

# 花生油与羟丙基 $\beta$ 环糊精对有机氯农药污染场地土壤 异位增效淋洗修复研究<sup>①</sup>

叶茂<sup>1,2</sup>, 孙明明<sup>1,3</sup>, 王利<sup>4</sup>, 王静婷<sup>1,2</sup>, 魏海江<sup>1,2</sup>, 杨兴伦<sup>1</sup>, 蒋新<sup>1,2\*</sup>

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049;

3 南京农业大学资源与环境科学学院土壤生态实验室, 南京 210095; 4 南京农业大学理学院, 南京 210095)

**摘要:** 针对长三角典型区域内某废弃有机氯农药(OCPs)污染场地土壤, 选择花生油和羟丙基  $\beta$  环糊精(HPCD)作为环境友好的淋洗剂, 并嵌合超声强化、升温辅助等增效洗脱技术, 研究了其对 OCPs 污染场地土壤的洗脱修复效果。结果发现, 在 100 ml/L 花生油和 50 g/L HPCD、50°C 水浴和 35 kHz 超声 30 min、连续淋洗 5 次条件下, 土壤中 DDTs、氯丹(Chlordanes)、灭蚁灵(Mirex)和总量 OCPs 的最大去除率分别为 99.6%  $\pm$  2.2%、94.0%  $\pm$  1.3%、91.3%  $\pm$  2.0% 和 96.0%  $\pm$  2.5%。同时采用 Tenax TA 树脂连续提取法, 监测每次连续淋洗后土壤中各组分 OCPs 解吸特性, 发现随着淋洗次数的增加, 土壤中 OCPs 的 400-h Tenax 可提取量逐渐减少, OCPs 的快速解吸组分( $F_r$ )和慢速解吸组分( $F_s$ )比例较原始土壤中的相应比例显著下降( $P < 0.01$ ), OCPs 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, 3 次淋洗可以认为较为合理。本研究为 OCPs 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:** 有机氯农药; 羟丙基  $\beta$  环糊精; 花生油; 土壤淋洗; Tenax 提取

中图分类号: X53

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, 出现了大批由不规范农药生产企业关闭和搬迁导致的有机氯农药(OCPs, organochlorine pesticides)污染场地<sup>[1]</sup>。当前大多数 OCPs 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>[2]</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>[3-5]</sup>。而此技术运用的关键往往是针对特定污染场地土壤, 筛选出淋洗效率高、环境友好的特殊洗脱剂配方, 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>[6-7]</sup>。

花生油是一种在我国产量巨大、较容易获得的廉价食用油, 其成分主要由 80% 的不饱和脂肪酸和

20% 的硬脂酸和花生酸组成<sup>[8]</sup>。因其具有对有机污染物极强的溶解包裹能力, 以及在土壤中经过适当调控后, 可自然降解的特性, 近年来已逐渐作为环境友好的淋洗剂, 运用于持久性有机污染场地土壤的修复之中<sup>[9]</sup>。环糊精(CD, cyclodextrin)是直链淀粉在由芽孢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, 具有无毒性和生物友好的特点<sup>[10-11]</sup>。羟丙基  $\beta$  环糊精(HPCD, hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin)是  $\beta$  环糊精的绿色合成烷基化衍生物, 具有外缘亲水、内腔疏水的特性, 以及较大的水溶性(>25 g/100 g H<sub>2</sub>O, 25°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<sup>[12]</sup>。虽然学者在选用植物油和环糊精作为淋洗剂, 修复持久性有机污染场地土壤的研究方面已有相关报道<sup>[13-15]</sup>, 但是针对 OCPs 的污染场地土壤, 运用花生油和 HPCD 的复配方式, 嵌合超声强

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 技术)项目(2009AA063103), 国家自然科学基金重点项目(41030531)和国家自然科学基金面上项目(41271327)资助。

\* 通讯作者(jiangxin@issas.ac.cn)

作者简介: 叶茂(1985—), 男, 安徽芜湖人, 博士研究生, 研究方向为有机氯农药污染场地土壤淋洗修复技术。E-mail: yemao@issas.ac.cn

化、升温过程和连续淋洗等强化手段,筛出选具有协同效应的条件研究还相对较少。

此外,目前针对 OCPs 场地土壤修复效果的评价往往是通过比较土壤修复前后目标污染物总浓度的减少量来确定<sup>[16-17]</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 OCPs 浓度将不再显著下降,其原因主要是 OCPs 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老化作用下,部分 OCPs 将吸附于土壤玻璃态有机质中被“锁定”<sup>[8,13,18]</sup>。这部分 OCPs 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>[19-20]</sup>。因而,如何快速准确地判断淋洗修复终点,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 OCPs 场地土壤污染实情,结合现有淋洗技术基础,拟采用花生油和 HPCD 的复配方式,嵌合超声强化、升温辅助和连续淋洗等集成强化手段,筛选具有协同集成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 OCPs 解吸特性,通过土壤中 OCPs 三相解吸模型,拟合判断连续淋洗过程的修复终点,以期研发符合我国国情的 OCPs 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

供试土壤采自江苏省溧水市某典型区域内农药厂 OCPs 污染场地。该焦化厂 1960—1980 年期间一直生产有机氯农药类的相关农药产品。由于生产过程的粗放管理和不规范操作,其农药储藏室附近土壤受到较严重的泄漏污染。因此采集储藏室周边 10 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℃ 保藏备用。其基本理化性质如下:pH 6.9,砂粒 59 g/kg,粉粒 775 g/kg,黏粒 166 g/kg,有机质 44 g/kg,全氮 0.9 g/kg(C/N = 28:1),有效态氮 54.7 mg/kg,全磷 0.4 g/kg,有效磷 42.1 mg/kg,全钾 10.6 g/kg。土壤中 8 种 OCPs 浓度见表 1。

