

表面活性剂对土壤中多环芳烃解吸行为的影响

陈静, 胡俊栋, 王学军, 陶澍

(北京大学环境学院地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871)

摘要: 研究了 4 种表面活性剂对土壤中多环芳烃 (PAHs) 解吸行为的影响. 结果表明, 表面活性剂的性质、浓度和 PAHs 的性质、赋存状态影响着土壤中 PAHs 的解吸. 当表面活性剂浓度低于或接近于 CMC 时, 对 PAHs 解吸没有明显的促进作用. 当表面活性剂浓度高于 CMC 后, 表面活性剂对土壤中 PAHs 的解吸过程有显著的促进作用. 具有较低亲水-亲油平衡值 (HLB) 的表面活性剂对 PAHs 的增溶性较好. 拟合土壤中 PAHs 的解吸率与 PAHs 的 $\lg K_{ow}$ 值, 发现两者之间具有线性关系. 人工污染土壤中 PAHs 解吸效果要好于采油区土壤.

关键词: 表面活性剂; 多环芳烃; 解吸; 土壤

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)02-0361-05

Desorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil in Presence of Surfactants

CHEN Jing, HU Jun-dong, WANG Xue-jun, TAO Shu

(MOE Laboratory of Earth Surface Processes, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Four types of surfactant were used to study their effects on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) desorption from artificially contaminated and oil-contaminated soil. The results show that the desorption of PAHs from soil is affected by the type and concentration of surfactant and also by the character and state of PAHs. Surfactants don't improve PAHs desorption from soil when their concentrations are below or near their critical micelle concentration (CMC) values. While, surfactants could obviously enhance the desorption process when the concentrations exceeded the CMC values. The desorption ratios of PAHs were increasing with the increase of surfactant concentrations. Comparatively, lower hydrophile lipophile balance (HLB) can lead to more obvious surfactant solubilization. There were linear relationship between PAHs desorption ratio and PAHs $\lg K_{ow}$ value. The desorption ratio of PAHs in artificially contaminated soil was higher than in oil-contaminated soil.

Key words: surfactant; polycyclic aromatic hydrocarbons; desorption; soil

多环芳烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 进入土壤后将发生一系列过程, 包括吸附、迁移、转化和降解等. 土壤对 PAHs 的吸附作用是影响 PAHs 诸多土壤环境归趋 (例如迁移、降解等) 的一种重要机制. 目前为止, 国内外学者对表面活性剂对 PAHs 的增溶作用均有大量的研究. 表面活性剂能提高 PAHs 从土壤中释放的能力, 使 PAHs 分配到表面活性剂胶束中或吸附到表面活性剂单体上, 提高其表观溶解度, 从而促进与土壤束缚的 PAHs 的移动, 进而提高其生物有效性^[1~4].

本文选用了 4 种表面活性剂: 十二烷基苯磺酸钠 (LAS)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、吐温 80 (Tween80) 和曲拉通 100 (Triton X-100), 研究它们对人工污染土样和采油区土样中 PAHs 解吸的影响, 探讨了表面活性剂对土壤中 PAHs 解吸影响的机理.

1 材料与方法

1.1 土壤样品与试剂

土样 A: 清洁土样采自北大校园土壤的次表层 (5~10cm). 去除根茎、树叶等残骸, 室内风干, 混匀研磨, 过 2mm 筛. 经测定, 土壤中 $\sum$ PAHs 含量 (USEPA 指定的 16 种组分) 为 $0.0021\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 总有机碳 (TOC) 含量为 1.325%, 粘粒含量为 0.5%.

土样 B: 将 16 种多环芳烃的二氯甲烷溶液与土样 A 充分搅拌均匀, 在黑暗处敞口放置, 待二氯甲烷溶剂挥发至干后, 用铝箔包裹容器, 于 4℃ 黑暗环境中老化 1 周. 然后将土壤风干, 研磨混匀, 放入棕色玻璃罐中, 低温 (4℃) 保存以备. 土壤中 16 种 PAHs 的含量见表 1.

