塿土对阴-非离子表面活性剂的吸附特征研究

万卷敏¹,杨亚提^{2*},刘 霞¹,张文娟¹,张 萌¹

(1.西北农林科技大学资源环境学院,陕西 杨凌 712100;2.西北农林科技大学理学院,陕西 杨凌 712100)

摘 要:以平衡吸附法研究了塿土对阴离子表面活性剂(SDS)、非离子表面活性剂(TritonX-100、Tween80和 Brij35)的吸附特征,考 察了 pH、阴-非离子表面活性剂混合对塿土吸附表面活性剂的影响。结果表明,非离子表面活性剂在塿土上吸附等温线均呈 L 型, 且均符合 Freundlich 和 Langmuir 方程,塿土对 SDS 的吸附等温线呈 LS 型,可用 Freundlich 方程来描述,塿土对 4 种表面活性剂吸 附量的大小顺序为 Tween80>SDS>Brij35>TritonX-100。当阴-非离子表面活性剂一起进入土壤中,SDS-Brij35 之间的相互影响不 大,TritonX-100 与 SDS 相互作用较大,无论二者以何种方式混合都会使 TritonX-100 在塿土上的吸附量增加,SDS 的吸附量下降; SDS 与 Tween80 之间的相互作用最大,混合后吸附量均下降,但 Tween80 吸附量降低的幅度最大。pH 对非离子表面活性剂的吸附 影响不大,而随着 pH 的增加,塿土对 SDS 的吸附百分率明显下降,在 pH 为 8.0 时,塿土对非离子表面活性剂的吸附百分率达到 80%以上。因此在选择合适的表面活性剂进行有机污染土壤修复和治理时,考虑土壤的特性和表面活性剂的结构是非常重要的。 关键词 吸附,塿土,阴-非离子表面活性剂;平衡,修复

中图分类号 X53 文献标志码 :A 文章编号 :1672-2043(2011)04-0690-07

Adsorption of Anionic-Nonionic Surfactants on Lou Soil

WAN Juan-min¹, YANG Ya-ti^{2*}, LIU Xia¹, ZHANG Wen-juan¹, ZHANG Meng¹

(1.College of Resources and Environment, Northwest Agriculture & Forest University, Yangling 712100, China; 2.College of Science, Northwest Agriculture & Forest University, Yangling 712100, China)

Abstract Batch adsorption experiments were employed to evaluate the adsorption of surfactants on Lou soil, and the factors affected its adsorption, i.e. surfactant mixing ratio and pH were also studied. Results showed that the adsorption of nonionic surfactant, i.e. Triton X-100, Tween 80 and Brij35 on Lou soil was L type isotherm that can be described with both Langmuir and Freundlich models, while LS type isotherm, which can be fitted by Freundlich isotherm, was the best model for simulating the SDS adsorption. The adsorption amount of SDS on soil was lower than that of Tween80, but was higher than that of both TritonX-100 and Brij35. For mixing adsorption of anionic-nonionic surfactant on Lou soil, there was little interaction between SDS and Brij35, while greater interaction was between TritonX-100 and SDS, the mix-ture of 2 kinds of surfactants could increase the adsorption of TritonX-100 but decrease adsorption of SDS. The interaction was the strongest between SDS and Tween80 which resulted in decreasing the adsorption of both SDS and Tween80 on Lou soil, but affected the adsorption of Brij35, TritonX-100 slightly. The increase of solution pH decreased the adsorption of SDS and Tween80 on Lou soil, but affected the adsorption of Brij35, TritonX-100 slightly. The adsorption percentage of nonionic surfactants on Lou soil was above 80% at pH 8.0. The results above indicated that the soil characteristics and the structure of surfactants are important factors in selecting the appropriate surfactants for recovering organic contaminated soil.

Keywords adsorption; Lou soil; anionic-nonionic surfactant; equilibrium; remediation

随着表面活性剂(surfactants)在化工、水处理、洗 涤等工业中的广泛应用,其在自然环境中的归宿、迁

移、转化、生物效应及对其他有机污染物归宿行为的影 响等已成为当今环境科学研究的热点[1-4],尤其是当前 最具潜力的土壤有机污染修复技术——表面活性剂 增效修复(Surfactant Enhanced Remediation SER)^[5-9], 它是基于表面活性剂对 NAPL (non-aqueous phase liquid)(如 PAHs)的增溶作用,将有机污染物从土壤 中解吸出来,从而达到去除有机污染物的目的。然而

收稿日期 2010-10-07

基金项目 陕西省科技计划项目(2009K02-03)

