

# Washing Remediation of Heavy Metal/Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Contaminated Soil with a Novel ED3A Chelating Surfactant

Zhongli Peng, Dinghao Gan

School of Chemistry and Materials Engineering, Huizhou University, Huizhou Guangdong  
Email: zsupzl@126.com

Received: Jul. 25<sup>th</sup>, 2018; accepted: Aug. 9<sup>th</sup>, 2018; published: Aug. 21<sup>st</sup>, 2018

## Abstract

The elution effect of phenanthrene in zinc/phenanthrene contaminated soil with a novel chelating surfactant C<sub>12</sub>-ED3A3Na was investigated. The results showed that C<sub>12</sub>-ED3A3Na solution could obtain the optimal phenanthrene removal effect when its concentration was 6000 mg/L, its pH was 11.72, the liquid-soil ratio was 20:1, the elution time was 4 h, and the elution temperature was 25°C. Under these elution conditions, the removal efficiency of phenanthrene was 85.44%. This removal efficiency is much higher than that of AEO-10 and SDS as eluant, indicating that the surfactant C<sub>12</sub>-ED3A3Na is suitable for the remediation of heavy metal/polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil.

## Keywords

ED3A Type Chelating Surfactants, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Soil Remediation, Elution Conditions

# 新型ED3A螯合性表面活性剂洗脱修复重金属/多环芳烃复合污染土壤的研究

彭忠利, 甘定豪

惠州学院化学与材料工程学院, 广东 惠州  
Email: zsupzl@126.com

收稿日期: 2018年7月25日; 录用日期: 2018年8月9日; 发布日期: 2018年8月21日

## 摘要

研究了以螯合型表面活性剂 $C_{12}$ -ED3A3Na为洗脱剂去除锌/菲复合污染土壤菲的去除效果, 结果表明 $C_{12}$ -ED3A3Na浓度为6000 mg/L、洗脱剂pH值为11.72、水土比为20:1、洗脱时间为4 h和洗脱温度为25℃时, 可达到最佳洗脱效果; 在此洗脱条件下菲的去除率达到85.44%; 此去除率远远高于AEO-10和SDS为洗脱剂的菲的去除率, 说明表面活性剂 $C_{12}$ -ED3A3Na适合用于重金属/多环芳烃复合污染土壤的修复。

## 关键词

ED3A螯合型表面活性剂, 多环芳烃, 土壤修复, 洗脱条件

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着工农业的发展, 许多有机污染物通过水肥、农药、工业废水、废气、石油等途径进入土壤, 造成土壤质量环境恶化, 尤其是持久性有机污染物(POPs), 如多环芳烃(PAHs)、多杂芳烃(PHHs)、多氯代二苯并二噁英(PCDDs)、多氯代二苯并呋喃(PCDFs)以及农药残留体等。它们具有稳定的物理和化学性质, 同时具有强的毒性和生物效应、高脂溶性、生物积累性和半挥发性, 较难发生化学和生物降解, 可沿食物链逐级放大并可在环境中远距离迁移的特性, 致使存在于大气、水、土壤内的低浓 POPs 物质通过食物链对处于高营养级的生物或人类健康造成损害, 并可通过“蒸馏效应”或“蚱蜢跳效应”转移到地球的绝大多数地区, 导致全球范围的污染[1]。目前, 有机污染物土壤的修复越来越受到人们的关注, 有机污染物土壤的修复已经成为环境科学的研究热点和难点之一。

