

表面活性剂去除土壤和地下水中 LNAPLs 作用机制研究

杨建, 陈家军*, 卢毅

(北京师范大学环境学院, 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100875)

摘要: 去除多孔介质中滞留的 LNAPLs, 表面活性剂对 LNAPLs 的增溶和降低界面张力是关键. 在实验测得不同浓度 Triton X-100 溶液对正十六烷的增溶以及它们之间界面张力的基础上, 通过平衡清洗实验和砂柱冲洗实验分析了不同形态正十六烷的产生规律和机制. 结果表明, 正十六烷溶解能力与 Triton X-100 浓度成正比, 当 Triton X-100 浓度大于临界胶束浓度 CMC 时, 计算得摩尔增溶比 MSR = 1.6804, 胶束相/水相分配系数对数值 $\lg K_{oc} = 1.7158$; 正十六烷-Triton X-100 溶液之间界面张力与 Triton X-100 浓度成反比, 其变化规律符合高斯模型 ($R^2 = 0.9964$); 溶解态正十六烷和自由态正十六烷与增溶和降低界面张力分别有较好的对应关系, 表明增溶和降低界面张力都对多孔介质中正十六烷去除有影响, 其中降低界面张力可以有效增加多孔介质中正十六烷的流动性, 在正十六烷去除过程中起主要作用.

关键词: Triton X-100; 正十六烷; 增溶; 界面张力; 石英砂

中图分类号: X53; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)07-2153-07

Removal Mechanism of Light Non-aqueous Phase Liquid from Soil and Groundwater by Surfactant

YANG Jian, CHEN Jia-jun, LU Yi

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Surfactant increases solubilization of *n*-hexadecane and reduces interfacial tension between surfactant and *n*-hexadecane, which are very important for the removal of residual LNAPLs in porous media. After the solubilization of *n*-hexadecane and interfacial tension between Triton X-100 solution and *n*-hexadecane were studied through experiments, the forming rule of different states of *n*-hexadecane were analyzed through equilibrium washing experiment and sand pillar leaching experiment. The experimental results show that: the dissolving ability was proportional to the concentration of Triton X-100 solution, and MSR = 1.6804 and $\lg k_{oc} = 1.7158$ calculated by solubilization of *n*-hexadecane when Triton X-100 solution concentration was large than CMC. The interfacial tension was inversely proportional to Triton X-100 solution concentration, and the variation was in accord with Gauss model ($R^2 = 0.9964$). Dissolved state and free state *n*-hexadecane had very good corresponding relation with solubilization and reducing interfacial tension respectively. Both solubilization and reducing interfacial tension could remove *n*-hexadecane from porous media. Reducing interfacial tension increased the flow ability of *n*-hexadecane effectively, and it removed most of residual *n*-hexadecane in soil and groundwater remediation.

Key words: Triton X-100; *n*-hexadecane; solubilization; interfacial tension; quartz sand

土壤和地下水中广泛发现的有机溶剂和其它石油产品, 会导致土壤物理化学性质发生改变, 威胁人类和动物的健康^[1,2]. 由于非水相物质 (non-aqueous phase liquids, NAPLs) 可缓慢溶解于某些可溶相物质, 使滞留于土壤中的 NAPLs 成为长期污染源^[3], 其中, 轻质非水相 (light non-aqueous phase liquids, LNAPLs) 污染一般发生于城市内和交通主干道等人口密集地区, 会给人们的生活和身体健康带来直接的干扰和危害^[4]. NAPLs 的低溶解度和低比率质量运移可以导致传统 pump-and-treat 修复方式失效^[5,6], 由此导致地下环境中 LNAPL 的运移和扩散成为当前环境和水文地质领域研究的热点. 为了提高 NAPL 的去除, 将表面活性剂添加到抽取处理

(pump-and-treat) 体系中, 这是美国环保局推荐使用的土壤和地下水污染原位处理方法之一^[7].

表面活性剂冲洗治理土壤和地下水中 NAPLs 污染, 主要利用表面活性剂的 2 种作用机制^[8,9]: 一是利用胶束的溶解作用提高 NAPLs 污染物在土壤水中的溶解度 (称为增溶 solubilization); 二是通过降低表 (界) 面张力, 提高 NAPLs 的运移能力 (称为促流 mobilization). 这种方法对 DNAPLs 效果并不好 (因为 DNAPLs 比水重, 会向下运移), 但对于 LNAPLs, 可

收稿日期: 2008-08-11; 修订日期: 2008-09-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40772148)

作者简介: 杨建 (1979~), 男, 博士, 主要研究方向为环境模拟与污染治理, E-mail: yangjian@mail.bnu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: jeff.dhen@bnu.edu.cn

