

化学强化洗脱修复铜、菲及其复合污染黄土

钟金魁^{1,2}, 赵保卫^{1,2*}, 朱琨¹, 马锋锋¹, 杨兴春¹, 冉婧媛¹

(1. 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070; 2. 寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心, 兰州 730070)

摘要:采用批平衡法研究了乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 或/和十二烷基硫酸钠 (SDS) 强化洗脱铜 (Cu^{2+}) 或/和菲 (PHE) 污染的甘肃黄土. 结果表明, EDTA 或/和 SDS 能有效地去除单一或复合污染黄土中的 Cu^{2+} 或/和 PHE, 当 EDTA 浓度 $< 0.1 \text{ mol/L}$ 时, 共存 PHE 对 Cu^{2+} 的去除有明显的促进作用, 而当 EDTA 浓度 $> 0.1 \text{ mol/L}$ 时, 共存 PHE 对 Cu^{2+} 的去除有轻微的抑制. 至于 EDTA 对 PHE 的去除, 在所研究的浓度范围内, 共存 Cu^{2+} 促进了 PHE 的去除, 在 EDTA 为 0.01 mol/L 时, 复合菲的去除率比单一菲的高 20.94%. 在 SDS 强化洗脱中, 在 $\text{SDS} < 4000 \text{ mg/L}$ 时, Cu^{2+} 对 PHE 的去除有轻微抑制, 而在 $\text{SDS} > 5000 \text{ mg/L}$ 时, Cu^{2+} 对 PHE 的去除有促进作用. 相反, 在低浓度 SDS 时, PHE 对 Cu^{2+} 的去除有促进作用, 而在高浓度时, PHE 对 Cu^{2+} 的去除有抑制作用. EDTA-SDS 复合极大提高了污染物的去除率, 在先 EDTA 后 SDS、先 SDS 后 EDTA 和 EDTA-SDS 同时添加顺序中, Cu^{2+} 去除率分别为 91.40%、95.10% 和 96.50%, 比单独用 EDTA 对复合污染 Cu^{2+} 的洗脱率 62.94% 分别高 28.46%、32.16% 和 33.56%, PHE 的去除率分别为 68.30%、85.40% 和 84.95%, 比单独用 SDS 对复合 PHE 的洗脱率 52.16% 分别高 16.14%、33.24%、32.79%. 因此, 对 PHE 和 Cu^{2+} 去除来说, 试剂最佳添加顺序是先加 SDS 后加 EDTA, 或 SDS-EDTA 同时加入.

关键词:化学强化; 洗脱; 修复; 疏水有机物; 重金属; 复合污染; 黄土

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)10-3106-07

Remediation of Cu/Phenanthrene and Combined Contaminated Loess Soil by Chemical-enhanced Washing

ZHONG Jin-kui^{1,2}, ZHAO Bao-wei^{1,2}, ZHU Kun¹, MA Feng-feng¹, YANG Xing-chun¹, RAN Jing-yuan¹

(1. School of Environmental & Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. Engineering Research Center for Cold & Arid Regions Water Resource Comprehensive Utilization, Ministry of Education, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The chemical-enhanced washing of Cu^{2+} or/and phenanthrene (PHE) single or combined contaminated loess soil in Gansu Province was investigated with disodium ethylene diamine tetraacetate (EDTA) or/and sodium dodecyl sulfate (SDS) by the batch equilibrium experiments. The experimental results showed that EDTA or /and SDS could remove efficiently Cu^{2+} and/or PHE in single-contaminated or combined contaminated loess soils. The Cu^{2+} removal was significantly promoted by coexisting PHE with low concentration of EDTA ($\text{EDTA} < 0.1 \text{ mol/L}$), however, the removal was slightly hindered with high concentration of EDTA ($\text{EDTA} > 0.1 \text{ mol/L}$). As for the PHE removal by EDTA, it was founded that coexisting Cu^{2+} could enhance the PHE removal in the investigated ranges of the concentrations of EDTA. When concentration of EDTA was 0.01 mol/L , the removal of combined PHE was 20.94% higher than that of single PHE. The experimental results of the removal of contaminations by SDS showed that coexisting Cu^{2+} could suppress slightly the removal of PHE at a concentration of less than 4000 mg/L SDS, but could assist the removal of PHE in 5000 mg/L or higher SDS concentration. On the contrary, the influence of coexisting PHE for the removal of Cu^{2+} by SDS was that it facilitated Cu^{2+} extraction by low concentrations of SDS, however, it inhibited the removal of Cu^{2+} at high concentrations of SDS. The removal efficiencies of PHE and Cu^{2+} were improved greatly as using combined EDTA-SDS. Beside, there are some differences in the removal efficiency of the both contaminants with the different sequence of EDTA and SDS added in the washing solution. In EDTA washing followed by SDS, SDS washing followed by EDTA and mixture of SDS-EDTA washing concurrently, the removal of Cu^{2+} is 91.40%, 95.10% and 96.50%, respectively, which is 28.46%, 32.16%, 33.56% higher than that of combined, 62.94%, by single EDTA. For PHE, the removal is 68.30%, 85.40%, 84.95%, respectively, which is 16.14%, 33.24%, 32.79% higher than that of combined PHE, 52.16%, by single SDS. Thus, SDS washing followed by EDTA or mixture of SDS-EDTA washing concurrently is considered as the optimal washing sequence for PHE and Cu^{2+} removal.

