

多环芳烃淋洗吸附技术研究进展

戴雨婷¹, 杨成方^{1*}, 陈佳进¹, 曹 银¹, 姚 帆^{2*}, 张 静²

¹徐州工程学院环境工程学院, 江苏 徐州

²徐州山河青生态环境技术研究院有限公司, 江苏 徐州

收稿日期: 2023年6月20日; 录用日期: 2023年7月21日; 发布日期: 2023年7月28日

摘 要

梳理当前淋洗技术对去除土壤中多环芳烃的研究现状, 旨在为淋洗技术去除土壤中多环芳烃污染的相关研究提供参考和借鉴。分别阐述了不同淋洗剂、淋洗机制以及影响淋洗的因素, 其中分别从淋洗剂的种类和淋洗的机制及动力学对土壤在多环芳烃的去除效果和去除机制分析两个层面研究淋洗剂对多环芳烃的去除性能。并对淋洗后的处理进行分析, 这为今后开展淋洗技术对去除土壤中多环芳烃的研究提供参考和借鉴。

关键词

淋洗修复, 污染土壤, 多环芳烃, 淋洗机制

Research Progress on Leaching and Adsorption Technology for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

Yuting Dai¹, Chengfang Yang^{1*}, Jiajin Chen¹, Yin Cao¹, Fan Yao^{2*}, Jing Zhang²

¹College of Environmental Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou Jiangsu

²Xuzhou Shanheqing Ecological Environment Technology Research Institute Co., Ltd., Xuzhou Jiangsu

Received: Jun. 20th, 2023; accepted: Jul. 21st, 2023; published: Jul. 28th, 2023

Abstract

The current research status of leaching technology for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil is summarized in order to provide reference and guidance for relevant studies on the remediation of PAH-contaminated soil using leaching technology. Different leaching

*通讯作者。

agents, leaching mechanisms, and factors influencing leaching are discussed. Specifically, the types of leaching agents and the mechanisms and kinetics of leaching are analyzed from two perspectives to understand their effectiveness in removing PAHs from soil. Additionally, post-leaching treatment is also analyzed. This provides a reference and guidance for future research on the application of leaching technology for the removal of PAHs in soil.

Keywords

Leaching Remediation, Contaminated Soil, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Leaching Mechanisms

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

多环芳烃是最早发现的一类致癌物，已被发现的致癌性 PAHs 及其衍生物已超过 400 种，分布极为广泛，人们往往能够通过呼吸、饮食和吸烟等途径摄取，是人类癌症的重要起因之一。PAHs 的疏水性较强且其结构为环状，较为稳定难以被生物利用，同时 PAHs 能够强烈破坏细胞从而抑制微生物的活性，其中 PAHs 被紫外线照射后会产生光致毒效应，不仅会加速损伤细胞组织的自由基，破坏细胞膜，还会损伤细胞的 DNA，对细胞遗传信息的传递造成影响。此外，由于 PAHs 能够干扰生物的酶系统，对暴露于其中的生物体的免疫系统、内分泌系统及生殖和发育方面造成严重的危害，尤其是生物幼体和胚胎，最后导致生态系统结构遭到破坏。Zuberogoitia 等对法国北部坎塔布连山脉的海岸线及对法国西南部地区的研究调查发现，高浓度的 PAHs 能够导致生物胚胎死亡，甚至引起鸟类中成鸟中毒，使内陆猎鹰数量急剧减少[1]。

20 世纪 70 年代末人们就已经开始着手 PAHs 污染土壤修复的技术与方法研究。现已形成了较完整的技术体系，主要包括物理、化学、生物以及联合修复技术等。土壤淋洗修复技术作为重要的修复技术，适合治理重度污染土壤，治理周期短、治理效果明显，可以将土壤中的污染物彻底清除，修复效果是永久性的。该技术清除污染物的方式包括两类：① 借助洗脱液的溶解力使土壤中的液、气和固相的污染物溶解到洗脱液中。② 借助修复时洗脱液对土壤的冲洗力量将土壤缝隙之间或者依附在土壤颗粒表面的污染物质清除。用表面活性剂对受 PAHs 污染的土壤进行淋洗修复实验发现土壤中的污染物去除率最高为 98% [2]。

