

doi:10.3799/dqkx.2012.036

无机盐与表面活性剂对菲在黄土上 吸附/解吸行为的联合影响

吴耀国, 张小燕, 胡思海, 卢 聪

西北工业大学应用化学系, 陕西西安 710072

摘要: 以 NaCl 和 MgCl₂、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)分别作为无机盐、表面活性剂的代表, 研究两者共存对菲在黄土中吸附/解吸行为联合影响的特点及其形成机制. 结果表明, NaCl(≥ 0.1 mol/L)、MgCl₂ 或 SDBS 的单独介入, 可缩短吸附平衡时间、增加吸附容量等, 即对吸附具促进作用, 随着介入浓度的升高, 促进作用越明显, 促进能力为 MgCl₂ > SDBS > NaCl; 不改变吸附模式, 仍较好地符合 F 型与 H 型. NaCl 与 MgCl₂ 同时介入, 对菲吸附的影响仍表现为促进作用, 呈现相加作用的特点, 且随着 MgCl₂ 浓度的升高, 促进作用更明显. NaCl(或及 MgCl₂)与 SDBS 的同时介入对吸附的联合影响, 总体上表现为相加作用, 但还呈拮抗作用的特点, 尤其 MgCl₂ 浓度较高时. NaCl 或(及)MgCl₂ 的存在, 或与 SDBS 共存时, 与纯水相比, 菲的解吸速度较快、解吸率较高、平衡时间较短, 且无滞后效应. 可见, 无机盐与表面活性剂同时适量介入, 以强化菲等污染地下水系统的修复功效具一定的可行性.

关键词: 吸附/解吸; 无机盐; 表面活性剂; 黄土; 污染控制; 水文地球化学; 环境工程.

中图分类号: P641.3

文章编号: 1000-2383(2012)02-0319-08

收稿日期: 2010-09-15

Jointed Effects of Inorganic Salts and Sodium Dodecylbenzene Sulfonate (SDBS) on Sorption and Adsorption of Phenanthrene in Loess Soils

WU Yao-guo, ZHANG Xiao-yan, HU Si-hai, LU Cong

Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

Abstract: To explore the characters and their possible mechanisms for the jointed effects of inorganic salts and surfactant on adsorption and desorption of phenanthrene in loess soils, batch tests were conducted with NaCl and MgCl₂, SDBS selected as inorganic salt and surfactant models respectively. Results show that if one of NaCl (≥ 0.1 mol/L), MgCl₂ and SDBS is added into the studied solution, the adsorption equilibrium time can be shortened, and adsorption capacity can be increased. In other words, this addition enhances the adsorption, and the enhancement is strengthened with increased additive concentration with enhancement abilities ranked as MgCl₂ > SDBS > NaCl. Under this addition condition, the adsorption rates follow both Freundlich and Henry equations. When both of NaCl and MgCl₂ are simultaneously added, the adsorption is also enhanced as additive effect. When salts and SDBD are added simultaneously, their joint effect, is also to enhance the adsorption as additive effect, tending to antagonism, especially when MgCl₂ concentration is relatively high, because bath has affected the constant pore of the soil. Desorption tests determines that joint effects of NaCl, MgCl₂ and SDBS added are to speed up desorption, shorten adsorption equilibrium time, and weaken its hysteresis. Therefore, inorganic salts and surfactants added with suitable doses are feasible for PAHs polluted groundwater system remediation.

Key words: sorption/desorption; inorganic salt; surfactant; loess soil; pollution control; hydrogeochemistry; environmental engineering.

多环芳香烃(PAHs)具有疏水性, 易与颗粒物发生吸附/解吸作用, 进而影响其在地下水系统中的

环境行为. 研究发现, 含水介质中 PAHs 的解吸存在滞后现象. 适宜浓度表面活性剂的加入, 虽然可对

滞后现象有一定的改善,但效果有时并不显著(Kim *et al.*, 2001, 2005),以至解吸作用持续进行,PAHs 缓缓地释放进入地下水,影响 PAHs 污染地下水修复的效率(Chen *et al.*, 2008). 可见,增加含水介质中 PAHs 的解吸速率,是提高污染地下水修复效率的关键. 关于含水介质中 PAHs 的解吸速率,研究发现:(1)水中无机与有机化学组分,不仅能影响 PAHs 的存在形态及其迁移环境行为(Lee *et al.*, 2003; 平立凤和骆永明, 2005; Beckles *et al.*, 2007; Lippold *et al.*, 2008; Ahn *et al.*, 2010),还影响含水层介质的特性.(2)适量表面活性剂的加入,不仅影响污染物的溶解度,也影响吸附介质的特性. 即两者都能从溶液的性质、污染物的性质及土壤/沉积物特性三方面影响土壤/沉积物对 PAHs 的吸附/解吸界面行为. 污染的地下水中,无机盐与表面活性剂常同时存在,但关于两者对含水介质吸附/解吸 PAHs 影响的特点与规律,尤其是两者共存的影响及其机理的研究,目前鲜见报道.

