

低浓度环糊精强化 Fenton 试剂降解液相中茚并(1,2,3-cd)芘的试验研究

杜勇超, 豆俊峰, 丁爱中, 范福强, 陈海英

(北京师范大学水科学研究院, 地下水污染控制与修复教育部工程研究中心, 北京 100875)

摘要:为了研究 Fenton 试剂对液相中茚并(1,2,3-cd)芘的降解效果,采用实验室内试验方法,考察并确定了 H_2O_2 浓度、 FeSO_4 浓度、反应时间、pH 值以及低浓度环糊精等因素对降解的影响。结果表明,使用 Fenton 试剂可以有效降解液相中的茚并(1,2,3-cd)芘。在降解过程中,对初始浓度为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的茚并(1,2,3-cd)芘,当 H_2O_2 浓度为 $20.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, FeSO_4 浓度为 $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时降解较为有效,去除率可达到 62.88%,浓度过高或者过低都不利于反应的发生。Fenton 氧化降解茚并(1,2,3-cd)芘的反应在 60 min 内可以完成,并且 pH 值控制在 3 时更加有利于降解。反应体系中加入低浓度环糊精可以增加茚并(1,2,3-cd)芘在水相中的溶解度,当加入 HPCD 的浓度为 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Fenton 试剂对茚并(1,2,3-cd)芘的氧化去除率可由 62.88% 提高至 71.24%。

关键词: Fenton 试剂; 茚并(1,2,3-cd)芘; 环糊精; 降解率

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2010)06-1199-06

The Enhancement of Indeno(1, 2, 3-cd)Pyrene Oxidation by Low Concentration of Cyclodextrin with Fenton Reagent in Aqueous Phase

DU Yong-chao, DOU Jun-feng, DING Ai-zhong, FAN Fu-qiang, CHEN Hai-ying

(College of Water Sciences, Beijing Normal University, Engineering Research Center of Groundwater Pollution Control and Remediation, Ministry of Education, Beijing 100875, China)

Abstract: Fenton reagent, composed of H_2O_2 and FeSO_4 , was a vital and efficient oxidant to degrade polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), especially for the PAHs unavailable to microorganisms, such as indeno(1,2,3-cd)pyrene. The degradation efficiency of indeno(1,2,3-cd)pyrene with Fenton reagent in aquatic phase was studied under different pH, reaction time, H_2O_2 , FeSO_4 and low concentrations of cyclodextrin conditions. The results indicated that with the initial indeno(1,2,3-cd)pyrene concentration of $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal efficiency was 62.88% under the condition of $20.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 and $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeSO_4 . For efficient degradation of indeno(1,2,3-cd)pyrene, pH should be maintained as 3. With the amendment of cyclodextrin, the solubility of indeno(1,2,3-cd)pyrene could be improved in aqueous phase. Among the four types of cyclodextrins, mainly including hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD), β -cyclodextrin (β -CD), methyl- β -cyclodextrin (MCD) and acetyl- β -cyclodextrin (ACD), HPCD was proved to be the best one to increase the solubility of indeno(1,2,3-cd)pyrene at the concentration of $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. With the amendment of HPCD at the concentration of $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the removal efficiency of indeno(1,2,3-cd)pyrene was 71.24%, compared to 62.88% without cyclodextrin. Cyclodextrin with a low concentration would be more valuable in practical engineering program, given its high price and inaccessibility, compared to the high concentration of cyclodextrin.

Keywords: Fenton reagent; indeno(1,2,3-cd)pyrene; cyclodextrin; degradation efficiency

多环芳烃(PAHs)是一类由两个或者两个以上苯环构成的难降解的有毒有机污染物,具有“三致”

作用,且广泛分布于环境中,是人类发现最早且数量最多的一类致癌物。环境中的 PAHs 随着人类活动的逐渐增加,如工业生产、缺氧燃烧、垃圾焚烧和填埋、直接的交通排放等,其排放量也在不断增加。鉴于它的毒性、持久性、普遍性和累积性,被列入典型持久性有机污染物(POPs)而受到广泛关注^[1]。茚并(1,2,3-cd)芘是五环多环芳烃的代表物,其水溶

收稿日期:2009-12-16

基金项目:北京市科技计划项目(D08040900360804)

