第33卷第3期 湖南农业大学学报(自然科学版) Vol.33 No.3

2007 年 6 月 Journal of Hunan Agricultural University (Natural Sciences) Jun．2007

文章编号：1007-1032(2007)03-0348-05

表面活性剂在污染土壤修复中的应用

张 永1a,廖柏寒"，曾 敏1a，雷 鸣"

(1.湖南农业大学a.生物科学技术学院；b.资源环境学院，湖南长沙410128； 2.中南林业科技大学国际学院， 湖南 长沙 410004)

摘 要：污染土壤淋洗修复技术中，淋洗剂的选择是影响这一技术应用的限制因素之一．目前研究的淋洗剂包 括表面活性剂、有机或无机酸、螯合剂EDTA等.大量研究表明，表面活性剂能够去除土壤中的污染物，特别是 有机污染物，提高污染土壤的修复效果．综述了表面活性剂在污染土壤修复中的应用．土壤有机污染修复中表面 活性剂的作用主要体现在增溶洗脱土壤中有机污染物，提高有机物在水中的溶解度和流动性；增强土壤对有机污 染物的吸附作用，即增强截留固定作用；改变吸附态或溶解态有机污染物的生物利用性．土壤重金属污染修复中 表面活性剂的作用主要体现在离子交换和络合作用．

关键词：表面活性剂；土壤修复；有机污染物；重金属

中图分类号：X53 文献标识码：A

Application of surfactants to contaminated soil remediation

**ZHANG Yong1a，LIAO Bo-han2\*，ZENG Min1a，LEI Ming1b**

(1.a.College of Bioscience and Technology；b.College of Resources and Environment，HNAU，Changsha 410128， China；2.International College，Central South University of Forestry and Technology，Changsha 410004，China) **Abstract**：Extraction process with or without additives are employed to removal contaminants in soil. Additive which include surfactants， organic and inorganic acids， complexing agents such as EDTA， and so on， is one of limited factors in flushing remediation technology．It has been demonstrated high contaminants removal rates are possible by using surfactants．The addition of the surfactants can accelerate remediation work．This paper provides an overview of the function of surfactants in soil remediation．Function of surfactants for remediation of NAPLs include enhancing the solubility of the NAPLs， increasing NAPLs adsorption on soil and improving bioavailability of the NAPLs， while ion exchange and complexing are function of surfactants for remediation of soils contaminated by heavy metals．

**Key words**：surfactants； soil remediation； organic contaminants； heavy metals

化学淋洗技术是指借助能促进土壤环境中污 染物溶解或迁移作用的溶剂，通过压力将其注入到 被污染土层中，然后把含有污染物的液体从土层中 抽提出来，进行污水处理而分离污染物的技术．淋 洗剂可以是清水，也可以是包含冲洗助剂的溶 液．淋洗剂可以循环再生或多次注入地下水来活化 剩余的污染物［1］．由于化学淋洗过程的主要技术手 段在于向污染土壤中注射溶剂或化学助剂，因此提 高污染土壤中污染物的溶解性和它们在液相中的 可迁移性是实施该技术的关键．这种溶剂或化学助

收稿日期：2006-12-01 基金项目：国家自然科学基金项目(20677080) 作者简介：张 永(1979-)，男，土家族，湖南石门人

博士研究生.\*通讯作者：[liaobh1020@163.com](mailto:liaobh1020@163.com).

剂应该具有增溶、乳化效果，或能改变污染物化学 性质.近年来研究人员围绕表面活性剂做了大量工 作，利用表面活性剂增效修复(sufactant-enhanced remediation, SER)去除地下含水层中的非水相液体 以及土壤颗粒物上污染物的研究，已经成为环境和 土壤化学领域中的研究热点.该技术正是利用了表 面活性剂对污染物环境行为的作用.