本研究以我国西北地区地下水系统最主要的含水介质——黄土作为吸附介质,以氯化钠(NaCl)及氯化镁(MgCl₂)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)分别为无机盐与表面活性剂的代表,利用振荡实验,研究无机盐与表面活性剂共存时对含水介质吸附/解吸菲影响联合作用的特点与规律,阐明联合作用形成的机制,为 PAHs 污染地下水修复中表面活性剂与水化学调控联用模式的建立及应用提供依据.

1 实验与方法

1.1 实验材料

采集于西安某建筑场地地下约 8 m 深处的黄土,速装入袋中带回实验室,室温条件下风干,然后研磨,过 100 目筛,低温保存以备用. 土壤的部分理化性质见表 1.

1.2 仪器与试剂

THZ2C 型恒温振荡器, 80-2 型离心机, UV-2550 型紫外可见分光光度计. 实验所用菲、NaCl、MgCl₂、SDBS 等化学试剂均为分析纯. 实验

表 1 供试黄土的基本理化性质

Table 1 Basic characteristics of the studied loess soil

pH	HCO ₃ ⁻ (g/kg)	Cl ⁻ (g/kg)	C _{org} (mg/g)	CEC(cmol/kg)
8.00	7.664	7.36	0.102	3.23

注:CEC. 阳离子交换容量.

用水是电阻为 18.2 MΩ 的超纯水.

1.3 实验方法

(1)吸附速率的测定:称取系列相同质量土壤样品于 50 mL 具塞三角瓶中,分别移入一定浓度菲溶液,置于水浴恒温振荡器中,避光以 120 r·min⁻¹ 振荡,定时取样后以 4 000 r·min⁻¹ 离心 20 min,取上清液分析测定菲浓度,直至浓度不再发生明显变化,求取平衡时间,得到吸附速率曲线.

(2)吸附实验:称取系列相同质量的样品于 50 mL 具塞三角瓶中,分别移入不同浓度的菲溶液,置于水浴恒温振荡器中,避光以 120 r·min⁻¹ 振荡至平衡时间后,以 4 000 r·min⁻¹ 离心 20 min 后测定上清液中菲浓度,作吸附等温线. 用于解吸的样品经 48 h 吸附后离心去除上清液后,再加入 20 mL 超纯水,同上方法避光振荡 48 h 后,离心测定上清液中菲浓度.

所有实验在室温(约 22 °C)下进行,实验中维持初始 pH 值的相对稳定,各组设 3 个平行实验. 菲浓度用紫外分光光度计测定.

2 结论与讨论

2.1 黄土对菲的吸附(兼对照实验)

为研究黄土吸附菲的特点,并为以下研究提供对照,设计了菲初始浓度为 0.1, 0.3, 0.6, 1.0 mg/L 的吸附实验,结果如图 1. 由图 1 可见,不同初始浓度条件下,黄土中菲吸附的平衡时间分别约 6.5, 2.5 及 2 h, 吸附容量分别约 6.11, 14.97, 28.42 及 48.59 μg/g(干土). 表明随着初始浓度的增加,黄土吸附菲的平衡时间缩短,而吸附容量明显增大. 这些都是优秀吸附剂所应有的特质,对于菲而言,黄土具有吸附剂的潜质. 朱琨等(2006)发现,黄土吸附菲在 2 h 内完全达到平衡,明显小于本研究的时间. 产生该差距的主要原因是,两实验中所用菲的初始浓度差别较大,他们选择的最小浓度为 1.0 mg/L,而本研究中最大浓度为 1.0 mg/L. 若仅比较 1.0 mg/L 浓度时的结果,两者之间几乎没差别. 这充分表明本次研究结果是可靠的.

分析图 1 中菲的吸附模式,结果(表 2)发现,它们都较好地符合 F 型或 H 型($R^2 \geq 0.99$). 这与展惠英等(2005)研究结果相吻合,进一步分析认为,菲的吸附更加符合非线性模式. 然而,本研究中却发现菲的吸附更符合 H 型($0.997 > 0.990$). 对比实验条件发现,尽管所用黄土的物质组成(尤其有机质

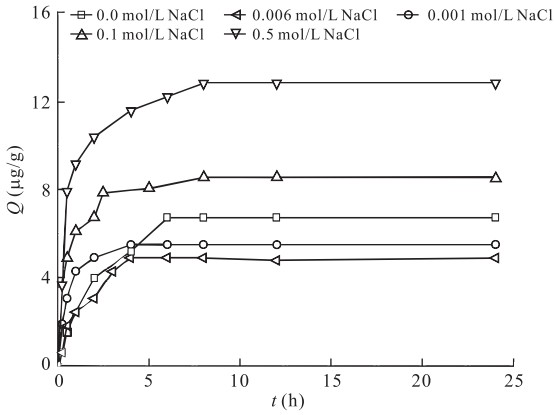


图 1 菲吸附动力学曲线

Fig. 1 Sorption isotherm curves for phenanthrene on loess soil

表 2 菲吸附等温线拟合系数

Table 2 Coefficients in Sorption isotherm equations

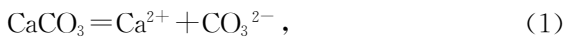
C_{NaCl} (mol/L)	F 型			H 型	
	n	$\ln K_f$	R^2	K_d	R^2
0.0	0.66	5.3	0.990	128.34	0.997

注: $\ln Q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$.

