

# 甲基 $\beta$ 环糊精对污染场地土壤中多环芳烃的异位增效洗脱修复研究

孙明明<sup>1,3</sup>, 滕应<sup>1,3\*</sup>, 骆永明<sup>2,3</sup>, 李振高<sup>1</sup>, 贾仲君<sup>1,3</sup>, 张满云<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 针对长三角典型区域内某焦化厂 PAHs 污染场地土壤, 运用环境友好的淋洗剂甲基 $\beta$ 环糊精(MCD), 联合超声强化、升温辅助等增效技术, 筛选出在  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  MCD,  $50^\circ\text{C}$  水浴和  $35 \text{ kHz}$  超声  $30 \text{ min}$  条件下, 对土壤连续淋洗 5 次, 发现土壤中 3 环、4 环、5( +6) 环和全量 PAHs 的最大去除率分别为  $96.7\% \pm 2.4\%$ 、 $89.7\% \pm 3.2\%$ 、 $76.3\% \pm 2.2\%$  和  $91.3\% \pm 3.1\%$ 。同时采用 Tenax TA 树脂时间连续提取法, 监测每次连续淋洗后土壤中各组分 PAHs 解吸特性, 发现随着淋洗次数的增加, 土壤中 PAHs 的 400 h Tenax 可提取量逐渐减少, PAHs 的快速解吸组分( $F_r$ )和慢速解吸组分( $F_{sl}$ )比例较原始土壤中的相应比例显著下降( $P < 0.01$ )。PAHs 的快速解吸速率常数( $k_r$ )、慢速解吸速率常数( $k_{sl}$ )和超慢速解吸速率常数( $k_{vl}$ )也较原始土壤中相应解吸速率常数显著降低( $P < 0.01$ )。综合考虑修复效率和土壤修复后潜在环境风险, 判断 3 次淋洗是较为合理的淋洗次数。本研究为 PAHs 污染场地土壤的异位增效淋洗技术研发和淋洗终点判断提供了一种有效手段。

**关键词:** 多环芳烃; 甲基 $\beta$ 环糊精; 土壤淋洗; Tenax; 终点判断

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)06-2428-08

## Ex-situ Remediation of PAHs Contaminated Site by Successive Methyl- $\beta$ -Cyclodextrin Enhanced Soil Washing

SUN Ming-ming<sup>1,3</sup>, TENG Ying<sup>1,3</sup>, LUO Yong-ming<sup>2,3</sup>, LI Zhen-gao<sup>1</sup>, JIA Zhong-jun<sup>1,3</sup>, ZHANG Man-yun<sup>1,3</sup>

(1. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) polluted sites caused by abandoned coking plants have attracted great attentions. This study investigated the feasibility of using methyl- $\beta$ -cyclodextrin (MCD) solution to enhance *ex situ* soil washing for extracting PAHs. Treatment with elevated temperature ( $50^\circ\text{C}$ ) in combination with ultrasonication ( $35 \text{ kHz}$ ,  $30 \text{ min}$ ) at  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  was effective. It was found that  $96.7\% \pm 2.4\%$  of 3-ring PAH,  $89.7\% \pm 3.2\%$  of 4-ring PAH,  $76.3\% \pm 2.2\%$  of 5( +6)-ring PAH and  $91.3\% \pm 3.1\%$  of total PAHs were removed from soil after five successive washing cycles. The desorption kinetics of PAHs from contaminated soil was determined before and after successive washings. The 400 h Tenax extraction of PAHs from soil was decreasing gradually with increasing washing times. Furthermore, the  $F_r$ ,  $F_{sl}$ ,  $k_r$ ,  $k_{sl}$  and  $k_{vl}$  were significantly lower than those of CK ( $P < 0.01$ ). Therefore, considering the removal efficiency and potential environmental risk after soil washing, successive washing three times was selected as a reasonable parameter. These results have practical implications for site risk assessment and cleanup strategies.

**Key words:** PAHs; methyl- $\beta$ -cyclodextrin (MCD); soil washing; Tenax; terminal assessment

近年来, 随着我国城市化进程和产业转移步伐的加快, 以及国家“退二进三”“退城进园”等政策的实施, 出现了大批由焦化厂、煤电火力发电厂和钢铁厂等企业关闭和搬迁导致的多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) 污染场地<sup>[1,2]</sup>。当前大多数 PAHs 污染场地面临用地功能的转换和二次开发, 如: 商业用地、居民住宅等。这些场地中潜存的高风险污染土壤将成为人类“化学定时炸弹”, 严重威胁人体健康和环境安全, 已成为当前亟需解决的土壤环境问题<sup>[3]</sup>。在污染场地土壤修复技术中, 土壤异位淋洗技术具有效果好、周期

短和成本低等特点被广泛运用于实际的场地修复<sup>[4-6]</sup>。而此技术运用的关键往往是针对特定污染场地土壤, 筛选出环境友好的特殊表面活性剂, 以及运用相关物理强化增效手段, 达到对污染物的高效去除<sup>[7,8]</sup>。

环糊精 (cyclodextrin, CD) 是直链淀粉在由芽胞

收稿日期: 2012-09-06; 修订日期: 2012-10-29  
基金项目: 国家自然科学基金项目(41271329); 江苏省自然科学基金创新学者攀登项目(BK2009016)  
作者简介: 孙明明(1987~), 女, 博士研究生, 主要研究方向土壤污染与修复, E-mail: mmsun@issas.ac.cn  
\* 通讯联系人, E-mail: yteng@issas.ac.cn

