

皂角苷增强洗脱复合污染土壤中多环芳烃和重金属的作用及机理

陈洁¹, 杨娟娟², 周文军^{2,3}

(1.浙江省德清县环境监测站, 浙江 德清 313200; 2.浙江大学环境科学系, 杭州 310028; 3.浙江省有机污染过程与控制重点实验室, 杭州 310028)

摘要 通过增溶实验和土壤洗脱实验, 研究了一种生物表面活性剂——皂角苷(saponin)对多环芳烃-重金属复合污染土壤的洗脱作用及机理。结果表明, 皂角苷对菲、芘等多环芳烃有极强的增溶作用, 当皂角苷浓度为 0.04% 时, 菲、芘在液相中的表观溶解度分别增大了约 22 倍和 128 倍, 因而皂角苷能显著增强多环芳烃污染土壤中菲、芘的洗脱, 洗脱效率最大分别可达 84.1% 和 81.4%, 增大了约 2 倍和 17 倍。皂角苷可与重金属离子形成水溶性的络合物, 从而增强洗脱重金属污染土壤中的 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} , 在皂角苷浓度为 0.4% 时 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的洗脱效率分别可达 93.0% 和 79.4%, 增大了约 75 倍和 8 倍。皂角苷可同时洗脱多环芳烃-重金属复合污染土壤中的菲、芘和 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} , 洗脱效率分别达 87.6%、83.5% 和 92.3%、78.6%, 重金属的存在略增大了皂角苷对菲、芘等多环芳烃的洗脱效率, 但多环芳烃对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的洗脱效率没有明显影响。皂角苷可同时增强洗脱复合污染土壤中的多环芳烃和重金属, 从而为多环芳烃-重金属复合污染土壤的修复奠定基础。

关键词 生物表面活性剂; 皂角苷; 多环芳烃; 重金属; 复合污染土壤; 增强洗脱

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2010)12-2325-05

Simultaneous Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Heavy Metal from Co-Contaminated Soils by Saponin, a Plant-Derived Biosurfactant

CHEN Jie¹, YANG Juan-juan², ZHOU Wen-jun^{2,3}

(1. Deqing Environmental Monitoring Station of Zhejiang Province, Deqing 313200, China; 2. Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China; 3. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Organic Pollution Process and Control, Hangzhou 310028, China)

Abstract Biosurfactants have great advantages in the remediation of organic contaminated soils as their environmental friendly nature. The performance of saponin, a plant-derived biosurfactant, for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metal from co-contaminated soils were studied. The results indicated that saponin can greatly enhance the solubilization of phenanthrene and pyrene in solution by the partition of them into saponin micelle and then the removal of phenanthrene and pyrene from PAHs-contaminated soil. The maximum removal rates of 84.1% and 81.4% were obtained for phenanthrene and pyrene from PAHs-contaminated soil, respectively. Saponin could form complex compound with heavy metals by the external carboxyl groups, which greatly enhanced the removal of zinc and cadmium from heavy metal contaminated soil and the removal rates of 93.0% and 79.6% were obtained for zinc and cadmium with a saponin concentration of 0.4%, respectively. For the co-contaminated soil with PAHs and heavy metals, 87.6% of phenanthrene, 83.5% of pyrene, 92.3% of zinc and 78.6% of cadmium were simultaneously removed by saponin at a concentration of 0.4%. The removal rates of zinc and cadmium from co-contaminated soil did not show obvious difference with the presence of PAHs, but the addition of heavy metals slightly enhanced the removal of phenanthrene and pyrene from the co-contaminated soil. Thus, saponin had the potential capability to simultaneously remove PAHs and heavy metal from the co-contaminated soils.

