

表面活性剂对极性有机物在沉积物上吸附的影响

沈学优¹, 马战宇¹, 陈平², 竺立峰¹, 方婧¹ (1. 浙江大学环境科学系, 杭州 310028; 2. 浙江大学化学系)

摘要:研究了苯酚、苯胺和对硝基苯酚在沉积物-十二烷基苯磺酸钠(SDBS)体系中的分配特性。结果表明200 mg/L和1200 mg/L的SDBS存在下,苯胺和对硝基苯酚的沉积物-水分配系数均增大,分配作用的增大倍数与有机物的 K_{OW} 呈正相关;苯酚的分配系数则因表面活性剂存在浓度的不同分别增大和减小。十二烷基硫酸钠(SDS)、Triton X-100(TX100)和Brij30存在下,苯酚等温吸附实验表明:表面活性剂浓度约低于其临界胶束浓度(CMC)时,苯酚的吸附量增大;表面活性剂浓度约高于其CMC时,苯酚的吸附量比纯水中的吸附量小。

关键词:极性有机物;表面活性剂;表面吸附;分配作用

中图分类号:X131 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2003)05-05-0131

Effect of Surfactant on Sorption of Polar Organic Compounds in Sediment

Shen Xueyou¹, Ma Zhanyu¹, Chen Ping², Zhu Lifeng¹, Fang Jing¹ (1. Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 2. Chemistry Department of Zhejiang University)

Abstract: Partition characters of phenol, aniline and *p*-nitrophenol in sediment-anionic surfactant sodium dodecylbenzene sulfonate(SDBS) system were researched. The results indicated that the sediment-water partition coefficients K of aniline and *p*-nitrophenol increased when the initial concentrations were set at 200 mg/L and 1200 mg/L for SDBS. The positive relation was found between partition enhancement and the K_{OW} of the reference organic compounds. But the K of phenol was different from that of aniline and *p*-nitrophenol in SDBS system with initial concentration set for 1200 mg/L and it was lower than that in pure water. The data showed that in sodium dodecyl sulfate(SDS), Triton X-100(TX100) and Brij30 systems respectively, the sorption of phenol on the sediment was enhanced by surfactants below their critical micelle concentrations(CMCs), but it was diminished above the surfactant CMCs.

Key words: polar organic compound; surfactant; adsorption; partition

水体中表面活性剂的污染日趋明显,因此表面活性剂对有机物在沉积物上吸附的影响倍受关注。已有的研究主要集中在疏水性有机物(Hydrophobic Organic Compounds, HOCs)上,如表面活性剂浓度在临界胶束浓度(CMC)以上时,对HOCs有显著的增溶^[1~4]和增流^[5,6]作用;表面活性剂能够促进共存的HOCs在土壤上的吸附^[7]。水溶性较大的极性有机物在沉积物-水介质间的迁移转化一直是水化学领域的研究重点,其在沉积物上的吸附主要是分配作用和表面吸附所致,2种作用对吸附机制的贡献率因化合物和沉积物性质的不同而异^[8,9]。表面活性剂虽然对这类化合物的增溶作用微弱,但是表面活性剂存在(尤其是浓度低于其1

倍CMC)时,对不同吸附机制的这类化合物在沉积物上吸附规律的影响究竟如何,至今未见报道。

苯酚在沉积物上的吸附主要以表面吸附^[8]为主,苯胺^[8]和对硝基苯酚^[9]主要以分配作用为主。本文研究了十二烷基苯磺酸钠(SDBS)存在下,这3种目标化合物在沉积物上的吸附行为,进一步探讨了十二烷基硫酸钠(SDS)、SDBS、Triton X-100(TX100)和Brij30对苯酚在沉积物上吸附行为的影响。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20277032);浙江省自然科学基金资助项目(GJ0202)

作者简介:沈学优(1958~),男,学士,副教授,主要从事环境污染化学和环境分析化学等方面的研究。

收稿日期:2002-12-25;修订日期:2003-04-03

1 实验部分

1.1 底泥样品的采样及制备

泥样取自浙江省宁波市永江大桥下的表层土(0~20cm),去除碎石、败叶等杂质,在阴凉处自然风干后,样品用研钵捣碎研细,过100目孔径筛选,备用。用有机碳分析方法(SY/T5116-97)测得泥样的有机碳含量为0.86%。

1.2 试剂和药品

SDS,化学纯(日本进口分装);SDBS,化学纯;TX100和Brij30,分析纯(美国);苯酚、苯胺和对硝基苯酚,均为分析纯。表面活性剂的CMC值分别为:SDBS,522 mg/L^[10];SDS,1455 mg/L^[3];TX100,126 mg/L^[3];Brij30,13 mg/L^[11]。

