

Tween 80 对 DDTs 污染场地土壤的增溶洗脱效果研究

陈伟伟^{1,2,3}, 王国庆^{2,3}, 章瑞英^{1,2,3}, 赵欣^{2,3}, 林玉锁^{2,3}

(1.南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095; 2.环境保护部南京环境科学研究所, 南京 210042; 3.国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室, 南京 210042)

摘要:以苏南某滴滴涕类化合物(DDTs)污染场地土壤为研究对象,进行实验室批量洗脱试验,研究了环境友好型表面活性剂 Tween 80 对土壤中 DDTs 的增溶洗脱效果及其影响因素。结果表明,Tween 80 显著地增加了 DDTs 表观溶解度,在临界胶束浓度(CMC)以上对 DDTs 的增溶曲线呈指数衰减函数关系,DDTs 各组分洗脱量顺序为 4,4'-DDT>4,4'-DDD>2,4'-DDD>2,4'-DDT。Tween 80 的浓度、洗脱次数及土壤吸附作用共同影响其对 DDTs 的洗脱效果。去离子水能有效去除土壤中残留 Tween 80,Tween 80 解吸率最高可达 72.66%,大大降低了 Tween 80 二次污染土壤的风险。Tween 80 增溶和去离子水解吸附联合过程对 DDTs 洗脱效果产生显著的协同作用。10 000 mg·L⁻¹ 浓度条件下 Tween 80 对 DDTs 的去除率最高为 72%,其次为 8 000 mg·L⁻¹ 的 Tween 80 水溶液,去除率为 66.72%。采用 8 000 mg·L⁻¹ 的 Tween 80 溶液进行土壤洗涤处理,结合其他修复技术,可能会是修复 DDTs 污染土壤的有效技术方案之一。

关键词:Tween 80;DDTs;污染场地;增溶洗脱;修复

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)02-0276-06

Effect of Nonionic Surfactant Tween 80 on Enhanced Solubilization of DDTs from Contaminated Site Soil

CHEN Wei-wei^{1,2,3}, WANG Guo-qing^{2,3}, ZHANG Rui-ying^{1,2,3}, ZHAO Xin^{2,3}, LIN Yu-suo^{2,3}

(1.College of Resource and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2.Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection of China, Nanjing 210042, China; 3.State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing 210042, China)

Abstract:Surfactant enhanced soil washing is considered to one of the effective approaches to remove hydrophobic organic compounds from contaminated soils. Batch experiments were performed to study effects of the environment-friendly surfactant Tween 80 on solubilization and elution of DDTs from soil samples taken from a pesticide contaminated site at southern Jiangsu Province. Effects of total 9 concentration levels of Tween 80 at the range of 0~10 000 mg·L⁻¹ were investigated in this study. The results showed that Tween 80 enhanced desorption and solubilization of DDTs from the soil remarkably. Concentrations of DDTs in surfactant extracts followed the order: 4,4'-DDT>4,4'-DDD>2,4'-DDD>2,4'-DDT. Desorption and solubilization of DDTs from soil at different concentrations of Tween 80 could be described by exponential decay function. Tween 80 removed significant amount of DDTs from the soil. About 72% DDTs were removed by Tween 80 at solution concentration of 10 000 mg·L⁻¹, which led to a decrease in DDTs concentration in the soil from 2 780 mg·kg⁻¹ to 778 mg·kg⁻¹. At lower Tween 80 concentration of 8 000 mg·L⁻¹, removal rate of DDTs(66.7%) was a bit lower than but still comparable to the treatment of Tween 80 at 10 000 mg·L⁻¹. Most of the Tween 80 (up to 72% for 8 000 mg·L⁻¹ treatment) left in the soil could be removed by deionized water, which indicated less environmental and ecological risk associated with Tween 80 in the soil. Soil washing with surfactant solution of Tween 80 at 8 000 mg·L⁻¹, in combination with other remediation technologies, could be one of the promising solutions to DDTs contaminated soils.