Keywords biosurfactant; saponin; PAHs; heavy metals; co-contaminated soils; enhanced removal

收稿日期 2010-07-14

基金项目 国家自然科学基金(20891111, 40771182) 浙江省自然科学基金(Y5080164)

作者简介 陈洁(1970—), 女, 浙江德清人, 工程师, 主要从事环境化学研究。

通讯作者 周文军 E-mail: wenjunzhou@zju.edu.cn

随着工农业生产的发展,土壤污染日益严重,污染土壤修复已引起各国政府和学者的广泛关注,并逐渐成为环境研究领域的热点问题之一。土壤中多种类型污染物往往同时存在,复合污染是目前土壤污染的普遍现象^[1-2]。多环芳烃和重金属是环境中具有代表性的两类典型污染物,经常被发现共存于污染土壤中,是复合污染土壤的一种典型代表。目前的污染土壤修复研究多针对多环芳烃或重金属等某一类污染物,而同时修复多环芳烃和重金属复合污染土壤的研究报道相对较少^[2-3]。

化学强化修复技术是目前污染土壤修复中最具应用潜力的修复技术之一^[4-6],它是通过向土壤中加入化学修复剂以洗脱土壤中的污染物、促进其植物修复/微生物降解。对于多环芳烃-重金属复合污染土壤,选择适当的化学修复剂以同时洗脱复合污染土壤中的多环芳烃和重金属是实现其化学强化修复的前提。

生物表面活性剂由于对环境友好、无二次污染、易降解等优点,近年来在污染土壤的化学强化修复研究中得到广泛关注^[7]。同时,生物表面活性剂通常具有羟基、羧基等特征基团以及表面活性,不仅可络合重金属^[8-10],还能增溶多环芳烃等有机污染物^[11-12],因而生物表面活性剂具有同时洗脱复合污染土壤中多环芳烃和重金属的能力。然而,相关的研究报道较少,限制了生物表面活性剂在复合污染土壤化学强化修复技术中的应用。

皂角苷是一类广泛存在于植物(如皂荚树、无患子等)中的生物表面活性剂^[13-14],易从植物中提取和分离。本文以菲、芘和锌、镉分别为多环芳烃和重金属的代表,研究了皂角苷对复合污染土壤中多环芳烃和重金属的洗脱作用及机理,以期生物表面活性剂应用于多环芳烃-重金属复合污染土壤的化学强化修复技术提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试剂

皂角苷(纯度 10%)购自 Sigma Chemical Co.;菲、芘购自 Acros Organics,纯度>98%;甲醇为色谱纯(Fisher Scientific);硝酸锌、硝酸镉均为分析纯,购自国药化学试剂集团。

1.2 仪器

Agilent 1100 高效液相色谱仪(紫外检测器);原子吸收光谱仪(AAnalyst 700);THZ-C 台式恒温振荡

器;Heracus 台式高速恒温离心机等。

1.3 土壤样品的采集与制备

实验用洁净土壤为潮土,采自浙江杭州(采样深度 10~20 cm),去除碎石、败叶等杂物,在空气中自然风干后捣碎研磨、过 1 mm 筛备用。经测定土壤中有机质含量为 1.05%,颗粒组成为 3.9% 砂粒、71.5% 粉粒和 24.6% 粘粒。土壤中未检出菲、芘、锌、镉等污染物。

污染土壤制备:将一定质量的菲、芘溶解于一定体积的丙酮中,逐步加入到土壤中并不断搅拌均匀,让丙酮自然挥发至干以制得多环芳烃污染土壤。装入棕色瓶中置于阴凉避光处老化一周后备用。污染土壤中菲、芘的含量经测定分别为 $74.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $53.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。称取一定质量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶于水,添加到土壤样品中,充分搅拌混匀,自然风干制得重金属污染土壤。污染土壤中锌和镉的总含量分别为 $65.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $56.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。将一定质量的菲、芘溶于丙酮中,加入到制备好的重金属污染土壤中,搅拌均匀,自然挥发至干制得多环芳烃-重金属复合污染土壤,装入棕色瓶中置于阴凉避光处老化一周后备用。复合污染土壤中菲、芘、锌、镉的总含量经测定分别为 64.6 、 50.6 、 65.0 、 $56.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

