

表面活性剂对污染土壤中重金属Cu(Ⅱ)的洗脱试验研究

赵保卫, 吴咏琪, 马婵媛, 朱瑞佳

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070)

摘要:采用批平衡法比较研究了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、非离子表面活性剂辛基酚聚氧乙烯醚(TX100)及其混合物(SDBS-TX100)对土壤中铜的洗脱作用.重点研究了表面活性剂浓度、清洗时间、溶液 pH 值、水土比、无机盐等因素对洗脱作用的影响.结果表明,表面活性剂对Cu(Ⅱ)污染土壤的洗脱作用存在较大差异.当表面活性剂初始浓度相同时,单一SDBS较不同质量配比的混合SDBS-TX100和单一TX100洗脱效果好;6 000 mg·L⁻¹ SDBS对Cu(Ⅱ)的洗脱效率达到46.3%,分别是同浓度SDBS-TX100(3:1)、SDBS-TX100(1:1)、SDBS-TX100(1:3)和单一TX100洗脱效率的5.8、10.8、10.8和19.3倍;1:10水土比条件下,清洗时间为24 h时,各表面活性剂体系都达到最好清洗效果;溶液pH值对表面活性剂洗脱Cu(Ⅱ)有显著影响,随着溶液pH值升高,表面活性剂的洗脱能力逐渐下降,强酸性条件下(pH=1.50),洗脱率最高可达95%;水土比越小表面活性剂对土壤中Cu(Ⅱ)的洗脱效果越好;无机盐对表面活性剂的洗脱能力影响不大,但是过量Mg²⁺(浓度>500 mg·L⁻¹)会造成阴离子表面活性剂的沉淀损失.

关键词:表面活性剂;Cu(Ⅱ);洗脱作用;土壤修复

中图分类号:X131 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2009)10-3067-05

Washing Copper (Ⅱ)-contaminated Soil Using Surfactant Solutions

ZHAO Bao-wei, WU Yong-qi, MA Chan-yuan, ZHU Rui-jia

(School of Environmental and Municipal Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: The batch equilibrium washing of copper (Ⅱ) in the soil matrix by anionic surfactant, sodium dodecylbenzyl sulfonate (SDBS), nonionic surfactant, octylphenoxypolyethoxyethanol (TX100), and their mixture (SDBS-TX100), was studied and compared. The influences of surfactant concentrations, washing time, pH values of solutions, ratios of soil to water and inorganic salts on washing efficiency were investigated. It was shown that the washing efficiency differed with the kinds of surfactants. Given the initial surfactant concentrations, the washing of copper (Ⅱ) by single SDBS was greater than those by single TX100 and the mixed SDBS-TX100. The washing efficiency by 6 000 mg·L⁻¹ of SDBS was up to 46.3%, which was 5.8, 10.8, 10.8 and 19.3 times as those by SDBS-TX100(3:1), SDBS-TX100(1:1), SDBS-TX100(1:3) and single TX100 respectively. When the ratio of soil to water was 1 to 10 and washing time reached 24 h, the washing efficiency achieved the maximum. pH values of solutions had obvious effect on the washing of copper (Ⅱ). The washing efficiency of copper decreased sharply with the increase of pH. At the high acidity (pH=1.50), the washing efficiency of copper (Ⅱ) was up to 95%. The smaller the ratios of soil to water were, the higher the washing efficiencies would be. The existence of inorganic salts with the certain concentrations, such as Na⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺, could not influence the washing capacity of surfactants, but the excessive Mg²⁺ (more than 500 mg·L⁻¹) could result in the precipitation of SDBS. The results will make an implication for surfactant-enhanced remediation of soils contaminated with heavy metals.

Key words: surfactant; copper (Ⅱ); soil washing; soil remediation

进入土壤环境中的污染物主要包括重金属、有机污染物、放射性物质、过量的氮(N)、磷(P)以及病原菌等,它们对粮食安全和人类生存环境产生胁迫.这些污染物在环境中经常是由2种或多种污染物共同存在,从而产生复杂的生态环境效应.其中,重金属-有毒有机污染物所形成的复合污染已成为普遍的环境污染现象之一^[1~3].

