華東理工大學学报 自然科学版 Natural Science Edition
JOURNAL OF EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

不同解吸剂对土壤介质中萘解吸和氧化降解的影响

张汝壮

Effects of Different Desorbing Agents on Desorption and Oxidative Degradation of Naphthalene in Soil Media

ZHANG Ruzhuang

在线阅读 View online: http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20260112001

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

直接法合成棕榈酰基甲基牛磺酸钠的催化剂筛选和反应动力学

Catalyst Screening and Reaction Kinetics for Direct Synthesis of Sodium Palmitic Methyl Taurine

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(2): 178-184 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20230110001

不同稀释剂条件下甲烷非催化部分氧化数值模拟

Numerical Simulation of Non-Catalytic Partial Oxidation of Methane Based on Different Diluents

华东理工大学学报（自然科学版）. 2023, 49(4): 457-464 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20220430001

基于钯炭催化剂的苯酚加氢反应及其本征动力学

Phenol Hydrogenation Reaction and Its Intrinsic Kinetics Based on Pd/C Catalyst

华东理工大学学报（自然科学版）. 2021, 47(3): 255-261 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20200308002

氧化石墨烯氧化状态/横向尺寸对肝脏细胞死亡机制和炎症反应的影响

Effect of Oxidative State and Lateral Size of Graphene Oxide on Cell Death Mechanisms and Pro-Inflammatory Responses in the Liver

华东理工大学学报（自然科学版）. 2021, 47(6): 653-666 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20210519001

Cu^{2+}对水体中氧氟沙星光化学降解的影响

Effect of Cu^{2+} on Photochemical Degradation of Ofloxacin in Water Environment

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(6): 850-858 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20231229001

PBT推进剂中水氧扩散及键合作用的分子动力学模拟

Molecular Dynamics Simulation of Water-Oxygen Diffusion and Bonding in PBT Propellants

华东理工大学学报（自然科学版）. 2024, 50(5): 645-652 http://doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20231014001

扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号：1006-3080(2026)04-0520-13 DOI：10.14135/j.cnki.1006-3080.20260112001

不同解吸剂对土壤介质中萘解吸和氧化降解的影响

张汝壮

（上海城投上境生态修复科技有限公司，上海 200120）

摘要：为研究萘(NAP)污染土壤的高效修复技术，系统探究了NAP在不同土壤介质中的解吸行为，分析NAP对土壤老化的影响，并对比无机盐($CaCl_2$)、低分子量有机酸(柠檬酸(CA)，草酸(OA)，天冬氨酸(ASP))和表面活性剂(吐温-80(Tween-80)，十二烷基硫酸钠(SDS)，烷基糖苷(APG))这3类解吸剂对NAP的解吸作用，以及3类解吸剂对亚铁离子(Fe(II))活化过二硫酸盐(PDS)氧化体系降解NAP的影响。结果表明：土壤黏粒含量越高，老化时间越长，NAP解吸越困难；弱碱性(pH=9.0)有利于NAP解吸，且解吸过程符合拟二级动力学模型。3类解吸剂对NAP的解吸效果存在显著差异：低分子量有机酸解吸效果最优，其中1 mmol/L的CA解吸48 h时，NAP去除率可达到36.1%，显著优于OA和ASP；表面活性剂均能显著提升解吸效果，Tween-80因临界胶束浓度(CMC)低、疏水性适宜，因而表现最佳，且Tween-80浓度越高，解吸效果提升越明显；低浓度(<10 mmol/L) $CaCl_2$可通过竞争吸附位点促进解吸，高浓度(100 mmol/L) $CaCl_2$则因为会导致土壤有机质絮凝沉淀而抑制解吸。在后续氧化降解过程中，表面活性剂与$CaCl_2$因竞争活性氧物种(ROS)而抑制NAP降解，但3种低分子量有机酸对NAP降解均起到正向作用；当PDS/Fe(II)/CA/NAP物质的量之比为15∶5∶1∶1时，120 min内NAP去除率达到97.5%。研究证实，CA兼具高效解吸土壤NAP和强化后续氧化降解的双重功能。本文为CA应用于有机污染场地的绿色高效修复提供了理论依据。

关键词：萘；解吸剂；解吸动力学；高级氧化；污染场地修复

中图分类号：X523 **文献标志码：**A

多环芳烃(PAHs)是由多个苯环稠合形成的持久性有机污染物，主要来源于工业活动和化石燃料的不完全燃烧，并通过迁移扩散至土壤与地下水中，易在生物体内蓄积，从而有致癌、致畸等健康风险[1-3]。PAHs具有半挥发性、环境持久性等特征，污染后修复难度大，已被列为优先控制污染物。近年来，开发PAHs污染场地的绿色高效修复技术已经成为环境领域的研究热点[4]。

土壤淋洗技术是通过投加解吸剂促进污染物从土壤介质中脱附的技术，因其操作简便、兼容性强等特点被广泛应用于有机污染场地的修复。常用的解吸剂主要包括表面活性剂、有机酸、无机盐等[5-6]。表面活性剂可以有效降低土壤的表面张力，当浓度超过其临界胶束浓度(CMC)时，自发形成的胶束可显著加速疏水性有机化合物(HOCs)的增溶，促使HOCs从土壤介质向水相中转移，因此，表面活性剂被广泛用于PAHs等HOCs的解吸和增溶[7]。低分子量有机酸(LMWOAs)具有较强的络合能力，常用于重金属污染土壤的淋洗修复，对HOCs在环境中的迁移也有重要影响[8-9]。An等[10]报道加入柠檬酸(CA)、草酸(OA)、乙酸和酒石酸可以促进土壤介质中菲的脱附。然而，土壤淋洗技术仅是将污染物从土壤介质中脱附，但脱附后水相中污染物的彻底去除仍需依靠其他技术来实现。

原位化学氧化(ISCO)技术是指向土壤和地下水污染区域投加氧化剂和其他辅助药剂，通过产生活

收稿日期：2026-01-12

基金项目：上海市东方英才计划青年项目(QNKJ2024053)；上海城投(集团)有限公司科技创新计划项目(CTKY-PTZX-2025-008)

作者简介：张汝壮(1989—)，男，山东人，高级工程师，研究方向为生态环境修复。E-mail: ctzhangrz@163.com

引用本文：张汝壮. 不同解吸剂对土壤介质中萘解吸和氧化降解的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2026, 52(4): 520-532.

Citation: ZHANG Ruzhuang. Effects of Different Desorbing Agents on Desorption and Oxidative Degradation of Naphthalene in Soil Media[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2026, 52(4): 520-532.

性氧物种 (ROS) 实现有机污染物氧化降解的过程[11]。传统的 Fenton 体系具有 pH 适用范围窄、H_2O_2 不易储存和运输等缺点, 近年来, 过二硫酸盐 (PDS) 凭借其良好的化学稳定性被广泛应用于 ISCO技术[12-13]。PDS 经 Fe、Cu、Ni 等过渡金属活化后可产生硫酸根自由基 (SO_4^{-}•) 和羟基自由基 (HO•), 氧化包括 PAHs 在内的多种有机污染物。此外, 土壤淋洗技术和 ISCO 技术联用 (如表面活性剂增溶耦合 ISCO 工艺) 可以促进被有机物污染的土壤和地下水的修复[14]。Li 等[15] 研究表明, 与单独使用表面活性剂 Triton X-100 淋洗或单独使用铁活化 PDS 氧化体系相比, 二者联合使用对砂土和粉土中 PAHs 的去除效果更佳。然而, 在土壤淋洗-ISCO 协同修复体系中, 残留的解吸剂可能影响后续水相中目标污染物的氧化去除效果。迄今为止, 关于不同类别解吸剂对 PAHs 解吸效果及机制的对比研究鲜有报道, 特别是不同类别解吸剂的存在对后续采用 ISCO 技术降解 PAHs 的影响仍有待进一步明确。

本研究选用 PAHs 中的萘(NAP)为代表物质, 对比研究不同解吸剂 (表面活性剂、LMWOAs 和无机盐) 对土壤介质中 NAP 的解吸效果及对 PDS/Fe(II) 体系中 NAP 降解的影响, 并揭示在 LMWOAs 存在下强化 NAP 去除的作用机制。

本研究的创新性体现在以下 3 个方面: (1) 系统对比了 3 类典型解吸剂 (无机盐、LMWOAs、表面活性剂) 对 NAP 的解吸效果, 明确土壤老化时间、黏粒含量、pH 等关键因素的调控规律; (2) 揭示解吸剂与 ISCO 体系的兼容性机制, 明确 LMWOAs(尤其是 CA) 兼具高效解吸 NAP 和强化铁活化过硫酸盐产生 ROS 的双重功能, 以及表面活性剂与无机盐的抑制/无影响效应, 为联用技术中解吸剂遴选提供科学依据; (3) 优化“解吸-降解”协同工艺, 确定 CA 的最佳投加比例与反应条件, 解决传统联用技术中解吸与降解脱节的问题, 实现 NAP 污染土壤的绿色高效修复。本研究的开展, 不仅能完善 NAP 等 PAHs 污染土壤的解吸-降解理论体系, 还能为实际污染场地修复提供兼具科学性与实用性的技术方案, 对降低修复成本、提升修复效果具有重要现实意义。

