

石油污染物在土壤上的吸附/解吸实验研究进展

刘晓艳, 楚伟华, 李雪峰, 李英丽, 戴春雷, 王平利

(大庆石油学院地球科学学院, 黑龙江大庆 163318)

摘要: 石油类污染物在土壤上的吸附/解吸影响到其污染特性、降解作用及对环境的毒害作用。研究者们从不同角度对石油污染物在土壤上的吸附/解吸特征、规律和机理等进行研究, 为治理污染及修复已被污染的土壤提供了可靠的依据。本文综述了国内外对石油类污染物在土壤上吸附/解吸的实验研究的历史、已取得的成果以及具有代表性的实验, 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; 土壤; 吸附; 实验; 进展

中图分类号: X53

目前人们对石油类污染物对生态环境和人类健康的潜在危害性给予了极大的关注。石油污染主要来源于石油的开采、加工、运输和使用过程^[1]。污染物主要为原油和石油产品等^[2]。原油和石油产品抛洒或泄漏于地面, 一方面通过包气带直接渗入或由降雨淋溶带入当地地下水; 另一方面, 石油的开采和加工产生的大量含油废水, 也会以地表径流方式, 通过对流-弥散等作用过程污染其他水体、土壤及大气环境^[3-4]。由于石油类污染物主要是由烷烃、环烷烃和芳香烃组成的混合物, 这些污染物具有致癌、致畸和致突变的潜在危险^[5], 并且它们大部分为脂溶的疏水性有机物, 具有高的生物富集性, 对各种生物(包括人类在内)的危害极大^[6]。现在世界上许多地区的土壤及沉积物都受到该类污染物的严重污染, 污染物会因土壤对其吸附作用而导致一些处理方法收效甚微, 成为最终无功而返的主要原因。因此, 研究有机污染物在土壤/沉积物上的吸附/解吸特征不仅具有理论价值, 而且可以为预测石油有机污染物在土壤/沉积物中的归宿, 评估污染土壤/沉积物对人类及环境的危险性以及在实际工作中为污染物控制提供科学的依据。

1 实验研究进展

1.1 实验研究宏观进展

自 20 世纪 70 年代以来, 国内外对石油类污染物在土壤上的吸附/解吸进行了大量的研究。Weber 和 Wu 等^[7-8]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; Larsent 等^[9]通过土柱实验测定了 3 种含水介质中的 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 等^[10-12]通过含水介质中多环芳烃族化合物的释放及吸附/解吸动力学研究, 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, 常常需要几年或几十年的时间; Farkas 等^[13]研究了有机污染物在疏水性蒙脱石中的层间吸附, 利用吸附过剩等温线分析计算有机物在疏水性表面的吸附能量, 根据该结果计算吸附自由焓、吸附量及分配系数。Simpson 及 Kookana 等^[14-15]利用核磁共振法确定土壤有机质中 C 的类型, 通过不同处理研究各种类型 C 对吸附的影响, 结果表明, 芳香 C 和链烃 C 对吸附作用都有影响, 这和以前普遍认为的吸附是由芳香 C 所控制的观点相矛盾。Cecch 等^[16]通过实验研究了不同性质土壤对不同结构石炭酸的吸附/解吸作用的影响, 结果显示土壤有机质和自由基金属氧化物与石炭酸的吸附/解吸作用关系密切。

国内在这方面的研究虽起步较晚, 主要研究了土壤客观环境、污染物性质以及土壤不同使用方式等对吸附/解吸的影响, 但在近些年也开始对有机质的性质影响等进行了比较详细的研究^[17-26]。何耀武等^[17]通过一个连续投药-取样试验装置, 在没有任何其他有机试剂干扰的情况下, 研究了几种多环芳烃化合物在土壤上的吸附行为, 结果表明, 多环芳烃化合物在土壤上的吸附量与土壤有机质含量之间呈显著相关。李静等^[18]用振荡平衡法研究了原油在土壤中的吸附和解吸行为, 结果表明线性吸附关系可较好地描述原油在土壤中的吸附特征, 土壤有机质含量影响原油的吸附量, 其解吸行为则明显受到溶液 pH 的影响, 表面活性剂的

①基金项目: 黑龙江省自然基金项目 (B0210)、黑龙江省科技计划项目 (GZ05A601) 和黑龙江省教育厅科技基金项目 (10541005) 共同资助。

作者简介: 刘晓艳 (1962—), 女, 山东商河人, 教授、博士生导师, 主要从事有机地球化学研究。E-mail: dqpilxy@126.com, ldyll@126.com

