

doi:10.3799/dqkx.2015.078

氯苯(CB)在粘土上的解吸特征

罗泽娇¹, 李龙媛^{1,2}, 余江²

1. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430074

2. 湖北省环境科学研究院, 湖北武汉 430070

摘要: 为探索低浓度乙醇溶液中氯苯(Chlorobenzene, 简称 CB)在土壤中的迁移行为, 以武汉市某化工厂受 CB 污染土壤为研究对象, 设计正交试验, 开展了淋洗条件筛选、最佳条件的验证和解吸动力学研究 3 组实验。优化出的最佳淋洗条件为常温、液土比(mL/g)为 25 : 1、淋洗液中乙醇体积浓度为 10%、淋洗时间为 2 h; 在最优淋洗条件下, CB 的提取率为 90%; 且 CB 解吸规律符合 Freundlich 吸附模型。以低浓度乙醇为淋洗剂修复受 CB 污染土壤, 不仅可实现污染土壤修复的目标, 同时还能够保留土壤功能, 避免造成二次污染。

关键词: 氯苯; 粘土; 乙醇; 淋洗; 解吸动力学; 污染检测。

中图分类号: X5

文章编号: 1000-2383(2015)05-0933-08

收稿日期: 2014-11-28

Desorption Characteristics of Chlorobenzene from Clay

Luo Zejiao¹, Li Longyuan^{1,2}, Yu Jiang²

1. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Hubei Academy of Environmental Sciences, Wuhan 430070, China

Abstract: The chlorobenzene (CB) desorption characteristics on clay matrix at room temperature condition were investigated to examine the CB's migration under a low concentration of ethanol. To find out if the CB polluted the soil (clay) of the Chemical Factory at Wuhan, Hubei Province, China, three series of experiments were performed in this study. The first is the best leaching filtering condition. The second is the verification of the result of the best leaching condition and the third is testing the desorption kinetics of CB on clay. The results show that the solution to soil ratio (mL/g) was 25 : 1 and ethanol concentration of 10% had the best leaching condition at 2 h at the room temperature. Moreover, the extraction rate of the chlorobenzene in soil was 90% under the best leaching condition. It was found that all desorption isotherm data of CB in clay could be best described with Freundlich equations. Using a low concentration of ethanol to restore the CB polluted clay is practicable. It can prevent secondary pollution while retaining the soil function as well.

Key words: chlorobenzene; clay; ethanol; leaching; desorption kinetics; pollution detection.

氯苯类化合物(chlorobenzenes, 简称 CBs)化学性质稳定, 很难被生物降解, 多数 CBs 为中毒性物质, 少数如 1, 2, 4-三氯苯等为高毒性物质。CBs 被广泛应用于医疗、农药、化工等多个工业领域, 并通过生产过程中的跑、冒、滴、漏等各种途径进入土壤环境, 而 CBs 进入土壤环境后主要存在于土壤相中(胡泉等, 2000; 叶旌和周琪, 2002)。生产工艺中涉

及 CBs 的工业企业, 厂界内土壤中 CBs 通常检出浓度较高, 如某化工厂内土壤中 CBs 的含量均大于 100 mg/kg (Spigarelli *et al.*, 1986); 某氯碱厂排污口附近土壤 CBs 含量为 29 mg/kg (吴荣芳等, 2006); 我国某一典型氯碱生产基地, 包气带土层土壤中六氯苯最高含量超过我国《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》(HJ 350-2007)(简称《展》)

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.41172218); 武汉市高新技术成果转化及产业化专项项目(No.2013060803010403)

作者简介: 罗泽娇(1970-), 女, 博士, 教授, 主要从事污染物在环境中的行为和土壤与浅层地下水环境的修复研究与教学工作。

E-mail: luozejiao@ hotmail. com

引用格式: 罗泽娇, 李龙媛, 余江, 2015. 氯苯(CB)在粘土上的解吸特征. 地球科学——中国地质大学学报, 40(5): 933-940.

中 B 级标准限值(2 mg/kg)3 419 倍(上海市环境科学研究院,2007;郭观林等,2009)。根据本项目组前期研究,在武汉老工业区,CBs 物质在粘性土壤与地下水环境中检出较高,且污染深度较大。由此可见,CBs 具有毒性大、涉及行业多、土壤受污染深度深且污染物浓度高的特点。而随着我国城市化进程的推进,大量涉及 CBs 的化工企业搬迁后,遗留场地土壤的 CBs 污染将一一暴露,因而此类污染的土壤修复技术研究将意义重大。对有机物污染土壤的修复技术研究中,采用的修复技术包括 Fenton 试剂原位修复技术(Ravikumar and Gurol,1994;Kao and Wu,2000)、生物修复技术(Guerin,1999;Liste and Alexander,2000)、微波辐射技术(Edelstein *et al.*,1994)、电动力学技术(Ho *et al.*,1995;Schultz,1997;Gordon *et al.*,2001;Saichek and Reddy,2003;Sawada *et al.*,2003;罗启仕等,2004)等。目前,淋洗技术多为利用表面活性剂对有机污染物的增容和吸附作用对土壤中污染物进行洗脱从而达到修复的目的(Boyd *et al.*,1988;朱利中和陈宝梁,1998),而表面活性剂往往会损害土壤功能,造成二次污染。