1　材料与方法

1.1　试剂与仪器

NAP(纯度 99.0%)、过硫酸钠 (PDS, 纯度 99.0%)、七水合硫酸亚铁 (纯度 99.0%)、柠檬酸 (CA, 纯度 99.5%)、十二烷基硫酸钠 (SDS, 纯度 99.5%)、草酸 (OA, 纯度 99.9%)、5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉 (DMPO, 纯度 97.0%)、氢氧化钠 (纯度 96.0%)、苯甲酸 (BA, 纯度 99.5%)、甲醇 (纯度 99.0%), 购于上海阿拉丁试剂有限公司。吐温-80(Tween-80, 纯度 99.0%)、氯化钙 (纯度 96.0%)、天冬氨酸 (ASP, 纯度 98.0%), 购于上海泰坦科技股份有限公司。高锰酸钾 (纯度 99.5%)、焦磷酸钠 (纯度 99.0%)、硫酸 (纯度 98.0%), 购于上海凌峰化学试剂有限公司。丙酮 (纯度 99.5%)、一水硫酸锰 (纯度 99.0%), 购于国药集团化学试剂 (上海) 有限公司。烷基糖苷 (APG, 纯度 50%), 购于上海源叶生物科技有限公司。所用试剂均为分析纯。实验用水均为经 Classic DI 超纯水机处理后的超纯水。

高效液相色谱仪 (HPLC, LC-20AT 型, 日本岛津公司)、旋转摇床 (ZN96 型, 上海大名教育仪器有限公司)、恒温振荡箱 (HZQ-F160型, 哈尔滨市东联生化仪器有限公司)、紫外-可见分光光度计 (DR6000 型, 美国哈希公司)、电子顺磁共振仪 (EPR, EMX-8/2.7C 型, 德国 Bruker Corporation)和pH 计(DELTA320 型, 瑞士 Metter-Toledo集团)。

1.2　实验方法

土壤样品采集严格遵循《土壤环境监测技术规范》(HJ/T166—2004), 于上海市普陀区 (土壤 A) 和静安区 (土壤 B、C) 的未污染地块进行表层土壤 (0~20 cm) 采集。采样前清除地表植被、石子等杂质, 采用多点混合采样法 (每个地块设置 5 个采样点), 各采集 5 kg 土壤样品, 装入无菌聚乙烯袋并密封后带回实验室。采样点代表性分析: 土壤 A 和土壤 B 为粉砂质黏壤土, 土壤 C 为粉砂壤土, 三者涵盖了上海市中心城区常见的土壤质地类型, 能够准确反映不同土壤性质 (黏粒含量、溶解性有机质(DOM)含量)对 NAP 解吸效果的影响, 与本文研究目的高度匹配, 采样点选择具有充分的科学性和代表性。所采集土壤主要理化性质如表 1 所示。

实验室土壤预处理步骤: (1)自然风干。将土壤平铺于洁净托盘中, 在通风阴凉处自然风干 7 d, 避免阳光直射; (2)杂质去除。手工剔除残留的植物根系、石子等异物; (3)研磨过筛。使用玛瑙研钵研磨后, 通过 20 目 (孔径 0.85 mm) 尼龙筛, 收集筛下土壤备用。

将 50 mg 的 NAP 溶于 400 mL 丙酮中, 配制含 NAP 的丙酮母液, 再将其与 500 g 备用土壤混合, 于恒温振荡箱 (转速 120 r/min) 中连续振荡 7 d 使污染物充分吸附, 之后, 将其放置于通风橱中保证丙酮完全挥发, 经冷藏 (4 ℃) 老化备用。

表1 土壤主要理化性质

Table 1 Main physicochemical properties of soil

Soil type	pH	w/%			DOM/(g·kg^{-1})
		Clay particle (<0.002 mm)	Powder particle/ (0.002~0.05 mm)	Sand grain (0.05~2.0 mm)	
A	8.3	36.1	63.7	0.2	4.0
B	8.4	30.8	61.1	8.1	3.9
C	8.5	19.0	80.6	0.4	3.6

解吸实验开始前，先将所需剂量的$CaCl_2$、LMWOAs(CA、OA和ASP)和表面活性剂(Tween-80、SDS和APG)分别溶于20 mL超纯水中制备解吸液。在离心管中加入2.0 g污染土壤与解吸液开始反应，在设定时间点取样，将离心管中的土壤泥浆离心5 min(转速为5 000 r/min)，分析上清液样品中NAP和DOM的质量浓度，剩余土壤经10 mL甲醇超声萃取30 min，分析土壤中残留的NAP质量浓度。增溶实验于40 mL玻璃瓶内进行，向不同浓度的表面活性剂溶液(超纯水配制)中加入100 mg固体NAP，密封振荡72 h，达到溶解平衡后，采用HPLC测定样品中NAP的质量浓度。除研究不同土壤老化时间对NAP解吸的影响外，其余实验中土壤老化时间均设定为15 d。除考察不同土壤类别对土壤介质中NAP解吸的影响外，其余实验均选用土壤A。所有实验均重复3次，结果取平均值。

NAP降解批次实验均在250 mL定制双层玻璃反应器中进行，控制反应温度为(20±0.5) ℃，并使用磁力搅拌器控制搅拌速度为600 r/min。反应开始前，先配制浓度为0.1 mmol/L的NAP水溶液，溶解完全后备用。首先，向反应器中加入250 mL NAP水溶液，再依次加入预定剂量的其他试剂(活化剂、解吸剂)和氧化剂，开始计时反应。在既定时间，取1.0 mL样品于预先装有1.0 mL甲醇的棕色玻璃小瓶中，终止反应后经0.22 μm有机相滤头过滤，通过HPLC定量分析溶液中的NAP质量浓度。探针实验中，在既定时间用移液器准确吸取1.0 mL含有BA的反应液，加入预先装有1.0 mL NaOH(0.1 mol/L)和0.1 mL甲醇的棕色玻璃瓶中，过滤后取1.0 mL滤液于预先装有0.5 mL H_2SO_4(1.0 mol/L)的进样瓶中，然后经HPLC分析BA和对羟基苯甲酸(*p*-HBA)浓度。

在EPR检测中，采用DMPO捕捉体系中产生的活性氧物种(ROS)，并通过DMPO与ROS反应产生的加合物确定体系中存在的ROS类别。具体实验方法如下：在预定时间，取1.0 mL样品与1.0 mL DMPO(20 mmol/L)在棕色玻璃瓶中充分混匀，将混合液注入毛细玻璃管中，使用EPR分析检测。

1.3 分析方法

土壤粒径根据《森林土壤颗粒组成(机械组成)的测定》(LY/T1225—1999)，通过密度计法进行测定；NAP、BA和*p*-HBA经HPLC进行定量分析(分析参数如表2所示)；DOM浓度采用Mn(III)-焦磷酸分光光度法测定。Mn(III)-焦磷酸溶液的制备步骤如下：向一定量超纯水中依次加入2.244 g的$Na_4P_2O_7$•$10H_2O$、0.128 mL的H_2SO_4(纯度98.0%)、0.031 61 g的$KMnO_4$和0.151 33 g的$MnSO_4$•H_2O，然后加水定容至250 mL，调节溶液pH至4.3，该溶液需现配现用。

DOM浓度的具体分析步骤如下：取5.0 mL过滤后的样品于10 mL比色管中，再依次加入2.5 mL Mn(III)-焦磷酸溶液和2.5 mL H_2SO_4，将混合液充分振荡混匀，静置1 h，然后用紫外分光光度计于490 nm处检测吸光度。

1.4 NAP质量平衡偏差计算方法

解吸实验开始前，先通过甲醇萃取法实测得到污染土壤中NAP的初始总量(本文中设定为54.5 mg/kg)，以此作为质量平衡计算的基准。解吸实验结束后，分别测定两部分NAP含量：一是水相中解吸出来的NAP总量(上清液中NAP质量浓度乘以解吸液体积20 mL)；二是土壤中未被解吸的残留NAP总量(甲醇萃取后测得的土壤中NAP质量浓度乘以实验所用土壤质量2.0 g)。质量平衡偏差计算公式：质量平衡偏差=(土壤初始总量−(水相解吸总量+土壤残留总量))/土壤初始总量×100%。