SOC 的含量)几乎一致,但它们的体系中添加了 0.01 mol/L $CaCl_2$. 这很可能意味着,黄土吸附菲的能力及模式等受反应体系溶液化学组成条件的影响.

2.2 无机盐离子对黄土菲吸附的影响

NaCl 等无机盐的加入,可以改变溶液电解质的组成和浓度,改变其 TDS 等. 这样,它一方面可能会改变溶液对其他物质的溶解能力 (Shukla *et al.*, 2007),如菲溶解度,超纯水中为 1.12 mg/L,在盐水中为 0.97 mg/L (Sun *et al.*, 2009),即存在一定的盐析作用;另一方面,溶液电解质组成及浓度的改变,还可能会导致溶液中水-土相互作用方式及强度的改变;导致土壤组成及其表面性质改变的同时,还可能引起溶液相关性质的变化,尤其是盐效应的发生 (沈照理, 1993),导致碳酸盐溶解度的增加:



即 NaCl 的介入对 $CaCO_3$ 沉淀具有一定的阻滞作用.

2.2.1 NaCl 的影响

图 2 为不同浓度 NaCl 的添加对黄土吸附菲影响的实验结果. 由图 2 可见,当 NaCl 浓度 ≥ 0.1 mol/L 时,促进黄土对菲的吸附. 这与文献报道的一致,主要是由盐析作用引起的 (Wu and Sun, 2010). 然而,当 NaCl 浓度 < 0.1 mol/L 时,虽然盐析作用仍然存在,但其作用较弱,从理论上讲仍应促

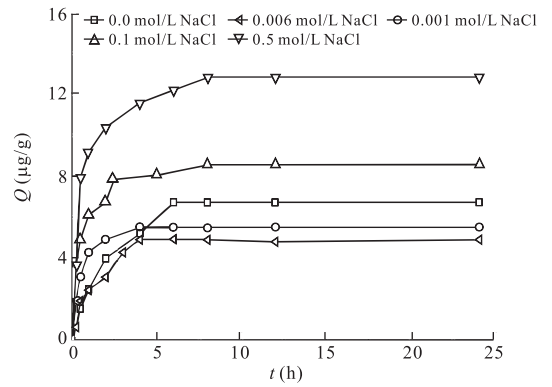


图 2 NaCl 介入后的吸附动力学曲线

Fig. 2 Sorption isotherm curves while NaCl was added

进吸附. 可结果并非如此,促进作用不仅不存在,相反还产生了抑制作用. 该特点也可通过分配系数 K_d 的分析获得. 研究条件下, K_d 与 NaCl 浓度的关系如图 3, 可见,随着 NaCl 低浓度的介入 (从 0 ~ 0.06 mol/L), K_d 由 125.74 减小到 95.56, 此时, NaCl 的介入抑制了黄土吸附菲. 当 NaCl 浓度增加到 0.5 mol/L 时, K_d 不再减小,而是增加,以至远大于 125.74, 此时 NaCl 的介入,不再抑制菲的吸附,而是起促进作用.

表 3 为实验条件下 NaCl 介入浓度与相应的吸附平衡时间的关系. 由表 3 可见, NaCl 浓度低 (< 0.01 mol/L) 时,可以缩短菲在黄土上吸附的平衡时间;当 NaCl 浓度较高 (> 0.01 mol/L) 时,则相应地延长吸附平衡时间.

研究黄土中 SOC 含量低,对菲吸附以表面吸附为主,而且该过程主要由黄土颗粒外表面吸附与内表面吸附两部分组成. NaCl 以较高浓度 ($>$

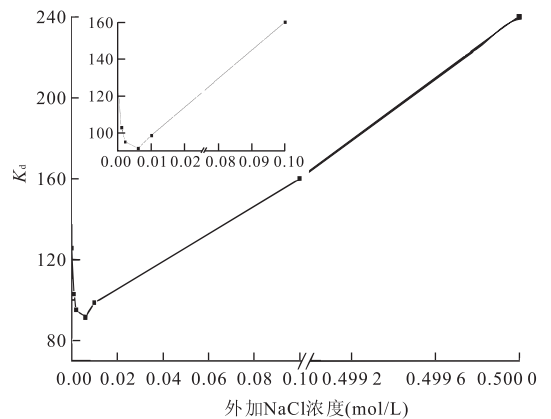


图 3 外加无机盐 NaCl 浓度与 K_d 关系

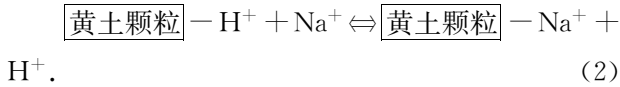
Fig. 3 Relationship between K_d and NaCl concentration

