DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2023.01.021

郭梦卓、徐佰青、乔显亮、等. 表面活性剂强化过硫酸钠氧化修复石油烃污染土壤. 土壤, 2023, 55(1): 171-177.

表面活性剂强化过硫酸钠氧化修复石油烃污染土壤①

郭梦卓1、徐佰青2、乔显亮1*、赵 靓1

(1 大连理工大学环境学院,辽宁大连 116024; 2 中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院,辽宁大连 116045)

摘 要:为了提升石油烃污染土壤的修复效率,考察了不同表面活性剂(吐温-80 (Tw-80)、曲拉通 X 100 (TX 100)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、十二烷基苯磺酸钠 (SDS))对过硫酸钠氧化土壤中石油烃的强化效果,并分析了表面活性剂 SDS 强化修复效果较优的原因。土壤中石油烃的去除率遵循如下趋势: SDS>SDBS>TX 100>Tw-80。SDS 强化修复效果较优可能与其在土壤中吸附量较小对石油烃的增溶效果好、上清液中过渡态金属含量较高及对过硫酸钠分解消耗少有关。通过优化反应参数,可以进一步提高 SDS 强化过硫酸钠氧化修复石油烃污染土壤的效率,对采自武汉和盘锦的两种石油烃污染土壤都具有较好的修复效果。

关键词:石油烃污染土壤;过硫酸钠氧化;表面活性剂;强化机理

中图分类号: X53 文献标志码: A

Surfactant Enhancement in Remediation of Petroleum Hydrocarbon Contaminated Soil by Sodium Persulfate

GUO Mengzhuo¹, XU Baiqing², QIAO Xianliang^{1*}, ZHAO Jing¹

(1 School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China; 2 Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Dalian, Liaoning 116045, China)

Abstract: In order to improve the remediation effect of petroleum hydrocarbon-contaminated soil, the enhancements of different surfactants (Tween-80 (Tw-80), TritonX-100 (TX 100), sodium dodecyl sulfate (SDS), sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)) on the oxidation of petroleum hydrocarbons by sodium persulfate were investigated, and the mechanisms for the better performance of SDS were analyzed. The removal rate of petroleum hydrocarbon in soil follows the trend: SDS>SDBS>TX 100>Tw-80. The better remediation effect of SDS may be related to its smaller adsorption capacity, stronger solubilization of petroleum hydrocarbons, higher level of transition metals in supernatant and less decomposition of sodium persulfate in soil. By optimizing the reaction parameters, the enhancement of SDS in remediation efficiency by sodium persulfate can be further improved, and fairly good remediation effects are observed in both soils collected from Wuhan and Panjin.

Key words: Petroleum hydrocarbon contaminated soil; Sodium persulfate oxidation; Surfactant; Enhancement mechanism

石油烃是由烷烃类、环烷烃类、烯烃类和多环芳烃类等组成的一类复杂的疏水性混合物[1]。据 2014年的《全国土壤污染状况调查公报》[2]显示,采油区、工业废弃地、工业园区及周边的土壤受石油烃污染严重,超标率可达 36.3%。当石油烃进入土壤后,会堵塞土壤孔隙,导致土壤的碳氮比失调,对土壤植物、动物及微生物造成一定程度的生态影响,甚至会通过呼吸、皮肤接触等暴露途径对人体健康造成不利的影响[3-5]。为了降低石油烃污染土壤的生态和健康风险,需要对其开展有效的修复治理。

过硫酸钠化学氧化法由于氧化能力强、适用 pH 范围宽等特点被较广泛地应用于污染土壤的修复治理^[6]。过硫酸钠一般在水相中氧化修复效果较好,但是对与土相结合紧密的疏水性污染物有时会出现去除率偏低的问题^[7]。表面活性剂是一类两亲性有机物质,可以通过形成胶束、降低界面间张力、促进疏水性污染物(如石油烃)从土壤相向水相转移,从而提高过硫酸钠对污染物的氧化去除效果^[8-9]。由于污染土壤的体系比较复杂,影响因素众多,表面活性剂种类和性质各异,随机加入表面活性剂并不能得到理想的

