

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017101301

李看看, 吴娟, 马东, 等. 表面活性剂对土壤中多环芳烃(PAHs)纵向迁移的影响[J]. 环境化学, 2018, 37(7): 1545-1553.
LI Kankan, WU Juan, MA Dong, et al. Effects of surfactant on longitudinal migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(7): 1545-1553.

表面活性剂对土壤中多环芳烃(PAHs)纵向迁移的影响*

李看看¹ 吴娟^{1,2**} 马东^{1,2} 柴超^{1,2} 曾路生^{1,2}

(1. 青岛农业大学资源与环境学院, 青岛, 266019; 2. 青岛市农村环境工程研究中心, 青岛, 266019)

摘 要 选取山东省分布较广的 3 种类型土壤(潮土、褐土和棕壤)为研究对象, 采用室内土柱淋滤实验, 模拟多环芳烃(PAHs)在土壤中纵向迁移的过程. 选用生物表面活性剂鼠李糖脂和非离子表面活性剂 TX-100 分别对 3 种土壤进行淋滤实验, 分析淋滤后较清洁土层 PAHs 的含量和组成. 结果表明, 3 种类型土壤中, 潮土最有利于土壤中 PAHs 的纵向迁移, 褐土和棕壤无显著差异($P>0.05$); 不同淋滤处理下, PAHs 均主要富集在土柱表层, 占 39.00%—60.00%; 有无表面活性剂的添加, 低环 PAHs 均较易向下迁移, 在污染土壤中的残留率为 14.33%—38.52%; 不添加表面活性剂条件下高环 PAHs 在污染土中残留率较高, 为 79.67%—92.47%, 在鼠李糖脂 3 倍(3 CMC)和 TX-100 2 倍(2 CMC)临界胶束浓度条件下淋滤效果有明显提高, 污染土中高环 PAHs 残留率与去离子水淋滤时相比降低 28.95%—35.31%; 相同临界胶束浓度下, TX-100 处理后 PAHs 淋滤率高于鼠李糖脂, 淋滤效果更好.

关键词 多环芳烃(PAHs), 淋滤, 纵向迁移, 土壤类型, 表面活性剂.

Effects of surfactant on longitudinal migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil

LI Kankan¹ WU Juan^{1,2**} MA Dong^{1,2} CHAI Chao^{1,2} ZENG Lusheng^{1,2}

(1. College of Resource and Environments, Qingdao Agricultural University, Qingdao, 266109, China;
2. Qingdao Engineering Research Center for Rural Environment, Qingdao, 266109, China)

Abstract: Three types of typical soils (fluvo-aquic soil, cinnamon soil and brown soil) in Shandong province of China were selected to simulate the longitudinal migration process of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils by indoor soil column leaching experiments. Biosurfactants rhamnolipid and nonionic surfactant TX-100 were used in the soil leaching experiment, and the content and composition of PAHs were analyzed after leaching. The results showed that fluvo-aquic soil was the most favorable for the longitudinal migration of PAHs among the three soils, while there was no significant difference between cinnamon soil and brown soil ($P>0.05$). PAHs were mainly enriched in the surface layer of the soil column, accounting for 39.00%—60.00% under different leaching treatments. The presence of surfactants did not affect the favorable downward migration of low-ring PAHs, and the residual rate in the soil was 14.33%—38.52%; Without any surfactant, the residual rate of the high-ring PAHs in the soil was high, ranging between 79.67%—92.47%. The longitudinal migration ability of the high-ring PAHs was enhanced at 3 times critical micelle

2017 年 10 月 17 日收稿(Received: October 17, 2017).

* 公益性行业(农业)科研专项经费项目(201503107)资助.

Supported by the Special Fund for Agroscientific Research in the Public Interest (201503107).

** 通讯联系人, E-mail: wujuan410@163.com

Corresponding author, E-mail: wujuan410@163.com

concentration (3 CMC) of rhamnolipids and 2 CMC of TX-100. The residue rate of the high-ring PAHs in the soil was 28.95%—35.31% lower than that of deionized water leaching. At the same critical micelle concentration, the leaching rate of PAHs by TX-100 treatment was higher than that of rhamnolipid, indicating a better leaching effect of TX-100.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, leaching, longitudinal migration, soil type, surfactant.

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是环境中广泛存在的持久性有机污染物之一,具有潜在的致癌、致畸和基因毒性^[1],对环境产生严重的影响,美国环保署在 1976 年提出的 129 种“优先污染物”黑名单中,就纳入了 16 种 PAHs^[2].

土壤是 PAHs 等有机污染物的重要储蓄库^[3-4].研究表明 PAHs 进入土壤后可通过扩散和迁移等过程降低其浓度,PAHs 在土壤中的迁移转化行为决定了其最终归趋^[5-7].PAHs 进入土壤后可被土壤吸附,土壤在接纳 PAHs 的同时,农业活动过程中使用的某些化学物质(如表面活性剂)能够随着各种迁移活动进入土壤环境,成为影响土壤中有机污染物迁移扩散、生物积累及生物毒性的重要因素^[8].

研究发现,表面活性剂能够影响 PAHs 在土壤中的迁移行为,其影响程度与表面活性剂种类、浓度和 PAHs 自身性质有关^[9-11].目前有关表面活性剂对 PAHs 等有机污染物在土壤中迁移行为的影响已开展了部分研究,但大部分多集中在表面活性剂对土壤中某种或某几种 PAHs 纵向迁移行为的影响,且对比不同类型表面活性剂对土壤中 PAHs 纵向迁移影响效果的研究更为少见.

