

多环芳烃污染土壤的可行处理技术

韦保仁，高 为

(苏州科技大学，江苏苏州 215011)

摘 要：本文讨论了处理多环芳烃 (PAHs) 污染土壤的可行技术。土壤冲洗可解决部分问题；土壤焚烧可高效地去除 PAHs，但是通常这种方法会导致二次污染；含 PAHs 土壤的生物处理得到了广泛的关注，因为生物处理没有副产品，可以在没有副作用的情况下消除污染物。PAHs 的土壤污染问题远没有解决，然而，生物处理已经给我们提供了解决问题的希望。

关键词：多环芳烃；土壤污染；土壤治理；生物治理

中图分类号：X53

多环芳烃 (PAHs) 是一类重毒污染物。土壤中的 PAHs 污染物能够在渗流带迁移，进而进入许多地方作为饮用水源的地下水。含 PAHs 土壤给人类和环境带来威胁，因此，对它的治理方法已经有了很多的研究。可行的技术主要有：土壤冲洗、土壤焚烧和生物降解等。显然，含 PAHs 土壤处理技术仍在完善阶段，不过多种技术已经给了我们解决问题的希望。

1 土壤洗涤

PAHs 污染土壤的治理，一种简单的技术是用适当的冲洗流量接触土壤，将污染物提取到液相中，再单独处理冲洗液，可以用于就地或异地的土壤处理。对这种技术的研究方法主要有试验^[1-2]和数值模拟^[3-4]。

1.1 异地土壤洗涤

作为一种异地土壤治理方法，洗涤前首先把土壤挖出，放入洗涤设备。洗涤流体可以是水、有机溶剂、水/螯合剂、水/表面活性剂、酸或碱组成，取决于需要去除的污染物种类。

根据荷兰的经验，这一过程通常包括 4 个步骤^[5]：①通过筛选与分类去除粗粒；②强烈混合污染土壤和洗涤流体；③分离清洗后的土壤微粒和洗涤流体；④洗涤流体的处理。在美国，土壤洗涤过程用于去除或集中土壤中的有机污染物^[6]。黏土或沙中污染物的释放是通过增加碱性或表面活性剂来完成的，因为增加碱性或施加表面活性剂改变了界面

张力。在荷兰，6 台土壤洗涤处理装置已在运行，它们可以去除很多种类的污染物 (PAHs、碳氢化合物、石油、氢化物、Cd、Zn、Cr、Pb 和 Ni)。

土壤微粒和尺寸分布是决定土壤冲洗可行性的关键参数，表 1 列出了冲洗对不同土壤类型的相对有效性。

表 1 土壤洗涤的相对有效性
Table 1 Relative Effectiveness of Soil Washing

微粒尺寸分布 (mm)	有效性
>2.00	尺寸太大，需要预处理
0.25 ~ 2.00	适合于土壤洗涤
0.063 ~ 0.25	部分适合于土壤洗涤
<0.063	黏土和淤泥洗涤困难

1.2 土壤就地冲洗

就地土壤冲洗指的是应用于未挖掘的土壤，利用地下水萃取/反冲洗系统的处理过程。土壤冲洗包括注射溶剂或表面活性剂溶液 (或水) 增进污染物的溶解性，来增加污染物的回收。这一系统包括在污染土壤带打的取水井，在污染区域斜坡上方开凿的灌水井和废水处理系统。这种方法可以处理一些特殊化学物质污染的土壤。

Medha 等^[1]就此方法做了一系列的试验。用于土壤冲洗的表面活性剂应具有的性质包括：良好的水溶性、油分散能力和低黏土分散性。在他们的研究中选择表面活性剂 (Igepal CA-720) 能够满足这些条件并且具不挥发性。他们的第一组试验测试

了表面活性剂浓度的影响。表面活性剂用去离子蒸馏水稀释,浓度从0~10% (V/V)。用于冲洗试验的污染土壤具有高有机碳含量(40 g/kg及以上)和中等到好的渗透性。蒽(3环)和芘(4环)是污染土壤中含最多的PAHs,其他PAHs包括苯并芘(5环)等。他们发现,当表面活性剂浓度低时,污染物的去除程度低;表面活性剂浓度在1%~5%时,去除效率几乎与表面活性剂浓度呈线性上升。超过5%时,去除效率保持不变。试验表明:当表面活性剂(Igepal CA-720)浓度在4%及以上时可以获得60%~70%的理想去除率。

