

## 持久性有机污染场地土壤淋洗法修复研究进展\*

叶茂 杨兴伦 魏海江 卞永荣 王芳 谷成刚 蒋新<sup>†</sup>

(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)

**摘要** 持久性有机污染场地土壤淋洗法是污染场地土壤物化修复方法中一种常用的技术。淋洗法是指运用特定淋洗剂对污染土壤进行深度洗涤,通过分离净化淋洗剂,实现回用集成,达到去除土壤中污染物的目的,并最终安全化处置污染物和修复土壤的过程。本文根据污染场地土壤处理位置、淋洗剂种类和淋洗剂施用方式的差异,将持久性有机污染场地土壤淋洗法划分为不同的种类;总结了为达到高效去除土壤中污染物,可运用多级淋洗方式、超声方式、电动力方式和化学氧化等方式实现强化修复效率;阐述了污染场地土壤质地、污染物性质、淋洗剂性质、淋洗条件优化以及淋洗剂回用效率等因素对淋洗修复整体效用的显著影响;同时指出了目前持久性有机污染场地土壤淋洗法存在的问题和今后国内外研究和应用的方向。综合考虑土壤淋洗修复技术适用范围和成本因素,认为淋洗法是一种较符合我国持久性有机污染场地土壤实际的修复技术,具有较强的针对性和较广泛的运用前景。

**关键词** 持久性有机污染物;场地;淋洗法

**中图分类号** X53 **文献标识码** A

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,出现了大批由企业关闭和搬迁导致的持久性有机污染物(POPs, persistent organic pollutions)污染场地。当前大多数持久性有机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。在持久性有机污染场地土壤修复技术中,由于物化修复方法具有效果好、周期短和成本低等特点被广泛运用于实际的场地修复。其中场地土壤淋洗修复技术是物化修复中一种常用的手段。

## 1 持久性有机污染场地土壤淋洗法分类与运用

### 1.1 按照土壤处理的位置进行分类

场地土壤淋洗法按照处理土壤的位置是否改

变分为原位修复和异位修复两种。土壤淋洗原位修复(in situ remediation through soil flushing)是指对污染土壤无需挖掘或移动处理,在污染场地逐步注入特定淋洗剂至污染区域,淋洗剂在重力或外力的作用下流过土层,通过与污染物接触并淋洗至地下水层,再采用抽提井或人工沟渠等方式,抽提出含有污染物质的淋洗剂,分离净化淋洗剂实现回用,并安全化处置污染物质的过程<sup>[1]</sup>。土壤淋洗法原位修复主要步骤如图 1 所示:(1)根据污染场地的地质特点和工程需求确定注入井和抽提井的位置、数目和深度,以及淋洗剂回用处理设备的安置;(2)注入淋洗剂,进行淋洗修复处理;(3)抽提出含有污染物质的淋洗剂;(4)淋洗剂净化回用;(5)污染物质安全化处理。土壤淋洗原位修复在发达国家已开展了二十余年的污染机理与控制技术研究工作,积累了大量实用技术,并且在污染土壤修复工程实践中得到了有效应用。Mravik 等<sup>[2]</sup>对四氯乙烯污染场地运用体积浓度 95% 的乙醇进行淋洗修复,修复后土壤中四氯乙烯的去除率达到 60%;Mccray 和 Brusseau<sup>[3]</sup>对三氯乙烯(TCE)、三甲

\* 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目有机氯农药类污染场地土壤修复技术设备研发与示范(2009AA063103)、国家自然科学基金重点项目(41030531)资助

<sup>†</sup> 通讯作者, E-mail: jiangxin@issas.ac.cn

作者简介:叶茂(1985—),男,江苏无锡人,博士研究生,主要研究方向为持久性有机污染场地土壤淋洗修复。E-mail: yemao@issas.ac.cn

收稿日期:2011-05-04;收到修改稿日期:2011-07-31

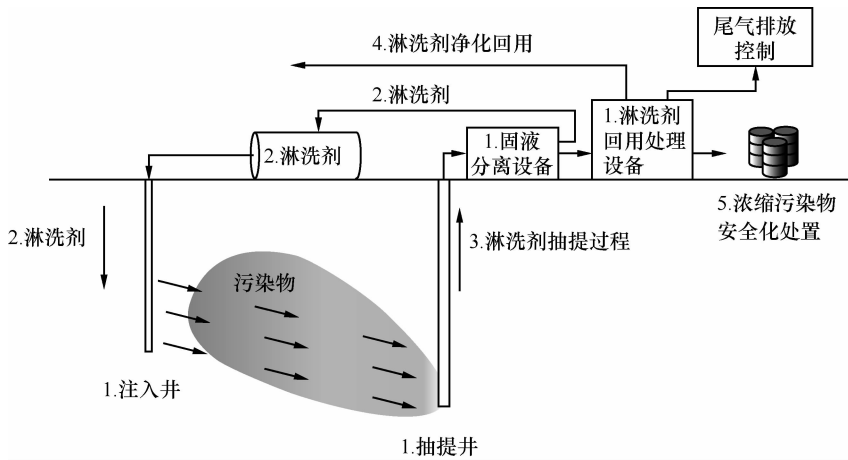


图1 土壤淋洗法原位修复示意图

Fig. 1 In situ remediation through soil flushing

苯(TMB)和多环芳烃(PAH)复合污染场地土壤上采用质量浓度10%的环糊精溶液作为淋洗剂进行淋洗修复,使土壤中总污染物浓度去除率达到41%;Zhou和Rhue<sup>[4]</sup>对多氯代烯烃污染场土壤,运用多种表面活性剂和醇类作为淋洗剂,通过优化柱淋洗实验,发现污染物最大去除率可达98%。

土壤淋洗异位修复(ex situ remediation through soil washing)是指先将土壤从污染区域挖掘出来后,再进行预处理,再将土壤与淋洗剂投入淋洗设备进行深度洗涤,通过土液分离等手段,分离并安全化处置含有污染物质的淋洗剂,最后将修复后的土壤置于恰当的位置,达到清除土壤中污染物质的方法<sup>[5]</sup>。土壤淋洗法异位修复主要步骤如图2所示:(1)污染土壤的挖掘和预处理;(2)污染土壤淋洗修复处理;(3)土水体系固液分离;(4)淋洗剂净化回用;(5)污染物质安全化处理;(6)最终土壤的处置。在美国超级基金资助的修复项目中,有8个土壤淋洗异位修复示范场地<sup>[6]</sup>。国外学者对于持久性有

机污染场地土壤异位淋洗修复早在20世纪80年代就已开展相关研究。Khodadoust等<sup>[7]</sup>运用质量浓度5%非离子表面活性剂Triton X-100和Tween 80淋洗PAHs污染场地土壤,一次性去除率能达到75%以上;Villa等<sup>[8]</sup>运用Triton X-100对一块长期受到DDT和柴油污染的场地土壤进行异位淋洗修复,DDT、DDD和柴油的最大去除率能达到66%、80%和100%;美国CH2M HILL公司成功运用土壤异位淋洗法对2012年伦敦奥运会主题体育馆污染场地进行了修复<sup>[9]</sup>。我国学者虽然在开展土壤异位淋洗修复研究方面起步相对较晚,但近年在场地污染理论研究与控制技术研发上发展迅速。Yang等<sup>[10]</sup>研究发现,运用非离子表面活性剂Triton X-100和阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)进行复配优化淋洗修复PAHs污染场地土壤具有良好的运用潜力;章瑞英等<sup>[11]</sup>运用Tween 60、Triton X-100和十二烷基硫酸钠(SDS)对污染土壤中的DDT进行淋洗修复研究,发现三种淋洗剂对DDT最大洗脱