①基金项目:中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院委托项目(20-ZC0607-0003)资助。

^{*} 通讯作者(xlqiao@dlut.edu.cn)

作者简介:郭梦卓(1996—),女,河南南阳人,硕士研究生,主要研究方向为土壤修复。E-mail: 1079679710@qq.com

增溶和强化氧化的效果。例如,王丽萍等[10]研究发现采用表面活性剂曲拉通 X 100(TX 100)强化土壤中石油烃污染的氧化降解率比仅采用过硫酸钠的对照提升 15.6%。但是,Sun 等人[11]的研究表明加入TX 100 强化过硫酸钠降解三氯乙烯的去除率只有10%,低于未添加表面活性剂的对照处理。在不同研究中因具体实验条件的差异,研究结论并不一致,这一定程度上降低了其在修复实践中的指导意义。需要从机制层面认识表面活性剂在增溶和氧化过程中的作用和影响,以更好地指导污染修复实践。

目前,关于表面活性剂强化石油烃修复的研究比较注重去除效果,但对表面活性剂强化机制的研究还比较缺失。本研究采用4种不同的表面活性剂对石油烃污染土壤进行增溶及强化氧化修复处理,重点考察了阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)强化过硫酸钠氧化的机制,本研究的发现可以为优化表面活性剂强化过硫酸钠氧化修复石油烃土壤提供一些依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

1.1.1 供试土壤 供试土壤采自武汉某化工企业 深度为 0~15 cm 的污染土壤。土样采集后经风干、混匀、研磨过 20 目筛,存于广口瓶中备用。通过红外测油仪测定石油烃污染水平为 1 181 mg/kg。

为了模拟污染较重的石油烃污染土壤,本研究向土壤中进一步添加了0号柴油,使土壤中石油烃含量达到5039 mg/kg。其操作过程如下:称100g原始土壤于500ml烧杯,将120ml溶有550mg0号柴油的正己烷倒入烧杯,与土壤搅拌混合均匀,置于通风橱老化3d后放到广口瓶中备用。本研究后期还在盘锦采油区采集了原油污染的土壤,以验证SDS对石油烃的强化氧化修复效果。

1.1.2 试验试剂 过硫酸钠(分析纯, 百灵威科技有限公司), 四氯乙烯(红外级, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 碘化钾和碳酸氢钠(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 正己烷、甲醇和叔丁醇(色谱纯, 美国 Sigma-Aldrich 公司), 硅酸镁型吸附剂(60~100 目, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。用水采用超纯水(~18 $M\Omega\cdot cm$)。

采用的 2 种非离子表面活性剂吐温-80 (Tween-80, 简写为 Tw-80)和曲拉通 X 100 (TritonX-100, 简写为 TX 100) 均购于源叶生物科技有限公司; 2 种阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS)和十二烷基

苯磺酸钠(sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS) 均购于天津市科密欧化学试剂有限公司。表面活性剂的基本性质如表 1 所示。

第55卷

表 1 4 种表面活性剂的理化参数[12-15]

Table 1 Physical and chemical parameters of four surfactants

表面活性剂	类型	相对分子量(g/mol)	CMC (mg/L)	HLB
Tw-80	非离子	1 310	16	15
TX 100	非离子	628	116	13.5
SDS	阴离子	288	2 307	40
SDBS	阴离子	348	975	11

注: CMC 为表面活性剂的临界胶束浓度; HLB 为亲水亲油平衡值。

1.1.3 试验仪器 红外测油仪(OIL480型,北京华夏科创仪器有限公司),紫外-可见分光光度计(UH5300,日立高新技术公司),电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Avio 220,珀金埃尔默仪器有限公司),离心机(TDZ5-WS,湘仪离心机仪器有限公司),真空冷冻干燥机(FD-1A-50,北京博医康实验仪器有限公司)等。