近年来,螯合配位剂在土壤重金属污染化学淋洗修复、电动修复和植物修复等领域的研究中得到了广泛关注^[4~6],已成为土壤重金属污染修复的途径之一.但是,螯合配位剂对于土壤有机污染物的作

用甚微.由于表面活性剂增效修复技术(SER)效率高、周期短,已经成为最具潜力的有机污染土壤修复技术之一^[7,8].利用表面活性剂的增溶作用和增流作用对土壤有机污染进行修复的研究众多,其中主要有阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂和阴-非混合表面活性剂等^[9~11].但是,表面活性剂在淋洗有

收稿日期:2008-11-09;修订日期:2009-02-16

基金项目:国家自然科学基金项目(20577018);甘肃省中青年科技基金项目(3ZS042-B25-023);兰州交通大学“青蓝”人才工程项目

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

机污染物时与重金属的作用、表面活性剂应用于重金属洗脱时的效率等问题有待进一步研究.因此,本实验以Cu(Ⅱ)为重金属代表物,以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、辛基酚聚氧乙烯醚(TX100)为阴、非离子表面活性剂代表,研究了阴、非离子表面活性剂及其混合物对污染土壤中Cu(Ⅱ)的洗脱作用及影响因素,以期为重金属污染土壤的治理修复开拓新的思路,并为表面活性剂在土壤重金属污染修复中的应用提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

十二烷基苯磺酸钠(SDBS,分析纯,莱阳化工试验厂);辛基酚聚氧乙烯醚(TX100,分析纯,Acros Organics,USA);硝酸铜(分析纯,天津市光复精细化工研究所);二乙基二硫代氨基甲酸钠盐(铜试剂,分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司).受试表面活性剂的理化性质见表1.752型紫外分光光度计(上海光谱仪器有限公司);80-2离心沉淀机(上海荣泰生化工程有限公司);CHA-S气浴恒温振荡器(金坛市丹阳门石英玻璃厂).

表 1 表面活性剂的理化参数

Table 1 Physical and chemical parameters of surfactants			
表面活性剂	化学式	摩尔质量 /g·mol ⁻¹	临界胶束 浓度(25℃) /mg·L ⁻¹
SDBS	C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	348.48	963.2
TX100	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ (OCH ₂ CH ₂) _{9.5} OH	625	167.4

1.2 材料

土样采自甘肃兰州交通大学后山的表层土壤(0~20 cm),去除碎石、败叶等杂物,在空气中自然风干,用研钵捣碎、研细过60目筛,备用.经测土壤有机质含量为0.60%,pH值为8.14.将一定浓度的硝酸铜溶液倾倒在一定量土壤上,混匀置于通风橱中;待干后再用研钵捣碎,研细过60目筛混匀备用,污染土壤中Cu(Ⅱ)浓度为2217 mg·kg⁻¹.

1.3 试验方法

准确称取2 g Cu(Ⅱ)污染土壤,移入20 mL不同浓度的单一或不同质量配比混合表面活性剂溶液,在25℃下振荡24 h(120 r·min⁻¹)后取出样品及空白,3 000 r·min⁻¹转速下离心30 min.取5 mL上清液于50 mL比色管中,按顺序加入一定量的酒石酸钾钠、氢氧化铵溶液、淀粉溶液及二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液,再加去离子水至50 mL.以相应空白为

参比,在波长为440 nm处,用紫外分光光度计测定水相Cu²⁺浓度,求出Cu(Ⅱ)洗脱率.用盐酸和氢氧化钠调节溶液pH值,重复上述过程,并对应改变其它影响因素(时间、土水比、无机盐等),继续上述过程后,求出水相铜浓度.

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂浓度及配比的影响

图1显示在1:10土水比条件下,不同浓度的单一阴、非和混合表面活性剂分别对Cu(Ⅱ)污染土壤的清洗结果.可以看出,单一阴、非和不同配比的混合表面活性剂对污染土壤中Cu(Ⅱ)是有一定洗脱作用的,且单一阴离子表面活性剂SDBS对污染土壤中Cu(Ⅱ)的洗脱效果远远高于单一非离子表面活性剂和不同配比的混合表面活性剂.有研究表明^[12],表面活性剂对于重金属的洗脱作用基于3种机制:①离子交换;②沉淀溶解;③反电荷离子交换.当表面活性剂浓度低于CMC时(表面活性剂存在形式为单分子状态),表面活性剂对于重金属的洗脱作用以离子交换为主,而当表面活性剂浓度高于CMC时,洗脱机制则以反电荷离子交换或者沉淀溶解为主.表面活性剂胶束不能直接发生离子交换,即在CMC以上,离子交换容量则为常数.Mulligan等^[13]又从生物表面活性剂淋洗铜和锌污染沉积物的研究中得出,表面活性剂促进重金属的去除可能是通过吸附在沉积物上的表面活性剂与重金属的络合作用,进而使重金属从沉积物中进入水相,并与表面活性剂的胶束络合,表面活性剂将重金属同有机质的络合体洗脱去除.非离子表面活性剂不能发生电离,继而不能发生离子交换过程.