本研究以武汉某化工厂内受氯苯(chlorobenzene,简称 CB)污染的土壤为研究对象,研究在以乙醇为淋洗剂时针对该土壤的最优淋洗条件,验证最优淋洗条件下的淋洗效果,建立最优淋洗条件下 CB 的解吸动力学模型。本研究将有助于准确了解在低浓度乙醇溶液中 CB 在土壤上的迁移行为,为推进保持土壤功能、避免二次污染的淋洗修复技术研究提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

实验中用到的仪器有:气相色谱仪(GC-2014,岛津)、气相色谱柱(RTX-5,岛津)、超声波清洗机(SB25-12D,宁波新芝生物科技股份有限公司)、高速台式冷冻离心机(PTL-20M,湖南湘仪仪器有限公司)、水浴恒温振荡器(SHZ-82A,金坛市国旺实验仪器厂)、电子天平(SL1002N,上海民桥精密科学仪器有限公司)、电子天平(BS124S,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9240A,上海三发科学仪器有限公司)、箱式节能电阻炉(SX2-4-10,湖北英山县建力电炉制造有限公司)、自动双重纯水蒸馏器(SZ-93,上海亚荣生

化仪器厂)、pH 计(PHS-3C,上海雷磁仪器厂)、紫外-可见分光光度计(T6 新世纪,北京普析通用仪器有限公司)、三角瓶(250 mL,蜀牛)和分液漏斗(1 000 mL,蜀牛)。

1.2 实验试剂

实验中用到的试剂有:氯苯(C_6H_5Cl ; Tedia Company, INC, HPLC)、硫酸钠(Na_2SO_4 ; 国药集团化学试剂有限公司, AR)、正己烷(C_6H_{14} ; Tedia Company, INC, HPLC 95%)、无水乙醇(C_2H_6O , 国药集团化学试剂有限公司, AR)和氯化钙($CaCl_2$, 国药集团化学试剂有限公司, AR),使用前将该药品在高温炉内于 400 °C 加热 3 h,冷却至 100 °C 装入磨口玻璃瓶中,置于干燥器内保存。

1.3 供试土样理化性质分析

本研究土壤样品来自武汉某化工厂。供试土样的制作方法为:将采回的不同点位相同深度的土样切碎充分混合拌匀,添加少量蒸馏水后撮合至混合样粘成一整块。供试土样需装于自封袋中冷藏。供试土样的理化性质如表 1 所示。

1.4 分析方法

水样中 CB 含量检测预处理方法参照 U. S. EPA Method 502.1。土壤中 CB 含量预处理方法采用 U. S. EPA Method 3550B。经过预处理后的样品按如下测试条件进行测试:(1)色谱仪为岛津 RTX-5(30.00 m×0.32 mm(内径)×0.50 mm(膜厚));(2)色谱柱升温程序:柱温为 50 °C 保持 5 min,后以 20 °C/min 速度升至 70 °C 保持 5 min,再以 10 °C/min 升至 140 °C 保持 5 min,最后以 10 °C/min 升至 160 °C 保持 5 min;(3)进样口温度为 250 °C,检测器

表 1 土壤样品主要理化性质参数

Table 1 Physiochemical properties of soil

序号	项目	结果
1	粘粒(%)	34.0
2	粉粒(%)	58.0
3	砂粒(%)	8.0
4	样品性质	粉砂质粘土
5	pH	7.3
6	有机质(%)	1.5
7	含水率(%)	22.0
8	CB 含量($mg \cdot kg^{-1}$)	84.9±5.5
9	渗透系数($cm \cdot s^{-1}$)	3.7×10^{-5}

注:1.颗粒组成由全自动激光粒度分析仪(LS230)测得各土壤各个粒径的分布百分比,根据国际制标准划分(黄昌勇,2000);2.土壤有机质测定参照 ISO 10694-1995 测定;3.土壤含水率参照 ISO 11461-2001 测定方法规范测定。

温度为 300 °C,分流进样的分流体积比为 10 : 1,载气高纯氮吹扫流量为 3 mL/min.考虑到土壤样品中成分复杂,本实验采用外标法进行质量控制.样品在处理过程中设置空白对照组和标准样品对照组(土样是 CB 浓度为 45.6 mg/kg 的自制标准土,水样是 CB 浓度为 7 mg/L 的标准样品),用于进行样品分析全过程的质量控制.同时,CB 测试过程中配制 7 mg/L CB 标准液,每测 10 个样品加测一个 CB 标准溶液.质量控制参照 U.S. EPA Method 3550B 中的要求进行.