潮土、褐土和棕壤是山东省分布较广的 3 种类型土壤,鉴于 PAHs 在土壤环境中的广泛存在性,明确土壤环境中 PAHs 的纵向迁移行为,对控制和治理 PAHs 污染的土壤具有重要的意义.因此,本实验采用室内土柱淋滤实验,模拟油污染土壤中 PAHs 纵向迁移的过程,选用生物和非离子表面活性剂,研究其对不同类型土壤中 16 种 PAHs 的淋滤效果,为探究土壤中 PAHs 的环境行为提供理论依据和参考.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 实验材料

供试土壤均取自大田土壤表层(0—20 cm),潮土、褐土和棕壤分别取自青岛市大沽河、青岛市莱西市院上镇和青岛市城阳区毛公山周边农田土壤.剔除土壤样品中石块和动植物残渣,风干后过 2 mm 筛.3 种类型土壤中 Σ_{16} PAHs 含量相对较低(156.33—179.13 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$),视为较清洁土.供试土壤理化性质的测定参考文献[12],结果见表 1.

表 1 供试土壤理化性质
Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested soils

土壤类型 Soil type	有机质 Organic matter/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	碱解氮 Available N/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	速效磷 Available P/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	速效钾 Available K/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	含水率 Moisture content/%	pH
潮土 Fluvo-aquic soil	8.83	199.00	29.45	96.80	3.77	6.10
褐土 Cinnamon soil	17.66	115.83	9.42	71.2	3.65	7.35
棕壤 Brown soil	17.48	93.43	63.17	98.6	2.30	8.23

PAHs 污染土的制备:取适量柴油溶液分别均匀洒于一定量的潮土、褐土和棕壤样品中,加入一定量较清洁土混匀,室内避光自然风干 2 周,使土壤 Σ_{16} PAHs 含量达 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,污染前后土壤 16 种 PAHs 含量见表 2.

1.2 实验方法

淋滤实验装置参考文献[13],采用 10 cm i.d. $\times$ 40 cm 铁柱进行淋滤实验,铁柱底部加两片有孔铁片后覆 1 张滤纸,150 g 石英砂均匀铺在滤纸上,缓慢加入 20 cm (约 1 kg)较清洁土,分 4 层(自上而下分别为第 1 层、第 2 层、第 3 层和第 4 层),每层之间覆 1 张滤纸,为使土柱均匀,木棒压实.加入 600 mL

去离子水以平衡土柱.在较清洁土上方加入 3 cm (约 150 g) 污染土,压实,覆 1 张滤纸,并在上层覆 2 cm (约 100 g) 较清洁土以防止污染土中 PAHs 挥发损失.

表 2 原土和经柴油污染后的土壤中 PAHs 的含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 2 Contents of PAHs in soil before and after pollutly by diesel oil($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

PAHs	原土 Original soil			污染土 Contaminated soil		
	潮土	褐土	棕壤	潮土	褐土	棕壤
	Fluvo-aquic soil	Cinnamon soil	Brown soil	Fluvo-aquic soil	Cinnamon soil	Brown soil
萘(NAP)	14.67	10.23	ND	82.60	90.73	89.93
苊烯(ACY)	ND	3.43	ND	76.23	81.60	82.08
苊(ACE)	16.37	8.27	ND	53.20	61.62	46.48
芴(FLU)	ND	9.03	14.07	44.62	30.97	41.03
菲(PHE)	101.00	82.13	107.67	428.22	372.57	347.70
蒽(ANT)	16.70	17.17	5.37	49.60	49.15	33.10
荧蒽(FLA)	7.37	16.80	7.80	34.52	19.28	27.63
芘(PYR)	3.13	5.10	ND	86.32	79.40	81.23
苯并(a)蒽(BaA)	ND	ND	ND	21.23	26.75	19.87
屈(CHR)	ND	ND	7.70	22.85	31.68	26.73
苯并(b)荧蒽(BbF)	ND	2.47	ND	19.37	24.57	31.60
苯并(k)荧蒽(BkF)	4.27	3.63	ND	15.48	17.12	13.88
苯并(a)芘(BaP)	15.00	20.40	1.10	56.00	77.40	41.10
二苯并(a,h)蒽(DBA)	2.10	ND	3.43	12.27	17.73	17.68
苯并(ghi)芘(BP)	ND	10.70	9.20	51.15	62.40	68.48
茚并(1,2,3-cd)芘(InP)	ND	ND	ND	28.07	43.85	30.93
$\Sigma 16\text{PAHs}/(\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})$	165.94	179.13	156.33	1081.72	1086.82	999.48

选择生物表面活性剂鼠李糖脂和非离子表面活性剂曲拉通 X-100(TX-100),对 3 种不同类型的土壤进行淋滤实验.空白处理用去离子水分别对潮土、褐土和棕壤进行淋滤(编号 C control、H control 和 Z control);设置 1 CMC、2 CMC 和 3 CMC 浓度的鼠李糖脂和 TX-100 分别对潮土、褐土和棕壤进行淋滤(分别编号 RB-C1、RB-C2、RB-C3、RB-H1、RB-H2、RB-H3、RB-Z1、RB-Z2 和 RB-Z3;TX-C1、TX-C2、TX-C3、TX-H1、TX-H2、TX-H3、TX-Z1、TX-Z2 和 TX-Z3).用 2 L 对应配制好的溶液进行淋滤实验,并控制淋滤速率为 $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,淋滤过程中防止土柱上方土壤干结、暴露于空气.淋滤结束后,静置约 12 h 以降低土柱水分,待土柱成型,将污染土及较清洁土自上而下分层取出,冷冻干燥后过 2 mm 筛.每个处理分别设置 3 个重复.