作者简介:万卷敏(1985—),女,在读硕士,主要从事环境毒理与资源 清洁利用方面的研究。E-mail juanminwuan@163.com

^{*} 通讯作者 :杨亚提 E-mail :yatiyang@hotmail.com

在应用表面活性剂增效修复土壤中有机物的同时,如 果绝大部分表面活性剂被土壤吸附,将会使其增溶有 机物的能力大大减弱^[4,10-11]。此外,表面活性剂吸附将 会增加土壤有机碳的含量,有利于疏水有机物的吸 附,由此产生的后果就是表面活性剂被土壤吸附后导 致其去除有机污染物的能力显著下降。因此,在选择 表面活性剂修复有机物污染土壤时,考虑表面活性剂 被土壤的吸附能力及吸附量的大小是非常重要的^[12]。

土壤是一个氧化物、矿物质和有机质等构成的复 合体,其性质与纯氧化物、矿物质有所不同,表面活性 剂在土壤中的行为和归宿国内外研究也较少[2,12-17], 有关研究表明 表面活性剂的类型与结构组成、土壤 的理化特性以及环境条件对其吸附具有非常重要的 影响。然而 在以上研究中未考虑土壤中碳酸钙含量 对土壤吸附阴--非离子表面活性剂的影响。在黄土高 原地区土壤含钙量较高,尤其是塿土,在对有机污染 物尤其是石油污染的钙质土壤用表面活性剂进行修 复时,碳酸钙含量对表面活性剂在土-水体系分配的 影响不容忽视 ;另外这些研究主要集中于单一表面活 性剂 由于表面活性剂在不同领域的使用 实际上最终 进入土壤中的是表面活性剂的混合物。目前关于混合 表面活性剂在土壤中的吸附行为研究较少[17] 相关机 理仍有待进一步详细探讨。因此 开展表面活性剂及混 合表面活性剂在土壤尤其是钙质土中吸附规律的研 究不仅具有理论意义 也具有重要的现实意义。

由于在表面活性剂修复有机物污染土壤时,经常 采用的是阴-非离子表面活性剂^[5-9],本研究以陕西钙 质塿土和阴(Sodium dodecyl sulfate ,SDS)-非离子表 面活性剂(Brij35,Triton X-100,Tween 80)为研究对 象,通过一次平衡吸附实验,确定4种表面活性剂在 塿土中的吸附等温线,探讨 pH 以及阴-非离子混合 比对表面活性剂在塿土中吸附的影响,为评价表面活 性剂的环境污染和开展应用表面活性剂进行污染治 理和钙质土壤修复提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和材料

实验所用的土壤采集于西北农林科技大学实验 农场。采样深度为 0~20 cm 样品经自然风干、研碎及 0.1 mm 筛筛分 放入烘箱(105 ℃)烘干后储存于广口 瓶中备用。土壤 pH 用 pH 计测定(水土质量比为 2.5: 1.0) CaCO₃ 含量用中和滴定法 ,有机质含量用重铬酸 钾氧化外加热法 , 土壤机械组成用激光粒度仪测定。 测定所得塿土的 pH为 8.66 CaCO₃ 含量为 75.5 g·kg⁻¹, 有机质 11.2 g·kg⁻¹ 物理粘粒(<0.01 mm)452.2 g·kg⁻¹。塿 土的 CEC 20.60 cmol·kg^{-1[18]},游离 Fe₂O₃ 59.10 g·kg⁻¹, 矿物组成以伊利石为主,含有少量蛭石^[19]。

表面活性剂 Brij35、Tween-80、Triton X-100 和 SDS 均为分析纯 其理化性质见表 1。

表 1 表面活性剂的性质

Table 1 Tropentes of the suffactants								
名称	分子式	分子量/ g・mol ⁻¹	HLB	CMC/ $mg \cdot L^{-1}$				
TritionX-100	C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ O(CH ₂ CH ₂ O) _{9.5} H	628	18.7	106.08[16]				
Tween80	$C_{14}H_{29}C_{10}H_{15}O_6(CH_2CH_2O)_{20}$	1 310	15.0	15.72[16]				
Brij35	C ₁₂ H ₂₅ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂₃ H	1 198	22.2	110.22[16]				
SDS	C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	288	40.0	2 380 ^[12]				