1.3 实验仪器

THZ-C 恒温振荡器;UV-2401 PC 紫外分光光度计(日本岛津);LDZ5-2 低速自动平衡离心机;Delta 320 pH计。

1.4 实验方法

(1) 反应体系中有机物的测定 反应体系中有有机物的测定用紫外分光光度法,测定条件为:pH值6.8~7.3,1cm石英比色皿,测定检测限(波长nm)分别为:苯酚0.025μg/mL(210.5),苯胺0.012μg/mL(230),对硝基苯酚0.014μg/mL(317)。

(2) 反应体系中有有机物的吸附实验 在100 mL磨口锥形瓶中,加入1g底泥和25 mL一定浓度的有机物和表面活性剂溶液,加塞后,在25℃和150r/min条件下,恒温振荡12h至吸附平衡,静置20min,离心(3000r/min)20min,取上层清液测定有机物的浓度(平衡浓度),根据起始浓度和平衡浓度之差并扣除空白,计算有机物在沉积物上的吸附量。结果表明吸附过程中,有机物的挥发、光解和微生物降解均可以忽略。

2 结果与讨论

2.1 底泥吸附有机物的适宜条件

随振荡时间的增加,底泥对水中有机物的吸附量逐渐上升,苯酚、苯胺在8h后达到平衡,对硝基苯酚在10h后达到平衡,故以下实验振荡时间都选择了12h。朱利中等^[8]曾经对不同pH值条件下,底泥对水中苯酚的去除率进行了研究,结果表明在pH7~12范围内,苯酚(200mg/L)的去除率在13%左右。考虑到实际水环境的状况,本实验pH选择为7。

2.2 SDBS存在下有机物在沉积物上的吸附

在25℃、pH=7、振荡时间为12h的条件下,分别测定了SDBS浓度为0、200mg/L和1200mg/L时,苯酚、苯胺和对硝基苯酚在沉积物上的吸附量。等温吸附曲线如图1所示。

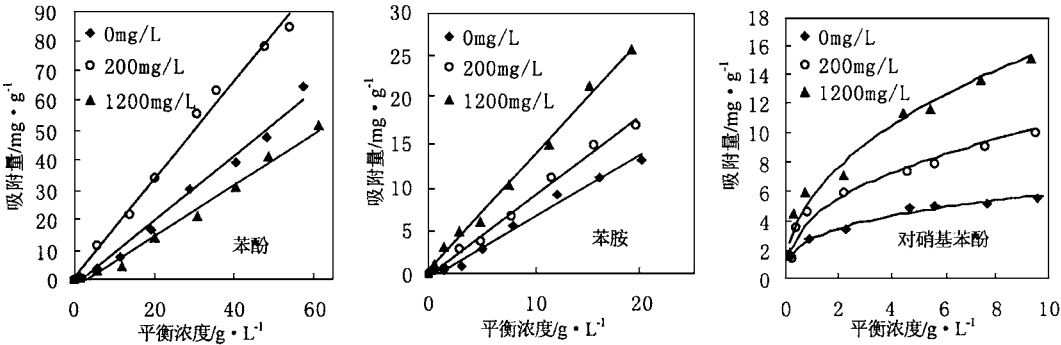


图1 不同浓度的SDBS存在下苯酚、苯胺和对硝基苯酚的等温吸附曲线
Fig.1 The sorption isotherms of phenol, aniline and *p*-nitrophenol in SDBS solutions with different concentration

从图1可知,SDBS存在下,苯酚和苯胺的等温吸附曲线在所测的浓度范围内基本符合线

性方程:

$$Q = K_a c_e + A \tag{1}$$

对硝基苯酚的等温吸附曲线基本符合 Freundlich 方程：

$$Q = K_b c_e^n \tag{2}$$

式(1)和式(2)中： Q 为吸附量， c_e 为平衡浓度， K_a 、 K_b 、 A 和 n 为特定系数。等温吸附方程及相关系数见表1。表1中由于 K_b 与对硝基苯酚的沉积物-水分配系数呈正相关，因此将 K_b 作为分配系数进行比较。

