

蔗糖脂肪酸酯对石油类污染土壤修复影响因素探究

王开丽

上海申环环境工程有限公司，上海

收稿日期：2022年2月28日；录用日期：2022年4月1日；发布日期：2022年4月8日

摘要

本研究讨论了蔗糖脂肪酸酯作为淋洗剂在处理石油类污染土壤过程中其添加浓度、水土比和淋洗时间等条件参数对修复效果的影响。结果表明，石油烃的去除率随着水土比的增加而增加，随着乳化剂浓度和淋洗时间的增加先迅速增加后趋于平缓最终略有下降，经优化各项条件参数，在蔗糖脂肪酸酯浓度为10 g/L、水土比为8:1以及淋洗时间为60 min时，石油烃的去除率可达到91.62%，且明显降低其中脂肪烃的含量，说明蔗糖脂肪酸酯淋洗剂处理后的石油类污染土壤环境风险显著降低。

关键词

石油类污染，表面活性剂，土壤修复

Research on the Influencing Factors of Sucrose Fatty Acid Ester on the Remediation of Petroleum-Contaminated Soil

Kaili Wang

Shanghai Shenhuan Environmental Engineering Co., Ltd., Shanghai

Received: Feb. 28th, 2022; accepted: Apr. 1st, 2022; published: Apr. 8th, 2022

Abstract

In this study, the effects of sucrose fatty acid esters as eluents on the remediation effect of conditions such as concentration, water-soil ratio and elution time in the treatment of petroleum-contaminated soil were discussed. The results showed that the removal rate of petroleum

hydrocarbons increased with the increase of water-soil ratio, firstly increased rapidly, then tended to be flat and finally decreased slightly with the increase of emulsifier concentration and leaching time. After optimization of various condition parameters, when the concentration of sucrose fatty acid ester is 10 g/L, the water-soil ratio is 8:1, and the leaching time is 60 min, the removal rate of petroleum hydrocarbons can reach 91.62%, and the content of aliphatic hydrocarbons is significantly reduced, indicating that the environmental risk of petroleum-contaminated soil treated with sucrose fatty acid ester eluent was significantly reduced.

Keywords

Petroleum Pollution, Surfactant, Soil Remediation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

据 2019 年的《中国环境年鉴》统计,我国关停、转迁的企业总数超过 1.0×10^5 家[1]。由于前期缺乏完善的城市规划,在工业企业搬迁后,遗留大量存在环境风险的场地。据 2014 年《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国土壤总的超标率为 16.1% [2],其中有机污染土壤由于具有体系复杂、范围广、治理难、周期长等特点,是目前打赢土壤污染防治攻坚战的重点,尤其是石油类污染土壤[3]。

石油类主要是由烃类化合物组成的一种复杂的混合物,除了烃类之外,还包括含氧化合物、含硫化物、含氮化合物、胶质和沥青质等非烃类化合物[4]。由于石油类污染物具有流动性强、渗透性高和黏附作用等显著特点,目前针对其特性的土壤修复技术主要包括气相抽提、热脱附等物理修复方法、氧化和淋洗等化学方法以及生物通风、生物堆等生物方法,各修复方法的优缺点及适用条件见表 1。

Table 1. Comparison table of oil-contaminated soil remediation technologies

表 1. 石油类污染土壤修复技术对比表

修复方法类型	修复技术	优点	缺点
物理修复	多相抽提	成本低 - 中; 操作灵活; 原位修复对场地影响小	不适用于粘土等渗透性较低的土壤
	热脱附	处理彻底; 适用性广, 对场地影响小; 处理彻底; 适用性广; 深度不受限制	成本高; 配套电力/燃料要求高; 电力/燃料安全性
化学修复	化学氧化	成本低; 修复周期短 - 中	反应条件不易控制; 氧化/还原衍生物可能产生二次污染; 低渗透性土壤药剂传输速率较慢
	土壤淋洗	淋洗液可循环使用; 修复周期短	淋洗液后续处理问题; 不适用于粘土等渗透性较低的土壤
生物修复	生物通风	成本低; 二次污染小	条件严格; 修复周期与污染物的生物可降解性相关
	生物堆	成本低; 二次污染小	条件严格; 修复周期与污染物的生物可降解性相关

