

表面活性剂复配淋洗处理多环芳烃污染土壤

王卓然¹, 孙福利², 朴春香¹

(1. 延边大学 农学院, 吉林 延边 133002; 2. 吉林石化公司研究院, 吉林 吉林 132011)

摘要: 异位土壤淋洗是一种具有广泛应用前景的修复技术。采用生物表面活性剂鼠李糖脂与吐温-80对含荧蒽、芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[α]芘5种多环芳烃污染土壤进行淋洗,结果表明单独使用鼠李糖脂有利于对荧蒽、芘的淋洗,而吐温-80有利于对苯并荧蒽与苯并芘的淋洗。将鼠李糖脂与吐温-80复配后,提高了稠环型多环芳烃的淋洗效果,且当吐温-80在复配体系中的占比为90%时,淋洗效果最佳。24 h后淋洗达到平衡,对荧蒽和芘的单次淋洗率可达到65%以上,对苯并荧蒽、苯并芘等5环或5环以上的多环芳烃的淋洗率可达到36%以上。

关键词: 土壤修复; 淋洗; 表面活性剂; 多环芳烃

中图分类号: TU993 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)11-0092-05

Elution Treatment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Contaminated Soil by Bio-nonionic Mixed Surfactant

WANG Zhuo-ran¹, SUN Fu-li², PIAO Chun-xiang¹

(1. College of Agriculture, Yanbian University, Yanbian 133002, China; 2. Jilin Petrochemical Company Research Institute, Jilin 132011, China)

Abstract: Heterotopic elution is a soil restoration technology with broad application prospects. The bio-nonionic surfactant rhamnolipid and Tween-80, were used to elute contaminated soil containing five kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons: pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, fluoranthene and benzo[α]pyrene. The results indicated that rhamnolipid alone was beneficial to the elution of fluoranthene and pyrene, while Tween-80 was beneficial to desorption of benzo[fluoranthene and benzopyrene. The elution effect of polycyclic aromatic hydrocarbons was improved by using rhamnolipid and Tween-80 mixture, and the best removal rate was obtained when the ratio of Tween-80 reached 90%. The elution reached equilibrium after 24 h. The removal rate of fluoranthene and pyrene by single elution was above 65%, and the removal rate of benzo[fluoranthene and benzopyrene was over 36%.

Key words: soil restoration; elution; surfactant; polycyclic aromatic hydrocarbon

多环芳烃(PAHs)具有极强的致癌、致畸、致突变性及神经毒性^[1],主要来源于化石燃料的燃烧、煤气煤焦油的生产、木材的加工、石油泄漏以及废物燃烧等过程。由于多环芳烃的蒸气压较低,辛醇/水

分配系数较高,导致其经常以吸附态存在。针对受PAHs污染的土壤,异位土壤淋洗是一种具有广泛应用前景的修复技术,该技术具有处理效率高、实施周期短、成本低等特点,对于淋洗进入液相的污染物

可以结合高级氧化技术或微生物技术进行处理。土壤淋洗修复技术的核心问题是选取合适的淋洗试剂,由于表面活性剂对亲脂性有机物具有较好的增溶性能,与有机溶剂相比,较低浓度即可发挥作用且不会对原生态系统产生危害,因此常被用作亲脂性有机污染物污染土壤的淋洗剂^[2-4]。

目前,针对多环芳烃污染土壤采用淋洗修复的研究多集中于处理单一污染物污染土壤、实验室内自行污染的土壤或使用单一表面活性剂处理污染土壤,且淋洗效率受多种因素的影响^[5-10]。而笔者基于某焦化厂实际污染土壤,以污染物浓度较高的荧蒽、芘、苯并[α]芘、苯并[b]荧蒽和苯并[k]荧蒽5种污染物为研究对象,选取毒性小的非离子型表面活性剂吐温-80与无毒的生物表面活性剂鼠李糖脂作为淋洗剂进行淋洗,分析了表面活性剂浓度、淋洗时间、温度、次数等对淋洗效果的影响。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

多环芳烃污染土壤取自北京某焦化厂搬迁过后所遗留的污染场地。在污染场地找5处污染土,取表层土壤,混合后在干燥处自然风干15 d,去除明显的砖块、树枝、根须等杂物备用。