土样 C: 取自天津大港采油区, 经测定 $\sum$ PAHs (USEPA 指定的 16 种组分) 为 $10.974\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 16 种 PAHs 含量见表 2, TOC 含量为 1.295%, 粘粒含量为 5.0%.

收稿日期: 2005-03-21; 修订日期: 2005-06-01

基金项目: 国家重点基础研究专项 (2003CB415004); 国家自然科学基金项目 (40332015, 40371105)

作者简介: 陈静 (1975~), 女, 博士后, 主要研究方向为水处理, E-mail: chjing@mail.tsinghua.edu.cn

LAS SDS、Tween 80、Triton X-100(性质见表 3)、亚甲蓝、磷酸二氢钠、硫氢酸钴盐、硝酸钴、硫氢酸铵、氯化钠、乙醇、二氯甲烷和正己烷等购于北京试剂公司,均为 AR 级。二氯甲烷、正己烷均经过蒸

表 1 土样 B 中 16 种 PAHs 的含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 1 PAHs concentrations in soil B/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

PAHs	Nap	Any	Ane	Fle	Phe	Ant	Fla	Pyr	Baa	Chr	Bbf	Bkf	Bap	Ilp	Daa	Bgp
含量	5.25	5.56	5.73	5.46	5.89	5.76	5.58	5.89	5.87	5.92	5.95	5.95	5.87	5.98	5.96	5.93

表 2 土样 C 中 16 种 PAHs 的含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Table 2 PAHs concentrations in soil C/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

PAHs	Nap	Any	Ane	Fle	Phe	Ant	Fla	Pyr	Baa	Chr	Bbf	Bkf	Bap	Ilp	Daa	Bgp
含量	0.136	0.203	0.013	0.129	1.252	0.201	1.473	1.828	0.797	1.055	1.432	0.931	0.806	0.321	0.176	0.221

表 3 表面活性剂的性质

Table 3 Characteristics of surfactant

表面活性剂	分子名称	分子量	亲水亲油平衡值(HLB)	CMC/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	类型
Tween 80	聚氧乙烯(20)失水山梨醇单油酸酯	1 310	15	15.72	非离子
Triton X-100	辛烷基聚氧乙烯醚	625	18.7	144	非离子
LAS	十二烷基苯磺酸钠	348		1 000	阴离子
SDS	十二烷基硫酸钠	288	51.4	2 100	阴离子

馏处理,其余试剂无须进一步纯化。

1.2 表面活性剂对人工污染和采油区土样中 PAHs 解吸的影响

将 10g 土样 B 和 10g 土样 C 分别放入 100mL 具塞三角瓶中,加入 50mL 系列浓度表面活性剂溶液,盖盖,在空气浴振荡器中恒温(25℃)振荡 24h。三角瓶外包有铝箔以防止 PAHs 光解。对照实验在同样条件下进行,将 50mL 表面活性剂溶液换成去离子水。所有实验均加入生物抑制剂 0.5% HgCl_2 ,重复 2 次。

1.3 表面活性剂的测定

(1) 阴离子表面活性剂吸光度的测定 根据标准溶液及滤液的显色颜色,预先对标准溶液、滤液进行稀释(同一组实验稀释程度必须一致)。取若干个 125mL 的分液漏斗,分别加入 5mL 待测溶液。一个空白试验,其中只加入 5mL 蒸馏水。调节待测溶液的酸碱度至中性。分别加入 5mL 氯仿及 10mL 亚甲蓝溶液,振荡 0.5min,静置至明显分层。

将上述氯仿相转入第 2 套分液漏斗中,向其中加入 25mL 洗涤液(6.8mL 98% 浓硫酸和 50g NaHSO_4 ,溶于水并稀释到 1 000mL),振荡 0.5min,静置至分层。将此时的氯仿相转入 10mL 比色管中。再向第 2 套分液漏斗中剩余的溶液中加入 5mL 氯仿,振荡并静置分层。合并 2 次的氯仿相于 10mL 比色管中,最后用氯仿稀释至刻度。