注:CMC=临界胶束浓度(critical micelle concentration)。

1.2 实验方法

1.2.1 单一表面活性剂在土壤上的等温吸附实验

分别称取 0.500 g 土样置于 100 mL 塑料离心管 中 加入 20 mL 一系列不同浓度的表面活性剂溶液(pH 8.0), 其中 SDS 为 0、50、100、200、250、500、600、1 000 和 2 000 mg·L⁻¹ TritonX-100 为 0、100、200、400、600、 800 和 1 000 mg·L⁻¹ ;Brij35 为 0、21、42、63、84、105、126 mg·L⁻¹ Tween80 为 0、100、200、400、600、800、1 000 mg·L⁻¹。在 SHZ-82 水浴恒温振荡器恒温(25 ℃)振荡 24 h(预实验表明 24 h 内吸附达到平衡) 然后静置 2 h 。 取上层清液在 TDL-40B 离心机上以3 500 r· min⁻¹ 的速度离心分离 30 min,然后取上层清液用紫 外光度法(波长 223 nm)测定 TrionX-100 的浓度[12]、 用 KI-I2 可见光度法(波长 500 nm)测定 Tween80 和 Brij35 的浓度¹¹⁶、用碱性品红光度法(波长 520 nm)测 定表面活性剂 SDS 的浓度^[20](UV-754 紫外可见分光 光度计),再根据吸附前后溶液中表面活性剂的浓度 计算吸附量。吸附量的计算式为

$$Q = \frac{(C_0 - C_1) \times V}{m} \tag{1}$$

式中 Q 为土壤对表面活性剂的吸附量 $mg \cdot g^{-1} \mathcal{L}_0$ 为 液相初始质量浓度 $mg \cdot L^{-1} \mathcal{L}_1$ 为液相平衡质量浓度 , $mg \cdot L^{-1} \mathcal{V}$ 为溶液体积 L m 为土样质量 g_o

所有实验均设 3 个重复,同时带空白样(不加表面活性剂),消除土壤中一些有机物在所测波长对光吸收的影响。

1.2.2 混合表面活性剂在土壤上的等温吸附实验

根据 1.2.1 单一表面活性剂在土壤上的等温吸附

实验曲线出现最大吸附时的初始浓度,上述每份土 样(0.500g)中固定阴离子表面活性剂(SDS)浓度为 1000mg·L⁻¹,非离子表面活性剂浓度为上述浓度梯 度,采用同样方法进行吸附实验。

上述每份土样(0.500 g)中固定非离子表面活性 剂 (TritonX-100 为 100 mg·L⁻¹, Brij35 为 63 mg·L⁻¹; Tween80 为 400 mg·L⁻¹),阴离子表面活性剂(SDS)浓 度为上述浓度梯度,采用同样方法进行吸附实验。

所有实验均设 3 个重复,同时带空白样(不加表面活性剂)以及单一表面活性剂(仅含 SDS 或仅含非离子表面活性剂)吸附样,消除土壤中一些有机物以及阴-非离子表面活性剂之间相互作用在所测波长对光吸收的影响。

1.2.3 pH 对表面活性剂在土壤上的吸附影响实验

根据 1.2.1 单一表面活性剂在土壤上等温吸附实 验曲线出现最大吸附时的初始浓度 将表面活性剂溶 液的浓度分别固定为 SDS 1 000 mg·L⁻¹, Triton X-100 100 mg·L⁻¹, Tween80 400 mg·L⁻¹, Brij35 63 mg·L⁻¹;每 种表面活性剂溶液分别加入不等量的0.1 mol·L⁻¹ HCl 或 NaOH 调节 pH 至2、4、6、8、10、12;称取 0.500 g 土 壤 6 份于一系列 100 mL 塑料离心管中,每份加入 20 mL 固定浓度、不同 pH 的表面活性剂溶液。25 ℃下恒 温振荡平衡 24 h,再以 4 000 r·min⁻¹ 离心 30 min,用 UV-754 紫外可见分光光度计按照 1.2.1 方法测定表 面活性剂浓度。根据平衡前后表面活性剂浓度变化计 算土壤对表面活性剂浓度的吸附量。

2 结果与分析

2.1 塿土对单一表面活性剂吸附特征

图 1 分别为 25 ℃时塿土对单一表面活性剂 TritonX-100、Tween80、Brij35 和 SDS 和阴-非离子表面 活性剂不同比例混合时的吸附等温线。由图 1(a、b、 c)可知 塿土对 Brij35、Triton X-100、Tween80 单一吸 附等温线呈"L"型。在较低的表面活性剂浓度下,非 离子表面活性剂主要通过与土壤粒子表面基团形成 氢键而吸附,此时吸附等温线通常为直线,随着表面 活性剂浓度的增加,表面活性剂可通过憎水基团的相 互作用在土壤表面形成双层吸附,随后表面活性剂在 土壤上的吸附基本饱和。对于聚氧乙烯类非离子表面 活性剂,这可能和聚氧乙烯链长的增加,其在土壤上的吸 附减少^[3],这可能和聚氧乙烯链增加使得非离子表面 活性剂在溶液中溶解度增加有关。在非离子表面活性