加入有助于原油解吸。在污染物性质影响上,周秉正及秦淑平等^[19-20]利用土壤中的腐殖质和土壤矿物质与有机物质苯酚进行吸附测试,实验显示腐殖质对苯酚具有吸附作用,证明了腐殖质对苯酚的吸附机理属于物理化学吸附,符合 Freundlich 等温吸附方程,而土壤矿物质对苯酚的吸附作用极小。陈迪云等^[21]通过不同的萃取方法得到不同的有机质,然后研究了菲、萘、三氯苯和二甲苯在不同有机质组分中的等温平衡吸附行为,结果表明了土壤中有机质的高度不均匀性,其主要表现在颗粒范围、分子组成与结构上。从这些研究工作中可看出,吸附实验的发展是从简单的吸附现象研究发展到目前的分子级水平。

1.2 吸附实验研究成果

在土壤上石油类污染物的吸附研究过程中,研究人员开始主要针对的是对人类伤害较大的有机物(多环芳烃、多氯联苯以及苯系物等)的研究,希望从不同的方面入手找到理想的研究石油类污染物的方法,一般主要研究了 pH 值、离子强度、土壤粒度及土壤有机质等因素对不同污染物吸附/解吸的影响,并研究了吸附模型,在不同的研究方向上取得了一系列成果。

1.2.1 建立吸附模型 原来有观点认为疏水性有机物在土壤沉积物上的吸附过程应该是一种分配的过程,因此从分配模型的角度出发,平衡分配系数与土壤/沉积物中有机 C 的含量存在线性相关关系。线性吸附的主要依据包括:①吸附等温线在有机物平衡浓度很高甚至接近饱和溶解度时仍为直线^[27];②两种或两种以上不同性质的非离子化有机物共同吸附时,相互之间没有竞争吸附现象^[28];③吸附热很低,接近于有机物的溶解热^[29]。后来,Huang 和 Weber^[30]将土壤/沉积物中吸附有机污染物的组份分成无机矿物表面、无定形的土壤有机质和凝聚态的土壤有机质 3 个部分。其中,无机矿物表面和无定形的土壤有机质对有机污染物的吸附以相分配为主,而有机污染物在凝聚态的土壤有机质上的吸附则表现为非线性的。但最近研究指出,吸附包含了许多物理、化学及物理化学的过程,且受多种因素影响,在少数情况下才表现出线性特征。现在普遍认为在污染物浓度高时才表现为线性,而浓度较低时非线性十分明显。李静等^[18]对土壤中原油的吸附/解吸研究表明可以用线性和 Freundlich 共同拟合描述该过程。梁重山等^[31]对菲所进行的实验结果显示,Freundlich 模型很好地拟合了所有样品的吸附实验数据,实验结果表明浓度低时吸附等温线表现出明显的非线性,而浓度高时线性趋势明显,所以整个吸附等温线可以用双模理论来描述。李改枝等^[32]对苯甲酸的研究表明,吸附过程符合 Langmuir 模型。陈静等^[33]

通过对多环芳烃在砂质土壤中的吸附行为研究,认为多环芳烃的吸附可以用两段式吸附来描述,这也体现了吸附情况和污染物的浓度有关^[33]。

1.2.2 利用核磁共振谱图确定 C 原子类型 现在普遍认为吸附的主要控制因素是有机质结构和污染物性质。由于有机质的复杂性,所以对其结构的具体分析还未见报道。现在一般采用核磁共振谱图来解析有机质中的组成,土壤有机质的 ¹³C 核磁共振谱 (¹³C CPMAS NMR) 按照化学位移 (δ) 的大小将有机质中的 C 划分为 6 种不同类型,并根据谱图各区域峰面积的大小计算出不同类型 C 的相对含量。梁重山等^[31]通过应用 ¹³C CPMAS NMR 对贵州及美国土样的分析结果表明:醚、羟基、氨基酸、酯、醚等 C 是最主要的部分,链烃 C 次之,芳香 C 占第 3 位;两个样品中不同类型 C 的相对百分含量表明土壤和沉积物有机质也存在一些差异,如美国土壤有机质比贵州沉积物有机质含有更多含 O 和 N 的官能团,具有较大的极性;试验结果也表明:土壤/沉积物有机质的性质差异可能会影响有机污染物的吸附/解吸过程。Simpson 等^[14]分别对堆肥有机质、泥煤有机质和土壤有机质进行了 ¹³C CPMAS NMR 光谱测定,分析结果表明:链烃 C、与 O 相连的链烃 C、芳香 C、羧酸 C 是这 3 种有机质的主要组成部分,而土壤有机质的芳化度最高,其次为泥煤和堆肥;经过一系列的化学处理(脱色、水解、脂肪化及临界水萃取)后主要的 C 成分为链烃 C 和芳香 C,而此时堆肥有机质的含量最高。以上试验结果都表明了土壤异质性的存在,这对有机物在土壤中的分配系数影响极大,并且影响污染物的吸附/解吸特征。

