

石油类污染物在土壤中迁移的实验研究进展

刘晓艳 纪学雁 李兴伟 戴春雷 楚伟华

(大庆石油学院地球科学学院 黑龙江大庆 163318)

摘要 自从发现石油类污染物给人类带来危害以来,研究者们从不同角度对这种污染进行了研究,以了解其产生污染的特征、规律和机理等,为治理污染及修复已被污染的土壤提供了可靠的依据。本文根据目前国内对外对石油类污染物在土壤中的迁移规律和建立数学模型所设计的实验研究,概述了对此类研究实验的历史、已取得的成果、具有代表性的实验和实验研究进展,指出了现有实验研究中存在的问题及发展趋势。

关键词 石油污染物; 迁移; 实验; 土壤; 进展

中图分类号 X53

近几十年来,随着工业化经济的逐渐发展,石油工业在各个国家占据了重要的经济地位,它在给人类带来巨大的利益的同时也带来了严重的危害。石油污染物具有致癌、致畸和致基因突变的潜在性。在石油开采、加工、运输和使用过程中,可能通过泄漏或含油污水进入地表土壤,再直接进入或间接由降雨带入包气带,直至进入地下水体,从而引起一系列环境问题,给现代人类生活和未来社会可持续发展造成不良影响。因此,人们越来越重视石油引起的污染,逐步地对其进行各方面的研究^[1,2],包括进一步应用微生物或植物的方法对受污染土壤的修复^[3~6],在这方面已取得了一定的成果,有关的科学研究人员在此基础上仍在不断地进行探索。

国内外对石油类污染物的研究开始于 20 世纪中期。目前,研究人员通过各种实验的方式来认识石油污染物在土壤中的迁移规律、迁移机理和建立模拟污染物在土壤中迁移的数学模型^[7~9]。为了不同的实验目的所采用的实验方法也有所不同。

1 国内外实验研究历史概况

20 世纪 70 年代以来,国内外一些学者对石油中的化合物(特别是环状芳香族化合物)进行了研究。国外的研究较早,具有代表性的有 Verstraete^[10],模拟了石油烃在非饱和土壤中的突破和流动; Karickhoff^[11]、Wu^[12]和 Webex^[13]分别研究了疏水性有机物在自然沉积物和悬浮物上吸附的热力学和动力学模型; Bauer 等^[14]研究了海洋沉积物中共生的多环芳烃对单体多环芳烃降解的影响; Cooke^[15]运用

离心模型模拟了流体和污染物在非饱和土壤中的迁移; Larsen^[16]通过土柱实验测定了 3 种含水介质中 12 种石油化合物的突破曲线,进而确定了它们的阻滞系数; Grathwohl^[17, 18]通过含水介质中多环芳香族化合物的释放,建立起平衡和非平衡模型,指出有机污染含水介质的恢复是一个非常缓慢的过程,常常需几年或几十年; Coates 等^[19, 20]对在硫酸盐还原环境下多环芳烃的氧化和在硫酸盐还原环境及人为的铁还原环境中石油污染的港口沉积物厌氧烃的降解进行了研究; Grosser 等^[21]通过模拟吸附阶段对菲生物降解的影响,得出了不同富集条件将影响菲的生物降解和降解菲选择性分离; Yuan 等^[22]研究了复合环境中多环芳烃的生物降解; Chang 等^[23]研究了在硝酸盐还原环境河流沉积物中菲的厌氧降解; Chang 等^[24]对土壤中多环芳烃的厌氧降解进行了研究。

国内对石油污染的具代表性的研究开始于吴维中为处理含油污水,分别采用黏土、高岭土、煤灰、膨润土、活性炭进行吸附实验,实验结果表明,除油能力是: 活性炭>高岭土>棕壤; 袁维富等^[25]采用磁性粉末吸附乳化油,研究磁粉的寿命、多级净化效果和吸附量等; 何耀武等^[26]研究多环芳烃类化合物在土壤上的吸附,结果表明,萤蒽和菲在土壤上的吸附量与土壤有机质含量之间是显著相关的^[26]; 赵文谦等^[27]研究不同水动力条件下泥砂对乳化油的吸附,并建立了吸附的数学模式,证明泥砂对乳化油的吸附速度很快,可以不考虑其动力学过程而直接分析吸附量的变化规律,平衡吸附量和水流

