

壤土对阴-非离子表面活性剂的吸附特征研究

万卷敏¹, 杨亚提^{2*}, 刘霞¹, 张文娟¹, 张萌¹

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.西北农林科技大学理学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要:以平衡吸附法研究了壤土对阴离子表面活性剂(SDS)、非离子表面活性剂(TritonX-100、Tween80 和 Brij35)的吸附特征,考察了 pH、阴-非离子表面活性剂混合对壤土吸附表面活性剂的影响。结果表明,非离子表面活性剂在壤土上吸附等温线均呈 L 型,且均符合 Freundlich 和 Langmuir 方程;壤土对 SDS 的吸附等温线呈 LS 型,可用 Freundlich 方程来描述;壤土对 4 种表面活性剂吸附量的大小顺序为 Tween80>SDS>Brij35>TritonX-100。当阴-非离子表面活性剂一起进入土壤中,SDS-Brij35 之间的相互影响不大;TritonX-100 与 SDS 相互作用较大,无论二者以何种方式混合都会使 TritonX-100 在壤土上的吸附量增加,SDS 的吸附量下降;SDS 与 Tween80 之间的相互作用最大,混合后吸附量均下降,但 Tween80 吸附量降低的幅度最大。pH 对非离子表面活性剂的吸附影响不大,而随着 pH 的增加,壤土对 SDS 的吸附百分率明显下降;在 pH 为 8.0 时,壤土对非离子表面活性剂的吸附百分率达到 80%以上。因此在选择合适的表面活性剂进行有机污染土壤修复和治理时,考虑土壤的特性和表面活性剂的结构是非常重要的。

关键词:吸附;壤土;阴-非离子表面活性剂;平衡;修复

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)04-0690-07

Adsorption of Anionic-Nonionic Surfactants on Lou Soil

WAN Juan-min¹, YANG Ya-ti^{2*}, LIU Xia¹, ZHANG Wen-juan¹, ZHANG Meng¹

(1.College of Resources and Environment, Northwest Agriculture & Forest University, Yangling 712100, China; 2.College of Science, Northwest Agriculture & Forest University, Yangling 712100, China)

Abstract: Batch adsorption experiments were employed to evaluate the adsorption of surfactants on Lou soil, and the factors affected its adsorption, i.e. surfactant mixing ratio and pH were also studied. Results showed that the adsorption of nonionic surfactant, i.e. Triton X-100, Tween 80 and Brij35 on Lou soil was L type isotherm that can be described with both Langmuir and Freundlich models, while LS type isotherm, which can be fitted by Freundlich isotherm, was the best model for simulating the SDS adsorption. The adsorption amount of SDS on soil was lower than that of Tween80, but was higher than that of both TritonX-100 and Brij35. For mixing adsorption of anionic-nonionic surfactant on Lou soil, there was little interaction between SDS and Brij35, while greater interaction was between TritonX-100 and SDS, the mixture of 2 kinds of surfactants could increase the adsorption of TritonX-100 but decrease adsorption of SDS. The interaction was the strongest between SDS and Tween80 which resulted in decreasing the adsorption of both SDS and Tween80 simultaneously, although the adsorption amount of Tween80 decreased sharply. The increase of solution pH decreased the adsorption of SDS and Tween80 on Lou soil, but affected the adsorption of Brij35, TritonX-100 slightly. The adsorption percentage of nonionic surfactants on Lou soil was above 80% at pH 8.0. The results above indicated that the soil characteristics and the structure of surfactants are important factors in selecting the appropriate surfactants for recovering organic contaminated soil.

Keywords: adsorption; Lou soil; anionic-nonionic surfactant; equilibrium; remediation

随着表面活性剂(surfactants)在化工、水处理、洗涤等工业中的广泛应用,其在自然环境中的归宿、迁

移、转化、生物效应及对其他有机污染物归宿行为的影响等已成为当今环境科学研究的热点^[1-4],尤其是当前最具潜力的土壤有机污染修复技术——表面活性剂增效修复(Surfactant Enhanced Remediation, SER)^[5-9],它是基于表面活性剂对 NAPL (non-aqueous phase liquid)(如 PAHs)的增溶作用,将有机污染物从土壤中解吸出来,从而达到去除有机污染物的目的。然而

收稿日期:2010-10-07

基金项目:陕西省科技计划项目(2009K02-03)

作者简介:万卷敏(1985—),女,在读硕士,主要从事环境毒理与资源清洁利用方面的研究。E-mail:juanminwuan@163.com

* 通讯作者:杨亚提 E-mail:yatiyang@hotmail.com

在应用表面活性剂增效修复土壤中有有机物的同时,如果绝大部分表面活性剂被土壤吸附,将会使其增溶有机物的能力大大减弱^[4,10-11]。此外,表面活性剂吸附将会增加土壤有机碳的含量,有利于疏水有机物的吸附,由此产生的后果就是表面活性剂被土壤吸附后导致其去除有机污染物的能力显著下降。因此,在选择表面活性剂修复有机物污染土壤时,考虑表面活性剂被土壤的吸附能力及吸附量的大小是非常重要的^[12]。

