

土壤污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201712066 中图分类号 X53 文献标识码 A

刘楚琛, 阎秀兰, 刘琼枝, 等. Fenton 试剂和活化过硫酸钠氧化降解土壤中的二氯酚和三氯酚 [J]. 环境工程学报, 2018, 12(6): 1749-1758.

LIU Chuchen, YAN Xiulan, LIU Qiongzhi, et al. Oxidative degradation of dichlorophenol and trichlorophenol in soils by Fenton reagent and activated persulfate [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(6): 1749-1758.

Fenton 试剂和活化过硫酸钠氧化降解土壤中的二氯酚和三氯酚

刘楚琛^{1,2,3}, 阎秀兰^{1,2,*}, 刘琼枝^{1,2,3}, 邵金秋^{1,2,3}, 廖晓勇^{1,2}

1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101
2. 中国科学院陆地表层格局与模拟重点实验室, 北京 100101
3. 中国科学院大学, 北京 100049

第一作者: 刘楚琛 (1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 污染土壤修复。E-mail: liuce.15s@igsnr.ac.cn

* 通信作者, E-mail: yanxl@igsnr.ac.cn

摘要 氯酚类物质 (chlorophenols, CPs) 在环境介质中广泛存在且具有很强环境毒性。为探究化学氧化修复场地氯酚类污染的可行性, 通过室内实验、模拟搅拌实验、现场中试, 开展应用 Fenton 试剂和活化过硫酸钠氧化降解土壤 CPs 的研究。结果表明, 化学氧化可有效降解土壤中的 CPs, 在氧化剂用量和 CPs 总量摩尔比为 15:1 时, CaO 活化 Na₂S₂O₈ 能高效降解土壤中的二氯酚 (2,4-DCP) 和三氯酚 (2,4,6-TCP), 室内实验和现场中试的去除率均达 90% 以上, 处理后的 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 浓度均低于《展览会用地土壤环境质量评价标准》(HJ 350-2007) A 类标准限值。Fenton 试剂在室内实验中降解率达 90% 以上, 但现场中试对 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 的降解率仅为 66.1%、23.8%, 处理后 2,4-DCP 浓度仍超过 A 类标准限值 1 倍以上。此外, 在修复过程中, 约 70% 的 2,4-DCP、2,4,6-TCP 会向液相转移, 因此, 需要关注修复系统引入水后污染物向液相中的转移可能造成的二次污染。研究结果可为氯酚类污染土壤的修复提供新思路, 并为实际工程应用提供理论依据。

关键词 土壤修复; Fenton 试剂; 活化过硫酸钠; 2,4-二氯酚; 2,4,6-三氯酚

氯酚类化合物 (chlorophenols, CPs) 广泛应用于农药和木材防腐剂的制备、饮用水的加氯消毒、造纸纸浆的漂白等工农业生产中。然而, 该类物质是具有强环境毒性的难降解有机污染物, 随意排放会污染周边场地土壤、水体、底泥等环境介质, 并对人体健康构成威胁^[1-4]。2,4-二氯酚 (2,4-DCP)、2,4,6-三氯酚 (2,4,6-TCP) 等氯酚类化合物被美国、欧盟、中国等国家列为优先控制污染物^[5]。PERSSON 等^[6] 调查发现, 瑞典锯木厂周边土壤中 CPs 浓度高达 4 800 mg·kg⁻¹。LIU 等^[7] 对北京郊区污水灌溉农田采样调查, 发现土壤中 CPs 浓度为 1.38~179 μg·L⁻¹, 周边污水处理厂、煤电厂排放的污水是其主要来源。

近年来, 降解环境介质中 CPs 的技术包括物理法、化学法、生物法等, 其中化学法主要有光催化氧化法、湿式氧化法、化学氧化法、还原脱氯法等^[8]。化学氧化法具有修复周期短、修复效果好、应用条件易控制等优点^[9-12]。Fenton 体系和活化过硫酸盐体系是目前广泛应用的化学氧化体系^[13-15]。Fenton 试剂可通过 Fe²⁺ 催化分解过氧化氢 (H₂O₂) 产生的羟自由基 (HO·) 实现对 CPs 的氧化, 由于 Fe²⁺ 易被氧化而丧失催化特性, 常与柠檬酸 (CA) 等螯合剂联用^[16]; 过硫酸钠 (Na₂S₂O₈) 主要

通过光、热、碱、还原性金属等条件催化形成硫酸盐自由基 ($\cdot\text{SO}_4^-$) 来实现对 CPs 的氧化降解^[17]。目前,应用化学氧化技术降解 CPs 的相关研究多是基于水相或溶液环境开展,关于土壤中 CPs 的氧化降解,国内外研究报道有限,多集中在实验室阶段,现场中试实验相对缺乏。

本研究选取河北省某农药厂搬迁场地受 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 污染的土壤,从室内实验到模拟搅拌实验,再到现场中试,研究 Fenton 和活化过硫酸钠氧化降解土壤 2,4-DCP、2,4,6-TCP 的修复效果,探究化学氧化修复氯酚类污染场地的可行性和初步机制,以为氯酚类污染场地的修复提供新思路,并为实际工程应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤取自河北省某农药厂搬迁场地,中心坐标为北纬 $118^\circ 25' 01.37''$,东经 $39^\circ 16' 41.30''$ 。采集深度为 0~70 cm,去除石块、动植物残体与杂物后,将土壤置于冻干机中真空风干、研磨、过 100 目筛保存待用。供试土壤基本理化性质如下:pH 为 8.19,含水率为 21.6%,土壤密度为 $2.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,孔隙比为 0.62,塑性指数为 12.0,按照《建筑地基基础设计规范》(GB 50007-2011)^[18]划分为粉质黏土。

