

# 阴/非表面活性剂对菲污染砂土柱淋洗研究

赵保卫,车海丽,王海峰,王鹏,张春玲,徐瑾

(兰州交通大学环境与市政工程学院,甘肃 兰州 730070)

**摘要** 采用玻璃土柱法比较研究了 1 000、2 000、3 000 和 4 000 mg·L<sup>-1</sup> 的阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、非离子表面活性剂聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯(Tween 80)及不同质量配比的混合表面活性剂(SDBS-Tween 80)(S:T=1:1、1:2 和 1:4)对砂土中菲的柱淋洗。结果表明 SDBS 对菲的淋洗曲线总体上呈现先上升到峰值而后下降的变化规律,且呈锯齿形波动,而 Tween 80 与 SDBS-Tween 80 对菲的淋洗曲线具有相似的规律,即淋出液中菲浓度随表面活性剂淋洗液孔隙体积数增大呈现急剧增大、达到峰值后逐渐降低的趋势。淋洗结束时(菲流出浓度接近于 0 时)不同浓度的 Tween 80 和 SDBS-Tween 80 对菲的总去除率均可达 90.5%以上,而 4 000 mg·L<sup>-1</sup> 的 SDBS 对菲的总去除率则仅为 76.4%。此外,随着 Tween 80 或 SDBS-Tween 80 浓度增大,菲浓度峰值增大,开始有菲淋出时,菲浓度峰值以及菲流出浓度接近于 0 时对应的孔隙体积数均减小。菲浓度峰值与表面活性剂浓度呈正相关,累积孔隙体积数与表面活性剂浓度呈负相关。在淋出液累计孔隙体积数相同时,同种表面活性剂对菲的去除率与表面活性剂浓度呈正相关。

**关键词** 表面活性剂;柱淋洗;菲;土壤修复

中图分类号 X53 文献标志码 A 文章编号 1672-2043(2010)03-0458-07

## Column Leaching of Phenanthrene in Sandy Soil by Anionic and Nonionic Surfactants

ZHAO Bao-wei, CHE Hai-li, WANG Hai-feng, WANG Peng, ZHANG Chun-ling, XU Jin

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

**Abstract** Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) contamination in soil media has received increasing attention. To resolve such problems, effective remediation methods are urgently required. In this paper, laboratory column experiments were conducted to investigate performance of leaching phenanthrene in sandy soil by an anionic surfactant, sodium dodecylbenzyl sulfonate(SDBS), a nonionic surfactant Tween 80 and the mixed surfactants(SDBS-Tween 80) with 1 000, 2 000, 3 000 and 4 000 mg·L<sup>-1</sup> of surfactant concentrations and 1:1, 1:2 and 1:4 mass ratios of SDBS to Tween 80, which aims to provide reference for surfactant-leaching remediation technology. It was shown that the elution curves by SDBS were sawtooth shape with phenanthrene concentration going up and down at large, while those by Tween 80 and SDBS-Tween 80 were regular ones in which the phenanthrene concentrations in elutant increase, achieve maximum and then decrease with the porous volume numbers of eluting solutions. After leaching finished, the total removal efficiencies by Tween 80 and SDBS-Tween 80 were more than 90.5% while that by SDBS at 4 000 mg·L<sup>-1</sup> was only 76.4%. Moreover, the maximum phenanthrene concentrations increased and the porous volume numbers corresponding to the initial phenanthrene eluting, maximum phenanthrene concentration and final phenanthrene eluting decreased with Tween 80 or SDBS-Tween 80 concentration increasing. The maximum phenanthrene concentrations and the total porous volume numbers were positively and negatively related to surfactant concentrations, respectively. Given a surfactant and a porous volume number, the removal efficiencies of phenanthrene were positively related to surfactant concentrations.

**Keywords** surfactant; column leaching; phenanthrene; soil remediation

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons PAHs)具有“三致”效应,其蒸汽压小,辛醇-水分配系数高,

很难通过生物降解去除。因此,PAHs 成为污染土壤修复的难点和重点。当前最具潜力的土壤有机污染修复技术是表面活性剂增效修复技术(Surfactant Enhanced Remediation, SER),它是基于表面活性剂对有机污染物(如 PAHs)的增溶或增流作用,一是将有机污染物从土壤中解吸出来,二是改善难降解有机物的生物可利用性,以达到修复污染土壤的目的<sup>[1-2]</sup>。在临界胶束

收稿日期 2009-08-10

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

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

浓度(Critical Micelle Concentration, CMC)以上,表面活性剂可通过将 PAHs 分配进表面活性剂胶束的疏水端,从而增加 PAHs 的表观溶解度,增强 PAHs 的解吸和淋洗,提高 PAHs 在生物修复和植物修复中的生物可利用性<sup>[3]</sup>。