以有效增加 LNAPLs 的流动能力,达到去除的目的^[10]. LNAPLs 与表面活性剂的相互作用依赖于 LNAPLs 的烷烃碳数(alkane carbon number, ACN),而污染场地检测的大多数 LNAPLs 的等效 ACN 在 10~22 之间,例如 JP4 喷气燃料的等效 ACN 是 14,与正十六烷的 ACN 比较接近。另外,已实施的 LNAPLs 现场修复工作主要是针对砂质土壤(包括粉砂、细砂、粗砂甚至砾砂等)开展的^[11~13],因此本研究选用 0.2~0.5 mm(40~70 目)粒径普通标准石英砂和正十六烷(属于 LNAPLs)作为实验材料,分析平衡清洗实验和实际冲洗实验过程中正十六烷的去除规律与增溶和降低界面张力之间的关系,以获得表面活性剂去除多孔介质中 LNAPLs 的作用机制。

1 材料与方 法

1.1 实验设备和仪器

实验所用试剂和材料主要有:正十六烷(分析纯,天津市化学试剂研究所),正己烷(色谱纯,北京 J&K 化学公司),六甲基苯(色谱纯,美国 Aldrich 公司),表面活性剂 Triton X-100(化学纯,北京化学试剂公司),蒸馏水(北京江川水处理技术有限公司),0.2~0.5 mm(40~70 目)粒径普通标准石英砂(北京市房山区三八石英厂)。

实验所用仪器包括 Varian 3800 气相色谱仪(美国瓦里安技术有限公司),LD4-2A 低速离心机(北京医用离心机厂),TGL-16G-A 台式离心机(上海安亭科学仪器厂),HZQ-F160 振荡培养箱(哈尔滨东联电子技术开发有限公司),QL-901 漩涡混合器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司),JYW-200A 自动界面张力仪(北京金盛鑫检测仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 增溶平衡实验

分别配制 10、20、50、80、100、200、400、700、1 100、1 600、2 400 mg/L 的 Triton X-100 溶液,平行移取 10 mL Triton X-100 溶液置于 40 mL 离心管中,然后分别准确移入 500 μ L 正十六烷液体,以空白样为对照,每个样品做 2 个平行样,将离心管密封后置于 HZQ-F160 振荡培养箱,在 150 r/min 和 30 $^{\circ}$ C 条件下振荡 24 h,使离心管内溶液中正十六烷的溶解达到平衡状态。

将离心管取出后,静置 15 min,用注射器从表层之下(防止自由态正十六烷的干扰)移取 2 mL 置于 10 mL 离心管中,加入 4 mL 正己烷萃取液,用 QL-901 漩涡混合器振荡 1 min,用 TGL-16G-A 台式离心

机以 4 000 r/min 离心 20 min,取 1 mL 上层萃取液,加入一定量六甲基苯作为内标,用 Varian 3800 气相色谱仪测定正十六烷和六甲基苯的浓度,求取平均值。色谱分析条件:色谱柱型号 HP-SE-54;柱长 30 m;分流比 60:1;载气流速 N_2 , 16~20 cm/s;柱温 150~280 $^{\circ}$ C, 10 $^{\circ}$ C/min;检测器 FID, 250 $^{\circ}$ C;停留时间 $t = 13$ min。

1.2.2 降低界面张力实验

本研究中,为了测量 Triton X-100 溶液与正十六烷之间的界面张力,首先配制浓度为 1、2、5、10、20、50、80、100、200、400、700、1 100、1 600、2 400、3 600、5 000 mg/L 的 Triton X-100 溶液,在特制的样品杯(比 50 mL 普通烧杯的直径要大,使铂丝环不与烧杯边壁接触)中倒入约 1 cm 深 Triton X-100 溶液,再倒入约 1 cm 深的正十六烷,用 JYW-200A 自动界面张力仪测量其界面张力,平行测定 3 次,计算界面张力平均值。测量过程中,按浓度由低到高依次测定 Triton X-100 溶液与正十六烷界面张力。具体计算时,采用下列方程计算样品的界面张力^[14]:

$$V = P \times F \quad (1)$$

式中, V 为界面张力, mN/m; P 为液膜破裂时的实测读数, mN/m; F 为对所获得界面张力实测读数的校正因子。

校正因子 F 的计算方法:

$$F = 0.725 0 + \sqrt{\frac{1.452P}{C^2(D-d)} + 0.04534 - \frac{1.679}{R/r}} \quad (2)$$

