

表面活性剂对土壤中重金属清洗及有效态的影响*

曲蛟^{1,2} 罗春秋² 丛俏² 袁星^{1**}

(1. 东北师范大学城市与环境科学学院, 长春, 130024; 2. 渤海大学化学化工学院, 锦州, 121000)

摘要 采用两种常用的表面活性剂-十二烷基苯磺酸钠(阴离子型)、Tween-80(非离子型),对锦州铁合金厂周边 Zn、Cd 及 Pb 重金属污染土壤进行化学修复试验,研究两种表面活性剂对重金属 Zn、Cd 及 Pb 的去除率及化学形态影响.结果表明,随着表面活性剂浓度的提高,两种表面活性剂对 Pb、Cd 及 Zn 的去除作用增强,Tween-80 溶液的浓度越高,对重金属的萃取效果越好,对重金属的去除能力大小顺序为 Cd > Zn > Pb,最大去除率分别为 83.07%、56.78% 及 42.57%;十二烷基苯磺酸钠在低浓度时对 Cd 和 Pb 的去除效果不明显,而对金属 Zn 的去除效果较好,在 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大值 83.86%;与淋溶前土壤中重金属有效态含量相比较,经不同浓度十二烷基苯磺酸钠淋洗后土壤中 Cd 有效态含量随 LAS 浓度的升高而先增加后下降,而 Pb 的有效态含量随十二烷基苯磺酸钠升高而增加;经不同浓度 Tween-80 淋洗后土壤中 Zn 及 Cd 有效态含量都是随 Tween-80 浓度的升高而先增加后下降,Pb 有效态含量随 Tween-80 升高而下降.

关键词 重金属,土壤,表面活性剂,淋洗,有效态.

土壤重金属污染因其污染的隐蔽性,长期性和不可逆性而备受世界的关注,它不仅退化了土壤的肥力,降低了作物产量和品质,而且引发水资源的污染,并通过食物链危害人类的生命和健康,因此,重金属污染土壤的治理就成为世界研究的热点和难点^[1-2].Mulligan 等^[3-4]人证明了阴离子表面活性剂应用于重金属修复的可行性,并且揭示了它们的作用机理.表面活性剂对土壤中重金属的修复作用是依赖于它们的阴离子(带负电荷)性,它们能够吸附到土壤上与重金属离子结合,使其从土壤颗粒上分离出来进入土壤溶液中,结合到表面活性剂胶束中^[5].而重金属有效态主要包括水溶态和交换态等易被植物吸收利用的重金属元素形态,它能提供重金属移动性、毒性与生物有效性信息,是污染土壤风险评估的重要手段^[6-7],在使用表面活性剂对土壤重金属的淋洗过程中,重金属有效态量将会发生变化.国内学者的研究大多集中在表面活性剂去除有机污染物方面,对表面活性剂对重金属去除的研究较少,在化学萃取技术的研究中,关于化学萃取对污染土壤重金属有效性的影响还少见报道^[8].

本文采用两种常用的表面活性剂——十二烷基苯磺酸钠(阴离子型)、Tween-80(非离子型),对锦州铁合金厂周边 Zn、Cd 及 Pb 重金属污染土壤进行化学修复试验,研究两种表面活性剂对重金属 Zn、Cd 及 Pb 的清洗效率及化学形态影响.

1 实验方法

1.1 土壤样品采集

供试重金属污染土壤采自锦州铁合金厂周边 200 m 内 Zn、Cd、Pb 复合污染土壤,采样深度为 15—20 cm 表层土壤,带回实验室混匀,自然风干后土壤过 18 目塑料筛.土壤基本性质为:pH 7.63,总有机质 $21.26 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,阳离子交换容量 $8.64 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,全量 Zn $221.078 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,全量 Pb $55.120 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,全量 Cd $3.070 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效 Zn $52.392 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效 Pb $1.379 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,有效 Cd $0.215 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

1.2 表面活性剂的制备

配制 5 种浓度的十二烷基苯磺酸钠溶液(LAS),浓度分别为: $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.07 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及体积分数为 0.5%、1.0%、3.0%、5.0%、7.0% 5 种浓度的

2011 年 9 月 21 日收稿.