水样 pH 测试参照 APHA 21st, 4500H + (2005)测定;土壤 pH 值测定参照 U.S. EPA Method 9045 测定.

1.5 实验步骤

(1)淋洗条件筛选实验.取 5.00 g 供试土样,置于洁净的 250 mL 锥形瓶中,加入一定量 CaCl_2 和乙醇淋洗液,保证溶液中 CaCl_2 浓度为 0.01 mol/L (李娄刚和钱晓荣,2008),将锥形瓶密闭后置于往复恒温振荡器中以 150 r/min (李娄刚和钱晓荣,2008;舒月红等,2009)的速度振荡后再离心,测定上清液和淋洗后土样中 CB 含量,计算出实验过程中 CB 的提取率(%)和残留率(%).计算公式如下:

$$\text{提取率: } w_e(\%) = \frac{c_1 \times V_1 \times 100}{c_0 \times m},$$

$$\text{残留率: } w_r(\%) = \frac{c_2 \times m \times 100}{c_0 \times m},$$

式中: w_e 代表提取率(%), w_r 代表残留率(%), c_0 代表土样中 CB 浓度(mg/kg), c_1 代表萃取液中 CB 浓度(mg/L), c_2 代表土样中残留 CB 浓度(mg/kg), V_1

代表萃取液体积(mL), m 代表土样质量(g).

具体考察的对象有(梅乐和和岑沛霖,2006; Gibson *et al.*,2007;侯淑艳,2008;黄丽霖,2011;戴君,2011;张丹凤,2007)淋洗液中乙醇浓度、淋洗时间、液土比和温度.淋洗液中乙醇体积浓度为 2%,4%,6%,8%和 10%,淋洗时间为 2、4、6、8 和 10 h,液土比(mL/g)为 5 : 1、10 : 1、15 : 1、20 : 1 和 25 : 1,温度为 20、25、30、35 和 40 °C.由于简单的单因子实验不能全面反映各因素间的交互作用,导致得到的最优条件不准确,为此笔者采用了正交实验.本研究利用 SPSS 软件(邓振伟等,2009)设计正交实验表 L25(54),正交实验设计方案见表 2.

(2)最佳淋洗条件验证实验.称取 3 份 5.0 g 供试土样,置于 3 个洁净的 250 mL 锥形瓶中,加入 0.14 g CaCl_2 和 125 mL 乙醇淋洗液(10%),加塞,在 20 °C 的往复恒温振荡器中以 150 r/min 的速度振荡 2 h,测定振荡后淋洗液和土壤中 CB 含量.

(3)解吸动力学研究实验.取 60 个洁净的 250 mL 锥形瓶,每瓶中分别称取 5.0 g 供试土样,加入 0.14 g CaCl_2 和 125 mL 乙醇淋洗液(10%),密封,后置于 20 °C 的往复恒温振荡器中以 150 r/min 的速度振荡,前 2 h 每隔 10 min 取下 1 组(3 个)锥形瓶,2 h 后每隔 1 h 取下 1 组(3 个)锥形瓶,分别测定淋洗液中 CB 含量,直到 10 h 振荡结束.

解吸量的计算公式如下:

$$\text{解吸量}(\text{mg/kg}) = \frac{c \times V}{m},$$

式中: c 代表淋洗液中 CB 浓度(mg/L), V 代表淋洗液体积(mL), m 代表土样质量(g).

表 2 正交设计

Table 2 Orthogonal array

序号	时间(h)	浓度(%)	液土比(mL/g)	温度(°C)	序号	时间(h)	浓度(%)	液土比(mL/g)	温度(°C)
1	4	4	20 : 1	25	14	8	6	5 : 1	25
2	10	2	10 : 1	25	15	2	6	20 : 1	40
3	8	2	15 : 1	30	16	2	2	5 : 1	20
4	2	4	25 : 1	30	17	6	4	15 : 1	20
5	6	2	20 : 1	35	18	10	10	15 : 1	40
6	4	6	15 : 1	35	19	2	8	15 : 1	25
7	8	4	10 : 1	40	20	6	10	25 : 1	25
8	10	4	5 : 1	35	21	4	10	5 : 1	30
9	10	8	20 : 1	30	22	8	10	20 : 1	20
10	8	8	25 : 1	35	23	10	6	25 : 1	20
11	6	8	5 : 1	40	24	2	10	10 : 1	35
12	4	8	10 : 1	20	25	6	6	10 : 1	30
13	4	2	25 : 1	40					

2 结果分析

2.1 淋洗条件筛选实验

正交实验设计方案和实验结果见表 3。

本研究通过设计正交实验来描述各影响因子与乙醇淋洗 CB 的提取率之间的变化规律,以确定影响因子对提取率的影响程度,根据各统计模型的建模思路,运用 SPSS 软件以线性回归方程分析正交实验结果(薛薇,2001),分析结果如表 3 所示。