1. 表面活性剂

表面活性剂是指少量加入就能显著降低溶剂表 (界)面张力，并具有亲水、亲油和特殊吸附等特性 的物质.表面活性剂分子的结构中含有极性的亲水 基和非极性的亲油基两部分.表面活性剂分子的亲 油基一般由烷基构成，而亲水基则是由各种极性基

团组成，种类繁多．因此，表面活性剂在性质上的 差异，除与烷基的大小和形状有关外，主要与亲水 基团的类型有关．亲水基团在种类和结构上的改变 远比亲油基团的改变对表面活性剂的影响要大，所 以表面活性剂一般以亲水基团的结构为依据来分 类．按亲水基是否带电荷将表面活性剂分为离子型 和非离子型两大类．离子型表面活性剂在水中能够 电离，形成带正电荷、负电荷或同时带正电荷和负 电荷的离子．带正电荷的称为阳离子表面活性剂， 带负电荷的称为阴离子表面活性剂，同时带有正电 荷和负电荷的则称为两性表面活性剂．非离子型表 面活性剂分子在水中不电离，呈电中性［2-3］．

表面活性剂的亲水基与水分子作用，使表面活 性剂引入水相，而亲油基与水分子相排斥，与非极 性或弱极性分子作用，使表面活性剂分子引入油相 (溶剂).通常用亲水亲油平衡系数(hydrophile-lipophile balance, HLB)来表示表面活性剂的亲水性.表面活 性剂溶于水后，在低浓度时它是以单分子状态分散 在水中或吸附在界面上的，当其浓度增加时，由于 界面已被表面活性剂占满，为保持在水中的稳定， 表面活性剂开始靠分子间引力而相互聚集，逐渐形 成类似球状的聚集体，这种聚集体称为胶束.表面 活性剂在溶液中形成胶束的最低浓度称为临界胶 束浓度(critical micelle concentration, CMC).溶液 中表面活性剂胶束和单体对有机物具有增溶作用， 提高有机污染物在溶液中的溶解度,进而影响有机 物在水体表面的挥发及其在土壤、沉积物、悬浮颗 粒物上的吸附,其络合特性将使重金属在土壤(沉积 物)上的形态、迁移规律发生变化.这些性质将影响 到有机污染物和重金属污染物的环境化学行为和 生物有效性.

1. 表面活性剂在有机污染土壤修复中的应用
   1. 表面活性剂的增溶洗脱作用

有机污染物的水溶性是其在环境中迁移转化 的一个重要影响因素.有些有机污染物是微溶于水 的，习惯上称其为非水相液体(non-aqueous phase liquids, NAPLs),又分为轻非水相液体(LNAPLs)、 重非水相液体(DNAPLs). NAPLs在迁移过程中通 过滞留、溶解、挥发等过程污染土壤、水体和空 气. NAPLs 在地下的运移和分布受很多因素控制, 如 NAPLs 本身的物理化学性质、土壤的性质、 NAPLs 的渗漏条件等.尤其是 DNAPLs 污染的修 复非常困难，如三氯乙烯(TCE)、多环芳烃(PAHs)、 多氯联苯(PCBs)等，而这些物质常常和重金属或放 射性物质并存,使得问题更加复杂［4］.

增溶作用是指表面活性剂的存在能使 NAPLs 的溶解度显著增大的现象.表面活性剂的增溶作用 是其影响有机污染物在环境中迁移转化的重要特 性.由于表面活性剂增溶作用具有应用于有机污染 土壤和地下水修复的良好前景,国内外对表面活性 剂增溶难溶有机物进行了大量研究.陈宝梁等［5］研 究发现，在浓度低于CMC时，对苊的增溶，Triton X-100与SDS相当，都大于CTMAB；浓度高于CMC 时,SDS增溶与TritonX-100相当，都低于CTMAB. Doong等回研究表明非离子表面活性剂Triton X-100 对苯乙烯的溶解度几乎没有影响，而阴离子表面活 性剂SDS使苯乙烯的溶解度提高了 20%〜43%. Zhu 等［7］研究发现，混合表面活性剂对 PAHs 的增 溶能力比单一表面活性剂强.由此可见，表面活性 剂的种类和浓度、胶束的结构、有机物(被增溶物) 的性质等都会对表面活性剂的增溶作用产生影响.