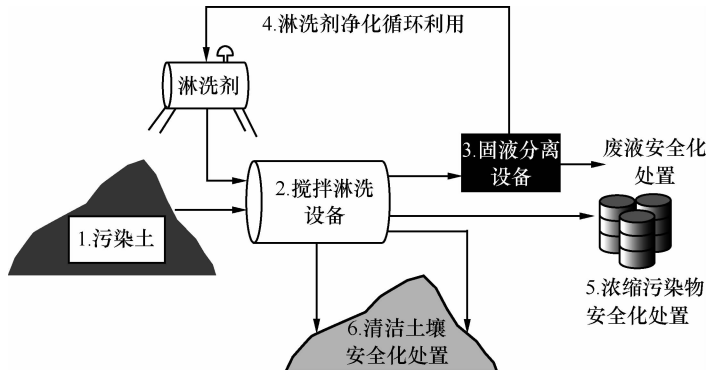


图2 土壤淋洗法异位修复示意图

Fig. 2 Ex situ remediation through soil washing

效率约60%左右;巩宗强等<sup>[12]</sup>运用脂肪酸甲酯作为淋洗剂,发现对人工模拟污染土壤中蒽、荧蒽、芘、苯并(a)芘的淋洗去除率可以达到80%~95%,对煤气厂土壤中PAHs淋洗去除率能达到41%。

## 1.2 按照淋洗剂的种类进行分类

持久性有机污染场地土壤淋洗法按照淋洗剂种类可分为:化学表面活性剂淋洗法、生物表面活性剂淋洗法、有机溶剂淋洗法、特殊溶剂淋洗法和复配淋洗剂淋洗法五大类。

### 1.2.1 化学表面活性剂淋洗法

化学表面活性剂淋洗法是指运用化学合成的表面活性剂作为淋洗剂去除土壤中污染物质的方法。此方法主要是通过卷缩(rollup)和增溶(solubilization)两个过程完成<sup>[13]</sup>。卷缩过程是指表面活性剂单体在土/水和油/水界面间大量聚集,大大降低土/水和油/水间的界面张力,同时增加油/土界面的接触角,降低土壤表面对油的吸附力,使油滴逐渐卷缩而脱离土壤表面的过程。此过程在临界胶束浓度(CMC, critical micelle concentration)以下就能发生。增溶过程是指土壤吸附的难溶性有机污染物在表面活性剂作用下从土壤颗粒中解吸下来进而分配到水相中的过程。它主要靠表面活性剂在水溶液中形成胶束相,溶解难溶性有机污染物,此过程一般要在CMC以上才能发生。Rosas等<sup>[14]</sup>运用非离子表面活性剂Tween 80、Brij 30和Triton X-100对甲酚类污染场地土壤进行修复,发现污染物最大去除率可达70%以上;Kalali等<sup>[15]</sup>通过研究淋洗剂表面张力的变化,确定非离子表面活性剂Brij 35的最优淋洗浓度,对石油烃类污染场地土壤进行修复,发现总污染物最大去除率可达93.54%;Abriola等<sup>[16]</sup>采用质量浓度为1%的Tween 80作为淋洗剂,对一块五氯乙烯的污染场地土壤进行淋洗修复,污染物最大回收率在94%~99%之间。我国学者的研究主要集中在表面活性剂对难溶性有机物的增溶机理和表面活性剂强化植物、微生物修复有机物污染土壤等方向<sup>[17]</sup>,同时近年来,在运用化学表面活性剂淋洗修复有机污染场地土壤方面的研究也逐渐加强。陈伟伟等<sup>[18]</sup>发现质量浓度10 000 mg L<sup>-1</sup>的淋洗剂Tween 80对场地污染土壤中DDTs总量去除率最高为72%,并指出去离子水能有效去除土壤中残留Tween 80,可大大减少表面活性剂对土壤造成的二次污染;高士祥等<sup>[19]</sup>采用SDBS对常州市染化厂原址污染场地土壤进行淋洗修复,发现土壤中苯酚、硝基苯去除率分别达93%和78%,土壤中其他主要污染物洗脱率

也能达到90%以上。

### 1.2.2 生物表面活性剂淋洗法

生物表面活性剂淋洗法是指运用微生物、植物和动物产生的具有表面活性剂特性的物质(如糖脂、多糖脂、脂肽或中性类脂衍生物等)作为淋洗剂去除土壤中污染物质的方法<sup>[19-20]</sup>。此修复方法作用机理与化学表面活性剂淋洗法相似,同时由于生物表面活性剂还具有良好的环境兼容性,可促进土壤中有机污染物的微生物降解过程。Conte等<sup>[21]</sup>采用胡敏酸作为淋洗剂修复PAHs污染场地土壤,发现10 mg L<sup>-1</sup>的胡敏酸单次污染物最大去除率接近90%;Occulti等<sup>[22]</sup>采用大豆卵磷脂作为淋洗剂修复PCBs污染场地土壤,发现2.25 g L<sup>-1</sup>的大豆卵磷脂对PCBs单次总量去除率达60%以上,并验证大豆卵磷脂较Tirton X-100具有更低的环境生态毒性;Urum和Pekdemir<sup>[23]</sup>采用多种生物表面活性剂作为淋洗剂用于修复原油污染场地土壤,发现质量浓度0.004%的单宁酸、鼠李糖脂、皂角苷、卵磷脂和七叶素对石油烃类污染物去除率分别达58%、60%、60%、40%和50%,并探讨了生物表面活性剂淋洗条件优化的方法。Gong等<sup>[24]</sup>运用植物油和甲基脂肪酸作为淋洗剂,对PAHs污染场地土壤进行淋洗修复,发现此技术有良好的淋洗效果和运用潜力。

### 1.2.3 有机溶剂淋洗法

有机溶剂淋洗法是指运用特定的有机溶剂作为淋洗剂来去除土壤中污染物质的方法。常用的特定有机溶剂往往是低分子量短链醇类和酮类。此类有机溶剂可同时溶解于水相和有机相,通过降低土壤中污染物质与水相间的界面张力,增加土壤中有机污染物在水相中的溶解度,实现淋洗去除污染物的过程,并且有机溶剂便于回收利用,修复成本低廉,因而近年来此技术也得到了快速发展<sup>[25]</sup>。Smith等<sup>[26]</sup>采用体积浓度50%的甲醇、乙醇和正丙醇对有机氯农药污染场地土壤进行淋洗修复研究,发现此三种有机淋洗剂对p,p'-DDT一次性去除率分别为1%、25%和81%,并指出短链醇类作为一类良好的淋洗剂其淋洗效率与醇类的碳链长度有关;Jonsson等<sup>[27]</sup>采用体积浓度75%的乙醇对多氯联苯并二噁英(PCDDs)和多氯联苯并呋喃(PCDFs)污染场地土壤进行淋洗修复,经过淋洗条件的优化,发现对于不同质地土壤的污染物最大去除率均能保持在81%~97%之间;Silva等<sup>[28]</sup>研究了运用丙酮和乙酸乙酯作为淋洗剂去除污染场地土壤中石油烃类污染物的效果,发现丙酮和乙酸乙酯对于土壤中二甲苯、

