

石油-黏土团聚体的特性及在溢油污染控制中的应用

夏文香¹, 王凯玫¹, 武书晓¹, 董亦奇¹,
侯佳颖¹, 王明丽²

(1.青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266520; 2.山东省青岛生态环境监测中心, 山东 青岛 266033)

摘要:频繁发生的海上溢油事故对生态环境构成严重威胁。海洋中广泛存在的黏土颗粒物具有较大的比表面积和较强的吸附性能, 它们可以与溢油发生相互作用生成石油-黏土团聚体。本文回顾了石油-黏土团聚体的研究历程, 分析了其形成条件及影响因素, 探讨了环境特性对石油-黏土团聚体生成的影响, 总结了其在溢油污染岸滩和海洋溢油修复中的应用。在此基础上, 介绍了利用黏土颗粒物修复溢油污染的最新进展。本文有助于认识溢油进入海洋后与黏土颗粒物的相互作用机制, 可为利用黏土颗粒物强化溢油污染修复提供一定的参考。

关键词:溢油污染; 黏土颗粒物; 团聚体; 相互作用

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2025)01-0152-09

Characteristics of oil-clay aggregates and their application in pollution control of spilled oil

XIA Wenxiang¹, WANG Kaimei¹, WU Shuxiao¹, DONG Yiqi¹,
HOU Jiaying¹, WANG Mingli²

(1.Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China; 2.Shandong Provincial Qingdao Eco-Environment Monitoring Center, Qingdao 266033, China)

Abstract: Frequently occurred offshore oil spill accidents pose a serious threat to the ecological environment. The widely distributed clay particles in the ocean have large specific surface area and high adsorption performance, and they can interact with spilled oil to generate Oil-clay aggregates. In this paper, we reviews the research history of oil-clay aggregates, analyzes their formation conditions and influencing factors, discusses the influence of environmental characteristics on the formation of oil-clay aggregates, and summarizes its application in the remediation of oil-spilled beaches and marine oil spills. On this basis, the latest progress of oil spill remediation by clay particles is introduced. This paper is helpful to understand the interaction mechanism between spilled oil and clay particles after entering the sea, and can provide some reference for the use of clay particles to enhance oil spill pollution remediation.

Key words: spilled oil pollution; clay particles; aggregate; interaction

随着全球对石油及其精炼产品的需求显著增加, 由于油轮碰撞、船舶触礁、海上钻井平台

泄漏等造成的海上溢油事故时有发生。国际油轮船东污染组织对世界范围内的重大溢油事故

收稿日期: 2023-10-13, 修订日期: 2023-12-18

基金项目: 山东省自然科学基金面上项目(ZR2020ME256); 福建省海洋生态保护与修复重点实验室开放基金(EPR2020009)

作者简介: 夏文香(1969—), 女, 山西临汾人, 主要研究方向为污染环境修复技术, E-mail: xia-wx@qut.edu.cn

通信作者: 王明丽(1981—), 女, 山东寿光人, 高级工程师, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: wangml2996@163.com

进行了统计,结果显示,1970—2022年单次泄漏大于700 t的事故高达470起、溢油总量约589万吨^[1]。我国的海洋溢油事故也时有发生,在1974—2018年共发生50吨及以上事故117次,造成油品损失18万吨^[2]。2021年在黄海海域由于杂货船“义海”轮与油船“交响乐”轮碰撞而发生的特别重大船舶污染事故,导致9400 t船载货油泄漏入海,造成严重的海域污染^[3]。石油进入海洋后会在相当一段时间内存留,并对海洋生态造成不利的影 响,因此,研究如何减轻石油污染对海洋环境的威胁具有重要的现实意义。

海洋溢油常用的处理方法有物理法、化学法和生物法。采用吸附、机械清除等物理法清除溢油速率虽然快但是花费比较高;采用施加药剂的化学法处理溢油可能会带来二次污染;利用微生物来降解海洋溢油安全性较好,但是生物降解速率较慢。为了贯彻低碳环保理念,亟须寻求绿色、能耗低的海洋溢油处理技术。