1.2 实验设置

1.2.1 室内氧化处理实验

在污染场地采集低污染浓度土壤,其中 2,4-DCP 浓度为 $(291.67 \pm 23.22) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,2,4,6-TCP 为 $(19.58 \pm 1.03) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

实验选择 H_2O_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2 种氧化剂,根据不同活化方式和不同剂量比共设置 11 个处理,如表 1 所示。每个处理重复 4 次,实验确保每个处理中总水量相等(包括结晶水和溶剂体积),氧化剂摩尔质量相同且过量^[19]。

取 25 g 土装入 250 mL 锥形瓶中,按实验各处理中设定的量加入去离子水(使其与氧化剂的总体积达到 100 mL),将锥形瓶放在磁力搅拌器上,密封后充分搅拌形成泥浆,再按设定的量缓慢加入氧化剂,然后塞上橡胶塞。将装有污染土壤和氧化剂的锥形瓶放在磁力搅拌器上搅拌 2 h,使氧化剂与土壤中的污染物充分接触。静置 1 d 后,将泥浆转移到玻璃离心管中, $3000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,保留上清液及离心后的沉淀,待测。

1.2.2 模拟现场搅拌实验

在污染场地分别采集高、低污染土壤,其中高污染土壤 2,4-DCP 浓度为 $(3446.77 \pm 77.90) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,2,4,6-TCP 浓度为 $(1812.90 \pm 38.97) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;低污染土壤 2,4-DCP 浓度为 $(160.03 \pm 3.31) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,2,4,6-TCP 浓度为 $(96.53 \pm 7.18) \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

针对 2 种污染程度不同的土壤,根据最终水土比 1:0.4、1:0.6 分别设置 3 个处理:1) CK 处理,不添加任何氧化剂和活化剂;2) 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理,添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 CaO ,两者摩尔质量比为 1:1;3) Fenton 处理,添加 H_2O_2 、 FeSO_4 、CA,三者摩尔质量比为 1:1:1。每个处理重复 4 次,实验确保每个处理中总水量相等(包括结晶水和溶剂体积),氧化剂用量与 CPs 总浓度的摩尔质量之比为 15:1^[20-21]。

取 500 g 土装入搅拌仪的烧杯中,按实验各处理中设定的量加入去离子水,充分搅拌,再按设定的量缓慢加入氧化剂,设定好搅拌参数(温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,先以 $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的搅拌强度搅拌 10 min,再以 $400 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的搅拌强度搅拌 30 min),使氧化剂与土壤中的污染物充分接触。静置 1 d 后采集土壤样品,冷冻干燥后置于密封袋中保存待测。

表 1 室内氧化处理实验设计

Table 1 Design of laboratory oxidation experiments

处理代号	药剂	药剂浓度/(mol·L ⁻¹)	药剂质量分数/%	剂量/(mmol·g ⁻¹)
PS1	Na ₂ S ₂ O ₈	2	—	1.45
	FeSO ₄	0.5	—	0.29
PS2	Na ₂ S ₂ O ₈	2	—	1.45
	FeSO ₄	0.5	—	0.73
PS3	Na ₂ S ₂ O ₈	2	—	1.45
	FeSO ₄	0.5	—	1.45
PS4	Na ₂ S ₂ O ₈	2	—	1.45
	铁粉 (Fe ⁰)	—	—	0.29
PS5	Na ₂ S ₂ O ₈	2	—	1.45
	Fe ⁰	—	—	0.73
PS6	Na ₂ S ₂ O ₈	2	—	1.45
	Fe ⁰	—	—	1.45
PS7	Na ₂ S ₂ O ₈	1	—	1.45
	H ₂ O (40 ℃)	—	—	—
PS8	Na ₂ S ₂ O ₈	1	—	1.45
	氧化钙 (CaO) ¹⁾	—	—	0.857
PS9	H ₂ O ₂	—	30	1.45
	Na ₂ S ₂ O ₈	1	—	1.45
F1	H ₂ O ₂	—	30	1.45
	FeSO ₄	0.5	—	1.45
	CA	—	—	1.45
CK	—	—	—	—

注: 1) CaO 剂量 (即 0.857 mmol·g⁻¹) 为 0.048 g·g⁻¹ 换算所得。

1.2.3 现场中试实验

基于污染场地污染物分布情况,在该场地划定 2 个相邻的长、宽、高为 2 m × 4 m × 3 m 的实验区域,开展原地异位化学氧化实验。实验设置 2 个处理: 1) 活化 Na₂S₂O₈ 处理, 施加 Na₂S₂O₈+CaO (1: 1), 投加顺序为 CaO→Na₂S₂O₈; 2) Fenton 处理区, 施加 H₂O₂+FeSO₄·7H₂O+CA (1: 1: 1), 先施加 30% 的 H₂O₂, 再施加部分 CA、FeSO₄·7H₂O 固体, 剩余 CA、FeSO₄·7H₂O 加水配置成溶液进行施加。药剂添加后, 使用 Allu pmx300hd 强力搅拌机进行原地异位搅拌, 搅拌时间为 40 min, 最终水土比控制为 1: 0.4。