1.2 试验方法

1.2.1 不同表面活性剂强化过硫酸钠氧化修复石油 烃污染土壤 将 3 g 污染土壤、30 ml 表面活性剂 溶液(浓度为 Tw-80:200 CMC; TX 100:200 CMC; SDS:10 CMC; SDBS:10 CMC)与 1.586 g 过硫酸钠在 50 mL 玻璃离心管中混合。其中,根据土壤中石油 烃完全氧化所需氧化剂的 2 倍来添加过硫酸钠[16]。样品放置到转盘混匀仪上反应 24 h,检测水相的增溶和土壤中剩余的石油烃含量,计算石油烃的氧化去除率,比较不同表面活性剂的强化修复效果。另外,采用 ICP-OES 测定反应后上清液中 Fe、Cu、Ni、Mn、Ti及 Cr等过渡金属的含量。

1.2.2 表面活性剂对石油烃在水和土壤中的增溶将20 mg 柴油或3 g 石油烃污染土壤分别和表面活性剂溶液混合,在转盘混匀仪上振荡24 h 后,检测水相中石油烃的溶解量,考察不同表面活性剂对石油烃在水和土壤中的增溶。其中,采用超纯水作为表面活性剂溶液的对照处理。表面活性剂溶液的使用量及浓度参照1.2.1。

采用原始土壤、添加石油烃的模拟土壤和加入 过硫酸钠的石油烃污染土壤分别与表面活性剂溶液 混合振荡 24 h,反应结束后对上清液和土壤中表面 活性剂含量进行检测。根据表面活性剂在水相和土 相中的分布,计算表面活性剂的土壤-水分配系数 K_d 。土壤、表面活性剂溶液和过硫酸钠的使用量及 浓度参考 1.2.1。

1.2.3 表面活性剂存在下过硫酸钠的分解试验

对 1.2.1 反应后的上清液进行过硫酸钠浓度的检测,考察在表面活性剂强化修复石油烃污染土壤体系中过硫酸钠的消耗。同时为了考察表面活性剂对过硫酸钠分解的影响,设置了过硫酸钠在表面活性剂溶液中的分解试验。将 2 g 不同表面活性剂溶于 100 mL 容量瓶中配制成一定浓度的溶液,取表面活性剂溶液与过硫酸钠在 50 mL 玻璃离心管中混合反应,设置不添加表面活性剂的过硫酸钠空白组进行对照,分别在 6、12、24、48、72 h 检测过硫酸钠的剩余浓度。采用 Liang 等人[17]提出的分光光度法对反应体系中过硫酸钠的浓度进行检测。表面活性剂溶液和过硫酸钠的使用量参考 1.2.1。

1.2.4 表面活性剂 SDS 和过硫酸钠氧化修复的影响 因素试验 通过控制变量分别考察表面活性剂浓度、时间(1、6、12、24、72、144 h)及 pH(3、5、7、9、11)对 SDS 强化过硫酸钠修复石油烃污染土壤的影响,从而得到优化的条件参数。采用浓度为 10 CMC 的 SDS 和 1.353 g 过硫酸钠在未调节反应 pH 的条件下对盘锦某原油污染土壤(石油烃含量为 4 264 mg/kg, pH=8.8)进行 24 h 氧化修复试验, 考察了 SDS 强化过硫酸钠的氧化修复情况。

1.3 分析方法

1.3.1 石油烃在上清液和土壤中浓度的检测 氧化 反应后,将玻璃离心管置于离心机中,在 2 100 r/min 下离心 10 min 使固液分离,对土壤进行 24 h 冷冻干燥。

参照 HJ 970—2018《水质 石油类的测定 紫外分光光度法》^[18]对上清液中石油烃进行检测,具体过程如下:取 15 mL 的上清液和正己烷按照 1:1 的体积比混合,置于转盘混匀仪振荡提取 30 min,上层的正己烷提取液过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜,并过硅酸镁吸附柱进行净化,最后采用紫外分光光度计在 225 nm 处进行石油烃检测。加标测试表明,水相中石油烃的回收率在 95%。

参照 HJ 1051—2019《土壤 石油类的测定 红外分光光度法》^[19]检测土壤中的石油烃,具体过程如下:将3g冷冻干燥后的土壤,采用 45 mL 红外级的四氯乙烯分3次在转盘混匀仪振荡 30 min 进行提取,提取液过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜后合并,然后过硅酸镁吸附柱进行净化,最后采用红外测油仪测定土壤中石油烃的浓度。加标测试表明,土壤中石油烃的回收率在 85% ~ 96%。