冲洗溶液的体积和温度可影响某种污染物的去除率^[1-2]。Medha等^[1]发现:当冲洗溶液体积与土壤重量比值接近4时,获得理想去除率;在10℃的低温时,去除率最小,随着温度上升到60℃,去除率显著上升,超过60℃后则不再上升。

2 焚烧处理

2.1 处理过程和效率

焚烧处理过程通常包括两个步骤^[7]:首先是使污染物从土壤中蒸发出来,这一过程发生在150~650℃,然后再把这些污染物摧毁。Rulken等^[5]介绍了在荷兰得到的经验。他们使用旋转窑对土壤直接加热,随着窑的旋转,土壤颗粒与焚烧炉热气充分接触,气体离开窑后进入后燃烧室,在那里气体中所有有机物在850~1200℃的环境里被完全氧化。离开后燃烧室的气体利用热交换装置进行冷却,然后经过污染控制装置使其达到排放标准。他们的实验证明,焚烧处理技术可以处理氰化物、PAHs、石油、碳氢化合物和汽油。土壤中的有机物、汞(Hg)和氰化物的去除率可达到99%。

2.2 焚烧处理技术中的问题

受控制的焚烧处理是一种从土壤中摧毁或取出有机污染物的有效方法。然而,土壤焚烧可能产生有害的副产品。这些副产品可能来自土壤中有有机物的高温分解或污染物未被完全摧毁。Pope等^[8]研究了受污染土壤在热处理过程中的PAHs异构化和分子变大的过程。他们使用计算机模拟,估计随着乙炔的增加,PAHs分子量增长的反应和无氧条件下分子内部的调整(异构化)有关。他们的计算表明:在热处理过程中,PAHs的化学反应可能净化PAHs,也可能把它们变为有毒的PAHs或其他需要进一步净化的气体。随着温度的升高,异构化过程增加了

PAHs混合物中物质的复杂性。异构化和乙炔的增加在某种程度上也将非诱变物质转化为诱变物质。

3 生物处理

生物降解是利用微生物将污染物质转化为无污染的混合物,比如水和二氧化碳。在大多数的土壤环境中会发生污染物质自然生物降解,然而,自然条件下的生物降解通常不能顺利地实现有效净化。通过相关过程参数的最优化调节(比如土壤温度、湿度、pH值、氧化还原电位、氧浓度、电子受体类型、所需微生物的存在和微生物的生物有效性)来提高微生物降解的条件,从而增强降解的过程。下面列出一些比较典型的土壤生物处理方法。

3.1 土壤堆放处理(landfarming)

土壤堆放处理可能不是一个合适的术语。它不是一种简单的堆放,而是一种土壤的生物处理方法^[9-10]。这种处理方法把遭污染的土壤在一个提供排水系统的非渗透层上铺成0.5~1.0 m厚的好氧生物降解层,通过定时的松土来提高氧的传递,从而促进这一层污染物的降解。如果需要的话,还可以适当地增加水、营养物和微量元素。

在荷兰,这种技术已经被用于处理沙土中极易生物降解的污染物,比如汽油、碳氢化合物、低分子量的PAHs和矿物油。他们发现使用这项技术通常未能达到污染物处理的目标浓度,但是,在大多数情况下,土壤中污染物浓度非常低,因此,处理过的土壤可以达到使用要求。这种处理过程需要几周甚至几年。这一过程可以使用温室技术和强制曝气加速和改善。

Al-Awadhi等^[10]报道了他们在科威特利用这一技术的实践,他们用此处理海湾危机时期因油井火灾而被污染的土壤。科威特科学研究院对土壤堆放处理法进行了中等规模试验。在试验中,遭污染的土壤被灌溉、施肥和用犁翻耕以曝气混合,PAHs的初始浓度,在轻度污染的土壤中是9.7 mg/kg,重度污染的土壤中是25.5 mg/kg,大多数是3环或4环的芳香烃混合物。经过10个月的处理,轻度污染土壤中PAHs浓度降到了4.98 mg/kg(原浓度的40%)。大多数PAHs的减少量都归结于3环和4环芳香烃的减少,不过5环芳香烃的浓度也有相当大的减小。