1.3 PAHs 的提取和测定

PAHs 提取和净化方法参考文献[14].16 种 PAHs 的分离检测采用高效液相色谱紫外/荧光检测器串联(HPLC/UV-FLD)方法,除 ACY 外的 15 种 PAH 均采用荧光检测器.色谱柱直径为 $5\text{ }\mu\text{m}$,流动相为甲醇-水,流速 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,柱温 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,进样量 $20\text{ }\mu\text{L}$.

1.4 质量保证和控制

每分析 10 个样品同时做空白、加标、加标平行样品和样品平行样.空白中无目标化合物的检出,检测限为 $0.09(\text{BaP})\text{—}2.26(\text{ACY})\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.该方法除萘回收率较低外(平均值为 54%),其它 PAHs 的回收率介于 83%—124%之间,且平行样品的相对标准偏差均小于 11%.

1.5 数据处理

实验数据采用 Microsoft Excel 2003 和 SPSS 19.0 统计分析软件进行处理,作图采用 Origin 8.6.淋滤率的计算参考文献[15].

淋滤率计算公式:淋滤率($\%$)= $[(m_0-m_1-m_2)/m_0]\times 100$,其中, m_0 :淋滤前污染土中 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ 含量(μg); m_1 :淋滤后污染土中 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ 含量(μg); m_2 :淋滤后清洁土中 $\Sigma_{16}\text{PAHs}$ 含量(μg).

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 淋滤后污染土中 PAHs 的含量与组成

淋滤后污染土中 PAHs 的含量见表 3.由表 3 可知,3 种类型土壤经不同条件淋滤后,污染土 PAHs 含量均降低.对于潮土,在无表面活性剂(去离子水)的条件下,淋滤后残留在污染土中 Σ_{16} PAHs 的含量是淋滤前 Σ_{16} PAHs 含量的 48.28%.鼠李糖脂浓度为 1 CMC 时,淋滤后 Σ_{16} PAHs 含量与无表面活性剂处理无显著差异($P>0.05$);鼠李糖脂浓度为 2 CMC 和 3 CMC 时,淋滤后污染土中 Σ_{16} PAHs 的含量分别下降到淋滤前的 37.53%和 31.11%,说明在生物表面活性剂(鼠李糖脂)条件下,其临界胶束浓度越高,淋滤后污染土中 PAHs 含量越低,对土壤中 PAHs 纵向迁移的促进效果越好.当 TX-100 浓度为 1 CMC 时,淋滤后污染土中 Σ_{16} PAHs 的含量为淋滤前 Σ_{16} PAHs 含量的 36.58%,与无表面活性剂处理差异显著($P<0.05$);TX-100 浓度为 2 CMC 和 3 CMC 时,淋滤后污染土中 Σ_{16} PAHs 的含量分别下降到淋滤前的 28.19%和 29.75%,含量显著降低($P<0.05$),但 TX-100 为 2 CMC 和 3 CMC 时无显著差异($P>0.05$),说明 TX-100 浓度为 2 CMC 时淋滤效果已较好,再提高其临界胶束浓度无明显促进效果.

表 3 淋滤前后污染土中 PAHs 的含量($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Table 3 Contents of PAHs in the polluted soil before and after leaching($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

土壤类型 Soil types	PAHs 环数 Ring of PAHs	淋滤前 Before leaching	淋滤后 After leaching						
			去离子水	鼠李糖脂			TX-100		
				1 CMC	2 CMC	3 CMC	1 CMC	2 CMC	3 CMC
潮土	2—3 环	734.47	250.83	239.00	185.00	150.94	188.00	133.00	140.24
	4 环	164.92	122.96	116.75	94.37	74.58	86.75	73.37	76.58
	5 环	103.12	82.16	72.28	68.02	59.46	66.28	53.02	57.46
	6 环	79.22	66.33	64.69	58.56	51.56	54.69	45.56	47.56
	Σ ₁₆ PAHs	1081.73	522.28	492.72	405.95	336.54	395.72	304.94	321.84
褐土	2—3 环	686.63	263.29	238.07	192.33	173.77	192.07	161.33	168.77
	4 环	157.12	132.37	124.22	101.15	91.42	105.22	79.15	83.10
	5 环	136.82	119.09	110.00	96.22	87.70	95.00	79.22	82.70
	6 环	106.25	98.25	93.95	82.13	73.23	79.95	68.13	69.23
	Σ ₁₆ PAHs	1086.82	613.00	566.24	471.83	426.12	472.24	387.83	403.80
棕壤	2—3 环	640.33	242.25	233.10	180.15	150.00	122.10	135.15	145.24
	4 环	155.47	130.55	117.65	90.08	71.75	90.65	66.08	71.40
	5 环	104.27	91.28	84.88	70.38	62.15	75.88	58.38	61.00
	6 环	99.42	91.64	89.93	74.32	68.03	81.93	65.32	66.06
	Σ ₁₆ PAHs	999.49	555.72	525.56	414.93	351.93	370.56	324.93	343.69

褐土和棕壤污染土中 Σ_{16} PAHs 的含量随表面活性剂浓度的变化与潮土有相似规律.去离子水条件下,褐土和棕壤淋滤后残留在污染土中 Σ_{16} PAHs 的含量分别是淋滤前 PAHs 总含量的 56.40%和 55.60%,高于潮土污染土中 Σ_{16} PAHs 的残留.研究表明 PAHs 在土壤中的滞留通常认为是由于其分配进入土壤颗粒有机质中或土壤微孔隙分子中,因此土壤有机质影响了 PAHs 的归宿:有机质含量高的土壤对 PAHs 的吸附量和吸附强度均较高,从而降低了 PAHs 的移动性^[16].褐土和棕壤有机质含量相近,均高于潮土,对土壤 PAHs 的吸附能力较潮土强,PAHs 在土壤中的纵向迁移能力较潮土弱.土壤 pH 值是影响土壤 PAHs 纵向迁移行为的另一重要因素,康耘等^[17]研究发现 2 环的萘在 pH 值升高和降低的情况下均可较明显地促进其迁移能力,3 环的 PAHs 受 pH 值影响在总体表现为碱性条件促进其纵向迁移能力,而 pH 值降低(酸性条件)对其淋溶的促进作用并不明显,4、5、6 环的高环 PAHs 无一例外表现出 pH 值的增加或降低均可促进其纵向迁移能力,且在酸性土壤中高环 PAHs 的纵向迁移能力增强更为明显.潮土较褐土和棕壤有机质含量低,含水率高,pH 值低,多种因素的交互作用可能是造成土壤中 PAHs 纵向迁移能力差异的原因.相同处理下,褐土和棕壤污染土中残留 Σ_{16} PAHs 的含量无显著差异

