

阳离子表面活性剂增强固定土壤中的苯酚和对硝基苯酚*

陈宝梁¹ 朱利中^{1†} 林斌¹ 陶澍²

(1 浙江大学环境科学系, 杭州 310028)

(2 北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

ENHANCEMENT OF CATIONIC SURFACTANT ON IMMOBILIZING *p*-NITROPHENOL AND PHENOL IN SOILS

Chen Baoliang¹ Zhu Lizhong^{1†} Lin Bin¹ Tao Shu²

(1 Department of Environmental Science, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

(2 Department of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

关键词 土壤; 溴化十四烷基吡啶; 对硝基苯酚; 苯酚; 增强固定

中图分类号 X131 文献标识码 A

当前, 对有机物污染土壤进行修复成为环境科学研究热点之一^[1], 常用的修复方法有化学修复、生物修复、化学与生物相结合的修复, 但迄今仍没有经济有效的有机污染土壤修复的实用技术。因此, 利用在土壤中注入阳离子表面活性剂形成吸附区, 截留有机污染物, 阻止有机物迁移, 并对固定污染物进行修复, 无论对土壤及地下水有机物污染防治, 还是生产优质农产品都具有现实意义。近年来, 相关研究主要集中在截留非极性有机污染物^[2~7], 而对溶解度较大且易于迁移的极性有机物截留研究较少; 并且认为表面活性剂增强土壤截留有机物的机理由土壤表观有机碳含量增大所致。对硝基苯酚、苯酚是环境中优先控制有机物, 它们是重要化工原料, 也是农药的降解产物。本文以极性化合物对硝基苯酚、苯酚为目标污染物, 探讨阳离子表面活性剂增强固定作用及机理, 为有效防治土壤有机污染提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

溴化十四烷基吡啶 (Myristylpyridinium bromide, MPB)、对硝基苯酚、苯酚均为分析纯。土壤样品为表层土壤 (0~20 cm), 采自浙江省的水稻土、潮土和红壤。去除碎石、败叶等杂物, 在空气中自然风干, 样品用研钵捣碎研细, 过 100 目孔径筛; 其有机碳含量、BET-N₂ 比表面积、阳离子交换容量 (CEC)、pH 值、质地情况见表 1。经测定 MPB 的临界胶束浓度 (CMC) 为 530.6 $\mu\text{g ml}^{-1}$, 文献值为 973.4 $\mu\text{g ml}^{-1}$ ^[8]。本实验所用的仪器有日本岛津 UV-2401PC 型紫外分光光度计, THZ-C 恒温振荡器, Heraeus 冷冻离心机, Coulter 公司 100CX 型比表面积测定仪, LECO CS-344 碳硫测定仪, pH 计。

表 1 3 种土壤的基本性质

土样	质地	pH ¹⁾	有机碳含量 ²⁾ (mg kg^{-1})	比表面积 ³⁾ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	CEC ⁹⁾ (cmol kg^{-1})
水稻土	轻壤质	7.33	5.10	3.82	3.51
潮土	粘壤质	5.89	12.8	5.51	19.81
红壤	壤质	4.18	64.8	6.54	27.17

1) pH 计电极法测定; 2) 碳硫测定仪燃烧法测定; 3) BET-N₂ 法测定

* 国家自然科学基金重点项目 (40031010)、国家杰出青年基金项目 (20125719) 和浙江省自然科学基金 (402022) 资助

† 通讯作者

作者简介: 陈宝梁 (1973~), 男, 讲师, 在职博士生

收稿日期: 2002-09-11; 收到修改稿日期: 2003-05-21

1.2 实验方法

试验了不同浓度的 MPB ($0 \sim 3\ 504.4\ \mu\text{g ml}^{-1}$) 存在下, 对硝基苯酚在水稻土、潮土和红壤 3 种土壤上、苯酚在水稻土和潮土 2 种土壤上的等温吸附曲线。每种处理为: 在 12 个 50 ml 碘量瓶中, 加入一定量的风干土壤 (水稻土、潮土、红壤的用量分别为 1.0、0.5、0.5 g) 和一定量的 MPB 溶液 (浓度为 MPB 临界胶束浓度文献值的 0.02、0.4、0.8、1.0、1.2、1.6、1.8、2.0、2.4、2.6、2.8、3.0、3.2、3.6 倍), 然后分别加入 20 ml 0、50、100、200、300、400、500、600、700、800、900、1 000 $\mu\text{g ml}^{-1}$ 的对硝基苯酚或苯酚溶液; 所有溶液中 CaCl_2 控制为 $0.005\ \text{mol l}^{-1}$; 实验平行 2 次。对苯酚实验得到 60 条等温吸附曲线, 对硝基苯酚实验得到 90 条等温吸附曲线。

