

洗脱-过硫酸钠氧化联合去除土壤中 PCBs 的研究^①

朱长银^{1,2}, 方国东², 司友斌^{1*}, 周东美²

(1 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008)

摘要:考察了羟丙基-β-环糊精(HPCD)及聚氧乙烯月桂醚(Brij35)洗脱和过硫酸钠(SPS)氧化联合对模拟污染土壤以及场地污染土壤中多氯联苯(PCBs)的去除效果,探讨了洗脱时间、土液比和洗脱剂浓度对土壤中 PCBs 洗脱率和过硫酸钠浓度对洗脱液中 PCBs 降解效率的影响。结果表明:两种洗脱剂都能有效地洗脱模拟污染土壤中的 2,4,4'-三氯联苯(PCB28),在土液比为 1:20, HPCD 和 Brij35 浓度分别为 20 g/L 和 8.0 g/L 时,洗脱 4 h 后,土壤中 PCB28 的洗脱率分别可达 90% 和 79%;用 100 g/L 的 SPS 氧化 24 h 后,PCB28 的最大去除率分别可达 90% 和 92%。将 PCB28 模拟污染土壤洗脱-过硫酸钠氧化的优化条件用于去除场地污染土壤中的 PCBs(总浓度约 1 400 mg/kg),发现 HPCD 和 Brij35 对 PCBs 的总洗脱率分别为 66% 和 53%,SPS 处理后,两种洗脱液中 PCBs(10.6 mg/L)的总降解率分别为 41% 和 52%。由此,洗脱-过硫酸钠氧化法能快速有效去除污染土壤中的 PCBs,为 PCBs 场地污染土壤修复提供了一种新的方法。

关键词:多氯联苯;羟丙基-β-环糊精;聚氧乙烯月桂醚;洗脱;过硫酸钠氧化

中图分类号:X53

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是 21 种持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)中的一类,共有 209 种异构体,一般以其编号来命名,分别为 PCB1 ~ PCB209。在过去的几十年内被大量地应用于变压器、稳压器和电容器的绝缘材料^[1]。伴随着 PCBs 的广泛使用,其环境问题接踵而至。虽然我国只有 10 年左右的 PCBs 生产历史,但部分沿海地区从国外进口了大量电子垃圾,其在拆解过程中 PCBs 的泄露严重污染了当地的土壤^[2]。比如,某电子垃圾拆解区各种环境介质中均检测到了 PCBs 存在^[3]。PCBs 有极高的稳定度,易于溶解于脂肪中,可以通过食物链进入人体,从而对人体产生生殖毒性、皮肤毒性和致癌性等^[4]。

PCBs 污染已成为全球性问题,许多国家都投入很大精力去开发 PCBs 污染的处置技术,一些传统的处理方法包括封存填埋、生物修复、高温焚烧和金属还原等,这些方法能有效隔离或消除 PCBs 对环境的危害,但也存在一些缺点:如封存填埋只能实现 PCBs 在空间上的转移,不能彻底消除其环境风险^[5];生物修复一般只针对低污染的农田土壤,修复周期长且修

复适宜条件不好控制^[6-7];高温焚烧过程中会产生二噁英等致癌物^[8];金属还原只能实现 PCBs 的脱氯,不能彻底矿化 PCBs^[9]。近年来,基于表面活性剂的土壤洗脱技术被广泛用于土壤的异位修复。表面活性剂可以通过形成胶束包裹污染物,增加污染物的溶解度和生物有效性^[10],进而使其有效地被降解或去除。聚氧乙烯月桂醚(polyoxyethylene lauryl ether, Brij35)和羟丙基-β-环糊精(hydroxypropyl-β-cyclodextrin, HPCD)是两种常用的洗脱剂,Brij35 是非离子表面活性剂,相对于其他表面活性剂而言,具有稳定、不易被土壤吸附和易生物降解等优点;HPCD 是 β-环糊精烷基化衍生物,具有外缘亲水、内腔疏水的特性,能够与有机污染物形成主客体包合物,与表面活性剂的增溶机理类似,具有低毒和可生物降解等优点^[11],更重要的是其不存在临界胶束浓度。工程上洗脱的成本主要是洗脱时消耗的大量洗脱剂,为降低成本,洗脱剂会被多次重复利用。因此,洗脱液的处理至关重要,前人在这方面做了大量的工作。如 Lee 等^[10]将溶解有甲苯和 1,2,4-三氯苯的阴离子表面活性剂二苯氧二硫酸溶液注入玻璃柱中,加入丙酮、正己烷和二氯甲

