

活化过硫酸钠氧化法修复 DDTs 污染场地土壤研究^①

魏海江^{1,2}, 杨兴伦^{1,2}, 叶茂^{1,2}, 王静婷^{1,2}, 卞永荣^{1,2},
王芳^{1,2}, 谷成刚^{1,2}, 蒋新^{1,2*}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(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: 本研究探讨了利用 Fe^{2+} 活化过硫酸钠氧化修复长江三角洲地区某典型 DDTs 污染场地土壤的可行性。研究了不同因素对目标污染物去除效率的影响, 包括起始 pH 与矿物耦合因素、过硫酸钠/ Fe^{2+} 浓度比值因素和过硫酸钠浓度因素等。结果表明, 当磁铁矿和赤铁矿投加到只含有过硫酸钠的泥浆体系时, 在酸性和中性条件下都能显著提高 DDTs 的降解率($P < 0.01$), 并且 pH 3.2 条件时 DDTs 的降解率高于 pH 7.7 条件时的 DDTs 降解率; 零价铁和菱铁矿因其二价铁含量较高, 导致矿物近表面 Fe^{2+} 过剩而消耗硫酸根自由基, 进而降低了 DDTs 氧化效率。pH 3.2 时, $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的最优值为 1/20, 在此条件下 0.16 mol/L 的活化过硫酸钠反应 24 h 后得到 DDTs 最高降解率约为 90%。同时还比较了活化过硫酸钠、过硫酸钠、Fenton 试剂、 H_2O_2 、双氧化剂(活化过硫酸钠与双氧水混用)和高锰酸钾 6 种氧化剂对 DDTs 氧化效果, 评价了不同氧化剂的优劣之处。研究发现 Fe^{2+} 活化过硫酸钠可以有效地降解 DDTs 的 4 种同系物, pH 3.2 条件时 6 种氧化剂对 DDTs 的氧化降解率由大到小顺序为: 活化过硫酸钠 > 过硫酸钠 > Fenton 试剂 > 双氧化剂 > 高锰酸钾 > H_2O_2 。本研究结果表明活化过硫酸钠氧化法是修复 DDTs 污染场地土壤的有效方法, 有较好的应用推广性。

关键词: 过硫酸盐; DDT; 化学氧化; Fe^{2+} 催化

中图分类号: X53

DDT(双对氯苯基三氯乙烷, Dichloro-diphenyltrichloroethane)是一类典型的有机氯农药(OCPs, organochlorine pesticides), 曾广泛用于农业虫害防治和卫生防疫领域。20 世纪 50—80 年代我国大量生产了 DDTs, 其产量约占世界 DDTs 总产量的 20%^[1]。由于有机氯农药(OCPs)具有高毒性、长期残留性、生物蓄积性等危害, 1983 年我国陆续停产关闭了大部分此类农药生产企业。但由于当时的生产管理技术落后, 在生产、搬运以及存储过程中有大量 DDTs 农药随机散落, 导致厂区及周边土壤受到严重污染。近年来, 随着我国“退二进三、退城进园”等政策的实施, 出现了大批由于农药生产企业关闭和搬迁而遗留的 OCPs 污染场地, 大部分污染场地没有得到有效修复^[2]。当前大多数 OCPs 污染场地面临二次开发利用, 这将严重威胁人体健康和环境安全, 已成为当前亟需解决的土壤环境问题^[3]。

化学氧化法作为一种具有适用污染物类型多、反

应剧烈和易于操作等优点的修复手段, 已经被广泛应用于有机污染场地土壤的修复中^[4]。常用的化学修复试剂有 Fenton 试剂、高锰酸钾、臭氧和活化过硫酸钠。Fenton 试剂能产生具有强氧化性的羟基自由基($\text{HO}\cdot$, 氧化还原电位 $E^0 = 2.7 \text{ V}$), 理论上能降解大部分有机污染物, 但当其用于土壤修复时, 易与土壤中各种有机-无机复合组分无选择性剧烈反应, 从而限制了活化基团与目标污染物充分接触氧化的机会^[5]; 高锰酸钾(氧化还原电位 $E^0 = 1.7 \text{ V}$)相对稳定, 主要依靠直接的电子转移进而氧化污染物, 仅易与烯烃类和包含活性基团的苯系物反应^[6], 并且高锰酸钾会造成一定的地下水污染的风险, 因而限制了它的适用范围; 臭氧(氧化还原电位 $E^0 = 2.4 \text{ V}$)及其形成的自由基能具有很强的氧化能力, 但臭氧是以气体形式注入反应体系, 较低的气体溶解速率大大降低其对目标污染物的氧化去除效率。

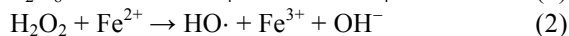
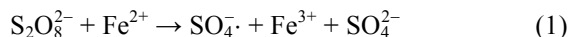
过硫酸盐(氧化还原电位 $E^0 = 2.01 \text{ V}$)是乳液聚合

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2009AA063103)和国家自然科学基金重点项目(41030531)资助。

* 通讯作者(jiangxin@issas.ac.cn)

作者简介: 魏海江(1985—), 男, 广西柳州人, 硕士研究生, 主要研究有机氯农药污染土壤高级氧化修复技术。E-mail: hjwei@issas.ac.cn