黏土颗粒物在海洋中的存在具有广泛性,它们主要源自河流泥沙携带、暴雨径流和大气灰尘。常见的黏土颗粒物有高岭石、蒙脱石、伊利石和坡缕石等,其主要成分是硅铝酸盐。黏土颗粒物表面含有丰富的Si—OH、Al—OH等基团,比表面积较大,具有独特的层状结构及较强的离子交换和吸附性能^[4]。在波浪和海流的作用下,黏土颗粒物会与溢油发生相互作用形成“石油-黏土团聚体”(oil-clay aggregates, OCAs)。研究表明,溢油与颗粒物的相互作用有助于溢油分散成油滴,避免溢油大面积聚集;溢油黏附到颗粒物上形成OCAs是一种重要的溢油自清洁过程,同时也有助于海岸线的自然清洁^[5]。

20世纪40年代,人们开始关注海洋中黏土颗粒物与石油的相互作用。在近几十年的研究中,描述石油-颗粒物团聚体的术语多次变更,不同术语涉及的溢油形态与颗粒物类型也不尽一致,为石油-颗粒物团聚体环境行为的研究及其应用带来了一定的困难。本文首先对石油-颗粒物团聚体常用的术语进行了归纳、分析和整理,然后以黏土颗粒物为重点,分析了OCAs的形成条件及其影响因素,阐述了其在治理溢油污染方面的应用及存在的问题;在此基础上,依据最新

的研究成果提出了利用黏土颗粒物治理海洋溢油污染的发展方向,以期 为海洋溢油新技术的开发提供一定的参考。

1 OCAs的研究历程及术语解析

1941年,有学者首次对油滴和矿物颗粒的相互吸引作用进行了实验研究^[6],20世纪70年代又有学者发现矿物颗粒可以使水包油乳液变得更加稳定,但是此时并未将石油和颗粒物形成的团聚体作为一个整体考虑。Lee等^[7]在1998年首次使用“石油-矿物颗粒物团聚体”(oil-mineral aggregates, OMA)这一术语,并发现OMA的形成并不单纯依靠油滴和矿物颗粒物间的吸附作用。几年后,因为逐渐观察到油滴和非矿物颗粒之间的聚集,一些研究人员^[8]开始使用“油-悬浮颗粒物团聚体”(oil-suspended particulate matter aggregates, OSAs)这一术语,其中悬浮颗粒物指的是能够悬浮的、比黏土颗粒尺寸范围更广的颗粒物,包含生物分泌物及动植物碎屑等。

近几年,Zhao等^[9]使用了“油-颗粒物团聚体”(oil-particulate matter aggregates, OPAs)这一术语,他们认为颗粒悬浮与否不是取决于颗粒物的固有属性,而是取决于其流动状态,OPAs既可以悬浮于水也可以沉降到底,还可能被较大的洋流向上携带。Boglaenko等^[10]将OPAs分为“油-胶体颗粒聚集体”(oil-colloidal particle aggregates, OcPA)和“油-粒状颗粒聚集体”(oil-granular particles aggregates, OgPA),前者是由分散的乳化油滴和悬浮的胶体颗粒在水中碰撞形成,后者由较大的颗粒物直接作用在浮油上形成。OcPA和OgPA最主要的区别在于颗粒物及聚集体的大小不同,前者通常小于50 μm,需要用显微镜进行观察;而后者的尺寸一般为几厘米。石油-颗粒物团聚体研究过程中涉及的主要术语及其比较见表1。

本文讨论的OCAs指的是海洋中泄漏的石油和黏土矿物颗粒形成的团聚体。石油是由多种组分构成的复杂混合物,主要含有烃类和非烃组分,前者包括烷烃、环烷烃和芳香烃等,后者包含含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物、胶

表1 描述石油-颗粒物团聚体的主要术语及比较

Tab.1 Main terms for describing petroleum-particulate aggregates and their comparison

中文名称	英文名称	发生相互作用的主体
油-矿物颗粒物团聚体	oil-mineral aggregates, OMA	石油、矿物细颗粒
油-悬浮颗粒物团聚体	oil-suspended particulate matter aggregates, OSAs	石油、悬浮的矿物及非矿物颗粒
油-颗粒物团聚体	oil-particulate matter aggregates, OPAs	石油、矿物细颗粒及非矿物颗粒
油-胶体颗粒聚集体	oil-colloidal particle aggregates, OcPA	分散的乳化油滴、悬浮的胶体颗粒
油-粒状颗粒聚集体	oil-granular particles aggregates, OgPA	较大颗粒物直接作用在浮油上形成

