

土壤-水体系中固/液比对溶解性石油烃吸附的影响

陈虹, 陈硕, 全燮*, 赵雅芝

(大连理工大学环境与生命学院工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116023)

摘要:采用批实验的方法,研究了 2 种土壤在不同的固/液比(solid-to-solution ratio, SSR)条件下对溶解性石油烃(DPH)的吸附-解吸特性.结果表明,DPH 在土壤中的吸附-解吸等温线符合线性方程;解吸表现出明显的滞后现象,滞后因子随 SSR 的升高而增加,随土壤有机碳含量(OC)的升高而减小,对于 OC = 1.54% 的稻田土,当 SSR 从 10.00 g·L⁻¹变化至 75.00 g·L⁻¹,DPH 的解吸滞后因子从 1.43 升高到 2.21;对于 OC = 15.91% 的黑土,当 SSR 从 2.50 g·L⁻¹变化至 5.00 g·L⁻¹,DPH 的解吸滞后因子从 1.18 升高到 1.37.说明吸附的不可逆性随 SSR 的升高而增强,随土壤有机碳含量的升高而减弱.另外,研究发现由吸附等温线计算得到的 K_{oc} 随 SSR 的升高(不可逆性的增强)而减小,在此基础上建立了固定体系中 K_{oc} 与 SSR 的关系模型,用于预测实际环境中 DPH 在土-水界面的迁移.

关键词:溶解性石油烃; 固/液比; 吸附; 解吸; 解吸滞后

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)06-1295-05

Effects of Solid-to-Solution Ratio on Sorption of Dissolved Petroleum Hydrocarbons to Soils

CHEN Hong, CHEN Shuo, QUAN Xie, ZHAO Ya-zhi

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: The influence of solid-to-solution ratio (SSR) on the sorption and desorption of dissolved petroleum hydrocarbons (DPH) to two surface soils (agricultural and black) was evaluated by batch reactor experiments. Previous characterization suggested that the organic carbon content (OC) of black soil was higher. The sorption and desorption isotherms at different SSRs fit well to a linear equation. Desorption hysteresis due to sorption irreversibility was observed and hysteresis index (HI) used to quantify the desorption hysteresis increased from 1.43 to 2.21 with increasing SSR from 10.00 g·L⁻¹ to 75.00 g·L⁻¹ for agricultural soil (OC = 1.54%) and increased from 1.18 to 1.37 with increasing SSR from 2.50 g·L⁻¹ to 5.00 g·L⁻¹ for black soil (OC = 15.91%), indicating that an increase of SSR and decrease of OC of soils caused a simultaneous increase in sorption irreversibility of DPH. The organic-carbon-normalized sorption coefficients (K_{oc}) derived from sorption isotherms, were dependent on SSR. A SSR-effect isotherm equation for a given system, which could be applied in the extrapolation of batch-measured sorption parameters to field conditions, was established.

Key words: dissolved petroleum hydrocarbons; solid-to-solution ratio; sorption; desorption; desorption hysteresis

石油已成为人类最主要的能源之一,东北老工业基地作为我国主要油田地区,大量石油及加工品通过各种途径进入土壤.在辽河油田污染严重的区域,土壤中含油量已达到 10 000 mg·kg⁻¹,远远超过临界值 500 mg·kg⁻¹[1].土壤中的油品在大多数情况下滞留在非饱和带,通过降雨的淋溶作用污染水体,吸附作用对溶解性油在土-水界面的迁移起明显的阻滞作用[2].因此溶解性石油烃(dissolved petroleum hydrocarbons, DPH)在土壤中的吸附-解吸规律是影响其在土壤环境中迁移、归趋的一个重要机制,研究并确立此规律对相关环境质量的建立及有机污染物的治理有重要的意义[3,4].

目前,有机碳标准化分配系数(K_{oc})已广泛应用于预测有机污染物在吸附态和溶解态之间的分配,批实验的方法也被广泛用于研究有机污染物在

土壤中的吸附程度,其前提是固体表面吸附点未达到饱和,即吸附等温线为直线以及吸附平衡特征不依赖于固/液比(solid-to-solution ratio, SSR).然而,由于有机污染物吸附与解吸未必都遵循该前提,且其吸附解吸机理并没有被彻底认识, K_{oc} 用于预测有机污染物的归趋有失偏颇.国内外对于金属离子的固-水分配系数(K_d)与 SSR 的关系研究较多[5~7],但对于有机污染物还不多见.