①黑龙江省自然科学基金项目(B0210)资助。

条件无关, 从而可以把室内实验直接推广到一般的水动力条件; 李崇明等^[28]以煤油、柴油和机油为例, 研究了泥砂对乳化油的吸附和解吸规律, 并进一步分析了泥砂粒径和含盐量对吸附作用的影响; 李晓华等^[29]对石油组分在土壤中的迁移特征进行研究, 得出了石油烃的浓度与深度间关系可以用负指数方程来表征, 不同馏分对土壤中的生物作用不同和芳烃在土壤中从表层向下逐层增多的特征; 郑西来等^[30~33]测定含水介质对溶解油的吸附等温线、阻滞系数, 并应用于地下系统石油污染的分析、评价和预测, 实验结果表明, 低浓度的石油污染物在含水介质中的吸附符合直线型 Langmuir 方程, 是一种理想的物理吸附; 王洪涛等^[34]对石油污染物在土壤中迁移的数值模拟进行初探, 分析了石油污染物在土壤中迁移的规律, 并建立了非饱和带污染物迁移地下水运动模型; 赵东风等^[35]通过土柱淋滤实验、原油渗透实验和降解实验, 研究石油类污染物在土壤中的迁移渗透规律; 王东海等^[36]依据现场条件设计了室内土柱实验研究了包气带中残油的动态释放, 得出了不同水头、间接进水和不同淋滤液油类浓度对残油释放的影响关系; 束善治等^[37]在英国牛津大学工程系运用离心模型模拟有机污染物在包气带中的迁移, 通过模拟三相流体系的实验得出在包气带的水-气二相体系和水-油-气三相体系中, 实验试箱在几何尺寸和注入的非水相污染物的量被比例化后, 可找到物质在试箱内的迁移与实际中的迁移存在相似比例关系; 张旭等^[38]通过在不同温度下进行的自然降解模拟实验得出了温度影响包气带土壤中石油污染物的生物降解反应速率常数, 影响符合阿伦尼乌斯定律的关系式以及求得了不同温度下石油污染物的半衰期; 邵辉煌等^[39]和章卫华等^[40]运用室内生物降解实验定量说明了重质油的生物可降解性; 齐永强等^[41]经室内微生物降解实验确定了影响石油的微生物降解的重要因素及降解后的残留物的成分; 耿春香等^[42]通过对污染物的室内自然降解模拟实验确定了温度对污染物降解的影响作用。

在研究有机污染物在土壤中的迁移过程中, 研究人员开始主要针对的是对人类伤害较大的有机物的研究, 从不同的方面入手希望找到理想的研究方法。对于石油类污染物的研究, 采取了室内实验、野外实验和现场监测的方法。有的研究单独运用其中的一种方法, 也有几种方法同时进行的^[34]。在不同的研究方向上都取得了许多的成果。

2 实验研究进展

2.1 室内实验研究进展

在室内实验方面, 研究工作者一直都致力于找到一种理想的实验方法, 对污染物在土壤中的迁移规律、特征和机理进行研究, 以便避免在室外实验时带来的自然条件限制和不必要的干扰。这类实验采用的方法主要有两大类: 一种是由单个体组成群组实验的物理模型; 另一种是整体性实验的物理模型。

2.1.1 单个体组成的群组实验的物理模型 在认识石油污染物在土壤中迁移的过程中, 为认识污染物在土壤中所发生的作用和每种作用对污染物迁移的影响, 通常都采用土壤的小样品进行单个体组成的群组实验, 如成组的土柱实验, 或土样质量约 30 g 以内的在试管或培养皿中所进行的实验, 一般每组实验有多个成分的污染源(即以溶液的形态、原状污染物的形态或污染物组分的形态)组成, 每个污染源又至少做 2 个平行样。这样可以通过不同污染物含量间的对比、不同土层的对比、不同污染物成分间的对比等得出污染物迁移的规律和特征。通常土柱实验针对的是污染物在土壤中的迁移规律, 而试管或培养皿中实验的目的般只针对污染物在土壤中的某一种作用, 如吸附、解吸或降解等。这类实验方法国内的研究采用的较多。