### 1.2 药品与试剂

8 种有机氯农药标准品: o,p'-DDT, p,p'-DDT, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT, cis-Chlordane, trans-Chlordane, Mirex(纯度>99.5%)采购于美国 Supelco 公司。HPCD 水中溶解度>330 g/L(25℃),纯度(HPLC)

98%,采购于美国 Sigma-Aldrich 公司;花生油采购自南京苏果超市,符合国家标准 GB1534-2003,相

表 1 土壤中 8 种 OCPs 浓度

Table 1 Soil OCPs concentrations obtained by ASE extraction

OCPs	中文名称	浓度 (mg/kg 干土)	分子式	分子量
p,p'-DDE	p,p'-滴滴伊	240.71 ± 19.68	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> (邻位)	318.03
o,p'-DDE	o,p'-滴滴伊	44.37 ± 1.29	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> (对位)	318.02
p,p'-DDD	p,p'-滴滴滴	12.66 ± 0.26	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> (邻位)	320.04
o,p'-DDT	o,p'-滴滴涕	122.11 ± 6.45	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub> (对位)	354.49
p,p'-DDT	p,p'-滴滴涕	31.53 ± 0.79	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub> (邻位)	354.49
cis-Chlordane	顺式氯丹	460.90 ± 12.08	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub> (顺式)	409.78
trans-Chlordane	反式氯丹	270.17 ± 4.30	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub> (反式)	409.78
Mirex	灭蚊灵	212.92 ± 8.37	C <sub>10</sub> Cl <sub>12</sub>	545.54
总量		1395.37 ± 26.05		

对密度 0.914 g/m<sup>3</sup>,皂化值 187~196 mg/g,油酸含量 350~670 g/kg,亚油酸含量 130~430 g/kg;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(v/v, 1:1)溶液清洗,75℃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;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 500 g OCPs 污染土样,置于 7 L 的不锈钢锅中,添加 5 L 的淋洗剂,进行淋洗反应。为研究不同淋洗剂浓度、升温过程、超声辅助及连续洗脱等参数对去除效率的影响,本实验设置了以下 8 个处理: P1:花生油 + 25℃, P2:花生油 + 25℃ + 超声, P3:花生油 + 50℃, P4:花生油 + 50℃ + 超声, H1:HPCD + 25℃, H2:HPCD + 25℃ + 超声, H3:HPCD + 50℃, H4:HPCD + 50℃ + 超声。每个处理中花生油设置 5 个浓度梯度,分别是:50、100、150、200 和 250 ml/L,该浓度是花生油添加不同体积去离子水调制的。HPCD 另设 5 个浓度梯度,分别是:50、100、150、200 和 250 g/L,每个处理重复 3 次。置于可控温的搅拌器上,调节转速为 100 r/min,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 离心 20 min,倒去上层淋洗液,冷冻干燥淋洗后的土壤,以备提取测定。

通过上述的初步实验表明,任何一种单一的淋洗剂或单次淋洗方式都未能将绝大部分的 OCPs 淋洗出土壤中,因而本研究通过设计二元交互实验(表 2),探寻两种淋洗剂复配优化方案,结合淋洗成本因素考虑,运用优化后的参数条件,再次连续淋洗 5 次,以

实现强化修复效率的目的。

由于场地土壤中 OCPs 此类持久性有机污染物往往很难在短期内被土著微生物彻底降解,因而本研究遵循质量平衡原理,利用淋洗修复前后残留在土壤中 OCPs 浓度差值计算淋洗去除率,具体为:OCPs 去除率% = 100 × (1 - OCPs 残留土壤中浓度 / OCPs 原始土壤中浓度)%

**1.3.2 Tenax TA 提取土壤中 OCPs** (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 OCPs 提供足够的吸附容量,向未污染土壤中人为添加了一定量的 OCPs,制备的污染土壤中 OCPs 浓度范围为 1 ~ 500 μg/g,锡纸包裹后,在暗室放置 48 h 后,采用水体系进行单点解吸提取试验: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 3 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),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(v/v, 3:1)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,过固相萃取柱(SPE)净化(1 g 无水硫酸钠 + 1.5 g 佛罗里硅土 + 1.5 g 层析硅胶 + 1 g 无水硫酸钠),定容后上 GC 测定。结果显示 Tenax TA 树脂对新鲜配置的 OCPs 污染土壤的 10 h 连续提取回收率在 92% ~ 98% 之间,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 OCPs,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 OCPs。参考 Cornelissen 等方法<sup>[21]</sup>,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(25 °C)水浴振荡器上连续振荡(60 r/min),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,具体采样方法如上文所述,每个处理重复 3 次。

(3) Tenax TA 连续提取土壤中不同解吸组分 OCPs 的动力学过程拟合。根据土壤中不同组分的 OCPs 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>[22]</sup>进行拟合,具体拟合计算公式如下:

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

式中, $S_0$ 、 $S_t$  分别代表时间为 0 时和  $t$  时土壤中的多环芳烃(PAHs)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, $F_r$  指易解吸的有机污染物组分, $F_{sl}$  指较难解吸的有机污染物组分, $F_{vl}$  指非常难解吸有机污染物组分; $k_r$ 、 $k_{sl}$  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 OCPs 的提取和分析** (1) 土壤中 OCPs 的提取与测定。供试土壤用正己烷/丙酮(v/v, 1:1)提取液,在加速溶剂提取仪(ASE-200)上,以 100 °C 温度,1500 psi 压力,静态提取 5 min,连续 3 次循环提取后,提取液置于旋转蒸发仪上浓缩至 2 ml。采用正己烷/丙酮(v/v, 98:2)净化液在固相萃取柱(1 g 无水硫酸钠 + 1.5 g 佛罗里硅土 + 1.5 g 层析硅胶 + 1 g 无水硫酸钠)中对浓缩液进行净化,收集并浓缩净化液,用正己烷定容至 1 ml,待 GC 测定分析<sup>[23]</sup>。