(1)变量的筛选.本次线性回归分析采用逐步筛选法,以 F 检验结果检验因变量与所有自变量之间的线性关系是否显著,回归系数显著性 F 检验的概率值小于 0.05 的自变量引入回归方程,大于 0.1 的自变量剔除回归方程,本次筛选结果(表 4):液土比、浓度、时间 3 个变量被引入回归方程,温度变量被剔除出回归方程。

(2)模型拟合优度检验.Durbin-Watson 接近 2,说明回归方程的残差序列具有独立性,验证了所建回归模型的可行性,本研究中 Durbin-Watson 值比 2 高出 0.3,说明建立回归模型分析本正交实验数据是可行的。 R^2 是检验回归方程拟合优度的系数, R^2 越接近 1,回归方程的拟合程度越高.修正的 R^2 解决了由于其数学学习性造成 R^2 增长的问题,只有引入好的自变量进入方程才会引起修正 R^2 的增加.由表 5 可以看出,随着自变量不断引入,修正 R^2 不断增大接近于 1,说明回归方程对样本数据的拟合程度较高。

(3)方差分析.表 6 中,均方残差值随着自变量的引入不断变小,说明自变量确实为解释因变量做

出贡献,也从另一方面印证了表 5 中修正 R^2 不断增大的现象.此外,这 3 个模型的 F 检验说明自变量与因变量间确实存在线性关系,可以使用线性模型。

(4)回归系数的确定.由表 7 可确定本正交实验经分析后的最终回归方程为:

$$y = -19.41 + 3.439x_1 + 3.128x_2 - 2.511x_3,$$

式中: y 代表淋洗率(%), x_1 代表淋洗液与土样的液土比(mL/g), x_2 代表淋洗液中乙醇体积浓度(%); x_3 代表淋洗时间(h)。

(5)最优条件的预测.由回归方程可以看出,以乙醇作为淋洗剂淋洗受 CB 污染的土壤时的提取率与温度无关,与液土比以及乙醇体积浓度呈正相关,与淋洗时间呈负相关.提取率与淋洗时间呈负相关,可能是 CB 在本实验设计的最短时间 2 h 内已达到解吸平衡,而 CB 是挥发性有机物,虽然实验过程中采取密闭措施,但仍不能避免部分 CB 挥发,因此淋洗时间与 CB 提取率呈负相关。

根据 x_1 、 x_2 、 x_3 和 y 的定义可知, x_1 和 x_3 为自然数, x_2 为正数, $y \leq 100$ 的最大正数.计算出回归方程的最优解为 $x_1 = 3$, $x_2 = 37.28$, $x_3 = 3$,此时 $y = 100$.因此预测出淋洗的最优条件为:淋洗液与土样液土比(mL/g)为 3 : 1,淋洗液中乙醇体积浓度为 37%,淋洗时间为 3 h。

(6)最优条件的修正.CB 提取率与温度无关,因此修正最优淋洗条件时,选择常温为最优淋洗温度。

乙醇在低浓度时可作为微生物的电子供体,促进微生物生长;但微生物在高浓度乙醇中细胞膜通透性会增加,膜的酶蛋白会失活,从而使整个细胞膜的运输系统受到破坏,甚至会导致细胞裂解(梅乐和

表 3 CB 正交设计实验结果

Table 3 Orthogonal experiment results of CB

序号	提取率(%)	加标回收率(%)	残留率(%)	加标回收率(%)	序号	提取率(%)	加标回收率(%)	残留率(%)	加标回收率(%)
1	50.0	69.37	44.0	71.50	14	3.3	67.54	67.0	68.23
2	<0.6	70.24	91.0	69.24	15	60.0	71.34	8.3	69.48
3	4.1	71.43	83.0	72.52	16	5.4	74.43	71.0	74.21
4	82.0	72.85	7.2	73.45	17	35.0	73.17	34.0	68.36
5	33.0	75.19	54.0	72.80	18	34.0	67.10	43.0	72.10
6	39.0	71.33	50.0	68.37	19	52.0	74.56	17.0	72.83
7	<0.6	71.64	82.0	64.62	20	87.0	69.12	5.4	68.33
8	<0.6	69.87	82.0	67.14	21	20.0	71.66	56.0	68.15
9	48.0	73.22	33.0	73.60	22	64.0	72.57	12.0	71.37
10	74.0	70.09	<0.6	68.17	23	62.0	67.26	16.0	73.77
11	2.1	67.87	81.0	71.83	24	37.0	71.83	26.0	71.83
12	38.0	69.61	37.0	67.27	25	4.2	73.56	57.0	71.98
13	66.0	72.43	7.2	73.30					

表 4 输入/移去的变量
Table 4 Input/output variable

模型	输入的变量	移去的变量	方法
1	液土比	—	逐步筛选法(标准:F-to-enter 的概率 ≤ 0.050 , F-to-remove 的概率 ≥ 0.100).
2	浓度	—	逐步筛选法(标准:F-to-enter 的概率 ≤ 0.050 , F-to-remove 的概率 ≥ 0.100).
3	时间	—	逐步筛选法(标准:F-to-enter 的概率 ≤ 0.050 , F-to-remove 的概率 ≥ 0.100).