萘和十六烷的最大去除率均在 77%~87% 之间;Chu 和 Kwan<sup>[29]</sup> 采用丙酮和三乙胺淋洗修复二氯苯污染场地土壤,发现丙酮对不同性质土壤中二氯苯去除率在 40%~80% 之间,三乙胺对不同性质土壤中二氯苯去除率在 75%~80% 之间;近年来,国内学者在运用此技术方面的研究正逐步加强,Lu 等<sup>[30]</sup> 采用体积浓度 70% 甲醇、55% 乙醇和 40% 异丙醇作为淋洗剂对 PCBs 污染场地土壤进行淋洗修复,发现不同浓度醇类对 PCBs 总量去除率均在 90% 以上;卢毅等<sup>[31]</sup> 采用甲醇、乙醇和异丙醇作为淋洗剂修复 PCBs 污染场地土壤,发现污染物最大去除率可达 90% 以上,并指出醇-PCBs 界面张力与醇浓度、醇含碳原子数均呈负相关,为优化淋洗剂配比提供了参考。

**1.2.4 特殊溶剂淋洗法** 特殊溶剂淋洗法是指运用特定溶剂作为淋洗剂来去除土壤中污染物质的方法。常用的淋洗剂有环糊精类衍生物。环糊精是一类具有“外缘亲水,空腔疏水”分子结构的化合物,能够与多种难溶有机物形成易溶于水的主客体包合物,并具有对生物体无毒性,在土壤上无滞留,不会产生二次污染等优点,已被用于去除土壤中持久性有机污染物的研究。Viglianti 等<sup>[32]</sup> 以水、 $\beta$  环糊精、羟丙基  $\beta$  环糊精和甲基  $\beta$  环糊精为淋洗剂,对 PAHs 类污染土壤进行淋洗修复,发现淋洗效率从大到小依次是甲基  $\beta$  环糊精 > 羟丙基  $\beta$  环糊精 >  $\beta$  环糊精 > 水,并指出运用甲基  $\beta$  环糊精对于菲、蒽、芘的淋洗效率是水淋洗效率的 150 倍、250 倍和 200 倍;Berselli 等<sup>[33]</sup> 采用  $\beta$  环糊精和羟丙基  $\beta$  环糊精作为淋洗剂,修复氯苯类、噻吩类和 PAHs 复合污染场地土壤,发现质量浓度 1% 的  $\beta$  环糊精和羟丙基  $\beta$  环糊对污染物总量去除率分别达 24% 和 26%,并监测到修复后土壤中残留环糊精可在短期内降解;Sheremata 等<sup>[34]</sup> 采用甲基  $\beta$  环糊精和羟丙基  $\beta$  环糊精对硝基苯类污染场地土壤进行淋洗修复,发现甲基  $\beta$  环糊精的淋洗效率要优于羟丙基  $\beta$  环糊精淋洗效率,最大淋洗效率两种环糊精均在 50% 以上;孔德洋等<sup>[35]</sup> 研究了不同浓度羧甲基  $\beta$  环糊精淋洗剂对不同组分土壤中萘的去除作用,发现  $20 \text{ g L}^{-1}$  羧甲基  $\beta$  环糊精淋洗率可达 90% 以上,淋洗剂浓度和土壤质地是影响去除率的主要因素;刘宏等<sup>[36]</sup> 采用羟丙基  $\beta$  环糊精对 PCBs 污染场地土壤进行淋洗修复,发现羟丙基  $\beta$  环糊精可有效去除土壤中 PCBs,最大去除率可达 80% 以上,洗脱剂浓度是影响去除率的主要因素。

**1.2.5 复配淋洗剂淋洗法** 复配淋洗剂淋洗修复是指对不同类型的淋洗剂进行优化复配,运用复配药剂的协同增溶效应,达到实现强化土壤中污染物最大去除效率和节约淋洗剂使用量的目的。Sales 等<sup>[37]</sup> 运用 Tween 80、Brij 35 与脂肪酸类、环糊精类表面活性剂复配,发现复配淋洗剂对 PAHs 污染物具有较单一表面活性剂更好的水相溶解性,并阐述了筛选优化复配淋洗剂的方法条件;Silva 等<sup>[28]</sup> 采用乙酸乙酯、丙酮和水的复配方法,优化了三种淋洗剂最优配方,发现 50% 乙酸乙酯、40% 丙酮和 10% 水复配混合对土壤中二甲苯、萘和十六烷均有较高的去除效率;Chu 和 Kwan 等<sup>[29]</sup> 采用两种有机溶剂丙酮和三乙胺与三种表面活性剂 Brij 35、Tween 80 和 SDS 进行复配淋洗二氯苯污染场地土壤,筛选出丙酮与 Brij 35、Tween 80 与 SDS 在摩尔比均为 100:1 时,对于污染物的去除出现协同增溶效应,淋洗率大小依次为:丙酮/Brij 35 > 丙酮/Tween 80 > 丙酮/SDS,并分别发现污染物去除率均在 80% 以上。

在复配淋洗剂淋洗法的探索上,我国学者也进行了较为系统的研究工作。Zhang 和 Zhu<sup>[38]</sup> 发现单一阴离子表面活性剂 SDBS 或单一的非离子表面活性剂 Tween 80 对高浓度 PAHs 污染土壤淋洗效率较差,并对这两种表面活性剂进行不同质量浓度的复配实验,筛选出 SDBS: Tween 80 = 1:9 时具有良好的协同增溶效应,并指出其协同增溶的原因在于阴-非离子表面活性剂形成混合胶束和混合吸附层,使原来带负电荷的表面活性剂离子间的排斥作用减弱,胶束更易形成,从而使混合表面活性剂的 CMC 显著降低,更利于污染物从固相解吸至液相当中<sup>[39]</sup>。Yu 等<sup>[40]</sup> 运用阴离子表面活性剂 SDS 和非离子表面活性 Triton X-100 进行复配,发现复配淋洗剂不仅较单一表面活性剂对污染物菲的溶解性和解吸能力大大增加,同时也促进了菲在泥浆体系中的自然生物降解,具有良好的运用潜力;Zhu 和 Zhou<sup>[41]</sup> 发现表面活性剂 SDS 与 Triton X-100 的复配不仅降低了复配淋洗剂形成临界胶束的最低浓度,减少了原先单一非离子表面活性剂 Triton X-100 在土壤颗粒上的吸附作用,同时也大大增加了 PAHs 在水相中的溶解能力,促进了对土壤中污染物的去除作用;Wan 等<sup>[42]</sup> 采用甲基  $\beta$  环糊精 (MCD) 和乙醇进行复配淋洗六氯苯污染场地土壤,发现  $100 \text{ g L}^{-1}$  的 MCD 与体积浓度 30% 的乙醇具有显著的淋洗协同增溶效应,对于污染物的去除率接近 50%。深入探

明不同类型表面活性剂复配协同增溶效应的内在机制和研发针对特定污染场地土壤的最优复配药剂配方或将成为复配淋洗剂淋洗法未来的研究重点。

## 2 持久性有机污染场地土壤强化淋洗修复

### 2.1 单级或多级淋洗强化修复

持久性有机污染场地土壤淋洗法按照运行方式可分为:单级淋洗法和多级淋洗法两类。

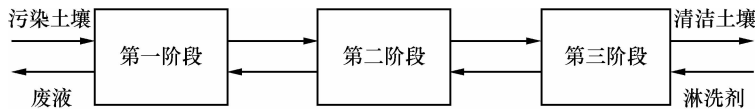


图3 反向流淋洗法

Fig. 3 Countercurrent leaching

Khodadoust 等<sup>[43]</sup>设计三阶段反向流淋洗方式,运用体积浓度 50% 乙醇对五氯苯酚污染场地土壤进行修复研究,发现第一阶段反向流淋洗使土壤中五氯苯酚浓度由  $785.2 \text{ mg kg}^{-1}$  降至  $103.8 \text{ mg kg}^{-1}$ ,第二阶段反向流淋洗使污染物浓度降至  $24.6 \text{ mg kg}^{-1}$ ,第三阶段淋洗结束时,土壤中污染物浓度只有  $17.4 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Meguro 等<sup>[44]</sup>设计了五阶段反向流淋洗方式,运用乙醇作为淋洗剂对多氯联苯并二噁英(PCDDs)和多氯联苯并呋喃(PCDFs)复合污染场地土壤进行淋洗修复,发现五阶段反向流淋洗法对 PCDDs 的最大去除率为 89%,对 PCDFs 的最大去除率为 79%。