反应、金属表面氧化及有机制造行业常用的试剂。过硫酸盐比过氧化氢稳定，可以在土壤中传输更长距离，近年才开始被用于土壤修复并成为热门的研究领域。过硫酸盐与多数难降解有机污染物的反应属于动力学慢反应，而在过渡金属(如 Fe^{2+})、高温、光或碱的催化条件下，过硫酸盐能催化产生具有强氧化性的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，氧化还原电位 $E^0 = 2.6 \text{ V}$)^[7]，氧化反应加速，因此能降解大多数持久性有机污染物^[8]。各国学者利用活化过硫酸盐做了大量的修复研究，研究处理的污染物包括：林丹^[9]、甲基叔丁基醚^[10]、苯系物^[11]、敌草隆^[12]等。Tan 等^[12]研究发现 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+}$ 浓度最优比值为 1:1，此时可降解约 90% 的敌草隆。Rastogi 等^[13]利用 Fe^{2+} 活化过硫酸钠氧化法修复 PCBs 污染土壤，2-氯联苯单次去除率可达 54%。Ferrarese 等^[14]利用活化过硫酸盐降解老化污染土壤中的 PAHs，得到高达约 90% 的 PAHs 去除率，且当活化过硫酸盐与双氧水混合使用时，PAHs 降解率提高至 93%。双氧化剂是一种活化过硫酸钠与过氧化氢混用的体系，体系中 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能相互激发，形成氧化性更强的系统，并能提供多重进攻机制^[8]。过硫酸钠、双氧水和高锰酸钾的氧化活化方式如反应 1~3 所示。



针对活化过硫酸盐氧化法的研究以及将其应用于实际的土壤修复有重要意义^[15]。目前国内对于活化过硫酸盐修复有机农药污染土壤的研究相对较少。本文拟采用 Fe^{2+} 活化过硫酸钠氧化法修复长三角地区某典型 DDTs 污染场地土壤，探讨不同起始 pH 和铁矿物耦合因子、过硫酸钠/ Fe^{2+} 浓度比值因子以及过硫酸钠浓度因子等对 DDTs 降解率的影响；筛选优化反应条件，并比较活化过硫酸钠、过硫酸钠、Fenton 试剂、 H_2O_2 、双氧化剂以及高锰酸钾对 DDTs 的氧化去除效率，检验活化过硫酸钠应用的可行性。以期为我国 DDTs 污染场地土壤化学氧化修复法的实际应用提供切实的技术储备与理论支持。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤采自于江苏吴江某废弃的 DDTs 农药生产厂场地内。在厂区农药存储仓库附近，采集 0~20 cm 表层污染土壤。土壤样品进行室内自然避光风干，研磨后过 60 目筛，混合均匀并保存于冰箱(4℃)备用。DDTs 在土壤中残留的主要形式为 *p,p'*-DDT、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT 4 种同系物。供试土壤样品基本理化性质及污染物 DDTs 浓度如表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质及 DDTs 浓度
Table 1 Physico-chemical properties of soil and concentrations of DDTs

| 质地 | 颗粒组成(美国制, g/kg) | | | pH | 有机碳 (g/kg) | 氧化铁 (g/kg) | 游离氧化铁 (g/kg) | 土壤污染物(mg/kg) | | | | |
|------------|-----------------|---------------|-----------|------|---------------|---------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------------|
| | 2~0.05 mm | 0.05~0.002 mm | <0.002 mm | | | | | <i>p,p'</i> -DDT | <i>p,p'</i> -DDE | <i>p,p'</i> -DDD | <i>o,p'</i> -DDT | 总量 DDTs |
| 粉砂质 黏壤土 | 133.6 | 500.0 | 366.4 | 7.63 | 4.23 | 61.38 | 29.18 | 29.56 ± 0.27 | 4.91 ± 0.13 | 0.41 ± 0.04 | 5.02 ± 0.07 | 39.90 ± 0.30 |

1.2 药品与试剂

p,p'-DDT、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT (>99%，美国 Supelco 公司)；过硫酸钠(>99%，上海 aladdin 公司)； $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 (30%)、 KMnO_4 、 Na_2SO_4 均为分析纯，购于南京化学试剂有限公司；丙酮、正己烷、二氯甲烷等有机溶剂均为分析纯；载气 N_2 (>99.999%，BOC)；磁铁矿(Fe_3O_4 ，FeO 含量 17.0%)、赤铁矿(Fe_2O_3 ，FeO 含量 1.5%)、菱铁矿(FeCO_3 ，FeO 含量 37.9%)、铁屑购于武钢技术中心。

1.3 设备仪器

加速溶剂萃取器 ASE 200(美国 DIONEX)；R210/R215 型旋转蒸发器(瑞士 Buchi 公司)；Sigma 2-16K 型离心机(德国 Sigma 公司)；HJ-6A 型数字恒温磁力搅拌器(金坛市医疗仪器厂)；Agilent 6890 气

相色谱；Agilent7890A/5975C 气-质联用仪。

1.4 主要药剂的配制方法

称取 11.91 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 于烧杯中，加入去离子水溶解，然后转移至 50 ml 容量瓶并定容，获得 1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 母液；称取 1.39 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中，加入去离子水，然后转移至 50 ml 容量瓶并定容，获得 0.1 mol/L Fe^{2+} 母液； H_2O_2 与 KMnO_4 在反应时直接加入相应的量。零价铁使用稀硫酸钠浸泡 1 min 后用去离子水冲洗，再用滤纸吸干并隔氧保存。

1.5 试验设计

1.5.1 起始 pH 与铁矿物对 DDTs 降解率的影响 活化过硫酸钠($\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1/10$)、过硫酸钠、Fenton 试剂($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/10$)和 H_2O_2 浓度均为 0.1 mol/L，两组初始 pH 分别调节为 7.7 和 3.2。分别加入磁铁矿、

赤铁矿、菱铁矿和零价铁各 0.2 g。每个条件设置 3 个重复样品。

1.5.2 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 比值与过硫酸钠浓度变化对 DDTs 降解率的影响 过硫酸钠浓度 0.1 mol/L, 两组初始 pH 分别为 7.7 和 3.2 时, 分别使得溶液 Fe^{2+} 初始浓度为: 0.02、0.025、0.033、0.05、0.1、0.125、0.25、0.167、0.25 mol/L, 对应的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 摩尔浓度比例为 1/50、1/40、1/30、1/20、1/10、1/8、1/6、1/4。

以最优 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 比值, 两组初始 pH 分别为 7.7 和 3.2 时, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 设置为 0.06、0.08、0.10、0.12、0.14、0.16 mol/L。每个条件设置 3 个重复样品。

