

两种表面活性剂对土壤吸附苯酚的影响

王学友, 孟昭福, 张增强, 孙西宁

(西北农林科技大学生命科学学院, 陕西 杨凌 712100)

摘 要: 表面活性剂对旱地土壤吸附有机污染物可以产生重要影响。用吸附平衡法, 研究在阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)共存条件下, 苯酚在土壤中的吸附特征。结果表明: 20℃和 40℃下, 在 CTMAB 共存条件下, 土样对苯酚的吸附能力有明显提高, 且随 CTMAB 浓度增加而增大, 表现为 0.01 mol/L CTMAB>0.005 mol/L CTMAB>0.002 5 mol/L CTMAB>CK。温度升高, 随着 CTMAB 浓度增加, 土壤对苯酚的吸附由增温正效应向增温负效应转变; 在 SDS 共存条件下, 在苯酚平衡浓度较低时, 两个温度下不同 SDS 共存浓度对土壤吸附苯酚的影响差异不大, 且低于 CK。随苯酚平衡浓度增大, 各浓度 SDS 处理土壤对苯酚的吸附开始时均显著增大并超过 CK, 最终吸附量趋于接近。随 SDS 浓度的增加, 土壤对苯酚的吸附也由增温正效应向增温负效应转变。

关键词: 表面活性剂; 苯酚; 吸附; 土壤

中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7601(2006)03-0177-04

由于水资源的短缺, 用污水灌溉已经成为解决旱地农业中水资源问题的一种重要方法, 与此同时, 污水中的有机污染物也成为土壤环境中重要的污染源之一, 它在土壤环境中的行为特征将决定其对土壤环境和人体健康的危害程度。此外, 由于表面活性剂在工业生产和日常生活中的大量应用, 使得表面活性剂也同时通过污灌的途径进入土壤环境, 在土壤中与其它有机污染物共存。由于表面活性剂具有特殊的双亲(亲水亲油)特征, 因此它的共存必然会对其他有机污染物在土壤中的吸附特性产生重要影响, 最终直接导致其他有机污染物在土壤中的固定、转化、迁移等土壤化学行为的变化, 因此, 研究在表面活性剂共存的条件下, 有机污染物在土壤吸附特征的变化, 对于保护生态环境和人体健康具有重要的现实意义。

在表面活性剂共存条件下, 有机污染物的吸附研究已有报道。有学者研究表明, 当表面活性剂的浓度在临界胶束浓度(CMC)以上时, 对疏水性有机物(HOCs)有显著的增溶^[1~3]和增流^[4,5]作用, 但也有学者得出相反的报道, 认为表面活性剂的共存能促进 HOCs 在土壤上的吸附^[6], 表面活性剂共存浓度也影响有机污染物吸附的程度, 表面活性剂浓度略低于其临界胶束浓度(CMC)时, 苯酚在沉积物中的吸附量增大; 表面活性剂浓度约高于其 CMC 时, 苯酚在沉积物中的吸附量比纯水中的吸附量小^[7]。

对于水溶性较大的极性有机物, 其在土壤上的吸附主要通过分配作用和吸附作用进行, 两种作用对吸附量的贡献率因化合物和土壤性质不同而不同^[8~10]。上述研究结果针对底泥、沉积物的研究较多, 但对于土壤中表面活性剂对有机污染物吸附的影响的研究并不多见。

我们选用阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和阴离子型表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)分别作为共存的表面活性剂, 以苯酚作为有机污染物, 研究在不同的表面活性剂共存条件下, 苯酚在土壤土样中的吸附特征及其变化规律, 为在表面活性剂共存条件下, 有机污染物的防治提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

供试土样为陕西关中地区土壤粘化层土样, 采自西北农林科技大学北校区, 采样深度 1.1~1.3 m, 土样风干, 过 1 mm 尼龙筛。供试土样基本理化性质见表 1。

阳离子型表面活性剂采用十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB, AR); 阴离子型表面活性剂采用十二烷基磺酸钠(SDS, AR); 有机污染物选用苯酚(AR)。