目前,国内 SER 技术的研究主要还处于实验室阶段。一些研究表明,表面活性剂可促进采油区土壤装填土柱中 PAHs 的迁移渗透,PAHs 的迁移渗透性与其辛醇/水分配系数之间具有显著负相关性,且 PAHs 的淋溶均有滞后现象<sup>[4-5]</sup>。国外已有对 SER 原位或异位淋洗现场污染土壤实际应用方面的研究。对于原位淋洗,表面活性剂水溶液的流动问题是多相流研究的重点,它是否会迁移到原先相对干净的区域而引起人为污染也是研究者所关心的问题<sup>[6]</sup>。有结果表明,如果不采取合理的引流措施,原位淋洗的淋洗液易下渗造成和增大地下水污染<sup>[7]</sup>,而异位淋洗不存在这样的问题。因此,表面活性剂淋洗已成为异位修复污染土壤较有前景的技术之一。目前,多采用单一表面活性剂溶液冲洗污染土壤<sup>[8-9]</sup>。有研究发现阴/非混合表面活性剂能降低阴离子表面活性剂 Krafft 点,提高抗硬水能力,减少沉淀损失,降低非离子表面活性剂在粘土矿物上的吸附损失<sup>[10]</sup>,有望达到比单一表面活性剂更好的增溶洗脱效果。但是,在实际应用中表面活性剂的浓度及种类均有可能影响其去除土壤中 PAHs 的效果,而土柱方法能够比较真实地模拟实际环境中化学物质的淋溶情况<sup>[11]</sup>。因此,本试验以菲(Phenanthrene)为 PAHs 代表物,非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂以聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯(Tween 80)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为例,比较研究了阴/非表面活性剂对污染砂土中菲的柱淋洗,力图为表面活性剂在土壤修复中的应用提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和仪器

菲( $C_{14}H_{10}$ ,分析纯,Aldrich Chemical Co. Japan);聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯(Tween 80,分析纯,Acros Organics,USA);十二烷基苯磺酸钠(SDBS,分析纯,Tokyo Chemical Industry Co. Ltd. Japan);石油醚(分析纯,天津化学试剂有限公司);丙酮(分析纯 AR,天津市巴斯夫化工有限公司)。主要试剂理化性质见表 1。752 型紫外分光光度计(上海光谱仪器有限公司)。

### 1.2 材料

砂土土样取自甘肃武威,室内自然风干,去除碎

表 1 主要试剂的理化参数

Table 1 Physical and chemical parameters of reagents

试剂	化学式	摩尔质量/ $g \cdot mol^{-1}$	临界胶束浓度 CMC (25 °C)/ $mg \cdot L^{-1}$
Tween 80	$C_{17}H_{35}COOS_6(OCH_2CH_2)_{20}OH$	1 309	73.76
SDBS	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	348.48	963.2
菲	$C_{14}H_{10}$	178.17	—

注  $S_6$  为山梨醇环- $C_6H_{11}O_4$

石、败叶等杂物,备用。测得砂土中有机碳质量分数为 0.12%,pH 值(水土质量比=2.5:1)为 7.28。将溶解有菲的石油醚溶液倾倒在一定量砂土上,混匀置于通风橱中,待石油醚挥发至干后混匀备用。砂土土样中菲的浓度为  $100 mg \cdot kg^{-1}$ 。

### 1.3 淋洗试验

试验装置及流程同文献[12],即淋洗液贮于高位下口瓶内,经流速调节阀进入土柱(玻璃柱,直径 5 cm,长 37 cm,柱体有效高度约为 27 cm,土柱具备带有调节阀的磨口柱塞),然后经柱下端口流出,以锥形瓶接收淋洗液。填装土柱时,在玻璃柱底部垫上约 1 g 的玻璃纤维,称取 400 g 污染土样,分若干次填入土柱内,将土样捣实,土样填实完毕后,均匀铺一层小石子,塞紧柱塞。铺垫玻璃纤维和石子的作用是均匀分配水量到土层表面,保证土柱及时排水,并防止淋洗过程中土粒流出。装柱后,称取土柱重量,用去离子水饱和后,再称其重量,由两者重量之差计算出土柱的孔隙体积约为 100 mL。

分别按一定比例准确称取不同质量的 SDBS 和 Tween 80 若干克,置于同一容量瓶中,加入去离子水定容至刻度,即可配制得总浓度为 1 000、2 000、3 000 和 4 000  $mg \cdot L^{-1}$  的单一或混合表面活性剂溶液,其中混合表面活性剂溶液的配比(S:T)分别为 1:1、1:2 和 1:4。转移至高位下口瓶中(表面活性剂溶液中加入 0.01%的  $NaN_3$  作为生物抑制剂)。先用去离子水饱和土柱,土柱饱和后,选用浓度为 1 000~4 000  $mg \cdot L^{-1}$  的表面活性剂溶液持续淋洗,淋洗液取样间隔为 0.5 倍的孔隙体积。

### 1.4 测试方法

淋洗液中菲浓度采用石油醚萃取-紫外分光光度法测定。取 50 mL Tween 80 洗脱液,用 20 mL 石油醚萃取 1 次,静置分层,去除下层水液。用 50 mL 去离子水洗涤,静置,分出下层水液,重复洗涤操作 2 次。在水-菲-Tween 80 体系中,用石油醚萃取时会出现乳化现象,测定时需去除乳化干扰。因此,加入约 0.1 g

