

焦化场地 PAHs 污染土壤的电动-化学氧化联合修复

张海欧^{1,2}, 郭书海^{1*}, 李凤梅¹, 吴波¹

(1.中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:焦化场地土壤多环芳烃(PAHs)污染严重,目前的修复技术都存在不同程度的弊端。通过研究化学氧化、电动及其联合技术对焦化场地高浓度多环芳烃污染土壤的修复效果,比较了两种技术组合方式对修复效果的影响。结果表明,单一技术及联合技术对焦化场地 PAHs 均有一定的去除效果。在单一技术处理中,电动处理、芬顿和活化过硫酸钠对多环芳烃的去除率分别为 24.86%、10.27%和 22.19%;在联合技术处理中,活化过硫酸钠-电动组合、电动-活化过硫酸钠组合、芬顿-电动组合和电动-芬顿组合对多环芳烃的去除率分别为 49.65%、41.73%、36.72%和 31.39%。电动-化学氧化联合技术对 PAHs 的去除效果较单一技术提高了 6.53%~27.46%。两种技术的组合方式及氧化剂类型均对联合处理效果产生影响,化学氧化-电动处理的多环芳烃去除率较电动-化学氧化处理高 5.33%~7.92%,其差异主要由化学氧化去除率差异所引起;应用活化过硫酸钠试剂的组合对多环芳烃的去除率高出应用芬顿试剂的组合 12.93%~10.34%。经联合处理后,污染物的残留量及毒性当量浓度均有不同程度降低,说明电动-化学氧化联合技术是一种有效的预处理方法。

关键词:焦化土壤;多环芳烃;电动修复;化学氧化;联合处理

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)10-1904-08 doi:10.11654/jaes.2014.10.005

Remediation of PAHs Contaminated Soil at Coking Site by Integrated Electrokinetics and Chemical Oxidation

ZHANG Hai-ou^{1,2}, GUO Shu-hai^{1*}, LI Feng-mei¹, WU Bo¹

(1.Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Soils at coking sites have been heavily contaminated with PAHs. Currently there is lack of effective remediation techniques for PAHs-contaminated soils. In this study, the efficiencies of chemical oxidation and electrokinetics and their integration for remediating PAHs heavily contaminated soils from coking sites were evaluated in a laboratory-scale experiment. Removal rates of PAHs were 24.86%, 10.27% and 22.19%, respectively, in treatments of electrokinetics, Fenton and activated persulfate. However, higher removal rates of PAHs were achieved for activated persulfate-electrokinetics, electrokinetics-activated persulfate, Fenton-electrokinetics and electrokinetics-Fenton, which were 49.65%, 41.73%, 36.72% and 31.39%, respectively. Integrating electrokinetics and chemical oxidation further enhanced the removal rate of PAHs by 6.53%~27.46% compared to electrokinetics or chemical oxidation alone. The sequence of applying electrokinetics and chemical oxidants and oxidant types impacted on the PAHs removal efficiency. Chemical oxidation-electrokinetics removed 5.33%~7.92% more PAHs than electrokinetics-chemical oxidation did. Applying activated persulfate increased PAHs removal by 12.93%~10.34% compared to using Fenton. These results show that integration of electrokinetics and chemical oxidation could be a promising pre-treatment technique to remove the PAHs in highly contaminated soils efficiently and to alleviate the residual toxicity.

Keywords: coking site soil; PAHs; electrokinetics; chemical oxidation; combined remediation

焦化工业是以煤炭为原料,生产焦炭、焦炉煤气和炼焦化学产品的工艺过程,其各个生产环节内化石燃料的不完全燃烧及焦油、煤气等化工产品的加工过程都会

产生大量具有“三致”作用的多环芳烃(PAHs)^[1-2]。在焦化厂多年生产过程中,厂区土壤受到严重污染^[3-5],多环芳烃浓度较高,而且高环多环芳烃所占的比例较大。近年来,随着我国城市化进程的加快,许多位于城区的焦化厂已停产搬迁,搬迁后所遗留的土壤污染问题日渐凸显,土壤修复迫在眉睫。因此,寻找有效的焦化场地多环芳烃污染土壤修复方法,已成为研究者普遍关注的问题。

收稿日期:2014-03-05

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)(2013AA06A210);辽宁省“百千万人才工程”

作者简介:张海欧(1988—),女,辽宁辽阳人,硕士研究生,主要从事有机污染土壤的修复研究。E-mail:olivezhang_ucas@163.com

*通信作者:郭书海 E-mail:shuhaiguo@iae.ac.cn

目前,焦化场地多环芳烃污染土壤的修复方法研究主要集中在化学氧化、电动修复、微生物降解、热脱附、化学淋洗等方面^[6],目前尚未有实用的技术手段用于该类型土壤的修复,相关研究多见于文献报道。微生物修复应用范围广、修复成本低、二次污染小,但其受环境因素影响较大且修复时间较长^[7];化学淋洗技术虽取得了一定成果^[8],但其受土壤质地及淋洗剂性质的影响较大^[9];热脱附在欧美国家工程化程度较高,但是该技术设备昂贵、处理成本较高,限制了其应用^[10];化学氧化技术(Chemical Oxidation, CO)修复速度较快,但氧化剂用量较高时需考虑成本因素^[11];电动修复技术(Electrokinetics, EK)适用范围广,能耗较低,但是修复周期比化学氧化长,常需通过其他强化手段联合修复^[12-13]。由于单一修复技术均存在多方面的不足,修复时通常需要两种或多种技术的联合使用,以提高修复效果。