所用仪器有全温摇床(HZQ-F160 型, 江苏太仓试验设备厂), UV-VIS 分光光度计(SP-2100

型,上海光谱仪器有限公司),低速大容量多管离心机(LXJ—ⅡB 型,上海安亭科学仪器厂)。

表 1 供试土样基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the soil used

土壤 soil	pH	物理性粘粒 Clay ($<0.01\text{ mm}$) (g/kg)	O·M (g/kg)	CEC (cmol/kg)	CaCO ₃ (g/kg)
黄土 Lou soil	8.24	530.4	8.80	28.09	3.20

1.2 实验方法

苯酚浓度设 5、10、20、50、100、200、500 $\mu\text{g/mL}$ 共计 7 个梯度,每一苯酚浓度梯度均配制成含表面活性剂的溶液。共存的表面活性剂设为 CTMAB 和 SDS 两种,每种表面活性剂在苯酚溶液中共存的浓度均有 0.0025、0.005、0.01 mol/L 三个浓度处理。以未加表面活性剂的苯酚溶液为对照,每个处理均设两个重复。为简便起见,以 CK 表示未加表面活性剂处理,以 C1、C2、C3 分别表示 CTMAB 共存浓度为 0.0025、0.005、0.01 mol/L 处理,以 S1、S2、S3 分别表示 SDS 共存浓度为 0.0025、0.005、0.01

mol/L 处理。实验分别在 20℃、40℃ 两温度下进行。实验采用 Batch 法,准确称取每份 1.0000 g 土样 7 份,分装于 7 只 50 mL 具塞离心管中,并加入 10.00 mL 上述不同浓度梯度苯酚溶液,恒温振荡 24 h,离心分离,取上清液测定苯酚含量。土样吸附苯酚的量以差减法计算。上清液中苯酚的测定用 4-氨基安替比林法,以插入标准法控制分析质量。

2 结果与讨论

2.1 CTMAB 与苯酚共存条件下黄土对苯酚的吸附及温度效应

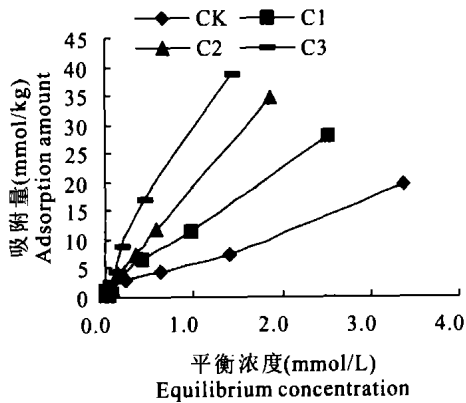


图 1 20℃CTMAB 存在下黄土对苯酚的吸附等温线

Fig. 1 Isotherm of phenol on Lou soil at the coexistence of CTMAB at 20℃

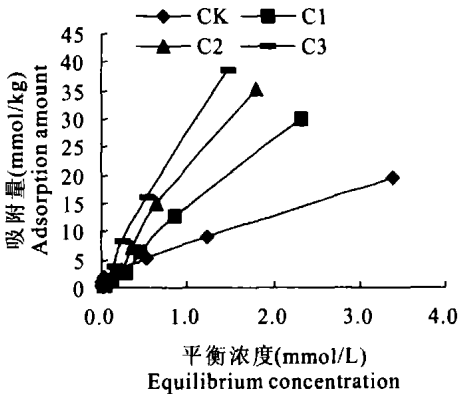


图 2 40℃CTMAB 存在下黄土对苯酚的吸附等温线

Fig. 2 Isotherm of phenol on Lou soil at the coexistence of CTMAB at 40℃

由图 1~图 2 可见,在 CTMAB 共存的条件下,黄土土样对苯酚的吸附等温线总体上呈 L 型形式。在共有苯酚平衡浓度范围内,计算出 3 种 CTMAB 共存浓度时黄土土样的平衡吸附量,结果显示,在两个温度时,CTMAB 共存条件下,黄土对苯酚的平衡吸附量均高于对照,可达到 1.5~5.7 倍,表明 CTMAB 的共存可以提高黄土土样对于苯酚的吸附能力。进一步研究发现,随表面活性剂共存浓度的增加,土样对苯酚的吸附能力提高,表现出 C3>C2>C1>CK 的变化趋势,进一步证实共存的 CTMAB 对苯酚在黄土土样中吸附的促进作用。上述结果显然与表面活性剂的两亲性质具有密切的关系,黄土土样表面带净的负电荷,呈亲水表面特征,因此,具