交叉流淋洗是指污染土壤与淋洗剂在若干个

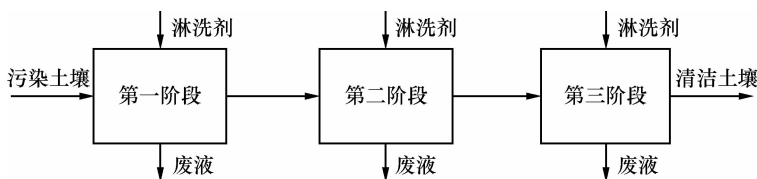


图4 交叉流淋洗法

Fig. 4 Crosscurrent washing

### 2.2 超声强化淋洗修复

超声强化淋洗修复是指运用频率等于或高于 20 kHz 的声波作用于淋洗反应体系,通过产生的空化效应、高辐射压和声微流共同强化淋洗效果的方法。空化效应是指超声产生的高压冲击波能击碎土壤颗粒,促使淋洗剂进入土壤颗粒内部而发挥更

单级淋洗法的原理主要是污染物质在淋洗体系中固相与液相之间分配平衡规律,当污染物在淋洗过程中达到分配平衡时,污染物的去除率最大。当淋洗效率受到平衡条件限制时,则需采用多级淋洗法来实现强化污染物去除率。根据土壤和淋洗液的运动方向,多级淋洗法又可以分为反向流淋洗(countercurrent leaching)和交叉流淋洗(crosscurrent washing)。反向流淋洗是指污染土壤与淋洗剂在若干个淋洗反应阶段内,运动方向相反,且每个阶段污染土壤与含有不同低浓度污染物的淋洗液接触反应(如图3所示)。

淋洗反应阶段内,运动方向交叉,且每阶段污染土壤与新鲜淋洗剂接触反应(如图4所示)。Khodadoust 等<sup>[43]</sup>设计三阶段交叉流淋洗方式,运用体积浓度 50% 乙醇对五氯苯酚污染场地土壤进行修复研究,发现第一阶段交叉流淋洗使土壤中五氯苯酚浓度由  $785.2 \text{ mg kg}^{-1}$  降至  $184.2 \text{ mg kg}^{-1}$ ,第二阶段反向流淋洗使污染物浓度降至  $118.3 \text{ mg kg}^{-1}$ ,第三阶段淋洗结束时,土壤中污染物浓度仅剩余  $105.6 \text{ mg kg}^{-1}$ 。目前,国外学者在研发多级强化淋洗修复关键技术,对于整体淋洗修复系统的各阶段运行功能环节,设计要求复杂,淋洗液在各阶段回用要求较高,因而运用反向流淋洗法和交叉流淋洗法的修复实践,还处于优化和推广阶段。

大作用;空化效应产生的高速微射流能对污染土壤进行冲洗;此外辐射压和声微流能增加扰动土壤表面扩散层,促进土壤颗粒之间的摩擦和拌搅,使淋洗剂扩散进入土壤孔隙中而充分发挥对污染物的解吸作用<sup>[45]</sup>。目前,国外许多土壤环境修复公司已经研发出嵌合超声发生装置的淋洗修复场地设备,

并且可将土壤中 PAHs、PCBs 和有机氯农药类有机污染物在短时间内去除至可接受的环境质量标准水平;Kim 和 Wang<sup>[46]</sup>采用超声强化淋洗法,通过优化超声功率、液压大小和淋洗剂流速等参数,发现对于不同石油烃类污染场地土壤最大去除率均在 50% 以上;Mason 等<sup>[47]</sup>优化超声条件,强化淋洗修复 PAHs、PCBs 和 DDTs 污染场地土壤,发现 PAHs 在 5 min 内去除率可达 75% 以上;PCBs 在 1 h 内去除率可达 80% 以上,DDTs 在 30 min 内去除率可达 70% 以上;超声强化淋洗法相比传统淋洗法具有明显优势,尤其是对土壤中老化程度较高的有机污染物去除率增加明显,此技术已较多嵌合在土壤异位淋洗修复设备之中,且投入的修复能源成本较低,是一种已被较广泛运用的绿色修复技术。

### 2.3 电动力强化淋洗修复

电动力强化淋洗修复是指在土壤淋洗反应体系中引入电流,运用电动力学的电渗析、电泳及电子迁移等原理将淋洗剂包裹的污染物迁移至电阴极达到强化去除污染物的过程<sup>[48]</sup>。Yuan 和 Weng<sup>[49]</sup>采用质量浓度 0.5% SDS 和 2.0% 亚甲双壬基酚聚氧乙烯醚为淋洗剂,结合电动力学强化淋洗乙苯类污染场地土壤,发现在电动力强化下污染物去除率可达 63%~98%,而单一使用电动力修复污染物去除率仅为 40%,并从污染物的去除率和电能投入等运行因素计算,得出电动力强化淋洗法是一种经济可靠的修复方法;Maturi 和 Reddy<sup>[50]</sup>采用体积浓度 10%~20% 的正丁胺作为淋洗剂,结合电动力学强化淋洗修复 PAHs 污染场地土壤,发现菲的去除率不仅和电渗析流的强度有关,也和正丁胺的浓度有关。目前,电动力学强化淋洗修复有机污染场地土壤的技术还主要集中在实验室水平的研究上,对于特定有机污染场地土壤的实际修复,此技术的参数优化放大,修复成本合理估算,以及嵌合此技术的淋洗设备使用安全保障等方面,还需国内外学者进一步探索和研发。

### 2.4 化学氧化强化淋洗修复

化学氧化强化淋洗修复是指在土壤淋洗反应体系中加入特定氧化剂,通过加强反应体系中的氧化作用达到强化去除污染物的方法。常用的氧化剂有双氧水、Fenton 试剂、高锰酸钾、臭氧和过氧化物等。Haapea 和 Tuhkanen<sup>[51]</sup>设计了土壤淋洗与臭氧氧化的集成反应体系,通过优化反应体系中的 pH、臭氧浓度发生量及反应时间等参数,得出对 PAHs 污染场地土壤最大去除率可达 90% 以上,集

成效果大于单一的土壤淋洗或臭氧氧化的去除效果;Saxe 等<sup>[52]</sup>运用 Tirtion X-100 和辛基酚聚氧乙烯醚作为淋洗剂,结合 Fenton 氧化法联合修复三种 PAHs 污染土壤,发现 Fenton 试剂对于两种淋洗剂中污染物去除率均在 60%~90% 之间;Bogan 等<sup>[53]</sup>以花生油和棕榈油作为淋洗剂,运用  $H_2O_2$ 、Fenton 试剂和过氧化钙为氧化剂强化淋洗修复两种 PAHs 污染场地土壤,发现质量浓度 5% 的花生油和棕榈油在三种氧化剂的强化下,均可显著提高污染物的去除率,最大去除率均接近 50% 左右。目前,化学氧化强化淋洗法已被较多地运用于实际修复当中,特别是针对某些污染浓度高、老化时间长、土壤质地复杂、有机质含量高的特定场地土壤。此技术在场地修复中的关键核心是选用合适的氧化剂类型和氧化剂投入量,这将直接影响到最终修复效果和修复过程的技术安全。此外,由于化学氧化强化淋洗法在修复过程中,对土壤自身结构破坏较大,以及淋洗液中残留的污染物成分复杂、浓度高、毒性大、难以回收利用等缺点,往往需要结合其他修复手段进行终端处理。

