

技术方法

表面活性剂在土壤污染治理中的应用

孙学启

(山东省煤田地质局第一勘探队,山东 黄岛 266500)

摘要:环境问题日益严重,污染土壤修复的要求便越来越迫切,应用表面活性剂治理污染土壤也得以广泛研究。对于以淋洗为主的表面活性剂治理土壤污染法,表面活性剂的吸脱附行为、增溶能力和毒性是淋洗工艺取得优良效果的关键。文中重点阐述了离子型、非离子型、复配表面活性剂体系和生物表面活性剂在土壤重金属污染、有机污染和土壤—重金属复合污染治理中的应用。概述了影响表面活性剂治理效果的因素,讨论了此类方法的缺陷并从污染物的迁移转化和降解规律、治理工艺与组合治理技术3方面对未来的工作进行了展望。

关键词:表面活性剂;治理修复;重金属污染;有机污染;复合污染

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **doi:**10.12128/j.issn.1672-6979.2021.08.006

引文格式:孙学启.表面活性剂在土壤污染治理中的应用[J].山东国土资源,2021,37(8):44-51. SUN Xueqi. Application of Surface Active Agent in Soil Pollution Control[J]. Shandong Land and Resources, 2021, 37(8): 44-51.

0 引言

土壤是经济社会可持续发展的物质基础,然而由于人类的生产活动,如化肥农药过量使用、矿山过度开采、工业污染物处理不当并伴随着大气沉降、垃圾填埋渗漏等污染物迁移过程,导致土壤环境日益恶化。2014年,环保部和国土部联合发布的全国土壤污染状况调查公报显示:全国土壤总点位超标率为16.1%,其中轻微、轻度、中度和重度污染点位比例分别为11.2%、2.3%、1.5%和1.1%。其中,重金属和有机物污染超标现象突出。

土壤也是各种污染物的汇集场所之一。污染物在土壤中累积,经作物—土壤系统进行迁移与转化,从而影响植物生长过程、产量和品质等,进而危及农产品安全,并通过食物链影响人体健康。土壤中的污染物还经降水、渗滤等迁移途径影响地表水体和地下水,引发次生污染。所以,污染土壤治理无论是对保障农业生产安全还是推进生态文明建设甚至保护国家生态安全都有重要意义。由于表面活性剂具有亲水、亲油特性,其吸附于土壤或自土壤中吸附某些成分时,能改变土壤性质,从而改变污染物的迁移

与转化过程。所以,将表面活性剂应用于各类土壤污染治理受到了广泛关注并取得了一定的成效。本文就表面活性剂用于土壤重金属污染、有机物污染与重金属—有机物的复合污染修复情况进行总结、判断和评述,希望能为表面活性剂用于土壤修复提供科学依据,并对污染场地内土壤的合理开发和再利用提供参考。

1 土壤污染的类型

1.1 重金属污染

土壤重金属污染来源多样,其中包括采矿、金属冶炼与加工、化工生产过程(如电镀)、电池制造与回收、电子产品加工、皮革印染等行业排放的三废、农药与化肥的不合理施用等都会引发重金属对土壤的污染,汽车行业的迅猛发展也加重了重金属对土壤的污染^[1]。如煤矸石对耕作层土壤的重金属污染^[2]、沿海地区因迁移导致的地表土壤重金属污染^[3-4]、青岛城区土壤重金属污染等^[5]。

1.2 有机污染

土壤中的有机污染物主要来自生产生活过程,

收稿日期:2021-05-07;修订日期:2021-05-18;编辑:王敏

基金项目:泰安市生态环境局重点行业企业用地土壤污染状况初步采样调查项目(项目编号 SDGP370900201902000537)

作者简介:孙学启(1969—),男,山东菏泽人,高级工程师,主要从事煤田地质工作;E-mail:sunxueqi-169@126.com

如有机污废水的不合理排放、农药的过度施用、垃圾填埋场的渗滤液、原油泄漏等生产生活过程都会造成土壤的有机污染。相比于重金属污染,土壤的有机污染来源广、种类多、复杂性高,因而受到更多的关注。土壤中的常见有机污染物主要是多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、有机氯农药(OCPs)及石油烃(PHCs)。这些污染物几乎都具有“三致效应”,且在土壤中难以降解甚至不降解,因而长期滞留在环境介质中,并通过土壤—动植物等各种途径富集,结果是对人类造成严重的伤害并破坏环境。

