

复合表面活性剂对污染土壤中柴油的增溶和洗脱作用

姜霞^{1*}, 陈刚^{1,2}, 金相灿¹, 丁爱中²

1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 北京师范大学 水科学研究院, 北京 100875

摘要: 研究了3种表面活性剂及其不同浓度对比对五种柴油链烃的增溶及对柴油污染土壤的洗脱作用。结果表明, 复合表面活性剂的增溶效果优于单一表面活性剂, 其中尤以阴离子表面活性剂 SDS 与非离子表面活性剂 Tw-80 的配比效果最佳; 随阴离子表面活性剂复合比例的提高, 可以有效地降低复合表面活性剂混合胶束的临界胶束浓度, 提高单位表面活性剂接纳目标污染物的能力, 增大目标链烃分配进入胶束相的倾向, 同时有效降低增溶平衡时对表面活性剂用量的要求; 高浓度的阴离子表面活性剂具有很高的污染洗脱效率, 非离子表面活性剂 Tw-80 则易被土壤吸附而导致洗脱效率低下, 但阴离子表面活性剂 SDS 与 Tw-80 配比能够有效地改善 Tw-80 易被土壤吸附的现象, 并随复合比例提高而不同程度的增强污染土壤中柴油的洗脱效果。

关键词: 表面活性剂; 复合; 增溶; 洗脱; 柴油

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0523-08

石油产品的生产、存储、运输和使用过程中发生泄漏甚至事故都会直接污染周边土地, 严重破坏土壤原始环境, 毒害土壤微生物, 降低土壤质量影响农业生产, 甚至会威胁地下水安全以致影响人体健康。国内外关于石油污染土壤的具体修复研究方法众多。其中, 物理类方法简单易行, 可降低处理点污染程度, 但不能从根本上减少污染, 而且容易造成污染物的扩散^[1]。生物类方法由于环境友好程度高, 处理机理和手段生态自然而广受好评^[2-3]; 不过该方法须优化选种、受生长周期限制明显, 处理污染的浓度阈值低。化学方法对污染物具备很高的兼容性, 以燃烧法为例^[4], 绝大多数污染物可以得到消除; 然而容易引发二次污染, 且降低了污染物的资源化和再利用价值。当前, 关于表面活性剂处理土壤污染的应用研究开展广泛。利用表面活性剂洗脱修复石油污染土壤具有能耗低、流程简单、适用污染物范围广、速度快的特点^[5]; 而且根据具体情况合适表面活性剂和用量的选用不但可以有效的修复受污染土壤, 而且可以避免污染物的引入, 并且促使土壤中微生物发挥一定程度的降解作用。

本文选用三种表面活性剂: 十二烷基苯磺酸钠 (LAS)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、聚氧乙烯山梨醇单油酸酯 (Tw-80), 研究其单独和复合溶液增溶柴油及洗脱高浓度柴油污染土壤的效果, 侧重探讨了复合表面活性剂增溶、解吸柴油污染的机理, 希望为高浓度石油类污染土壤的修复和实用技术完善提供参考和依据。

1 材料与方法

1.1 实验溶液、制备土样与试剂

表面活性剂 LAS(十二烷基苯磺酸钠)、SDS(十二烷基硫酸钠), Tw-80 (聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯) 分别配制系列浓度 (CMC) 和配比的单一及复合表面活性剂溶液。

清洁土样采自大庆肇源(基本理化性质见表 1), 室内风干、破碎、去除杂质、研磨, 过 100 目筛。取-20^o柴油 25 g 溶解于 300 mL 丙酮, 分散均匀后, 边搅拌边添加到 500 g 土样中; 25 °C避光条件下通风老化, 每日早晚各搅拌一次; 待丙酮挥发完全后继续通风老化 10 d, 转移土样密封避光冷冻保存。每次实验前检测土样当中的目标污染物背景含量。

表 1 清洁土样基本理化性质

含水率 /%	土壤 pH	有机质 含量/%	CEC /(cmol·kg ⁻¹)	颗粒组成 /%	干容重 /(g·cm ⁻³)
38	5.75	1.76	19.48	粘粒	2.71
				粉粒	63.97
				砂粒	33.32

实验所用乙酸乙酯、正己烷、丙酮、甲醇、二氯甲烷和 Tw-80, 均为色谱纯, 购自 Sigma 公司; LAS、SDS、H₂SO₄ 等, 均为分析纯, 购自北京试剂公司。

1.2 实验方法

1.2.1 柴油增溶

增溶表面活性剂 50 mL、加 0.5 mL 柴油于 150 mL 锥形瓶中, 封口、避光, 20 °C条件下 200 r·min⁻¹

基金项目: 国家水专项 (2008ZX07101-010); 国家自然科学基金项目 (20507017)

作者简介 (*责任作者): 姜霞(1974年生), 女, 副研究员, 从事有机污染土壤修复方向的研究。E-mail: jiang_xia2002@163.com

收稿日期: 2009-02-12

振荡 12 h, 静置 2 h; 从瓶底移取 2 mL 下清液、加 4 mL 乙酸乙酯和 0.2 mL 的 1:1 H_2SO_4 于顶空瓶中, 室温下 300 $r \cdot min^{-1}$ 振荡 1 h, 静置 15 min, 取 0.2 mL 上清液, 乙酸乙酯稀释到 2 mL; 以柴油当中正癸烷到正十八烷五种偶碳链烃为代表性监测柴油^[6], 气相色谱检测。