1.4 实验方法

1.4.1 皂角苷增溶实验

在 25 mL 离心管中加入 20 mL 不同浓度(0.002%~0.048%)的皂角苷溶液以及稍大于溶解量的固体菲和芘,加盖密封后置于恒温振荡器中,在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下振荡 24 h;平衡后 20°C 下离心($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)分离 30 min,准确移取 2 mL 上清液至 10 mL 比色管中,加入 7 mL 甲醇,以水稀释至刻度,以高效液相色谱仪测定上清液中菲、芘的浓度,色谱柱为 Agilent XDB-C8 柱($4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$),流动相为甲醇/水混合液(80% V/V),流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,菲、芘的测定波长分别为 250 nm 和 334 nm。

1.4.2 皂角苷对污染土壤的洗脱

在 25 mL 离心管中加入 1.0 g 污染土壤样品及 20 mL 不同浓度(0.005%~0.4%)的表面活性剂溶液,加盖密封后置于恒温振荡器中,在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下恒温振荡 24 h。平衡后 25°C 下离心($4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)分离 30 min,准确移取 2 mL 上清液,以高效液相色谱仪测定上清液中菲、芘的浓度、以原子吸收光谱仪测定上清液中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的浓度,计算皂角苷对污染土壤的洗脱效率。每个实验重复两次,取平均值计算、绘图。

2 结果与分析

2.1 皂角苷对多环芳烃的增溶作用

表面活性剂对有机化合物的增溶作用主要是通过溶质在表面活性剂胶束中的分配而增大其在液相中的溶解度,通常用 S_w^*/S_w (溶质在表面活性剂溶液中的表观溶解度)与 S_w (溶质在纯水中的溶解度)的比值来衡量表面活性剂对溶质的增溶程度。由图 1 可以看出,菲、芘在皂角苷溶液中的 S_w^*/S_w 值均大于 1,且随皂角苷浓度的增大而增大,表明皂角苷对菲、芘有显著的增溶作用。此外,当皂角苷浓度大于其临界胶束浓度(CMC)时(约 0.005%) ,菲、芘在皂角苷溶液中的 S_w^*/S_w 值随皂角苷浓度增大而呈线性地增长,符合表面活性剂胶束增溶原理^[15]。

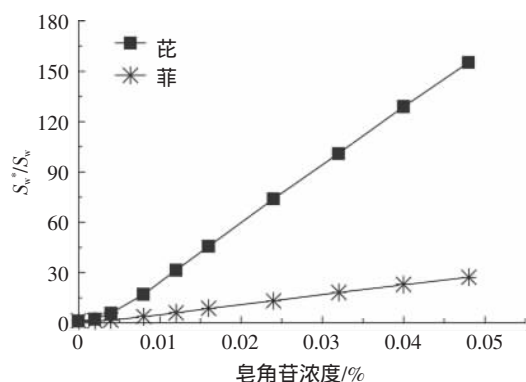


图 1 皂角苷对菲、芘的增溶作用

Figure 1 Enhanced solubilization of saponin for phenanthrene and pyrene

2.2 皂角苷对多环芳烃污染土壤中菲、芘的洗脱作用

菲、芘的水溶解度较低(分别约为 $1.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),水对多环芳烃污染土壤中菲、芘的洗脱效率约为 28.6%和 4.5%。皂角苷溶液对多环芳烃污染土壤中菲、芘的洗脱作用如图 2 所示。随着皂角苷浓度的增加,菲、芘的洗脱效率先迅速增大,然后逐渐增大而达到一稳定值。当皂角苷浓度为 0.4%时,皂角苷对多环芳烃污染土壤中菲、芘的洗脱效率分别为 84.1%及 81.4%,与水相比分别增大了约 2 倍和 17 倍。证实皂角苷能显著增强多环芳烃污染土壤中菲和芘的洗脱。

