

五氯酚污染土壤的热修复初探*

孙磊 蒋新 周健民 焦文涛 王代长 王芳

(中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

PRELIMINARY STUDY ON THE THERMAL REMEDIATION OF
PENTACHLOROPHENOL CONTAMINATED SOIL

Sun Lei Jiang Xin Zhou Jianmin Jiao Wentao Wang Daizhang Wang Fang

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

关键词 五氯酚; 热修复; 土壤; 温度

中图分类号 S153 文献标识码 A

五氯酚 (Pentachlorophenol, PCP) 作为农药和木材防腐剂曾在世界范围内大量应用, 因其对生物体的广谱毒性和诱突变性被认为是环境中主要的持久性有机污染物 (POPs) 之一, 对 PCP 在土壤、沉积物和微生物生长介质中的生态毒性和降解的研究一直是国际关注的热点。PCP 是包括我国在内的许多国家的环境优先监测污染物之一, 目前在农业上虽已基本停止使用, 但是在化工行业仍在使用, 而且以往使用的 PCP 对环境造成的影响还会持续相当长的一段时间。已有的对 PCP 的研究主要集中于 PCP 在土壤中的吸附^[1,2]、解吸^[3]、土壤^[4] 和水体^[5] 中 PCP 的生物降解以及水体中 PCP 的化学降解等^[6]。生物修复只适用于环境条件温和的情况, 而在极端的环境条件下, 生物修复的效率可能降低或完全停止。此外当污染物浓度很高时, 外源微生物很可能难以耐受高浓度的污染物而死亡, 从而使生物修复难以实现^[7,8]。此外, PCP 作为高氯代化合物, 对生物降解还具有一定的抗性。近年来, 随着环境污染的加剧, 土壤作为环境中物质循环的重要环节逐渐引起重视, 对土壤、沉积物中有机污染物的物理化学修复正逐渐成为现代环境科学研究的热点。

根据有机污染物易挥发等特有的物理化学性质, 加热污染土壤, 促进污染物的挥发, 再通过一定

的回收装置将挥发出来的有机物回收的热修复正逐渐发展起来。通过热处理而实现对挥发性有机物污染土壤的修复已有报道^[9], 但是对于半挥发性有机物的研究 (如 PCP) 还处于探索阶段。本文以占中国土壤总面积约 21% 的红壤为研究对象, 探讨了红壤中 PCP 的热修复的可行性, 为 PCP 污染土壤的热修复提供一定的实验依据。

1 材料与方 法

1.1 供试材料

PCP 标准溶液 ($100 \mu\text{g ml}^{-1}$) 购于德国 Ehrenstofer 公司, 正己烷和醋酸酐分别购于 Tedia 公司和 Fluka 公司, 其他试剂均为国产分析纯试剂。

实验所用土壤采自江西鹰潭中国科学院红壤实验站 0~20 cm 表土, 土样的物理化学性质如下: pH (水:土 = 2.5:1) 4.57, 有机质 9.1 g kg^{-1} , $< 0.002 \text{ mm}$ 粘粒含量 0.51 g g^{-1} , 交换性 H^+ $0.19 \text{ cmol kg}^{-1}$, 交换性 Al^{3+} $5.87 \text{ cmol kg}^{-1}$, CEC $11.23 \text{ cmol kg}^{-1}$, 游离铁 36.5 g kg^{-1} , 非晶质铁 2.1 g kg^{-1} , 络合铁 0.009 g kg^{-1} 。

1.2 污染土壤样品的制备

称取过 1 mm 筛的风干土壤 1.00 g 于玻璃离心

* 国家重点基础研究发展规划项目 (2002CB410805)、中国科学院知识创新工程领域前沿项目 (ISSASIP0202) 资助

作者简介: 孙磊 (1974~), 女, 博士研究生, 主要从事土壤中有有机氯污染物的物理化学修复

收稿日期: 2003-05-12; 收到修改稿日期: 2003-08-22

管中, 加入 1 ml $1\ 000\ \text{ng}\ \text{ml}^{-1}$ PCP 的正己烷标准溶液, 使土壤中 PCP 浓度为 $1\ 000\ \text{ng}\ \text{g}^{-1}$, 待溶剂挥发后, 于微型旋涡混合仪上充分混匀, 备用。