表 3 加入 NaCl 后非的吸附等温线拟合系数

Table 3 Coefficients in sorption isotherm equations while NaCl was added

C_{NaCl} (mol/L)	平衡时 间(h)	F 型			直线型	
		n	$\ln K_f$	R^2	K_d	R^2
0.0	~5	0.66	5.35	0.982	125.74	0.998
0.001	~4.3	0.59	5.91	0.983	102.91	0.998
0.002	~4.3	0.69	5.50	0.999	95.12	0.998
0.006	~4.3	0.69	5.32	0.983	91.5	0.995
0.01	~4.5	0.61	5.46	0.976	98.65	0.997
0.1	~7.0	0.58	6.03	0.979	160.17	0.998
0.5	~8.0	0.56	6.32	0.982	240.07	0.996

0.1 mol/L)介入时,可明显促进盐析作用的发生;还促进反应(1)的进行,改善黄土颗粒的内、外表面性质;同时反应(1)的进行还导致了溶液 Ca^{2+} 浓度的增加,进而促进盐析作用的进行.这样,三方面的共同影响,导致了 NaCl 的介入促进黄土吸附菲.当较小浓度介入时,虽仍影响溶液的组成等性质,但盐析作用的发生、黄土孔隙的改变等并不明显,从溶解度及吸附位的角度来看,此时的影响甚微.不过,该条件下仍能促进如下离子交换反应的进行(戴树桂, 2006):

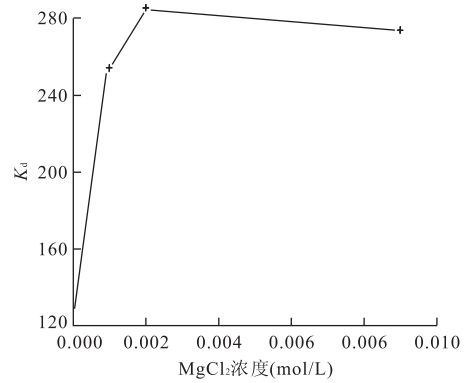


这样使得部分 Na^+ 交换到土壤表面上,由于 Na^+ 的水合离子半径明显大于 H^+ ,阻碍对菲的吸附,从而抑制黄土对菲的吸附.

虽然 NaCl 的介入影响菲的溶解度、黄土颗粒表面积大小及吸附离子组成,进而影响黄土吸附菲容量等的影响,但未改变吸附作用形成的机制.因而,理论上讲,NaCl 的介入难以改变黄土对菲吸附的模式. NaCl 介入条件下的吸附模式分析结果见表 3. 由表 3 可见,与对照实验一样,黄土对菲的吸附都能用 F、H 型模拟($R^2 > 0.97$),且 H 型比 F 型拟合得更好.这与上述的理论推测是一致的.

综上所述,NaCl 的介入,当其浓度 < 0.01 mol/L 时,主要是通过改变黄土颗粒的表面电荷物质及其水合离子半径,实现黄土对菲吸附的影响;而其浓度 ≥ 0.01 mol/L 时,则主要是通过影响菲溶解度、黄土介质颗粒的表面,实现黄土对菲吸附的影响.研究条件下,仅使用 NaCl 调节黄土对菲的吸附,虽有效果,但能力有限.

2.2.2 MgCl_2 的影响 研究方法同上,开展了 0.001、0.002 及 0.009 mol/L 的 MgCl_2 介入对黄土吸附菲影响的实验研究,相应的吸附模式、及 MgCl_2

图 4 MgCl_2 浓度与 K_d 之间的关系Fig. 4 Relationship between K_d and MgCl_2 concentration表 4 加入 MgCl_2 后非的吸附等温线拟合系数Table 4 Coefficients in sorption isotherm equations while MgCl_2 was added

C_{MgCl_2} (mol/L)	F 型			H 型	
	n	$\ln K_f$	R^2	K_d	R^2
0.000	0.66	5.35	0.982	125.74	0.998
0.001	0.74	5.94	0.966	254.32	0.996
0.002	0.63	6.09	0.995	285.39	0.993
0.009	0.65	6.27	0.983	273.85	0.995

浓度与 K_d 关系分别展示于图 4、表 4. 实验结果表明,研究条件下, MgCl_2 的介入,对菲的吸附也具促进作用,且仍符合 H 型、F 型模式,表明: MgCl_2 的介入也不改变吸附机制,但与 NaCl 相比, MgCl_2 介入影响的特点明显:①无论 MgCl_2 浓度如何,都对黄土菲吸附具一定的促进作用,但该作用强度与 MgCl_2 浓度之间关系密切:浓度 ≤ 0.002 mol/L 时,随着介入浓度的增加, MgCl_2 促进作用更明显;然而,当浓度继续增加时,促进作用增加的强度几乎不变.可见, MgCl_2 介入对黄土吸附菲的影响存在极限.②与 NaCl 介入相比(图 2、表 3), MgCl_2 介入时吸附容量与 K_d 都较大(表 4).可见, MgCl_2 介入的影响大于 NaCl.另外,不同无机盐的影响也存在差异. Na^+ 与 Mg^{2+} 虽都是地下水中常见离子,但在化学性质上的差异,导致对菲溶解度的影响不同;更为重要的是,后者与 Ca^{2+} 具更大的相似性,对碳酸盐的影响更明显,从而形成了不同种类无机盐对黄土颗粒内表面的影响之间的差异,导致了它们对同种吸附的影响存在一定的差异.