本文针对焦化污染场地土壤中多环芳烃浓度高、难降解的特点,重点研究了电动与化学氧化两种修复技术,并比较两种修复技术联合使用及组合方式对修复效果的影响,从而为高浓度高环 PAHs 污染土壤的有效修复提供理论依据及技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土壤采自焦化场地多环芳烃污染土壤,经混合后自然风干,过 20 目筛后待处理。土壤理化性质见表 1^[14]。

表 1 供试土壤理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of tested soil

总氮/ g·kg ⁻¹	总磷/ g·kg ⁻¹	有机质/ g·kg ⁻¹	pH	粒径组成/%		
				<2 μm	2~50 μm	50~2000 μm
1.56	3.12	67.74	7.6	24.8	62.6	12.6

表 2 实验设计
Table 2 Experimental design

序号	处理条件	电场条件	氧化剂类型
处理 1	对照(CK)	—	—
处理 2	电动处理(EK)	1 V·cm ⁻¹ ,极性切换一次/4 h	—
处理 3	氧化处理(Fenton)	—	芬顿(Fenton)
处理 4	氧化处理(PDS)	—	活性过硫酸钠(PDS)
处理 5	芬顿-电动(Fenton-EK)	1 V·cm ⁻¹ ,极性切换一次/4 h	芬顿(Fenton)
处理 6	活化过硫酸钠-电动(PDS-EK)	1 V·cm ⁻¹ ,极性切换一次/4 h	活性过硫酸钠(PDS)
处理 7	电动-芬顿(EK-Fenton)	1 V·cm ⁻¹ ,极性切换一次/4 h	芬顿(Fenton)
处理 8	电动-活化过硫酸钠(EK-PDS)	1 V·cm ⁻¹ ,极性切换一次/4 h	活性过硫酸钠(PDS)

1.2 实验设计

本研究共设 8 个处理,包括对照(CK)、电动(EK)、化学氧化(Fenton 和 PDS)、电动和化学氧化联合处理(Fenton-EK、PDS-EK、EK-Fenton 和 EK-PDS)。具体实验设计及实验条件见表 2。

1.2.1 化学氧化处理实验

取 100 g 土装入 500 mL 锥形瓶中,按照设定量加入去离子水(其与氧化剂的总体积为 300 mL,即水土比为 3:1),将锥形瓶置于水平振荡器上,密封后开始振荡使其成为均匀泥浆,之后分次向体系中分别加入芬顿试剂及活化过硫酸钠试剂,振荡 24 h,离心留固相物质风干,测定其中多环芳烃质量分数。同时以去离子水代替氧化剂进行对照处理。依据前期浓度梯度实验所绘制的氧化剂浓度与多环芳烃去除率的关系曲线得出,两种试剂在如下浓度水平时对多环芳烃的去除率最佳,芬顿试剂:H₂O₂ 0.67 mol·L⁻¹,Fe²⁺ 0.013 mol·L⁻¹;活化过硫酸钠:Na₂S₂O₈ 0.83 mol·L⁻¹,Fe²⁺ 0.083 mol·L⁻¹,柠檬酸 0.017 mol·L⁻¹。

1.2.2 电动处理实验

实验装置包括土壤室、电极、电源与时控开关。土壤室体积 26 cm(长)×7 cm(宽)×5 cm(高),可处理土量 1 kg;电极为直径 1 cm、长 10 cm 的石墨电极;电源与时控开关分别将电压控制在 24 V,电流方向转换时间 4 h。将 1000 g 待处理污染土壤置于土壤室中,加入 20%(W/W)的去离子水润湿,加盖密封,平衡一夜后,启动电动装置,运行 90 d。每 10 d 取样一次。实验运行期间,保持含水率 20%。装置及采样点如图 1 所示,采用直径 1 cm 的管状自制采样器于图中所示位置垂直取样,纵向 3 个采样点样品混合为一个样品,每个样品重复测定 3 次。同时,设置不加电场的对照处理。

1.2.3 联合处理实验

化学氧化-电动处理(CO-EK)实验,即对污染土

壤先进行化学氧化处理然后进行电动处理,包括芬顿-电动(Fenton-EK)、活化过硫酸钠-电动(PDS-EK)。化学氧化实验过程与单一的化学氧化实验相同,此时化学氧化处理后的土壤总量需达到1 kg,以满足后续电动处理的土量要求,后续电动处理实验过程与单一的电动实验相同。

电动-化学氧化处理(EK-CO)实验,即对污染土壤先进行电动处理然后再进行化学氧化处理,包括电动-芬顿(EK-Fenton)、电动-活化过硫酸钠(EK-PDS)。电动过程与单一的电动实验相同,电动修复90 d后,将装置内土壤混合均匀,分别加入芬顿试剂与活化过硫酸钠试剂进行化学氧化处理,处理方法同单一的化学氧化实验方法。