如图1所示,当单一阴离子表面活性剂SDBS浓度低于1 000 mg·L⁻¹时,水相Cu²⁺浓度特别低,并随着表面活性剂浓度的增大变化不大.但是当SDBS浓度>1 000 mg·L⁻¹时,水相Cu²⁺浓度随着表面活性剂浓度的增大而不断增大,这是由于反电荷离子交换作用增大了沉淀重金属的溶解度.当SDBS浓度为6 000 mg·L⁻¹时,水相Cu²⁺浓度达到最大值为103.3 mg·L⁻¹,洗脱率达46.3%,分别是同浓度SDBS-TX100(3:1)、SDBS-TX100(1:1)、SDBS-TX100(1:3)和单一TX100洗脱效率的5.8、10.8、10.8和19.3倍,即洗脱效率随着混合表面活性剂中阴离子表面活性剂SDBS所占分数增大而增大.这是由于随着SDBS所占分数增大,SDBS-TX100混合胶团所带电荷增多,反电荷离子交换作用增强,从而洗脱效

率增大.因此,单一 SDBS 的洗脱效果最好,单一 TX100 和混合 SDBS-TX100(1:3)的洗脱作用相对较差,而混合 SDBS-TX100(3:1)的洗脱效果较好.后续影响因素试验中表面活性剂浓度取 $5\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

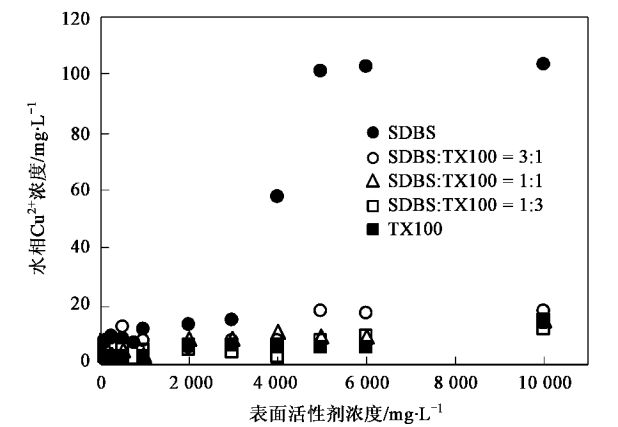


图1 不同浓度及配比的表面活性剂与水相中 Cu^{2+} 浓度的关系
Fig.1 Relationship between Cu^{2+} concentration in water phase and surfactants with different concentrations and ratios

2.2 清洗时间

试验了土水比为 1:10,浓度为 $5\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的单一表面活性剂(SDBS、TX100)和不同配比混合表面活性剂(SDBS-TX100)对污染土壤中Cu(Ⅱ)的洗脱效果.由图2可见,随着时间延长,水相中 Cu^{2+} 浓度增大,约4 h后水相 Cu^{2+} 浓度随时间增幅更快,且在振荡24 h后各体系水相中 Cu^{2+} 浓度基本达到饱和,此时清洗效果最好.由图2还可看出同一时间下,混合表面活性剂体系的洗脱效果明显低于单一阴离子表面活性剂SDBS,微高于非离子表面活性剂TX100,且质量配比为3:1的混合SDBS-TX100体系的洗脱效果较好.由此可见,当混合表面活性剂中阴离子表面活性剂质量分数越大时,对重金属的洗脱能

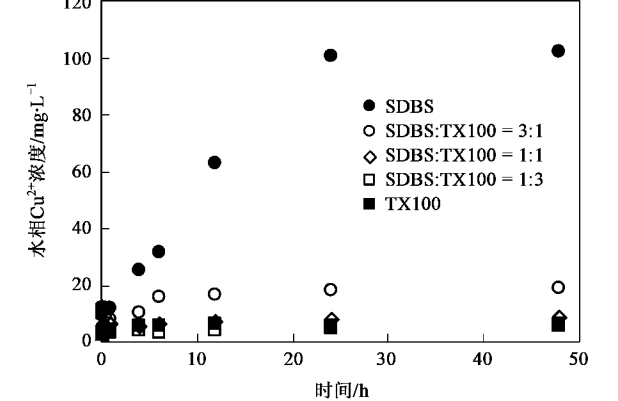


图2 水相中 Cu^{2+} 浓度与清洗时间的关系
Fig.2 Relationship between Cu^{2+} concentration in water phase and washing time