Key words: chemical-enhanced; washing; remediation; hydrophobic organic compounds (HOCs); heavy metal; combined contamination; loess soil

收稿日期: 2010-11-30; 修订日期: 2011-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20577018); 甘肃省自然科学基金计划项目 (1010RJZA068, 1010RJZA070)

作者简介: 钟金魁 (1968 ~), 男, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为污染控制化学, E-mail: zhongjk@mail.lzjtu.cn

* 通讯联系人, E-mail: baoweizhao@mail.lzjtu.cn

土壤是环境的中心要素,是各种生物生存和发展的基础^[1].然而,随着经济和社会的快速发展,由重金属和疏水有机物(HOC)引起的土壤复合污染已成为一个全球性的环境问题,其修复受到越来越多环境研究者的关注^[2].Wang等^[3]用实验室合成的甘氨酸- β -环糊精分别去除了污染土壤中85.8%的Pb和78.8%的非(PHE);Song等^[4]利用生物表面活性剂皂角苷(saponin)同时去除了人工污染土壤中的87.7%的Cd和76.2%的PHE;Chung等^[5]用超声电动强化淋洗技术去除了污染土壤中91%的Pb和90%的PHE;Khodadoust等^[6]研究了用非离子表面活性剂、有机溶剂和螯合剂去除煤气厂污染土壤中的Zn、Pb及PHE,结果表明由于有机物和重金属的性质不同,按照一定顺序加入这些试剂对去除复合污染土壤中的有机物和重金属是必要的.如果单纯从效率来看,以上方法对于重金属-有机物复合污染土壤的修复具有一定的科学意义,但从费用和推广性来看,还有待进一步研究.因为,某些实验试剂[如,甘氨酸- β -环糊精、皂角苷(saponin)]还没有大量商品化,修复成本必然较高,而超声电动强化修复技术的设备造价高,投资大,能耗高,也限制了该技术的普及和发展.因此,利用市场易得、价格相对较低、效率较高、修复周期短、毒性和二次污染较低的化学试剂来同时去除复合污染土壤中的重金属和有机物是必要的.

乙二胺四乙酸二钠(EDTA)是一种配位能力强的螯合剂,而且使用EDTA萃取重金属对土壤的物理结构及化学性质的影响远小于其它酸洗技术,因此被广泛用于土壤重金属污染的修复研究中^[7-9].而表面活性剂能够通过降低土-水界面张力,增加疏水有机物的表观溶解度,从而提高土壤疏水有机污染物的去除^[10-13].表面活性剂进入到土壤后,将通过离子交换、氢键、静电、范德华引力等方式吸附在土壤界面上,通过降低界面张力、改变土壤界面电荷和接触角等物理化学方式来影响土壤团聚体的稳定性、土壤的持水量和导水率.表面活性剂对以上土壤特性的改变与表面活性剂的结构、外部环境条件及土壤理化性质有关^[14].阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)是一种环境友好型表面活性剂,可生物降解,并相对无毒^[15],广泛用作食品、牙膏、浴液等的添加剂,而且在土壤淋洗/清洗过程中,SDS在土壤上的吸附损失比其它非离子和阳离子表面活性剂要小,所以适于用作土壤疏水有机物的强化去除^[16].在工程实践中可以通过表面活性剂

的回收或回用来降低表面活性剂在土壤中的吸附量,同时亦可减小表面活性剂对土壤理化性质的影响及其在土壤中的残留.

基于以上分析,螯合剂能够有效活化土壤中的重金属,进而促进重金属进入土壤洗脱溶液中,而表面活性剂对有机物具有增溶和增流作用,土壤中加入这2种化学物质,有利于重金属和有机物物的同时去除.但是,目前用表面活性剂-螯合剂修复多环芳烃-重金属复合污染黄土的研究还鲜见报道.

本研究通过批平衡实验,利用EDTA或/和SDS对多环芳烃或/和重金属污染黄土进行洗脱,探讨SDS和EDTA的添加顺序对复合污染黄土洗脱率的影响,以期为重金属-PAHs复合污染黄土的化学强化修复提供依据.

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

菲(PHE,分析纯,Aldrich Chemical Co., Japan);乙二胺四乙酸二钠(EDTA,分析纯,天津化学试剂有限公司);十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯,Tokyo Kasei Kogyo. Co., Japan);硝酸铜(分析纯,天津市光复精细化工研究所).主要试剂的部分物化参数见表1.

