

微纳铁活化过硫酸钠降解污染土壤中 DDTs 的效果研究^①吴文慧^{1,2}, 朱长银², 施维林^{1*}, 方国东^{2*}, 周东美²

(1 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏苏州 215009; 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: 作为典型的持久性有机污染物, DDTs 尽管已被禁止使用, 但由于其稳定的结构, 土壤中仍然残留大量的 DDTs, 亟需开发快速高效的 DDTs 降解技术。基于此, 本文研究了微米尺寸具有纳米单元的铁粉(微纳铁, micro/nano-Fe⁰)活化过硫酸钠(sodium persulfate, PS)降解场地污染土壤中 DDTs 的效果, 并考察了微纳铁负载量、过硫酸钠浓度、反应时间及氧化-洗脱耦合对 DDTs 去除效率的影响。研究结果表明: 微纳铁能有效活化 PS 降解土壤中的 DDTs, 在 PS 浓度为 100 mmol/L 时, DDTs 的降解率随着微纳铁负载量增加而增加, 当微纳铁升高到 44.8 g/L 时, p,p'-DDT 和 o,p'-DDT 的降解率高达 92.2% 和 95.1%。洗脱-氧化耦合实验中, 3 种表面活性剂 Tween80、Brij35 和 SDBS, 其中 Brij35 土壤洗脱液中 DDTs 的降解效率最高, 微纳铁和 PS 的摩尔比为 4:1 时, 对 DDTs 有最佳的降解效果。以上研究结果为 DDTs 的去除提供了一种新的途径, 也为其他有机污染场地的修复提供了一类新技术。

关键词: 微纳铁; 活化; 过硫酸盐; 降解; DDTs

中图分类号: X53 **文献标识码:** A

作为典型的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs), DDTs(2,2-bis(4-Chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane, 双对氯苯基三氯乙烷, 滴滴涕)具有稳定的化学结构, 在环境中不易降解、极性弱、具有憎水亲脂性, 其一般包括 DDT 及其一系列代谢产物, 如 p,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDE、o,p'-DDT、o,p'-DDD 和 o,p'-DDE^[1]。DDTs 可通过食物链或经口皮进入人体, 由于其辛醇-水分配系数很高, 因此极易在脂肪中富集, 且很难降解^[1]。另外, DDTs 具有三致作用的高毒性, 因此 DDTs 作为有机氯农药是首批列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》的 12 种 POPs 之一^[2-3]。我国从 1983 年开始停止生产 DDTs, 但环境中依然存在大量的 DDTs, 而作为所有污染物的汇, 土壤中残留了大量的 DDTs, 由于 DDTs 半衰期较长, 表层土壤中降解 90% 需要 1.5 ~ 2 a, 与土壤结合的 DDTs 半衰期高达 5 ~ 8 a, 降解 90% 需要 25 ~ 40 a, 一些地区残留量仍处于较高水平^[4]。

目前针对有机氯农药的修复方法主要有固化/稳定化技术、热脱附技术、土壤洗脱技术和生物修复技术等^[4-6]。但这些修复技术在大规模使用时, 具有一

定的局限性, 如固化/稳定化处理过程会占用大量土地, 处理后仍存在一定的环境生态风险; 热脱附在使土壤加热到目标温度时需要消耗大量能量并且处理过程中土壤中的有机污染物会大量解吸, 对周围环境存在一定的环境风险; 而生物修复被认为是最为简单有效、成本低廉的 DDTs 污染修复技术, 但一般只用于处理低污染的农田土壤, 且生物修复容易受到溶解氧、水分、温度、光照以及营养成分的影响^[7]。另外土壤中 DDTs 的生物降解只能实现其还原脱氯, 生成结构更加稳定的 DDD 和 DDE, 其在土壤中更难降解。

自 20 世纪 80 年代以来, 零价金属被广泛用于含氯有机物污染物的脱氯降解, 其中零价铁由于其来源丰富和价格低廉是被最广泛应用的零价金属之一^[9-11]。但零价金属降解含氯有机物时与生物修复一样存在只能使其还原脱氯, 不能彻底矿化污染物的问题, 如 Sayles 等^[12]用零价铁降解土壤中的 DDTs, 发现反应 20 d 后, DDTs 降解完全, 但积累了大量的 DDD。而高级氧化技术则被人们普遍认为是彻底矿化有机污染物的有效方法, 其中基于活化过硫酸盐的高级氧化技术现已被广泛地应用于土壤与地下水的