有疏水性特征的苯酚在黄土表面的吸附能力较弱,其吸附主要是依靠土壤有机质、表面能等作用。在苯酚溶液中加入 CTMAB,CTMAB 分子的一端具有十六个碳的疏水碳链,另一端具有带正电荷的亲水基团,因此其可以在增加黄土对苯酚的吸附作用上起到桥梁作用。在实验的三个 CTMAB 处理中,CTMAB 浓度均已超过临界胶束浓度 0.94 mmol/L,CTMAB 在水溶液中已经开始形成胶束,胶束的形成使苯酚分子被 CTMAB 的疏水基所包围,CTMAB 亲水基的正电端朝外,这样在土样表面负电荷的电性引力作用下,通过土样表面对 CTMAB 正电荷的吸附来促进苯酚的吸附,同时随着 CTMAB 浓度的增大,胶束的数量以及胶束表面的电荷密度增大,因

此,随 CTMAB 浓度的升高,苯酚的吸附量增大,最终表现出随 CTMAB 共存浓度增大而苯酚吸附量增大的结果。考察 S^{L} 土吸附苯酚的温度效应,由图 1~图 2 中可见,在没有 CTMAB 共存条件下, S^{L} 土对苯酚的吸附呈现较为明显的增温效应,显示 S^{L} 土对苯酚的吸附以化学吸附为主;在 CTMAB 共存的条件下,相同苯酚平衡浓度下,CTMAB 共存浓度不同,其温度效应不同,在 C1、C2 处理中,温度升高,苯酚的吸附量增大,但增大的程度与无 CTMAB 共存条件时相比减小,而 C3 处理呈现温度升高,吸附量下降的趋势,总体上,随共存 CTMAB 浓度升高,

苯酚在 S^{L} 土中吸附的温度效应呈现由增温效应向增温负效应转变的趋势。这主要是由于 CTMAB 共存浓度增大,CTMAB 胶束以电性引力形式被吸附在 S^{L} 土表面上的量增大,使得 S^{L} 土表面对苯酚的化学吸附作用减弱,最终导致随共存 CTMAB 浓度升高,苯酚在 S^{L} 土中吸附的温度效应呈现由增温效应向增温负效应转变的结果,该结果与前述 CTMAB 对 S^{L} 土吸附苯酚的促进效应的结果相互印证。

2.2 SDS 与苯酚共存条件下 S^{L} 土对苯酚的吸附和温度效应

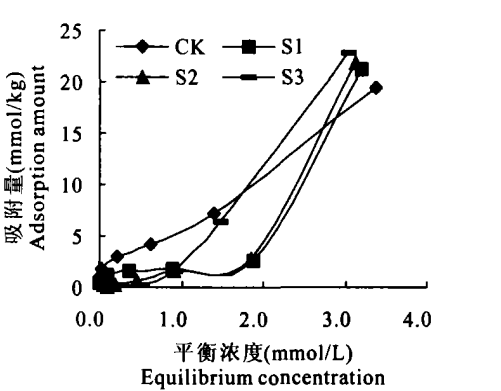


图 3 20℃SDS 存在下 S^{L} 土对苯酚的吸附等温线
Fig. 3 Isotherm of phenol on Lou soil at the coexistence of SDS at 20℃

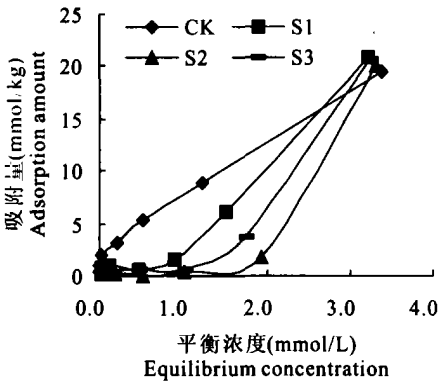


图 4 40℃SDS 存在下 S^{L} 土对苯酚的吸附等温线
Fig. 4 Isotherm of phenol on Lou soil at the coexistence of SDS at 40℃