杆菌产生的环糊精葡萄糖基转移酶作用下生成的一系列环状低聚糖的总称<sup>[9]</sup>。具有无毒性和生物友好的特点,并且可以在土壤和自然水体介质中被微生物降解利用。甲基  $\beta$  环糊精(methyl- $\beta$ -cyclodextrin, MCD)是  $\beta$  环糊精的绿色合成烷基化衍生物,由于其具有外缘亲水、内腔疏水的特性,以及较大的水溶性( $>20 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )使其能够与多种难溶有机物形成易溶于水的主客体包合物,增加有机污染物在水相中的溶解度,促进有机污染物从土壤颗粒相向水相中的释放迁移。虽然国内外学者在选用 MCD 作为淋洗剂,修复 PAHs 污染场地土壤的研究已有相关报道<sup>[10-12]</sup>,但是对于嵌合超声强化、升温辅助和连续淋洗修复的集成强化手段的研发还相对较少。

此外,目前针对 PAHs 场地土壤修复效果的评价往往是通过比较修复前后土壤中目标污染物总浓度的减少量来确定<sup>[13,14]</sup>。但是,在实际的修复应用中发现,当已进行了连续淋洗修复后,土壤中 PAHs 的浓度将不再显著下降,其原因主要是 PAHs 这类亲脂性有机污染物进入土壤后,在各种物理化学及生物学的作用下,部分 PAHs 将吸附于土壤玻璃态有机质中被“锁定”,成为土壤骨架的一部分<sup>[15,16]</sup>。这部分 PAHs 在无强烈外来干扰作用的自然条件下,将很难再次从这些吸附位点解吸迁移<sup>[17,18]</sup>。因而,如何科学合理地判定淋洗修复终点,将显著影响异位淋洗修复技术运用的效果和成本。

本研究立足于我国 PAHs 场地土壤污染实情,结合现有淋洗技术基础,拟采用环境友好的特殊表面活性剂 MCD,嵌合超声强化、升温辅助和连续淋洗等集成强化手段,筛选具有协同效应的淋洗参数配方,探讨优化污染物的最佳去除效率;同时运用 Tenax TA 树脂时间连续提取法,监测每次连续淋洗后土壤中各组分 PAHs 解吸特性,拟合土壤中 PAHs 三阶段解吸过程,评估判断连续淋洗过程的修复终点,以期研发符合我国国情的 PAHs 污染场地土壤修复技术和判定淋洗修复终点提供切实的技术储备和理论指导。

## 1 材料与方 法

### 1.1 供试土壤

供试土壤采自安徽省芜湖市某典型区域内焦化厂 PAHs 污染场地。该焦化厂于 1990 年至今一直生产焦炭、煤气、煤焦油和其他煤化工产品。采集该厂区内,炼焦炉周边 15 m 内 0~20 cm 表层污染土

壤,布袋封装,带回实验室,进行自然避光风干,研磨过 2 mm 筛,混合均匀后  $4^\circ\text{C}$  冷藏备用。其基本理化性质如下: pH 6.2,砂粒 9.8%, 53.5% 粉粒, 36.9% 黏粒,有机质 1.8%,全氮  $1.1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,有效态氮  $57.6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,全磷  $0.4 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,有效磷  $62.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,全钾  $11.3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。本研究着眼于国内外较为关注的土壤中 15 种典型 PAHs 物质,其具体浓度见表 1。

表 1 土壤中 3 环、4 环、5( +6) 环及总 PAHs 背景含量

PAHs		含量(干土) / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
化合物名称	缩写	
Naphthalene	NAP	25.18 $\pm$ 0.99
Acenaphthene	ANA	22.98 $\pm$ 2.40
Fluorene	FLU	2.42 $\pm$ 0.46
Phenanthrene	PHE	43.41 $\pm$ 2.90
Anthracene	ANT	11.88 $\pm$ 0.56
3 环 PAHs		105.87 $\pm$ 2.77
Fluoranthene	FLT	30.52 $\pm$ 0.64
Benzo[a]anthracene	BaA	3.92 $\pm$ 0.93
Chrysene	CRY	65.48 $\pm$ 2.62
Pyrene	PYR	85.58 $\pm$ 6.32
4 环 PAHs		185.50 $\pm$ 8.44
Benzo[b]fluoranthene	BbF	11.02 $\pm$ 2.49
Benzo[k]fluoranthene	BkF	17.74 $\pm$ 2.82
Benzo[a]pyrene	BaP	2.21 $\pm$ 0.08
Dibenzo[a,h]anthracene	DBA	1.02 $\pm$ 0.36
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IPY	11.67 $\pm$ 0.86
Benzo[g,h,i]perylene	BPE	2.33 $\pm$ 0.96
5( +6) 环 PAHs		45.98 $\pm$ 1.15
总量 PAHs		337.34 $\pm$ 9.54

### 1.2 药品与试剂

甲基  $\beta$  环糊精采购于美国 Sigma-Aldrich 公司。分子式为  $\text{C}_{56}\text{H}_{98}\text{O}_{35}$ , 相对分子质量 1331.36,水中溶解度  $500 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ),纯度 (HPLC)  $\geq 98\%$ ; Tenax TA 树脂 (60~80 目) 采购于美国 Sigma-Aldrich 公司,使用前用丙酮/正己烷(体积比,1:1)溶液清洗,  $75^\circ\text{C}$  烘干备用。丙酮、正己烷等有机溶剂均为分析纯;无水硫酸钠为分析纯,使用前参照美国 EPA3630C 处理;弗罗里硅土(60~100 目)、乙腈、甲醇和层析硅胶均为色谱纯,购于美国 Tedia 公司;15 种 PAHs 混合标样购自于美国 Supelco 公司,纯度  $>99.5\%$ ,HPLC 液相用水为 Millipore 超纯水。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 土壤淋洗