的单宁酸振摇破乳并生成絮状沉淀<sup>[13]</sup>,消除乳化干扰,静置30 min,取上层清液,以石油醚为参比,在波长为248 nm处,用紫外分光光度法测定菲。对于SDBS洗脱液,加入10 mL体积分数为50%的硫酸起破乳作用,加入几滴乙醇以消除泡沫,用石油醚萃取2次后,用紫外分光光度法测定<sup>[14]</sup>。对于SDBS-Tween 80洗脱液,加入10 mL体积分数为50%的硫酸破乳,加入几滴乙醇以消除泡沫,然后用石油醚萃取2次,静置分层,去除下层水液。用50 mL去离子水洗涤,静置,分出下层水液,重复洗涤操作2次,加入约0.1 g的单宁酸生成絮状沉淀,静置30 min,取上层清液,以石油醚为参比,用紫外分光光度法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 淋洗规律的比较

#### 2.1.1 单一表面活性剂淋洗

Tween 80 和 SDBS 对菲污染砂土的淋洗效果见图1。由图可见,非离子表面活性剂 Tween 80 对菲的淋洗规律较阴离子表面活性剂 SDBS 明显。淋洗初期,淋洗液中菲的浓度很低,持续淋洗,菲浓度急剧增加,达到最大值后,逐渐降低,直到淋出液中菲的浓度接近于0。采用 SDBS 对菲污染土壤进行淋洗时,总体上呈现先上升到峰值而后下降的变化规律,且呈锯齿形波动。例如,浓度为4 000 mg·L<sup>-1</sup>的 Tween 80 与 SDBS 相比,对于 Tween 80,淋出液的孔隙体积数目为0.5时,菲的流出浓度几乎为0,随着孔隙体积数增加至2,土柱中菲的流出浓度达到最大值119.0 mg·L<sup>-1</sup>,即最大淋出浓度,直至孔隙体积数增加到6.5,菲浓度又降低到接近于0,此时土柱中菲基本淋洗完全。相对于 Tween 80 的淋洗只有一个峰值,SDBS 的淋洗不

仅存在多个峰值(即呈锯齿形波动),且其峰值比 Tween 80 低很多。导致这种现象的原因是:(1)疏水性有机物在非离子表面活性剂胶束中的增溶方式与在离子型表面活性剂中不同。对于离子型表面活性剂形成的胶束,只有胶束的内核由于烷基链的聚集是疏水的,而胶束的表面全部由强极性基团构成,这些基团不能与疏水有机物结合,还对疏水有机物向胶束的扩散起排斥作用,而非离子表面活性剂而言,疏水有机物除了在胶束核中的分配外,亦能够在胶束表面定向排列的聚氧乙烯链中分散,因而非离子表面活性剂的增溶能力一般比离子型表面活性剂强<sup>[15]</sup>。即,非离子表面活性剂 Tween 80 的增溶能力显著高于阴离子表面活性剂 SDBS。(2)土壤胶体主要带负电荷,阴离子表面活性剂 SDBS 在土壤中虽吸附作用较弱,但很容易因 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等发生沉淀作用<sup>[16]</sup>,可能降低土柱中 SDBS 的有效浓度,削弱了其对菲的增溶能力,从而淋洗规律呈锯齿形波动。(3)研究表明,当表面活性剂浓度大于 CMC 值时,其胶束与单体之间存在一个动态平衡,此时表面活性剂在土壤-水系统中以溶解单体、吸附在土壤上的分子和胶束态3种形式存在。而土壤-水系统中的 PAHs 可以溶解于表面活性剂胶束中、溶解于周围溶液中、直接吸附在土壤上或者与吸附在土壤表面的表面活性剂相吸附。在这样的系统中,表面活性剂的存在可以引起吸附于土壤颗粒上的 PAHs 从土壤上大量解吸并溶解于表面活性剂胶束内,从而显著地增加 PAHs 的溶解度<sup>[17]</sup>。

由此可见,相同浓度下的不同表面活性剂,CMC 值越低,溶液中胶束的浓度越大,对有机物的增溶容量就越大。由表1可知,Tween80的 CMC 为73.76 mg·L<sup>-1</sup>,明显低于 SDBS 的963.2 mg·L<sup>-1</sup>。因此,