添加药剂前, 检测土壤中的污染物浓度作为初始浓度。其中活化过硫酸钠处理区 2,4-DCP、2,4,6-TCP 初始浓度分别为 (44.13 ± 2.85) mg·kg⁻¹、(3.17 ± 0.30) mg·kg⁻¹; Fenton 处理区 2,4-DCP、2,4,6-TCP 初始浓度分别为 (113.40 ± 10.62) mg·kg⁻¹、(6.48 ± 0.28) mg·kg⁻¹。分别取搅拌完成后 1、3、7 d 的土壤样品, 冻干机中冻干后测定污染物残留浓度。

1.3 样品分析

土壤样品和上清液中的 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 浓度按照《土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法》(HJ 703-2014)^[22] 及 TEMEL 等^[23] 的方法进行前处理和测定。测定土壤中 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 浓度前需要按照干燥、提取、净化、萃取和浓缩的步骤对土壤样品进行前处理。测定上清液中 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 浓度前需要按照净化、萃取和浓缩的步骤对上清液样品进行前处理。用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 测定 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 浓度。

1.4 数据分析方法

实验数据采用 Microsoft Excel 2010 和 SPSS 20.0 进行统计分析,采用 Origin 8.6 制图。污染土壤修复效果的评价选用按照不同土地利用类型制定标准限值的《展览会用地土壤环境质量评价标准》(HJ 350-2007)^[24]A 级标准值:2,4-DCP、2,4,6-TCP 浓度限值分别为 $23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $62 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 不同氧化剂种类和配比对 CPs 的去除效果

室内氧化处理实验中不同氧化剂和活化方式的配比对氧化去除土壤中 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 的效果分别如图 1 (a)、(b) 所示。从图 1 可知,各种处理下土壤中 2,4-DCP 的去除率均高于 90%,其中 CaO 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理的修复效果最好,去除率达 99.9%;CK 处理下 2,4,6-TCP 去除率为 87.5%,其他处理下的去除率均在 99% 以上。处理前土壤中 2,4-DCP 超过 A 类标准限值 10 倍以上,处理后土壤中 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 浓度均低于 A 类标准限值。CaO 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的修复效果最佳,可能是由于 CaO 溶于水,生成碱性的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的同时释放大热量,同时构成碱、热活化 2 种条件,在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 足量的条件下产生更多的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 。SRIVASTAVA 等^[25-26] 研究多环芳烃和苯系物污染土壤时也发现, CaO 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对多环芳烃、苯系物的去除效果优于相同 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 剂量下的碱活化(如 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$) 和热活化。

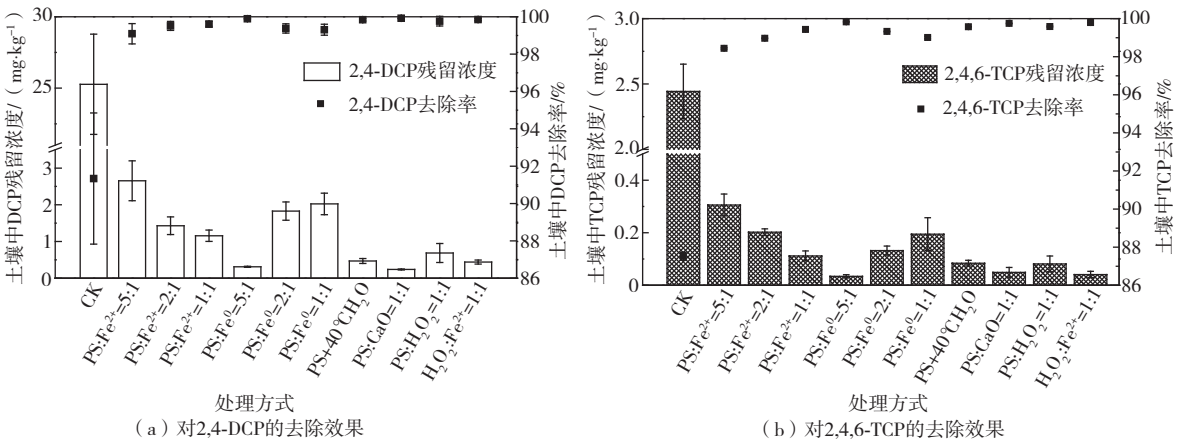


图 1 不同氧化剂种类和配比对 2,4-DCP、2,4,6-TCP 的去除效果的影响

Fig. 1 Influence of different oxidation species and ratio on 2,4-DCP and 2,4,6-TCP removal efficiency from soils

在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量、 FeSO_4/CA (摩尔质量比) 一定的情况下,随着 FeSO_4 投加量的增加,土壤中 2,4-DCP、2,4,6-TCP 的去除率也增加。赵进英等^[27] 探究活化过硫酸钠系统中 Fe^{2+} 浓度对土壤 CPs 降解率的影响,发现在其他条件相同时,适当范围内 Fe^{2+} 浓度增加,CPs 的降解率也随之增加。在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \cdot\text{SO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{3+}$ 反应中, Fe^{2+} 浓度越高,活化效率越高,产生的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 越多^[28]。在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量一定的情况下,土壤中 2,4-DCP、2,4,6-TCP 的去除率随 Fe^0 投加量的增加呈现下降趋势。张宝梅^[29] 发现随着 Fe^0 浓度的升高,相同反应时间内 CPs 降解率先增大后减小。 Fe^0 作为 Fe^{2+} 的源,与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 反应生成 Fe^{2+} ,促进 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的生成,在一定浓度范围内,有机物的降解符合一级反应动力学方程,反应速率和反应物的浓度成正比, Fe^0 用量增加,反应速率也随之增加。当 Fe^0 用量超过最佳比值时,导致 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度降低,不足以与所有 Fe^{2+} 反应,使得自由基减少,从而抑制 CPs 的降解^[30-31]。