用 1cm 比色皿,以氯仿为参比,于预先测定的表面活性剂波段处,测量吸光度。以标准溶液浓度值与相应吸光度值绘制标准曲线,在标准曲线中获得待测表面活性剂溶液相应浓度值。

(2) 非离子表面活性剂吸光度的测定 根据标准溶液/滤液的显色颜色,预先对标准溶液/滤液进行稀释(同一组实验稀释程度必须一致)。取若干个 125mL 的分液漏斗,分别加入 5mL 溶液。空白试验中只加入 5mL 蒸馏水。调节漏斗中的待测液 pH 值为中性。加入 5~10mL 氯仿及 15~20mL 的硫氢酸钴溶液,振荡 0.5min,放置至明显分层。将氯仿相转入 10mL 比色管中。再加入 5mL 氯仿于分液漏斗剩余溶液中,此时也可再加 5~10mL 硫氢酸钴溶液,振荡分层。氯仿相再次转于比色管中,稀释至刻度。同样用 1cm 比色皿,以氯仿作参比,测定吸光度。绘制标准曲线,获得待测溶液浓度值。

1.4 PAHs 的提取和测试

液相中 PAHs 的提取:解吸实验结束后,静置锥形瓶,离心分离,所获上清液用 0.45 μm 滤膜抽滤。滤液中加入 10mL 硫酸起破乳作用,再加入几滴乙醇消除泡沫。用二氯甲烷和正己烷液液萃取,取其中有机相,经旋转蒸发,正己烷定容至 1mL。用 GC-MS 测定 PAHs 含量。

土壤相中 PAHs 经加速溶剂提取后用层析柱分离,GC-MS 测定,具体方法参考文献[9]。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对人工污染土样中 PAHs 解吸的影响

表面活性剂对人工污染土样(污染老化时间为 1 周)中 PAHs 解吸的影响结果见图 1。空白实验中(不加表面活性剂)PAHs 的解吸率为 9.54%。从图 1 可以看出,表面活性剂对土壤中 PAHs 解吸的影响与表面活性剂类型、浓度有关。Tween80 和 LAS 显著促进了土壤中 PAHs 解吸,而 Triton X-100 和 SDS 对土壤中 PAHs 解吸的促进作用相对较弱。例如 Tween80、Triton X-100、LAS、SDS 对 PAHs 的增溶率分别为 51.08%、46.67%、32.78% 和 29.61%。大量研究表明,PAHs 的解吸率与体系中表面活性剂性质以及 PAHs 自身的结构有关^[1, 3, 6]。

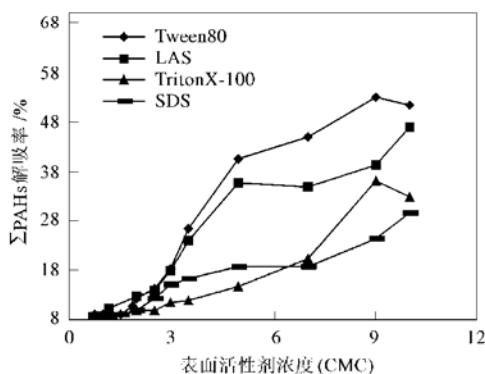


图 1 不同浓度的表面活性剂对人工污染土壤中 PAHs 解吸的影响

Fig. 1 Desorption of PAHs in present of different concentrations of surfactants in artificially contaminated soil

表面活性剂浓度的大小显著影响着土壤中 PAHs 的解吸行为。低浓度表面活性剂对土壤中 PAHs 的解吸没有促进作用,甚至有抑制作用。例如,浓度为 0.70CMC 的 LAS 溶液剂中, $\sum$ PAHs 的解吸率为 8.9%, 低于空白实验中 PAHs 的解吸率。当表面活性剂大于一定浓度后,表面活性剂开始促进土壤中 PAHs 的解吸,并且随着表面活性剂浓度的增加,土壤中 $\sum$ PAHs 的解吸率也逐渐增加。低浓度表面活性剂对土壤中 PAHs 解吸的抑制作用可能与表面活性剂在土壤中所发生的吸附行为有关。有研究表明,土壤有机质吸附一部分表面活性剂,导致这部分表面活性剂的活性丧失^[7]。有学者认为高浓度表面活性剂促进了 PAHs 的解吸,是土壤有机物发生解吸和表面活性剂胶束形成共同作用