1.3 重金属—有机物复合污染

由于实际土壤污染的多样性与复杂性,多种污染物造成的复合污染引起了人们更多关注。土壤的重金属—有机物复合污染是指同时由重金属(HOCs)与疏水性有机物(如PAHs, PCBs, OCPs, PHCs等)形成的复合型土壤污染。其中,重金属和PAHs是共存于土壤中的两类典型污染物。复合污染并不等同于各种污染物单独污染后果的叠加,其污染行为更复杂:污染物与生物有机体间、不同的污染物之间都能发生交互作用,这些交互作用将明显影响污染物在生物体内的富集以及生物学毒性,导致污染后果更严重。因而,对已发生复合污染的土壤,其治理难度也大为增加,但从改善环境、造福社会的角度来讲,也更亟需治理。

2 土壤污染治理方法

土壤污染的类型主要包括重金属污染、放射性污染、病原菌污染和有机污染等,土壤污染治理的常用方法主要包括物理法、化学法、生物法和化学—生物结合法等。

物理法指翻土、换土、客土及去除表层土等方法,但工程量大,费用高,多用于污染严重的小面积土壤^[6]。

化学法需根据被污染土壤及污染源的性质,向土壤中加入对应的试剂—如氧化剂、还原剂、稳定剂、增溶剂、螯合剂等,试剂与污染物反应以降低土壤污染。如氧化—还原试剂通过氧化还原反应降解污染物或将其转化为低毒化学形态;增溶剂通过提高污染物在土壤溶液中的溶解能力并经淋洗脱离土壤。但化学法费用较高,所加试剂也会流失或失效。

生物法是利用生物(植物、微生物等)对污染物

的吸收、固定或降解等过程。有成本低、不易产生二次污染等优点;但其治理周期较长。因此,提高污染物的生物有效性、缩短治理周期是生物法治理土壤污染的研究重点之一。

化学与生物联合的方法是指通过化学原理强化生物有效性并缩短治理周期以提升治理效率。其中,表面活性剂强化修复(SER)已成为目前最具发展潜力的污染土壤治理手段之一。

土壤污染的类型、污染特点与治理方法见表1。

表1 土壤污染的类型、污染特点与治理方法

土壤污染类型	污染特点与危害	治理方法
重金属污染	主要指汞、铅、镉等以及类金属砷等生物毒性显著的重金属对土壤的污染。具有较强的隐蔽性,持续时间长,无法被生物降解,造成粮食减产等影响	固化稳定化修复 土壤淋洗修复技术 植物修复技术
放射性污染	主要来源于原子能在利用过程中所排放的废水、废气和废渣以及核试验的沉降物,在自然沉降、雨水冲刷作用下污染土壤	多相抽提
病原菌污染	主要来源于人畜粪便和灌溉污水中的病原菌、病毒等病原微生物的污染。人直接接触或食用被土壤污染的蔬菜、水果等极易引起人类健康疾病	土壤氧化还原修复技术 表面活性剂环境修复
有机物污染	有机物污染物可通过地表径流、大气干湿沉降或土气交换作用进入土壤或大气,多具有致畸、致癌、致突变,干扰内分泌的特点	异位热脱附 化学氧化 生物通风 植物修复技术

3 土壤污染治理中表面活性剂的作用

3.1 重金属污染治理

重金属污染的土壤治理方法按原理可分为2类:一是改变土壤中重金属的形态,固定处于可交换状态的重金属,间接解决土壤重金属污染;二是通过换土、客土等方法彻底根除土壤中的重金属,直接解决土壤重金属问题^[6]。

表面活性剂用于治理土壤重金属污染时,首先吸附于重金属—土壤颗粒复合物表层,重金属自土壤颗粒中解吸到土壤溶液时,被表面活性剂亲水基团螯合进入胶束,因而降低了重金属与土壤颗粒间的界面张力,再通过淋洗降低或消除土壤重金属污染。十二烷基硫酸钠(SDS)、吐温—80(Tween—80)、十二烷基磺酸钠(SDBS)、烷基苯磺酸钠(LAS)以及聚氧乙烯基月桂醚(Brij—35)等表面活性剂都曾广泛地用于污染土壤的重金属淋洗治理过程。由

于淋洗法具有适用范围广、成本低、周期短、去除彻底、并可同时处理重金属与非水溶性有机污染物等优点,常用于其他修复方法的预处理过程。表面活性剂作淋洗剂是其在重金属污染土壤治理中最重要的应用。

3.1.1 阳离子表面活性剂

此类表面活性剂最常见的是季铵盐类化合物,其发生解离后,亲水基团显正电性,土壤颗粒一般显负电性,二者能牢固结合,因而单一的阳离子表面活性剂并不适用于重金属污染土壤的治理。如 Nivas 等^[7]考察了 SDS,CTAB 和 TX-100 对污染土壤中 Cd,Pb,Zn 的去除能力,结果表明:CTAB 不能促进重金属自土壤的解吸,而 SDS 与 TX-100 则均相反。因此,通常采用阳离子表面活性剂与其他成分结合使用。比如以复配的十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)与十二烷基二甲基甜菜碱(BS-12)为吸附剂,考察其对膨润土中重金属的吸附效果时,结果表明,供试土样中 Cr(VI)的最大吸附量可达到 205.67 mmol/kg。