(2) 气相色谱条件与质量控制。气相色谱为 Agilent6890 气相色谱分析系统,配 DB-5 毛细管(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)荧光检测器 RF-10AXL,<sup>63</sup>Ni 电子捕获器以及 HP7683 自动进样器。以流速为 0.7 ml/min 的氮气作为载气,进样口温度和检测器温度分别是 225 °C 和 300 °C。升温程序为:初始温度 60 °C,保持 1 min,再以 20 °C/min 的升温速度上升至 100 °C,保持 2 min,随后再以 10 °C/min 的升温速度上升至 160 °C,以 4 °C/min 的升温速度上升至 230 °C,并保持 5 min,最终以 10 °C/min 的升温速度上升至 280 °C。进样体积为 1 μl 的连续进样模式。为保证质量控制,每隔 10 个样品加入 1 个标准样品,用以校正误差。回收率实验采用未污染的加标土壤,分别向土壤中加入浓度在 50 ~ 1000 μg/g 之间的 p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, o,p'-DDT, cis-Chlordane, trans-Chlordane 和 Mirex,运用上述气相色谱测定条件,得出 DDTs 回收率为 94% ± 8%, Chlordane 回收率为 95% ± 4%, Mirex 回收率为 92% ± 3%, 相对误差值小于 5%。

**1.3.4 统计分析方法** 本研究中数据采用 SPSS 14.0 软件进行处理,采用二元方差法筛选花生油与 HPCD 复配比例对 OCPs 去除效率的协同影响,运用 SigmaPlot 10.0 软件进行 OCPs 从土壤中三相解吸动力学过程拟合。

## 2 结果与分析

### 2.1 土壤中 OCPs 的强化淋洗效果

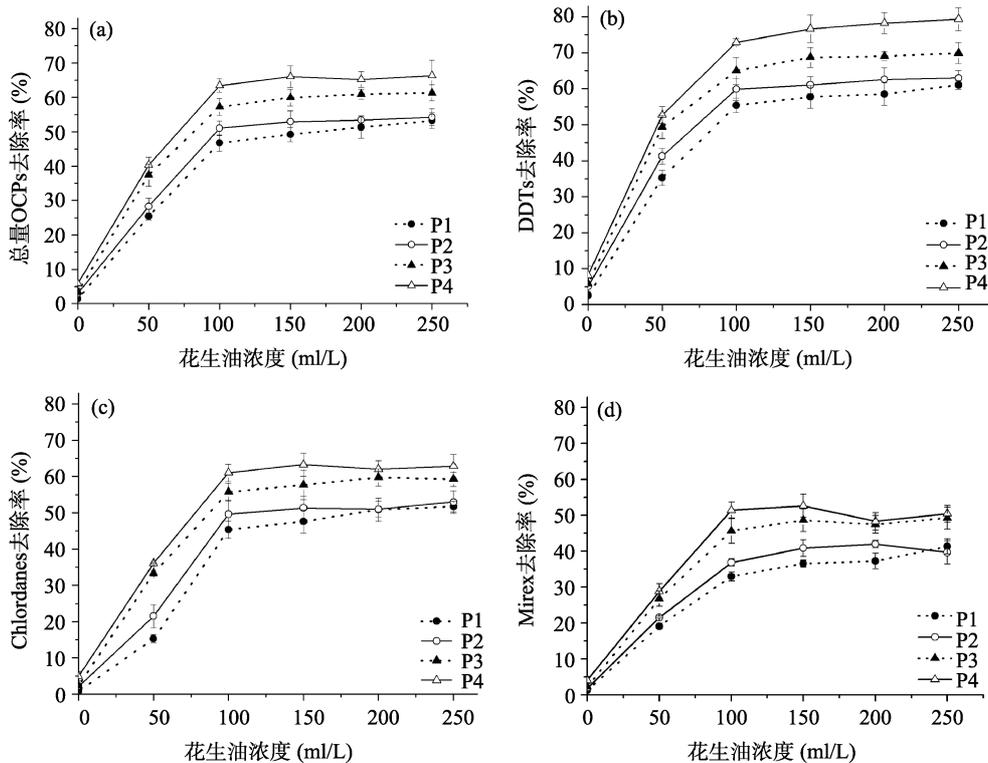
异位土壤淋洗方法是一种较广泛运用于高浓度 OCPs 污染场地土壤的修复技术<sup>[24-25]</sup>。在本研究中,

设置的 8 种处理对污染土壤中总量 OCPs、DDTs、Chlordanes 和 Mirex 都有显著的去 除效果 ( $P < 0.01$ ) (图 1、2)。总量 OCPs 在添加有 不同浓度的花生油和 HPCD 处理条件下,最大去 除率分别在 11%~66% 和 15%~43%,相比 较仅使用去离子水作为淋洗剂的各种处理条 件,总量 OCPs 的去 除率仅为 1%~5%。从图 1 中还可得知,随着花生油浓度逐渐由 50 ml/L 上升至 100 ml/L, OCPs 的去 除率也 逐渐上升,而当 其浓度逐渐从 150 ml/L 上升至 250 ml/L 时, OCPs 的去 除率只略微增加。此现象与 前人研究结果相似,食用花生油可以作为一种 良好的淋洗剂用于去除土壤中的持久性有机 污染物。本研究使用花生油与去离子水混合 成特定浓度淋洗剂后,不仅使混合淋洗剂中 花生油用量减少,克服了前人为获得较高去 除率而投加过量植物油的缺点,而且通过搅 拌器的动力,土壤颗粒可以充分均匀地分散 在土-水-油的界面体系中,并不 断增加其与花生油接触概率,促进污染物从 土壤颗粒相中解吸迁移至花生油相中;此外, 由于油水分层的自然阻隔效应,可以大大减 少在淋洗完毕,土水分离后,残留吸附在土 壤中的花生油。同时又由于花生油是一种天 然可降解的植物油,即使存在微量残留的花 生油也会被土壤中微生物作为环境友好的碳 源加以利用<sup>[9]</sup>。因此,兼顾考