的结果。表面活性剂激发了土壤有机物向土壤水相的释放,而进入液相的这部分可溶性有机物补充了表面活性剂胶束吸附疏水有机物的能力;或者是同胶束的共同作用来稳定土壤中那些吸附 PAHs 的胶体^[8]。Ick 等人在研究表面活性剂对土壤中多环芳烃解吸影响时发现,表面活性剂被土壤颗粒吸附后,进入土壤颗粒内部,引起土壤有机质的膨胀,降低了土壤有机质和水相间的表面张力,从而提高了 PAHs 的解吸率^[9]。

表面活性剂对土壤水相中 PAHs 的增溶程度可用下式计算:

$$R_{es} = \frac{c_P - c_{PS}}{c_P} \times 100\% \quad (1)$$

其中, R_{es} 为表面活性剂对 PAHs 的增溶率; c_P 为无表面活性剂时, PAHs 在土壤中的残留量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$); c_{PS} 为加入表面活性剂时, PAHs 在土壤中的残留量 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)。

由此可以计算出表面活性剂对 16 种 PAHs 的增溶率。表 4 即为浓度为 10CMC 的 4 种表面活性剂分别对 PAHs 各组分的增溶率。

如表 4 所示,不同表面活性剂对 PAHs 的增溶作用不同,而同一种表面活性剂对不同种类 PAHs 的增溶作用也不同。例如,浓度为 5CMC 的 Tween 80 对萘(Nap)、菲(Phe)和芘(Pyr)的增溶率分别为 40.55%、41.97% 和 44.36%。说明表面活性剂和 PAHs 的性质同时影响着表面活性剂对 PAHs 的增溶能力。

图 2 显示了浓度为 10CMC 的 4 种表面活性剂对 16 种 PAHs 的增溶率与 PAHs 的 $\lg K_{ow}$ 值之间的关系。如图 2 所示,除了 Triton X-100 以外, Tween80、LAS 和 SDS 3 种表面活性剂对 PAHs 的增溶能力总体上是随着 $\lg K_{ow}$ 值的增大而增加。这与 Doong 等的研究结果是一致的^[1, 3, 6]。

2.2 吐温 80 对采油区土壤中 PAHs 解吸的影响

在研究 4 种表面活性剂对人工污染土壤中 PAHs 解吸影响的基础上,选择了其中对 PAHs 增溶性较好的 Tween 80 来研究其对采油区土壤(土样 C)中 PAHs 解吸的影响。表 5 中列出了 PAHs 在土样 C 中的残留量以及不同浓度的 Tween80 对该土样中 16 种 PAHs 的增溶率数据。

由表 5 可知,低浓度 Tween80 对采油区土壤中 PAHs 的增溶性很低,随着 Tween80 浓度的增加,对 PAHs 的增溶力也逐渐增大。除了 Ant、Daa 和 Bgp 3 种 PAH 之外,浓度为 $16\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Tween80 对其它

表 4 PAHs 在土壤中的残留量和 4 种表面活性剂对 PAHs 的增溶率

Table 4 PAHs residual concentrations and the enhanced solubility of PAHs in the present of four surfactants