由图 3~图 4 可见,除未加 SDS 的对照处理中, S^{L} 土吸附苯酚的吸附等温线呈 L 型外,在两个温度下,SDS 共存时 S^{L} 土对苯酚的吸附等温线均呈上翘型。考察不同 SDS 共存浓度对 S^{L} 土吸附苯酚的影响,结果显示 SDS 的影响与苯酚的平衡浓度有关,20℃下在苯酚平衡浓度低于 0.9 mmol/L 时,吸附能力依次表现为 CK>S1>S2>S3,显示随 SDS 共存导致 S^{L} 土对苯酚的吸附量均低于 CK,同时随 SDS 共存浓度增大, S^{L} 土对苯酚的平衡吸附量降低的趋势。随苯酚平衡浓度增大,SDS 共存条件下的 S^{L} 土对苯酚的吸附开始显著增大,同时出现吸附顺序的逆转,呈现 S3>S2>S1 的顺序,当苯酚平衡浓度增大到一定程度(约 1.8 mmol/L),SDS 共存条件下的 S^{L} 土对苯酚的吸附量陆续超过 CK 土样,同时吸附苯酚的量趋于接近;40℃下基本上呈现与 20℃类似的规律,在 SDS 共存条件下,在低苯酚平衡浓度下,不同 SDS 共存浓度下 S^{L} 土对苯酚的吸附差异不大,且均低于 CK,随苯酚平衡浓度升高到 0.9 mmol/L 时,吸附量开始显著升高,SDS 共存浓度对 S^{L} 土吸附苯酚的影响呈现 S1>S3>S2 的顺序,当

苯酚平衡浓度增大到一定程度(约 2.5 mmol/L)时,SDS 共存条件下的 S^{L} 土对苯酚的吸附量陆续超过 CK 土样,同时吸附苯酚的量趋于接近。

上述结果可见,两个温度下,SDS 在低苯酚平衡浓度下均使得 S^{L} 土对苯酚的吸附量低于无 SDS 处理,显然这是由于 SDS 属于阴离子型表面活性剂,带有和 S^{L} 土相同的负电荷,与 S^{L} 土表面负电荷产生静电斥力,由于苯酚分子的疏水性,导致苯酚分子被 SDS 的疏水基所包围,随着 SDS 浓度的增加,溶液中负电荷密度也增加,静电斥力增大,因此出现 SDS 共存导致苯酚吸附量低于 CK 的结果,同时也导致随着 SDS 浓度增大, S^{L} 土对苯酚的吸附量下降的现象;随苯酚平衡浓度增大,在质量作用定律的作用下,苯酚的吸附量增大,由于苯酚和 SDS 疏水基的相溶性,必然造成 SDS 与苯酚的共吸附,而这种共吸附又会造成土壤表面疏水性的增大,反过来进一步增强苯酚的吸附,这样就造成了在苯酚平衡浓度较高的区域, S^{L} 土对苯酚的吸附量增加较为显著,最终 SDS 共存条件下 S^{L} 土对苯酚的吸附超过 CK 处理。在较高苯酚平衡浓度区,一方面,吸附主要驱动

力是质量作用定律和共吸附效应,另一方面,由于苯酚吸附量增加较大,因此不同 SDS 共存浓度对于苯酚吸附所造成的差异相对减小,因此就造成了在两个温度下,在高苯酚平衡浓度区不同 SDS 共存浓度处理的苯酚的吸附量均趋于接近的结果。

同样考察在 SDS 共存条件下 土吸附苯酚的温度效应,类似于 CTMAB,在 SDS 共存的条件下,相同苯酚平衡浓度下,SDS 共存浓度不同,其温度效应不同。从图 3~图 4 中可看出,在 S1 处理中,温度升高,苯酚的吸附量增大,而 S2、S3 处理却呈现温度升高,吸附量下降的趋势,表现出苯酚在 土中吸附的温度效应呈现随 SDS 共存浓度增大由 CK、S1 处理的增温效应向 S2、S3 的增温负效应转变的趋势,证实了苯酚与 SDS 以疏水键形式在 土表面共吸附这种物理吸附形式的存在。