对于未受污染的土壤, 单个体组成的群组实验通常采用的办法是野外取土壤样品, 经风干、研碎和筛分之后备用。从中再取不等的量作为一个小样品作为单体进行实验。对于只针对污染物在土壤中的某一种作用所进行的实验时, 一般方法是采取一些措施滤掉其他可能存在的影响污染物迁移的作用, 使实验只在受一种作用影响的条件下进行。如测定污染物的吸附作用时, 取定量未污染的小样品, 在其中加入一定质量浓度的含油水溶液后再调至含水层的 pH 值, 之后在一定温度下置于振荡器上振荡一段时间, 再静置至上清液和土壤都稳定后, 取一定量上清液进行萃取, 即可测定出水溶液中的石油质量浓度, 从而可计算出固相吸附量, 以此也可确定土壤对石油污染物迁移的阻滞效应^[31~33]。也有取土壤样品时, 既有未污染的土壤也有已受污染的土壤, 以进行吸附作用的对比^[28]。在测定污染物解吸作用时, 取定量的已被污染的小样品, 装柱时需注意避免土壤颗粒的流失和淋洗液对土柱的直接冲刷, 之后用蒸馏水润湿土柱一段时间, 以保证样品中水溶性有机物在颗粒表面和土壤孔隙中达到分配

平衡，再模拟淋溶过程直到淋出液的浓度趋于一平衡浓度，再用淋出液作淋洗液进行淋洗，形成一循环体系，直到浓度再次达到平衡，就能测定出体系中有机物的含量。研究土壤对石油污染物的降解时，有针对多环的芳香族化合物进行的厌氧降解，也有专为测定土壤中微生物对石油污染物的降解作用实验^[22~24]。测定微生物作用的实验，首先要对土壤中的P和N组分进行分析（即总P、可溶性P、总N、NO₃⁻-N和NH₄⁺-N），因为N和P是微生物活性的重要制约因素，部分的N和P元素可作为微生物的营养源。因微生物对不同石油组分的降解程度不同，以不同的石油组分作为污染源放入定量的土样中，在恒温箱中以最适宜的条件培养，并定期进行翻动充氧，之后再定期对污染组分进行监测，就可得出微生物对污染物的降解速率和可降解量^[38~41]。

对已被污染的土壤，利用有机溶剂提取土壤中的污染物，对提取物进行分析即反映有机污染状况^[41]，或将已污染土样中加入适当比例的水经振荡后离心分离，提取上清液分析油类浓度^[43]；或将土样保存在不同的恒温状态下，进行自然降解模拟实验，以获取温度对污染物降解的影响^[37]。也有实验通过光谱特征直接测定污染样品的污染程度和不同有机物的相异的污染特征^[44]。

在建立模拟石油污染物在土壤中迁移的数学模型时，小样品的实验又经常被用来确定模型中所需的参数，如污染物的吸附分配系数和降解系数等^[35]。

2.1.2 整体性实验的物理模型 一般整体性实验是把野外取回的土样根据不同的情况进行处理后按原地层顺序回填入已设计好的实验装置，如玻璃管柱或实验槽。根据不同的实验装置和过程来完成不同的实验目的。

整体性实验一般分为两种，一种是直接在有污染的地区取土样，经特殊方式避免土壤中的物质损失，在室内装入实验装置，再用定水头水淋滤，分析淋洗液中油类物质含量^[36]。另一种是在未污染地区取土样，回室内装入实验装置，放入污染源后淋滤水或直接淋滤用污染物配制的溶液，又或在溶液中搅拌，最后再测土壤中污染物的含量^[26,31]。也有将野外取得的土壤回填入实验槽中，这种实验在规模上更接近实际污染物在野外的迁移及在土壤中发生的作用^[39]。在研究石油有机物的降解时，也有采用大型的室内实验装置，装入室外采集的土壤样品（已污染和未污染）和培养的用于降解的菌种，通过实验得到不同菌种的降解率，并确定降解能力最