质和沥青质等^[11]。泄漏进入海洋中的石油会经历一系列的风化过程,使石油的组成和性质发生变化。黏土颗粒物粒径通常在 $2\ \mu\text{m}$ 以下,由硅氧四面体和铝氧八面体按不同比例通过共价键连接构成晶层。例如,高岭土的1:1型晶层是由一个硅氧四面体片与一个铝氧八面体晶片构成;蒙脱土的2:1型晶层是由两个硅氧四面体晶片与一个铝氧八面体晶片构成。由于组成和结构存在差异,不同的黏土颗粒物与石油形成的OCAs的环境特性也有所不同。

2 溢油后 OCAs 的形成条件及其影响因素

2.1 OCAs 的形貌特性

溢油在海洋水动力作用下被打散形成小油滴,小油滴中极性组分与悬浮颗粒物相互作用形成OCAs。OCAs通常呈油滴状、固体状和薄片状^[12],其中,油滴状最为常见,显微镜下可以观察到油滴表面附着了很多矿物颗粒物;当有较多的矿物颗粒物黏附到油膜表面时会导致油膜脱落,

形成固体状OCAs,其主要是细长结构,也有弯曲或者分叉的结构;薄片状的OCAs主要呈薄膜状,宽度可以达到数毫米,通常在浮力的作用下悬浮或漂浮在海洋环境中,容易被强剪切作用破坏。

随着时间的推移,OCAs的尺寸会发生变化,如刘丽^[13]研究了高岭土和溢油之间的相互作用,观察到系统中30 s内OCAs即可形成。其形态为单油滴外黏附高岭土,油滴直径大多在 $20\ \mu\text{m}$ 左右。2 h后,可观察到两个或多个油滴团聚在一起,油滴外表面被高岭土包裹,油滴间也填充着高岭土,多油滴型OCAs的当量直径可达 $40\ \mu\text{m}$ 以上。

2.2 OCAs 形成的条件

OCAs的形成包括4个必要条件^[14]:(1)水体中要有含极性烃类组分的低黏度油;(2)存在一定浓度的黏土颗粒物;(3)具有一定离子强度的水;(4)具有一定强度的混合能量。

OCAs中结合的油主要以油滴状态存在,油滴大小约为微米级(通常 $< 50\ \mu\text{m}$)。油滴的生成

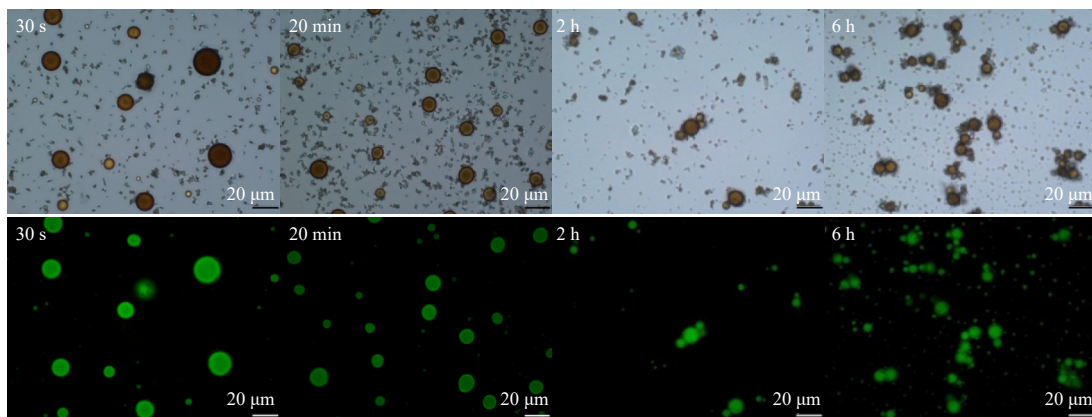


图1 油滴和高岭土相互作用形成的OCAs随时间的变化(上:明场;下:荧光)^[13]

Fig. 1 Variation diagram of OCAs formed by the interaction between oil droplets and kaolin with time (above:bright field; bottom:fluorescent field)

是在两种作用力下实现的:一种是流动水体对溢油产生的外部干扰力,如惯性力或黏性力;另一种是油的内部恢复力,如维持油滴形状的界面张力。油滴生成的主要影响因素是混合能、油黏度和油与海水之间的界面张力^[15]。