3 结 论

表面活性剂对土壤吸附苯酚的影响主要体现在土壤与表面活性剂所带电荷的差异上,表面活性剂电荷与土壤相异,有助于土壤对于有机污染物的吸附固定,而当表面活性剂与土壤电荷相同,则土壤对有机污染物的吸附与有机污染物浓度有关,低有机污染物浓度下不利于土壤对有机污染物的吸附,而高浓度下则发展成为与有机污染物的共吸附。上述结果可为土壤环境中有机污染物的治理提供理论依据。

参 考 文 献:

- [1] Kile Daniel E, Chiou Cary T. Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration [J]. *Environmental Science & Technology*, 1989, 23(7): 832—838.
- [2] David A Edwards, Richard G Luithy, Zhongbao Liu. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions [J]. *Environmental Science & Technology*, 1991, 25(4): 127—133.
- [3] Lizhong Zhu, cary T Chiou. Water solubility enhancements of pyrene by single and mixed surfactant solutions [J]. *Journal of Environmental Science*, 2001, 13(4): 491—496.
- [4] Bor Jier Shiou, Pavid A Sabatini, Jeffrey H Harwell. Properties of food grade (edible) surfactants affecting subsurface remediation of chlorinated solvents [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(12): 2929—2935.
- [5] Paterson Iain F, Chowdhry Babur Z, Leharne Stephen A. Predicting surfactant modified soil/water distribution coefficients using micellar HPLC [J]. *Chemosphere*, 1999, 2(38): 263—273.
- [6] Abu-zreig Majed, Rudra R P, Dickinson W T, et al. Effect of surfactants on sorption of atrazine by soil [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1999, 36(3—4): 249—263.
- [7] 沈学优, 马战宇, 陈 平, 等. 表面活性剂对极性有机物在沉积物上吸附的影响 [J]. *环境科学*, 2003, 24(5): 131—135.
- [8] 朱利中, 徐 霞, 胡 松, 等. 西湖底泥对水中苯胺、苯酚的吸附性能及机理 [J]. *环境科学*, 2000, 21(2): 28—31.
- [9] 杨 坤, 朱利中, 许高金, 等. 分配作用对沉积物吸附对硝基苯酚的贡献 [J]. *中国环境科学*, 2001, 21(4): 297—300.
- [10] 孟昭福, 张一平, 张增强, 等. 亚表层土壤修饰改性对镉离子的吸附影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(4): 706—709.

Effect of different surfactants on phenol adsorption on lou soil

WANG Xue-you, MENG Zhao-fu, ZHANG Zeng-qiang, SUN Xi-ning

(College of Life Science, Northwest A and F University, Yangling Shaanxi 712100, China)

Abstract: The coexistence of surfactant can affect the adsorption of organic pollutants on the dry-land soil significantly. In this paper, We study the effects of different surfactants, cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) and sodium dodecylsulphonate (SDS), on the adsorption characteristics of phenol on Lou soil. The results show that with the increase of concentration of the CTMAB, the phenol adsorption ability of the soil at both 20°C and 40°C is enhanced, the effects of CTMAB concentration on phenol adsorption is ordered by 0.01 mol/L CTMAB > 0.005 mol/L CTMAB > 0.002 5 mol/L CTMAB > CK. The phenol adsorption changes from positive temperature effect to negative temperature effect with increase of CTMAB concentration when the temperature rises. In contrast, when the equilibrium concentration of phenol is less than 0.09 mmol/L, all the phenol adsorptions on soil coexisted with different SDS concentration are close to each other and are lower than that on CK at both temperatures. Furthermore, with increase of equilibrium concentration of phenol, the phenol adsorption on soil with SDS coexistence increases significantly and exceeds that on CK. The phenol adsorption changes also from positive temperature effect to negative temperature effect with increase of SDS concentration when the temperature rises.

Keywords: surfactant; phenol; adsorption; Lou soil