

· 土壤污染防治 ·

超临界二氧化碳流体萃取土壤中有有机污染物的研究进展

梁重山, 党 志

(中国科学院地球化学研究所, 贵州贵阳 550002)

摘 要: 就近年来人们利用超临界二氧化碳流体对有机污染物污染的土壤所做的研究工作以及所取得的成果进行了总结。

关键词: 超临界二氧化碳流体; 有机污染物; 土壤

萃取, 污染源.

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1001-2141(2000)01-0048-03

Proceedings of Extraction of Organic Contaminants from Soil Using Supercritical Carbon Dioxide Fluid Technology

Liang Chongshan, Dang Zhi

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract: Supercritical carbon dioxide fluid has low toxicity, high purity, low cost, mild critical parameters, a good ability to dissolve many organic compounds. Furthermore, low viscosities of supercritical carbon dioxide fluid combined with high solute diffusivities in fluid result in superior mass transfer characteristics. This method has been attracting considerable attention in environmental chemistry. This paper makes a conclusion about proceedings of supercritical carbon dioxide fluid extraction of organic contaminant from soil in the past decade.

Key words: Supercritical carbon dioxide fluid, Soil, Organic contaminants.

土壤受污染的原因是多方面的, 污染物的来源也是多途径的。其中农药类化合物由于其化学性质稳定、不易被微生物降解、会在植物和动物体内积累而危害人体的健康, 是土壤中主要的有机污染物。在过去的几十年里, 人们通过各种手段(物理、化学以及生物的方法)试图修复被有机污染物污染的土壤。由于各种原因, 这些方法都不是很成功。80年代后期, 人们开始将注意力集中到超临界二氧化碳流体上, 并做了大量的工作^[1-4]。

1 超临界二氧化碳流体萃取方法的特点

超临界二氧化碳流体具有以下特征:(1)在临界点附近, 温度和压力的很小变化都会对溶剂强度产生很大影响^[5];(2)在超临界条件下, CO₂ 的粘度系数很小, 有利于溶质的扩散, 因而具有很好的质量传递特征^[6];(3)具有较小的表面张力, 易于进入到土壤/沉积物的微细孔隙中, 从而将有机物很快地萃取出来。因此, 超

临界 CO₂ 流体萃取法具有萃取时间短、溶剂用量少、操作方便、萃取物可直接分析、萃取效率高而且通过改变萃取条件实现高选择性萃取等特点。如: Tarek 等人^[7]用超临界二氧化碳流体对城市空气尘埃进行萃取实验时, 在 7.5MPa, 45℃ 条件得到烷烃类化合物。当压力升高到 30.0MPa 时, PAHs 才被萃取出来。萃取的选择性达 80%~90%。又比如崔兆杰等人^[8]用超临界二氧化碳流体分级萃取环境样品中的正构烷烃和多环芳烃化合物。

2 超临界二氧化碳流体萃取土壤中有有机污染物

2.1 萃取模式

已有的研究成果表明存在于土壤表面的有机污染物有两种状态——吸附态和沉积态^[9]。其中沉积态的有机污染物通过溶解即可被萃取出来。对于吸附态, 由于有机污染物与土壤之间化学作用力的存在, 萃取过程要受到吸附—解吸平衡的控制。

Erkey 等人^[9]用超临界二氧化碳流体萃取土壤中的有机化合物, 结果发现用局部平衡理论(LET)可较好地解释解吸现象。温度在 298—328K 之间时, 苯、

收稿时期: 1999-04-26

基金项目: 国家攀登项目“95-预-39”资助

作者简介: 梁重山(1974—), 男, 新疆石河子人, 博士研究生, 研究方向是土壤环境化学。

菲、六氧苯和五氯苯酚的吸附等温线符合弗伦德利希等温式:

$$q_e = K_f (C_e / C_0)^{1/n} \quad (1)$$

式中: q_e ——平衡吸附能力; C_e ——平衡时溶质浓度; C_0 ——萃取条件下有机物的饱和浓度; K_f, n ——常数。其中 n 近似等于 1。

当温度增加时, K_f 值增大, 因而吸附能力也增大。进行有机污染物的脱附实验时, 发现局部平衡理论值与实验结果很相符。通过了大量的实验, 人们清楚了有机污染物从基体中萃取出来的大致过程及影响因素。

Langenfeld et al^[10]将萃取过程分为两部分。首先是有机污染物从基体内向基体—流体界面的扩散; 然后在相界面上重新分配, 这相当于填充柱色谱的分配过程, 其影响因素可用等板高度表示:

$$H = h_{RK} + h_{DC} + h_{DP} + h_{ED} + h_{LD} \quad (2)$$

h_{RK} ——脱附动力学效应; h_{DC} ——基体上在有机污染物中有机污染物的扩散影响; h_{DP} ——静态萃取时基体孔隙中有机污染物的扩散影响; h_{ED} ——漩涡扩散影响; h_{LD} ——纵向扩散影响。