实验结果显示,未添加氧化剂的 CK 处理中 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 的去除率也均达 80% 以上。为

进一步了解出现该结果的原因,本研究对氧化处理后上清液中 2,4-DCP、2,4,6-TCP 浓度开展了研究,具体结果见表 2。

表 2 不同氧化处理下上清液中 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 的残留浓度

Table 2 Residual concentrations of 2,4-DCP and 2,4,6-TCP in supernatant under different oxidation treatments

实验处理	上清液中污染物浓度/(mg·L ⁻¹)		上清液中污染物浓度占土壤中污染物初始浓度的百分比/%	
	2,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4-DCP	2,4,6-TCP
原始土壤	72.92 ± 23.22	4.90 ± 1.03	—	—
CK	52.83 ± 2.27	3.48 ± 0.46	72.5	71.0
CK+ 不振荡	34.46 ± 2.21	2.33 ± 0.29	47.3	47.6
PS1	0	0	0	0
PS2	0.09 ± 0.05	0	0.12	0
PS3	0.17 ± 0.02	0	0.23	0
PS4	0	0	0	0
PS5	0	0	0	0
PS6	0.12 ± 0.02	0	0.16	0
PS7	0	0	0	0
PS8	0	0	0	0
PS9	0	0	0	0
F1	0	0	0	0

结果表明,未投加氧化剂、仅加入蒸馏水时上清液中 2,4-DCP 浓度为 34.46~52.83 mg·L⁻¹,为土壤污染物初始浓度的 47.3%~72.5%; 2,4,6-TCP 浓度为 2.33~3.48 mg·L⁻¹,为土壤污染物初始浓度的 47.6%~71.0%; 投加氧化剂后上清液中 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 的浓度均显著降低至接近于 0。说明实验过程中 CPs 和氧化剂均会向水相中转移,氧化剂同样能氧化降解水相中的污染物。研究^[32-34]表明,2,4-DCP 微溶于水,2,4,6-DCP 溶于水,尽管 CPs 在水中的溶解度不高,但常以钠盐或钾盐的离子形式存在于水环境中,其毒性受水环境 pH 的影响。与不振荡的 CK 处理结果比较,CK 处理下进入水相中的 2,4-DCP 增加了 25.2%,2,4,6-TCP 增加了 23.4%,表明在土壤氧化过程中振荡可能会促进污染物进入水相。曾华冲等^[35]通过研究土壤 2,4-DCP 的解吸过程,发现部分土壤吸附的 2,4-DCP 能够迅速解吸到水相中,振荡能够促进解吸效率,使之在土壤和水相的浓度基本达到平衡。按照我国城镇供水水质标准中规定氯酚总量(包括 2,4-DCP、2,4,6-TCP、2-氯酚)不得超过 10 μg·L⁻¹^[36],地表水(V 类水)中挥发酚的最高允许浓度为 100 μg·L⁻¹^[37],不进行氧化处理的土壤上清液中 CPs 超标,会对环境造成危害。

有研究^[38]表明,氯酚类污染物氧化降解过程中可能会产生有害卤代副产物。ZIMBRON 等^[39]研究 Fenton 体系对废水中五氯酚的氧化降解时发现,当五氯酚的降解率达到 100% 时约有 5% 的五氯酚转化成二氯马来酸、四氯对苯二酚等有害副产物;赵进英^[40]发现 4-CP 在 Fe⁰/Na₂S₂O₈ 体系中的降解过程中会生成对苯二酚、对苯醌和小分子有机酸(如草酸、二丁酸等)。降解产物类型受反应条件温度、氧化剂添加方式及用量等因子影响,温度为 70 °C、pH 为 3、Fe²⁺-Cu²⁺-H₂O₂ 体系对废水中 2,4-DCP 的氧化降解产物为低分子质量的羧酸^[41]。本研究尚未对土壤中 CPs 氧化降解过程中产生的副产物进行研究,考虑到副产物可能会具有比原始污染物更强的生物毒性,因此,后续应用化学氧化对 CPs 污染土壤开展修复工作时需要监测中间产物的生成,考虑修复过程中可能产生的有毒副产物对环境造成的二次风险。

2.2 模拟搅拌实验中不同污染物浓度和水土比对 CPs 的去除效果

根据室内氧化处理实验结果,结合实际工程的可操作性、经济成本等因素,选择 CaO 活化 Na₂S₂O₈ (摩尔质量比为 1:1) 以及 Fenton 试剂和 CA (H₂O₂:Fe²⁺:CA=1:1:1) 2 种氧化制剂,进一步扩大实验规模,开展模拟搅拌实验。同时室内实验结果表明污染物会向水相迁移,因此,在修复过程中需要考虑修复系统引入水量对 CPs 污染场地的潜在环境风险。