Keywords:Tween 80; DDTs; contaminated sites; soil washing; remediation

收稿日期:2009-06-23

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)“有机氯农药类污染场地土壤修复技术设备研发与示范”(2009AA063103);中央级公益性科研院所基本科研业务专项“污染土壤快速洗涤修复技术及装置的初步研发”(国 47012)

作者简介:陈伟伟(1984—),男,山东泰安人,硕士研究生,主要从事污染场地土壤修复技术研究。E-mail:chwww1984@163.com

通讯作者:林玉锁 E-mail:lys@nies.org

目前,随着我国城市化和工业化发展,一批老的农药生产企业面临关闭或搬迁,企业遗留场地污染严重影响土地二次开发利用的环境安全,成为突出的环境问题。滴滴涕类化合物(DDTs)是有机氯农药污染场地中典型的持久性污染物,具有强烈的致癌、致畸、致突变作用,易被土壤有机质所吸附,难以被微生物降解而在环境中持久性存在,是污染场地土壤修复研究的难点之一。利用增溶洗脱剂对 DDTs 污染土壤进行高效洗脱,必要时结合其他技术方法对洗脱过的土壤进行修复,最终使修复后土壤满足再利用功能的要求,极有希望成为修复高浓度 DDTs 污染场地土壤的一种快速有效方法。

众多学者利用表面活性剂作为增溶洗脱剂,对有机污染土壤开展了大量的原位修复和异位修复工作^[1-6]。非离子表面活性剂因其具有稳定性好、不易发生较强吸附和较易生物降解^[7-8]等优点被广泛应用。国内外利用非离子表面活性剂对持久性有机污染物增溶研究很多。高士祥等研究脂肪醇聚氧乙烯醚(LAE)对 1,2,4-三氯苯的增溶作用发现,LAE 溶液中 1,2,4-三氯苯溶解度比纯水增溶 100 倍^[9];Abdul 和 Gibon 利用不同浓度 alcohol ethoxylate 多次清洗多氯联苯污染土壤,溶液洗脱效率达 56%~86%^[10];LEE 等研究表面活性剂对有机氯农药(氯丹,六六六,七氯)的洗脱,也得到类似结果,表明表面活性剂对有机氯污染的土壤有很好的修复效果^[11]。然而在实际情况下,工业污染场地土壤具有污染时间长、污染成分复杂、污染物含量高以及老化程度高等特点,表面活性剂对污染场地土壤中持久性有机污染物的增溶洗脱效果如何,能否达到快速有效去除有机污染物的目的,目前这方面的研究鲜见报道。利用污染现场土壤进行表面活性剂增溶修复试验,将对今后研究表面活性剂的增溶效率及微生物降解的影响有重要的现实意义。

因此,本文以苏南某农药厂 DDTs 污染土壤为研究对象,选用环境友好型表面活性剂 Tween 80 为增溶洗脱剂^[12],研究了表面活性剂 Tween 80 对 DDTs 各组分的增溶洗脱效果及 Tween 80 在土壤中的吸附解吸量,优化筛选出对 DDTs 洗脱效果最佳的 Tween 80 浓度,为污染场地的土壤现场修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 污染土壤的基本性状

试验用 DDTs 污染土壤采自苏南某废弃农药厂区现场,原厂房及设备已拆除。供试土样采自距地表 1 m 深处土壤,样品取回经风干、研细、过筛(60 目)后,避光、低温(4℃)保存备用。按照美国制土壤质地分类标准,该土样属于粉粘壤,基本性质见表 1。

表 1 供试土样的基本理化性质

Table 1 Physico-chemical properties of the selected soil

土壤质地	pH	OM/g·kg ⁻¹	CEC/cmole(+)·kg ⁻¹	粘粒/%	粉粒/%	砂粒/%
粉粘壤	6.59	8.72	18.93	39.87	55.24	4.88

采用 USEPA8260C、USEPA8270D 方法对污染土壤进行分析,检测出主要污染物为 DDTs、苯、二甲苯、1,2-二氯乙烷、氯仿、六氯苯等,其中有机氯农药 DDTs 的含量最高,检测结果详见表 2。

1.2 试验试剂

非离子表面活性剂 Tween 80 (分析纯),购自 Genebase Gene-Tech Co., 分子式 C₆₄H₁₂₄O₂₆,CAS NO 9005-65-6,平均分子量 1 309,临界胶束浓度(CMC) 15.72 mg·L⁻¹,性状为淡黄色至橙黄色的粘稠液体。正己烷为分析纯,甲醇为农残级。6 种滴滴涕(DDTs)混标:2,4'-DDD、4,4'-DDD、2,4'-DDE、4,4'-DDE、2,4'-DDT、4,4'-DDT(德国 DR 公司),10 μg·mL⁻¹溶于环己烷。

