

焦化厂土壤中多环芳烃分布特征及淋洗粒级分割点确定

李合莲^{1,2}, 陈家军^{1*}, 吴威¹, 朴雪松¹, 姜琳³, 史震天¹, 孙添伟¹

(1. 北京师范大学环境学院, 水环境模拟国家重点实验室, 北京 100875; 2. 济南大学资源与环境学院, 济南 250022; 3. 北京市环境保护科学研究院, 北京 100037)

摘要:土壤粒径分布和污染物在不同粒级土壤中的分布特征是污染土壤淋洗可处理性的重要依据, 淋洗粒级分割点则是淋洗工艺的重要参数. 根据土壤异位淋洗的技术要求, 在焦化厂污染场地进行了采样, 测定了土样的粒径分布曲线及不同粒级土壤中美国 EPA 优控的 16 种多环芳烃 (PAHs) 的初始浓度, 并采用 Tween 80 和 Triton X-100 溶液对不同粒级污染土样进行了振荡清洗实验. 结果表明, 16 种 PAHs 在 6 个粒级中的总浓度在 6.27 ~ 40.18 mg/kg 范围, 呈双峰分布模式, 单个 PAH 污染物的最高浓度大多出现在 250 ~ 500 μm 的颗粒中, 50 ~ 75 μm 的颗粒中污染物浓度最低; PAHs 去除率与其初始浓度及土壤特性有关, 初始浓度越低, 去除率越高, 粗颗粒中由于有机碳含量较高, PAHs 去除效率反而低于细颗粒. 根据清洗效果并从废物减量化角度出发, 确定以 50 μm 作为土壤淋洗的粒级分割点, 这样减容率可以达到 82.95%.

关键词:焦化厂; 多环芳烃; 分布特征; 土壤淋洗; 粒级分割点

中图分类号: X131; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)04-1154-05

Distribution Patterns of PAHs in Soils from Coking Plant and the Particle-Size Cut Points of Soil Washing

LI He-lian^{1,2}, CHEN Jia-jun¹, WU Wei¹, PIAO Xue-song¹, JIANG Lin³, SHI Zhen-tian¹, SUN Tian-wei¹

(1. State Key Laboratory of Water Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. School of Resources and Environment, University of Ji'nan, Ji'nan 250022, China; 3. Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

Abstract: Soil particle size distribution and contaminants distribution patterns in different soil size fractions are the basis of soil treatability using soil washing method. Soil particle-size cut points are important parameters of soil washing process. According to ex situ soil washing technology, soil samples were collected in a former coking plant. The soil particle size distribution and the concentrations of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in USEPA priority list were analyzed. Tween 80 and Triton X-100 solutions were used to clean the polluted soil with different particle size. Results showed that the total concentrations of 16 PAHs ranged from 6.27 to 40.18 mg/kg dry weight in the six soil size fractions and present a bimodal distribution. The maximum individual PAH concentration mostly occurred in the 250-500 μm size fraction. The lowest individual PAH concentration was in the 50-75 μm size fraction. The removal efficiencies of PAHs in different soil size fractions depended on their initial concentrations and the characteristics of soil. The PAHs removal efficiencies in coarser size fractions were lower than that in the finer size fractions owing to their higher organic carbon content. Based on the removal efficiency of PAHs in each soil size fractions by surfactant solution and the requirements of waste volume reduction, 50 μm was determined as the particle-size cut point. Then, 82.95% volume reduction can be achieved.

Key words: coking plant; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); distribution patterns; soil washing; particle-size cut points

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一种潜在的持久性有机污染物^[1], 焦化作业是 PAHs 的重要来源之一. 鉴于其基因毒性及致癌性, PAHs 污染场地修复受到广泛关注^[2]. 土壤淋洗 (soil washing) 是对 PAHs 污染土壤进行修复的有效方法之一, 弄清 PAHs 在不同粒径土壤中的分布是进行土壤淋洗修复的前提. 目前有众多关于 PAHs 的空间分布特征的研究^[3-5], 然而从修复的角度来看, 研究 PAHs 在不同粒径土壤中的分布更具有实际意义^[6].