1.5.3 不同氧化剂对 DDTs 降解率的影响 活化过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Fe}^{2+} = 20/1$)、过硫酸钠、Fenton 试剂($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20/1$)、 H_2O_2 、双氧化剂($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20:20:1$)和高锰酸钾浓度设置为 0.06、0.08、0.10、0.12、0.14、0.16 mol/L。每个条件设置 3 个重复样品。

1.5.4 化学氧化试验过程 所有干净玻璃器皿使用丙酮冲洗 3 遍, 再用蒸馏水冲洗、烘干。称 3 g DDTs 污染土放入 50 ml 玻璃离心瓶中, 保持体系溶液与土比例为 10 ml : 3 g。加入试剂后把离心瓶置于涡旋搅拌仪上剧烈搅拌 2 min, 再加入磁子并放在搅拌器上搅拌 24 h(25°C, 60 r/min)。根据 Liang 等^[16]的研究, Fe^{2+} 催化过硫酸钠反应不超过 60 min 就已结束, 故 24 h 后反应已结束。反应结束后取出磁子冲洗, 离心瓶放入离心机中以 2 500 r/min 转速离心 5 min, 倒出残液, 再加入 20 ml 蒸馏水冲洗沉淀后以同样条件离心, 土样阴凉处风干后待测。

1.6 土壤中 DDTs 的提取与分析

供试土壤用加速溶剂提取仪提取, 提取液为正己烷/丙酮(1/1, V/V)的混合液, 提取程序: 炉温 100°C, 压力 1 500 psi, 静态提取 5 min, 以 60% 提取柱体积冲洗, 循环 2 次。提取液置于旋转蒸发仪上浓缩至 1 ml, 氮吹至近干, 加入 2 ml 正己烷。浓缩液转移至固相萃取柱(1 g 无水硫酸钠 + 0.5 g 磺化硅胶 + 0.5 g 弗罗里硅土 + 1 g 无水硫酸钠)上净化, 用 25 ml 正己烷/二氯甲烷(9/1, V/V)混合液冲洗净化柱。收集并浓缩净化液, 用正己烷定容至 1 ml 后用 GC 测定。

气相色谱 Agilent 6890 配 7683 型自动进样器、DB-5 毛细管(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm), ECD 检测器并以如下条件测试: 不分流进样 1 μl, N_2 流速 1 ml/min, 进样口温度和检测器温度分别是 225°C 和 300°C。初始温度 60°C, 保持 1 min, 以 20°C/min 的升温速度上升至 100°C, 保持 2 min, 以 10°C/min 的升温速度上

升至 160°C, 接着以 4°C/min 的升温速度上升至 230°C, 并保持 5 min, 最终以 10°C/min 的升温速度上升至 280°C。每隔 10 个样品加入 1 个标准样品, 校正误差以做质量控制。回收率实验采用未污染的土壤加标测试, 使得土壤中 *p,p'*-DDT、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT 浓度在 0.5 ~ 30 mg/kg, 如上述相同条件下得出 DDTs 回收率在 95% ± 10%。

GC-MS 测定条件: Agilent 7890A 配 7693 型自动进样器, GC 条件与上一段设置条件一致, 质谱配 5975C inert MSD, 全扫描范围 50 ~ 550, 离子源温度 230°C, 四级杆温度 150°C。

使用 Fe^{2+} 活化过硫酸钠氧化吸附在石英砂上的 *p,p'*-DDT, 使用正己烷进行固液萃取, 再用 GC-MS 测定萃取液。检测发现有 *p,p'*-DDE 产生, 并未发现其他物质, 说明 *p,p'*-DDT 氧化后产生 *p,p'*-DDE 后并进一步被氧化, 最终完全矿化。所以本研究中 DDTs 的氧化去除率采用土壤中 *p,p'*-DDT、*p,p'*-DDE、*p,p'*-DDD 和 *o,p'*-DDT 浓度之和在反应前后的差值除以反应前四者浓度之和以计算, 计算公式如下:

DDTs 氧化去除率% = (1 - 土壤中 DDTs 浓度/原始土壤中 DDTs 浓度) × 100%

1.7 数据统计分析

本研究中数据采用 SPSS 软件进行处理显著性分析及曲线拟合。

2 结果与讨论

2.1 起始 pH 及铁矿物耦合因素对 DDTs 降解率的影响

图 1 阐述的是 pH 为 7.7 和 3.2, 活化过硫酸钠($\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1/10$)、过硫酸钠、Fenton 试剂($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/10$)和 H_2O_2 氧化剂浓度均为 0.1 mol/L 时, 土壤中 DDTs 去除率的变化情况。活化过硫酸钠在中性(pH 7.7)及酸性(pH 3.2)条件都能有效地降解 DDTs, 中性时的 DDTs 降解率约为 69%, 高于酸性条件时的 52%。而未添加活化剂时, 过硫酸钠氧化 DDTs 的降解率也能达到较高水平, 中性、酸性条件的 DDTs 降解率分别约为 36%、46%。Fenton 试剂在酸性条件下氧化 DDTs 的降解率约为 31%, 中性条件下 Fenton 试剂几乎不能降解 DDTs。单独使用 H_2O_2 时, DDTs 不降解。同一 pH 条件下, 4 种氧化剂氧化 DDTs 的降解率由大到小顺序为: 活化过硫酸钠 > 过硫酸钠 > Fenton 试剂 > H_2O_2 。活化过硫酸钠在中性条件下氧化效率高于酸性条件, 主要是由于不同 pH 条件改变了实际 $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 比值所致。而单独使用过硫酸钠的氧化效果显著高于单独使用 H_2O_2 ($P < 0.01$), 说明土壤中存在能

催化过硫酸钠而不能催化 H_2O_2 的物质。本土壤样品中游离氧化铁含量较高(29.18 g/kg, 表 1), 推测可能存在土壤中含铁矿物催化过硫酸钠的机制。有研究^[17]认为 Fenton 试剂在 $pH < 4$ 时才能有效降解污染物, 本研究也发现其中性条件时氧化效率极低。可见相对于 Fenton 试剂, Fe^{2+} 活化过硫酸钠能在更广的 pH 变化范围有效地降解有机污染物。