本文以 0 号柴油为例,在研究土壤对 DPH 的吸附-解吸机理的基础上,重点分析了 SSR 对 K_{oc} 的影响,即比较分析了 DPH 的 K_{oc} 和修正后的 K_{oc}

收稿日期: 2006-08-24; 修订日期: 2006-10-20

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418504)

作者简介: 陈虹(1982~),女,博士研究生,主要研究方向为石油在土-水界面的环境行为.

* 通讯联系人, E-mail: quanxie @ dlut.edu.cn

(K_{soc}) 的非常数性和常数性, 以期为预测环境中 DPH 在土壤和水界面之间的迁移、控制及修复可能产生的污染提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用 2 种土样: ①稻田土: 采自盘锦远离油田区的某稻田土壤的表层(0~10 cm); ②黑土: 采自大连某树林土壤的表层(0~10 cm)。所有样品自然风干, 混匀研磨, 过 60 目筛, 分别测定 pH、有机碳含量(OC)以及粒度分布, 结果列于表 1。

试剂: 正己烷购于天津科密欧公司, AR 级。CaCl₂、NaN₃, AR 级。

表 1 2 种土壤的理化特性

Table 1 Selected physical and chemical properties of soils

土壤	pH ¹⁾	砂土 ²⁾ /%	粉砂 ³⁾ /%	粘土 ⁴⁾ /%	OC /%
稻田土	7.22	0.0	80.7	19.3	1.54
黑土	7.06	7.8	88.8	3.4	15.91

1) pH 采用土:水为 1:2.5 的方法得到; 2) 砂土: > 50 μm; 3) 粉砂: 2~50 μm; 4) 粘土: < 2 μm

1.2 实验方法

1.2.1 DPH 的配制

参考 Tolls 等^[8]测定烷烃类物质溶解度的实验装置, 首先加入超纯水(电阻率 ≥ 18 MΩ·cm), 再滴加一薄层的 0 号柴油铺于水相上, 在磁力搅拌下溶解, 调节磁力搅拌的速度使漩涡的深度小于 2 cm, 以阻止小液滴的形成。

48 h 后溶解达到平衡, 通过带有聚四氟乙烯衬底的取样口用密封的玻璃注射器取样。

1.2.2 等温吸附实验

吸附平衡实验在室温(20℃ ± 1℃)下, 采用批实验的方法完成。批反应器采用 40 mL 的聚四氟乙烯衬底的旋帽玻璃离心管。用去离子化的蒸馏水配制含有 0.01 mol/L CaCl₂ 和 200 mg·L⁻¹ NaN₃ 作为背景溶液。将饱和油溶液用背景溶液稀释至 15%~100%(体积分数)作为吸附质。稻田土和黑土作为吸附剂。

称取一定量的土样于离心管中, 加入已知浓度的油溶液使离心管顶部空间 < 1 mL, 用旋帽加以密封, 外面包一层铝箔, 放入垂直振荡器(HS-3, 宁波新芝)中以 10 r/min 振荡 1 d 达到平衡, 混合溶液以 2 500 r/min 转速离心 30 min, 上清液以正己烷萃取后, 用紫外分光光度计(V-550, JASCO, 日本)在 225 nm 处测定其浓度。

1.2.3 等温解吸实验

解吸实验采用滗去上清液-加入等量背景溶液(稀释因子为 75% 左右, 具体用重量法测定)的方法, 在室温(20℃ ± 1℃)下于垂直振荡器中以 10 r/min 的转速振荡 2 d 后达到平衡, 以 2 500 r/min 转速离心 30 min, 上清液以正己烷萃取后, 用紫外分光光度仪在 225 nm 处测定其浓度。

1.2.4 质量平衡控制实验

在只加 DPH, 不加吸附剂的条件下, 石油烃的回收率为 97.3% ± 2.6%, 说明由于石油烃的挥发、降解以及器壁的吸附可以忽略。吸附态的石油烃可以通过质量平衡计算得到。

称量吸附前和解吸后土的质量, 干土的质量没有明显的变化, 说明解吸前滗去上清液未引起吸附剂的减少。

2 结果与讨论

2.1 吸附-解吸等温线

土壤对有机污染物的吸附(解吸)是一个动态平衡过程, 在固定的温度下, 当吸附(解吸)达到平衡时, 颗粒物表面上的吸附量 S 与溶液中溶质平衡浓度 c_e 之间的关系, 可用吸附(解吸)等温线来表示。吸附(解吸)等温线常用以下公式来描述。