($P>0.05$),占污染土淋滤前的比例均高于潮土,说明潮土较褐土和棕壤更有利于 PAHs 在土壤中的纵向迁移.孙玉川等^[18]研究发现,土壤中有有机污染物的提取受土壤类型的影响,且污染物的提取、截留受粗孔介质生物活性和可提取性的影响.

对于 PAHs 单体,3 种土壤淋滤后污染土中萘和菲的含量显著降低($P<0.05$).褐土和棕壤经淋滤后荧蒽含量的降低较潮土显著($P<0.05$),潮土经淋滤后苯并(ghi)芘和茚并(123-cd)芘含量的降低较褐土和棕壤显著($P<0.05$).总体而言,对于 3 种类型的土壤,均为环数小的单体较环数大的单体易于向土壤深部迁移.

不同环数 PAHs 淋滤后在污染土中的残留率如图 1 所示.对于潮土,2—3 环 PAHs 淋滤后在污染土中的残留率显著降低($P<0.05$),为淋滤前的 14.33%—34.54%,4 环 PAHs 为淋滤前的 44.49%—74.56%,5—6 环 PAHs 淋滤后的残留率显著高于 2—3 环 PAHs ($P<0.05$),为淋滤前的 51.54%—83.73%;鼠李糖脂为 1 CMC 时,5 环和 6 环 PAHs 的残留率分别为 70.10%和 81.66%,鼠李糖脂为 3 CMC 时,5 环和 6 环 PAHs 的残留率分别为 57.67%和 65.09%,比去离子水淋滤效果(79.67%和 83.73%)显著增强($P<0.05$),说明高环 PAHs 的纵向迁移效果相对较差,但鼠李糖脂 3 CMC 浓度下仍可有效促进其在土壤中的纵向迁移;TX-100 为 1 CMC 时 5 环和 6 环 PAHs 的残留率分别为 64.28%和 69.04%,与鼠李糖脂 1 CMC 时相比残留率显著降低($P<0.05$).当 TX-100 为 2 CMC 时,5 环和 6 环 PAHs 的残留率分别为 51.54%和 57.51%,低于 3 CMC 浓度时 5 环和 6 环的残留率(55.73%和 60.04%),相同临界胶束浓度的鼠李糖脂和 TX-100, TX-100 淋滤处理后土壤中的 PAHs 的残留率较低,对 PAHs 纵向迁移促进效果更为明显.有机污染物的迁移除与表面活性剂有关外,还与有机物自身的性质有关.陈静等^[19]研究发现,表面活性剂对土壤中 PAHs 的淋滤率与其辛醇—水分配系数(K_{ow})呈负相关,高环的 PAHs 难以从土壤中脱附和迁移.

