

阴/非表面活性剂对土壤中菲的洗脱及影响因素研究

吴咏琪, 赵保卫, 朱瑞佳, 马婵媛

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要:通过对不同浓度、不同配比的表面活性剂溶液中的含菲土壤进行振荡、离心等方法,比较研究了十二烷基苯磺酸钠(sodium dodecylbenzyl sulfonate, SDBS)、辛基酚聚氧乙烯醚(octylphenoxypolyethoxyethanol, TX100)及其混合表面活性剂(SDBS-TX100)对土壤中菲的洗脱作用,重点研究了表面活性剂浓度、清洗时间、土壤种类、无机盐等因素的影响。结果表明,随着单一非离子表面活性剂(TX100)和混合表面活性剂(SDBS-TX100)浓度的增大,菲洗脱率不断增大,当浓度为 $4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时达到平衡;对于阴离子表面活性剂(SDBS),随着浓度的增大菲洗脱率直到浓度为 $8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 仍在增大。1:10 土水比条件下,清洗时间为 40 min 时,单一阴、非表面活性剂和混合表面活性剂对污染土壤中菲的洗脱能力分别达到最高。土壤有机质含量较低有利于表面活性剂对菲的洗脱作用。一定浓度的无机盐离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的存在可使阴离子表面活性剂产生沉淀,大大影响了表面活性剂的洗脱能力,但阴/非混合表面活性剂(SDBS-TX100)可降低沉淀损失,提高对菲的洗脱作用。

关键词:表面活性剂;菲;洗脱作用;影响因素

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)06-2211-05

A Comparative Study of Washing Effects of Phenanthrene in the Soils by Anionic/Nonionic Surfactants

WU Yong-qi, ZHAO Bao-wei, ZHU Rui-jia, MA Chan-yuan

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous and persistent since they could not be easily decomposed in soil. Therefore, clean-up of PAHs contaminated sites is an urgent task. Surfactant-enhanced soil washing is considered with increasing frequency to access soil-contaminant separation. In this study, the wash of phenanthrene in the soils by anionic/nonionic mixed surfactants that were consist of sodium dodecylbenzyl sulfonate (SDBS) and octylphenoxypolyethoxyethanol (TX100) (SDBS-TX100), was studied and compared individually with the surfactants. The wash of phenanthrene in the soils was influenced by many factors, including surfactant concentrations, washing time, soil types and inorganic salts. The phenanthrene concentrations in water phase increased obviously with the increase of the nonionic surfactant (TX100) and mixed surfactants (SDBS-TX100) concentrations. When the concentration was $4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ the washing efficiency was balanced. But the wash efficiency of phenanthrene increased constantly until the surfactant concentrations approached $8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for anionic surfactant (SDBS). When the ratio of soil-water system was 1 to 10 and washing time reached 40 min, the washing efficiency of phenanthrene in the soils using single and anionic/nonionic mixed surfactants when concentrations were $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ distinctly achieves the maximum. The washing efficiency of phenanthrene could be enhanced by the soils with lower organic matter. Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} with certain concentrations in the soils may precipitate with anionic surfactants, which could decrease the phenanthrene concentration in water phase, but it was increased by anionic/nonionic mixed surfactants (SDBS-TX100) which could reduce the precipitation. The results show that anionic/nonionic surfactants could exhibit potential application in the enhanced soil.

Keywords: surfactants; phenanthrene; soil washing; influencing factors

收稿日期: 2008-01-04

基金项目: 国家自然科学基金(20577018); 甘肃省中青年科技基金(3ZS042-B25-023); 兰州交通大学“青蓝”人才工程项目资助

作者简介: 吴咏琪(1983—), 女, 甘肃靖远人, 硕士生, 研究方向为污染控制化学。E-mail: wuyongqi0209@126.com

通讯联系人: 赵保卫 E-mail: baoweizhao@mail.lzjtu.cn

多环芳烃(PAHs)是典型的持久性有机污染物,具有“三致”作用,广泛存在于土壤环境介质中,其蒸气压小,辛醇-水分配系数较高,难以生物降解。因此,土壤PAHs污染的修复一直受到人们的关注。