* 辽宁省教育厅科学技术研究项目(2010010)资助.

** 通讯联系人, Tel: 0431-85099561; E-mail: yuanx@nenu.edu.cn

Tween-80 溶液.

1.3 壤柱淋洗-洗脱实验

取 5 根 50 cm 长的 PVC 排水管,用纱布封住管口的一端并用绳子将其勒紧,放入少量惰性石英砂(5 cm),将土壤 1000 g 左右(约 25 cm)灌入每根管内,并在土壤上层再放入一层惰性石英砂(5 cm).将配制好的 5 种不同浓度的 LAS 溶液 1000 mL 分别灌入土壤柱,收集淋溶液并过滤,采用 GA320N 火焰原子吸收分光光度计测定 Cd 含量,AA320N 石墨炉原子吸收分光光度计测定 Pd、Zn 含量,计算淋溶液重金属全量及去除率. Tween-80 淋洗-洗脱实验方法同 LAS 部分.

1.4 表面活性剂对重金属有效性的影响

淋洗后土壤自然风干,混匀,取 25 g,用 50 mL 蒸馏水洗涤萃取后的土样,离心,弃去上清液,取出土样,风干.采用欧共体物质标准局推荐的 3 步连续提取程序(BCR)测定土壤 Pb、Cd、Zn 酸可提取态的含量,即用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HOAc 在 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下振荡 16 h 提取酸可提取态元素^[9-10].由于酸可提取态重金属具有较大的生物有效性,故对植物的影响较大.

2 结果与讨论

2.1 十二烷基苯磺酸钠对土壤中 Zn、Cd、Pb 的去除效率

5 种浓度十二烷基苯磺酸钠淋洗-洗脱实验,测得淋出液中各重金属的量及其去除率见图 1.

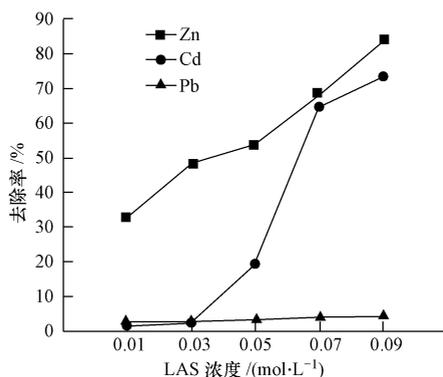


图 1 不同浓度的 LAS 对重金属的去除率

Fig. 1 Removal rate of heavy metal by LAS of different concentration

由图 1 可见,LAS 对 Pb 的淋洗效果不好,去除率较低,在 2.81%—4.36% 之间,但也随着 LAS 浓度的升高而增加;LAS 对重金属 Cd 的去除在低浓度时不明显,随着浓度的升高有剧烈增加过程,当 LAS 浓度大于 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,对 Cd 的去除效果明显增加,在 LAS 为 $0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Cd 去除率为 73.69%;LAS 对 Zn 的去除效果较好,实验浓度范围内去除效率在 32.93%—83.86% 之间. LAS 的浓度越大,其对重金属的去除效果越好,对重金属的萃取能力依次为 $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb}$. 周小永等^[11]研究发现 LAS 对水稻土中 Zn、Pb、Cd 和 Cu 的去除效果均不明显,不适合修复水稻土的重金属污染,而在本实验中,LAS 对锦州铁合金厂周边的 Zn、Cd、Pb 复合污染土壤有较为明显的修复效果.这是由于环境条件的多样性,除 LAS 本身性质和浓度外,LAS 对重金属的萃取能力还受到土壤因素的影响^[12].

2.2 Tween-80 对土壤中 Zn、Cd、Pb 去除率

5 种浓度 Tween-80 淋洗-洗脱实验,测得淋出液中各重金属的量及其去除率见图 2.