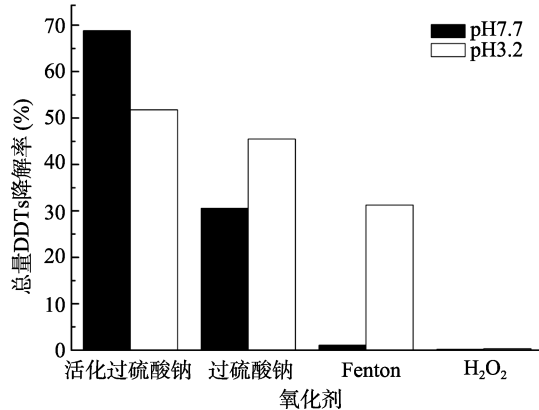


图 1 pH 7.7、3.2 时不同氧化剂氧化 DDTs 的降解率
Fig. 1 DDTs degradation in different oxidant systems at pH 7.7 and 3.2

图 2 是 $Na_2S_2O_8$ 、 H_2O_2 浓度为 0.1 mol/L, 在起始 pH 为 7.7 和 3.2 时, 添加磁铁矿、赤铁矿、菱铁矿和零价铁对 DDTs 降解率的影响。相对于只有过硫酸钠条件(CK), 添加磁铁矿和赤铁矿能显著提高过硫酸钠氧化 DDTs 的降解率($P < 0.01$), 并且添加这两种矿物条件下, 酸性条件时的 DDTs 降解率显著高于中性条件($P < 0.01$)。磁铁矿与赤铁矿是土壤中普遍存在的矿物, 这说明土壤中铁矿物能催化过硫酸钠, 并且酸性条件更有利于土壤铁矿物催化过硫酸钠。前人研究表明 pH 对土壤中 Fe^{2+} 的释放影响较大^[18], H^+ 可促进铁矿物溶出 Fe^{2+} , 进而催化过硫酸钠高效降解有机污染物^[19]。菱铁矿中亚铁含量(FeO 37.9%)远高于磁铁矿(FeO 17.0%)和赤铁矿(FeO 1.5%), 因此菱铁矿在溶液中 Fe^{2+} 溶出量也高于磁铁矿和赤铁矿。而在添加菱铁矿后, DDTs 降解率大大低于对照($P < 0.01$), 说明菱铁矿对 DDTs 氧化去除机制具有抑制作用。这一现象产生的原因可能是因为铁矿物的催化反应主要发生在矿物近表面^[20], 菱铁矿近表面溶液 Fe^{2+} 浓度高于磁铁矿和赤铁矿, 导致菱铁矿矿物近表面溶液 Fe^{2+} 过剩, 过量的 Fe^{2+} 反而会消耗 SO_4^{2-} ^[21](反应 4), 从而使得菱铁矿抑制了过硫酸钠降解 DDTs。而添加零价铁后 DDTs 降解率更低, 进一步说明亚铁含量过高的矿物会抑制过硫酸钠氧化目标污染物。因此控制溶液中活化剂 Fe^{2+} 的量对于减少活化基团的消耗尤

为重要。可以得出 4 种含铁物质催化过硫酸钠降解 DDTs 的能力由大到小顺序为: 磁铁矿~赤铁矿>菱铁矿>零价铁, 并且酸性条件有利于铁矿物有效催化过硫酸钠。

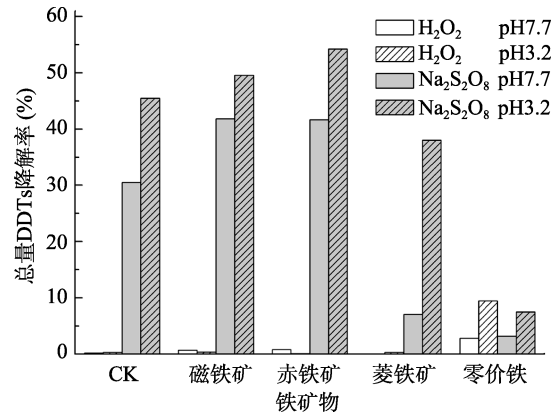


图 2 pH 7.7、3.2 时铁矿物对过硫酸钠和 H_2O_2 (未投加 Fe^{2+}) 降解 DDTs 的影响

Fig. 2 Effects of metal oxides on the reactivity of persulfate and H_2O_2 without Fe^{2+} to degrade DDTs at pH 7.7 and 3.2

与单独使用 H_2O_2 相比, 添加磁铁矿、赤铁矿和菱铁矿后 H_2O_2 氧化 DDTs 的降解率并没有升高, 而酸性条件下添加零价铁后能提高 DDTs 降解率, 说明亚铁含量较低的含铁矿物不能有效地催化 H_2O_2 。

结合图 1 和图 2 可以总结出 pH 对投加 Fe^{2+} 催化过硫酸钠体系的影响主要包括两方面: pH 影响投加 Fe^{2+} 的稳定性, pH 高时 Fe^{2+} 容易絮凝沉淀, 降低了有效 Fe^{2+} 在泥浆体系中的活度; pH 会影响土壤铁矿物中 Fe^{2+} 的溶解速率, pH 低时促进土壤铁矿物中 Fe^{2+} 的溶解, 并且酸性条件有利于 Fe^{2+} 的传质。土壤矿物溶出的 Fe^{2+} 和投加的 Fe^{2+} 二者之和组成溶液中有效 Fe^{2+} 总浓度, 所以不同 pH 会改变溶液中总 Fe^{2+} 浓度, 因而 $Fe^{2+}/Na_2S_2O_8$ 比值也随之改变, 最终影响活化过硫酸钠对 DDTs 的氧化去除效率。