表 5 模型汇总
Table 5 Model summary

模型	R	R ²	修正 R ²	标准估计的误差	Durbin-Watson
1	0.88	0.77	0.76	14	2.3
2	0.94	0.88	0.86	10	2.3
3	0.97	0.94	0.93	7	2.3

表 6 方差分析
Table 6 Analysis of variance

模型	项目	平方和	df	均方	F	Sig.
1	回归	14 785.12	1	14 785.121	78.223	0.000
	残差	4 347.30	23	189.013	—	—
	总计	19 132.42	24	—	—	—
2	回归	16 742.00	2	8 370.999	77.042	0.000
	残差	2 390.42	22	108.656	—	—
	总计	19 132.42	24	—	—	—
3	回归	18 003.02	3	6 001.007	111.583	0.000
	残差	1 129.40	21	53.781	—	—
	总计	19 132.42	24	—	—	—

和岑沛霖,2006;Gibson *et al.*,2007;侯淑艳,2008)。为保证污染土壤的修复效果,同时将淋洗液对土壤的不利影响降至最低,选择合适的淋洗剂浓度至关重要。不同微生物对乙醇的耐受力不同,资料显示,酵母菌发酵过程中,对乙醇的耐受浓度为 11%(黄丽霖,2011),一种耐乙醇的嗜热细菌 E13T 对乙醇的耐受浓度为 13%(戴君,2011),而大肠杆菌 *E.coli* K-12 对乙醇的 MIC 值(最小抑菌浓度)为 6.25%(张丹凤,

2007)。因此选择淋洗液中乙醇体积浓度为 10%。

将 $x_2 = 10$ 带入上述回归方程,得出 $x_1 = 26$, $x_3 = 1$ 时, $y = 98.8$ 。

由于淋洗时间与 CB 提取率呈反相关,同时,对淋洗时间小于 2 h 时 CB 的解吸情况缺乏研究,因此选择本实验设计中最小淋洗时间 2 h 为最优淋洗时间。

淋洗液和土样液土比与 CB 提取率呈正相关,笔者结合修复工程的实际情况,综合考虑淋洗效果和经济条件后,选择 25 : 1 为修正后的最优淋洗液土比(mL/g)。

因此,修正后的最优淋洗条件为:常温下,乙醇体积浓度为 10%,淋洗时间为 2 h,液土比(mL/g)为 25 : 1。根据模型计算出在此条件下土壤中 CB 经淋洗后的提取率为 93%。

2.2 验证实验

经处理后,土样中 CB 的提取率为 90%(加标回收率为 71.28%),残留率为 5.8%(加标回收率为 69.41%)。

由实验的结果验证可以看出,在最优条件下,土样经处理,其 CB 的残留量仅为 4.92 mg/kg,达到《展》中 A 级标准限值,可以再开发利用。验证实验中,CB 提取率达到 90%,这一结果与 2.1 中回归方程的预测(提取率 93%)是一致的。

2.3 解吸动力学研究实验

对土壤 CB 解吸特性的研究表明,CB 解吸是一

表 7 回归系数
Table 7 Regression coefficient

模型	变量	非标准化系数		标准系数	t	Sig.	B 的 95.0% 置信区间	
		B	标准误差				下限	上限
1	(常量)	-15.708	6.448	—	-2.436	0.023	-29.048	-2.368
	液土比	3.439	0.389	0.879	8.844	0.000	2.635	4.244
2	(常量)	-34.476	6.593	—	-5.230	0.000	-48.148	-20.804
	液土比	3.439	0.295	0.879	11.665	0.000	2.828	4.051
	浓度	3.128	0.737	0.320	4.244	0.000	1.599	4.657
3	(常量)	-19.410	5.585	—	-3.475	0.002	-31.025	-7.795
	液土比	3.439	0.207	0.879	16.581	0.000	3.008	3.871
	浓度	3.128	0.519	0.320	6.032	0.000	2.050	4.206
	时间	-2.511	0.519	0.257	-4.842	0.000	-3.589	-1.433