1.3 土壤中 PAHs 提取及测定

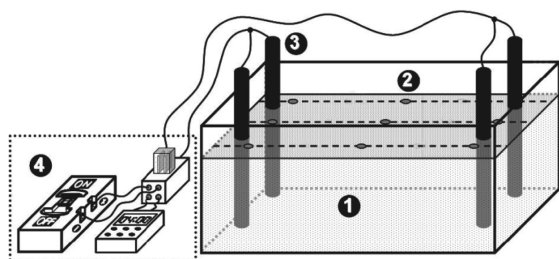
PAHs 的提取参照 USEPA 3550C 的超声萃取法并加以改进。取过 60 目筛的土壤样品 0.5 g 于离心管中,加入 15 mL 二氯甲烷/丙酮溶液(V/V,1:1),超声萃取 40 min 后在 8000 r·min⁻¹、7 °C 下离心 5 min,提取液倒入茄形瓶中,重复操作 3 次,最后将茄形瓶置于旋转蒸发仪上 25 °C 蒸发,待二氯甲烷和丙酮溶液挥发完全,取下加入一定量的色谱纯乙腈,摇匀,吸取一定量于液相进样小瓶中,冷冻保存。

PAHs 的测定参照 EPA 610 方法,采用 Waters 高效液相色谱(1525 高压泵,2475 多波长荧光检测器,2707 自动进样器)进行定量分析。工作站为 Waters 公司 Empower 2。色谱柱为 Waters 公司的 PAHs Symmetry C18 分离柱(250×4.6 mm,S-5 μm)。操作条件为:柱温 35.0 °C,进样体积 10.0 μL,流速 1 mL·min⁻¹,流动相为乙腈:水=6:4。

2 结果与讨论

2.1 土壤污染状况分析

本实验供试土壤中 13 种 PAHs 的质量分数、百



1 污染土壤;2 采样点;3 电极其;4 供电系统

图 1 电动修复装置及取样位置示意图

Figure 1 Schematic diagram of electrokinetic remediation cell and sampling locations

分比、毒性当量浓度(BaP_{eq})如表 3 所示。待修复焦化厂土壤中总 PAHs 的质量分数达到 2 792.77 mg·kg⁻¹,主要污染物为荧蒽、芘以及具有特强致癌性的苯并(a)芘,13 种 PAHs 中有 10 种的质量分数超过 100 mg·kg⁻¹,且 7 种致癌性 PAHs 占总 PAHs 的 50.91%,对环境具有潜在威胁。参照 Maliszewska-Kordybach 等^[15]的建议,土壤中 PAHs 的质量分数超过 1 mg·kg⁻¹ 时则为重度污染,该焦化土壤已远远超过此污染水平。不同环数 PAHs 降解性存在差异,本实验土壤中易降解的三环 PAHs 所占百分比最小,仅占总 PAHs 质量分数的 7.33%;难降解的四、五、六环 PAHs 百分比较大,分别占总 PAHs 质量分数的 52.26%、23.39%、17.02%。土壤中 PAHs 以难降解的高环为主,修复难度较高。

根据毒性当量因子(TEFs)^[6]计算 PAHs 中不同化合物的毒性当量浓度(BaP_{eq}),土壤 PAHs 的总毒性当量浓度为 458.25 mg·kg⁻¹,三、四、五、六环 PAHs 对 PAHs 总毒性贡献率分别为 0.14%、6.64%、72.37%、20.85%。虽然四环 PAHs 质量分数百分比最高,但五环、六环 PAHs 对 PAHs 总毒性贡献率远高于四环 PAHs。说明该焦化场地存在极大健康风险,且风险主要由五环、六环 PAHs 引起。

数据表明,本实验土壤中总 PAHs 浓度较高、难

表 3 供试土壤中 13 种 PAHs 质量分数、百分含量及毒性当量浓度(BaP_{eq})

Table 3 Mass fractions, percentages and benzo[a]pyrene equivalents(BaP_{eq}) of PAHs in tested soils

污染物	英文缩写	环数	质量分数/ mg·kg ⁻¹	百分含量/ %	BaP _{eq} / mg·kg ⁻¹
芴	FLU	3	26.29	0.94	0.03
菲	PHE	3	131.68	4.72	0.13
蒽	ANT	3	46.64	1.67	0.47
荧蒽	FLT	4	518.09	18.55	0.52
芘	PYR	4	437.34	15.66	0.44
苯并(a)蒽*	BaA	4	271.62	9.73	27.16
蒽*	CHR	4	232.43	8.32	2.32
苯并(b)荧蒽*	BbF	5	222.07	7.95	22.21
苯并(k)荧蒽*	BkF	5	135.46	4.85	13.55
苯并(a)芘*	BaP	5	295.88	10.59	295.88
二苯并(a,h)蒽*	DBA	6	74.43	2.67	74.43
苯并(g,h,i)花	BPE	6	210.88	7.55	2.11
茚苯(1,2,3-cd)芘*	IPY	6	189.96	6.80	19.00
总 PAHs	--	--	2 792.77	100.00	458.25

注:* 具致癌性 PAHs;总 PAHs 表示 13 种 PAHs 的总质量分数。

降解的高环 PAHs 所占的比例较大、而且毒性当量浓度也较高,为降低环境风险必须对其进行处理,尤其是毒性较高的五环、六环 PAHs。

2.2 化学氧化修复 PAHs 污染土壤

活化过硫酸钠试剂、芬顿试剂对单一 PAHs 及总 PAHs 的化学氧化作用存在较大的差异(图 2)。两种试剂对蒽的去除效果较好,去除率分别为 20.20% (Fenton)和 42.31%(PDS),对蒽及苯并(b)荧蒽的去除效果较差,去除率仅为 3.04%~5.65%。去除率的差异一方面可能与不同 PAHs 的反应活性有关^[17];另一方面可能与土壤性质有关,Jonsson 等^[18]研究发现,土壤性质会在不同程度上影响 PAHs 的可利用性。本研究结果与赵丹等^[19]得出的蒽、荧蒽相对难于氧化的结论类似。活化过硫酸钠试剂对总 PAHs 的去除效果明显好于芬顿试剂,去除率分别为 22.19%、10.27%,前者约为后者的 2.16 倍。这与赵丹等^[19]得出的活化过硫酸钠对 PAHs 去除率高于芬顿试剂的结果一致,可能与氧化剂的浓度以及活化过硫酸钠的稳定性好于芬顿试剂有关。本实验所用活化过硫酸钠试剂的浓度高于芬顿试剂,且前者的稳定性高于后者^[20],因此氧化效率较高。