由图 2 可知,Tween-80 对 Cd 的洗涤去除效果最好,随着浓度的增加也有明显的递增趋势,当体积浓度大于 5.0% 后,去除率达 73.87% 以上,并随浓度增加仍明显增加, Tween-80 体积浓度 7.0% 时,去除率达 83.07%;对 Pb 的去除率在低浓度时有显著上升的过程,随后增加缓慢,去除率在 6.09%—42.57% 之间,对 Zn 的去除在体积浓度 0.5%—3.5% 之间增加缓慢,当体积浓度 7.0% 时增加较明显,最大去除率达 56.78%. 张永等^[13]选取 Tween-80 对重金属污染土壤进行萃取研究,结果表明,Tween-80 溶液的浓度越高时,其对重金属的萃取效果越好,对重金属的萃取能力依次为 $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$,且对

Pb 几乎无萃取能力. 而在本实验中, Tween-80 对 Pb 的萃取能力随浓度增加而呈递增趋势, 且在 Tween-80 体积浓度小于 5.0% 时, Pb 的去除率大于 Zn, 随着 Tween-80 的体积浓度大于 6.0% 时, Zn 去除率增加幅度大, 超过了 Pb 的去除率, 造成这种差异的原因可能是由于土壤的理化性质及其组成成分不同, 导致 Tween-80 对土壤中重金属的萃取能力有所不同^[14-15].

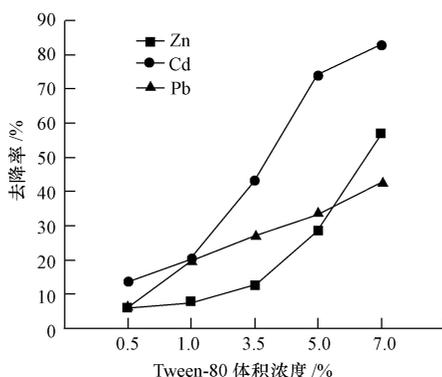


图 2 不同质量分数的 Tween-80 对重金属的去除率

Fig. 2 Removal rate of heavy metal by Tween-80 of different volume concentration

2.3 LAS 对土壤中 Zn、Cd、Pb 有效性的影响

LAS 淋洗土壤处理后, 采用 BCR 法测定土壤 Pb、Cd、Zn 有效态的含量, 结果见表 1.

表 1 LAS 淋洗后土壤 Pb、Cd、Zn 有效态的含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 1 Availabilities of Pb, Cd and Zn after washed by LAS ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

	LAS/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)				
	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09
有效 Zn	26.69	26.43	25.68	14.06	5.00
有效 Cd	0.19	0.23	0.24	0.12	0.09
有效 Pb	1.61	1.82	1.98	2.18	2.32

由表 1 可知, 与淋溶前土壤中重金属有效态含量相比较, Zn 有效态含量明显下降, Pb 有效态含量有所增加; Cd 有效态含量在土壤中随淋洗 LAS 浓度增加而先增加后下降. 淋洗后土壤中重金属含量也随之下降, 将淋洗后土壤中重金属的有效态含量占全量的比例与淋洗前土壤中重金属的有效态含量占全量的比例 (Zn、Cd、Pb 分别为 23.70%、7.00%、2.50%) 相比分别以 I_{AZn} 、 I_{ACd} 、 I_{APb} 表示, 结果见表 2.

由表 1 和表 2 可得, 经不同浓度 LAS 淋洗后土壤中 Zn、Cd 有效态含量都是随 LAS 浓度的升高而先增加后下降, Pb 有效态含量随 LAS 升高而增加; 在低浓度范围的淋洗过程, 由于 LAS 对 Zn、Cd 的吸附作用小于淋溶作用, 从而有效态比例低于未淋溶土壤中有有效态比例, 而随着 LAS 浓度的增加使 LAS 的吸附作用增强而使有效态比例增加, 而 Zn 的有效态比例又有下降趋势, 可能是与土壤中有有效态含量较高、LAS 对 Zn 去除效率较高以及 Zn 本身化学性质有关.