剂 Brij35、TritonX-100 和 Tween80 中 ,聚氧乙烯链长 大小为 Brij35>Tween80>TritonX-100,而塿土对其吸 附量的大小为 Tween80>Brij35>TritonX-100,由于 TritonX-100 分子中含有苯基 ,其空间位阻较大 ,所以 塿土对其吸附量最小。而对于阴离子表面活性剂 SDS [图 1(d)]来说 塿土对单一 SDS 的吸附等温线呈"LS" 型,塿土对其吸附量仅次于 Tween80,而大于 Brij35 和 TritonX-100,这用静电排斥机理无法解释 ,究其原 因可能与塿土高的含钙量(75.5 g·kg⁻¹)有关 ,SDS 会 与 CaCO₃ 表面的 Ca²⁺发生沉淀反应 ,从而导致 SDS 的 沉淀损失。

用 Freundlich 和 Langmuir 方程分别对图 1 中的 单一表面活性剂吸附等温线进行线性拟合,其线性关 系式表示如下:

$$\ln Q_e = \ln K_{\rm F} + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{2}$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m}$$
(3)

式(2)中 Q_e 为土壤对表面活性剂的平衡吸附量 $mg \cdot g^{-1}$; K_F 为 Freundlich 方程常数,反映吸附容量的大小;1/n 反映吸附强度的大小。式(3)中 Q_m 为土壤对表面活性 剂的饱和吸附量 $mg \cdot g^{-1}$ 为 Langmuir 吸附常数 L· g^{-1} ,反映土壤对表面活性剂吸附能力的强弱 b 值越 大,土壤对表面活性剂的吸附能力越强。根据以上两式 对数据进行线性回归分析,得到的各参数值见表 2。

表 2 4 种表面活性剂在塿土上的等温吸附方程参数

Table 2 Adsorption equation parameters of four

surfactants on Lou soil

名称	Freundlich 方程			Langmuir 方程		
	$K_{\rm F}$	n	R^2	$b/L \cdot g^{-1}$	$Q_m/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	R^2
TritonX-100	0.091 4	1.287 4	0.922 0	39.91	2.456	0.925 8
Brij35	2.141 4	4.502 4	0.919 9	1 329	3.762	0.999 9
Tween80	7.577 0	3.949 4	0.989 1	11.25	37.037	0.956 1
SDS	0.294 6	1.493 4	0.957 4	—	—	—

表 2 表明 ,塿土对非离子表面活性剂的吸附等温 线均可以用 Freundlich 和 Langmuir 方程来描述,而塿 土对 SDS 的吸附仅符合 Freundlich 方程,其相关系数 R^2 >0.9。根据拟合参数 K_F 和 Q_m 可知,塿土对非离子 表面活性剂的吸附量大小为 Tween80 >Brij35 > TritonX-100,与实验曲线判断结果一致;从 n 值的大 小可以看出,塿土对 Brij35 的吸附强度最大,对 TritonX-100 和 SDS 的吸附强度最小,这与 TritonX-100 的结构和 SDS 与土壤表面的静电排斥有关。以

上研究结果与陈宝梁、戴树桂、Lee、杨成建及 Zhu 等[124,162]]的研究结果一致。非离子表面活性剂在土壤 上的吸附涉及两个方面:一方面是非离子表面活性剂 在土壤矿物上的吸附,它是基于非离子表面活性剂的 高极性和大分子量 ;另一方面是非离子表面活性剂通 过疏水链在土壤有机质中的分配而吸附,这主要是对 于有机质含量高的土壤而言。表 2 中 Tween80 在土壤 上的饱和吸附量最大 其他两种非离子表面活性剂的 最大吸附量比较接近 这个结果与杨成建等啊研究结 果相似,其差异在于最大吸附量不同。本研究所用的 塿土对 Tween80 的饱和吸附量高于北京碱土^[15]和湖 南茶园土壤¹¹⁰ 从吸附等温线可以看出塿土对 SDS 的 吸附量同样大于北京碱土15%。同样是碱性土 ,二者对 阴-非离子表面活性剂的吸附量存在较大差异,这可 能与土壤所含矿物类型不同有关。本研究认为碳酸钙 含量可能是影响土壤吸附表面活性剂的一个重要因 素,至于碳酸钙含量对土壤吸附表面活性剂的贡献如 何,有待进一步研究。