称取 200 g PAHs 污染土样,置于 3 L 的不锈钢锅中,添加 2 L 的淋洗剂,进行淋洗反应。为研究不

同淋洗剂浓度、不同反应温度、有无超声辅助及多次连续洗脱等参数对修复效果的影响,本实验设置了以下4个处理:①M1: MCD + 25°C, ②M2: MCD + 25°C + 超声, ③M3: MCD + 50°C, ④M4: MCD + 50°C + 超声. 每个处理中MCD另设5个浓度梯度,分别是: 50、100、150、200、250 g·L<sup>-1</sup>,每个处理重复4次. 置于可控温的磁力搅拌器上,调节转速为100 r·min<sup>-1</sup>,反应60 min. 其中当有超声发生器工作时,采用功率为35 kHz的探头伸入反应体系中工作30 min. 当一次淋洗反应结束后,将泥浆体系采用高速离心机,以3 000 r·min<sup>-1</sup>离心20 min,倒去上清液,冷冻干燥淋洗后的土壤,以备提取测定. 通过比较上述4种处理设置的淋洗效率,兼顾考虑协同强化淋洗效率因素和淋洗修复成本因素,选取较合理的淋洗参数条件,再进行连续淋洗5次的强化修复效率研究,探寻最大可能去除效率.

### 1.3.2 Tenax TA 提取土壤中 PAHs

#### (1) Tenax TA 时间连续法的回收率及质量控制实验

为了明确 Tenax TA 能否为污染土壤中解吸下来的 PAHs 提供足够的吸附容量,笔者对土壤人为添加了已知浓度的 PAHs 溶液,具体添加范围是 1 ~ 500 μg·g<sup>-1</sup>. 锡纸包裹后,在暗室放置 24 h 之后,采用水体进行单点解吸提取实验:运用 1 g 新鲜配置的污染土壤加入 250 mL 的三角瓶,倒入 100 mL 去离子水,再向瓶中添加 1 mg 氯化汞抑制微生物生长,最后再添加 5 g Tenax TA 树脂,盖好瓶盖. 将三角瓶置于恒温水浴(25°C)振荡器上(60 r·min<sup>-1</sup>)连续振荡 10 h 后,转移至 250 mL 的分液漏斗,静置分离挂壁的 Tenax TA 树脂,自然风干后,运用 15 mL 正己烷/丙酮(3/1 体积比)混合有机溶剂超声提取 Tenax TA 树脂 3 次. 将提取液旋转浓缩至 1 mL,过 SPE 柱子净化(1 g 无水硫酸钠 + 1 g 佛罗里硅土 + 1.5 g 层析硅胶 + 1 g 无水硫酸钠),定容后上 HPLC 测定. 结果显示 Tenax TA 树脂对新鲜配置的 PAHs 污染农田土壤的 10 h 连续提取回收率在 91% ~ 98% 之间,相对标准偏差值在 1% ~ 5%,说明此方法中 Tenax TA 的投加量足够提供吸附原始污染土壤中潜在解吸下来的 PAHs,因而该方法稳定可靠.

#### (2) Tenax TA 提取连续淋洗修复前后场地土壤中不同组分 PAHs 实验

本实验参考 Cornelissen 等<sup>[19]</sup>的方法,分别称取原始污染土壤、每次淋洗修复后的污染土壤各 1 g,置于不同的 250 mL 玻璃三角瓶中,分别加入 3 g

Tenax TA、1 mg 氯化汞和 100 mL 去离子水,盖上特佛龙材料的盖子,在恒温水浴(25°C)振荡器上(60 r·min<sup>-1</sup>)连续振荡,在第 10 min,20 min,30 min,1 h,2 h,4 h,6 h,8 h,12 h,18 h,24 h,48 h,72 h,96 h,120 h,200 h,300 h 和 400 h 时,进行 Tenax TA 树脂提取采样. 具体采样方法如上节所述. 每个处理重复 3 次.

#### (3) Tenax TA 连续提取土壤中不同解吸组分 PAHs 的动力学过程拟合

根据土壤中不同组分的 PAHs 与土壤结合程度的差异,可以将此解吸过程划分为快速解吸组分、慢速解吸组分和超慢速解吸组分,本研究拟采用目前国际上较为认可的有机污染物的三阶段解吸模型<sup>[20]</sup>,运用 Sigmaplot 10.0 软件拟合,具体计算公式(1)如下:

$$S_t/S_0 = F_r \exp(-k_r t) + F_{sl} \exp(-k_{sl} t) + F_{vl} \exp(-k_{vl} t) \quad (1)$$

式中  $S_0$ 、 $S_t$  分别代表时间为 0 时和时间为  $t$  时,土壤中的 PAH 含量;  $F_r$ 、 $F_{sl}$  和  $F_{vl}$  分别代表快速解吸组分、慢速解吸组分和超慢速解吸组分占总量的比例,  $F_r$  指较弱的吸附在土壤颗粒表面,以可逆化学键合力存在的易解吸有机污染物组分,  $F_r$  指相对较牢固的吸附在土壤颗粒内部,以较难解吸的化学键合力存在的有机污染物组分,  $F_{vl}$  指非常紧实的吸附在土壤颗粒内部,以非常难解吸的化学键合力存在的有机污染物组分;  $k_r$ 、 $k_{sl}$  和  $k_{vl}$  分别代表快速、慢速、超慢速解吸组分解吸速率常数.

