

土壤中多环芳烃污染现状及修复技术研究进展

付文怡¹, 侯明², 张明³

¹上海格林曼环境技术有限公司, 上海

²上海新球环境工程咨询有限公司, 上海

³华东师范大学生态与环境科学学院, 上海

Email: fuwenyi1993@163.com

收稿日期: 2021年4月30日; 录用日期: 2021年6月1日; 发布日期: 2021年6月9日

摘要

工业发展带动经济的同时对我们赖以生存的环境产生了污染, 造成不利影响, 特别是土壤环境。在土壤环境污染问题中, 多环芳烃污染较为普遍。本文从多环芳烃的来源、危害、污染现状及修复技术等方面进行论述, 借此能够为土壤多环芳烃污染方面的研究提供参考。

关键词

多环芳烃, 土壤污染, 修复技术

Current Status of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution in Soil and Research Progress in Remediation Technology

Wenyi Fu¹, Ming Hou², Ming Zhang³

¹Shanghai Greenment Environmental Technology Co., Ltd., Shanghai

²Shanghai Xinqiu Environmental Engineering Consulting Co., Ltd., Shanghai

³School of Ecology and Environmental Science, East China Normal University, Shanghai

Email: fuwenyi1993@163.com

Received: Apr. 30th, 2021; accepted: Jun. 1st, 2021; published: Jun. 9th, 2021

Abstract

While industrial development drives the economy, it also pollutes the environment on which we depend, causing adverse effects, especially the soil environment. Polycyclic aromatic hydrocar-

bons (PAHs) are common in soil pollution. This article discusses the sources, hazards, pollution status and remediation technology of PAHs, in order to provide references for the research of soil PAHs pollution.

Keywords

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Soil Pollution, Remediation Technology

Copyright © 2021 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

多环芳烃的定义为两个或两个以上苯环或环戊二烯稠合而形成的有机化合物,组合方式包括非稠环型和稠环型。目前经鉴定得到多环芳烃(PAHs)的种类包含数百种,均具有较强致癌作用。考虑到环境中PAHs分布的普遍性、人群暴露和健康风险程度及其毒性等方面,美国国家环境保护局选择16种多环芳烃列为应当关注的优先控制污染物[1],包括萘、蒽、二氢、芴、菲、葱、荧葱、芘、苯并[a]葱、蒽、苯并[b]荧葱、苯并[k]荧葱、苯并[a]芘、二苯并[a,h]葱、苯并[ghi]芘及茚并[1,2,3-cd]芘[2]。土壤中多环芳烃污染问题在国内外普遍存在,国外多个国家如英国、日本、德国、美国等均存在不同程度的多环芳烃污染,在我国主要为中低污染水平,但在东部沿海和北部的一些地区(北京、天津、上海等)达到严重污染,平均浓度超过 $1000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [3]。多环芳烃作为持久性有机污染物的一种,在环境中不断积累,通过食物链或直接接触等其他方式将会威胁人类身体健康,我们迫切需要通过利用科学有效的修复方式来治理土壤中的多环芳烃污染问题,目前常用的技术主要包括物理、生物和化学等方面。

2. 多环芳烃的来源及危害

多环芳烃来源主要可以分为天然源和人为源[4]。天然源主要是指自然植物、微生物的生命活动合成、森林火灾以及火山活动[5]。PAHs在土壤、植物体中的本底含量范围为 $10\sim 20 \text{ ug/kg}$ [6]。自然界里的多环芳烃可以通过生物代谢降解、水解、光反应降解等方式减少,从而使含量处在一个相对较低的水平,保持动态平衡。其实人为来源是导致污染的重要因素,主要包括化石燃料(如煤、石油等)的不充分燃烧和使用原油的过程中可能带来的泄漏、排污以及车辆等交通工具排放的尾气等[7]。