本实验测定了原北京焦化厂污染土壤的粒径分布曲线及不同粒级 (<50 μm 、50 ~ 75 μm 、75 ~ 125 μm 、125 ~ 250 μm 、250 ~ 500 μm 和 500 ~ 2 000 μm) 土壤中 16 种美国 EPA 优控 PAHs 的浓度, 对 PAHs 在不同粒级土壤中的分布规律进行了分析,

收稿日期: 2010-04-23; 修订日期: 2010-07-20

基金项目: 北京市科委项目 (SF2008-02); 中央高校基本科研业务费专项 (2009SD-19); 济南大学科研基金项目 (XKY0931)

作者简介: 李合莲 (1975 ~), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为土壤及水环境模拟与污染治理, E-mail: lihelian2004@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: jeffchen@bnu.edu.cn

采用表面活性剂溶液对不同粒级的污染土壤进行了清洗实验.根据土壤的粒径分布曲线、PAHs 在不同粒级土壤中的分布特征及清洗效率,确定了土壤淋洗工艺的关键参数——粒级分割点,以期为淋洗工艺设计提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 采样及处理

实验所用土样采自原北京焦化厂回收二分厂附近,采样时间为 2008 年 9 月.该厂主要生产焦炭、煤气、煤焦油和其他煤化工产品,有近 50 年的污染历史.为了获得有代表性的土壤,在水平方向布设了 15 个采样点,垂直方向(地表下 0~2.5 m)布设了 3 个采样点,等间距分层取样.考虑到土壤淋洗修复工程的实际情况,把所有的样品进行了混合.所采土样去除石块、树枝等杂物,风干后过 2 mm 筛,混匀,采用干筛法获得 6 个粒级(<50 μm 、50~75 μm 、75~125 μm 、125~250 μm 、250~500 μm 和 500~2 000 μm)的土样,备用.

1.2 化学试剂

实验中所用试剂如下:二氯甲烷(农残级,J. T. Baker);丙酮(农残级,J. T. Baker);正己烷(色谱纯,J. T. Baker);无水乙醇(分析纯,北京化工厂),使用前进行重蒸;Cu 粉(分析纯,天津市津科精细化工研究所);硅藻土(化学纯,天津市福晨化学试剂有限公司);无水硫酸钠(优级纯,天津市津科精细化工研究所);硅胶(80~100 目,上海晶纯试剂有限公司);中性氧化铝(100~200 目,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);叠氮化钠(Sigma-Aldrich, USA);Triton X-100(Amresco);Tween 80(Fluka);美国 EPA 优控的 16 种 PAHs 混合标样(AccuStandard):萘(NaP)、蒽(Any)、苊(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(FlA)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、蒾(Chr)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、茚并(1,2,3-cd)芘(InP)、二苯并(a,h)蒽(DBA)、苯并(g,h,i)芘(BgP);标准替代物(sunogate standard):萘-d₈、菲-d₁₀、蒾-d₁₂、芘-d₁₂,购自 AccuStandard.

1.3 土壤基本理化参数测定

土壤含水量、密度、pH 按照 ASTM 标准方法进行测定;阳离子交换量采用氯化钡缓冲液法测定(SL237-068-1999);粒径分布曲线>75 μm 的采用干筛法,<75 μm 的采用比重计法.总有机碳(TOC)采用 TOC 分析仪(Elementar, 德国)进行测定.

1.4 不同粒级土壤中 PAHs 的提取、净化及分析

土壤中 PAHs 的提取采用 ASE300 快速溶剂萃取仪.称取 1.00 g 土样和一定量的硅藻土混合,加入到 66 mL 的萃取池中,并加入活化的 Cu 粉除硫,加入一定量的萘-d₈、菲-d₁₀、蒾-d₁₂、芘-d₁₂ 作为回收率指示物控制回收率.以二氯甲烷-丙酮混合溶液(1:1,体积比)为溶剂萃取.萃取条件为:提取温度 140℃,压强 1.03×10^7 Pa,静态萃取时间 7 min,冲洗液体积为萃取池体积的 60%,氮吹时间 60 s,循环次数 2 次^[7].

提取液用旋转蒸发仪旋转蒸发至近干,加入 2.0 mL 正己烷溶解(溶剂置换),在硅胶/氧化铝层析柱上进行净化,先用 15 mL 正己烷洗脱烷烃,弃去,再用 70 mL 二氯甲烷/正己烷(3:7,体积比)洗脱 PAHs^[8],收集该洗脱液.将洗脱液再次用旋转蒸发仪浓缩至近干,加入 2.0 mL 正己烷溶解(溶剂置换),定量转移到刻度离心管中,加入一定量的六甲基苯内标,氮吹定容至 1 mL,待测.