2.2 塿土对阴-非离子表面活性剂混合吸附特征

根据 2.1 单一表面活性剂在土壤上的等温吸附 实验曲线出现最大吸附时的初始浓度,固定 SDS 浓 度为 1 000 mg·L⁻¹,改变非离子表面活性剂浓度的情 况下,非离子表面活性剂在塿土上的吸附等温线见图 1(a,b,c),与此同时 SDS 在塿土上的吸附百分率变化 见图 2(a)。固定非离子表面活性剂浓度 TritonX-100 为 100 mg·L⁻¹,Brij35 为 63 mg·L⁻¹,Tween80 为 400 mg·L⁻¹,改变 SDS 浓度的情况下 SDS 在塿土上的吸 附等温线见图 1(d)。与此同时,非离子表面活性剂在 塿土上的吸附百分率变化见图 2(b)。

当混合表面活性剂溶液进入土壤后,阴离子表面 活性剂和非离子表面活性剂会相互影响各自在土壤 粒子上的吸附行为。与单一表面活性剂吸附比较,图 1(a)表明,在低浓度范围,TritonX-100在塿土上的吸 附量随着 SDS-TritonX-100浓度比的减小而减小,但 当 TritonX-100浓度大于 15 mg·L⁻¹时,吸附量急剧增 加,大于单一情况下的吸附。与此同时,从图 2(a)可 以看出,SDS 的吸附百分率在 TritonX-100浓度较低 时百分率也降低,随着 TritonX-100浓度的再增加,吸 附百分率、升高,随之又下降,总体来说,SDS 混合吸 附百分率低于单一吸附时的百分率。其结果表明了 SDS-TritonX-100 在土壤表面的同时吸附过程较复 杂,低 TritonX-100浓度范围,二者的吸附量均降低, 与其竞争吸附点位有关。随着 TritonX-100浓度的增 加,其亲水基相对于 SDS 的疏水基吸附作用强,因此 TritonX-100 的吸附占优势。

对于 Tween80 和 Brij35 来说,与单一表面活性剂 吸附比较,图 1(b,c)表明,塿土对 Tween80 和 Brij35 的吸附量均下降,而且 SDS 的加入对 Tween80 的影 响最显著。与此同时,SDS 的吸附百分率在 Tween80 和 Brij35 浓度较低时升高[图 2(a)],当 Tween80 和 Brij35 浓度大于 50 mg·L⁻¹ 时吸附百分率开始下降。 其中 SDS 与 Brij35 混合时的 SDS 吸附百分率均高于 单一吸附百分率,说明二者混合后,塿土对 Brij35 的 吸附量下降,而对 SDS 的吸附量增加。对 Tween80 来 说,混合后塿土对二者的吸附量同时下降,说明共存 的表面活性剂相互抑制各自在土壤粒子上的吸附。

图 1(d)表明,当固定非离子表面活性剂浓度时, SDS 混合吸附等温线在 SDS 平衡浓度大于 100 mg·L⁻¹ 时均右移,说明相对于单一吸附,塿土对 SDS 的吸附 量下降,TritonX-100 的影响较大,Brij35 的影响最 小。同时由图 2(b)可以看出,Brij35 的吸附百分率随 SDS 浓度的增加也变化不大。TritonX-100 的吸附百 分率先升高,随后下降,但与单一吸附相比变化不大。 Tween80 的吸附百分率随 SDS 浓度的增加降低幅度 较大,当 SDS 初始浓度大于 500 mg·L⁻¹时,吸附百分 率接近于零。