## 3 影响持久性有机污染场地土壤淋洗效率的因素

### 3.1 场地土壤质地

不同污染场地土壤的质地组成对淋洗修复效果有直接影响。研究表明运用淋洗法对沙质土中有机污染物的去除率较高,而对壤质土和黏质土中有机污染物的去除率较低。主要由于沙质土渗透性较强,土壤颗粒比表面积相对较小,对有机污染物吸持力较松;壤质土和黏质土中有机质含量和次生矿物含量往往较高,土壤有机矿质复体的物理吸附或化学吸附均会将污染物非均质的包裹于土壤颗粒微孔结构的表面或内部,从而增加淋洗修复的难度。一般认为污染土壤的壤质组分和黏质组分含量超过 20%~30% 时,淋洗法修复效率受到的影响较大。Kuhlman 和 Greenfield<sup>[54]</sup>指出不同有机污染场地土壤可以先用粒径筛分仪进行沙质土、壤质土和黏质土的浮选预处理,再运用不同针对性的淋洗剂进行分类淋洗,从而达到提高去除效率降低修复成本的要求;李合莲等<sup>[55]</sup>对某 PAHs 污染土壤进行不同粒径的分离,确定不同粒径中污染物的分布情况,再选用两种非离子表面活性剂 Tween 80 和 Triton X-100 针对性的淋洗污染土壤,发现不同粒径

中 PAHs 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 去除率反而低于细颗粒;此外,污染场地土壤不同土层的有机质含量、含水率、可塑性、通气性、渗透率、导电率以及污染物在土壤中垂直、水平分布的差异性均将最终影响原位淋洗和异位淋洗的修复效果<sup>[56]</sup>。

### 3.2 持久性有机污染物的类型、浓度、分布情况及老化程度

持久性有机污染物质的类型是影响淋洗法修复效果的重要因素之一。主要的持久性有机污染物类型包括:杀虫剂类(滴滴涕、六六六、氯丹、灭蚊灵、狄氏剂和艾氏剂等)、工业化学品(多氯联苯、多溴联苯醚等)和工业副产品(多环芳烃、二噁英等)。不同类型的持久性有机污染物与场地污染土壤通过不同的物理化学吸附形成不同的键合形式,且各种类型污染物与土壤结合紧实程度的差异性以及污染物在土壤中的非均质分布,均使淋洗法去除效果不尽相同<sup>[57]</sup>;

持久性有机污染物质在污染场地土壤中的起始浓度是影响淋洗法修复效果的另一重要因素<sup>[58]</sup>。一般认为,当土壤中初始污染物浓度较低时,主要的污染物在土壤颗粒表层呈单层吸附或优先分配吸附至土壤有机质中,与土壤颗粒物化结合力较强,而难于淋洗去除;当土壤中初始污染物浓度较高时,污染物在土壤表面呈多层吸附,部分外层污染物由于吸附力相对较弱而较易淋洗去除;但对于超高浓度持久性有机污染场地土壤,土壤颗粒吸附已达到饱和,多余的部分就以自由状态存在,此部分较易淋洗去除,但当以自由状态存在的污染物被快速淋洗去除以后,剩余污染物的淋洗去除率往往增加缓慢。

持久性有机污染物质在污染场地土壤中往往分布极不均匀,这为整体淋洗修复增加了难度<sup>[59]</sup>。众多污染场地由于早期污染制造者产生污染的随机性,以及污染物在场地环境中水土气界面迁移转化的复杂性均导致了现存场地中污染物质分布的极不均一。因此,在进行污染场地土壤淋洗修复时,往往需要根据原场地上污染企业生产历史情况,划分若干修复区域,进行针对性修复,以达到提高整体淋洗去除率和降低修复成本的目的。

持久性有机污染物质在场地土壤中老化程度也将显著影响淋洗法去除效果<sup>[60]</sup>。随着老化时间的增加,污染物与土壤颗粒有机矿质复合体键合作用也越稳定,吸附作用更强烈,同时在土壤微生物的作用下,污染物往往可以进入土壤颗粒微孔

结构内部而稳定存在,因而难以通过淋洗法完全去除。

### 3.3 淋洗剂的类型和浓度

不同类型淋洗剂对持久性有机污染物的增溶效果不同,且不同类型污染土壤对多数淋洗剂具有一定程度的吸附特性,因而造成不同淋洗剂的去除效率不同。当选用较低浓度的表面活性剂进行污染土壤修复时,表面活性剂优先被土壤颗粒吸附,造成淋洗效率低下;随着表面活性剂浓度逐渐增加,直至到达特定污染土壤有效临界胶束浓度时,对于污染物的去除才有明显提高,之后在一定范围内随着表面活性剂浓度持续增加,去除率也随之增加,但增加到特定表面活性剂浓度时,去除率则保持相对稳定<sup>[61-63]</sup>。

在选用有机溶剂进行淋洗修复时,也有类似的现象。研究表明,运用甲醇、乙醇和正丙醇作为淋洗剂修复 DDTs 污染场地土壤,发现只有当甲醇体积浓度达到 50%,乙醇体积浓度达到 40%,正丙醇体积浓度达到 30% 时,对污染物的去除率才有一个显著的增加,并指出在双液相极性体系中,有机溶剂对于污染物的增溶作用呈现指数增加的过程<sup>[64]</sup>。

此外,不同类型和浓度的淋洗剂在土壤修复过程中,受到的传质阻力也不尽相同。这些传质阻力通常包括淋洗剂在土壤颗粒表面的扩散、淋洗剂在土壤空隙的扩散、污染物从土壤颗粒表面的扩散和污染物从土壤空隙的扩散等。这些传质阻力的大小都将最终影响淋洗修复效果。

### 3.4 淋洗条件

针对不同污染程度和类型的持久性有机污染场地土壤,优化淋洗条件有助于实现提高污染物去除率,同时兼顾修复成本。通常需要优化的淋洗条件包括:液固比、时间、温度、搅拌强度、洗脱次数等。

液固比是指淋洗剂与污染土壤的质量比。一般条件下,提高液固比有助于提高污染物的总体去除率,过低的液固比不利于污染物的去除,过高的液固比又增加了设备的负载量和修复总体成本。因而选择合适的液固比既有利于污染物的去除,又降低了修复费用。

场地土壤中持久性有机污染物的去除率一般随着时间的增加而提高,并在到达某一时间定值后去除率趋于相对稳定。同样,淋洗时间也不宜过长,过长的淋洗时间既增加运行成本,又可能造成淋洗剂的不稳定。

淋洗温度对土壤中持久性有机污染物的去除效率影响也很大,一般条件下,提高温度有助于提

高污染物的去除效率。升高温度可以促进反应体系的分子运动,使污染物在土壤颗粒表面和内部的吸附能力减弱,降低反应体系的界面张力,增加污染物质的流动性,促使淋洗剂与污染物充分作用。选取合适的淋洗温度不仅有助于实现污染物的去除,同时也能兼顾修复成本。