由于表面活性剂能大大提高有机污染物在水 中的溶解度，其在土壤及地下水有机污染修复中的 应用已引起广泛关注.表面活性剂的使用不仅大大 提高洗脱效率，还缩短了修复所需时间.不同表面 活性剂对有机污染物的洗脱效果不同.有研究表 明，当表面活性剂浓度低于 CMC 时， SDS 仅仅能 增强高有机质含量土壤上莠去津的洗脱去除作用， 而当表面活性剂浓度高于 CMC 时，所有土壤中莠 去津脱附作用都有所增强，其增强幅度取决于土 壤有机质含量的大小［8］. Park等［9］研究发现，五氯 苯酚(PCP)在土壤中的含量为200 mg/kg时，5 g/L 的非离子表面活性剂DNP10溶液能洗脱71%〜79% 的PCP,而不用表面活性剂只能洗脱0.7%〜2%.而 Mulligan等［10啲研究结果表明，PCP在土壤中含量 为 1 000 mg/kg 时,Triton X-100 能洗脱 85% 的 PCP, 而鼠李糖脂只能洗脱61%. Juan等［11］研究发现，表 面活性剂的量接近土壤饱和量时会增强对杀虫剂 的洗脱作用，而当表面活性剂的量远远低于土壤饱 和量时，表面活性剂将被土壤所吸附，其疏水性增 强，则对杀虫剂的脱附减弱，即增强了土壤对杀虫 剂的吸附.Chu等［12］研究发现，丙酮等有机溶剂的 存在能提高表面活性剂对污染物的洗脱效果.

* 1. 表面活性剂的增强吸附固定作用

2.2.1 固定—微生物降解相结合方法

研究表明，截留于吸附态表面活性剂中的有机 污染物可直接被微生物利用降解，因此用表面活性 剂增强截留有机污染物，同时投加微生物菌种降解 有机污染物，是非常有潜力的土壤和地下水有机污 染修复技术之一［13-14］.利用土壤和蓄水层物质中含 有的粘土，在现场注入阳离子表面活性剂，使其形 成有机粘土矿物，用来截留和固定有机污染物，防 止地下水进一步污染，并配合生物降解等手段，永 久地消除地下水污染［15］.

2.2.2 固定—洗脱相结合方法

将阳离子表面活性剂注入到地下水层中，形成 可渗透的截留区域固定有机污染物，再结合有机污 染物的去除过程，是可行的土壤及地下水污染修复 方式.增强固定—洗脱修复方法是将阳离子表面活 性剂注入到地下水层中，形成可渗透的截留区域固 定有机污染物，再利用非离子表面活性剂或阴离子 表面活性剂增溶作用，洗脱吸附在阳离子表面活性 剂上的有机污染物，并将表面活性剂增溶的有机污 染物从地下抽到地面进行处理.Hayworth等研究了 用非离子表面活性剂 CO730 洗脱在 HDTMA 有机 粘土上的1，2，3-三氯苯（TCB）,结果表明，当用 质量浓度为50 g/L,用量为12倍柱体积的CO730 洗脱，能完全去除吸附态的TCB，主要是由于 HDTMA 有机粘土上少量的 HDTMA 与 CO730 形 成混合表面活性剂，使CO730的临界胶束浓度降低 了 17倍，提高了 CO730的洗脱能力［16］.