有机物的等温吸附曲线表明：在所测的

200 mg/L 和 1200 mg/L SDBS 浓度条件下，苯胺和对硝基苯酚的分配系数均比其在纯水中的分配系数大，即 SDBS 的存在，促进了这 2 种有机物在沉积物上的吸附，且 SDBS 在高浓度时促进作用明显。而 SDBS 在 200 mg/L 和 1200 mg/L 这 2 个浓度条件下，苯酚的分配系数分别增大和减小，即 SDBS 在低高 2 浓度下，对苯酚在沉积物上的吸附分别起了促进和抑制的作用。

表 1 SDBS 存在下有机物的等温吸附方程¹⁾

Table 1 The sorption isotherm equations of organic compounds in SDBS solution

有机物	SDBS 浓度/ mg·L ⁻¹	拟合的方程	相关系数 R	分配系数 K
苯酚	0	$Q = 1.0947 c_e - 2.5467$	0.9856	1.0947
	200	$Q = 1.6501 c_e + 0.6067$	0.9955	1.6501
	1200	$Q = 0.8615 c_e - 2.4413$	0.9928	0.8615
苯胺	0	$Q = 0.7137 c_e - 0.5467$	0.9943	0.7137
	200	$Q = 0.9274 c_e - 0.2243$	0.9965	0.9274
	1200	$Q = 1.3284 c_e + 0.4097$	0.9975	1.3284
对硝基苯酚	0	$Q = 2.8017 c_e^{0.3156}$	0.9961	2.8017
	200	$Q = 4.1667 c_e^{0.4023}$	0.9563	4.1667
	1200	$Q = 5.6490 c_e^{0.4469}$	0.9680	5.6490

1) 苯酚和苯胺的 K 为 K_a ，对硝基苯酚的 K 为 K_b

2.3 不同表面活性剂存在下苯酚在沉积物上的吸附

进一步测定了不同浓度(0.3 ~ 0.4、0.6 ~ 0.8、1.1 ~ 1.6、2.0 ~ 2.4 倍 CMC) 的 SDS、SDBS、TX100 和 Brij30 存在下，苯酚在沉积物上的等温吸附曲线。回归分析后，发现苯酚的等温吸附曲线均基本符合线性方程。其线性方程、相关系数和分配系数见表 2。

由表 2 可见，线性方程的相关系数 R 都在 0.97 以上。在 0.3 ~ 0.4 和 0.6 ~ 0.8 倍 CMC 的 2 个浓度点， K_a 值均大于苯酚在纯水中的分配系数 K_0 (在 Brij30 的 0.6 ~ 0.8 倍 CMC 浓度点， $K_a \approx K_0$)；在 1.1 ~ 1.6 和 2.0 ~ 2.4 倍 CMC 的 2 个浓度点， $K_a < K_0$ 。实验结果表明：表面活性剂浓度低于其 1 倍 CMC 时，增大了苯酚在沉积物上的吸附量；表面活性剂浓度高于其 1 倍 CMC 时，减小了苯酚在沉积物上的吸附量。

不同浓度的表面活性剂存在下，初始浓度

为 3000 mg/L 的苯酚在沉积物上的等温吸附曲线如图 2 所示。可见苯酚的最大吸附量出现在表面活性剂约 0.3 倍 CMC 的浓度值(400 mg/L SDS，200 mg/L SDBS，20 mg/L TX100，6 mg/L Brij30)。

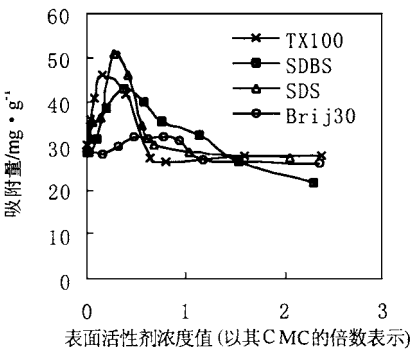


图 2 等初始浓度苯酚的吸附量与表面活性剂浓度的关系

Fig.2 Relationship between the surfactant concentration and the sorption capacity of phenol with the same preliminary concentration

2.4 机理探讨

表 2 表面活性剂 CMC 浓度上下苯酚的等温吸附方程

Table 2 The sorption isotherm equations of phenol in some surfactants below and above CMC