2.2 $Fe^{2+}/Na_2S_2O_8$ 比值及过硫酸钠浓度变化对 DDTs 降解率的影响

图 3 为 0.1 mol/L 浓度的 $Na_2S_2O_8$, 起始 pH 为 7.7、3.2, $Fe^{2+}/Na_2S_2O_8$ 浓度比值由 1/50 ~ 1/4 变化时, 总量 DDTs 氧化去除率变化的情况。在 pH 7.7 和 pH 3.2 条件, 总量 DDTs 降解率一开始都随着 $Fe^{2+}/Na_2S_2O_8$ 比值增加而迅速升高, $Fe^{2+}/Na_2S_2O_8$ 比值达到 1/20 时 DDTs 降解率达到最大值, 总量 DDTs 降解率分别为 79% 和 73%。 $Fe^{2+}/Na_2S_2O_8$ 比值超过 1/20 后, 酸性条件下 DDTs 降解率随 $Fe^{2+}/Na_2S_2O_8$ 比值增加而急剧下降, 而中性条件下 DDTs 降解率基本维持不变。相

同 $Fe^{2+}/Na_2S_2O_8$ 比值条件下,中性条件时的 DDTs 降解率大于酸性条件时的 DDTs 降解率。

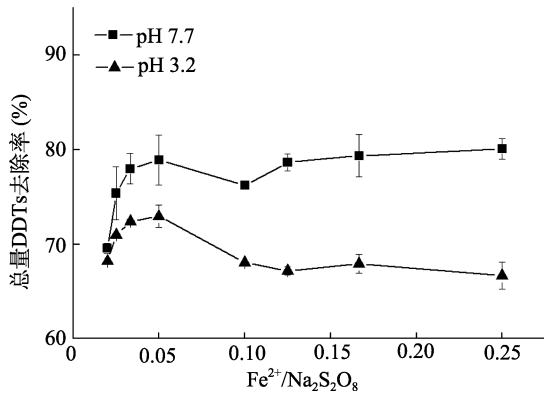


图 3 pH 7.7、3.2, $Fe^{2+}/Na_2S_2O_8$ 变化时 DDT 降解率
Fig. 3 DDT degradation depended on $Fe^{2+}/persulfate$ at pH 7.7 and 3.2

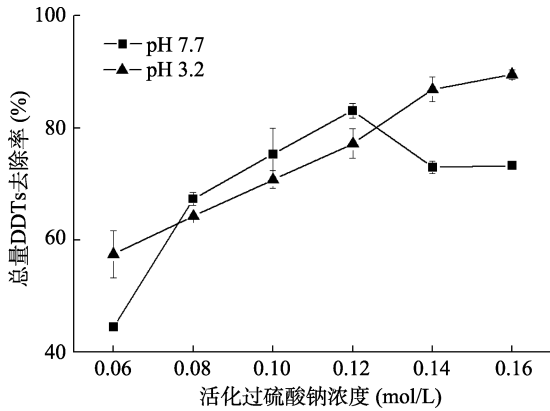


图 4 pH 7.7、3.2, 活化过硫酸钠浓度对降解 DDT 的影响
Fig. 4 Concentration of activated persulfate effect on removing DDT at pH 7.7 and 3.2

$Fe^{2+}/Na_2S_2O_8$ 比值较小时,土壤矿物起到主要的催化作用,酸性条件与中性条件的 DDTs 降解率较为相近。在 DDTs 降解率达到极值之前,随 $Fe^{2+}/Na_2S_2O_8$ 比值增加,中性条件下 DDTs 降解率的增加速率大于酸性条件。这种现象可能是由不同 pH 对应活化反应的活化能不同造成的。Liang 等^[22]指出中性条件时 Fe^{2+} 催化过硫酸钠需要的活化能最少,因此中性条件更易发生活化反应。在 DDTs 降解率达到极值之后,酸性条件下过剩的 Fe^{2+} 反应掉大量的 $SO_4^{\cdot-}$, DDTs 降解率急剧下降。而中性条件时,过剩的 Fe^{2+} 易产生 $Fe(OH)_2$ 沉淀,防止了 Fe^{2+} 消耗 $SO_4^{\cdot-}$ 。25°C 时 $Fe(OH)_2$ 溶度积为 1×10^{-15} ,可以计算得出在 pH 7.7 条件下溶液中可存在的 Fe^{2+} 浓度最大约为 0.004 mol/L,即 Fe^{2+} 浓度 > 0.004 mol/L 时会絮凝产生 $Fe(OH)_2$ 沉淀,使得中性条件时活化过硫酸钠氧化 DDTs 的降解率达到极值后不再升高或降低。

图 4 为 $Fe^{2+}/Na_2S_2O_8 = 1 : 20$,初始 pH 为 7.7 和

3.2 时,不同浓度的过硫酸钠氧化 DDTs 的去除率变化。pH 3.2 时,DDTs 去除率随活化过硫酸钠浓度增加而直线上升。相关研究^[14]也证明随着活化过硫酸钠浓度的增加,目标污染物降解率随之升高。中性条件下活化过硫酸钠氧化 DDTs 的降解率先升高后不再升高,主要是 Fe^{2+} 絮凝沉淀导致的。在 pH 7.7 条件下, Fe^{2+} 活化过硫酸钠可以达到的最高 DDTs 降解率约为 83%,而酸性条件有利于活化过硫酸钠取得更高的 DDTs 降解率。

2.3 不同氧化剂对总量 DDTs 去除率效果的比较

图 5 是 pH 为 3.2,活化过硫酸钠($Na_2S_2O_8/Fe^{2+} = 20/1$)、过硫酸钠、Fenton 试剂($H_2O_2/Fe^{2+} = 20/1$)、 H_2O_2 、双氧化剂($Na_2S_2O_8/H_2O_2/Fe^{2+} = 20 : 20 : 1$)和高锰酸钾浓度在 0.06 ~ 0.16 mol/L 变化时总量 DDTs 降解率的变化情况。 Fe^{2+} 活化过硫酸钠在浓度为 0.16 mol/L 时达到最高,总量 DDTs 降解率约为 90%,显著高于其他氧化剂($P < 0.01$)。单独使用过硫酸钠氧化 DDTs 的降解率呈线性增加,最高降解率约为 67%。