比较两种试剂对不同环数 PAHs 去除量占总 PAHs 去除量的比例(图 3),可以看出两种试剂对不同环数 PAHs 的去除比例存在差别,芬顿试剂对三环、五环、六环 PAHs 的去除比例大于活化过硫酸钠试剂,对四环 PAHs 的去除比例则低于活化过硫酸钠试剂,因此在对 PAHs 污染土壤进行治理时,可以有针对性地选择化学药剂。

表 3 显示土壤中污染物的毒性主要由五环、六环 PAHs 引起,因此降低五环、六环 PAHs 的质量分数显得尤为重要,但是本实验中两种试剂对二者的去除率仅在 10.96%~24.97%之间,均未取得较好的去除效

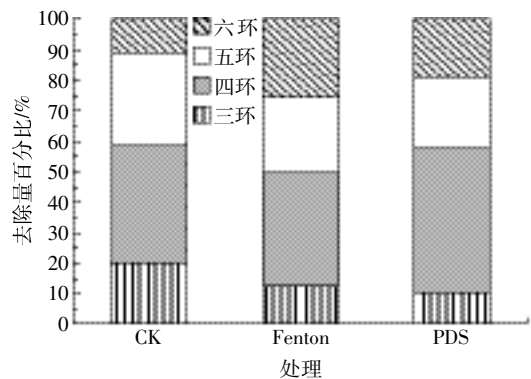


图 3 不同环数 PAHs 去除量占总 PAHs 去除量百分比

Figure 3 Percentages of different ring groups of total PAHs removal

果,且总 PAHs 去除率偏低。前期的浓度梯度实验结果及相关研究^[21-23]显示,即使继续增大氧化剂的剂量,多环芳烃的去除率也不会有明显提高,因此需要考虑与其他技术联合应用的途径。

2.3 电动修复 PAHs 污染土壤

经过 90 d 电动处理后,土壤中总 PAHs 去除率为 24.86%,而且对不同单一多环芳烃的去除效果也存在较大差异(图 4)。电动处理对蒽、菲、蒽及二苯并(a, h)蒽的去除效果较好,去除率达到 39.52%~48.12%,但对蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(a)蒽的去除率则较低。大量研究表明,电动修复能够对多环芳烃取得较好的去除效果^[24],李凤梅等^[13]利用电动修复处理混合 PAHs 污染土壤的去除率可达 24.3%~28.3%,但这仅仅限于对 PAHs 去除效果的研究上^[24],而对去除机理的研究较少,因此尚无足够证据来解释此现象。尽管电动处理对总 PAHs 去除效果好于化学氧化,但是单纯应用电动修复技术去除此类土壤中污染物的难度较大,因此需要与其他技术进行联合。