### 1.3.3 土壤中 PAHs 的提取和分析

#### (1) 土壤中 PAHs 的提取与测定

供试土壤用二氯甲烷索氏抽提 24 h,提取液于旋转蒸发仪上浓缩至干,用环己烷定容至 2 mL,取 0.5 mL 转移至装有 1.0 g 硅胶的预处理柱中,再用正己烷/二氯甲烷(1:1)混合液洗脱,弃去第一组分 1 mL 洗脱液,收集 2 mL 第二组分的洗脱液,氮气吹干,乙腈定容至 1 mL,待 HPLC 分析<sup>[21]</sup>. 使用 15 种 EPA PAHs 混合标样测定加标回收率,每个样品重复 4 次,可检测的 15 种 PAHs 的检测限在 0.12 ~ 1.57 μg·kg<sup>-1</sup>,回收率在 74% ~ 110% 相对标准偏差值在 0.53% ~ 3.57%.

#### (2) 液相色谱条件与质量控制

液相色谱为日本岛津 Class-vp 高效液相色谱分析系统,配荧光检测器 RF-10AXL,柱温箱 OT-10ASVP,柱温 30°C; 二元体泵 LC-10AT,流动相为乙腈/水(60:40),流速为 1.5 mL·min<sup>-1</sup>; 色谱分离

柱为美国 Varian 公司的 ChromSpher 5 PAH( VPODS 150\_4.6 mm I. D. , particle size 5  $\mu\text{m}$  , Shimadzu) .

#### 1.4 统计分析方法

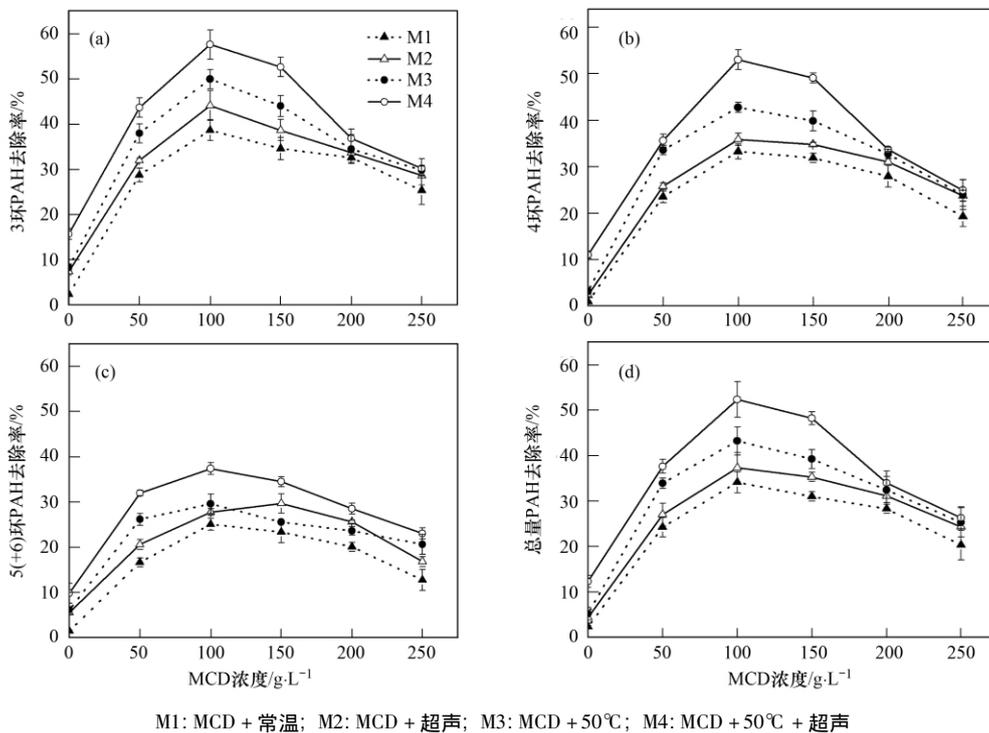
本研究中数据采用 SPSS 14.0 软件进行处理, 采用二元方差法分析升温与超声过程对 PAH 去除效率的协同影响, 运用 Sigmaplot 10.0 软件进行 PAH 从土壤中三阶段解吸动力学过程拟合.