1.3 实验装置及其工作原理

50 ml 玻璃离心管 D 中装有 1.00 g 污染土壤, 向污染土壤中添加适量的蒸馏水保持不同的含水量 ($0, 0.3, 0.6, 1.2\ \text{g}\ \text{g}^{-1}$), 用不透气的橡胶塞 A 封口, 以防止温度升高时, PCP 会以气态损失。50 ml 三角瓶 E 作为缓冲瓶, 用不透气的橡胶塞 B 封口, 防止降温后吸收液倒吸进入离心管 D 中。50 ml 三角瓶 F 为吸收瓶, 装有 $25\ \text{ml}\ 0.5\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液, 用透气的硅胶塞 C 封口, 通气管 G、H 分别通到缓冲瓶 E、吸收瓶 F 的底部, 以保证体系的密封性, 使土壤样品中挥发出来的 PCP 无损地被吸收液吸收, 同时做无污染土壤的对照。将处理好的土壤样品按图 1 连接好, 分别于 $80\ ^\circ\text{C}$ (电热烘箱)、 $125\ ^\circ\text{C}$ (高压灭菌锅) 处理 60 min, 缓慢降至室温后取出, 将缓冲瓶和吸收瓶中的吸收液转移至 50 ml 容量瓶中, 并用蒸馏水冲洗缓冲瓶、吸收瓶和通气管, 洗液一并收集、定容。测定土壤和吸收液中 PCP 的含量。

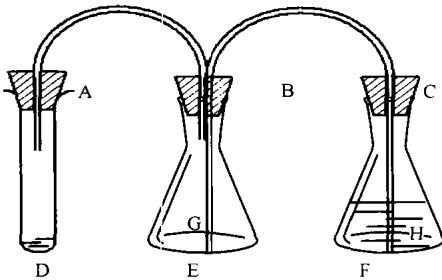


图 1 实验装置

1.4 样品的测定

土壤和吸收液中五氯酚的测定采用改进的醋酸酐衍生化-气相色谱法进行^[10]。具体步骤如下: 向装有土壤样品的玻璃离心管中加入 1 ml $9\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液和 30 ml 1:1 的正己烷/丙酮提取液, 超声萃取 60 min, 静置过夜后, $3\ 000\ \text{r}\ \text{min}^{-1}$ 离心 10 min。吸取适量上清液于盛有 $100\ \text{ml}\ 0.2\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ K_2CO_3 的分液漏斗中, 剧烈振荡 2 min, 静止 10 min, 待两相充分分层后, 弃去有机相, 并向水相中加入 2 ml 醋酸酐和 10 ml 正己烷, 轻微振荡并注意放气, 然后剧烈振荡 5 min, 静止 20 min, 充分分层后, 将有机相经无水硫酸钠脱水并收集于 50 ml 梨形瓶中, 用少量正己烷荡洗分液漏斗和无水硫酸钠 3 次, 荡洗液一并收集。收集的有机提取液用减压旋转蒸发仪

浓缩至约 1 ml, N_2 吹扫定容至 1 ml, 混匀后用 GC/ECD 测定。吸收液中 PCP 的测定可直接吸取一定量的吸收液于盛有 $100\ \text{ml}\ 0.2\ \text{mol}\ \text{L}^{-1}$ K_2CO_3 的分液漏斗中按以上步骤进行。

样品分析在 Agilent-6890 GC 上进行, 色谱柱为 $30\ \text{m}\times\ 0.33\ \text{mm}\ \text{HP-5}$ 柱, 固定相膜厚 $0.25\ \mu\text{m}$, 柱前压为 50 kPa, 载气为高纯氮气, 流速 $1.5\ \text{ml}\ \text{min}^{-1}$ 。程序升温: 柱初温为 $60\ ^\circ\text{C}$, 保持 2 min, 然后以 $10\ ^\circ\text{C}\ \text{min}^{-1}$ 的温度梯度升至 $250\ ^\circ\text{C}$, 保持 5 min, 进样口温度为 $250\ ^\circ\text{C}$, ^{63}Ni 电子捕获检测器 (ECD) 温度为 $250\ ^\circ\text{C}$ 。不分流进样, 进样量为 1 μl , 外标法测定。