其中化学淋洗由于处理时间短、去除率高等特点而在近年来备受关注[5]。研究发现,当表面活性剂浓度在临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC)以下时,附着在土壤中的油类物质在表面活性剂的作用下通过卷缩被包裹卷离土壤进入液相;当表面活性剂浓度在 CMC 以上时,土壤吸附的某种难溶有机类的污染物在表面活性剂作用下从土壤颗粒上解吸和溶解并进入水溶液[6] [7] [8]。影响化学淋洗效果的因素主要有表面活性剂的类型、浓度、淋洗时间以及水土比和粒径等[9],还包括土壤的理化参数,据报道,土壤的有机碳含量越高,被吸附的量也越大[7]。较多研究者探究了不同实验室条件下,各类淋洗剂对石油类污染土壤的修复效果。研究发现,淋洗剂对石油类污染土壤修复效果显著,但往往存在经济效益不高和二次污染的问题。

因此,本研究创新性将乳化剂作为淋洗剂探究其对石油类污染土壤的修复效果。蔗糖脂肪酸酯为常见的乳化剂,也可用作食物保鲜剂,其具有表面活性,能降低表面张力,同时有良好的乳化、分散和增溶等性能。根据蔗糖羟基的酯化数,可获得由亲油性到亲水性不同 HLB 值(1~16)的蔗糖脂肪酸酯系列产品,并以无毒、易生物降解及良好的表面性能,被广泛用于食品保存、医药开发、石油开采等工业行业[10]。

本研究以探究蔗糖脂肪酸酯这一乳化剂修复石油类污染土壤中的影响因素为目的,确定并优化淋洗条件,探索淋洗修复前后不同碳段的石油烃在土壤中的分布情况,研究结果可为新型表面活性剂在石油类污染土壤修复领域扩大应用提供技术支撑。

2. 材料与方法

2.1. 土壤、试剂和材料来源

本研究所用石油类物质污染土壤取自上海市奉贤区某石油类污染场地,破碎,筛分后保存于密封袋中,备用。经测试,原土中石油烃(C_{10} - C_{40})总量为 16767 mg/kg, pH 值为 7.32,有机质含量为 5.43%。本研究所用乳化剂为蔗糖脂肪酸酯,其 HLB 值为 11,购买于上海某生产厂家,配置不同浓度乳化剂的实验用水均为超纯水,其余试剂则购买于国药集团化学试剂有限公司。实验中所涉及的烧杯等玻璃和塑料离心管等器皿均于 10%硝酸中浸泡 24 小时后经超声清洗 30 min 后烘干备用。

2.2. 实验方法

本研究分别探究了乳化剂的添加浓度、水土比以及淋洗时间对石油污染土壤修复效率的影响。

探究乳化剂添加浓度的影响:配置乳化剂浓度分别为 0、2、5、10、15、20、25、30 g/L 作为淋洗液,称取 25 g 土壤放置于 250 mL 离心管中,水土比设置为 8:1,淋洗温度 35℃,淋洗时间 60 min,转数设置为 200 r/min。

探究水土比的影响:水土比分别设置为 4:1、6:1、8:1 和 10:1,称取 25 g 土壤放置于 250 mL 离心管中,乳化剂浓度为 10 g/L,淋洗温度 35℃,淋洗时间 60 min,转数设置为 200 r/min。

探究淋洗时间的影响:淋洗时间分别设置为 15、30、60 和 90 min,称取 25 g 土壤放置于 250 mL 离心管中,乳化剂浓度为 10 g/L,水土比设置为 8:1,淋洗温度 35℃,淋洗时间 60 min,转数设置为 200 r/min。

2.3. 分析方法

反应结束后将离心管转移至离心机中,转数设置为 5000 r/min,10 min 后取出分离出上部油相和水相,底部土壤冷冻干燥后磨碎至 1 mm 左右的颗粒,采用《土壤和沉积物石油烃(C_{10} - C_{40})的测定气相色谱法》(HJ 1021-2019)进行分析测试。具体操作步骤为:取 $10 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 冷冻干燥且过筛后的土壤,全部转移至滤筒中,并将滤筒放置于索式提取器中,以正己烷-丙酮混合溶剂作为提取剂对,提取 16~18 h,浓

