃污染土壤的研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(S1): 95 – 100.  
Zou J M, Feng H, Zou H. Remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil with zero valent iron [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 44(S1): 95 – 100.
- [5] 李丽, 张兴, 王亚军, 等. 过硫酸钠对黄土高原石油类污染土壤的处理[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(12): 159 – 165.  
Li L, Zhang X, Wang Y J, et al. Treatment of petroleum hydrocarbons in loess by sodium persulfate [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 43(12): 159 – 165.
- [6] 周佳靖, 柳修楚, 郭瑾, 等. 纳米氧化铁与氧化剂对多环芳烃污染农田土壤修复和蔬菜健康风险的影响[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(2): 223 – 228.  
Zhou J J, Liu X C, Guo J, et al. Effects of nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and oxidants on soil remediation and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbon in vegetable from contaminated farmland [J]. Environmental Pollution & Control, 2021, 43(2): 223 – 228.
- [7] Wang S, Zhou N. Removal of carbamazepine from aqueous solution using sono-activated persulfate process [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 29: 156 – 162.
- [8] 吴丽颖, 王炳煌, 张圆春, 等. 凝胶球负载零价铁活化过硫酸盐降解偶氮染料废水[J]. 化工进展, 2017, 36(6): 2318 – 2324.  
Wu L Y, Wang B H, Zhang Y C, et al. Degradation of reactive black 5 (RBK5) by gelatin balls loading iron activating sodium persulfate [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(6): 2318 – 2324.
- [9] Liu Y, Lang J, Wang T, et al. Enhanced degradation of isoproturon in soil through persulfate activation by Fe-based layered double hydroxide: Different reactive species comparing with activation by homogenous Fe(II) [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(26): 26394 – 26404.
- [10] 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 – 60.  
Pan D Y, Hou M F, Liu C N, et al. Review of chemical remediation technology of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil [J]. Safety and Environmental Engineering, 2018, 25(3): 54 – 60.
- [11] 侯思颖, 邓一荣, 陆海建, 等. 铁活化过硫酸盐原位修复有机污染土壤研究进展[J]. 环境工程, 2021, 39(4): 194 – 200.  
Hou S Y, Deng Y R, Lu H J, et al. Research progress on iron activated persulfate *in situ* remediation of organic contaminated soil [J]. Environmental Engineer, 2021, 39(4): 194 – 200.
- [12] 周婵媛, 蒙眺, 杨春艳, 等. 管内填充磁性碳纳米管固相萃取-气相色谱/质谱法测定环境样品中多环芳烃[J]. 分析试验室, 2021, 40(9): 1015 – 1020.  
Zhou C Y, Meng Z, Yang C Y, et al. Solid-phase extraction based in tube filled-magnetic carbon nanotubes coupled with GC-MS for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, 40(9): 1015 – 1020.
- [13] 谭华东, 张江杰, 武春媛. GC-MS结合微量 QuEChERS 法快速测定土壤中 16 种多环芳烃[J]. 中国测试, 2020, 46(1): 64 – 70.  
Tan H D, Zhang H J, Wu C Y. Rapid determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by gas chromatography-tandem mass spectrometry coupled with micro-QuEChERS [J]. China Measurement & Test, 2020, 46(1): 64 – 70.
- [14] 王翔, 赵南京, 俞志敏, 等. 土壤有机污染物激光诱导荧光光谱检测方法研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(3): 857 – 863.  
Wang X, Zhao N J, Yu Z M, et al. Detection method progress and development trend of organic pollutants in soil using laser-induced fluorescence spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(3): 857 – 863.
- [15] 温海滨, 胡玉玲, 李攻科. 磁性微孔聚合物富集/表面增强拉曼光谱法测定水与土壤中多环芳烃[J]. 分析测试学报, 2017, 36(10): 1214 – 1218.  
Wen H B, Hu Y L, Li G K. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water and soil samples by magnetic microporous polymer enrichment coupled with surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36(10):