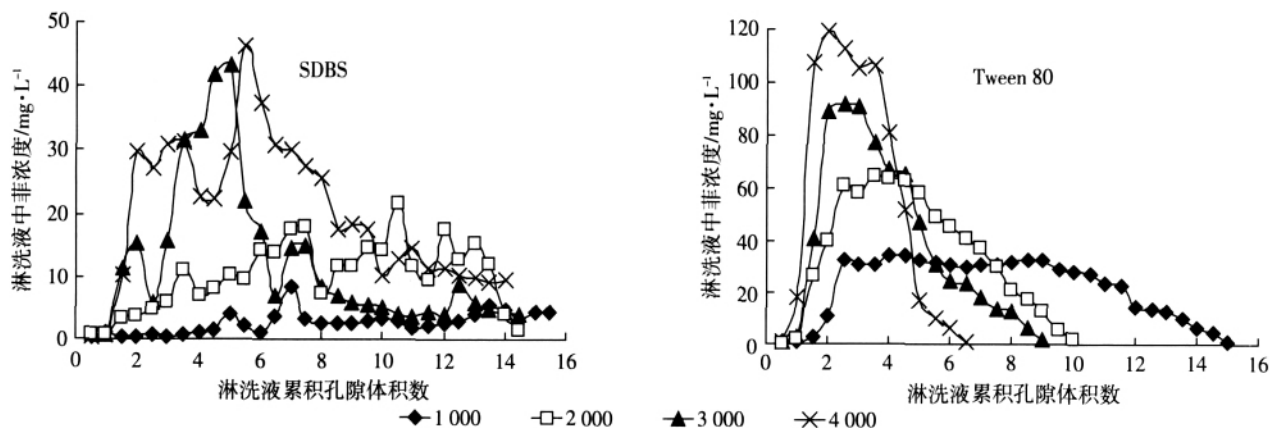


图1 单一表面活性剂淋洗时淋洗液中菲浓度与其累积孔隙体积数目之间的关系

Figure 1 Relationship between concentrations of phenanthrene in eluting solution and accumulated porous volume numbers of single surfactant solutions

Tween80 淋洗菲污染土壤时, 淋洗规律明显强于 SDBS。

2.1.2 混合表面活性剂淋洗

图 2 表示质量比分别为 1:4、1:2 和 1:1, 总浓度为 1 000、2 000、3 000 和 4 000 mg·L<sup>-1</sup> 的阴-非混合表面活性剂 SDBS-Tween80 对菲污染砂土的柱淋洗效果。从图中可以看出, 不同配比的混合表面活性剂对土柱的淋洗规律与单一 Tween80 相似, 即淋洗初期, 几乎没有菲从土柱中流出, 而在持续淋洗过程中, 淋洗液中菲的浓度急剧升高, 在达到最大淋洗浓度之后

开始逐渐降低, 直至菲的流出浓度为 0。以表面活性剂浓度为 1 000、2 000、3 000 和 4 000 mg·L<sup>-1</sup> 的 SDBS:Tween 80(1:1) 为例, 淋出液的累积孔隙体积数分别为 2、1、1 和 0.5 时, 菲的流出浓度几乎为 0, 随着累积孔隙体积数分别增加到 4、3.5、3.5 和 2.5, 淋洗中菲的流出浓度达到最大, 直到累积孔隙体积数目为 21、11.5、9.5 和 6.5 时, 菲的流出浓度逐渐减少到 0, 土柱中的菲基本淋洗完毕。这是因为 (1) 混合表面活性剂对菲具有协同增溶作用, 阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂形成混合胶束和混合吸附层, 使原来带负电荷的表面活性剂离子间的排斥作用减弱, 胶束更易形成, 从而使混合表面活性剂的 CMC 较单一阴离子表面活性剂有较大幅度的降低; 菲在阴-非混合表面活性剂胶束中的分配系数增大, 即增溶作用增强<sup>[18]</sup>。(2) 由于阴-非混合表面活性剂的特殊性, 阴离子表面活性剂 SDBS 可降低非离子表面活性剂 Tween 80 的单体浓度, 从而大大降低非离子表面活性剂在土壤上的吸附损失; 此外, 阴离子表面活性剂还可以降低菲在土壤中的分配作用<sup>[19]</sup>。

2.2 菲去除率的比较

图 3 表示浓度为 1 000~4 000 mg·L<sup>-1</sup> 的单一与阴-非混合表面活性剂体系下, 菲去除率与淋洗液累积孔隙体积数之间的关系。由图可看出, 当表面活性剂浓度一定时, 菲去除率随淋洗液累积孔隙体积呈现缓慢增大、突然增大、增大趋缓至去除率基本保持不变的趋势; 当表面活性剂一定时, 随着其浓度增大, 曲线斜率逐渐增大, 即相同去除率下所需要的淋洗液累积孔隙体积数减少。也就是说, 使用高浓度表面活性剂淋洗时, 淋洗液用量少, 淋洗时间缩短。单一 Tween 80 对菲的累积去除率明显高于阴离子表面活性剂 SDBS。表 2 表示不同浓度、不同种类的表面活性剂体系下, 土柱中菲的淋洗效果。由表 2 可知, SDBS 浓度为 4 000 mg·L<sup>-1</sup> 时, 对菲的累积去除率仅 76.4%, 而 Tween 80 浓度为 1 000 mg·L<sup>-1</sup> 时, 对菲的累积去除率已达 90.5%。这是因为非离子表面活性剂较阴离子表面活性剂具有更大的增溶容量, 其对难溶有机污染物的洗脱效率更高<sup>[20]</sup>。吴咏琪等<sup>[16]</sup>的批处理平衡试验研究也发现单一非离子表面活性剂 TX100 对污染土壤中菲的洗脱作用明显高于单一阴离子表面活性剂 SDBS。此外, 不同配比的 SDBS-Tween 80 混合表面活性剂对菲的去除率也明显高于单一 SDBS, 这是因为阴-非混合表面活性剂较单一阴离子表面活性剂增溶能力强<sup>[21]</sup>。