式中, P 为实测读数, mN/m; C 为环的周长, mm; D 为 25 $^{\circ}$ C 时水(表面活性剂溶液)的密度, g/mL; d 为 25 $^{\circ}$ C 时样品的密度, g/mL; R 为环的半径, mm; r 为环丝的半径, mm。

1.2.3 污染土壤清洗实验

LNAPLs 污染土壤清洗实验采用平衡振荡法,分别配制 10、20、50、80、100、200、400、700、1 100、1 600 mg/L 的 Triton X-100 溶液,在一系列 40 mL 离心管中加入 5 g 正十六烷污染砂样和 10 mL 一定浓度的 Triton X-100 溶液,配出固液比为 1:2 的固液共存体系,同时开展平行和空白样实验,置于振荡培养箱中,从溶液加入砂样后开始计时,恒温振荡(30 $^{\circ}$ C, 150 r/min) 12 h,取出后静置 20 min。由于 Triton X-100 溶液增溶和降低界面张力作用,导致离心管中存在 3 种不同形态的正十六烷,分别为自由态(降低界面张力形成)、溶解态(增溶形成)和残留态(仍吸附于颗粒表面),为了区分这 3 种形态的正十六烷含量,

对离心管中样品进行如下操作:①首先用注射器从液面以下和砂样以上的溶液中取出 2 mL 液体 a(溶解态正十六烷),加入 4 mL 正己烷萃取;②然后将砂样之上的液体 b 倒入另一离心管,再取出原离心管中的砂样 c,取 2 mL 砂样加入 4 mL 正己烷萃取(残留态正十六烷);③取 4 mL 正己烷放入原离心管萃取残留的正十六烷,并倒入盛放液体 b 的离心管中,再加入 6 mL 正己烷萃取(扣除部分溶解态正十六烷,得到自由态正十六烷量);将 a、b、c 萃取液用 QL-901 漩涡混合器振荡 1 min,在 LD4 2A 低速离心机以 4 000 r/min 离心 20 min,取 1 mL 上层萃取液(部分萃取液需稀释),加入一定量六甲基苯作为内标,以 Varian 3800 气相色谱仪测定正十六烷和六甲基苯的浓度,求取平均值。本实验中正十六烷的回收率在 70.14%~108.28% 之间。

1.2.4 污染土壤柱冲洗实验

本研究采用土柱冲洗实验来确定 Triton X-100 冲洗去除残余正十六烷饱和度的规律。实验采用长 10.6 cm、内径 1.9 cm 玻璃柱,下部设有淋滤液出口,用量筒收集淋出液(图 1)。充填砂柱之前,先在玻璃柱底部垫一层滤纸(阻止杂质流出),然后在振动条件下向柱中充填干燥的污染砂样(含 20 mg/g 正十六烷),石英砂上面再垫 1 层滤纸(使砂柱内液体尽可能均匀分布),从柱的顶部以 24.7 cm/h 的孔隙水流速度注入 Triton X-100 溶液(浓度分别为 0、50、1 100 mg/L),从下部有淋滤液淋出开始按孔隙体积收集;待淋滤实验结束后,用负压泵从淋滤柱的下部抽提,使砂孔隙中液体完全流出,将砂样取出后拌匀,取其中 2 mL 砂放入 10 离心管。对淋出液和砂样采用“污染土壤清洗实验”中的萃取和检测方法,对不同形态正十六烷含量进行分析。

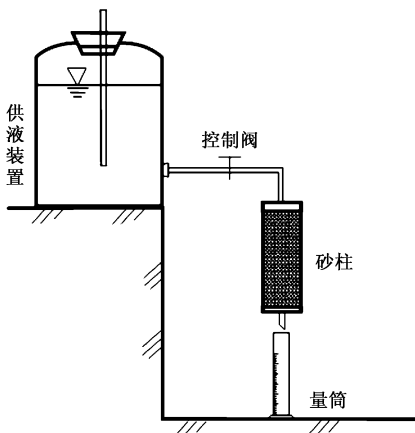


图 1 淋滤实验装置示意

Fig. 1 Diagram of leaching experiment device

2 结果与讨论

2.1 正十六烷的增溶

图 2 为 Triton X-100 初始浓度在 0.3185~3.8217 mmol/L(200~5 000 mg/L)和正十六烷/水相比为 1:80(体积比)时,水相中正十六烷表观溶解度与 Triton X-100 初始浓度之间的关系。Triton X-100 初始浓度 < 1.7516 mmol/L 时,水相中正十六烷的表观溶解度未见增加,当 Triton X-100 初始浓度 > 1.7516 mmol/L 后,正十六烷的表观溶解度显著增大,至 Triton X-100 浓度为 3.8217 mmol/L 时,正十六烷表观溶解度达到 6.8557 mmol/L,是浓度为 CMC 时 Triton X-100 溶液溶解度的 10.26 倍。