1.3 气相色谱分析条件

利用气相色谱仪 AgilentGC-6890N(配 ECD 检测器)对样品进行测定。色谱柱 HP-5MS,30 m×0.25 mm×0.25 μm。柱温 40℃(2 min)→195℃(20℃·min⁻¹,8 min)→270℃(3℃·min⁻¹,25 min)→270℃(5 min);进样口 250℃;检测器 300℃。载气流量 1 mL·min⁻¹(N₂);进样量 1.0 μL(不分流)。

1.4 试验设计

1.4.1 污染土壤中 DDTs 增溶洗脱试验

准确称取 1.00 g 污染土壤样品置于 40 mL 玻璃离心管中,按 1:20 的土水比例,将配置好的不同浓度(浓度值大于 CMC 值,分别为 100、500、1 000、2 000、4 000、6 000、8 000、10 000 mg·L⁻¹)Tween 80 水溶液加

表 2 土壤中滴滴涕类化合物的检出浓度(mg·kg⁻¹)

Table 2 Concentrations of DDTs in the soil(mg·kg⁻¹)

分析指标	2,4'-DDE	4,4'-DDE	2,4'-DDD	4,4'-DDD	2,4'-DDT	4,4'-DDT	Σ DDTs*
浓度值	2.07	8.93	298	633	256	1 564	2 780

注:* 滴滴涕及其降解产物的总量浓度。

入到离心管中。同时设计对照处理(CK),即用去离子水代替 Tween 80 水溶液。将密封好的离心管放入恒温振荡器中,预试验表明,在 20 ℃,200 r·min⁻¹ 条件下恒温振荡 12 h, Tween 80 对土壤中 DDTs 的洗脱效果理想。然后将经过充分振摇的离心管放入离心机中,以 4 000 r·min⁻¹ 离心 10 min;准确量取 10 mL 上清液过经甲醇活化好的 Anpelclean C₁₈ 固相萃取柱,用 20 mL 正己烷洗脱后收集洗脱液,用气相色谱仪测定洗脱液中 DDTs 各组分的含量。

1.4.2 Tween 80 吸附解吸试验

设置与 1.4.1 相同试验条件的样品组进行土壤对 Tween 80 的吸附试验,步骤如下:准确量取 10 mL 不同浓度 Tween 80 增溶洗脱液的离心上清液,采用 KI-I2 分光光度法^[13]测定上清液中 Tween 80 的含量,进而求得 Tween 80 在土壤中的吸附损失量。

为了研究去离子水对土壤中残留 Tween 80 的解吸附过程,进行如下试验:用移液管准确量取 20 mL 去离子水分别加入经增溶洗脱过的土样中,在 20 ℃、200 r·min⁻¹ 条件下恒温振荡 12 h,离心取上清液,测定上清液中 Tween 80 及 DDTs 各组分的含量。

2 结果和讨论

2.1 Tween 80 对土壤-水系统中 DDTs 的增溶规律

Tween 80 在土壤-水系统中的存在可以引起吸附在土壤颗粒上的 DDTs 从土壤上大量解吸并溶解于 Tween 80 胶束内,从而显著增加 DDTs 的溶解度,这就是 Tween 80 对 DDTs 的增溶作用。根据 Tween 80 对土壤中 DDTs 的增溶数据,DDTs 溶解度增溶倍数(Tween 80 溶液中 DDTs 溶解度/纯水中 DDTs 溶解度)随 Tween 80 水溶液浓度的变化趋势见图 1。从图 1 可以看出,利用二阶指数衰减函数(Fit Exponential Decay)对 DDTs 溶解度增溶倍数与 Tween 80 水溶液浓度间关系进行拟合时,两者呈现较好的相关性,拟合回归的相关系数为 0.972。拟合回归方程如下:

$$y = A_1 \times \exp(-x/t_1) + A_2 \times \exp(-x/t_2) + y_0$$

式中: $y_0 = -352.60 \pm 123\ 134.26$

$$A_1 = -446.96 \pm 1\ 043.72$$

$$t_1 = 1\ 777.85 \pm 3\ 327.93$$

$$A_2 = 767.92 \pm 122\ 093.12$$

$$t_2 = -63\ 938.17 \pm 8\ 955\ 757.55$$

由图 1 可知, Tween 80 水溶液对污染土壤中 DDTs 的增溶作用显著,不同浓度 Tween 80 洗脱液中 DDTs 表观溶解度分别是去离子水洗脱时的 4~556

