

溢油事故中水质石油类检测技术研究进展

蔡丹枫¹ 陈义龙² 徐春明¹ 许德刚²

(1. 中国石油大学(北京); 2. 中国石油安全环保技术研究院)

摘 要 水体溢油事故会造成严重的环境污染,快速、准确、完整的水质石油类检测技术成为科学处置突发性水体溢油事故的关键。文章从石油类检测前处理技术和定量检测技术两个方面,系统地论述了国内外水质石油类检测技术研究进展,并进行分析与展望,为溢油事故中水质石油类检测技术的进一步探索研究提供参考。

关键词 水体溢油; 石油类; 前处理技术; 定量检测

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1005-3158(2013)04-0048-04

0 引 言

近年来,随着经济的快速发展和能源需求的增加,石油类污染物迅速增加,水体溢油事故时有发生。如何快速、有效地处理突发性水污染事故已成为亟需解决的问题。随着环保形势的不断发展,应急监测技术、方法体系的不断完善,制定快速、准确和完整的水质石油类检测方法已非常迫切。

水体溢油事故中石油类检测数据是国家控制水体污染、评价水质状况的重要依据,GB 3838—2002《地表水环境质量标准》^[1]、GB 3097—1997《海水水质标准》^[2]、GB 8978—1996《污水综合排放标准》^[3]等标准都规定了石油类的浓度限值。但是,相关国标方法中水质石油类分析仍存在适用性、代表性不足,前处理步骤耗时过长,水质分析方法不统一等缺点,导致数据间缺乏可比性,无法满足环境事故应急检测的快速定量检测要求^[4]。因此,本文主要介绍各种水体(海洋、河流、湖泊等)溢油事故中石油类水样前处理技术研究进展,对比分析国内外石油类含量定量检测方法,并对我国现阶段水质石油类检测技术进行分析与展望,为水体溢油石油类检测技术的进一步探索研究提供参考。

1 样品前处理技术

水体溢油事故中,石油类水样的前处理是整个分析过程中最薄弱的环节,直接影响整体分析时间及结果的准确度。国内外现有的水质石油类前处理技术主要包括传统的液-液萃取技术和新发展起来的如固相萃取、微波辅助萃取、超临界流体萃取及膜萃取

技术等。

1.1 传统液-液萃取及其改进技术

我国水质石油类分析方法为 HJ 637—2012《水质石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》,其中规定液-液萃取为前处理方法,因其简单易行、操作步骤清晰等优点,普遍用于水质石油类测定。

基本方法:将样品全部转移至 2 000 mL 分液漏斗中,量取 25 mL 四氯化碳洗涤样品瓶后,全部转移至分液漏斗中,振荡 3 min,并经常开启活塞放气,静止分层后,将下层有机相转移至已加入 3 g 无水硫酸钠的具塞磨口锥形瓶中,摇动数次(如果无水硫酸钠全部结晶成块,需要补加无水硫酸钠,静置);将上层水相全部转移至 2 000 mL 量筒中,测量样品体积并记录;向萃取液中加入 3 g 硅酸镁,置于旋转振荡器上,以 180~200 r/min 的速度连续振荡 20 min,静置沉淀后,上清液经玻璃砂芯漏斗过滤至具塞磨口锥形瓶中,用于测定石油类^[5]。

该方法虽应用广泛,但仍存在不足,因此国内外许多文献中介绍了其改进技术。

◆ **萃取剂四氯化碳的提纯** 样品较多时,应将多瓶四氯化碳混和后做纯化处理。用处理后的四氯化碳建立平台,在测油仪上检测,如果没有锐峰出现为合格。

◆ **萃取剂四氯化碳的替代** 日本 Horiba 公司研制的六氟四氯丁烷(S-316)现已在石油类测定中应用,谢争等^[6]采用 S-316 作为测定水中石油类的萃取剂,实验结果表明:其萃取率与四氯化碳基本相同,可作为红外法测定水中石油类的提取剂,并具有毒性小,萃取率高等特点^[7]。另外,美国 Grabner 公司已将四

氯乙烯作为萃取剂用于其生产的测油仪。黄文青等^[8]文献中表明,四氯乙烯萃取率没有明显下降,改进方法代替传统方法基本可行。

1.2 液-液自动萃取

随着科技的发展,自动化的萃取仪逐渐取代传统的手工萃取,自动萃取技术减少样品萃取时间,降低待测物质损失,提高了检测结果的准确性和可比性,同时避免分析人员直接接触有毒溶剂。

