

过碳酸胺对土壤中非离子表面活性剂的修复研究^①

钟宁^{1,2}, 曾清如^{2,3*}, 李顺兴¹, 张永², 张利田³, 周细红², 何昶²

(1 漳州师范学院化学与环境科学系, 福建漳州 363000; 2 湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128;

3 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要: 过碳酸胺是一种新型精细化工品, 也是一种新型 N 肥, 其应用和开发在国外已得到广泛的研究, 而在我国还刚刚起步。为考察过碳酸胺作为一种 N 肥去除土壤中有机污染物的作用和潜力, 将修复与施肥结合, 为过碳酸胺应用于环境污染修复提供新的理论依据, 特进行了本研究。本文采用室内土培试验等手段, 研究了 1 种酸性土壤中施入过碳酸胺后对 2 种非离子表面活性剂 TritonX-100 和 Tween80 的降解效果。试验结果表明: 过碳酸胺对 2 种非离子表面活性剂都有明显的降解效果, 降解速度均是在第 2 周时较快, 此后, 随着降解时间的延长, 降解速率逐渐下降。8 周后 1000 mg/kg Tween80 的残留浓度仅有 195.46 mg/kg 土, 降解率高达 80% 以上。5 mmol/kg 的过碳酸胺降解 2 周后已有明显降解效果, 但继续增加过碳酸胺浓度, 其降解效果并非相应增加。

关键词: 过碳酸胺; 非离子表面活性剂; 原位修复

中图分类号: X592

随着工农业生产、乡镇企业和农村城镇化的迅速发展, 土壤中有机的污染时有发生并越来越突出, 并已成为全世界共同关注的一大环境问题, 土壤污染治理技术的研究开发也随之成为当前国内外环保研究的热点^[1]。土壤污染原位修复是常用的治理方法, 但土壤污染原位修复均易造成土壤肥力的下降, 尤其对有机复合污染的治理更增加了其难度与复杂性^[2]。

国内外已有很多学者尝试利用施肥的方法来调控二者间的矛盾^[2-14]。可惜的是, 这些利用施肥治理土壤污染的研究和报道仅限于有机肥料、P 肥和微量元素肥料对重金属的污染, 利用化学 N 肥治理有机污染物的研究和报道却十分少见^[15-16]。因此, 研究化学 N 肥对土壤中有有机污染物的降解规律及降解效果, 具有重要的理论和实践意义。探索一条经济有效、简单易行、对周围环境干扰少及不产生二次污染又兼顾土壤肥力的原位修复途径将是一个前景诱人的研究领域。

过碳酸胺又称过氧化尿素, 是过氧化氢和尿素的一种晶体加合物, 外观为白色结晶颗粒, 分子式为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, 在国外已得到广泛应用, 主要应用于养殖业与农业、纺织业、医药、日用化工品、环境污染治理等诸多方面^[17]。Bryce 等^[15] 1982 年报道, 过碳酸胺是优良的土质改良剂, 能提高土壤中 N 的利用率、

土壤的通气性以及促进植物的生长。蔡文生等^[18]用过碳酸胺的溶液处理植物种子, 发现用过碳酸胺溶液处理的植物的长势均好于尿素溶液处理的植物。蒋元力^[19]等人对过碳酸胺降低污水中的 COD 含量进行了研究, 结果表明过碳酸胺可以较好地降低低浓度污水中的 COD 含量, 并达到国家排放标准。Franksnberger^[16]用过碳酸胺来进行石油烃污染土壤的原位修复, 结果发现, 过碳酸胺可以有效地用于石油烃有机污染物的修复, 并且能促进土壤的透气性、提高土壤中 N 的利用率。以上都表明过碳酸胺作为一种农业 N 肥和一种降低有机污染物的原位修复的环保试剂有着重要的、潜在的应用意义。

非离子表面活性剂由于在水中不以离子状态存在, 具有稳定性高, 不易受强电解质影响, 也不易受酸、碱的影响, 溶解性好, 表面活性较高等性质, 近年来在工业、农业、医药、日用化工等众多领域的应用越来越广, 消耗量也日趋增加。含有大量表面活性剂的污水, 进入水环境后, 若灌溉农田, 势必造成严重的土壤有机污染^[20-21]。关于这类有机污染物在环境中的降解, 国内外学者进行了一些研究, 主要集中在光催化降解和生物降解^[22-25]。然而对施肥后非离子表面活性剂在土壤中的降解行为缺乏了解。另外, 由于