缩提取液至 1.0 mL；依次用 10 mL 正己烷 - 二氯甲烷混合溶剂、10 mL 正己烷活化硅酸镁净化柱，待转移浓缩液，并收集流出液，多次洗涤后合并流出液，再次浓缩至 1 mL，待测。气相色谱进口温度设置为 300℃，初始柱温 50℃ 保持 2 min 后，以 40℃/min 的速度升温至 230℃，再以 20℃/min 的速度升温至 320℃ 保持 20 min；气体包括高纯氮气(1.5 mL/min)、氢气(30 mL/min)和空气(300 mL/min)；检测器温度为 325℃。根据建立的校准曲线和石油烃(C₁₀-C₄₀)的定性时间窗内总峰面积定量。利用公式(1)计算土壤中石油烃(C₁₀-C₄₀)的含量。

$$w_1 = \frac{\rho \times V}{m \times w_{dm}} \quad (1)$$

其中： w_1 ——土壤中石油烃(C₁₀-C₄₀)的含量，mg/kg；

ρ ——由校准曲线计算所得石油烃(C₁₀-C₄₀)的浓度，mg/L；

V ——提取液浓缩后定容的体积，mL；

m ——样品量(湿重)，g；

w_{dm} ——土壤干物质含量，%，按照《土壤干物质和水分的测定重量法》(HJ613-2011)测定。

3. 结果与讨论

3.1. 石油类污染土壤中组成分析

对取自上海市奉贤区某石油类污染场地的土壤进行分段测试分析，具体结果如表 2 所示。发现该场地污染土壤中，芳香烃含量为 2.65%，脂肪烃的含量远高于芳香烃的含量，为 97.35%。芳香烃中仅有 C₁₇-C₄₀ 存在，其中 C₁₇-C₂₁ 占 8.76%，C₂₂-C₄₀ 占 91.24%，脂肪烃中 C₁₃-C₁₆ 占 2.60%，C₁₇-C₂₁ 占 16.53%，C₂₂-C₄₀ 占 80.88%。李连云[11]参考《污染场地风险评估技术导则》(HJ 25.3-2019)中的推荐模型，计算了石油烃各碳段的风险控制值，发现脂肪烃 C₁₇-C₂₁ 和脂肪烃 C₂₂-C₄₀ 筛选值最高，分别为 17.2 mg/L 和 15.8 mg/L。以上结果说明，该场地污染土壤中石油烃不易挥发，亟需对其采取有效修复措施。

Table 2. Segmentation test results of petroleum hydrocarbons before leaching of contaminated soil from a petroleum-contaminated site in Shanghai

表 2. 上海某石油类污染场地污染土壤淋洗前石油烃分段测试结果

类别	TPH-Arom				TPH-Aliph				
	分段	C ₁₀ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₁₆	C ₁₇ -C ₂₁	C ₂₂ -C ₄₀	C ₁₀ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₁₆	C ₁₇ -C ₂₁	C ₂₂ -C ₄₀
浓度(mg/kg)		ND	ND	41	427	ND	391	2447	12033

3.2. 表面活性剂浓度的影响

总石油烃的去除率随着乳化剂浓度的增加总体呈逐渐增加并趋于稳定的趋势，具体见图 1。当乳化剂浓度为 0~10 g/L 时，总石油烃的去除率迅速由 36.78% 增加至 85.09%，当乳化剂浓度为 15~30 g/L 时，总石油烃的去除率在 84.31% 到 88.55% 之间波动。同时，本研究发现，当乳化剂添加浓度为 20 g/L 及以上时，离心后，下层土壤和上层液体之间形成了一层深棕色的乳状物，这一现象同样在高美林的研究中被发现[12]。究其原因，当乳化剂浓度较低时，其仅以单体的形式存在，在淋洗过程中反而被土壤颗粒吸附，导致整体去除率不高[7]；当乳化剂添加量超出一定值后，其憎水基团间会在的在土壤表面相互作用形成双层吸附，从而削弱乳化剂对污染物的去除效果；与此同时，乳化剂添加量越大，越容易和污染物形成乳化物，堵塞土壤细颗粒之间的间隙，从而导致去除率下降[12]。