线性等温式:

$$S = K_d c_e \quad (1)$$

Freundlich 等温式:

$$\lg S = \lg K_f + N \lg c_e \quad (2)$$

2 种不同 OC 的土壤在不同 SSR 下对 DPH 的吸附-解吸等温线如图 1、2。分别用 Freundlich 和线性等温式对吸附-解吸等温线进行拟合, 拟合结果分别见表 2、3。从表 2、3 可以看出: 吸附和解吸的 Freundlich 等温式中的 N 值分别为 0.991~1.104、0.940~1.144, 说明 DPH 在土壤中的吸附、解吸接近线性过程, 其吸附、解吸程度可以用吸附系数 K_d^s 与 K_d^d 来描述。 K_d^s 和 K_d^d 通过吸附、解吸等温线的斜率计算得到, 结果见表 2、3。

从图 1、2 可以看出: 土壤对 DPH 的吸附-解吸等温线存在滞后角, 即土壤对 DPH 的解吸存在滞后现象。文献[9~18]表明, 有机污染物在土壤中由于热力学的不可逆性引起的解吸滞后现象真实存在。因此, 可以推测 DPH 在土壤中的吸附为热力学不可逆过程。不可逆的程度即表观吸附-解吸滞后的定量通过滞后因子(HI)^[18]来体现。

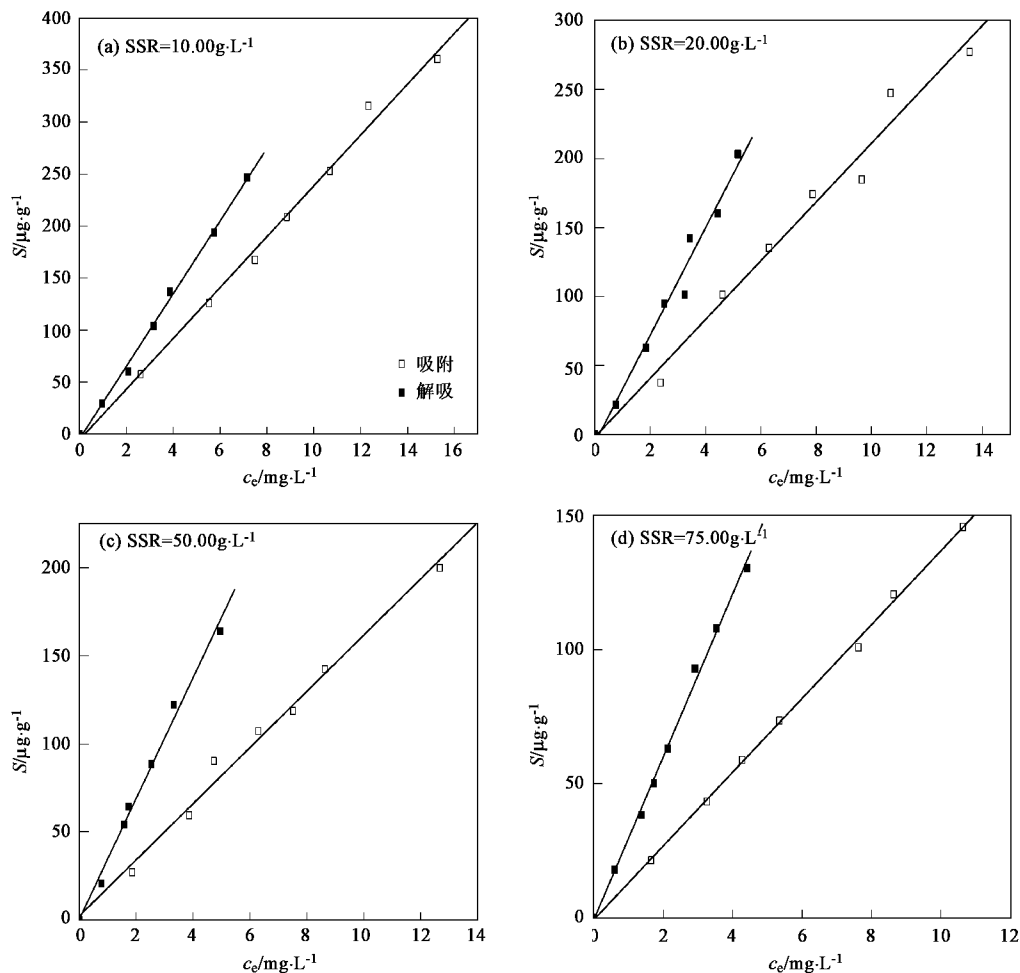


图 1 不同 SSR 下 DPH 在稻田土上的吸附-解吸等温线

Fig.1 Sorption and desorption isotherms of DPH on agricultural surface soil at different SSR