图2为不同水土比条件下Fenton和活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对2种污染浓度不同的土壤中2,4-DCP和2,4,6-TCP的去除效果比较,去除率均在99%以上,以处理后污染物在土壤中的残留浓度为指标更能直观比较出修复效果。结果表明Fenton和活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理后污染物均低于A类标准限值。对高浓度土壤进行氧化处理时,活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理效果最好,对2,4-DCP和2,4,6-TCP的去除率均能达到99.9%以上:处理前土壤中2,4-DCP浓度超过A类标准限值100倍以上,2,4,6-TCP浓度超过A类标准限值30倍以上,处理后土壤中2,4-DCP和2,4,6-TCP浓度均低于A类标准限值。对低浓度土壤进行氧化处理时,Fenton处理效果最好,Fenton对2,4-DCP和2,4,6-TCP的去除率均能达到99.9%以上:处理前土壤中2,4-DCP浓度超过A类标准限值7倍以上,2,4,6-TCP浓度超过A类标准限值1.5倍以上,处理后土壤中2,4-DCP和2,4,6-TCP浓度均低于A类标准限值。

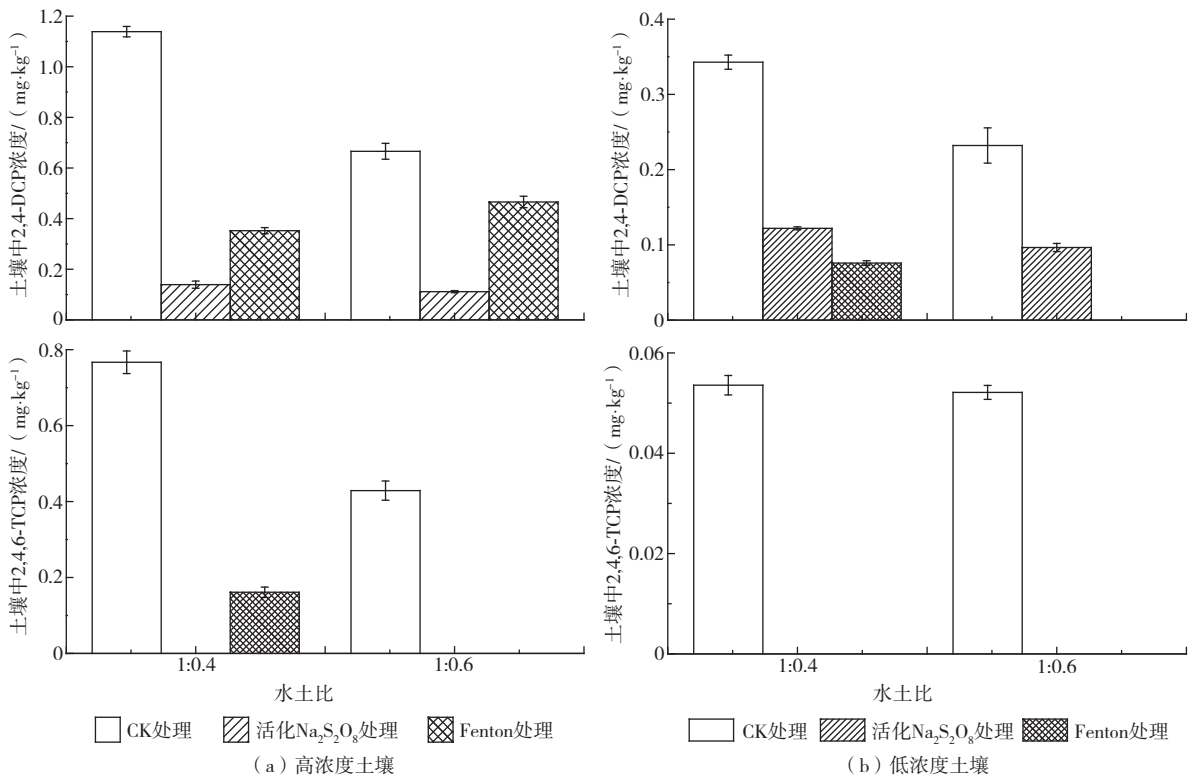


图2 不同氧化剂处理下土壤中2,4-DCP和2,4,6-TCP的残留浓度
Fig. 2 Residual concentrations of 2,4-DCP and 2,4,6-TCP in soil after treatment using different oxidants

不同水土比条件下Fenton和活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化降解后,土壤中2,4-DCP、2,4,6-TCP的去除率均在99%以上,但总体来看水土比为1:0.6时土壤中污染物的降解效果更好。曾华冲等^[35]指出,随着水土比的增加,2,4-DCP的去除率越高。这可能是由于Fenton试剂主要在水相中反应,加入的水越多,则CPs越容易发生解吸,进入水相中。

模拟搅拌实验结果表明采用水土比为1:0.6开展氧化修复能够获得更好的处理效果。但在现场修复CPs污染土壤时,引入水量越多,氧化处理后废水的处理量及对地下水的二次污染问题可能越严重,因而现场中试实验选择水土比1:0.4开展研究。

2.3 现场中试实验中Fenton和活化过硫酸钠对CPs的去除效果

本次现场实验通过探究水土比、氧化剂投加量比例(摩尔质量比)相同条件下不同氧化剂对2,4-DCP、2,4,6-TCP的去除效果(图3)发现,活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理下对2,4-DCP的去除率在氧化处理完成1d后达到97.6%,随着时间变化去除率略微上升,在7d后为97.7%;对2,4,6-TCP的去除率在