作者简介:杜勇超(1985—),男,在读硕士,从事土壤污染修复研究。

E-mail: duchao_84391096@163.com

通讯作者:豆俊峰 E-mail: doujf@bnu.edu.cn

性低、分子量大、结构紧密,相对于低环芳烃更加难以生物降解^[2]。

利用 Fenton 法对难降解有机物进行处理较为有效^[3-4]。Fenton 氧化法主要是利用 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的催化氧化作用产生大量的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)来迅速将有机污染物降解,特别适用于生物法难以降解或者普通化学氧化无法奏效的有机物降解。Fenton 氧化法具有降解彻底、反应速度快、反应物易于获得、受外界因素干扰较少等优点,是近年来国内外研究的热点技术之一。Fenton 氧化法应用于 PAHs 的降解已经取得了较好的效果^[5-6]。使用 Fenton 试剂降解茚并(1,2,3-cd)芘,相对于普通化学法和微生物法来说,更加快速有效^[7-8]。目前,尽管使用 Fenton 试剂处理 PAHs 得到了大量的研究,但 Fenton 法降解茚并(1,2,3-cd)芘的应用实例在国内还很少^[9-10]。此外,在强化 Fenton 试剂氧化降解 PAHs 的研究中,环糊精(Cyclodextrin, CD)的应用受到广泛关注^[11-12],但是在这些已有研究中添加的环糊精浓度较高,研究成果很难在实际应用中进行推广。目前,还没有关于较低浓度的环糊精强化 Fenton 试剂氧化降解 PAHs 的报道。

本文通过研究 Fenton 试剂降解茚并(1,2,3-cd)芘过程中 H_2O_2 用量、 FeSO_4 用量、反应时间、pH 值和添加低浓度环糊精的影响,对比和分析已有研究成果,寻求液相中茚并(1,2,3-cd)芘降解的最佳条件,为 Fenton 法降解茚并(1,2,3-cd)芘的实际应用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

甲醇(色谱纯)、二氯甲烷(色谱纯)、乙腈(色谱纯)、正己烷(色谱纯)、多环芳烃混合标准样品等购自美国 Supelco 公司,二甲基亚砜、丙酮、 H_2O_2 (浓度为 30%)、 FeSO_4 、 H_2SO_4 、 NaOH 、 β -环糊精等购自北京化工厂,茚并(1,2,3-cd)芘(纯度>99.5%)、甲基 β 环糊精(MCD)、羟丙基 β 环糊精(HPCD)、乙酰基 β 环糊精(ACD)等购自美国 Sigma 公司。

茚并(1,2,3-cd)芘储备液的配制:准确称取 2.5 mg 茚并(1,2,3-cd)芘,溶于 100 mL 二甲基亚砜溶液中,配置成浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的茚并(1,2,3-cd)芘二甲基亚砜储备液。

1.2 Fenton 氧化降解试验

将若干茚并(1,2,3-cd)芘二甲基亚砜储备液加入到 100 mL 反应瓶中,加入 50 mL 去离子水,根据试

验设计要求加入适量 FeSO_4 溶液,滴加 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液调节 pH 值,然后将反应瓶置于超声振荡器中振荡 20 min,使其充分混合。根据试验设计要求将一定量的 H_2O_2 加入到反应瓶中,将反应瓶用封口膜封好,启动反应并开始计时,在 25°C 、 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下反应一定时间后,滴加 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_3 溶液至反应瓶中,停止反应。分析测定茚并(1,2,3-cd)芘的残留量。

1.3 环糊精增加茚并(1,2,3-cd)芘水溶性试验

将茚并(1,2,3-cd)芘溶于丙酮中,配置成初始浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的茚并(1,2,3-cd)芘丙酮溶液。在反应瓶中加入上述茚并(1,2,3-cd)芘丙酮溶液 5 mL,置于通风橱中。待丙酮挥发完毕加入 50 mL 去离子水和适量环糊精,使环糊精的初始浓度为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。将加入溶液后的反应瓶置于超声萃取仪中萃取 20 min,使之混合均匀。将反应瓶放入摇床中振荡,然后通过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜除去未溶解的茚并(1,2,3-cd)芘颗粒。测定水相中茚并(1,2,3-cd)芘的浓度。