综合以上结果可以看出,当阴-非离子表面活性 剂一起进入土壤后 SDS-Brij35 相互的影响不大。 TritonX-100 与 SDS 相互作用较大 SDS 的加入会使 TritonX-100 吸附量增加 SDS 吸附百分率下降。而 TritonX-100 加入,大大降低了 SDS 的吸附,同时自身 的吸附百分率增加,说明无论二者以何种方式混合都 会使 TritonX-100 在塿土上的吸附量增加。SDS 与 Tween80 之间的相互作用最大,无论二者以何种方式 混合 吸附量均下降 但 Tween80 降低的幅度最大。以 上结果也说明 SDS 与上述任一非离子表面活性剂混 合都会使 SDS 的吸附量下降。Rao^[17]、Somasundaran^[22] 和朱利中四等对混合表面活性剂吸附的研究中也发 现了相似的结论。根据阴-非离子与土壤表面的结合 机理来分析 SDS 通过疏水(板面)或静电(边面)作用 吸附在土壤粒子上 非离子表面活性剂也会通过氢键 吸附在土壤粒子上,两者会在土壤粒子表面发生竞争 吸附。而非离子表面活性剂吸附在土壤粒子上后 其 较长的聚氧乙烯链会产生空间位垒效应,屏蔽部分 SDS 土壤吸附位点,抑制 SDS 在土壤粒子上的吸附。 当 SDS 通过疏水作用吸附时,其带电荷的亲水基朝 向溶液,对溶液中的其他 SDS 和 Tween80 产生静电 斥力 抑制 Tween80 吸附到土壤粒子上^[17]。另外 SDS 与非离子表面活性剂混合使 SDS 的临界胶束浓度 (CMC)降低 SDS 形成胶束,其胶束的外围为带负电 的亲水基 由于电性排斥更不易与带负电的土壤粒子 结合 以上因素导致 SDS 吸附量降低。

根据以上结果可以推断,用单一的阴、非离子表面活性剂修复有机物污染塿土时,表面活性剂不仅不会增溶土壤中的有机物,反而会增强有机污染物在土壤中的吸持力,而且自身也被塿土大量吸附。但阴-非离子表面活性剂混合可以降低彼此的吸附量,其中以SDS和Tween80混合为最佳。至于二者混合对塿土中有机物的增溶解吸效果如何,有待进一步研究。 2.3 pH对塿土吸附阴、非离子表面活性剂的影响

溶液 pH 对 4 种表面活性剂吸附的影响见图 3。 由图 3 可见 pH 对 TritonX-100 和 Brij35 在塿土上的 吸附无明显影响 ,而随着 pH 的增加 ,塿土对 SDS 的



吸附百分率明显下降。当 pH>8.0 时, 塿土对 Tween80 的吸附百分率明显下降。这些现象与 pH 对土壤中各 组成的影响及表面活性剂性质影响有关,也与土壤对 阴-非离子表面活性剂吸附的机理有关。

表面活性剂与土壤表面的吸附机理与表面活性 剂的类型、结构有关。阴离子表面活性剂单体可以通 过静电作用吸附在带有相反电荷的、未被其他离子占 据吸附位的土壤粒子表面,但土壤粒子通常带有负电 荷,所以阴离子表面活性剂与土壤粒子的电性排斥作 用,使其发生静电吸附和离子交换吸附的几率较小。 其主要以疏水基与土壤粘粒表面有机质相互作用而 被吸附。非离子表面活性剂在水溶液中基本不电离, 因而难以发生静电吸附,其单体与土壤粒子表面的极 性基团(如羟基)形成氢键而被吸附。若表面活性剂单 体含有芳香结构时,可与土壤表面的强正电性位置发 生 π 电子极化作用而吸附^[24]。





根据以上吸附机理可解释本实验现象。由于塿土 含有丰富的有机质(11.2 g·kg⁻¹),而土壤 pH 能影响 土壤中的有机质,而有机质凭借疏水作用和氢键组成 规则的集合体区域是土壤最佳吸附位。有机质的主要 成分是腐殖质,腐殖质在结构上的显著特点是除含大 量苯环外,还含有大量羧基、醇羟基和酚羟基等,当 pH 较高时,羟基和羧基大量离解,构型伸展,亲水性 强,导致 SDS 的吸附量减小。当 pH 较低时,各官能团 难以离解而电荷减少,高分子卷缩成团,亲水性弱,因 而趋于沉淀或凝聚,对 SDS 的吸附能力增强。Hand 等 认为,阴离子表面活性剂 LAS 在土壤粒子上主要是 疏水作用吸附^[25],House 等也用相似的推断来解释实 验中所观察到的现象^[26-27]。另外,pH 可影响土壤胶体 的电荷数量,随着 pH 值的增加,土壤粒子表面正电 荷减少,负电荷增加,因而对阴离子表面活性剂的吸 附量减少。对于非离子表面活性剂,Brownawell 等研 究发现,随着 pH 值的增加,非离子表面活性剂A₁₃E₉ 在沉积物上的吸附量趋于降低,这可能归因于当 pH 值较高时,沉积物粒子表面基团(如-OH)被部分去质 子化,从而破坏了A₁₃E₉与土壤粒子表面基团形成氢键 的位点。随着非离子表面活性剂聚氧乙烯链的减少 pH 值的影响被削弱³³。本实验所用的 Tween80 在高 pH 时 吸附量明显下降,可能归因于此。pH 对 Brij35 和 TritonX-100 的影响不明显,可能与Brij35 聚氧乙烯链长 和 TritonX-100 含有芳香结构有关。