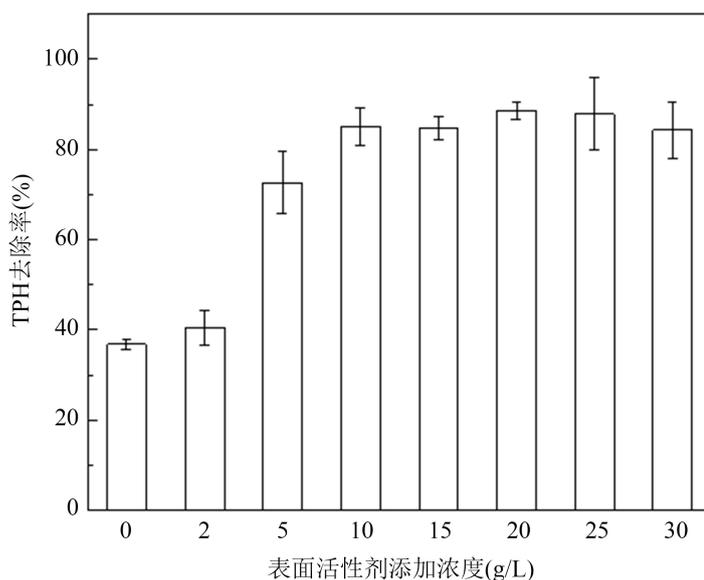


Figure 1. Variation of TPH removal rate with concentration of emulsifier added

图 1. TPH 去除率随乳化剂添加浓度的变化情况

3.3. 水土比的影响

不同水土比条件下处理后石油烃的去除率见图 2。当水土比由 4:1 增加至 6:1，石油烃的去除率迅速由 71.08% 增加至 87.51%，当水土比由 6:1 增加至 10:1 时，石油烃的去除率增加的速率逐渐减慢。水土比越大意味着溶液中参与卷缩和增溶作用的乳化剂增多，从而提高了传质推动力[13]，有利于石油烃等污染物从土壤中释放，从而提高淋洗去除效率[7]。因此，在适当范围内，提高水土比可以提高污染物的去除率，但比例过大去除率的增幅趋于减缓，同时导致淋洗液使用量增多导致了成本的增加和后续淋洗液回收再利用或处理处置的难度和成本。

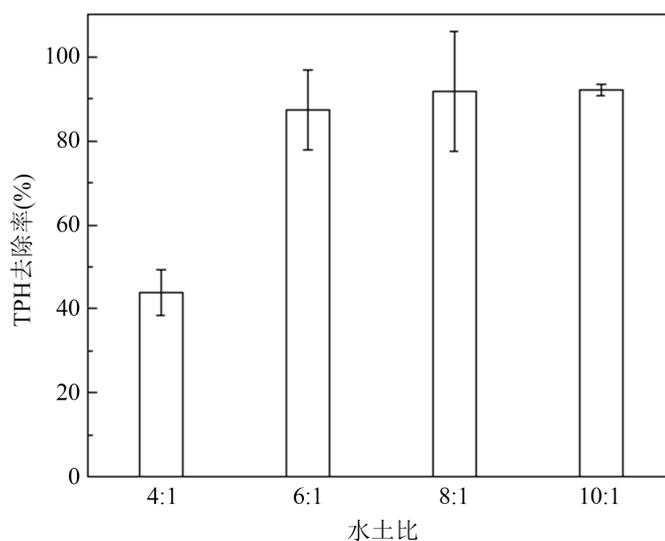


Figure 2. Variation of TPH removal rate with soil-water ratio

图 2. TPH 去除率随水土比变化情况

3.4. 淋洗时间的影响

不同淋洗时间下土壤中石油烃的去除率如图 3 所示。随着淋洗时间的延长, 土壤中的石油烃的去除率先增加后降低, 在淋洗时间为 60 min 时达到峰值 91.62%。以上结果和趋势表明, 污染物的表观溶解度会随着淋洗时间的延长而增大, 并在一定时间内达到峰值, 随着淋洗时间的增加, 污染物通过吸附作用再次回到固相, 从而导致去除率下降。