1.2 试验方法

单一表面活性剂淋洗试验:配制浓度分别为0.5、1、2、3和4 g/L的鼠李糖脂与吐温-80溶液,称取1.000 g冷冻干燥后的土壤,将其置于40 mL的顶空瓶中,加入20 mL一定浓度的表面活性剂,置于恒温摇床(25 ℃、180 r/min)中,摇晃24 h。取出顶空瓶后,用50 mL的离心管离心溶液,并用20 mL正己烷萃取,用注射器吸取萃取后的溶液过0.22 μm的有机滤膜,再转移至K-D浓缩瓶中,浓缩至2 mL,进样测试。

复配表面活性剂淋洗试验:配制鼠李糖脂与吐温-80的混合溶液。吐温-80在复配体系中的占比分别为10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%和90%,按照上述方法进行多环芳烃污染土壤的淋洗试验。

当吐温-80在复配体系中的占比为90%的条件下,考察液固比、淋洗时间、淋洗次数和反应温度对复配体系处理污染土壤效果的影响。

1.3 分析项目与方法

根据EPA 3550C的方法,使用超声清洗仪提取

土壤中的多环芳烃,根据EPA 3630C的方法对土壤PAHs提取液进行净化。采用气相色谱-质谱联用仪测定多环芳烃,测试条件:柱子型号为HP-5MS,初始炉温为50 ℃,保持2 min,以20 ℃/min的速度升至180 ℃,保持5 min,再以10 ℃/min的速度升至290 ℃,保持11 min,进样口温度设置为280 ℃,采用不分流进样,进样量为1 μL。离子源温度为250 ℃,MS检测器采用SCAN/SIM模式^[5]。

采用分光光度计测定吐温-80的浓度,采用水合热重铬酸钾氧化/比色法测定土壤中的有机质,采用便携式pH计测定pH值,采用Bettersize2000激光粒度分布仪测定土壤粒度,并按照国际土壤质地分类标准对土壤进行分类,采用BZY-2全自动表面张力仪测定表面张力。

1.4 土壤污染物的含量及特性

污染土壤中的荧蒽、芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[α]芘浓度分别为13.16、31.66、3.11、6.54和2.64 mg/kg。该土壤为黏土,pH值为6.2,含水率为6%,有机质含量为4.88%。

2 结果与讨论

2.1 单一表面活性剂对土壤多环芳烃的淋洗效果

图1为鼠李糖脂和吐温-80的浓度对淋洗率的影响。

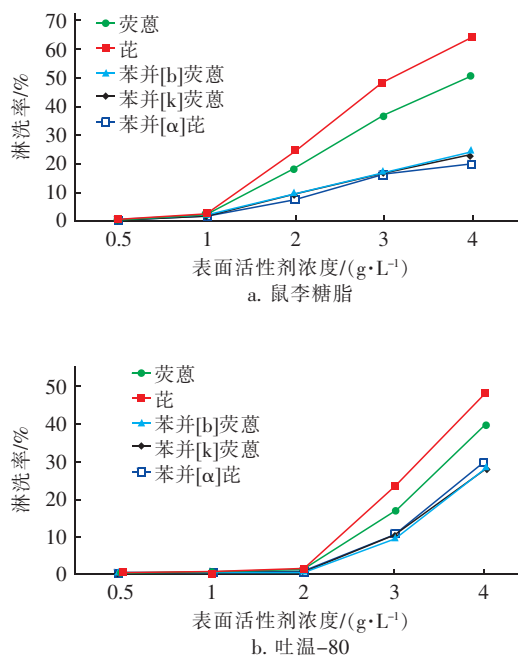


图1 鼠李糖脂和吐温-80的浓度对淋洗率的影响

Fig. 1 Effect of rhamnolipid and Tween-80 concentration on PAHs removal rate

从图1可以看出,鼠李糖脂和吐温-80对PAHs的淋洗率由高到低的顺序均为芘>荧蒹>苯并[b]荧蒹>苯并[k]荧蒹>苯并[α]芘,仅在吐温-80为4 g/L时,对苯并[α]芘的淋洗率略大于苯并[b]荧蒹和苯并[k]荧蒹。理论上表面活性剂对多环芳烃的淋洗率应与多环芳烃自身的辛醇/水分配系数成反比,但是多次试验结果表明,对芘的淋洗率大于荧蒹,可能是由于当荧蒹与芘同时存在时,表面活性剂更易结合芘而不易结合荧蒹^[6]。