根据仪器结构及其原理的不同,目前常见的液-液自动萃取仪器有搅拌式萃取仪、吹气式萃取仪、震荡萃取仪及射流萃取仪等。每种萃取仪都具有各自的优缺点:搅拌式萃取仪主要用于乳化程度较高的水样,因其具有机械破乳的作用,可用于生活污水的萃取;吹气式萃取仪可能导致大量四氯化碳挥发,因此萃取时间应少于 2 min,保证结果的准确性;震荡式萃取仪萃取效率较高,但其价格昂贵,适用于样品量较多的含油水样测定;射流萃取仪适用于地下水,或较洁净的含油水样,主要原因是其萃取瓶不易清洗,成本过高^[9]。

1.3 固相萃取

固相萃取(Solid Phase Extraction,简称 SPE)是一种近年来发展起来的用途广泛的样品预处理技术,它建立在传统的液-液萃取基础之上,结合物质相互作用的相似相溶机理以及 HPLC、GC 中的固定相基本知识逐渐发展起来,是美国环保局(USEPA)作为环境分析的标准预处理方法。

固相萃取技术主要用于水样石油类含量较大,成分较为复杂的水体溢油事故。国外运用固相萃取对水中石油类进行前处理的技术较为成熟,Romero 等^[10]运用聚四氟乙烯(PTFE)作固定相,结合红外分光光度检测的方法测量水中石油类含量,结果表明,检出限为 0.034 mg/L,且所需样品量仅为 10 mL,萃取率高于 EPA 标准方法。另外 Y. Daghbouche 等^[11]在文献中介绍了采用 500 mg EnvirElut 吸附剂 SPE-IR 技术检测 100 mL 水样中石油类含量,萃取率达 88%,与液-液萃取结果基本相同。

1.4 膜分离萃取

膜分离萃取技术是一种新型、环保、价格低廉的石油类预处理技术,一般不用或少用溶剂。其利用非孔膜进行分离富集的方法对油、水进行分离,结合红外分光光度法、气相色谱法等检测方法即可检测水中石油类含量。

膜分离萃取技术的优点是富集倍数高,溶剂用量

少,易于在线操作,可以弥补常规液-液萃取过程中异辛烷、苯系物等组分萃取率低的不足,提高结果准确性。Yang 和 Cui 等^[12-13]文献中,分别展示了 $ZrO_2/\alpha-Al_2O_3$ 和 NaA 分子筛两种微滤(MF)膜,在处理含油水样过程中的良好表现。当 NaA1 和 NaA2 的孔径分别为 1.2 μm 和 0.4 μm ,膜压为 50 kPa 时,萃取率可达 99%。

1.5 微波辅助萃取

微波辅助萃取技术(Microwave-assistant Extraction)是将微波和传统溶剂萃取法相结合的新型萃取技术。将样品置于低微波耗散材料(通常是聚四氟乙烯、聚乙烯、石英、硼砂玻璃等)制成的容器中,利用微波能加热样品,提高萃取速率。微波辅助萃取适用于各类样品中的金属有机化合物、多环芳烃类化合物、多氯联苯类化合物、三嗪类化合物、酚类化合物等的前处理。

与其它萃取方法对比,微波辅助萃取优势在于溶剂的用量小,萃取效率高,分析时间短。Y. Daghbouche 等^[11]文献中表明,微波辅助萃取能够同时定性、定量地给出水中不同油品的样品信息,当辐射功率 520 W,辐射时间 1 min 时,石油类萃取率达 99%。

1.6 超临界流体萃取

超临界流体萃取(Supercritical Fluid Extraction)就是利用超临界流体作萃取剂,通过改变压力和温度,选择性地提取各种类型化合物的“绿色”萃取技术。其优点是可以在室温下将高沸点、低挥发度、易热解的物质提取出来,并将萃取和分离合二为一,降低能耗,节约成本。

Ramsey^[14]等利用 CO_2 超临界萃取水中石油类,结合红外法进行分析定量,结果显示,500 mL 水样的完整分析时间仅为 15 min,加标回收率为 86%~98.8%,相对标准偏差 2.5%~7.0%。但是超临界流体萃取技术设备造价较高,清洗较为困难,并未广泛用于水体溢油环境应急监测工作。

1.7 小结

固相萃取、微波辅助萃取、超临界萃取及膜萃取技术等因具有溶剂用量少,萃取效率高,分析时间短、易于在线操作等优点,逐渐取代了传统的液-液手动萃取,其中固相萃取技术和膜萃取技术相对较为成熟,在实验过程中不会损失低沸点成分,且价格较为低廉,人工操作简便,技术发展潜力较大。