PAHs	空白实验	Tween80		LAS		Triton X-100		SDS	
	残留量	残留量	增溶率	残留量	增溶率	残留量	增溶率	残留量	增溶率
	/μg·g ⁻¹	/μg·g ⁻¹	/ %	/μg·g ⁻¹	/ %	/μg·g ⁻¹	/ %	/μg·g ⁻¹	/ %
Nap	4.39	2.61	40.55	2.53	42.37	3.09	29.61	3.78	28
Any	5.06	3.13	38.14	2.99	40.91	3.68	27.27	4.39	21
Ane	4.86	2.90	40.37	3.15	35.19	3.45	29.01	4.41	23
Fle	4.99	2.90	41.89	3.20	35.87	3.56	28.66	4.15	24
Phe	5.00	2.90	41.97	3.18	36.40	3.51	29.80	4.06	31
Ant	5.07	2.89	42.92	3.16	37.67	3.79	25.25	3.97	31
Fla	5.13	2.90	43.54	3.21	37.43	3.86	24.76	4.35	22
Pyr	5.14	2.86	44.36	3.24	36.96	3.82	25.68	3.83	35
Baa	5.25	3.05	41.90	3.10	40.95	3.85	26.67	3.76	36
Chr	5.31	2.68	49.57	3.12	41.24	3.90	26.55	3.73	37
Bbf	5.44	2.89	46.80	2.95	45.77	4.20	22.79	3.99	33
Bkf	5.49	2.90	47.23	2.94	46.45	4.25	22.59	4.52	24
Bap	5.63	2.72	51.69	3.12	44.58	4.26	24.33	4.05	31
Ilp	5.68	2.69	52.64	3.12	45.07	4.38	22.89	4.13	31
Daa	5.63	2.70	52.04	3.20	43.16	4.25	24.51	3.99	33
Bgp	5.65	2.56	54.69	3.15	44.25	4.36	22.83	4.03	32
Σ PAHs	92.55	45.28	51.08	49.36	46.67	62.21	32.78	65.15	29.61

表 5 PAHs 在土壤中的残留量和 Tween80 对 PAHs 的增溶率

Table 5 PAHs residual concentrations and the enhanced solubility of PAHs in the present of surfactant Tween 80

PAHs	土样中	空白实验	浓度 16mg·L ⁻¹		浓度 40mg·L ⁻¹		浓度 100mg·L ⁻¹	
	PAHs 含量	残留量	残留量	增溶率	残留量	增溶率	残留量	增溶率
	/μg·g ⁻¹	/μg·g ⁻¹	/μg·g ⁻¹	/ %	/μg·g ⁻¹	/ %	/μg·g ⁻¹	/ %
Nap	0.136	0.063	0.122		0.060	4.76	0.053	15.23
Any	0.203	0.174	0.183		0.150	13.58	0.154	11
Ane	0.013	0.070	0.012		0.065	7.14	0.061	13.21
Fle	0.129	0.141	0.123		0.135	4.26	0.120	14.56
Phe	1.252	1.025	1.189		1.145		0.807	21.25
Ant	0.201	0.250	0.245	2	0.231	7.60	0.198	20.89
Fla	1.473	1.417	1.420		1.250	11.79	1.253	11.56
Pyr	1.828	1.581	1.737		1.450	8.29	1.325	16.2
Baa	0.797	0.640	0.757		0.700		0.472	26.3
Chr	1.055	1.017	1.002		1.040		0.823	19.1
Bbf	1.432	1.213	1.360		1.100	9.32	0.933	23.1
Bkf	0.931	0.867	0.912		0.920		0.741	14.5
Bap	0.806	0.750	0.790		0.791		0.591	21.3
Ilp	0.321	0.240	0.315		0.219	8.75	0.189	21.3
Daa	0.176	0.200	0.198	1	0.184	8.00	0.153	23.5
Bgp	0.221	0.227	0.217	4.59	0.218	4.15	0.175	22.89
Σ PAHs	10.974	9.875	10.582	—	9.657	2.20	8.048	18.50

PAHs 没有增溶作用, 甚至对这些 PAHs 的解吸有抑制作用. 与人工污染土壤相比, Tween80 对采油区土壤中 PAHs 增溶性相对较小. 例如, 当加入浓度为 40 mg·L⁻¹ 和 100mg·L⁻¹ 的 Tween80 时, 采油区土壤中 ΣPAHs 的增溶率分别为 2.2%、18.5%, 仅仅是人工污染土样中 ΣPAHs 增溶率的 0.15% 和

0.42%. 原因可能有 2 个: ①采油区土壤中 PAHs 的生物有效性由于在土壤中滞留时间非常长而明显降低, 不易从土壤中迁移出来^[10, 11]; ②采油区土壤中有机污染物成分复杂, 其它的有机污染物可能与 PAHs 表面活性剂协同作用, 削弱了表面活性剂对采油区土壤中 PAHs 的增溶作用. 有油相存在的系