虑淋洗去除效率因素和花生油投加量成本因 素,选取浓度 50~100 ml/L 的花生油作为后 续复配实验的基础浓度范围。

当使用 HPCD 作为淋洗剂时,其去除效果 与花生油相似。随着 HPCD 溶液浓度逐渐 由 50 g/L 逐渐增加至 100 g/L 时,土壤中 OCPs 的去 除率也 逐渐上升,而当 其浓度逐渐由 150 g/L 上升至 250 g/L 时, OCPs 的去 除率却显著下降 ( $P < 0.01$ ) (图 2)。这一 结果的原因可能是由于在一定浓度范围内, 随着 HPCD 浓度增加,淋洗反应的泥浆体 系内界面张力逐渐降低,同时 HPCD 溶液 具有对 OCPs 良好的水相增溶能力,可促进 污染物去除率显著增加;但是当 HPCD 溶 液浓度上升至一定限值后,其溶液体系黏 度又急剧增加,反而阻碍了污染物从土壤 颗粒相向水相的有效解吸,致使去除率不 升反降<sup>[11]</sup>。所以选择浓度范围 50~100 g/L 的 HPCD 作为后续复配实验的基础浓度 范围。

从图 1 和图 2 同样可以发现升温辅助和超 声发生两种手段对 OCPs 去除率也具有显 著促进效果 ( $P < 0.05$ )。在 50°C 淋洗温 度条件下,100 ml/L 花生油和 100 g/L HPCD 对总量 OCPs、DDTs、Chlordanes 和 Mirex 的去 除率可分别增加至 57%、65%、56%、46% 和 37%、42%、35%、35%,说明升高淋 洗温度可降低污染物在固液界面的分配系 数,有利于反应向



(图中误差线代表标准误差,下同)

图 1 花生油对污染土壤 OCPs 强化淋洗修复效果  
Fig. 1 Removal of OCPs in the soil after soil washed with peanut oil

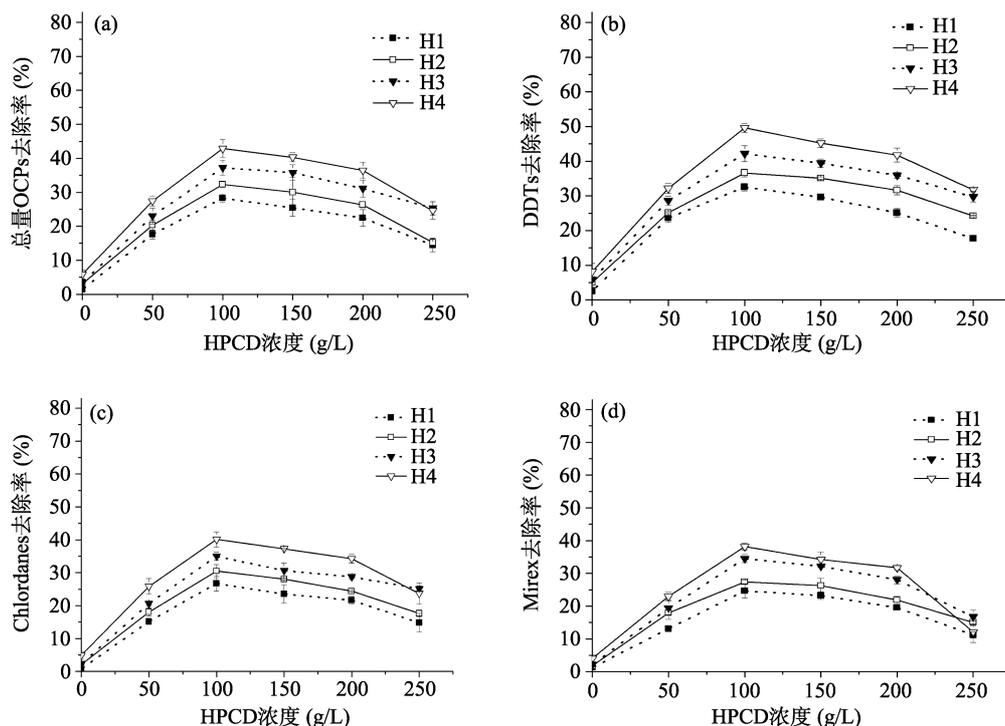


图 2 HPCD 对污染土壤 OCPs 强化淋洗修复效果  
Fig. 2 Removal of OCPs in the soil after soil washed with HPCD

着增加淋洗效率的方向进行；在 35 kHz 超声 30 min 条件下，100 ml/L 花生油和 100 g/L HPCD 对总量 OCPs、DDTs、Chlordanes 和 Mirex 的去除率分别增加至 51%、60%、50%、37% 和 32%、37%、31%、28%，说明利用超声条件产生的空化效应、高辐射压和声微流等作用，也可促进污染物从土壤颗粒相解吸至土壤水相中，从而强化淋洗效率。此外，当升温辅助和超声发射两种手段同时运用时，P4 处理和 H4 处理出现对总量 OCPs、DDTs、Chlordanes 和 Mirex 的最大去除率，分别为：63%、73%、61%、51% 和 43%、50%、40%、38%，这一结果证明同时嵌合两种强化手段具有对污染物显著的协同增效能力( $P < 0.01$ )。