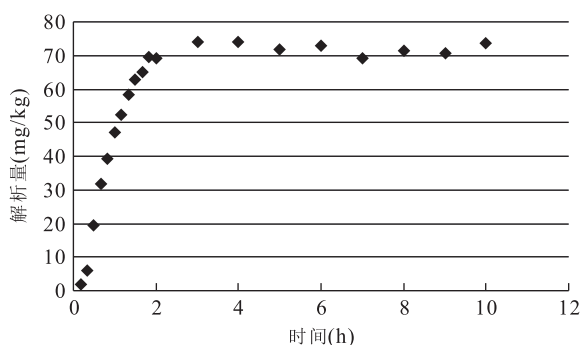


图 1 土壤 CB 解吸曲线

Fig.1 Desorption curve of chlorobenzene in soil

个非线性解吸行为,它符合 Freundlich 吸附模型(陈迪云和 Huang, 2003; 郜红军等, 2007b)。冉勇等(2000)比较了 Freundlich 吸附模型和 Langmuir 吸附模型对对二氯苯在泥炭上解吸实验的拟合程度,结果表明, Freundlich 吸附模型更加符合对二氯苯的解吸规律。因此推断本实验中 CB 解吸规律符合 Freundlich 吸附模型。研究表明, CB 的解吸过程受时间影响,该解吸等温线为依时等温线(郜红军等, 2007a)。

本实验结果表明, CB 解吸量随时间的变化关系(图 1)符合 Freundlich 模型,相关系数 R 为 0.943。土壤 CB 解吸在乙醇淋洗作用下很快达到平衡,解吸主要发生在开始振荡后的 2 h 内,这也验证了淋洗条件筛选实验中 CB 提取率与淋洗时间呈负相关是由于 CB 在设计的最短时间 2 h 内已达到解吸平衡造成的。理论上, 2 h 后 CB 解吸量应随时间推移缓慢升高,根据实验结果, 2 h 后土壤中 CB 解吸量基本保持不变,这可能是由于实验过程中少量 CB 挥发造成的。

3 讨论与结论

本研究以武汉某化工厂内受 CB 污染的粘土为研究对象,以乙醇为淋洗剂,找出了针对供试土样的最优淋洗条件,验证了最优淋洗条件下的淋洗效果,建立了最优淋洗条件下 CB 的解吸动力学模型,得出如下结论:

(1)修正后最优淋洗条件为常温,液土比(mL/g)为 25 : 1,淋洗液中乙醇体积浓度为 10%,淋洗时间为 2 h。

(2)对 CB 初始浓度为 84.9 mg/kg 的粘土进行验证实验,最后得出结论:在修正的最优条件下,以

乙醇做淋洗剂淋洗 CB 污染的提取率为 90%。

(3)在修正的淋洗条件下,对 CB 污染土壤解吸规律的研究表明, CB 解吸规律符合 Freundlich 吸附模型,相关系数 R 为 0.943,该解吸等温线为依时等温线。

(4)利用低浓度乙醇为淋洗剂可以保留土壤功能,避免造成二次污染。

(5)本研究得出的最佳液土比较大,导致处理成本较高,实际应用过程中可通过将淋洗液处理后回用的方式降低成本。

References

- Boyd, S.A., Lee, J.F., Mortland, M.M., 1988. Attenuating Organic Contaminant Mobility by Soil Modification. *Nature*, 333(6171): 345–347. doi:10.1038/333345a0
- Chen, D.Y., Huang, W.L., 2003. Isothermal Sorption of 1, 3, 5-Trichlorobenzene and O-Xylene in Soil Organic Matters. *China Environmental Science*, 23(4): 371–375 (in Chinese with English abstract).
- Dai, J., 2011. The Identification of *Anoxybacillus flavithermus* subsp. *yunnanensis* and Characterize the Organic Solvent Tolerance (Dissertation). Anhui University, Hefei (in Chinese with English abstract).
- Deng, Z.W., Yu, P., Chen, L., 2009. Application of SPSS Software in Orthogonal Design and Result Analysis. *Computer Study*, (5): 15–17 (in Chinese with English abstract).
- Edelstein, W.A., Iben, I.E.T., Mueller, O.M., et al., 1994. Radiofrequency Ground Heating for Soil Remediation: Science and Engineering. *Environmental Progress*, 13(4): 247–252. doi:10.1002/ep.670130413
- Gao, H.J., Jiang, X., Chang, J., et al., 2007a. Time-Dependent Desorption Characteristics of Hexachlorobenzene (HCB) from Red Soil and Huangni Soil. *Journal of Agro-Environment Science*, 26(2): 588–591 (in Chinese with English abstract).
- Gao, H. J., Jiang, X., Wei, J. L., et al., 2007b. Sorption-Desorption Characteristic of HCB on Red Soil and Huangni Soil in Different Concentrations. *Environmental Chemistry*, 26(2): 130–134 (in Chinese with English abstract).
- Gibson, B.R., Lawrence, S.J., Leclaire, J.P.R., et al., 2007. Yeast Responses to Stresses Associated with Industrial Brewery Handling. *FEMS Microbiology Reviews*, 31(5): 535–569. doi:10.1111/j.1574-6976.2007.00076.x
- Gordon, C.C., Yang, Liu, C.Y., 2001. Remediation of TCE Contaminated Soils by In Situ EK-Fenton Process.