多环芳烃的危害性主要体现为“三致性”,包括致癌性、致畸性、致突变性[8],直接危害人类人体健康,伤害皮肤和呼吸道。相关文献研究证明得到人体的皮肤、呼吸系统以及消化系统等均可吸收多环芳烃,从而导致皮肤癌、肺癌、直肠癌、膀胱癌等引起病痛,人体长期接触含有PAHs的空气或进食含PAHs的水和食物,则会导致慢性中毒,肺功能下降,肝脏、肾脏受损[9]。Xu等人的研究也可论证人类接触多环芳烃会使得患癌症的风险增加,比如乳腺癌、食道癌、前列腺癌等[10]。此外,多环芳烃还可以给原生动植物、昆虫、植物和哺乳动物等生物带来较高的光致毒伤害导致畸变[11]。由于多环芳烃本身难以溶解和降解,它也被认为是持久性有机污染物中的一类[12]。

3. 土壤中多环芳烃的污染现状

国内外学者研究发现,土壤环境普遍存在多环芳烃污染[13]。张俊叶等[7]研读整理101篇(2000~2016年)相关文献表明,我国主要地方区域的表层土壤中16种PAHs总含量与国外的多个国家相比为中等水

平。尚庆彬等[14]整理文献发现,从华北、东北、华东、中南、西北到西南地区,表层土壤中 PAHs 污染含量逐渐降低,并且 $\Sigma 16\text{PAHs}$ 在华北区域的平均浓度水平约为西南的 2.5 倍。不仅石化厂、焦油厂等污染源附近土壤存在一定的多环芳烃污染[15],远离工业区的乡村、城市的土壤也存在不同程度的多环芳烃污染。在同一地区的城市、郊区和农村的土壤多环芳烃污染程度逐渐降低[16],但农业土壤的多环芳烃污染也已达到中等水平[17]。一般多环芳烃的浓度水平与土壤深度的关系呈反比,高环多环芳烃难以迁移至土层深处,在表层土壤中其占比较高,低环多环芳烃因自身较易溶解而便于迁移,在深层土壤中其占比较高[18]。

4. 多环芳烃修复技术研究

环境中的多环芳烃经过迁移、沉降等过程最终聚集于土壤中,而土壤中的 PAHs 会经过扩散、渗透作用进入地下水,或经过植物、动物生命活动代谢吸收进入食物链,最终威胁人体健康[19]。因而,需要绿色有效的修复方法治理土壤中的多环芳烃污染物。

4.1. 物理修复技术

物理修复技术主要原理为利用不同物理作用得以降解土壤中有机污染物,主要有四类方法。其一是热处理技术,其通过加热使污染土壤中的多环芳烃挥发或降解,包括焚烧和热脱附技术。其二是超临界流体萃取技术,利用超临界流体的特殊溶解能力,将一种成分(萃取物)从混合物(基质)中分离出来。其三是亚临界流体萃取技术,利用亚临界流体的特殊性质,在一个封闭的压力容器内,在无氧低压的条件下使原本在固体中的脂溶性成分溶于液态的萃取剂中进行固液分离,再经蒸发系统使萃取剂与主要目的产物分离,最终得到目标产物。而表面活性剂具备亲水性和疏水性基团的特性,促进有机污染物溶解于水中,进而淋洗污染土壤降解 PAHs。勾立争等[20]试验对多环芳烃和汞复合污染土壤采用热脱附方法,发现提高温度和延长保温时间有利于促进高环多环芳烃脱附。石念荣等[21]实验发现,通过改变萃取温度、压力及共溶剂二氯甲烷用量,多环芳烃、多氯联苯和多溴联苯醚三种物质的平均回收率可达到 81.2%。

4.2. 生物修复技术

生物修复技术主要是在动物、植物或微生物的生命代谢活动的综合作用下,降解或稳定土壤中的有害物质并优化土壤质量,主要有动物修复、植物修复、微生物修复及生物联合修复技术等多种修复技术[22]。土壤动物修复技术是指在人工控制条件下,土壤动物种群及其肠道微生物搬运、搅拌、咀嚼、分解土壤有机污染物,最终使土壤有机物总量、毒性减少或消失。土壤植物修复技术是指植物利用光合作用将土壤中污染物吸收、吸附或转化为低毒性或无毒性物质。土壤微生物修复技术是指微生物仅将 PAHs 作为碳源和能源来吸收代谢或是利用 PAHs 与其他有机质同时吸收代谢来进行降解。潘政等[23]查阅文献总结得出蚯蚓可以促进土壤中多种 PAHs 的降解且对高环多环芳烃的促进作用更显著。张娟等[24]根据文献总结,过去几十年中,禾本科和豆科的大多数植物如多年生黑麦草、高羊茅、狗牙根可被应用于 PAHs 修复,还有十字花科等以及木本植物如金合欢等。刘鑫等[25]研究发现,在多环芳烃污染土壤或大田试验前提下,接种菌株 *Rhizobium petrolearium* SL-1 可以对紫花苜蓿产生显著的促生作用,而且与单一使用微生物或植物修复做对比,微生物-植物两者联合修复对 PAHs 的降解效果更显著。