①基金项目: 福建省教育厅科技项目 (JA07157)、教育部重点资助项目 (156-00209) 和漳州师范学院科研启动基金项目资助。

* 通讯作者 (qrzeng@163.com)

作者简介: 钟宁 (1979—), 女, 湖南耒阳人, 硕士, 助教, 主要从事环境化学与污染修复的研究。E-mail: dhhztf@163.com

表面活性剂能改进憎水性有机化合物的亲水性和生物可利用性,因而被广泛应用于土壤及地下水有机污染的化学增溶修复与生物修复中,也不可避免地造成土壤的二次污染^[26-27]。若既能发挥表面活性剂的增溶修复作用,又能通过施肥对吸附残留在土壤的表面活性剂进行降解,避免因为土壤吸附残留带来的二次污染,就能起到一举两得的作用。

本实验选择 2 种非离子表面活性剂 (TritonX-100、Tween80) 作为目标污染物,以过碳酰胺为降解试剂 (并与空白对照),进行批次试验,将修复与施肥结合,污染治理寓于施肥之中,研究过碳酰胺对典型土壤中非离子表面活性剂的降解效果,以期科学施肥及表面活性剂污染土壤的原位修复提供新的思路和

方法。

1 材料与方 法

1.1 仪器、土样采集和试验材料

1.1.1 仪器 721 分光光度计 (上海化学仪器厂)、HY-4B 双向国际型振荡器 (江苏大地自动化仪器厂)、LD5-2A 离心机 (北京医用离心机厂)、PYX-800Q-B 型人工气候箱 (广东韶关科力实验仪器有限公司)。

1.1.2 土样采集 供试土壤采自湖南农业大学实验基地,土样采集后,置于阴凉干燥处自然风干,磨碎,过 20 目筛,备用。土壤的基本理化性质见表 1,测定方法参照《土壤农业化学分析方法》^[28]。

表 1 供试土壤的基本理化性质
Table 1 Physical-Chemical properties of tested soils

供试土壤	pH	OM (mg/kg)	CEC (cmol/kg)	碱解 N (mg/kg)	脲酶活性 (mg/(kg·h))	交换性元素 (cmol/kg)	
						H	Al
基地菜园土	5.04	19.9	4.93	207.68	70.52	0.28	1.18

1.1.3 试验材料 供试肥料为过碳酰胺,由实验室自己合成^[28-29]。供试有机污染物为 2 种非离子表面活

性剂: Tween80 (聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯)、TritonX-100 (聚乙二醇辛基苯基醚),其理化性质见表 2。

表 2 实验所用表面活性剂的理化性质
Table 2 Properties of surfactants employed in study

表面活性剂	分子式	分子量	CMC (mg/L)	HLB
Tween80	C ₆₄ H ₁₂₄ O ₂₆	1310	15.7	15.0
TritonX-100	C ₁₄ H ₂₂ O(C ₂ H ₄ O) _{9.5}	624	144	13.5

1.2 试验方法

1.2.1 不同时间下过碳酰胺对非离子表面活性剂的降解 称取 20 g 基地菜园土放入已编好号的 250 ml 具塞锥形瓶中,均匀滴加 8 ml 2.5g/L (或 1.25g/L) 的 X-100 或 Tween80 水溶液到上述锥形瓶中,上述 TritonX-100、Tween80 水溶液中均含有 25 mmol/L 的过碳酰胺。其中,土壤含过碳酰胺为 10 mmol/kg 土,含表面活性剂 500 mg/kg 土 (或 1000 mg/kg 土)。盖好瓶塞,将锥形瓶置于 PYX-800Q-B 型人工气候箱中。在降解的第 2、4、6、8 周取样,测定土壤中 2 种非离子表面活性剂的残留浓度。

1.2.2 不同浓度过碳酰胺对非离子表面活性剂的降解 称取 20 g 基地菜园土放入已编好号的 250 ml 具塞锥形瓶中,均匀滴加 8 ml 0、12.5、25、37.5、62.5、