2. 常用淋洗剂的种类、去除机理和优缺点

2.1. 淋洗剂的种类

2.1.1. 有机淋洗剂

小分子的有机淋洗剂能溶于水也能溶于有机相，能有效的增加污染土壤中污染物在水溶液中的溶解力度，从而达到污染物从土壤表面被去除的目的。有机淋洗剂造价比较便宜，回收再利用率高。因此近年来有机溶剂在土壤淋洗修复领域得到了广泛地运用。

菲和苯并[α]芘的去除率均表现出随淋洗剂浓度的升高而逐渐提高。但是淋洗剂浓度与去除率并不是简单的线性关系，当淋洗剂浓度超过某一特定值时，去除率基本不再变化。主要原因是菲和苯并[α]芘在淋洗剂中的溶解度增大，同时溶液的界面张力降低，污染物移动性增强，导致菲和苯并[α]芘更容易从土

壤介质向淋洗剂中转移, 但界面张力有一个稳定值, 当淋洗剂浓度足够高时, 界面张力基本不再变化。如当正丙醇体积分数为 40% 时, 菲和苯并[α]芘的去除率均基本达到稳定, 分别为 87.02%、74.09%。而甲醇、乙醇、异丙醇要使菲和苯并[α]芘的去除率基本达到稳定, 体积分数分别需要 60%、60%、50%。因此, 正丙醇作为淋洗剂最合适。

2.1.2. 表面活性剂

表面活性剂也是修复 PAHs 污染的土壤的常用淋洗剂, 主要通过改变 PAHs 在液体表面以及在土壤和空气中漂浮的小颗粒物物质上的降解力和附着能力。常用的表面活性剂有: SDS、TritonX-100、Tween-80 等[3], 如菲的表观溶解度随着表面活性剂浓度的增大而增大, 整体呈现一种线性正相关关系。其原因在于当表观溶解度的浓度超过临界胶束浓度后, 表面活性剂在水中产生胶团, 菲很快在胶团相和水相之间进行分配而进入胶团[4]。另外, 当表面活性剂浓度较低时(<10 mmol/L), 表面活性剂 Tween-80 对菲没有明显的增溶作用, 而 TritonX-100、SDS 对菲有明显的增溶作用, 且 TritonX-100 的增溶效果明显高于 SDS 对菲的增溶效果。由此可知各种表面活性剂对菲的增溶作用由大到小的顺序是: TritonX-100 > SDS > Tween-80。

2.1.3. 复配淋洗剂

将两种或两种以上的不同种类淋洗剂进行混合, 借助混合溶剂的协作增溶效果, 从而达成了对污染物去除效率的提高, 并且也减少了淋洗剂的使用。不同配比的 Triton X-100 和 SDS 的丙酮溶液对菲的增溶效果则出现不同的趋势。当 Triton X-100 和 SDS 浓度为 60 mmol·L⁻¹ 时, 菲在水溶液和丙酮溶液中的表观溶解度分别为 304.01、268.70 和 374.20 和 365.37 mg·L⁻¹, 分别增加了 23.08% 和 35.97% [5]。这说明助溶剂丙酮能够显著促进表面活性剂对菲的增溶作用。然而在丙酮溶液中, Triton X-100、SDS 混合溶液对菲的表观溶解度明显高于水溶液时的溶解度, 但是并没有随着 Triton X-100、SDS 配比的变化而变化。

以上研究表明, 在水溶液中 Triton X-100:SDS = 3:1 混合溶液对菲的增溶效果最佳, 而在丙酮溶液中 Triton X-100 与 SDS 单一和复合表面活性剂对菲的增溶效果相近, 丙酮溶液比水溶液具有对多环芳烃更强的增溶作用效果[6]。

2.2. 去除机制和动力学

有机淋洗剂淋洗修复 PAHs 污染土壤的原理主要包括: 增溶、促运输和降低表面张力。有机溶剂的水溶液对 PAHs 的溶解度高, 可以留存并带离更多的 PAHs。

有机淋洗剂吸引 PAHs 会溶解于表面活性剂的胶团内核, 从而使 PAHs 更易溶于水; 溶解在表面活性剂胶团内核的 PAHs, 会随着表面活性剂分子的流动性从固相中脱离出来, 进而进入液相体系中, 而又因为胶团直径细小, 使得溶解于表面活性剂胶团中的 PAHs 向液相中运输的速度加快; 另外降低固液界面的表面张力, 使 PAHs 更易于从土壤介质脱附进入淋洗剂中, 有效提高淋洗效率, 如表面活性剂通过对有机污染物的增溶增流作用将有机污染物从土壤中解吸出来, 并提高其生物可利用性, 从而达到修复有机污染土壤的目的[7]。