强的优势菌^[45]。还有利用自行设计的生物反应器进行某种烃污染土壤的生物修复研究。可得到在不同的控制条件下降解率、微生物量、各种酶等的动力变化^[46]。

目前为止，整体性实验中较好的是能够较完整地模拟实际情况的离心物理模型，在包气带非水相污染物迁移离心模型研究中的相似比例关系的确定，通过模拟三相流体系的实验可以得出在包气带的水-气二相体系和水-油-气三相体系中，实验试箱在几何尺寸和注入的非水相污染物的量被比例化后，物质的迁移存在的相似比例关系，即在某一水平下，模型的距离、速度、时间和密度等都与原型有相似比例关系^[37]。

2.2 野外实验研究进展

在野外进行的实验，通常选择一个与污染区土壤背景相同的无污染的野外典型土壤区块作为实验区，施入适量的石油污染物，经淋滤后再进行取样检测，或浇注原油后经1年以上的自然溶化和降雨淋滤，再在其垂直剖面上取样进行分析，结合排污时间的长短和排污量，以认识污染物的迁移规律。野外实验通常也被用来确定污染物迁移数学模型中的参数如非饱和带的渗透系数和基质势等^[35]。野外现场实验避免了室内实验带来的一些不真实的情况，但耗资的同时也受到自然条件的限制。通常野外实验多用于已污染区域的现场修复。

2.3 现场监测研究进展

在现场监测时，可选择贮油池附近或池底剖面进行取样分析，可测定土样中石油烃的含量及其纵向迁移规律^[36~42]。也可选择距污染源（即油井、水井或贮油池）不同距离的地点进行取样，再结合污染时间的长短和污染物的排量，以认识污染物在横向迁移的规律和递减状况。

对于野外现场监测一般都选用在油田内部石油污染区进行实时监测，以找出污染物向地下迁移的规律。通过现场监测获得的数据一般准确性较高，但因取样必须在现场进行所以耗时耗力，还受到自然条件的限制。

3 目前实验研究存在问题

从国内外对石油污染物在土壤中迁移所进行的实验研究的现状来看，主要存在以下几方面问题：①室内土柱实验因尺度太小而缺乏代表性；②室内实验能够反映污染物在土壤内部迁移机理的物理模型较少，而一般皆为反映迁移规律所建的物理模型；

③室内实验对污染物在土壤中的单一作用研究的较多, 而对不同影响因素的相互作用研究的较少; ④室内实验过程过分理想化, 考虑随机因素的情况还不多见; ⑤野外实验和现场监测耗时耗力, 而且受自然条件限制; ⑥已有实验对污染物在土壤中的动态过程研究不够深入; ⑦在国内整体性实验物理模型还较少。

4 实验研究的发展趋势

近阶段, 石油污染物在土壤中的迁移转化实验的研究趋势主要表现为: ①建立以研究污染物迁移转化机理为基础的实验的物理模型; ②室内实验的研究方法还有待于进一步地提高; ③通过对理想条件下实验条件的掌握, 逐渐建立起与实际相接近的考虑随机因素影响的实验的物理模型; ④更多地开展与实际接近的整体性实验, 以避免人为对那些由单个体组成的群组实验造成的干扰引起的误差; ⑤注重污染物迁移的动态过程; ⑥建立更简便易行, 适用范围广的实验范式。