1.2.3 确定吸附/解吸的影响因素 有关学者已多次研究非离子型有机污染物吸附作用和土壤有机质含量之间的密切关系。大量的线性吸附等温线、吸附的低热及水溶性的报道,使 Chiou 等早在 1979 年就提出非离子型有机污染物的吸附情况主要决定于化合物在水和有机质之间的分配情况。而一般假设在各种土壤中相同的非离子型化合物的 K_{oc} 值大致是一常数。在许多发展中国家,经常应用来自欧洲和北美洲的不同污染物 K_{oc} 值来评价该化合物的环境危险程度。但在最近几十年,有机质的吸附机制受到了更多的关注,现在研究表明,吸附机制不仅涉及分配系数,土壤有机质可能因土壤不同而不同,如极性、元素组成、芳香性、浓度、成岩程度及似 C 结构。Simpson 等^[14]研究了菲在改性胡敏酸上的吸附,指出吸附系数不仅与吸附剂的芳香性有关还与吸附剂的脂肪性有关,所以仅用吸附剂的芳香性而预测的理论吸附系数不能单独

用于解释有机污染物在土壤环境中的吸附行为^[14]；而 Kookana 等^[15]的研究也证明了上述观点。陈迪云等^[21]采用完全混合一步平衡反应实验方法研究了菲、萘、三氯苯和二甲苯在土壤及其中的胡敏酸、胡敏素等有机质组分中的等温平衡吸附行为，探讨了非线性吸附的机制，结果表明该污染物在水与土壤体系中表现为非线性吸附，其非线性的吸附行为主要受土壤有机质的控制；有机质具有高度不均匀的性质，吸附等温线表现出非线性特征是污染物在不同的有机质相扩散转移以及在相对聚结的胡敏素和“黑炭”的表面吸附的结果。Salloum 等^[34]实验观察到取自谷物落叶残体的单原子芳香性化合物的 K_{oc} 值大于土壤样品值，这表明有机污染物吸附系数是由有机质的芳香性控制的；但现在许多研究都表明，仅用芳香性来解释 K_{oc} 值是不可靠的。Chefetz^[35]报道土壤对芘的吸附不仅受芳香性的影响，也与有机质的脂肪 C 有关；还指出利用吸附剂的宏观特性去预测分配系数不具有客观性。

除了有机质影响吸附作用外，其他一些特性诸如黏土矿物的类型和数量、阳离子交换量、pH 值以及污染物的物理化学性质等也影响着石油污染物在土壤上的吸附/解吸作用。但目前对这些影响因素的研究较少，且由于试验条件不尽相同导致结果存在差异。李改枝等^[32]研究了 pH 1 ~ 8 范围内苯甲酸在土壤中的吸附量随 pH 值的变化，结果表明，苯甲酸在土壤中的吸附随 pH 值的降低、离子强度的增大而减小；Tremblay^[36]对不同有机污染物的吸附试验表明，吸附量随着 pH 值的增加而下降，随离子强度增加而增加。

2 实验过程与方法

在实验方面，研究工作者一直都致力于找到一种理想的实验方法，对污染物在土壤中吸附的规律、特征和机理进行研究，以避免不必要的干扰。这类实验主要分为动态实验和静态实验，由于动态实验主要反映的是污染物迁移的特点^[26]，这里主要介绍静态吸附实验。批量平衡法是实验室最常用的实验方法。

批量平衡法的基本操作如下：土壤样品经去碎石、植物残体后，自然风干、研碎、过筛备用。用有机溶剂配制吸附质的标准溶液，可以用于该实验的有机溶剂一般有石油醚和甲醇。采用合适的分析方法测定标准溶液的溶质浓度，做出标准曲线，现在用得较多的是紫外分光光度计法和液相色谱法。这些方法需要配制土壤基础溶液，其溶液配制方法是：取一定量的土壤样品，以一定的水/土比（一般在 0~20）溶解，加入