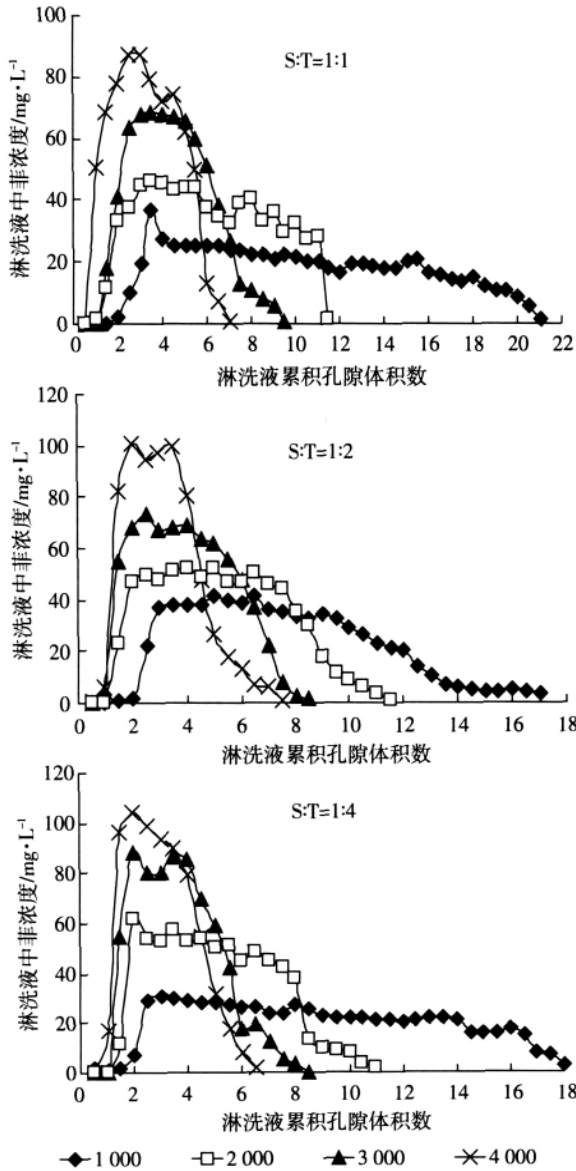


图 2 混合表面活性剂淋洗时淋洗液中菲浓度与其累积孔隙体积数目之间的关系

Figure 2 Relationship between concentrations of phenanthrene in eluting solution and accumulated porous volume numbers of mixed surfactant solutions