高岭土、蒙脱石、伊利石及绿泥石等是海洋环境中常见的黏土矿物,由于其层间结构、疏水性和表面电荷等方面都存在差异,其与溢油形成 OCAs 的机制也不相同。研究表明,OCAs 的形成涉及以下一些关键机制:一种理论为,油/水界面力和三相接触角决定了油和颗粒物的相互作用,而固体颗粒物是“天然物理分散剂”,即自由能变化理论^[16];另一种理论为,OCAs 的形成是由于石油中的极性化合物和带负电荷的颗粒物表面发生了相互作用,其中阳离子作为中间体起到了电桥的作用,即静电理论^[17]。此外,Zhao 等^[18]提出了颗粒物附着机制,认为颗粒物在流体动力学作用下会由于有足够的惯性力而穿透到油滴中,而颗粒物和油滴的相对速度决定了穿透深度。

有诸多因素会影响 OCAs 形成,其中盐度是影响 OCAs 形成的重要条件之一。盐度是通过影响油滴的表面性质和颗粒物的絮凝作用,从而影响 OCAs 的形成。Bassin 等^[19]研究发现,在海水中油和悬浮颗粒物可以自然凝聚,然而在蒸馏水中却出现油、固两相分离的现象,形成的 OCAs 几乎为零。

一定强度的混合能量有助于使溢油分散成油滴,同时还能促进颗粒物和油滴的悬浮。悬浮颗粒物和油滴中的极性化合物发生相互作用的概率增加,碰撞和黏附后即可生成 OCAs。较大的混合能量可以增加 OCAs 对油的捕获量。在近岸海域和浅水处,形成的 OCAs 呈负浮力或中性浮力,而溢油最终将以 OCAs 的形式沉淀。盐度、油的类型和浓度、沉积物类型和颗粒物浓度等参数都会影响该过程。

3 OCAs 形成的影响因素

3.1 颗粒物特性

3.1.1 黏土颗粒物类型

凝聚作用在 OCAs 形成过程中起决定性作用,而此过程受到很多因素的影响,海洋环境中

主要的影响因素有三大类:颗粒物的特性(颗粒物类型、粒径、投加量)、石油的性质(化学组成、风化与否)和环境特性(盐度、温度、混合能量、混合时间)。

早期的研究认为,当海洋中黏土颗粒的粒径小于 $2\ \mu\text{m}$ 时,OCAs 的凝聚过程几乎不受颗粒物成分的影响。后来 Anderson 等^[20]研究发现,黏土颗粒的类型会影响形成的 OCAs 的结构。例如,石英质黏土会形成液滴型 OCAs,皂土易形成薄片型 OCAs。在用不同比例的蒙脱土和高岭土进行的实验中,形成的 OCAs 大多为薄片型。

Omotoso 等^[21]研究发现,亲水的石英质黏土和高岭土更容易与低黏性的油相互作用。还有研究表明,钙离子的存在对沥青质液滴与黏土颗粒的吸附有关键作用,吸附过程高度依赖于黏土的类型,蒙脱土比高岭土更容易吸附在沥青质含量高的油滴上。此外,OCAs 的形成与矿物颗粒的离子交换能力也相关,不同类型的悬浮颗粒物,由于物理和化学性质的差异(如疏水性、可用的夹层空间、表面性质和阳离子交换能力等),都会对 OCAs 的形成产生影响^[22]。

3.1.2 颗粒物含量

OCAs 的形成速率也会随着颗粒物含量的增加而增加。当黏土颗粒物的含量大于 $10\ \text{mg/L}$ 时就会开始生成 OCAs,从而产生显著的油沉积;当其含量大于 $100\ \text{mg/L}$ 时就会产生大范围的油沉积^[23]。Khelifa 等^[24]研究发现,油中的极性化学组分与形成 OCAs 所需颗粒物含量间是负相关关系,这也说明 OCAs 的生成是油中极性组分与颗粒物发生了相互作用。

3.1.3 颗粒物粒径

实验表明,凝聚在油滴周围的颗粒物可以阻碍分散的油滴再次合并,黏土颗粒的粒径越小,团聚体的形成量越大。当悬浮颗粒物粒径 $>10\ \mu\text{m}$ 时,不易与石油形成 OCAs;当粒径为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 时,OCAs 的形成量较少;当粒径 $<2\ \mu\text{m}$ 时,会有大量的 OCAs 形成^[25]。这是因为粒径较小的悬浮颗粒物表面积相对较大,与油滴的接触面积大、相互作用更为充分,同时在水体中的停留时间更长,可利用性更高,团聚体的形成量会更大。但也有研究表明,粒径太小的悬浮颗粒物