3.2 浆态生物反应器处理

浆态生物反应器是处理PAHs污染土壤的一种

装置^[11-12]。Pinelli 等^[12]报道了他们的试验：用于试验的土壤来自意大利的一个工业基地；土壤结构是淤泥-黏土类型，已经被不同分子量的 PAHs 混合物严重污染了数十年；土壤总 PAHs 量大概为 3.7 g/kg。在一个锥形烧瓶中加入 150 g 土壤，与 N、P 营养物和 1.5 L 蒸馏水混合成浆态生物反应物；将烧瓶口用棉花塞塞上，在 120 r/min，35℃ 的旋转摇动器上摇动。试验结果显示，2 环烃在最初的两天内很快消失，而联二苯消失缓慢；随着 PAHs 分子量的增加，其降解率显著降低；分子甲基组的出现也使降解率显著降低；试验的最后（培育 17 天后），2 环、3 环和 4 环化合物分别从土壤中去除了最初总量的 89%、69% 和 40%。

3.3 叶片搅动半固态生物反应器和旋转半固态生物反应器处理

Pinelli 等^[12]报道了利用两种半固态生物反应器处理 PAHs 污染土壤的试验。叶片搅动半固态生物反应器是一个 30℃ 恒温的圆柱形钢铁容器（直径 70 cm，高 40 cm，内部总体积 80 L），定期地将氧引入容器，容器中承载 26.5 kg 土壤（干重 19.5 kg）和蒸馏水建立生物反应器，形成最终 370 g/kg 的湿度。叶片半固态生物反应器中的试验进行了 47 天，每 2 h 以 30 r/min 搅动 5 min，使容器内的土壤混合均匀。试验中，2 环化合物在 20 天后从土壤中几乎完全去除，同时 3 环烃也明显减少，最后（47 天）的结果发现，土壤中 2 环、3 环和 4 环化合物大约分别去除最初总量的 99%、94% 和 86%。

旋转式半固态生物反应器加入了 26 kg 土壤（19 kg 干重）、营养物、3 kg 锯末、53 kg 沙粒和蒸馏水，混合后形成最终的湿度为 175 g/kg。旋转式半固态生物反应器试验在室温下（大约 22℃）运行 35 天。容器内氧浓度维持在 100~210 ml/L 的范围，土壤、锯末和沙粒的混合物每 2 h 混合 5 min（30 r/min）。试验的最后发现土壤中 2 环、3 环化合物去除了最初总量的 97.94% 和 80%。可以看出，两种半固态生物处理系统适合 PAHs 污染土壤的异地处理。

3.4 植物修复处理

植物修复利用受植物影响的微生物、化学和物理过程来修复受污染的土壤。Pradhan 等^[13]研究了受 PAHs 污染土壤的植物修复。他们研究了把其作为一种初始治理的方法，还考察了把其作为土壤治理中的最后一环。与裸露的土壤相比，植物根区域是有机物生物降解的主要传导环境。Anderson 等^[14]发现

根围区域有非常多样化的微生物（细菌）种群，而且细菌的数量比不毛之地（无植物生长）要大 2~3 个数量级。因此，可以通过在污染土地上种植草来促进生物降解。他们在实验室研究中使用了两种土壤，总 PAHs 浓度是 200 mg/kg。土样 A 没有进行预处理，用来评估植物修复土壤的可能性；土样 B 进行了预处理，用来考察植物对土壤的最后净化效果。6 个月的实验室研究在一个小温室中进行。实验结果表明，经过 6 个月的处理，最初总 PAHs 浓度 200 mg/kg，种植 *Switch Grass* 的土壤中，总 PAHs 减少了 57%，致癌化合物减少了 30%。而在没有种植植物的对照土壤中，总 PAHs 仅减少 26%，致癌化合物没有减少。植物修复作为一种最后的土壤净化清洁技术，它能够进一步减少土壤中总 PAHs 和致癌性 PAHs 的浓度，而在没有种植植物的对照土壤中，不能察觉到 PAHs 的处理效果。对地面上植物组织进行分析，没有检测到 PAHs，这就意味着 PAHs 已经被新陈代谢过程分解，这项技术不会把土壤中的污染物转移到其他媒质环境中。

在中国，植物修复 PAHs 污染的土壤已有很多研究^[15-18]。丁克强等^[4]在盆栽实验中发现，种植黑麦草加快了土壤中可提取态苯并[a]芘浓度的下降。刘世亮等^[15]对苯并[a]芘污染土壤的丛枝菌根真菌强化植物修复作用作了研究，他们的实验证明，接种菌根真菌能促进土壤中可提取态苯并[a]芘的降解。

3.5 吸附和生物处理

Martienssen 等^[9]发明了一项吸附和生物处理共同起作用的技术。他们利用覆盖了驯化过的细菌的吸附载体微粒，在土壤的冲洗过程中，污染物很好地附着在生物吸附载体上，并且能在紧接着的生物降解阶段得以去除。这项技术对受 PAHs 污染土壤的处理尤为有效。