1.2.2 土壤中柴油污染洗脱

取 1 g 制备土样、10 mL 洗脱液于顶空瓶中, 20 °C 避光条件下, 200 $r \cdot min^{-1}$ 连续振荡 48 h; 转移混合液于具塞玻璃离心管中, 控温 10~12 °C, 4500 $r \cdot min^{-1}$, 离心 30 min; 取 2 mL 上清液、4 mL 乙酸乙酯、0.2 mL 1:1 H_2SO_4 , 室温下 300 $r \cdot min^{-1}$, 振荡 1 h, 静置 15 min, 取上清液; 以正癸烷到正十八烷五种偶碳链烃为代表性监测目标物, 气相色谱检测。

1.3 分析方法

1.3.1 萃取剂

实验采用乙酸乙酯和正己烷分别萃取增溶、洗脱液和土样中柴油残留。一次性萃取效率高, 毒性小, 使用安全^[7-9], 萃取效果如表 2 所示。

表 2 洗脱液及土样当中柴油萃取效率

Table 2 Efficiency extractions of diesels in elution solutions and soil examples

目标物	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
乙酸乙酯/洗脱液	95.86	93.31	95.84	94.72	92.91
正己烷/土样	87.95	83.91	86.36	79.37	74.67

1.3.2 色谱条件

Agilent GC (6890, FID), HP-5 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.25 μm)。载气: N_2 (32 $mL \cdot min^{-1}$), H_2 (32 $mL \cdot min^{-1}$)、Air (320 $mL \cdot min^{-1}$)、He (1 $mL \cdot min^{-1}$), 均为高纯气(99.999%); 线速 37 $cm \cdot s^{-1}$; 柱温: 60 °C, 1 min; 15 °C·min⁻¹ 升温至 260 °C、

25 °C·min⁻¹ 升温至 280 °C, 吹扫 5 min。进样口温度 230 °C, 不分流进样, 进样量 3 μL (Agilent 7683B 自动进样器); 检测器温度 300 °C。检测下限 1 $\mu g \cdot L^{-1}$, 外标法计算。

1.3.3 复合表面活性剂增溶效果表征

复合表面活性剂临界胶束浓度 (CMC) 表达式^[10]:

$$\frac{1}{CMC_{ideal}} = \frac{\alpha}{CMC_{nonionic}} + \frac{1-\alpha}{CMC_{ionic}} \quad (1.1)$$

其中, α 、 $1-\alpha$ 分别为复合表面活性剂中非离子、离子型表面活性剂的摩尔比例; CMC_{ideal} 、 $CMC_{nonionic}$ 、 CMC_{ionic} 分别为复合表面活性剂、非离子表面活性剂、离子型表面活性剂的临界胶束浓度。

摩尔增溶比 (MSR) 表达式^[11]:

$$MSR = (S_w^* - S_{CMC}) / (C_s - CMC) \quad (1.2)$$

其中, MSR 为单位胶束当中增溶柴油的量, S_w^* 、 S_{CMC} 分别为试验胶束浓度下(>CMC)和 CMC 时柴油增溶量; C_s 为表面活性剂的试验胶束浓度。

胶束/水分配系数 (K_{mc})^[12]:

$$K_{mc} = 55.4 \times MSR / [S_{CMC}(1 + MSR)] \quad (1.3)$$

其中, S_{CMC} 为 CMC 时柴油增溶量。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂对柴油增溶作用的影响

2.1.1 单一表面活性剂的影响

柴油链烃作为典型的非极性有机物在水溶液当中的溶解量很低, 但是表面活性剂的存在能够显著提高柴油链烃在水溶液当中的表观溶解度。如图 1 所示, 与 0CMC 时, 即纯水溶液当中各链烃质量浓度(C_{10} – C_{18} 偶碳链烃溶解度: 37.13、30.24、23.37、24.91、23.95 $mg \cdot L^{-1}$)相比较, 不同胶束浓度包括

