表面活性剂在多环芳桂污染土壤修复中的应用

王宏光，郑连伟

陈北大学 理学院，辽宁 沈阳110004)

［摘要］介绍了单一表面活性剂(非离子表面活性剂、生物表面活性剂)、阴一非离子混合表面活性剂对多环芳桂的 增溶作用、增溶机理及无机离子对表面活性剂增溶能力的影响，综述了化学表面活性剂和生物表面活性剂在污染 土壤生物修复中的应用。由于生物表面活性剂具有许多独特的优点，今后应加强生物表面活性剂的开发与应用研 究。

［关键词］表面活性剂；多环芳桂;土壤修复;增溶

［中图分类号］$3 ［文献标识码］A ［文章编号］1006 — 1878(2006)06—0471—04

Application of Surfactant ji Rqtl ediation of po］ycyclic Arcmatic  
Hydrocarbons Con tarn jnated S°il

W ang Hongguan^ Zheng Liarwei

(School of science Nor^eastem Universi^ Shenyang Liaon昭 110004 Ch订a)

AbstracX The solubilization on pojycyclic arcmatic hydrocarb°ns uspg stnPlex surfactant( non\_ ionjc surfactant and bi° surfactant) and m 衣 ed an ion i(r non jon Jc surfac tents and 1heir mechanics are presented The effects of inorganic ions on 旺e so]ubilization capabilities of surfacwts are also introduced The applications of chm Jcal surfactants and bi°surfactents jn contem jnated soil bio remediation are summ arize(^ The developnent of bio surfactants shoujj be enhanced because of ^ejr special advantages

Key worjs surfactant Pojycyclic aronatic hydiocaibou soil ranediatjou sojubilRation

多环芳桂(PAH)是一类疏水、难降解的有机 物,具有强烈的致癌性、致畸性和致突变性。石油加 工或运输过程中的泄漏、燃料的燃烧或土地的污水 灌溉等造成了土壤的RW 污染。RW污染土壤的 主要修复方法是生物修复且刀。由于PAH在水相 中的溶解度极小，强烈吸附在土壤上，生物可利用性 差，使PAH的生物降解缓慢、降解率低。表面活性 剂是一种既含有亲水基又含有疏水基的物质，对 RW有增溶作用，可增加RW与微生物之间的 接触机会，提高土壤中PAH的生物可利用性和降解 率，缩短修复时间；同时，表面活性剂自身可生物降 解,不会对环境造成二次污染。近年来，表面活性剂 促进的污染土壤生物修复方法得到了广泛研究，取 得了许多成果［3~5\

本文介绍了单一表面活性剂和混合表面活性剂 对的增溶作用、增溶机理及其在污染土壤生物 修复中的应用进展。

1表面活性剂对多环芳桂的增溶作用

和增溶机理

1. 1单一表面活性剂

很多类型的表面活性剂对EAH都有增溶作用， 非离子表面活性剂因具有溶解力强、稳定性好、在固 体表面不易发生较强吸附、易生物降解等优点而得 到广泛研究［6~8\浓度低于临界胶束浓度(CMC) 时,非离子表面活性剂对BAH就有增溶作用；当浓 度高于CMC时，增溶作用更加显著。非离子表面 活性剂曲拉通100 (Tria X—100)、曲拉通305 (THaX—305)、茉泽 35(Brij35X 吐温 20(T^een

［收稿日期］2006—07—0$ ［修订日期］2006—08—09。

［作者简介］王宏光(1966- i女，辽宁省新民市人，大学，高 级工程师，主要从事环境有机化学和土壤修复的研究。电 话:024-8368461^ 电邮：wanghongguangsX^i63. CQnl 20)、吐温80(aeen80)对水溶液中蔡、菲、茹、花的 增溶能力与非离子表面活性剂的亲水亲油平衡值 (HLB)呈负相关，与PAH的辛醇一水分配系数 (心)呈正相关3。Diam會国比较了非离子表 面活性剂对菲、荧蔥和花单独存在、两种或3种 斷共存时的增溶作用，发现当两种R5连续加 入到非离子表面活性剂溶液中时，每种 日山的溶解 度与单一系统的基本相同；当3种RW连续加入到 非离子表面活性剂溶液中时，最后加入的能达到单 一系统时的溶解度，其余两种PAH的质量浓度降低 了 0. 14〜0・45 mg/b当3种相同摩尔分数的日山 同时加入时,荧蔥和菲的溶解度低于单一系统。