2.2.3 NaCl 与 MgCl_2 共存时的影响 实际上,无论天然地下水环境,还是遭受污染的地下水环境,都是多种无机盐共存的系统.为更好地揭示实际水质条件对黄土吸附菲影响的特点与规律,设计了无机

表 5 无机盐混合介入后菲的吸附等温线拟合系数

Table 5 Coefficients in sorption isotherm equations while NaCl and MgCl₂ were added

混合比例	F 型			H 型	
	<i>n</i>	ln <i>K_f</i>	<i>R</i> ²	<i>K_d</i>	<i>R</i> ²
0 : 10	0.59	5.91	0.983	196.28	0.998
1 : 9	0.56	5.79	0.988	187.49	0.958
2 : 8	0.86	5.24	0.968	143.39	0.991
8 : 2	0.54	5.76	0.979	151.03	0.997
10 : 0	0.61	6.30	0.967	186.16	0.998

注:混合比例为 MgCl₂ : NaCl.

盐(NaCl 与 MgCl₂)的混合实验. 无机盐总浓度为 0.01 mol/L, MgCl₂ 与 NaCl 的摩尔浓度比为 0 : 10, 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7, 4 : 6, 5 : 5, 6 : 4, 7 : 3, 8 : 2, 9 : 1 及 10 : 0. 对实验结果进行分析, 得到吸附模式等参数, 具体见表 5.

黄土对菲的吸附容量, 在 NaCl 或 MgCl₂ 单独介入时, 分别为 4.72 与 12.9 μg/g. 当两者共存时, 吸附容量介于两者单独存在时之间, 而且随着 MgCl₂ 份额的增加而增加. 表明两者共存时对吸附容量影响存在一定的相加作用. 上面研究可知, MgCl₂ 对菲吸附具有较强的促进作用, 而 0.01 mol/L NaCl 则存在一定的抑制作用, 鉴于两者影响实现的途径不同, 两者共存时表现为加和作用, 显示出黄土吸附菲的促进作用. 同样可通过分析 *K_d* 得以证实: 混合条件下的 *K_d* 介于两者单独存在时的 *K_d* 值之间. 研究条件下, 两者混合比为 1 : 9 时, 吸附容量最低, 约为 9.1 μg/g. 正因为两者无机盐对黄土吸附菲行为影响的直接对象不同, 以至混合时对菲吸附的影响表现为相加作用, 但并不改变吸附作用的形成机制, 因而混合时的吸附等温线仍能符合 F 与 H 型(表 5).

2.3 表面活性剂 SDBS 对黄土吸附菲的影响

SDBS 不同浓度条件下对菲吸附的影响实验结果见图 5. 由图 5 可见, 随 SDBS 浓度的增加, 黄土对菲吸附量也不断地增加. 当 SDBS 浓度较小时, 其对菲溶解度的影响十分有限, 只有当接近甚至大于其临界胶束浓度(CMC)时, 其增溶作用才明显. 实验中, SDBS 浓度为 0.01 CMC 或 0.0125 CMC 时, 黄土吸附菲的平衡吸附量相差不明显, 均接近 11.83 μg/g, 就是一个很好的例证. 然而, 不管 SDBS 浓度大小如何, 已有的研究发现, 其均能吸附于黄土颗粒上. 这样, 一方面导致黄土 SOC 的增加, 另一方面可促进土壤颗粒的膨胀, 增加土颗粒的外面积. 因而, 从两方面都能促进菲的吸附.

由于 SDBS 在黄土上的吸附作用, 造成了介质

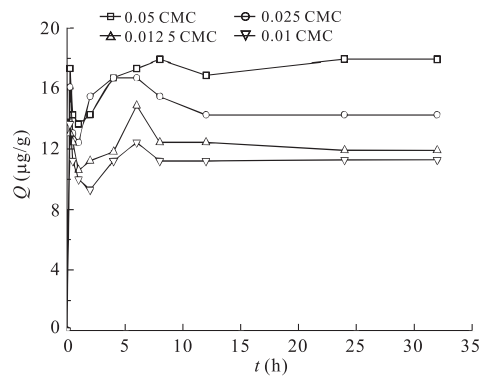


图 5 加入 SDBS 后的吸附动力学曲线

Fig. 5 Sorption isotherm curves while SDBS was added

组成(如 SOC)的变化. 这样, 很可能导致菲等非极性分子在黄土上的吸附形成机制发生变化, 改变其吸附模式. SDBS 存在条件下的实验分析结果见表 6. 由表 6 可知, 在 SDBS 介入时, 黄土吸附菲规律, 既遵循 F 型模式, 又可用 H 型模型模拟. 更为重要的是, 无论是用 F 型还是 H 型模式模拟时, 其相应的 *R*₂ 都随 SDBS 浓度的变化而变化, 前者是不断减小, 而后者为逐渐增大. 这表明, 随着 SDBS 浓度的增加, 土壤对菲吸附模式逐渐由 F 型过渡到 H 型. 即在研究条件下, 随着 SDBS 浓度的升高, 黄土吸附菲过程中分配作用逐渐增强.