在众多的修复有机污染物土壤的方法中, 表面活性剂洗脱土壤是一种简便和有效的方法[2] [3]。然而, 普通表面活性剂大都具有一定毒性, 在洗脱过程中会残留在土壤中, 造成二次污染。因此, 近年使用生物表面活性剂治理污染土壤成为研究热点[4] [5], 但是目前生物表面活性剂很难大规模生产, 使用生物表面活性剂治理污染土壤只能停留在实验室阶段[6]。ED3A类表面活性剂是一类新型的螯合型表面活性剂, 对环境安全, 生物降解速度较快, 对哺乳动物和水生动植物几乎无毒[7] [8]。目前, 用这类表面活性剂治理修复污染土壤的研究报道较少。黄丽萍[8]使用N-十二酰基ED3A表面活性剂洗脱重金属和有机物污染黄土, 但洗脱效果一般; 彭忠利等[9]使用另一类新型ED3A表面活性剂 $C_{12}$ -ED3A3Na洗脱重金属污染土壤, 取得了较满意结果。但目前为止, 尚不清楚 $C_{12}$ -ED3A3Na表面活性剂洗脱单一有机污染土壤或重金属/有机物复合污染土壤中的有机污染物的效果。

本文使用螯合型表面活性剂 $C_{12}$ -ED3A3Na为洗脱剂洗脱锌/菲复合污染土壤中菲, 研究洗脱剂浓度、洗脱剂pH值、洗脱时间、水土比及洗脱温度等对菲去除效果的影响, 以期这类表面活性剂在有机污染土壤修复中的应用提供参考依据。

## 2. 材料与方法

### 2.1. 主要试剂与仪器

十二烷基硫酸钠(SDS), 分析纯, 广东汕头市西陇化工厂; AEO-10, 工业级, 广州精细化工有限公

司; N-(3-十二烷氧基-2-羟基丙基)乙二胺三乙酸钠( $C_{12}$ -ED3A3Na), 自制, 其结构见图示 1 [9]; 其他试剂均为分析纯, 所用水为超纯水, 电阻率为  $18.25 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。FBZ2001-UP-P 超纯水机, 青岛富勒姆科技有限公司; WHY-2 型水浴恒温振荡器, 江苏金坛市环宇科学仪器厂; PHS-3C 酸度计, 上海虹溢仪器仪表有限公司; UIV-2550 紫外分光光度计, 上海百贺仪器科技有限公司; G16-WS 台式高速离心机, 上海卢湘仪离心机仪器有限公司; FA2004 电子天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司。

## 2.2. 材料

所用土壤来自惠州学院后山无污染土壤, 经自然风干后, 去除枯叶和碎石, 经搅碎研磨处理后 100 目筛备用。清洁土壤中 pH 值为 6.76 (测试时水土比 2.5:1, 用 PHS-3C 酸度计测定), 有机质为 1.0381% (用重铬酸钠氧化-油浴加热法测定)。

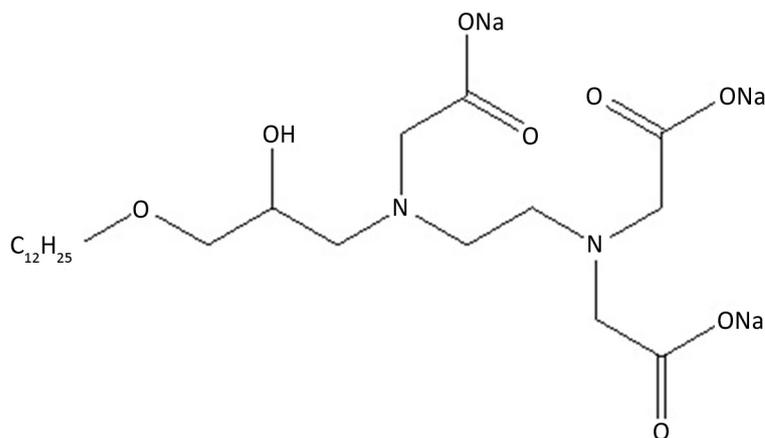
锌/菲污染土壤制备: 称取 200 g 清洁土壤, 加入一定浓度的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 用玻璃棒搅拌至混合均匀, 在电热鼓风干燥箱以  $115^\circ\text{C}$  进行烘干直到水分挥发完全(耗时 2 天), 再将烘干完全的锌污染土壤放置在阴凉处避光老化 2 天, 制备出锌污染土壤(含锌  $350 \text{ mg/kg}$ )。再向锌污染土壤中加入一定量的菲丙酮溶液, 用玻璃棒搅拌混合均匀后将其放入通风橱中让丙酮挥发(耗时 24 小时), 将挥发完全的锌/菲污染土壤转移到棕色密闭容器中避光, 然后放置在阴凉处老化 48 小时, 即制备出锌/菲污染土壤(锌:  $350 \text{ mg/kg}$ , 菲:  $100 \text{ mg/kg}$ )。