1.3.2 石油烃去除率的计算 反应后,石油烃在上

清液、土壤中的剩余率及氧化去除率计算公式如下:

$$\eta_{\rm w}\left(\%\right) = \frac{c_{\rm w} \times V_{\rm w}}{\omega_{\rm s0} \times m_{\rm s}} \times 100\tag{1}$$

$$\eta_{\rm s}\left(\%\right) = \frac{\omega_{\rm s}}{\omega_{\rm s0}} \times 100\tag{2}$$

$$\eta_{\text{soft}} = 100\% - \eta_{\text{w}} - \eta_{\text{s}} \tag{3}$$

式中: $\eta_w \setminus \eta_s$ 是反应后的石油烃在上清液和土壤中的剩余率(%); $\eta_{\Re t}$ 是反应后石油烃的氧化去除率(%);

 $c_{\rm w}$ 是石油烃在水相的浓度(mg/L); $V_{\rm w}$ 是表面活性剂的添加量(mL); $m_{\rm s}$ 是石油烃污染土壤的添加量(g); $\omega_{\rm s}$ 是石油烃污染土壤反应后的浓度(mg/kg); $\omega_{\rm s0}$ 是石油烃污染土壤的初始浓度(mg/kg)。

1.3.3 上清液中过渡金属含量的检测 将反应后的上清液过 0.45 μm 玻璃纤维滤膜,然后采用 ICP-OES 对上清液中的相关过渡金属(Fe、Cu、Ni、Mn、Ti及 Cr)进行含量检测。制备不同浓度的标准溶液,在相应波长下测量样品中过渡金属光谱强度,计算待测溶液中金属的含量。

1.3.4 土壤中表面活性剂的检测 参考 NYT 1121.6—2006《土壤检测 第 6 部分:土壤有机质的测定》^[20],采用重铬酸钾和浓硫酸氧化,然后硫酸亚铁滴定的方法,检测溶液和土壤中表面活性剂的含量,计算不同表面活性剂的土壤-水分配系数 *K*_d。

1.4 数据统计与分析

本研究中所有试验均为 2 次重复,数据取 2 次重复的平均值和标准偏差。使用统计软件包 SPSS 26.0(IBM,美国)邓肯检验和单因素方差(*P*< 0.05)对不同表面活性剂强化体系中 5 种过渡金属含量进行了显著性差异分析。使用 Origin 软件进行作图。

2 结果与讨论

2.1 不同表面活性剂强化过硫酸钠氧化修复石油 烃污染土壤

4 种表面活性剂强化过硫酸钠氧化去除污染土壤中石油烃的结果如图 1A 所示,土壤中石油烃的去除率趋势如下: SDS>SDBS>TX 100 > Tw-80,其中,SDS 强化过硫酸钠的去除率为 87.9%,包含石油烃氧化去除的 55.4%和溶解在水相中的 32.4%。反应前后土壤上清液的 pH 变化如图 1B 所示,土壤的原始 pH 值为 6.7,加入表面活性剂和过硫酸钠后反应体系的 pH 在 5.2 ~ 5.4,可能是过硫酸钠加入后不断分解产生 H+导致 pH 降低。随着反应的持续进行,H+不断被消耗,体系的 pH 也随之升高。其中,SDS 强化氧化体系反应后 pH 可以达到 6.5 左右,接近原始土壤

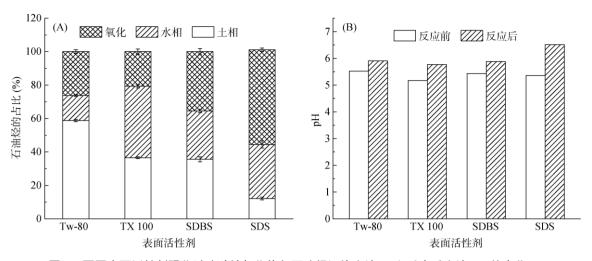


图 1 不同表面活性剂强化过硫酸钠氧化修复石油烃污染土壤(A)和反应后土壤 pH 的变化(B)