在土壤冲洗过程中，通过冲洗液供给机械能和营养物，土壤污染物开始从土壤微粒中脱离，尤其在小尺寸的那部分微粒中，处理之后，大部分土壤可以重新利用。但是，严重污染的小尺寸微粒部分应视为危险废物，并且加以适当处置。试验证明，普通污染土壤中 90% 的 PAHs 可以吸附到载体上，这也就意味着 90% 的 PAHs 可以从土壤中去除。

采用生物方法处理 PAHs 污染的土壤已经做过大量的研究。文献[20-22]介绍了采用表面活性剂等化学物品进行预处理对土壤生物处理的影响；文献

[23-24]介绍了土壤中腐殖质、营养物质等对植物修复效果的影响; Mulder 等^[25]为 PAHs 在土壤中的降解建立了物质传递模型; 文献[26-29]报道了其他有关的研究成果。

4 一些评论

(1) 受控制的土壤焚烧技术能够高效率地破坏 PAHs。然而, 这个技术可能释放一些毒性更大的碳水化合物到空气中, 而且这个技术也能够蒸发除 PAHs 外的其他化合物并导致释放一些有毒物质例如 Hg 到空气中, 使得这些污染物更有机会与人类的身体接触。

(2) 土壤生物处理没有副作用, PAHs 变成了水和二氧化碳。浆态生物反应器和半固体生物反应器对于解决 PAHs 化合物污染的土壤有着很大的潜力。

(3) 一项治理技术不总是基于一种去除原理。结合吸附和生物处理的技术明显是解决许多 PAHs 土壤污染问题的好技术。这项技术不仅能够去除土壤中大部分的 PAHs, 而且作者认为也是一种比较经济的办法, 作者估计的价格是每立方米土壤的处理费用少于 40 美元。

(4) 根据我国的国情, 显然植物修复法和土壤堆放法等处理方法简单易行, 成本较低, 非常值得研究推广。不过这些方法对一些深度污染的土壤可能不是最好的方法, 因此, 我国应该积极研究土壤的生物处理设施。

参考文献:

- [1] Joshi MM, Lee S. Optimization of surfactant-aided remediation of industrially contaminated soils. *Energy Sources*, 1996, 18 (3): 291-301
- [2] Dadkhah AA, Akgerman, A. Hot water extraction with in situ wet oxidation: PAHs removal from soil. *Journal of Hazardous Materials*. 2002, 93 (3): 307-321
- [3] Xu SH, Du EH, Zhang JB. Numerical simulation of preferential flow of contaminants in soil. *Pedosphere* 2001, 11 (2): 131-136
- [4] 刘文波, 李金惠. 挥发性有机物污染土壤蒸气抽排模型研究进展. *土壤*, 2004, 36 (4): 351-358
- [5] Rulkens WH, Honders A. Clean-up of contaminated sites: experience in the Netherlands. *Water Science and Technology*, 1996, 34 (7/8): 293-301
- [6] Holden T. How to select hazardous waste treatment technologies for soil and sludges: Alternative, innovative and emerging technologies. *Pollution Technology Review*, 1985 (163): 67-75
- [7] Reintjes R. Ten Years Experience in Thermal Soil Treatment // Arendt F, Hinsenveld M, van den Brink WJ. *Contaminated Soil' 90*. Vol. 2. Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 1990: 885-894
- [8] Pope CJ, Peters WA, Howard JB. Thermodynamic driving forces for PAH isomerization and growth during thermal treatment of polluted soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 79 (1/2): 189-208
- [9] Straube WL, Nestler CC, Hansen LD, Ringleberg D, Pritchard PH, Jones-Meehan J. Remediation of Polyaromatic, Hydrocarbons (PAHs) through landfarming with biostimulation and bioaugmentation. *Acta Biotechnologica*. 2003, 23 (2/3): 179-197
- [10] Al-Awadhi N, Al-Daher R, ElNawawy A, Balba MT. Bioremediation of oil-contaminated soil in Kuwait. I. Landfarming to remediate oil-contaminated soil. *Journal of Soil Contamination*, 1996, 5 (3): 243-260
- [11] Saponaro S, Bonomo L, Petruzzelli G, Romele L, Barbaferi M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) slurry phase bioremediation of a manufacturing gas plant (MGP) Site Aged Soil. *Water Air and Soil Pollution*. 2002, 135 (1): 219-237
- [12] Pinelli D, Fava F, Nocentini M, Pasquali G. Bioremediation of a polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil by using different aerobic batch bioreactor systems. *Journal of soil contamination*, 1997, 6 (3): 243-256
- [13] Pradhan SP, Conrad JR, Paterek JR, Srivastava VJ. Potential of phytoremediation for treatment of PAHs in soil at MGP sites. *Journal of Soil Contamination*, 1998, 7 (4): 467-480
- [14] Anderson TA, Guthrie EA, Walton BT. Bioremediation in the rhizosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27 (13), 2630-2636
- [15] 刘世亮, 骆永明, 丁克强, 李华, 吴龙华, 邢维芹, 宋静, 曹志洪, 陶澎. 苯并[a]芘污染土壤的丛枝菌根真菌强化植物修复作用研究. *土壤学报*, 2004, 41 (3): 336-342
- [16] 丁克强, 骆永明, 刘世亮, 宋静, 吴龙华, 邢维芹, 李振高, 陶澎. 黑麦草对土壤中苯并[a]芘动态变化的影