基金项目:国家重点基础研究发展计划项目(2013CB934303)和高校博士点专项科研基金项目(20133418110004)资助。

* 通讯作者(ybsi2002@yahoo.com.cn)

作者简介:朱长银(1990—),男,安徽枞阳人,硕士研究生,主要研究方向为有机污染土壤高级氧化。E-mail: zhucy1990@163.com

烷萃取,5 h 后甲苯和 1,2,4-三氯苯去除率可达 98%。Wan 等^[12]用颗粒活性炭处理含有六氯苯的鼠李糖脂洗脱液,发现 80%~99% 的六氯苯能被活性炭吸附而去除,而鼠李糖脂只被吸附了 8.0%~19%。Zhou 等^[13]用有机膨润土吸附含有多环芳烃的洗脱液,发现多环芳烃的去除率会随着多环芳烃疏水性和表面活性剂亲水性的增强而增大。Lipe 等^[14]用超滤和空气剥离法分离萘、三氯乙烯和表面活性剂烷基二苯醚二磺酸钠的混合液,发现超滤可以浓缩却不能分离污染物和表面活性剂,空气剥离可以分离污染物和表面活性剂,但受表面活性剂的浓度以及表面活性剂和污染物亲疏水性的影响。上述几种方法都能实现洗脱剂的重复利用,但处理成本较高,如溶剂萃取需要消耗大量的有机溶剂,吸附洗脱液中的污染物需要昂贵的吸附材料,超滤或空气剥离有较高的技术要求,而且分离后污染物还要进一步处理,这些处理措施都增加了洗脱剂回收技术应用的难度。因此,发展快速有效环境友好的洗脱液处理技术迫在眉睫。

基于过硫酸盐的高级氧化是近些年发展起来的一种新技术,被广泛应用于土壤与地下水的原位修复^[15]。过硫酸钠(sodium persulfate, SPS)是一种强氧化剂(氧化还原电位 $E^0 = 2.1 \text{ V}$),能直接降解有机污染物;更重要的是,其可以通过光、热和过渡金属离子等方法活化生成硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$),具有更高的氧化还原电位(2.6~3.1 V),能广泛地降解氯酚^[16]、三氯乙烯^[17-18]和 PCBs 等污染物^[19-20]。与 Fenton 试剂不同,SPS 有一些优点如 SPS 能选择性的降解有机污染物、常温下较稳定^[21]和 pH 的适应范围更广^[22-23]。尽管如此,目前有关过硫酸盐的研究大多集中在对水溶液中污染物的降解,有关用 SPS 降解土壤或土壤洗脱液中污染物的报道很少。基于此,本研究将采用洗脱-SPS 氧化的方法来去除土壤中的 PCBs,首先以 PCB28 模拟污染土壤为研究对象,用 HPCD 和 Brij35 两种洗脱剂进行洗脱,然后研究 SPS 对洗脱液中 PCBs 的降解;其次,将模拟污染土壤的优化条件应用于场地污染土壤中 PCBs 的去除,以期最终发展一种快速有效修复 PCBs 污染土壤的技术。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

清洁土壤采自广东,用于模拟污染土壤的制备,PCBs 场地污染土壤采自浙江省某废弃变压器储藏

点。土壤样品过 60 目筛,机械混匀,并储存于棕色广口瓶中。上述两种土壤的理化性质如下:模拟污染土壤,有机质 0.87 g/kg, pH 4.90,黏粒 21.9 g/kg,粉粒 45.0 g/kg,砂粒 33.1 g/kg;场地污染土壤,有机质 7.20 g/kg, pH 5.01,黏粒 16.0 g/kg,粉粒 58.7g/kg,砂粒 25.3 g/kg。

1.2 药品与试剂

PCBs 混标和 PCB28 标样均购自美国 Accu Standard 公司;正己烷(色谱纯),Merck 公司;丙酮(分析纯),南京化学试剂有限公司;羟丙基- β -环糊精(HPCD),西安德立生物化工有限公司;聚氧乙烯月桂醚(Brij35, 分析纯),Alfa Aesar 公司;过硫酸钠(SPS, 分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.3 土壤中 PCBs 的提取、洗脱与分析

1.3.1 模拟污染土壤制备 称取 30 g 清洁土壤于棕色瓶内,加入一定量的 PCB28 丙酮溶液后,继续加入丙酮溶液至淹没土壤,用玻璃棒搅拌均匀,放置在通风橱中使丙酮自然挥发,隔 2 天混匀 1 次,老化 1 周,得到 30 mg/kg 的 PCB28 模拟污染土壤。