土壤是一个氧化物、矿物质和有机质等构成的复合体,其性质与纯氧化物、矿物质有所不同,表面活性剂在土壤中的行为和归宿国内外研究也较少^[2,12-17],有关研究表明,表面活性剂的类型与结构组成、土壤的理化特性以及环境条件对其吸附具有非常重要的影响。然而,在以上研究中未考虑土壤中碳酸钙含量对土壤吸附阴-非离子表面活性剂的影响。在黄土高原地区土壤含钙量较高,尤其是壤土,在对有机污染物尤其是石油污染的钙质土壤用表面活性剂进行修复时,碳酸钙含量对表面活性剂在土-水体系分配的影响不容忽视;另外这些研究主要集中于单一表面活性剂,由于表面活性剂在不同领域的使用,实际上最终进入土壤中的是表面活性剂的混合物。目前关于混合表面活性剂在土壤中的吸附行为研究较少^[17],相关机理仍有待进一步详细探讨。因此,开展表面活性剂及混合表面活性剂在土壤尤其是钙质土中吸附规律的研究不仅具有理论意义,也具有现实的意义。

由于在表面活性剂修复有机物污染土壤时,经常采用的是阴-非离子表面活性剂^[5-9],本研究以陕西钙质壤土和阴(Sodium dodecyl sulfate, SDS)-非离子表面活性剂(Brij35, Triton X-100, Tween 80)为研究对象,通过一次平衡吸附实验,确定4种表面活性剂在壤土中的吸附等温线,探讨pH以及阴-非离子混合对比表面活性剂在壤土中吸附的影响,为评价表面活性剂的环境污染和开展应用表面活性剂进行污染治理和钙质土壤修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和材料

实验所用的土壤采集于西北农林科技大学实验农场。采样深度为0~20 cm,样品经自然风干、研碎及0.1 mm筛筛分,放入烘箱(105℃)烘干后储存于广口瓶中备用。土壤pH用pH计测定(水土质量比为2.5:1.0),CaCO₃含量用中和滴定法,有机质含量用重铬酸钾氧化外加热法,土壤机械组成用激光粒度仪测定。

测定所得壤土的pH为8.66, CaCO₃含量为75.5 g·kg⁻¹,有机质11.2 g·kg⁻¹,物理粘粒(<0.01 mm)452.2 g·kg⁻¹。壤土的CEC 20.60 cmol·kg⁻¹^[18],游离Fe₂O₃ 59.10 g·kg⁻¹,矿物组成以伊利石为主,含有少量蛭石^[19]。

表面活性剂Brij35、Tween-80、Triton X-100和SDS均为分析纯,其理化性质见表1。

表1 表面活性剂的性质

Table 1 Properties of the surfactants

名称	分子式	分子量/ g·mol ⁻¹	HLB	CMC/ mg·L ⁻¹
TritonX-100	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ O(CH ₂ CH ₂ O) _{9.5} H	628	18.7	106.08 ^[16]
Tween80	C ₁₄ H ₂₉ C ₁₀ H ₁₅ O ₆ (CH ₂ CH ₂ O) ₂₀	1 310	15.0	15.72 ^[16]
Brij35	C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂₃ H	1 198	22.2	110.22 ^[16]
SDS	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	288	40.0	2 380 ^[12]

注:CMC=临界胶束浓度(critical micelle concentration)。

1.2 实验方法

1.2.1 单一表面活性剂在土壤上的等温吸附实验

分别称取0.500 g土样置于100 mL塑料离心管中,加入20 mL一系列不同浓度的表面活性剂溶液(pH 8.0),其中SDS为0、50、100、200、250、500、600、1 000和2 000 mg·L⁻¹;TritonX-100为0、100、200、400、600、800和1 000 mg·L⁻¹;Brij35为0、21、42、63、84、105、126 mg·L⁻¹;Tween80为0、100、200、400、600、800、1 000 mg·L⁻¹。在SHZ-82水浴恒温振荡器恒温(25℃)振荡24 h(预实验表明24 h内吸附达到平衡),然后静置2 h。取上层清液在TDL-40B离心机上以3 500 r·min⁻¹的速度离心分离30 min,然后取上层清液用紫外光度法(波长223 nm)测定TrionX-100的浓度^[12]、用KI-I₂可见光度法(波长500 nm)测定Tween80和Brij35的浓度^[16]、用碱性品红光度法(波长520 nm)测定表面活性剂SDS的浓度^[20](UV-754紫外可见分光光度计),再根据吸附前后溶液中表面活性剂的浓度计算吸附量。吸附量的计算式为

$$Q = \frac{(C_0 - C_1) \times V}{m} \quad (1)$$

式中:Q为土壤对表面活性剂的吸附量,mg·g⁻¹;C₀为液相初始质量浓度,mg·L⁻¹;C₁为液相平衡质量浓度,mg·L⁻¹;V为溶液体积,L;m为土样质量,g。