①基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2013CB934303)、江苏省自然科学基金项目(BK20141047)、江苏省环保科技课题(2015011)、国家自然科学基金项目(31570515, 21307141)、苏州市科技支撑计划项目(SS201421, SS201523)和苏州市环保科技项目(2015-3)资助。

* 通讯作者(weilin-shi@163.com; gdfang@issas.ac.cn)

作者简介: 吴文慧(1991—), 女, 江苏盐城人, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废物资源化技术。E-mail: rachelwwh@163.com

修复^[13]。过硫酸盐具有较高的氧化还原电位(2.0 V)不仅可以直接降解有机污染物,而且可以通过加热、光照、过渡金属、碱等方法活化过硫酸盐产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^\cdot$),其氧化电位为 2.6 ~ 3.1 V,能间接地降解污染物。在众多的活化方式中,基于亚铁离子(Fe^{2+})活化是最常用的方法之一,被广泛用于不同类型有机污染物的降解,如林丹^[14]、甲基叔丁基醚^[15]、敌草隆^[16]、苯胺^[17]等。

尽管如此,铁离子均相活化过硫酸盐的缺陷是体系中过量的铁离子也会消耗自由基,从而影响污染物的降解效率。如在 Fe^{2+} 活化过硫酸盐体系中,反应初始时过量的 Fe^{2+} 易于 $\text{SO}_4^\cdot$ 发生猝灭反应,同时自身转化为 Fe^{3+} ,体系中铁离子将以 Fe^{3+} 的形式积累,但 Fe^{3+} 活化 PS 效率较低,导致污染物降解不完全。因此,要使反应能够持续进行必须保持适宜浓度的 Fe^{2+} 。基于此,一些研究采用零价铁作为 Fe^{2+} 的来源^[18-19],通过非均相体系来提高 PS 的活化效率。纳米零价铁(nano- Fe^0)由于其具有高比表面积和反应活性能够更加快速有效地活化过硫酸钠降解污染物。nano- Fe^0 能高效的活化 PS 降解 DDTs,但 nano- Fe^0 价格较高。近期,中科院合肥固体物理研究所的康升红等,通过球磨的方法制备得到一种微米尺寸具有纳米结构单元的微纳铁(micro/nano- Fe^0),这种铁是长 2.0 ~ 5.0 μm ,厚度为 35 ~ 55 nm 的片状结构,进一步研究发现这种微纳铁能有效地还原降解 DDTs,更重要的是其合成成本仅为 50 元/kg,远低于商品化的纳米铁(~ 5 000 元/kg)^[20]。土壤中有有机污染物的生物有效性是影响其降解的重要因素,实际的场地污染物土壤中,由于有机污染物的老化作用,大部分会与土壤有机质和矿物等结合,这就大大降低了微纳铁活化 PS 体系降解 DDTs 的效果^[21]。因此针对实际场地污染物土壤中 DDTs 的有效性较低问题,本实验采用了目前被广泛应用于土壤修复中的土壤洗脱技术,耦合微纳铁活化 PS 来去除土壤中的 DDTs。基于此,本文系统考察了微纳铁活化 PS 降解 DDTs 的效果,并研究了微纳铁负载量、PS 浓度等对 DDTs 降解效果的影响,并开发了基于洗脱-氧化耦合去除 DDTs 的方法,以期对 DDTs 污染土壤的修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

DDTs 污染土壤采自江苏吴江某废弃 DDTs 农药生产场地。采集 0 ~ 20 cm 表层污染土壤,室内避光自然风干,研磨后过 60 目筛,污染土中有机质含量

为 10.2 g/kg,砂粒含量为 79 g/kg,粉粒含量为 532 g/kg,黏粒含量为 388 g/kg, pH 为 6.73。对土壤中 DDTs 的浓度进行了测定,DDTs 总量为 296 mg/L,具体分别为 p,p'-DDT 47.2 mg/L, o,p'-DDT 123 mg/L, p,p'-DDD 1.6 mg/L, p,p'-DDE 48.2 mg/L, o,p'-DDE 76.1 mg/L。