本文所有解吸实验均进行了NAP质量平衡验证，所有处理组的质量平衡偏差均小于4%，符合实验误差要求，数据一致性良好。

2 结果与讨论

2.1 土壤性质对NAP解吸效果的影响

通过分析NAP的解吸量和在土壤中的残留量，以及反应48 h后土壤中释放的DOM质量浓度，探究

表 2　NAP、BA 和 *p*-HBA 的 HPLC 检测和分析参数

Table 2　HPLC detection and analysis parameters of NAP, BA, and *p*-HBA

Pollutant	Chromatographic column	Detection mode	Mobile phase		*V*(A) : *V*(B)	Injection volume/μL	Detector temperature/℃	Detection wavelength/nm
			A	B				
NAP	C_{18}	Dual high-pressure	Super-pure water	Methanol	2.0 : 8.0	20	35	254
BA	C_{18}	Dual high-pressure	Super-pure water	Methanol	5.5 : 4.5	10	35	225
p-HBA	C_{18}	Dual high-pressure	φ=0.1% Phosphoric acid	Methanol	5.5 : 4.5	10	35	225

不同土壤介质对 NAP 解吸效果的影响, 结果如图 1 所示。

由图 1(a) 和图 1(b) 可以看出, A、B、C 3 种土壤经超纯水解吸 48 h 后, 水相中 NAP 质量浓度(q)分别达到 1.24、1.34、1.87 mg/L, NAP 去除率分别为 24.1%、25.9%和 36.4%, 证明 NAP 在土壤 C 中相较于土壤 A 和 B 更容易脱附, 这是由于土壤 C 的黏粒含量最少 (质量分数 19.0%)。另外, 黏粒粒径和土壤矿物的微孔结构也会影响 NAP 的解吸。粒径越小, 吸附于黏粒中的 NAP 分子越难脱附[16]。由于土壤矿物质中存在着大量与污染物分子大小相当的微孔结构, 导致吸附于微孔中的 NAP 分子较难脱附[17]。如图 1(c) 所示, 解吸 48 h后, 土壤 A、B 和 C 中释放的 DOM 质量浓度分别为 10.8、11.5 mg/L 和 13.3 mg/L, 表明吸附于土壤介质中的 DOM 也可以随 NAP 从土壤上解吸。DOM 释放的质量浓度与 NAP 解吸率呈显著正相关 (R^2=0.96), 印证了 DOM 对 NAP 解吸的促进作用。

采用拟一级 (式 (1)) 和拟二级 (式 (2)) 动力学模型开展动力学分析, 考察不同土壤介质对 NAP 解吸效果的影响, NAP 解吸动力学参数如表 3 所示。拟二级动力学模型的 R^2 均高于 0.97, 表明 NAP 解吸过程更符合拟二级动力学机制, 解吸平衡时土壤 C 质量浓度(q_2)最高, 土壤 B 次之, 土壤 A 最低。由于土壤 A 中 NAP 解吸效果相对较差, 更容易比较不同解吸剂对 NAP 的解吸效果, 故后续实验均选用土壤 A。

$$q_t = q_1\left(1-\mathrm{e}^{-k_1 t}\right) \tag{1}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_2^{\,2} t}{1+k_2 q_2 t} \tag{2}$$

其中, q_t 为 t 时刻解吸至水相中的 NAP 质量浓度

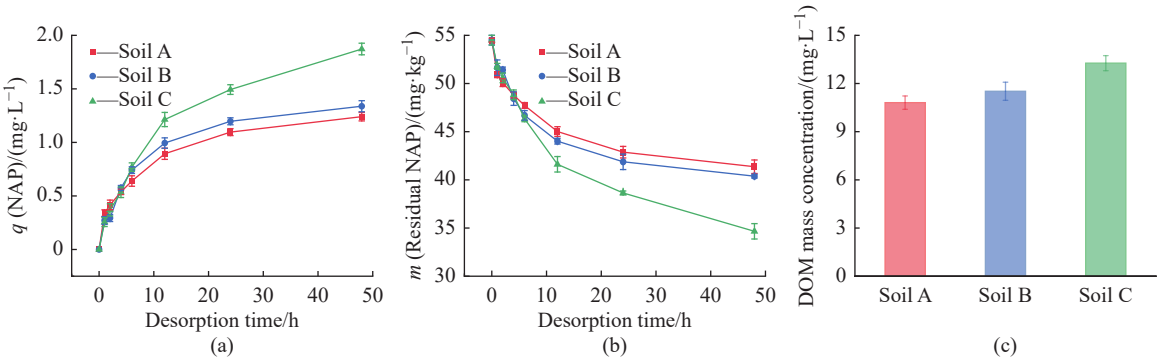


图 1　不同土壤介质对解吸至水相中 NAP 质量浓度 (a)、土壤中 NAP 残留量 (b) 及反应 48 h 后土壤中释放的 DOM 质量浓度 (c) 的影响

Fig. 1　Impact of different soil media on the mass concentration of NAP desorbed into aqueous phase (a), NAP residual mass in soil (b), and DOM mass concentration released from soil after reaction 48 h (c)

表 3　NAP 解吸动力学参数

Table 3　Desorption kinetic parameters of NAP

Soil type	Quasi-first-order kinetic model			Quasi-second-order kinetic model		
	k_1/(min^{-1})	q_1/(mg·L^{-1})	R^2	k_2/(L·mg^{-1}·min^{-1})	q_2/(mg·L^{-1})	R^2
A	0.1915	1.1314	0.9430	0.1814	1.2946	0.9716
B	0.1443	1.2773	0.9720	0.1069	1.5062	0.9814
C	0.0898	1.8223	0.9887	0.0381	2.2868	0.9949

(mg/L)，k_1(min^{-1})、q_1(mg/L) 及 k_2(L/(mg^{-1}·min^{-1}))、q_2(mg/L) 分别代表拟一级和拟二级动力学模型的动力学常数与解吸平衡时 NAP 质量浓度，t 为反应时间 (min)。

进一步探究污染土壤老化时间对超纯水解吸 NAP 的影响，设置 1、7、15、30 d 的老化周期进行分析，实验结果如图 2 所示。水相中 NAP 质量浓度随老化时间延长呈显著下降趋势，当老化时间为 1、7、15、30 d 时，解吸 48 h 后 NAP 质量浓度分别为 1.45、1.38、1.24、1.19 mg/L，与之相对应，土壤中 NAP 去除率分别为 28.2%、26.9%、24.1% 和 23.1%。土壤老化会使 NAP 更难从土壤中脱附，这是由于在土壤老化过程中，越来越多的 NAP 分子进入难解吸的微孔区。如图 2(c) 所示，土壤老化过程中矿物质与有机质的相互作用增强，更多的土壤有机质 (SOM) 被吸附，导致水相中 DOM 质量浓度显著降低。DOM 作为解吸促进剂，其质量浓度下降直接抑制了 NAP 从土壤向水相的迁移能力，从而影响解吸效果[18]。

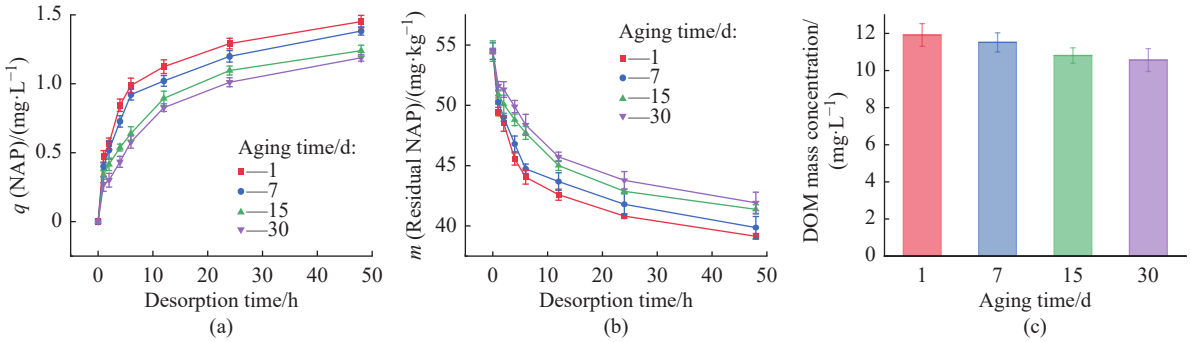


图 2 污染土壤老化时间对解吸至水相中 NAP 质量浓度 (a)、土壤中 NAP 残留量 (b) 及反应 48 h 后土壤释放的 DOM 质量浓度 (c) 的影响

Fig. 2 Impact of aging time of contaminated soils on the mass concentration of NAP desorbed into aqueous phase (a), NAP residual mass in soil (b), and DOM mass concentration released from soil after reaction 48 h (c)