搅拌强度对土壤中持久性有机污染物的去除效率也有一定影响。搅拌的目的是增加土壤颗粒在反应体系中的相互摩擦和分散性,促进土壤颗粒与淋洗剂的充分接触。

在相同的淋洗条件下,增加淋洗次数一般有助于污染物的去除。但许多研究也表明增加淋洗次数,并不能将污染物彻底去除,这可能与污染物在土壤中的老化程度有关。因此选取合适的修复次数不仅有利污染物的进一步去除,同时也可以节约修复成本。

### 3.5 淋洗剂的回收效率

实现淋洗剂的回收利用,是为了在提高污染土壤淋洗去除率的同时,兼顾降低修复运行成本,并且安全化处理淋洗液中有毒有害的物质。目前,淋洗剂回用技术主要有空气吹脱法、液液萃取法、吸附法、蒸馏法和电化学法等。回收技术的选取常常决定于淋洗剂回收的必要性和污染物在淋洗液中的特性等因素。Gómez 等<sup>[65]</sup>运用电化学方法回收淋洗剂 Tween 80,发现 3 d 内 82% 的淋洗剂可被回收利用,并且在回用过程中,污染物菲的降解率接近 96%,指出电化学反应选择性去除淋洗剂中的污染物是一种有效实现淋洗剂回用的新技术;Ahn 等<sup>[66]</sup>运用  $1 \text{ g L}^{-1}$  的活性炭选择性吸附四种淋洗剂 Tween 40、Tween 80、Brij 30 和 Brij 35 中的污染物菲,发现四种淋洗剂的回收效率均在 85%~89%;Wu 等<sup>[67]</sup>运用蒸馏法对石油烃类污染土壤的淋洗液进行回收净化,发现此方法不仅可以高效去除污染物,同时可降低污染物在土壤中的残留浓度,减少对土壤自身理化性质的破坏;Lee 等<sup>[68]</sup>运用液液萃取法对表面活性剂中的甲苯和三氯苯进行净化回用,发现以正己烷和二氯甲烷为萃取液的方式在 5 h 内,对于甲苯和三氯苯的最大回收率接近 98%。

## 4 持久性有机污染场地土壤淋洗法存在的问题

(1) 淋洗剂效率低,普适性差,修复费用昂贵,易造成二次污染

针对不同类型的持久性有机污染场地土壤快

速筛选出适宜的淋洗剂是淋洗法目前面临的关键问题之一。合适的淋洗剂既要满足提高修复效率的要求,又要满足降低淋洗剂用量和修复成本的要求,同时兼顾减少对土壤环境造成的二次污染。一般阳离子表面活性剂对污染物去除能力相对较弱,且对土壤环境的生态风险较大,在实际的场地修复过程中使用较少;阴离子表面活性剂 CMC 值相对较大,对污染物的增容量往往不及非离子表面活性剂,并且外界环境因素(如:温度、离子强度、pH 等)均会影响阴离子表面活性剂的修复效果。非离子表面活性剂对污染物增溶去除能力相对较强,但在实际场地修复中往往会有较多剂量的淋洗剂吸附在土壤颗粒表面,造成有效 CMC 值增大,增加了淋洗剂的投入量和修复成本。此外,有研究表明在实际场地上运用相同修复方法获得的淋洗效率常常低于实验室内获得的结果,存在修复参数的放大阻碍效应。

针对某些高风险有机污染场地土壤,特定的场地区域因素,如:污染物种类繁多、污染物浓度超高、污染物分布不均、老化时间较长、有机质含量较高等,都将显著影响最终淋洗剂的选择和淋洗修复的效果。目前尚没有特定的广谱性淋洗剂配方可以适用于所有有机污染场地土壤的修复,并且污染场地土壤的机械组成在空间分布上存在较大的差异,因而实际污染场地土壤淋洗修复前均需经过前期场地调查和风险评估,确定修复方案,针对特定土壤优化淋洗剂配方和调整淋洗步骤,增加了场地淋洗修复的难度和时间。

此外,在场地土壤淋洗修复过程中使用的淋洗剂和修复后残留于土壤中的淋洗剂也会对土壤环境生态系统造成难以估计的潜在风险。有研究表明使用较高浓度的化学表面活性剂或有机溶剂会抑制土壤微生物和土壤动物的生理活性,阻碍陆生植物的呼吸作用和能量传递,减缓土壤中有机污染物的自然降解过程。因而筛选环境友好的生物表面活性剂是场地淋洗修复的研究热点之一。但目前国内外研究结果显示生物表面活性剂对于有机污染场地土壤整体淋洗效果还远不及化学表面活性剂或有机试剂的淋洗效果,且生物表面活性剂商品化程度较低,费用昂贵。

(2) 淋洗剂回收效率低,污染物安全化处理集成设备欠缺

目前常用的淋洗剂回收手段(如:空气吹脱法、液液萃取法、吸附法、蒸馏法和电化学法等)都存在



着回收技术放大后,淋洗剂有效成分损失较大、回收时间长、回收率不高和运行成本昂贵等问题,且污染物安全化处理流程复杂,配套集成设备不足,回收浓缩的污染物难以彻底消除,易导致污染物再次进入环境系统,造成二次污染。

(3) 持久性有机污染场地土壤淋洗修复终点模糊

虽然美国环境保护署(EPA)对不同持久性有机污染场地土壤的修复终点制定过相关标准,但由于各国国情不同,且不同污染场地土壤差异巨大,有时运用淋洗法连续修复特定污染土壤仍然很难达到相关标准的要求。因而利用淋洗法的优点将污染场地土壤修复至某一特定阈值,再联合其他优势修复技术将土壤修复至标准范围内是目前有待研究的热点之一。淋洗法修复终点的确定不仅要结合考虑淋洗修复技术本身的优点和局限性,又要兼顾考虑场地修复后的利用方式(如工业用地、商业用地和农业用地等)。科学合理的确立修复终点既利于实现修复目标值,又有助于减少修复经济成本和时间,真正实现淋洗修复技术的可持续性。

## 5 持久性有机污染场地土壤淋洗法研究展望

欧美发达国家对持久性有机污染场地土壤淋洗法研究和实践已有近 30 年的发展历程和经验。已形成污染土壤预处理、特定淋洗剂的研发、原位异位淋洗设备、土液分离设备及淋洗剂回用设备集成的整套移动式修复体系,并已有较多成功的商业修复案例。未来的研究热点将集中于以下几方面:(1)研发和筛选更加环境友好、成本低廉和广谱性的淋洗剂;(2)优化原位和异位淋洗程序,提高淋洗效率,降低修复成本;(3)改进淋洗剂回用方式,联合其他土壤修复技术,彻底安全化处理多种复杂的有机污染物。

近年来,随着我国社会经济的快速发展和国际环境公约的履约进程,我国科研人员充分借鉴国外修复经验,在土壤淋洗法理论研究、设备开发和工程实施方面的研究也已有了长足进步,但我国在具备自主知识产权的修复技术、修复设备和工程化应用方面相对于国外还有一定差距。今后一段时间内,我国持久性有机污染场地土壤淋洗法研究重点将集中在以下几个方面:(1)深入开展持久性有机污染场地土壤污染机理与土壤淋洗法技