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤中 PAHs 的强化淋洗效果

异位土壤淋洗方法已被认为是一种能够有效去除污染场地土壤中 PAHs 的修复技术<sup>[22-23]</sup>. 不同强化条件下, 土壤中 3 环、4 环、5( +6) 环及总量 PAHs 的淋洗去除效率如图 1 所示. 从图 1( d) 中可知, 添加不同浓度的 MCD 对总量 PAHs 的去除有显著效果(  $P < 0.01$  ). 当添加不同浓度的 MCD 时, 总

量 PAHs 的去除率在 24% ~ 52% , 而不添加 MCD 的处理中 PAHs 的去除率仅为 2% ~ 12% ; 并且随着 MCD 的浓度由 0  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  逐渐增加至 100  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 土壤中总量 PAHs 去除率也随之增加, 但当 MCD 浓度由 100  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  增加到 250  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 总量 PAHs 的去除率反而略有降低. 3 环、4 环、5( +6) 环 PAH 的去除效果规律与总量 PAHs 去除效果规律一致 [图 1( a) ~ ( c) ]. 这一现象的原因主要是由于 MCD 的自身化学特性所决定, 在一定水相浓度范围中, 随着 MCD 浓度的逐渐增加, 固液界面张力也逐渐降低, 此时可以促进 PAHs 从土壤颗粒相解吸迁移至水相中, 并被 MCD 包裹增溶, 以实现淋洗去除率的增加, 但是当 MCD 的浓度超过某一数值后, 其溶液黏度逐渐增加, 反而阻碍了有机污染物的解吸增溶过程<sup>[24]</sup>. 因而, 100  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  MCD 可以作为淋洗修复参数的基础浓度.



M1: MCD + 常温; M2: MCD + 超声; M3: MCD + 50°C; M4: MCD + 50°C + 超声

图 1 不同洗脱条件下土壤中 3 环、4 环、5( +6) 环及总 PAHs 的去除效率

Fig. 1 Removal of 3, 4, 5( +6) and total PAHs in different treatments

从图 1 中还可以看出, 升温辅助或嵌合超声条件对提升 PAHs 的去除效率也有显著作用(  $P < 0.01$  ). 在 50°C, 100  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  MCD 的条件下, 3 环、4 环、5( +6) 环 PAH 和总量 PAHs 的去除率分别为 50%、43%、30% 和 43% ; 在 25°C, 35 kHz 超声 30 min, 100  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  MCD 的条件下, 3 环、4 环、5( +6) 环 PAH 和总量 PAHs 的去除率分别为 44%、36%、28% 和 37% , 然而在 25°C, 100  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  MCD 的

条件下, 其去除率分别仅为 38%、33%、25% 和 34% . 当同时施用两种强化条件时, PAHs 的去除率出现最大值, 3 环、4 环、5( +6) 环 PAH 和总量 PAHs 的去除率分别为 58%、53%、37% 和 53% , 并且通过二元方差分析可得( 表 2 ), 两种强化措施对总量 PAHs 淋洗去除率具有显著的协同效应(  $F_{\text{温度}} = 5339.92 > F_{\text{超声}} = 1768.21$ ,  $F_{\text{温度}} \times F_{\text{超声}} = 466.34$ ,  $P < 0.01$  ), 说明升高淋洗温度不仅更加有

利于反应向着增加淋洗效率的方向进行,同时利用超声条件产生的空化效应、高辐射压和声微流等作用,也可以协同强化淋洗效率的提高<sup>[25]</sup>. 因此,综

合考虑淋洗效率因素,筛选出  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 MCD 在  $50^\circ\text{C}$  条件下,以  $35 \text{ kHz}$  的频率超声  $30 \text{ min}$ ,作为后续连续淋洗修复的优化参数.

表 2 二元方差分析增温和超声对 PAH 去除效果的影响

Table 2 Two-way ANOVA analysis and the effect of temperature and ultrasonication on the removal of PAHs

因子	总量 PAH		3 环 PAH		4 环 PAH		5( +6) 环 PAH	
	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>F</i>	<i>P</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
增温	5 339.92	0.00	314.66	0.00	1 093.22	0.00	227.29	0.00
超声	1 768.21	0.00	121.68	0.00	251.09	0.00	117.14	0.00
增温 × 超声	466.34	0.00	5.45	0.04	83.16	0.00	24.40	0.01

## 2.2 土壤中 PAHs 的连续淋洗效果

由于本场地土壤中 PAHs 污染类型复杂,污染物初始浓度较高,以及污染物的自然老化时间较长等因素,导致通过上述筛选出的优化淋洗条件并不能将目标污染物一次性去除至较低浓度阈值内,因而本研究采用连续淋洗 5 次的方式,试图探明本参数的最大淋洗效果. 由图 2 可知,随着连续淋洗次数的增加,土壤中 PAHs 的累计去除效率逐渐增加. 连续淋洗 5 次以后,土壤中 3 环、4 环、5( +6) 环 PAH 和总量 PAHs 的最大去除率分别为 97%、90%、76% 和 91%. 但是从结果中可以发现,前 3 次的连续淋洗对土壤中 PAHs 的去除效果最为显著,而在淋洗次数超过 3 次后,对 PAHs 的去除促进作用却并不显著 ( $P > 0.05$ ). 这是由于异位土壤淋洗原理主要是污染物质在淋洗体系中固相与液相之间重新分配平衡的过程,当污染物在淋洗过程中达到分配平衡时,污染物的去除率也将保持相对平衡,过多的连续淋洗次数并不能始终显著的促进污染物去除<sup>[26]</sup>. 因而,本研究在保证有较高的淋洗效率条件下,同时从节约淋洗成本的

角度考虑,认为使用本优化参数连续淋洗 3 次较为合理.

## 2.3 Tenax TA 时间提取法拟合分析连续淋洗修复前后土壤潜在环境风险

通过上述研究发现 3 次连续淋洗修复后,土壤中 PAHs 含量不再显著下降,其主要原因是由于本场地污染物经历了约 20 a 以上的自然老化过程,有部分 PAHs 将吸附于土壤玻璃态有机质中被“锁定”,成为土壤骨架的一部分<sup>[27]</sup>. 为了预测这部分 PAHs 在无外来强烈干扰作用下,从这些吸附位点再次解吸造成潜在环境风险的变化情况. 本环节运用 Tenax TA 时间连续提取法,根据公式(1)拟合判断,连续淋洗修复前后土壤中不同组分 PAHs 解吸特性(图 3 和表 3).