表 2 LAS 淋洗后计算的 I_{AZn} 、 I_{ACd} 、 I_{APb}

Table 2 Results of I_{AZn} 、 I_{ACd} 、 I_{APb} after washed by LAS

	LAS/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)				
	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09
I_{AZn}	0.76	0.97	1.05	0.84	0.59
I_{ACd}	0.89	1.10	1.71	1.61	1.57
I_{APb}	1.20	1.36	1.48	1.64	1.76

2.4 Tween-80 对土壤中 Zn、Cd、Pb 有效性的影响

Tween-80 淋洗土壤处理后, 采用 BCR 法测定土壤 Pb、Cd、Zn 有效态的含量, 结果见表 3.

表 3 Tween-80 淋洗后土壤 Pb、Cd、Zn 有效态的含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
 Table 3 Availabilities of Pb, Cd and Zn after washed by Tween-80 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

	Tween-80/%				
	0.5	1.0	3.5	5.0	7.0
有效 Zn	44.06	47.11	46.30	41.13	26.75
有效 Cd	0.16	0.20	0.09	0.03	0.01
有效 Pb	1.14	1.14	1.12	1.05	0.93

由表 3 可知,对于 Zn、Cd、Pb 都低于淋溶前土壤中重金属有效态的含量;Tween-80 浓度大于 1.0% 后有效态含量在土壤中随淋洗 Tween-80 浓度增加而下降,计算 I_{AZn} 、 I_{ACd} 、 I_{APb} ,结果见表 4.

表 4 Tween-80 淋洗后计算的 I_{AZn} 、 I_{ACd} 、 I_{APb}
 Table 4 Results of I_{AZn} 、 I_{ACd} 、 I_{APb} after washed by Tween-80

	Tween-80/%				
	0.5	1.0	3.5	5.0	7.0
I_{AZn}	0.89	0.97	1.01	1.10	1.18
I_{ACd}	0.86	1.14	0.71	0.57	0.29
I_{APb}	0.88	1.02	1.11	1.16	1.17

由表 3 和表 4 可得,经不同浓度 Tween-80 淋洗后土壤中 Zn、Cd 有效态含量都是随 Tween-80 浓度的升高而先增加后下降,Pb 有效态含量随 Tween-80 升高而下降;在低浓度范围的淋洗过程,由于 Tween-80 对 Zn、Cd、Pb 的吸附作用小于淋溶作用,从而有效态比例低于未淋溶土壤中有有效态比例,而随着 Tween-80 浓度的增加,与土壤中 Zn 及 Pb 的有机结合态发生作用^[16],使更多 Zn、Pb 释放;Cd 的有效态比例有下降趋势,可能与土壤中有有效态含量较高、Tween-80 对 Cd 去除效率较高以及 Cd 及 Tween-80 本身化学性质有关.

3 结论

表面活性剂对重金属的去除率随浓度的增加而呈递增趋势,LAS 对 Zn、Cd、Pb 的最佳去除率分别为 83.86%、73.69%、4.36%,LAS 对 Zn 的去除效果明显好于 Tween-80;Tween-80 对 Zn、Cd、Pb 的最佳去除率分别为 56.78%、83.07%、42.57%.而且对重金属 Pb 的去除在体积浓度为 0.5%—3.5% 之间变化较大,继续增加则变化不显著,趋于稳定增长,对重金属 Cd 的去除在体积浓度 3.5%—5.0% 之间有剧烈增加过程,对 Zn 和 Cd 的去除效果较好;Tween-80 对 Cd 的去除效果较佳, Tween-80 对 Pb 的去除效果明显好于 LAS.

与淋溶前土壤中重金属有效态含量相比较,经不同浓度 LAS 淋洗后土壤中 Cd 有效态含量都是随 LAS 浓度的升高而先增加后下降,Pb 有效态含量随 LAS 升高而增加;经不同浓度 Tween-80 淋洗后土壤中 Zn、Cd 有效态含量都是随 Tween-80 浓度的升高而先增加后下降,Pb 有效态含量随 Tween-80 升高而下降.