氧化处理完成 1 d 后达到 94.0%，随着时间变化略微下降，在 7 d 后为 93.3%。Fenton 处理对 2,4-DCP 的去除率在氧化处理完成 1 d 后达到 66.0%，随着时间变化去除率略微上升，在 7 d 后为 66.1%；对 2,4,6-TCP 的去除率在氧化处理完成 1 d 后达到 21.1%，随着时间变化略微下降，在 7 d 后为 23.8%。结果表明，CaO 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对 2,4-DCP、2,4,6-TCP 的去除效果优于 Fenton，氧化处理后，前者处理的土壤中 2,4-DCP 浓度低于 A 类标准限值。

应用化学氧化修复污染场地后，容易发生污染物反弹现象^[42-43]。这种现象可能是由于修复后土壤中的残留污染物缓慢释放造成的；也可能是氧化剂通常先氧化土壤中的天然有机质，然后再氧化污染物^[44]，而天然有机质的氧化会释放出吸附态污染物^[45-46]。如 MCGUIRE 等^[47] 长年监测 59 个氯代烃污染场地修复后场地污染情况时发现，多数场地存在污染物浓度反弹现象，有 7 个场地的污染物降解率从修复完成后的 90% 下降到 1 年后的 78%。本实验在氧化修复 7 d 后降解率未发生显著反弹，但建议对场地进行长期连续监测，关注残留氧化剂浓度、土壤和液相中污染物浓度等指标以确定是否达到预期氧化效果。

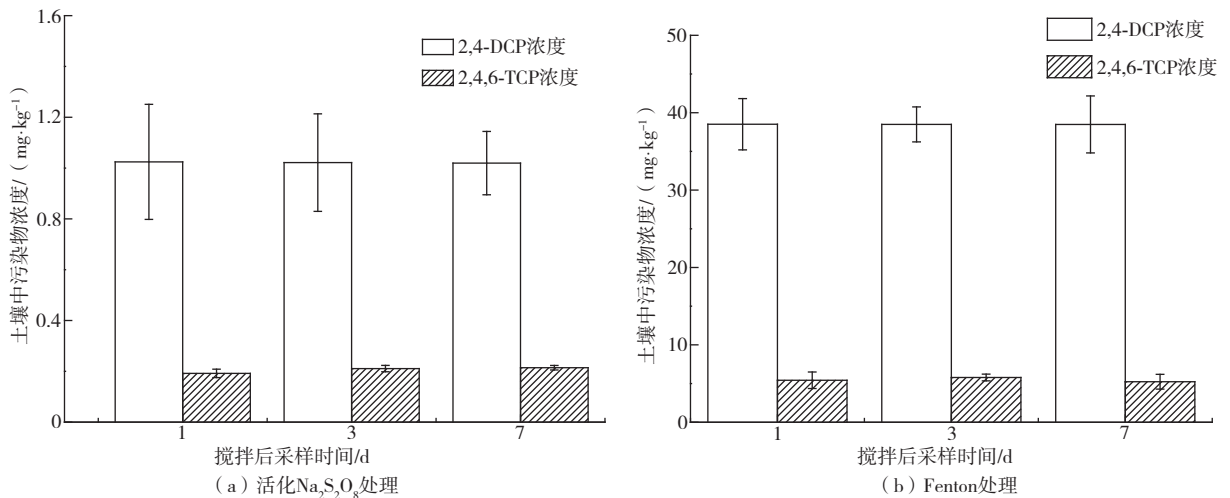


图 3 不同氧化剂处理下 2,4-DCP 和 2,4,6-TCP 的残留浓度

Fig. 3 Residual concentrations of 2,4-DCP and 2,4,6-TCP in soil after treatment using different oxidants

3 结论

1) 应用化学氧化降解土壤中的 2,4-DCP、2,4,6-TCP 是可行的，其中不同处理土量、不同浓度污染（总 CPs 浓度约为 40、300、5 300 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）下 CaO 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的去除率均可达 90% 以上。

2) 室内实验去离子水（CK）处理结果表明，土壤中部分 2,4-DCP、2,4,6-TCP 会向液相转移，氧化处理能够氧化降解液相中的污染物，因此需要重视修复过程中污染物向液相转移可能造成的二次污染。

3) 土壤 CPs 氧化降解过程中，可能生成生物毒性更高的副产物，或发生污染物反弹现象。为了确保化学氧化对 CPs 的降解效果，需要对污染场地进行长期监测，关注土壤和液相中 CPs 浓度、残留氧化剂浓度等指标，并对反应产物进行定性分析。

参考文献

- [1] 刘金林, 胡建英, 万祎, 等. 海河流域和渤海湾沉积物和水样中五氯酚的分布 [J]. 环境化学, 2006, 25(5): 539-542.
- [2] 王旭刚, 孙丽蓉. 五氯酚的污染现状及其转化研究进展 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32(8): 93-100.
- [3] 冯敏. 洞庭湖区氯酚类污染物的分布特征、生态效应及健康风险评估研究 [D]. 北京: 中国地质大学 (北京), 2014.