- 响. 土壤学报, 2004, 41 (3): 348–353
- [17] 沈定华, 许昭怡, 于鑫, 胡文勇. 土壤有机污染生物修复技术影响因素的研究进展. 土壤, 2004, 36 (5): 463–467
- [18] 丁克强, 骆永明, 刘世亮, 李振高. 土壤提取液中汽油的毒性研究. 土壤, 2003, 35 (1): 41–44
- [19] Martienssen M, Gruendl M. Immobilized microorganisms for the degradation of PAH and hydrocarbons from contaminated soil. Chemical Engineering and Technology, 2000, 23 (10): 860–863
- [20] Piskonen R, Itavaara M. Evaluation of chemical pretreatment of contaminated soil for improved PAH bioremediation. Applied Microbiology and Biotechnology. 2004, 65 (5): 627
- [21] Goi A, Trapido M. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil: The Fenton Reagent Versus Ozonation. Environmental Technology, 2004, 25(2): 155–165
- [22] Loser C, Seidel H, Zehnsdorf A, Hoffmann P. Improvement of the bioavailability of hydrocarbons by applying nonionic surfactants during the microbial remediation of a sandy soil. Acta Biotechnologica, 2000, 20 (2): 99–119
- [23] Fava F, Berselli S, Conte P, Piccolo A, Marchetti L. Effects of humic substances and soya lecithin on the aerobic bioremediation of a soil historically contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Biotechnology and Bioengineering. 2004, 88 (2): 214–224
- [24] Srivastava R, Cutright TJ. Development and assessment of a preliminary kinetic model for in situ PAH bioremediation. Journal of Soil Contamination, 1997, 6 (3): 317
- [25] Mulder H, Breure AM, Rulkens WH. Prediction of complete bioremediation periods for PAH soil pollutants in different physical states by mechanistic models. Chemosphere, 2001, 43 (8): 1085–1095
- [26] Pradhan SP, Paterek JR, Liu BY, Conrad JR, Srivastava VJ. Pilot-scale bioremediation of PAH-contaminated soils. Applied Biochemistry and Biotechnology – Part A – Enzyme Engineering and Biotechnology. 1997, 63: 759–775
- [27] Guerin TF. The differential removal of aged polycyclic aromatic hydrocarbons from soil during bioremediation. Environmental Science and Pollution Research – International, 2000, 7 (1): 19–27
- [28] Ding KQ, Luo YM, Sun TH, Li PJ. Bioremediation of soil contaminated with petroleum using forced-aeration composting. Pedosphere, 2002, 12 (2): 145–150
- [29] LaGrega MD, Buckingham PB, Evans JC. Hazardous waste management Boston. MA: McGraw–Hill, 2001

Workable Technologies for Treating PAH-Contaminated Soil

WEI Bao-ren, GAO Wei

(Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, Jiangsu 215011, China)

Abstract: Workable technologies available for treating PAHs contaminated soils are discussed in this paper. Soil washing can partly solve the problem and soil incineration can efficiency burn out PAHs, but both of the two methods may result in secondary pollution. Lots of efforts have been devoted to biological treatment of PAHs contaminated soil. This is because biological treatment has no by-product and can eliminate the contaminants without any side effect. It has been concluded that the problem of PAHs contaminated soil is far from having been completely solved. However, biological treatment has brought us some hope for solution of the problem.

Key word: PAH-contaminated soil, Soil treatment, Biological treatment