生物表面活性剂(如脂肪肽、糖酯、中性酯脂和 脂肪酸等)是由微生物产生的代谢产物，是一种天 然表面活性剂。由于分子较大、结构复杂，生物表面 活性剂具有较低的CMC生物表面活性剂浓度高 于CM邙寸，鼠李糖脂能加快茹、菲和芜与非水相液 体分离的速率，在悬浮的腐殖酸一黏土复合物存在 时，也能增进茹、菲和陀与非水相液体的分离⑼。 李祖义等a发现，鼠李糖脂质量浓度为1 g/LH寸， 有55. 2%的芜被增溶溶解。

表面活性剂是一类同时具有亲水和疏水基团的 有机物，具有分散、乳化、降低界面张力的作用。

FAH在表面活性剂单体一水、胶束一水间的分配作 用较强，所以表面活性剂能增加RVH的溶解度。在 表面活性剂溶液中PAH的胶束一水分配系数 大于单体一水分配系数(End因此，表面活 性剂浓度高于CMC时，对PAH的增溶作用更显 著，这已在文献［11］中得到证实。RKH结构、表面 活性剂结构、日山之间的相互作用及斷与胶束 的相互作用都影响增溶程度，因此，3种 日山共存 时，有的PAH达不到单一系统的溶解度。非离子表 面活性剂在溶液中以中性分子存在，容易形成胶束， 故CMC较低。HLE是表面活性剂亲水性、亲油性 的反应，Tween80等非离子表面活性剂、生物表面 活性剂的HLB为15-2Q具有很强的增溶作用。

**1. 2**混合表面活性剂

在表面活性剂增效修复技术中，单一表面活性 剂的增溶能力有限,修复效率较低，且易造成表面活 性剂污染。与单一表面活性剂相比，混合表面活性 剂具有较低的CMC可提高生物修复效率。

目前，对混合表面活性剂的研究主要集中于 阴一非离子混合表面活性剂。十二烷基硫酸钠 (SDS宵 Triton X-10Q Triton X-30S Brij35组

成的阴TE离子混合表面活性剂对蔡、菲、蔥、花、危 产生协同增溶作用，增溶作用与非离子表面活性剂 的HLB及相应PAH的Kw呈正相关⑺；十二烷基 苯磺酸钠(SDBS宵 Ween2Q Ween6Q

l^een8Q Brij35 Brij58组成的阴一非离子混合表 面活性剂对菲和陀产生协同增溶作用，使菲和陀的 表观溶解度提高11. 7% -65. 8%［12］o

阴一非离子混合表面活性剂的协同增溶作用源 于两个方面［712］： (1)阴离子表面活性剂与非离子 表面活性剂形成混合胶束和混合吸附层，使阴离子 表面活性剂离子间的排斥作用减弱，胶束更易形成， 从而使混合表面活性剂的CMC比单一表面活性剂 有较大程度的降低。如有SDS(Z 0 mmoVL)^在 时，TtrilonX-100溶液的 CMC由 0. 20 至0. 048 mmo^ (2 ) RXH在阴一非离子混合表 面活性剂胶束中的分配系数增大，产生协同增溶 作用。

**2**无机离子对表面活性剂增溶能力的

影响

在表面活性剂增溶修复污染土壤时，加入无机 盐可提高表面活性剂的溶解能力［⑶。当1 土壤 中含污染物17.2舟h单独加入阴离子表面活性剂 SD$ PAH迁移率为39. 0%；同时加入质量分数1% 或2%的氯化钠溶液，则日田迁移率可达60. 36% 或 70. 28%。

在阴一非离子混合表面活性剂SDS- Brij35 存在的条件下，加入0. 01 mm — L的氯化镁、氯化 镀、氯化钠溶液,可增加陀的溶解度,对芜的增溶效 果好坏顺序为Mb〉？＜〉N曲J这是因为，加 入无机阳离子能降低阴离子表面活性剂离子间的静 电排斥，胶束更容易形成，因而降低了表面活性剂溶 液的CMC