2.3 皂角苷对重金属污染土壤中锌、镉的洗脱作用

水对重金属污染土壤中锌、镉的洗脱效率极低,分别仅为约 1.2%和 8.7%。皂角苷对重金属污染土壤中锌、镉的洗脱效率如图 3 所示。随着皂角苷浓度的增大,锌、镉的洗脱效率迅速的增大。当皂角苷浓度为

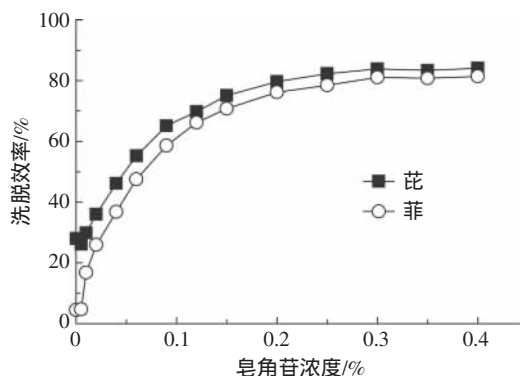


图 2 皂角苷对多环芳烃污染土壤中菲、芘的洗脱效率

Figure 2 The removal rates of phenanthrene and pyrene from PAHs-contaminated soil by saponin

0.4%时,污染土壤中锌、镉的洗脱效率分别为 93.0%和 79.4%,与水相比分别增大了约 75 倍和 8 倍,可见皂角苷也极大地增强了重金属污染土壤中锌、镉的洗脱。

2.4 皂角苷对复合污染土壤中多环芳烃和重金属的洗脱作用

利用批量实验法研究了皂角苷对复合污染土壤中多环芳烃和重金属的洗脱作用。由图 4 可以看出,复合污染土壤中的菲、芘等多环芳烃以及 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属的洗脱效率均随皂角苷浓度的增大而增大,当皂角苷浓度为 0.4%时,菲、芘的洗脱效率分别为 87.6%和 83.5%, Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的洗脱效率分别为 92.3%和 78.6%,皂角苷可同时洗脱复合污染土壤中的多环芳烃和重金属。

比较图 4 与图 2、图 3 可以看出,多环芳烃-重金属复合污染土壤中各污染物的洗脱效率随皂角苷浓度变化的趋势与多环芳烃、重金属污染土壤基本一

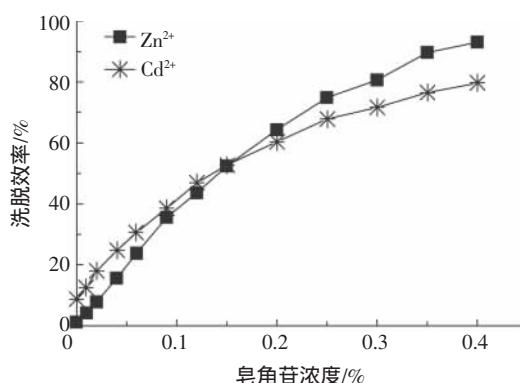


图 3 皂角苷对重金属污染土壤中 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 的洗脱效率

Figure 3 The removal rates of Zn^{2+} and Cd^{2+} from heavy metals contaminated soil by saponin

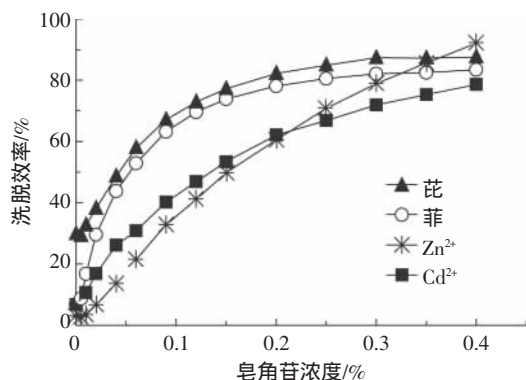


图 4 皂角苷对复合污染土壤中多环芳烃和重金属的洗脱效率

Figure 4 Simultaneous removals of PAHs and heavy metals from co-contaminated soils by saponin