Fig. 1 Oxidative remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil enhanced by different surfactants with sodium persulfate (A) and pH changes of soils after the reaction (B)

的 pH。主要是由于 SDS 本身为碱性,表面活性剂与过硫酸钠混合后有一定的中和作用;另一方面,Wang 等人^[21]的研究表明 SDS 对过硫酸钠分解能力较弱,产生的 H⁺较少。因此,SDS 强化过硫酸钠氧化石油 烃对土壤酸碱性的影响较小。

前人研究表明,土壤中的过渡金属会活化过硫酸钠产生硫酸根自由基^[22]。Yan 等人^[23]发现土壤中溶解态的 Fe 可以促进过硫酸钠的活化,且 Fe 含量越高污染物的去除率越高;此外,过渡金属 Mn、Ni、Ti 也都被证明可以活化过硫酸钠,产生硫酸根自由基^[24]。采用 ICP-OES 对反应后上清液的一些过渡金属含量进行了检测,结果如表 2 所示,上清液中确实存在一定量的过渡金属。使用 SPSS 对不同表面活性剂强化体系中 5 种过渡金属含量进行了显著性差异分析(P<0.05),可以看出 SDS 强化体系上清液中 Fe、Cu、Ni 等金属含量都相对较高,这可能是 SDS 强化过硫酸钠氧化降解石油烃效果较优的原因之一。

2.2 表面活性剂对石油烃在水和土壤中的增溶

如图 2A 所示,不同表面活性剂对石油烃在水中

的增溶结果为: SDBS>TX 100>Tw-80>SDS, 其中, SDS 对水中石油烃增溶量最小, 只有 300 mg/L 左右。表面活性剂对土壤中石油烃的增溶如图 2B 所示,增溶效果为 SDS>TX 100>SDBS>Tw-80,分别是 75.2%、53.3%、38.1%和 28.8%。对比图 2A、2B 可知,表面活性剂对水和土壤中石油烃的增溶结果显著不同。其中,值得特别关注的是,在水溶液中增溶最弱的 SDS,在土壤体系中对石油烃的增溶效果最好。

Paria [25]研究表明表面活性剂在土壤中的吸附会严重影响表面活性剂的增溶效果。为了揭示表面活性剂对水和土壤中石油烃增溶差异的原因,对表面活性剂在土壤中的吸附进行了测定。结果如表 3 所示,表面活性剂在不同条件下的土-水分配系数 K_d 趋势为 SDS<TX 100<SDBS<Tw-80,说明土壤对 SDS 的吸附能力最弱。究其原因,一方面由于土壤表面主要带负电对阴离子表面活性剂存在电荷排斥作用[26];另一方面 SDS 的分子量小,溶液黏度较小,同时 ζ 电势较高,使其不容易被土壤吸附[27-28],故导致 SDS 的土-水分配系数 K_d 最小。吸附反应后,Tw-80、TX 100、

表 2 上清液中过渡金属含量(mg/L)
Table 2 Transition metal levels in supernatants

			-	
过渡金属	Tw-80	TX 100	SDS	SDBS
Fe	0.262 ± 0.008 a	0.275 ± 0.007 a	0.276 ± 0.009 a	0.244 ± 0.011 b
Cu	$0.017 \pm 0.001 \ c$	$0.028 \pm 0.000 \ b$	0.040 ± 0.000 a	$0.028 \pm 0.000 \ b$
Ni	$0.534 \pm 0.008 \ c$	$0.583 \pm 0.002 \ b$	0.605 ± 0.008 a	$0.572 \pm 0.016 \ b$
Mn	$0.010 \pm 0.001 \ a$	0.009 ± 0.001 a	0.009 ± 0.001 a	0.007 ± 0.001 a
Ti	$0.006 \pm 0.002 \; a$	0.004 ± 0.001 a	0.004 ± 0.001 a	0.003 ± 0.001 a
Cr	$0.020 \pm 0.001 \ b$	0.025 ± 0.001 a	$0.020 \pm 0.001 \ b$	$0.017 \pm 0.000 c$