2.2 溶液初始 pH 对土壤介质中 NAP 解吸效果的影响

实验探究了以超纯水为解吸液时，不同初始 pH(3.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0) 对土壤介质中 NAP 解吸效果的影响，结果如图 3 所示。当溶液初始 pH 值从 3.0 增加至 9.0 时，解吸 48 h 后，水相中 NAP 质量浓度从 1.02 mg/L增加至 1.71 mg/L，土壤中 NAP 去除率从 19.9% 提升至 33.2%。其原因是：(1) 随着 pH 的增加，土壤中释放的 DOM 质量浓度显著提升 (图 3(c))，而弱碱性条件会促使被 DOM 吸附的 NAP 一同解吸[19-20]；(2) 天然表面活性剂腐殖酸 (HA) 具有只溶于碱不溶于酸的特性，弱碱性环境会促进 HA 溶解，进而强化 NAP 脱附过程[21]；(3) 酸性条件下，H^+与 SOM 表面负电荷会发生中和反应，导致 SOM 沉淀，抑制 NAP 解吸；而碱性环境中 OH^-与 SOM 负电荷相互排斥，SOM 结构更为松散，从而提升 NAP 脱附效率[21]。但当溶液初始 pH 从 9.0 增至 11.0 时，解吸 48 h 后，水相中 NAP 质量浓度从 1.71 mg/L 下降至 1.42 mg/L，DOM 质量浓度也从 13.2 mg/L 下降至 11.7 mg/L。该结果表明，过高的 pH 反而抑制解吸过程，这可能与有机质结构与 pH 值的变化相关。Schlautman 等[22] 发现当溶液 pH > 10.0 时，HA 的结构变化会削弱其与 PAHs 的结合能力，导致 NAP 脱

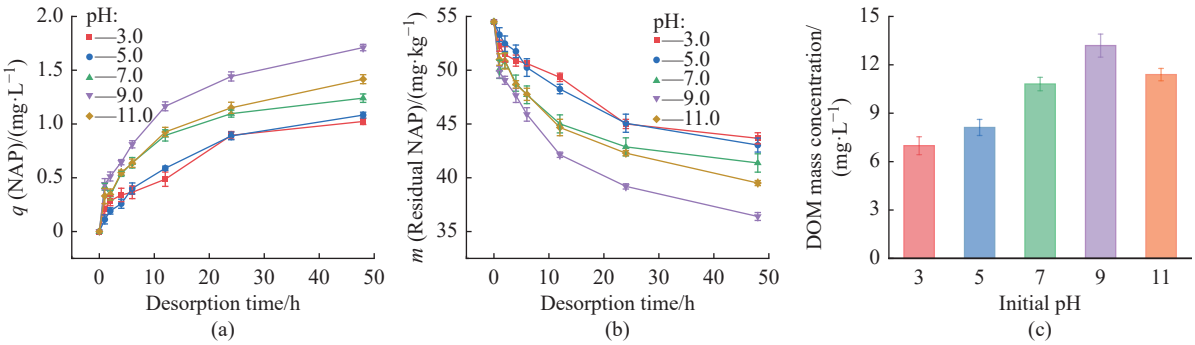


图 3 不同溶液初始 pH 值对解吸至水相中 NAP 质量浓度 (a)、土壤中 NAP 残留量 (b) 及反应 48 h 后土壤中释放的 DOM 质量浓度 (c) 的影响

Fig. 3 Impact of different initial pH values of solutions on the mass concentration of NAP desorbed into aqueous phase (a), NAP residual mass in soil (b), and DOM mass concentration released from soil after reaction 48 h (c)

附率降低。

2.3　无机解吸剂对土壤介质中 NAP 解吸效果的影响

选择 $CaCl_2$ 作为无机解吸剂，设置其浓度分别为 1、10、100 mmol/L，探究不同浓度的 $CaCl_2$ 对土壤介质中 NAP 解吸效果的影响，结果如图 4 所示。与未投加 $CaCl_2$ 相比，当 $CaCl_2$ 浓度分别为 1 mmol/L 和 10 mmol/L 时，解吸 48 h 后，NAP 在水相中的质量浓度从 1.24 mg/L分别增加至 1.48、1.71 mg/L，土壤中 NAP 去除率从 24.1% 分别提升至 28.7% 和 33.3%，说明 $CaCl_2$ 的适量投入可以促进 NAP 的解吸，这与金属离子促进多环芳烃解吸的相关研究结论一致[23]。这是由于 Ca^{2+}与 NAP竞争土壤表面的吸附位点，直接减少了 NAP 的吸附位点，同时削弱了土壤矿物对 DOM 的吸附能力[23]。而当 $CaCl_2$ 浓度为 100 mmol/L 时，解吸 48 h 后，NAP 在水相中的质量浓度降低至 1.20 mg/L，土壤中 NAP 去除率为 23.2%。其原因是过量的 Ca^{2+}通过中和 SOM 表面的负电荷，降低了 SOM 间的静电斥力，造成有机质絮凝沉淀，反而使已吸附的 NAP 难以释放[21]。$CaCl_2$对 NAP 解吸的“低促高抑”效应，与 Chen 等[23] 在重金属-有机物复合污染土壤中的研究结果一致。采用动力学公式(式 2)计算可得，当 $CaCl_2$ 浓度为 1、10、100 mmol/L时，q_2 值分别为 1.47、1.74、1.16 mg/L，结果与解吸实验接近，说明适量 Ca^{2+}可通过调节界面作用有效增强 NAP 的解吸效果。

2.4　LMWOAs 对土壤介质中 NAP 解吸效果的影响

LMWOAs 作为含有 1 个或多个羧基的小分子化合物，具有调节土壤理化性质的作用[24]。选择 CA、OA 和 ASP 为代表性 LMWOAs，探究它们在不同浓度 (1~100 mmol/L) 下对 NAP 解吸效果的影响。

如图 5 所示，3 种 LMWOAs 均能促进 NAP 解吸。当 CA 投加浓度分别为 1、10、100 mmol/L 时，解吸 48 h 后，NAP 在水相中的质量浓度从空白组的 1.24 mg/L 分别升高至 1.86、1.57、1.45 mg/L，在土壤中的去除率从空白组的 24.1% 分别增加至 36.1%、30.5% 和 28.2%。当OA 投加浓度为 1、10、100 mmol/L 时，解吸 48 h 后，NAP 在水相中的质量浓度分别为 1.70、1.47、1.37 mg/L，在土壤中的去除率分别为 33.1%、28.6% 和 26.7%。这些结果表明，当 CA 和 OA 浓度为 1 mmol/L 时，NAP 解吸效果最佳。原因是：一方面，LMWOAs 会通过溶解土壤矿物-有机复合体释放土壤矿物质吸附的 NAP[25]；另一方面，LMWOAs 的加入增加了 DOM 的含量，其与土壤矿物质可以竞争吸附 NAP[26–27]。此外，结果显示 CA 对 NAP 的解吸效果明显优于 OA，这是由于 CA 作为三元酸，其螯合金属离子和溶解土壤矿物质的能力更强[28-29]。当 ASP 投加浓度分别为 1、10、100 mmol/L 时，解吸 48 h 后，NAP 在水相中的质量浓度分别为 1.35、1.52、1.68 mg/L，在土壤中的去除率分别为 26.3%、29.7% 和 32.6%，说明 ASP 浓度增加促进了 NAP 的解吸。这是由于 ASP 中含有的氨基会与 SOM 中的羧基发生反应，从而改变 SOM 的理化性质，削弱其对 NAP 的吸附能力[26]。与之相比，CA 和 OA 投加量增加，可能会导致 SOM 过度溶解，从而造成 NAP 再吸附。

综上所述，在所研究的 3 种 LMWOAs 中，CA 对 NAP 解吸的促进效果最为明显，更适用于 NAP 污染土壤的淋洗修复。

解吸剂质量浓度与土壤中 NAP 初始含量存在适配效应。在低含量 NAP(<50 mg/kg)下，低剂量解吸剂即可实现有效解吸，高含量 NAP 需适度提升解吸剂用量，但应避免过量导致后续降解效果被抑制。实验中，当 NAP初始含量为 54.5 mg/kg 时，1 mmol/L CA、10 mmol/L $CaCl_2$ 已能达到理想解吸效果，印证

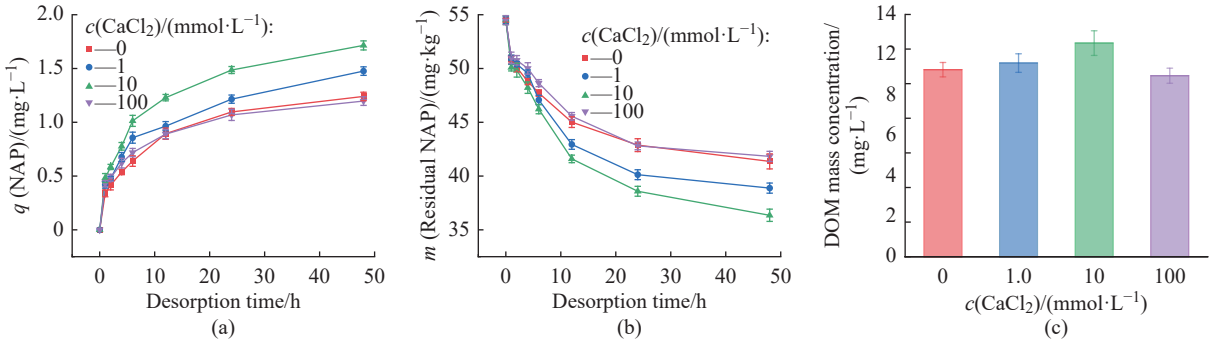


图 4　不同 $CaCl_2$ 浓度对解吸至水相中 NAP 质量浓度 (a)、土壤中 NAP 残留量 (b) 及反应 48 h 后土壤中释放的 DOM 质量浓度 (c) 的影响