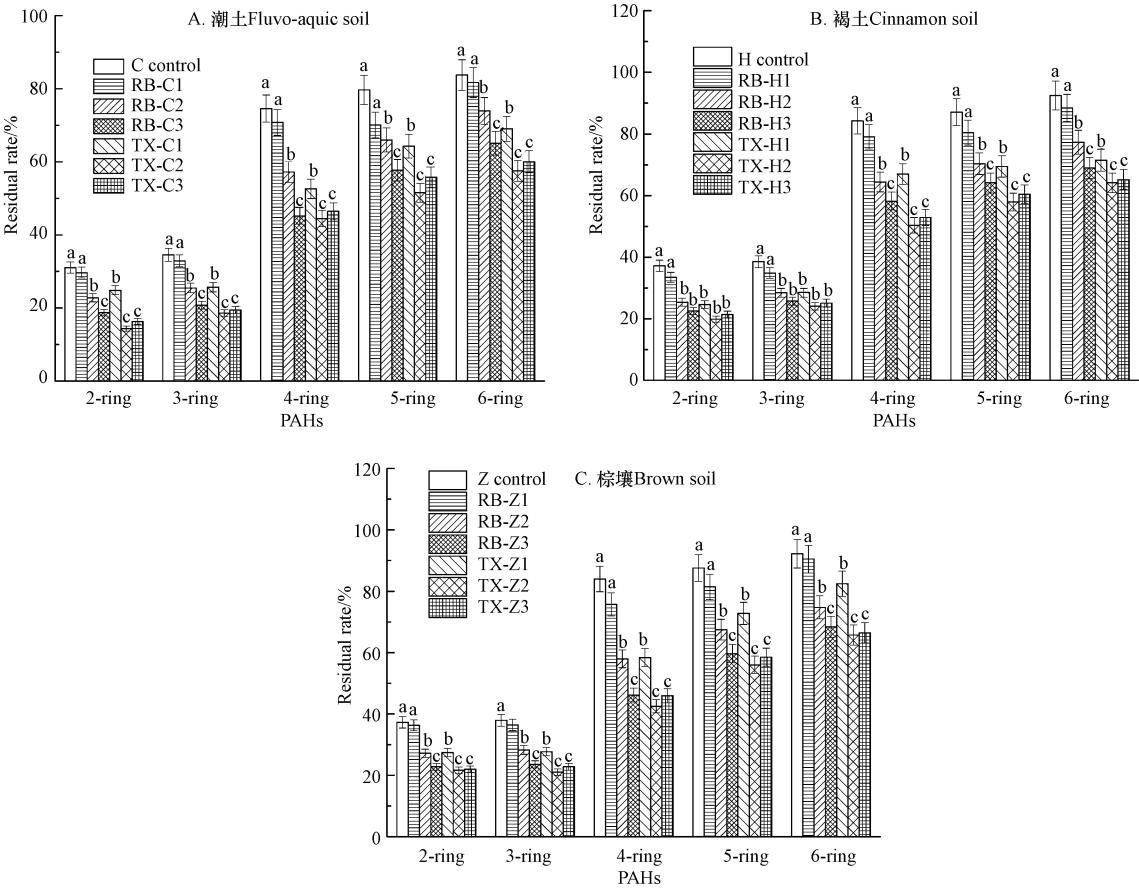


图1 淋滤后 PAHs 在污染土中的残留率

(注:对不同淋滤处理后污染土中相同环数 PAHs 的残留率进行方差分析,字母相同表示差异不显著,字母不同表示差异显著)

Fig.1 Residual rate of PAHs in the polluted soil after leaching

对于褐土和棕壤,去离子水条件下 2—3 环 PAHs 淋滤后在污染土中的残留率与潮土无显著差异 ($P>0.05$), 4—6 环 PAHs 残留率显著高于潮土 ($P<0.05$). 康耘等^[20] 研究发现, 改变土壤 pH 值可影响 PAHs 的纵向迁移行为, pH 值增加更能增强低环 PAHs 的迁移淋滤能力, pH 值降低则更能促进高环 PAHs 从土壤表层向深部迅速迁移. 潮土 pH 值较褐土和棕壤低, 可能是导致潮土中高环迁移能力较高的主要原因. 褐土和棕壤中 PAHs 的残留率随表面活性剂变化规律与潮土类似, 总体上低环 PAHs 有无表面活性剂均较易往下迁移, 在污染土中残留率为 14.33%—38.52%, 高环 PAHs 的迁移能力相对较差, 无表面活性剂时在污染土中的残留率为 79.67%—92.47%, 高环 PAHs 在鼠李糖脂 3 CMC 和 TX-100 2 CMC 时淋滤效果有明显提高, 污染土中高环 PAHs 残留率与去离子水淋滤时相比降低 28.95%—35.31%. 在相同表面活性剂条件下, 3 种污染土壤中残留率也存在一定的差异, 褐土和棕壤之间差异较小, 两种土壤中 PAHs 的残留率均高于潮土.

2.2 表面活性剂对较清洁土层中 PAHs 纵向迁移的影响

淋滤后较清洁土中 Σ_{16} PAHs 含量分布见图 2. 总体上, 3 种土壤较清洁土中 Σ_{16} PAHs 的含量均随土层深度的增加而降低, 第 1 层 Σ_{16} PAHs 含量占土柱 PAHs 总含量的比例最高 (39.00%—60.00%). 对于潮土, 鼠李糖脂浓度分别为 1 CMC、2 CMC 和 3 CMC 时, 淋滤后较清洁土柱中 Σ_{16} PAHs 含量分别是去离子水淋滤时的 89%、57.20% 和 41.50%. TX-100 分别为 1 CMC、2 CMC 和 3 CMC 时, 淋滤后较清洁土柱中 Σ_{16} PAHs 含量分别是去离子水淋滤时的 62.54%、37.46% 和 41.07%. 说明鼠李糖脂浓度越高, 对 PAHs 的纵向迁移促进效果越好, TX-100 在 2 CMC 时淋滤效果已较好. 对于褐土和棕壤, 去离子水条件下较清洁土层 PAHs 含量显著高于潮土 ($P<0.05$), 鼠李糖脂浓度分别为 1 CMC 和 2 CMC 时, 3 种类型较清洁土中 PAHs 含量无显著差异 ($P>0.05$), 鼠李糖脂浓度为 3 CMC 时潮土较清洁土中 PAHs 含量显著低于褐土和棕壤 ($P<0.05$). TX-100 分别为 1 CMC、2 CMC 和 3 CMC 时, 潮土较清洁土中 PAHs 含量显著低于褐土和棕壤 ($P<0.05$), 褐土和棕壤较清洁土中无显著差异 ($P>0.05$).