所有实验均设3个重复,同时带空白样(不加表面活性剂),消除土壤中一些有机物在所测波长对光吸收的影响。

1.2.2 混合表面活性剂在土壤上的等温吸附实验

根据1.2.1单一表面活性剂在土壤上的等温吸附

实验曲线出现最大吸附时的初始浓度,上述每份土样(0.500 g)中固定阴离子表面活性剂(SDS)浓度为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,非离子表面活性剂浓度为上述浓度梯度,采用同样方法进行吸附实验。

上述每份土样(0.500 g)中固定非离子表面活性剂(TritonX-100为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;Brij35为 $63\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;Tween80为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),阴离子表面活性剂(SDS)浓度为上述浓度梯度,采用同样方法进行吸附实验。

所有实验均设3个重复,同时带空白样(不加表面活性剂)以及单一表面活性剂(仅含SDS或仅含非离子表面活性剂)吸附样,消除土壤中一些有机物以及阴-非离子表面活性剂之间相互作用在所测波长对光吸收的影响。

1.2.3 pH对表面活性剂在土壤上的吸附影响实验

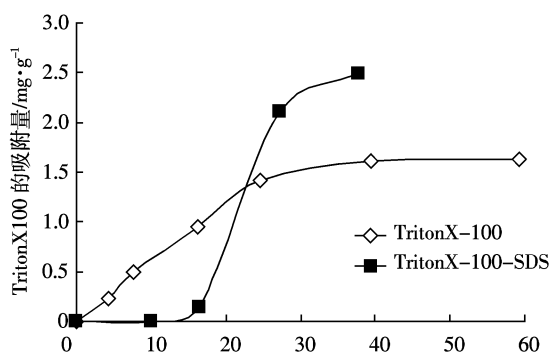
根据1.2.1单一表面活性剂在土壤上等温吸附实验曲线出现最大吸附时的初始浓度,将表面活性剂溶液的浓度分别固定为SDS $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Triton X-100 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Tween80 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Brij35 $63\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;每种表面活性剂溶液分别加入不等量的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl或NaOH调节pH至2、4、6、8、10、12;称取0.500 g土壤6份于一系列100 mL塑料离心管中,每份加入20

mL固定浓度、不同pH的表面活性剂溶液。 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温振荡平衡24 h,再以 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心30 min,用UV-754紫外可见分光光度计按照1.2.1方法测定表面活性剂浓度。根据平衡前后表面活性剂浓度变化计算土壤对表面活性剂浓度的吸附量。

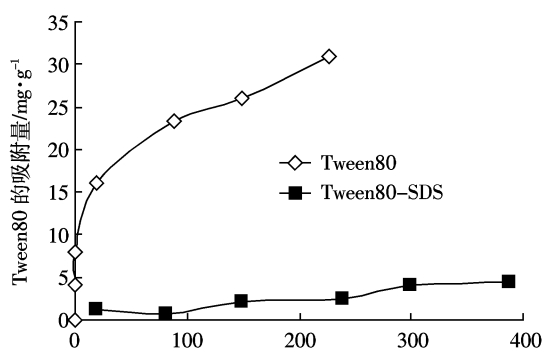
2 结果与分析

2.1 壤土对单一表面活性剂吸附特征

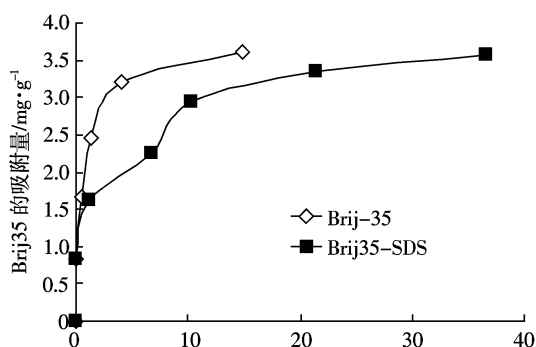
图1分别为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时壤土对单一表面活性剂TritonX-100、Tween80、Brij35和SDS和阴-非离子表面活性剂不同比例混合时的吸附等温线。由图1(a、b、c)可知,壤土对Brij35、Triton X-100、Tween80单一吸附等温线呈“L”型。在较低的表面活性剂浓度下,非离子表面活性剂主要通过土壤粒子表面基团形成氢键而吸附,此时吸附等温线通常为直线;随着表面活性剂浓度的增加,表面活性剂可通过憎水基团的相互作用在土壤表面形成双层吸附,随后表面活性剂在土壤上的吸附基本饱和。对于聚氧乙烯类非离子表面活性剂,随着聚氧乙烯链长的增加,其在土壤上的吸附减少^[3],这可能与聚氧乙烯链增加使得非离子表面活性剂在溶液中溶解度增加有关。在非离子表面活性