## 2.3. 菲标准曲线的绘制

在 10 个 50 mL 的容量瓶中分别加入 0 mL、0.5 mL、1 mL、1.5 mL、2 mL、2.5 mL、3 mL、4 mL、5 mL 和 6 mL 20 mg/L 菲标准溶液, 再分别加入 10 mL 甲醇到容量瓶中, 用超纯水稀释至刻度, 得到 9 个浓度的菲标准溶液。用紫外分光光度计测定上述 9 个溶液的吸光度, 参比溶液选择含有 0 mL 菲容量瓶中的试剂空白溶液, 做背景空白除去其他试剂对吸光度的影响; 找出最大吸收波长  $249.6 \text{ nm}$  下对应的吸光度值来绘制吸光度(A)~浓度(c)图。实验重复三次, 取三次结果的平均值, 下同。菲的标准曲线如图 1 所示。

## 2.4. 洗脱条件的选择

分别准确称取  $1.0000 \text{ g} (\pm 0.0005 \text{ g})$  锌/菲污染土壤样品并分别装入若干 25 mL 塑料离心管中, 加入一定体积一定浓度和一定 pH 值的  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液, 同时做试剂空白试验。然后于一定温度下在摇床上



**Scheme 1.** Structure of chelating surfactant  $C_{12}$ -ED3A3Na  
**图示 1.** 螯合性表面活性剂  $C_{12}$ -ED3A3Na 结构式

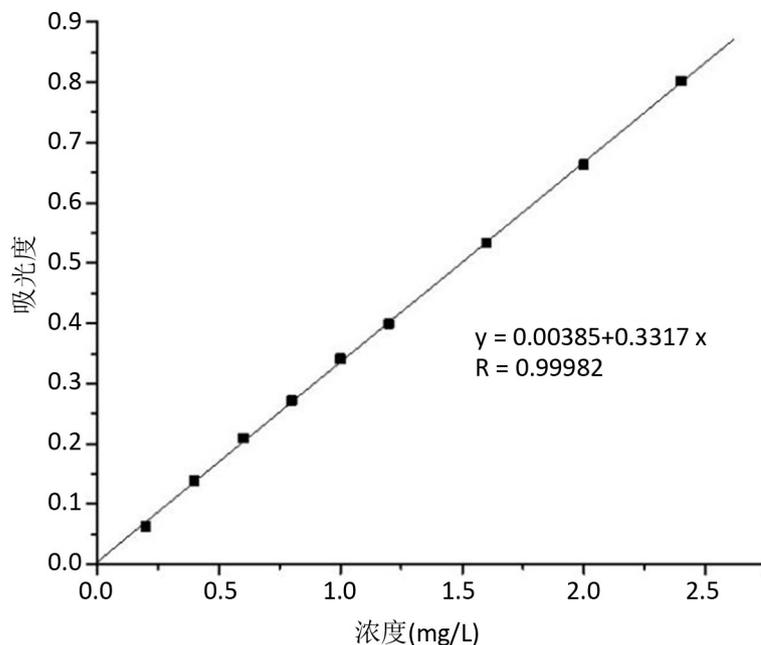


Figure 1. Standard curve of phenanthrene  
图 1. 菲的标准曲线

振荡洗脱一定时间(160 r/min), 将所得样品以 3500 r/min 离心 30 min, 取上清液 5 mL 到 50 mL 的容量瓶中, 然后加入 10 mL 甲醇, 用超纯水定容。其中, 螯合性表面活性剂溶液的 pH 值用氢氧化钠溶液和硝酸溶液调节。使用紫外分光光度计来测定不同表面活性剂浓度的溶液中菲的吸光度, 用试剂空白组做参比调背景空白, 然后记录 249.6 nm 下的吸光度值; 根据吸光度值和菲的标准曲线求得未经稀释洗脱液中菲的浓度(c), 然后根据以下公式(1)求得菲的洗脱率( $\eta$ )。