1.4 茚并(1,2,3-cd)芘的测定

参照 EPA 方法 3550 超声波提取和方法 8310 PAHs 类,建立了一套系统的茚并(1,2,3-cd)芘样品的预处理流程^[13-14]。向反应后的试验瓶中分 3 次加入丙酮和二氯甲烷的 1:1 混合液进行萃取,依次加入 30、20 和 10 mL,每次加完后放入超声萃取仪中萃取 20 min。收集 3 次的萃取液,将萃取液放入旋转蒸发器中浓缩,氮气吹干后用乙腈定容至 2 mL,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,保存于棕色进样瓶待测。

茚并(1,2,3-cd)芘浓度采用戴安 U-3000 高效液相色谱仪测定,色谱条件如下:温度 25°C ,检测波长 254 nm,注射体积 $10 \mu\text{L}$,使用安捷伦 Eclipse PAH 4.6 mm $\times$ 250 mm 色谱柱,流动相为乙腈和水(40:60, V/V),流速 $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与分析

2.1 H_2O_2 影响试验

H_2O_2 是 Fenton 氧化降解试验中的氧化剂,其加入量直接影响到 $\cdot\text{OH}$ 产生的数量和速率,从而最终会影响到茚并(1,2,3-cd)芘的降解效果。在 pH 值为 3、 FeSO_4 浓度为 $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,反应时间为 60 min 的条件下,考察茚并(1,2,3-cd)芘在 H_2O_2 浓度分别为 10.0、15.0、20.0、25.0、30.0、35.0、40.0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 情况下的降解效果。试验结果如图 1 所示。

由图 1 可知,随着 H_2O_2 浓度的不断增加,茚并

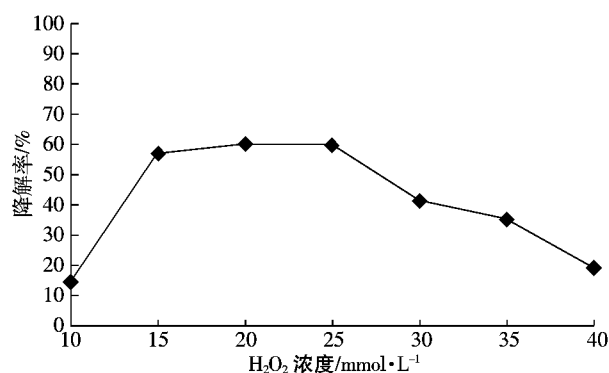


图1 茚并(1,2,3-cd)芘在不同 H₂O₂ 浓度条件下的降解率

Figure 1 Degradation efficiency of indeno(1,2,3-cd)pyrene with different H₂O₂ concentrations

(1,2,3-cd) 芘的降解率逐渐提高, 在 H₂O₂ 浓度为 20.0 mmol·L⁻¹ 时达到最大值, 此时其降解率为 60.30%。然后随着 H₂O₂ 浓度进一步加大, 茚并(1,2,3-cd)芘的降解效率反而有所降低。

2.2 FeSO₄ 影响试验

FeSO₄ 是 Fenton 氧化降解试验中的催化剂, 其加入量也将影响到基质的降解效果和速率。在 pH 值为 3, 保持 H₂O₂ 浓度为 20.0 mmol·L⁻¹, 反应时间为 60 min 的条件下, 考察茚并(1,2,3-cd)芘在 FeSO₄ 浓度分别为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 mmol·L⁻¹ 情况下的降解效果, 试验结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 茚并(1,2,3-cd)芘的降解率随着 FeSO₄ 浓度的升高呈现出先升高后降低的趋势, 在 FeSO₄ 浓度为 3.0 mmol·L⁻¹ 的时候达到最大值, 此时的降解率为 58.83%。何丹凤等在研究 Fenton 法去除茚、菲、蒽的时候发现, FeSO₄ 的浓度为 3.0 mmol·L⁻¹ 时降解效果最好, 茚、菲及蒽的去除率分别为 77.7%、80.4%和 98.6%^[15]。

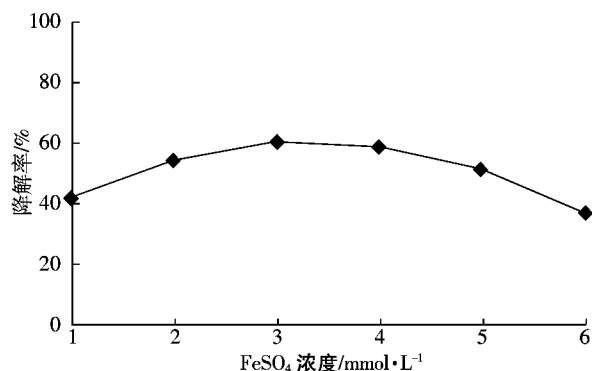


图2 茚并(1,2,3-cd)芘在不同 FeSO₄ 浓度条件下的降解率

Figure 2 Degradation efficiency of indeno(1,2,3-cd)pyrene with different FeSO₄ concentrations