2 石油类污染检测技术国内外研究进展

由于石油类的特性,且各类含油水样中的石油类

成分不同,长期以来相关分析方法的选择一直存在争议。国标分析方法也有不同,如 2002 年《海水浴场环境监测技术规程》中分析方法为紫外分光光度法;2007 年《海洋监测规范海水分析》中分析方法为重量法、紫外分光光度法、荧光分光光度法;2008 年《近海海域环境监测规范》中分析方法为紫外分光光度法和

荧光分光光度法;2012 年《水质 石油类和动植物油的测定 红外分光光度法》中取消了非分散红外光度法,规定红外分光光度法为标准方法。方法不统一,致使石油类分析数据缺乏可比性。

表 1 中列出了六种常见的石油类污染物定量检测技术,并对其方法原理和适宜性进行分析对比。

表 1 石油类污染检测技术分析

方 法	测定范围/(mg/L)	方法原理	适宜性分析	技术缺陷
重量法	>5	以盐酸酸化水样,用有机萃取剂(石油醚或正己烷)萃取样品中的油类,萃取剂通过氧化铝柱(或佛罗里硅藻土)除去动植物油类,将萃取剂蒸发掉,称重后计算石油类含量。	常用的传统分析方法,不受油品限制,不需要标准油样品即可直接测量,适合工业废水测定。	损失了沸点低于提取剂的石油组分,操作繁琐,灵敏度低,不适用于环境水质和大批量样品的测定。
紫外分光光度法	0.05~50	以正己烷萃取,利用石油及其产品中芳香族化合物和含共轭双键化合物在 215~260 nm 紫外区的特征吸收测定石油类含量。	操作简单,精密度好,灵敏度高。	各种物质的紫外吸收强度差异较大,国内外已基本淘汰此方法。
荧光分光光度法	>0.002	以石油醚萃取,以 310 nm 为芳烃激发波长,测定 360 nm 发射波长的荧光强度进行分析,根据有机物吸收紫外光后发射出的荧光强度定量。产生荧光的物质主要为芳香族化合物和含共轭双键化合物。	最灵敏的测油方法,比吸光法灵敏度高 100~1 000 倍。由于海洋检测关注的是难降解的芳烃类石油,故主要应用于我国海水监测。	不能测定石油中其它烃类,测量数据代表性、可比性较差。测定结果受水中油品组成影响较大。
红外分光光度法	>0.01	利用石油中的主要成分甲基(—CH ₃)、亚甲基(—CH ₂)、芳香烃(Ar—H)等分别在 3.413、3.378、3.300 μm 处存在伸缩振动,同时或顺序检测在上述三处波长处的红外吸收,从而测得油中甲基、亚甲基、芳烃的含量。	方法普遍适用,测定时的谱图可作定性定量分析;石油组分代表性较强,较全面检测油类物质的总含量;统一标准油的配置,使数据有了可比性;该方法不受油品种的影响,能比较准确地反应水体中石油类污染程度。	萃取剂为四氯化碳,易挥发且有毒,对实验人员造成伤害。
非分散红外光度法	>0.02	利用油类物质的甲基、亚甲基在近红外区(3.4 μm)的特征吸收,作为测定水样中的含油量的基础,利用 3.4 μm 左右的单一波长进行测定。	为美国环境保护署对土壤和水体中油的测量的标准方法。适用于芳香烃含量不高的样品,仪器结构简单,测量具有较好的重现性。	没有考虑芳烃官能团的伸缩振动,不能检测苯系物,且样品预处理工作较复杂。
气相色谱法	>0.1	用二氯甲烷萃取,经色谱柱分离后,用带 FID 检测器的气相色谱仪检测。以正构烷烃 C ₁₀ ~C ₂₈ 混合物作为标准样品,对相同色谱条件下样品中 C ₁₀ ~C ₂₈ 之间的所出的色谱峰进行积分,定量计算。	灵敏度高,主要适用于含油水样中沸点较高(170~430℃)、碳数在 C ₁₀ ~C ₂₈ 的石油烃类。国际标准化方法 ISO 9377-2 规定气相色谱法为其标准测油方法。	实际标准样品难以获取,操作相对复杂。

由表 1 可看出,重量法操作繁琐,灵敏度较低,不宜在应急检测中使用。非分散红外光度法仅能检测石油类中的直链烷烃或环烷烃,不能检测含有苯系物较多的石油类物质,测量结果因油品不同差异性较大,因此逐渐被淘汰。而气相色谱法虽然在国外的日趋成熟,但由于仪器操作较为复杂,且标准油难获取,检测周期较长,尚不适用于我国石油类应急检测。而红外分光光度法因其操作简单,测定周期短,可以定性定量地检测水中石油类含量,可与多种水样萃取技术联用,在水体溢油环境应急监测中的发展潜力较大。

