

土壤中苯系物在表面活性剂溶液中的解吸研究

杨建涛, 朱 琨, 马 娟, 魏 翔, 王海涛

(兰州铁道学院 环境科学与工程学院, 甘肃 兰州 730070)

摘 要: 选用阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠和十二烷基硫酸钠 (LAS 和 SDS), 阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵 (CTAB) 和非离子表面活性剂 (AEO – 9 和 SA – 20) 对污染土壤进行解析试验。研究了用表面活性剂解吸土壤中的苯系物, 从而为淋滤冲洗被石油污染的农田提供理论依据。试验表明, 阴离子表面活性剂对苯系物的去除效率达 95%, 非离子表面活性剂对苯系物的去除率达 85%, 而阳离子表面活性剂无明显去除效果。

关键词: 土壤污染; 苯系物; 表面活性剂; 解吸; 清洗

中图分类号: S153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672 – 2043(2003)05 – 0620 – 04

Desorption of Benzene Compounds from Soil in Surfactant Solution

YANG Jian-tao, ZHU Kun, MA Juan, WEI Xiang, WANG Hai-tao

(College of Environmental Science and Engineering, Lanzhou Railway University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The desorption of benzene compounds from soil in surfactant solutions was investigated in the present study. Anionic surfactants (LAS and SDS), cationic surfactant (CTAB) and nonionic surfactants (AEO – 9 and SA – 20) were utilized to desorb the contaminated soil in the experiment. The results showed that the removal rate of benzene compounds was up to 95% in anionic surfactant solution, and 85% in nonionic surfactant solution, respectively, but the removal rate was not obvious in cationic surfactant solution.

Keywords: soil contamination; benzene compounds; surfactants; desorption; clean – up

土壤中的苯系物主要来自于工厂的废物、废液排放, 储油罐的泄漏, 以及地下含油层通过采油管的渗漏等。土壤由于具有很大的孔隙度和比表面积, 其对苯系物的吸附容量就非常大, 尤其是在黄土层覆盖很厚的西北地区, 在高压下苯系物在土壤中的浓度可达到上千 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [1], 这些苯系物如果不加处理, 一部分会通过挥发进入大气, 一部分会随着降水、灌溉等方式慢慢渗入地下含水层中, 其余的则残留在土壤层中, 通过植物吸收等方式进入动物及人体内。

苯系物对农作物和人的健康有很大的危害 [2~5], 因此必须对苯系物污染的土壤进行处理。现在常用的处理方法有土壤挖掘、土壤蒸汽抽取以及淋洗法 [6]。土壤挖掘和土壤蒸汽抽取都存在成本较高和操作困难的缺点。淋洗法包括传统的泵抽取处理方法和近年发展的表面活性剂溶液淋洗法。由于苯系物在水中的

溶解度很低, 用净水淋洗的传统泵抽取处理方法无法达到理想效果。而用表面活性剂溶液淋洗, 已经表明是一种有效的方法 [7,8]。

本试验主要通过静态试验研究在各种表面活性剂溶液中苯系物从土壤颗粒表面的解吸规律, 从而为淋洗法处理土壤中的污染物提供重要的试验依据。

1 试验材料及方法

1.1 试验仪器与试剂

恒温振荡器, 高速离心机, GC – 16A 气相色谱仪 (日本岛津), 十二烷基苯磺酸钠 (分析纯), 十二烷基硫酸钠 (分析纯), 十六烷基三甲基溴化铵 (分析纯), 脂肪醇聚氧乙烷醚 AEO – 9 (分析纯), 脂肪醇聚氧乙烷醚 SA – 20 (分析纯)。

1.2 试验用土壤及污染物

试验用土壤取自甘肃某地的天然土壤, 取来后在通风条件下风干一周, 然后测其性质: 沙粒占 18.75%; 粉粒占 53.75%, 粘粒占 27.4%; 干容重为 $1.564 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$; 孔隙度为 0.424; 阳离子交换容量为 $3.51 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。试验所用的苯系物苯、甲苯、乙苯、

收稿日期: 2002 – 11 – 05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29977015); 甘肃环保局基金资助项目 (GH2002 – 14)

作者简介: 杨建涛 (1978—), 男, 河南浚县人, 研究生, 现主要从事土壤污染方面的研究。

邻二甲苯均为分析纯,其性质如表 1 所示。

表 1 苯系物的物理化学性质

Table 1 Physical chemical properties of benzene compounds used in the study

名称	苯	甲苯	乙苯	邻二甲苯
分子式	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₀
分子量	78. 11	92. 14	106. 17	106. 16
熔点/℃	5. 5	- 95	- 95	- 25
沸点/℃	80. 1	110. 6	136. 2	144. 4
密度/25℃/g·mL ⁻¹	0. 878 7	0. 866 9	0. 867 0	0. 880 1
溶解度/mg·L ⁻¹	188 8	534. 8	160	178
分配系数 lgKow	2. 13	2. 72	3. 13	3. 20
lgKoc	1. 8 ~ 1. 9	1. 57 ~ 2. 25	2. 38	2. 11
蒸汽压/25℃/mmHg	75	28. 4	9. 53	5