相同浓度(4 g/L)条件下,鼠李糖脂对荧蒹、芘的淋洗率(分别为50.8%、64.0%)高于吐温-80(分别为39.7%、48.4%),且当鼠李糖脂浓度为1~4 g/L时,对PAHs的淋脱效果得到了较大提升。吐温-80初始浓度为0.5、1、2、3和4 g/L时,反应结束后其浓度分别为30、110、446和975 mg/L,说明土壤对吐温-80的吸附导致吐温-80的有效浓度降低,从而使淋洗效率略低。

2.2 复配表面活性剂对土壤多环芳烃的淋洗效果

将浓度为4 g/L的吐温-80与鼠李糖脂进行不同比例的复配,结果如图2所示。

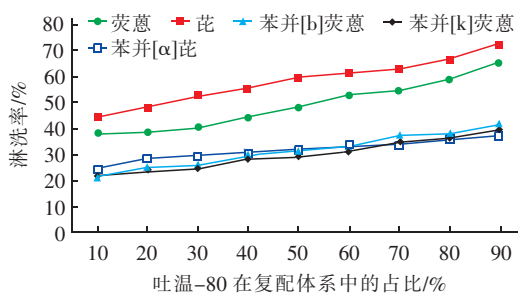


图2 不同复配比下的淋洗效果

Fig. 2 Change of PAHs removal rate at different mixing ratio

从图2可以看出,当吐温-80在体系中的占比为90%时,对PAHs的淋洗率最高,且单次淋洗较使用单一表面活性剂有优势。整体来看,当吐温-80的占比较小,对苯并[α]芘的淋洗率高于苯并荧蒹的淋洗率,但随着吐温-80的增加,苯并荧蒹的淋洗率逐渐超过苯并[α]芘的淋洗率。Chong等人^[11]对北京某天然气制造厂污染场地中的两处土壤进行处理,A处为黏壤土,使用曲拉通X-100化学表面活性剂在(25±2)℃、150 r/min条件下振荡,24 h后对多环芳烃的淋洗率达到了41%;B处为砂质黏壤土,使用曲拉通X-100在相同条件下

对多环芳烃的淋洗率达到48%,而该试验中的复配体系对多环芳烃的淋洗率达到了63%。

Zhu等发现,两种不同的表面活性剂之间存在极强的相互作用,尤其是当使用阴离子-非离子进行复配时,这种作用力尤为强烈。这可能是由于非离子表面活性分子中的氧原子易与水中的氢离子结合,从而使得非离子型表面活性剂带正电,致使非离子表面活性剂与阴离子表面活性剂相互吸引进而降低混合胶束间的排斥作用,体系的临界胶束浓度(CMC)下降。Zhou等认为,阴离子-非离子复配体系有利于提高其有效浓度,并且可以降低混合体系的沉淀/吸附损失。

单一表面活性剂与吐温-80的占比为90%的复配体系(命名为TR)的淋洗效果如图3所示。可知,单一表面活性剂吐温-80对高分子多环芳烃的淋洗效果较好,其中4 g/L的吐温-80对苯并[b]荧蒹的淋洗率达到28.9%,对苯并[α]芘的淋洗率达到30.01%,鼠李糖脂的相应淋洗率分别为22.9%与19.49%。而鼠李糖脂对低分子多环芳烃的淋洗效果较好,其对荧蒹的淋洗率达到50.8%,对芘的洗脱率达到64.0%,而吐温-80相应的淋洗率分别为39.7%与48.4%。相比于单一表面活性剂的淋洗效果,复配体系对5种污染物的淋洗效率明显优于单一表面活性剂,对荧蒹、芘、苯并[b]荧蒹、苯并[k]荧蒹和苯并[α]芘的淋洗率分别为65.4%、72.6%、40.6%、38.5%、36.8%。

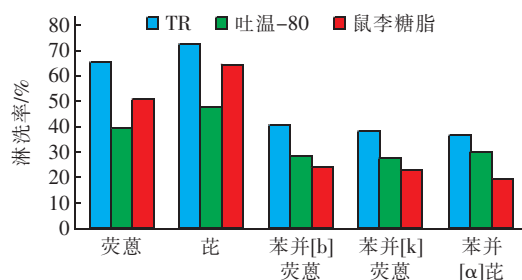


图3 不同淋洗剂的单次淋洗效果

Fig. 3 Single elution effect of different surfactants

吐温-80在该试验中的临界淋洗浓度(CDC)为1800 mg/L,鼠李糖脂为600 mg/L。复配体系的CDC值较低,为200 mg/L。这可能是因为吐温-80是非离子表面活性剂,在土-水体系中较易被吸附,从而使CDC值升高,鼠李糖脂由于其在土-水体系中与钙离子结合导致发生沉淀,从而使CDC值增大。当两者复配后,由于发生协同作用使CDC值小