2 结果与讨论

常温下 PCP 的溶解度很低, 只有 $18\ \text{mg}\ \text{L}^{-1}$, 但其钠 (钾) 盐的溶解度较之高出 4 个数量级。用 NaOH 作为吸收液可以保证将高温条件下土壤样品中挥发出来的 PCP 较完全吸收。

2.1 问题的发现

Wall^[11] 在研究土壤、微生物培养基中 PCP 的提取方法时指出, 加入到细菌培养基中的 PCP 在高压灭菌的过程中没有损失, 但是在本实验中发现, $125\ ^\circ\text{C}$ 高压蒸汽灭菌 30 min 后, 添加到土壤中的 PCP 在灭菌后的残留率与土壤含水量 ($0\sim 0.5\ \text{g}\ \text{g}^{-1}$) 成显著的负相关 (如图 2), $R^2 = 0.84$ 。风干土中 PCP 残留率为 97%, 而含水量 $0.4\sim 0.5\ \text{g}\ \text{g}^{-1}$ 的土壤中 PCP 的残留率为 60%。由此可见, 在一定含水量的基质中, 传统的高压蒸汽灭菌过程可导致 PCP 的损失, 为进一步确认温度对 PCP 的影响, 采用图 1 所示的装置进行了如下的实验。

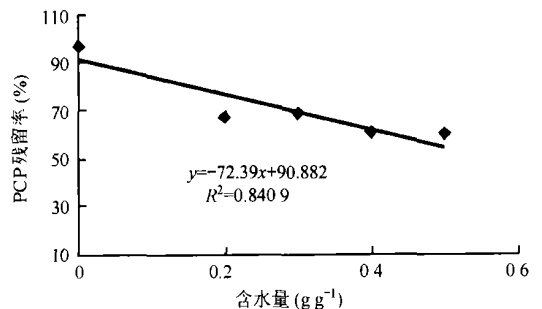


图 2 灭菌过程中土壤含水量与 PCP 残留量的相关性

2.2 $125\ ^\circ\text{C}$ 对 PCP 污染土壤的热修复效果

由图 3 可见, $125\ ^\circ\text{C}$ 处理 60 min 后, 即使是风干土中也有 33% 的 PCP 以气态挥发, 被 NaOH 溶液吸