力越强.单一非离子表面活性剂 TX100 对污染土壤中 Cu 的洗脱能力差,其原因除了不能产生离子交换过程,另一个主要原因还在于其具有很大的吸附损失.非离子表面活性剂极易吸附于土壤表面,并通过分配作用大量进入土壤有机质中,从而导致水相中表面活性剂胶束大量减少,降低了非离子表面活性剂的洗脱能力^[14].

2.3 pH 值

图3为在不同pH条件下,土水比为1:10,表面活性剂浓度为 $5\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,振荡24 h时SDBS、TX100和不同质量配比的混合SDBS-TX100对污染土壤中Cu(Ⅱ)的洗脱作用.由图3可见,溶液pH值对表面活性剂洗脱重金属的影响显著,各体系的洗脱能力随着溶液pH值的升高而逐渐降低,且在酸性条件下对Cu(Ⅱ)的洗脱效果达到最好.Chen等^[15]用皂苷作为生物表面活性剂对Cu(Ⅱ)/Ni(Ⅱ)污染高岭土的洗脱研究中发现,溶液pH值之所以对表面活性剂洗脱重金属有重要影响,是因为其对 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 在土壤表面的吸附行为具有很大影响.当溶液pH值发生变化时,重金属的盐溶液会水解形成溶解度较低的金属氢氧化物.当pH值为2~5时,即在强酸性条件下,酸性水合氢离子与酸性重金属离子在碱性土壤表面就会形成强烈的吸附竞争,促进重金属离子的脱附;随着溶液pH值继续升高至6.5左右, $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 吸附过量,土-水界面的有效吸附也随之降低.而当周围环境为碱性,即pH值>7时,溶液中大量的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 极易在土-水界面形成氢氧化物沉淀,即 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,大大减少了重金属离子在土壤表面的吸附量.而土壤表面吸附的重金属离子越多,越易与表面活性剂胶束产生络合

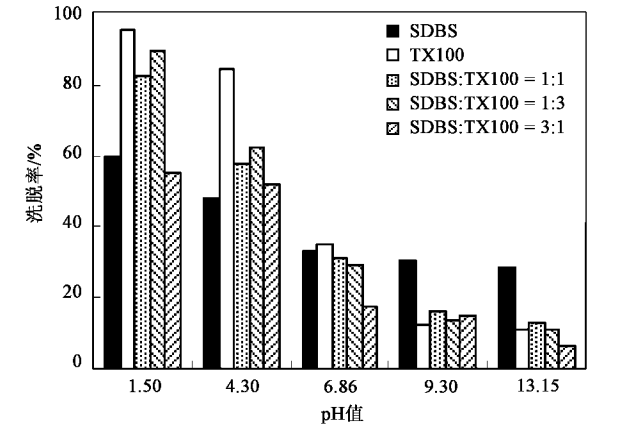


图3 溶液 pH 值与洗脱率的关系
Fig.3 Relationship between the washing efficiencies and values of solution pH

作用,洗脱作用越明显.通过以上分析可知,本研究受试黄土 pH = 8.14,在该酸度条件下,表面活性剂对污染Cu(Ⅱ)的洗脱主要是通过反电荷离子交换作用,而不是酸性水合氢离子的竞争吸附.因此,单一 SDBS 与单一 TX100 和混合 SDBS-TX100 的洗脱作用存在较大差异,如图 1 ~ 3 中 pH = 9.30 和 pH = 13.15 时的数据所示.当 pH 值 = 1.50 时,表面活性剂对污染土壤中 Cu²⁺ 洗脱率最高可达到 95%.由此可见,在酸性条件下,沉淀溶解可能是影响表面活性剂洗脱污染土壤中重金属Cu(Ⅱ)的主要机制.