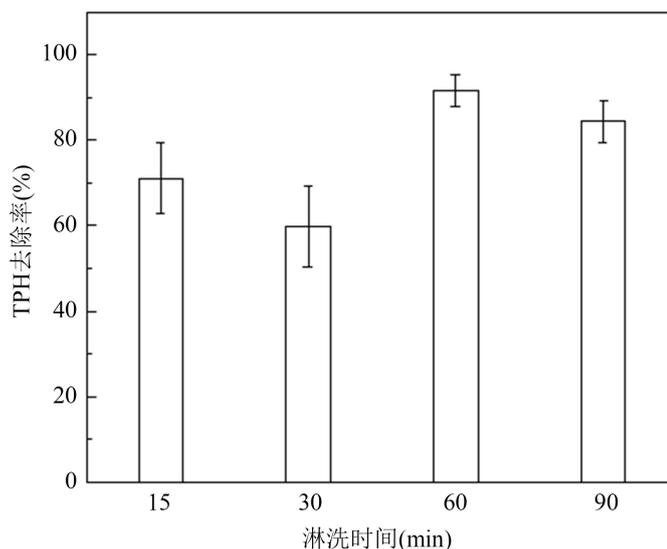


Figure 3. Variation of TPH removal rate with leaching time
图 3. TPH 去除率随淋洗时间变化情况

3.5. 淋洗后土壤成分分析及效果对比

将淋洗结束后的土壤进行分段测试, 测试结果如表 3 所示。发现经淋洗处理后, 显著降低了土壤中的脂肪烃的含量, 其中脂肪烃 C₁₇-C₂₁ 和 C₂₂-C₄₀ 分别由 2447 mg/kg 和 12033 mg/kg 降低至 158 mg/kg 和 1024 mg/kg, 显著降低的环境风险。与此同时, 淋洗后土壤中的石油烃总含量降低至 1405 mg/kg, 低于《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600-2018)中规定的建设用地石油烃(C₁₀-C₄₀)第二类用地筛选值 4500 mg/kg, 可进行后续开发利用。

Table 3. Segmentation test results of petroleum hydrocarbons after leaching of contaminated soil from a petroleum-contaminated site in Shanghai

表 3. 上海某石油类污染场地污染土壤淋洗后石油烃分段测试结果

类别	TPH-Arom				TPH-Aliph			
	C ₁₀ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₁₆	C ₁₇ -C ₂₁	C ₂₂ -C ₄₀	C ₁₀ -C ₁₂	C ₁₃ -C ₁₆	C ₁₇ -C ₂₁	C ₂₂ -C ₄₀
浓度(mg/kg)	ND	0	16	177	ND	30	158	1024

蔗糖脂肪酸酯与其他研究中使用的常见表面活性剂对石油污染土壤的淋洗修复效果对比结果见表 4。对比发现, 淋洗技术可以较好的降低污染土壤中石油烃的总浓度, 相比于生物表面活性剂和阴离子型表面活性剂, 以蔗糖脂肪酸酯为代表的非离子型表面活性剂具有更高的修复效率。在本研究中, 通过优化淋洗参数条件后, 总去除率可以达到 91.62%。同时, 蔗糖脂肪酸酯相比于生物表面活性剂, 价格低廉,

在实际修复工程实施过程中,可显著降低修复成本,具有较好的经济效益。除此之外,蔗糖脂肪酸酯作为一种食品添加剂,不会对修复后的土壤和地下水造成二次污染,具有较好的环境效益。

Table 4. Remediation efficiency of surfactants on oil-contaminated soil under different laboratory conditions
表 4. 实验室条件下不同表面活性剂对石油污染土壤修复效率

污染浓度(mg/kg)	水土比	淋洗时间(min)	表面活性剂	类型	去除率%	参考文献
3.3×10^3	4:1	30	鼠李糖脂	生物表面活性剂	59	[14]
1.16×10^5	20:1	70	SDBS	阴离子型	51	[15]
4.7×10^3	20:1	2880	Tween 80	非离子型	68	[16]
2.0×10^4	10:1	60	Dehydol LS9	非离子型	68	[17]
1.67×10^4	8:1	60	蔗糖脂肪酸酯	非离子型	91.62	本研究

4. 结论

本研究基于淋洗技术,首次将蔗糖脂肪酸酯用于石油类污染土壤修复工程中,并通过参数调整优化石油烃污染土壤乳化剂淋洗工艺,本研究成果为石油烃污染场地淋洗修复工程的开发提供数据支撑。