2.4 电动、化学氧化联合修复 PAHs 污染土壤

由图 5 可知,电动、化学氧化联合处理后,各处理对总 PAHs 去除率的大小顺序依次为 PDS-EK

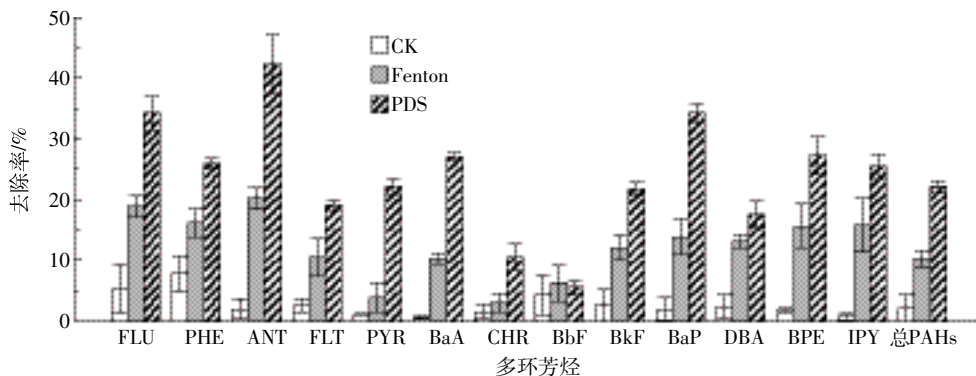


图 2 化学氧化处理后 13 种 PAHs 及总 PAHs 去除率

Figure 2 Removal rates of 13 individual and total PAHs after chemical oxidation

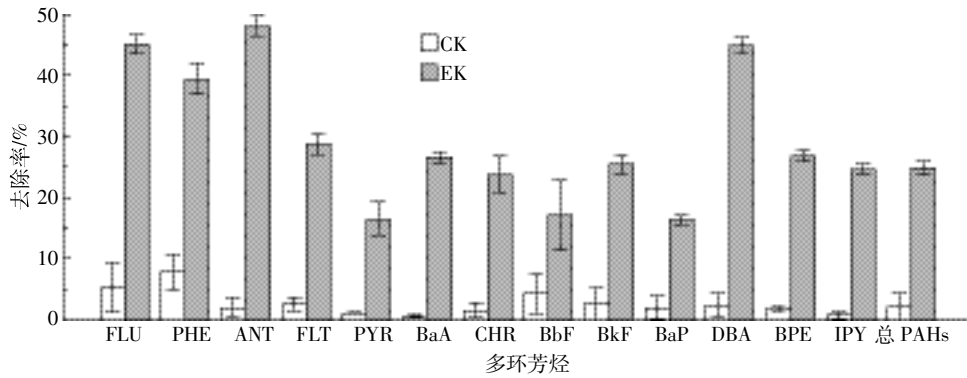


图4 电动处理后13种PAHs及总PAHs的去除率

Figure 4 Removal rates of 13 individual and total PAHs after electrokinetic remediation

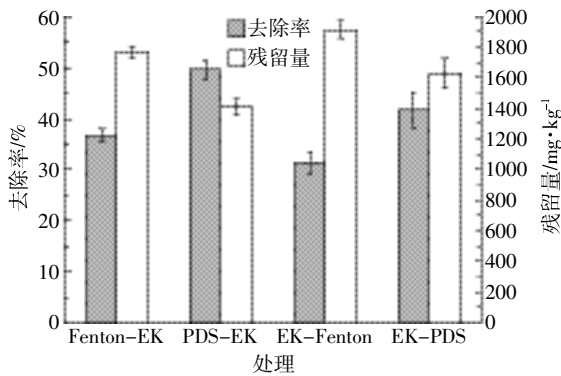


图5 电动、化学氧化联合处理后总PAHs的去除率及残留量
Figure 5 Removal rates and residual contents of total PAHs after combined electrokinetic and chemical oxidation treatments

(49.65%) > EK-PDS (41.73%), Fenton-EK (36.72%) > EK-Fenton (31.39%)。与EK处理相比, Fenton-EK、PDS-EK、EK-Fenton、EK-PDS组合的总PAHs去除率分别提高了11.86%、24.79%、6.53%、16.87%,与Fenton、PDS处理相比,去除率分别提高了26.45%、27.46%、21.12%、19.54%。说明联合处理可有效提高总PAHs去除率。

经联合处理后,总PAHs及单一PAHs的去除率

均有不同程度提高(图6)。PDS-EK处理对13种单一PAHs的去除率均大于其他处理, EK-Fenton处理对13种单一PAHs去除率则偏低。联合处理对三环、六环PAHs中单一PAHs的去除率高于四环、五环中单一PAHs的去除率,但芘、苯并(b)荧蒽、苯并(a)芘的去除率仍然较低。三环PAHs去除率高的原因可能与PAHs反应活性及性质有关,与其他环数PAHs相比,三环PAHs更容易去除^[25],六环PAHs去除率高的原因可能与土壤中有有机物质的去除有关,Jonsson等^[18]研究发现,六环PAHs的去除率与土壤中有有机物质的去除率呈正相关,本实验中化学氧化对有机物质的去除率在9.66%~14.05%之间,这使得一部分六环PAHs释放出来,因此去除效率较高。

分析化学氧化、电动修复技术对总去除率的贡献率(表4)可知,电动修复的贡献率分别为55.31%(PDS-EK)、59.57%(EK-PDS)、72.03%(Fenton-EK)、79.20%(EK-Fenton),而化学氧化的贡献率为44.69%(PDS-EK)、40.43%(EK-PDS)、27.97%(Fenton-EK)、20.80%(EK-Fenton),说明电动技术对联合处理的总去除率起主要作用,且电动技术在芬顿试剂组合中的

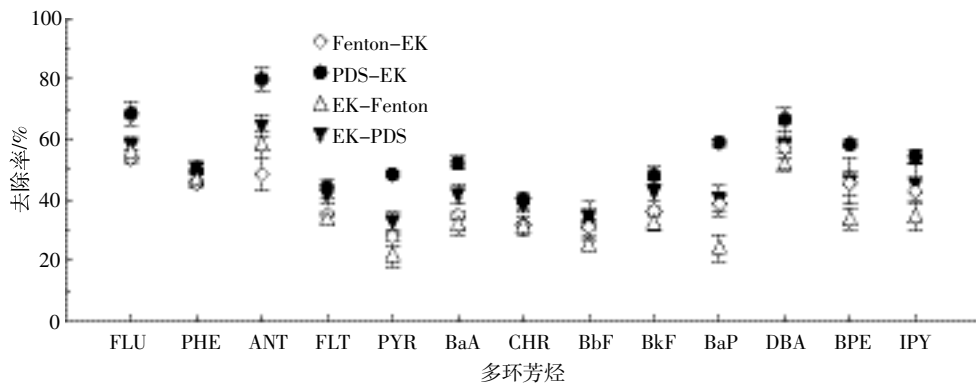


图6 联合处理后13种PAHs的去除率

Figure 6 Comparison of removals of 13 PAHs after combined electrokinetic and chemical oxidation treatments

表4 联合处理中化学氧化、电动总 PAHs 去除率

Table 4 Percent removals of PAHs after chemical oxidation and electrokinetic remediation