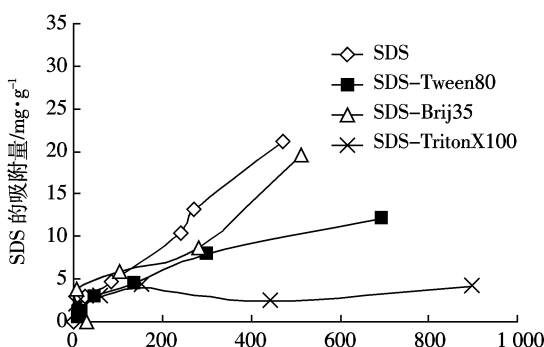
(a) TritonX-100的平衡浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$



(b) Tween80的平衡浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$



(c) Brij35的平衡浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$



(d) SDS的平衡浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

图1 单一及混合表面活性剂在壤土上的吸附等温线

Figure 1 Adsorption isotherms of single and mixed surfactants on Lou soil

剂 Brij35、TritonX-100 和 Tween80 中,聚氧乙烯链长大小为 Brij35>Tween80>TritonX-100,而壤土对其吸附量的大小为 Tween80>Brij35>TritonX-100,由于 TritonX-100 分子中含有苯基,其空间位阻较大,所以壤土对其吸附量最小。而对于阴离子表面活性剂 SDS [图 1(d)]来说,壤土对单一 SDS 的吸附等温线呈“LS”型,壤土对其吸附量仅次于 Tween80,而大于 Brij35 和 TritonX-100,这用静电排斥机理无法解释,究其原因可能与壤土高的含钙量($75.5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)有关,SDS 会与 CaCO_3 表面的 Ca^{2+} 发生沉淀反应,从而导致 SDS 的沉淀损失。

用 Freundlich 和 Langmuir 方程分别对图 1 中的单一表面活性剂吸附等温线进行线性拟合,其线性关系式表示如下:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (3)$$

式(2)中: Q_e 为土壤对表面活性剂的平衡吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; K_F 为 Freundlich 方程常数,反映吸附容量的大小; $1/n$ 反映吸附强度的大小。式(3)中: Q_m 为土壤对表面活性剂的饱和吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; b 为 Langmuir 吸附常数, $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$,反映土壤对表面活性剂吸附能力的强弱, b 值越大,土壤对表面活性剂的吸附能力越强。根据以上两式对数据进行线性回归分析,得到的各参数值见表 2。

表 2 4 种表面活性剂在壤土上的等温吸附方程参数

Table 2 Adsorption equation parameters of four surfactants on Lou soil

名称	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	K_F	n	R^2	$b/\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$	$Q_m/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
TritonX-100	0.091 4	1.287 4	0.922 0	39.91	2.456	0.925 8
Brij35	2.141 4	4.502 4	0.919 9	1 329	3.762	0.999 9
Tween80	7.577 0	3.949 4	0.989 1	11.25	37.037	0.956 1
SDS	0.294 6	1.493 4	0.957 4	—	—	—

表 2 表明,壤土对非离子表面活性剂的吸附等温线均可以用 Freundlich 和 Langmuir 方程来描述,而壤土对 SDS 的吸附仅符合 Freundlich 方程,其相关系数 $R^2 > 0.9$ 。根据拟合参数 K_F 和 Q_m 可知,壤土对非离子表面活性剂的吸附量大小为 Tween80>Brij35>TritonX-100,与实验曲线判断结果一致;从 n 值的大小可以看出,壤土对 Brij35 的吸附强度最大,对 TritonX-100 和 SDS 的吸附强度最小,这与 TritonX-100 的结构和 SDS 与土壤表面的静电排斥有关。以

上研究结果与陈宝梁、戴树桂、Lee、杨成建及 Zhu 等^[1,2,4,16,21]的研究结果一致。非离子表面活性剂在土壤上的吸附涉及两个方面:一方面是非离子表面活性剂在土壤矿物上的吸附,它是基于非离子表面活性剂的高极性和大分子量;另一方面是非离子表面活性剂通过疏水链在土壤有机质中的分配而吸附,这主要是对于有机质含量高的土壤而言。表 2 中 Tween80 在土壤上的饱和吸附量最大,其他两种非离子表面活性剂的最大吸附量比较接近,这个结果与杨成建等^[16]研究结果相似,其差异在于最大吸附量不同。本研究所用的壤土对 Tween80 的饱和吸附量高于北京碱土^[15]和湖南茶园土壤^[16],从吸附等温线可以看出壤土对 SDS 的吸附量同样大于北京碱土^[15]。同样是碱性土,二者对阴-非离子表面活性剂的吸附量存在较大差异,这可能与土壤所含矿物类型不同有关。本研究认为碳酸钙含量可能是影响土壤吸附表面活性剂的一个重要因素,至于碳酸钙含量对土壤吸附表面活性剂的贡献如何,有待进一步研究。