目前,最具有使用潜力的有机污染土壤修复技术是表面活性剂增效修复(Surfactant Enhanced Remediation, SER),它是基于表面活性剂对有机污染物(如PAHs)的增溶作用,一是将有机污染物从土壤中解吸出来;二是改善难降解有机物的生物可利用性(bioavailability),从而达到降解有机污染物的目的^[1-2]。研究发现阴/非混合表面活性剂由于其协同增溶作用^[3-4],比单一表面活性剂增溶能力强,且能减小表面活性剂的用量,有望提高洗脱效率,同时可减少表面活性剂的二次污染。但是在实际应用中,在复杂的水-土体系下,许多环境因素诸如表面活性剂浓度、清洗时间、土壤种类、无机盐等也会影响到阴/非混合表面活性剂对于土壤中难溶有机物的洗脱作用。因此,本实验以菲(phenanthrene)为PAHs代表物,以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、辛基酚聚氧乙烯醚(TX100)为阴、非表面活性剂代表,比较研究了单一和混合表面活性剂对污染土壤中菲的洗脱作用及影响因素,试图为表面活性剂在土壤修复中的应用提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 试剂及仪器

菲($C_{14}H_{10}$,分析纯,Aldrich Chemical Co.,USA);十二烷基苯磺酸钠(SDBS,分析纯,莱阳化工试验厂);辛基酚聚氧乙烯醚(Triton X-100,分析纯,Acros Organics,USA);甲醇(分析纯,天津化学试剂有限公司);丙酮(分析纯AR,天津市巴斯夫化工有限公司);氯化钠(分析纯,天津市河东区红岩试剂厂);氯化镁(分析纯,莱阳市双化工有限公司);氯化钙(分析纯,天津市百世化工有限公司)。主要试剂的理化性质见表1。752型紫外分光光度计(上海光谱仪器有限公司);80-2离心沉淀机(上海荣泰生化工程有限公司);CHA-S气浴恒温振荡器(金坛市丹阳门石英玻璃厂)。

表1 表面活性剂的理化参数

Table 1 Physical and chemical parameters of surfactants			
表面活性剂	化学式	摩尔质量 /g·mol ⁻¹	临界胶束浓度(cmc) /mg·L ⁻¹ (25℃)
SDBS	C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₅ SO ₃ Na	348.48	963.2
TX100	C ₈ H ₁₇ C ₆ H(OCH ₂ CH ₂) _{9.5} OH	625	167.4

1.2 土壤样品采集及制备

采集的土样为土壤1(采自甘肃兰州交通大学后山)、土壤2(采自山东德州市德城区某生活小区)、土壤3(采自新疆哈密市铁路地区某小区)和土壤4(采自吉林四平市铁东区)的表层土壤(0~20 cm),去除碎石、败叶等杂物,在空气中自然风干,用研钵捣碎、研细过60目筛,备用。经测得4种土壤有机质含量分别为0.60%、0.29%、0.012%和2.7%。将溶解有菲的丙酮溶液倾倒在一定量土壤上,混匀置于通风橱中;待丙酮挥发至干后混匀备用,菲浓度为200 mg·kg⁻¹。

1.3 试验方法

分别按一定比例准确称取不同重量的SDBS和TX100若干克,置于同一容量瓶中,加入去离子水定容至刻度,即得不同浓度、不同配比的混合表面活性剂溶液。

准确称取2 g菲污染土壤,移入20 mL、不同浓度单一或混合的表面活性剂溶液,在25℃下振荡15 min(120 r·min⁻¹)后取出样品及空白,3 000 r·min⁻¹转速下离心30 min。取2 mL上层清液于25 mL比色管中,加入一定量的甲醇,稀释至刻度,混匀稍置,以相应空白为参比,在波长为248 nm处,用紫外分光光度计测定水相菲浓度,求出菲洗脱率。对应改变其他影响因素(时间、土壤种类、无机盐等),重复上述过程后,求出水相菲浓度。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂浓度的影响