于单一表面活性剂。

2.3 影响因素分析

2.3.1 液固比

液固比是土壤淋洗的重要影响因素,通常情况下液固比越大对污染物的溶解能力越强^[12]。在25℃、淋洗时间为24 h条件下,考察液固比(淋洗剂体积分别为5、10、20、40 mL)对淋洗效果的影响,结果如图4所示。可知,当液固比由5增加到20时,淋洗效果显著增加,这是因为在一定表面活性剂浓度下,淋洗率随着表面活性剂胶束数目的增多而增大,且增加液固比也加强了吸附在土壤颗粒表面污染物的扩散效能。但当液固比从20增长到40时,淋洗率提升较慢,甚至没有增加,这是因为与土壤结合较牢固的污染物在试验过程中出现了显著的脱附现象,也可能是因为随着淋洗液体积的增加,吸附在土壤表面的活性剂浓度增大,抑制了多环芳烃的脱附。因此,确定后续试验的液固比为20。

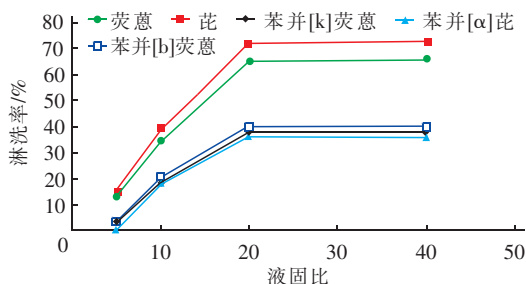


图4 液固比对淋洗率的影响

Fig. 4 Effect of liquid-solid ratio on PAHs removal rate

2.3.2 淋洗时间

在25℃条件下,考察反应时间(1、2、4、8、12、24、48 h)对淋洗效果的影响,结果如图5所示。

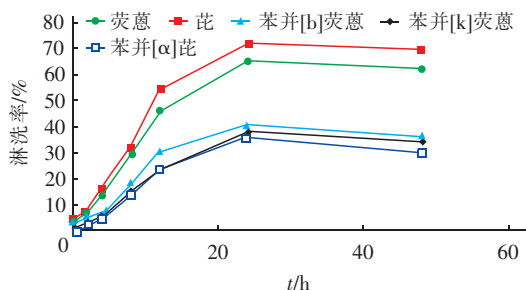


图5 反应时间对淋洗效果的影响

Fig. 5 Effect of elution time on PAHs removal rate

由图5可知,多环芳烃在前15 h淋洗率迅速增加,24 h后达到最大,其中对芘的淋洗率可达到70%以上,但继续增加反应时间,淋洗率反而有一定

程度的下降,可能是因为吐温-80被吸附的量越来越大,降低了表面活性剂的有效浓度,甚至反过来吸附水相中的多环芳烃,从而导致淋洗率下降。

2.3.3 淋洗次数对洗脱效果的影响

在25℃、淋洗时间为24 h的条件下,设置摇床速度为180 r/min,对土壤进行多次淋洗,结果如图6所示。可以看出,第2次淋洗后对多环芳烃的去除有一定的提高,荧蒽与芘的淋洗率均提高了约10%,苯并荧蒽淋洗率提高了约8%,苯并[α]芘淋洗率提高了3.3%。第3次淋洗的贡献较小,淋洗率提高较少,基本已达到淋洗的限值,并且多次淋洗会增大淋洗剂的用量,提高经济成本。

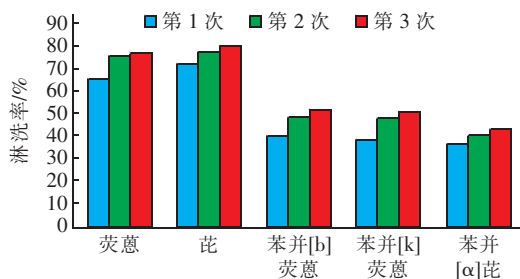


图6 淋洗次数对淋洗率的影响

Fig. 6 Effect of elution times on PAHs removal rate

2.3.4 反应温度

在液固比为20、淋洗时间为24 h、摇床转速为180 r/min条件下,考察温度对淋洗效果的影响,结果如图7所示。可以看出,当温度从15℃升高至35℃时,5种多环芳烃的淋洗率均有一定的提高,这是因为升高温度可加快溶液中分子的热运动,降低污染物质的黏度。