$$\eta = V \times 10^{-3} c / 0.1 \quad (1)$$

公式(1)中,  $V$  为洗脱剂初始体积(mL),  $c$  为未经稀释洗脱液中菲的浓度(mg/L)。

按以上方法分别考察  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液浓度、 $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液 pH 值、洗脱时间、洗脱温度及水土比等对洗脱效果的影响。

## 2.5. 最佳洗脱条件下 $C_{12}$ -ED3A3Na 的洗脱效果及与其他表面活性剂洗脱效果对比

根据上述实验得出最优洗脱条件, 并在这些条件下测定计算  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液对菲的去除率, 并与相同浓度的 AEO-10 和 SDS 溶液在相同水土比、洗脱温度和洗脱时间下对锌/菲污染土壤中菲的去除率作对比。

## 3. 结果与讨论

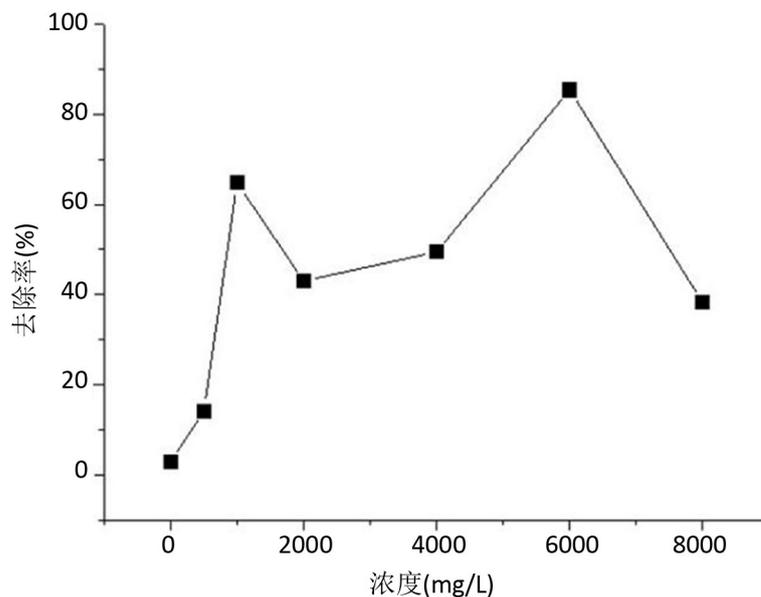
### 3.1. $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度对菲去除率的影响

从图 2 可以看出, 当  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度小于 1000 mg/L 时, 随着其浓度增大, 菲的去除率快速上升; 当  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度继续增大到 2000 mg/L 时, 菲的去除率反而有所下降, 随后又随着  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度增大, 菲的去除率继续上升, 当  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度为 6000 mg/L 时, 菲的去除率达到最高点, 为 85.44%; 再继续增大  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度, 菲的去除率又再次下降。从总的趋势来说, 菲的去除率随着  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度而增大, 到达一个高点后, 增加  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度菲的去除率反而会下降。这是因

为  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度增大, 在水相中胶束增多, 其增溶菲的能力越强, 因此菲的去除率上升; 但当  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度增大一定程度后, 溶液粘度上升, 胶束容易吸附在土壤中, 造成菲的去除率下降。