3 结束语

本文介绍了液-液萃取技术、液-液自动萃取技术、固相萃取技术、微波辅助萃取技术、超临界流体萃取技术及膜萃取技术等六种水质石油类前处理技术,并对比了重量法、紫外法、荧光法、红外法、非分散红外法和气象色谱法等六种水质石油类检测方法。几种前处理技术和定量检测技术各有优缺点,将先进的样品前处理技术与定量检测技术相结合,如将固相萃取技术或膜萃取技术与自动化仪器联用并结合红外分光光度法对水质石油类含量进行检测,可以满足溢油事故环境应急监测中快速、准确的水质石油类检测要求,符合未来环境应急监测技术发展趋势,发展空间较大。

参考文献

- [1] GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S].
- [2] GB 3097—1997 海水水质标准[S].
- [3] GB 8978—1996 污水综合排放标准[S].
- [4] 关杰.现阶段石油类水质分析方法的选择和前处理技术

- 环节的改进[J].城市建设理论研究,2011(8):131-134.
- [5] HJ 637—2012 水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法[S].
 - [6] 谢争,徐非,赵春.S2316 提取剂测定水中石油类[J].环境监测管理与技术,2002,14(5):24-25.
 - [7] 黄钟霆,彭锐,于磊.红外分光光度法测定水体中石油类及萃取剂的选择[J].光谱实验室,2010,2(27):655-657.
 - [8] 黄文青,俞沪明,边铭.四氯乙烯替代四氯化碳作为油类萃取剂的研究[J].上海环境科学,2003,22(1):49-52.
 - [9] 张会强,张秦铭,马文鹏,等.测定水中石油类液液萃取仪的比较和选择[J].广东化工,2011,38(10):153-154.
 - [10] Romero M T, Ferrer N. Determination of Oil and Grease by Solid Phase Extraction and Infrared Spectroscopy [J]. Analytica Chimica Acta,1999(395):77-84.
 - [11] Daghbouche Y, Garrigues S, Morales-Rubio A, et al. Evaluation of Extraction Alternatives for Fourier Transform Infrared [J]. Analytica Chimica Acta, 1997 (345):161-171.
 - [12] Yang Chao, Zhang Guosheng, Xu Nanping, et al. Preparation and Application in Oil-water Separation of $ZrO_2/\alpha-Al_2O_3$ MF membrane [J]. Journal of Membrane Science,1998,142:235-243.
 - [13] Cui Jiaoying, Zhang Xiongf, Liu Haiou, et al. Preparation and Application of Zeolite/Ceramic Microfiltration Membranes for Treatment of Oil Contaminated Water [J]. Journal of Membrane Science, 2008(325):420-426.
 - [14] Ramsey E D., Sun Q B, Zhang Z Q, et al. Sustainable Oil-in-Water Analysis Using a Supercritical Fluid Carbon Dioxide Extraction System Directly Interfaced with Infrared Spectroscopy [J]. Journal of Environmental Sciences,2010,22(9):1462-1468.

(收稿日期 2013-05-03)

(编辑 张爽)

石油降解菌 海上油污生物修复技术迈入国际领先地位

近日,由海军医学研究所与复旦大学合作,历时 3 年研制成功的“石油降解菌”通过专家鉴定,经多地海上试验,可对海上油污成功实施降解。

他们从生物修复的角度入手,经过多次试验攻关,从被石油污染的海水中成功培养分离出 25 种石油降解菌株,从中筛选出 4 种高效石油降解菌株和高产生物表面活性剂菌株,构建成高效的混合降解菌群。然后,采用具备膨化、悬浮、可降解等特性的小黄米、复合壳聚糖和海藻酸钙为载体,与混合降解菌群相结合,制成油污生物强化处理修复菌剂,对石油烃的降解率可达 90%以上,远远超出海水自身降解速度和效果。在实验室取得成功的基础上,经过多次在各地海域进行油污降解试验,在含柴油 200 mL/m²、原油比为 95:5 油污的海水中,投放油污生物强化处理修复菌剂,15 个小时内,油污降解率达到了 93%以上。据该项目负责人、海军医学研究所某研究室主任沈先荣研究员介绍,这种生物强化处理修复系统(菌剂)可以把海洋油污直接降解成二氧化碳和水,对环境没有任何污染,系统本身在处理完油污后,能够在几天内自动降解,不用回收,更不会造成二次污染。

据了解,石油降解菌的研制成功,使我国在治理海洋油污领域迈入国际领先地位,对生物修复治理海洋油污有着很好的应用前景,对于海上各类油污的修复治理具有重要的意义。

(摘编自 中国生态修复网 2013-07-02)