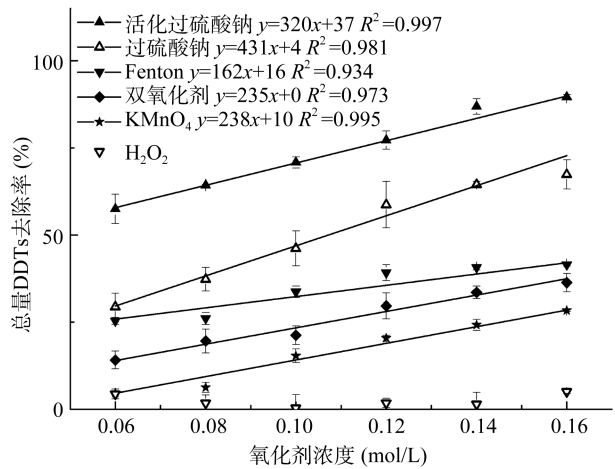
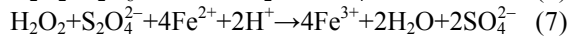
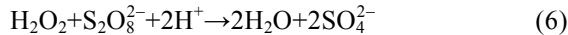
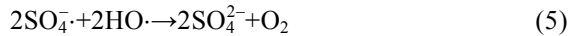


图 5 pH 3.2 条件下不同氧化剂浓度对去除 DDTs 的影响
Fig. 5 Effects of different concentrations of oxidants on removing DDTs at pH 3.2

Fenton 试剂取得的最高 DDTs 降解率只有 41%,低于同等条件下活化过硫酸钠和过硫酸钠的 DDTs 降解率。导致 Fenton 试剂低效的主要原因可能有: Fenton 试剂通常需要更高的铁离子浓度,有研究表明 $Fe^{2+} : H_2O_2$ 浓度比值通常需要达到 1 : 1 或者更高才能使得 Fenton 试剂取得强的氧化性能^[23],但是高浓度的 Fe^{2+} 会使得催化反应更剧烈,自由基的快速产生及消耗会带来内在的不稳定性^[24];此外 $HO\cdot$ 可以被天然水体中存在的碳酸根、磷酸根等无机离子淬灭而失活^[25],从而降低了 Fenton 试剂的效果。单独使用 H_2O_2 时,DDTs 的氧化效率与 H_2O_2 浓度不存在线性关系,高浓度的 H_2O_2 并不能有效地提高 DDTs 降

解率。

双氧化剂按 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20 : 20 : 1$ 浓度比例组成,得到的 DDTs 最高降解率仅为 36%,低于单独使用活化过硫酸钠和 Fenton 试剂氧化效率,类似的研究^[14]也有同样的结论,说明双氧化体系存在复杂的反应。导致双氧化剂去除 DDTs 效率低的主要原因可能有:各氧化剂及催化剂需要优化的配比,才能提高双氧化剂的催化效率^[26]; $\text{HO}\cdot$ 与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 相互反应而消耗自由基(反应 5); 同时也可能是在未生产自由基之前,过硫酸钠与过氧化氢发生氧化还原反应,使得氧化剂自我消耗(反应 6、7)。



高锰酸钾在浓度为 0.16 mol/L 时 DDTs 降解率达到最高,为 30%。相同浓度高锰酸钾氧化 DDTs 的去除率较低,这是由其较低的氧化还原电位及对还原剂的亲性所致的。

在各个浓度水平,对总 DDTs 氧化去除能力从大到小顺序依次为:活化过硫酸钠>过硫酸钠>Fenton 试剂 > 双氧化试剂 > KMnO_4 > H_2O_2 。DDTs 主要吸附

在黏土矿物和有机质上,很难解吸到溶液中^[27],氧化基团需运输到吸附污染物的介质表面才能氧化降解目标污染物。 $\text{HO}\cdot$ 半衰期只有 10^{-10} s 左右^[28],运输距离短,在与 DDTs 反应前可能已经消耗了一大部分。而 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基的半衰期较长(约 4 s, 40°C),使得其接触并氧化污染物机率较大,这也是活化过硫酸钠降解 DDTs 效率高的原因之一。

图 6 是 DDTs 4 种同系物随活化过硫酸钠、过硫酸钠、Fenton 试剂、 H_2O_2 、双氧化剂和 高锰酸钾浓度变化的降解率变化情况。 p,p' -DDT 和 o,p' -DDT 降解率变化趋势与总 DDTs 降解率变化一致, Fe^{2+} 活化过硫酸钠降解 p,p' -DDT, o,p' -DDT 能力明显优于其他氧化剂。活化过硫酸钠在浓度小于 0.11 mol/L 时 p,p' -DDE 降解率为负值,过硫酸钠在试验浓度范围内的 p,p' -DDE 降解率都为负值,在使用双氧化剂时, p,p' -DDE 也大量积累。说明 p,p' -DDE 是 p,p' -DDT 氧化的中间产物,氧化剂氧化能力不足会导致产生的 p,p' -DDE 积累。综合比较 DDTs 同系物,发现仅有活化过硫酸钠对各 DDTs 同系物都具有良好的降解效果。活化过硫酸钠浓度为 0.16 mol/L 时 DDT、DDE