752型紫外分光光度计;SHZ-82气浴恒温振荡器;Anke TDL80-2B离心机.

表1 主要试剂的物化参数¹⁾

Table 1 Physico-chemical parameters of primary agents				
名称	分子式	相对分子质量	溶解度(25℃) /mol·L ⁻¹	CMC /mmol·L ⁻¹
PHE	C ₁₄ H ₁₀	178.2	6.6×10 ⁻⁶	—
SDS	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	288.38	—	7.74
EDTA	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂	334.24	0.3	—

1) PHE的数据来自文献[17];SDS的数据来自文献[18];EDTA的数据来自文献[19];CMC是临界胶束浓度(critical micell concentration)

1.2 实验方法

1.2.1 清洁土壤样品的准备

所用清洁土壤来自兰州交通大学后山表层土壤(0~20 cm).室温风干,过60目筛,除去碎石、败叶等.测得土壤中有有机碳含量为0.60%,pH值为8.14.原始土样中未检测出菲和Cu²⁺.

1.2.2 污染土壤样品的制备

按文献[4]进行.最后得到单一或复合污染土样中分别含PHE 500 mg/kg和Cu²⁺ 200 mg/kg.

1.2.3 土壤洗脱实验

在 50 mL 碘量瓶中,分别加入 2.00 g 污染土样和 20 mL 一系列浓度的 SDS 或/和 EDTA,盖紧盖子;在 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 和 150 r/min 条件下振荡 24 h,将悬浮液倒入 15 mL 离心管中,加盖密封后以 3 500 r/min 离心 30 min. 为了消除土壤背景值对测量的影响,同时用清洁土样做空白对照实验.

1.3 分析方法

1.3.1 PHE 浓度测定

准确移取 2 mL 离心后的上清液于 25 mL 比色管中,加入 8 mL 甲醇,用蒸馏水定容,于 248 nm 波长下测定 PHE 浓度.

1.3.2 Cu^{2+} 浓度测定

准确移取 5 mL 离心后的上清液于 50 mL 比色管中,然后顺序加入 0.5 mL 50% 酒石酸钾钠溶液,2.5 mL 1:5 氢氧化铵溶液,0.5 mL 0.25% 淀粉溶液及 2.5 mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液,最后用蒸馏水定容,于 420 nm 波长下测定 Cu^{2+} 的浓度.

2 结果与讨论

2.1 EDTA 对土壤 Cu^{2+} 的洗脱

2.1.1 EDTA 对单一污染土壤中 Cu^{2+} 的洗脱

如图 1 所示,在 EDTA 浓度 $< 0.05 \text{ mol/L}$ 时, Cu^{2+} 的去除率随着 EDTA 浓度的增加而急剧增加,当 EDTA 浓度在 $0.05 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ 之间时, Cu^{2+} 的去除率随 EDTA 浓度的增加缓慢增加,当 EDTA 浓度 $> 0.1 \text{ mol/L}$ 时, Cu^{2+} 的去除率不再随 EDTA 浓度的增加发生变化,而是保持相对稳定的去除率 60.44%,这与 Zou 等^[20]报道的基本一致.

2.1.2 EDTA 对复合污染土壤中 Cu^{2+} 的洗脱

如图 1 所示,EDTA 浓度 $< 0.01 \text{ mol/L}$ 时, Cu^{2+} 的洗脱率随 EDTA 浓度增加急剧增加,之后,其受 EDTA 浓度的影响很小,保持在 60% 左右, Peters 和 Shem 也报道过同样的结果^[21]. 复合污染土壤中,当 EDTA 浓度 $< 0.1 \text{ mol/L}$ 时, PHE 对 Cu^{2+} 的去除率的影响非常明显,如 EDTA 浓度为 0.01 mol/L 时, Cu^{2+} 的去除率达到 56.8%,而此时,单一 Cu^{2+} 的去除率只有 19.27%. 这可能是以下 2 个因素引起的^[18]: ① PHE 通过疏水作用吸附在土壤有机质上,从而减小了 Cu^{2+} 与土壤有机质之间的专性吸附作用;② PHE 以不连续的小液滴或晶体颗粒分散覆盖在土壤颗粒表面,使土壤与部分 Cu^{2+} 之间只有弱的吸附. 通过这 2 种作用机制,从而使复合污染土壤中 Cu^{2+} 的去除较单独污染中 Cu^{2+} 的去除容易. 当 EDTA 浓度超过 0.1 mol/L 时, PHE 对复合 Cu^{2+} 的

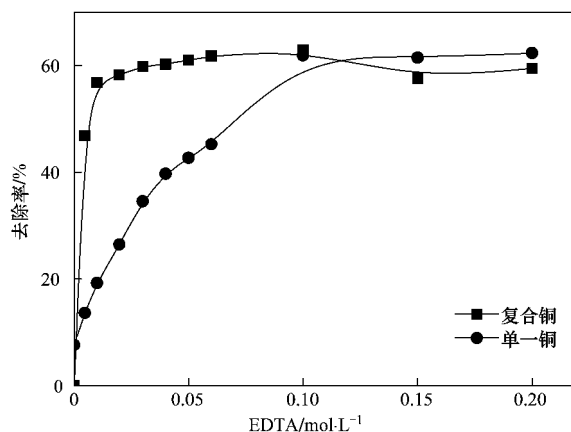


图 1 EDTA 对 Cu^{2+} 的去除率

Fig. 1 Removal efficiency of Cu^{2+} by EDTA

去除产生了轻微抑制作用.