**3** 土壤生物修复中表面活性剂浓度的

选择

污染土壤是一个复杂的系统，在表面活性剂促 进的生物修复中，表面活性剂浓度是一个十分重要 的因素，达不到有效临界胶束浓度(CMCefJ就没 有增溶作用M ；表面活性剂浓度超过最大加入浓度 (MAC)［⑸，则PAH的降解被抑制，也可能产生二 次污染。因此，在土壤的实际修复中,应该测定表面 活性剂的浓度范围,从而找出最佳浓度。

**4** 土壤生物修复中表面活性剂的应用

**4. 1**化学表面活性剂

重油是PAH胶质等含量较高的一类污染物， 史继承等g在1殳吐壤中加入100踵油,模拟高 浓度重油污染土壤，再加入1. 25 gWeen^ 3 § 耳Q、5 L#等，然后接入假单胞菌,利用生物泥浆 法降解45 d重油降解率达到3& 85%。

相对于新添加pah的人工污染土壤，陈化污染 土壤具有较差的生物可利用性。白腐真菌普遍具有 降解PAH的能力，对苯并（①芜有较强的降解能 力，能产生木素过氧化物酶、猛过氧化物酶、漆酶等 多种酶，且没有氮源的限制。将表面活性剂的增溶 作用与白腐真菌的氧化代谢作用结合起来修复陈化 污染土壤，可取得很好的效果屮~旧。

对含有菲、芜、苯并（①陀等9种RW陈化1 个月的污染土壤，用25 g/坤勺 l^een80溶液洗涤， 然后加入白腐菌属的黄鞄原毛平革菌进行氧化代 谢，11垢可消除污染土壤中56. 4%质量分数）的 M17]o对含有同样9种蚀陈化11个月的污 染土壤，用5 g/L的 Ween80溶液洗涤，然后在旋 转生物接触反应器中用黄抱原毛平革菌处理土壤洗 涤水，分批操作时每种PAH的总迁移率都超过90%, 连续操作时每种PAH的总迁移率都大于76%[18\

如果将陈化7由勺含有16种日田的土样、查氏 培养基、白腐真菌悬液和78. 6 mg/LB勺aeeigo溶 液混合在一起，90 W PAH的降解率为40%"]。

**4. 2**生物表面活性剂

与化学表面活性剂相比,生物表面活性剂不但 具有降低表面张力、分散和增溶作用，而且具有以下 优点：（1）能调节细胞表面的亲水性或疏水性，增强 微生物细胞与PAH的亲和力；（2庆毒，稳定性好， 可完全生物降解，对环境无污染。因此，利用生物表 面活性剂进行土壤修复受到广泛的关注。

欧阳科等⑷考察了在高效蔥降解菌中不加表 面活性剂、加入化学表面活性剂、加入生物表面活性 剂产生菌3种情况下蔥的生物降解效果，实验结果 表明，生物表面活性剂的增溶降解性能优于化学表 面活性剂，6柯降解135. 2 mg/L的蔥，降解率达 54 08%；生物表面活性剂可耐100 °C的高温，在 圧[ 为3 0〜11. 0时都适用，氯化钠质量浓度为0〜20 g/L 时的表面张力基本不变。谢丹平等㈤报道了假单 胞菌XD—1产生的生物表面活性剂与XD—1配合 使用对原油降解的促进作用。预先16啾加生物 表面活性剂，再投加假单胞菌XD-1,不仅原油降 解的诱导期缩短一半，而且降解率也提高。因此，利 用该方法可提高石油污染土壤的修复效率。牛明芬 等㈤从油泥中筛选了 3株生物表面活性剂产生菌， 它们的表面张力较小，在80 -120 °C可耐受2 b 适应范围为2 0〜13. Q当氯化钠的质量分数为0〜 18%时,表面张力基本不变。在油泥处理实验中，处 理72陌的油去除率达70%以上。