2.4 土水比

以单一阴离子表面活性剂体系为代表,研究了不同土水比体系对污染土壤中Cu(Ⅱ)的洗脱效果的影响.图 4 显示了在振荡清洗时间为 24 h 时,不同土水比下 SDBS 对Cu(Ⅱ)洗脱率的对比关系.可以看出,表面活性剂在不同土水比体系下,随着表面活性剂浓度的增大,其对土壤中Cu(Ⅱ)的洗脱率呈明显的上升趋势,顺序为:土/水(1:20) > 土/水(1:10) > 土/水(1:5).由此可以看出,在相同质量的土壤中加入的表面活性剂溶液体积越多,其对土壤中Cu(Ⅱ)的洗脱效果越好.这是因为表面活性剂投加量增大,其液相体积也随之增大,从而增大了表面活性剂胶束对重金属离子的容纳空间,使污染物与表面活性剂能够得到充分接触,提高了洗脱率.相对地,土量过大,易形成絮凝沉淀,这样表面活性剂胶束很难通过土壤颗粒之间的孔隙而聚集.但是由

图 4 还可以看出,土水比(1:20)体系下,Cu(Ⅱ)洗脱率随着表面活性剂浓度的增大其升高程度较其它 2 个体系有所降低,这是因为土水比越小,表面活性剂吸附量越大所致.

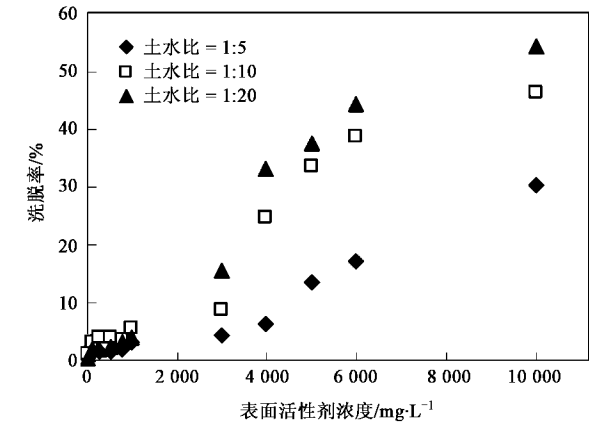


图 4 不同土水比下单一阴离子表面活性剂(SDBS)对土壤中 Cu(Ⅱ)的洗脱效率

Fig.4 Washing efficiencies of Cu (Ⅱ) by anionic surfactant SDBS at different ratios of water to soil

2.5 无机盐

以常见无机盐 NaCl、CaCl₂ 和 MgCl₂ 为代表,研究了当表面活性剂初始浓度为5 000 mg·L⁻¹时,无机盐离子对表面活性剂洗脱能力的影响.表 2 列出了 3 种无机盐的浓度与 SDBS、TX100 以及混合 SDBS - TX100 体系下水相 Cu²⁺ 浓度的关系.可以看出,无机盐离子 Na⁺、Ca²⁺ 对表面活性剂洗脱Cu(Ⅱ)污染土

表 2 无机盐浓度与水相中 Cu²⁺ 浓度的关系¹⁾

Table 2 Relationship between Cu²⁺ concentration in water phase and inorganic salt concentration

无机盐	无机盐初始浓度 /mg·L ⁻¹	水相 Cu ²⁺ 浓度/mg·L ⁻¹				
		SDBS	SDBS:TX100 = 3:1	SDBS:TX100 = 1:1	SDBS:TX100 = 1:3	TX100
NaCl	0	100	18.3	8.82	6.86	5.22
	50	104	11.1	6.21	3.27	5.11
	100	91.5	11.1	5.23	2.29	5.01
	500	89.5	10.5	5.88	2.94	4.99
	1 000	92.2	10.4	5.88	1.96	5.05
CaCl ₂	5	85.3	16.3	7.84	3.26	5.12
	10	88.9	16.0	6.54	2.61	4.97
	15	84.9	15.4	6.20	3.59	4.77
	20	83.6	14.0	5.55	2.29	5.03
MgCl ₂	20	102	8.20	10.8	2.28	4.99
	50	122	12.0	10.4	2.61	4.85
	100	111	10.8	53.9	2.29	4.79
	200	100	8.83	46.1	1.96	4.89
	500	54.0	2.21	24.7	1.63	5.03

1)由于配制溶液的过程中,无机盐浓度过高,CaCl₂ 和 MgCl₂ 溶液会和阴离子表面活性剂 SDBS 产生不同程度的白色沉淀,因此根据试验需要,CaCl₂ 和 MgCl₂ 溶液浓度相对 NaCl 溶液较低