显然, 与无机盐介入相比, 虽 SDBS 对黄土吸附菲具有一定的促进作用, 但它们在影响的特点及形成机理等方面存在差异. 也正因如此, 在无机盐与表面活性剂 SDBS 共存体系中, 两者对黄土吸附菲影响之间存在协同作用, 是完全可能的.

2.4 无机盐与表面活性剂对菲吸附影响的联合作用

基于上述结果, 设计了 3 组实验: (1) 0.006 mol/L NaCl 与 0.01 CMC 浓度的 SDBS; (2) 0.009 mol/L MgCl₂ 与 0.01 CMC 浓度的 SDBS; (3) 0.006 mol/L (NaCl/MgCl₂) 混合盐与 0.01 CMC 浓度的 SDBS, 以揭示无机盐与表面活性剂对黄土

表 6 加入 SDBS 后菲的吸附等温线拟合系数

Table 6 Coefficients in sorption isotherm equations while SDBS was added

<i>C</i> _{SDBS} (CMC)	F 型			H 型	
	<i>R</i> ²	<i>n</i>	ln <i>K_f</i>	<i>R</i> ²	<i>K_d</i>
0.00	0.66	5.35	0.982	125.74	0.998
0.01	0.60	5.32	0.995	135.54	0.977
0.025	0.51	5.42	0.977	136.47	0.985
0.05	0.68	5.45	0.955	139.36	0.987

表 7 无机金属盐与表面活性剂对菲吸附影响联合作用的实验条件与结果

Table 7 Conditions and results of the tests with mixture of salts and SDBS added

实验条件	Q(μg/g)	K _d
超纯水+0.006 mol/L NaCl+0.01 CMC(SDBS)	10.60	167.41
超纯水+0.002 mol/L MgCl ₂ +0.01 CMC(SDBS)	10.49	264.98
超纯水+0.009 mol/L MgCl ₂ +0.01 CMC(SDBS)	11.92	285.87
超纯水+0.006 mol/L(NaCl/MgCl ₂ 8:2)+0.01 CMC(SDBS)	11.83	183.96
超纯水+0.006 mol/L(NaCl/MgCl ₂ 1:9)+0.01 CMC(SDBS)	12.44	227.03

表 8 SDBS 与无机盐共存时黄土对菲吸附的等温线拟合结果

Table 8 Coefficients in sorption isotherm equations while mixture of salts and SDBS was added

0.01CMC SDBS+盐	F 型			H 型	
	n	lnK _f	R ²	K _d	R ²
0.006 mol/L NaCl	0.62	5.58	0.995	172.42	0.995
0.002 mol/L MgCl ₂	0.54	6.25	0.972	246.98	0.953
NaCl:MgCl ₂ =1:9	0.61	6.12	0.970	227.03	0.961

吸附菲的联合作用特点. 具体实验条件与结果见表 7、8.

NaCl 与 SDBS 共存时, 黄土对菲的吸附容量为 10.64 μg/g. 前文已知, 黄土对菲的吸附容量, 超纯水中为 6.72 μg/g, 在 0.006 mol/L NaCl 或 0.01CMC SDBS 介入时分别为 4.89 μg/g、11.83 μg/g. 显然, 两者共存时的吸附容量, 介于两者单独存在时容量之间, 且几乎接近于 NaCl 对菲吸附作用的抑制功效与 SDBS 的促进能效的代数和, 即两者的联合作用表现出了独立作用. 实际上, 0.006 mol/L NaCl 的介入, 主要是改变黄土表面电荷物质及水合离子半径, 实现对黄土吸附菲的抑制作用; 而 0.01CMC SDBS 的介入, 主要是通过吸附于黄土以至增加其 SOC 含量, 进而产生吸附菲的促进作用. 显然, 两者对黄土吸附菲影响的方式及途径都不相同, 两者共存时对黄土吸附菲影响表现为独立作用. 鉴于 SDBS 的促进作用明显大于 NaCl 的抑制作用, 两者共存时仍表现出促进作用.

0.009 mol/L MgCl₂ 与 0.01CMC 浓度 SDBS 同时介入时, 菲的吸附容量为 11.92 μg/g. 而两者单独介入时分别为 12.79, 11.83 μg/g. 与上述同样分析可见, 两者联合作用也为促进作用, 但还表现出拮抗作用的特点. 前文已知, 0.009 mol/L MgCl₂ 介入时, 重要的是影响黄土的表面特点, 进而实现对黄土吸附菲的促进作用. 0.01CMC 浓度 SDBS 介入是通

过表面吸附改善 SOC 组成, 促进吸附作用的. 可见, 两者对吸附的影响, 是通过影响黄土介质的不同性质而实现的, 以至共存时相互影响, 表现出相加作用的同时, 还具一定的拮抗作用特点. 由此推测, 无机盐混合存在条件下, MgCl₂ 介入浓度或其所占比例越大, 拮抗作用特点就越明显. 对于无机盐混合再与表面活性剂共存时的分析可见, 无论 NaCl 与 MgCl₂ 摩尔浓度比为 8:2 还是 1:9, 联合影响所表现出的特点与上述的几乎一致, 而且拮抗作用所表现的强度与 MgCl₂ 所占份额密切相关: 份额越大, 拮抗作用越明显.