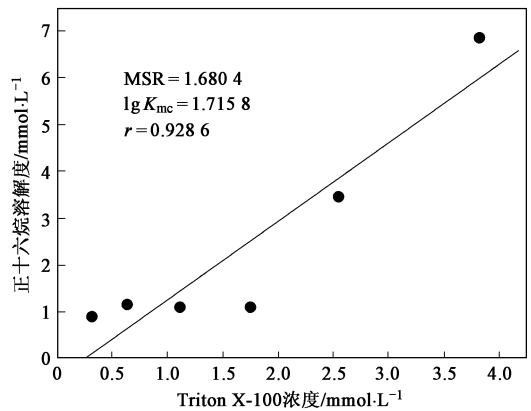


图 2 Triton X-100 增溶正十六烷摩尔增溶比

Fig. 2 Mole solubility ratio for Triton X-100 solubilizing *n*-hexadecane

增溶的实质是从一相分配到两相中,经过一段时间达到分配平衡的过程^[5],这是疏水溶质与溶解的有机物所提供的“微观有机环境”之间一种近似分配的相互作用。溶解的有机质相和水相的浓度之比为一定值,通常用胶束相/水相分配系数 K_{mc} 来定量描述表面活性剂对溶质的增溶作用^[16]:

$$K_{mc} = 55.4MSR/[S_{cmc}(1+MSR)] \quad (3)$$

$$MSR = (S - S_{cmc})/(c_s - CMC) \quad (4)$$

式中, c_s 为表面活性剂浓度, S 、 S_{cmc} 分别表示表面活性剂浓度为 c_s 、CMC 时溶质的表观溶解度, MSR 指摩尔增溶比^[17,18]。根据公式(4),对 > CMC 的增溶数据进行线性拟合,增溶变化的斜率即为 Triton X-100 的摩尔增溶比值,进而通过摩尔增溶比 MSR 确定出胶束相/水相分配系数 K_{mc} ,结果得 MSR = 1.6804, $\lg K_{mc} = 1.7158$ 。

Kile 等^[19]提出表面活性剂对溶质的增溶作用可以用单体和胶束浓度以及相应的溶质分配系数来

表达:

$$S_w^*/S_w = 1 + X_{mm}K_{mm} + X_{mc}K_{mc} \quad (5)$$

式中, S_w^* 是溶质的表观溶解度; S_w 是溶质的水溶解度; X_{mm} 是表面活性剂单体的浓度; X_{mc} 是以胶束形式存在的表面活性剂浓度; K_{mm} 是溶质在表面活性剂单体和水相之间的分配系数. 本研究未观察到溶质表观溶解度开始显著增大时对应的表面活性剂浓度为 CMC 的现象, 说明水相中 Triton X-100 平衡浓度与初始浓度不同, NAPLs 在水相的表观溶解度大小取决于水相中表面活性剂的有效浓度^[20].

2.2 正十六烷-Triton X-100 溶液界面张力

正十六烷-水之间的界面张力为 53 mN/m ^[21], 加入 Triton X-100 溶液之后, 随着 Triton X-100 浓度的不同, 正十六烷和水之间的界面张力有不同程度的降低(图 3). 这是由于在 NAPLs-水界面处, 表面活性剂呈有规律的排列, 疏水基一端插入正十六烷的内部, 亲水基一端处于水中, 在正十六烷与水之间形成一个过渡区, 从而降低了 NAPLs-水之间的界面张力. 当浓度在 $0 \sim \text{CMC}$ 之间时, 随着 Triton X-100 溶液浓度的增加, 其在界面上的排列密度也增加, 直到 Triton X-100 溶液浓度达到其临界胶束浓度 CMC 值^[22], 开始形成胶束, 这个过程中界面张力随着 Triton X-100 浓度的增加而快速降低. 当 Triton X-100 浓度高于其 CMC 值, 由于 NAPLs-水界面处吸附表面活性剂的浓度达到饱和, 对界面张力的降低不再有显著的影响, 界面张力基本趋于稳定.