适量的 CaCl_2 溶液，以保持溶液中一定的离子强度，可以通过改变离子强度测定离子强度对实验结果的影响；加入适量的叠氮化钠 (NaN_3) 或对溶液进行高压灭菌，以抑制溶液中微生物的降解作用；加入 NaHCO_3 溶液以保持溶液稳定的酸碱度，通过添加适量 NaOH 调节溶液酸碱度，用以测定 pH 对实验结果的影响。实验前取出标准溶液，按比例加入到基础溶液中，密封后放到恒温摇床中振荡 12 h，然后取出，使样品自然沉降或离心沉降，取上清液分析油类含量。由于水中油测试的不稳定性，对于每一个数据点都要做至少两个平行实验，取平均值减少误差。每一个样品要做一个空白实验，来扣除瓶壁效应。实验中水中污染物的浓度一般先用有机溶剂石油醚进行多次萃取，置容量瓶中定容，然后利用紫外分光光度计或液相色谱进行测定；固相吸附量一般用差减法得出，即利用空白中油含量减去吸附后水相油量得到固相中油含量。

3 结语

从国内外对石油类污染物在土壤中吸附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土壤都被研碎，导致吸附表面比正常土壤大，其吸附实验结果比实际值偏高；②对有机质进行研究时，通过各种处理都改变了有机质某些属性，使实验结果偏离真实值；③批量平衡法仅体现了污染物的吸附性能，不能体现迁移情况；④吸附实验对污染物在土壤中的单一吸附作用研究得比较多，而对不同影响因素的相互作用研究得较少；⑤室内实验过程过分理想化，考虑随机因素的情况还不多见；⑥对有机质中 C 类型的分析有少量说明，但对有机 C 结构及与污染物结构之间的相互作用研究则比较少。

石油污染物在土壤中的吸附实验的研究趋势主要表现为：①找到一种可以广泛应用而不受地域限制的实验方法；②建立以研究吸附机理为基础的实验物理模型；③通过合适的分析方法对土壤有机质进行结构分析，然后从化学角度解释吸附机理；④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物理模型；⑤找到一种能准确测定水中油的实验方法。