2.3. 优缺点比较

需要注意的是, 淋洗剂的选择应根据具体的污染物和土壤性质进行合理搭配。不同的淋洗剂可能对不同类型的污染物和土壤有不同的适用性。此外, 淋洗剂的使用量、淋洗时间、淋洗液 pH 值等参数也需要进行合理优化, 以提高淋洗效果和降低环境风险。淋洗剂的使用和处理过程中应注意环境保护和安全操作, 确保对环境和人体健康的影响最小化。

Table 1. Removal mechanisms and pros and cons comparison of various washing agents**表 1.** 几种淋洗剂的去除机理及优缺点比较

常用的淋洗剂种类	去除机理	优点	缺点
有机溶剂	与污染物发生物理或化学相互作用	溶解能力强,对多种污染物具有较高的去除效率	具有挥发性,可能引起挥发性有机物(VOC)的排放
表面活性剂	降低污染物与土壤颗粒之间的表面张力;增强污染物的溶解度和释放	具有良好的表面活性和乳化性能;使用量相对较小,能够节约成本	具有一定的毒性和生态风险;对于难降解污染物,去除效果可能不理想
络合剂	发生络合反应,形成稳定的络合物	能够有效地去除重金属和某些有机污染物;有利于降低污染物的毒性和迁移性	对土壤微生物和生态系统可能具有一定的毒性;本相对较高

3. 影响淋洗修复效果的土壤因素

土壤污染的多介质、多界面、多组分以及非均一性和复杂多变的特点,决定了土壤环境污染具有区别于大气环境和水环境污染的不同特点[8]。影响因素可分为土壤条件的影响和淋洗剂的影响。其中土壤的条件包括土壤的 pH、土壤的粒径、土壤的老化主要和土壤质地和有机质含量。淋洗剂的条件主要包括淋洗剂的种类及浓度、固液比、淋洗时间、淋洗温度、土壤中污染物浓度、淋洗次数。

3.1. 土壤的粒径影响

通过由表 2 及修复效果对比发现:实际场地污染土壤的粒径明显小于人工污染土壤,其淋洗处理的效率低于人工土壤,因为大的土壤颗粒由于速度较慢,要比小胶体粒子承受更大的水冲击力,这样大的土壤颗粒之间会产生摩擦,搅拌效果更好,而小颗粒较多的土壤,容易形成更多的土壤胶体,这些土壤胶体会形成很难打破的聚合物,妨碍了淋洗剂的有效渗透,导致淋洗效果较差。

Table 2. Influence of soil properties on washing**表 2.** 土壤性质对淋洗的影响

土壤类型	pH	有机质含量	粒径分布		
			粘粒(<0.002 mm)	粉粒(0.002~0.02 mm)	砂粒(0.02~2 mm)
人工污染土壤	7.8	3.60%	5.38%	38.72%	56.90%
实际污染场地土壤	7.0	4.0%	9.86%	56.97%	33.17%

3.2. 土壤的老化作用

老化时间越久淋洗效果越差,长时间老化后,在土壤介质中的有机污染物处于“锁定”状态,淋洗难度更大。老化久,修复效果难度大的原因:1) 有机污染物缓慢进入到土壤有机质内部不易被解吸;2) 土壤中普遍存在粒径小于 100 nm 的孔隙结构,有机污染物陷入土壤的微孔构造中,随着时间的推移,进入到更深、更封闭的吸附位点,被强烈的束缚在土壤孔隙中,使其解吸难度升高;3) 有机污染物进入土壤介质以后,导致土壤介质物化性质发生改变,影响有机污染物的吸附解吸行为。

3.3. 土壤有机质

土壤有机质是土壤化学中最活跃的固体组分之一,土壤有机质的含量和性质会影响多环芳烃的吸附和迁移行为,进而影响淋洗的效果。主要体现在:1) 有机质吸附多环芳烃,这会降低多环芳烃的可溶性