3.1.2 阴离子表面活性剂

此类表面活性剂解离生成的亲水基团显负电性,有利于吸附金属离子;且此类表面活性剂增溶能力较高而界面张力较低,有利于其作为增溶剂促进金属离子向洗脱液转移。研究结果表明,LAS 能削弱粘土对金属 Pb,Cu,Zn,Cd 的吸附作用,但难以削弱高粘性土壤中重金属的吸附作用,且重金属的去除率与表面活性剂的浓度呈正相关趋势,LAS 对 Zn 的最佳去除率可达 83.4%。杨洁等^[8]的研究则表明,尽管 SDS 对高粘性土壤中重金属的去除效果较差,但复合 FeCl_3 后,SDS 可去除污染土壤中 95% 以上的 Cu, Ni 和 70% 以上的 Pb。SDBS 的浓度为 35~45 mg/L,或 SDS 的浓度为 16 mg/L 时,其对土壤中 Cd 的去除能力最强。

然而阴离子表面活性剂的 CMC 一般较高,且易与高价阳离子生成沉淀,这限制了其作为吸附剂和淋洗剂在土壤污染治理中的应用。而将其与非离子表面活性剂或螯合剂复配以提高使用效果是提高其使用性能的方法。

3.1.3 非离子表面活性剂

非离子表面活性剂在水中解离生成的基团不带电,所以非离子表面活性剂一般与阴离子表面活性剂或螯合剂(EDTA 等)联合使用,以络合作用形成

配位化合物或通过与其它金属离子的架桥作用将金属离子转移到表面活性剂溶液中。非离子表面活性剂应用于土壤重金属污染的治理时,使用较多的是 Tween-80 和 TX-100。

Torres 等^[9]的研究表明 Tween-80 的用量为 100 mg/L 时,对 Cu, Zn, Cd 的去除率分别是 81.5%, 85.4% 和 85.9%。赵保卫等^[10]研究了单一 SDBS, TX-100 及二者混合物对污染土壤中 Cu^{2+} 的洗脱作用。结果表明,单一 SDBS 对 Cu^{2+} 的洗脱能力最强;单一 TX-100 对 Cu^{2+} 的洗脱效率最弱;混合表面活性剂中,当 SDBS 与 TX-100 的质量比为 3:1 时,其对 Cu^{2+} 的洗脱效率最高。

但如前所述,各种表面活性剂对金属离子有选择性。因此,在以土壤淋洗治理重金属污染时,通常选用阴-非离子复配、阴离子-螯合剂复配或非离子-螯合剂复配的体系。

3.1.4 生物表面活性剂

生物表面活性剂是一类微生物代谢产生、可被天然降解、同时含亲水和疏水基团、对人体皮肤低刺激的两亲分子。传统的合成表面活性剂因为受吸附、沉淀或相变作用导致量的损失,会降低或失去对土壤污染物的治理能力,且生物降解性较低,易引发二次污染。而生物表面活性剂易降解、无残留、不形成二次污染,恰能与合成表面活性剂形成补充。因此,生物表面活性剂可能是前景最广阔的污染土壤治理剂。

按微生物来源,生物表面活性剂可分为糖脂型、磷脂型、脂肪酸型和脂蛋白型、脂肽型以及聚合物型。目前已知的生物表面活性剂多属于糖脂型,如鼠李糖脂、槐糖脂、海藻糖脂等,其中,鼠李糖脂是在污染土壤治理与修复中应用最广。鼠李糖脂对污染土壤中常见重金属离子去除的能力见表 2。

表 2 鼠李糖脂对污染土壤中常见重金属离子的去除能力

去除的重金属	操作条件	最高去除率/%	文献来源
Cd^{2+}	70 mmol/L 鼠李糖脂淋洗, 2h	82.88	[11]
Cu^{2+}	碱性条件	80.77	[12]
Zn^{2+}	0.5%(质量分数)	65.00	[13]
Pb^{2+}	30 mmol/L 鼠李糖脂淋洗, 1h	99.99	[11]

鼠李糖脂能快速稳定的与 Cd^{2+} 络合,迅速减少游离态的 Cd^{2+} 。在碱性条件下,鼠李糖脂对 Zn,Cu 的去除率都能达到 70% 以上。在碱性条件下,鼠李

糖脂对剩余污泥中的 Cu, Ni 的最高去除率分别可达到 80.77% 与 46.74%。以鼠李糖脂淋洗稀土元素实验发现, pH 是影响鼠李糖脂对金属元素吸附一解吸作用的主要因素。且鼠李糖脂降低了土壤溶液的界面张力, 提高了重金属在土壤中的溶解性, 从而有利于重金属的去除。如鼠李糖脂可去除沉积物中 80.1% 的 Cd。