联合处理	总 PAHs 去除率/%		总去除率
	CO	EK	
Fenton-EK	10.27±1.27	26.45±1.42	36.72±1.42
EK-Fenton	6.53±2.84	24.86±1.02	31.39±2.06
PDS-EK	22.19±0.97	27.46±1.92	49.65±1.92
EK-PDS	16.87±3.94	24.86±1.02	41.73±3.41

注:总去除率为联合处理后,总 PAHs 的去除率。

作用大于其在活化过硫酸钠试剂组合中的作用。

分析组合方式对总去除率的影响可知,应用同一氧化剂时,化学氧化-电动处理的修复效果好于电动-化学氧化处理的修复效果,PDS-EK 处理去除率高出EK-PDS 处理 7.92%,Fenton-EK 处理去除率高出EK-Fenton 处理 5.33%。其差异主要来源于化学氧化的去除率差异:Fenton-EK、EK-Fenton 组合中化学氧化对总去除率差异的贡献率为 70.17%,电动技术贡献率则为 29.83%;PDS-EK、EK-PDS 组合中化学氧化的贡献率为 67.17%,电动技术贡献率为 32.83%。

比较组合处理中化学氧化对总 PAHs 的去除率后发现,CO-EK 处理中化学氧化的去除率均高于EK-CO 处理,Fenton-EK 处理中化学氧化的去除率较 EK-Fenton 处理提高了 57.27%,PDS-EK 处理较 EK-PDS 处理提高了 31.54%。这可能与氧化初始时总 PAHs 的质量分数有关,Bavel 等^[26]研究发现,化学氧化对 PAHs 的去除率受污染物初始质量分数影响,污染物质量分数高时去除率也高,CO-EK 处理中化学氧化处理时总 PAHs 初始质量分数为 2 792.77 mg·kg⁻¹,而 EK-CO 处理时则为 2 098.61 mg·kg⁻¹。比较组合处理中电动技术对总 PAHs 的去除率后发现,CO-EK 处理中电动技术的去除率均高于 EK-CO 处理,Fenton-EK 处理中电动技术的去除率较 EK-Fenton 处理提高了 6.40%,PDS-EK 处理较 EK-PDS 处理提高了 10.46%,说明先进行化学氧化处理,可以降低后续电动处理的难度,提高电动修复效率。原因可能是化学氧化后,残留 PAHs 中不同化合物的百分比发生变化,五环、六环 PAHs 的质量分数由 40.41%降低至 39.27%(Fenton)与 39.86%(PDS),三环、四环 PAHs 百分比则相应提高,残留 PAHs 分子相对较小,更适合电动修复。通常,PAHs 的强憎水性使其强烈地吸附于土壤颗粒,导致这类有机物受电动力学作用直接影响较小^[27]。若先进行化学氧化处理,土壤中的有

机物质含量会有所降低^[28-30],并且破坏有机质中芳香结构和疏水结构,削弱天然有机质与 PAHs 之间的相互作用^[31],从而降低土壤的吸附能力^[29],使一部分吸附态有机物顺利解吸,而这正是实施电动修复的前提^[27],因此先进行的化学氧化处理降低了电动修复难度,进而提高了联合处理的修复效率。此外,Fenton 试剂氧化后土壤 pH 会有所下降,土壤保水能力有所升高^[30],活化过硫酸钠氧化后土壤 pH 会有所下降^[32],低 pH 及高含水率均可在一定程度上增强电动修复效果。由此可见,化学氧化技术与电动修复技术的恰当组合有利于促进各自对 PAHs 的降解作用,从而提高污染物去除率。

分析氧化剂种类对总去除率的影响发现,两种组合方式中,应用活化过硫酸钠试剂组合的总去除率高于应用芬顿试剂的组合。PDS-EK 处理的总去除率高出 Fenton-EK 处理 12.93%,EK-PDS 处理的总去除率高出 EK-Fenton 处理 10.34%。两者的总去除率的差异主要来源于化学氧化的去除率差异,其对总去除率差异的贡献率在 92.19%~100%之间。

综上,化学氧化和电动修复为本实验中 PAHs 的去除机制,且电动修复为联合处理中 PAHs 的主要去除途径,联合去除率提高的原因一部分源于化学氧化,一部分源于电动修复。联合去除率不只是单独化学氧化与电动修复去除率的简单累加,而是相互影响。

2.5 修复后残留污染物毒性变化

修复处理使三环 PAHs 毒性当量浓度降低率最大(图 7),但考虑到三环 PAHs 对总毒性的贡献率仅在 0.14% 左右,而五环、六环 PAHs 对总毒性的贡献率分别为 72.37%、20.85%,因此主要考虑五环、六环 PAHs 毒性当量浓度变化。经联合处理后,六环 PAHs 毒性当量浓度降低了 47.95%~64.05%,五环 PAHs 毒性当量浓度降低了 24.52%~56.89%。Fenton-EK、PDS-EK、EK-Fenton、EK-PDS 处理后的总毒性当量浓度则分别降至原毒性当量浓度的 58.73%、41.97%、70.07%、56.32%,而单一化学氧化处理毒性当量浓度仅降至 86.80%(Fenton)、71.12%(PDS),单一电动处理则降低至 77.56%,说明联合修复可以有效降低修复后残留污染物的毒性当量浓度,尤其是五环、六环 PAHs。

研究发现,联合修复可以取得较高的污染物去除率,但是由于本实验土壤中污染物初始浓度较高,毒性当量浓度较大,导致污染物仍旧有较高残留,还需要利用其他技术进一步处理。目前,焦化场地多环芳