1.2 药品与试剂

DDTs 标样(p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, o,p'-DDT, o,p'-DDD, o,p'-DDE),均购自 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司,纯度 98.5%;正己烷为色谱纯,购自 Burdick 公司;微纳铁由中科院合肥固体物理所提供,尺寸为长 2.0 ~ 5.0 μm ,厚度为 35 ~ 55 nm 的片状结构,比表面积为 16 m^2/g ;Brij35(聚氧乙烯月桂醚)购自 Alfa Aesar;Tween80(聚氧乙烯山梨醇酐单油酸酯)购自上海强顺化学试剂有限公司;过硫酸钠(PS)、十二烷基苯磺酸(dodecyl benzenesulfonic acid)、乙二胺二乙酸(ethylenediamine diacetate)、柠檬酸、七水合硫酸亚铁、氢氧化钠、双氧水(含量 30%)、浓硫酸、碘化钾、乙酸钠、邻二氮菲、硫酸亚铁铵、丙酮等均为分析纯,浓硫酸为优级纯。

1.3 试验方法

1.3.1 反应物浓度对土壤中 DDTs 降解的影响 称取 1.0 g DDTs 污染土壤于 20 ml 玻璃瓶中,投加 0.224 g 微纳铁,PS 初始浓度设置为 50、100、200、400 mmol/L,溶液初始 pH 为 3.0,反应总体积为 10 ml。置于 30℃、200 r/min 恒温振荡箱反应 7 d,分别在不同时间取样,利用气相色谱(GC)测定 DDTs 的浓度。

称取 1.0 g DDTs 污染土壤于 20 ml 玻璃瓶中,分别投加 0.056、0.112、0.224、0.448 g 微纳铁,PS 初始浓度为 100 mmol/L,溶液初始 pH 为 3.0,反应总体积为 10 ml,微纳铁的负载量为 5.6 ~ 44.8 g/L,30℃、200 r/min 恒温振荡反应 7 d,分别在不同时间取样,使用 GC 分析 DDTs 的浓度。

1.3.2 微纳铁活化过硫酸钠对土壤中 DDTs 的降解动力学 称取 1.0 g DDT 污染土壤于 20 ml 玻璃瓶中,PS 初始浓度为 100 mmol/L,投加 0.224 g 微纳铁,继续加超纯水和 PS 溶液至 10 ml,溶液初始 pH 为 3.0。置于 30℃、200 r/min 的恒温振荡箱中反应 7 d,分别在不同时间取样,使用 GC 分析 DDTs 的浓度。

1.3.3 微纳铁活化过硫酸钠对土壤洗脱液中 DDTs 的降解 称取 1.0 g DDTs 污染土壤,分别加入 10 ml 5.0 g/L 的 Tween80、Brij35 和 SDS 表面活性剂,30℃、200 r/min 恒温振荡 1 h,离心取上层澄清液。取 1.0 ml 洗脱液于 20 ml 玻璃瓶中,分别加入微纳铁和 PS,

微纳铁投加量分别为 0.056、0.112、0.224 和 0.448 g, PS 初始浓度为 100 mmol/L, 溶液初始 pH 为 3.0, 反应总体积为 10 ml。30 °C、200 r/min 恒温振荡反应 24 h 后取样, 利用 GC 分析反应前后 DDTs 的浓度。

1.4 分析方法

1.4.1 污染土壤中 DDTs 的提取 反应在 20 ml 的离心瓶中进行, 反应结束后进行离心, 去除上层清液, 然后加入 10 ml 1:1(v/v)的正己烷/丙酮溶液, 超声 30 min 后离心, 取上层溶液过滤后再加正己烷稀释后待使用 GC 进行测定, DDTs 的回收率为 80%~105%。

1.4.2 土壤中 DDTs 及产物的分析条件 提取的 DDTs 测定时采取分流进样, 分流比为 4:1, N₂ 流速 1 ml/min, 进样口温度 215 °C, 检测器温度 300 °C, 升温程序: 初始温度 60 °C, 保持 1 min, 以 30 °C/min 的速度上升至 190 °C, 保持 1 min, 再以 5 °C/min 的速度上升至 250 °C, 保持 2 min, 总运行时间 20.3 min。由于 DDT 在高温时易分解, 进样口温度不宜设置过高; 衬管中的杂质在高温下会促进 DDT 分解, 宜定期更换衬管, DDD、DDE 测定方法与 DDT 一致。

2 结果与讨论

2.1 PS 浓度以及微纳铁负载量对土壤中 DDTs 降解的影响

2.1.1 PS 浓度对土壤中 DDTs 降解的影响 PS 浓度对土壤中 DDTs 降解的影响结果如图 1 所示。单独的微纳铁对 DDTs 的降解率仅为约 10%; 但在微纳铁活化 PS 体系中, p,p'-DDT、o,p'-DDT 和 p,p'-DDE 的降解率随着 PS 浓度的增加逐渐增加, 当 PS 浓度达到 200 mmol/L 时, 3 种 DDTs 的降解率可达约 15%, 进一步增加 PS 浓度至 400 mmol/L, DDTs 的降解率