2.3 反应时间影响试验

反应时间也是决定基质最终去除效果的重要因素之一。反应体系中控制 H₂O₂ 浓度为 20.0 mmol·L⁻¹, FeSO₄ 浓度为 3.0 mmol·L⁻¹, 调节 pH 为 3, 考察茚并(1,2,3-cd)芘在反应时间分别为 20、40、60、80、100、120、140 min 条件下的降解情况, 结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 对于茚并(1,2,3-cd)芘的降解率在反应刚开始时上升较快, 在反应进行到 60 min 时, 茚并(1,2,3-cd)芘的去除率基本达到最大值 62.88%, 此后再延长反应时间, 降解率没有明显提高, 说明此时已基本反应完全。唐婧等在利用 Fenton 试剂氧化降解水中菲和芘的时候, 发现在反应进行到 60 min 之后, 菲和芘的降解率分别达 84.56%和 92.47%, 且随后降解率都不再升高^[9], 与本研究得到的结论类似。因此, 在运用 Fenton 法降解液相中茚并(1,2,3-cd)芘的过程中, 控制反应时间为 60 min 即可达到预期的处理效果。

2.4 pH 值影响试验

Fenton 试剂需要在酸性条件下才能起到较好的氧化降解效果, pH 值对于基质的最终降解去除有着重要作用。反应体系中控制 H₂O₂ 浓度为 20.0 mmol·L⁻¹, FeSO₄ 浓度为 3.0 mmol·L⁻¹, 反应时间为 60 min, 考察茚并(1,2,3-cd)芘在 pH 值分别为 1、2、3、4、5、6、7 时的降解情况, 结果如图 4 所示。

从图 4 可以看到, 茚并(1,2,3-cd)芘的降解率在 pH 值为 3 的条件下最高, 可达到 59.81%。当 pH 低于 3 时, 茚并(1,2,3-cd)芘的降解率会有所降低, 这主要是由于在较低的 pH 值条件下 H₂O₂ 亲电子性增强, 它通过形成 H₃O⁺ 变得很稳定, 从而极大降低了它与 Fe²⁺ 反应的能力^[16]。而当 pH 接近中性时, 在产

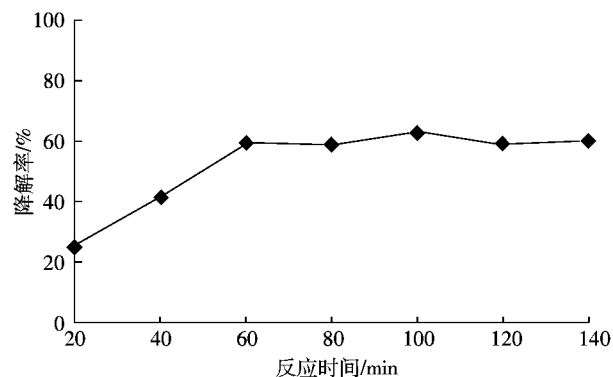


图3 茚并(1,2,3-cd)芘在不同反应时间条件下的降解率

Figure 3 Degradation efficiency of indeno(1,2,3-cd)pyrene with different reaction time

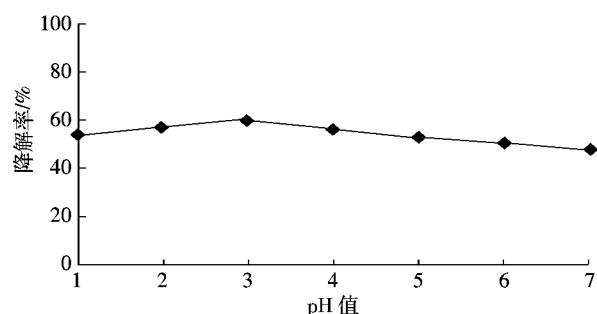


图 4 茚并(1,2,3-cd)芘在不同 pH 值条件下的降解率

Figure 4 Degradation efficiency of indeno(1,2,3-cd)pyrene with different pH

生·OH 的同时产生的 OH⁻无法与 H⁺相中和,阻碍了反应的进一步发生,因此产生的·OH 的数量减少,导致氧化能力下降。由此可知,保证合适的 pH 能够有效提高基质的降解率,在降解茚并(1,2,3-cd)芘的过程中,最适宜的 pH 值为 3。