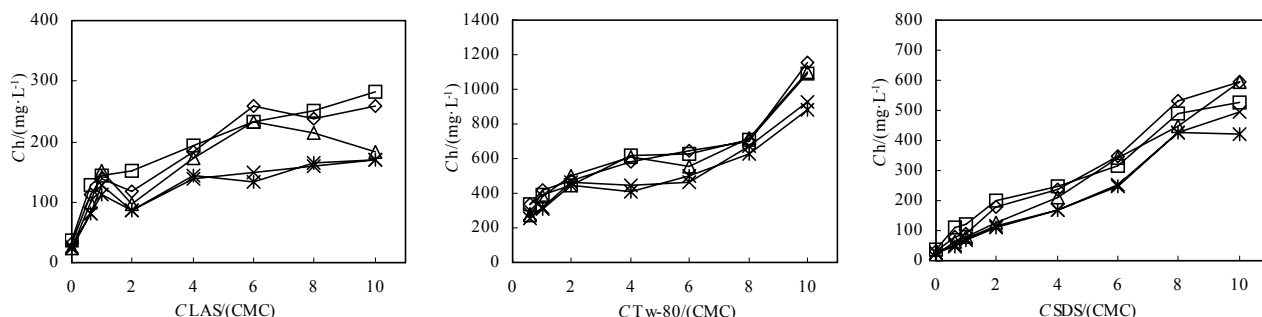


图 1 单一表面活性剂增溶柴油

Fig. 1 Solubilization of diesel by the single surfactant

C_h 为目标链烃表观溶解度; C_{LAS} 、 C_{SDS} 、 C_{TW-80} 为表面活性剂胶束浓度

—□— 正癸烷, —◇— 正十二烷, —△— 正十四烷, —×— 正十六烷, —*— 正十八烷
其他图中所示线标表示含义与此相同

CMC 以下表面活性剂的存在都可以增大柴油的表观溶解度；并且伴随着表面活性剂胶束浓度的增大而逐渐提高。

提高柴油链烃的增溶，不同类型表面活性剂的使用效果存在差异。以水溶性较差的正十八烷为例，LAS、SDS、Tw-80 当中的增溶质量浓度峰值分别为： $171\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $423.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $886.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，对应相同 CMC 数值时的增溶效果 $\text{Tw-80}>\text{SDS}>\text{LAS}$ ，这主要与表面活性剂的类型、结构和形成胶束的特性有关^[13]。离子型表面活性剂胶束内核由疏水性的烷基链构成，而表面全部由强极性基团构成。这些表面基团不能与疏水有机物结合，而且对疏水有机物向胶束的扩散还起到排斥作用^[14]；对非离子型表面活性剂而言，疏水有机物除了在胶束核中的分配外，由于聚氧乙烯链的极性与低分子醇类相当，使得疏水有机物也能够胶束表面定向排列的聚氧乙烯链中分散^[15]，导致非离子型表面活性剂的增溶比相应的离子型表面活性剂高出许多。

SDS 作为与 LAS 同种类型、相同非极性基团的表面活性剂，对柴油组分的增溶作用之所以强，可能主要在于极性基团更易于与水相接触^[16]；而 LAS 的低增溶效果则可能很大程度上因为其单体分子极性基团当中具有庞大的苯基阻碍了 LAS 的胶束成束及其构成。

3 种表面活性剂增溶曲线回归方程，如表 3 所列，所用表面活性剂的单位增溶量和单位胶束的增溶速率 $\text{Tw-80}>\text{SDS}>\text{LAS}$ 。柴油链烃在表面活性剂中的增溶结果随溶液中表面活性剂胶束浓度线性增加。由此可以证明，表面活性剂溶液增溶柴油链烃是以柴油在胶束相和水相之间通过选择分配进入胶束内部实现。

表 3 单一表面活性剂增溶曲线回归方程
Table 3 Solubility recursive equation of single surfactants

表面活性剂	LAS	SDS	Tw-80
增溶曲线	$Y=9.6713x+83.107$	$Y=47.663x+10.739$	$Y=58.801x+241.45$
回归方程	$R^2=0.8308$	$R^2=0.9714$	$R^2=0.8754$

此外，柴油链烃的增溶量除了随表面活性剂胶束浓度的变化，其增溶程度还受自身含碳量影响显著。虽然各柴油为同系物，但是正十八烷这样较长链烃增溶效果要低于正癸烷和正十二烷等碳链相对较短的组分。

2.1.2 复合表面活性剂对柴油增溶的影响

提高表面活性剂的增溶能力，接纳更多的目标污染物，从表面活性剂去除有机污染的增溶机制来讲是必要条件，这也是有相当多的研究把增溶作

为去除土壤有机污染而选择表面活性剂依据的原因^[17]。比较而言，复合表面活性剂的增溶能力整体上要高于单一表面活性剂。随着复合表面活性剂组分胶束浓度增大，各目标链烃的表观溶解度提高；阴离子与非离子表面活性剂复合比例增大，柴油的表观溶解度也会不同程度的提高，而且增溶平衡拐点逐步前移，相应表面活性剂胶束浓度逐渐降低，如图 2 所示。

3 个复合比例下，5 种柴油链烃在 SDS/Tw-80 3 种比例的复合溶液（10：1，20：1，30：1）中的最大表观溶解度分别达到： $1\ 066.7$ 、 $1\ 140.7$ 、 $1\ 125.3$ 、 876.7 、 $851.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $1\ 878.2$ 、 $1\ 938.8$ 、 $2\ 141.4$ 、 $1\ 909.4$ 、 $1\ 674.1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $4\ 029.6$ 、 $4\ 025.1$ 、 $4\ 274.4$ 、 $3\ 990.0$ 、 $3\ 994.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对比 Tw-80 的单独增溶情况，比例 10：1 时柴油的峰值溶解质量浓度变化并不显著；但伴随复合比例的提高，各组分的表观溶解度分别扩大为原来的 1.72、1.67、1.94、2.06、1.88 倍和 3.69、3.48、3.87、4.31、4.51 倍。复合表面活性剂的高增溶能力，与离子型表面活性剂的加入，非离子表面活性剂自身较弱的分子间作用被两种类型表面活性剂亲水基团离子偶极间的作用所代替^[18]，混合型的复合胶束的形成，并一定程度上影响了复合表面活性剂溶液的性质有很大关系。

由公式 3.1 计算得到，SDS/Tw-80 在复合比例 10：1、20：1、30：1 时混合临界胶束浓度， $\text{CMC}_{\text{ideal}}$ ，分别为： 571.0 、 424.0 、 $245.7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。说明阴离子表面活性剂复合比例的提高可以逐渐地降低复合表面活性剂的临界胶束浓度，从而使得柴油组分能够有更多的机会与溶液当中的混合胶束接触，增大了目标链烃进入胶束、提高其表观溶解度的可能。