除了鼠李糖脂, 皂苷也常用于治理重金属污染的土壤, 以多皂苷淋洗壤质砂土, 壤土和粉质粘土以考察各类土壤中重金属的去除效率的实验结果表明, 壤质砂土(82% ~ 90%)中的去除率最高, 粉质粘土中的去除率最低(39% ~ 62%), 壤土(67% ~ 88%)中的去除率在二者之间。这与三种土壤的透水性能, 即淋洗液在土壤中的扩散系数有关。皂角苷在不同种类(壤质砂土, 壤土和粉质粘土)土壤中对 Zn, Cd 的去除能力。结果表明, 皂角苷对处于交换态和碳酸盐结合态 Zn, Cd 的去除率分别可达到 85% ~ 98% (Zn) 和 90% ~ 100% (Cd)。朱清清等^[14]以皂角苷去除污染土壤中 Cd, Cu, Zn, Pb 的研究表明, 土壤中处于交换态和碳酸盐结合态的重金属最易去除, 去除方式为金属离子与皂角苷生成络合物, 使金属更容易转移到皂角苷溶液中, 再通过淋洗实现去除。Cd, Cu, Zn, Pb 的去除效率分别可达 45.6%, 24.4%, 19.0% 和 17.6%。皂角苷(皂苷)对污染土壤中常见重金属离子去除的能力见表 3。

表 3 皂角苷(皂苷)对污染土壤中常见重金属离子的去除能力

去除的重金属	操作条件	最高去除率/%	文献来源
Cd ²⁺	皂角苷	95.0	[15]
Cu ²⁺	皂苷在 30℃, pH=4, 淋洗速度 1L/min	95.0	[16]
Zn ²⁺	皂角苷(30g/L 淋洗 5 次) pH=3	88.0	[17]
Pb ²⁺	皂苷在 30℃, pH=4, 淋洗速度 1L/min	98.0	[16]

单一生物表面活性剂对污染土壤重金属的处理效果受表面活性剂类型、土壤性质、重金属种类与操作条件的影响。为提高处理效果, 采用活性剂复配或将活性剂与螯合剂等物质复配则能提高处理效率和经济效益。

刘霞等^[18]以二鼠李糖脂与柠檬酸(CIT)和 EDTA 复配淋洗石灰性土壤中的 Cu, Pb 污染物。其对 Cu, Pb 的处理效果与二鼠李糖脂的浓度有关:二鼠李糖脂的浓度为 100 CMC 时, 混合淋洗液对 Cu, Pb 的增溶能力最强。用月桂基醚硫酸钠(SLES)与

鼠李糖脂复合物淋洗高岭土中的 Cd, Pb 时, 结果显示鼠李糖脂能提升 SLES 对 Cd, Pb 的洗脱率: 2 h 内, 复合物对 Cd, Pb 的最大洗脱率分别为 82.8% 和 99.99%, 其中结合力弱的金属最先被洗脱。

生物表面活性剂具有绿色、环保、高效等优点, 在受污染土壤治理工程中取得了令人满意的效果。但高昂的价格限制了生物表面活性剂的应用, 因此, 改进现有工艺、寻找廉价原料是推广其应用范围的重要途径。

3.2 有机污染治理

3.2.1 阳离子表面活性剂

研究 CTAB 对污染土壤中柴油的洗脱能力时发现, CTAB 的浓度升高反而抑制柴油的洗脱。CTAB 的浓度大于 0.5% 时, CTAB 的洗脱能力甚至低于清水。而且, CTAB 还降低了农药的洗脱能力。因此, 阳离子型表面活性剂不适用于土壤中有机污染物的去除。原因在于阳离子型表面活性剂解离后与土壤颗粒显不同的电性, 容易吸附在土壤表面但不易解离, 降低了其可用性。

3.2.2 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂中, 研究最多的是 LAS, SDS 以及 SDBS。

杨建涛等^[19]以 LAS 和 SDS 对污染土壤中的柴油进行解吸实验, 去除率都能达到 20% 以上。支银芳等^[20]以淋洗法对比了 LAS, SDS, TX-100 和 Tween-80 对污染土壤中柴油的去除效果: 阴离子表面活性剂较非离子表面活性剂有更高的去除率, 且 LAS>SDS。LAS 的浓度在 6~10 g/L 时, 其对柴油的去除率能达到 90%。事实上, 阴离子表面活性剂 SDS 对柴油的解吸效果优于非离子的 Tween-80 和 TX-100。其原因在于土壤溶液是带负电荷的胶体体系, 与解离后的阴离子表面活性剂显相同的电性, 从而降低了吸附损失, 且增加了土壤颗粒的分散性, 从而能达到更理想的治理效果。