测试方法:采用 GC-MS 进行测定.色谱柱:DB-5 MS 毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×25 μm).升温程序:初温 80℃,保持 3 min,以 10℃/min 升温至 250℃,保持 3 min,以 5℃/min 升温至 290℃,保持 7 min.进样口温度 280℃,载气为高纯氦气,流速 1.0 mL/min.无分流进样 1 μL .质谱条件:EI 电离源 70 eV,选择性离子扫描.

1.5 不同粒级污染土壤清洗实验

选用了 2 种清洗效果较好的表面活性剂 Triton X-100(TX100)和 Tween80(TW80)对不同粒级的污染土壤进行了清洗.在 50 mL 的聚四氟乙烯离心管中加入 3.00 g 土壤和 30 mL 浓度为 5 000 mg/L 的表面活性剂溶液,同时加入 0.02% 的 NaN₃ 作为抑菌剂.在 30℃ 的振荡培养箱里以 150 r/min 振荡 48 h.离心,取上清液或固相分别测定 PAHs 浓度,并计算 PAHs 去除率.土壤冷冻干燥后,PAHs 浓度的测定方法与土壤中 PAHs 初始浓度的测定方法相同.

表面活性剂溶液中 PAHs 的萃取:取 20 mL 的上清液,加入回收率指示物,以控制回收率,用 20 mL 正己烷萃取,加入乙醇破乳,再重复萃取 2 次.萃取液的净化与 PAHs 的测定同 1.4 节.

1.6 质量保证及控制

图表中所有测试数据均为 2 个平行样的平均值,平行样的标准差均小于其平均值的 15%.土壤中 PAHs 浓度测定和土壤清洗实验中,每批样品有 2 个空白样,空白中无 PAHs 检出.加入回收率指示物

萘-d₈、菲-d₁₀、蒽-d₁₂、芘-d₁₂对整个提取、净化和分析过程进行控制. 土样中萘-d₈、菲-d₁₀、蒽-d₁₂、芘-d₁₂的回收率分别为(55±8)% (n=7)、(74±6)% (n=7)、(69±7)% (n=7)和(90±12)% (n=7). 正己烷对表面活性剂溶液中 PAHs 萃取的回收率为 75%~92%. 实验结果未经回收率校正.

2 结果与讨论

2.1 土壤基本理化性质

土壤组成是决定淋洗效果的关键因素. 有机质和黏土或者粉砂含量低的土壤对土壤淋洗的响应比较好. 据国外的经验, 土壤淋洗法尤其适用于砂和砾石含量达到 50% 以上的土壤^[9].

土壤的主要理化参数见表 1. 由表 1 可知, 该土壤的 TOC 及 CEC 值均较低, 有利于土壤淋洗修复. 图 1 为土壤粒径分布直方图. 该土壤以砂粒和粉砂粒为主, 50~75 μm 的颗粒占到了土壤总质量的 37.41%, 其次是 75~125 μm 的颗粒, 占到了土壤总质量的 23.44%. 若将砾石(1~3 mm)和砂粒(0.05~1 mm)定义为粗粒, 粉砂(0.002~0.05 mm)和黏粒(<0.002 mm)定义为细粒, 则粗粒占到了土壤总质量的 82.95%. 从土壤质地来看, 适合采用淋洗法进行修复.

表 1 土壤主要理化参数

Table 1 Main physicochemical parameters of soil					
指标	密度 /g·cm ⁻³	含水率 /%	pH	TOC /%	CEC /cmol·kg ⁻¹
数值	2.70	3	7.98	0.48	9.67

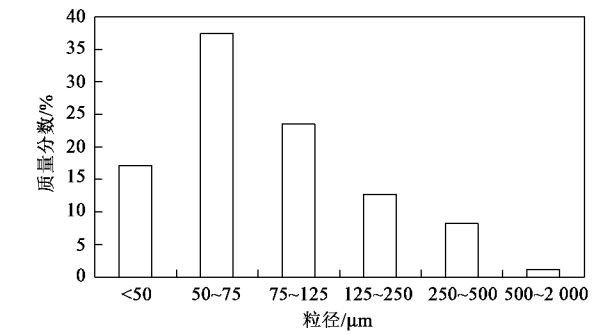


图 1 土壤粒径分布
Fig.1 Particle size distribution of soil

2.2 PAHs 在不同粒径土壤中的分布特征

弄清 PAHs 在不同粒径土壤中的分布及其存在形态是确定土壤修复方法的前提. 不同粒径的土壤组分中, PAHs 存在形态不同, 从而在修复过程中去除的难易程度不同. PAHs 在超粒径料(粒径>2 mm)中主

要包裹在表面, 在砂粒(75 μm~2 mm)中主要以颗粒形式存在, 在细粒(<75 μm)中以结合态存在^[9].