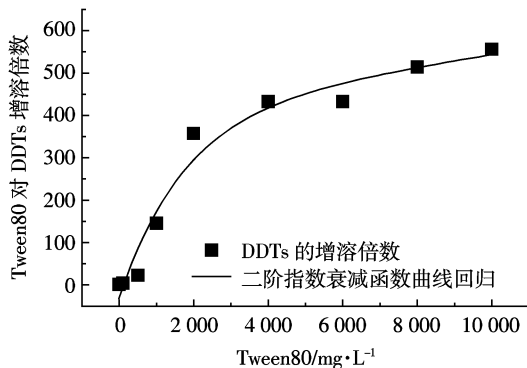


图 1 表面活性剂 Tween 80 对 DDTs 的增溶拟合曲线

Figure 1 Solubilization curves of DDTs by nonionic surfactant Tween 80

倍。这可能主要由于表面活性剂 Tween 80 加入到污染土壤后,吸附在土壤中 DDTs 与溶解态 Tween 80 的微小疏水环境相互作用。一方面, Tween 80 在土壤-水界面上的吸附作用可降低土-液界面张力,增加水相与固相间的接触,促进 DDTs 脱离土壤表面;另一方面,溶液中 Tween 80 胶束具有疏水性有机微环境,从而大大提高了疏水性有机物 DDTs 在水相的表现溶解度。

DDTs 表观溶解度增溶倍数随 Tween 80 水溶液浓度呈指数衰减趋势也表明, Tween 80 对污染土壤中 DDTs 增溶作用不会随着 Tween 80 水溶液浓度的增加而递增,而是稳定在某一范围内。这就是说,在利用表面活性剂 Tween 80 对 DDTs 污染土壤进行增溶洗脱修复时,可以优选出对 DDTs 洗脱效果最佳的 Tween 80 浓度。

2.2 Tween 80 对土壤中 DDTs 的洗脱效果

2.2.1 浓度对 DDTs 洗脱量的影响

通过增溶试验发现, Tween 80 对疏水性较高的有机氯农药 DDTs(辛醇-水分配系数 $K_{ow} = 10^{6.36}$)的增溶作用显著。为了进一步研究表面活性剂浓度对增溶洗脱效果的影响,本文采用不同浓度 Tween 80 增溶洗脱的方式,对洗脱液中 DDTs 各组分洗脱量进行分析,结果见图 2。

从图 2 可以看出, Tween 80 对土壤中 DDTs 的洗脱量随其水溶液浓度升高而渐增。在 100~1 000 mg·L⁻¹ 浓度范围内,尽管已远超过 CMC (15.72 mg·L⁻¹) 值,但 Tween 80 对 DDTs 的洗脱量仍较少。这可能是土壤对表面活性剂的吸附作用所致,因为 Tween 80 溶液加入到污染土壤体系后,体系存在土壤吸附污染物、水溶液溶解污染物、土壤吸附 Tween 80、土壤吸附的 Tween 80 再吸附污染物以及胶束对污染物的溶解

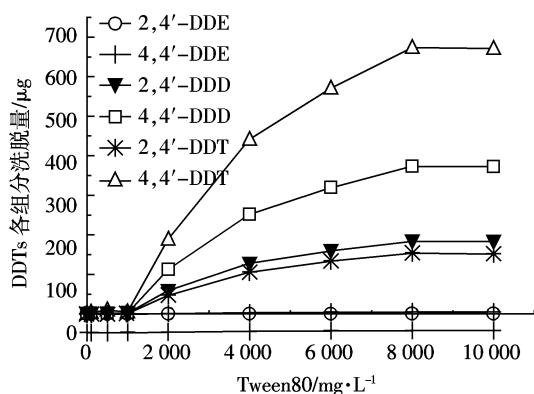


图2 Tween 80 浓度与土壤中 DDTs 洗脱效果的相关关系
Figure 2 Relationships between the concentration of Tween 80 and the elution effect of DDTs from soil