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] Hu XF, Wu HX, Hu X, Fang SQ, Wu CJ. Impact of urbanization on Shanghai's soil environmental quality. *Pedosphere*, 2004, 14 (2): 151-158
- [4] Romantschuk M, Sarand I, Petänen T, Peltola R, Jonsson-Vihanne M, Koivula T, Yrjälä K, Haahtela K. Means to improve the effect of in situ bioremediation of contaminated soil: An overview of novel approaches. *Environmental Pollution*, 2000, 107: 179-185
- [5] Gogoi BK, Dutta NN, Goswami P, Krishna Mohan TR. A case study of bioremediation of petroleum- hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site. *Advance in Environmental Research*, 2003, 7: 767-782
- [6] Shyi-Tien Chen, Berthouex PM, Asce AM. Use of an anaerobic sludge digestion process to treat pentachlorophenol(PCP-) contaminated soil. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, 123: 1112-1119
- [7] Wu S. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environ Sci. Technol.*, 1986, 20 (7): 717-725
- [8] Weber WJJ, Mcginley PM, Katz LE. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments 1: Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26 (10): 1955-1962
- [9] Larsent. Sorption of hydrophobic hydrocarbons on three aquifer materials in a flow through system. *Chemosphere*, 1992, 24: 439-451
- [10] Grathwohl. Impact of heterogeneous aquifer materials on sorption capacities and sorption dynamics of organic contaminants. *International Conference on Groundwater Quality*, 1995
- [11] Grathwohl. Desorption of trichlorethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale. *Environ. Sci. Technol.*, 1993, 27 (12): 2360-2366
- [12] Morrissey FA, Grismer ME. Kinetics of volatile organic compound sorption/desorption on clay minerals. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1999, 36: 291-312
- [13] Farkas A, Dékány I. Interlamellar adsorption of organic pollutants in hydrophobic montmorillonite. *Colloid Polym Sci.*, 2001, 279: 459-467
- [14] Simpson MJ, Chefetz B, Hatcher PG. Phenanthrene sorption to structurally modified humic acids. *J. Environ. Qual.*, 2002, 32: 1750-1758
- [15] Kookana R, Ahmad R. Role of the chemistry of soil organic carbon in pesticide sorption in soils. *WCSS*, 2002, 17: 14-17
- [16] Cecch AM, Koskinen WC, Cheng HH, Haider K. Sorption-desorption of phenolic acids as affected by soil properties. *Biology and Fertility of Soils*, 2004, 39 (4): 235-242
- [17] 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
- [18] 李静, 张甲耀, 夏盛林, 马瑛. 原油在土壤中吸附和解吸研究. *环境科学与技术*, 1997, 20 (4): 5-8
- [19] 周秉正, 袁泽利, 安定, 周振宇. 土壤腐殖质对苯酚的吸附作用研究. *贵州大学学报 (自然科学版)*, 2003, 20 (2): 187-189
- [20] 秦淑平, 代静玉, 周江敏. 不同利用方式下黄泥土中胡敏酸对花的吸附特性初探. *土壤通报*, 2004, 35 (6): 731-734
- [21] 陈迪云, 黄伟林. 不同土壤有机质组分对憎水有机物的吸附机理研究. *地球化学*, 2003, 32 (4): 368-374
- [22] 毛萌, 任理. 农田尺度降雨入渗-重分布条件下阿特拉津在非饱和土壤中淋溶风险的评价. *土壤学报*, 2005, 42 (2): 177-186
- [23] 罗雪梅, 杨志峰, 何孟常, 刘昌明. 土壤/沉积物中天然有机质对疏水性有机污染物的吸附作用. *土壤*, 2005, 37 (1): 25-40
- [24] 卞永荣, 蒋新, 王代长, 赵振华, 孙磊, 陈亮, 周道斌. 五氯酚在酸性土壤表面的吸附-解吸特征研究. *土壤*, 2004, 36 (2): 181-186
- [25] Zhang HJ, Wu ZJ, Zhou QX. Dicyandiamide sorption-desorption behavior on soils and peat humus. *Pedosphere*, 2004, 14 (3): 395-399
- [26] 刘晓艳, 纪学雁, 李兴伟, 戴春雷, 楚伟华. 石油类污染物在土壤中迁移的实验研究进展. *土壤*, 2005, 37 (5): 482-486
- [27] Karickhoff SW, Brown DS, Scott TA. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.*, 1979, 13: 241-248
- [28] Rutherford DW, Chiou CT, Kile DE. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26: 336-340
- [29] Kile DE, Chiou CT. Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29: 1401-1406
- [30] Huang W, Weber WJJ. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments 4: Intraparticle heterogeneity and phase distribution relationships under non-equilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 881-888
- [31] 梁重山, 党志, 刘从强, 黄伟林. 菲在土壤/沉积物上的吸附解吸过程及滞后现象的研究. *土壤学报*, 2004, 41 (3): 329-335
- [32] 李改枝, 赵慧, 吕三虎. 苯甲酸在土壤中的吸附研究. *内蒙古师范大学学报 (自然科学版 (汉文))*, 2004, 33 (1): 56-59
- [33] 陈静, 王学军, 胡俊栋, 陶澍, 刘文新. 多环芳烃(PAHs)在砂质土壤中的吸附行为. *农业环境科学学报*, 2005, 24 (1): 69-73
- [34] Salloum MJ, Dudas MJ, McGill WB. Sorption of 1-naphthol to soil and geologic samples with varying diagenetic properties. *Chemosphere*, 2001, 44: 779-787
- [35] Chefetz B, Salloum MJ, Deshmukh AP, Hatcher PG. Structural

components of humic acids as determined by chemical modifications and carbon-13 NMR, pyrolysis-, and thermochemolysis-gas chromatography/mass spectrometry. Soil Sci. Soc. Am. J., 2002, 66: 1159–1171

[36] Tremblay L, Kohl SD, Rice JA, Gagné JP. Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. Marine Chemistry, 2004, 25: 158 –171

Advances in Experiment on Adsorption/Desorption of Petroleum Hydrocarbon Contaminants in Soils

LIU Xiao-yan, CHU Wei-hua, LI Xue-feng, LI Ying-li, DAI Chun-lei, WANG Ping-li

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

Abstract: Adsorption/desorption of petroleum hydrocarbon contaminants in soil influences their contamination characteristic, degradation and toxicity to environment, etc.. Researchers are approaching the issue from different angles, such as characteristics, laws and mechanism of the adsorption/desorption so as to provide reliable scientific basis for controlling and remedying petroleum product contaminated soil. Based on the papers available of the studies and experiments on soil adsorption/desorption of petroleum contaminants, a review was presented of the history, obtainments and progresses of the study, with some comments pointed out existing problems and suggested direction of the research.

Key words: Petroleum contaminants, Soil, Adsorption, Experiment, Advance