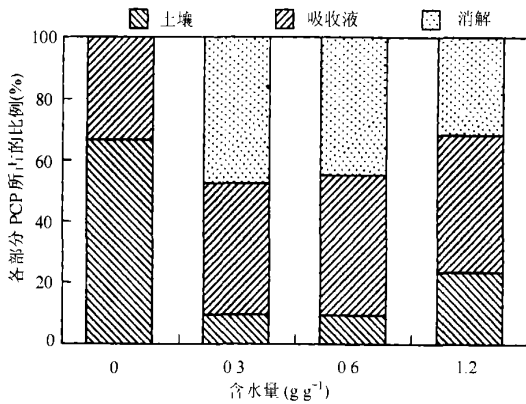


图3 125℃处理 60 min 的土壤中 PCP 在各部分的比例

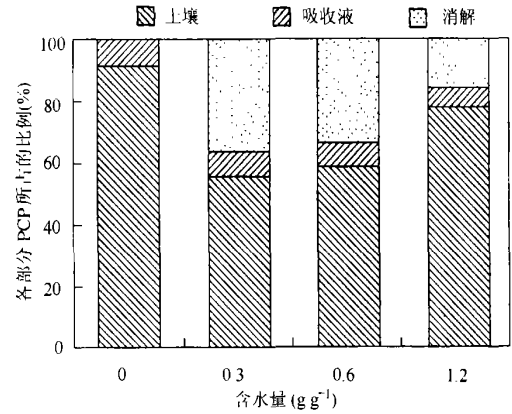


图4 80℃处理 60 min 的土壤中 PCP 在各部分的比例

收,且土壤与吸收液中的 PCP 总和与添加的量相吻合。含水量为 0.3 和 0.6 g g⁻¹ 的土壤中只剩下 10% 的 PCP, 另外 45% 的 PCP 以气态挥发被 NaOH 吸收, 45% 消解。而含水量为 1.2 g g⁻¹ 的土壤中则有约 25% 的 PCP 残留在土壤中, 45% 被 NaOH 吸收, 30% 消解。红壤因其粘粒含量高(0.51 g g⁻¹), 所以渗透性较差。125℃处理的污染土壤中 PCP 的残留量随含水量的增加(0~0.3~0.6 g g⁻¹) 而降低, 含水量达到一定程度后, PCP 的残留量又随着土壤含水量的增加(0.6~1.2 g g⁻¹) 而增加。

加热污染土壤能促进土壤中有机污染物的清除, 但是温度过高, 会对矿物的组成结构造成破坏。Lee^[9] 在对汽油污染的土壤进行流动床热脱附的研究中, 将土壤的温度由 20℃增高到 900℃, 在这样高的温度下, 虽然污染物可以彻底的清除, 但是土壤中的水分, 甚至土壤中的有机质和土壤矿物中的碳酸盐都会因高温分解而挥发掉。因此, 过高温度的加热修复对于环境样品的修复并不可取, 在较低温度下, 通过延长加热时间也可在一定程度上达到较好的修复效果。

2.3 80℃对 PCP 污染土壤的热修复效果

为确定在较低温度下加热对有机物污染土壤的修复效果, 对污染土壤进行了 80℃的恒温处理。实验装置如图 1。比较图 3 和图 4 可见, 80℃处理 1 h 后, 污染土壤中 PCP 的残留量虽然高于 125℃的处理, 但是仍有一部分 PCP 被清除, 且含水量同样显著地影响 PCP 的去除效率, 其影响的趋势与 125℃的处理一致。80℃处理 1 h 后, 风干土中 PCP 的残留量最高, 随着含水量的增加(0~0.3~0.6 g g⁻¹), PCP 的残留量降低, 当含水量继续增加至饱和时(0.6~1.2 g g⁻¹), PCP 的残留量反而增加。

以往在研究蒸汽提取法修复挥发或半挥发性有机污染物的污染土壤时发现, 在渗透性较差的土层中, 蒸汽提取法并不能完全除去有机污染物。这是因为渗透性差的土层中通常含水量较高, 甚至达到水饱和状态, 从而使相当一部分的有机物滞留于水层保护的土层中, 不能受到周围流动气流的直接影响。因此, 在采用土壤蒸汽提取法对挥发性和半挥发性污染土壤进行修复时, 通常是对水不饱和土壤进行的。但是要彻底清除含水量较高的土壤中的污染物, 并不一定需要将污染的土壤干燥, 通过其他的手段仍然可以将污染物降低到很低的程度。Heron^[12] 在研究三氯乙烯污染土壤的热修复时发现, 适当延长处理时间, 仍然可以将低渗透性土壤中的挥发性有机污染物降到很低的程度。同时还发现对污染土壤进行热修复时, 并不是在土壤温度达到 TCE 沸点时直接促进了 TCE 的挥发, 当土壤温度远低于 TCE 沸点时, TCE 就已被大量的提取出来, 这一现象对于高沸点化合物的热修复是很有参考意义的。如 PCP, 其沸点为 310℃, 但是, 125℃处理一段时间后, 也会使一定量的 PCP 从土壤中逸出。在加热过程中, 有机物的亨利常数、蒸汽压和扩散系数都会随着温度的升高而升高, 从而增加污染物在气相的分布, 促进污染物的挥发。

$$K_d = k \exp[-\Delta H_s / R_g(1/T - 1/T_0)]$$

式中 K_d 为扩散常数, ΔH_s 为有机物在土壤上的吸附焓, k , R_g 为常数, T 为开氏温度, $-\Delta H_s$ 是表明 K_d 随着温度的升高而降低。Ong^[13] 在研究 TCE 在土壤矿物上的吸附机制时发现, 对于烘干土, TCE 的分配系数与烘干土的表面积成高度的正相关, 当土壤的含水量增加时, TCE 蒸汽的分配系数降低几个数量级, 达到最小值之后又会逐渐增加。与非离子化的