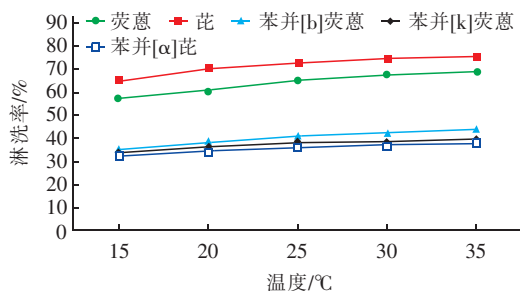


图7 反应温度对淋洗率的影响

Fig. 7 Effect of temperatures on PAHs removal rate

3 结论

① 鼠李糖脂有利于对荧蒽和芘的淋洗,而吐温-80有利于对苯并荧蒽与苯并芘的淋洗。将鼠李糖脂与吐温-80进行复配后,对多环芳烃的淋洗效果较好,且吐温-80在体系中的占比为90%时对

土壤中多环芳烃的淋洗效果最好。

② 鼠李糖脂与吐温-80复配体系的最佳淋洗条件如下:液固比为20,淋洗时间为24 h,淋洗温度为35℃。淋洗两次的效果较单次的淋洗效果明显提高。

③ 鼠李糖脂与吐温-80复配体系对4环多环芳烃的淋洗效果明显优于5环多环芳烃,4环多环芳烃蒽和芘的单次淋洗率分别为65.4%和72.6%;对于5环多环芳烃苯并[b]蒽、苯并[k]蒽和苯并[α]芘的单次淋洗率分别为40.6%、38.5%和36.8%。

参考文献:

- [1] Grova N, Salqu bre G, Schroeder H, *et al.* Determination of PAHs and OH-PAHs in rat brain by gas chromatography tandem (triple quadrupole) mass spectrometry[J]. *Chem Res Toxicol*, 2011, 24(10): 1653-1667.
- [2] Lang C, Tao S, Liu W, *et al.* Atmospheric transport and outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons from China[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(14): 5196-5201.
- [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特征分析[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(1): 197-203.
Cao Yunzhe, Liu Xiaojuan, Xie Yunfeng, *et al.* Patterns of PAHs concentrations and components in surface soils of main areas in China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(1): 197-203 (in Chinese).
- [4] 王新. 浅谈煤炭开采对矿区环境的影响及治理方法[J]. *煤*, 2011, 20(5): 60-61, 63.
Wang Xin. Coal mining environmental impact and treatment methods of mine [J]. *Coal*, 2011, 20(5): 60-61, 63 (in Chinese).
- [5] 张利红, 陈忠林, 徐成斌, 等. 太阳光照射土壤中多环芳烃化合物(PAHs)光催化降解动力学[J]. *环境化学*, 2010, 29(3): 486-490.
Zhang Lihong, Chen Zhonglin, Xu Chengbin, *et al.* Kinetics dynamics of photocatalytic degradation of PAHs on soil surface under solar irradiation [J]. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(3): 486-490 (in Chinese).
- [6] Debruyne J M, Mead T J, Wilhelm S W, *et al.* PAH biodegradative genotypes in Lake Erie sediments: evidence for broad geographical distribution of pyrene-degrading mycobacteria[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(10): 3467-3473.
- [7] Zeng J, Lin X G, Zhang J, *et al.* Isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-degrading *Mycobacterium* spp. and the degradation in soil[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 183(1/3): 718-723.
- [8] Haritash A K, Kaushik C P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 169(1/3): 1-15.
- [9] Bezza F A, Chirwa E M N. Biosurfactant-enhanced bioremediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in creosote contaminated soil [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 635-644.
- [10] 钱林波, 元妙新, 陈宝梁. 固定化微生物技术修复PAHs污染土壤的研究进展[J]. *环境科学*, 2012, 33(5): 1767-1776.
Qian Linbo, Yuan Miaoxin, Chen Baoliang. Research progress about bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil with immobilized microorganism technique [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(5): 1767-1776 (in Chinese).
- [11] Chong Z Y, Liao X Y, Yan X L, *et al.* Enhanced desorption of PAHs from manufactured gas plant soils using different types of surfactants [J]. *Pedosphere*, 2014, 24(2): 209-219.
- [12] 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.



作者简介:王卓然(1997-),男,吉林长春人,本科在读,研究方向为水污染控制理论与技术。

E-mail: wtj677@163.com

收稿日期:2019-02-21