2.2 壤土对阴-非离子表面活性剂混合吸附特征

根据 2.1 单一表面活性剂在土壤上的等温吸附实验曲线出现最大吸附时的初始浓度,固定 SDS 浓度为 $1\,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,改变非离子表面活性剂浓度的情况下,非离子表面活性剂在壤土上的吸附等温线见图 1(a,b,c),与此同时 SDS 在壤土上的吸附百分率变化见图 2(a)。固定非离子表面活性剂浓度 TritonX-100 为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,Brij35 为 $63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,Tween80 为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,改变 SDS 浓度的情况下,SDS 在壤土上的吸附等温线见图 1(d)。与此同时,非离子表面活性剂在壤土上的吸附百分率变化见图 2(b)。

当混合表面活性剂溶液进入土壤后,阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂会相互影响各自在土壤粒子上的吸附行为。与单一表面活性剂吸附比较,图 1(a)表明,在低浓度范围,TritonX-100 在壤土上的吸附量随着 SDS-TritonX-100 浓度比的减小而减小,但当 TritonX-100 浓度大于 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量急剧增加,大于单一情况下的吸附。与此同时,从图 2(a)可以看出,SDS 的吸附百分率在 TritonX-100 浓度较低时百分率也降低,随着 TritonX-100 浓度的再增加,吸附百分率又升高,随之又下降,总体来说,SDS 混合吸附百分率低于单一吸附时的百分率。其结果表明了 SDS-TritonX-100 在土壤表面的同时吸附过程较复杂,低 TritonX-100 浓度范围,二者的吸附量均降低,与其竞争吸附点位有关。随着 TritonX-100 浓度的增

加,其亲水基相对于 SDS 的疏水基吸附作用强,因此 TritonX-100 的吸附占优势。

对于 Tween80 和 Brij35 来说,与单一表面活性剂吸附比较,图 1(b,c)表明,壤土对 Tween80 和 Brij35 的吸附量均下降,而且 SDS 的加入对 Tween80 的影响最显著。与此同时,SDS 的吸附百分率在 Tween80 和 Brij35 浓度较低时升高[图 2(a)],当 Tween80 和 Brij35 浓度大于 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时吸附百分率开始下降。其中 SDS 与 Brij35 混合时的 SDS 吸附百分率均高于单一吸附百分率,说明二者混合后,壤土对 Brij35 的吸附量下降,而对 SDS 的吸附量增加。对 Tween80 来说,混合后壤土对二者的吸附量同时下降,说明共存的表面活性剂相互抑制各自在土壤粒子上的吸附。

图 1(d)表明,当固定非离子表面活性剂浓度时,SDS 混合吸附等温线在 SDS 平衡浓度大于 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时均右移,说明相对于单一吸附,壤土对 SDS 的吸附量下降,TritonX-100 的影响较大,Brij35 的影响最小。同时由图 2(b)可以看出,Brij35 的吸附百分率随 SDS 浓度的增加也变化不大。TritonX-100 的吸附百分率先升高,随后下降,但与单一吸附相比变化不大。Tween80 的吸附百分率随 SDS 浓度的增加降低幅度较大,当 SDS 初始浓度大于 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附百分率接近于零。

综合以上结果可以看出,当阴-非离子表面活性剂一起进入土壤后,SDS-Brij35 相互的影响不大。TritonX-100 与 SDS 相互作用较大,SDS 的加入会使 TritonX-100 吸附量增加,SDS 吸附百分率下降。而 TritonX-100 加入,大大降低了 SDS 的吸附,同时自身的吸附百分率增加,说明无论二者以何种方式混合都会使 TritonX-100 在壤土上的吸附量增加。SDS 与

Tween80 之间的相互作用最大,无论二者以何种方式混合,吸附量均下降,但 Tween80 降低的幅度最大。以上结果也说明,SDS 与上述任一非离子表面活性剂混合都会使 SDS 的吸附量下降。Rao^[17]、Somasundaran^[21]和朱利中^[23]等对混合表面活性剂吸附的研究中也发现了相似的结论。根据阴-非离子与土壤表面的结合机理来分析,SDS 通过疏水(板面)或静电(边面)作用吸附在土壤粒子上,非离子表面活性剂也会通过氢键吸附在土壤粒子上,两者会在土壤粒子表面发生竞争吸附。而非离子表面活性剂吸附在土壤粒子上后,其较长的聚氧乙烯链会产生空间位垒效应,屏蔽部分 SDS 土壤吸附位点,抑制 SDS 在土壤粒子上的吸附。当 SDS 通过疏水作用吸附时,其带电荷的亲水基朝向溶液,对溶液中的其他 SDS 和 Tween80 产生静电斥力,抑制 Tween80 吸附到土壤粒子上^[17]。另外,SDS 与非离子表面活性剂混合使 SDS 的临界胶束浓度(CMC)降低,SDS 形成胶束,其胶束的外围为带负电的亲水基,由于电性排斥更不易与带负电的土壤粒子结合,以上因素导致 SDS 吸附量降低。