125 mmol/L 的过碳酰胺溶液到上述锥形瓶中,上述过碳酰胺溶液中含 1.25 g/L 非离子表面活性剂 (TritonX-100、Tween80)。其中,土壤含非离子表面活性剂为 500 mg/kg 土,肥料水平为 0、5、10、15、25 mmol/kg 土。盖好瓶塞,将锥形瓶置于 PYX-800Q-B 型人工气候箱中。2 周后取土,测土壤中非离子表面活性剂的残留浓度。

上述节 1.2.1 与节 1.2.2 试验均设置 3 组重复,并做空白对照,而且整个试验期间温度控制在 25℃ ± 1℃,不光照,并定期补充蒸馏水,使土壤保持湿度。

1.3 非离子表面活性剂的提取与测定方法

从人工气候箱中取出锥形瓶,加蒸馏水 30 ml,在摇床上以 270 r/min 的速度振荡 30 min,然后将泥水一起转入 100 ml 塑料离心管中,并将洗涤锥形瓶内壁的

水溶液一起转入离心管中，加入 20 ml 1, 2-二氯乙烷，离心 20 min，并将离心后的上清液转移至 500 ml 分液漏斗中。然后再加入 5 ~ 8 ml 蒸馏水将离心管底部的泥浆搅匀，加入 20 ml 1, 2-二氯乙烷，离心 20 min，并将离心后的上清液转移至前面的 500 ml 分液漏斗中，如此反复 3 次。将有机相转入 250 ml 三角瓶中，于通风柜中，抽气，直至 1, 2-二氯乙烷全部挥发，然后将三角瓶中的非离子表面活性剂转入到 50 ml 容量瓶中，定容，待测。表面活性剂的测定方法见文献[26, 31]，并进一步计算表面活性剂在土壤中的残留量和降解率。该非离子表面活性剂测定方法的回收率约为 94.8%。

2 结果与分析

2.1 过碳酸胺对非离子表面活性剂降解的影响

从图 1、图 2 可以发现，过碳酸胺对两种非离子表面活性剂都有较好的降解作用，且随着培养时间的延长，过碳酸胺对 TrintonX-100和 Tween80 的降解效果逐渐增加。其原因可能是：①过碳酸胺本身具有氧化性，能产生原子氧将 2 种非离子表面活性剂氧化降解；②土壤 pH 的大小影响土壤微生物的活性、土壤的氧化还原等理化性质，进而影响有机物的降解。根据本研究组前期工作对过碳酸胺在土壤中转化特征的研究可知^[29-30]，过碳酸胺施入土壤后，随着时间的延长，土壤 pH 会随之发生变化（表 3）。另外，过碳酸胺在土壤中水解转化成铵离子^[29-30]，提供 N 肥，N 肥提高微生物活性^[16]，通过微生物的作用进一步降解土壤中的非离子表面活性剂。

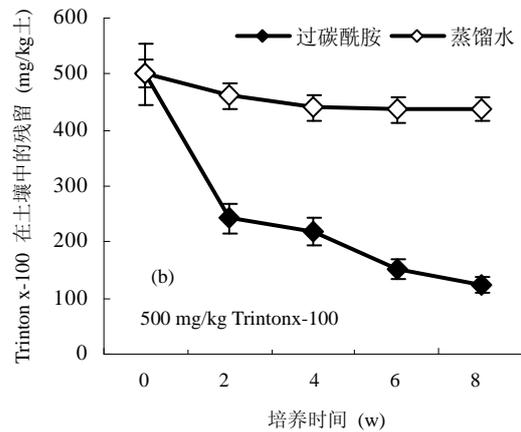
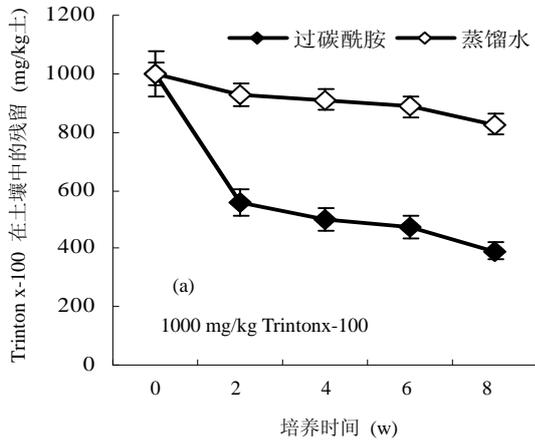