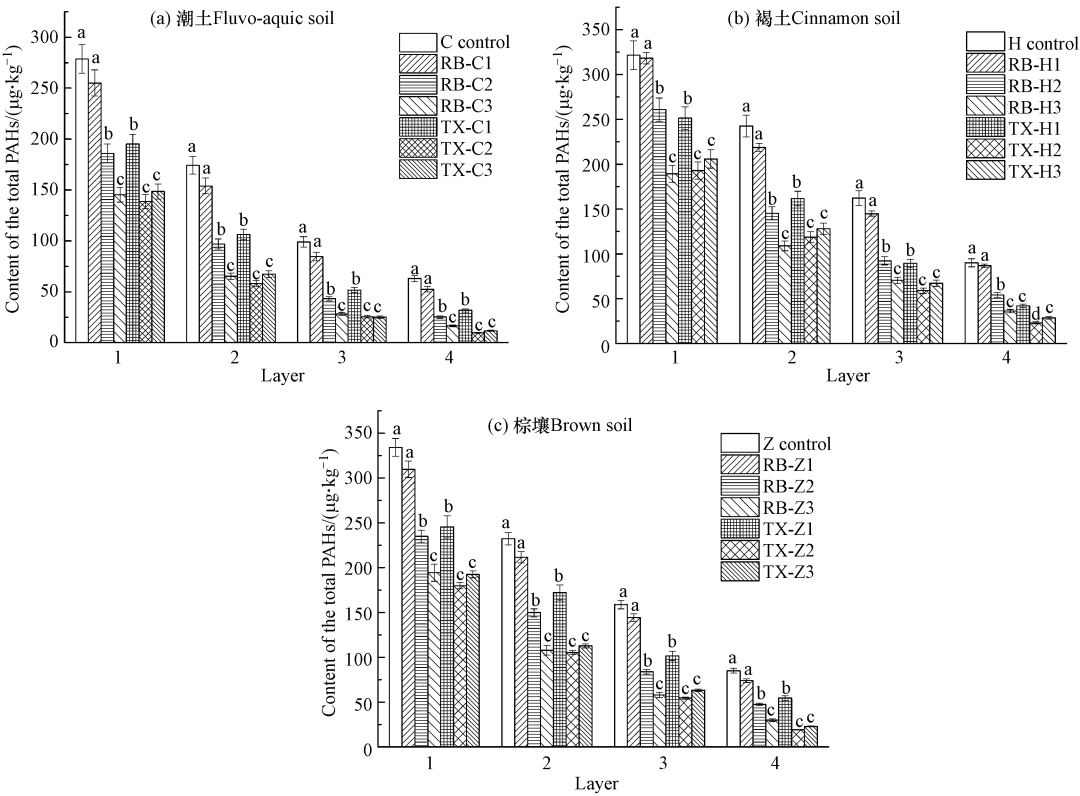


图 2 不同淋滤处理后较清洁土中 PAHs 的总含量

(注: 对不同淋滤处理后较清洁土层中相同层数的含量进行方差分析, 字母相同表示差异不显著, 字母不同表示差异显著)

Fig.2 Total PAHs contents in the cleaned soil under different treatment

淋滤后较清洁土层中 PAHs 单体分布存在差异.对于潮土,淋滤后较清洁土中萘和菲在土壤中的含量显著降低,淋滤效果较好,苯并(a)芘和苯并(ghi)花的淋滤效果较差,含量变化较小.对于褐土和棕壤,淋滤后较清洁土中萘、芴和蒽的含量降低较明显,二苯并(a,h)蒽和茚并(123-cd)芘含量变化较小.总体上,3 种土壤淋滤后较清洁土中 2—3 环 PAHs 含量降低较为明显,5—6 环含量变化相对较小.大量研究表明^[21-23],加入土壤中的 PAHs 经长时间的老化后不易被溶剂完全抽提,随老化时间、分子量和 K_{ow} 的增加 PAHs 的不可抽提性增加,这可导致 5 环以上的 PAHs 未检出或含量极低.在生物表面活性剂(鼠李糖脂)和非离子表面活性剂(TX-100)存在的条件下较清洁土中不同环数 PAHs 的含量与去离子水淋滤时相比降低了 56.60%—92.84%,说明两种表面活性剂均可有效促进 PAHs 的纵向迁移.

2.3 表面活性剂对 PAHs 淋滤率的影响

表面活性剂对 PAHs 淋滤率的影响见图 3.对于潮土,去离子水条件下 PAHs 淋滤率为 37.51%,鼠李糖脂为 1 CMC、2 CMC 和 3 CMC 时,PAHs 淋滤率分别为 41.83%、54.35%和 62.99%,PAHs 的淋滤率随鼠李糖脂临界胶束浓度的升高而增大;TX-100 为 1 CMC、2 CMC 和 3 CMC 时,PAHs 淋滤率分别为 54.53%、66.49%和 64.61%,在 TX-100 为 2 CMC 时 PAHs 淋滤率已较高.对于褐土和棕壤,去离子水条件下 PAHs 淋滤率显著低于潮土($P<0.05$),分别为 24.82%和 24.13%,褐土和棕壤相对潮土有机质含量高,有机质会强烈吸附土壤中 PAHs 变成吸附态,还有一部分可形成结合残留态,难以被生物利用.潮土 pH 值较褐土和棕壤低,pH 降低能促进高环 PAHs 向土壤深部迁移.去离子水条件下潮土淋滤率显著高于褐土和棕壤($P<0.05$),造成这种差异的原因可能是土壤 pH 和有机质含量多种因素的交互影响.鼠李糖脂和 TX-100 处理下,褐土和棕壤 PAHs 淋滤率无显著差异($P>0.05$),但均低于潮土 PAHs 淋滤率.总体来说,相同临界胶束浓度下,TX-100 对土壤中 PAHs 的淋滤率高于鼠李糖脂的处理,说明 TX-100 更有利于 PAHs 的纵向迁移.吸附作用是影响土壤中 PAHs 归宿的重要化学过程,土壤中有机的数量和质量直接影响 PAHs 在土壤中的吸附能力.表面活性剂处理的土壤能使吸附到环境介质中的 PAHs 发生重新分配,改变 PAHs 的迁移行为.朱利中等^[24]研究表明在加入表面活性剂以后,吸附到土壤有机质中的 PAH 会再迁移至土壤中.表面活性剂通过形成胶束使有机污染物进入胶束内部,或通过疏水作用使土壤中有有机污染物吸附在胶束的疏水基上,进而有机污染物从土壤中脱附,同时,表面活性剂能够降低土壤水的表面张力,增加有机污染物的溶解性,增大有机污染物的淋溶性和迁移^[15].土壤中 PAHs 同时受到有机质和表面活性剂的吸附作用时,表面活性剂的竞争优势较有机质明显,因而导致表面活性剂的添加对不同类土壤中 PAHs 纵向迁移行为的影响较大.