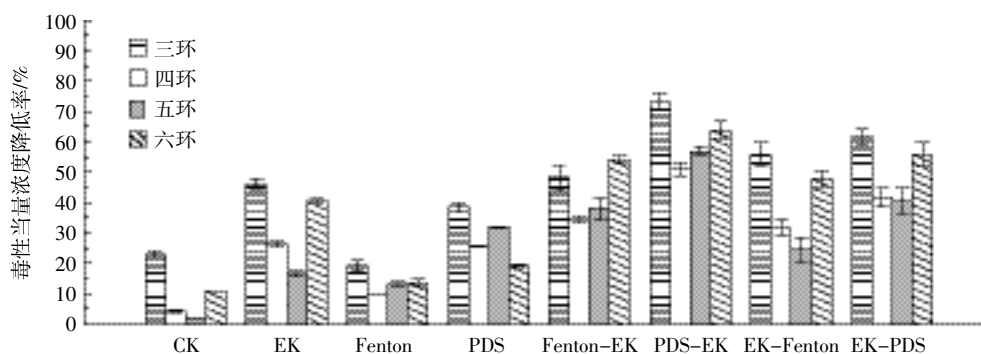


图7 处理后污染物毒性变化

Figure 7 Reduction percentages in PAHs toxicity equivalent concentrations after different treatments

烃污染土壤的物理化学修复技术受到成本高、操作复杂等多方面技术条件限制,通常实施的场所有限,而微生物修复(降解)作为环境中多环芳烃去除的最主要途径^[3],通常被认为是最经济有效且环境友好的一种方法^[7],但其修复效率会受到多环芳烃浓度的制约,浓度过高时会对微生物产生毒害作用,影响修复效率^[7]。本实验中多环芳烃浓度及毒性当量浓度经电动-化学氧化联合修复后均已大大降低,从而降低了微生物修复难度,因此后续处理可采用微生物修复技术。

3 结论

通过研究发现化学氧化技术和电动修复技术对高浓度高环多环芳烃污染土壤修复具有的一定效果,两者联合使用后效果更佳。

(1)电动-化学氧化联合修复技术可以有效提高总PAHs的去除率,去除率分别为49.65%(PDS-EK)、41.73%(EK-PDS)、36.72%(Fenton-EK)、31.39%(EK-Fenton),较单一技术提高6.53%~27.46%。

(2)适宜的组合方式为化学氧化-电动组合,其去除率高于电动-化学氧化组合7.92%(PDS-EK、EK-PDS)与5.33%(Fenton-EK、EK-Fenton),去除率差异主要来源于化学氧化的去除率差异;各组合中应用活化过硫酸钠试剂的组合去除率高于应用Fenton试剂的组合,分别高出12.93%(PDS-EK、Fenton-EK)与10.34%(EK-PDS、EK-Fenton)。

(3)联合处理后,残留PAHs毒性当量浓度降低至原毒性的41.97%(PDS-EK)、56.32%(EK-PDS)、58.73%(Fenton-EK)、70.07%(EK-Fenton)。联合处理可以有效降低残留污染物的毒性,降低环境风险。

联合处理能够有效地降低污染物浓度及残留污染物毒性,是一种合适的处理高浓度高环PAHs污染土壤的预处理方法。

参考文献:

- [1] Mastral A M, Callen M S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from energy generation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(15):3051-3057.
- [2] 王培俊, 刘 俐, 李发生, 等. 炼焦过程产生的污染物分析[J]. *煤炭科学技术*, 2010, 38(12):114-118.
WANG Pei-jun, LIU Li, LI Fa-sheng, et al. Analysis on pollutant occurred from coking process[J]. *Coal Science and Technology*, 2010, 38(12):114-118.
- [3] 贾晓洋, 姜 林, 夏天翔, 等. 焦化厂土壤中的累积、垂向分布特征及来源分析[J]. *化工学报*, 2011, 62(12):3525-3531.
JIA Xiao-yang, JIANG Lin, XIA Tian-xiang, et al. Analysis on accumulation, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils under a coking plant[J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(12):3525-3531.
- [4] 冯 嫣, 吕永龙, 焦文涛, 等. 北京市某废弃焦化厂不同车间土壤中多环芳烃(PAHs)的分布特征及风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2009, 4(3):399-407.
FENG Yan, LYU Yong-long, JIAO Wen-tao, et al. Distribution and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from different workshops of an abandoned coking factory in Beijing[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2009, 4(3):399-407.
- [5] 俞 飞, 林玉锁. 城市典型工业生产区及附近居住区土壤中PAHs污染特征[J]. *生态环境*, 2005, 14(1):6-9.
YU Fei, LIN Yu-suo. Pollution characteristics of PAHs in the soils of typical urban industrial production areas and their neighboring residential areas[J]. *Ecology and Environment*, 2005, 14(1):6-9.
- [6] 叶 茂, 付 榕, 杨 光. 焦化厂多环芳烃污染土壤修复技术[J]. *煤气与热力*, 2012, 32(4):17-19.
YE Mao, FU Rong, YANG Guang. Remediation technology for soil contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons at coking plant[J]. *Gas & Heat*, 2012, 32(4):17-19.
- [7] 卢晓霞, 李秀利, 马 杰, 等. 焦化厂多环芳烃污染土壤的强化微生物修复研究[J]. *环境科学*, 2011, 32(3):864-869.
LU Xiao-xia, LI Xiu-li, MA Jie, et al. Enhanced bioremediation of coking plant soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(3):864-869.
- [8] Gong Z, Wang X, Tu Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon removal from contaminated soils using fatty acid methyl esters[J]. *Chemosphere*,