图 1 过碳酸胺对土壤中 Trinton X-100 降解的效果

Fig. 1 Effects of percarbonamide on degradation of TrintonX-100

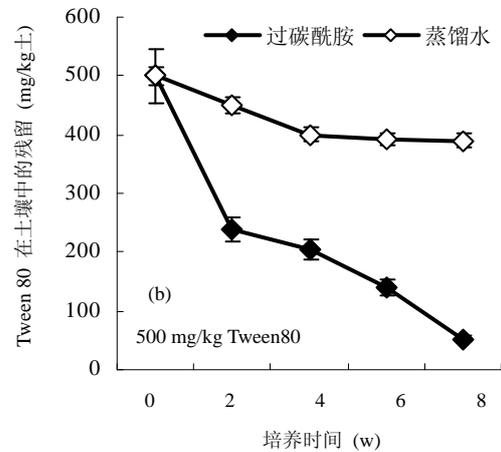
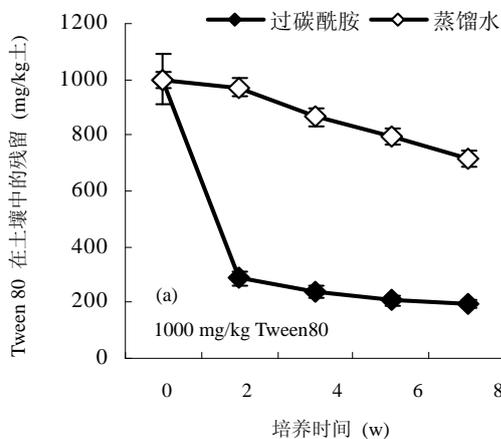


图 2 过碳酸胺对土壤中 Tween 80 降解的效果

Fig. 2 Effects of percarbonamide on degradation of Tween80

表 3 施入过碳酰胺后土壤 pH 的变化
Table 3 Change of soil pH under percarbamide

土样	培养时间 (d)												
	0	1	3	5	7	9	11	13	20	27	34	41	48
基地菜园土	5.04	6.07	7.23	7.48	8.19	8.11	8.01	7.51	6.33	6.59	6.76	6.59	6.13

从图 1, 图 2 我们还可以看出, 过碳酰胺对 TrintonX-100 和 Tween80 的降解速度均是在前 2 周时最快, 可能是由于前 2 周基地菜园土的 pH 迅速升高为碱性土的缘故 (表 3)。此后, 随着降解时间的延长, 其对 2 种非离子表面活性剂的降解速率逐渐下降。从环境条件变化上分析, 可能是由于 2 周后基地菜园土的 pH 由碱性变为酸性的缘故, 也可能是底物浓度降低了很多的原因。

比较图 1, 图 2 过碳酰胺对 2 种非离子表面活性

剂的降解作用, 可知非离子表面活性剂对 Tween80 的降解效果更好。2 周后 Tween 80 的残留浓度仅为 286.63 mg/kg 土 (图 2a), 8 周后其残留浓度只有 195.46 mg/kg 土, 降解率达到了 80% 以上。这可能与它们本身的化学性质有关。

2.2 不同浓度过碳酰胺对非离子表面活性剂降解效果的影响

不同浓度过碳酰胺对 500 mg/kg 的 2 种非离子表面活性剂的降解效果见表 4。

表 4 不同浓度过碳酰胺对 2 种非离子表面活性剂的降解效果 (mg/kg)
Table 4 Degradation effects of different concentrations of percarbamide on two nonionic surfactants

表面活性剂	过碳酰胺浓度 (mmol/kg)				
	0	5	10	15	25
Tween80	449.58 a	241.71 bc	237.74 bc	233.78 c	244.35 b
Trinton X-100	462.13 a	265.67 b	238.04 c	239.39 c	239.22 c

注: 表中数据为平均值, 同行数据中字母相同表示差异不显著, 字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)。