没有显著地增加($P>0.05$)。以上结果说明增加 PS 浓度有利于 DDTs 的降解, 但过量的 PS 不利于 DDTs 的降解, 主要原因可能是微纳铁的负载量没有优化到最佳, 微纳铁的表面活性位点是限制活化的主要因素, 在所有活性位点被 PS 占据时, 继续增加 PS 浓度不会增加活化和降解 DDTs 的效率, 因此, 在本试验的反应条件下, PS 浓度没有显著地影响 DDTs 的降解率。

2.1.2 微纳铁负载量对土壤中 DDTs 降解的影响 微纳铁负载量对活化 PS 降解 DDTs 的影响结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, p,p'-DDT 和 o,p'-DDT 的降解率随着微纳铁负载量的增加而增加, 特别是当微纳铁增加至 44.8 g/L 时, p,p'-DDT 和 o,p'-DDT 的降解率分别为 81.8% 和 84.5%; 在微纳铁为 5.6~22.4 g/L 时, p,p'-DDE 的降解率只有 10%, 且随着微纳铁负载量的增加, p,p'-DDE 降解率变化不显著($P=0.334$), 但当微纳铁增加至 44.8 g/L 时, p,p'-DDE 浓度反而增加了 30%。主要原因是 p,p'-DDE 是 p,p'-DDT 的脱氯产物, 在铁负载量较低的情况下,

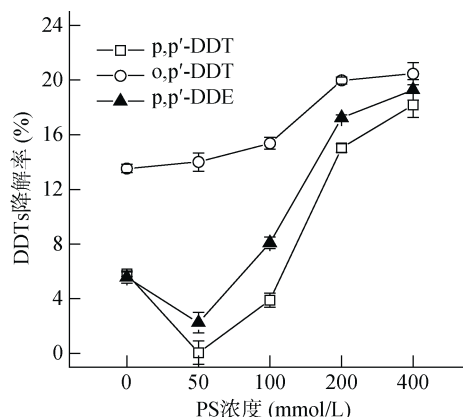


图 1 PS 浓度对 DDTs 降解的影响

Fig. 1 Effects of PS concentration on degradation of DDTs

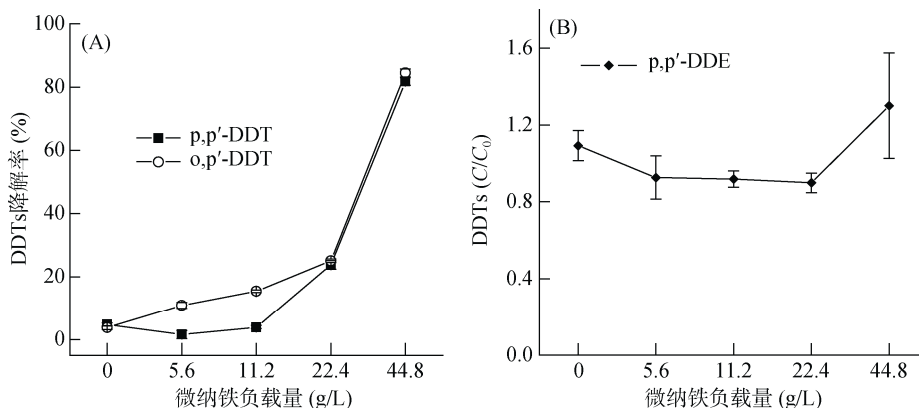


图 2 微纳铁负载量对活化 PS 降解 DDTs 的影响

Fig. 2 Effects of micro/nano-Fe on PS activated for DDTs degradation

生成的 DDE 能较快被活化 PS 产生的硫酸根自由基和羟基降解,而过量的铁会迅速消耗体系中的 PS 和自由基,增加 DDTs 的脱氯,从而降低了体系的氧化能力,导致了 DDE 的大量积累。以往研究也有类似的现象,如魏海江等^[21]在用 Fe^{2+} 活化 PS 降解土壤中的 DDTs 时,也发现 p,p' -DDE 的浓度较反应前有所增加的现象,并解释为土壤中存在很多与 DDTs 竞争消耗自由基的有机质,从而减弱了体系氧化 DDTs 的能力,造成了 DDE 的累积。