致。与多环芳烃污染土壤相比,复合污染土壤中菲、芘的洗脱效率略有增大(当皂角苷浓度为 0.4% 时,分别增大约 3.5% 和 2.1%)。与重金属污染土壤相比,复合污染土壤中 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的洗脱效率没有明显不同。

3 讨论

皂角苷是存在于植物界的以多环式化合物为配基的配糖体的总称,由皂苷元和糖、糖醛酸或其他有机酸组成,已被广泛地用于医药、食品及化学工业,是一类环境友好的天然表面活性剂。

图 1 的结果表明,皂角苷极大地增强了菲、芘在液相中的溶解。如皂角苷浓度为 0.04% 时,菲、芘在液相中的溶解度分别增大了约 22 倍和 128 倍,皂角苷对较难溶的芘的增溶作用更强。这是由于皂角苷在溶液中形成胶束,菲、芘分配到皂角苷胶束中而增大其在液相中的溶解度。

在多环芳烃污染土壤中,菲、芘主要是通过分配作用进入土壤有机质而被土壤吸附,且分配/吸附作用随化合物疏水性的增大而增大^[16-17]。菲、芘的疏水性较强,易被土壤吸附,水对污染土壤中菲、芘的洗脱作用较弱。皂角苷的加入,一方面降低了多环芳烃与土壤界面间的表面张力,促进菲、芘从土壤颗粒表面向液相中的迁移;同时皂角苷的增溶作用降低了菲、芘在土壤有机质中的分配及土壤的吸附作用,从而增强了对多环芳烃污染土壤中菲、芘的洗脱。对比菲、芘的洗脱效率可以发现,皂角苷对菲的洗脱效率略高于芘,这是由于菲在水及皂角苷溶液中的溶解度高于芘。然而皂角苷对芘洗脱效率的增大程度远高于菲(皂角苷浓度为 0.4% 时,菲、芘的洗脱效率分别增大了约 2 倍和 17 倍),这主要是由于芘的疏水性大于

菲,其在土壤中的吸附更强,而皂角苷对芘的增溶作用也更强。皂角苷更有利于增强土壤中较难溶多环芳烃的洗脱效率。

生物表面活性剂在重金属污染土壤修复中的应用已受到广泛关注^[10]。本文用皂角苷为三萜系皂角苷,产生于 *Quillaja* 树皮,其分子中的亲水基团主要是糖类、葡萄糖醛酸等,含有羟基、羧基、酯基等官能团^[13-14]。Hong 等^[18]的研究发现,*Quillaja* 皂角苷在水溶液中会与 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 等重金属离子形成络合物,并证实这些络合物是皂角苷分子的羧基与重金属离子形成的。因而,皂角苷通过与重金属离子形成可溶性的络合物,增强了重金属离子的迁移,从而增强了污染土壤中重金属的洗脱效率^[9]。

皂角苷是一类非离子型表面活性剂,分子中含有烃类等疏水基团和糖、糖醛酸等亲水基团,在一定条件下(浓度大于 CMC)聚集而形成皂角苷胶束,疏水基团聚集在胶束内核,亲水基团排列于胶束外部。同其他表面活性剂一样,多环芳烃等疏水性有机化合物可通过分配作用进入皂角苷胶束内核而增强其在液相中的溶解度,然而不同的是,皂角苷胶束外部亲水基团中的羧基等官能团可同时与重金属形成水溶性的络合物。皂角苷在溶液中形成胶束后,皂角苷胶束内部可增溶多环芳烃,胶束外部的羧基可同时络合重金属。因此,皂角苷不仅可通过增溶作用洗脱污染土壤中的芘,也可通过络合作用洗脱污染土壤中的重金属离子,从而同时增强洗脱复合污染土壤中的多环芳烃和重金属。