### 3.2. 洗脱时间对菲去除率的影响

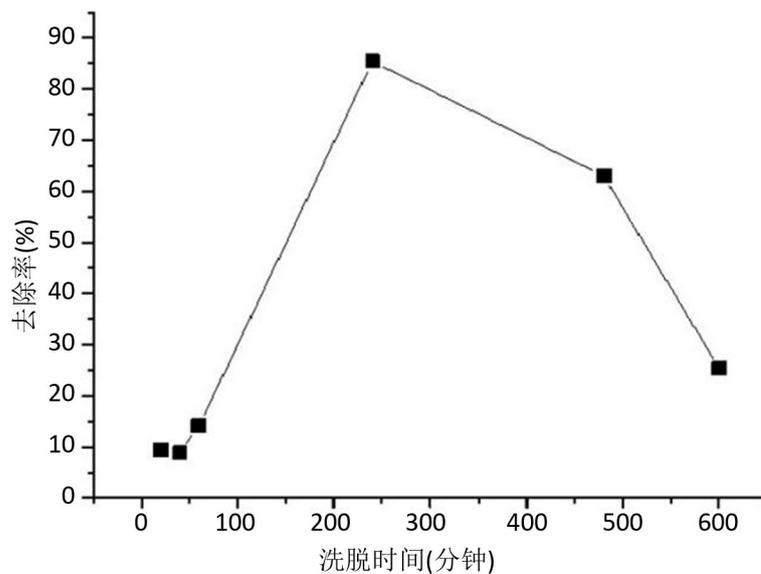
图 3 显示洗脱时间在 240 分钟内, 菲的洗脱率迅速上升, 在 240 分钟时, 洗脱率达到一个峰值; 然



注: 洗脱时间为 4 h, 水土比为 20:1, 温度为 25℃,  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液 pH 值为 11.72。

**Figure 2.** Effect of  $C_{12}$ -ED3A3Na concentration on phenanthrene removal efficiency

**图 2.**  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度对菲去除率的影响



注:  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度为 6000 mg/L, 水土比为 20:1, 温度为 25℃,  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液 pH 值为 11.72。

**Figure 3.** Effect of elution time on phenanthrene removal efficiency

**图 3.** 洗脱时间对菲去除率的影响

后, 随着洗脱时间进一步延长, 菲的去除率反而呈下降趋势。这可能是由于菲 - 表面活性剂 - 土壤三者作用的结果。在洗脱初期, 表面活性剂从土壤中解吸菲, 并将其增溶在表面活性剂胶束的速度较快, 而表面活性剂胶束吸附在土壤的速率相对较慢, 因此, 菲的去除率呈上升趋势; 但是在洗脱后期, 许多增溶菲的表面活性剂胶束也吸附在土壤中, 导致菲的去除率下降。

### 3.3. $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液 pH 值对菲去除率的影响

从图 4 可以看出, 随着  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液 pH 值的升高, 菲的去除率是呈上升趋势的。这是因为随着溶液 pH 值  $C_{12}$ -ED3A3Na 的水溶性变好, 难以沉淀吸附在土壤中的缘故。由于  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液本身的 pH 为 11.72, 在此 pH 下菲的去除率较高, 为 86.03%, 因此, 后续实验直接使用未经调节 pH 值的  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液。

### 3.4. 水土比对菲去除率的影响

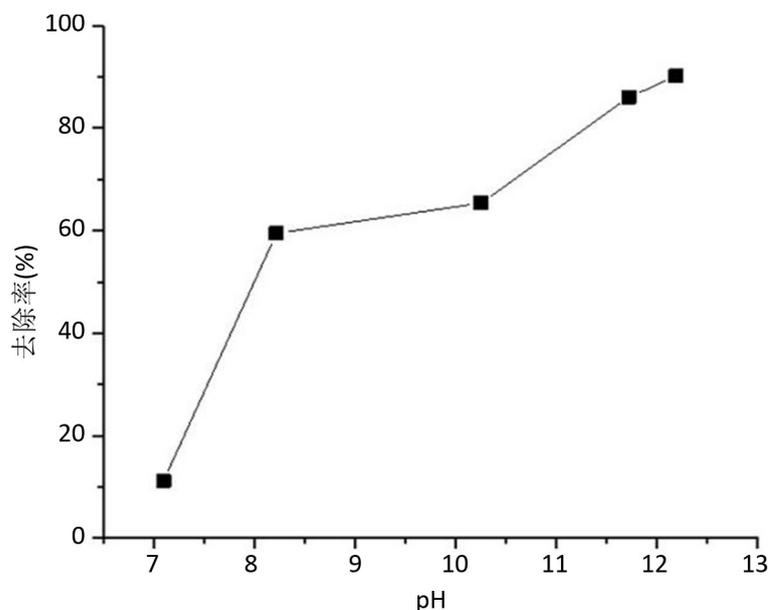
从图 5 可以看出, 在三种  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度中, 随着水土比的增大, 菲去除率都是上升的。这是由于  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度相同时, 水土比增大即意味着在洗脱相同质量土壤时  $C_{12}$ -ED3A3Na 的用量增大, 洗脱效果当然更好。