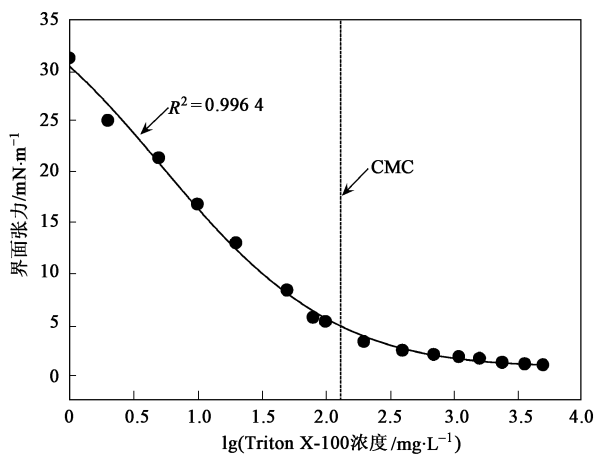


图3 Triton X-100 溶液与正十六烷界面张力变化规律

Fig. 3 Variation of interfacial tension between Triton X-100 and *n*-hexadecane

为了探究界面张力随 Triton X-100 浓度变化的普遍规律, 根据正十六烷-Triton X-100 溶液之间界

面张力的变化曲线特征, 采用高斯模型进行拟合, 模型函数如下式^[23]:

$$y = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_0)^2}{w^2}} \quad (6)$$

模拟结果表明, 高斯模型对正十六烷-Triton X-100 溶液之间界面张力变化的模拟结果比较理想, 相关系数(R^2) 达到 0.9964, 而且对比线性拟合($R^2 = 0.8824$)、Lorentzian 拟合(见式(7), $R^2 = 0.98$)和二阶多项式拟合($R^2 = 0.995$) 结果发现, 高斯拟合的精度也最高. 因此, 高斯拟合模型能够很好地描述正十六烷-Triton X-100 溶液之间界面张力随 Triton X-100 浓度变化的特征.

2.3 土壤上正十六烷平衡清洗

固液比为 1:2 细砂的平衡清洗实验中, 检测分析了自由态、溶解态和残留态正十六烷, 结果发现, 自由态正十六烷所占比例最高, 达到 32.8% ~ 82.2%; 残留态正十六烷其次, 达到 64.6% ~ 12.6%; 溶解态浓度最低, 只有 2.6% ~ 15.6% (图 4). 各形态正十六烷的量随着 Triton X-100 溶液浓度变化存在一定差别, 低浓度时, 残留态正十六烷的量逐渐减小, 随着浓度的增加, 残留态物质质量基本稳定; 溶解态正十六烷的量随着 Triton X-100 浓度的增大而持续增加; 自由态正十六烷的量随着 Triton X-100 浓度的增大, 经历了增加、稳定和降低的不同阶段. 总体上, Triton X-100 去除正十六烷, 在低浓度时, 随着浓度增加, 去除率(包括溶解态和自由态)也在增加, 高浓度时则基本不变, 由于 Triton X-100 对正十六烷的增溶与其浓度对数成正比, 使得从砂样上清洗下来的自由态正十六烷, 有一部分又被 Triton X-100 溶液所溶解, 导致溶解态正十六烷的量呈持续增加的趋势.

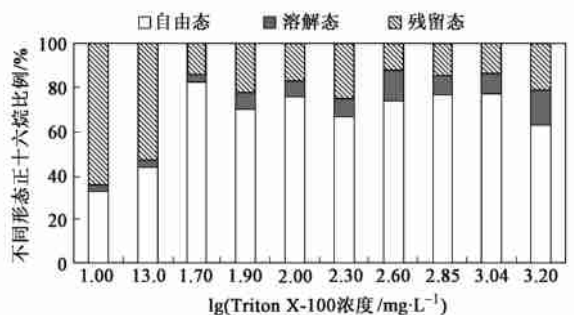
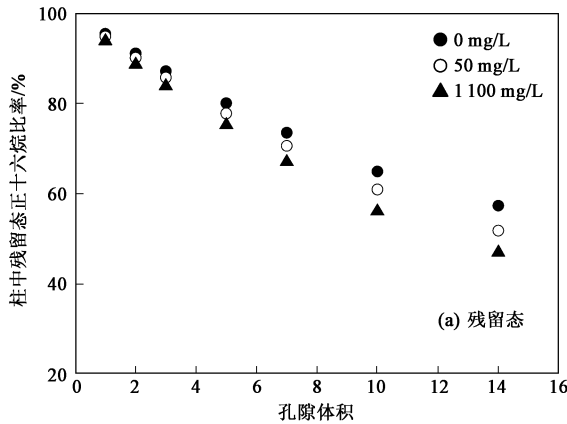


图4 平衡清洗实验中不同形态正十六烷比例关系

Fig. 4 Proportion of different states *n*-hexadecane in equilibrium washing experiment

2.4 土壤中正十六烷冲洗去除

淋滤实验中,除了被淋出的溶解态和自由态正十六烷,在砂颗粒上还残留有正十六烷(残留态),比较各形态正十六烷可以看出(图5),溶解态正十六烷占总正十六烷不到1%,主要由自由态和残留态正十六烷组成.14个孔隙体积冲洗后,可以从砂样



上去除 46%~56%的正十六烷;Triton X-100 溶液浓度为 0~50 mg/L,所增加的自由态正十六烷,与 Triton X-100 溶液浓度为 50~1100 mg/L 增加的自由态正十六烷相当,表明随着 Triton X-100 溶液浓度增大,冲洗出的自由态正十六烷量增大趋势逐渐放缓.