表 2 2 种土壤对 DPH 的吸附参数

Table 2 Sorption coefficients of DPH on soils

土壤	SSR /g·L ⁻¹	Freundlich			Linear		
		N	lg K _f ^{S1)}	r ²	K _d ^{S2)} /mL·g ⁻¹	K _{OC} ³⁾ /mL·g ⁻¹	r ²
稻田土	10.00	1.087	1.294	0.996	24.44	1 587	0.994
	20.00	1.096	1.224	0.978	21.29	1 382	0.983
	50.00	1.042	1.179	0.984	15.96	1 036	0.991
	75.00	1.025	1.113	0.999	13.74	892.2	0.999
黑土	2.50	1.104	2.211	0.998	213.7	1 343	0.995
	5.00	0.991	2.278	0.995	187.2	1 177	0.995

1) K_f^S 是由 Freundlich 方程得到的吸附系数 $[(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^N]$; 2) K_d^S 是由线性方程得到的吸附系数; 3) K_{OC} 是有机碳标准化分配系数, $K_{OC} = K_d^S/OC$

表 3 2 种土壤对 DPH 的解吸参数

Table 3 Desorption coefficients of DPH on soils

土壤	SSR /g·L ⁻¹	Freundlich			Linear		HI
		N	lg K _f ^{D1)}	r ²	K _d ^{D2)} /mL·g ⁻¹	r ²	
稻田土	10.00	1.089	1.466	0.996	34.93	0.996	1.43
	20.00	1.144	1.483	0.988	38.93	0.980	1.83
	50.00	1.120	1.487	0.982	34.31	0.991	2.15
	75.00	1.013	1.471	0.997	30.33	0.997	2.21
黑土	2.50	0.940	2.456	0.999	252.8	0.998	1.18
	5.00	1.061	2.376	0.989	257.3	0.983	1.37

1) K_f^D 是由 Freundlich 方程得到的解吸系数 $[(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^N]$; 2) K_d^D 是由线性方程得到的解吸系数

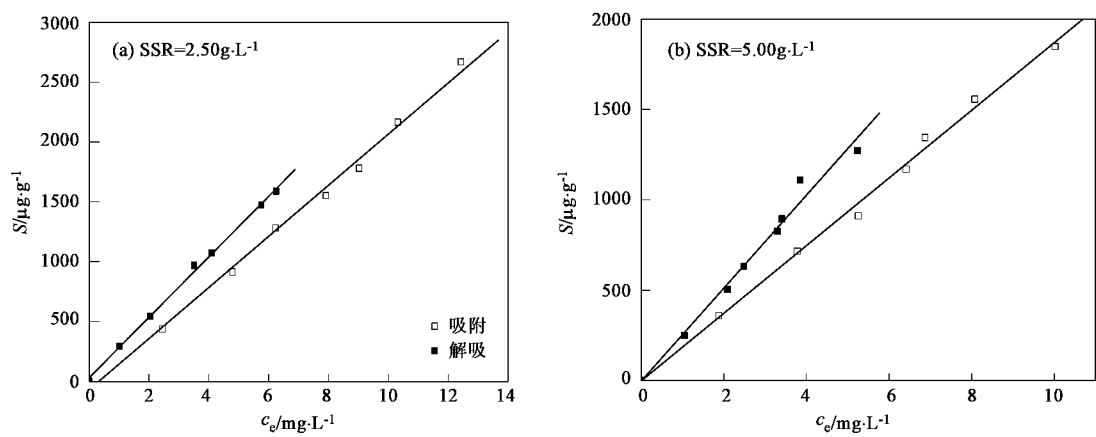


图2 不同 SSR 下 DPH 在黑土上的吸附-解吸等温线

Fig.2 Sorption and desorption isotherms of DPH on black soil at different SSR

$$HI = \left. \frac{S^D}{S^S} \right|_{T, c_e} = \left. \frac{K_d^D}{K_d^S} \right|_{T, c_e} \quad (3)$$

其中, S^S 、 S^D 为在某固定温度(T)和固定溶液中的吸附质平衡浓度(c_e)下吸附、解吸后颗粒物表面的吸附量. 由于吸附为线性吸附, $HI = \frac{K_d^D}{K_d^S}$. 计算结果见表 3. 从表 3 可以看出: 对于稻田土, HI 为 1.43 ~ 2.21; 对于黑土, HI 为 1.18 ~ 1.37. HI 均大于 1, 说明 DPH 在土壤中的吸附的不可逆性, 且不可逆程度与土壤类型及 SSR 有关.