试验了浓度为0~8 000 mg·L⁻¹的不同配比混合表面活性剂(SDBS-TX100)和单一表面活性剂(SDBS、TX100)对污染土壤1中菲的洗脱效果。如图1显示,当表面活性剂初始浓度低于500 mg·L⁻¹时,混合表面活性剂和单一非离子表面活性剂体系下菲洗脱率随表面活性剂浓度变化不大,对于cmc较高的阴离子表面活性剂SDBS,当初始浓度小于2 000 mg·L⁻¹之间时,曲线上升趋势也相当缓慢。当表面活性剂浓度低于2倍cmc时,由于表面活性剂吸附于土壤表面导致PAHs洗脱不明显^[5]。但是当表面活性剂浓度高于2倍cmc时,有机物在土壤上的分配系数减小,同时有机物在水中的溶解度增大,从而促进其解吸^[6-7]。因此,由图1可看出,当表面活性剂初始浓度大于500 mg·L⁻¹时,不同配比的混合表面活性剂和单一非离子表面活性剂,随着表面活性剂的浓度增大,菲洗脱率呈现明显的上升趋势,直到表面活性剂

初始浓度为 $4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 菲洗脱基本稳定。对于阴离子表面活性剂 SDBS, 当表面活性剂初始浓度大于 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 随着表面活性剂的浓度增大, 菲洗脱率呈现明显的上升趋势, 直至表面活性剂浓度达到 $8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 菲洗脱率仍在增大。虽表面活性剂浓度较大, 其洗脱效果越好, 但是从经济效益方面考虑, 后续试验中表面活性剂浓度取 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

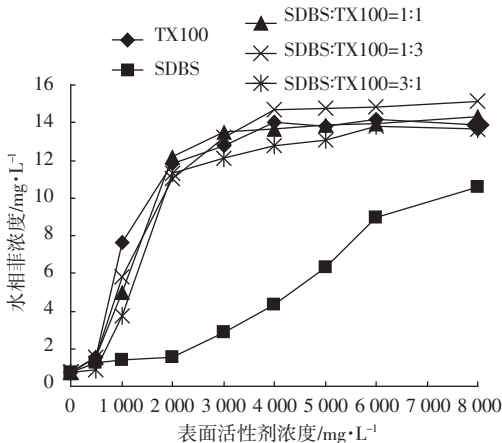


图 1 不同浓度的表面活性剂与菲洗脱率的关系
Figure 1 Relationship between the washing efficient of phenanthrene and surfactants of different concentration

由图 1 还可看出, 单一非离子表面活性剂 TX100 对污染土壤中菲的洗脱作用明显高于单一阴离子表面活性剂 SDBS, 这是因为: (1) 非离子表面活性剂 TX100 较阴离子表面活性剂 SDBS 具有更大的增溶容量, 其对难溶有机污染物的洗脱效率更高^[8]; (2) 土壤胶体主要带负电荷, 阴离子表面活性剂在土壤中虽吸附作用较弱, 但很容易因 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等发生沉淀作用。

混合表面活性剂对菲的洗脱作用较强主要是因为: (1) 混合表面活性剂的协同增溶作用^[3-4]; (2) 阴-非混合表面活性剂的特殊性, 阴离子表面活性剂 SDBS 可以降低非离子表面活性剂 TX100 的单体浓度, 从而大大降低非离子表面活性剂在土壤上的吸附损失; 阴离子表面活性剂还可以降低菲在土壤中的分配作用^[9]。一般来说, 表面活性剂的 cmc 越低, 表面活性剂对憎水性有机物的增溶程度越大^[10], 相应洗脱效果越好, 但是非离子表面活性剂 TX100 容易吸附在土壤上, 造成一定的吸附损失, 因此如图 1 显示, 非离子表面活性剂 TX100 与混合表面活性剂对菲的洗脱效果相近。而周文军等^[8]研究了阴/非混合表面活性剂