16 种 PAHs 的总浓度在 6.27~40.18 mg/kg 之间(图 2). 尽管 PAHs 在不同粒径间具有很大差异, 但组成和分布趋势基本相同(图 3). 这反映了土壤中的 PAHs 具有相同的来源^[10]. 从 PAHs 在各粒径中的浓度分布来看, 随着粒径的增大, PAHs 浓度先减小, 后逐渐增大, 随后又减小, 形成双峰分布, 这同已有文献的研究结果一致^[11]. 单个 PAH 污染物的最高浓度大多出现在 250~500 μm 的颗粒中, 其次是 125~250 μm 的颗粒, 50~75 μm 的颗粒中污染物浓度最低, 这是因为 PAHs 不仅仅和土壤以结合态的形式存在, 还会以焦油颗粒(直径在几百 μm)的形式存在于土壤中, 这可能是造成粗颗粒中 PAHs 含量增高的原因之一^[12]. PAHs 在不同粒径中的分布还同各粒径中有机质的含量具有一定的正相关关系^[13,14].

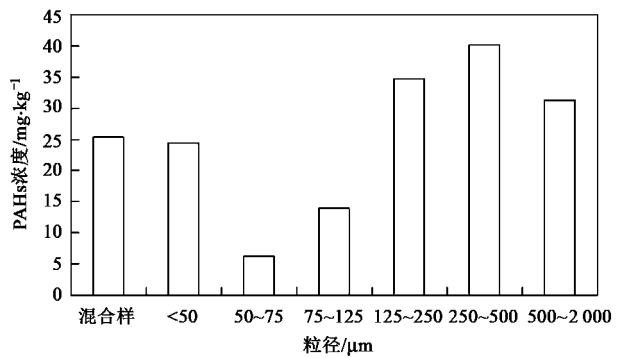


图 2 不同粒径土壤中 16 种 PAHs 的总浓度
Fig.2 Concentrations of 16 PAHs in different soil size fractions

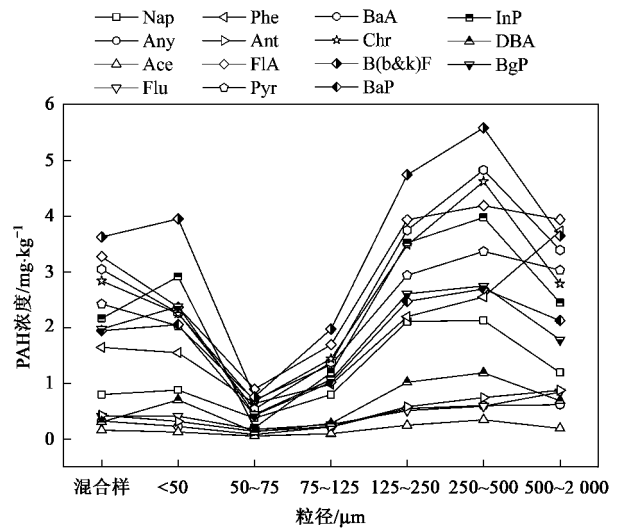


图 3 16 种 PAHs 在不同粒径土壤中的浓度及分布
Fig.3 Concentrations and distribution of 16 PAHs in different soil size fractions

为了计算各粒径对土壤中 PAHs 总浓度的贡献率,将每个粒径的总浓度与其质量分数相乘并求和,记为 $\sum$ PAHs. 各粒径对 $\sum$ PAHs 的贡献量见图 4. 对 $\sum$ PAHs 贡献量最大的是 125 ~ 250 μm 的颗粒,以 12.68% 的质量分数贡献了 24.62% 的 PAHs,其次是 <50 μm 的颗粒,以 17.05% 的质量分数贡献了 23.33% 的 PAHs, >50 μm 的颗粒贡献了 PAHs 总量的 76.67%. 从不同粒径对 $\sum$ PAHs 的贡献率来看,很难通过简单的物理分离来达到分离出大量相对干净的土壤组分的目的. 但是可以将粗细颗粒进行分离,采用表面活性剂淋洗去除粗颗粒中的 PAHs,而对细颗粒采用生物修复等方法进行处理,这种方案与填埋或焚烧相比,节约了修复成本,与单纯的生物修复相比,周期则短得多.