研究条件下, 无论是无机盐或 SDBS 的单独介入, 还是两者的共存, 虽然都对黄土吸附菲影响明显, 但主要是通过影响菲的溶解度及黄土颗粒的表面积等实现的, 并不足以引起吸附作用机制的改变. 因而推测, 无机盐与表面活性剂共存条件下, 尤其当 SDBS 浓度较低时, 其吸附模式应与无机盐单独存在时的一致. 表 8 显示的是无机盐与表面活性剂共存条件下对黄土菲吸附模式. 与表 5 对比可见, 两者存在很大的相似性, 吸附模式都可用 F 型或 H 型模拟. 这些与分析所得的结论基本一致.

2.5 无机盐与表面活性剂共存时黄土解吸菲的特点

低浓度无机盐的介入, 减小菲在溶液中的溶解度, 利于其在黄土吸附的同时, 也利于解吸的进行. 低浓度 SDBS 的介入, 促进了介质内表面向外表面的转化, 增加了介质与水溶液作用的有效界面面积, 利于吸附作用进行的同时, 必然也有利于解吸作用的发生. 因而, 有理由相信, 低浓度无机盐与表面活性剂的同时介入, 很可能更加利于解吸的进行. 为验证上述推测, 特开展了解吸实验, 结果如图 6.

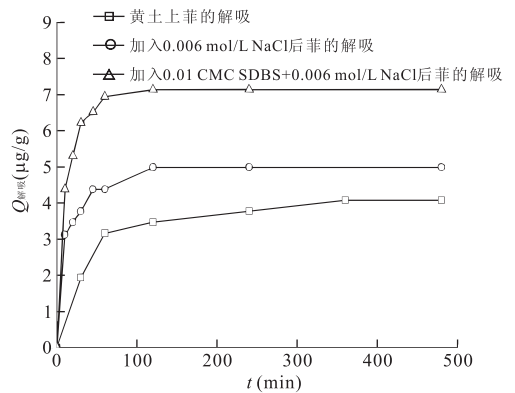


图 6 解吸动力学曲线

Fig. 6 Adsorption isotherm curves

研究条件下解吸的平衡时间,对照体系中约为370 min,含 NaCl(0.006 mol/L)体系中约为120 min,含 NaCl(0.006 mol/L)与 SDBS(0.01CMC)的复合体系中约为60 min.很明显,无论是表面活性剂或无机盐单独介入,或两者的同时加入,都可以明显缩短黄土吸附菲的解吸平衡时间.

计算相应的菲解吸率发现,无论是表面活性剂或无机盐单独介入,还是两者的同时加入,其相应解吸率几乎相当,皆约70%,远大于仅有黄土时的解吸率(约60%).这与上述的推测相吻合.至于滞后效应,可用 HI 指数(Huang *et al.*, 1997)评价:

$$HI = \frac{q_c^d - q_c^s}{q_c^s} \Big|_{T, C_c}, \quad (3)$$

式(3)中, q_c^s 和 q_c^d 分别为一定温度(T)和浓度(C_c)下,吸附和解吸过程中黄土中吸附质的浓度.并认为, HI 均为负值,表明解吸过程中无滞后现象.计算研究条件下, C_c 为 0.04, 0.05 及 0.07 mg/L 菲浓度条件下 HI 值分别为 -0.19, -0.23 和 -0.81.可见,研究条件下菲解吸不存在滞后现象.目前的研究结果证实,滞后效应多是产生于 SOC 作用的结果.本研究所用黄土 SOC 含量很低,也可以认为是对上述结果很好的旁证.

可见,无论是无机盐的单独介入,还是与表面活性剂的联合添加,都可以改善黄土对菲的解吸,缩短吸附平衡时间,提高解吸率,缓解解吸滞后现象.从地下水系统污染修复的角度考虑,在菲的生物降解过程中,无机盐及表面活性剂的存在,促进菲从黄土的吸附态转移到溶液中的溶解态,有利于菲生物降解的进行.

3 结论

研究条件下, $MgCl_2$ 或 SDBS 的介入对黄土吸附菲具有促进作用,且随着介入浓度的增加,促进作用越明显;而 NaCl 浓度 ≥ 0.1 mol/L 时,也遵循该规律,但其浓度 < 0.1 mol/L 时对黄土吸附菲具有抑制作用.相比而言,对菲吸附的促进作用能力: $MgCl_2 > SDBS > NaCl$.在上述情况下,黄土吸附菲都能用 F 型与 H 型较好地描述.可见,无论是 NaCl, $MgCl_2$ 无机盐还是 SDBS 的介入,都对黄土吸附菲的平衡时间、吸附容量等产生影响,且该影响与介入浓度相关联,但均不能改变吸附作用的形成机制.