2.2 SSR 对 K_{oc} 的影响

K_{oc} 作为一个重要的环境参数, 广泛地用于预测有机污染物在土壤中的迁移及生物可利用性. Lu 等^[12]表明: 由于吸附的不可逆性, 由批实验得到的 K_{oc} 应用于预测模型可能会产生误导的结果. Pan 等^[6,7]表明: 金属离子由于吸附的不可逆性, 其 K_d 与过程有关, 不是 1 个热力学常数.

从表 2、3 可以看出, DPH 在土壤中的 K_{oc} 与 HI 依赖于 SSR. 对于稻田土, 当 SSR 从 10.00 g·L⁻¹ 上升至 75.00 g·L⁻¹ 时, K_{oc} 从 1 587 mL·g⁻¹ 减少至 892.2 mL·g⁻¹, HI 从 1.43 上升至 2.21; 对于黑土, 当 SSR 从 2.50 g·L⁻¹ 上升至 5.00 g·L⁻¹ 时, K_{oc} 从 1 343 mL·g⁻¹ 减少至 1 177 mL·g⁻¹, HI 从 1.18 上升至 1.37.

有研究^[18,20,21]认为可将土壤有机质分为溶解相(dissolution or partition domain)和孔隙填充相(hole-filling domain)2 个部分. 其中有机污染物在溶解相上的吸附是一个分配过程, 是可逆过程, 不会发生滞后现象; 而有机污染物在孔隙填充相中的吸附由于吸

附后孔隙的变形, 使得吸附和解吸的路径不同, 部分孔隙填充相中的吸附态有机污染物不能解吸, 即出现解吸的滞后现象. 因此, DPH 在土壤中的吸附除分配过程以外还存在与孔隙的吸附过程, 由于孔隙吸附的不可逆性, 表现出明显的解吸滞后现象. 且随着 SSR 的升高, HI 逐渐增大, 即吸附的不可逆性逐渐增强, 越来越偏离理想的可逆过程, 使得 K_{oc} 逐渐降低, 即 K_{oc} 受过程的控制, 不是一个热力学常数, 无法用于描述 DPH 在土壤上吸附的平衡特征. 此外, 从表 3 可以看出: 对于有机碳含量较高的黑土, 滞后因子更接近于 1, 解吸滞后较不明显, 吸附的可逆程度也较高, 这与 Chen 等^[19]的结论相符.

2.3 K_{oc} 的修正及环境意义

由于 DPH 在土壤中吸附的不可逆性, K_{oc} 变化较大, 尤其对于有机碳含量较低的吸附剂, 从表 2 可以看出: 对于稻田土, K_{oc} 随着 SSR 的变化其最大值与最小值相差将近 1 倍, 无法用于描述 DPH 在土壤-水体系中的平衡特征. 参照文献[6]建立稻田土对 DPH 吸附体系中 K_{oc} 与 SSR 之间的关系模型(如图 3): $\lg K_{oc} = \lg K_{soc} - n \times \lg SSR$, 其中 K_{soc} 为经验性有机碳标准化分配系数, n 为 SSR 效应指数, 拟合结果为: $\lg K_{soc} = 3.501$, $n = 0.289$, $R^2 = 0.988$.

从表 4 可以看出稻田土与 DPH 体系中 K_{oc} 的非常数性与 K_{soc} 的常数性, 相对标准偏差(RSD, %)从 25.9% 降至 2.9%, 属于测定误差的范围. 由于 SSR 是影响 DPH 的 K_{oc} 的一个重要参数, 而真实环境中的 SSR 一般比批实验中的高^[5], 因此从实验室批实验得到的 K_{oc} 应用于真实环境时, 应关注其 SSR 的变化.