* 1. 表面活性剂对有机污染物生物可利用性的影响 土壤中 NAPLs 污染物的溶解度很小，很难通 过淋溶、挥发或被植物吸收和微生物降解等方法去 除.表面活性剂进入环境介质后，通过降低土壤与 土壤水之间的界面张力，增大 NAPLs 在水相中的 溶解度，同时促进了 NAPLs 从土壤上的解吸，并 溶解于表面活性剂的胶束以及吸附在表面活性剂 的单体上，进而影响 NAPLs 的生物可利用性.表 面活性剂对 NAPLs 生物可利用性的影响也是表面 活性剂增效生物修复的关键所在，但是整个过程涉 及表面活性剂—微生物—土壤（沉积物）—有机物— 水组成的复杂多元体系.Doong等［17］证实，添加表 面活性剂能提高萘和菲的生物有效性，提高效率的 大小顺序为 Brij 30, Triton X-100, Tween 80, Brij 35. Layton 等［18］研究发现，先用 1%的表面活性剂溶液 洗脱70%的PCBs, 12 d内90%的表面活性剂和35% 的PCBs被假单孢菌降解.Kim等［19］研究证实，非 离子表面活性剂Bnj 30最容易被降解，它可直接作 为微生物的碳源，促进菲和萘的代谢.

1. 表面活性剂在重金属污染土壤修复中的 应用

重金属污染土壤的修复仍然是一个难题，在化 学淋洗技术中，研究人员尝试用多种淋洗液，包括 有机或无机酸，螯合剂EDTA，或者是酸和螯合剂 以及氧化还原剂的混合液.土壤pH值，土壤类型， CEC, 土壤颗粒大小，土壤的渗透性以及共存的其 他污染物都将影响重金属的去除效果.表面活性剂 被用来帮助修复土壤有机污染，近年来，表面活性 剂也被用来去除土壤中的重金属.

阳离子表面活性剂去除土壤重金属的作用机制 是通过改变土壤表面性质，来促进金属阳离子从固 相转移到液相中，这种转移是通过离子交换作用来 实现的.阴离子表面活性剂去除土壤重金属的作用 机制是先通过吸附作用吸附到土壤颗粒表面再与金 属发生络合作用，使金属溶于土壤溶液中［20-21］.

Navis 等的研究表明，当表面活性剂浓度超过 CMC 时，反电荷离子交换作用能增大沉淀重金属 的溶解；在表面活性剂对受铬污染的土壤修复试验 中发现，表面活性剂促进土壤中铬的去除主要发生 在CMC以下的浓度范围内，而在CMC以上，表 面活性剂促进作用则增强减缓，说明反离子作用不 是主要的影响机制，并认为另一种可能的原因是离 子交换，因为胶束不具有离子交换容量，离子交换 容量的增大只存在于表面活性剂 CMC 以下的浓 度，而在 CMC 以上，离子交换容量则为常数［22］.

R Doong等的研究也证实了这一点［23］. Mulligan等 从生物表面活性剂淋洗受铜和锌污染的沉积物的 研究中得出，重金属主要与表面活性剂胶束产生络 合，而非表面活性剂单体；表面活性剂可以将重金 属同有机质的络合体从土柱中淋洗去除；表面活性 剂促进重金属的去除可能是通过吸附在沉积物 上的表面活性剂与重金属的络合作用，进而使重 金属从沉积物进入水相，并与表面活性剂的胶束络 合[24].时进钢等用生物表面活性剂鼠李糖脂去除沉 积物中的镉和铅，结果发现鼠李糖脂生物表面活性 剂对沉积物中的重金属具有一定的去除作用，在弱 碱性(pH10)条件下对重金属的去除效率最好，当鼠 李糖脂在沉积物上达到吸附饱和时，重金属的去除 效率最大.鼠李糖脂对重金属的去除效率和重金属 的形态有关，对可交换态的去除效率最大，在碱性 条件下对有机结合态也有一定的去除效率.沉积物 中重金属是通过和鼠李糖脂生物表面活性剂的胶 束结合而被去除的，当胶束破坏后鼠李糖脂不再具 有和重金属结合的能力[25]. Chen 等[26]的研究结果 表明，阳离子表面活性剂CTAB，阴离子表面活性 剂DBSS，非离子表面活性剂TX-100和EDTA的 联合作用，能提高污染土壤中Cd的萃取率.