4 结论

(1) 皂角苷对菲、芘等多环芳烃有显著的增溶作用,极大地增强了菲、芘在液相中的溶解,从而可显著增强多环芳烃污染土壤中菲和芘的洗脱效率,且更有利于增强土壤中较难溶多环芳烃的洗脱效率。

(2) 皂角苷分子中的羧基可与 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 等重金属形成络合物,从而增强重金属污染土壤中 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的洗脱效率。

(3) 皂角苷胶束内部可增溶多环芳烃,胶束外部的羧基可络合重金属,因而皂角苷可同时增强洗脱复合污染土壤中的多环芳烃和重金属。

参考文献:

- [1] 周东美,王慎强,陈怀满. 土壤中有有机污染物-重金属复合污染的交互作用[J]. 土壤与环境, 2000, 9(2): 143-145.

- ZHOU Dong-mei, WANG Shen-qiang, CHEN Huai-man. Interaction of organic pollutants and heavy metal in soil[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 2000, 9(2) :143-145.
- [2] 王晓蓉, 郭红岩, 林仁漳, 等. 污染土壤修复中应关注的几个问题[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25 :277-280.
- WANG Xiao-rong, GUO Hong-yan, LIN Ren-zhang, et al. Issues in need of consideration for remediation of contaminated soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25 :277-280.
- [3] Santanu Paria. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 138 :24-58.
- [4] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil :A review[J]. *Engineering Geology*, 2001, 60 :371-380.
- [5] 朱利中. 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复[J]. 环境科学进展, 1999, 7 :65-71.
- ZHU Li-zhong. Remediation of organic contaminated soil and ground-water[J]. *Advances in Environmental Science*, 1999, 7 :65-71.
- [6] Zhou Wen-jun, Zhu Li-zhong. Enhanced soil flushing of phenanthrene by anionic-nonionic mixed surfactant[J]. *Water Research*, 2008, 42 :101-108.
- [7] Mulligan C N. Environmental applications for biosurfactants[J]. *Environ Pollut*, 2005, 133 :183-198.
- [8] Herman D C, Artiola J F, Miller R M. Removal of cadmium, lead, and zinc from soil by a rhamnolipid biosurfactant[J]. *Environ Sci Technol*, 1995, 29 :2280-2285.
- [9] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F, et al. Metal removal from contaminated soil and sediments by the biosurfactant surfactin[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33 :3812-3820.
- [10] 孟佑婷, 袁兴中, 曾光明, 等. 生物表面活性剂修复重金属污染研究进展[J]. 生态学杂志, 2005, 24(6) :677-680.
- MENG You-ting, YUAN Xing-zhong, ZENG Guang-ming, et al. Advances in research on remediation of heavy metal contamination by biosurfactants[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2005, 24(6) :677-680.
- [11] Noordman W H, Ji W, Brusseau M L, et al. Effects of rhamnolipid biosurfactants on removal of phenanthrene from soil [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32 :1806-1812.
- [12] Mata-Sandoval J C, Karns J, Torrents A. Influence of rhamnolipids and Triton x-100 on the desorption of pesticides from soils [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, 36 :4669-4675.
- [13] Shuman Mitra, Stephanie R Dungan. Micellar properties of quillaja saponin. Effects of temperature, salt, and pH on solution properties[J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45 :1587-1595.
- [14] Hong K J, Shuzo Tokunaga, Toshio Kajiuuchi. Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2002, 49 :379-387.
- [15] Edwards D A, Luithy R G, Liu Z. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions[J]. *Environ Sci Technol*, 1991, 25, 127-133.
- [16] Chiou C T, Peters L J, Freed V H. A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds[J]. *Science*, 1979, 206, 831-839.
- [17] Zhou Wen-jun, Zhu Li-zhong. Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system[J]. *Environ Pollut*, 2007, 147 :66-73.
- [18] Hong K J, Choi Y K, Tokunaga S, et al. Removal of cadmium and lead from soil using aescin as a biosurfactant[J]. *J Surf Deterg*, 1998, 1(2) :247-250.