从图 3 可知,在原始土壤样品中,约有 15%、9%、6% 和 10% 的 3 环、4 环、5( +6) 环 PAH 和总量 PAHs 可以在 400 h 的解吸过程中被 Tenax 提取出来,然而随着连续淋洗次数逐渐由 1 次增加至 3 次后,PAHs 可解吸的提取量显著降低 ( $P < 0.01$ ),在连续淋洗 3 次后,PAHs 可解吸的提取量都低于 2% 并且未出现显著性变化 ( $P > 0.05$ ). 从表 3 中也可以看到类似的结果,在原始土壤样品中,对于总量 PAHs 来说,  $F_r$  与  $F_{sl}$  所占比例之和约为总量的 10%,但随着连续淋洗次数逐渐由 1 次增加至 3 次后,  $F_r$  与  $F_{sl}$  所占比例之和降低至总量的 1%,在连续淋洗 3 次后,  $F_r$  与  $F_{sl}$  所占比例之和均未有显著性变化 ( $P > 0.05$ ),其 3 环、4 环、5( +6) 环 PAH 也有类似规律(表 3); 同时发现,随着连续淋洗次数的增加,修复后土壤中 PAHs 的  $k_r$ 、 $k_{sl}$  和  $k_{vl}$  较原始土壤中的相应速率常数也分别显著性降低 ( $P < 0.01$ ),但在 3 次淋洗后,总量 PAHs 的  $F_{sl}$  和  $F_{vl}$  组分的解吸速率常数分别为  $k_{sl} = 3.17 \times 10^{-6}$  和  $k_{vl} = 3.93 \times 10^{-13}$ ,这说明在连续淋洗 3 次后,土壤中占主要组分的超慢速解吸组分 PAHs 将非常紧密地结

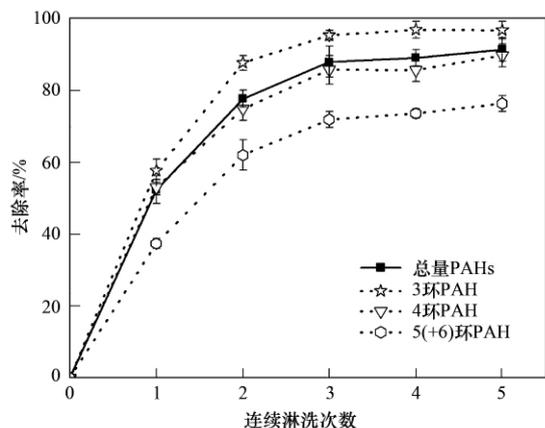


图 2 不同洗脱次数对土壤中 3 环、4 环、5( +6) 环及总 PAHs 的去除效率

Fig. 2 Removal of 3, 4, 5( +6) and total PAHs in soil after successive soil washing

表 3 不同洗脱次数土壤中 3 环、4 环、5( +6) 环和总量 PAHs 经三阶段解吸模型拟合后的特征参数

Table 3 Parameters for each contaminant in the regression equation

项目	CK	洗脱次数					
		1st	2nd	3rd	4th	5th	
总量 PAHs	$F_r$	0.06	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
	$F_{sl}$	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01
	$F_{vl}$	0.90	0.96	0.97	0.99	0.99	0.99
	$k_r/h^{-1}$	0.20	0.25	0.06	0.12	0.42	0.21
	$k_{sl}/h^{-1}$	0.03	0.02	$9.61 \times 10^{-6}$	$3.17 \times 10^{-6}$	$2.00 \times 10^{-6}$	$1.00 \times 10^{-6}$
	$k_{vl}/h^{-1}$	$1.61 \times 10^{-5}$	$4.18 \times 10^{-8}$	$7.22 \times 10^{-13}$	$3.93 \times 10^{-13}$	$8.00 \times 10^{-15}$	$1.11 \times 10^{-15}$
3 环 PAHs	$F_r$	0.11	0.06	0.04	0.01	0.00	0.00
	$F_{sl}$	0.04	0.01	0.05	0.03	0.02	0.02
	$F_{vl}$	0.85	0.93	0.91	0.96	0.98	0.98
	$k_r/h^{-1}$	0.13	0.18	0.07	0.33	0.55	0.32
	$k_{sl}/h^{-1}$	0.03	$4.31 \times 10^{-3}$	$7.90 \times 10^{-6}$	$6.26 \times 10^{-6}$	$3.13 \times 10^{-6}$	$1.62 \times 10^{-6}$
	$k_{vl}/h^{-1}$	$1.85 \times 10^{-5}$	$2.72 \times 10^{-7}$	$1.32 \times 10^{-12}$	$3.67 \times 10^{-12}$	$1.36 \times 10^{-14}$	$1.87 \times 10^{-14}$
4 环 PAHs	$F_r$	0.06	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00
	$F_{sl}$	0.02	0.06	0.04	0.03	0.01	0.01
	$F_{vl}$	0.92	0.91	0.95	0.96	0.99	0.99
	$k_r/h^{-1}$	0.20	0.31	0.03	0.14	0.23	0.17
	$k_{sl}/h^{-1}$	0.01	$2.89 \times 10^{-5}$	$6.32 \times 10^{-6}$	$1.03 \times 10^{-6}$	$4.32 \times 10^{-6}$	$9.42 \times 10^{-6}$
	$k_{vl}/h^{-1}$	$4.06 \times 10^{-5}$	$1.42 \times 10^{-10}$	$6.96 \times 10^{-14}$	$3.49 \times 10^{-13}$	$7.23 \times 10^{-16}$	$6.98 \times 10^{-16}$
5( +6) 环 PAHs	$F_r$	0.05	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00
	$F_{sl}$	0.01	0.02	0.06	0.03	0.02	0.01
	$F_{vl}$	0.94	0.97	0.92	0.96	0.98	0.99
	$k_r/h^{-1}$	0.28	0.16	0.06	0.10	0.33	0.08
	$k_{sl}/h^{-1}$	0.04	0.01	$1.37 \times 10^{-5}$	$7.61 \times 10^{-7}$	$3.21 \times 10^{-6}$	$2.87 \times 10^{-7}$
	$k_{vl}/h^{-1}$	$1.49 \times 10^{-5}$	$8.61 \times 10^{-7}$	$1.55 \times 10^{-16}$	$1.38 \times 10^{-17}$	$1.09 \times 10^{-17}$	$1.44 \times 10^{-17}$