参考文献

- 1 孙清, 陆秀君, 梁成华. 土壤的石油污染研究进展. 沈阳农业大学学报, 2002, 33 (5): 390~393
- 2 任磊, 黄廷林. 土壤的石油污染. 农业环境保护, 2000, 19 (6): 360~363
- 3 丁克强, 骆永明. 多环芳烃污染土壤的生物修复. 土壤, 2001, 33 (4): 169~178
- 4 刘世亮, 骆永明, 曹志洪, 丁克强, 将先军. 多环芳烃污染土壤的微生物与植物联合修复研究进展. 土壤, 2002, 34 (5): 257~265
- 5 丁克强, 骆永明. 生物修复石油污染土壤. 土壤, 2001, 33 (4): 179~184
- 6 刘世亮, 骆永明, 丁克强, 曹志洪. 土壤中有机污染物的植物修复研究进展. 土壤, 2003, 35 (3): 187~192
- 7 Xu SH, Du EH, Zhang JB. Numerical simulation of preferential flow of contaminants in soil. Pedosphere, 2001, 11 (2): 131~136
- 8 刘凌, 崔广柏. 土地生物处理过程中多环芳烃降解模型及应用. 土壤学报, 2001, 38 (4): 558~568
- 9 黄国强, 李鑫刚, 徐世民. 土壤气相抽提作用机制探讨和基本数学模型建立. 土壤学报, 2004, 41 (3): 394~400
- 10 Verstraete WR. Modeling of the breakdown and the mobilization of hydrocarbons in unsaturated soil layers. Proceedings, 1976, 99~112
- 11 Karichoff SW. Organic pollutant sorption in aquatic systems. J. Hydraul. Eng. 1984, 110: 707~735
- 12 Wu S. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. Environ. Sci. Technol., 1986, 20 (7): 717~725
- 13 Weber WJ. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. Environ. Sci. Technol., 1992, 26 (10): 1955~1962
- 14 Bauer JE, Capone DG. Effects of co-occurring aromatic hydrocarbons on the degradation of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment slurries. Appl. Environ. Microbiol., 1988, 54: 1649~1655
- 15 Cooke AB. Centrifuge modeling of flow and contaminant transport through partially saturated soils. Kingston: Dept. of Civil Engineering, Queen's University, 1991
- 16 Larsen T. Sorption of hydrophobic hydrocarbons on three aquifer material in a flow through system. Chemosphere, 1992, 24: 439~451
- 17 Grathwohl P. Desorption of trichlorethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale, Environ. Sci. Technol., 1993, 27 (12): 2360~2366
- 18 Grathwohl P. Impact of heterogeneous aquifer materials on sorption capacities and sorption dynamics of organic contaminants. International Conference on Groundwater Quality, 1995
- 19 Coates JD, Anderson RT, Lovely DR. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons under sulfate-reducing conditions. Appl. Environ. Microbiol., 1996, 62: 1099~1101
- 20 Coates JD, Anderson RT, Woodward JC, Phillips EJP, Lovely DR. Anaerobic hydrocarbon degradation in petroleum-contaminated harbor sediments under sulfate-reducing and artificially imposed iron-reducing conditions. Environ. Sci. Technol., 1996, 30 (3): 2784~2789
- 21 Grosser RJ, Friedrich M, Ward DM, Inskeep WP. Effect of model sorptive phases on phenanthrene biodegradation: Different enrichment conditions influence bioavailability and selection of phenanthrene-degrading isolates. Appl. Environ. Microbiol., 2000, 66: 2695~2702
- 22 Yuan SY, Wei SH, Chang BV. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a mixed culture. Chemosphere, 2000, 41: 1463~1468
- 23 Chang BV, Chang JS, Yuan SY. Anaerobic degradation of phenanthrene in river sediment under nitrate-reducing