有机化合物相比,水分子更易于吸附在土壤矿物表面的吸附位点。含水量较低时,有机物的吸附量较高是因为在土壤矿物表面获得了较多的吸附位点,因为土壤矿物表面更倾向于吸附极性的水分子,而不是非极性的有机分子。基于蒸汽注入法,加热含水量未达到饱和状态的污染土壤可在弱挥发性有机污染物的修复中起到重要的作用。例如,当亚表层温度由 20℃升高到 40℃时,弱挥发性有机物萘的饱和蒸汽压增加近 4 倍^[14]。但是加热对于挥发性和中等挥发性有机物的效果不明显,因为这类化合物在常温下的饱和蒸汽压就已经可以使之易于从土壤中除去。

3 结 论

热修复是近年来发展起来的较有前景的用于有机物污染土壤的物理修复措施。它是利用提高土壤温度,促进污染物在水-气、固-气界面中优先分布于气相而促进有机物的挥发,通过回收挥发的气态有机污染物实现对污染环境的净化和修复。对 PCP 污染土壤在不同温度下处理的结果发现,土壤含水量显著影响 PCP 污染土壤的热修复效率,含水量中等时(0.3~0.6 g g⁻¹),热修复效率较高,而干土和水饱和的情况下,热修复效率较低。这一结果为 PCP 污染土壤的热修复提供了一定的实验依据。此外,在研究有机污染物的化学降解时,通常需要对污染基质进行灭菌,本实验的结果表明,在采用高压蒸汽灭菌时,应注意控制污染基质的含水量,防止污染物在灭菌过程中的损失。

参 考 文 献

[1] Viraraghavan T, Slough K. Sorption of pentachlorophenol on peat-bentonite mixtures. *Chemosphere*, 1999, 39(9): 1487~1496

- [2] Divincenzo I P, Sparks D L. Slow sorption kinetics of pentachlorophenol on soil: Concentration effects. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 977~983
- [3] Tse K K C, Lo S L. Desorption kinetics of PCP contaminated soil: Effect of temperature. *Water Research*, 2002, 36: 284~290
- [4] Pfender W F, Maggard L K, Watrud L S. Comparison of three bioremediation agents for mineralization and transformation of pentachlorophenol in soil. *Bull. Environ. Contain. Toxicol.*, 1997, 59: 230~237
- [5] Webb M D, Ewbank G, Perkins J. Metabolism of pentachlorophenol by *Saccharomonospora viridis* strains isolated from mushroom compost. *Soil Biology and Biochemistry*, 2001, 33: 1903~1914
- [6] Gupta S S, Stadler M, Noser C A. Rapid total destruction of chlorophenols by activated hydrogen peroxide. *Science*, 2002, 296: 326~328
- [7] Mcallister K A, Lee H, Trevors J T. Microbial degradation of pentachlorophenol. *Biodegradation*, 1996, 7: 1~40
- [8] Pal N, Lewandowski G, Amenate P M. Process optimization and modeling of trichlorophenol degradation by *Phanerochaete chrysosporium*. *Biotechnol. Bioeng.*, 1995, 46: 599~609
- [9] Lee J K, Park D, Kim B U. Remediation of petroleum-contaminated soils by fluidized thermal desorption. *Waste Management*, 1998, 18: 503~507
- [10] 孙磊, 蒋新, 周健民. 红壤中痕量五氯酚的气相色谱法测定. *分析化学*, 2003, 31(6): 716~719
- [11] Wall A J, Glenn W S. Comparison of methods extraction of pentachlorophenol from aqueous and soil systems. *Chemosphere*, 1991, 22(1/2): 99~106
- [12] Heron G, Zutphen M V, Christensen T H. Soil heating for enhanced remediation of chlorinated solvents: A laboratory study on resistive heating and vapor extraction in a silty, low-permeable soil contamination with trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 1474~1481
- [13] Ong S K, Lion L W. Mechanism for Trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals. *J. Environ. Qual.*, 1991, 20: 180~188
- [14] Kaluarachchi J J, Islam K M M U. Thermal venting to recover less-volatile hydrocarbons from the unsaturated zone, I Theory. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1995, 17: 293~311