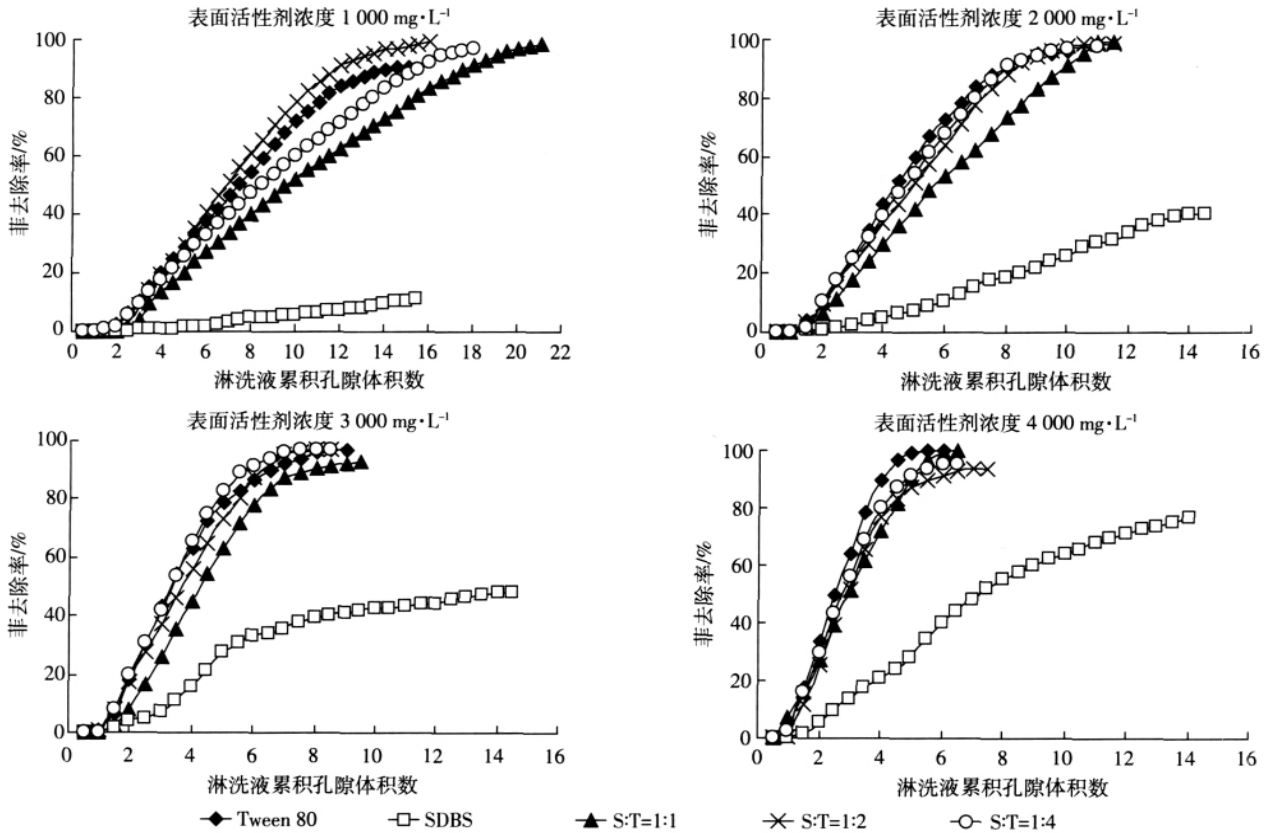


图3 不同浓度的表面活性剂对菲的去除率与淋洗液累积孔隙体积数之间的关系

Figure 3 Relationship between removal efficiencies of phenanthrene and accumulated porous volume numbers

从图3还可以看出,表面活性剂浓度为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,混合表面活性剂SDBS-Tween 80(1:2)对菲的累积去除率略高于其他表面活性剂体系,随着表面活性剂浓度增加到 $4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,单一 Tween 80 溶液对菲有较高的去除率。这可能是因为在低浓度时,单一非离子表面活性剂易于通过与土壤颗粒表面基团形成氢键而吸附<sup>[22]</sup>,使得液相中 Tween 80 的有效浓度降低,而 SDBS-Tween 80 混合表面活性剂则可大大降低 Tween 80 在土壤上的吸附损失<sup>[20]</sup>,增强了对土壤中菲的去除;随着表面活性剂浓度的增加, Tween 80 在土壤上吸附量达到饱和,液相中 Tween 80 的有效浓度达到稳定,对菲的增溶作用显著增强,从而显示出比混合表面活性剂略强的优势。但总体来看,单一 Tween 80 与 SDBS-Tween 80 混合表面活性剂溶液对菲的累积去除率并无明显差异。

### 2.3 最大淋出浓度的比较

如表2所示,在不同类型表面活性剂体系中,菲的最大淋出浓度随表面活性剂浓度的增加呈线性增加趋势。例如,单一非离子表面活性剂 Tween 80 体系中,随着 Tween 80 浓度的不断增加,菲的最大淋出浓

度呈增大趋势,且与表面活性剂浓度之间的线性关系可表示为:

$$C_{\max}=0.027\,9C_T+7.55\quad (R^2=0.999\,7)$$

式中  $C_{\max}$  代表菲的最大淋出浓度,  $C_T$  代表表面活性剂质量浓度。

从表2可以看出,在相同的表面活性剂浓度下,随着体系中 Tween 80 质量分数的增加,菲的最大淋出浓度也在不断增加。例如,浓度为 $4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,单一 SDBS(Tween 80 质量分数为0)淋洗液中菲的最大淋出浓度为 $46.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; SDBS-Tween 80 质量比为4:1(Tween 80 质量分数为80%)时,菲的最大淋出浓度为 $104\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;而单一 Tween 80(Tween 80 质量分数为100%)体系中菲的最大淋出浓度为 $119\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Zhou 等<sup>[3]</sup>研究了阴-非混合表面活性剂(SDS-TX100)对菲的柱淋洗效果,发现混合表面活性剂(SDS-TX100)中 SDS 的存在,可以降低 TX100 在土柱上的吸附损失;且随着 SDS 质量分数的增加, TX100 在土柱上的吸附损失越小,其对菲的淋洗效果越好。蒋兵等<sup>[23]</sup>研究则发现, SDS-Tween 80 混合表面活性剂对菲的增溶作用小于相同浓度的单一非离子表面活性

表 2 表面活性剂对土柱中菲淋洗效果的对比

Table 2 Comparison among the results of column flushing for phenanthrene by various surfactants

表面活性剂	表面活性剂 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	累积去除率/ %	菲最大淋出 浓度/mg·L <sup>-1</sup>	累积孔隙 体积数
Tween 80	1 000	90.5	34.9	15
	2 000	95.7	64.3	10
	3 000	96.7	91.4	9
	4 000	99.7	119	6.5
SDBS	1 000	11.3	8.37	15.5
	2 000	40.3	21.7	14.5
	3 000	48.3	43.3	14.5
	4 000	76.4	46.2	14
S:T =1:4	1 000	96.7	30.8	18
	2 000	97.4	61.9	11
	3 000	97.0	88.2	8.5
	4 000	95.3	104	6.5
S:T =1:2	1 000	98.8	41.5	16.5
	2 000	98.7	52.2	11.5
	3 000	96.8	73.4	8.5
	4 000	93.5	101	7.5
S:T =1:1	1 000	98.2	37.0	21
	2 000	99.0	45.9	11.5
	3 000	92.5	68.5	9.5
	4 000	99.9	87.3	7.0