- [4] NASCIMENTO N R D, NICOLA S M C, REZENDE M O O, et al. Pollution by hexachlorobenzene and pentachlorophenol in the coastal plain of Sao Paulo state, Brazil[J]. *Geoderma*,2004,121:221-232. DOI:10.1016/j.geoderma.2003.11.008.
- [5] 孙倩. 氯酚和重金属污染土壤的类 Fenton 修复研究 [D]. 武汉: 华中科技大学,2013.
- [6] PERSSON Y, LUNDSTEDT S, OBERG L, et al. Levels of chlorinated compounds (CPs, PCPPs, PCDEs, PCDFs and PCDDs) in soils at contaminated sawmill sites in Sweden[J]. *Geoderma*,2004,121:221-232.
- [7] LIU Y, WEN B, SHAN X Q. Determination of pentachlorophenol in wastewater irrigated soils and incubated earthworms[J]. *Talanta*, 2006,69:1254-1259. DOI:10.1016/j.talanta.2005.12.051.
- [8] 王晓燕. 生物法和物理法修复受 2,4-二氯酚污染土壤的对比研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学,2008.
- [9] 朱琨, 王海涛, 谢春娟, 等. UV-H₂O₂ 系统对水中 2,4-二氯酚氧化降解研究 [J]. *工业用水与废水*,2006,37(1):27-31.
- [10] 孙倩, 周海燕, 曹梦华, 等. ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究 [J]. *环境科学*,2012,33(11):3833-3839.
- [11] LANGWALDT J H, PUHAKKA J A. The oxidation, fate and effects of iron during on-site bioremediation of groundwater contaminated by a mixture of polychlorophenols[J]. *Biodegradation*,2002,13(5):317-328. DOI:10.1023/A:1022323622818.
- [12] LI R, JIN X Y, MEGHARAJ M, et al. Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and persulfate system[J]. *Chemical Engineering Journal*,2015,264:587-594. DOI:10.1016/j.cej.2014.11.128.
- [13] MARC P T, VERONICA G M, MIGUEL A B, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*,2004,47(4):219-256. DOI:10.1016/j.apcatb.2003.09.010.
- [14] KARCI A, IDIL A A, TUGBA O H, et al. Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*,2012,230:65-73. DOI:10.1016/j.jphotochem.2012.01.003.
- [15] 孙超. 基于纳米磁性材料活化过硫酸盐技术修复 2,4-二氯酚污染地下水的实验研究 [D]. 长春: 吉林大学,2016.
- [16] SEOL Y, JAVANDEL I. Citric acid-modified Fenton's reaction for the oxidation of chlorinated ethylenes in soil solution systems[J]. *Chemosphere*,2008,72:537-542. DOI:10.1016/j.chemosphere.2008.03.052.
- [17] ZHAO D, LIAO X Y, YAN X L, et al. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*,2013,254:228-235. DOI:10.1016/j.jhazmat.2013.03.056.
- [18] 国家质量监督检验检疫总局, 国家环境保护总局. 展览会用地土壤环境质量评价标准 (暂行): HJ 350-2007[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2007.
- [19] 赵丹, 阎秀兰, 廖晓勇, 等. 不同化学氧化剂对焦化污染场地苯系物的修复效果 [J]. *环境科学*,2011,32(3):849-856.
- [20] WU X L, GU X G, LU S G, et al. Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrousion[J]. *Chemical Engineering Journal*,2014,255:585-592. DOI:10.1016/j.cej.2014.06.085.
- [21] ZHANG Y Q, XIE X F, HUANG S B, et al. Effect of chelating agent on oxidation rate of aniline in ferrous ion activated persulfate system at neutral pH[J]. *Journal of Central South University of Technology*,2014,21:1441-1447. DOI:10.1007/s11771-014-2083-4.
- [22] 环境保护部, 国家环境保护总局科技标准司. 土壤和沉积物酚类化合物的测定气相色谱法: HJ 703-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2014.
- [23] TEMEL N K, SOKMEN M. New catalyst systems for the degradation of chlorophenols[J]. *Biodegradation*,2011,281:209-214. DOI: 10.1016/j.desal.2011.07.066.
- [24] 中国建筑科学研究院, 中华人民共和国建设部. 建筑地基基础设计规范: GB 50007-2011[S]. 北京: 中国建筑工业出版社,2012.
- [25] SRIVASTAVA V J, HUDSON J M, CASSIDY D P. Achieving synergy between chemical oxidation and stabilization in a contaminated soil[J]. *Chemosphere*,2016,154:590-598. DOI:10.1016/j.chemosphere.2016.04.010.
- [26] SRIVASTAVA V J, HUDSON J M, CASSIDY D P. In situ solidification and in situ chemical oxidation combined in a single application to reduce contaminant mass and leachability in soil[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*,2016,4: 2857-2864. DOI:10.1016/j.jece.2016.05.032.