此外，复合表面活性剂的形成以及复合比例的变化对其增溶容量和柴油的增溶行为都产生重要影响。如表 4 所示，伴随着阴离子表面活性剂 SDS 复合比例的上升，各链烃对应的 MSR 值逐渐增大，即单位 mol 复合表面活性剂中混合胶束能够接纳更多的柴油链烃；同样，3 个复合比例下的 K_{mc} 值也明显的随着 SDS 添加比例的提高呈增大趋势，即柴油链烃的增溶倾向加强，即有更多的柴油在胶束和水相之间倾向于分配进入胶束。不过，同一复合比例下，正癸烷等的 K_{mc} 值随着含碳量的增加、碳链的增长逐渐的减小，说明链烃结构越庞大，进入胶束会变得困难，导致增溶量相对减少，与图 1 和图 2 所示增溶结果对应一致。

作为同种类型的表面活性剂，LAS/Tw-80 在复合比例提高下的增溶趋势、 $\text{CMC}_{\text{ideal}}$ 、增溶平衡拐点以及 MSR 变化等方面与 SDS/Tw-80 的趋势基本

一致，但是两者也存在显著的差异。首先，LAS/Tw-80 的整体增溶效果介于 Tw-80 和 LAS 之间；另外，其 K_{mc} 值在同比例下的变化趋势不如

SDS/Tw-80 明显，而且随复合比例变化的趋势亦与 SDS/Tw-80 的情况有异。
说明即使同种类型的表面活性剂其复合增溶

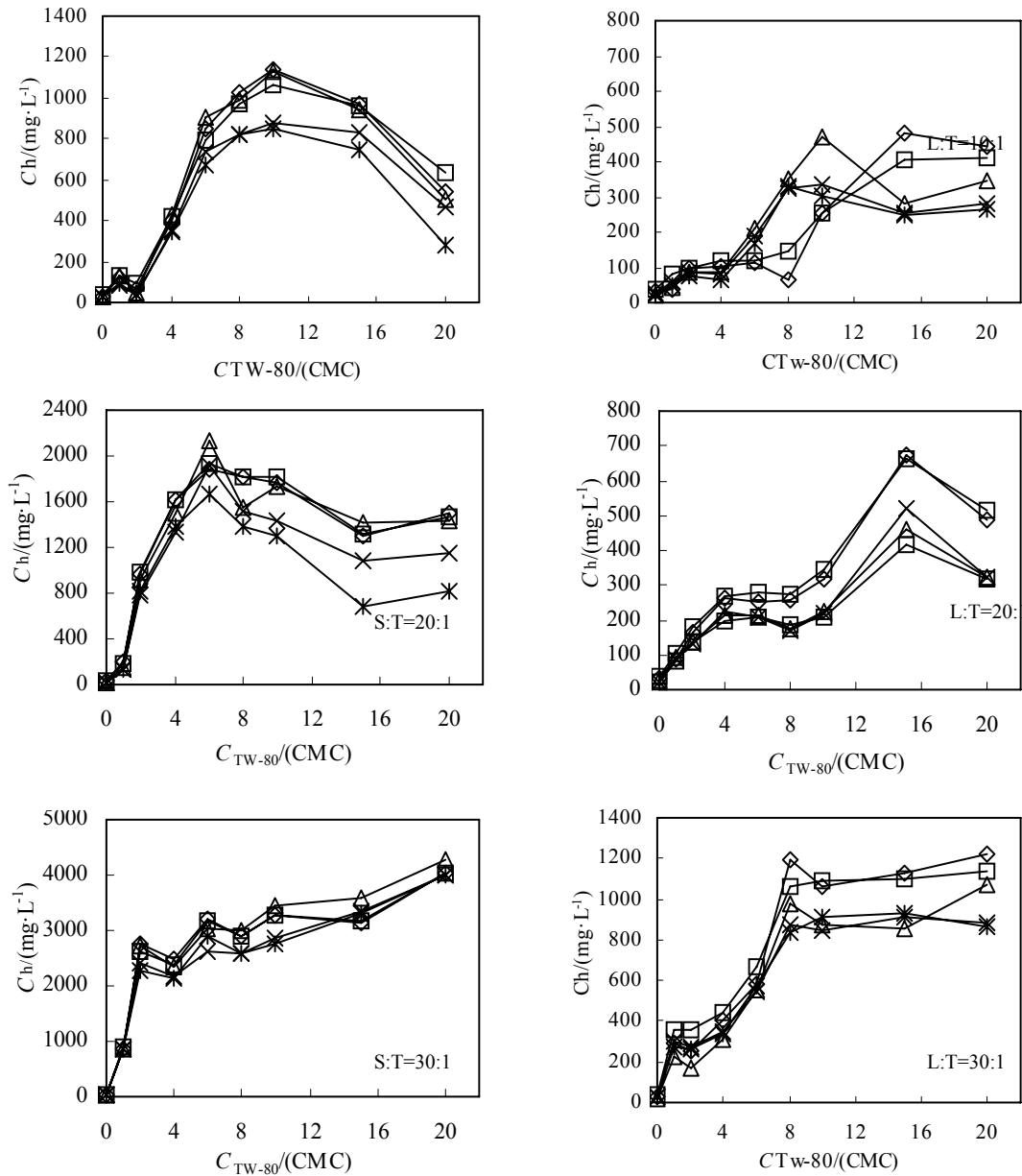


图 2 复合表面活性剂增溶柴油
Fig. 2 Solubilization of diesel by the combined surfactants
注：图中比例数为两种表面活性剂的摩尔比