图 3 还表明 在 pH 为 8.0 时 , 塿土对非离子表面 活性剂的吸附百分率大于 80% ,而塿土的本底 pH 为 8.66 ,即说明塿土对非离子表面活性剂具有较大的吸 附百分率。因此在使用非离子表面活性剂增效修复有 机污染土壤时 ,必须考虑土壤的基本理化性质。

3 结论

(1)不同类型表面活性剂在塿土上的吸附有明显 特征。塿土对非离子表面活性剂的吸附等温线呈 L 型;而对 SDS 的吸附等温线呈 LS 型。塿土对 3 种非 离子表面活性剂的吸附均符合 Freundlich 和 Langmuir 方程,而对 SDS 的吸附可以用 Freundlich 方程来 描述。塿土对 4 种表面活性剂吸附量的大小顺序为 Tween80>SDS > Brij35>TritonX-100。

(2)当阴-非离子表面活性剂一起进入土壤中, SDS-Brij35 相互影响不大。TritonX-100 与 SDS 相互 作用较大,无论二者以何种方式混合都会使 TritonX-100 在塿土上的吸附量增加,SDS 的吸附量下降。SDS 与 Tween80 之间的相互作用最大,无论二者以何种方 式混合,吸附量均下降,但 Tween80 吸附量降低的幅 度最大。

(3)pH 对非离子表面活性剂在塿土上的吸附影 响不大,而随着 pH 的增加,塿土对 SDS 的吸附百分 率明显下降。

(4)选择合适的表面活性剂进行有机污染土壤修 复和治理时,应考虑土壤的特性、表面活性剂的结构 以及土壤对表面活性剂的吸附性能,以避免表面活性 剂的损失及其在土壤中产生二次污染。

参考文献:

[1] 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.
 CHEN Bao-liang, ZHU Li-zhong, TAO Shu. Effect of nonionic surfactant on sorption behavior of phenanthrene on interface between soil and

万卷敏等 塿土对阴-非离子表面活性剂的吸附特征研究

water[J]. A cta Scientiae Circumstantiae, 2003, 23(1):1-5.

- [2] 戴树桂,董 亮,王 臻.表面活性剂在土壤颗粒物上的吸附行为
 [J].中国环境科学, 1999, 19(5) 392–396.
 DAI Shu-gui, DONG Liang, WANG Zhen. The adsorption of surfactants on soil[J]. *China Environment Science*, 1999, 19(5) 392–396.
- [3] Brownawell B J, Chen H, Zhang W, et al. Sorption of nonionic surfactants on sediment materials[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(6) :1735-1741.
- [4] Lee J F, Liao P M, Kuo C C, et al. Influence of a nonionic surfactant (Triton X-100) on contaminant distribution between water and several soil solids[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 229(2): 445–452.
- [5] 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.
- [6] Kile D E, Chiou C T. Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration[J]. *Environmental Science and Technology*, 1989, 23 (7) \$32–838.
- [7] West C C, Harwell J H. Surfactants and subsurface remediation[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(12) 2324–2330.
- [8] Di Cesare D, Smith J A. Surfactant effects on desorption of nonionic compounds[J]. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, 1994, 134(1):1–29.
- [9] Rouse J D, Sabatini D A, Brown R E, et al. Evaluation of ethoxylated alkylsulphate surfactants for use in subsurface remediation[J]. Water Environment Research, 1996, 68(2):162–168.
- [10] Zheng Z, Obbard J P. Evaluation of an elevated non-ionic surfactant critical micelle concentration in a soil/aqueous system[J]. Water Research, 2002, 36(10) 2667–2672.
- [11] Rodríguez-Cruz M S, Súnchez-Martín. M J, Súnchez-Camazano M. Enhanced desorption of herbicides sorbed on soils by addition of Triton X-100[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(3) 920–929.
- [12] Rodriguez–Cruz M S, Sanchez–Martin M J, Sanchez–Camazano M. A comparative study of adsorption of an anionic and a nonionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils [J]. *Chemosphere*, 2005, 61(1) 56–64.
- [13] Fytianos K, Voudrias E, Papamichali A. Behavior and fate of liner alkylbenzene sulfonate in different soils[J]. *Chemosphere*, 1998, 36 (13) 2741–2746.
- [14] 李克斌, 刘惠君, 马 云, 等. 不同类型表面活性剂在土壤上的吸附 特征比较研究[J]. 应用生态学报, 2004, 15(11) 2067-2071.
 LI Ke-bin, LIU Hui-jun, MA Yun, et al. Adsorption characteristics of three types of surfactants in soils[J]. *Chinese Journal of Applied Ecolo*gy, 2004, 15(11) 2067-2071.
- [15] 张景环, 曾溅辉. 表面活性剂在北京碱性土壤中的吸附行为研究[J].环境污染与防治, 2007, 29(8) 571–574, 582.