- conditions. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2001, 67: 898 ~ 905
- 24 Chang BV, Shiung LC, Yuan SY. Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon in soil. Chemosphere, 2002, 48: 717 ~ 724
- 25 袁维富. 磁性粉末净化含油污水. 环境化学, 1991, (4): 13 ~ 17
- 26 何耀武, 区自清, 孙铁珩. 多环芳烃类化合物在土壤上的吸附. 应用生态学报, 1995, 6 (4): 423 ~ 427
- 27 赵文谦, 晁晓波, 黄勤生. 泥沙吸附石油的数学模型与试验研究. 水利学报, 1997, (12): 50 ~ 57
- 28 李崇明, 赵文谦, 罗麟. 泥沙吸附石油的实验研究. 四川联合大学学报(工程科学版), 1997, 1 (4): 34 ~ 40
- 29 李晓华, 许嘉琳, 王华东, 张铁垣. 污染土壤环境中石油组分迁移特征研究. 中国环境科学, 1998, 18 (增刊): 54 ~ 58
- 30 郑西来, 钱会, 席临平, 杨喜成. 地下水系统中石油污染物的吸附转移研究. 勘察科学技术, 1998, (1): 26 ~ 29
- 31 郑西来, 荆静, 席临萍. 包气带中原油的迁移和降解研究. 水文地质工程地质, 1998, (1): 35 ~ 37
- 32 郑西来, 刘孝义. 土壤中油-水驱机理研究. 环境科学学报, 1999, 19 (2): 218 ~ 221
- 33 郑西来, 刘孝义, 席临萍. 多孔介质吸附石油有机物迁移的阻滞效应研究. 长春科技大学学报, 1999, 29 (1): 52 ~ 54
- 34 王洪涛, 罗剑, 李雨松, 牛冬杰, 李立清, 李光富. 石油污染物在土壤中运移数值模拟初探. 环境科学学报, 2000, 20 (6): 755 ~ 760
- 35 王洪涛, 罗剑, 李光富. 含油污水外排对土壤和潜水层污染的模拟分析. 清华大学学报(自然科学版), 2000, 40 (11): 109 ~ 113
- 36 王东海, 李广贺, 刘翔, 贾道昌. 包气带中残油动态释放实验研究. 环境科学学报, 2000, 20 (2): 145 ~ 150
- 37 束善治, Soga K. 包气带非水相污染物迁移离心模型研究中的相似比例关系. 长春科技大学学报, 2000, 30 (4): 371 ~ 375
- 38 张旭, 李广贺, 黄巍. 包气带土层中石油污染物生物降解的温度效应. 环境科学, 2001, 22 (4): 108 ~ 110
- 39 邵辉煌, 李广贺, 章伟华, 张旭. 包气带土层中重质油的生物可降解性. 清华大学学报(自然科学版), 2002, 42 (5): 708 ~ 710
- 40 章卫华, 李广贺, 邵辉煌, 张旭, 卢晓霞. 包气带土层中石油污染物的微生物降解研究. 环境科学研究, 2002, 15 (2): 60 ~ 62
- 41 齐永强, 王红旗, 刘敬奇. 土壤中石油污染物微生物降解及降解去向. 中国工程科学, 2003, 5 (8): 70 ~ 75
- 42 耿春香, 路帅. 西北地区土壤中石油类污染物的垂直渗透规律. 环境污染与防治, 2003, 25 (1): 61 ~ 62
- 43 赵东风, 赵朝成, 王联社, 李新华. 石油类污染物在土壤中的迁移渗透规律. 石油大学学报(自然科学版), 2000, 24 (3): 64 ~ 66
- 44 张甲坤, 曹军, 陶澍. 土壤水溶性有机物的紫外光谱特征及地域分异. 土壤学报, 2003, 40 (1): 118 ~ 122
- 45 Ding KQ, Luo YM, Sun TH, Li PJ. Bioremediation of soil contaminated with petroleum using forced-aeration composting. Pedosphere, 2002, 12 (2): 145 ~ 150
- 46 丁克强, 骆永明, 刘世亮, 刑维芹, 吴龙华, 宋静, 李振高. 利用改进的生物反应器研究不同通气条件下土壤中菲的降解. 土壤学报, 2004, 41 (5): 246 ~ 251

MIGRATION OF PETROLEUM-SERIES CONTAMINANTS IN THE SOIL

LIU Xiao-yan JI Xue-yan LI Xing-wei DAI Chun-lei CHU Wei-hua

(Geoscience College, Daqing Petroleum Institute, Daqing, Heilongjiang 163318)

Abstract Since the discovery of hazard of petroleum-series of contaminants to human beings, researchers have been studying the problem in different ways so that knowledge about characteristics, regularities and mechanisms of the contamination is obtained, thus providing solid bases for management of contamination and remediation of contaminated soils. Based on the present experimental study designed according to the findings available of migration regularities of and mathematic models established for petroleum-series contaminants in the soil, a review is presented of the history of the experiments, findings achieved, and progresses in typical experiments and experimental researches. In addition, existing problems in and trend of the study are also discussed.

Key words Petroleum contaminants, Migration, Experiment, Soil, Advance