Fig. 4　Impact of different $CaCl_2$ concentrations on the mass concentration of NAP desorbed into aqueous phase (a), NAP residual mass in soil (b), and DOM mass concentration released from soil after reaction 48 h (c)

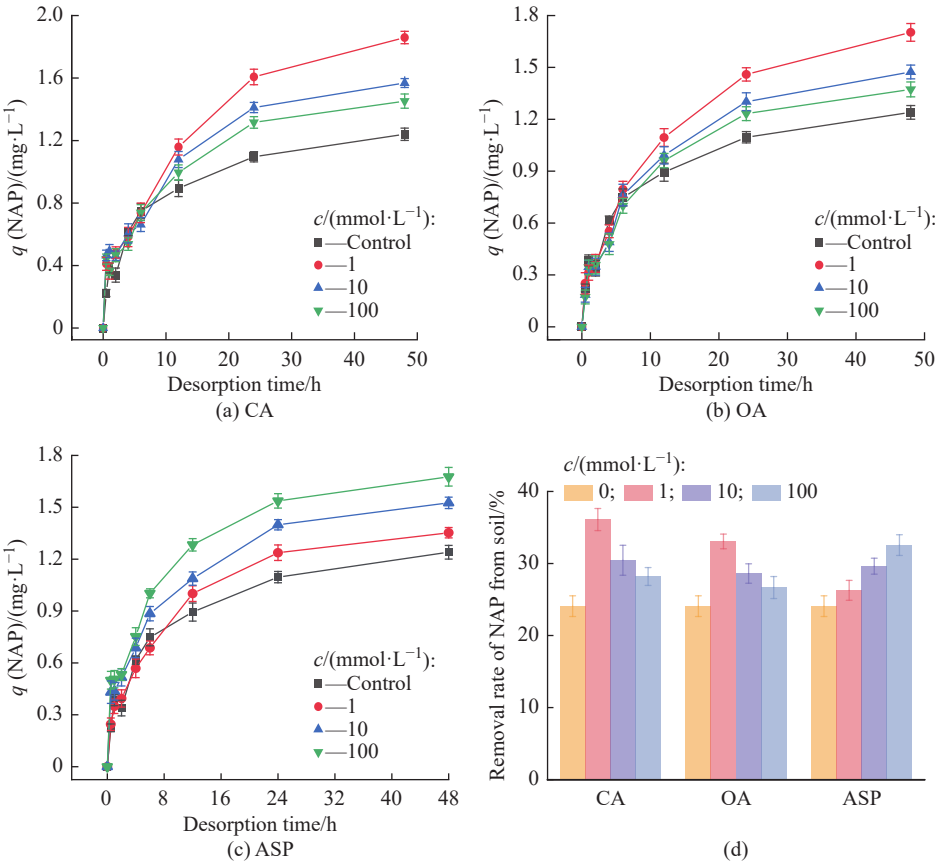


图 5 不同浓度的 LMWOAs 对解吸至水相中 NAP 质量浓度的影响 (a~c) 和对土壤中 NAP 去除率的影响

Fig. 5 Impact of different LMWOAs concentration on the mass concentration of NAP desorbed into aqueous phase (a–c) and NAP removal rate in soil (d)

了两者的适配规律。

2.5 表面活性剂对 NAP 解吸效果的影响

2.5.1 *表面活性剂对 NAP 的增溶效果* 表面活性剂具有增溶和降低表面张力的作用，常用于污染场地自由相有机污染物的增溶或低渗透土壤介质有机污染物的解吸，因此，表面活性剂对有机污染物的增溶效果是影响其在土壤介质中解吸效果的重要因素。选取 Tween-80(非离子型)、SDS(阴离子型) 和 APG (生物型)3 种表面活性剂，首先测定各表面活性剂溶液中 NAP 的平衡增溶浓度(c_w)。如图 6 所示，c_w 随 3 种表面活性剂浓度增加而升高，其中 Tween-80 在相同浓度下的增溶效能明显优于 SDS 和 APG，主要归因于各表面活性剂理化性质的差异 (表 4)。首先，相较于 APG和 SDS，Tween-80 的 CMC 值更低，相同浓度下可形成更多胶束结构，从而提升 NAP 的增溶效率；其次，Tween-80 具有较低的亲水/亲油平衡值 (HLB)，表明其疏水性更强，更易促使疏水性的 NAP 富集于胶束疏水内核中[30]。

2.5.2 *表面活性剂对土壤介质中 NAP 解吸效果的影响* 设定 Tween-80、APG 和 SDS 的投加质量浓度为 1.0 g/L，探究其对 NAP 解吸行为的影响。图 7 所

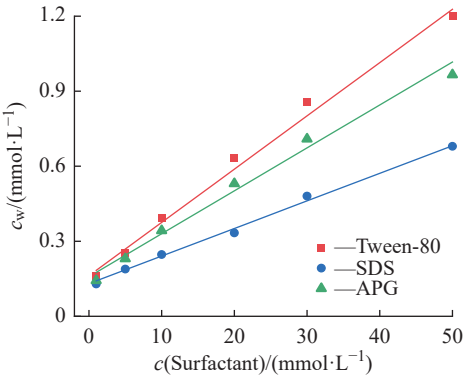


图 6 不同表面活性剂对 NAP 的增溶效果

Fig. 6 Solubilization performance of NAP with different surfactants

示为不同表面活性剂对水相中 NAP解吸浓度和土壤中 NAP 去除率的影响。加入 Tween-80、APG 和 SDS 后，解吸 48 h 时，水相中 NAP质量浓度分别为 1.99、1.84、1.41 mg/L，在土壤中的去除率也分别提升至 38.6%、27.5%和 35.7%，表明 3 种表面活性剂均能显著提升 NAP解吸效率，其中 Tween-80 效果最佳。原因为：(1) 当表面活性剂浓度超过 CMC 时，其分子会自发形成胶束，NAP 等疏水性有机物倾向于分布在胶束疏水性内核中，导致水溶液中 NAP 含量增加，

表 4　3 种表面活性剂的理化性质[31−32]

Table 4　Physicochemical properties of three surfactants[31−32]

Surfactant	Chemical formula	CMC/(mg·L^{-1})	HLB
Tween-80	$C_{24}H_{44}O_6$	13	15
SDS	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	2 300	40
APG	$C_{16}H_{32}O_6$	65	15

而 Tween-80 的 CMC 较低, 在相同浓度下会形成更多胶束结构, 促进 NAP 的脱附[30]; (2) 表面活性剂进入土壤颗粒中会导致 SOM 膨胀, 降低固-液界面张力, 从而促进 NAP 解吸[33]。Cheng 等[34]研究也证实 Tween-80 凭借其低 CMC 的特性, 在多环芳烃污染物解吸中展现出优于月桂醇聚氧乙烯醚 (Brij-35)、曲拉通 X-100(TX-100) 等表面活性剂的修复效果。综上所述, Tween-80 在 NAP 污染土壤修复中的适用性明显优于 SDS 和 APG。

基于 Tween-80 对 NAP 解吸的显著增效作用, 进一步探究其在不同浓度下对 NAP 的解吸效果, 结果如图 8 所示。当 Tween-80 投加量为 1CMC(13 mg/L) 时, 解吸 48 h 时, 水相 NAP 质量浓度和土壤中 NAP 的去除率分别为 1.24 mg/L 和 24.1%, 与空白组差异不大, 这是由于土壤中存在的 SOM 会吸附 Tween-80 而导致其活性降低, 且 Tween-80 的质量浓度低, 难以实现增溶效果, 因而对 NAP 解吸效果的影响较小[35]。当 Tween-80 质量浓度提升至 10CMC (130 mg/L) 和 100CMC(1 300 mg/L) 时, 解吸 48 h 后, 水相中 NAP 的质量浓度分别增加至 1.52、2.22 mg/L, 土壤中 NAP 去除率分别提升至 29.6% 和 43.2%, 结果证实 Tween-80 的质量浓度与 NAP 解吸率呈正相关, 高质量浓度 Tween-80 会通过胶束增溶与界面活化双重机制有效促进污染物迁移。