(SDS-TX100) 对污染土壤中菲的解吸作用, 却发现混合表面活性剂 (SDS-TX100) 对菲的洗脱效果优于单一非离子表面活性剂 TX100。这说明阴/非混合表面活性剂对菲的洗脱作用不仅与表面活性剂浓度、清洗时间、土壤种类、无机盐等因素有关, 还与混合表面活性剂类型有密切关系。

2.2 清洗时间影响

图 2 显示在 1:10 土水比条件下, 不同时间内, $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的单一和不同配比的阴/非混合表面活性剂分别对菲污染土壤 1 的一次性清洗结果。在最初的 12 min 内, 水相中菲浓度随时间增幅较快, 而后逐渐趋于平缓, 约 40 min 后各体系水相中菲浓度基本达到饱和, 此时清洗效果最好。清洗刚开始, 水相中表面活性剂形成的大量胶束, 增大了对菲的摄取量, 加快了菲自土壤固相向水相的传质速率, 但是随着时间的推移, 水相中表面活性剂胶束越来越多直至饱和, 即可容纳菲的空间达到最大, 继而水相菲浓度由逐渐增大也趋向于饱和。并且由图 2 还可看出同一时间下, 混合表面活性剂体系的洗脱效果明显低于非离子表面活性剂 TX100, 但高于阴离子表面活性剂 SDBS, 且配比 SDBS:TX100 (1:3) 的混合表面活性剂体系洗脱效果较好。这是由于混合表面活性剂对菲的增溶程度均比单一阴离子表面活性剂大, 但均小于单一非离子表面活性剂, 且当混合表面活性剂中非离子表面活性剂质量分数越大时, 对菲的增溶程度越大^[11]。

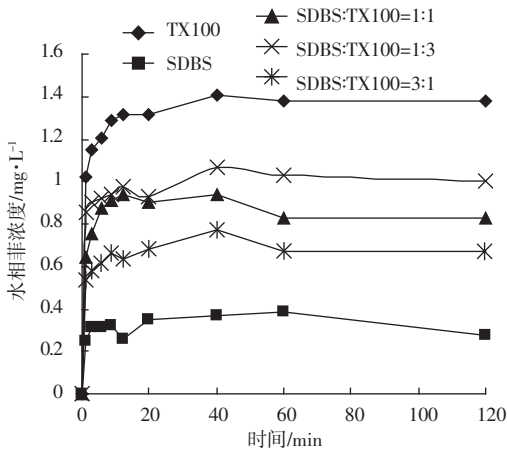


图 2 水相菲浓度与清洗时间的关系
Figure 2 Relationship between phenanthrene concentration in water phase and washing time

2.3 土壤种类的影响

由于阴/非表面活性剂混合的特殊性, 本实验以

配比为 SDBS:TX100(1:1)、初始浓度 1 000 mg·L⁻¹ 的混合表面活性剂为例,研究了 4 种土壤对混合表面活性剂洗脱能力的影响。

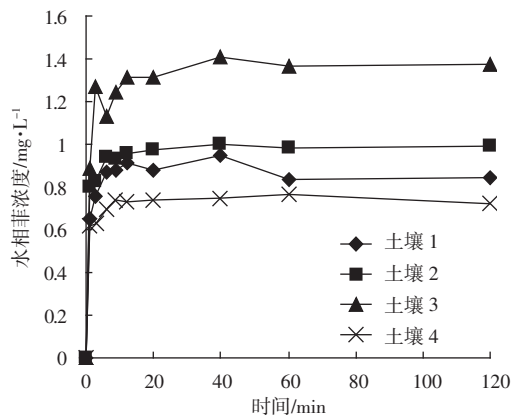


图 3 不同土壤对表面活性剂洗脱菲的影响

Figure 3 The effect for the washing of phenanthrene with surfactant on different soils