对于农药类污染物, 阴离子表面活性剂也表现了比非离子表面活性剂更好的洗脱效果: 对土壤中 γ -六六六和 p,p'-DDT 的洗脱能力, SDS>(SDS + Tween-80)>Tween-80。

3.2.3 非离子表面活性剂

非离子型表面活性剂增溶能力强, CMC 低, 解离后对酸碱盐等强电解质的耐受性高, 更宜用于处理有机污染。

陈静等^[21]研究了非离子、阴离子表面活性剂对土壤中 PAHs 的去除能力: 就去除能力而言, Tween-80>TX-100>LAS>SDS。除了 PAHs, 土壤中的多氯联苯(PCBs)也更易被非离子表面活性剂洗脱, 因而, 非离子表面活性剂在治理持久性有机污染土壤时也更具有潜力。韩梅等^[22]则发现烷基葡萄糖苷 APG1214 尤其适用于高浓度的石油污染型土壤: 优化条件下, 可去除土壤中 97% 的石油类污染物。杨娟娟等^[23]证实低 pH 和高离子强度下, 皂角苷对芘的增溶能力优于常见非离子表面活性剂。

3.2.4 混合表面活性剂

传统的阴离子表面活性剂 CMC 偏高, 非离子表面活性剂则会因氢键与土壤表面的作用发生吸附, 而混合表面活性剂的 CMC 显著低于单一表面活性剂的 CMC, 污染物的分配系数增大, 且混合表面活性剂胶核外层大量的负电荷减少了其在土壤上的吸附损失。因此, 表面活性剂复配体系应用于土壤污染治理时可取得较单一表面活性剂更为优良的效果。阴-非离子混合表面活性剂既避免了阴离子表面活性剂增溶能力较弱、易与阳离子生成沉淀的弱点, 又避免了非离子表面活性剂易在土壤介质上吸附的缺陷, 是首选的有机污染物去除体系。

菲是土壤中难以去除的有机污染物, 采用 SDS-BS, TX-100 混合物去除土壤所含菲的过程中发现: 混合体系对菲的去除效果优于单一的 SDS 或 TX-100, SDBS 与 TX-100 的质量比为 9:1 时去除效果最佳, 菲的最高去除率为 65%^[24]。阴离子表面活性剂的加入提高了 TX-100 对菲的增溶, 并降低了 TX-100 对菲的吸附^[25]。采用 LAS-TX-100 混合体系对污染土壤中柴油的去除率可达 76.9%^[26]。以 LAS-APEO 混合体系治理新疆某地石油类污染的土壤时, 优化条件下, 可使污泥含油量从 26.1% 降为 1.2%^[27]。适当的阴离子-非离子表面活性剂混合体系将在 PAHs 污染土壤修复中发挥巨大的作用^[28], 如王晓旭等^[29]考察了 LAS 和失水山梨醇单油酸酯聚氧乙烯醚混合物对土壤中 DDTs 与 PAHs 复合污染的去除率, 优化条件下, DDTs 与 PAHs 的降解率分别能达到 57.8% 和与 35.6%。

3.2.5 生物表面活性剂

石油类化合物(主要为多环芳烃, PAHs)是土

壤污染物的主要成分, 生物型表面活性剂在此类污染物的治理中发挥了巨大作用: 源自枯草芽孢杆菌的生物表面活性剂在 100 ℃下, pH 4.5~10.5 的范围内对原油都具有较好的解吸作用。在鼠李糖脂的作用下, 土壤中原油的去除率最高可达 90%, 鼠李糖脂还能促进菌类对多环芳烃的降解, 鼠李糖脂-多环芳烃降解菌的共同作用能将 PAHs 降解 36%^[30]; 在鼠李糖脂、TX-100、烷基糖苷、Tween-80、LAS 和 SDS 等 6 种表面活性剂中^[31], 鼠李糖脂将柴油及 PAHs 从土壤中洗脱的能力最强。

3.3 重金属-有机物混合污染治理

Heo 等^[32]用 SDS 溶液、(SDS+NaI) 溶液和 (SDS+NaI 泡沫) 淋洗(Cd, Pb)-柴油的研究则表明, 表面活性剂泡沫对土壤中重金属和柴油的去除效果最好。优化的试验条件下, Cd 与柴油分别可去除 80% 和 90%。且碘配体能明显提高污染土壤中表面活性剂对 Cd 与菲的去除率。在 TX-100 与碘配体的协同作用下, Cd、菲的最大去除率分别为 65% 和 88%。