从表 4 可以看出, 过碳酰胺对非离子表面活性剂有明显的降解效果, 5 mmol/kg 的过碳酰胺降解 2 周后已有明显降解效果。但继续增加其浓度, 其降解效果并非相应增加。原因可能是因为过碳酰胺分解产生 H_2O_2 , 而 H_2O_2 本身能清除 $\cdot HO$ 自由基^[32], 限制了其对 TrintonX-100/Tween80 的降解效果。但详细原因有待进一步的研究。

3 结论

(1) 过碳酰胺对 2 种非离子表面活性剂都有明显的降解效果, 降解速度均是在前 2 周时较快。此后, 随着降解时间的延长, 降解速率逐渐下降, 8 周后 Tween80 的残留浓度仅有 195.46 mg/kg 土, 降解率高达 80% 以上。

(2) 5 mmol/kg 的过碳酰胺降解 2 周后已有明显降解效果。但过碳酰胺质量浓度较大时, 过碳酰胺的有效利用率会降低。

(3) 过碳酸胺具有降解非离子表面活性剂的能力。但是具体的降解机理和影响规律、降解中间产物及其毒性如何还有待进一步分析与研究。另外过碳酸

胺溶于水后可产生活性氧, 它是否会对食品中的其他成份产生影响, 也还需进一步去研究。

参考文献:

- [1] 周启星, 宋玉芳编著. 污染土壤修复原理与方法. 北京: 科学技术出版社, 2004
- [2] 华璐, 陈世宝, 白铃玉, 韦东普. 有机肥对镉锌污染土壤的改良效应. 农业环境保护, 1998, 17(2): 55-59, 62
- [3] 华璐, 白铃玉, 韦东普, 陈世宝. 土壤镉、锌复合污染的植物效应与有机肥的调控作用. 中国农业科学, 2002, 35(3): 291-296
- [4] 胡维芝, 黄九林, 刘云胜. 利用硅肥治理镉污染的试验研究. 天津农林科技, 1999, 152(6): 29-30
- [5] Nriagu JO. Lead orthophosphates: IV. Formation and stability in the environment. Geochim. Cosmochim. Acta., 1974, 38: 887-898
- [6] Ma QY, Traina SJ, Logan TJ. In situ lead immobilization by apatite. Environ. Sci. Technol., 1993, 27: 1803-1810
- [7] Ma QY, Logan TJ, Traina SJ. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. Environ. Sci. Technol., 1995, 29: 1118-1126
- [8] Ma QY, Choate AL, Rao G N. Effects of incubation and phosphate