表 2 表面活性剂的性质

Table 2 Properties of surfactants used in the present study

名称	类型	化学分子式	分子量	CMC/mg·L ⁻¹
LAS(十二烷基苯磺酸钠)	阴离子	C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻ Na ⁺	348. 48	1 000
SDS(十二烷基硫酸钠)	阴离子	C ₁₂ H ₂₅ O(SO ₃) ⁻ Na ⁺	288. 38	2 100
CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)	阳离子	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ (CH ₃) ₃ Br ⁺	364. 45	335
AEO-9(脂肪醇聚氧乙烷醚)	非离子	RO(CH ₂ CH ₂ O) ₉ HR=C ₁₀ -C ₁₃	554 ~ 596	730
SA-20(脂肪醇聚氧乙烷醚)	非离子	RO(CH ₂ CH ₂ O) ₂₀ HR=C ₁₀ -C ₁₅	1 038 ~ 1 108	690

和一定浓度的表面活性剂溶液,盖紧塞子,在振荡器上以 200 r·min⁻¹ 和室温下振荡 16 h 以达到解吸平衡。振荡结束后静置 2 h,取上清液在 9 000 r·min⁻¹ 下离心 30 min,然后测水中的苯系物含量。通过计算得出解吸量。

水溶液中的苯系物浓度用 CS₂ 萃取后用 GA-16A 型气相色谱仪测定,如萃取时发生乳化,则用离心法进行破乳。试验条件为:柱类型:DNP+有机皂土;火焰离子化检测器(FID);载气类型:N₂;柱温:120℃。

2 结果与讨论

2.1 在阴离子表面活性剂存在下苯系物的解吸

在试验中,两种表面活性剂的浓度分别从 0. 1% 增加到 1. 0%。因苯系物在水中的溶解度非常小,当

1. 3 污染土壤的制备

将取来的天然土壤风干,过 100 目筛。取 500 g 黄土倒入锥形瓶中,然后分别加入 2 500 mg 的苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯,混匀,密闭,贮于冰箱中备用。这样土壤的污染物含量为 5 mg·g⁻¹。

1. 4 试验用表面活性剂

本试验选用两种阴离子表面活性剂,一种阳离子表面活性剂,两种非离子表面活性剂,其性质见表 2 所示。

1. 5 试验及测定方法

在 250 mL 碘量瓶中,分别加入 10. 00 g 污染土壤

表面活性剂的浓度小于临界胶束浓度(CMC)时,苯系物解吸效率较低,所用表面活性剂的浓度等于或大于临界胶束浓度时,在水中就会形成一种类似于液相的胶团相,而苯系物在这种胶团中的溶解度非常大。由于在本试验中,土壤中的苯系物含量较高(5 mg·g⁻¹),所以,只有表面活性剂的浓度大于临界胶束浓度时,才能把苯系物从土壤表面大量地解吸出来。

两种表面活性剂从土壤中解吸出的苯系物量见图 1。十二烷基苯磺酸钠的浓度从 0. 1% 到 1. 0% (因为 LAS 的 CMC 为 0. 1%),十二烷基硫酸钠的浓度从 0. 21% 到 1. 0% (因为 SDS 的 CMC 为 0. 21%)。同时在相同条件下,不加表面活性剂用水(图上浓度为 0 时)洗脱苯系物,与上述结果进行比较。

从图 1 可以看出,两种阴离子表面活性剂对土壤中的苯系物都有很好的解吸效果。其去除效果最好的

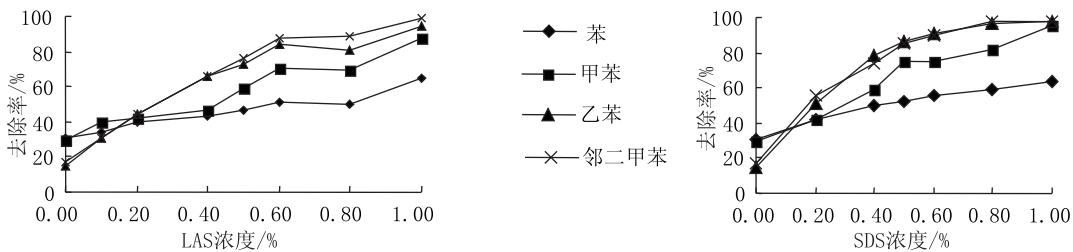


图 1 LAS 溶液与 SDS 溶液中苯系物的去除率

Figure 1 Removal rate of benzene compounds in LAS and SDS solution

可达 95% 以上。土壤胶体带负电荷,当加入阴离子型表面活性剂时,由于同性相斥,土壤表面很难吸附阴离子表面活性剂,这样溶解于胶团中的苯系物就不容易被吸附在土壤上,从而可以有效地解吸出土壤吸附的苯系物。