植物法治理土壤污染具有环境友好、不产生二次污染等优点, 但其周期长, 加入表面活性剂加速治理过程是常见的方法之一。对于 Cd-PAHs 复合污染土壤, EDTA-CY(半胱氨酸)-Tween-80 或 EDTA-CY-Sa(水杨酸)混合物均有助于提高植物对 Cd 的富集与对 PAHs 的降解能力。使用 Tween-80-菌剂-东南景天能最大程度地强化植物对 Cd-苯并芘的去除效率; 赤霉酸与 Tween-80 则可以提高孔雀草对 Cd、苯并芘的治理效果; 鼠李糖脂能有效提高(Cd, Pb)-有机林丹复合污染土壤中污染物的去除率。Cd, Pb 与林丹的去除率分别为 100%, 18.0% 和 76.9%。

4 表面活性剂用于污染土壤治理的影响因素

表面活性剂用于污染土壤治理时主要用作淋洗剂、螯合剂等, 其淋洗效果受表面活性剂增溶能力的影响较大, 影响增溶能力的因素也就影响了表面活性剂对污染物的去除能力。

4.1 表面活性剂浓度(用量)

表面活性剂在形成胶束后, 其增溶作用才能较好地体现出来, 当表面活性剂浓度大于 CMC 且在

一定浓度范围内时,污染物在水中的表观溶解度随表面活性剂浓度的增大而线性升高^[33]。如试验条件相同时,8 mmol/L 的 SDS 溶液比 4 mmol/L 的 SDS 溶液对正构烷烃的去除率高 65%^[34]。

4.2 操作条件

pH 与无机盐也是影响表面活性剂对污染物增溶能力的重要因素。

4.2.1 pH

土壤溶液一般显负电性,因此 pH 能显著影响污染物在土壤颗粒或离子型表面活性剂上的吸附:中性或弱碱性条件下,表面活性剂在介质上的吸附量较小。一定范围内,吸附量随 pH 增大而减小;pH 升高时,体系碱性增强,影响甚至改变了土壤表面结构及其电化学特性;碱性成分还能与土壤中的酸性物质反应生成具有表面活性的化合物,因而有利于油类物质的增溶与洗脱。

4.2.2 无机盐

无机盐有利于表面活性剂增溶污染物,并降低污染物在土壤中的吸附,因而强化了表面活性剂对污染物的去除。其原因在于电解质压缩双电层,使胶束表面排列更致密,从而降低了界面张力,提高了增溶能力。对离子型表面活性剂,无机盐还能降低其临界胶束浓度。

4.2.3 土壤性质

土壤性质主要指土壤自身的性质、土壤粒径与土壤有机质含量。土壤对有机物的吸附容量是一定的,土壤有机质含量增加时必然影响其对有机物的吸附,从而弱化治理效果。土壤粒径分布则会影响表面活性剂的吸附:土壤颗粒越细,其对污染物的吸附越强,治理难度更大。因此建议淋洗时只投加能清洗土壤粗颗粒所需的剂量;对土壤细颗粒进行分离后再进一步处理。或将粗、细颗粒分级后单独处理,以便提高治理效果。土壤粒径分布接近时,TX-100 更易吸附在粘粒含量较高的土壤上,此类土壤中,粒径大小的影响比有机质含量的影响更大。

土壤性质对石油烃的吸附有较强的影响:粉质粘土中,石油烃的吸附能力最强;砂类土中,石油烃的吸附能力最弱。即使土壤性质一致,混合污染物中的各组分的去除率也不同:石油烃中各组分在土壤中的扩散能力与芳烃的分子量和环数有关,分子量越大,环数越多,扩散速率越小。如在同种质地土壤研究石油烃的迁移规律时发现,石油烃组分的碳

原子数增加,迁移能力下降;但土壤对石油烃的吸附能力增强。

综上可知,表面活性剂用于污染土壤治理的技术已得到广泛关注。治理结果则与表面活性剂特性、污染物种类与特性、土壤质地、操作条件等有关。然而由于污染物的多样性与复杂性、表面活性剂种类的丰富性以及土壤种类、粒径与地层的多变性,叠加操作条件后,影响污染土壤治理效果的因素更是错综复杂。即使同一表面活性剂体系,应用于不同地块的土壤、甚至是同一地块不同地层或粒径的土壤,处理效果也可能有变化。因此,表面活性剂用于污染土壤治理的理论研究和工程应用前景广阔,但任重道远。

5 表面活性剂治理土壤污染的不足

尽管以表面活性剂为主要组分或作为添加剂用于治理各类污染土壤已得到了广泛研究,并进行了大量场地实验。但表面活性剂的固有性质会导致土壤颗粒间的界面张力减小,土壤稳定性下降,从而引发水土流失;合成型表面活性剂不易降解;阴离子型表面活性剂 CMC 值偏高,为达到满意的治理效果必然加大使用量,这将进一步导致水土流失,甚至造成二次污染;表面活性剂还能通过增溶作用溶解植物细胞壁,破坏细胞膜,引发细胞破碎,破坏细胞功能;此外,表面活性剂在土壤中的残留通过植物富集也会导致土壤理化性质的变化,并进而通过食物链最终影响人类;生物表面活性剂应用于污染土壤治理时优点明显,但其经济性限制了现阶段对其推广应用。