实验过程为将样品加入到碘量瓶后, 盖紧塞子; 在 $25 \pm 0.5\ ^\circ\text{C}$ 和 $150\ \text{r min}^{-1}$ 条件下, 振荡 12 h, 吸附平衡后, 将溶液倒入 25 ml 离心管中, 盖好盖子, 在 $25\ ^\circ\text{C}$ 和 $4\ 000\ \text{r min}^{-1}$ 下, 离心 10 min; 准确移取一定量 (根据检测线性范围) 上清液于 10 ml 比色管中, 调整 pH 值, 定容, 测定吸光度, 计算对硝基苯酚或苯酚的平衡浓度; 由吸附前后的浓度差计算吸附量。平衡浓度和吸附量取平均值后, 绘制等温吸附曲线。

测定空白样品中溴化十四烷基吡啶浓度, 计算 MPB 吸附量, 进一步计算出土壤上新增的有机碳含量 f_{oc}^* 大小 (见表 2)。对硝基苯酚、苯酚采用紫外分光光度法测定, 为消除 MPB 对苯酚、对硝基苯酚测定的影响, 测定溶液中 MPB 浓度控制在小于 $0.4\ \text{CMC}$; 通过空白实验消除土壤有机质溶出对测定的影响。测定条件分别为: 对硝基苯酚 pH 值 3.0, 测定波长 317 nm; 苯酚 pH 值 11.0, 测定波长 287 nm; 溴化十四烷基吡啶测定波长 259 nm。

2 结果与讨论

2.1 MPB 对苯酚、对硝基苯酚在土壤上吸附的增强作用

结果表明, 随着 MPB 加入量的增大, 土壤对苯酚、对硝基苯酚的吸附量逐渐增大; 等温吸附曲线形状从非线性逐渐变为线性, 线性的斜率逐渐增大; 当 MPB 的加入量到达一定程度后, 土壤吸附对硝基苯酚、苯酚趋于恒定或略微下降。

在土壤-MPB-水体系中, 对硝基苯酚、苯酚的吸附作用大小可用表观吸附系数 (K_d^*) 表示:

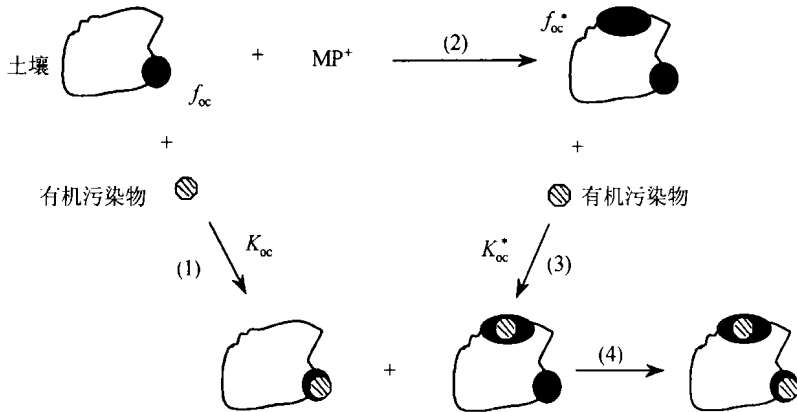
$$K_d^* = \frac{Q_{\text{总}}}{C_e} \quad (1)$$