## 2.2 复配强化淋洗剂配方筛选

通过 2.1 研究表明，任何上述单一淋洗剂都未能将土壤中绝大部分 OCPs 淋洗去除，因而本环节拟选取浓度范围 50 ~ 100 ml/L 花生油与 50 ~ 100 g/L HPCD 进行复配，在同时嵌合 50°C 淋洗水温和 30 min 超声条件下，设计二元交互实验(表 2)，探寻优化淋洗剂混合参数配比。

从图 3 中可知，不同浓度花生油与 HPCD 的交互实验均对总量 OCPs、DDTs、Chlordanes 和 Mirex 去除率具有显著的促进作用( $P < 0.01$ )，复配后淋洗剂对总量 OCPs、DDTs、Chlordanes 和 Mirex 去除率分别为 78%~90%、67%~79%、60%~77% 和 55%~66%。

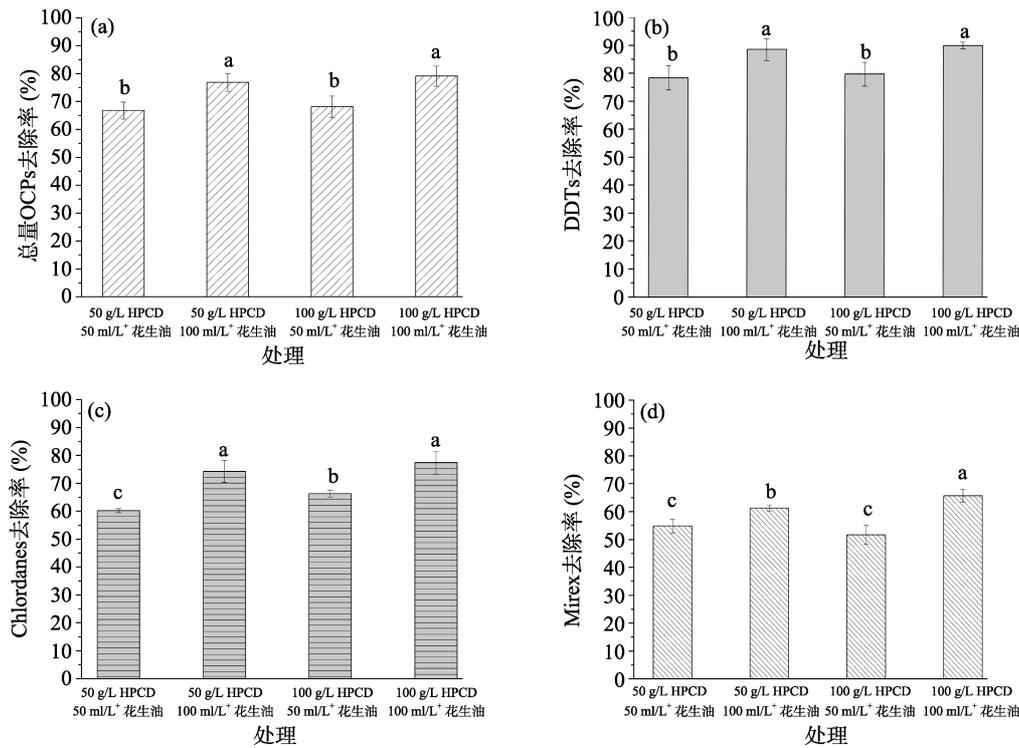
表 2 花生油与 HPCD 二元交互实验设计表  
Table 2 Experimental design of two-way ANOVA analysis

HPCD (g/L)	花生油 (ml/L)
0	0
0	50
0	100
50	0
50	50
50	100
100	0
100	50
100	100

此外，从表 3 中可知，两种淋洗剂二元方差交互作用极显著( $P < 0.01$ )，并且花生油对于 OCPs 去除率的影响权重大于 HPCD 对于 OCPs 去除率的影响权重，说明此两种淋洗剂的复配体系不仅有利于增加污染物从土壤固相中解吸至水相中，更促使污染物从水相中再次迁移至油相中，并最终被深度溶解包裹，达到增效去除的目的。因此兼顾考虑淋洗效率因素和淋洗剂使用成本因素，筛选 100 ml/L 花生油与 50 g/L HPCD 混合配方作为后续试验的优化配比。

## 2.3 土壤中 OCPs 的连续淋洗效果

由于本场地土壤中 PAHs 污染类型复杂，污染



(柱形图上方不同小写字母表示不同复配处理方式之间的去除率差异在  $P < 0.01$  水平显著)

图 3 花生油与 HPCD 复配对污染土壤 OCPs 强化淋洗修复效果

Fig. 3 Removal of OCPs in soil after washed with peanut oil and HPCD

表 3 花生油与 HPCD 二元交互作用分析

Table 3 Two-way ANOVA analysis and combined effect of peanut oil and HPCD on removal rate of total OCPs

影响因素	OCPs 总量		DDTs		Chlordane		Mirex	
	F	P	F	P	F	P	F	P
HPCD	2 529.12	0.000	811.16	0.000	647.94	0.000	65.19	0.000
花生油	7 794.37	0.000	3724.88	0.000	1 753.52	0.000	162.27	0.000
HPCD × 花生油	151.22	0.000	149.08	0.000	22.44	0.000	5.85	0.003

物初始浓度较高，以及污染物的自然老化时间较长等因素，导致上述复配优化的淋洗条件仍然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。

由表 4 可知，随着连续淋洗次数的增加，土壤中 OCPs 累计去除效率逐渐增加。连续淋洗 5 次以后，土壤中总量 OCPs、DDTs、Chlordanes 和 Mirex 的最大去除率分别为 96%、99%、94% 和 90%。但是从结果中可以发现，前 3 次的连续淋洗对土壤中 OCPs 的去除效果最为显著，而在淋洗次数超过 3 次后，对 OCPs 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地促