因此,避免表面活性剂治理污染土壤时的不足便成为目前亟需解决的问题。如降低表面活性剂的生理毒性、强化其降解性能、开发新型表面活性剂或通过复配等手段以减少其用量等方法都能强化其应用性能。如氧化处理能有效地降低 LAS、烷基酚乙氧基化物等含苯环类表面活性剂的生理毒性;通过一些技术手段如超声降解、泡沫分馏、纳米过滤等减少表面活性剂在土壤中的残留;采用绿色表面活性剂、将表面活性剂用于生物修复的强化则是对可持续等发展理念的回应。

6 结论与展望

各类表面活性剂均可用于污染土壤的淋洗治

理,且复配体系的治理效果优于单一表面活性剂。但土壤污染情况多变,现场环境复杂,实际应用中还存在费用高昂、效率较低以及可能发生二次污染等问题仍需进行进一步研究。

(1) 污染物在土壤中有多种形态,如金属与有机污染物都会有溶解态、结合态、分散态、吸附态等,不同形态污染物的迁移、转化及其与土壤之间的作用形式与作用机理尚不完全清楚;而对复杂的有机污染物,如炼厂的重质石油类污染物、焦化厂的多环芳烃类污染物,除了迁移转化之外,其降解规律也是选择合适表面活性剂的重要参考。

(2) 微生物和植物治理技术具有环境友好、费用低、无二次污染等优点,但其周期长,效率低。因此结合表面活性剂强化技术提高微生物和植物治理技术的效率、结合生物技术开发针对特定污染物的高效菌种尤为重要。

(3) 实际污染土壤的地质条件复杂、污染物种类与数量繁多,如焦化场地多发生重金属—有机复合污染、石化场地会发生成分复杂的有机污染。单一治理方法往往难以达到理想的效果。因此针对污染物的化学性质和污染土壤的地质条件,开发组合治理技术是未来土壤治理的发展方向之一。如物理—化学、物理—生物、化学—生物、化学—植物、化学—微生物等。

参考文献:

- [1] 于剑峰,汤世凯,李金鹏,等.山东烟台南部海岸带地区土壤重金属来源、空间分布及潜在风险评价[J].山东国土资源,2019,35(9):41-47.
- [2] 郝启勇,尹儿琴,隋建红,等.煤矸石堆附近耕作层土壤中重金属污染状况与评价:以鲁西南煤炭基地为例[J].山东国土资源,2012,28(9):37-39.
- [3] 张杰,顾效源,张建国,等.烟台近岸海域表层沉积物重金属污染特征[J].山东国土资源,2020,36(4):49-54.
- [4] 代杰瑞,曾宪东,张华平,等.山东东部表层土壤重金属潜在生态风险评价模型探讨[J].山东国土资源,2012,28(11):34-38.
- [5] 李佳佳,高宗军,王敏,等.青岛城区土壤重金属现状评价及趋势预测[J].山东国土资源,2012,28(11):42-46.
- [6] 蒙永辉,于得芹,张永伟,沾化县采油区土壤环境污染机理探讨[J].山东国土资源,2009,25(6):39-41.
- [7] Nivas B T, Sabatini D A, Shiao B J, et al. Surfactant enhanced remediation of subsurface chromium contamination[J]. Water Research, 1996, 30: 511-520.
- [8] 杨洁,王旌,李佳怿,等.高粘性土壤中重金属的洗涤效果初探[J].环境科学与技术,2016, S2: 294-298.
- [9] Torres L G, Lopez R B, Beltran M. Removal of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn from a highly contaminated industrial soil using surfactant enhanced soil washing[J]. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2012, 37-39: 30-36.
- [10] 赵保卫,吴咏琪,马婵媛,等.表面活性剂对污染土壤中重金属Cu²⁺的洗脱试验研究[J].环境科学,2009, 30(10): 3067-3071.
- [11] 丁宁,徐贝妮,彭灿,等.表面活性剂淋洗去除高岭土中镉和铅的研究[J].环境科学与技术,2017, 40(8): 184-188.
- [12] 蓝梓铭,莫创荣,段秋实,等.鼠李糖脂对剩余污泥中铜和镍的去除[J].环境工程学报,2014, 8(3): 1174-1178.
- [13] Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. Heavy metal removal from sediments by biosurfactants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 85(1-2): 111-125.
- [14] 朱清清,邵超英,张琢,等.生物表面活性剂皂荚苷增效去除土壤中重金属的研究[J].环境科学学报,2010, 30(12): 2491-2498.
- [15] Kyung-Jin Hong, Shuzo Tokunaga, Toshio Kajiuchi. Evaluation of remediation process with plant-derived biosurfactant for recovery of heavy metals from contaminated soils[J]. Chemosphere, 2002, 49(4): 379-387.
- [16] Jyoti Prakash Maity, Yuh Ming Huang, Chun-Mei Hsu, et al. Removal of Cu, Pb and Zn by foam fractionation and soil washing process from contaminated industrial soils using soapberry-derived saponin: A comparative effectiveness assessment[J]. Chemosphere, 2013, 92(10): 1286-1293.
- [17] 朱清清.表面活性对土壤中重金属污染的去除研究[D].上海:东华大学,2011:2-5.
- [18] 刘霞,王建涛,张萌,等.螯合剂和生物表面活性剂对Cu、Pb污染壤土的淋洗修复[J].环境科学,2013, 34(4): 1590-1597.
- [19] 杨建涛,朱琨,马娟,等.石油污染土壤的淋洗治理技术研究[J].甘肃环境研究与监测,2003, 16(1): 1-3.
- [20] 支银芳,陈家军,杨官光,等.表面活性剂溶液清洗油污土壤试验研究[J].土壤,2007, 39(2): 252-256.
- [21] 陈静,胡俊栋,王学军,等.表面活性剂对土壤中多环芳烃解吸行为的影响[J].环境科学,2006, 27(2): 361-365.
- [22] Han Mei, JiGuodong, Ni Jinren. Washing of field weathered crude oil contaminated soil with an environmentally compatible surfactant, alkyl polyglucoside[J]. Chemosphere, 2009, 76(5): 579-586.
- [23] 杨娟娟,楼林洁,周文军.皂荚苷对芘的增溶作用及影响因素[J].环境科学学报,2011, 31(1): 172-176.
- [24] Yang K, Zhu L Z, Xing B S. Enhanced soil washing of phenanthrene by mixed solutions of TX 100 and SDBS[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(13): 4274-4280.
- [25] Yu Haisu, Zhu Lizhong, Zhou Wenjun. Enhanced desorption and biodegradation of phenanthrene in soil-water systems with the presence of anionic-anionic-nonionic mixed surfactants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1-2): 354-361.