2.5 茚并(1,2,3-cd)芘初始浓度影响试验

选择并控制茚并(1,2,3-cd)芘的初始浓度分别为 0.5、1.5、2.5、3.5、4.5 mg·L⁻¹,考察茚并(1,2,3-cd)芘初始浓度对其降解效率的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出,茚并(1,2,3-cd)芘初始浓度对其最终降解率的影响并不明显。这可能是由于只有溶于水溶解态的茚并(1,2,3-cd)芘才能被 Fenton 试剂氧化降解。由于茚并(1,2,3-cd)芘在水中的溶解度极低,增大茚并(1,2,3-cd)芘初始量并不能增加水相中溶解态茚并(1,2,3-cd)芘,多余的茚并(1,2,3-cd)芘不能够溶于水而以颗粒形态存在。因此,不同茚并(1,2,3-cd)芘初始浓度对最终降解率的影响并不明显。

2.6 低浓度环糊精的增溶效果试验

环糊精是一种重要的螯合剂,反应中加入环糊精,可以增强 Fenton 试剂氧化 PAHs 的能力,提高基质的

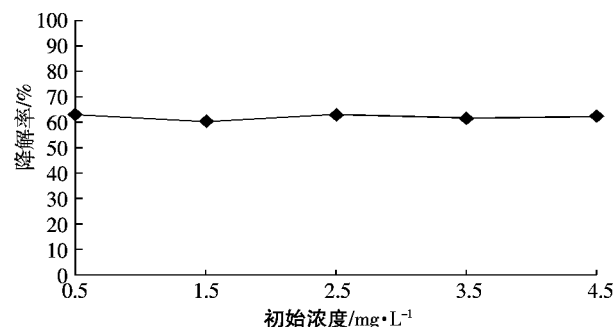


图 5 茚并(1,2,3-cd)芘在不同初始浓度条件下的降解率

Figure 5 Degradation efficiency of indeno(1,2,3-cd)pyrene with different initial concentration

去除效果^[1]。环糊精可以增加茚并(1,2,3-cd)芘在水相中的溶解度。在不加入 Fenton 试剂进行氧化降解的情况下,测试不同类型以及不同浓度环糊精的加入对于茚并(1,2,3-cd)芘增溶效果的影响。选择 β-CD、ACD、MCD、HPCD 4 种类型环糊精测试其增溶效果,4 种环糊精的浓度均为 3.0 mg·L⁻¹,结果如表 1 所示。

表 1 茚并(1,2,3-cd)芘在不同类型环糊精条件下的增溶率

Table 1 Solubility increase of indeno(1,2,3-cd)pyrene with different types of cyclodextrin

环糊精类型	水相中茚并(1,2,3-cd)芘增溶率
ACD	5.61%
β-CD	6.93%
MCD	7.49%
HPCD	8.94%

由表 1 可知,相比于不加入环糊精的空白对照,加入不同种类的环糊精都能够提高茚并(1,2,3-cd)芘在水相中的溶解度。在所加入 4 种类型环糊精中,按其增溶效果的顺序依次为 HPCD>MCD>β-CD>ACD。其中 HPCD 的增溶效果最好,其增溶率达到 8.94%。

选择增溶效果较好的 HPCD,测试其在不同初始较低浓度条件下对茚并(1,2,3-cd)芘增溶率的影响,考察 HPCD 初始浓度分别为 1.0、3.0、5.0、7.0、9.0 mg·L⁻¹,结果如图 6 所示。

由图 6 可知,在较低浓度范围内,HPCD 浓度变化对于茚并(1,2,3-cd)芘的增溶效果变化不明显。Veignie 等^[1]在研究环糊精对苯并[a]芘的增溶效果时发现,在 4~30 g·L⁻¹ 的条件下,苯并[a]芘在水相中的溶解度随着 HPCD 环糊精加入量的增加而增大。本试验使用的 HPCD 浓度较低,因此在低浓度较窄范围内增加 HPCD 浓度对茚并(1,2,3-cd)芘在水相中的增溶效果不明显。