1.3.2 土壤中 PCBs 定量分析 模拟污染土壤中的 PCB28 用正己烷/丙酮($v/v = 1:1$)混合溶液超声提取 3 次,提取液经固相萃取柱纯化和浓缩,用气相色谱(GC)测定,添加回收率可达 78.6%~99.7%。场地污染土壤中 PCBs 的定量分析方法同上。

1.3.3 土壤中 PCBs 的洗脱 称取 1.0 g PCB28 模拟污染土壤于 40 ml 带聚四氟乙烯盖子的瓶子中,加入不同浓度的 HPCD/Brij35 溶液,置于恒温振荡箱中(150 r/min, 25℃)。不同洗脱时间提取后,6 000 r/min 条件下离心 15 min,取 2.0 ml 上清液于 8 ml 样品瓶中,加入 2.0 ml 正己烷,振荡提取 1 h,取正己烷层 GC 待测。土壤中 PCBs 洗脱率 = 洗脱液中 PCBs 的含量/土壤中 PCBs 的含量 $\times 100\%$ 。PCBs 场地污染土壤的洗脱方法同上。

1.3.4 PCBs 的分析条件 气相色谱 Agilent 7890A,配备 HP-5 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)和自动进样器, μ -ECD 检测器。色谱条件如下:不分流进样 1.0 μl , N_2 流速 1.0 ml/min,尾吹气流速 30 ml/min,进样口和检测器温度分别为 250℃和 300℃。分析 PCB28 的升温程序为 150℃,保留 2 min,以 15℃/min 速率升温到 280℃;分析 PCBs 的升温程序为初始温度 150℃,保留 2 min,以 7℃/min 速率升温到 280℃,保留 2 min。

1.4 实验方法

洗脱实验:选用 HPCD 和 Brij35 两种洗脱剂,

首先考察洗脱时间对洗脱效率的影响,设置土液比为 1:20, HPCD 浓度为 5.0 g/L 和 20 g/L, Brij35 浓度为 1.0 g/L 和 4.0 g/L,洗脱的时间为 0、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 和 24 h, 确定最佳的洗脱时间;在最佳洗脱时间下,再考察洗脱土液比的影响,土液比分别为 1:5、1:10、1:20 和 1:30;然后考察两种洗脱剂的浓度对洗脱效率的影响,Brij35 浓度为 0、0.1、0.5、1.0、2.0、4.0 和 8.0 g/L, HPCD 浓度分别为 0、1.0、2.0、5.0、10、20 和 40 g/L。

降解实验:用上述优化好的洗脱条件来洗脱 PCBs 污染土壤,之后用不同浓度的过硫酸钠(0、10、20、50、100 和 150 g/L)来氧化洗脱液,反应 24 h 后,GC 分析反应前后 PCBs 浓度的变化。

2 结果与讨论

2.1 洗脱-过硫酸钠氧化去除模拟污染土壤中的 PCB28

2.1.1 洗脱时间对洗脱效率的影响 结果如图 1 所示,可以看出,当洗脱时间在 0.5~4 h 范围内时,洗脱率呈线性增加,如 20 g/L HPCD 处理中,PCB28 的洗脱率迅速从 38% 增加到 90%;4.0 g/L Brij35 处理中,PCB28 的洗脱率从 31% 增加到 66%;相比较,洗脱时间在 4~24 h 时,PCB28 的洗脱效率增加不明显。洗脱剂浓度显著影响洗脱效果,当 HPCD 和 Brij35 的浓度为 5.0 g/L 和 1.0 g/L 时,24 h 内,PCB28 的洗脱率分别为 62% 和 42%;继续增加洗脱剂的浓度至 20 g/L 和 4.0 g/L 时,PCB28 的洗脱率分别为 90% 和 67%。以上结果表明,两种表面活性剂能有效地洗脱 PCB28 模拟污染土壤中的 PCB28,在土液比为 1:20 时,洗脱 4 h 后,洗脱效率变化不大,洗脱达到平衡。随着洗脱剂浓度的增加,洗脱效率显著增加。