- Journal of Hazardous Materials*, 85 (3): 317—331. doi:10.1016/S0304—3894(01)00288—6
- Guerin, T.F., 1999. Bioremediation of Phenols and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Creosote Contaminated Soil Using Ex-Situ Landtreatment. *Journal of Hazardous Materials*, 65 (3): 305—315. doi:10.1016/S0304—3894 (99)00002—3
- Guo, G.L., Wang, X., Guan, L., et al., 2009. Site-Specific Spatial Distribution of VOC/SVOC and Determination of the Remediation Boundary. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29 (12): 2597—2605 (in Chinese with English abstract).
- Ho, S.V., Sheridan, P.W., Athmer, C.J., et al., 1995. Integrated In Situ Soil Remediation Technology: The Lasagna Process. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (10): 2528—2534. doi:10.1021/es00010a011
- Hou, S.Y., 2008. Mechanism of Ethanol Tolerance Improvement of Free Yeast Cells in Wood-Chips-Packing System (Dissertation). Dalian University of Technology, Dalian (in Chinese with English abstract).
- Hu, X., Hu, Y.M., Fan, Y.B., et al., 2000. Fate and Behavior of Chlorobenzenes in the Soil. *Environmental Science*, 21 (6): 32—36 (in Chinese with English abstract).
- Huang, C.Y., 2000. Agrolgy. China Agriculture Press, Beijing, 60—90 (in Chinese).
- Huang, L.L., 2011. Ethanol Fermentation of Xylose by High Density Limiting Oxygen Yeast and Mechanism of Yeast Stress Ethanol Tolerance (Dissertation). Hunan University of Technology, Zhuzhou (in Chinese with English abstract).
- Kao, C.M., Wu, M.J., 2000. Enhanced TCDD Degradation by Fenton's Reagent Peroxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 74 (3): 197—211. doi:10.1016/S0304—3894 (00)00161—8
- Li, L.G., Qian, X.R., 2008. Study on the Adsorption Properties of 1, 4-Dichlorobenzene on Soil. *Pollution Control Technology*, 21 (3): 14—17, 52 (in Chinese with English abstract).
- Liste, H.H., Alexander, M., 2000. Accumulation of Phenanthrene and Pyrene in Rhizosphere Soil. *Chemosphere*, 40 (1): 11—14. doi:10.1016/S0045—6535(99)00217—9
- Luo, Q.S., Zhang, X.H., Wang, H., et al., 2004. The Migration and Its Mechanism of Phenolic Contaminants in Soil by Electrokinetics. *China Environmental Science*, 24 (2): 134—138 (in Chinese with English abstract).
- Mei, L.H., Cen, P.L., 2006. Modern Enzyme Engineering. Chemical Industry Press, Beijing, 107—139 (in Chinese).
- Ran, Y., Lin, Z., Wang, X.L., et al., 2000. Sorption and Desorption of 1, 4-Dichlorobenzene on Peat. *Chinese Science Bulletin*, 45 (Suppl.): 2737—2742 (in Chinese).
- Ravikumar, J.X., Gurol, M.D., 1994. Chemical Oxidation of Chlorinated Organics by Hydrogen Peroxide in the Presence of Sand. *Environ. Sci. Technol.*, 28 (3): 394—400. doi:10.1021/es00052a009
- Saichek, R.E., Reddy, K.R., 2003. Effect of pH Control at the Anode for the Electrokinetic Removal of Phenanthrene from Kaolin Soil. *Chemosphere*, 51 (4): 273—287. doi:10.1016/S0045—6535(02)00849—4
- Sawada, A., Tanaka, S., Fukushima, M., et al., 2003. Electrokinetic Remediation of Clayey Soils Containing Copper (II)-Oxinate Using Humic Acid as a Surfactant. *Journal of Hazardous Materials*, 96 (2—3): 145—154. doi:10.1016/S0304—3894(02)00168—1
- Schultz, D.S., 1997. Electroosmosis Technology for Soil Remediation: Laboratory Results, Field Trial, and Economic Modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 55 (1—3): 81—91. doi:10.1016/S0304—3894(97)00014—9
- Shanghai Academy of Environmental Sciences, 2007. HJ 350—2007. Standard of Soil Quality Assessment for Exhibition Sites. China Environmental Science Press, Beijing (in Chinese).
- Shu, Y.H., Huang, X.R., Jia, X.S., 2009. Competitive Sorption between 1, 2, 4-Trichlorobenzene/Tetrachloroethene and 1, 2, 4, 5-Tetrachlorobenzene on Soils/Sediments. *Acta Pedologica Sinica*, 46 (4): 714—720 (in Chinese).
- Spigarelli, J.L., Going, J.E., Li, R., 1986. Hexachlorobenzene Levels in Multimedia Environmental Samples from Selected Chemical Production Plants. *IARC Scientific Publications*, (77): 155.
- Wu, R.F., Xie, Q.J., Huang, W.H., et al., 2006. Environmental Hazardous of Hexachlorobenzene and Its Pollution Control. *Chemistry & Bioengineering*, 23 (8): 7—10 (in Chinese with English abstract).
- Xue, W., 2001. Analysis Method and Application of SPSS Statistical. Publishing House of Electronics Industry, Beijing, 207—242 (in Chinese).
- Ye, J., Zhou, Q., 2002. Fate and Biodegradation of Dichlorobenzenes in the Soil. *Soil and Environmental Sciences*, 11 (4): 409—412 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, D.F., 2007. Proteomics Approach for *E. coli* K-12 Outer Membrane Proteins Related to Disinfectant Tolerance and Antibiotic Resistance (Dissertation). Xiamen University, Xiamen (in Chinese with English abstract).
- Zhu, L.Z., Chen, B.L., 1998. Advances in Application of Or-