由图 3 可见,随着有机质含量不同,表面活性剂对菲的洗脱结果不同。在同一时刻,污染土壤 3 中菲的洗脱效果最好,其有机质含量最低,为 0.012%。有研究表明,表面活性剂吸附于土壤表面与土壤组成,尤其是土壤有机质含量有很大关系^[12-13]。有机质含量越低,越有利于表面活性剂对菲的洗脱。这是因为在非离子表面活性剂 TX100 存在下,菲在水/土壤界面间的迁移行为包括:①分配于被土壤表面吸附的 TX100 形成的有机相中;②分配于水相中的 TX100 单体或胶束;③极少数溶解于水中。由于非离子表面活性剂极易吸附于土壤表面,且由于“相似相溶”原理可通过分配作用大量进入土壤有机质中,从而导致水相中表面活性剂胶束大量减少。土壤有机质含量越高,分配到土壤有机质中的表面活性剂数量就会越多,这将大大影响菲在水/土壤界面间的迁移行为,降低表面活性剂对菲的洗脱作用。而阴离子表面活性剂 SDBS 由于静电排斥作用,很难被吸附于土壤表面,相对在水相中形成胶束比较多,可以降低非离子表面活性剂的吸附损失,相应提高了对菲的洗脱作用。

2.4 无机盐

以常见无机盐 NaCl、CaCl₂ 和 MgCl₂ 为代表,研究了当表面活性剂初始浓度为 1 000 mg·L⁻¹ 时,无机盐离子对表面活性剂洗脱能力的影响。表 2 列出了 3 种无机盐的浓度与菲在单一 SDBS、TX100 以及混合表面活性剂 SDBS-TX100 中水相菲浓度的关系。

从表 2 可见,当加入无机盐时,各体系下的水相菲浓度比未加入无机盐时有所降低,但是这种影响对于非离子表面活性剂 TX100 不大,且在同一浓度下,混合配比中阴离子表面活性剂 SDBS 所占质量比越大,水相菲浓度降低程度也越大。如当 NaCl 浓度为 5 000 mg·L⁻¹ 时,SDBS-TX100(3:1)体系下,水相菲浓度降低程度最大为 83.7%,但是混合配比为 SDBS-TX100(1:3)体系中水相菲浓度此时却有所升高。这说明非离子表面活性剂 TX100 可减少因 Na⁺离子大量存在而造成阴离子表面活性剂 SDBS 胶团凝聚产生的沉淀损失。由表 2 还可以看出,随着 CaCl₂、MgCl₂ 浓度的增大,水相菲浓度降低程度更大,且对单一阴离子表面活性 SDBS 影响最大,但对 SDBS-TX100(1:3)体系影响较小。这是因为在阴离子表面活性剂 SDBS 存在下,Ca²⁺、Mg²⁺与阴离子表面活性剂产生的沉淀,堵塞了土壤孔隙,阻碍了污染土壤中的菲进入到液相,从而导致水相菲浓度下降^[14]。但是阴/非表面活性剂混合后,可提高其抗硬水能力,减少阴离子表面活性剂的沉淀损失^[8-9]。

3 结论

水土体系下,菲洗脱率随着单一非离子表面活性剂(TX100)和混合表面活性剂(SDBS-TX100)浓度的增大而增大,当浓度为 4 000 mg·L⁻¹ 时达到最大值;

表 2 无机盐浓度与水相菲浓度的关系
Table 2 Relationship between phenanthrene concentration in water phase and inorganic salts concentration