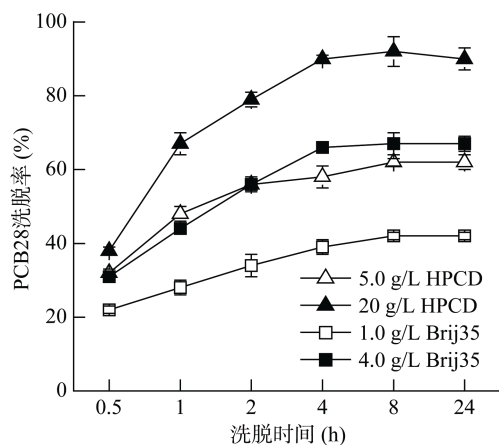


图 1 洗脱时间对 PCB28 洗脱率的影响

Fig. 1 Effects of elution time on PCB28 elution efficiency

2.1.2 土液比对洗脱效率的影响 由图 2 可以看出,对于 Brij35 体系,随着土液比的降低,PCB28 的洗脱率快速增加,当土液比为 1:5 时,1.0 g/L 和 4.0 g/L Brij35 的洗脱率只有 23% 和 35%,当土液比降低至 1:30 时,洗脱率分别可达 56% 和 79%;对 HPCD 体系而言,当土液比为 1:5 时,5.0 g/L 和 20 g/L 的 HPCD 的洗脱率为 22% 和 55%,土液比为 1:20 时,5.0 g/L 和 20 g/L HPCD 的洗脱率迅速增加至 58% 和 90%,继续降低土液比至 1:30,洗脱效率增加趋缓。可能原因是:一方面,土液比降低,有利于土壤颗粒分散均匀,与洗脱剂充分接触,而且当洗脱剂浓度固定时,降低土液比相当于增加了洗脱剂的投加比例^[24];另一方面,土壤中 PCB28 有一部分被土壤有机质紧密吸附,难以解吸到洗脱液中,所以当洗脱效率达到最大时,继续降低土液比不能提高洗脱效率。

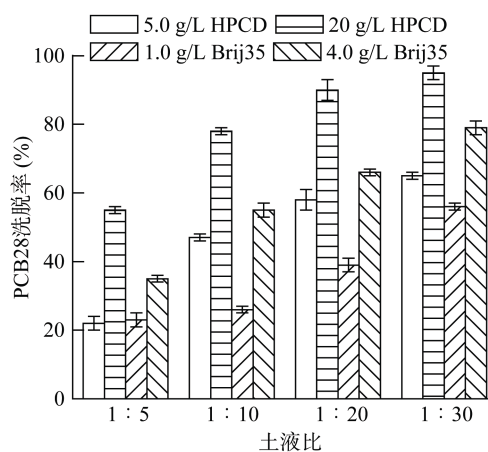


图 2 土液比对洗脱率的影响

Fig. 2 Effects of soil/liquid ratio on PCB28 elution efficiency

2.1.3 洗脱剂浓度对洗脱效率的影响 从图 3 中可以看出,PCB28 的洗脱效率随着 HPCD 和 Brij35 的浓度增加而显著上升,单独的水的洗脱率仅为 8.0%,当 HPCD 和 Brij35 浓度为 1.0 g/L 和 0.1 g/L 时,PCB28 的洗脱率分别为 22% 和 16%,增加洗脱剂的浓度至 20 g/L 和 8.0 g/L,PCB28 的洗脱率分别为 90% 和 79%。然而,继续增加两种洗脱剂的浓度,对 HPCD 体系,洗脱率变化不明显;而 Brij35 体系中,PCB28 的洗脱率继续显著增加。但高浓度 Brij35 会导致在用正己烷提取 PCB28 时产生严重乳化现象,不易分层,不利用对 PCB28 的定量分析,所以实验中没有选择继续增加 Brij35 的浓度来提高洗脱效率。当 HPCD 的浓度为 20 g/L 时,PCB28 洗脱率已达 90%,而与土壤有机质紧密结合的 PCB28 很难洗脱下来,所以继续增加 HPCD 浓度对洗脱率影响不大。