进污染物去除<sup>[27]</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。

#### 2.4 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 OCPs 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 年以上的自然老化过程，有部分 OCPs 将吸附于土壤玻璃态有机质中被“锁定”<sup>[28]</sup>。为了预测这部分 OCPs 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 OCPs 解吸特性(图 4 和表 5)。

从图 4 可知，在原始土壤样品中，约有 20%、27%、17% 和 12% 的总量 OCPs、DDTs、Chlordanes 和

表 4 连续淋洗 5 次后土壤中 OCPs 去除率分析  
Table 4 Removal rate of OCPs after successive soil washing cycles

OCPs 组分	OCPs 去除率(%)				
	淋洗 1 次	淋洗 2 次	淋洗 3 次	淋洗 4 次	淋洗 5 次
p,p'-DDE	84.63 ± 3.23 c	93.21 ± 0.92 b	96.45 ± 2.15 a	96.92 ± 3.42 a	97.32 ± 2.27 a
o,p'-DDE	91.24 ± 1.37 b	97.47 ± 2.72 a	98.07 ± 0.99 a	99.23 ± 1.32 a	98.65 ± 2.53 a
p,p'-DDD	95.05 ± 3.81 a	99.25 ± 3.12 a	99.42 ± 2.19 a	99.36 ± 0.82 a	98.38 ± 1.12 a
o,p'-DDT	85.37 ± 4.42 b	94.31 ± 1.95 a	95.03 ± 2.74 a	96.71 ± 1.03 a	96.89 ± 4.37 a
p,p'-DDT	92.19 ± 1.51 b	96.21 ± 0.93 a	96.95 ± 2.93 a	99.34 ± 2.14 a	98.29 ± 2.83 a
cis-Chlordane	73.83 ± 4.31 c	89.03 ± 1.23 b	94.18 ± 2.21 a	96.23 ± 3.74 a	95.78 ± 5.34 a
trans-Chlordane	75.17 ± 6.22 c	85.43 ± 3.17 b	92.04 ± 2.83 a	92.12 ± 1.05 a	92.49 ± 0.94 a
Mirex	65.27 ± 6.15 d	77.80 ± 4.33 c	85.14 ± 1.05 b	89.6 ± 2.28 a	90.33 ± 2.02 a
总量 OCPs	76.82 ± 3.21 c	88.33 ± 2.53 b	93.05 ± 2.01 a	95.25 ± 3.22 a	95.97 ± 2.51 a

注：表中同行不同小写字母表示不同淋洗次数之间的去除率差异在  $P < 0.05$  水平显著。

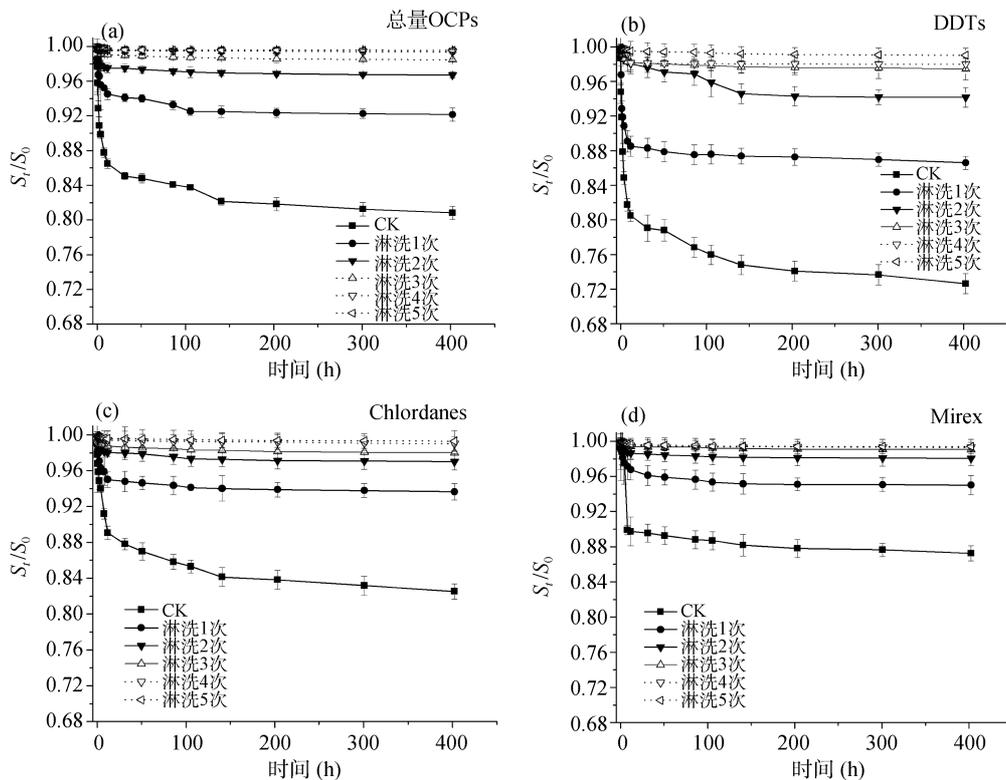


图 4 不同洗脱次数后土壤中 OCPs 解吸特性曲线  
Fig. 4 Desorption curve for OCPs after successive soil washing

Mirex 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，OCPs 可解吸的提取量显著降低 ( $P < 0.01$ )，在连续淋洗 3 次后，OCPs 可解吸的提取量都低于 3%，并且未出现显著性变化 ( $P > 0.05$ )。

从表 5 中也可以看到类似的结果，在原始土壤样品中，对于总量 OCPs 来说， $F_r$  与  $F_{s1}$  所占比例之和约为总量的 17%，但随着连续淋洗次数逐渐由 1 次增加至 3 次后， $F_r$  与  $F_{s1}$  所占比例之和降低至总量的 2%，在连续淋洗 3 次后， $F_r$  与  $F_{s1}$  所占比例之和均未有显