表 2 苯酚、对硝基苯酚的表观分配系数 K_d^* 及土壤新增的有机碳含量 f_{oc}^*

MPB 起始浓度 ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	水稻土			潮土			红壤	
	f_{oc}^* (%)	PNP K_d^* (ml g^{-1})	Phenol K_d^* (ml g^{-1})	f_{oc}^* (%)	PNP K_d^* (ml g^{-1})	Phenol K_d^* (ml g^{-1})	f_{oc}^* (%)	PNP K_d^* (ml g^{-1})
0	0	0.18	0.11	0	0.54	0.16	0	2.22
194.7	0.32	0.89	0.60	0.64	1.69	2.25	0.64	3.03
389.4	0.64	1.90	1.57	1.24	4.76	3.37	1.21	4.54
778.8	1.22	5.24	3.01	2.24	12.02	5.49	2.20	9.21
973.4	1.48	6.86	3.49	2.62	15.36	6.18	2.61	10.82
1 168.1	1.71	12.05	4.15	2.99	19.52	6.46	3.06	15.07
1 557.5	2.12	16.47	4.66	3.72	23.17	6.63	3.86	18.64
1 752.2	2.80	20.09	5.17	3.97	18.25	7.06	4.26	20.11
1 946.9	2.61	22.93	5.53	4.01	18.34	6.89	4.55	23.74
2 336.3	3.06	27.16	5.39	4.10	17.33	6.10	4.54	28.96
2 531.0	2.96	24.47	5.12	4.02	17.44	5.49	4.58	27.09
2 725.7	3.00	23.32	4.89	4.12	17.75	4.97	4.67	26.65
2 920.4	2.86	22.97	4.89	4.16	16.38	5.16	4.74	23.10
3 115.0	3.12	21.27	4.82	4.21	14.81	5.19	4.79	23.13
3 504.4	3.40	19.53	4.89	4.23	15.52	5.13	4.68	21.55

式中, $Q_{总}$ 为有机物在土壤-MPB-水体系中总的吸附量, $\mu\text{g g}^{-1}$; C_e 为有机物在溶液中平衡浓度, $\mu\text{g ml}^{-1}$; K_d^* 为表面活性剂 MPB 存在下, 有机污染物的表观吸附系数, ml g^{-1} 。当加入的表面活性剂为 $0 \mu\text{g ml}^{-1}$ 时, K_d^* 即为土壤的吸附系数 K_d 。对等温吸附曲线进行线性回归, 其斜率则为 K_d^* 值(见表 2)。对硝基苯酚在水稻土、潮土、红壤上的 K_d 分别为 0.18、0.54、2.22 ml g^{-1} , 与土壤本身的有机碳含量(f_{oc})成正比, 而有机碳标化的吸附系数($K_{oc} = K_d/f_{oc}$)为 34.56 ml g^{-1} ; 苯酚在水稻土、潮土上的 K_d 为 0.11、0.16 ml g^{-1} , K_{oc} 为 16.93 ml g^{-1} 。由 K_d 、 K_{oc} 数据可得, 土壤截留对硝基苯酚、苯酚的能力较弱, 特别是对有机碳低的土壤, 污染物容易迁移。

对硝基苯酚的表观吸附系数与吸附系数比值(即 K_d^*/K_d)为 4.89~150.0(水稻土)、3.13~42.9(潮土)、1.36~13.04(红壤), 苯酚的 K_d^*/K_d 为 5.45



图中: (1) 为土壤本身有机质对有机物的分配作用, 作用强弱用有机碳(f_{oc}) 标化的分配系数(K_{oc})表示 (2) 为阳离子表面活性剂在土壤上的吸附作用(包括阳离子交换吸附、溶解在有机质中和疏水键作用等), (3) 为吸附在土壤上的表面活性剂的烷基链形成的有机相对有机物的分配作用, 作用强弱用新增有机碳(f_{oc}^*) 标化的分配系数(K_{oc}^*)表示, (4) 为总吸附过程。

根据以上示意图, 有机物在土壤-MPB-水体系中的吸附作用是土壤本身有机质和吸附表面活性剂的烷基链形成有机相对有机物双分配作用的结果。根据分配理论, 其总吸附量($Q_{总}$)为:

~ 50.27(水稻土)、14.28~44.91(潮土), 所以, 投加阳离子表面活性剂 MPB 后, 大大提高了土壤吸附固定对硝基苯酚、苯酚的能力。对硝基苯酚、苯酚在不同土壤上的 K_d^*/K_d 最大值与土壤本身有机碳含量(f_{oc}) 呈负相关。