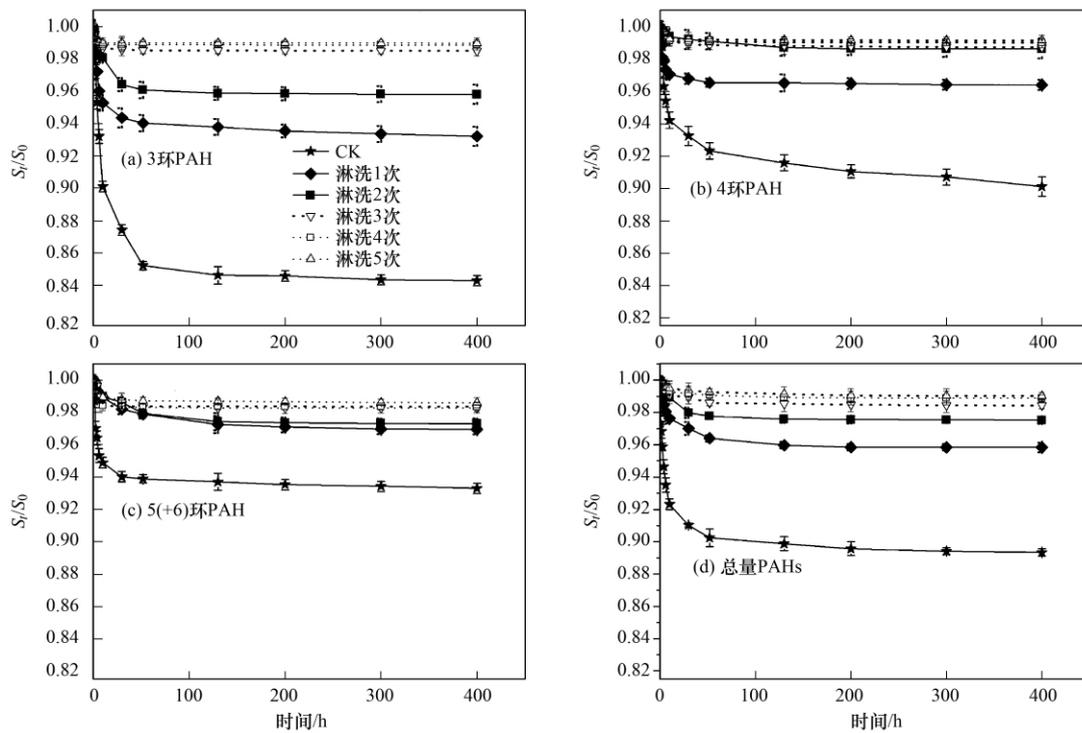


图 3 不同洗脱次数后土壤中 3 环、4 环、5( +6) 环和总 PAH 解吸特性曲线

Fig. 3 Desorption curves for 3 ring ,4 ring ,5( +6) ring and total PAHs

合在土壤玻璃态有机质、亚微米及纳米级孔隙的颗粒内部,当在无外来强烈干扰作用的自然条件下,这部分被“锁定”的 PAHs 将非常难以从环境中获取相应的解吸活化能,故而难以再次解吸到土壤水相之中<sup>[28]</sup>。综合考虑 Tenax TA 时间提取法拟合结果,判断运用本优化淋洗参数,连续淋洗修复 3 次后,土壤中残留的 PAHs 潜在环境解吸风险较低,因而该方法可以作为辅助划定淋洗修复终点的快速预测技术。

### 3 结论

(1) 采用 MCD 连续淋洗修复 PAHs 污染场地土壤,发现当在淋洗参数条件为:  $100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  MCD +  $50^\circ\text{C}$  + 35 kHz 超声 30 min 时,不同强化手段出现集成的协同增效淋洗效应。

(2) 运用本研究的优化淋洗参数连续淋洗 5 次后,土壤中 3 环、4 环、5( +6) 环和总量 PAHs 的去除率逐渐增加,最大分别为 97%、90%、76% 和 91%,但 3 次淋洗后,土壤中 PAHs 的去除促进作用并不显著。

(3) Tenax TA 时间连续提取法判定,连续淋洗修复 3 次后,土壤中残留的 PAHs 潜在环境解吸风险较低,可以作为辅助划定淋洗修复终点的快速预测技术。该方法可以保证强化增效连续淋洗技术使用的安全性,具有广泛的运用前景。

#### 参考文献:

[1] Ehrenfeld D, Yu S, Zhu Y G. Urban conservation and environmental protection in China: a major effort by the Chinese Academy of Sciences[J]. *Conservation Biology*, 2009, **23**(3): 546-547.