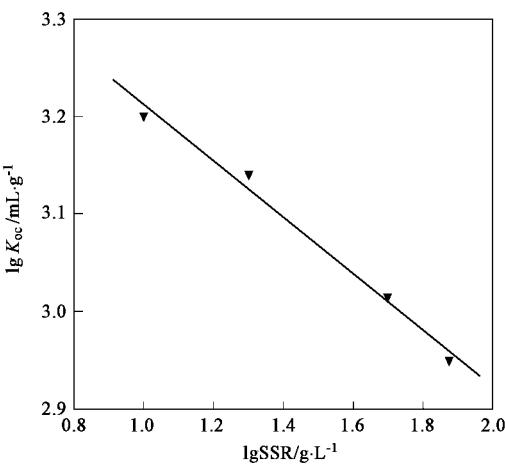


图3 lg SSR 与 lgK_{OC}的相关性

Fig.3 Correlation between lg SSR and lgK_{OC}

表4 K_{OC}非常数性与 K_{SOC}常数性的比较

Table 4 Inconstancy of K_{OC} and constancy of K_{SOC}

K _{OC}	SD	RSD/%	K _{SOC}	SD	RSD/%
1 224	317.4	25.9	3 173	93.2	2.9

3 结论

- (1) 吸附、解吸平衡时间分别为 1 d 和2 d时,土壤对 DPH 的吸附-解吸等温线均符合线性吸附等温式.
- (2) DPH 在土壤中的解吸存在明显的滞后现象,土壤对 DPH 的吸附为热力学不可逆过程.且随 SSR 的增加,HI 逐渐增大,吸附的不可逆性增强,DPH 的 K_{OC}逐渐减小.
- (3) 土壤对 DPH 吸附的可逆程度随着土壤 OC 的增加而增强,即 HI 随土壤 OC 的增加而更接近于 1.
- (4) 固定体系中 DPH 的 K_{OC}依赖于 SSR,lgK_{OC}与 lg SSR 呈线性关系,修正后的 K_{OC}表现为常数性.

参考文献:

[1] 何良菊,魏德洲,张维庆.土壤微生物处理石油污染的研究[J].环境科学进展,1999,7(3):110~115.

[2] 郑西来,李永乐,林国庆,等.土壤对可溶性油的吸附作用及其影响因素分析[J].地球科学-中国地质大学学报,2003,28(5):563~567.

[3] Luthy R G, Aiken G R, Brusseu M L, *et al.* Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbent[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(12):3341~3347.

[4] Weber W J, Leboeuf E J, Young T M, *et al.* Contaminant interactions with geosorbent organic matter: insights drawn from polymer sciences[J]. Wat Res, 2001, 35(4):853~868.

[5] Cheng T, Barnett M O, Roden E E, *et al.* Effects of solid-to-solution ratio on uranium(VI) adsorption and its implications[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(10):3243~3247.

[6] Pan G, Liss P S. Metastable-equilibrium adsorption theory. I. theoretical[J]. Colloid Interface Sci, 1998, 201:71~76.

[7] Pan G, Liss P S. Metastable-equilibrium adsorption theory. II. experimental [J]. Colloid Interface Sci, 1998, 201:77~85.

[8] Tolls J, Dijk J V, Verbruggen E M, *et al.* Aqueous solubility-molecular size relationships: A mechanistic case study using C₁₀- to C₁₉-alkanes[J]. J Phys Chem A, 2002, 106:2760~2765.

[9] Everett D H, Whitton W I. A general approach to hysteresis[J]. Trans Faraday Soc, 1952, 48:749~757.

[10] Everett D H, Smith F W. A general approach to hysteresis. Part 2. Development of the domain theory[J]. Trans Faraday Soc, 1954, 50:187~197.

[11] Everett D H. A general approach to hysteresis. Part 3. A formal treatment of the independent domain model of hysteresis[J]. Trans Faraday Soc, 1954, 50:1077~1096.

[12] Lu Y, Pignatello J J. Demonstration of the “conditioning effect” in soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(21):4553~4561.

[13] Lu Y, Pignatello J J. History-dependent sorption in humic acids and a lignite in the context of a polymer model for natural organic matter [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(22):5853~5862.

[14] Xia G, Pignatello J J. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(1):84~94.

[15] Weber W J Jr, Kim S H, Johnson M D. Distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 15. High-concentration co-contaminant effects on phenanthrene sorption and desorption[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(16):3625~3634.

[16] Huang W L, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(9):2562~2569.

[17] Gunasekara A, Xing B. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: Importance of aromatic and aliphatic components [J]. J Environ Qual, 2003, 32:240~246.

[18] Sander M, Pingnatello J J. An isotope exchange technique to assess mechanisms of sorption hysteresis applied to naphthalene in kerogenous organic matter[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(19):7476~7484.

[19] Chen B, Xing B. Sorption and conformational characteristics of reconstituted plant cuticular waxes on montmorillonite[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(21):8315~8323.

[20] Pignatello J J, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(1):1~11.

[21] Xing B, Pignatello J J, Gigliotti B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents [J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(8):2432~2440.