剂,且随着非离子表面活性剂含量的增多而增大。由此可见,阴-非混合表面活性剂对菲的淋洗效率与非离子表面活性剂类型有密切关系。

#### 2.4 累积孔隙体积数的比较

由图 1、图 2 及表 2 可知,随着表面活性剂浓度的增大,开始有菲淋出时、菲浓度峰值以及菲流出浓度接近于 0 时对应的孔隙体积数均减小,且淋洗液中菲浓度在峰值后随淋洗液累积孔隙体积数的降低幅度加快(即峰值后淋洗曲线越陡)。例如,在 SDBS 与 Tween 80 质量比为 1:4 的混合表面活性剂体系中,当表面活性剂浓度为 1 000 mg·L<sup>-1</sup> 时,菲浓度峰值以及菲流出浓度接近于 0 时对应的孔隙体积数分别为 2.5 和 18,而随着浓度增加到 4 000 mg·L<sup>-1</sup>,孔隙体积数则分别降低到 4 和 6.5。这说明,表面活性剂浓度越大,其对污染土壤中菲的淋洗周期越短,淋洗效果越好。研究表明,表面活性剂对土壤中憎水性有机物的洗脱作用存在两种机制<sup>[24]</sup>:表面活性剂单分子的作用,表面活性剂胶束的增溶作用。表面活性剂单分子聚集在土壤-有机物、土壤-水界面,通过改变体系的润湿性增大土壤和有机物之间的接触角,促进有机污

染物和土壤颗粒的分离;其次,表面活性剂在水相中形成胶束,有机污染物通过分配作用进入胶束憎水性内核。单分子表面活性剂促进有机物分子脱附的程度大大低于表面活性剂胶束的作用。随着水相中胶束浓度增大(单位体积内可容纳有机物的空间增大),洗脱速率加快,洗脱作用的驱动力主要来自溶质在连续相中的饱和浓度与实际浓度之间的差值。因此,当表面活性剂浓度增大时,淋洗液中单位体积内表面活性剂胶束数量增多,增溶空间加大,从而缩短了淋洗周期,提高了对菲污染土壤的淋洗效率。

### 3 结论

(1)不同质量配比的 SDBS-Tween 80 混合表面活性剂淋洗菲污染砂土的规律与非离子表面活性剂 Tween80 相似,随孔隙体积数增加,菲流出浓度呈现单峰性变化规律,而阴离子表面活性剂 SDBS 淋洗菲污染砂土时,虽然总体上也呈现先上升到峰值而后下降的变化规律,但呈锯齿形波动。

(2)不同质量配比的 SDBS-Tween 80 混合表面活性剂与非离子表面活性剂 Tween80 淋洗砂土中的菲时,其累积去除率均在 90.5% 以上,随着表面活性剂浓度的增加,其累积去除率之间的差异越小,且明显高于阴离子表面活性剂 SDBS。

(3)随着体系中表面活性剂浓度的增加,淋洗液中菲的最大淋洗浓度呈增大趋势,累积孔隙体积数目则呈降低趋势;且随着表面活性剂体系中 Tween 80 质量分数的增加,菲的最大淋洗浓度也呈增大趋势。

#### 参考文献:

- [1] Suha S, Jaffe P R. Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(4): 1382-1391.
- [2] Kile D E, Chiou C T. Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration [J]. *Environ Sci Technol*, 1989, 23(7): 832-838.
- [3] Zhou W, Zhu L. Enhanced soil flushing of phenanthrene by anionic-nonionic mixed surfactant [J]. *Water Research*, 2008, 42: 101-108.
- [4] 陈静, 胡俊栋, 王学军, 等. 表面活性剂对采油区土壤装填土柱中 PAHs 迁移渗透的影响 [J]. *环境化学*, 2005, 24(1): 12-16.  
CHEN Jing, HU Jun-dong, WANG Xue-jun, et al. Influences of surfactant on the transport of PAHs in oil contaminated soil columns [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(1): 12-16.
- [5] 陈静, 王学军, 胡俊栋, 等. 表面活性剂对人工污染土壤装填土柱中 PAHs 迁移渗透的影响 [J]. *环境科学*, 2005, 26(2): 190-194.  
CHEN Jing, WANG Xue-jun, HU Jun-dong, et al. Influences of surfac-