表 2 为部分 PAHs 污染物的初始浓度及修复目标值. 所有粒径的土壤中, BaP 浓度均超标. 除 < 50

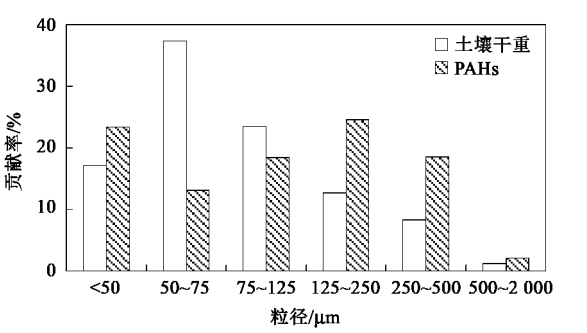


图 4 不同粒径对 PAHs 总量的贡献率
Fig. 4 Relative contribution of individual particle size fractions to composite PAHs

μm 、50 ~ 75 μm 、75 ~ 125 μm 外,其他 3 个粒径的土壤中 BaA 均超标. 除 50 ~ 75 μm 、75 ~ 125 μm 外,其他 4 个粒径的土壤中 B(b&k)F 和 InP 均超标. 因此,从污染物在不同粒径土壤中的分布来看,很难通过简单的物理分离来实现减容的目的.

表 2 部分 PAHs 浓度及修复目标值/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 2 Concentration and remediation goal values of some PAHs/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

PAHs	粒径/ μm						修复目标值
	< 50	50 ~ 75	75 ~ 125	125 ~ 250	250 ~ 500	500 ~ 2 000	
BaA	2.26	0.54	1.38	3.75	4.83	3.39	2.40
B(b&k)F	3.95	0.76	1.98	4.74	5.59	3.65	2.30
BaP	2.05	0.43	1.02	2.47	2.70	2.13	0.24
InP	2.92	0.20	1.20	3.52	3.98	2.45	2.40

2.3 不同粒径土壤中 PAHs 的清洗效率

图 5 为 5 000 mg/L 的 Triton X-100 (TX100) 和 Tween 80 (TW80) 对不同粒径土壤中 PAHs 的去除效果. 去除率与 PAHs 的初始浓度及粒径有关,这与 Torres 等^[15] 在研究土壤中总石油烃的淋洗时得出的结论一致. 去除率最高的为砂粒中 50 ~ 75 μm 和 75 ~ 125 μm 粒径范围内的组分,这也恰恰是 PAHs 初始浓度最低的 2 个粒径. 125 ~ 250 μm 及 250 ~ 2 000 μm 的粒径中由于含有较多的有机碳^[16], PAHs 的去除率相对较低,为 16% ~ 29%,而与粉砂和黏粒 (<50 μm) 结合的 PAHs 去除率则相对高一些,为 25% ~ 38%.

2.4 淋洗粒径分割点的确定

砂和细粒的分割点通常设定为 74 μm ,这是因为细粒比表面积较砂粒比表面积大 1 ~ 3 个数量级,细粒一旦污染比粗粒要难于处理^[17]. 但该分割点不是固定的,可以根据实际场地的情况进行调整,有的可以低至 20 μm ^[9].

本研究中,根据 PAHs 在不同粒径土壤中的浓

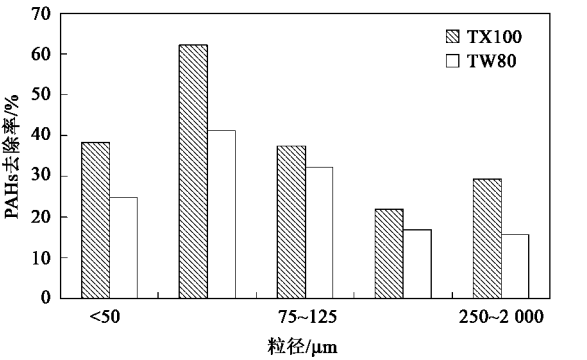


图 5 TX100 和 TW80 对不同粒径土壤中 PAHs 的去除率
Fig. 5 Removal efficiencies of PAHs in different soil size fractions by TX100 and TW80

度分布和去除的难易程度,建议对土壤淋洗工艺中的粒径分割做如下设定:采用直线振动筛去除 > 2 mm 的物料; < 2 mm 的土壤颗粒采用水力旋流器进行粗粒和细粒的分离,以 50 μm 作为分割点, > 50 μm 的进入淋洗反应池, < 50 μm 的经过絮凝沉淀并脱水后用其他方法进行处理. 这样减容率可以达到 82.95%,从而大大减少了需要后续处理或最终