术研究,尤其是针对场地土壤中高浓度复合污染的研究;(2)研发符合我国持久性有机污染场地实情的淋洗剂,兼顾淋洗剂的高效去除率、环境友好性和低成本等因素,优化淋洗工艺条件,探明内在淋洗规律和原理,拓宽淋洗剂适用范围;(3)研发配套移动式淋洗设备,包括土壤预处理设备、原位异位淋洗设备、土液分离设备和淋洗液回用设备集成等;(4)结合我国国情,制定科学合理的持久性有机污染场地土壤淋洗修复法律法规、技术导则和评价体系;(5)开展在典型区域内的代表性淋洗修复示范工程;(6)研究制定持久性有机污染场地土壤淋洗修复工程融资机制,促进场地修复产业良性发展。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] United States Environmental Protection Agency. A citizen's guide to in situ soil flushing. EPA 542-F-96-006, 1996
- [ 2 ] Mravik S C, Sillan R K, Wood A L, et al. Field evaluation of the solvent extraction residual biotreatment technology. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 5 040—5 049
- [ 3 ] McCreary J E, Brusseau M L. Cyclodextrin-enhanced in situ flushing of multiple-component immiscible organic liquid contamination at the field scale: Mass removal effectiveness. Environmental Science and Technology, 1998, 32: 1 285—1 293
- [ 4 ] Zhou M F, Rhue R D. Screening commercial surfactants suitable for remediating DNAPL source zones by solubilization. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 1 985—1 990
- [ 5 ] United States Environmental Protection Agency. A citizen's guide to in situ soil washing. EPA 542-F-01-008, 2001
- [ 6 ] Paria S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. Advances in Colloid and Interface Science, 2008, 138: 24—58
- [ 7 ] Khodadoust A P, Reddy K R, Maturi K. Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil. Journal of Hazardous Materials, 2005, 117: 15—24
- [ 8 ] Villa R D, Trovó A G, Nogueira R F P. Soil remediation using a coupled process: Soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation. Journal of Hazardous Materials, 2010, 174: 770—775
- [ 9 ] Marsh S. London 2012 Olympic and paralympic games. 2009, [Http://www.ch2mhill.com](http://www.ch2mhill.com)
- [ 10 ] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Enhanced soil washing of Phenanthrene by mixed solutions of TX100 and SDBS. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 4 274—4 280
- [ 11 ] 章瑞英, 王国庆, 林玉锁, 等. 三种表面活性剂对高浓度 DDTs 污染土壤的洗脱作用. 生态环境学报, 2009, 18(6): 2 166—2 171. Zhang R Y, Wang G Q, Lin Y S, et al. Effects of three surfactants on washing remediation of DDTs contaminated site soil (In Chinese). Ecology and Environmental Science, 2009, 18(6): 2 166—2 171
- [ 12 ] 王晓光, 巩宗强, 图影, 等. 应用脂肪酸甲酯淋洗去除土壤

- 中多环芳烃. 环境化学, 2010, 29(1): 12—17. Wang X G, Gong Z Q, Tu Y, et al. Application of fatty acid methyl esters as a washing agent to remove polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil (In Chinese). Environmental Chemistry, 2010, 29(1): 12—17
- [13] Rosen M J. Surfactants and interfacial phenomena. New York: John Wiley Sons, 2004
- [14] Rosas J M, Vicente F, Santos A, et al. Enhancing p-cresol extraction from soil. Chemosphere, 2011, 84: 260—264
- [15] Kalali A, Ebadi T, Rabbani A, et al. Response surface methodology approach to the optimization of oil hydrocarbon polluted soil remediation using enhanced soil washing. International Journal of Environmental Science and Technology, 2011, 8(2): 389—400
- [16] Abriola M L, Drummond C D, Hahn E J, et al. Pilot-Scale demonstration of surfactant-enhanced PCE solubilization at the Bachman Road site. 1. Site characterization and test design. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 1 778—1 790
- [17] 陈宝梁. 表面活性剂在土壤有机污染修复中的作用及机理. 杭州: 浙江大学环境与资源学院, 2004. Chen B L. The role of surfactant in soil organic pollutant remediation and its mechanisms. Hangzhou: College of Environmental and Resource Sciences of Zhejiang University, 2004
- [18] 陈伟伟, 王国庆, 林玉锁, 等. Tween80 对 DDTs 污染场地土壤的增溶洗脱效果研究. 农业环境科学学报, 2010, 29(2): 276—281. Chen W W, Wang G Q, Lin Y S, et al. Effect of nonionic surfactant Tween80 on enhanced solubilization of DDTs from contaminated site soil (In Chinese). Journal of Agro-Environment Science, 2010, 29(2): 276—281
- [19] 高士祥, 高松亭, 王连生, 等. 表面活性剂清洗法在污染土壤修复中的应用. 环境科学. 2000, 21(1): 84—86. Gao S X, Gao S T, Wang L S, et al. Application of surfactant elution method in remediation of contaminated soil with aromatic compounds (In Chinese). Environmental Science, 2000, 21(1): 84—86
- [20] Christofi N, Ivshina I B. Microbial surfactants and their use in field studies of soil remediation. Journal of Applied Microbiology, 2002, 93(6): 915—929
- [21] Conte P, Agretto A, Spaccini R, et al. Soil remediation: Humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. Environmental Pollution, 2005, 135: 515—522
- [22] Occulti F, Roda C, Berselli S, et al. Sustainable decontamination of an actual-site aged PCB-polluted soil through a biosurfactant-based washing followed by a photocatalytic treatment. Biotechnology and Bioengineering, 2008, 99(6): 1 525—1 534
- [23] Urum K, Pekdemir T. Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing. Chemosphere, 2004, 57: 1 139—1 150
- [24] Gong Z Q, Wang X G, Tu Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon removal from contaminated soils using fatty acid methyl esters. Chemosphere, 2010, 79: 138—143
- [25] 练湘津, 刘云国, 黄宝荣, 等. 腐殖酸做表面活性剂对加油站油污土壤的修复. 石油化工高等学校学报, 2006, 19(3): 23—26. Lian X J, Liu Y G, Huang B R, et al. Remediation of oily soil in gas station using humic acid as surfactant (In Chinese). Journal of Petrochemical University, 2006, 19(3): 23—26
- [26] Smith E, Smith J, Naidu R, et al. Desorption of DDT from a contaminated soil using cosolvent and surfactant washing in batch experiments. Water, Air, and Soil Pollution, 2004, 151: 71—86
- [27] Jonsson S, Lind H, Lundstedt S, et al. Dioxin removal from contaminated soils by ethanol washing. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179: 393—399
- [28] Silva A, Matos C D, Fiuza A. Use of solvent extraction to remediate soils contaminated with hydrocarbons. Journal of Hazardous Materials, 2005, 124: 224—229
- [29] Chu W, Kwan C Y. Remediation of contaminated soil by a solvent/surfactant system. Chemosphere, 2003, 53: 9—15
- [30] Lu Y, Chen J J, Ling T. Removal mechanism of polychlorinated biphenyls from soil by cosolvent. Environmental Science, 2010, 31(1): 205—210
- [31] 卢毅, 陈家军, 林婷. 醇类助溶剂去除沙土中多氯联苯作用机制. 环境科学, 2010, 31(1): 205—210. Lu Y, Chen J J, Ling T. Removal mechanism of polychlorinated biphenyls from soil by cosolvent (In Chinese). Environmental Science. 2010, 31(1): 205—210
- [32] Viglianti C, Hanna K, Brauer C, et al. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged-contaminated soil using cyclodextrins: Experimental study. Environmental Pollution, 2006, 140: 427—435
- [33] Berselli S, Milone Gabriella M, Canepa P, et al. Effects of cyclodextrins, humic substances, and rhamnolipids on the washing of a historically contaminated soil and on the aerobic bioremediation of the resulting effluents. Biotechnology and Bioengineering, 2004, 88(1): 111—120
- [34] Sheremata T W, Hawari J. Cyclodextrins for desorption and solubilization of 2,4,6-Trinitrotoluene and its metabolites from soil. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 3 462—3 468
- [35] 孔德祥, 高士祥, 王连生, 等. 羧甲基- $\beta$ -环糊精对土壤中蔡的洗脱去除作用. 环境科学, 2001, 20(5): 483—489. Kong D Y, Gao S X, Wang L S, et al. Removal of naphthalene from soil with carboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin (In Chinese). Environmental Science, 2001, 20(5): 483—489
- [36] 刘宏. 羟丙基- $\beta$ -环糊精对土壤中多氯联苯的洗脱研究. 长沙: 湖南大学环境科学与工程学院, 2007. Liu H. Washing of polychlorinated-biphenyl from soil by hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin. Changsha: College of Environmental Science and Engineering of Hunan University, 2007
- [37] Sales P S, Rossi R H, Fernandez M A. Different behaviours in the solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in water induced by mixed surfactant solutions. Chemosphere, 2011, 10: 1 700—1 707
- [38] Zhang M, Zhu L Z. Effect of SDBS-Tween80 mixed surfactants on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-water system. Journal of Soils and Sediments, 2010, 10: 1 123—1 130