- rock on lead extractability and speiation in contaminated soils. J. Environ. Qual., 1997b, 26: 801-807
- [9] Hettiarachchi GM, Pierzyuski GM, Ransom MD. In situ stabilization of soil lead using phosphorus. J. Environ. Qual., 2001, 30: 1214-1221
- [10] Theodoratos L, Papassiopi N, Xenidis A. Evaluation of monobasic calcium phosphate for the immobilization of heavy metals in contaminated soils from Lavrion. J. Hazard. Mater., 2002, B94: 135-146
- [11] Cao XD, Ma QY, Rhue DR. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. Environ. Pollut., 2004, 131: 435-444
- [12] 王新, 吴燕玉. 改性措施对复合污染土壤重金属行为影响的研究. 应用生态学报, 1995, 6(4): 440-444
- [13] 王碧玲, 谢正苗, 孙叶芳, 李静, 田兆君, 陈英旭. 磷肥对铅锌矿污染土壤中铅毒的修复作用. 环境科学学报, 2005, 25(9): 1189-1194
- [14] 陈世宝, 朱永官. 不同含磷化合物对中国芥菜 (*Brassica Oleracea*) 铅吸收特性的影响. 环境科学学报, 2004, 24(4): 707-712
- [15] Bryce JH, Focht DD, Stolzy LH. Soil aeration and plant growth response to urea peroxide fertilization. Soil Sci., 1982, 134(2): 111-116
- [16] Franksnberger WT. Factors affecting the fate of urea peroxide added to soil. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1997, 59: 50-57
- [17] 赵红坤, 王鸿显. 过碳酰胺的制备、应用及发展前景. 山东化工, 1999 (5): 29-31
- [18] 蔡文生, 左淑云, 张占营. 过氧化尿素的应用. 化工之友, 2000 (4): 12-15
- [19] 蒋元力, 廖新成, 李江波. 过碳酰胺的合成及应用理论研究. 中州大学学报, 2002 (3): 86-87
- [20] Yang BG, Liu K, Long T. Influence of nonionic surfactant on the solubilization and biodegradation phenanthrene. J. Environ. Sci., 2003, 15(6): 859-862
- [21] Lee JF, Liao PM, Kuo CC. Influence of a nonionic surfactant (Trinton X-100) on contamination distribution between water and several soil solids. J. Colloid. & Interf. Sci., 2000, 229: 445-452
- [22] 官景渠, 李济生. 表面活性剂在环境中的生物降解. 环境科学, 1995, 15(2): 81-86
- [23] 肖邦定, 胡凯. 非离子表面活性剂在人工光源辐照下的光催化降解. 中国环境科学, 1999, 19(1): 13-16
- [24] 吴茂英, 李堃宝. 表面活性剂污染及其治理研究进展. 自然杂志, 2002, 24(3): 138-141
- [25] 杨丽娟. 表面活性剂生物降解和光降解技术研究进展. 精细化工, 2002, 19(增刊): 113-116
- [26] 钟宁, 曾清如, 廖柏寒, 杨成建. 非离子表面活性剂对土壤中甲基对硫磷的增溶、洗脱及其在土壤中的吸附. 安全与环境学报, 2005, 5(6): 34-37
- [27] 钟宁, 曾清如, 廖柏寒, 刘嫦娥, 周细红. HPCD 对甲基对硫磷的增溶、洗脱和光催化降解的影响. 中国环境科学, 2005, 25(1): 96-100
- [28] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业出版社, 1999
- [29] 钟宁, 曾清如, 张利田, 廖柏寒, 周细红. 施用过碳酰胺对土壤pH、活性Al含量及玉米幼苗生长的影响. 中国农学通报, 2006, 22(2): 353-357
- [30] 钟宁, 曾清如, 张利田, 廖柏寒, 周细红. 过碳酰胺在酸碱性土壤中的转化特征. 农业环境科学学报, 2006, 25(3): 716-721
- [31] 杨成建, 曾清如, 杨海君, 邹梦遥. 几种聚氧乙烯型非离子表面活性剂的分光光度法测定及其应用. 分析化学, 2006, 34(5): 642-646
- [32] 周细红, 曾清如. 紫外光和光氧化剂对水中氯仿及三氯乙烯和四氯乙烯的光降解作用. 湖南农业大学学报 (自然科学版), 2001, 27(2): 130-133

Remediation Effects of Percarbamide on Soil Contaminated by Nonionic Surfactants

ZHONG Ning^{1,2}, ZENG Qing-ru^{2,3}, LI Shun-xing¹, ZHANG Yong², ZHANG Li-tian³, ZHOU Xi-hong², HE Xu²

(1 Department of Chemistry and Environmental Science, Zhangzhou Teachers College, Zhangzhou, Fujian 363000, China; 2 College of Resources and Environment, Hunan Agriculture University, Changsha 410128, China; 3 Research Center for Eco-environmental Science of Chinese Academy, Beijing 100085, China)

Abstract: Percarbamide is an important chemical product and a new fertilizer, widely used abroad, but not in China so far. In order to evaluate the combining effects of percarbamide as a remediation agent of nonionic surfactants and a crop fertilizer, two nonionic surfactants, Triton X-100 and Tween80, in soil were investigated with percarbamide as a remediation agent. The results showed that percarbamide could degrade well the two kinds of nonionic surfactants. The degradation speed was rapidly during the initial 2nd week and dropped with the time prolonging. The residual concentration of Tween80 was only at the level of 195.46 mg/kg, in other words, degradation ration exceeded 80%. 5 mmol/kg percarbamide had already obvious degradation effects, but the effects of percarbamide on the two nonionic surfactants did not enhance with the concentration increase

of percarbamide.

Key words: Percarbamide, Nonionic surfactants, In-situ remediation