2.5 相关性分析

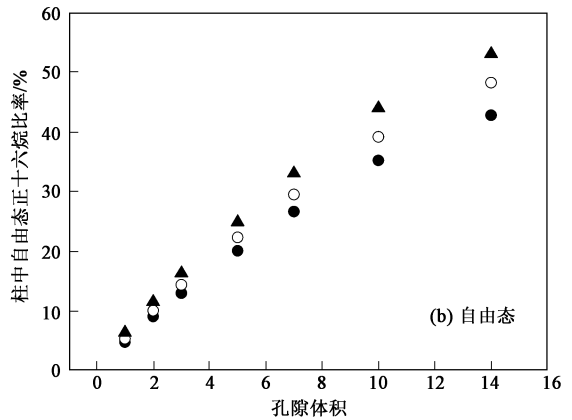


图5 冲洗实验中不同形态正十六烷变化规律

Fig. 5 Variation of different states n-hexadecane in sand pillar leaching experiment

2.5.1 平衡清洗实验的相关性

根据图6(a)可以看出,Triton X-100 溶液溶解砂颗粒上正十六烷,随着 Triton X-100 浓度的增大而增大^[24]. Triton X-100 浓度对数为1(即10 mg/L)和2(即100 mg/L)时,可以分别溶解出1.8 mg和3.53 mg正十六烷;当 Triton X-100 浓度对数为3.2(即1600 mg/L)时,可以溶解出18.84 mg正十六烷,分别增大了10.48和5.34倍;另外,溶解态正十六烷量变化规律与正十六烷增溶浓度变化规律有较好的一致

性,只是由于平衡清洗实验过程中砂样的影响,在 Triton X-100 浓度对数2.6(即400 mg/L)时,溶解态正十六烷量随 Triton X-100 浓度变化出现了一些波动.用 Lorentzian 模型进行拟合:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x - x_0)^2 + w^2} \quad (7)$$

溶解态正十六烷量和正十六烷增溶浓度随 Triton X-100 浓度对数变化的拟合相关度分别为 $R^2 = 0.8618$ 和 $R^2 = 0.9681$,溶解态正十六烷量的 R^2 也要差一些.

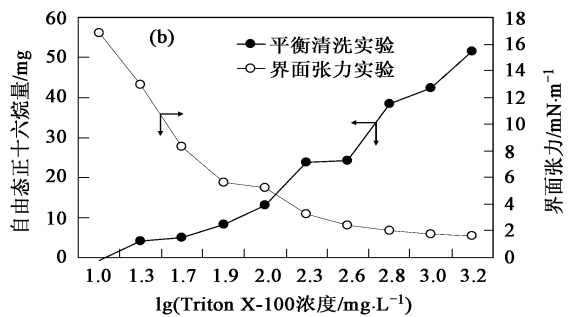
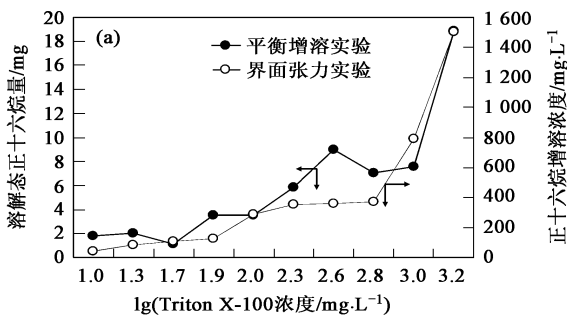


图6 平衡清洗实验与增溶和降低界面张力关系

Fig. 6 Relationship between equilibrium washing experiment and solubilization and reducing interfacial tension

对图6(b)分析发现:Triton X-100 浓度对数为1.3(即20 mg/L)和2.3(即200 mg/L)时,自由态正十六烷产生量分别为4.17 mg和23.74 mg;当 Triton X-

100 浓度对数为3.2(即1600 mg/L)时,自由态正十六烷产生量达到51.47 mg. Triton X-100 浓度 < 200 mg/L时,浓度每增加100 mg/L,可以多产生自由态正