2.2 MPB 对苯酚、对硝基苯酚在土壤上吸附的增强机理

阳离子表面活性剂 MPB 能大大提高土壤吸附固定对硝基苯酚、苯酚, 主要由于 MPB 阳离子的 N 端被吸附在带负电荷的土壤表面, 烷基链相互挤在一起形成有机相, 水中的有机污染物通过分配作用进入该有机相, 从而提高了土壤对有机物的截留固定作用。实验表明, 溶液中 MPB 对溶解度大的对硝基苯酚、苯酚的增溶作用可以忽略不计, 因此, MPB 增强土壤对苯酚、对硝基苯酚的吸附固定作用过程可示意如下:

$$Q_{总} = K_{of_{oc}} C_e + K_{oc}^* f_{oc}^* C_e \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式, K_d^* 表达式为:

$$K_d^* = K_{of_{oc}} + K_{oc}^* f_{oc}^* \quad (3)$$

根据(3)式可得, 对特定有机污染物在一定土壤上的 $K_{of_{oc}}$ 为定值, 加入表面活性剂 MPB 后 K_d^* 增大是由于 $K_{oc}^* f_{oc}^*$ 增大造成的。

由表 2 可见, 随 MPB 加入量增大, 吸附到土壤上的 MPB 增多, 相应的 f_{oc}^* 值增大, 到一定程度后新增的有机碳含量基本恒定。可见, $K_{oc}^* f_{oc}^*$ 值增大的原因之一是 f_{oc}^* 增大(量变)。 f_{oc}^* 大小取决于过程(2), 与土壤阳离子交换容量成正相关。

表 3 对硝基苯酚、苯酚在土壤新增有机碳上的 K_{oc}^* 和 K_{oc}^*/K_{oc} 比值

参数	水稻土		潮土		红壤
	PNP	Phenol	PNP	Phenol	PNP
K_{oc}^*	897.3	220.1	536.4	160.0	480.0
K_{oc}^*/K_{oc}	25.96	13.00	15.52	9.45	13.89

根据(3)式可得, $K_d^* \sim f_{oc}^*$ 呈线性关系, 线性的斜率则为 K_{oc}^* (见表3)。由表3可得, K_{oc}^*/K_{oc} 比值为 9.45~25.96, 表明表面活性剂形成的有机质对有机物的分配作用 (K_{oc}^*) 远强于土壤本身有机质的作用 (K_{oc}); 这是由于表面活性剂烷基链形成的有机相的极性比土壤本身有机质的极性低造成的^[6~7]。可见, $K_{oc}^*f_{oc}^*$ 值增大的另一个原因是 K_{oc}^* 的增大(质变)。比较对硝基苯酚、苯酚在不同土壤上的 K_{oc}^* 值可得, K_{oc}^* 值与土壤本身的有机碳含量 f_{oc} 呈负相关, 这主要是由于有一部分 MPB 通过溶解到土壤有机质中而被吸附, 此部分 MPB 处于分散状态, 对有机物不起分配作用^[10]。比较苯酚、对硝基苯酚在同一土壤上的 K_{oc}^* 值可得, 对硝基苯酚 > 苯酚。

参考文献

- [1] 朱利中. 土壤及地下水有机污染的化学与生物修复. 环境科学进展, 1999, 7(2): 65~71
- [2] Xu S, Sheng G, Boyd S A. Use of Organoclays in Pollution Abatement. *Advances in Agronomy*, 1997, 59: 25~62
- [3] 王晓蓉, 吴顺年, 李万山, 等. 有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展. 环境化学, 1997, 16(1): 1~13
- [4] Gullick R W, Weber W J. Evaluation of shale and organoclays as sorbent additives for low permeability soil containment barriers. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35(7): 1523~1530
- [5] Rakhshandehroo G R, Wallace R B, Zhao X D, *et al.* Hydraulic conductivities of cationic surfactant modified soil mixtures. *J. Environ. Eng ASCE*, 2001, 127(8): 724~729
- [6] Boyd S A, Lee J F, Mortland M M. Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature (London)*, 1988, 333: 345~347
- [7] Lee J F, Crum J R, Boyd S A. Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations. *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23: 1365~1372
- [8] 赵国玺编著. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1991. 464
- [9] 胡秀荣, 吕光烈, 杨芸. 六氨合钴离子交换法测定粘土中阳离子交换容量. 分析化学, 2000, 28(11): 1402~1405
- [10] Lee J F, Liao P M, Kuo C C, *et al.* Influence of a nonionic surfactant (Triton X100) on contaminant distribution between water and several soil solids. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2000, 229: 445~452