- 1214 – 1218.
- [16] 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: 2097 – 2102.
- [17] Do S H, Kwon Y J, Kong S H. Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/ $\text{Fe}(\text{II})$  in the remediation of diesel – contaminated soil and sand [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 182: 933 – 936.
- [18] Ge D, Dong Y, Zhang W, et al. A novel  $\text{Fe}^{2+}$ /persulfate/tannic acid process with strengthened efficacy on enhancing waste activated sludge dewaterability and mechanism insight [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 733: 139146.
- [19] Liu J, Yang Q, Wang D, et al. Enhanced dewaterability of waste activated sludge by  $\text{Fe}(\text{II})$  – activated peroxymonosulfate oxidation [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 206: 134 – 140.
- [20] Liang C, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for *in situ* remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate – thiosulfate redox couple [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1213 – 1223.
- [21] 龙安华, 雷洋, 张晖. 活化过硫酸盐原位化学氧化修复有机污染土壤和地下水[J]. *化学进展*, 2014, 26(5): 898 – 908.  
Long A H, Lei Y, Zhang H. *In situ* chemical oxidation of organic contaminated soil and groundwater using activated persulfate process [J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(5): 898 – 908.
- [22] 严红林, 左世伟, 孙长宇, 等. 柠檬酸/ $\text{Fe}^{2+}$ 活化过硫酸钠对石油烃污染土壤的修复[J]. *石油化工*, 2021, 50(9): 910 – 914.  
Yan H L, Zuo S W, Sun C Y, et al. Remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil with sodium persulfate activated by citric acid and  $\text{Fe}^{2+}$  [J]. *Petrochemical Technology*, 2021, 50(9): 910 – 914.
- [23] 肖鹏飞, 姜思佳. 活化过硫酸盐氧化法修复有机污染土壤的研究进展 [J]. *化工进展*, 2018, 37(12): 345 – 356.  
Xiao P F, Jiang S J. Research progress in remediation of organic contaminated soil by activated persulfate oxidation [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(12): 345 – 356.
- [24] Monteagudo J M, El – Taliawy H, Durún 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.
- [25] Peng H, Zhang W, Liu L, et al. Degradation performance and mechanism of decabromodiphenyl ether (BDE209) by ferrous – activated persulfate in spiked soil [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 750 – 755.
- [26] Zhen G, Lu X, Zhao Y, et al. Enhanced dewaterability of sewage sludge in the presence of  $\text{Fe}(\text{II})$  – activated persulfate oxidation [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116: 259 – 265.
- [27] Tan C, Gao N, Deng Y, et al. Heat – activated persulfate oxidation of diuron in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 203: 294 – 300.
- [28] Yukselen – Aksoy Y, Reddy K R. Effect of soil composition on electrokinetically enhanced persulfate oxidation of polychlorobiphenyls [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 86: 164 – 169.
- [29] 徐开泰, 林匡飞, 陆强, 等. 热活化过硫酸钠降解土壤体系中的菲 [J]. *环境工程*, 2018, 36(1): 188 – 194.  
Xu K T, Lin K F, Lu Q, et al. Degradation of phenanthrene in soil *via* thermally activated sodium persulfate [J]. *Environmental Engineer*, 2018, 36(1): 188 – 194.
- [30] 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.
- Li Y T, Luo J, Yue D. Thermo activated persulfate oxidation for remediation of diesel oil contaminated soil [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2017, 39(10): 1143 – 1146.
- [31] 戚淑芳, 张杰, 王莹, 等. 以抗坏血酸作还原滴定剂电位滴定法测定铁矿石中全铁 [J]. *冶金分析*, 2011, 31(5): 63 – 66.  
Qi S F, Zhang J, Wang Y, et al. Determination of total iron in iron ore by potentiometric titration with ascorbic acid as reducing titrant [J]. *Metallurgical Analysis*, 2011, 31(5): 63 – 66.
- [32] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.  
China National Environmental Monitoring Centre. Quality assurance manual for environmental water quality monitoring [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989.

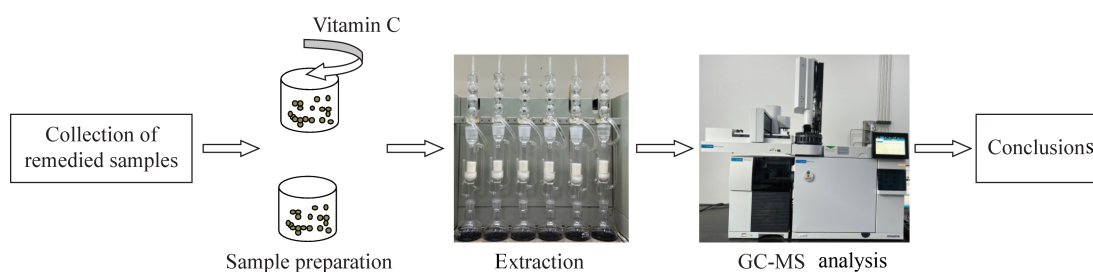
# Accurate Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Remedied with Sodium Persulfate

YANG Qing

(Shanghai Geotechnical Engineering Detecting Center Co., Ltd; Shanghai Geological Engineering Exploration (Group) Co., Ltd, Shanghai 201900, China)

## HIGHLIGHTS

- (1) Residual sodium persulfate oxidant may further oxidize polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during sample preparation.
- (2) Residual sodium persulfate has significant influence on the determination of acenaphthylene, benzo(a)pyrene, 2-fluorophenol and 2,4,6-tribromophenol.
- (3) Vitamin C can effectively reduce the residual sodium persulfate in soil after remediation.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a series of carcinogenic, mutagenic and teratogenic hydrocarbons with high octanol-water partition coefficients, which are easily adsorbed by soil particles and affect the environment and human health. Sodium persulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) oxidation method to remediate PAHs in organic contaminated soil is a more commonly used method in recent years both domestically and internationally. However, at the present stage, the urgent problem to be solved in measuring the content of PAHs in the remediation soil and evaluating the effect of soil remediation is that if sodium persulfate remains in the soil, the oxidation reaction of PAHs may be further accelerated due to the high extraction temperature in the sample pretreatment process.

**OBJECTIVES:** To develop an accurate method to determine PAHs in soil after remediation.

**METHODS:** The effects of no reductant and pre-added reductant-Soxhlet extraction on the recoveries of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons and 6 substitutes in soil after remediation were investigated using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

**RESULTS:** The results showed that the method of pre-added reductant (Vitamin C) was better than no reductant. The PAHs recoveries of pre-added reductant and no reductant were 76.2%–110.0% and 6.0%–72.4%, respectively.

**CONCLUSIONS:** The comparative analysis showed that adding reducing agent before sample extraction could effectively eliminate the influence of residual sodium persulfate and improve the accuracy of PAHs determination results in soil after remediation. This study provides a new method for the accurate determination of PAHs in soil after remediation.

**KEY WORDS:** polycyclic aromatic hydrocarbons; sodium persulfate; contaminated soil; chemical oxidation remediation; Vitamin C; Soxhlet extraction; gas chromatography-mass spectrometry