1) 以蔗糖脂肪酸酯作为淋洗剂,总石油烃的去除率随着水土比的增加而增加,随着乳化剂浓度和淋洗时间的增加先迅速增加后趋于平缓最终略有下降。

2) 经优化各项参数,在蔗糖脂肪酸酯浓度为 10 g/L、水土比为 8:1 以及淋洗时间为 60 min 时可达到最佳去除效果 91.62%。

3) 经淋洗处理处置后的土壤中脂肪烃 C₁₇-C₂₁ 和 C₂₂-C₄₀ 的含量显著降低,可作为建设用地等第二类用地进行开发利用。

基金项目

基于迁移调控的过氧化钙原位修复石油烃效能及强化机制研究(上海市科委扬帆计划 21YF1432500)。

参考文献

- [1] 吴嘉茵,方战强,薛成杰,王旷.我国有机物污染场地土壤修复技术的专利计量分析[J].环境工程学报,2019,13(8):2015-2024.
- [2] 环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报[J].资源与人居环境,2014(4):26-27.
- [3] 陈思莉,易仲源,王骥,潘超逸,常莎,魏清伟,等.淋洗-抽提技术修复柴油污染土壤及地下水案例分析[J].环境工程,2020,38(1):178-182.
- [4] 杨斌,侯新村,范希峰,武菊英.石油污染土壤的植物修复研究进展[J].环境工程,2012,30(S2):406-411.
- [5] Liu, J.-W., Wei, K.-H., Xu, S.-W., Cui, J., Ma, J., Xiao, X.-L., et al. (2021) Surfactant-Enhanced Remediation of Oil-Contaminated Soil and Groundwater: A Review. *Science of the Total Environment*, 756, Article ID: 144142. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144142>
- [6] 荣璐阁,孙丽娜,于伟航.表面活性剂淋洗修复柴油污染土壤研究进展[J].北方园艺,2018(24):151-155.
- [7] 胡婉月,张焕祯,祝红,王智丽,郭伟.表面活性剂淋洗修复氯代烃污染土壤技术进展[C]//《环境工程》编辑部.中国环境科学学会2019年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分论坛论文集,北京:中国环境科学出版社,2019:586-589+595.
- [8] 毕璐莎,张焕祯,罗成成,祝红.表面活性剂淋洗修复石油类污染土壤的研究[J].中国人口·资源与环境,2015,25(S1):195-198.
- [9] Gautam, P., Bajagain, R. and Jeong, S.-W. (2020) Combined Effects of Soil Particle Size with Washing Time and

-
- Soil-to-Water Ratio on Removal of Total Petroleum Hydrocarbon from Fuel Contaminated Soil. *Chemosphere*, **250**, Article ID: 126206. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126206>
- [10] 郑立夫, 叶妍悦. 蔗糖脂肪酸酯在食品加工中的应用研究[J]. 浙江化工, 2019, 50(8): 14-15+27.
- [11] 李连云. 上海市某地块地下水总石油烃分段筛选值制定[J]. 节能, 2020, 39(6): 164-166.
- [12] 高美林. 土壤中石油类污染物的物化去除及机理分析[J]. 云南化工, 2020, 47(7): 100-102.
- [13] 李佳, 曹兴涛, 隋红, 何林, 李鑫钢. 石油污染土壤修复技术研究现状与展望[J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(5): 811-833.
- [14] Olanmi, I.O. and Thring, R.W. (2020) Evaluating Rhamnolipid-Enhanced Washing as a First Step in Remediation of Drill Cuttings and Petroleum-Contaminated Soils. *Journal of Advanced Research*, **21**, 79-90. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2019.07.003>
- [15] Chen, K., Li, F. and Huang, H. (2017) Desorption of Petroleum Pollutants from Soil in Presence of Surfactants. *Environmental Protection of Chemical Industry*, **37**, 497-502.
- [16] Wang, L., Peng, L., Xie, L., Deng, P. and Deng, D. (2017) Compatibility of Surfactants and Thermally Activated Persulfate for Enhanced Subsurface Remediation. *Environmental Science & Technology*, **51**, 7055-7064. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05477>
- [17] Rongsayamanont, W., Tongcumpou, C. and Phasukarratchai, N. (2020) Diesel-Contaminated Soil Washing by Mixed Nonionic Surfactant Emulsion and Seed Germination Test. *Water, Air, & Soil Pollution*, **231**, Article No. 267. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04649-0>