由于 4 种苯系物在水中的溶解度不同,其顺序为: 苯> 甲苯> 邻二甲苯> 乙苯,所以清水中 4 种物质的解析顺序也是如此。随着表面活性剂浓度的增大,解吸效率也逐渐增大。在 LAS 溶液中,苯的解吸效率从 30.13% 增大到 65.03%; 甲苯的解吸效率从 29.64% 增大到 87.06%; 乙苯的解吸效率从 15.10% 增大到 96.85%; 邻二甲苯的解吸效率从 17.59% 增大到 98.75%。由此可见 4 种污染物的解吸效率随表面活性剂浓度增大而增大的顺序为: 邻二甲苯> 乙苯> 甲苯> 苯; SDS 溶液中的顺序与此顺序相同。由表 1 可知: 4 种物质的辛醇/水分配系数(以 lgKow 表示)由大到小的顺序是: 邻二甲苯> 乙苯> 甲苯> 苯; lgKow 值的大小能反映有机物在表面活性剂溶液中胶束相与水相溶解量的相对比例。lgKow 越大,污染物在表面活性剂溶液中溶解的量随浓度的变化越大,这与试验结果一致。由于 LAS 的亲油性要比 SDS 强^[9], SDS 的亲水性要比 LAS 强,因此 LAS 溶液对苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯的解吸效率要高,这与试验结果一致。

2.2 在阳离子表面活性剂存在下苯系物的解吸

试验所用的阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的浓度从 0.1% 到 0.5% (因 CTAB 在水中的溶解度小于 1.0%), 其苯系物的解吸量见图 2。

由图 2 可以看出,阳离子表面活性剂的解吸效果较差,且表面活性剂浓度越高解吸效果越差。这是因为土壤胶体带负电荷,当加入阳离子表面活性剂时,在土壤表面就会吸附部分的阳离子表面活性剂,这样,溶解于水中的苯系物就会重新被阳离子表面活性

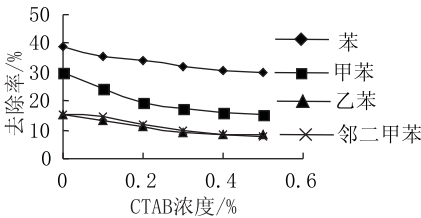


图 2 CTAB 溶液中苯系物的去除率

Figure 2 Removal rate of benzene compounds in CTAB solution

剂所吸附,从而使其解吸效率一般比清水还差。因此在土壤解吸中,阳离子表面活性剂效果较差。

2.3 在非离子表面活性剂存在下苯系物的解吸

试验中所用的非离子表面活性剂 AEO-9 的浓度从 0.05% 到 0.8%, SA-20 的浓度从 0.07% 到 0.8%。其苯系物的解吸量见图 3、4。

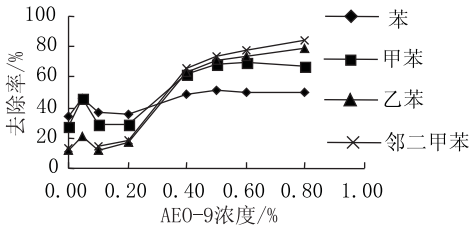


图 3 AEO-9 溶液中苯系物的去除率

Figure 3 Removal rate of benzene compounds in AEO-9 solution

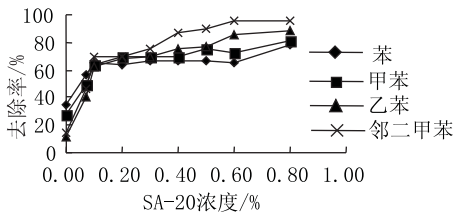


图 4 SA-20 溶液中苯系物的去除率

Figure 4 Removal rate of benzene compounds in SA-20 solution

从图上可以看出,与阴离子表面活性剂溶液相比,AEO-9 对苯系物的解吸效率最好的达到 84% 以上,而 SA-20 则可达到 95% 以上。其解吸原理与阴离子表面活性剂基本相同。但从图 3、4 可以看出,两种溶液对苯系物的解析曲线都有一突越点,其浓度分别为 0.4% 和 0.1%,在此浓度以下,苯系物的解吸效率随浓度的增加而增大很快,但超过此浓度其解吸效率增加缓慢,曲线趋于平直。这是由于非离子表面活性剂 AEO-9 和 SA-20 中都含有聚氧乙烷键,可能与水分子形成氢键,低温时由于氢键的存在,两种非离子表面活性剂都易溶于水,表现出较强的亲水性;随着温度的升高,氢键破裂,表面活性剂的溶解度降低,表现出较强的地亲油性;这个转变温度就是浊点。当表面活性剂浓度低于此浊点温度对应的浓度时,由于亲水性强,表面活性剂的解吸效率就很低;而当高于此浓度时,亲油性增强,解吸效率就急剧增大,此浓度就是图中所示的突越点。另外由于 SA-20 比 AEO-9 的聚氧乙烷数多,SA-20 的增容能力就比 AEO-9 强^[9],因此 SA-20 对苯系物的解吸效率就高。