**5**结语

表面活性剂促进的土壤生物修复技术尚未达到 成熟的应用水平。土壤、R\H微生物及表面活性剂 之间存在着复杂的作用过程，现场环境对生物降解 也有较大的影响，实验室的研究成果往往不能简单 地推广到实地应用。因此，今后的研究方向：（1）不 同环境条件下各种类型土壤中PAH的迁移转化规 律；（2）由于生物表面活性剂无毒、适应性好、能完 全生物降解，应加强生物表面活性剂作用机理的研 究及开发利用；（3）能分泌生物表面活性剂的土著 菌与表面活性剂、污染物之间无相互干扰，对其进行 筛选和优化，从而实现原位生物修复污染土壤，提高 修复效率，降低修复成本。

参考文献

1刘鹏，李大平，王晓梅等.石油污染土壤的生物修复技 术研究.化工环保，2006 26 （2 ）： 91 ~94

2李颖，贾丽娜，张鹏.高效生物修复菌株的筛选及其降 解能力的研究.化工环保，2004 24（增刊）：15〜17

1. Catierine $ Laleh 丫 Patrick 耳 et aj Effects of surfac

tant and tan Pera Hire on b iotransfom ation kinetics of anihracene and PYrene Ch^nosPhere 2005 61 （11 ）：

1 042 -1 050

1. 赵淑梅，郑西来，高增文等.生物表面活性剂及其在油 污染生物修复技术中的应用.海洋科学进展，2005 23

（2）： 234 〜238

1. DoongRA LeiW G Solubilization and m iieralization of pojycyclic arcmatic hydmcarbons bY Pseudcmonas put] da 讥 tie presence of surfactant J Hazard Mater 2003 B96（l）： 15 〜27

6杨建刚，刘翔，余刚等.非离子表面活性剂溶液中多环 芳桂的溶解特性.环境科学，2003 24 （6 ）： 79〜82

1. Zhu Lizh。甞 Feng Shaoliang Syneigistic solubilization of Po^cyc lie arcm atic hydmearbons bY ni ixej an ion ic\_ non ion ic surfactants ChsnosPhere 2003 53 （5 ）： 459 ~467
2. Dianne L 匕 Pamely H £ Solubilization of polycyclic arcmatic hydmcarbonm JkHires jim {cellar nonjonic surfac\_

tant solutions W aterRes 2002 36(14)： 3 463 ~3 472

1. Marta G J Cesar Q Jos巳LuisN A et aJ B iosurfaci

tant and biodegmdation\_enhanced partitioning of po]ycyclic arcm atic hydmcarbons from nonaqueous.Phase liquHs Environ SciTechno 1 2003 37 (13 )： 2 988 〜2 996

10李祖义，施邑屏.生物表面活性剂对多环芳桂增溶及脱 附作用.生物工程学报，1996 12(增刊)：238〜241

11陈宝梁，马战宇，朱利中.表面活性剂对危的增溶作用 及应用初探.环境化学，2003 22(1)： 53〜58

12余海粟，朱利中.混合表面活性剂对菲和踪的增溶作 用.环境化学，2004 23 (5 )： 485〜489

1. LoPez J ItuibeR Torres L Q W ashing of soil con tan *i* nated wilh PAH and heavy petroleum fractions us jig wo anionic and one jonic surfactant Effect of salt addition J Environ SciHealih\_partA 2004 39(9)： 2 293 〜2 306
2. Zheng Zhongn 珂 Obbaid J F Evaluation of an elevated non\_ ionic surfactant criticalm ice He concentration jn a soi]/ aqueous systmi W aterRes 2002 36(10)： 2 667 〜2 672
3. Zhou W enjun Zhu Lizhong Solubilization of po^cyclic aicm atic hyd10 canons by an jon ic\_ non jon ic m ixej surfac ten.t Colloids Surf 4 2005 255： 145 〜152

16史继承，贾凌云.微生物降解重油的初步研究.化工环 保，2005 25(6)： 427 ~430

1. Zheng Zhongn in^ Obbard J £ Ron oval of polycyclic aicm atic hydmcarbons frcm soil us jig surfactant and 1he white rot fungus Phaneiochaete chrysosporitm J Chm Techno IB io techno 1 2000 75 (12)： 1 183 ~1 189
2. Zheng Zhongn jig Obbard J F Polycyclic aicmatic h% diocarbon ran oval frcm soil by surfactant so Jub ilization and Phaneiochaete chrysosporitm ox Ration J Environ QuaJi 2002 31 (6)： 1 842 ~1 847