1. 表面活性剂在污染土壤修复中存在的问题

表面活性剂在污染土壤修复中还存在以下一 些问题：1) 表面活性剂本身被土壤吸附.有研究表 明[27]，水稻土和红壤对表面活性剂的吸附量可以达 到4〜8 g/kg,说明土壤对表面活性剂吸附容量很 大，而且吸附后不容易解吸. 2) 表面活性剂的二次 污染.虽然有一些表面活性剂毒性不大，但是如果 在土壤或水体内浓度过高，必然对生物产生影 响.因此应该注意在对土壤修复中，表面活性剂与 靶标污染物造成的复合污染.刘红玉等[28]研究表 明，非离子表面活性剂 AE 与重金属 Pb， Zn 对蚕 豆的毒性表现为协同作用，AE加重了 Pb, Zn对蚕 豆叶细胞的损伤作用.Zhao等[29]研究发现重金属 Cd在两性表面活性剂BS12修饰的土壤上的吸附量 要大于没有修饰的土壤，这可能会加重重金属的危 害. 3) 表面活性剂对土壤的破坏.在表面活性剂淋 洗污染土壤时，污染物被洗掉的同时，许多营养元 素也可能被淋洗掉，因此治理后土壤的生物可利用 性会受到影响. 4) 现场的修复治理受很多因素的影 响，因此污染土壤修复技术的选择有赖于仔细的地 理勘察，要经过实验室内的平衡试验和柱试验以及 小规模现场应用试验等证明修复技术的有效性，才 能真正用于现场污染土壤修复.

1. 结 论

表面活性剂由于其特殊的结构、性质及性能， 在污染土壤修复中的应用已引起人们极大的关 注.土壤有机污染修复中表面活性剂的作用主要体 现在：1) 增溶洗脱土壤中有机污染物，提高有机物 在水中的溶解度和流动性；2) 增强土壤对有机污染 物的吸附作用，即增强截留固定作用； 3) 改变吸附 态或溶解态有机污染物的生物利用性.土壤重金属 污染修复中表面活性剂的作用主要体现在离子交 换和络合作用.

在表面活性剂淋洗污染土壤时，必须考虑到 NAPLs 和重金属都被表面活性剂活化了，这些污染 物可能会向地下迁移而污染地下水.另外淋洗液的 毒性也是一个值得关注的问题，因此要选择无毒或 毒性较小，容易生物降解的表面活性剂，来提高化 学淋洗技术的可接受性.

参考文献：

1. 周启星，宋玉芳.污染土壤修复原理与方法[M].北京： 科学出版社，2004.
2. 梁治齐，宗惠娟，李金华.功能性表面活性剂[M].北 京：中国轻工业出版社， 2002.
3. 卢向阳，唐明远，黄 彬，等.茶皂素表面活性性能 及对丝毛织物的洗涤效果[J]•湖南农业大学学报：自 然科学版， 2000， 26(3)： 218-220.
4. Mulligan C N， Yong R N， Gibbs B F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil： A review[J]. Engineering Geology， 2001 ， 60： 371-380.
5. 陈宝梁，马战宇，朱利中.表面活性剂对苊的增溶作 用及应用初探[J]・环境化学，2003, 22(1)： 53-58.
6. Doong R， Lei W， Chen T， et al. Effect of anionic and nonionic surfactants on sorption and micellar solubilization of monocyclic aromatic compounds[J]. Water Science and Technology， 1996， 34： 327-334.
7. Zhu L， Feng S. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactant

[J].Chemosphere，2003，53：459-467.