表面活性剂	浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (CMC 的倍数)	线形方程	相关系数 R	分配系数 K
SDS	0(原土)	$Q = 1.0947 c_e - 2.5467$	0.9856	1.0947
	500(0.34)	$Q = 1.7128 c_e + 1.3622$	0.9883	1.7128
	1000(0.69)	$Q = 1.4946 c_e - 2.0804$	0.9944	1.4946
	2000(1.37)	$Q = 0.8722 c_e + 0.2780$	0.9958	0.8722
	3000(2.06)	$Q = 0.7315 c_e + 0.1669$	0.9921	0.7315
SDBS	200(0.38)	$Q = 1.6501 c_e + 0.6067$	0.9955	1.6501
	400(0.77)	$Q = 1.2764 c_e - 2.4657$	0.9886	1.2764
	800(1.53)	$Q = 0.8987 c_e - 1.8891$	0.9968	0.8987
	1200(2.30)	$Q = 0.8615 c_e - 2.4413$	0.9928	0.8615
TX100	50(0.40)	$Q = 1.4064 c_e - 1.1525$	0.9974	1.4064
	100(0.79)	$Q = 1.3663 c_e - 5.3590$	0.9881	1.3663
	200(1.59)	$Q = 1.0049 c_e - 3.1103$	0.9872	1.0049
	300(2.38)	$Q = 0.7913 c_e - 1.1773$	0.9781	0.7913
Brij30	5(0.39)	$Q = 1.1535 c_e - 2.6644$	0.9761	1.1535
	10(0.79)	$Q = 1.0874 c_e - 2.6540$	0.9825	1.0874
	15(1.15)	$Q = 0.8857 c_e - 1.5912$	0.9947	0.8857
	30(2.31)	$Q = 0.7678 c_e - 0.8032$	0.9975	0.7678

有机物在沉积物-表面活性剂体系中的吸附作用是沉积物本身有机质和被吸附表面活性剂的烷基链形成有机相对有机物的双分配作用。分配系数 K 表达式为：

$$K = K_{OC} f_{OC} + K_{OC}^* f_{OC}^* \tag{3}$$

式中： f_{OC} 和 f_{OC}^* 表示表面活性剂在沉积物上吸附前后的有机碳含量； K_{OC} 和 K_{OC}^* 为表面活性剂吸附前后有机碳标化的分配系数。根据 3 式可知,由于对特定沉积物, K_{OC} 和 f_{OC} 是定值,有机物吸附量的增大是 $K_{OC}^* f_{OC}^*$ 增大的结果。

苯胺和对硝基苯酚在沉积物上的吸附主要是分配作用引起的,其在沉积物上的吸附与沉积物的有机质含量呈正相关。表面活性剂-沉积物-有机物体系中,表面活性剂在沉积物上被吸附,增大了 f_{OC}^* ,因此苯胺和对硝基苯酚的吸附量增大。在所测的表面活性剂浓度范围内,对硝基苯酚的 $K_{OC}^* f_{OC}^*/K_{OC} f_{OC}$ 增大倍数大于苯胺(见表 3)。在 SDBS 体系中,比较苯胺($K_{OW}=8$)和对硝基苯酚($K_{OW}=28$)的 $K_{OC}^* f_{OC}^*/K_{OC} f_{OC}$ 值,分配作用的增大倍数与有机物的辛醇-水分配系数 K_{OW} 呈正相关。

苯酚在沉积物上的吸附目前认为主要是表面吸附作用引起的,其在沉积物上的吸附与沉

积物的比表面积呈正相关。对于特定的沉积物, f_{OC}^* 的增加引起苯酚吸附量的增大,最大值出现在表面活性剂约 0.3 倍 CMC 的浓度值;液相中表面活性剂单体所形成的低聚物和胶团的增加以及其它物质(离子强度)的作用力共同对苯酚在沉积物上的吸附起了抑制作用。表面活性剂浓度约大于其 1 倍 CMC 后,反应体系对苯酚的影响主要表现为液相的亲合力,苯酚在沉积物上的吸附受抑制。在 SDS 体系中加入 NaCl 的实验(如图 3)表明:盐的加入有利于反离子与胶束结合,削弱了表面活性剂离子间的电性排斥,利于胶束的形成^[12],也增强了液相的离子强度,使液相对苯酚的亲合力增大,对苯酚吸附的抑制作用更加明显。

表 3 苯胺、对硝基苯酚在沉积物上的 $K_{OC}^* f_{OC}^*/K_{OC} f_{OC}$ 的增大倍数

Table 3 Ratio of $K_{OC}^* f_{OC}^*/K_{OC} f_{OC}$ derived of sediment for aniline and p-nitrophenol

苯胺		对硝基苯酚	
SDBS 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_{OC}^* f_{OC}^*/K_{OC} f_{OC}$	SDBS 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_{OC}^* f_{OC}^*/K_{OC} f_{OC}$
200	0.30	200	0.49
1200	0.86	1200	1.02

在所测的浓度范围内,分配系数的最大增

加倍数 K_a/K_0 在 SDS、SDBS、TX100 和 Brij30 体系中分别为 1.56、1.50、1.28 和 1.05,其大小与表面活性剂的 CMC(SDS、SDBS、TX100 和 Brij30 分别为 1455 mg/L、522 mg/L、126 mg/L 和 13 mg/L) 呈正相关;最大抑制倍数 $1 - K_a/K_0$ 相近似,在 SDS、SDBS、TX100 和 Brij30 体系中分别为 0.33、0.21、0.28 和 0.30.