十六烷约 12 mg; Triton X-100 浓度 > 200 mg/L 时, 浓度每增加 100 mg/L, 可以多产生自由态正十六烷约 1.98 mg, 自由态正十六烷增加量明显减少, 对比 Triton X-100 正十六烷界面张力的变化规律可以看出, 自由态正十六烷的产生量与界面张力之间存在很好的负对应关系。

2.5.2 冲洗实验的相关性

比较冲洗过程中被溶解的正十六烷和 Triton X-100 溶液中正十六烷平衡增溶量[图 7(a)], 溶解于 Triton X-100 溶液的正十六烷量随着 Triton X-100 对正十六烷增溶能力的增加而增加, 两者的变化规律具有一定的相似性, 但是 Triton X-100 溶液从 0 mg/L 增加到 50 mg/L 时, 被溶解的正十六烷增幅较快, 主要是由于以下 2 个原因: 一是正十六烷的水溶解度比较低, 只有 6.3 $\mu\text{g/L}$; 二是冲洗过程中, 表面活性

剂溶液的流速较快(24.7 cm/h), Triton X-100 分子与多孔介质孔隙中正十六烷接触反应时间比较短, 未能使溶液中正十六烷达到溶解平衡状态, 没有体现出 Triton X-100 浓度增加对正十六烷增溶的效果。

分析淋滤液中自由态正十六烷发现[图 7(b)], 冲洗过程中产生的自由态正十六烷量在低浓度(0~50 mg/L) Triton X-100 溶液时增加较快, 随着 Triton X-100 浓度增大(50~100 mg/L), 自由态正十六烷量增加较缓慢, Triton X-100 浓度每增加 50 mg/L, 自由态正十六烷增加量大约只是 0~50 mg/L Triton X-100 溶液浓度时增加量的 4%~6%; 比较 Triton X-100 正十六烷界面张力变化, 冲洗产生的自由态正十六烷与界面张力降低存在很好的相关性, 由于降低界面张力是提高孔隙中滞留 NAPLs 流动性的主要原因^[25], 降低界面张力对产生自由态正十六烷有重要影响。

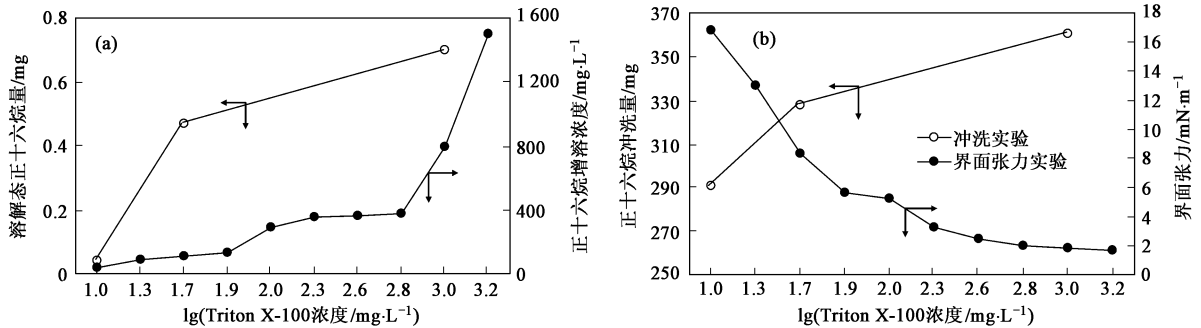


图 7 冲洗实验与增溶和降低界面张力关系

Fig. 7 Relationship between sand pillar leaching experiment and solubilization and reducing interfacial tension

3 结论

(1) Triton X-100 溶液对正十六烷增溶的摩尔增溶比 MSR = 1.6804, 胶束相/水相分配系数 $\lg K_{mc} = 1.7158$, 当 Triton X-100 溶液浓度为 3.8217 mmol/L, 正十六烷表观溶解度是 CMC 时的 10.26 倍。

(2) Triton X-100 浓度在 0~CMC 之间时, 界面张力随着 Triton X-100 浓度的增加而快速降低, 大于 CMC 时界面张力基本趋于稳定, 其变化规律符合高斯拟合模型。

(3) 平衡清洗实验中, 自由态正十六烷所占比例为 32.8%~82.2%; 残留态正十六烷为 64.6%~12.6%; 溶解态正十六烷为 2.6%~15.6%, 各形态正十六烷量随着 Triton X-100 溶液浓度变化存在一定差异。

(4) 淋滤实验中, 溶解态正十六烷占总正十六烷不到 1%, 总被去除的正十六烷(主要由降低界面张

力引起, 在正十六烷去除过程中起主要作用) 为 46%~56%, 随 Triton X-100 溶液浓度增大, 增加的正十六烷去除量逐渐减少。

(5) 平衡清洗实验和冲洗实验中, 被去除的溶解态和自由态正十六烷与 Triton X-100 增溶和降低界面张力具有较好的对应关系, 尤其是平衡清洗实验, 受到的水动力条件、温度等影响因素比冲洗实验小, 使其与增溶和降低界面张力的相关性更高。