根据以上结果可以推断,用单一的阴、非离子表面活性剂修复有机物污染壤土时,表面活性剂不仅不会增溶土壤中的有机物,反而会增强有机污染物在土壤中的吸持力,而且自身也被壤土大量吸附。但阴-非离子表面活性剂混合可以降低彼此的吸附量,其中以 SDS 和 Tween80 混合为最佳。至于二者混合对壤土中有机物的增溶解吸效果如何,有待进一步研究。

2.3 pH 对壤土吸附阴、非离子表面活性剂的影响

溶液 pH 对 4 种表面活性剂吸附的影响见图 3。由图 3 可见,pH 对 TritonX-100 和 Brij35 在壤土上的吸附无明显影响,而随着 pH 的增加,壤土对 SDS 的

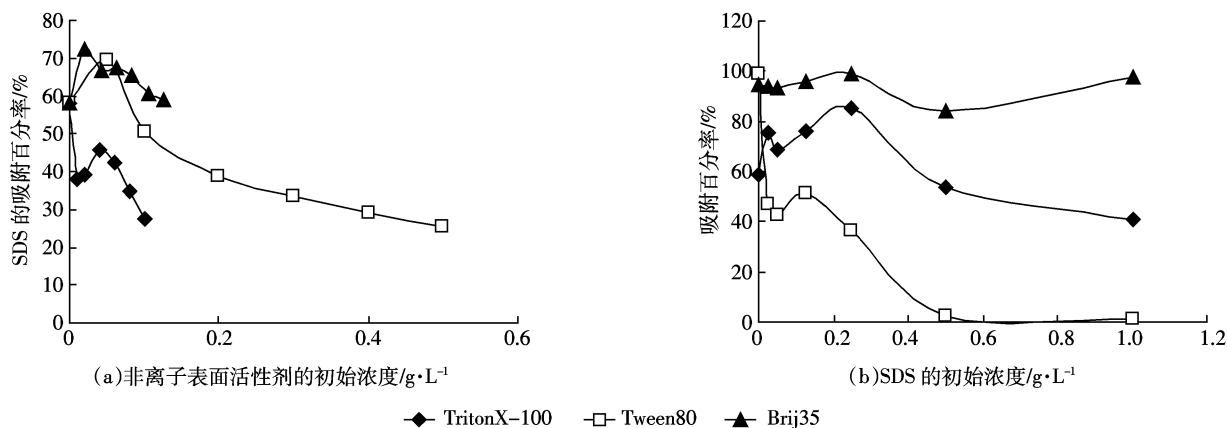


图 2 阴、非离子表面活性剂在壤土上的吸附百分率变化曲线

Figure 2 Adsorption percentage of anionic and nonionic surfactants on Lou soil

吸附百分率明显下降。当 $\text{pH} > 8.0$ 时, 壤土对 Tween80 的吸附百分率明显下降。这些现象与 pH 对土壤中各组成的影响及表面活性剂性质影响有关, 也与土壤对阴-非离子表面活性剂吸附的机理有关。

表面活性剂与土壤表面的吸附机理与表面活性剂的类型、结构有关。阴离子表面活性剂单体可以通过静电作用吸附在带有相反电荷的、未被其他离子占据吸附位的土壤粒子表面, 但土壤粒子通常带有负电荷, 所以阴离子表面活性剂与土壤粒子的电性排斥作用, 使其发生静电吸附和离子交换吸附的几率较小。其主要以疏水基与土壤粘粒表面有机质相互作用而被吸附。非离子表面活性剂在水溶液中基本不电离, 因而难以发生静电吸附, 其单体与土壤粒子表面的极性基团(如羟基)形成氢键而被吸附。若表面活性剂单体含有芳香结构时, 可与土壤表面的强正电性位置发生 π 电子极化作用而吸附^[24]。