[2] 骆永明. 中国污染场地修复的研究进展、问题与展望[J]. *环境监测管理与技术*, 2011, **23**(3): 1-6.

[3] 曹云者,柳晓娟,谢云峰,等. 我国主要地区表层土壤中多环芳烃组成及含量分析[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(1): 197-203.

[4] Dalgren K E, Arwidsson Z, Camdzija A, et al. Laboratory and pilot scale soil washing of PAH and arsenic from a wood preservation site: changes in concentration and toxicity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **172**(1-3): 1033-1040.

[5] Sun Y Y, Ji L L, Wang W, et al. Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and copper from soils using ethyl lactate-amended EDDS solution [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2009, **38**(4): 1591-1597.

[6] Huguot M R, Marshall W D. Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils [J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(5): 668-673.

[7] Ahn C K, Kim Y M, Woo S H, et al. Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **154**(1-3): 153-160.

[8] Wu G Z, Li X G, Coulon F, et al. Recycling of solvent used in a solvent extraction of petroleum hydrocarbon contaminated soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **186**(1): 533-539.

[9] Petitgirard A, Djehiche M, Persello J, et al. PAH contaminated soil remediation by reusing an aqueous solution of cyclodextrins [J]. *Chemosphere*, 2009, **75**(6): 714-718.

[10] Semple K T, Doick K J, Doick L Y, et al. Microbial interactions with organic contaminants in soil: definitions, processes and measurement [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **150**(1): 166-176.

[11] Zhou W J, Zhu L Z. Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **147**(1): 66-73.

[12] Stroud J L, Tzima M, Paton G I, et al. Influence of hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin on the biodegradation of  $^{14}\text{C}$ -phenanthrene and  $^{14}\text{C}$ -hexadecane in soil [J]. *Environmental Pollution*, 2009, **157**(10): 2678-2683.

[13] 晁雷,周启星,陈苏. 污染土壤修复效果评定方法的研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, **7**(4): 7-11.

[14] 钟茂生,姜林,夏天翔,等. 基于土壤中多环芳烃解吸特性的生物修复效果评价[J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(3): 726-730.

[15] Gong Z Q, Li P J, Wilke B M, et al. Effects of vegetable oil residue after soil extraction on physical-chemical properties of sandy soil and plant growth [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, **20**(12): 1458-1462.

[16] Sun M M, Fu D Q, Teng Y, et al. *In situ* phytoremediation of PAH-contaminated soil by intercropping alfalfa (*Medicago sativa* L.) with tall fesc (*Festuca arundinacea* Schreb.) and associated soil microbial activity [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, **11**(6): 980-989.

[17] Ling W T, Zeng Y C, Gao Y Z, et al. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aging soils [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, **10**(5): 799-807.

[18] Yang Y, Zhang N, Xue M, et al. Effects of soil organic matter on the development of the microbial polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) degradation potentials [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(2): 591-595.

[19] Cornelissen G, Riegerink H, Ferdinandy M M A, et al. Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**(7): 966-970.

[20] Leppanen M T, Landrum P F, Kukkonen J V K. Investigating the role of desorption on the bioavailability of sediment-associated 3,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl in benthic invertebrates [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, **22**(12): 2861-2871.

- [21] 钱薇,倪进治,骆永明,等. 高效液相色谱-荧光检测法测定土壤中的多环芳烃[J]. 色谱,2007,25(2): 221-225.
- [22] Guo H Q, Liu Z Y, Yang S G, *et al.* The feasibility of enhanced soil washing of p-nitrochlorobenzene ( pNCB) with SDBS/ Tween80 mixed surfactants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,170(2-3): 1236-1241.
- [23] Peng S, Wu W, Chen J J. Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: influencing factors and removal effectiveness[J]. Chemosphere,2011,82(8): 1173-1177.
- [24] Ehsan S, Prasher S O, Marshall W D. Simultaneous mobilization of heavy metals and polychlorinated biphenyl ( PCB) compounds from soil with cyclodextrin and EDTA in admixture [ J]. Chemosphere,2007,68(1): 150-158.
- [25] Kim Y U, Wang M C. Effect of ultrasound on oil removal from soils[J]. Ultrasonics,2003,41(7): 539-542.
- [26] Ni J Z, Luo Y M, Wei R, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in particle-size separates and density fractions of typical agricultural soils in the Yangtze River Delta [J]. European Journal of Soil Science,2010,59(6): 1020-1026.
- [27] Reichenberg F, Karlson U G, Gustafsson Ö, *et al.* Low accessibility and chemical activity of PAHs restrict bioremediation and risk of exposure in a manufactured gas plant soil [J]. Environmental Pollution,2010,158(5): 1214-1220.
- [28] Mayer P, Olsen J L, Gouliarmou V, *et al.* A contaminant trap as a tool for isolating and measuring the desorption resistant fraction of soil pollutants [J]. Environmental Science and Technology, 2011,45(7): 2932-2937.