### 3.5. 洗脱温度对菲去除率的影响

图 6 显示, 在 25℃ 时  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液洗脱菲的能力要强于其在较高温度(30℃ 和 35℃)时的洗脱能力, 这与它洗脱重金属时在较高温度 35℃ 具有较强能力不一样[9]。这可能是由于  $C_{12}$ -ED3A3Na 是离子化合物, 在较低温度下会形成更多的胶束, 而菲的洗脱主要是依赖它增溶到  $C_{12}$ -ED3A3Na 胶束中去。

### 3.6. 最佳洗脱条件下 $C_{12}$ -ED3A3Na 的洗脱效果及与其他表面活性剂洗脱效果对比

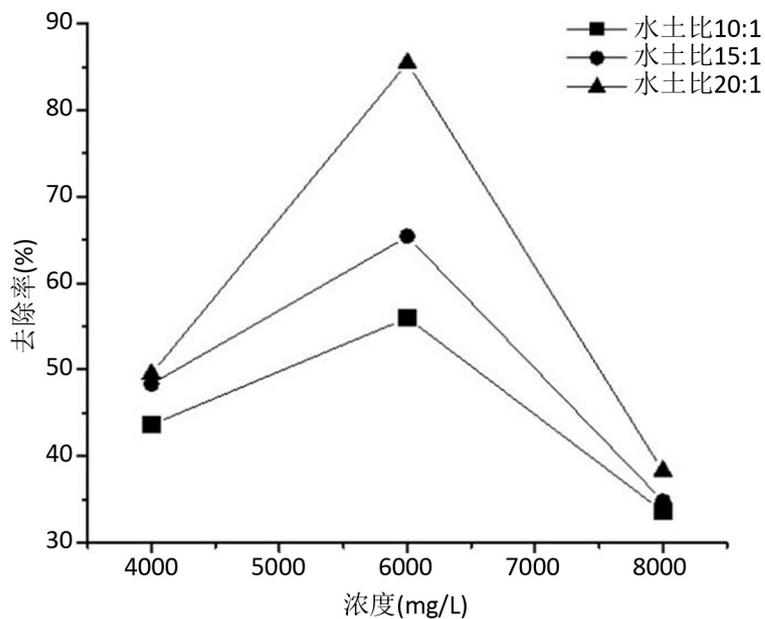
从 3.1~3.5 的洗脱条件选择实验中, 可以得出用  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液为洗脱剂洗脱菲/菲污染土壤中的



注:  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度为 6000 mg/L, 水土比为 20:1, 温度为 25℃, 洗脱时间 4 h。

Figure 4. Effect of pH value of  $C_{12}$ -ED3A3Na solution on phenanthrene removal efficiency