参考文献:

- [1] Ting Y P, Hu H L, Tan H M. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in soil microcosms [J]. Resour Environ Bio, 1999, 2: 197-218.
- [2] Vasudevan V, Rajaram P. Bioremediation of oil sludge contaminated soil [J]. Environ Int, 2001, 26(5-6): 409-411.
- [3] Miller C T, Christakos G, Imhoff P T, et al. Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media: challenges and approaches [J]. Adv Wat Resour, 1998, 21(2): 77-120.
- [4] Patrick R, Ford E, Quarles J. Groundwater contamination in the United States [R]. Philadelphia: University of Pennsylvania Press, 1994-2012. China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- 1987.
- [5] Keely D E. Performance evaluation of pump-and-treat remediations [R]. Washington, DC: Environmental Protection Agency, EPA-540/4-89-005, 1989.
- [6] Mackay D M, Cherry J A. Ground water contamination: pump-and-treat remediation [J]. Environ Sci Technol, 1989, **23**(6): 630.
- [7] Lee D H, Cody R D, Kim D J. Surfactant recycling by solvent extraction in surfactant-aided remediation [J]. Sep Purif Technol, 2002, **27**(1): 77-82.
- [8] Fortin J, Jury W A, Anderson M A. Enhanced removal of trapped non-aqueous phase liquids from saturated soil using surfactant solutions [J]. J Contam Hydrol, 1997, **24**: 247-267.
- [9] Dekker T J, Abriola L M. The influence of field-scale heterogeneity on the surfactant-enhanced remediation of entrapped nonaqueous phase liquids [J]. J Contam Hydrol, 2000, **42**: 219-251.
- [10] Bai G, Brusseau M L, Miller R M. Biosurfactant-enhanced removal of residual hydrocarbon from soil [J]. J Contam Hydrol, 1997, **25**: 157-170.
- [11] Dwarakanath V, Kostarelos K, Pope G A, *et al.* Anionic surfactant remediation of soil columns contaminated by nonaqueous phase liquids [J]. J Contam Hydrol, 1999, **38**(4): 465-488.
- [12] Walker R C, Hofstee C, Dane JH, *et al.* Surfactant enhanced removal of PCE in a partially saturated, stratified porous medium [J]. J Contam Hydrol, 1998, **34**(1-2): 31-46.
- [13] SURBEC Environmental. Statement of qualification [R]. LLC., 2008. 12-14.
- [14] Designation: D 971-99a, Standard test method for interfacial tension of oil against water by the ring method [S].
- [15] 金相灿. 有机化合物污染化学——有毒有机污染化学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- [16] 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.
- [17] Edwards D A, Juthy R G, Liu Z. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions [J]. J Sci Technol, 1991, **25**(1): 127-133.
- [18] Bai G, Brusseau M L, Miller R M. Influence of cation type, ionic strength, and pH on solubilization and mobilization of residual hydrocarbon by a biosurfactant [J]. J Contam Hydrol, 1998, **30**: 265-279.
- [19] Kile D E, Chiou C T. Water solubility enhancements of DDT and trichloroethylene by some surfactants below and above the critical micelle concentration [J]. Environ Sci Technol, 1989, **23**(7): 832-838.
- [20] 赵保卫, 朱琨, 陈学民. 重非水相液体性质对非离子表面活性剂增溶作用的影响 [J]. 环境化学, 2007, **26**(4): 452-456.
- [21] Linsebigler A L, Lu G, Yates J T. Photocatalysis on TiO₂ surface: principles, mechanisms and selected results [J]. Chem Rev, 1995, **95**(3): 735-758.
- [22] Choi W, Temin A, Hoffmann M R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photo reactivity and charge-carried recombination dynamics [J]. J Phys Chem, 1994, **98**(51): 13669-13679.
- [23] 白军红, 崔保山, 李晓文, 等. 向海芦苇沼泽湿地土壤铵态氮含量的季节动态变化 [J]. 草业学报, 2006, **15**(1): 117-119.
- [24] Edwards D A, Liu Z, Luthy R G. Surfactant solubilization of organic compounds in soil/aqueous systems [J]. J Environ Eng, 1994, **120**(1): 5-22.
- [25] Brown C L, Pope G A, Abriola L M, *et al.* Simulation of surfactant-enhanced aquifer remediation [J]. Wat Resour Res, 1994, **30**(11): 2959-2977.