- [27] 赵进英, 张耀斌, 全燮, 等. 加热和亚铁离子活化过硫酸钠氧化降解 4-CP 的研究 [J]. 环境科学, 2010, 31(5): 1233-1238.
- [28] SRA K S. Persulfate persistence and treatability of gasoline compounds[D]. Waterloo, Ontario, Canada: University of Waterloo, 2010.
- [29] 张宝梅. 高级氧化法在室温离子液体中降解对氯苯酚的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [30] RODRIGUEZ S, VASQUEZ L, COSTA D, et al. Oxidation of orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron(ZVI)[J]. Chemosphere, 2014, 101:86-92. DOI:10.1016/j.chemosphere.2013.12.037.
- [31] LIANG C, GUO Y Y. Mass transfer and chemical oxidation of naphthalene particles with zerovalent iron activated persulfate[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(21):8203-8208. DOI:10.1021/es903411a.
- [32] 罗茜, 查金苗, 雷炳莉, 等. 三种氯代酚的水生态毒理和水质基准 [J]. 环境科学学报, 2009, 29(11):2241-2249
- [33] 孙红文, 张闻. 疏水性有机污染物在土壤/沉积物中的赋存状态研究 [J]. 环境化学, 2011, 30(1):231-240.
- [34] 王贺飞. 基于过氧化钙的类-Fenton 技术氧化去除地下水中 2,4-二氯酚实验研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [35] 曾华冲, 杨利芝, 徐宏勇, 等. Fenton 试剂氧化法修复 2,4-二氯酚污染土壤的研究 [J]. 生态环境, 2008, 17(1):221-226
- [36] 中华人民共和国建设部标准定额研究所, 中华人民共和国建设部给水排水产品标准化技术委员会. 城市供水水质标准: CJ/T 206-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [37] 国家质量监督检验检疫总局, 国家环境保护总局科技标准司. 地表水环境质量标准: GB 3838-2002[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [38] MUNOZ M, PEDRO Z M D, CASAS J A, et al. Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 190:993-1000. DOI:10.1016/j.jhazmat.2011.04.038.
- [39] ZIMVRON J A, REARDON K F. Fenton's oxidation of pentachlorophenol[J]. Water Research, 2009, 43(7):1831-1840. DOI:10.1016/j.watres.2009.01.024.
- [40] 赵进英. 零价铁/过硫酸钠体系产生硫酸根自由基氧化降解氯酚的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [41] DETOMASO A, LOPEZ A, LOVECCHIO G, et al. Practical applications of the Fenton reaction to the removal of chlorinated aromatic pollutants[J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2003, 10(6):379-384. DOI:10.1065/espr2003.06.155.
- [42] 杨硕, 李广贺. 地下水修复中缓释氧化剂的制备与缓释性能评价 [C]//中国环境科学学会. 中国环境科学学会学术年会 (2013) 浦华环保优秀论文集. 昆明, 2013:58-63.
- [43] MUNDLE K, REYNOLDS D A, WEST M R, et al. Concentration rebound following in situ chemical oxidation in fractured clay[J]. Ground Water, 2007, 45(6):692-702. DOI:10.1111/j.1745-6584.2007.00359.x.
- [44] LIANG C J, BRUELL C J, MARLEY M C, et al. Themally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries[J]. Soil and Sediment Contamination, 2003, 12(2):207-228. DOI:10.1080/713610970.
- [45] CUYPERS C, GROTENHUIS T, JOZIASSE J, et al. Rapid persulfate oxidation predicts PAH bioavailability in soils and sediments[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(10):2057-2063. DOI:10.1021/es991132z.
- [46] STRUSE A M, SIEGRIST R L, DAWSON H E, et al. Diffusive transport of permanganate during in situ oxidation[J]. Journal of Environmental Engineering, 2002, 128(4):327-334. DOI:10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:4(327).
- [47] MCGUIRE T M, MCDADE J M, NEWELL C J. Performance of DNAPL source depletion technologies at 59 chlorinated solvent-impacted sites[J]. Ground Water Monitoring & Remediation, 2006, 26(1):73-84. DOI:10.1111/j.1745-6592.2006.00054.x.

(本文责任编辑: 郑晓梅)

Oxidative degradation of dichlorophenol and trichlorophenol in soils by Fenton reagent and activated persulfate

LIU Chuchen^{1,2,3}, YAN Xiulan^{1,2,*}, LIU Qiongzhi^{1,2,3}, SHAO Jinqiu^{1,2,3}, LIAO Xiaoyong^{1,2}

1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

2. Key Laboratory of Land Surface Pattern and Simulation, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Chlorophenols (CPs) widely exist in environment and have strong environmental toxicity. In this paper, laboratory experiments, simulating stirring studies and field pilot tests were conducted to evaluate the efficiency of Fenton and activated persulfate in removal of 2,4-DCP and 2,4,6-TCP from soils through oxidative degradation. The results showed that chemical oxidation could effectively degrade CPs in soils. When the molar ratio of oxidant and total CPs concentration was 15 : 1, 2,4-DCP and 2,4,6-TCP in soils could be degraded effectively by CaO-activated persulfate, and the removal efficiencies were above 90% in all laboratory tests and field pilot experiments. The residual concentrations of 2,4-DCP and 2,4,6-TCP were lower than the class A standard limit values of Standard of Soil Quality Assessment for Exhibition Sites (HJ 350-2007). Fenton had a removal efficiency of 90% in laboratory tests, but it was relatively low at field pilot tests, which was 66.1%, 23.8% for 2,4-DCP and 2,4,6-TCP, respectively. The residual concentration of 2,4-DCP was still more than double of the class A standard limit value. It was also found that during the remediation about 70% of 2,4-DCP and 2,4,6-TCP in soil were transferred to aqueous phase. Therefore when introducing water into remediation system we need pay attention to the secondary pollution caused by the transfer of pollutants into the aqueous phase. This research provides new approaches for the remediation of CPs contaminated soil, and sets up theoretical basis for practical engineering application.

Key words soil remediation; Fenton reagent; activated persulfate; 2,4-dichlorophenol; 2,4,6-trichlorophenol