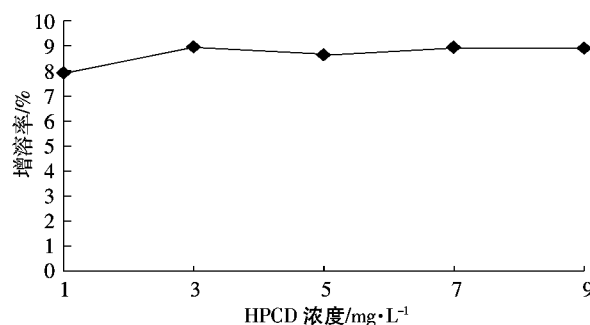


图 6 茚并(1,2,3-cd)芘在不同 HPCD 浓度条件下的增溶率

Figure 6 Solubility increase of indeno(1,2,3-cd)pyrene with different HPCD concentration

2.7 低浓度环糊精的强化 Fenton 降解效果试验

在反应体系中控制 H_2O_2 浓度为 $20.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, FeSO_4 浓度为 $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应时间为 60 min, pH 值为 3, 考察 β -CD、ACD、MCD、HPCD 4 种环糊精浓度为 $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下对茚并(1,2,3-cd)芘的强化降解情况, 结果如表 2 所示。

表 2 茚并(1,2,3-cd)芘在不同类型环糊精条件下的降解率
Table 2 Degradation efficiency of indeno(1,2,3-cd)pyrene with different types of cyclodextrin

环糊精类型	茚并(1,2,3-cd)芘降解率
空白对照	62.88%
ACD	64.39%
β -CD	66.26%
MCD	67.05%
HPCD	70.54%

由表 2 可以看出, 相对于不加入环糊精时茚并(1,2,3-cd)芘的去除率为 62.88%, 反应体系中加入低浓度的环糊精有利于提高最终降解效果。在所加入 4 种类型环糊精中, 按其降解效果提高的顺序依次为 $\text{HPCD} > \text{MCD} > \beta\text{-CD} > \text{ACD}$, 其中 HPCD 的促进降解效果最好, 最终降解率可达到 70.54%。

考察浓度分别为 1.0、3.0、5.0、7.0、9.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HPCD 对于强化 Fenton 氧化降解茚并(1,2,3-cd)芘的影响, 结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 茚并(1,2,3-cd)芘的降解率随着低浓度环糊精 HPCD 加入量的增加变化不明显, 其最大降解率为 71.24%。

3 讨论

使用 Fenton 试剂氧化降解茚并(1,2,3-cd)芘可以得到较好的去除效果, 影响反应的因素主要包括 H_2O_2 浓度、 FeSO_4 浓度、反应时间、pH 值以及初始茚并

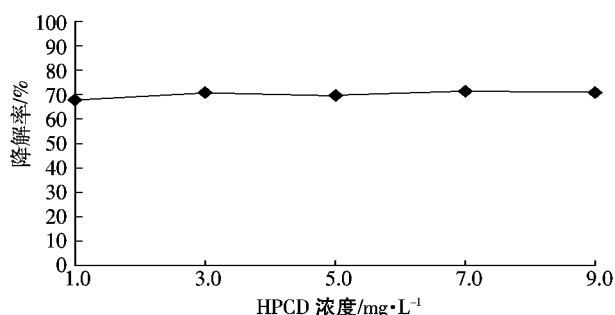


图 7 茚并(1,2,3-cd)芘在不同 HPCD 浓度条件下的降解率

Figure 7 Degradation efficiency of indeno(1,2,3-cd)pyrene with different HPCD concentration