3 结论

(1) 由于土壤颗粒带负电, 土壤颗粒表面不能大量地吸附阴离子表面活性剂, 而能够大量吸附阳离子表面活性剂, 因此阴离子表面活性剂对土壤中的苯系物的解吸效率较高, 而阳离子表面活性剂对苯系物的解吸效果很差。

(2) 非离子表面活性剂对苯系物的解吸效率与阴离子表面活性剂相当, 且解吸曲线有浓度突越点。

(3) 4 种苯系物由于其 $\lg K_{ow}$ 值的大小为邻二甲苯 > 乙苯 > 甲苯 > 苯, 所以 4 种物质在阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂溶液中的解吸效率也为邻二甲苯 > 乙苯 > 甲苯 > 苯。

参考文献:

- [1] Mushrush GW, Mose DG, Sullivan KT. Soil vapor and groundwater analysis from a recent oil spill[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1994, 52: 31 – 38.
- [2] 杨 力. 警惕苯中毒[J]. *劳动保护科学技术*, 2002, 25(5): 55 – 57.

- [3] Martinez JS, Sala JJG, Vea AM, et al. Renal tubular acidosis with an elevated anion gap in a 'glue sniffer': Letter to editor[J]. *Human Toxicol*, 1989, 8: 139 – 140.
- [4] Fouchecourt MO, Riviere J – L. Activities of liver and lung cytochrome p450 – dependent monooxygenases and antioxidant enzymes in laboratory and wild norway rats exposed to reference and contaminated soils[J]. *Toxicology*, 1996, 30(4): 513 – 522.
- [5] Nakajima T, Wang R – S, Elovaara E, et al. Monoclonal antibody – directed characterization of cytochrome P – 450 isozymes responsible for toluene metabolism in rat liver[J]. *Biochem Pharmacol*, 1991, 41(3): 395 – 404.
- [6] 李永涛, 吴启堂. 土壤污染治理方法研究[J]. *农业环境保护*, 1997, 16(3): 118 – 122.
- [7] Inhee Lee, John C Fountain. The Effectiveness of Surfactants for Remediation of Organic Pollutants in the Unsaturated Zone[J]. *Journal of Soil Contamination*, 1999, 8(1), 39 – 62.
- [8] ehdi Bettahar, Gerhard Schafer, Marc Baviere. An Optimized Surfactant Formulation for the Remediation of Diesel Oil Polluted Sandy Aquifers [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(8), 1296 – 1273.
- [9] 杜巧云, 高 红. 表面活性剂基础及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1999. 24, 56.

欢迎订阅 2004 年《世界农业》

《世界农业》(月刊)由中华人民共和国农业部主管、中国农业出版社主办,是一本集综合性、时效性、实用性为一体的刊物。本刊及时追踪国内外农业领域的热点、焦点问题;全面分析各类农产品供求形势及价格走势,为涉农企业正确应对国内外市场变化提供准确情报;追踪报道国内外农业尖端科技成果,以便使高新成果及早地转为产业优势;广泛介绍国内外农业企业的成功经验;迅速传递农林牧副各业供求信息,为外商进入中国市场和国内新兴农业企业开拓国内市场、走向国际市场牵线搭桥。

《世界农业》主要栏目有:热点聚焦、专题综述、分析·预测、环球瞭望、科技纵横、合作·交流、企业·企业家、名优产品、九州农业、人力资源、推广与服务、会议短讯、商机无限、经济导视、科技点滴、四海集萃、数字农业等。

《世界农业》读者对象:农业领导干部、农业经济工作者、涉农企业家、商贸公司、农垦场职工、专业户、农村知识青年、农业科技工作者,也可供对农业感兴趣的各界人士阅读。

本刊为月刊,每月 10 日出版,16 开本,每期 64 页,定价 5.00 元,全国各地邮局均可订阅,邮发代号 82 – 130。也可直接在编辑部订阅,汇款地址:100026 北京朝阳区麦子店街 18 号楼中国农业出版社内《世界农业》编辑部

电话:(010)64194988 传真:(010)64195129

E – mail: shijienongye@ccap.com.cn