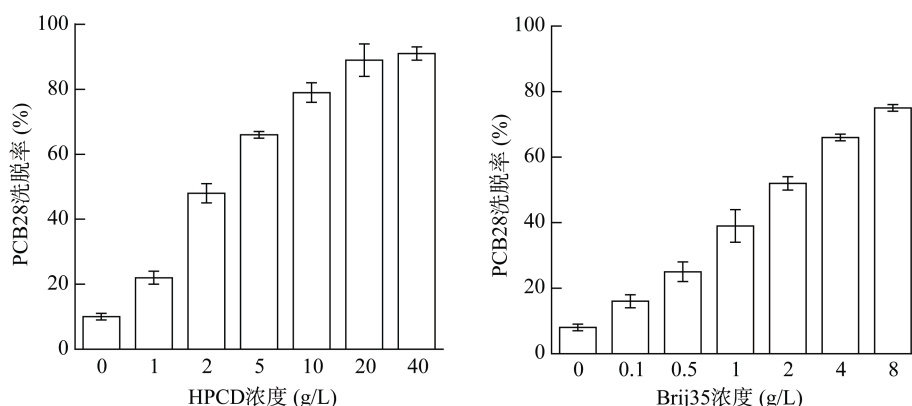


图 3 HPCD 和 Brij35 浓度对洗脱率的影响

Fig. 3 Effects of HPCD and Brij35 concentrations on PCB28 elution efficiency

2.1.4 过硫酸钠对洗脱液中 PCB28 的降解 采用不同浓度的过硫酸钠(SPS)来降解洗脱液中的 PCB28。用 20 g/L HPCD 和 8.0 g/L Brij35 洗脱 PCB28 模拟污染土壤,土液比为 1:20,洗脱 4 h 后,分离并稀释洗脱液,使 PCB28 的最终浓度为 1.5 mg/L。加入不同浓度的 SPS 至稀释后的洗脱液,反应 24 h 后,结果如图 4 所示。可以看出,两种洗脱剂中 PCB28 的降解率都随着 SPS 浓度的增加而增大,当 SPS 浓度为 10 g/L 时, HPCD 和 Brij35 中 PCB28 的去除率分别为 16% 和 25%,增加 SPS 浓度至 100 g/L 时, HPCD 和 Brij35 中 PCB28 的去除率分别为 90% 和 92%;继续增加 SPS 浓度至 150 g/L 时,两种洗脱液中 PCB28 的降解率没有明显变化。当 SPS 的浓度小于 100 g/L 时, HPCD 中 PCB28 的降解率明显低于 Brij35 中的降解率,是因为 HPCD 含有大量的羟基官能团,其与硫酸根自由基有很高的反应活性^[15],会与 PCB28 竞争硫酸根自由基,从而降低了 PCB28 的降解率。

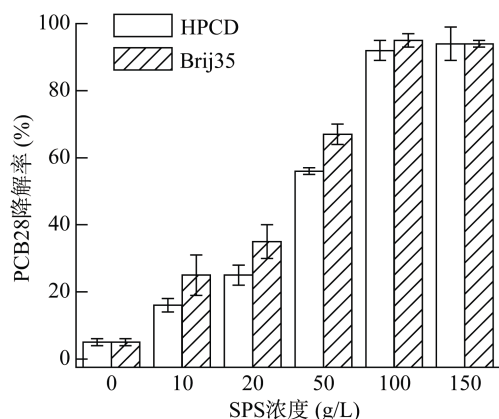


图 4 SPS 浓度对 HPCD 和 Brij35 洗脱液中 PCB28 的降解的影响

Fig. 4 Effects of persulfate concentration on the degradation of PCB28 in HPCD and Brij35 solution

2.2 洗脱-过硫酸钠氧化对场地污染土壤中 PCBs 的去除

2.2.1 场地污染土壤中 PCBs 的种类和浓度 场地污染土壤采自浙江某废旧变压器储藏点,土壤中 PCBs 污染主要来源于拆解变压器过程中绝缘油的泄露,场地污染土壤中 PCBs 的总浓度为 1 403 mg/kg,其中 PCB18 和 PCB28 的浓度分别为 309 和 376 mg/kg,占总 PCBs 的 49%,低氯联苯(二氯、三氯、四氯)占 PCBs 总量的 55%(表 1)。这与中国土壤中 PCBs 同族体浓度分布相似,中国表层土中二氯、三氯、四氯的含量分别为 0.16、0.37 和 0.70 ng/kg,分别占总浓度的 8.9%、21% 和 38%^[25]。中国环境保护行业展览会用地土壤环境质量评价标准中 PCBs 的 A 级限值为 0.2 mg/kg, B 级限值为 1.0 mg/kg,污染土壤中 PCBs 的浓度已经远远超过展览会用地 B 级标准。

2.2.2 PCBs 污染土壤洗脱与 SPS 氧化 采用 20 g/L HPCD 和 8.0 g/L Brij35 分别洗脱 PCBs 污染土壤,土液比为 1:20,洗脱 4 h,结果如表 2 所示。可以看出, HPCD 和 Brij35 对低氯联苯有很好的洗脱效果,洗脱率均在 80% 以上。随着 PCBs 氯原子个数的增加,洗脱率逐渐降低,主要是由于高氯联苯的疏水性高于低氯联苯,与土壤结合更紧密,难以洗脱下来。两种洗脱剂对 PCBs 污染土壤的一次总洗脱率分别为 66% 和 53%, HPCD 的洗脱效果要明显优于 Brij35。HPCD 对低氯联苯的洗脱率远远大于 Brij35,但对于高氯联苯,两者洗脱效率差异不显著。这是由于 HPCD 的洗脱效果与 PCBs 的体积有关, HPCD 的分子体积在 0.262 ~ 0.346 nm³^[26],二氯和三氯联苯的分子体积在 0.376 ~ 0.411 nm³,四氯、五氯、六氯、七氯和八氯联苯的分子体积在 0.446 ~ 0.584 nm³^[27]。高氯联苯的较大分子体积使其不能与 HPCD 的空腔匹配,因此在 HPCD 洗脱过程中洗脱率较低。