(1,2,3-cd)芘浓度等, 其中 H_2O_2 和 FeSO_4 浓度决定着所产生 $\cdot\text{OH}$ 的数量与速率。当 H_2O_2 浓度较低时, 随着 H_2O_2 浓度的增加, Fenton 试剂所产生的 $\cdot\text{OH}$ 数量不断增加, 氧化能力逐渐加强, 因此茚并(1,2,3-cd)芘的降解率会随之提高; 而当 H_2O_2 浓度进一步加大时, 虽然生成了更多的 $\cdot\text{OH}$, 但同时过多的 $\cdot\text{OH}$ 会和 Fe^{2+} 发生副反应, 不仅消耗大量的 $\cdot\text{OH}$, 也会降低 Fe^{2+} 的浓度, 此外较高浓度的 H_2O_2 还会造成自身分解反应的加剧, 即 $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}$ ^[5]。当 FeSO_4 加入量不足时, 无法起到催化作用, 但是若加入 FeSO_4 的量过多, 则 Fe^{2+} 将会与 $\cdot\text{OH}$ 发生副反应, 其反应方程为: $\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$ ^[17], 从而影响到茚并(1,2,3-cd)芘的降解。反应时间和 pH 值同样影响着 Fenton 降解的效率。反应时间不足 60 min 时, 降解反应进行得不够彻底; 而达到 60 min 以后, 再延长反应时间对最终的底物去除率影响不大。Fenton 反应需要在酸性条件下进行, 保证反应过程中 H^+ 的存在, 但 pH 值过低, H_2O_2 会生成稳定的 H_3O^+ , 阻碍进一步的氧化降解反应。

茚并(1,2,3-cd)芘在水相中的溶解度极低, 几乎不溶于水。加入环糊精可以促进茚并(1,2,3-cd)芘在水相中的溶解, 这是由于环糊精可以与茚并(1,2,3-cd)芘分子结合, 形成络合物, 即茚并(1,2,3-cd)芘-环糊精-铁离子的大分子络合物^[12]。而不同类型的环糊精对于茚并(1,2,3-cd)芘的增溶效果不同, 这主要是因为不同环糊精的分子结构的差异。在与茚并(1,2,3-cd)芘结合并形成络合物的过程中, 类似于 HPCD、ACD 和 MCD 这种经过化学改性后的环糊精相比于 β -环糊精更加容易与水溶性低的大分子有机物结合^[1]。这主要是由于 HPCD、MCD 和 ACD 经改性后其水溶性和表面功能基团发生了变化, 同时其与非极性分子结合形成共价键的能力也有所提高。例如 HPCD 的羟丙基官能团在与有机物结合时可以形成一个非极性腔, 这可能会使得结合后的大分子络合物的水溶性增强^[18-19]。

Veignie 等^[11]在使用 Fenton 试剂降解苯并[a]芘的时候发现, 加入环糊精对于提高苯并[a]芘的降解率有显著促进作用, 其中 HPCD 相对于随机甲基化 β -环糊精(RAMEB-CD)和 β -CD 的效果要更好, 与不加入环糊精相比苯并[a]芘的降解率可提高 12%, 其提高效果主要是由于苯并[a]芘较低的水溶性限制了其降解, 而 HPCD 的加入可以促进苯并[a]芘的溶解。Lindsey 等^[12]认为, 加入环糊精后, 环糊精可迅速与 Fe^{2+} 和有机

物结合并形成络合物,即有机物-环糊精-铁离子的大分子络合物,此络合物更加有利于 $\cdot\text{OH}$ 对于目标有机污染物的结合而促进其氧化降解,尤其是在有腐植酸等干扰有机物存在的情况下,环糊精的络合作用可以促进并提高 Fenton 氧化降解的效果。考虑到环糊精在实际应用中的成本,本试验选择了低浓度的 HPCD、MCD、 β -CD、ACD 4 种环糊精进行促进降解效果的对比试验,结果表明,HPCD 的促进效果最好,在 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度条件下可以将茚并(1,2,3-cd)芘的氧化去除率提高 8.94%。

4 结论

使用 Fenton 试剂可以有效降解水相中的茚并(1,2,3-cd)芘。在降解过程中,对初始浓度为 $2.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的茚并(1,2,3-cd)芘,当 H_2O_2 浓度为 $20.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, FeSO_4 浓度为 $3.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时降解较为有效,去除率可达到 62.88%,浓度过高或者过低都不利于反应的发生。Fenton 氧化降解茚并(1,2,3-cd)芘的反应在 60 min 内可以完成,并且 pH 值控制在 3 时更加有利于降解。反应体系中加入低浓度的环糊精可以增加茚并(1,2,3-cd)芘在水相中的溶解度,在 Fenton 氧化体系中,加入低浓度的环糊精可以提高茚并(1,2,3-cd)芘的降解率。当加入 HPCD 的浓度为 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,茚并(1,2,3-cd)芘的去除率可由 62.88% 提高至 71.24%,这一试验结果对于实际应用具有参考价值。

参考文献:

- [1] Van M P, Mahler B J, Furlong E T. Urban sprawl leaves its PAH signature[J]. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(19):4064-4070.
- [2] Jager T, Sanchez F, Muijs B, et al. Toxicokinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in Eisenia Andrei(OLIGOCHAETA) using spiking soil[J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 2000, 19:953-961.
- [3] 陶长元, 丁小红, 刘作华, 等. Fenton 类氧化技术处理有机废水的研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2007, 19(11):1177-1180.
TAO Chang-yuan, DING Xiao-hong, LIU Zuo-hua, et al. Fenton reagents-based AOPs for purification of organic wastewater[J]. *Chemical Research and Application*, 2007, 19(11):1177-1180.
- [4] 张家泉, 郑保战, 袁红雁, 等. 不同离子影响下 UV/Fenton 试剂协同降解曙红 B 的研究[J]. *化学研究与应用*, 2007, 19(10):1148-1152.
ZHANG Jia-quan, ZHENG Bao-zhan, YUAN Hong-yan, et al. Study on treatment of Eosin B by the photo-Fenton processes in different ionic solutions[J]. *Chemical Research and Application*, 2007, 19(10):1148-1152.
- [5] 唐婧, 刘媚, 王耀, 等. Fenton 试剂降解水中的菲和芘[J]. *化学研究与应用*, 2009, 2(5):715-717.
TANG Jing, LIU Mei, WANG Yao, et al. Degradation of phenanthrene and pyrene in water by Fenton reagent[J]. *Chemical Research and Application*, 2009, 21(5):715-717.
- [6] 程丽华, 黄君礼, 高会旺. Fenton 试剂降解水中酚类物质的研究[J]. *重庆环境科学*, 2003, 25(10):18-20.
CHENG Li-hua, HUANG Jun-li, GAO Hui-wang. Study on treatment of phenolic compounds by Fenton's reagent [J]. *Chongqing Environmental Science*, 2003, 25(10):18-20.
- [7] Jonsson S, Persson Y, Frankki S, et al. 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.
- [8] Nam K, Rodriguez W, Kukor J J, et al. Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction[J]. *Chemosphere*, 2001, 45(1):11-20.
- [9] 李金莲, 金永峰, 钱慧娟, 等. Fenton 试剂在水处理中的应用研究[J]. *化工科技市场*, 2006, 29(6):28-33.
LI Jin-lian, JIN Yong-feng, QIAN Hui-juan, et al. The application research of Fenton reagents in the field of wastewater treatment[J]. *Chemical Technology Market*, 2006, 29(6):28-33.
- [10] 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.
- [11] Veignie E, Rafin C, Landy D, et al. Fenton degradation assisted by cyclodextrins of a high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbon benzo[a]pyrene[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2-3):1296-1301.
- [12] Lindsey M E, Xu G X, Lu J, et al. Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins[J]. *The Science of the Total Environment*, 2003, 307(1-3):215-229.
- [13] USEPA. Method 3550B: Organic extraction and sample preparation[S]. Washington, 1996:1-15.
- [14] USEPA. Method 8310: Polynuclear aromatic hydrocarbons[S]. Washington, 1996:1-13.
- [15] 何丹凤, 周付江, 刘金泉. Fenton 试剂对水体中多环芳烃(PAHs)污染物的去除效果研究[J]. *化学工程师*, 2008, 150(3):42-45.
HE Dan-feng, ZHOU Fu-jiang, LIU Jin-quan. Research on the removal efficiency of PAHs in aqueous solutions by Fenton reagent[J]. *Chemical Engineer*, 2008, 150(3):42-45.
- [16] Beltran F J, Gonzalez M, Rivas F J, et al. Fenton reagent advanced oxidation of polynucleararomatic hydrocarbons in water[J]. *Water Air Soil Poll*, 1998, 105(324):685-700.
- [17] Palmroth M R, Langwaldt J H, Aunola T A, et al. Treatment of PAH-contaminated soil by combination of Fenton's reaction and biodegradation[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, 81(4):598-607.
- [18] Gwenine Y, Serge C. Photo Fenton treatment of TNT contaminated soil extract solutions obtained by soil flushing with cyclodextrin[J]. *Chemosphere*, 2006, 62:1395-1402.
- [19] Anshy O, Reena A S, Mika S. Effect of cyclodextrin on the remediation of hexachlorobenzene in soil by electrokinetic Fenton process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 64:314-320.