著性变化 ( $P > 0.05$ )，其 DDTs、Chlordanes 和 Mirex 也有类似规律 (表 5)；同时发现，随着连续淋洗次数的增加，修复后土壤中 OCPs 的  $k_r$ 、 $k_{s1}$  和  $k_{v1}$  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 OCPs 的  $F_{s1}$  和  $F_{v1}$  组分解吸速率常数分别为  $k_{s1} = 4.27 \times 10^{-4}$  和  $k_{v1} = 1.35 \times 10^{-13}$ ，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 OCPs，将非常紧密地结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 OCPs 将

表 5 连续淋洗修复前后土壤中 OCPs 三相解吸参数变换

Table 5 Parameters for each contaminant in regression equation

OCPs	解吸参数	土壤中 OCPs 三相解吸参数					
		CK	淋洗 1 次	淋洗 2 次	淋洗 3 次	淋洗 4 次	淋洗 5 次
总量 OCPs	$F_r$	0.11	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00
	$F_{sl}$	0.06	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01
	$F_{vl}$	0.83	0.94	0.97	0.98	0.99	0.99
	$k_r$ ( $h^{-1}$ )	0.38	0.25	0.22	0.02	0.02	0.01
	$k_{sl}$ ( $h^{-1}$ )	0.01	0.01	$8.51 \times 10^{-3}$	$4.27 \times 10^{-4}$	$7.89 \times 10^{-6}$	$1.34 \times 10^{-7}$
	$k_{vl}$ ( $h^{-1}$ )	$2.71 \times 10^{-5}$	$1.68 \times 10^{-7}$	$2.97 \times 10^{-8}$	$1.35 \times 10^{-13}$	$3.42 \times 10^{-16}$	$1.11 \times 10^{-16}$
DDTs	$F_r$	0.18	0.08	0.04	0.02	0.01	0.00
	$F_{sl}$	0.08	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01
	$F_{vl}$	0.74	0.87	0.94	0.97	0.98	0.99
	$k_r$ ( $h^{-1}$ )	0.38	0.28	0.23	0.02	0.03	0.01
	$k_{sl}$ ( $h^{-1}$ )	0.01	$1.80 \times 10^{-3}$	$1.55 \times 10^{-3}$	$4.50 \times 10^{-6}$	$8.13 \times 10^{-6}$	$7.34 \times 10^{-6}$
	$k_{vl}$ ( $h^{-1}$ )	$2.12 \times 10^{-5}$	$8.60 \times 10^{-6}$	$1.49 \times 10^{-7}$	$1.96 \times 10^{-12}$	$3.12 \times 10^{-14}$	$6.57 \times 10^{-15}$
Chlordanes	$F_r$	0.09	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00
	$F_{sl}$	0.06	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	$F_{vl}$	0.85	0.96	0.98	0.98	0.99	0.99
	$k_r$ ( $h^{-1}$ )	0.16	0.09	0.01	0.01	0.02	0.01
	$k_{sl}$ ( $h^{-1}$ )	0.03	0.01	$9.23 \times 10^{-3}$	$8.84 \times 10^{-6}$	$2.01 \times 10^{-6}$	$9.42 \times 10^{-7}$
	$k_{vl}$ ( $h^{-1}$ )	$8.54 \times 10^{-6}$	$6.10 \times 10^{-7}$	$1.88 \times 10^{-13}$	$7.43 \times 10^{-14}$	$1.18 \times 10^{-16}$	$6.98 \times 10^{-16}$
Mirex	$F_r$	0.12	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
	$F_{sl}$	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
	$F_{vl}$	0.86	0.96	0.98	0.99	0.99	0.99
	$k_r$ ( $h^{-1}$ )	0.34	0.21	0.12	0.02	0.33	0.08
	$k_{sl}$ ( $h^{-1}$ )	0.02	0.01	$1.21 \times 10^{-4}$	$4.31 \times 10^{-7}$	$6.32 \times 10^{-7}$	$6.98 \times 10^{-7}$
	$k_{vl}$ ( $h^{-1}$ )	$1.65 \times 10^{-5}$	$2.87 \times 10^{-8}$	$3.60 \times 10^{-10}$	$1.22 \times 10^{-14}$	$3.25 \times 10^{-17}$	$3.42 \times 10^{-17}$

非常难以再次解吸到土壤水相之中<sup>[29-30]</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 OCPs 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) 采用花生油和 HPCD 连续强化淋洗修复 OCPs 污染场地土壤,发现当在淋洗参数条件为:100 ml/L 花生油 + 50 g/L HPCD + 50℃ + 35 kHz 超声 30 min 时,出现去除率增效协同效应。

(2) 运用本研究的优化淋洗参数连续淋洗 5 次后,土壤中总量 OCPs、DDTs、Chlordanes 和 Mirex 的去除率逐渐增加,最大去除率分别为 96%、99%、94% 和 90%,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 OCPs 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] 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
- [2] 叶茂,杨兴伦,魏海江,卞永荣,王芳,谷成刚,蒋新.持久性有机污染场地土壤淋洗修复研究进展[J].土壤学报,2012,49(4):803-814
- [3] Elgh-Dalgren K, Arwidsson Z, Camdzija A, Sjöberg R, Ribé V, Waara S, Allard B, von Kronhelm T, van Hees PA. 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: 1 033-1 040
- [4] Sun YY, Ji LL, Wang W, Wang XR, Wu JC, Li H, Guo HY. Simultaneous removal of polycyclic aromatic hydrocarbons and copper from soils using ethyl lactate-amended EDSS solution[J]. Journal of Environmental Quality, 2009, 38: 1 591-1 597