壤的影响不大,但是 Mg^{2+} 浓度的逐渐增大对表面活性剂的洗脱能力稍有影响,低浓度时,水相 Cu^{2+} 浓度有所升高,但是升高程度不大,而当 Mg^{2+} 浓度 $> 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,水相 Cu^{2+} 浓度骤然降低,且在同一浓度下,混合配比中阴离子表面活性剂 SDBS 所占质量比越大,水相 Cu^{2+} 浓度降低程度也越大.这可能是因为 Mg^{2+} 与阴离子表面活性剂产生了沉淀作用所致^[16].由此可见,土壤中存在的常见无机盐离子对表面活性剂洗脱 Cu 污染土壤的影响较小,但是由于无机盐浓度过大会造成阴离子表面活性剂的沉淀损失.

3 结论

(1)单一 SDBS 对污染土壤中重金属 Cu(Ⅱ)的洗脱能力最强,单一 TX100 的洗脱能力最差,随着 SDBS 在混合 SDBS-TX100 中所占分数增大,混合 SDBS-TX100 的洗脱效率增大.

(2)水相中 Cu^{2+} 浓度在清洗 4 h 后随时间增幅较快,且在振荡 24 h 后清洗效果最好.

(3)溶液 pH 值对表面活性剂洗脱 Cu(Ⅱ)的影响比较显著,洗脱能力随着溶液 pH 值的升高而逐渐降低,且在酸性条件下洗脱效果达到最好.

(4)不同土水比体系下,表面活性剂对 Cu(Ⅱ)的洗脱能力大小顺序为土/水(1:20) > 土/水(1:10) > 土/水(1:5).

(5)一定浓度的无机盐离子对表面活性剂的洗脱能力影响不大.

参考文献:

- [1] 周启星. 土壤环境污染化学与化学修复研究最新进展[J]. 环境化学, 2006, **25**(3): 257-265.
- [2] 沈国清, 陆贻通, 洪静波, 等. 菲和镉复合污染对土壤微生物的生态毒理效[J]. 环境化学, 2005, **24**(6): 662-665.
- [3] 杨春璐, 孙铁珩, 和文祥. 汞和两种农药复合污染对土壤转

化酶活性的影响[J]. 中国环境科学, 2006, **26**(4): 486-490.

- [4] 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.
- [5] Finzgar N, Lestan D. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA [J]. Chemosphere, 2007, **66**(5): 824-832.
- [6] Amrate S, Akretche D E, Innocent C, *et al.* Removal of Pb from a calcareous soil during EDTA-enhanced electrokinetic extraction [J]. Science of the Total Environment, 2005, **349**(1/3): 56-66.
- [7] West C C, Harwell J H. Surfactant and subsurface remediation [J]. Environ Sci Technol, 1992, **26**: 2324-2330.
- [8] Harwell J H, Sabatini D A, Knox R C. Surfactants for ground water remediation [J]. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, **151**: 255-268.
- [9] Zhou W, Zhu L. Enhanced desorption of phenanthrene from contaminated soil using anionic/nonionic mixed surfactants [J]. Environ Pollut, 2007, **147**: 350-357.
- [10] Yu H, Zhu L, Zhou W. Enhanced desorption and biodegradation of phenanthrene in soil-water systems with the presence of anionic/nonionic mixed surfactants [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **142**: 354-361.
- [11] Zhao B, Zhu L, Yang K. Solubilization of DNAPLs by mixed surfactant: Reduction in partitioning losses of nonionic surfactant [J]. Chemosphere, 2006, **62**: 772-779.
- [12] Chang S, Wang K, Kuo C, *et al.* Remediation of metal-contaminated soil by an integrated soil washing-electrolysis process [J]. Soil and Sediment Contamination, 2005, **14**(6): 559-569.
- [13] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, **85**(1-2): 111-125.
- [14] Yang K, Zhu L, Zhao B. Minimizing losses of nonionic and anionic surfactants to a montmorillonite saturated with calcium using their mixtures [J]. J Colloid Inter Sci, 2005, **291**: 59-66.
- [15] Chen W, Hsiao L, Chen K K. Metal desorption from copper (Ⅱ) / nickel (Ⅱ)-spiked kaolin as a soil component using plant-derived saponin biosurfactant [J]. Process Biochemistry, 2008, **43**(5): 488-498.
- [16] 蒋兵, 赵保卫, 赵兰萍, 等. 阴-非混合表面活性剂对菲和蔡的增溶作用[J]. 兰州交通大学学报, 2007, **26**(1): 153-157.