2.2 EDTA 对土壤 PHE 的洗脱

2.2.1 EDTA 对单一污染土壤中 PHE 的洗脱

从图 2 看出, EDTA 对单一 PHE 的洗脱率的影响. EDTA 浓度 $< 0.05 \text{ mol/L}$ 时, 其对 PHE 的去除率 $< 10\%$, 且随着 EDTA 浓度的增加而缓慢增加. 这是因为 EDTA 可能通过与土壤表面的无机矿物和 SOM 发生键合作用, 一部分 EDTA 吸附在土壤表面, 减少了 EDTA 洗脱 PHE 的有效量, 从而导致对 PHE 洗脱率不高. 当 EDTA 浓度在 $0.05 \sim 0.1 \text{ mol/L}$ 之间时, PHE 的洗脱率随 EDTA 浓度增加而线性增加, 这是因为 EDTA 在土壤表面的吸附达到饱和, 所以 EDTA 对 PHE 的去除率就会急剧增加. 当 EDTA 浓度超过 0.1 mol/L 时, PHE 的去除率又随 EDTA 浓度的增加, 出现非常缓慢的增加. 这是因为, 过量的 EDTA 与土壤无机氧化物形成了 Al-、Fe- 或 Mn-EDTA 配合物, 所以促进了土壤中 Al、Fe 和 Mn 的氧化物的溶解^[22, 23], 使吸附在氧化物表面的 PHE 缓慢的释放出来, 因此, 随着 EDTA 浓度的增加, PHE 的去除率也缓慢的增加.

2.2.2 EDTA 对复合污染土壤中 PHE 的洗脱

如图 2 所示, EDTA 对复合污染土壤中 PHE 的去除率和单独污染黄土中的 PHE 的去除率有相似的趋势. 但是, 复合污染土壤中, 共存 Cu^{2+} 促进了 EDTA 洗脱 PHE 的效率. 这可能是^[24]: ① Cu^{2+} 通过静电作用和专性作用, 吸附在土壤颗粒表面, 尤其是 Cu^{2+} 通过与土壤有机质上的羧基和酚羟基等配位的专性吸附作用, 占据了土壤表面的吸附位点, 从而减少了土壤表面对 PHE 的强吸附作用, 这些未被强吸附的 PHE 很容易被 EDTA 洗脱下来. 这一点从

0.01 mol/L EDTA 的洗脱就可以反映出来,此时,单独污染的 PHE 的洗脱率只有 4.0%,而复合污染土壤中的 PHE 的洗脱率却达到 24.94%;② EDTA-Cu 螯合物的形成使得 Cu-有机质配合物不稳定,从而使土壤有机质(SOM)发生移动,有利于 SOM 键合的 PHE 释放;③ EDTA 也能通过配位作用溶解铁、铝氧化物,这些氧化物和 SOM 是土壤中的凝结剂和稳定剂,因此,它们的溶解将会破坏土壤基质的整体结构,促进土壤的分散,结果,一些起初不连续非混溶的 PHE 液滴或颗粒就很容易被洗脱出来;④阳离子 Cu^{2+} 的存在,中和了 EDTA 羧基所带负电荷,减小了 EDTA 分子的极性,这也能够使 PHE 通过分配作用进入 EDTA 溶液.