表 1 场地污染土中 PCBs 的种类和浓度
Table 1 Concentration of PCBs in contaminated soils

编号	含氯数	同系物	浓度(mg/kg)	编号	含氯数	同系物	浓度(mg/kg)
1	2	PCB8	77.1	11	5	PCB126	13.2
2	3	PCB18	309	12	6	PCB128	9.22
3	3	PCB28	376	13	6	PCB138	17.3
4	4	PCB44	81.3	14	6	PCB153	4.12
5	4	PCB52	86.2	15	7	PCB170	4.32
6	4	PCB66	110	16	7	PCB180	4.20
7	4	PCB77	27.1	17	7	PCB187	16.2
8	5	PCB101	94.2	18	8	PCB195	26.4
9	5	PCB105	23.1	19	9	PCB206	43.9
10	5	PCB118	6.31	20	10	PCB209	76.4
PCBs 总浓度 (mg/kg)				1 403			

用 100 g/L SPS 氧化稀释后的洗脱液,其反应液中最终 PCBs 的浓度为 10.6 mg/L, PCBs 的降解如表 2 所示。可以看出,反应 24 h 后,SPS 对 HPCD 和 Brij35 体系中 PCBs 的总降解率分别为 41% 和 52%。在 HPCD 体系中,PCB8 的降解率可以达到 83%;而在 Brij35 体系中 PCB28 的降解率最大,可

达 86%。HPCD 体系中 PCBs 的总降解率要显著地小于 Brij35 体系,且两种洗脱液中高氯联苯的降解率差异较大,可能原因是 HPCD 含有羟基较多,对硫酸根自由基有较强的淬灭作用,能与 PCBs 产生竞争反应,而低氯联苯比高氯联苯易于降解,洗脱剂对其影响不大。

表 2 HPCD 和 Brij35 对实际污染土壤中 PCBs 的洗脱与 SPS 降解
Table 2 Elution and degradation of PCBs by combined HPCD and Brij35 with SPS

PCBs 同系物	HPCD (20 g/L)		Brij35(8.0 g/L)	
	洗脱率(%)	降解率(%)	洗脱率(%)	降解率(%)
PCB-8	85.2 ± 0.9	83.1 ± 1.2	61.8 ± 1.2	52.1 ± 1.3
PCB-18	80.9 ± 2.1	34.9 ± 2.1	63.6 ± 1.9	20.7 ± 1.6
PCB-28	79.8 ± 1.1	61.9 ± 0.9	67.2 ± 1.1	85.4 ± 1.1
PCB-44	82.3 ± 3.0	34.1 ± 3.2	64.8 ± 3.8	53.8 ± 0.8
PCB-52	65.1 ± 1.95	31.8 ± 1.2	53.2 ± 6.1	63.3 ± 3.1
PCB-66	34.8 ± 0.98	28.2 ± 2.1	28.3 ± 1.9	46.1 ± 2.2
PCB-77	62.3 ± 3.1	25.9 ± 0.9	55.1 ± 1.3	74.9 ± 1.3
PCB-101	55.4 ± 2.2	27.8 ± 2.9	42.7 ± 1.4	50.8 ± 4.7
PCB-105	23.8 ± 1.1	27.2 ± 1.1	23.2 ± 0.9	39.2 ± 1.3
PCB-118	37.6 ± 2.97	30.9 ± 2.2	31.6 ± 1.2	42.2 ± 2.4
PCB-126	29.2 ± 4.1	25.2 ± 1.3	26.2 ± 1.9	38.1 ± 0.9
PCB-128	25.4 ± 2.1	26.1 ± 2.2	15.3 ± 1.3	39.4 ± 2.6
PCB-138	21.2 ± 1.2	21.8 ± 0.9	21.2 ± 1.4	41.8 ± 2.2
PCB-153	30.2 ± 1.1	26.2 ± 1.1	19.8 ± 1.9	38.3 ± 1.4
PCB-170	28.1 ± 1.9	27.8 ± 1.3	22.1 ± 1.2	41.3 ± 1.2
PCB-180	32.8 ± 1.1	22.2 ± 1.4	21.3 ± 2.9	37.8 ± 1.6
PCB-187	25.7 ± 1.2	19.2 ± 1.2	18.3 ± 2.1	31.3 ± 1.2
PCB-195	30.8 ± 2.2	15.6 ± 0.95	21.2 ± 0.9	32.3 ± 2.2
PCB-206	32.2 ± 1.3	16.3 ± 2.1	31.8 ± 1.2	32.3 ± 1.4
PCB-209	30.3 ± 1.2	16.9 ± 1.2	21.2 ± 2.1	36.4 ± 1.3
总效率	66.2 ± 3.1	41.3 ± 2.9	53.4 ± 2.8	51.8 ± 1.7