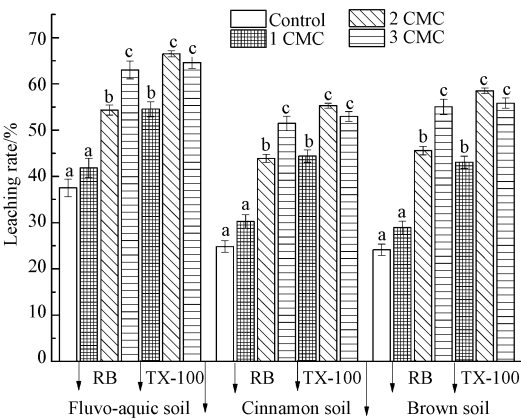


图3 不同表面活性剂时 PAHs 的淋滤率
(注:对不同淋滤处理后土柱中 PAHs 的淋滤率进行方差分析,字母相同表示差异不显著,字母不同表示差异显著)

Fig.3 Leaching rate of total PAHs with different leaching surfactants

土壤中有机污染物的迁移主要受吸附和脱附作用的影响^[25-27].表面活性剂加入土壤可降低土-水界面张力,增加有机污染物的溶解性,从而有助于有机污染物从土壤颗粒上解吸,并溶解于表面活性剂胶束溶液,增大有机污染物的淋溶性和迁移.研究发现,表面活性剂对 PAHs、PCBs、氯苯等有机物均有增溶作用,其作用强弱与表面活性剂的浓度有关^[28-30].本研究中,生物表面活性剂(鼠李糖脂)临界胶束浓度

越高,对土壤中 PAHs 纵向迁移的促进效果越好.鼠李糖脂浓度为 1 CMC 时,与去离子水条件下促 PAHs 迁移效果无显著差异,当鼠李糖脂高于 1 CMC 时,其对土壤中 PAHs 纵向迁移促进效果逐渐增强,可能是因为低浓度(1 CMC)下的鼠李糖脂被土壤有机质吸附,从而鼠李糖脂的活性降低,无法明显体现出它的增溶作用,这与 Gamedonger 等^[31]的研究结果相一致.

3 结论(Conclusion)

(1)不同淋滤条件下, Σ_{16} PAHs 主要富集在土柱表层,且在较清洁土柱中的含量随土层深度的增加而降低.低环 PAHs 在有无表面活性剂时均可较易向下迁移,而高环 PAHs 在去离子水淋滤时较难迁移,但在鼠李糖脂(3 CMC)和 TX-100(2 CMC)下可有效促进其纵向迁移.

(2)生物表面活性剂(鼠李糖脂)处理下,临界胶束浓度越高,对 PAHs 在土壤中纵向迁移的促进效果越好;非离子表面活性剂(TX-100)处理下,对于 3 种不同类型土壤来说,在 2 CMC 浓度时 PAHs 在土壤中的纵向迁移促进效果已较为明显,再提高其临界胶束浓度无明显促进效果;TX-100 较鼠李糖脂对 PAHs 在土壤中纵向迁移的促进效果好.

(3)土壤中 PAHs 的迁移活动受土壤类型的影响,潮土最有利于土壤中 PAHs 的纵向迁移,3 种类型土壤中 PAHs 的迁移规律类似.

参考文献(References)

- [1] WU J, LI K K, MA D, et al. Contamination, source identification, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils around a typical coking plant in Shandong, China[J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2018, 24(1): 225-241. <http://dx.doi.org/10.1080/10807039.2017.1377595>
- [2] 葛蔚,程琪琪,柴超,等.山东省农田土壤多环芳烃的污染特征及源解析[J].环境科学,2017,38(4): 1587-1596.
GE W, CHENG Q Q, CHAI C, et al. Pollution characteristics and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils from Shandong[J]. Environmental Science, 2017, 38(4): 1587-1596(in Chinese).
- [3] WILD S R, JONES K C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget[J]. Environmental Pollution, 1995, 88(1): 91-108.
- [4] LI K K, MA D, WU J, et al. Distribution of phthalate esters in agricultural soil with plastic film mulching in Shandong Peninsula, East China[J]. Chemosphere, 2016, 164: 314-321.
- [5] LONG Z, HONG H, SHANGGUAN Y, et al. Occurrence, sources, and potential human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of the coal production area surrounding Xinzhou, China[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2014, 108: 120-128.
- [6] XIAO R, BAI J, WANG J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wetland soils under different land uses in a coastal estuary: Toxic levels, sources and relationships with soil organic matter and water-stable aggregates[J]. Chemosphere, 2014, 110: 8-16.
- [7] 王春辉,吴绍华,周生路,等.典型土壤持久性有机污染物空间分布特征及环境行为研究进展[J].环境化学,2014,33(11): 1828-1840.
WANG C H, WU S H, ZHOU S L. A review on spatial distribution and environmental behavior of typical persistent organic pollutants in soil[J]. Environmental Chemistry. 2014, 33(11): 1828-1840(in Chinese).
- [8] 刘婕丝,刘红玉,曾光明,等.表面活性剂对二噁磷在不同土壤中吸附迁移的影响[J].环境科学学报,2009,29(10): 2118-2125.
LIU J S, LIU H Y, ZENG G M, et al. Effects of surfactants on the behavior of diazinon in different soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(10): 2118-2125(in Chinese).
- [9] ANSARI W H, FATMA N, PANDA M. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by novel biodegradable cationic gemini surfactant ethane-1, 2-diylbis (N,N-dimethyl-N-hexadecyl ammoniumacetoxo) dichloride and its binary mixtures with conventional surfactants[J]. Soft Matter, 2013, 9(5): 1478-1487.
- [10] 陈静,胡俊栋,王学军,等.表面活性剂对采油区土壤装填土柱中 PAHs 迁移渗透的影响[J].环境化学,2005,24(1): 12-16.
CHEN J, HU J D, WANG X J. Influences of surfactant on the transport of PAHs in oil-contaminated soil columns[J]. Environmental Chemistry, 2005, 24(1): 12-16(in Chinese).
- [11] WESTC C, HAIWELL J H. Surfactant and subsurface remediation[J]. Environmental Science and Technology, 1992, 26(12): 2324-2330.
- [12] 王德,傅伯杰,陈利顶,等.不同土地利用类型下土壤粒径分形分析-以黄土丘陵沟壑区为例[J].生态学报,2007,27(7): 3081-3089.
WANG D, FU B J, CHEN L D, et al. Fractal analysis on soil particle size distributions under different land use types: A case study in the