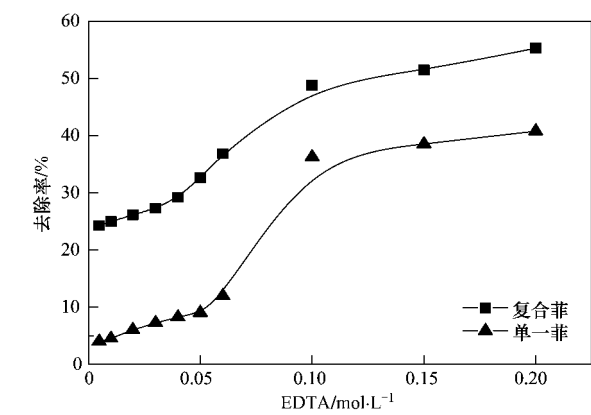


图 2 EDTA 对 PHE 的去除率
Fig.2 Removal efficiency of PHE by EDTA

2.3 SDS 溶液对土壤 PHE 的洗脱

2.3.1 SDS 对单一污染土壤中 PHE 的洗脱

图 3 显示,随着 SDS 浓度的增加,PHE 的洗脱率出现了 3 个阶段,第一阶段,去除率较低,且随 SDS 浓度增加,去除率缓慢增加;第二阶段,当 SDS 浓度超过 2 500 mg/L,PHE 的去除率突然上升,之后,当 SDS 浓度 > 5 000 mg/L 时,虽然 SDS 不断增加,但 PHE 的去除率基本保持稳定,不再随 SDS 浓度增加而增加.这是因为,在第一阶段,当 SDS 加入水-土体系后,通过与土壤有机质的疏水作用、配体交换、静电作用而吸附在土壤颗粒表面^[25],使 SDS 无法形成胶团,而单分子的 SDS 对 PHE 的增溶作用很小,所以土壤吸附的 PHE 难于进入水溶液,去除率必然较低.在第二阶段,PHE 的去除率随 SDS 浓度线性增加.这是由于土壤对 SDS 的吸附达到饱和,加入的 SDS 浓度超过 CMC,形成胶团,在胶团内部形成了一个疏水假相,通过该疏水假相将 PHE 包

裹在胶团的疏水内核中,提高了 PHE 的溶解度,进而将土壤颗粒吸附的 PHE 转移到水溶液中. SDS 浓度越大,形成的胶团数目(聚集束)越多,对疏水有机物 PHE 的增溶程度就越大,去除率就越高. 第三阶段,去除率保持稳定的原因可能是通过前两个阶段的洗脱,去除了土壤表面附近大部分容易解吸的 PHE,而被吸附的一小部分残留态不能通过简单的分配过程将其洗脱出来,土壤的有机碳(f_{oc})越高,残留在土壤中的 PHE 就越多.

2.3.2 SDS 对复合污染土壤中 PHE 的洗脱

从图 3 观察到 SDS 对复合污染中的 PHE 洗脱与单一 PHE 有相似规律之外,还有一些不同于单一污染的特征. 在低浓度范围,SDS 对复合污染土壤中 PHE 的去除率要比单独污染土壤 PHE 的去除率低,如在 SDS 浓度为 4 000 mg/L 时,单一污染土壤中 PHE 的去除率从 5.44% 降低到的复合污染中的 1.68%. 可能的机制是:十二烷基硫酸根(DS^-)在土相上的沉淀作用^[26]. 这种 DS^- 在土壤表面发生的沉淀作用将会增加土壤总体的有机碳含量,从而使土壤的疏水作用更强,残留 PHE 的吸附位点更多,因此也就降低了 SDS 对 PHE 的洗脱效率. 另外,土壤与空隙水中 Na^+ (来自 SDS) 之间的阳离子交换作用将会释放 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 等,这些金属阳离子与 DS^- 形成沉淀物[如 $\text{Cu}(\text{DS})_2$]. 这些沉淀物将会引起土壤空隙的堵塞,从而阻碍了吸附在土壤上的 PHE 向液相的传质,导致洗脱率降低^[27]. 相反,在 SDS 的高浓度范围,如, $\text{SDS} > 5\,000\text{ mg/L}$,复合污染的洗脱率又超过了单独污染的洗脱率,在 5 000 mg/L 时,复合污染 PHE 的洗脱率为 52.16%. 此时,单一污染 PHE 的洗脱率却降低到 44.02%. 其机制可能又与前述相反,随着 SDS 浓度的增加,更多的胶团形成,

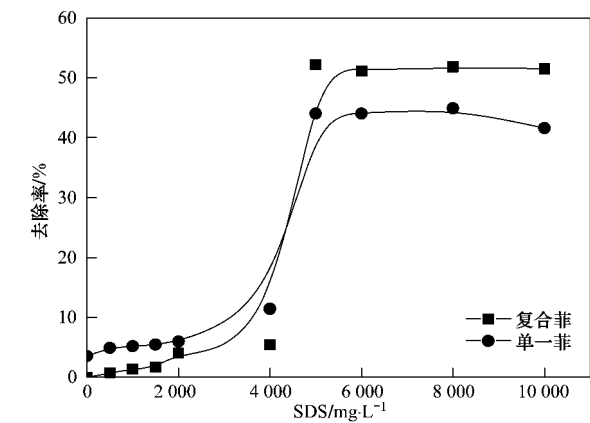


图 3 SDS 对 PHE 的去除率
Fig.3 Removal efficiency of PHE by SDS

不仅大量的 PHE 从土壤上解吸下来,土壤 SOM 及其键合的 Cu^{2+} 也释放出来,同时,在 CMC 之上, DS^- 没有被键合^[23],但通过沉淀物的增溶或混合胶束的形成,使 Cu^{2+} 离子在土壤表面发生移动,另外,在 CMC 之上,即使有 Cu-DS 沉淀物,这些沉淀物也会溶解于本体溶液中. 而 Cu^{2+} 的溶解,引起围绕 SDS 极性部分的离子空间的厚度减小,也减弱了 DS^- 的亲水端之间的静电排斥作用,SDS 的 CMC 降低,溶液中的胶团聚集束增加,使土壤吸附的 PHE 更多的进入胶束疏水假相,使 SDS 对复合污染的 PHE 去除率更高.