2.2 微纳铁活化 PS 降解土壤中 DDTs 的动力学

通过微纳铁负载量的试验,发现当 PS 浓度为 100

mmol/L,微纳铁负载量为 44.8 g/L 时,土壤中 DDTs 可以达到最佳的去除效果,为了进一步研究微纳铁活化 PS 降解 DDTs 的过程,考察了微纳铁活化 PS 降解 DDTs 的动力学,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,单独微纳铁和微纳铁活化 PS 体系都能快速有效地降解 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT,反应 24 h 后,其降解率均可达 80% 以上,继续增加反应时间至 10 d, o,p' -DDT 和 p,p' -DDT 的降解率可达 90% 以上。而单独 PS 体系中,10 d 内两种 DDTs 的降解率不足 20%,主要原因是 PS 在无活性剂的条件下,能被土壤中的铁矿物、锰矿物和有机质等活化,从而缓慢降解 DDTs。

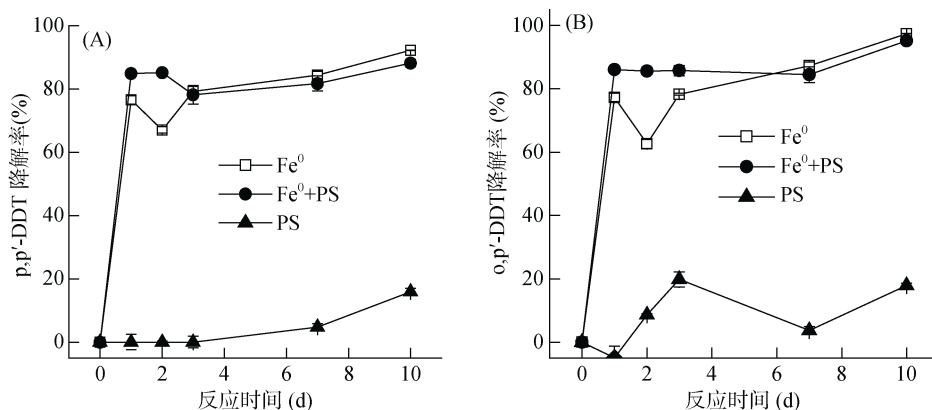


图3 微纳铁活化 PS 降解 DDTs 的动力学

Fig. 3 Kinetics of DDTs degradation by PS activated with micro/nano- Fe^0

尽管单独微纳铁和微纳铁/PS 体系都能实现 DDTs 的去除,但其降解产物完全不同。前期纳米铁活化 PS 降解水溶液的 DDTs 的研究发现^[22],单独零价铁只能通过还原脱氯降解 DDTs,其主要产物为 DDD 和 DDE,上述两种产物也具有十分大的毒性,且比 DDTs 更加稳定,很难进一步还原脱氯;而在纳米铁活化 PS 体系中,DDTs 能被彻底的氧化生成苯甲醇、苯甲酸和对氯苯基酮等更易降解的小分子化合物。

另外,为了进一步探索 DDTs 的降解机制,对土

壤中 DDTs 的脱氯产物 DDD 和 DDE 进行了监测,结果如图 4 所示。可以看出与单独的 PS 体系相比,微纳铁和微纳铁/PS 体系中 p,p' -DDE 的浓度都有较大程度的升高,反应 10 d 后,其浓度从 48.2 mg/kg 分别增加至 51.3 mg/kg 和 71.3 mg/kg,这就说明了 DDT 降解过程中伴随着 DDE 的生成。同时本实验对体系中 DDD 的生成也进行了监测,反应 1 d 后,微纳体系中 o,p' -DDD 和 p,p' -DDD 的浓度从 0 分别增加至 42.9 mg/kg 和 17.4 mg/kg,而微纳铁/PS 体系,其浓