- [26] 卢媛,马小东,孙红文,等.表面活性剂清洗处理重度石油污染土壤[J].环境工程学报,2009,3(8):1483-1487.
- [27] 刁潘,刘静,张永奎,等.阴离子/非离子表面活性剂体系洗涤含油污泥[J].化工进展,2014,33(10):2753-2757.
- [28] Shi Zhentian, Chen Jiajun, Liu Jianfei, et al. Anionic - nonionic mixed - surfactant - enhanced remediation of PAH - contaminated soil[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22: 12769-12774.
- [29] 王晓旭,孙丽娜,郑学昊,等.表面活性剂强化微生物修复DDTs-PAHs复合污染农田土壤影响研究[J].生态环境学报,2017,26(3):486-492.
- [30] Urum K, Pekdemir T, Copur M. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 276(2): 456-464.
- [31] 李果,毛华军,巩宗强,等.几种表面活性剂对柴油及多环芳烃的增溶[J].环境科学研究,2011,24(7):775-780.
- [32] Heo J H, Jeong S W. Simultaneous removal of heavy metals and diesel - fuel from a soil column by surfactant foam flushing[J]. Journal of Soil and Groundwater Environment, 2011, 16(5): 90-96.
- [33] 姜霞,陈刚,金相灿,等.复合表面活性剂对污染土壤中柴油的增溶和洗脱作用[J].生态环境学报,2009,18(2):523-530.
- [34] Khalladi R, Benhabiles O, Bentahar F, et al. Surfactant remediation of diesel fuel polluted soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(2-3): 1179-1184.

Application of Surface Active Agent in Soil Pollution Control

SUN Xueqi

(No.1 Exploration Team of Shandong Bureau of Coal Geology, Shandong Huangdao 266500, China)

Abstract: Accompanying with the increasingly serious environmental problems, the demand for remediation of contaminated soil becomes more and more urgent, and the application of surface active agent to treat contaminated soil has been widely studied. The adsorption and desorption behavior, solubilization ability and toxicity of surfactants are the key factors for the treatment of soil pollution. In this paper, application of ionic, non-ionic, compound surfactant system and biosurfactant in the treatment of soil heavy metal pollution, organic pollution and soil heavy metal compound pollution have been introduced. The factors affecting the treatment effect of surface active agent have been summarized, and the defects of these methods have been discussed. Pollution control has been introduced from three aspects, they are migration, transformation and degradation of pollutants, treatment process and combined treatment technologies.

Key words: Surface active agent; soil remediation; heavy metal pollution; organic pollution; combined pollution