2.6　不同解吸剂对 PDS/Fe(II) 体系中 NAP 降解效果的影响

土壤淋洗技术的核心是通过解吸剂将污染物从土壤转移至水相, 但仅实现“转移”而非“去除”, 实际修复中仍需与 ISCO 技术联用才能彻底降解污染物。本研究中, 尽管土壤为人工制备的 NAP 污染土壤 (模拟实际污染场地), 但解吸剂投加后会残留于水

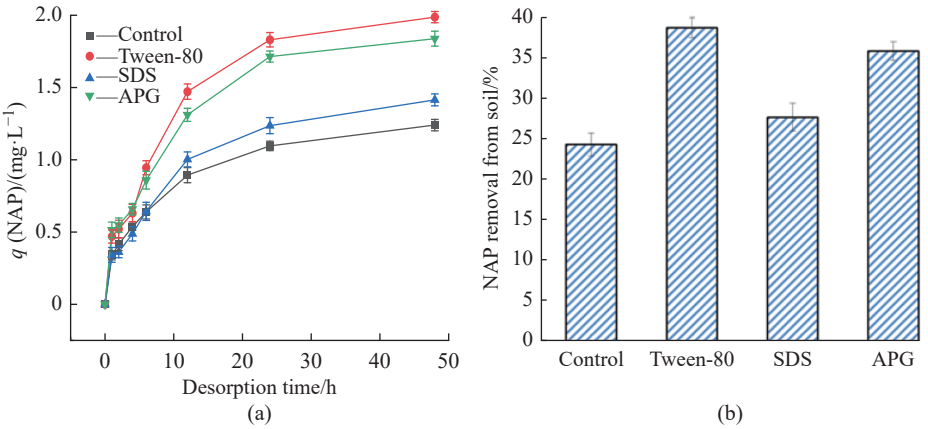


图 7　不同表面活性剂对水相中 NAP 解吸质量浓度 (a) 和土壤中 NAP 去除率 (b) 的影响

Fig. 7　Impact of different surfactants on the mass concentration of NAP desorbed into aqueous phase (a) and NAP removal rate from soil (b)

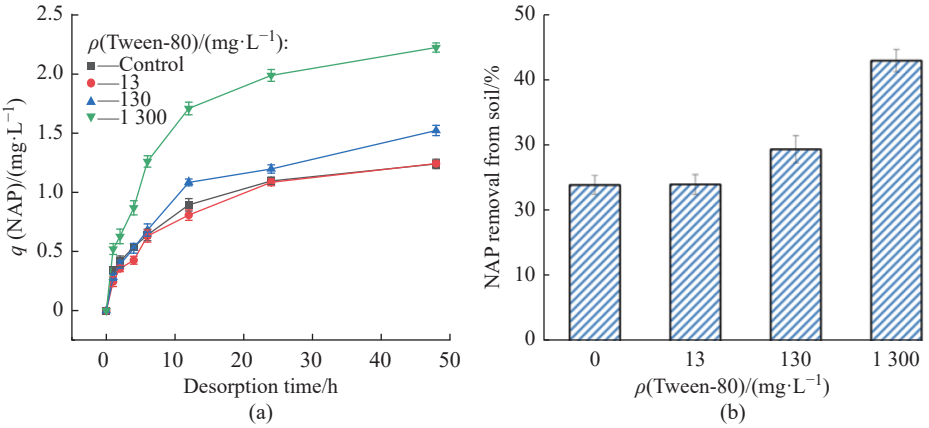


图 8　不同质量浓度 Tween-80 对解吸至水相中 NAP 质量浓度 (a) 和土壤中 NAP 去除率 (b) 的影响

Fig. 8　Impact of different Tween-80 mass concentrations on the mass concentration of NAP desorbed into aqueous phase (a) and the removal rate of NAP from soil (b)

相, 可能通过竞争 ROS、改变体系环境等因素影响后续氧化降解效率。因此, 引入 Fe(II) 活化过 PDS 体系 (典型的 ISCO 技术), 旨在考察 3 类解吸剂与氧化体系的兼容性, 评估“解吸-降解”联用工艺的可行性, 从而既验证解吸剂能否促进 NAP 转移, 又明确其是否干扰后续降解, 形成“转移-降解”全流程评估, 为实际污染场地修复技术选型提供依据。采用 C_t/C_0 表征 NAP 的降解效果, 其中 C_0 表示降解体系中 NAP 的初始质量浓度, C_t 表示 t 时刻体系中 NAP 的剩余质量浓度。实验设定 PDS、Fe(II) 初始浓度分别为 1.5、0.5 mmol/L, $CaCl_2$、CA、OA、ASP 和 NAP 的初始浓度均为 0.1 mmol/L, Tween-80、SDS 和 APG 这 3 种表面活性剂的初始质量浓度均为 1.0 g/L。如图 9 所示, 在快速反应的前 30 min 内, NAP 降解符合拟一级动力学模型, 在实验过程中, 空白组因挥发等干扰因素造成的 NAP 损失仅为 3.8%。在 PDS/Fe(II) 体系中, NAP 去除率为 56.9%, k_1 为0.011 0 min^{-1}, 这是由于 Fe(II) 可以有效活化 PDS, 并产生 ROS, 从而实现对 NAP 的氧化降解。

结合 Anipsitakis 等[36] 对 Fe(II) 活化过氧化物体系的研究, Fe(II) 体系在 pH=3.0~9.0 范围内均能保持一定降解活性, 酸性条件更有利于 Fe(II) 的稳定存在与 PDS 活化, 提升 SO_4^{-}•生成效率。强碱性(pH>11.0)条件会导致 Fe(II) 快速生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀, 显著抑制 SO_4^{-}•生成。

在 PDS/Fe(II)/$CaCl_2$ 体系中, NAP 去除率和 k_1 值与 PDS/Fe(II) 体系相比均未发生明显变化, 表明由 $CaCl_2$ 引入的 Cl^-对体系无显著影响。但也有研究表明, 高浓度 Cl^-可能通过自由基淬灭等途径抑制污染物降解, 且抑制程度随 Cl^-浓度的升高而增强[37]。与 PDS/Fe(II) 体系相比, PDS/Fe(II)/CA、PDS/Fe(II)/OA 和 PDS/Fe(II)/ASP 体系中 NAP 去除率从 56.9% 分别大幅提升至 97.5%、87.4% 和 81.4%, k_1 从 0.011 0 min^{-1} 分别提高至 0.078 3、0.038 2、0.025 9 min^{-1}, 证明 LMWOAs 既可以从土壤介质中解吸 NAP, 又可以在后续的高级氧化中加速 NAP 的去除。原因一方面在于 LMWOAs 可以通过降低溶液 pH 值减缓溶解性铁的沉淀; 另一方面, LMWOAs 通过螯合溶液中的 Fe(II) 和 Fe(III), 形成稳定的金属-有机络合物, 有效维持 Fe(II) 的氧化还原循环及持续活化 PDS 并产生 ROS, 进而实现 NAP 的高效降解[38]。

然而, 3 种表面活性剂的存在均抑制了 NAP 的降解, 在图 9 所示的 PDS/Fe(II)/Tween-80、PDS/Fe(II)/SDS 和 PDS/Fe(II)/APG 体系中, NAP 的去除率分别为 18.7%、12.4% 和 25.8%, k_1 分别为 0.004 2、0.002 7、0.004 7 min^{-1}。这主要是因为: (1) 表面活性剂作为一种有机化合物在体系中会与污染物竞争 ROS[39]; (2) 其胶束将 NAP 分子包裹于疏水性内核中, 阻碍 ROS 与目标污染物的有效接触[40-41]; (3) 表面活性剂会增加溶液黏度, 影响 Fe(II) 与 PDS 接触, 抑制 ROS 生成, 从而影响 NAP 的降解[42]。

BA 与 SO_4^{-}•和 HO•的高反应活性 ($k_{SO_4^{-}\cdot,BA}$ = 1.2×10^9 L/(mol·s), $k_{HO\cdot,BA}$ = 4.3×10^9 L/(mol·s), 且 BA 与 SO_4^{-}•和 HO•反应可生成特异性产物 *p*-HBA, 参考文献 [43-44] 以 BA 作为探针, 通过开展 BA 和 *p*-HBA 的定量分析, 评估 LMWOAs对 PDS/Fe(II) 体系 ROS 产生的强化作用。实验设定 PDS、Fe(II)初始浓度分别为 1.5、0.5 mmol/L, CA、OA、ASP 和 BA 的初始浓度均为 0.1 mmol/L, LMWOAs 对 BA 降解效果和 *p*-HBA 浓度的影响结果如图 10 所示。反应 120 min