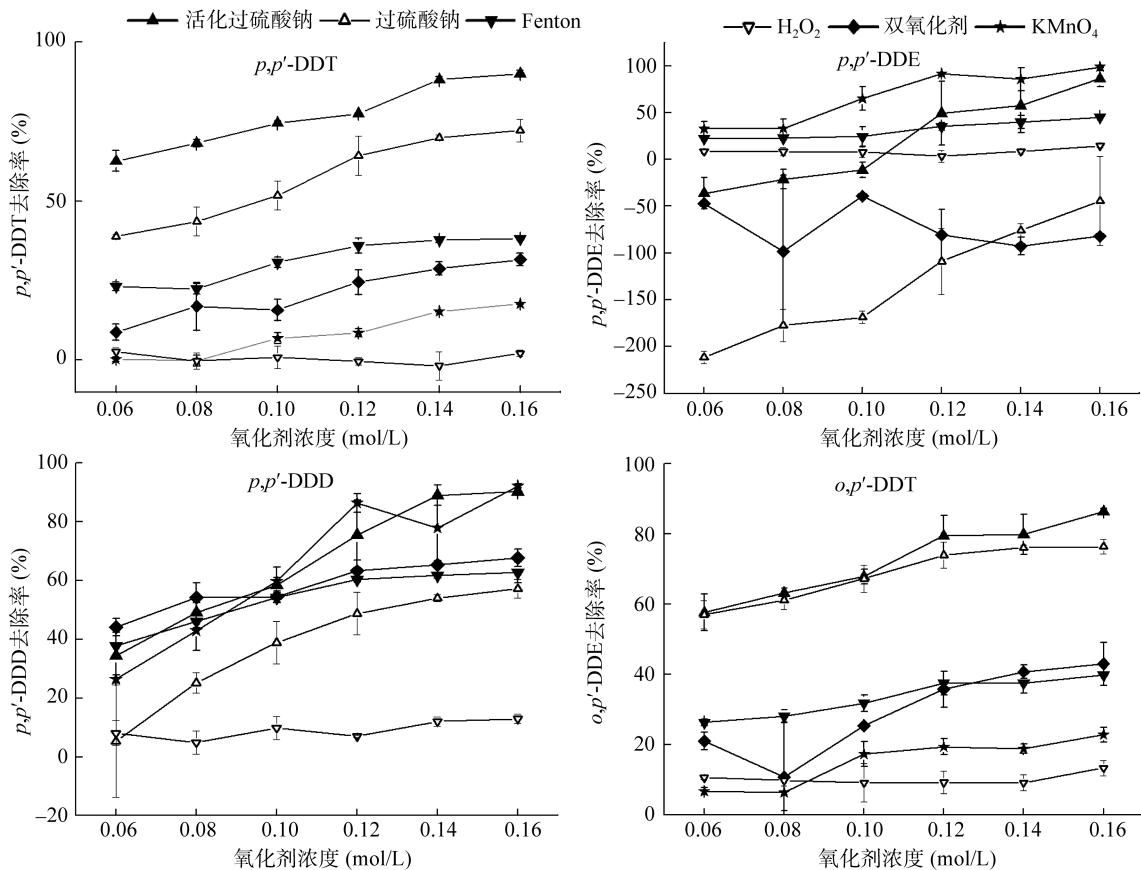


图 6 pH 3.2 条件不同氧化剂浓度对去除 DDTs 同系物的影响

Fig. 6 Effects of different concentrations of oxidants on removing DDTs congeners at pH 3.2

和 DDD 残留浓度分别为 3.77、0.69 和 0.04 mg/kg, 接近美国环境保护局规定的居民区土壤修复目标值 (DDT 1.7 mg/kg、DDE 1.7 mg/kg、DDD 2.4 mg/kg)。

3 结论

(1) 磁铁矿和赤铁矿投加到只含有过硫酸钠的泥浆体系中, 在酸性和中性条件下都能显著提高 DDTs 的降解率 ($P < 0.01$)。pH 3.2 条件时 DDTs 的降解率高于 pH 7.7 条件时的 DDTs 降解率。零价铁和菱铁矿因其二价铁含量较高, 导致矿物近表面 Fe^{2+} 过剩而消耗硫酸根自由基, 进而降低 DDTs 氧化效率。含铁矿物不能提高 H_2O_2 氧化 DDTs 的降解率, 零价铁能促进 H_2O_2 降解 DDTs。

(2) pH 3.2 时, $\text{Fe}^{2+}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的最优值为 1/20, 在此条件下 0.16 mol/L 的活化过硫酸钠反应 24 h 后得到 DDTs 最高降解率约为 90%。

(3) pH 3.2 条件下, 对 DDTs 的降解能力由大到小的顺序为活化过硫酸钠 > 过硫酸钠 > Fenton 试剂 > 双氧化剂 > 高锰酸钾 > H_2O_2 , 得到的最高去除率分别约为: 90%、67%、40%、36%、30% 和 5%。并且活化过硫酸钠对 4 种 DDTs 同系物都能很好地降解。

本研究结果证明 Fe^{2+} 活化过硫酸钠氧化法是一种较为有效的场地修复技术, 对于修复 DDTs 污染场地土壤具有较好的推广和运用潜力。在实地场地应用中, 由于土壤的缓冲能力强, 调节 pH 较为困难, 需要进一步进行在原 pH 条件下催化过硫酸钠降解有机污染物的研究。例如可以使用螯合剂(如 EDTA、柠檬酸等)提高 Fe^{2+} 在中性条件时的可利用性。有机污染物的氧化产物较为复杂, 为进一步降解中间产物, 可以提高活化过硫酸钠的浓度, 或者配合使用氧化还原电位更高的 Fenton 试剂。

参考文献:

- [1] Fu JM, Mai BX, Sheng GY, Zhang G, Wang XM, Peng PA, Xiao XM, Ran R, Cheng FZ, Peng XZ, Wang ZS, Tang UW. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: An overview[J]. *Chemosphere* 2003, 52: 1 411–1 422
- [2] 骆永明. 中国污染场地修复的研究进展、问题与展望[J]. *环境监测管理与技术*, 2011, 23(3): 1–6
- [3] 叶茂, 杨兴伦, 魏海江, 卞永荣, 王芳, 谷成刚, 蒋新. 持久性有机污染场地土壤淋洗法修复研究进展[J]. *土壤学报*, 2012, 49: 803–814
- [4] Yukselen-Aksoy Y, Khodadoust AP, Reddy KR. Destruction of PCB 44 in spiked subsurface soils using activated persulfate oxidation[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2010, 209: 419–427
- [5] Furman OS, Teel AL, Watts RJ. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44: 6 423–6 428
- [6] Siegrist RL, Urynowicz MA, West OR, Crimi ML, Lowe KS. Principles and Practices of *in situ* Chemical Oxidation Using Permanganate[M]. OH: Battelle Press Columbus, 2001: 505
- [7] Ebersson LE, Rees CW. Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1987
- [8] Block PA, Brown RA, Robinso D. Novel activation technologies for sodium persulfate *in situ* Chemical Oxidation[A] // Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds[C]. Columbus, OH: Battelle Press, 2004
- [9] Cao J, Zhang WX, Brown DG, Sethi D. Oxidation of lindane with Fe (II)-activated sodium persulfate[J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25: 221–228
- [10] Dahmani MA, Huang K, Hoag GE. Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (USEPA superfund innovative technology evaluation program) [J]. *Water, Air & Soil Pollution: Focus*, 2006, 6: 127–141
- [11] Crimi ML, Taylor J. Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants[J]. *Soil & Sediment Contamination*, 2007, 16: 29–45
- [12] Tan C, Gao N, Chu W, Li C, Templeton MR. Degradation of diuron by persulfate activated with ferrous ion[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 95: 44–48
- [13] Rastogi A, Al-Abed SR, Dionysiou DD. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 85: 171–179
- [14] Ferrarese E, Andreottola G, Oprea IA. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152: 128–139
- [15] 杨世迎, 杨鑫, 王萍, 良单, 张文义. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展[J]. *现代化工*, 2009, 29(4): 13–19
- [16] Liang CJ, Bruell CJ, Marley MC, Sperry KL. 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: 1 213–1 223
- [17] Liang C, Lai MC. Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation[J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25: 1 071–1 078
- [18] Jugsujinda A, Patrick JrW. Methane and water soluble iron production under controlled soil pH and redox conditions 1[J]. *Communications in Soil Science & Plant Analysis*, 1996, 27: 2 221–2 227
- [19] Liang C, Lee I. *In situ* iron activated persulfate oxidative fluid sparging treatment of TCE contamination—A proof of concept study[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2008, 100: 91–100

- [20] Dalla VR, Nogueira RFP. Oxidation of *p,p'*-DDT and *p,p'*-DDE in highly and long-term contaminated soil using Fenton reaction in a slurry system[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 371: 11–18
- [21] Cao JS, Zhang WX, Brown DG, Sethi D. Oxidation of lindane with Fe(II)-activated sodium persulfate[J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25: 221–228
- [22] Liang CJ, Wang ZS, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. *Chemosphere*, 2007, 66: 106–113
- [23] 刘英艳, 刘勇弟. Fenton 氧化法的类型及特点[J]. *净水技术*, 2005, 24: 51–54
- [24] Watts RJ, Finn DD, Cutler LM, Schmidt JT, Teel AL. Enhanced stability of hydrogen peroxide in the presence of subsurface solids[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2007, 91: 312–326
- [25] Anotai J, Lu MC, Chewprecha P. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes[J]. *Water Research*, 2006, 40: 1 841–1 847
- [26] 黄伟英. 铁矿石催化过氧化氢—过硫酸钠去除地下水中三氯乙烯的研究(博士毕业论文) [D]. 北京: 中国地质大学, 2011
- [27] Wolcott A, Shin YO, Chodan J. Adsorption of DDT by soils, soil fractions, and biological materials[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1970, 18: 1 129–1 133
- [28] Halliwell B, Gutteridge J. *Free Radicals in Biology and Medicine*[M]. 2nd Ed. Oxford: Clarendon Press, 1989: 30–55

Application of Activated Persulfate Oxidation Method in Degradating DDT in Field Contaminated Soil

WEI Hai-jiang^{1,2}, YANG Xing-lun^{1,2}, YE Mao^{1,2}, WANG Jing-ting^{1,2}, BIAN Yong-rong^{1,2},
WANG Fang^{1,2}, GU Cheng-gang^{1,2}, JIANG Xin^{1,2*}

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China*; 2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: This paper evaluated the use of Fe²⁺ activated sodium persulfate oxidation method to remedy DDT-contaminated soil from a typical former organochlorine pesticide field in the Yangtze River Delta. The influence of different factors on the target pollutants removal efficiency was studied, including the initial pH and mineral coupling factor, sodium persulfate/Fe²⁺ concentration ratio factor and oxidant concentration factor. Results showed that the magnetite and hematite, when adding to slurry system with only sodium persulfate, could significantly improve the degradation of DDTs rate ($P < 0.01$) under the acidic and neutral condition, and the DDTs degradation rate at pH 3.2 was higher than when pH was 7.7. Due to high ferrous content of zero-valent iron and siderite, Fe²⁺ concentration nearby mineral surface was excess and Fe²⁺ would react with sulfuric radical, thereby lowering the DDTs oxidation efficiency. The optimal persulfate/Fe²⁺ ratio in this slurry system was found to be 20 : 1 at pH 3.2, while the most effective in degrading DDTs was more than 90% within 24 h. At the same time, results of DDT oxidation by six kinds of oxidants including Fe²⁺ catalyzed sodium persulfate, sodium persulfate, Fenton reagent, hydrogen peroxide, double oxidation reagents (mixture of activated persulfate and hydrogen) and potassium permanganate were compared, and evaluated the advantages and disadvantages of different oxidants. DDTs oxidation efficiency and rates by six oxidants followed degrading sequence of Fe²⁺ catalyzed sodium persulfate > sodium persulfate > Fenton reagent > double oxidation reagents > permanganate > hydrogen peroxide at pH 3.2. This study indicated that the application of activated persulfate oxidation is a feasible method to treat soil contaminated by DDT, which is suitable in remediation applications.

Key words: Persulfate, DDT, Chemical oxidation, Fe²⁺ catalyzed