- [39] Zhou W J, Zhu L Z. Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system. *Environmental Pollution*, 2007, 147: 66—73
- [40] Yu H S, Zhu L Z, Zhou W J. Enhanced desorption and biodegradation of phenanthrene in soil-water systems with the presence of anionic-nonionic mixed surfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142: 354—361
- [41] Zhu L Z, Zhou W J. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to solid-sorbed nonionic surfactants. *Environmental Pollution*, 2008, 152: 130—137
- [42] Wan J Z, Yuan S H, Lu X H, et al. Enhanced washing of HCB contaminated soils by methyl- $\beta$ -cyclodextrin combined with ethanol. *Chemosphere*, 2009, 75: 759—764
- [43] Khodadoust A P, Suidan M T, Acheson C M, et al. Remediation of soils contaminated with wood preserving wastes: Crosscurrent and countercurrent solvent washing. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 64: 167—179
- [44] Meguro H, Lee B D, Nakai S, et al. Evaluation of ethanol washing on dioxins-polluted soil and sediment based on adsorption relationships. *Environmental Technology*, 2008, 29:325—332
- [45] Mason T J. Sonochemistry and the environment-Providing a “green” link between chemistry, physics and engineering. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 14: 205—210
- [46] Kim Y U, Wang M C. Effect of ultrasound on oil removal from soils. *Ultrasonics*, 2003, 41: 539—542
- [47] Mason T J, Collings A, Sumel A A. Sonic and ultrasonic removal of chemical contaminants from soil in the laboratory and on a large scale. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004, 11: 205—210
- [48] Maturi K, Reddy K R. Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. *Chemosphere*, 2006, 63: 1 022—1 031
- [49] Yuan C, Weng C H. Remediating ethylbenzene-contaminated clayey soil by a surfactant-aided electrokinetic (SAEK) process. *Chemosphere*, 2004, 57: 225—232
- [50] Maturi K, Reddy K R. Cosolvent-enhanced desorption and transport of heavy metals and organic contaminants in soils during electrokinetic remediation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2008, 189: 199—211
- [51] Haapea P, Tuhkanen T. Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136: 244—250
- [52] Saxe J K, Allen H E, Nicol G R. Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons after surfactant-enhanced soil washing. *Environmental Engineering Science*, 2000, 17(4): 233—244
- [53] Bogan B W, Trbovic V, Paterek J R. Inclusion of vegetable oils in Fenton’s chemistry for remediation of PAH-contaminated soils. *Chemosphere*, 2003, 50: 15—21
- [54] Kuhlman M I, Greenfield T M. Simplified soil washing processes for a variety of soils. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 66: 31—45
- [55] 李合莲, 陈家军, 吴威, 等. 焦化厂土壤中多环芳烃分布特征及淋洗粒度分割点确定. *环境科学*, 2011, 32(4): 1 154—1 158. Li H L, Chen J J, Wu W, et al. Distribution patterns of PAHs in soils from coking plant and the particle-size cut points of soil washing (In Chinese). *Environmental Science*, 2011, 32(4): 1 154—1 158
- [56] Paria S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 138: 24—58
- [57] Amro M M. Factors affecting chemical remediation of oil contaminated water wetted soil. *Chemical Engineering and Technology*, 2004, 27(8): 890—894
- [58] Gevao B, Sample K T, Jones K C. Bound pesticide residues in soils: A review. *Environmental Pollution*, 2000, 108: 3—14
- [59] Spark K M, Swift R S. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Science of the Total Environment*, 2002, 298: 147—161
- [60] Chai Y Z, Davis J W, Saghir S A, et al. Effects of aging and sediment composition on hexachlorobenzene desorption resistance compared to oral bioavailability in rats. *Chemosphere*, 2008, 72: 432—441
- [61] Xu Y P, Gan J, Wang Z J, et al. Effect of aging on desorption kinetics of sediment-associated pyrethroids. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2007, 27: 1 293—1 301
- [62] Zhu L Z, Yang K, Lou B F, et al. A multicomponent statistic analysis for the influence of sediment/soil composition on the sorption of a nonionic surfactant (Triton X-100) onto natural sediments/soils. *Water Research*, 2003, 37: 4 792—4 800
- [63] Zhu L Z, Chen B L, Tao S, et al. Interactions of organic contaminants with mineral-adsorbed surfactants. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 4 001—4 006
- [64] Juhasz A, Smith E, Smith J, et al. Development of a two-phase cosolvent washing-fungal biosorption process for the remediation of DDT-contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 146: 111—126
- [65] Gómez J, Alcántara M T, Pazos M, et al. Remediation of polluted soil by a two-stage treatment system: Desorption of phenanthrene in soil and electrochemical treatment to recover the extraction agent. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 173: 794—798
- [66] Ahn C K, Kima Y M, Woo S H. Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154: 153—160
- [67] Wu G Z, Li X G, Li H, et al. Recycling of solvent used in a solvent extraction of petroleum hydrocarbons contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186: 533—539
- [68] Lee D H, Cody R D, Kim D J. Surfactant recycling by solvent extraction in surfactant-aided remediation. *Separation and Purification Technology*, 2002, 27: 77—82

## REVIEW OF REMEDIATION OF POPs CONTAMINATED SITES WITH SOIL WASHING METHOD

Ye Mao Yang Xinglun Wei Haijiang Bian Yongrong Wang Fang Gu Chenggang Jiang Xin<sup>†</sup>

(*State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*)

**Abstract** Soil washing is one of the most used physical and chemical methods in remediation of POPs contaminated sites. This method refers to the process of washing the contaminated soil in depth with an object-specific kind of washing solution; pooling the solution for separation of the pollutants; recycling the purified solution for reuse; and safely disposing the pollutants. Owing to differences in position of soil washing at the contaminated site, type of the washing solution and way of the washing, soil washing varies in type, like multi-step washing, washing aided with ultrasound waves, electricity-powered washing, chemical washing, etc., which can be selected for use site-specifically to enhance effectiveness of the washing. Efficiency of the remediation is obviously affected by a number of factors, such as soil texture, properties of contaminants, properties of the solution, optimal conditions for soil washing and reuse efficiency of the solution. Problems with the soil washing method, orientation of the research in future and its application are also discussed. Considering the scope of its application and cost factors, soil washing is considered a suitable technology in line with the actual status of POPs contaminated sites in China, and may have some prospect of extensive application.

**Key words** POPs; Sites; Soil washing