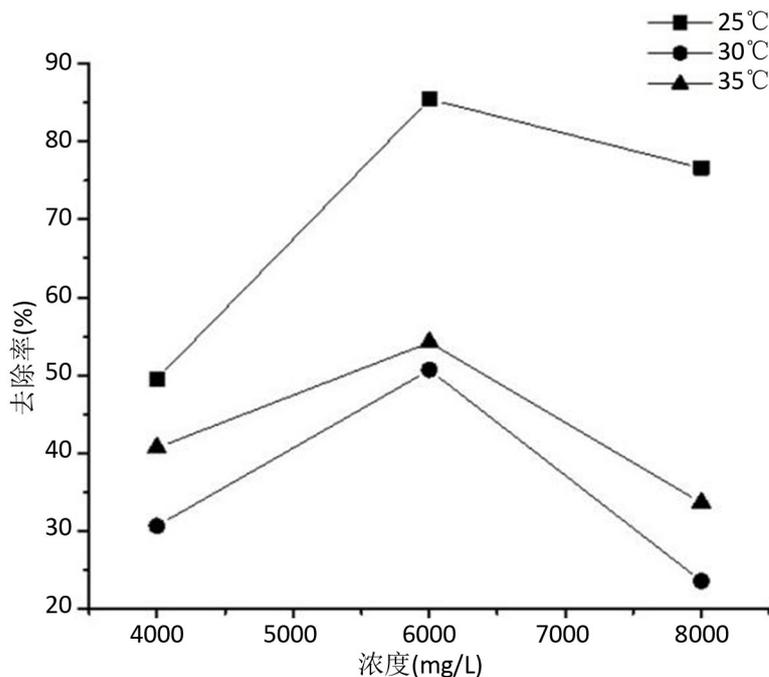
图 4.  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液 pH 值对菲洗脱率的影响



注:  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度为 6000 mg/L, 温度为 25°C, 洗脱时间 4 h,  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液 pH 值为 11.72。

Figure 5. Effect of liquid-soil ratio on phenanthrene removal efficiency

图 5. 水土比对菲去除率的影响



注:  $C_{12}$ -ED3A3Na 浓度为 6000 mg/L, 水土比为 20:1, 洗脱时间 4 h,  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液 pH 值为 11.72。

Figure 6. Effect of elution temperature on phenanthrene removal efficiency

图 6. 温度对菲去除率的影响

菲, 最佳的洗脱条件是: 浓度 6000 mg/L, 洗脱液 pH 值 11.72, 水土比为 20:1, 洗脱时间 4 h, 洗脱温度为 25°C; 在此条件下, 我们测试了  $C_{12}$ -ED3A3Na 溶液为洗脱剂的菲的去除效果并与 AEO-10 和 SDS 为

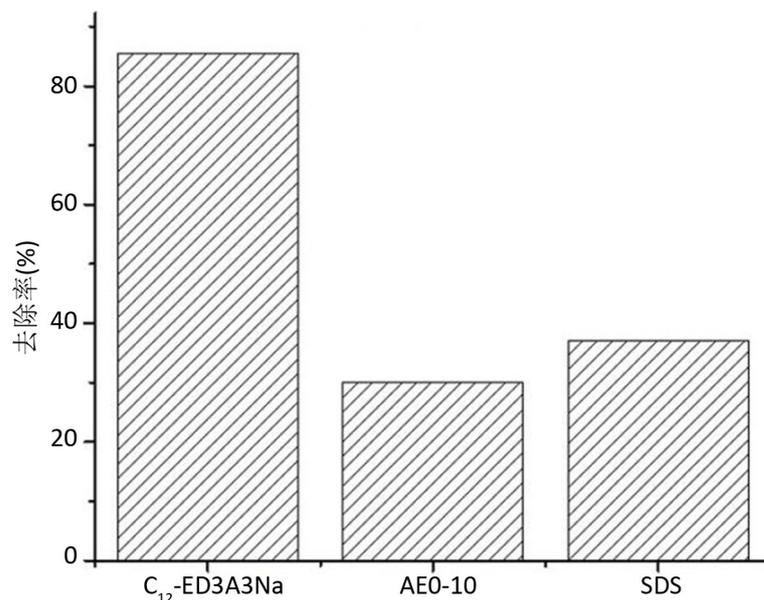


Figure 7. Comparison of phenanthrene removal efficiency in zinc/phenanthrene contaminated soil by three surfactants