注:同行数据小写字母不同表示不同表面活性剂处理间差异显著(P<0.05)。

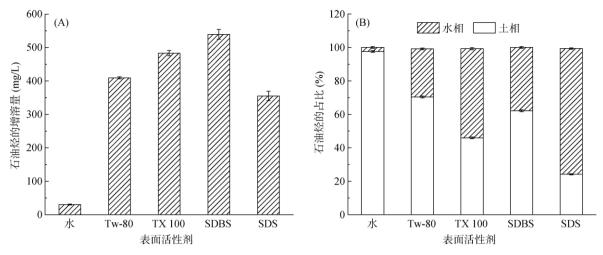


图 2 不同表面活性剂对石油烃在水溶液(A)及土壤中(B)的增溶

Fig. 2 Solubilization of petroleum hydrocarbon in water solution (A) and in soils (B) under different surfactants

表 3 表面活性剂在不同条件下的 Kd值
Table 3 Kd values of surfactants under different conditions

K_{d}	Tw-80	TX 100	SDS	SDBS
K_{d1}	3.84	0.34	0.18	1.26
$K_{ m d2}$	4.33	0.36	0.17	1.35
K_{d3}	4.18	0.33	0.11	1.23

注: K_{d1} : 表面活性剂与原始土壤混合时的土水分配系数; K_{d2} : 表面活性剂与添加柴油的土壤混合时的土水分配系数; K_{d3} : 表面活性剂与添加柴油的土壤以及过硫酸钠混合时的土水分配系数。

SDS 和 SDBS 在水相的浓度各占初始浓度的 62.5%、90.7%、98.4%、85.0%,这说明更多的 SDS 可以在溶液中发挥对石油烃的增溶作用,使其从土壤中解吸进入溶液相,从而促进过硫酸钠对其氧化去除。

2.3 表面活性剂对过硫酸钠的分解影响

表面活性剂作为有机物,也会引起过硫酸钠的分解和消耗。4种表面活性剂强化石油烃污染土壤中的

过硫酸钠消耗量如图 3A 所示, 当与 SDS 联合时, 过硫酸钠的整体消耗只有 20%左右, 而其他 3 种表面活性剂的消耗为 22% ~ 28%。为了进一步说明表面活性剂对过硫酸钠的分解影响, 在溶液体系下进行了试验, 过硫酸钠的分解如图 3B 所示, 不同表面活性剂对过硫酸钠的分解存在显著差异。其中, SDS 溶液中过硫酸钠分解率最低, 可能与 SDS 阴离子及其形成的负电荷胶束对过硫酸根的库伦排斥有关[21]。综上, SDS 对过硫酸钠消耗较少, 与污染物对氧化剂的竞争较弱, 可能是其强化修复效果较优的另一方面原因。

2.4 SDS 和过硫酸钠联合修复的参数优化

为了优化修复条件,考察了表面活性剂浓度、反应时间及 pH 对石油烃去除的影响。从图 4A 可以看出,加入表面活性剂后对石油烃土壤的修复有一定的促进作用,在小于 10 CMC 时,随着表面活性剂浓度的增高,土壤中残余的石油烃量逐渐减少,当 SDS

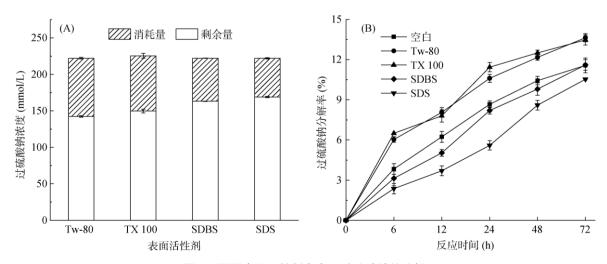


图 3 不同表面活性剂存在下过硫酸钠的分解

Fig. 3 Decomposition of sodium persulfate under different surfactants

浓度超过 10 CMC 时,强化氧化效果反而下降,可能是表面活性剂大量存在会降低自由基对石油烃污染物的氧化^[29]。从图 4B 中可以看出,随着时间的增长,石油烃的氧化去除率逐渐提升,当反应 72 h后,土相中 94%左右的污染物都被去除,其中氧化占比72.2%,增溶占比 21.8%,继续延长反应时间至 144 h