- tant on the transport of PAHs in artificially contaminated soil columns[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(2) :190-194.
- [6] 支银芳, 陈家军, 杨官光, 等. 表面活性剂冲洗法治理非水相流体污染多相流研究进展[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2006, 7(3) :25-29.
- ZHI Yin-fang, CHEN Jia-jun, YANG Guan-guang, et al. Review of study on multiphase flow related to NAPLs pollution remediation by surfactant flushing[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2006, 7(3) :25-29.
- [7] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- ZHOU Qi-xing, SONG Yu-fang. Principles and methods of contaminated soil remediation[M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [8] 支银芳, 陈家军, 李 玮. 非离子表面活性剂 Triton X-100 溶液冲洗油污土壤的试验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(2) :349-353.
- ZHI Yin-fang, CHEN Jia-jun, LI Wei. Experimental research on removal of diesel from polluted soil by nonionic surfactant-Triton X-100[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(2) :349-353.
- [9] 支银芳, 陈家军, 杨官光, 等. 不同表面活性剂溶液冲洗油污土壤的对比试验研究[J]. *农业环境科学学报*, 2006, 25(2) :354-359.
- ZHI Yin-fang, CHEN Jia-jun, YANG Guan-guang, et al. Contrast test on removal of diesel from polluted soil by two surfactants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2006, 25(2) :354-359.
- [10] Zhou W, Zhu L. Solubilization of pyrene by anionic-nonionic mixed surfactants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 109 :213-220.
- [11] Enell A, Reichenberg F, Warfvinge P, et al. A Column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil[J]. *Chemosphere*, 2004, 54 :707-715.
- [12] 车海丽, 赵保卫, 王海峰, 等. 表面活性剂 Triton X-100 对菲污染黄土柱淋洗的研究[J]. *兰州交通大学学报*, 2009, 28 :220-224.
- CHE Hai-li, ZHAO Bao-wei, WANG Hai-feng, et al. Research on column flushing of phenanthrene contaminated loess soil with nonionic surfactant Triton X-100[J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University*, 2009, 28 :220-224.
- [13] 朱 玫, 田洪海, 许嘉琳. 水-油-表面活性剂体系中油含量测量方法的改进[J]. *重庆环境科学*, 1996, 18(5) :42-44.
- ZHU Mei, TIAN Hong-hai, XU Jia-lin. A improved method for oil measurement in water-oil-surfactant system[J]. *Chongqing Environmental Science*, 1996, 18(5) :42-44.
- [14] 杨建涛, 朱 琨, 马 娟, 等. 石油污染土壤的淋洗治理技术研究[J]. *甘肃环境研究与监测*, 2003, 16(1) :1-3.
- YANG Jian-tao, ZHU Kun, MA Juan, et al. Study on flushing technology of soils contaminated by petroleum[J]. *Gansu Environmental Study and Monitoring*, 2003, 16(1) :1-3.
- [15] 高士祥, 曹加胜. 不同类型表面活性剂对 1, 2, 4-三氯苯的增溶作用[J]. *土壤与环境*, 1999, 8(3) :184-188.
- GAO Shi-xiang, CAO Jia-sheng. Solubilization of 1, 2, 4-trichlorobenzene by different type surfactants[J]. *Soil and Environmental Sciences*, 1999, 8(3) :184-188.
- [16] 吴咏琪, 赵保卫, 朱瑞佳, 等. 阴/非表面活性剂对土壤中菲的洗脱及影响因素研究[J]. *农业环境科学学报*, 2008, 27(6) :2211-2215.
- WU Yong-qi, ZHAO Bao-wei, ZHU Rui-jia, et al. A comparative study of washing effects of phenanthrene in the soils by anionic/nonionic surfactants[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(6) :2211-2215.
- [17] 姜 霞, 高学晟, 应佩峰, 等. 表面活性剂的增溶作用及在土壤中的行为[J]. *应用生态学报*, 2003, 14(11) :2072-2076.
- JIANG Xia, GAO Xue-sheng, YING Pei-feng, et al. Solubilization and behavior of surfactants in soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11) :2072-2076.
- [18] 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.
- ZHU Li-zhong, FENG Shao-liang. Water solubility enhancement of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed surfactant solutions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(6) :774-778.
- [19] 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.
- [20] Zhou W, Zhu L. Enhanced desorption of phenanthrene from contaminated soil using anionic/nonionic mixed surfactants[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 147 :350-357.
- [21] 董雯娟, 赵保卫, 蒋 兵, 等. 阴-非混合表面活性剂对 DNAPLs 的增溶作用[J]. *安全与环境学报*, 2007, 7(2) :24-28.
- DONG Wen-juan, ZHAO Bao-wei, JIANG Bing, et al. On solubilization of DNAPLs by mixed anionic-nonionic surfactants[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2007, 7(2) :24-28.
- [22] Zhou W, Zhu L. Influence of surfactant sorption on the removal of phenanthrene from contaminated soils[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152 :99-105.
- [23] 蒋 兵, 赵保卫, 赵兰萍, 等. 阴-非混合表面活性剂对菲和萘的增溶作用[J]. *兰州交通大学学报*, 2007, 26(1) :153-157.
- JIANG Bing, ZHAO Bao-wei, ZHAO Lan-ping, et al. Water solubility enhancement of phenanthrene and naphthalene by anionic-nonionic surfactant solutions[J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University*, 2007, 26(1) :153-157.
- [24] Deshpande S, Shiao B J, Wade D, et al. Surfactant selection for enhancing ex situ washing[J]. *Water Research*, 1999, 33(2) :351-360.