- 2010, 79(2): 138-143.
- [9] 李玉双, 胡晓钧, 孙铁珩, 等. 污染土壤淋洗修复技术研究进展[J]. 生态学杂志, 2011, 30(3): 596-602.
LI Yu-shuang, HU Xiao-jun, SUN Tie-heng, et al. Soil washing/flushing of contaminated soil: A review[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2011, 30(3): 596-602.
- [10] Aresta M, Dibenedetto A, Fragale C, et al. Thermal desorption of polychlorobiphenyls from contaminated soils and their hydrodechlorination using Pd- and Rh-supported catalysts[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(6): 1052-1058.
- [11] Huling S G, Pivetz B E. In-situ chemical oxidation[R]. Washington DC: USEPA, 2006.
- [12] Huang D, Guo S, Li T, et al. Coupling interactions between electrokinetics and bioremediation for pyrene removal from soil under polarity reversal conditions[J]. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 2013, 41(4): 383-389.
- [13] Li F, Guo S, Hartog N. Electrokinetics-enhanced biodegradation of heavy polycyclic aromatic hydrocarbons in soil around iron and steel industries[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 85: 228-234.
- [14] 鲁如坤. 土壤农化分析. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
LU Ru-kun. Analytical methods of soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [15] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination[J]. *Applied Geochemistry*, 1996, 11(1): 121-127.
- [16] Nisbet I C, Lagoy P K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, 16(3): 290-300.
- [17] Brown G S, Barton L L, Thomson B M. Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Waste Management*, 2003, 23(8): 737-740.
- [18] Jonsson S, Persson Y, Frankki S, et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(1): 86-96.
- [19] 赵丹, 廖晓勇, 阎秀兰, 等. 不同化学氧化剂对焦化污染场地多环芳烃的修复效果[J]. 环境科学, 2011, 32(3): 857-863.
ZHAO Dan, LIAO Xiao-yong, YAN Xiu-lan, et al. Chemical oxidants for remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons at a coking site[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(3): 857-863.
- [20] 李方敏, 柳红霞. Fenton 氧化法修复石油污染土壤的研究进展[J]. 环境化学, 2012, 11: 1759-1766.
LI Fang-min, LIU Hong-xia. Remediation of petroleum contaminated soil by Fenton oxidation method: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(11): 1759-1766.
- [21] 杜勇超, 豆俊峰, 丁爱中, 等. 类 Fenton 试剂氧化降解土壤中 PAHs 及其影响因素研究[J]. 环境工程学报, 2011, 5(8): 1882-1886.
DU Yong-chao, DOU Jun-feng, DING Ai-zhong, et al. Study on characteristics and influencing factors of PAHs degradation in soil by Fenton-like reagent[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(8): 1882-1886.
- [22] 王春艳, 李晓亮, 董芬, 等. 化学氧化修复 PAHs 污染土壤的性质及毒性变化[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2012, 4: 95-100.
WANG Chun-yan, LI Xiao-liang, DONG Fen, et al. Changes in polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil properties and phytotoxicity under chemical oxidation[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2012, 4: 95-100.
- [23] Ferrarese E, Andreottola G, Oprea I A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(1): 128-139.
- [24] Pazos M, Rosales E, Alcántara T, et al. Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3): 1-11.
- [25] Andreottola G, Ferrarese E. Application of advanced oxidation processes and electrooxidation for the remediation of river sediments contaminated by PAHs[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2008, 43(12): 1361-1372.
- [26] Bavel B V. Comparison of Fenton's reagent and ozone oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged contaminated soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2006, 6(4): 208-214.
- [27] 王翠苹, 许伟, 孙红文. 均匀电场下多环芳烃在土壤中的迁移[J]. 环境工程学报, 2013, 7(4): 1550-1556.
WANG Cui-ping, XU Wei, SUN Hong-wen. Migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils under uniform electric field[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(4): 1550-1556.
- [28] Sun H W, Yan Q S. Influence of Fenton oxidation on soil organic matter and its sorption and desorption of pyrene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(1-2): 164-170.
- [29] 燕启社, 孙红文. Fenton 氧化对土壤有机质及其吸附性能的影响[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25(2): 412-417.
YAN Qi-she, SUN Hong-wen. Influence of Fenton oxidation on soil organic matter and its sorption characteristics[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(2): 412-417.
- [30] Sirguey C, de Souza e Silva P T, Schwartz C, et al. Impact of chemical oxidation on soil quality[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(2): 282-289.
- [31] 郭瑾, 马军. 臭氧预氧化对砷在天然有机物中分配行为的影响[J]. 中国环境科学, 2007, 27(3): 327-331.
GUO Jin, MA Jun. Influence of ozone preoxidation on the partitioning behavior of pyrene in natural organic matter[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(3): 327-331.
- [32] 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.
ZHAO Dan, YAN Xiu-lan, LIAO Xiao-yong, et al. Chemical oxidants for remediation of BTEX-contaminated soil at coking sites[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(3): 849-856.
- [33] 吉云秀, 邵秘华. 多环芳烃的污染及其生物修复[J]. 交通环保, 2003, 24(5): 33-36.
JI Yun-xiu, SHAO Mi-hua. Pollution and bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Environmental Protection in Transportation*, 2003, 24(5): 33-36.