表 4 复合表面活性剂增溶柴油的 MSR、 K_{mc}
Table 4 MSR and K_{mc} of combined surfactants to solubilized diesel

复合比例	10 : 1				20 : 1				30 : 1			
	MSR		lg K_{mc}		MSR		lg K_{mc}		MSR		lg K_{mc}	
组分	L/T	S/T	L/T	S/T	L/T	S/T	L/T	S/T	L/T	S/T	L/T	S/T
正十烷	0.70	3.80	1.65	1.03	0.81	3.91	1.48	1.82	1.71	4.31	1.15	1.97
正十二烷	0.55	3.30	2.07	1.00	0.84	3.55	1.57	1.78	1.49	3.60	1.29	1.98
正十四烷	0.26	2.73	2.18	0.99	1.08	2.98	1.44	1.71	1.44	3.33	1.41	1.81
正十六烷	0.24	1.97	1.99	0.93	0.81	2.06	1.43	1.60	0.79	2.26	1.27	1.79
正十八烷	0.21	1.58	2.09	0.85	0.67	1.76	1.43	1.50	0.83	1.90	1.37	1.70

效果也存在差异,与配用表面活性剂的具体结构和特性有关。因为与 SDS 相比, LAS 当中存在结构相对庞大的苯环,而且后者在水溶液中所解离呈现的电荷量仅相当于前者的一半^[19]。可能正是由于理化构成上的差异导致了对应的复合表面活性剂增溶效果的不同和参比系数变化规律性的差别。因此,结合实验结果,复合表面活性剂 SDS/Tw-80 增溶柴油污染的效果更好,也为有效地洗脱柴油类污染土壤提供了前提。

2.2 土壤柴油污染洗脱

2.2.1 单一表面活性剂洗脱柴油效果

选用的 3 种表面活性剂及其复合表面活性剂都具备不同程度的增溶能力,但在污染土壤的洗脱中却存在显著差异。如图 3 所示,阴离子表面活性剂 LAS、SDS 具有较高的污染洗脱效率,并且随表面活性剂浓度增大而提高;各目标链烃峰值洗脱率分别达到: 41.72%、43.51%、45.08%、53.0%、60.26%; 94.41%、81.59%、68.69%、83.97%、82.20%。阴离子表面活性剂的高洗脱率主要是因为与土壤颗粒同呈负电性,同性电荷相互排斥,使得阴离子表面活性剂不易被土壤颗粒吸附^[20],保证了实际作用的表面活性剂剂量变化不大;阴离子表面活性剂一定程度上可以增加土壤颗粒的分散性,减低其稳

定性^[21],也有利于污染解吸。

相反地,非离子表面活性剂 Tw-80 洗脱污染效率却随使用胶束浓度的增大而下降。由 1 和 2CMC 时的 24%~39%迅速下降至 6CMC 及以后胶束浓度的 10%以下,各目标污染物的去除甚至低于蒸馏水的洗脱效果。可能主要与土壤的吸附有关,虽然作为中性表面活性剂不会与带负电的土壤颗粒通过静电引力被束缚在土壤表面,但却可以与土壤颗粒表面基团形成氢键而发生吸附^[22];并且随着胶束浓度的增加,表面活性剂会通过憎水基团间的相互作用在土壤表面形成双层吸附。Tw-80 被土壤颗粒的大量吸附,造成表面活性剂的大量损失,减少了溶液当中的实际作用浓度。另外,大量 Tw-80 被吸附于土壤颗粒表面甚至深入颗粒内部^[23],变相增加了土壤当中有机质含量,特别是有机碳的含量,增强了土壤对其中有机污染物的束缚强度。即便目标污染物从土壤脱离,被土壤再次吸附的可能增大,甚至直接分配进入土壤吸附的表面活性剂当中,导致洗脱效率低下,单独使用效果不如阴离子表面活性剂。

另外,需要指出的是,虽然阴离子表面活性剂的洗脱效率高,但是该类表面活性剂的使用浓度普遍偏高,而且阴离子表面活性剂毒性较大,容易对土壤环境当中微生物造成危害^[24-25];同时,该类表