(0.07 ~ 0.14 μm)的疏水基团会在水中相互结合成为疏水键连接在一起,形成的 OCAs 不稳定。

3.2 石油的特性

石油中各种成分所占比例的多少可能导致颗粒物和石油以不同的方式相互作用,进而会影响 OCAs 的形成。沥青质和树脂是原油中的两亲组分,原油的极性随着沥青质和树脂浓度的增加而增加。当使用极性粒子时,OCAs 形成中的化学成分的影响更显著。当使用高沥青质含量的油时,形成的 OCAs 数量显著增加^[26]。

油的黏度会显著影响 OCAs 的生成,因为它决定了油的分散性^[27]。高黏度的油很难分散,只能形成大液滴;而低黏度的油通常有利于形成 OCAs。当温度升高时石油的黏度会降低,从而促使 OCAs 大量生成。

溢油事故后进入海洋的石油会经历一系列的风化过程^[28]: (1)溢油中的轻质组分通过蒸发作用挥发到大气中; (2)溢油中的低分子烃类组分在波浪扰动下发生溶解; (3)溢油与海水混合形成油水乳化物; (4)溢油中的一些组分在光照下与氧气发生光化学反应形成新的含氧物质; (5)溢油在海洋微生物作用下发生降解,而矿物颗粒物对海洋溢油生物降解有促进作用。风化对 OCAs 的形成具有两种不同的影响:一方面风化使沥青质和极性化合物含量增加,石油与矿物颗粒的相互作用增强,从而导致 OCAs 生成量增多;另一方面溢油黏度过大则不利于油滴与颗粒物碰撞结合,导致 OCAs 的生成量随风化程度的增加而减少。Gustitus 等^[29]对此进行了专门研究,结果显示,OCAs 的生成量会随着石油的风化而显著降低,这表明第二种作用带来的影响明显强于第一种。此外,还有学者比较了轻质和重质原油风化后对 OCAs 的影响,结果显示,轻质原油经过强烈风化后仍有很大部分可以形成 OCAs,而重质原油仅经过 1 ~ 2 d 的风化作用,形成 OCAs 的数量急剧下降^[30]。

3.3 海洋环境特性

3.3.1 盐度

研究发现,OCAs 的形成存在最小盐度值,如果低于这个盐度值,OCAs 就不能形成^[31]。此外,还存在临界絮凝盐度值,该值取决于油和颗

粒物的类型。当盐度升高超过该值时,OCAs 的形成量将不再随盐度的增加而增加,OCAs 中凝聚的油滴浓度也达到最大值。在临界盐度值之间,OCAs 形成的速率随着盐度的上升明显增加,达到临界盐度值后趋于稳定。

近岸环境中,海水的盐度会随着海域、季节和温度而变化,OCAs 的生成也会受到影响。Guyomarch 等^[32]通过模拟实验研究了不同的海水盐度条件(盐度 0% ~ 3.5%)对 OCAs 形成的影响。OCAs 中结合的油滴含量和海水盐度值之间的关系可以用公式(1)来表示^[8]:

$$N_* = \frac{S_*^{1.97} + 0.01}{S_*^{1.97} + 0.12} \quad (1)$$

式中: $N_* = N_t / (N_t)_{\max}$ 为 OCAs 结合油滴的相对含量; N_t 为 OCAs 中结合的油滴数量; $(N_t)_{\max}$ 为 OCAs 中结合的油滴的最大数量; $S_* = S / S_{\text{cas}}$ 为海水相对盐度; S 为盐度; S_{cas} 为 OCAs 结合的油滴含量达到最大值 $(N_t)_{\max}$ 时对应的临界絮凝盐度。

3.3.2 温度

温度会影响油的黏滞性进而影响 OCAs 的形成。由于溢油发生的季节和海域的不同,温度会有很大差异^[33],当温度低时油的黏度会增高,而较高的黏度会使油滴难以分散;粒径较大的油滴附着力也会降低,不利于 OCAs 的形成。当油的黏度高于某一阈值时就不会再有 OCAs 生成,这一阈值约为 9500 mPa·s。温度也会对分散油滴的形状有一定的影响,例如较高温度下易生成拉长的非球形油滴。Khelifa 等^[34]分别在 20 °C 和 0 °C 下,在 8 种不同的油中加入黏土在预定的能量水平下振荡,结果显示,非球形“细长”油滴在 20 °C 时比在 0 °C 下形成更多的 OCAs。