HPCD 对场地污染土壤中 PCBs 的洗脱效果要优于 Brij35, 但 HPCD 洗脱液中 PCBs 的降解要低于 Brij35。在实际的场地污染修复中, 可以通过多次洗脱来增加污染土壤的修复效果, 在洗脱液的处理过程中可以通过优化 SPS 的反应条件, 比如升高温度、延长反应时间、添加活化剂等方法来提高 SPS 对洗脱液的处理能力。

3 结论

1) HPCD 和 Brij35 对模拟污染土壤中的 PCB28 有很好的洗脱效果, 最佳洗脱条件为: 土液比 1:20, 20 g/L 的 HPCD 和 8.0 g/L 的 Brij35, 洗脱时间 4 h, 土壤中 PCB28 的洗脱率最高可达 90% 和 79%; 用 100 g/L 过硫酸钠氧化 24 h 后, PCB28 的降解率分别可达 90% 和 92%。

2) 用模拟污染土壤的优化条件来洗脱和降解场地污染土壤中的 PCBs, HPCD 和 Brij35 对场地污染土壤中 PCBs 的总洗脱率分别为 66% 和 53%, 100 g/L 过硫酸钠对 HPCD 和 Brij35 中的 PCBs 的总降解率分别为 41% 和 52%。

3) 本研究发展了一种快速有效去除土壤中 PCBs 的方法, 为 PCBs 场地污染修复提供了一种新的思路。

参考文献:

- [1] 任仁. 《斯德哥尔摩公约》禁用的 12 种持久性有机污染物[J]. 大学化学, 2003, 18(3): 37–41
- [2] 李英明, 江桂斌, 王亚韡, 王璞, 张庆华. 电子垃圾拆解地大气中二噁英、多氯联苯、多溴联苯醚的污染水平及相分配规律[J]. 科学通报, 2008, 53(2): 165–171
- [3] 杨彦, 王宗庆, 王琼, 赵洁, 于云江, 李定龙. 电子垃圾拆解场多环境介质多氯联苯(PCBs)污染特征及风险评估[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(1): 133–144
- [4] 许承敏, 俞苏霞, 蒋世熙, 吴南翔, 张幸. 某固废拆解基地母乳中多氯联苯含量及其婴儿的暴露风险[J]. 卫生研究, 2006, 35(5): 604–607
- [5] 吴水平, 印红玲, 刘碧莲, 王新红, 洪丽玉. 废弃电容器封存点及旧工业场地多氯联苯的污染特征[J]. 环境科学, 2011, 32(11): 3 277–3 283
- [6] 李秀芬, 滕应, 骆永明, 李振高, 攀澄, 张满云, 宋静. 多氯联苯污染土壤的紫云英-根瘤菌联合修复效应[J]. 土壤, 2013, 45(1): 105–110
- [7] Passatore L, Rossetti S, Juwarkar AA, Massacci A. Phytoremediation and bioremediation of polychlorinated biphenyls(PCBs): State of knowledge and research perspectives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 189–202
- [8] 蒋可, 李灵军, 陈宇东, 金军, 张岱辉. 销毁含多氯联苯废弃物焚烧炉的二噁英、类二噁英和多氯联苯排放[J]. 环境科学进展, 1999, 7(1): 45–49
- [9] Grittini C, Malcomson M, Fernando Q, Korte N. Rapid dechlorination of polychlorinated biphenyls on the surface of a Pd/Fe bimetallic system[J]. Environment Science and Technology, 1995, 29(11): 2 898–2 900
- [10] Lee DH, Cody RD, Kim DJ. Surfactant recycling by solvent extraction in surfactant-aided remediation[J]. Separation and Purification Technology, 2002, 27: 77–82
- [11] 叶茂, 孙明明, 王利, 王静婷, 魏海江, 杨兴伦, 蒋新. 花生油与羟丙基环糊精对有机氯农药污染场地土壤异位增效淋洗修复研究[J]. 土壤, 2013, 45(5): 918–927
- [12] Wan JZ, Chai L, Lu XH, Lin YS, Zhang ST. Remediation of hexachlorobenzene contaminated soils by rhamnolipid enhanced soil washing coupled with activated carbon selective adsorption[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 189: 458–464
- [13] Zhou WJ, Wang XH, Chen CP, Zhu LZ. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from surfactant solutions by selective sorption with organo-bentonite[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 233: 251–257
- [14] Lipe KM, Sabatini DA, Hasegawa MA, Harwell JH. Micellar-enhanced ultrafiltration and air stripping for surfactant-contaminant separation and surfactant reuse[J]. Ground Water Monitoring and Remediation, 1996, 16: 85–92
- [15] Tsitonaki A, Petri B, Crimi M, Mosbæk, Siegrist RL, Bjerg PL. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review[J]. Environment Science and Technology, 2010, 40: 55–91
- [16] Zhao JY, Zhang YB, Quan X, Chen S. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radical generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 71: 302–307
- [17] Liang CJ, Bruell CJ, Marley MC, Sperry KL. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. Chemosphere, 2004, 55: 1 213–1 223
- [18] Liang CJ, Bruell CJ, Marley MC, Sperry KL. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. Activated by chelated ferrous ion[J]. Chemosphere, 2004, 55: 1 225–1 233
- [19] Fang GD, Gao J, Dionysiou DD, Liu C, Zhou DM. Activation of persulfate by quinones: free radical reactions and implication for the degradation of PCBs[J]. Environment Science and Technology, 2013, 47: 4 605–4 611
- [20] Fang GD, Dionysiou DD, Zhou DM, Wang Y, Zhu XD, Fan JX, Cang L, Wang YJ. Transformation of polychlorinated biphenyls by persulfate at ambient temperature[J]. Chemosphere, 2013, 90: 1 573–1 580
- [21] 魏海江, 杨兴伦, 叶茂, 王静婷, 卞永荣, 王芳, 谷成刚, 蒋新. 活化过硫酸钠氧化法修复 DDTs 污染场地土壤研究[J]. 土壤, 2014, 46(3): 504–511
- [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] Furman OS, Teel AL, Watts RJ. Mechanism of base activation of persulfate[J]. *Environment Science and Technology*, 2010, 44: 6 423–6 428
- [24] 叶茂. 有机氯农药类污染场地土壤增效洗脱技术与设备研究[D]. 南京：中国科学院南京土壤研究所, 2013
- [25] 张志. 中国大气和土壤中多氯联苯空间分布特征及规律研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学, 2010
- [26] Wang XJ, Brusseu ML. Solubilization of some low-polarity organic compounds by hydroxypropyl- β -cyclodextrin[J]. *Environment Science and Technology*, 1993, 27: 2 821–2 825
- [27] Wang Y, Zhang H, Zhang JH, Lu C, Huang QQ, Wu J, Liu F. Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192: 35–42

Combination of Elution and Persulfate Oxidation for the Removal of PCBs from Soils

ZHU Chang-yin^{1,2}, FANG Guo-dong², SI You-bin^{1*}, ZHOU Dong-mei²

(1 *School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China*; 2 *Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

Abstract: This paper investigated the removal of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the simulated and site contaminated soils with the combined method of elution with hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD) and polyoxyethylene lauryl ether (Brij35) and sodium persulfate (SPS) oxidation. The effects of elution time, soil/liquid ratio and eluent concentration on the elution efficiency of PCBs from the soil as well as the effect of SPS concentration on the degradation of PCBs in elution were examined. Results indicated that 90% and 79% of PCB28 was eluted from simulate contaminated soil with soil/liquid ratio of 1 : 20, elution time of 4 h, and 20 g/L of HPCD and 8.0 g/L of Brij35, respectively. After that, the elution was oxidized by persulfate for 24 h and 90% and 92% of PCB28 were degraded by 100 g/L SPS in HPCD and Brij35 elutions, respectively. Furthermore, HPCD or Brij35 elution combined with persulfate oxidation processes was also applied for the removal of PCBs in site contaminated soils, which contained approximately 1400 mg/kg of PCBs. The results indicated that 66% and 53% of PCBs were removed from the soils with the optimum conditions. Similarly, persulfate also exhibited excellent ability to degrade PCBs in HPCD and Brij35 elutions, and about 41% and 52% of 10.6 mg/L PCBs were degraded in the presence of 100 g/L persulfate within 24 h. This study developed an efficiently method for the removal of PCBs from soils, and provided a new strategy for the remediation of PCBs contaminated soils.

Key words: Polychlorinated biphenyls; HPCD; Brij35; Elution; Sodium persulfate oxidation