无机盐	无机盐 初始浓度 /mg·L ⁻¹	SDBS	水相菲浓度/mg·L ⁻¹			TX100
			SDBS:TX100 3:1	SDBS:TX100 1:1	SDBS:TX100 1:3	
NaCl	0	0.340	0.630	0.933	1.02	1.08
	50	0.116	0.558	0.671	0.899	1.12
	100	0.142	0.589	0.829	0.914	1.16
	500	0.176	0.568	0.748	0.954	1.14
	1 000	0.119	0.564	0.678	0.976	1.10
	5 000	0.086	0.443	0.579	1.04	1.14
CaCl ₂	5	0.295	0.607	0.871	0.974	1.12
	10	0.270	0.573	0.861	0.884	1.04
	15	0.218	0.528	0.829	0.867	1.06
	20	0.192	0.444	0.743	0.878	1.03
MgCl ₂	20	0.197	0.627	0.840	0.932	1.09
	50	0.185	0.560	0.847	0.900	1.10
	100	0.143	0.365	0.822	0.888	1.10
	200	0.125	0.354	0.645	0.873	1.07
	500	0.026	0.217	0.612	0.867	1.05

对于阴离子表面活性剂(SDBS),随着浓度的增大菲洗脱率不断增大直到浓度为 $8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 仍在继续增大。在最初清洗时间内,水相菲浓度快速升高,随着时间推移逐渐缓慢到 40 min 时达到饱和。土壤有机质含量低有利于表面活性剂对菲的洗脱作用。一定浓度的 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子可使阴离子表面活性剂产生沉淀,但阴/非混合表面活性剂(SDBS-TX100)可降低 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子的沉淀损失,增强对土壤中菲的洗脱能力。

参考文献:

- [1] Suha S, Jaffe P R. Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(4):1382-1391.
- [2] Kile D E, Chiou C T. Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration[J]. *Environ Sci Technol*, 1989, 23(7):832-838.
- [3] Zhu L, Feng S. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(2003):459-467.
- [4] Zhu L, Chiou C T. Water solubility enhancements of pyrene by single and mixed surfactant[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 13(2002):491-496.
- [5] Grass D, Subramaniam K, Pignatello J J, et al. Micellar desorption of polynuclear aromatic hydrocarbons from contaminated soil[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 194:65-74.
- [6] Edwards D A, Liu Z, Luthy R G. Experimental data and modeling for surfactant micelles, HOCs and soil[J]. *Environ Eng ASCE*, 1994, 120(1):23-41.
- [7] Edwards D A, Liu Z, Luthy R. G. Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems[J]. *Environ Eng*, 1994, 120(1):5-22.
- [8] Zhou W, Zhu L. Enhanced desorption of phenanthrene from contaminated soil using anionic/nonionic mixed surfactants[J]. *Environ Pollut*, 2006, 147(2007):350-357.
- [9] Yu H, Zhu L, Zhou W. Enhanced desorption and biodegradation of phenanthrene in soil-water systems with the presence of anionic/non-ionic mixed surfactants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 142(2007):354-361.
- [10] Edwards D A, Luthy R G, Liu Z B. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions[J]. *Environ Sci Technol*, 1991, 25(1):127-133.
- [11] 蒋 兵, 赵保卫, 赵兰萍, 等. 阴-非混合表面活性剂对菲和萘的增溶作用[J]. 兰州交通大学学报, 2007, 26(1):153-157.
JIANG Bing, ZHAO Bao-wei, ZHAO Lan-ping, et al. Water solubilization of phenanthrene and naphthalene by anionic/nonionic surfactant solutions[J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University*, 2007, 26(1):153-157.
- [12] 陈宝梁, 朱利中, 陶 澍. 非离子表面活性剂对菲在水/土壤界面间吸附行为的影响[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1):1-5.
CHEN Bao-liang, ZHU Li-zhong, TAO Shu. Effect of nonionic surfactant on sorption behavior of phenanthrene on interface between soil and water[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(1):1-5.
- [13] Jiunn-Fwu Lee, Ming-Hung Hsu, et al. The effect of surfactants on the distribution of organic compounds in the soil solid/water system [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 114(2004):123-130.
- [14] Chu W, Kwan C Y. Remediation of contaminated soil by a solvent/surfactant system[J]. *Chemosphere*, 2003, 53(1):9-15.