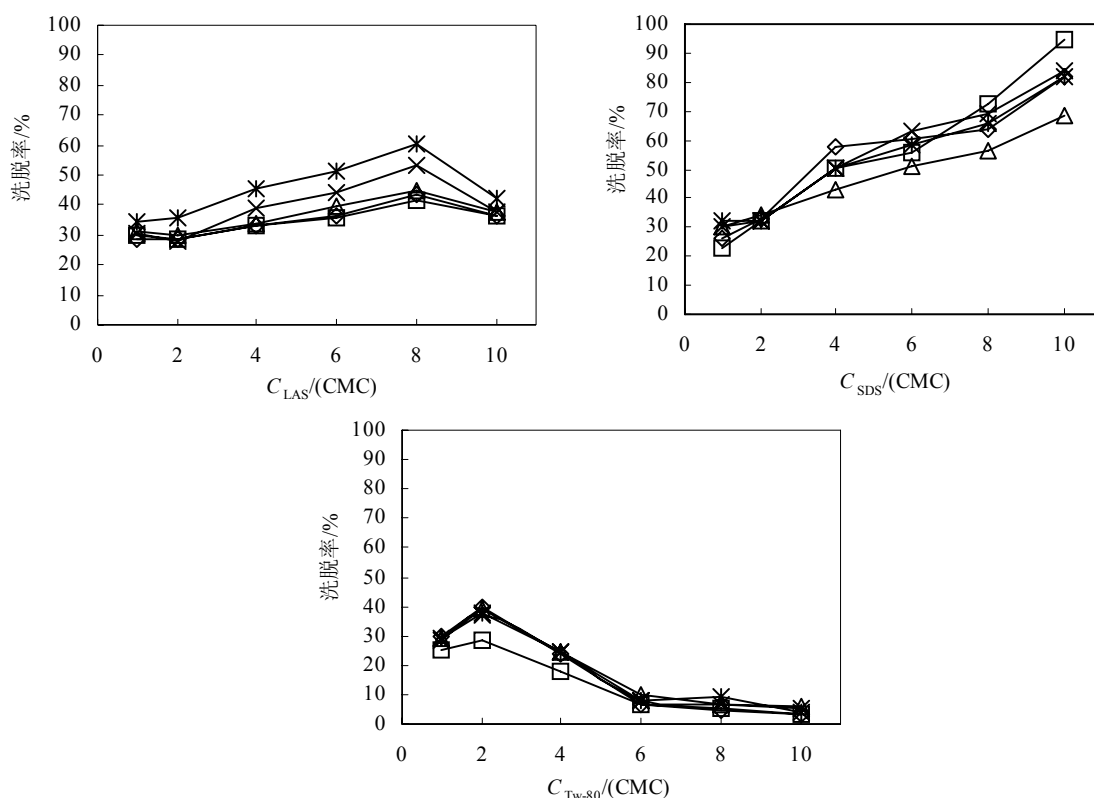


图 3 单一表面活性剂对柴油污染土壤的洗脱作用

Fig. 3 Elution ratio of diesel contamination soil with single surfactant

面活性剂的使用也容易引起土壤质地结构的变化,对被修复对象的破坏较大。

2.2.2 复合表面活性剂洗脱柴油效果

虽然复合表面活性剂都可以不同程度的增大柴油链烃的增溶效果,但是土壤中污染的洗脱效果却存在显著差异。LAS/Tw-80 复合溶液洗脱土壤柴油污染效果,如图4所示,并不比 Tw-80 的单独使用效果强, LAS 作为复合表面活性剂并没有改善 Tw-80 被土壤吸附的情况。五种目标链烃的洗脱率随表面活性剂浓度增大而下降,较高浓度时的效率甚至普遍低于 10%。说明 LAS 与 Tw-80 复合,对改善表面活性剂被土壤吸附情况不理想。

同样是阴离子表面活性剂, SDS 与 Tw-80 的复合溶液洗脱效果却呈现出较高的洗脱效率,并且伴随 SDS 添加比例的提高洗脱效率会不同程度的提高,如图4所示:复合比例 30:1、20:1 相比于 10:1,正癸烷等5种目标链烃的峰值洗脱率分别提高了:11.11%、7.71%、7.13%、1.69%、6.81%和 57.12%、26.95%、36.91%、33.81%、21.19%。SDS 与 Tw-80 复合及复合比例的提高,有利于受试土壤当中柴油污染物的脱附去除,其中复合比例变化对提高洗脱效果影响明显。