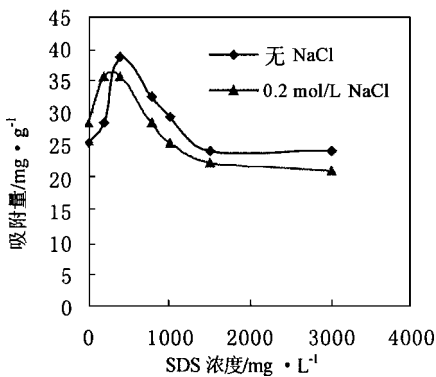


图 3 等初始浓度苯酚的吸附量与含 NaCl 的 SDS 浓度的关系

Fig. 3 Relationship between the concentration of SDS containing NaCl and the sorption capacity of phenol with the same preliminary

3 结 论

(1) SDBS 的存在,增大了沉积物上的 K_{OC}^* f_{OC}^* ;在所测浓度条件下,促进了分配作用为主的苯胺和对硝基苯酚在沉积物上的吸附;分配作用的增大倍数与有机物的 K_{OW} 呈正相关.

(2) 所测表面活性剂的浓度低于和高于其 1 倍 CMC 时,表面吸附为主的苯酚在沉积物上的吸附量分别增大和减小;最大吸附量出现在表面活性剂约 0.3 倍 CMC 的浓度值;所测表面活性剂对苯酚在沉积物上吸附的抑制作用差别不大.

参考文献:

1 Kile Daniel E, Chiou Cary T. Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration[J]. Environmental Science & Technology ,1989 ,23(7) :832 ~ 838 .

2 David A Edwards , Richard G Luithy , Zhongbao Liu . Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar non-ionic surfactant solutions [J]. Envriornmental Science & Technology ,1991 ,25(4) :127 ~ 133 .

3 Lizhong Zhu , Cary T Chiou . Water solubility enhancements of pyrene by single and mixed surfactant solutions[J]. Journal of Environmental Science ,2001 ,13(4) :491 ~ 496 .

4 Hsiao Liu Huang , Wheir May Grace Lee . Enhanced naphthalene solubility in the presence of sodium dodecyl sulfate : effect of critical micelle concentration[J]. Chemosphere ,2001 ,5(44) :963 ~ 972 .

5 Bor Jier Shiou , Pavid A Sabatini , Jeffrey H Harwell . Properties of food grade(edible) surfactants affecting subsurface remediation of chlorinated solvents[J]. Environmental Science & Technology ,1995 ,29(12) :2929 ~ 2935 .

6 Paterson Iain F , Chowdhry Babur Z , Leharne Stephen A . Predicting surfactant modified soil/ water distribution coefficients using micellar HPLC[J]. Chemosphere ,1999 ,2(38) :263 ~ 273 .

7 Aburzreig Majed , Rudra R P , Dickinson W T et al . Effect of surfactants on sorption of atrazine by soil[J]. Journal of Contaminant Hydrology ,1999 ,36(3 ~ 4) :249 ~ 263 .

8 朱利中,徐霞,胡松等. 西湖底泥对水中苯胺、苯酚的吸附性能及机理[J]. 环境科学,2000 ,21(2) :28 ~ 31 .

9 杨坤,朱利中,许高金等. 分配作用对沉积物吸附对硝基苯酚的贡献[J]. 中国环境科学,2001 ,21(4) :297 ~ 300 .

10 Zhang Chunlong , Valsaraj Kalliat T , Constant W David et al . Aerobic biodegradation kinetics of four anionic and non-ionic surfactants at sub and supra-critical micelle concentrations(CMCs)[J]. Water Research ,1999 ,1(33) :115 ~ 124 .

11 In S Kim , Jong-Sup Park , Kyong-woong Kim . Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using non-ionic surfactant in soil slurry[J]. Applied Geochemistry ,2001 ,16(11 ~ 12) :1419 ~ 1428 .

12 朱步瑶,赵振国. 界面化学基础[M]. 北京:化学工业出版社,1996. 9.