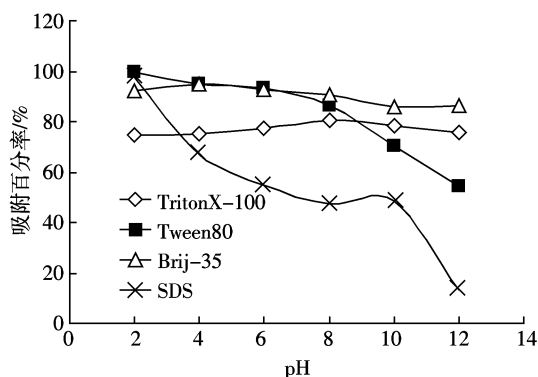


图3 pH对表面活性剂在壤土上吸附的影响

Figure 3 Effect of pH on surfactant adsorption in Lou soil

根据以上吸附机理可解释本实验现象。由于壤土含有丰富的有机质($11.2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 而土壤 pH 能影响土壤中的有机质, 而有机质凭借疏水作用和氢键组成规则的集合体区域是土壤最佳吸附位。有机质的主要成分是腐殖质, 腐殖质在结构上的显著特点是除含大量苯环外, 还含有大量羧基、醇羟基和酚羟基等, 当 pH 较高时, 羟基和羧基大量离解, 构型伸展, 亲水性强, 导致 SDS 的吸附量减小。当 pH 较低时, 各官能团难以离解而电荷减少, 高分子卷缩成团, 亲水性弱, 因而趋于沉淀或凝聚, 对 SDS 的吸附能力增强。Hand 等认为, 阴离子表面活性剂 LAS 在土壤粒子上主要是疏水作用吸附^[25], House 等也用相似的推断来解释实验中所观察到的现象^[26-27]。另外, pH 可影响土壤胶体的电荷数量, 随着 pH 值的增加, 土壤粒子表面正电荷减少, 负电荷增加, 因而对阴离子表面活性剂的吸

附量减少。对于非离子表面活性剂, Brownawell 等研究发现, 随着 pH 值的增加, 非离子表面活性剂 A_{13}E_9 在沉积物上的吸附量趋于降低, 这可能归因于当 pH 值较高时, 沉积物粒子表面基团(如 $-\text{OH}$)被部分去质子化, 从而破坏了 A_{13}E_9 与土壤粒子表面基团形成氢键的位点。随着非离子表面活性剂聚氧乙烯链的减少, pH 值的影响被削弱^[9]。本实验所用的 Tween80 在高 pH 时吸附量明显下降, 可能归因于此。pH 对 Brij35 和 TritonX-100 的影响不明显, 可能与 Brij35 聚氧乙烯链长和 TritonX-100 含有芳香结构有关。

图3还表明, 在 pH 为 8.0 时, 壤土对非离子表面活性剂的吸附百分率大于 80%, 而壤土的本底 pH 为 8.66, 即说明壤土对非离子表面活性剂具有较大的吸附百分率。因此在使用非离子表面活性剂增效修复有机污染土壤时, 必须考虑土壤的基本理化性质。

3 结论

(1) 不同类型表面活性剂在壤土上的吸附有明显特征。壤土对非离子表面活性剂的吸附等温线呈 L 型; 而对 SDS 的吸附等温线呈 LS 型。壤土对 3 种非离子表面活性剂的吸附均符合 Freundlich 和 Langmuir 方程, 而对 SDS 的吸附可以用 Freundlich 方程来描述。壤土对 4 种表面活性剂吸附量的大小顺序为 $\text{Tween80} > \text{SDS} > \text{Brij35} > \text{TritonX-100}$ 。

(2) 当阴-非离子表面活性剂一起进入土壤中, SDS-Brij35 相互影响不大。TritonX-100 与 SDS 相互作用较大, 无论二者以何种方式混合都会使 TritonX-100 在壤土上的吸附量增加, SDS 的吸附量下降。SDS 与 Tween80 之间的相互作用最大, 无论二者以何种方式混合, 吸附量均下降, 但 Tween80 吸附量降低的幅度最大。

(3) pH 对非离子表面活性剂在壤土上的吸附影响不大, 而随着 pH 的增加, 壤土对 SDS 的吸附百分率明显下降。

(4) 选择合适的表面活性剂进行有机污染土壤修复和治理时, 应考虑土壤的特性、表面活性剂的结构以及土壤对表面活性剂的吸附性能, 以避免表面活性剂的损失及其在土壤中产生二次污染。

参考文献:

- [1] 陈宝梁, 朱利中, 陶 澍. 非离子表面活性剂对非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.
- [2] 戴树桂, 董亮, 王臻. 表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为[J]. *中国环境科学*, 1999, 19(5):392-396.
- DAI Shu-gui, DONG Liang, WANG Zhen. The adsorption of surfactants on soil[J]. *China Environment Science*, 1999, 19(5):392-396.
- [3] Brownawell B J, Chen H, Zhang W, et al. Sorption of nonionic surfactants on sediment materials[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(6):1735-1741.
- [4] Lee J F, Liao P M, Kuo C C, et al. Influence of a nonionic surfactant (Triton X-100) on contaminant distribution between water and several soil solids[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 229(2):445-452.
- [5] Suha S, Jaffe P R. Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(4):1382-1391.
- [6] Kile D E, Chiou C T. Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration[J]. *Environmental Science and Technology*, 1989, 23(7):832-838.
- [7] West C C, Harwell J H. Surfactants and subsurface remediation[J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(12):2324-2330.
- [8] Di Cesare D, Smith J A. Surfactant effects on desorption of nonionic compounds[J]. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, 1994, 134(1):1-29.
- [9] Rouse J D, Sabatini D A, Brown R E, et al. Evaluation of ethoxylated alkylsulphate surfactants for use in subsurface remediation[J]. *Water Environment Research*, 1996, 68(2):162-168.
- [10] Zheng Z, Obbard J P. Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system[J]. *Water Research*, 2002, 36(10):2667-2672.
- [11] Rodríguez-Cruz M S, Sánchez-Martín M J, Sánchez-Camazano M. Enhanced desorption of herbicides sorbed on soils by addition of Triton X-100[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(3):920-929.
- [12] Rodríguez-Cruz M S, Sánchez-Martín M J, Sánchez-Camazano M. A comparative study of adsorption of an anionic and a nonionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(1):56-64.
- [13] Fytianos K, Voudrias E, Papamichali A. Behavior and fate of liner alkylbenzene sulfonate in different soils[J]. *Chemosphere*, 1998, 36(13):2741-2746.
- [14] 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.
- [15] 张景环, 曾溅辉. 表面活性剂在北京碱性土壤中的吸附行为研究[J]. *环境污染与防治*, 2007, 29(8):571-574, 582.
- ZHANG Jing-huan, ZENG Jian-hui. Study on the adsorption behavior of surfactants on Beijing alkali soils[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2007, 29(8):571-574, 582.
- [16] 杨成建, 曾清如, 杨海君, 等. 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*, 2006, 34(5):642-646.
- YANG Cheng-jian, ZENG Qing-ru, YANG Hai-jun, et al. Spectrophotometric determination of some polyoxyethylene nonionic surfactants and its application[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34(5):642-646.
- [17] Rao P H, He M. Adsorption of anionic and non-ionic surfactant mixtures from synthetic detergents on soil[J]. *Chemosphere*, 2005, 63(7):1214-1221.
- [18] 孟昭福, 杨亚提, 龚宁, 等. CTMAB 对壤土表面的修饰机制[J]. *土壤通报*, 2008, 39(5):1002-1006.
- MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, GONG Ning, et al. Modification mechanism of CTMAB on surface of Lou soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(5):1002-1006.
- [19] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的静电吸附与专性吸附特征[J]. *土壤学报*, 2003, 40(1):102-109.
- YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping. The characteristics of Cu^{2+} and Pb^{2+} electrostatic and specific adsorptions of constant charge colloids[J]. *Chinese Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(1):102-109.
- [20] 刘新玲, 周原, 龙有前, 等. 阴离子表面活性剂的碱性品红分光光度法研究及应用[J]. *湖南工程学院学报*, 2002, 12(4):66-68.
- LIU Xin-ling, ZHOU Yuan, LONG You-qian, et al. Study on spectrophotometric determination of anionic surfactants using fuchsin basic as the reagents and its application[J]. *Chinese Journal of Hunan Institute of Engineering*, 2002, 12(4):66-68.
- [21] Zhu L Z, Yang K, Lou B F, et al. A multi-component statistic analysis for the influence of sediment/soil composition on the sorption of a non-ionic surfactant (Triton X-100) onto natural sediments/soils[J]. *Water Research*, 2003, 37(19):4792-4800.
- [22] Somasundaran P, Fu E, Xu Q. Coadsorption of anionic and nonionic surfactant mixtures at the alumina-water interface[J]. *Langmuir*, 1992, 8(4):1065-1069.
- [23] 朱利中, 杨坤, 董舒. 阴-非离子混合表面活性剂对沉积物吸附硝基苯的影响[J]. *环境科学*, 2004, 25:164-167.
- ZHU Li-zhong, YANG Kun, DONG Shu. Adsorption of cation-nonionic mixed surfactants onto sediment and their effects on adsorption of nitrobenzene from water[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2004, 25(3):164-167.
- [24] 饶品华, 徐菁利, 张文启, 等. 表面活性剂在土壤粒子上的吸附及影响因素综述[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(14):6542-6545.
- RAO Pin-hua, XU Jing-li, ZHANG Wen-qi, et al. Review of adsorption of surfactants on soil particles and its effect factors[J]. *Journal of Anhui Agriculture Science*, 2009, 37(14):6542-6545.
- [25] Hand V C, Williams G K. Structure activity relationship for sorption of linear alkylbenzenesulfonates[J]. *Environmental Science and Technology*, 1987, 21(2):370-373.
- [26] House W A, Farr I S. Adsorption of sulphonates from detergent mixtures on potassium kaolinite[J]. *Colloids and Surfaces A*, 1989, 40:167-180.
- [27] Marchesi J R, House W A, White G F, et al. A comparative study of the adsorption of linear alkyl sulphates and alkylbenzene sulphonates on river sediments[J]. *Colloids and Surfaces A*, 1991, 53:163-178.