2.4 SDS 溶液对土壤 Cu^{2+} 的洗脱

2.4.1 SDS 对单一污染土壤中 Cu^{2+} 的洗脱

从图 4 观察到,随着 SDS 浓度的增加, Cu^{2+} 的去除率不断上升,在所研究的 SDS 浓度范围内,没有达到一个平稳阶段. 从表面活性剂结构和性质及其在本实验的结果看出,表面活性剂能够用于污染土壤中重金属的修复. 在低浓度范围 0 ~ 5 000 mg/L, SDS 对单一 Cu^{2+} 的去除率非常低,造成这种现象的原因是: SDS 首先通过与土壤中的 Cu^{2+} 离子和矿质离子的静电吸引,以及与有机质的疏水作用,吸附在土壤表面,导致其对 Cu^{2+} 的有效性降低. 随着 SDS 浓度增加,表面活性剂浓度超过 CMC 时,SDS 通过 Na^+ 离子的交换作用和 DS^- 胶束的静电吸引将一些土壤表面弱键合的 Cu^{2+} 洗脱下来^[28]. 另一方面,高浓度 SDS 能够增加 SOM 的释放,反过来提高了 SOM 键合 Cu^{2+} 的洗脱^[23].

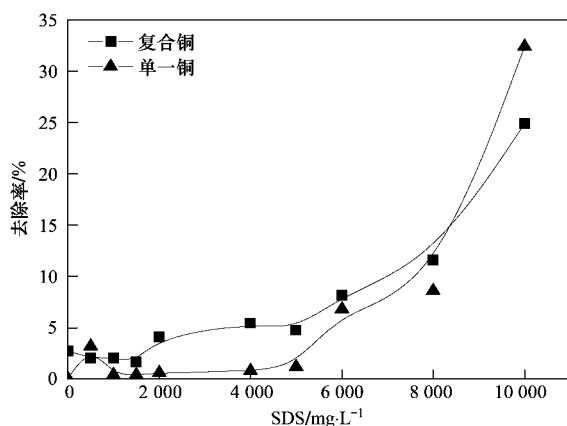


图 4 SDS 对 Cu^{2+} 的去除率

Fig. 4 Removal efficiency of Cu^{2+} by SDS

2.4.2 SDS 对复合污染土壤中 Cu^{2+} 的洗脱

在复合污染土壤中,由于 PHE 的存在,尽管也存在静电作用、沉淀作用和疏水作用,增加了土壤

对 SDS 的吸附,减少了 SDS 解吸 Cu^{2+} 的有效量,但由于在复合污染过程中, PHE 覆盖在土壤有机质上,减少了土壤对 Cu^{2+} 的吸附,许多 Cu^{2+} 以弱吸附的形式存在,所以这部分 Cu^{2+} 易被 SDS 解吸出来,因此, PHE 的存在,促进了 SDS 对 Cu^{2+} 的洗脱效率. 但是当 SDS 浓度超过 8 500 mg/L 时,单一 Cu^{2+} 的去除率反超过了复合 Cu^{2+} 的去除率,这是因为 SDS 主要以胶团形式存在,几乎不存在 DS^- 被土壤无机离子 (Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+}) 沉淀的情况^[29],相反,原来被土壤吸附的 Cu^{2+} 通过 DS^- 配体交换、静电作用或沉淀溶解从土壤相进入水溶液相^[30],而且 Cu^{2+} 吸附在胶团亲水外壳阴离子部分的作用比较强,所以大量的 Cu^{2+} 被洗脱出来. 但在高浓度的 SDS 范围,土壤中残留 PHE 有可能隔开了 SDS 与 Cu^{2+} 的接触,所以导致去除率没有单一 Cu^{2+} 污染的高.

2.5 EDTA-SDS 对土壤复合污染的洗脱

2.1 ~ 2.4 节的研究结果表明,当 SDS 浓度为 5 000 mg/L, EDTA 浓度为 0.1 mol/L 时,对于 PHE 与 Cu^{2+} 的去除效果较好,因此本实验选择 EDTA 浓度为 0.1 mol/L, SDS 浓度为 5 000 mg/L,对复合污染土壤进行联合洗脱. 图 5 反映了 EDTA 和 SDS 的添加顺序对复合污染的洗脱效率. 3 种添加顺序对 PHE 和 Cu^{2+} 都有高的洗脱效率, PHE 的洗脱率最低的顺序中 (先加 EDTA 后加 SDS), PHE 洗脱率 68.30% 也比单独用 SDS 洗脱 PHE 的效率 52.16% 高出 16.14%, 而先加 SDS 后加 EDTA 顺序和 EDTA 与 SDS 同时加入序列中, PHE 的去除率分别为 85.40% 和 84.95%, 分别比单独用 SDS 的最大去除率高出 33.24% 和 32.79%. 而 3 种添加顺序对复合污染中 Cu^{2+} 的洗脱率差别不大, 出现在 EDTA 和