等多个过程,而不是单一的增溶过程。这与支银芳等的研究结果相似^[4]。Tween 80 浓度超过 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后增溶洗脱效果明显,在 $1\,000\sim 8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内,DDTs 各组分洗脱量的增加趋势剧烈上升,超过 $8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后增幅趋于平缓,与增溶试验中 DDTs 表观溶解度的增幅趋势相一致。Tween 80 水溶液中各组分洗脱量顺序为 $4,4'\text{-DDT}>4,4'\text{-DDD}>2,4'\text{-DDD}>2,4'\text{-DDT}$ 。其中, $8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Tween 80 水溶液中 DDTs 各组分的洗脱量最多,上述 4 种物质的洗脱量和洗脱率分别高达: $674\text{ }\mu\text{g}$ (43.10%)、 $374\text{ }\mu\text{g}$ (59.08%)、 $184\text{ }\mu\text{g}$ (61.75%) 和 $154\text{ }\mu\text{g}$ (59.92%),但 $2,4'\text{-DDE}$ 和 $4,4'\text{-DDE}$ 的洗脱量相对很少,均不足 $10\text{ }\mu\text{g}$ 。

上述研究结果进一步证实,表面活性剂 Tween 80 浓度与 DDTs 洗脱量两变量之间是指数衰减函数关系, $8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度条件下 DDTs 的洗脱效果较为理想。

2.2.2 洗脱次数对 DDTs 洗脱量的影响

由 2.2.1 试验结果可知,低浓度 ($\leq 2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Tween 80 对土壤中 DDTs 一次洗脱效率有限,这可能是 DDTs 在土壤和表面活性剂水溶液间存在分配平衡以及受 Tween 80 增溶量限制的结果。为了进一步研究洗脱次数对 DDTs 洗脱量的影响,采用 1.4.1 试验方法,利用不同浓度 Tween 80 对污染土壤进行了 2 次洗脱试验,试验结果见图 3。

图 3 结果表明, Tween 80 浓度小于 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,二次洗脱能明显地提高土壤中 DDTs 的洗脱量,洗脱液中 DDTs 的二次洗脱量远高于一次洗脱量。这可能是因为一次洗脱试验中低浓度 Tween 80 受土壤吸附作用所致,使得土壤溶液中 Tween 80 的浓度低于 CMC 值, DDTs 分散并悬浮在溶剂中,没有明显的增溶效果;使用 Tween 80 二次洗脱时土壤吸附作用

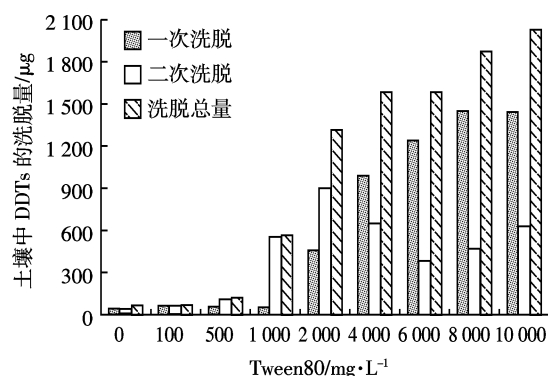


图3 第一次洗脱和第二次洗脱条件下 Tween 80 对 DDTs 的洗脱效果

Figure 3 The amount of DDTs removed from the soil with the 1st washing and 2nd washing of Tween 80 solution

已经较弱,溶液中 Tween 80 浓度升高,增溶作用开始显著出现。当 Tween 80 浓度超过 $2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Tween 80 对 DDTs 的二次洗脱量远小于第一次洗脱量。这是由于土壤中大部分易解吸的 DDTs 成分经第一次洗脱已经被去除,残留在土壤中的都是老化时间长难于被洗脱的部分,因此第二次洗脱处理时洗出 DDTs 的量不多。观察图 3 还发现,由于有第二次洗脱的解吸作用, DDTs 经两次洗脱的总量比一次洗脱的量都有所提高。

不过,根据试验结果可以得知,经低浓度 ($\leq 2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Tween 80 二次洗脱后,土壤中 DDTs 残留浓度范围为 $1\,509\sim 2\,765\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;利用高浓度 ($\geq 4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Tween 80 对 DDTs 污染土壤进行二次洗脱处理,二次洗脱量及在洗脱总量中所占贡献率分别为: $600\text{ }\mu\text{g}$ (39%)、 $339\text{ }\mu\text{g}$ (22%)、 $427\text{ }\mu\text{g}$ (23%) 和 $583\text{ }\mu\text{g}$ (29%)。由此看出, DDTs 二次洗脱量增加幅度较小且洗脱处理难以达到彻底修复的目的。因此,综合考虑土壤修复成本、修复技术及控制二次污染等因素,笔者认为进行重复洗脱实际意义不大,建议结合植物修复和微生物降解等方法对洗脱过的土壤进行彻底修复。