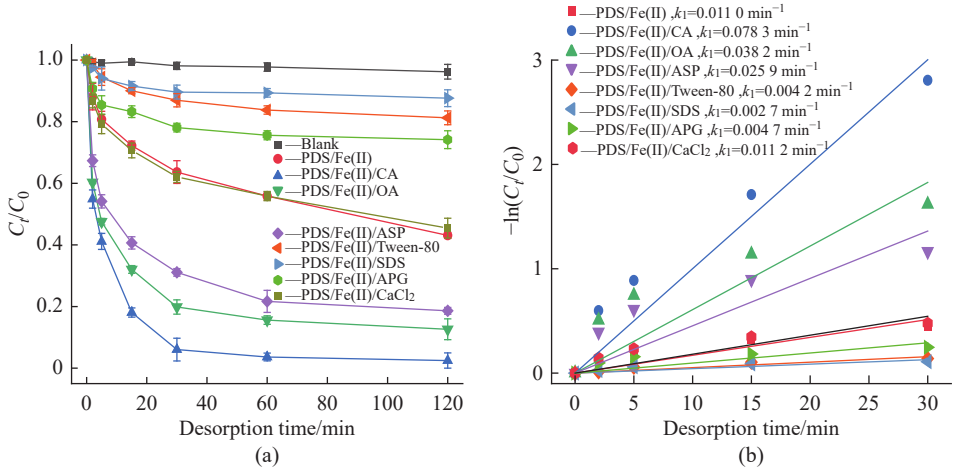


图 9 不同解吸剂存在下 NAP 的降解效果 (a) 和降解反应的拟一级动力学参数 (b)

Fig. 9 Degradation effect of NAP (a) and pseudo-first-order kinetic parameters of degradation reaction (b) in the presence of different desorbents

时, PDS/Fe(II) 体系中 *p*-HBA浓度为17.4 μmol/L, 引入 CA、OA、ASP 后, *p*-HBA 浓度分别增加至 34.4、30.5 和 28.7 μmol/L, 证明 LMWOAs 可以通过促进 ROS 的生成提升 NAP 降解效率, 其中 CA 促进作用最为突出。LMWOAs 存在下 EPR 检测结果如图 11 所示。所有体系中均检测到了 DMPO-HO•和 DMPO-SO_4^-•特征信号峰, 且 LMWOAs 强化体系的信号强度显著高于 PDS/Fe(II) 体系, 进一步证实 LMWOAs 的加入对 ROS 起促进作用。

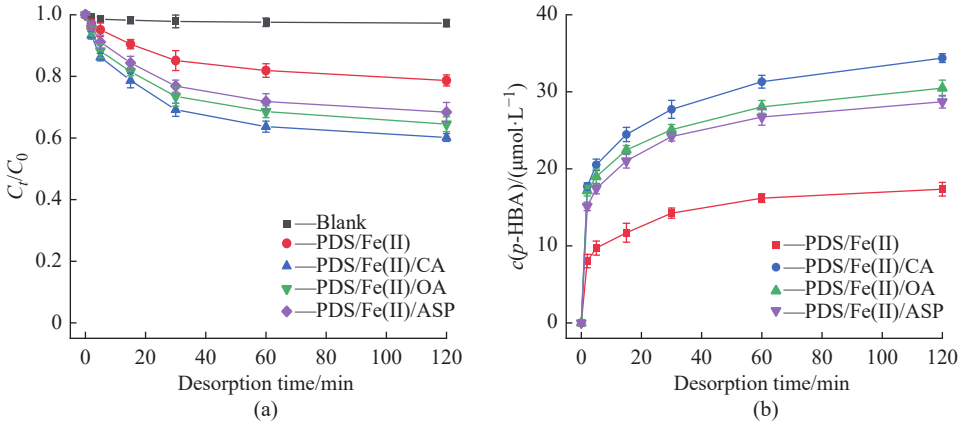


图 10　LMWOAs 对 BA 降解效果 (a) 和 *p*-HBA 浓度 (b) 的影响

Fig. 10　Impact of LMWOAs on BA degradation effect (a) and *p*-HBA concentration (b)

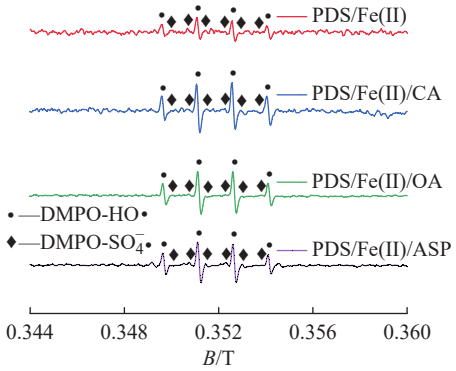


图 11　LMWOAs 存在下 EPR 检测图谱

Fig. 11　EPR spectra in the presence of LMWOAs

3　结　论

本文系统探究了无机盐、LMWOAs 和表面活性剂三类解吸剂对土壤中 NAP 的解吸效果, 以及对 Fe(II) 活化 PDS 体系降解 NAP 的影响, 明确了土壤性质、老化时间等关键因素的调控作用, 通过多维度对比筛选最优解吸剂, 具体结果如下:

(1) 土壤特性与老化时间显著影响 NAP 解吸: 黏粒含量越高、老化时间越长, NAP 解吸越困难; 弱碱性环境有利于 NAP解吸, 且解吸过程均符合拟二级动力学模型。

(2) 3 类解吸剂的性能差异显著: 无机盐 ($CaCl_2$) 仅低浓度可促进解吸, 高浓度反而抑制解吸, 且对后续降解无益, 适用场景受限; 表面活性剂虽能实现较高解吸效率, 但因胶束包裹污染物、竞争活性氧等导致后续降解显著被抑制, 需额外处理残留剂, 增加修复成本与周期; LMWOAs 兼具高效解吸与降解强化双重功能, 其中 CA 表现最优, 1.0 mmol/L 的浓度即可实现 36.1% 的解吸去除率, 且在 PDS/Fe(II)/CA/NAP 物质的量之比 15∶5∶1∶1 条件下, 120 min 内 NAP 去除率达 97.5%, 其机制为螯合铁离子维持 Fe(II)/Fe(III) 循环、促进 ROS 生成。

(3) CA 为最优解吸剂。经济成本方面, CA 投加浓度低 (1.0 mmol/L), 用量少且成本适中; 环境友好方面, CA 具有生物可降解无二次污染优点, 避免高浓度 $CaCl_2$ 的有机质絮凝与表面活性剂的残留问题; 效率方面, 48 h 即可达最优解吸效果, 后续降解 120 min 可实现近乎完全去除, 且无需额外处理解吸剂残留, 显著提升修复效率, 为 NAP 污染场地的绿色高效修复提供了兼具科学性与实用性的技术方案。

参考文献:

[1] GUO Y, DAI Y, ZHAO W, *et al*. Highly efficient photocatalytic degradation of naphthalene by $Co_3O_4/Bi_2O_2CO_3$ under visible light: A novel p-n heterojunction nanocomposite with nanocrystals/lotus-leaf-like nanosheets structure[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237: 273-287.

[2] YAN D Y S, LO I M C. Removal effectiveness and mechanisms of naphthalene and heavy metals from artificially contaminated soil by iron chelate-activated persulfate[J]. Environmental Pollution, 2013, 178: 15-22.

[3] HAN J, LIANG Y, ZHAO B, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) geographical distribution in China and their source, risk assessment analysis[J]. Environmental Pollution, 2019, 251: 312-327.

[4] ZAGYRY G J, MARIN V C A, GUNEY M. Public health risk assessment following exposure to PAH-contaminated soils-specific considerations for bioaccessibility and other exposure parameters[J]. Science of The Total Environment, 2019, 656: 1043-1045.

[5] EL-SHEIKH A H, ALSHAMALY H S. Cadmium removal from organic acid-bearing soil-washing water by magnetic biosorption: Effect of various factors and adsorption isothermal study[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104188.

[6] TRELLU C, MOUSSET E, PECHAUD Y, *et al*. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 306: 149-174.

[7] BARBATI B, MOSCATELLI G, BELLAGAMBA M, *et al*. Surfactant-enhanced mobilization of polycyclic aromatic hydrocarbons from an historically contaminated marine sediment: Study of surfactants' concentration effect and continuous test for sediment flushing simulation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113820.

[8] CHEN H, DOU J, XU H. The effect of low-molecular-weight organic-acids (LMWOAs) on treatment of chromium-contaminated soils by compost-phytoremediation: Kinetics of the chromium release and fractionation[J]. Journal of Environmental Sciences, 2018, 70: 45-53.

[9] KIM K, YOON S, KWON H, *et al*. Effects of treatment agents during acid washing and pH neutralization on the fertility of heavy metal-impacted dredged marine sediment as plant-growing soil[J]. Environmental Pollution, 2020, 267: 115466.