$MgCl_2$ 与 NaCl 同时介入,即共存时对黄土吸

附菲的影响呈现相加作用的特点,因 $MgCl_2$ 的影响大于 NaCl,故仍以促进吸附作用为主,且随 $MgCl_2$ 含量的升高,促进作用更明显. $MgCl_2$ (或 NaCl) 与 SDBS 同时介入,对黄土吸附菲的联合影响,总体上表现为相加作用,但黄土空隙是有限的,并表现出一定拮抗作用的特点,尤其 $MgCl_2$ 浓度较高时.

解吸实验发现,无论是 NaCl(或及 $MgCl_2$) 的单独存在,还是与 SDBS 共存的环境中黄土吸附菲的释放,与纯水的吸附相比,其解吸速度、解吸率明显提高,解吸平衡时间明显缩短,并无解吸滞后效应.可见,在 PAHs 污染地下水生物修复过程中,利用无机盐及表面活性剂同时适量的介入,以强化菲等 PAHs 污染地下水系统的修复功效具有一定的可行性.

References

- Ahn, C. K., Woo, S. H., Park, J. M., 2010. Surface solubilization of phenanthrene by surfactant sorbed on soils with different organic matter contents. *Journal of Hazardous Materials*, 177(1-3): 799-806. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.104
- Beckles, D. M., Chen, W., Hughes, J. B., 2007. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons sequestered in sediment: microbial study and model prediction. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(5): 878-883. doi: 10.1897/06-410R.1
- Chen, W., Cong, L. L., Hu, H. L., et al., 2008. Release of adsorption polycyclic aromatic hydrocarbons under co-solvent treatment: implications for availability and fate. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(1): 112-118. doi: 10.1897/07-170.1
- Dai, S. G., 2006. Environmental chemistry. High Education Publishing House, Beijing, 147-279 (in Chinese).
- Huang, W. L., Walter, J., Weber, J. R., 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. *Environ. Sci. Technol.*, 31(9): 2562-2569. doi: 10.1021/es960995e
- Kim, E. S., Lee, D. H., Yum, B. W., et al., 2005. The effect of ionic strength and hardness of water on the non-ionic surfactant-enhanced remediation of perchloroethylene contamination. *Journal of Hazardous Materials*, 119(1-3): 195-203. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.12.015
- Kim, I. S., Park, J. S., Kim, K. W., 2001. Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry. *Applied Geochemis-*

- try, 16(11-12): 1419-1428. doi: 10.1016/S0883-2927(01)00043-9
- Lee, C. L., Kuo, L. J., Wang, H. L., et al., 2003. Effects of ionic strength on the binding of phenanthrene and pyrene to humic substances: three-stage variation model. *Water Research*, 37(17): 4250-4258. doi: 10.1016/S0043-1354(03)00309-9
- Lippold, H., Gottschalch, U., Kupsch, H., 2008. Joint influence of surfactants and humic matter on PAH solubility. Are mixed micelles formed? *Chemosphere*, 70(11): 1979-1986. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.09.040
- Ping, L. F., Luo, Y. M., 2005. Effects of organic matter on environmental behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Soils*, 37(4): 362-369 (in Chinese).
- Shen, Z. L., 1993. The basis of hydrogeochemistry. Geological Publishing House, Beijing, 6-78 (in Chinese).
- Shukla, P., Gopalani, M., Ramteke, D. S., et al., 2007. Influence of salinity on PAH uptake from water soluble fraction of crude oil in *Tilapia mossambica*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 79(6): 601-605. doi: 10.1016/j.marpolbul.2006.02.009
- Sun, H. W., Wu, W. L., Wang, L., 2009. Phenanthrene partitioning in sediment-surfactant-fresh/saline water systems. *Environmental Pollution*, 157(8-9): 2520-2528. doi: 10.1016/j.envpol.2009.03.012
- Wu, W. L., Sun, H. W., 2010. Sorption-desorption hysteresis of phenanthrene: effect of nanopores, solute concentration, and salinity. *Chemosphere*, 81(7): 961-967. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.07.051
- Zhan, H. Y., Jiang, Y. F., Yuan, J. M., et al., 2005. Sorption kinetics of naphthalene and phenanthrene to loess soils. *Environ. Sci. Technol.*, 28(5): 10-11, 65 (in Chinese).
- Zhu, K., Zhan, H. Y., Wang, E. P., 2006. Sorption of phenanthrene and naphthalene in natural and HDTMA-modified loess soils. *Journal of Agro-Environment Science*, 25(4): 958-963 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 戴树桂, 2006. 环境化学. 北京: 高等教育出版社, 147-279.
- 平立凤, 骆永明, 2005. 有机质对多环芳烃环境行为影响的研究进展. *土壤*, 37(4): 362-369.
- 沈照理, 1993. 水文地球化学基础. 北京: 地质出版社, 6-78.
- 展惠英, 蒋煜峰, 袁建梅, 等, 2005. 萘和菲在黄土上的吸附动力学. *环境科学与技术*, 28(5): 10-11, 65.
- 朱琨, 展惠英, 王恩鹏, 等, 2006. 萘和菲在天然和改性黄土中的吸附特性研究. *农业环境科学学报*, 25(4): 958-963.