3.3.3 混合能量

较高的混合能量可以促进 OCAs 的形成,但过高的混合能量会破坏大体积的悬浮颗粒物絮状体和 OCAs 的形成^[35]。Sun 等^[36]在人工海水条件下,开展了混合能量对标准参考材料 SRM-1941b 和 AM 原油形成 OCAs 影响的动力学研究。研究比较了三种不同的振荡频率: 2.0 Hz(低扰动)、2.1 Hz(中度扰动)和 2.3 Hz(高扰动)条件下 OCAs 结合的油量变化。结果表明,OCAs 的

形成量随混合时间增加呈指数增长,并在 4 小时内达到最大值。当振荡频率从 2.0 Hz 增加到 2.3 Hz 时,OCAs 最大捕油率从 20% 增加到 42%,所需的混合时间由 3.7 h 降至 0.7 h。通过混合能量水平和持续时间对 OCAs 形成的影响研究表明,在 2.0 Hz 振荡频率下形成的主要团聚体类型是单液滴 OCAs 和固体 OCAs;而在 2.3 Hz 的振荡频率下,大多数 OCAs 属于多液滴型 OCAs,与 2.0 Hz 相比,更多的油以分散的油滴形式被捕获于 OCAs 中。从油滴形成速率的增加可以推断,OCAs 捕油率的增加是由于混合能的增加而引起的。

4 利用 OCAs 修复溢油污染

4.1 海洋溢油的修复

鉴于黏土颗粒物对溢油有较好的捕获性能,研究人员考虑通过促进 OCAs 的形成来处理溢油。由于有利于 OCAs 形成的黏土颗粒物含量范围为 400~800 mg/L^[37],而天然海水中的黏土含量达不到,往往需要人工投加黏土颗粒物。加入的黏土颗粒物会与油滴发生相互碰撞并发生团聚,形成相对稳定的水包油乳液。Li 等^[16]利用波浪槽进行的实验结果表明,向水体中投加黏土颗粒可以促进 OCAs 的生成并使油滴保持较高的稳定性;形成的 OCAs 不容易进一步分散,分散后的油滴也不会重新聚集。Bandara 等^[38]通过数值模型表明,80% 以上的溢油可以与悬浮颗粒物发生相互作用,并且有高达 65% 的溢油可以通过 OCAs 的形式从水体中去除。然而也有学者认为,该种方式去除的溢油最多占 30%。总体上,OCAs 的生成有助于溢油的分散和降解,这是因为分散后的油滴尺寸更小,促进了营养物和氧气向油滴表面的流动,因而有利于细菌对石油的生物降解,从而促进溢油的生物修复^[39]。

4.2 石油污染岸滩的修复

研究人员在斯瓦尔巴特群岛进行了溢油污染海域的原位修复实验^[24],他们将被原油污染的沉积物搬至岸滩,定期对潮间带和潮间带沉积物中的油浓度、OCAs 的形成情况及其中的矿物颗粒含量进行监测和测定,以考察是否能通过促进 OCAs 的形成来实现对溢油的修复。结果表

明修复过程形成了大量的 OCAs;气相色谱-质谱对石油化学组成的分析结果表明,OCAs 的形成还有效促进了溢油的降解。

在合适的条件下,油污污染沙滩上大部分的油通过形成 OCAs 可以清除。迁移到海水中的 OCAs 可能悬浮于水体或漂浮在海面,这主要由 OCAs 中油/固体颗粒的比率及其所处的环境条件所决定^[40]。在混合能量大的地方,波浪的作用有利于石油向海洋的进一步分散并促进其扩散作用,从而减少石油在沙滩上的存留。

OCAs 的生成并不是只将油污从污染岸滩迁移到别的地方,而是在将石油转移的同时加速了其生物降解^[41]。原因在于悬浮颗粒物使石油的分散程度增加,细菌在不添加其他营养剂的条件下能与石油更充分接触并以其作为底物增殖。因此,经过颗粒物分散进入水体的石油比沙滩上残留的石油更容易被微生物降解。