和迁移性,减少其在淋洗过程中的去除效果;2) 有机质与多环芳烃竞争土壤的吸附位点,这可能导致多环芳烃与土壤颗粒结合更紧密,难以被淋洗剂解吸和去除;3) 土壤有机质中的可溶性有机物,如腐殖酸等,可能与淋洗剂中的化学物质发生竞争吸附,降低淋洗剂对多环芳烃的解吸和去除效果。

因此,在进行多环芳烃的淋洗修复时,需要考虑土壤有机质的含量和性质对淋洗效果的影响。合理选择淋洗剂的种类和浓度、调控淋洗操作条件等,有助于克服土壤有机质对淋洗效果的负面影响,提高多环芳烃的去除效率。

3.4. 土壤 pH 值对淋洗的影响

土壤 pH 值对多环芳烃淋洗修复的影响主要是影响淋洗剂和多环芳烃之间的相互作用、淋洗剂的解吸行为以及土壤中其他化学反应的发生。1) 土壤 pH 值的变化可以影响多环芳烃与土壤颗粒之间的吸附解吸平衡,较高的 pH 值会降低多环芳烃与土壤颗粒的吸附强度,促进多环芳烃的解吸,增加其在淋洗过程中的去除效果;2) 多环芳烃在碱性条件下更容易溶解,而在酸性条件下更难溶解。土壤 pH 的变化可能会影响多环芳烃的可溶性,进而影响淋洗过程中的去除效果。通过调整淋洗剂的 pH 值或进行土壤调理,可以优化土壤 pH,以促进多环芳烃的解吸和溶解,提高淋洗修复的效果。另外也需要注意保持合适的土壤 pH 范围,以维持降解菌的活性,促进多环芳烃的降解过程。

4. 淋洗后处理

淋洗结束后,会产生大量的淋洗废液和淋洗后的土壤。淋洗废液和淋洗土壤的后续处理再生仍旧是一个难以解决的问题。对于淋洗液的处理方式主要有:淋洗剂回收和再利用、降解和处理和排放等;淋洗后土壤的处理方式主要有:使用固化剂或稳定剂将淋洗后的土壤中的多环芳烃固化或稳定化或者将淋洗后的土壤转移至其他地点进行置换或填埋处理,通过环境风险评估后对淋洗液和淋洗后的土壤,根据具体情况和多环芳烃的浓度、土壤性质等因素选择合适的处理方法。并进行必要的监测和控制,确保处理效果达到预期目标,减少对环境的不良影响。

基金项目

江苏省徐州市科技计划(重点研发)项目:(KC20198);徐州工程学院培育项目(XKY201813);徐州工程学院大学生创新创业训练计划项目(xcx2023027)。

参考文献

- [1] 王忠旺. 化学淋洗去除焦化废弃地污染土壤中多环芳烃和重金属研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原科技大学, 2020. <http://doi.org/10.27721/d.cnki.gvzjc.2020.000412>
- [2] 李爽. 表面活性剂对多环芳烃污染土壤的淋洗修复研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳大学, 2017.
- [3] 陈宝梁, 李菱, 朱利中. 温度和离子强度对 SDBS 增溶菲的影响及机理[J]. 环境化学, 2006, 25(6): 697-700.
- [4] 刁静茹, 赵保卫, 马锋锋, 汪萱. 新型螯合型表面活性剂增溶菲的热力学和动力学研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(8): 2022-2026. <http://doi.org/10.13671/j.hjkxxb.2014.0563>
- [5] 张圳, 张晨, 郭爱红. 焦化行业 PAHs 污染土壤的修复技术[J]. 河北环境工程学院学报, 2021, 31(6): 64-68. <http://doi.org/10.13358/j.issn.2096-9309.2021.0601.02>
- [6] 董雯娟, 赵保卫, 蒋兵, 徐谨. 阴-非混合表面活性剂对 DNAPLs 的增溶作用[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(2): 24-28.
- [7] 刘婷. 表面活性剂和螯合剂洗脱多环芳烃/重金属单一及复合污染黄土研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2013.
- [8] 姚振楠. PAHs 污染土壤的淋洗修复技术研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2017.