处置(生物修复后回填、填埋、焚烧)的土壤的体积。

3 结论

(1)从土壤粒径分布来看,该土壤以砂粒和粉砂粒为主,50 ~ 75 μm 的颗粒占到了土壤总质量的 37.41%,其次是 75 ~ 125 μm 的颗粒,占到了土壤总质量的 23.44%。粗粒(0.05 ~ 2 mm)占到了土壤总质量的 82.95%。从土壤质地来看,适合采用淋洗法进行修复。

(2)从 PAHs 在 6 个粒径中的浓度分布来看,随着粒径的增大,PAHs 浓度先减小,后逐渐增大,随后又减小,形成双峰分布。单个 PAH 污染物的最高浓度大多出现在 250 ~ 500 μm 的颗粒中,其次是 125 ~ 250 μm 的颗粒,50 ~ 75 μm 的颗粒中污染物浓度最低。<50 μm 的颗粒以 17.05% 的质量分数贡献了 23.33% 的 PAHs, >50 μm 的颗粒贡献了 PAHs 总量的 76.67%。

(3)根据 PAHs 在不同粒径土壤中的浓度分布和去除的难易程度,确定以 50 μm 作为淋洗的粒径分割点,>50 μm 的进入淋洗反应池,<50 μm 的经过絮凝沉淀并脱水后用其他方法进行处理。这样减容率可以达到 82.95%。

参考文献:

- [1] Cai Q Y, Mo C H, Wu Q T, *et al.* The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **389** (2-3): 209-224.
- [2] 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.
- [3] Christensen E R, Bzdusek P A. PAHs in sediments of the Black River and the Ashtabula River, Ohio: source apportionment by factor analysis [J]. *Water Research*, 2005, **39** (4): 511-524.
- [4] De Luca G, Furesi A, Micera G, *et al.* Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **50** (11): 1223-1232.
- [5] Simpson M J, Chefetz B, Deshmukh A P, *et al.* Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions and sedimentary organic matter characteristics in contaminated, coastal sediments

from Pensacola Bay, Florida [J]. *Marine Environmental Research*, 2005, **59**, 139-163.

- [6] Ahrens M J, Depree C V. Inhomogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size and density fractions of contaminated sediment from Auckland Harbour, New Zealand: an opportunity for mitigation [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **48** (3-4): 341-350.
- [7] 崔艳红, 朱雪梅, 郭丽青, 等. 天津污灌区土壤中多环芳烃的提取、净化和测定 [J]. *环境化学*, 2002, **21** (4): 392-396.
- [8] 马骁轩, 冉勇, 邢宝山, 等. 珠江三角洲一些菜地土壤中多环芳烃的含量及来源 [J]. *环境科学学报*, 2007, **27** (10): 1727-1733.
- [9] Mann M J, Ayen R J, Meckes M, *et al.* Liquid Extraction Technologies: Soil Washing/Soil Flushing/Solvent/Chemical [M]. Annapolis: American Academy of Environmental Engineers, 1998.
- [10] Yang Y, Ligouis B, Pies C, *et al.* Occurrence of coal and coal-derived particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a river floodplain soil [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **151** (1): 121-129.
- [11] Oen A M P, Cornelissen G, Breedveld G D. Relation between PAH and black carbon contents in size fraction of Norwegian harbor sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2006, **141**: 370-380.
- [12] Stegmann R, Brunner G, Calmano W. Treatment of contaminated soil-Fundamentals, Analysis, Applications [M]. New York: Springer, 2001.
- [13] Ni J Z, Luo Y M, Wei R, *et al.* Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons among different organic carbon fractions of polluted agricultural soils [J]. *Geoderma*, 2008, **146** (1-2): 277-282.
- [14] Xu J, Yu Y, Wang P, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China [J]. *Chemosphere*, 2007, **67** (7): 1408-1414.
- [15] Torres L G, Climent M, Saquelares J, *et al.* Characterization and treatability of a contaminated soil from an oil exploration zone [J]. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2007, **4** (3): 311-322.
- [16] Li H L, Chen J J, Wu W, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size fractions of soil from a coke oven plant and its relationship to organic carbon content [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **176** (1-3): 729-734.
- [17] Kuhlman M I, Greenfield T M. Simplified soil washing processes for a variety of soils [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, **66** (1-2): 31-45.