图 7. 三种表面活性剂洗脱锌/菲复合污染土壤中菲的去除率对比

洗脱剂时的菲的去除效果作比较。

从图 7 可以看出三种表面活性剂洗脱锌/菲复合污染土壤中的菲的能力大小依次是 C<sub>12</sub>-ED3A3Na > SDS > AEO-10, 而且 C<sub>12</sub>-ED3A3Na 洗脱能力远远强于 SDS 和 AEO-10, 这个结果也出乎我们的意料。一般来说, 非离子表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)要小于离子型表面活性剂的 CMC, 因此, 非离子表面活性剂的增溶能力强于离子型表面活性剂; 但是由于土壤颗粒表面带负电荷, 这样导致非离子表面活性剂较阴离子表面活性剂容易吸附在土壤表面, 使得非离子表面活性剂的洗脱能力反而比阴离子表面活性剂差, 因此, 阴离子表面活性剂 C<sub>12</sub>-ED3A3Na 和 SDS 去除土壤中菲的能力要强于 AEO-10。由于 C<sub>12</sub>-ED3A3Na 的 CMC 为  $6.03 \times 10^{-4}$  mol/L (326.8 mg/L) [10]远小于 SDS 的 CMC (1568 mg/L) [2], 这样在相同浓度下 C<sub>12</sub>-ED3A3Na 比 SDS 形成更多的胶束, 因此 C<sub>12</sub>-ED3A3Na 的洗脱菲的能力比 SDS 更强。

#### 4. 结论

1) 螯合型表面活性剂 C<sub>12</sub>-ED3A3Na 洗脱锌/菲复合污染土壤菲的最佳洗脱条件是浓度 6000 mg/L、洗脱剂 pH 值 11.72、水土比为 20:1、洗脱时间 4 h 和洗脱温度为 25℃。在此洗脱条件下, 菲的去除率达 85.44%。

2) 螯合型表面活性剂 C<sub>12</sub>-ED3A3Na 洗脱锌/菲复合污染土壤菲的能力要远远好于 AEO-10 和 SDS, 因此, 它适用于重金属/有机物复合污染土壤的修复。

#### 基金项目

本文得到广东省自然科学基金(2015A030313677)和惠州学院校级大学生创新创业实验项目(CX2018073)资助。

#### 参考文献

- [1] 徐丽, 李红中, 杨志军, 等. 环境中有机污染物的修复研究进展[J]. 中山大学研究生学报(自然科学医学版), 2008, 29(3): 33-41.

- [2] 赵保卫, 王海峰, 车海丽, 等. 十二烷基硫酸钠和 Triton X-100 淋洗菲污染沙土研究[J]. 环境科学, 2010, 31(7): 1631-1637.
- [3] 胡岚. 苯系物污染土壤修复初步研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2011.
- [4] 宋丹丹. 生物表面活性剂复配行为及在疏水性有机污染修复中的应用[D]: [博士学位论文]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- [5] 童丹. 生物表面活性剂皂角苷对疏水性有机污染物在水和土壤间分配的影响[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 西北师范大学, 2008.
- [6] 雷建国, 陈志良, 刘千钧, 等. 生物表面活性剂及其在重金属污染土壤淋洗中的应用[J]. 土壤通报, 2013, 44(6): 1508-1511.
- [7] 牛金平, 韩亚明. 螯合性表面活性剂的制备工艺与应用性能(九)-N-酰基 ED3A 的使用安全性[J]. 日用化学工业, 2008, 38(2): 121-124.
- [8] 黄丽萍. 新型螯合型表面活性剂 N-十二酰基 ED3A 洗脱重金属和有机物污染黄土研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2015.
- [9] 彭忠利, 陈鸿雁. 新型 ED3A 类螯合性表面活性剂淋洗修复重金属污染土壤的研究[J]. 环境保护前沿, 2018, 8(1): 19-28.
- [10] Peng, Z. and Chen, H. (2018) Synthesis, Properties and Application of Novel Ethylenediamine Triacetate Chelating Surfactants. *Tenside Surfactants Detergents*, **55**, 135-140. <https://doi.org/10.3139/113.110548>

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [aep@hanspub.org](mailto:aep@hanspub.org)