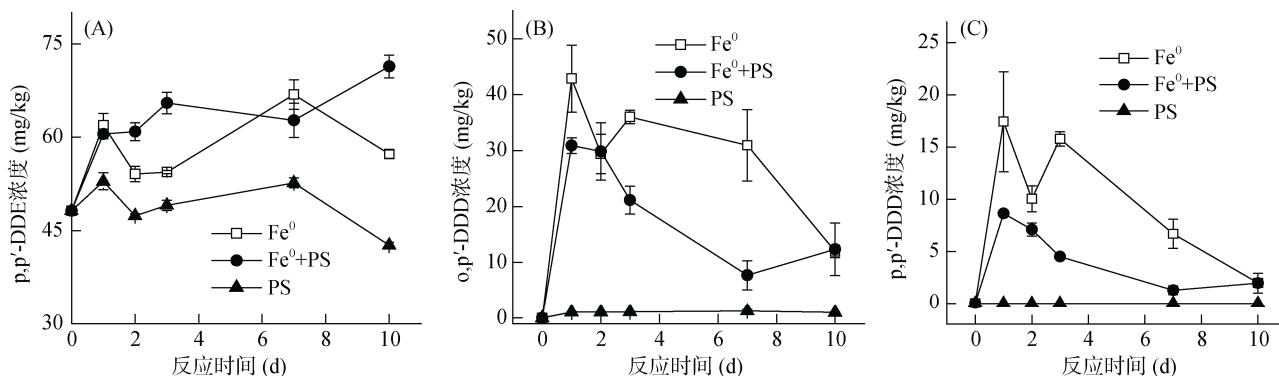


图4 微纳铁活化 PS 降解 DDTs 体系脱氯产物浓度变化动力学

Fig. 4 Kinetics of product concentrations for DDTs degradation by PS activated with micro/nano- Fe^0

度分别增加至 30.9 mg/kg 和 8.61 mg/kg, 明显低于微纳铁体系; 随着反应时间的增加, 两种 DDD 的浓度迅速降低, 反应 10 d 后, 其浓度分别降低至 12 mg/kg 和 2 mg/kg。主要原因是 DDD 能进一步在微纳铁和微纳铁/PS 体系中降解。尽管如此, 微纳铁/PS 体系中 DDD 的浓度要低于单独微纳铁体系的, 主要原因是微纳铁/PS 体系产生的硫酸根自由基和羟基能快速氧化体系中的脱氯产物 DDD, 而微纳铁降解 DDD 能力要远低于氧化体系^[22]。

2.3 微纳铁活化 PS 对土壤洗脱液中 DDTs 降解的影响

本试验中使用了 3 种最为普遍的表面活性剂: Tween80、Brij35 和 SDBS 对土壤中的 DDTs 进行洗脱, 洗脱后用水对洗脱液进行稀释, 主要原因是高浓

度的洗脱剂会与 DDTs 竞争消耗氧化体系中的自由基, DDTs 最终的反应浓度为 4.1 mg/L。

采用微纳铁活化 PS 体系降解洗脱液中的 DDTs, 考察了微纳铁/PS 摩尔(物质的量)比对 DDTs 降解的影响, 结果如图 5 所示。可以看出, 44.8 g/L 微纳铁能有效活化 PS 降解 3 种洗脱液中的 p,p'-DDT 和 o,p'-DDT, 但 o,p'-DDD 和 p,p'-DDE 的含量有所增加。Tween80 洗脱液中, 单独微纳铁处理, p,p'-DDE 浓度增加了 0.07 mg/L, o,p'-DDD 的浓度增加了 0.72 mg/L; 而微纳铁活化 PS 体系中, 当微纳铁/PS 比例为 4:1 时, 体系对洗脱液中的 DDTs 的降解效果最好, p,p'-DDT、o,p'-DDT 和 p,p'-DDE 的降解率分别为 96.1%、94.8% 和 37.3%, 但 o,p'-DDD 仍然有一定程度的残留, 浓度增加了 0.58 mg/L。

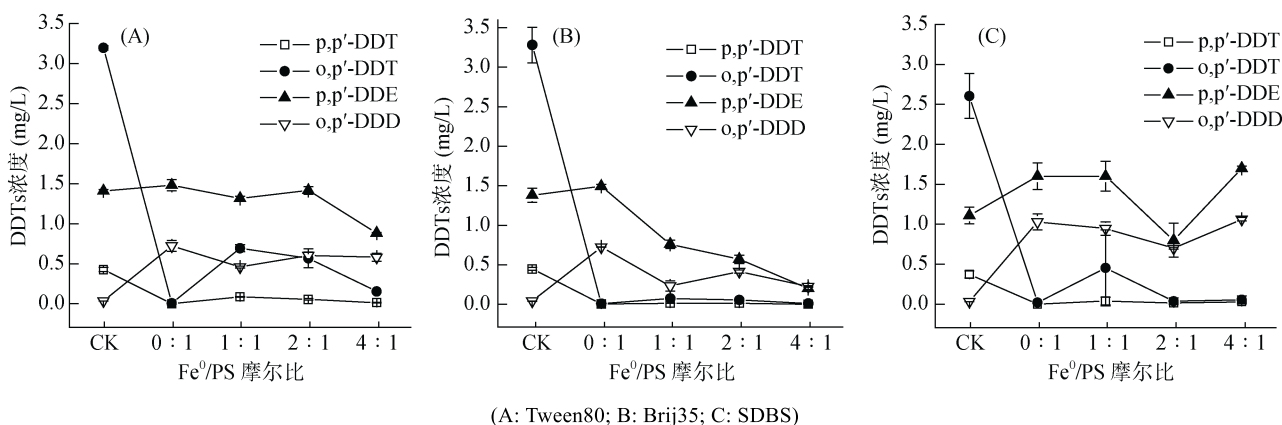


图 5 微纳铁活化 PS 降解不同洗脱液中的 DDTs

Fig. 5 Degradation of DDTs in different eluents by PS activated with micro/nano-Fe⁰