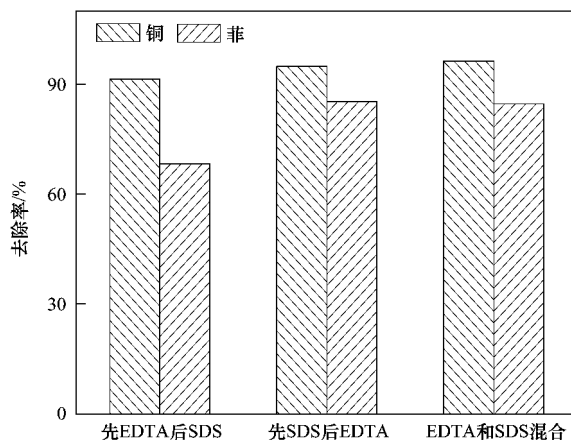


图 5 EDTA-SDS 强化洗脱 Cu^{2+} -PHE 污染土壤

Fig. 5 EDTA- and SDS-enhanced soil washing for Cu^{2+} - and PHE-contaminated soils

SDS 同时加入序列中的 Cu^{2+} 最高洗脱率 96.50% 和先加 EDTA 后加 SDS 序列中 Cu^{2+} 最低洗脱率 91.40% 仅差 5.10%。但与 EDTA 单独对复合污染 Cu^{2+} 的最高洗脱率 62.94% 相比, EDTA 和 SDS 的协同作用还是非常明显的。先加 EDTA 后加 SDS、先加 SDS 后加 EDTA 和 EDTA 与 SDS 同时加入对复合污染 Cu^{2+} 的洗脱率分别为 91.40%、95.10% 和 96.50%, 比单独用 EDTA 对复合污染 Cu^{2+} 的洗脱率分别高 28.46%、32.16% 和 33.56%。上述现象与前面讨论的结果一致。

3 结论

(1) 用 EDTA 强化洗脱时, 在低浓度的 EDTA 溶液中, 共存 PHE 对 Cu^{2+} 的去除有促进作用, 而在高浓度的 EDTA 洗脱液中, 共存 PHE 对 Cu^{2+} 的去除有轻微的抑制作用。EDTA 对 PHE 有去除作用, 共存 Cu^{2+} 促进了 EDTA 对 PHE 的洗脱, 在 0.1 mol/L 的 EDTA 溶液中, Cu^{2+} 的存在, 使 EDTA 对 PHE 的去除率从 36.25% 上升到 48.74%。

(2) 用 SDS 强化洗脱时, 共存 Cu^{2+} 在 SDS 高低浓度范围的作用不同, 在高浓度范围, 促进 PHE 的洗脱, 而在低浓度范围却抑制 PHE 的洗脱。SDS 对重金属 Cu^{2+} 的去除率不高, 在 5 000 mg/L 时, 对单一 Cu^{2+} 污染的去除率只有 1.2%, 对复合污染 Cu^{2+} 的去除率为 4.77%, 当 SDS 浓度较低时, PHE 对 Cu^{2+} 的去除有促进作用; 当 SDS 浓度较高时, PHE 对 Cu^{2+} 的去除有抑制作用。

(3) 通过 EDTA 和 SDS 的添加顺序的不同实验得到, 先加 SDS 后加 EDTA 和二者同时加入, 对 Cu^{2+} 和 PHE 的都有高的去除率, 且没有明显差别。而先加 EDTA 后加 SDS 对污染物的去除率相对于其它 2 个顺序都低, 尤其 Cu^{2+} 的去除率差别较大。

参考文献:

- [1] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 397-441.
- [2] 樊广萍, 仓龙, 徐慧, 等. 重金属-有机复合污染土壤的电动强化修复研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, **29**(6): 1098-1104.
- [3] Wang G H, Zhou Y M, Wang X G, *et al.* Simultaneous removal of phenanthrene and lead from artificially contaminated soils with glycine- β -cyclodextrin[J]. Journal of hazardous materials, 2010, **184**(1-3): 690-695.
- [4] Song S S, Zhu L Z, Zhou W J. Simultaneous removal of phenanthrene and cadmium from contaminated soils by saponin, a plant-derived biosurfactant[J]. Environmental Pollution, 2008, **156**(3): 1368-1370.
- [5] Chung H I, Masashi K. Ultrasonically enhanced electrokinetic remediation for removal of Pb and phenanthrene in contaminated soils[J]. Engineering Geology, 2005, **77**(3-4): 233-242.
- [6] Khodadoust A P, Reddy K R, Maturi K. Effect of different extraction agents on metal and organic contaminant removal from a field soil[J]. Journal of hazardous materials, 2005, **117**(1): 15-24.
- [7] 董汉英, 仇荣亮, 赵芝灏, 等. EDTA 淋洗修复 Cu 污染土壤的去除效率与适宜淋洗剂用量的选取[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2010, **49**(3): 135-139.
- [8] 王显海, 刘云国, 曾光明, 等. EDTA 溶液修复重金属污染土壤的效果及金属的形态变化特征[J]. 环境科学, 2006, **27**(5): 1008-1012.
- [9] Zhang W H, Tsang D C W, Lo I M C. Removal of Pb by EDTA-washing in the presence of hydrophobic organic contaminants or anionic surfactant[J]. Journal of hazardous materials, 2008, **155**(3): 433-439.
- [10] 赵保卫, 王海峰, 车海丽, 等. 十二烷基硫酸钠和 Triton X-100 淋洗菲污染砂土研究[J]. 环境科学, 2010, **31**(7): 1631-1637.
- [11] 赵保卫, 朱琨, 陈学民. 重非水相液体性质对非离子表面活性剂增溶作用的影响[J]. 环境化学, 2007, **26**(4): 452-456.
- [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.
- [13] 朱利中, 冯少良. 混合表面活性剂对多环芳烃的增溶作用及机理[J]. 环境科学学报, 2002, **22**(6): 774-778.
- [14] 饶品华, 何明. 表面活性剂在土壤中的行为及其对土壤物理特性的影响(综述)[J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2005, **23**(3): 325-331.
- [15] Huang H L. Enhanced naphthalene solubility in the presence of sodium dodecyl sulfate effect of critical micelle concentration[J]. Chemosphere, 2001, **44**(7): 963-972.
- [16] Zhang W H. Chemical-enhanced washing for remediation of heavy metal-and petroleum hydrocarbon-contaminated soils [D]. Hongkong: Hongkong University of Science and Technology, 2006.
- [17] Yaws C L. Chemical properties handbook [M]. New York: McGraw-Hill New York, 1999. 235-238.
- [18] Zhou W J, Zhu L Z. Enhanced soil flushing of phenanthrene by anionic-nonionic mixed surfactant[J]. Water Research, 2008, **42**(1-2): 101-108.
- [19] Harris D C. Ethylenediaminetetraacetic acid[EB/OL]. <http://en.wikipedia.org/wiki/EDTA>, 2010-12-20/2011-1-26.
- [20] Zou Z L, Qiu R L, Zhang W H, *et al.* The study of operating variables in soil washing with EDTA [J]. Environmental Pollution, 2009, **157**(1): 229-236.
- [21] Peters Robert W, Shem L. Use of Chelating Agents for Remediation of Heavy Metal Contaminated Soil [A]. In: Environmental Remediation [M]. Washington, DC: American Chemical Society, 1992. 70-84.
- [22] Furrer G, Stumm W. The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and BeO [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, **50**(9): 1847-1860.
- [23] Scheckel K G S, Donald L. Dissolution kinetics of nickel surface

- precipitates on clay mineral and oxide surfaces[J]. Soil Science Society of America Journal, 2001, **65**(3): 685-694.
- [24] Zhang W H, Tsang D C W, Lo I M C. Removal of Pb and MDF from contaminated soils by EDTA-and SDS-enhanced washing [J]. Chemosphere, 2007, **66**(11): 2025-2034.
- [25] Rodriguez-Cruz M S, Sanchez-Martin M J, Sanchez-Camazano M. A comparative study of adsorption of an anionic and a non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils [J]. Chemosphere, 2005, **61**(1): 56-64.
- [26] Jafvert C T. Sediment-and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (dodecyl sulfate). 2. Partition of PAH compounds among phases [J]. Environmental Science & Technology, 1991, **25**(6): 1039-1045.
- [27] Ilic M, Gonzalez J, Pohlmeier A, *et al.* Interaction of sodium dodecylsulfate (SDS) with homoionic montmorillonites: adsorption isotherms and metal-ion release [J]. Colloid & Polymer Science, 1996, **274**(10): 966-973.
- [28] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F, *et al.* Metal Removal from Contaminated Soil and Sediments by the Biosurfactant Surfactin [J]. Environmental Science & Technology, 1999, **33**(21): 3812-3820.
- [29] Siffert B, Jada A, Wersinger E. Anionic surfactant adsorption on to asphalt-covered clays [J]. Colloids and Surfaces, 1992, **69**(1): 45-51.
- [30] 赵保卫, 吴咏琪, 马婵媛, 等. 表面活性剂对污染土壤中重金属 Cu(II) 的洗脱试验研究 [J]. 环境科学, 2009, **30**(10): 3067-3071.