后修复效果没有显著提升。另外试验结果中,时间在24h时的去除效率与最高去除率相差不多,故其他试验处理组均选择24h为考察的反应时间。pH对联合修复的影响如图4C所示,在pH=3~9范围内,随着pH逐渐升高,石油烃在水相的分布率逐渐增大,但被过硫酸钠氧化的部分逐渐降低。

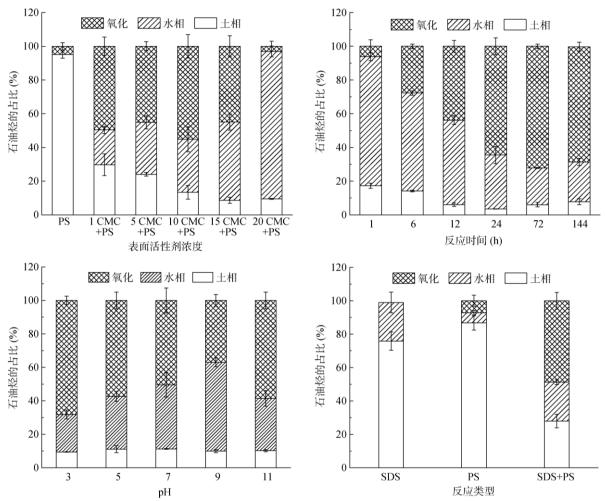


图 4 表面活性剂浓度(A)、时间(B)、pH(C)对强化修复的影响及强化修复对盘锦某原油污染土壤的测试(D)
Fig. 4 Effects of surfactant concentration (A), time (B), pH (C) on enhanced remediation and enhanced remediation test on soil contaminated by crude oil in Panjin (D)

为了在不同的土壤中验证 SDS 对石油烃的强化氧化修复效果,本研究采集了盘锦某原油污染土壤进行修复测试。结果如图 4D 所示,分别使用表面活性剂 SDS 或过硫酸钠对土壤进行增溶或者氧化反应,效果都不理想,土壤中只有 10%~20%的石油烃被去除。而两者联合后修复效率显著提高,可达到 70%左右,其中有 51%的石油烃被氧化去除,与前文中介绍的修复武汉土壤效果相近,说明 SDS 和过硫酸钠联合修复在不同土壤中都可以发挥较好的修复效果。