- loess hilly areas of the Loess Plateau, China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2007, 27 (7): 3081-3089(in Chinese).
- [13] 何奉朋, 张枝焕, 汪淑洁. 多环芳烃在土壤剖面中迁移行为的土柱淋滤模拟研究[J]. *环境科学学报*, 2009, 29(5): 988-996.
HE F P, ZHANG Z H, WANG S J. Modeling vertical migration characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil columns by leaching [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(5): 988-996(in Chinese).
- [14] CHAI C, CHENG Q, WU J, et al. Contamination, source identification, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soils of vegetable greenhouses in Shandong, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 142: 181-188.
- [15] 程洪珍, 葛蔚, 史衍玺, 等. 表面活性剂淋滤对土壤中邻苯二甲酸酯纵向迁移的影响[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(8): 1673-1691.
CHENG H Z, GE W, SHI Y X, et al. Effects of leaching by surfactants on longitudinal migration of phthalic acid esters in soils[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(8): 1673-1691(in Chinese).
- [16] DROLET C, BANTON O, LAFRANCE P, et al. Assessing the fate of polycyclic aromatic hydrocarbons from oily waste land spreading by modeling[J]. *Civil Engineering*, 1996, 23(1): 211-217.
- [17] 康耘, 葛晓立. 土壤 pH 值对土壤多环芳烃纵向迁移影响的模拟实验研究[J]. *岩矿测试*, 2010, 2(1): 123-126.
KANG Y, GE X L. Simulation experiments on influences of pH level on the vertical migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology Rock and Mineral Analysis*, 2010, 2(1): 123-126 (in Chinese).
- [18] 孙玉川. 有机氯农药和多环芳烃在表层岩溶系统中的迁移、转化特征研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
SUN Y C. Study on migration and transformation characteristics of OCPs and PAHs in epikarst system [D]. Chongqing: Southwest University, 2012 (in Chinese).
- [19] 陈静, 王学军, 胡俊栋, 等. 表面活性剂对人工污染土壤装填土柱中 PAHs 迁移渗透的影响[J]. *环境科学*, 2005, 26(2): 190-194.
CHEN J, WANG X J, HU J D, et al. Influences of surfactant on the transport of PAHs in artificially contaminated soil columns[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(2): 190-194(in Chinese).
- [20] 康耘. 环境因素对徐州土壤 PAHs 纵向淋滤行为的影响研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2007.
KANG Y. Study on effects of environmental factors on vertical leaching behaviors of soil in Xuzhou[D]. Beijing: Capital Normal University, 2007 (in Chinese).
- [21] DOONG R A, LEI W G. Solubilization and mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas putida* in the presence of surfactant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, B96: 15-27.
- [22] HAIWELL J H, SABATINI D A, KNOX R C. Surfactants for ground water remediation[J]. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 1999, 151(1-2): 255-268.
- [23] ZHU L Z, FENG S L. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants [J]. *Chemosphere*, 2003, 53(5): 459-467.
- [24] 朱利中, 陈宝梁. 多环芳烃在水/有机膨润土间的分配行为[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(2): 119-123.
ZHU L Z, CHEN B L. Partition behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons between water and organobentonites[J]. *China Environmental Science*, 2000, 20(2): 119-123 (in Chinese).
- [25] CHEN B L, ZHU L Z, TAO S. Effect of nonionic surfactant on sorption behavior of phenanthrene on interface between soil and water[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23 (1): 1-5 (in Chinese).
- [26] BENHABIB K, SIMONNOT M O, SARDIN M. PAHs and organic matter partitioning and mass transfer from coal tar particles to water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40 (19): 6038-6043.
- [27] BI E, ZHANG L, SCHMIDT T C, et al. Simulation of nonlinear sorption of N-heterocyclic organic contaminants in soil columns[J]. *Journal Contaminant Hydrology*, 2009, 107(1-2): 58-65.
- [28] 李遵峰, 张宗俭, 张小军, 等. 表面活性剂在农药水分散粒剂开发中的应用[J]. *日用化学工业*, 2009, 39(1): 50-54.
LI Z F, ZHANG Z J, ZHANG X J, et al. Application of surfactants in pesticide water dispersible granule[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2009, 39 (1): 50-54. (in Chinese).
- [29] MARECIK R, WOJTERA-KWICZOR J, ŁAWNICZAK Ł, et al. Rhamnolipids increase the phytotoxicity of diesel oil towards four common plant species in a terrestrial environment[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2012, 223: 4275-4282.
- [30] MESBAIAHAB F Z, MANSOURA F, EDDOUAOUDAA K, et al. Surfactant effects on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Desalin Water Treat*, 2014, 57: 5995-6000.
- [31] GAMERDONGER A P, ACHIN R S, TRAXLER R W. Approximating the impact of sorption on biodegradation kinetics in soil water systems[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1997, 61: 1618-1626.