Pawliszyn^[11]将各部分用具体动力学数学公式表示出来。Cotton et al^[12]也推导出一个公式, 可用来计算样品中有机污染物的总量:

$$m_0 = m_1 + \frac{m_2^2}{m_2 - m_3} \quad (3)$$

m_1 ——一定萃取时间内流体中的有机污染物浓度; m_2, m_3 ——随后相同萃取时间内流体中的有机污染物浓度; m_0 ——样品中有机污染物的总量。

实验显示萃取时间为 45min 时, 萃取率是 95.0%; 萃取时间为 60min 时, 萃取率是 99.3%; 萃取时间为 120min 时萃取率是 100.1%, 这与计算结果非常吻合。

2.2 萃取过程的影响因素

2.2.1 改性剂对萃取率的影响

CO_2 极性小, 萃取环境样品中极性大的有机污染物时萃取率不高, 因此常常需要用加入改性剂的方法增加流体的极性。改性剂的作用一方面提高了污染物在超临界 CO_2 流体中的溶解度, 另一方面还具有将污染物从样品特定吸附位置上置换出来的特性^[13]。另外, 当改性剂进入到基体后, 有利于有机污染物的扩散和超临界流体进入基体中萃取出有机污染物。水、有机胺、酸类、芳香族化合物和许多有机溶剂常被作为改性剂, 其中最常用的是甲醇。Tena et al^[14]在研究了各种改性剂对超临界流体萃取污染土壤样品中多环芳烃的影响后指出, 己烷和二氯甲烷对萃取效率没有影响, 丙

酮的影响不很明显, 而水和甲醇影响很大。

2.2.2 温度/压力对萃取率的影响

温度的变化对超临界 CO_2 流体萃取效率的影响比较复杂。一方面, 温度升高, 有机污染物的蒸汽压增大, 导致溶质的溶解度增加, 易于它们从基体上解吸出来; 另一方面, 升温会使 CO_2 流体的密度减小, 进而降低溶剂效应, 使得萃取效率也跟着降低。这两方面在萃取过程中起竞争作用。Ashraf et al^[15]发现温度由 40℃ 升高到 80℃ 时, 样品中酚类化合物的萃取效率下降了 50% 以上。但在保持 CO_2 流体密度不变 (0.63g/ml) 的情况下, 萃取速率随温度升高增加 20% 以上, 此时溶剂效应起主导作用。对许多有机化合物来讲, 蒸汽压对溶解度的影响要比 CO_2 二氧化碳密度变化的影响更大。因此升温会提高超临界 CO_2 流体的萃取效率^[16]。有报道说温度升高到 200℃ 时纯 CO_2 萃取效率有很大的提高^[13]。

压力的影响比较明显, 萃取效率会随压力升高而增大。压力与温度的影响一般是同时考虑的, 选择温度高压强大或温度低压力小的实验条件都会提高萃取率。

2.2.3 流体流速对萃取速率的影响

如果萃取以沉积态形式赋存的污染物, 流体流速的影响表现为: a) 较快的流速会得到较高的萃取率, 所以如实验允许, 则应增加流速。延长萃取时间也很有效。b) 小颗粒样品比大颗粒样品更易被萃取。c) 相同的时间内, 动态萃取比静态萃取更有效。d) 可选择各种方法增加污染物的溶解度。如升高压力、升高或降低温度选用不同的萃取液、加入有机改性剂增加有机污染物溶解度。反过来, 当萃取吸附态的污染物时, 流体流速的影响则表现为: a) 流速对萃取率的影响则很小, 延长萃取时间效果不明显。b) 样品颗粒大小不影响萃取率。c) 在相同的萃取时间内, 动态和静态萃取一样有效。d) 要提高萃取率, 必须考虑基体与污染物之间的相互作用力^[17]。

2.2.4 溶质收集方法的影响

对于动态脱机超临界流体萃取, 主要有三种不同的收集方法^[18]。一是液体溶剂收集, 将阻尼器直接与液体溶剂瓶连接, 有机污染物收集在溶剂中, 同时流体在常压下汽化为气体。缺点是溶剂易堵塞阻尼器口, 萃取的有机污染物会有损失。第二种是固体表面收集。玻璃瓶、不锈钢珠、玻璃珠可用来收集有机污染物。最后一种是固相吸附剂收集, 先把有机污染物吸附在色谱填充柱上, 再用少量的有机溶剂洗脱它们。联机超临界流体萃取经常与毛细管气相色谱 (SFE/GC) 或超临界

色谱(SFE/SFC)联用。优点是操作步骤简便,减少了有机污染物的损失,有利于提高分析结果的准确度。

2.2.5 样品性质的影响

Zhou 等人^[19]比较了样品的各种物化参数对萃取率的影响,实验表明土壤中有有机质含量、粘土含量、污染物滞留时间、污染物性质对萃取率都有影响,其中污染物滞留时间影响最大。另外的研究表明^[20]基体表面的化学性质、表面积、粒度大小也是重要的影响因素。值得注意的是实验室中研究超临界流体萃取优化条件时,使用的是新鲜掺合样品,而这与环境土壤样品实际情况相差较大,会对以后的实验产生影响,应加以注意。