ZHANG Jing-huan, ZENG Jian-hui. Study on the adsorption behavior of surfactants on Beijing alkali soils[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2007, 29(8) 571–574, 582.

[16] 杨成建, 曾清如, 杨海君, 等. 几种聚氧乙烯型非离子表面活性剂

的分光光度法测定及其应用[J]. 分析化学, 2006, 34(5) 1642-646. YANG Cheng-jian, ZENG Qing-ru, YANG Hai-jun, et al. Spectrophotometric determination of some polyoxyethylene nonionic surfaetants and its application[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34(5) 1642-646.

- [17] Rao P H, He M. Adsorption of anionic and non-ionic surfactant mixtures from synthetic detergents on soil[J]. *Chemosphere*, 2005, 63(7): 1214–1221.
- [18] 孟昭福, 杨亚提, 龚 宁, 等. CTMAB 对塿土表面的修饰机制[J]. 土 壞通报, 2008, 39(5):1002-1006.
 MENG Zhao-fu, YANG Ya-ti, GONG Ning, et al. Modification mechanism of CTMAB on surface of Lou soil[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2008, 39(5):1002-1006.
- [19] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对 Cu²⁺、Pb²⁺的静电吸附与专性吸附特征[J]. 土壤学报, 2003, 40(1):102-109.
 YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping. The characteristics of Cu²⁺ and Pb²⁺ electrostatic and specific adsorptions of constant charge colloids [J]. *Chinese Acta Pedologica Siniga*, 2003, 40(1):102-109.
- [20] 刘新玲,周 原,龙有前,等. 阴离子表面活性剂的碱性品红分光光 度法研究及应用[J]. 湖南工程学院学报, 2002, 12(4) 56-68. LIU Xin-ling, ZHOU Yuan, LONG You-qian, et al. Study on spec trophotometric determination of anionic surfactants using fuchsin basic as the reagents and its application[J]. *Chinese Journal of Hunan Institute of Engineering*, 2002, 12(4) 56-68.
- [21] Zhu L Z, Yang K, Lou B F, et al. A multi-component statistic analysis for the influence of sediment/soil composition on the sorption of a nonionic surfactant(Triton X-100) onto natural sediments/soils[J]. Water Research, 2003, 37(19) :4792-4800.
- [22] Somasundaran P, Fu E, Xu Q. Coadsorption of anionic and nonionic surfactant mixtures at the alumina-water interface[J]. *Langmuir*, 1992, 8(4) :1065–1069.
- [23] 朱利中,杨 坤,董 舒. 阳-非离子混合表面活性剂对沉积物吸附 硝基苯的影响[J]. 环境科学, 2004, 25:164-167. ZHU Li-zhong, YANG Kun, DONG Shu. Adsorption of cation-nonionic mixed surfactants onto sediment and their effects on adsorption of nitrobenzene from water[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2004, 25(3):164-167.
- [24] 饶品华, 徐菁利, 张文启, 等. 表面活性剂在土壤粒子上的吸附及影响因素综述[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(14) 6542-6545.
 RAO Pin-hua, XU Jing-li, ZHANG Wen-qi, et al. Review of adsorption of surfactants on soil particles and its effect factors[J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2009, 37(14) 6542-6545.
- [25] Hand V C, Williams G K. Structure activity relationship for sorption of linear alkylbenzensulfonates[J]. Environmental Science and Technology, 1987, 21(2) 370–373.
- [26] House W A, Farr I S. Adsorption of sulphonates from detergentmixtures on potassium kaolinite[J]. *Colloids and Surfaces A*, 1989, 40 :167–180.
- [27] Marchesi J R, House W A, White G F, et al. A comparative study of the adsorption of linear alkyl sulphates and alkylbenzene sulphonates on river sediments[J]. *Colloids and Surfaces A*, 1991, 53 :163–178.