2.3 Tween 80 在土壤中的吸附解吸规律

分析 Tween 80 对 DDTs 的洗脱试验结果可以推断, Tween 80 在土壤中的吸附损失会影响其对 DDTs 的洗脱效果。同时,尽管表面活性剂 Tween 80 是环境友好型洗脱剂,但吸附在土壤中的 Tween 80 是否存在污染土壤的风险,也需要进一步地吸附解吸试验进行证实。

图 4 给出了土壤对 Tween 80 的吸附总量、去离子水对残留在土壤中的 Tween 80 的解吸总量以及土壤中 Tween 80 的解吸率。可以看出, DDTs 污染土

壤对 Tween 80 的吸附量随着 Tween 80 浓度的升高先是增加到达到一个峰值,然后开始下降,最后趋于稳定。低浓度($<1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)的 Tween 80 水溶液吸附损失率为 68.95%~96.9%;土壤对高浓度($\geq 2\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Tween 80 水溶液吸附量较大,其中 $4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Tween 80 水溶液吸附损失量最高达到 $50.94\text{ }\mu\text{g}$ 。这可能主要是受土壤有机质含量影响的结果,非离子表面活性剂疏水链通过分配作用吸附在土壤有机质中。试验中所用土壤有机质含量不高($8.72\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$), Tween 80 通过氢键、质子化(EOH^+)基团与带负电水合铝硅酸盐发生静电吸附,造成 Tween 80 在土壤中吸附损失。这与李克斌等^[15]研究非离子表面活性剂在土壤上的吸附机理得出的结论相一致。去离子水对土壤中 Tween 80 解吸附量则随着 Tween 80 浓度的增加而递增,说明去离子水对 Tween 80 的解吸效果比较显著。经不同浓度 Tween 80 增溶洗脱处理过的土样中, $10\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下土壤中 Tween 80 解吸附总量最高达 $33.34\text{ }\mu\text{g}$; 而 $8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下增溶洗脱过的土样中, Tween 80 解吸附率则最高达到 72.66%。

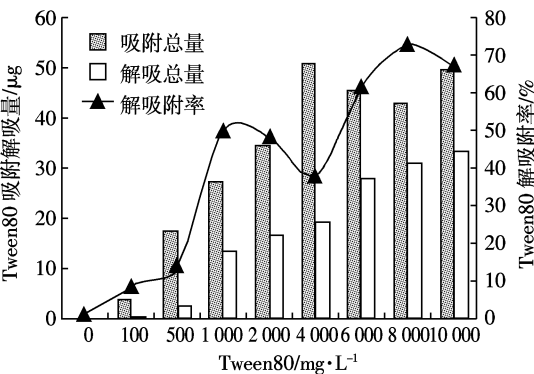


图 4 Tween 80 在土壤中的吸附量以及去离子水对 Tween 80 的解吸附效果

Figure 4 Adsorption of Tween 80 onto soil and desorption by deionized water

图 4 研究结果表明,在表面活性剂 Tween 80 对 DDTs 污染土壤增溶洗脱过程中,虽然 Tween 80 对 DDTs 的洗脱效果受土壤吸附影响,但经去离子水解吸附步骤处理,土壤中残留 Tween 80 的量已经不大。如 $8\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tween 80 溶液增溶过的土样中, Tween 80 的残留量仅为 $11.7\text{ }\mu\text{g}$ 且 Tween 80 溶解度较高,较易于被微生物降解,生物毒性在非离子表面活性剂中是最低的^[16-17]。因此,在使用表面活性剂 Tween 80 对高浓度 DDTs 污染土壤进行增溶修复时,通过水解吸处理可去除土壤中残留的 Tween 80,降低相关生态环境风险。

2.4 Tween 80 增溶洗脱及去离子水解吸附过程对 DDTs 去除率的影响

通过研究 Tween 80 在土壤中的吸附解吸过程,发现 Tween 80 较易吸附在土壤中,去离子水对残留在土壤中的 Tween 80 解吸效果明显。笔者认为,去离子水对土壤中 Tween 80 的解吸附过程也可能对 DDTs 的去除有促进作用。为进一步探讨 Tween 80 增溶洗脱及去离子水解吸附过程对 DDTs 去除量的影响,研究了污染场地土壤中 DDTs 的去除率(见表 3)。