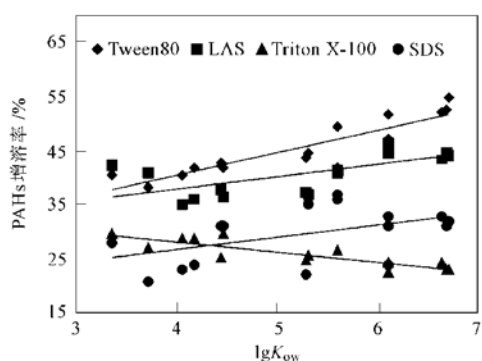


图2 表面活性剂(10CMC)对PAH的增溶率
与 $\lg K_{ow}$ 之间的关系

Fig. 2 The linear relationship between solubilization ratio
in presence of 10 CMC surfactants and $\lg K_{ow}$

统中,表面活性剂对土壤中PAHs的增溶作用机理与无油相(表面活性剂对人工污染土壤中PAHs的增溶作用机理)的不同.有研究发现,在土油系统中,土壤中残留的油相类似于立体弹性聚合体,表面活性剂通过提高PAHs在土/油系统中的扩散来提高其迁移能力.表面活性剂分子的疏水尾吸附到土壤油相中,使得聚合体孔隙结构膨胀,从而提高了土壤中PAHs的解吸.即提高了PAHs在原来不可变形的有机物之间的迁移^[11].

3 结论

表面活性剂能够促进土壤中PAHs的解吸.具有较低HLB值的表面活性剂($\text{SDS} < \text{LAS} < \text{Tween 80} < \text{Triton X-100}$)对PAHs的增溶性较好($\text{Tween 80} > \text{Triton X-100} > \text{LAS} > \text{SDS}$).拟合土壤中PAHs的解吸率与PAHs的 $\lg K_{ow}$ 值之间的关系,发现两者呈线性关系.表面活性剂Tween80对人工污染土

壤中PAHs的解吸的影响效果要好于采油区土壤.

参考文献:

- [1] Doong R A, Lei W G. Solubilization and mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas putida* in the presence of surfactant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, **B96**: 15~ 27.
- [2] Kim I S, Park J S, Kim K W. Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry[J]. Applied Geochemistry, 2001, **16**: 1419~ 1428.
- [3] Zhu L Z, Feng S L. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants [J]. Chemosphere, 2003, **53**: 459~ 467.
- [4] 陈宝梁,朱利中,陶澍. 非离子表面活性剂对菲在水/土壤界面吸附行为的影响[J]. 环境科学学报,2003, **23** (1): 1~ 5.
- [5] 陈静,王学军,陶澍,等. 天津地区土壤多环芳烃在剖面中的纵向分布特征[J]. 环境科学学报,2004, **24**(2): 286~ 290.
- [6] Youn J A, Elizabeth R, *et al.* Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by perfluorinated surfactant micelles [J]. Water Research, 2002, **36**: 300~ 308.
- [7] Gamerdonger A P, Achin R S, Traxler R W. Approximating the impact of sorption on biodegradation kinetics in soil-water systems [J]. Soil Science Society of America Journal, 1997, **61**: 1618~ 162.
- [8] Yang Y, Ratte D, Smets B F, *et al.* Mobilization of soil organic matter by complexing agents and implications for polycyclic aromatic hydrocarbon desorption[J]. Chemosphere, 2001, **43**: 1013~ 1021.
- [9] Ick T Y, Mriganka M G, *et al.* Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environment Science & Technology, 1996, **30**: 1589~ 1595.
- [10] Sobisch T, Heb H, Niebelschutz H, *et al.* Effect of additives on biodegradation of PAH in soils[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, **162**: 1~ 14.
- [11] Yeom I T, Mriganka M G. Mass transfers limitation in PAH-contaminated soil remediation [J]. Water Science and Technology, 1998, **37**(8): 111~ 118.