4.3. 化学修复技术

化学修复技术主要是指利用化学物质的氧化、还原、催化等反应转化、降解或去除土壤中的多环芳烃,使污染物变为低毒甚至无毒的物质[26]。由于工艺设备较简单,技术较成熟,技术成本不高,修复周期较短,化学氧化修复技术具有较好的应用前景,常用的氧化剂主要包括过硫酸盐、高锰酸盐、Fenton

试剂、 H_2O_2 及 O_3 等[27]。过硫酸盐氧化剂可生成过硫酸根离子($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)，或者通过活化反应分解生成硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)，均具有一定的氧化能力。高锰酸钾或高锰酸钠是常见的高锰酸盐，高锰酸根具备较高的氧化还原电位。Fenton 试剂可利用 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 或光、电等催化条件分解 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解 PAHs。普通的过氧化氢是自身分解产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解 PAHs。臭氧不仅自身可直接氧化多环芳烃，还可以通过分解产生 $\cdot\text{OH}$ 来降解 PAHs。黎舒雯等[28]开展修复焦化厂、炼油厂多环芳烃污染土壤的试验，结果表明类 Fenton 试剂对焦化厂和炼油厂中 16 种 PAHs 的最佳去除率分别可达到 90% 和 86%。施维林等[29]试验研究结果显示针对不同的五种多环芳烃，碱活化过硫酸钠的平均氧化去除率可达到 65% 左右。

5. 结语

国家工业化日趋飞速发展，土壤多环芳烃污染范围、水平在全球不断演变并日益严重，受到国内外学者的重视。多环芳烃对人类自身、动植物等其他生物以及生态环境的危害性极大，基于目前得到的多环芳烃污染研究结果，我们需要借助现代网络科技手段汇总、共享数据，推动我们对区域土壤 PAHs 污染范围和水平的全面了解和持续监控，以便于及时发现污染风险并采取手段进行治理。多年来，修复技术的研究水平不断进步，但大多数仍限于实验室模拟环境，并且存在修复成本高、周期长及二次污染等问题，因此我们仍需努力探索更经济、高效、绿色的修复技术，并能够结合实际环境条件在土壤修复工程中进行应用。