ganoben Tonites in Wastewater Treatment. *Advances in Environmental Science*, 6(3): 53–61 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈迪云, Huang, W.L., 2003. 三氯苯、二甲苯在土壤有机质中的等温吸附. *中国环境科学*, 23(4): 371–375.
- 戴君, 2011. *Anoxybacillus Flavithermus* subsp. *yunnanensis* 的鉴定与有机溶剂耐受特性的研究(硕士学位论文). 合肥: 安徽大学.
- 邓振伟, 于萍, 陈玲, 2009. SPSS 软件在正交实验设计、结果分析中的应用. *电脑学习*, (5): 15–17.
- 郜红建, 蒋新, 常江, 等, 2007a. 六氯苯在红壤和黄泥土上的依时解吸特征. *农业环境科学学报*, 26(2): 588–591.
- 郜红建, 蒋新, 魏俊岭, 等, 2007b. 红壤和黄泥土对不同浓度六氯苯的吸附与解吸特征. *环境化学*, 26(2): 130–134.
- 郭观林, 王翔, 关亮, 等, 2009. 基于特定场地的挥发/半挥发有机化合物(VOC/SVOC)空间分布与修复边界确定. *环境科学学报*, 29(12): 2597–2605.
- 侯淑艳, 2008. 木块填料体系中游离酵母乙醇耐受性提高的机理研究(硕士学位论文). 大连: 大连理工大学.
- 胡泉, 胡永梅, 樊耀波, 等, 2000. 土壤中氯苯类化合物的迁移行为. *环境科学*, 21(6): 32–36.
- 黄昌勇, 2000. *土壤学*. 北京: 中国农业出版社, 60–90.
- 黄丽霖, 2011. 高密度限氧酵母发酵木糖生产乙醇及其细胞应激乙醇耐受机理的研究(硕士学位论文). 株洲: 湖南

工业大学.

- 李娄刚, 钱晓荣, 2008. 1,4-二氯苯在土壤中吸附特性的研究. *污染防治技术*, 21(3): 14–17, 52.
- 罗启仕, 张锡辉, 王慧, 等, 2004. 土壤酚类污染物在电动力学作用下的迁移及其机理. *中国环境科学*, 24(2): 134–138.
- 梅乐和, 岑沛霖, 2006. *现代酶工程*. 北京: 化学工业出版社, 107–139.
- 冉勇, 林峥, 王锡莉, 等, 2000. 对二氯苯在泥炭上的吸附和解吸. *科学通报*, 45(增刊): 2737–2742.
- 上海市环境科学研究院, 2007. HJ 350-2007. 展览会用地土壤环境质量评价标准. 北京: 中国环境科学出版社.
- 舒月红, 黄小仁, 贾晓珊, 2009. 1,2,4-三氯苯/四氯乙烯和 1,2,4,5-四氯苯在土壤/沉积物上的竞争吸附. *土壤学报*, 46(4): 714–720.
- 吴荣芳, 解清杰, 黄卫红, 等, 2006. 六氯苯的环境危害及其污染控制. *化学与生物工程*, 23(8): 7–10.
- 薛薇, 2001. *SPSS 统计分析方法及应用*. 北京: 电子工业出版社, 207–242.
- 叶旌, 周琪, 2002. 二氯苯在土壤中的迁移行为和生物降解. *土壤与环境*, 11(4): 409–412.
- 张丹凤, 2007. 大肠杆菌 K-12 对消毒剂耐受和抗生素耐药相关外膜蛋白组学的研究(博士学位论文). 厦门: 厦门大学.
- 朱利中, 陈宝梁, 1998. 有机膨润土在废水处理中的应用及其进展. *环境科学进展*, 6(3): 53–61.