参 考 文 献

- [1] 骆永明. 金属污染土壤的植物修复[J]. 土壤,1999,30(5):261-265
- [2] 夏星辉,陈静生. 土壤重金属污染治理方法研究进展[J]. 环境科学,1997,18(3):72-75
- [3] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Heavy metal removal from sediments by bio-surfactants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 85(1/2):111-125
- [4] Mulligan C N. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil[J]. Engineering Geology, 2001, 60(1/4):371-380
- [5] 王伟,曾光明,黄国和,等. 生物表面活性剂在土壤修复及堆肥中应用现状展望[J]. 环境科学与技术,2005,28(6):99-101
- [6] Ure A M. Single extraction schemes for soil analysis and related applications[J]. Science of the Total Environment, 1996,178:3-8
- [7] 钟晓兰,周生路,李江涛,等. 长江三角洲地区土壤重金属生物有效性的研究——以江苏昆山市为例[J]. 土壤学报,2008,45(2):240-247

- [8] 曾敏,廖柏寒,曾清如,等. 3 种萃取剂对土壤重金属的去除及其对重金属有效性的影响[J]. 农业环境科学学报,2006,25(4): 979-982
- [9] 王美青,章明奎. 杭州市城郊土壤重金属含量和形态的研究[J]. 环境科学学报,2002,22(5):603-608
- [10] 何红蓼,李冰,杨红霞. 环境样品中痕量元素的化学形态分析 I. 分析技术在化学形态分析中的应用[J]. 岩矿测试,2005,24(1): 51-58
- [11] 周小永,仇荣亮,胡鹏杰,等. 表面活性剂对长柔毛委陵菜(*Potentilla griffithii* var. *velutina*)修复重金属污染的促进作用[J]. 生态学报,2009,29(1):283-290
- [12] 汤奕昕,寿森炎. 影响 LAS 吸附和生物降解的环境因素分析[J]. 北方园艺,2008,(8):49-52
- [13] 张永,廖柏寒,曾清如,等. 两种表面活性剂对污染土壤中重金属的萃取研究[J]. 农业环境科学学报, 2006, 25:248-250
- [14] 郝春玲. 表面活性剂修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 安徽农学通报,2010,16(9):158-161
- [15] 王婷婷,陈薇薇,张迎新,等. 土壤及其组分对表面活性剂 Tween80 的吸附作用及影响因素[J]. 吉林大学学报(理学版),2011,49(3):559-564
- [16] Elliott H A, Shastri N L. Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate[J]. Water Air Soil Pollut, 1999, 110:335-346

Extraction and availabilities of heavy metals in the soil by surfactants

QU Jiao^{1,2} LUO Chunqiu² CONG Qiao² YUAN Xing¹

(1. School of Urban and Environmental Sciences, Northeast Normal University, Changchun, 130024, China;

2. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou, 121000, China)

ABSTRACT

The two surfactants, dodecyl benzene sulfonic acid sodium salt (LAS) and Tween-80 were applied to remediate the soils contaminated with Pb, Cd, and Zn in Jinzhou. The effects of the surfactant on eliminating Pb, Cd, and Zn and chemical form were studied. LAS and Tween-80 showed remarkable efficiency at eliminating the heavy metals. With increasing surfactant concentrations, removals of Pb, Cd and Zn increased significantly. High concentration Tween-80 solution had better extracting efficiency. The extraction efficiency of Tween-80 was found to be in the order: Cd > Zn > Pb, and the best efficiency was 83.07%, 56.78%, 42.57% respectively. The efficiency of LAS was low at low concentrations. Availabilities of Zn, Cd increased initially and decreased afterward, availability of Pb increased with increasing LAS, availabilities of Zn, Cd increased first and then decreased, availability of Pb decreased with increasing Tween-80 concentration.

Keywords: heavy metal, soil, surfactants, washing, availabilities.