[10] AN C, HUANG G, WEI J, *et al*. Effect of short-chain organic acids on the enhanced desorption of phenanthrene by rhamnolipid biosurfactant in soil-water environment[J]. Water Research, 2011, 45(17): 5501-5510.

[11] GUO R, XI B, HU Y, *et al*. Enhancing persulfate activation by carbon-based Mn-Fe nanoparticles for groundwater ISCO treatment: Efficiency, stability and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146827.

[12] IKE I A, LINDEN K G, ORBELL J D, *et al*. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 338: 651-669.

[13] WACLAWEK S, LUTZE H V, GRUBEL K, *et al*. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 44-62.

[14] DOMINGUEZ C M, ROMERO A, SANTOS A. Selective removal of chlorinated organic compounds from lindane wastes by combination of nonionic surfactant soil flushing and Fenton oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 376: 120009.

[15] LI Y, LIAO X, HULING S G, *et al*. The combined effects of surfactant solubilization and chemical oxidation on the removal of polycyclic aromatic hydrocarbon from soil[J]. Science of The Total Environment, 2019, 647: 1106-1112.

[16] ZHOU Y, LIU R, TANG H. Sorption interaction of phenanthrene with soil and sediment of different particle sizes and in various $CaCl_2$ solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 270(1): 37-46.

[17] ZHANG J, HE M. Effect of structural variations on sorption and desorption of phenanthrene by sediment organic matter[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1): 432-438.

[18] OBRIST D, ZIELINSKA B, PERLINGER J A. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs) in organic and mineral soil horizons from four U. S. remote forests[J]. Chemosphere, 2015, 134: 98-105.

[19] ENGEL M, CHEFETZ B. Adsorption and desorption of dissolved organic matter by carbon nanotubes: Effects of solution chemistry[J]. Environmental Pollution, 2016, 213: 90-98.

[20] ZHANG J, HUA P, KREBA P. The influences of dissolved organic matter and surfactant on the desorption of Cu and Zn from road-deposited sediment[J]. Chemosphere, 2016, 150: 63-70.

[21] 许明珠, 刘文新, 邢宝山, 等. 水-土体系中溶解有机质对菲解吸动力学的影响 [J]. 环境科学学报, 2008(5): 976-981.

[22] SCHLAUTMAN M A, MORGAN J J. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials[J]. Environmental Science and Technology, 1993, 27(5): 961-969.

[23] 陈刚, 程莉蓉, 丁爱中. 金属离子对长期污染土壤中多环芳烃解吸的影响 [J]. 环境科学学报, 2012, 32(7): 1708-1716.

[24] SOKOLOVA T A. Low-molecular-weight organic acids in soils: Sources, composition, concentrations, and functions: A review[J]. Eurasian Soil Science, 2020, 53(5): 580-594.

[25] KE X, ZHANG F J, ZHOU Y, *et al*. Removal of Cd, Pb, Zn, Cu in smelter soil by citric acid leaching[J]. Chemosphere, 2020, 255: 126690.

[26] GAO Y, XIONG W, LING W, *et al*. Impact of exotic and inherent dissolved organic matter on sorption of phenanthrene by soils[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 140(1): 138-144.

[27] SUN B, GAO Y. The impact of different root exudate components on phenanthrene availability in soil[J]. Soil Science Society of America Journal, 2010, 74(1): 51-59.

[28] GAO Y, REN L, LING W, *et al*. Effects of low-molecular-weight organic acids on sorption-desorption of phenanthrene in soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2010, 74: 51-59.

[29] LING W, SUN R, GAO X, *et al*. Low-molecular-weight organic acids enhance desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil[J]. European Journal of Soil Science, 2015, 66(2): 339-347.

[30] BOUZID I, MAIRE J, BRUNOL E, *et al*. Compatibility of surfactants with activated-persulfate for the selective oxidation of PAH in groundwater remediation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(6): 6098-6106.

[31] MAO X H, JIANG R, XIAO W, *et al*. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285: 419-435.

[32] WANG L, PENG L, XIE L, *et al*. Compatibility of surfactants and thermally activated persulfate for enhanced subsurface remediation[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51: 7055-7064.

[33] KARTHICK A, ROY B, CHATTOPADHYAY P. A review on the application of chemical surfactant and surfactant foam for remediation of petroleum oil contaminated soil[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 243: 187-205.

[34] CHENG K Y, WONG J C W. Effect of synthetic surfactants on the solubilization and distribution of PAHs in water/soil-water systems[J]. Environmental Technology, 2006, 27(8): 835-844.

[35] BEFKADU A A, CHEN Q. Surfactant-enhanced soil washing for removal of petroleum hydrocarbons from contaminated soils: A review[J]. Pedosphere, 2018, 28(3): 383-410.

[36] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(20): 4790-4797

[37] SUN Y, SUN X, ALI M, *et al*. Enhanced trichloroethene degradation performance in innovative nanoscale CaO_2 coupled with bisulfite system and mechanism investigation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 278: 119539.

[38] YANG J, ZHONG L, LIU L. Chromium(VI) reduction in the nano or micron-sized iron oxide-citric acid systems: Kinetics and mechanisms[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(3): 2564-2569.

[39] MOUSSET E, OTURAN N, VAN HULLEBUSCH E D, *et al*. Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-Fenton process-Study of soil washing recycling possibilities and environmental impact[J]. Water Research, 2014, 48: 306-316.

[40] MOUSSET E, OTURAN N, VAN HULLEBUSCH E D, *et al*. Treatment of synthetic soil washing solutions containing phenanthrene and cyclodextrin by electro-oxidation. Influence of anode materials on toxicity removal and biodegradability enhancement[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 160: 666-675.

[41] TRELLU C, OTURAN N, PECHAUD Y, *et al*. Anodic oxidation of surfactants and organic compounds entrapped in micelles: Selective degradation mechanisms and soil washing solution reuse[J]. Water Research, 2017, 118: 1-11.

[42] WANG L, WU H, DENG D. Role of surfactants in accelerating or retarding persulfate decomposition[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123303.

[43] ZRINYI N, PHAM A L T. Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution[J]. Water Research, 2017, 120: 43-51.

[44] DONG H, LI Y, WANG S, *et al*. Both Fe(IV) and radicals are active oxidants in the Fe(II)/peroxydisulfate process[J]. Environmental Science and Technology Letters, 2020, 7(3): 219-224.

Effects of Different Desorbing Agents on Desorption and Oxidative Degradation of Naphthalene in Soil Media

ZHANG Ruzhuang
(Shanghai Chengtou Environmental Ecological Remediation Technology Co. Ltd, Shanghai 200120, China)

Abstract: To develop efficient remediation technologies for naphthalene (NAP)-contaminated soil, this study systematically investigates the desorption behavior of NAP in various soil media, analyzes the effects of soil aging on NAP retention, and compares the desorption performance of three categories of desorbents toward NAP, including inorganic salt ($CaCl_2$), low-molecular-weight organic acids (Citric acid (CA), Oxalic acid (OA), Aspartic acid (ASP)), and surfactants (Tween-80, sodium dodecyl sulfate (SDS), alkyl polyglycoside (APG)). The influences of the three desorbent categories on NAP degradation in the ferrous ion (Fe(II))-activated persulfate (PDS) oxidation system are also evaluated. The results reveal that NAP desorption becomes more difficult with increasing soil clay content and longer aging duration. Weakly alkaline conditions (pH = 9.0) facilitate NAP desorption, and the desorption process conforms to the pseudo-second-order kinetic model. Significant differences are observed in the NAP desorption efficiency of the three desorbent groups. Low-molecular-weight organic acids exhibit the optimal desorption capacity; specifically, 1 mmol/L CA achieves a NAP removal rate of 36.1% after 48 h of desorption, which is markedly superior to OA and ASP. All tested surfactants substantially improve NAP desorption, among which Tween-80 delivers the best performance owing to its low critical micelle concentration (CMC) and suitable hydrophobicity, with desorption efficiency rising evidently as Tween-80 concentration increases. Low-concentration $CaCl_2$ (<10 mmol/L) promotes NAP desorption by competing for soil adsorption sites, while high-concentration $CaCl_2$ (100 mmol/L) inhibits desorption by inducing flocculation and precipitation of soil organic matter. In the subsequent oxidative degradation stage, surfactants and $CaCl_2$ suppress NAP degradation via competing for reactive oxygen species (ROS), whereas all three low-molecular-weight organic acids exert positive promotional effects on NAP removal. When the molar ratio of PDS/Fe(II)/CA/NAP is set to 15∶5∶1∶1, the NAP removal rate reaches 97.5% within 120 min. This study verifies that CA possesses dual functions: Efficiently desorbing soil-sorbed NAP and enhancing subsequent oxidative degradation. The present work provides theoretical support for the green and efficient remediation of organic-contaminated sites using CA.

Key words: naphthalene; desorbing agent; desorption kinetics; advanced oxidation; contaminated site remediation

（责任编辑：张欣）