表 3 数据表明, Tween 80 对土壤中 DDTs 的增溶洗脱量随其浓度的升高而增加,增溶洗脱过程对去除土壤中 DDTs 起决定性作用, 1.00 g 污染土壤中 DDTs 洗脱总量分别高达 $14.14\sim 1\,980\text{ }\mu\text{g}$ 。去离子水解吸附过程对土壤残留 DDTs 也有去除作用,解吸液中 DDTs 洗出量分别为 $22.0\sim 87.2\text{ }\mu\text{g}$,远超过空白对照组的值($8.14\text{ }\mu\text{g}$)。去离子水的解吸过程对消除土壤中 DDTs 有促进作用。这可能由于在 Tween 80 对 DDTs 的增溶洗脱过程中, Tween 80 主要吸附在 DDTs 污染土壤有机质上,随表面活性剂浓度的增加, Tween 80 与 DDTs 竞争吸附点,土壤对 DDTs 的吸附能力减弱,有机污染物自土壤表面向水相转移;当去离子水对经 Tween 80 洗脱过的土壤进行洗涤时,能有效解吸去除残留在土壤中的 DDTs。表中数据也证实了这一点。在去离子水的解吸过程中, DDTs 洗脱量的增加趋势呈现“先增加后降低再变缓”的特点,其中,土壤吸附损失量较大的 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tween 80 水溶液,其洗脱过的土样中 DDTs 解吸效果最好,达到 $87.2\text{ }\mu\text{g}$ 。经 Tween 80 增溶和去离子水解吸附联合作用,土壤中 DDTs 的去除率最终为 1.76%~72%,这两个过程对 DDTs 洗脱效果能产生显著的协同作用。

表 3 Tween 80 增溶及去离子水解吸附对 DDTs 去除率的影响

Table 3 Effects of Tween 80 enhanced washing and desorption by deionized water on removal of DDTs from the soil

Tween 80 水溶液浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Tween 80 增溶洗脱 DDTs 总量/ μg	去离子水解吸 DDTs 总量/ μg	DDTs 去除总量/ μg	DDTs 去除率
0	3.56	8.14	11.7	0.42%
100	14.1	34.9	49.0	1.76%
500	79.7	86.4	166	5.98%
1 000	516	87.2	603	21.7%
2 000	1 270	53.1	1 323	47.6%
4 000	1 539	30.7	1 570	56.5%
6 000	1 539	36.5	1 576	56.7%
8 000	1 829	24.8	1 855	66.7%
10 000	1 979	22.0	2 002	72.0%

综述以上研究结果得出:表面活性剂 Tween 80 能显著增加污染场地土壤中 DDTs 在水相中的溶解度;去离子水对吸附在土壤中的 Tween 80 解吸效果明显,极大地降低了 Tween 80 对土壤造成二次污染的风险;在 Tween 80 增溶及去离子水解吸附联合作用下,污染场地土壤中高浓度 DDTs 去除效果显著,为解决去除土壤中 DDTs 污染物这一难题提供了有用的信息。

3 结论

Tween 80 对疏水性较高有机氯农药 DDTs 的增溶作用显著,在 CMC 以上对场地污染土壤中 DDTs 的增溶曲线可用指数衰减函数描述。

Tween 80 能有效去除土壤中 DDTs 污染物,10 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度条件下 Tween 80 对 DDTs 的去除率最高为 72%,DDTs 含量由 2 780 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降至 778 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;其次为 8 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度条件下 Tween 80 水溶液,DDTs 去除率为 66.72%,DDTs 含量由 2 780 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 降至 925 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$;DDTs 各组分洗脱量顺序为 4,4'-DDT>4,4'-DDD>2,4'-DDD>2,4'-DDT。

去离子水对土壤中残留 Tween 80 解吸效果明显,其中 8 000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Tween 80 溶液增溶洗脱过的土样中,Tween 80 的解吸率最高达到 72.66%。

综合考虑,Tween 80 增效洗脱对土壤中 DDTs 的去除率较高,洗脱后土壤中残留 Tween 80 易解吸去除,该技术与其他修复技术配合使用,可能作为 DDTs 污染土壤修复的有效技术方案之一。

参考文献:

- [1] Sun S B, Inskeep W P, Boyd S A. Sorption of nonionic organic compounds in soil-water systems containing a micelle-forming surfactant[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29: 903-913.
- [2] Mata-Sandoval J C, Karns J, Torrents A. Influence of rhamnolipids and Triton X-100 on the desorption of pesticide from soil[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 669-675.
- [3] Chu W. Remediation of contaminated soils by surfactant aided soil washing[J]. *Pract Periodical of Haz, Toxic, and Radioactive Waste Manage*, 2003, 7: 19-24.
- [4] Sanchez-Camazano M, Rodriguez-Cruz S, Sanchez-Martin M. Evaluation of component characteristics of soil-surfactant-herbicide system that affect enhanced desorption of linuron and atrazine preadsorbed by soils[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 2758-2766.
- [5] Rodriguez-Cruz M S, Sanchez-Martin M J, Sanchez-Camazano M. Surfactant-enhanced desorption of atrazine and linuron residues as affected by aging of herbicides in soil[J]. *Arch Environ Contam Toxic*, 2006, 50: 128-137.
- [6] Peng Wang, Arturo A. Keller M. Partitioning of hydrophobic organic compounds within soil water surfactant systems[J]. *Water Research*, 2008, 42: 2093-2101.
- [7] Backhaus W K, Klumpp E, Narres H D, et al. Adsorption of 2, 4-dichlorophenol on montmorillonite and silica: Influence of nonionic surfactants[J]. *Colloid Interface Sci*, 2001, 242: 6-13.
- [8] Dianne L P, Parmely H P. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in micellar nonionic surfactant solutions[J]. *Water Research*, 2002, 36(14): 3463-3472.
- [9] 高士祥,曹加胜,孙成,等.不同类型表面活性剂对 1, 2, 4-三氯苯的增溶作用[J]. *土壤与环境*, 1998, 8(3): 184-188.
GAO Shi-xiang, CAO Jia-sheng, SUN Cheng, et al. Solubilization of 1, 2, 4-Trichlorobenzene by different type surfactants[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 1998, 8(3): 184-188.
- [10] Abdul A S, Gibson T L. In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site[J]. *Ground Water*, 1992, 30(2): 219-231.
- [11] LEE Jiunn-Fwu, HSU Ming-Hung, CHAO Huan-ping. The effect of surfactants on the distribution of organic compounds in the soil solid/water system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 114(3): 123-130.
- [12] 卫生部卫生监督中心卫生标准处. 食品卫生标准及相关法律汇编[M]. 北京: 中国标准出版社, 2005: 14-15.
Ministry of Health Center for Health Supervision Department of Health Standards. Food hygiene standards and compilation of relevant laws[M]. Beijing: China Standard Press, 2005: 14-15.
- [13] 杨建成,曾清如,杨海君. 几种聚氧乙烯型非离子表面活性剂的分光光度法测定及其应用[J]. *分析化学研究报告*, 2006, 34(5): 642-646.
YANG Chen-jian, ZENG Qing-ru, YANG Hai-jun. Spectrophotometric determination of some polyoxyethylene nonionic surfactant and its application[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34(5): 642-646.
- [14] 支银芳,陈家军,李炜. 非离子表面活性剂 TritonX-100 溶液冲洗油污土壤的试验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(2): 349-353.
ZHI Yin-fang, CHEN Jia-jun, LI Wei. Experimental research on removal of diesel from polluted soil by nonionic surfactant-TritonX-100[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(2): 349-353.
- [15] 李克斌,刘惠君,马云,等. 不同类型表面活性剂在土壤上的吸附特征比较研究[J]. *应用生态学报*, 2004, 15(11): 2067-2071.
LI Ke-bin, LIU Hui-jun, MA Yun, et al. Adsorption characteristics of three types of surfactants in soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(11): 2067-2071.
- [16] 刘小琴. 表面活性剂对受污染土壤修复的试验研究[J]. *天津城市建设学院学报*, 2002, 8(1): 18-22.
LIU Xiao-qin. An experimental investigation of remedying contaminated soil with surfactant[J]. *Journal of Tianjin Institute of Urban Construction*, 2002, 8(1): 18-22.
- [17] 杨建刚,刘翔,余刚,等. 非离子表面活性剂溶液中多环芳烃的溶解特性[J]. *环境科学*, 2003, 24(6): 79-82.
YANG Jian-gang, LIU Xiang, YU Gang, et al. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons dissolved in nonionic surfactants[J]. *Environmental Science*, 2003, 24(6): 79-82.