Brij35 洗脱液中, 44.8 g/L 微纳铁处理, p,p'-DDE 浓度增加了 0.11 mg/L, o,p'-DDD 的浓度增加了 0.68 mg/L; 微纳铁活化 PS 体系中, 当微纳铁/PS 比例为 4:1 时, 对洗脱液中 DDTs 的降解效果最好, p,p'-DDT、o,p'-DDT 和 p,p'-DDE 的降解率分别为 100%、100% 和 86%, o,p'-DDD 的浓度仅增加了 0.22 mg/L。SDBS 洗脱液中, 44.8 g/L 微纳铁处理, p,p'-DDE 浓度增加了 0.49 mg/L, o,p'-DDD 的浓度增加了 1 mg/L, 44.8 g/L 微纳铁处理活化 PS 体系中, 当微纳铁/PS 比例为 2:1 时, 对洗脱液中 DDTs 的降解效果最好, p,p'-DDT、o,p'-DDT 和 p,p'-DDE 的降解率分别为 96%、99% 和 28%, o,p'-DDD 的浓度增加了 0.70 mg/L。

以上结果表明, 微纳铁/PS 体系对 3 种洗脱液中 DDTs 的降解效果差异较大, 其中 Brij35 洗脱液中 DDTs 最容易被降解, Tween80 和 SDBS 洗脱液中 DDTs 较难被降解, 洗脱液中 DDTs 的降解率大小顺

序是 Brij35 > Tween80 > SDBS。在 SDBS 溶液中, p,p'-DDE 的增加量明显高于 Tween80 和 Brij35 溶液中的增加量。这是因为表面活性剂本身作为一种有机物, 在提高有机物溶解度的同时, 也会与污染物竞争硫酸根自由基, 从而影响污染物的降解效率。SDBS 是一类含苯环化合物, 其与硫酸根自由基有较高的反应活性, 很容易被降解^[23-24], 同样, Tween80 含有较多的羟基和不饱和键, 也能快速地与硫酸根自由基反应, 因此以上两种表面活性剂对 DDTs 的降解影响较大, 而 Brij35 为饱和酯类化合物, 相对惰性, 对 DDTs 降解的影响较小。所以选择 Brij35 作为反应的增溶剂更有利于 DDTs 的降解^[25]。

3 结论

1) 微纳铁能有效活化 PS 降解土壤中的 DDTs, 在 PS 为 100 mmol/L 的条件下, DDTs 的降解率随着微纳铁负载量的增加而增加, 当微纳铁增加至 44.80

g/L 时,DDTs 的降解最为显著,p,p'-DDT 和 o,p'-DDT 的降解率分别高达 92% 和 95%。

2) 微纳铁活化 PS 能快速降解土壤中的 DDTs, 反应 24 h 后 DDTs 就可降解 80%,但积累了大量 DDD 和 DDE, DDD 会随着反应的进行而继续降解。

3) 通过加入表面活性剂增溶从而提高 DDTs 的溶解度,3 种表面活性剂中,Brij35 洗脱液中 DDTs 的降解效率最高,微纳铁和 PS 的摩尔比为 4:1 时, DDTs 降解效率最高。

参考文献:

- [1] 魏峰,董元华. DDT 引发的争论及启示[J]. 土壤, 2011, 43(5): 698-702
- [2] 李孟楠,雷磊,刘欣. DDT 毒性及毒理机制的研究进展[J]. 绿色科技, 2011(10): 114-116
- [3] 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
- [4] 王瑛,李扬,黄启飞,等. 温度和停留时间对 DDT 污染土壤热脱附效果的影响[J]. 环境工程, 2012(1): 116-120
- [5] 叶茂,杨兴伦,魏海江,等. 持久性有机污染场地土壤淋洗法修复进展[J]. 土壤学报, 2012, 49(4): 803-814
- [6] 罗飞,宋静,潘云雨,等. 典型滴滴涕废弃生产场地污染土壤的人体健康风险评估[J], 土壤学报, 2012, 49(1): 26-31
- [7] Passatore L, Rossetti S, Juwarkar A A, et al. Phytoremediation and bioremediation of polychlorinated biphenyls(PCBs): State of knowledge and research perspectives[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 189-202
- [8] 洪青,蒋新,李顺鹏. 微生物降解 DDT 研究进展[J]. 土壤, 2008, 40(3): 329-334
- [9] Gillham R W, O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zerovalent iron[J]. Ground Water, 1994: 958-967
- [10] Kim Y, Carraway E R. Dechlorination of pentachlorophenol by zero valent iron and modified zero valent Irons[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(10): 2014-2017
- [11] Quinn J, Geiger C, Clausen C, et al. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(5): 1309-1318
- [12] Sayles G D, You G, Wang M, et al. DDT, DDD, and DDE dechlorination by zero-valent iron[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(12): 3448-3454
- [13] 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 and Technology, 2010, 40(1): 55-91
- [14] Cao J, Zhang W X, Brown D G, et al. Oxidation of lindane with Fe (II)-activated sodium persulfate[J]. Environmental Engineering Science, 2008, 25(2): 221-228
- [15] Chen K F, Kao C M, Wu L C, et al. Methyl tert-butyl ether (MTBE) degradation by ferrous ion-activated persulfate oxidation: feasibility and kinetics studies[J]. Water Environment Research, 2009, 81(7): 687-694
- [16] Tan C, Gao N, Chu W, et al. Degradation of diuron by persulfate activated with ferrous ion[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 95: 44-48
- [17] Zhang Y, Xie X, Huang W, et al. Degradation of aniline by Fe^{2+} -activated persulfate oxidation at ambient temperature[J]. Journal of Central South University, 2013, 20: 1010-1014
- [18] Liang C, Lai M C. Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation[J]. Environmental Engineering Science, 2008, 25(7): 1071-1078
- [19] Hussain I, Zhang Y, Huang S, et al. Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 203: 269-276
- [20] Kang S, Liu S, Wang H, Cai W. Enhanced degradation performances of plate-like micro/nanostructured zero valent iron to DDT [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 307: 145-153
- [21] 魏海江,杨兴伦,叶茂,等. 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] Zhu C Y, Fang G D, Dionysiou D D, et al. Efficient transformation of DDTs with persulfate activation by zero-valent iron nanoparticles: A Mechanistic study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 316: 232-241
- [23] Wolcott A R, Shin Y O, Chodan J J. Adsorption of DDT by soils, soil fractions, and biological materials[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1970, 18(6): 1129-1133
- [24] 刘衡锡,张乃东,朱正江. 硫酸自由基在水处理中的反应特性[J]. 科学通报, 2012, 36: 3493-3499
- [25] 朱长银,方国东,司友斌,等. 洗脱-过硫酸钠氧化联合去除土壤中 PCBs 的研究[J]. 土壤, 2015, 47(6): 1125-1131

Efficient Degradation of DDTs by Persulfate Activated with Micro/nano-Fe⁰ Particles in Soil

WU Wenhui^{1,2}, ZHU Changyin², SHI Weilin^{1*}, FANG Guodong^{2*}, ZHOU Dongmei²

(1 School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, Jiangsu 215009, China; 2 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: As typical persistent organic contaminants, DDTs pollution has received much attention due to their persistence and high toxicity although it has been banned for many years, so it is highly important to develop efficiently methods for DDTs remediation. In this study persulfate activated with micro/nano-Fe⁰ particles for DDTs degradation in soil was investigated, and the effects of micro/nano-Fe⁰ dosage, persulfate concentration, reaction time and combined elutes-oxidation on the removal efficiency of DDTs were also examined. The results indicated persulfate was activated efficiently with micro/nano-Fe⁰ for DDTs degradation in soil. With persulfate concentration of 100 mmol/L and micro/nano-Fe⁰ loading of 44.8 g/L, the degradation efficiencies of p,p'-DDT and o,p'-DDT were 92.2% and 95.1%, respectively. Combined elute-oxidation was also efficient for DDTs degradation in the elutes, and among the three surfactants including Tween80, Brij35 and SDBS, the highest degradation efficiency of DDTs was observed in Brij35 solution, which indicated that Brij35 is the best elute in the combination of elute-oxidation processes. This study provides a new method for the remediation of DDTs contaminated soil with persulfate activation technologies.

Key words: Micro/nano-Fe⁰; Activation; Persulfate; Degradation; DDTs