1. Scanchez-Camazano M，Sanchez-Martin M J，Rodriguez- cruz M S.Sodium dodecyl sulphate-enhanced desorption of atrazine： Effect of surfactant concentration and of organic matter content of soils[J].Chemosphere，2000， 41：1301-1305.
2. Park S K，Bielefeldt A R.Non-ionic surfactant flushing of pentachlorophenol from NAPL-contaminated soil[J].Water Research，2005，39：1388-1396.
3. Mulligan C N，Eftekhari F.Remediation with surfactant foam of PCP-contaminated soil[J].Engineering Geology， 2003，70：269-279.
4. Juan C M，Kams J， Torrents A. Influence of rhamnolipids and Triton X-100 on the desorption of pesticides from soil[J].Environmental Science and Technology，2002， 36：4669-4675.
5. Chu W，Kwan C Y.Remediation of contaminated soil by a solvent/surfactant system[J].Chemosphere，2003，53： 9-15.
6. Feng Y，Park J H，Voice T C，et al.Bioavailability of soil-sorbed biphenyl to bacteria[J].Environmental Science and Technology，2000，34：1977-1984.
7. Guerin W F，Boyd S A.Bioavailability of naphthalene associated with natural and synthetic sorbents[J].Water Research，1997，32：1504-1512.
8. 朱利中.土壤及地下水有机污染的化学与生物修复 [J]•环境科学进展，1999, 7(2)： 65-71.
9. Hayworth J S，Burris D R.Nonionic surfactant-enhanced solubilization and recovery of organic contaminants from within cationic surfactant-enhanced sorbent zones： I・ Experiments[J]・ Environmental Science and Technology, 1997，31：1277-1283.
10. Doong R，Lei W.Solubilization and mineralization of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pseudomonas putida* in the presence of surfactant[J]. Journal of Hazardous Materials，2003，96：15-27.
11. Layton A C，Lajoie C A，Easter J P，et al.An integrated surfactant solubilization and PCB bioremediation process

for soils[J].Bioremediation Journal，1998(2)：43-56.

1. Kim I S，Park J S，Kim K W.Enhanced biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons using nonionic surfactants in soil slurry[J].Applied Geochemistry， 2001，16：1419-1428.
2. 可 欣，李培军，巩宗强，等.重金属污染土壤修复 技术中有关淋洗剂的研究进展[J].生态学杂志，2004, 23(5)：145-149.
3. 刘素纯，萧浪涛，王惠群，等.植物对重金属的吸收 机制与植物修复技术[J]•湖南农业大学学报：自然科 学版，2004，30(5)：493-498.
4. Nivas B T，Sabatini D A，Shiau B J.Surfactant enhanced remediation of subsurface chromium contamination[J]. Water Research，1996，30：511-520.
5. Doong R，Wu Y，Lei W.Surfactant enhanced remediation of cadmium contaminated soils[J].Water Science and Technology，1998，37：65-71.
6. Mulligan C N，Yong R N，Gibbs B F.Heavy metal removal from sedimends by biosurfactants[J].Journal of Hazardous Material，2001，85：111-125.
7. 时进钢，袁兴和，曾光明，等.鼠李糖脂对沉积物中 Cd和Pb的去除作用[J].环境化学,005,4(1):55-58.
8. Chen Y C，Xiong Z T，Dong S Y.Chemical behavior of cadmium in purple soil as affected by surfactants and EDTA[J].Pedosphere，2006，16(1)：91-99.
9. 袁平夫，廖柏寒，曾清如，等.运用两阶段吸附模型 探讨SDBS的吸附一解吸过程及其机理[J]・土壤学报， 2005，42(5)：871-874.
10. 刘红玉，曾光明，鲁双庆，等.表面活性剂与 Pb，Zn 协同作用对蚕豆叶细胞的损伤[J].中国环境科学， 2006，26(1)：72-76.
11. Zhao F M，Zhang Y P， Wang G D. Sorption of heavy metal and organic pollutants on modified soils[J]. Pedosphere，2007，17(2)：235-245.

责任编辑：罗慧敏 英文编辑：胡东平