参考文献

- [1] Humel, S., Schmidt, S.N., Sumetzberger-Hasinger, M., *et al.* (2017) Enhanced Accessibility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Heterocyclic PAHs in Industrially Contaminated Soil after Passive Dosing of a Competitive Sorbate. *Environmental Science & Technology*, **51**, 8017-8026. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01198>
- [2] 段小丽. 多环芳烃污染的人体暴露和健康风险评价方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [3] 姜永海, 韦尚正, 席北斗, 等. PAHs 在我国土壤中的污染现状及其研究进展[J]. 生态环境学报, 2009, 18(3): 1176-1181.
- [4] 魏佳. 多环芳烃污染土壤的现状与修复技术研究[J]. 建筑工程技术与设计, 2020(11): 521.
- [5] 赵文昌, 程金平, 谢海, 等. 环境中多环芳烃(PAHs)的来源与监测分析方法[J]. 环境科学与技术, 2006(3): 105-107.
- [6] 董瑞斌, 许东风, 刘雷, 等. 多环芳烃在环境中的行为[J]. 环境与开发, 1999(4): 10-11.
- [7] 张俊叶, 俞菲, 俞元春. 中国主要地区表层土壤多环芳烃含量及来源解析[J]. 生态环境学报, 2017(6): 1059-1067.
- [8] 王春辉, 吴绍华, 周生路, 等. 典型土壤持久性有机污染物空间分布特征及环境行为研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(11): 1828-1840.
- [9] 王振刚. 环境卫生学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000.
- [10] Xu, X., Hu, H., Kearney, G.D., *et al.* (2013) Studying the Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Peripheral Arterial Disease in the United States. *Science of the Total Environment*, **461-462**, 341-347. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.089>
- [11] 孙红文, 李书霞. 多环芳烃的光致毒效应[J]. 环境科学进展, 1998(6): 2-12.
- [12] Deng, S., Ke, T., Wu, Y., *et al.* (2018) Heavy Metal Exposure Alters the Uptake Behavior of 16 Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by Pak Choi (*Brassica chinensis* L.). *Environmental Science & Technology*, **52**, 13457-13468. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01405>
- [13] 王飞. 土壤多环芳烃污染修复技术的研究进展[J]. 环境与发展, 2019, 31(2): 55-58.
- [14] 尚庆彬, 段永红, 徐立帅, 等. 我国表层土壤多环芳烃含量的空间分布及成因[J]. 生态与农村环境学报, 2019, 35(7): 917-924.
- [15] 王秋艳, 宋良刚. 分析不同环境土壤中多环芳烃(PAHs)分布与降解特性[J]. 大科技, 2021(7): 297-298.
- [16] 韩金涛, 彭思毅, 杨玉春. 土壤中 PAHs 的污染现状及修复对策[J]. 环境科学导刊, 2019, 38(S1): 7-11.

-
- [17] 尚庆彬, 段永红, 程荣. 中国农业土壤多环芳烃污染现状及来源研究[J]. 山东农业科学, 2019, 51(3): 62-67.
- [18] 鲁垠涛, 向鑫鑫, 张士超, 等. 不同土地利用类型的土壤中多环芳烃的纵向迁移特征[J]. 环境科学, 2019, 40(7): 3369-3377.
- [19] 张晶, 陈冠群, 魏俊峰, 等. 多环芳烃污染土壤修复技术研究进展[J]. 安徽农业科学, 2016(8): 70-72, 207.
- [20] 勾立争, 刘长波, 刘诗诚, 等. 热脱附法修复多环芳烃和汞复合污染土壤实验研究[J]. 环境工程, 2018(2): 184-187.
- [21] 石念荣, 韩玉谦, 冯晓梅, 等. 响应面法优化亚临界流体萃取牡蛎中持久性有机污染物工艺[J]. 食品科技, 2017(9): 309-314.
- [22] 荣秋雨, 徐露, 徐传红. 土壤环境中多环芳烃生物降解及修复研究综述[J]. 甘肃科技, 2017, 33(20): 37-39, 22.
- [23] 潘政, 郝月崎, 赵丽霞, 等. 蚯蚓在有机污染土壤生物修复中的作用机理与应用[J]. 生态学杂志, 2020, 39(9): 3108-3117.
- [24] 张娟, 刘燕. 植物修复多环芳烃污染土壤研究进展[J]. 环境科学与技术, 2016(6): 110-116.
- [25] 刘鑫, 黄兴如, 张晓霞, 等. 高浓度多环芳烃污染土壤的微生物-植物联合修复技术研究[J]. 南京农业大学学报, 2017(4): 632-640.
- [26] 周欣, 张代荣, 李萍. 多环芳烃污染土壤化学氧化修复技术应用研究[J]. 环境与发展, 2020, 32(2): 89-90.
- [27] 张永明, 李磊, 李怿, 等. 多环芳烃污染土壤的化学氧化处理研究[J]. 石油炼制与化工, 2019, 50(11): 106-110.
- [28] 黎舒雯, 陆敏, 刘敏, 等. 化学氧化剂对多环芳烃污染土壤的修复效果研究[J]. 山东农业大学学报(自然科学版), 2016, 47(3): 378-382.
- [29] 施维林, 沈秋悦, 王儒, 等. 不同化学氧化剂对多环芳烃污染土壤修复效果研究[J]. 苏州科技大学学报(自然科学版), 2017(1): 61-66.