3 总结

随着对超临界 CO₂ 流体萃取原理认识的加深和工艺技术的提高,传统的液体萃取方法将逐渐被取代。今天,这项技术不但在食品、药品、化工等工业领域内的应用得到广泛推广。而且在环保产业中也受到高度重视。它不仅仅是一种有效的样品前处理方法,而且在有些国家人们甚至已经开始用此项技术来修复被有机污染物污染过的土壤。当前,我国土壤/沉积物面临日益严重的污染问题,因此有必要在超临界二氧化碳流体萃取的原理和应用两个方面加强研究。

4 参考文献

- Xiaobing, Yu, Xiaoping Wang, Bartha, R. and Rosen, J. D. . Supercritical fluid extraction of coal tar contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24; 1732-1738.
- Montero, G. A. , Schnelle, K. B. and Giorgio, T. D. , Jr. Supercritical Fluid extraction of contaminated soil. *J. Environ. Sci. Health*, 1997, 32(2); 481-495.
- Hawthorne S. B. and Miller D. J. Extraction and recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental soils using supercritical fluids. *Anal. Chem.* 1987, 59; 1705-1708.
- Yarita, T. , Horimoto, Y. , Nomura, A. , Gonda, S. Supercritical Fluid Extraction of Triazine Herbicides from Soil Matrices. *Chromatographia*. 1996, 42(9/10); 551-554.
- McHugh M. , Krukonis, V. *Supercritical Fluid Extraction*. Butterworth Publishers, Stoneham, MA. 1986.
- 陈楚良. 超临界流体萃取法. *上海环境科学*, 1994, 13(4); 19~21.
- Tarek, M. F. and Michael E. P. Modifier effects in the supercritical fluid extraction of solutes from clay and plant materials. *Anal. Chem.* 1993, 65(10); 1462-1469.
- 崔兆杰、周长利、张春阳等. 超临界流体分级萃取正构烷烃和多环苯烃. *分析测试学报*, 1996, 15(6); 73~76.
- Erkey, C. , Madras G. , Orejuela M. and Akgerman, A. Supercritical Carbon dioxide extraction of organics from soil. *Environ. Sci. Technol.* 1993, 27; 1225-1231.
- Langenfeld, J. J. , Hawthorne, S. B. , Miller, D. J. and Pawliszyn, J. Kinetic study of supercritical fluid extraction of organic contaminants from heterogeneous environmental samples with carbon dioxide and elevated temperatures. *Anal. Chem.* 1995, 67; 1727-1736.
- Pawliszyn J. Kinetic model of supercritical fluid extraction. *J. Chromatogr. Sci.* 1993, 31; 31-37.
- Cotton, N. J. , Bartle, K. D. , Clifford, A. A. Rate and Extent of Supercritical Fluid Extraction of Cyclic Trimer from Poly(Ethylene Terephthalate) at Elevated Temperatures. *J. Chromatogr. Sci.* 1993, 31; 157-160.
- Yu Yang, Gharabeh, A. , Hawthorne, S. B. , And Miller D. J. Combined temperature/modifier effects on supercritical CO₂ extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples. *Anal. Chem.* 1995, 67; 641-646.
- Tena, M. T. , Luque de castro, M. D. and Valcarcel, M. Systematic Study of the Influence of Modifiers on the CO₂-Supercritical Extraction of PAHs in Soil. *Chromatographia*. 1994, 38(7/8); 431 - 435.
- Ashraf-Khorassani, M. , Gidanian, S. and Yamini, Y. Effect of Pressure, Temperature, Modifier Concentration and Sample Matrix on the Supercritical Fluid Extraction Efficiency of Different Phenolic Compounds. *J. Chromatogr. Sci.* 1995, 33; 658 - 662.
- Hawthorne, S. B. and Miller, D. J. Direct comparison of soxhlet and low-and high-temperature supercritical CO₂ extraction efficiencies of organics from environmental solids. *Anal. chem.* 1994, 66; 4005 - 4012.
- Hawthorne, S. B. , Galy, A. B. , Schmitt, V. O. and Miller, D. J. Effect of SFE flow rate on extraction rates; classifying sample extraction behavior. *Anal. Chem.* 1995, 67; 2723-2732.
- Mulcahey, L. J. , Hedrick, J. L. and Taylor, L. T. Collection Efficiency of Various Solid-Phase Traps for Off-line Supercritical Fluid Extraction. *Anal. Chem.* 1991, 63; 2225-2232.
- Min Zhou, Trubey, R. K. , Kell, Z. O. and Sparks, D. L. Study of the effects environmental variables and supercritical fluid extraction parameters on the extractability of pesticide residues from soils using a multivariate optimization scheme. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31(7); 1934-1939.
- Hsieh, Y-Z. and Chang, A. C. Affects of analyte-matrix interactions on supercritical fluid extraction efficiencies of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chimi. Acta.* 1997, 342; 41-50.