3个复合比例当中,以 SDS/Tw-80 物质的量浓度比 10:1 情况为例。随着复合溶液浓度的上

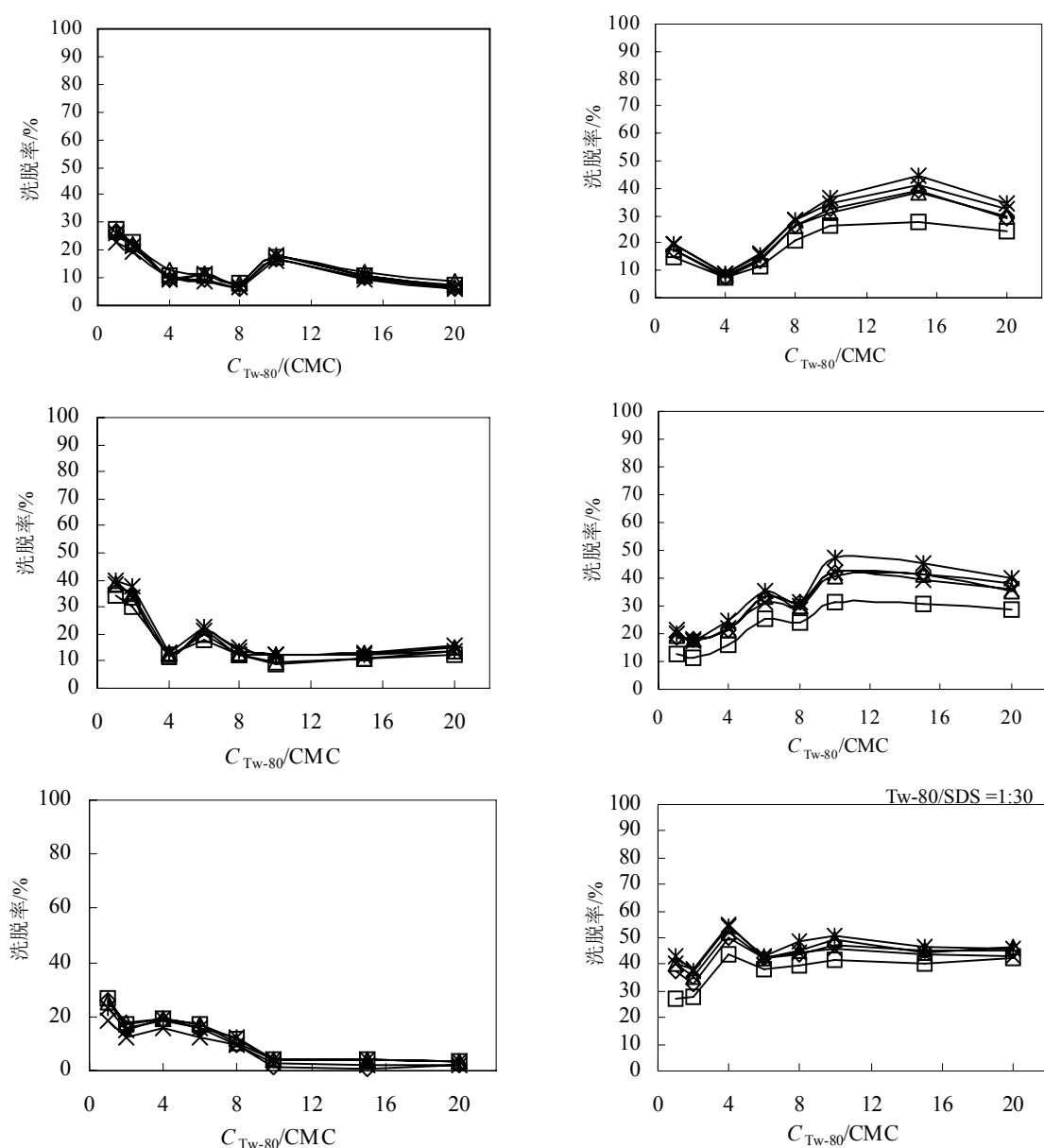


图4 复合表面活性剂摩尔比对柴油污染土壤的洗脱作用的影响

Fig. 4 Effects of different mol ratio in the combined surfactants on the elution ratio of diesel contaminated soil

升, 五种直链烷烃的洗脱率也随之提高, 4CMC 时正十烷到正十八烷洗脱率分别为 7.24%、7.18%、8.41%、8.71%、9.07%; 15CMC 时则相应的提高到 27.93%、39.11%、38.20%、41.04%、44.42%。该洗脱效果与以往的洗脱效果相比有所提高^[26-28], 但是使用浓度却更低。据此推测, SDS 作为添配表面活性剂可以很好的抑制 Tw-80 在使用过程中易被土壤吸附的现象, 相对提高了 Tw-80 的实际使用量。因而在本实验中, SDS 能够协同非离子表面活性剂 Tw-80 充分发挥对柴油污染的增溶洗脱作用, 达到较高的洗脱效率。

不同复合比例下的洗脱曲线, 洗脱效率出现最大值或者开始出现洗脱平衡时对应的洗脱表面活性剂当中 Tw-80 物质的量浓度相应的降低。即随 SDS 复合比例的提高, 洗脱平衡拐点的出现逐渐提前。例如, 复合比例 20 : 1 时五种柴油洗脱率峰值对应溶液中 Tw-80 胶束浓度为 10CMC, 之后虽有变化但大致趋于平衡; 30 : 1 时复合液中 Tw-80 胶束浓度下降到了 4CMC, 远低于 10 : 1 时对应的 15CMC。

3 结论

表面活性剂溶液能够大幅地提高柴油链烃的表观溶解度; 复合表面活性剂则能够在单一表面活性剂基础上使目标链烃的表观溶解度进一步得到提高。SDS/Tw-80 增溶效果最佳, 正癸烷等 5 种链烃的峰值表观溶解度可达到: 4 029.6、4 025.1、4 274.4、3 990.0、3 994.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。复合比例的提高可以显著降低复合表面活性剂临界胶束浓度 CMC^{*}; 提高单位表面活性剂当中目标链烃增溶浓度, 增强各链烃进入胶束相的分配行为, 减小增溶平衡所需表面活性剂胶束浓度。不同链烃增溶程度受具体配用表面活性剂和目标链烃构性影响明显。复合表面活性剂 SDS/Tw-80 能够保持较高污染洗脱效率的同时, 有效克服土壤吸附现象; 提高复合比例, 显著降低洗脱平衡时对表面活性剂量的要求, 不同程度的提高目标污染物洗脱效率。

参考文献:

- [1] 李永涛, 吴启堂. 土壤污染治理方法研究[J]. 农业环境保护, 1997, 16(3): 118-122.
- [2] 王志刚, 徐晓燕. 有机污染土壤植物修复机理的研究现状[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(2): 106-108.
- [3] NADIM F, HOAG GE, LIU S, et al. Detection and remediation of soil and aquifer systems contaminated with petroleum products: An overview[J]. Pet Sci Technol, 2000, 26(1/4): 169-178.
- [4] REDDY D G. High-energy intense ultraviolet light maybe an approach to treating groundwater contaminated with organics[J]. Environ Sci Technol, 1991, 25(3): 359.
- [5] ZHOU SHI, MICHEAL E, SIGMAN. Photolysis of 2-chlorophenol dissolved in surfactant solutions[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(12): 3581-3587.
- [6] MINHEE L, HYUNMIN K, WONHONG D. Application of nonionic surfactants-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site[J]. Water research, 2005, 39: 139-146.
- [7] CAMAN E P, CROSSMAN T L, GATILIFF E G. Phytoremediation of No.2 fuel oil-contaminated soil[J]. Soil contam, 1998, 7(4): 55-466.
- [8] 智昕, 牛军峰, 唐阵武, 等. 长江水系武汉段典型有机氯农药的生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2008, 28(1): 168-173.
- [9] SCHNOOR J L. Phytoremediation technology evaluation report, prepared for Ground-water remediation technologies analysis center[J]. Envi Sci, 1996, 3-9.
- [10] STELLNER K L, SCAMEHORN J F. Hardness tolerance of anionic surfactant solutions. 2. effect of added nonionic surfactant[J]. Langmuir, 1989, 5: 77-84.
- [11] EDWARDS D A, LUTHY R G, LIU Z. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions[J]. Environ Sci Technol, 1991, 25(1): 127-133.
- [12] ZHU L Z, FENG S L. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by compound anionic-nonionic surfactants[J]. Chemosphere, 2003, 53: 459-467.
- [13] 杨建涛, 朱琨, 马娟. 表面活性剂对黄土中石油污染物的解析影响研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(2): 6-13.
- [14] RASIAH V, VORNEY R P. Assesment of selected surfactants for enhancing C mineralization of an oily waste[J]. Water Air Soil Pollut, 1993, 71: 347-356.
- [15] URUM K, PEKDEMIR T, COPUR M. Optimum conditions for washing of crude oil-contaminated soil with biosurfactant solutions[J]. Process Safaety Environ Protect, 2003, 81: 203-209.
- [16] WERSHAW R L. New model for humic aterials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water sediment-water systems[J]. Contam Hydrol, 1986, 1(1): 29-45.
- [17] ABDUL A S, GIBSON D N. Use of humic and solution to remove organic contaminations from hydrogeologic systems[J]. Env Sci Technol, 1990, 24(3): 328-333.
- [18] IOANNIS X, DANAE D. Effect of nonionic surfactants on the solubilization of alachlor[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, (136): 882-888.
- [19] CHAD T J. Surfactant/Cosolvents[J]. Ground-water Remediation Technologies Center Analysis, 1996, 12: 1-40.
- [20] 梁重山, 党志, 刘丛强, 等. 菲在土壤/沉积物上的吸附-解吸过程及滞后现象的研究[J]. 土壤学报, 2004, 41(3): 329-335.
- [21] LIANG Chongshan, DANG Zhi, LIU Congqiang, et al. Studies on sorption-desorption equilibria and hysteresis of phenanthrene by soil

- and sediment[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(3): 329-335.
- [21] 张丽芳, 肖红, 魏德洲. 表面活性剂对土壤石油污染物微生物降解的影响[J]. *辽宁化工*, 2002(31): 509-513.
- ZHANG Lifang, XIAO Hong, WEI Dezhou. Effect of surfactants on biodegradation of Petroleum-contaminated Soil[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2002, 31(12): 509-513.
- [22] KOSARIC N. Biosurfactants and their application for soil Bioremediation [J]. *Food Technol Biotechnol*, 2000, 39(4): 295-304.
- [23] Zoeteman B C, Harmsen K, Linders J B H J, et al. Persistent organic pollutants in river water and ground water of the Netherlands[J]. *Chemosphere*, 1980(9): 231-249.
- [24] 姜霞, 高学晟, 应佩峰. 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 Xuesheng, YING Peifeng, et al. Solubilization and behavior of surfactants in soil[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14(11): 2072-2076.
- [25] GUHA S, JAFFE P R. Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 1382-1391.
- [26] 刘小琴. 表面活性剂对受污染土壤修复的试验研究[J]. *天津城市建设学院学报*, 2002, 8(1): 18-22.
- LIU Xiaoqin. An experimental investigation of remedying contaminated soil with surfactant[J]. *Journal of Tianjin Institute of Urban Construction*, 2002, 8(1): 18-22.
- [27] KINGSLEY U, STEVE G, TURGAY P. A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils[J]. *Chemosphere*, 2006, 62: 1403-1410.
- [28] 余海粟, 朱利中. 混合表面活性剂对菲和芘的增溶作用[J]. *环境化学*, 2004, 23(5): 485-489.
- YU Haisu, ZHU Lizhong. Water solubility enhancement of phenanthrene and pyrene by mixed anionic-nonionic surfactant solutions[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(5): 485-489.

The Mobilization and Elution of Diesel from Contaminated Soil by the Combined Surfactants

Jiang Xia^{1*}, Chen Gang^{1,2}, Jin Xiangcan¹, Ding Aizhong²

1. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China;

2. College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract: The mobilization and elution of the five diesel hydrocarbons from contaminated soil has been examined using three kinds of commercially available surfactants and their combinations. The elution of diesel hydrocarbons by the combined surfactants was increased by the combined surfactants, especially for the combination of anion surfactant SDS and nonionic surfactant Tw-80. The mobilization of the diesel hydrocarbons increased and the critical micelle concentration (CMC) of combined surfactants declined with the increasing of proportion of anionic surfactant in the combination. The mobilization efficiency of Tw-80 on the diesel hydrocarbons was low because of its adsorption on soil. However the addition of SDS would improved this phenomenon, and the mobilization and elution efficiency of diesel hydrocarbons was increased with its proportion rising.

Key words: surfactants; diesel; solubilization; washing; compound