19陈静，王学军，胡俊栋等.表面活性剂对白腐真菌降解 多环芳桂的影响.环境科学，2006 27(1)： 154-159

20欧阳科，张甲耀，戚琪等.生物表面活性剂和化学表面 活性剂对多环芳炷蔥的生物降解作用研究.农业环境 科学学报,2004 23(4)： 806 -809

21谢丹平，尹华，彭辉等.生物表面活性剂对菌XD—1降 解原油的作用.暨南大学学报，2004 25 (3)： 365〜369

22牛明芬，李凤梅，韩晓日等.生物表面活性剂产生菌的 筛选及表面活性剂稳定性研究.生态学杂志，2005 24

(6)： 631 〜634

编辑徐怡珊)

°专利文摘。

一种综合利用对二甲苯氧化残渣的方法

该发明公开了一种综合利用对二甲苯氧化残渣 的方法。将对二甲苯氧化残渣脱水，脱水后的残渣 与一元醇在催化剂的作用下进行酯化反应，同时通 过一元醇共沸脱去反应生成的水;酯化产物经蒸憾 或精憾得到一元醇、单酯憾分、二酯馆分以及残液; 单酯馆分经精憎分离得到溶剂I、高纯度苯甲酸单 酯、高纯度对甲基苯甲酸单酯和溶剂II;高纯度苯甲 酸单酯和高纯度对甲基苯甲酸单酯经催化水解得到 高纯度苯甲酸和高纯度对甲基苯甲酸。该方法对对 二甲苯氧化残渣组成的变化具有良好的适应性，消 除了对二甲苯氧化残渣对环境的污染，提高了资源 的利用率，有效地降低了对二甲苯氧化残渣综合利 用的成本。CN 179601Q 2006-07-05

以钢铁企业焦炉气、转炉气为原料制备甲醇的工艺

该发明公开了一种以钢铁企业焦炉气、转炉气 为原料制备甲醇的工艺。焦炉气经除焦油、除氨、脱 苯、脱蔡和初步脱硫后再进一步脱焦油、蔡和硫，然 后与转炉气混合，使焦炉气和转炉气组成的混合气 中，碳氢比为2 05 ~2・1Q混合气经精脱硫、脱氯、 脱拨基化合物等深度净化，再将混合气压缩至合成 甲醇所需压力后进入甲醇合成塔，合成产物经分离、 精憾后得到甲醇。工艺过程中所产生的尾气均回 收，并与高炉气掺配调配成钢铁企业生产中所需的 燃料气，从而使钢铁联合企业所生产的三气得到综 合利用。CN 180374$ 2006-07-19

从活性污泥中提取聚瓮基脂肪酸酯的方法

该发明公开了一种从活性污泥中提取聚轻基脂 肪酸酯的方法。取适量活性污泥，以4 000〜5 000 歼“啲转速离心2〜10 m迎取固体于40〜60 °C真 空干燥箱中烘干,得到含水率在5%〜15%的干活 性污泥，将其置于研钵中研磨成40〜100目粉末 状的细碎颗粒，控制干活性污泥与氯仿的质量比 为1 ：(25〜50),将二者置于磨口锥形瓶内并充分 混匀，对混匀的试样进行超声波处理,超声波的工作 频率为40田?处理时间为10〜60皿迎且分两次进 行;然后将磨口锥形瓶置于30 °C恒温水浴振荡器中 振荡80-110 m迎震荡频率为30〜120次宀卑反应 完毕后，取锥形瓶中固体及液体，以4 000〜5 000*习* mi啲转速离心2 ~10 mi卩加入20〜40倍体积的 甲醇，混匀，以4 000〜5 000乡皿酗转速离心2〜 10 m申取固体物质置于培养皿中，晾干后即得到聚 轻基脂肪酸酯混合物。该发明不但有利于剩余活性 污泥的处理与综合利用，且可大幅度缩短提取聚轻 基脂肪酸酯的时间，提高提取率。CN 180388$ 2006-07-19