综上,通过对 SDS 修复效果较优的研究分析说

明,在土壤修复实践中,需要综合考虑表面活性剂本 身在土壤中的吸附分配及对氧化剂的分解消耗等因 素,从不同角度优化反应参数,才能达到强化修复的 目的。

3 结论

1)采用 4 种表面活性剂强化过硫酸钠对石油烃 土壤进行氧化修复,发现表面活性剂 SDS 的强化修 复效果较优,主要与 SDS 在土壤中吸附少、增溶效 果好,以及对过硫酸钠的分解较少有关。 2)通过优化表面活性剂浓度、反应时间及 pH 等参数,可以进一步提升表面活性剂 SDS 对过硫酸钠氧化修复石油烃污染土壤的强化作用。SDS 对采自武汉和盘锦的 2 种污染土壤强化修复效果均较好,对于石油烃污染土壤的修复具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] 胡迪,李川,董倩倩,等.油田区土壤石油烃组分残留 特性研究[J].环境科学,2014,35(1):227-232.
- [2] 环境保护部,国土资源部.全国土壤污染状况调查公报 [R]. 北京,2014.
- [3] Deng D Y, Lin X T, Ou J M, et al. Efficient chemical oxidation of high levels of soil-sorbed phenanthrene by ultrasound induced, thermally activated persulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 265: 176–183.
- [4] 刘五星, 骆永明, 滕应, 等. 我国部分油田土壤及油泥的石油污染初步研究[J]. 土壤, 2007, 39(2): 247–251.
- [5] 徐金兰, 刘博雅. 盐酸羟胺促进分级 Fenton 氧化土壤长链原油的试验研究[J]. 土壤, 2020, 52(3): 539-544.
- [6] 徐源洲,张力浩,魏志敏,等.硫酸根自由基高级氧化技术对污染场地多环芳烃的修复效果研究[J].土壤,2020,52(3):532-538.
- [7] Brusseau M L, Carroll K C, Allen T, et al. Impact of in situ chemical oxidation on contaminant mass discharge: Linking source-zone and plume-scale characterizations of remediation performance[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(12): 5352–5358.
- [8] Befkadu A A, Chen Q Y. Surfactant-enhanced soil washing for removal of petroleum hydrocarbons from contaminated soils: A review[J]. Pedosphere, 2018, 28(3): 383–410.
- [9] 李莎莎, 孙玉焕, 胡学锋, 等. 表面活性剂对土壤中石油 类污染物的洗脱效果研究[J]. 土壤, 2016, 48(3): 516-522.
- [10] 王丽萍, 卫少华, 李丹, 等. 表面活性剂和螯合剂强化 Na₂S₂O₈/Fe²⁺修复石油污染土壤[J]. 中国矿业大学学报, 2019, 48(3): 640-646.
- [11] Sun Y, Li M, Gu X G, et al. Mechanism of surfactant in trichloroethene degradation in aqueous solution by sodium persulfate activated with chelated-Fe(II)[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124814.
- [12] Baziar M, Mehrasebi M R, Assadi A, et al. Efficiency of non-ionic surfactants - EDTA for treating TPH and heavy metals from contaminated soil[J]. Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2013, 11(1): 41.
- [13] Adeel Z, Luthy R G. Sorption and transport kinetics of a nonionic surfactant through an aquifer sediment[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(4): 1032–1042.
- [14] Khalladi R, Benhabiles O, Bentahar F, et al. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil[J]. Journal of Hazardous

- Materials, 2009, 164(2/3): 1179–1184.
- [15] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Enhanced soil washing of phenanthrene by mixed solutions of TX100 and SDBS[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(13): 4274–4280.
- [16] 任军贤. 活化过硫酸盐氧化污染土壤中的石油烃[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [17] Liang C J, Huang C F, Mohanty N, et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO[J]. Chemosphere, 2008, 73(9): 1540–1543.
- [18] 生态环境部. 水质 石油类的测定 紫外分光光度法: HJ 970—2018[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2018.
- [19] 生态环境部. 土壤 石油类的测定 红外分光光度法: HJ 1051—2019[S]. 北京: 中国环境科学出版社. 2019.
- [20] 中国人民共和国农业部. 土壤检测 第 6 部分: 土壤有机 质的测定: NY/T 1121.6—2006[S]. 北京: 中国标准出版 社 2006
- [21] Wang L, Wu H H, Deng D Y. Role of surfactants in accelerating or retarding persulfate decomposition[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123303.
- [22] House D A. Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate[J]. Chemical Reviews, 1962, 62(3): 185–203.
- [23] Yan N, Zhong H, Brusseau M L. The natural activation ability of subsurface media to promote *in situ* chemical oxidation of 1, 4-dioxane[J]. Water Research, 2019, 149: 386–393.
- [24] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13): 3705–3712.
- [25] Paria S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 138(1): 24–58.
- [26] Zhang W H, Lo I M C. Chemical-enhanced washing for remediation of soils contaminated with marine diesel fuel in the presence/absence of Pb[J]. Journal of Environmental Engineering, 2007, 133(5): 548–555.
- [27] Cheng M, Zeng G M, Huang D L, et al. Advantages and challenges of Tween 80 surfactant-enhanced technologies for the remediation of soils contaminated with hydrophobic organic compounds[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314: 98–113.
- [28] 黄昭露. 表面活性剂清洗柴油污染土壤的增效机制及二次污染阻控研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.
- [29] García-Cervilla R, Santos A, Romero A, et al. Compatibility of nonionic and anionic surfactants with persulfate activated by alkali in the abatement of chlorinated organic compounds in aqueous phase[J]. Science of the Total Environment, 2021, 751: 141782.