- [5] Huguet MR, Marshall WD. Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2011, 83: 668–673
- [6] Ahn CK, Kim YM, Woo SH, Park JM. Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154: 153–160
- [7] Lau EV, Gan SY, Ng HK. Extraction of phenanthrene and fluoranthene from contaminated sand using palm kernel and soybean oils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 107: 124–130
- [8] Gong ZQ, Li PJ, Wilke BM, Alel K. 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): 1 458–1 462
- [9] Gong ZQ, Alel K, Wilke BM, Mai M, Li PJ. Assessment of microbial respiratory activity of a manufactured gas plant soil after remediation using sunflower oil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 124(1/3): 217–223
- [10] Petitgirard A, Djehiche M, Persello J, Fievet P, Rouge NF. PAH contaminated soil remediation by reusing an aqueous solution of cyclodextrins[J]. *Chemosphere*, 2009, 75: 714–718
- [11] Sun MM, Luo YM, Christie P, Jia ZJ, Li ZG, Teng Y. Methyl- $\beta$ -cyclodextrin enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and associated microbial activity in contaminated soil[J]. *Journal of Environmental Science*, 2012, 24(5): 926–933
- [12] Semple KT, Doick KJ, Doick LY, Wick LY, Harms H. Microbial interactions with organic contaminants in soil: Definitions, processes and measurement[J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150: 166–176
- [13] Zhou WJ, Zhu LZ. 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
- [14] Stroud JL, Tzima M, Paton GI, Semple KT. 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): 2 678–2 683
- [15] Gouliarmou V, Smith KEC, Jonge LW, Mayer P. Measuring binding and speciation of hydrophobic organic chemicals at controlled freely dissolved concentrations and without phase separation[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84: 1 601–1 608
- [16] 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
- [17] 钟茂生, 姜林, 夏天翔, 姚珏君, 丁爱中, 陈刚. 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
- [18] Sun MM, Fu DQ, Teng Y, Shen YY, Luo YM, Li ZG, Christie P. In situ phytoremediation of PAH-contaminated soil by intercropping alfalfa (*Medicago sativa* L.) with tall fescue (*Festuca arundinacea* Schreb.) and associated soil microbial activity[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11: 980–989
- [19] Ling WT, Zeng YC, Gao YZ, Dang HJ, Zhu X. Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aging soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10: 799–807
- [20] Harmsen J. Measuring bioavailability: From a scientific approach to standard methods[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2007, 36: 1 420–1 428
- [21] Cornelissen G, Henk R, Hulscher DEM, Vrind BA, Noort PCM. A simple Tenax® extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds[J]. *Environmental Toxicology Chemistry*, 2001, 20: 706–711
- [22] Leppanen MT, Landrum PF, Kukkonen JVK. 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: 2 861–2 871
- [23] Yang XL, Wang SS, Bian YR, Chen F, Yu GF, Gu CG, Xin Jiang. Dicofol application resulted in high DDT residue in cotton fields from northern Jiangsu Province, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(1): 92–98
- [24] Guo HQ, Liu ZY, Yang SG, Sun C. The feasibility of enhanced soil washing of p-nitrochlorobenzene (pNCB) with SDBS/Tween80 mixed surfactants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170: 1 236–1 241
- [25] Peng S, Wu W, Chen JJ. Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: Influencing factors and removal effectiveness[J]. *Chemosphere*, 2011, 82: 1 173–1 177
- [26] Kim YU, Wang MC. Effect of ultrasound on oil removal from soils[J]. *Ultrasonics*, 2003, 41: 539–542
- [27] Wan JZ, Yuan SH, Mak KT, Chen J, Li TP, Lu XH. Enhanced washing of HCB contaminated soils by methyl- $\beta$ -cyclodextrin combined with ethanol[J]. *Chemosphere*, 2009, 75: 759–764
- [28] Reichenberg F, Karlson U G, Gustafsson Ö, Long SM, Pritchard PH, Mayer P. Low accessibility and chemical activity of PAHs restrict bioremediation and risk of exposure in a manufactured gas plant soil[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158: 1 214–1 220
- [29] Allan IJ, Ruus A, Schaanning MT, Macrae KJ, Naes K. Measuring nonpolar organic contaminant partitioning in three Norwegian sediments using polyethylene passive samplers[J]. *Science of Total Environment*, 2012, 423: 125–131
- [30] Mayer P, Olsen J L, Gouliarmou V, Hasinger M, Kandler R, Loibner AP. A contaminant trap as a tool for isolating and measuring the desorption resistant fraction of soil pollutants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45: 2 932–2 937

## Remediation of Organochlorine Pesticides (OCPs) Contaminated Soil by Successive Peanut Oil and Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin Enhanced Soil Washing

YE Mao<sup>1,2</sup>, SUN Ming-ming<sup>1,3</sup>, WANG Li<sup>4</sup>, WANG Jing-ting<sup>1,2</sup>, WEI Hai-jiang<sup>1,2</sup>,  
YANG Xing-lun<sup>1</sup>, JIANG Xin<sup>1,2\*</sup>

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 Soil Ecology Lab, College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 4 College of Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** Problems associated with OCPs-contaminated sites in China have received wide attention. This study investigated the feasibility of using peanut oil solution and hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin (HPCD) solution to enhance *ex situ* soil washing for extracting OCPs. Elevated temperature (50°C) in combination with ultrasonication (35 kHz, 30 min) at 100 ml/L peanut oil and 50 g/L HPCD was effective. 99.6%  $\pm$  2.2% of DDTs, 94.0%  $\pm$  1.3% of Chlordane, 91.3%  $\pm$  2.0% of Mirex and 96.0%  $\pm$  2.5% of total OCPs were removed from soil after five successive washing cycles. The desorption kinetics of OCPs from contaminated soil was determined before and after successive washings. The 400 h Tenax extraction of OCPs 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 that 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:** OCPs, Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin, Peanut oil, Soil washing, Tenax extraction