4.3 利用 OCAs 去除溢油存在的问题及改进

有学者认为,溢油与黏土颗粒物相互作用形成 OCAs 是有益的,因为它可以将水体中的石油烃去除^[42]。但是有些底栖生态学家持相反的观点^[43],他们认为,形成的 OCAs 最终会沉降下来,而水体中的石油烃与沉积到海床上的石油烃相比,前者的风化和微生物降解速率更高;一旦石油被裹挟并沉积下来,其降解速度就会非常慢^[44]。从石油烃能被快速去除并对生态影响较小的角度考虑,施加黏土颗粒物形成 OCAs 来去除溢油的方法需要进一步改进。

近年来,越来越多的学者对黏土颗粒与溢油的相互作用展开了研究,Wang 等^[45]对天然高岭土改性使其具有了更强的疏水性,实验表明,改性后的高岭土与油形成的 OCAs 可捕获更多的油。Warr 等^[46]通过实验发现,黏土矿物具有增强细菌硝化能力的性质,尤其是蒙脱石可以提高细菌对石油的降解效率。

还有学者另辟蹊径,利用黏土颗粒物负载光催化材料来促进溢油的光催化降解。例如,Li 等^[47]在坡缕石上负载 TiO₂,利用坡缕石颗粒的 Pickering 乳化作用和 TiO₂ 的光催化作用来修复溢油。在坡缕石表面负载 TiO₂ 能避免 TiO₂ 颗粒之间的团聚,而坡缕石又能有效分散和乳化石

油,从而有利于溢油的光催化降解。Han等^[48]通过在坡缕石上负载 Ag_3PO_4 能够同时实现对烷烃的乳化和光催化降解,避免了水溶液中单独施加 Ag_3PO_4 时产生的团聚和沉降现象。

黏土颗粒与溢油相互作用的研究已经开展了几十年。深入分析二者之间的相互作用机制,有助于人们利用黏土颗粒作为处理溢油对海洋环境污染的技术手段,同时也可将其应用于石油污染岸滩的修复。OCAs的形成有助于促进溢油的迁移和生物降解,但是未被降解的石油沉积到海底仍然可能带来污染威胁。鉴于天然黏土颗粒物来源广、价格低和环境友好性,进一步研究其与石油相互作用机制,开发高效、生态影响小的溢油修复技术具有重要的研究意义和价值,也符合我国生态文明建设的要求。

后续研究可以将光催化降解和生物降解结合起来,通过对黏土颗粒物改性和引入高效降解菌群,在OCAs悬浮阶段通过光催化对石油进行初步降解,然后利用固定化菌对石油进行生物降解,以减少含油团聚体的沉降对环境造成的不利影响。

5 结论

(1)黏土颗粒物比表面积较大,具有独特的层状结构及较强的离子交换和吸附性能,可与溢油发生相互作用形成OCAs。此过程是一种重要的溢油自清洁过程,同时也有助于海岸线的自然清洁。

(2)OCAs的主要影响因素有三大类:颗粒物的特性(颗粒物类型、粒径、投加量)、石油的性质(化学组成、风化与否)和环境特性(盐度、温度、混合能量、混合时间)。

(3)OCAs的生成有助于溢油的分散和降解,可通过人工强化措施将其应用于海洋溢油的修复与石油污染岸滩的修复。

参考文献:

- [1] ITOFF. Oil tanker spill statistics 2022[R]. London: ITOFF, 2022.
- [2] 陈勤思, 胡松. 中国近海沿岸海洋溢油事故研究[J]. *海洋开发与管理*, 2020, 37(12): 49-53.
- [3] 杨永俊, 赵骞, 张建丽, 等. 中国海上突发环境事件预测预警系统研究及应用[J]. *环境污染与防治*, 2023, 45(11): 1597-1602.
- [4] KLIMENKO A, MOLINIER V, BOURREL M. Mechanisms underlying the adhesion of crude oil to mineral surfaces: Relevance of oil-brine interactions[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 190: 107036.
- [5] GONG Y Y, ZHAO X, CAI Z Q, et al. A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment: Influence on the fate, transport and remediation of oil spills[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 79(1/2): 16-33.
- [6] Poirier O A, Thiel G A. Deposition of free oil by sediments settling in sea water[J]. *AAPG Bulletin*, 1941, 25(12): 2170-2180.
- [7] LEE K, STOFFYN-EGLI P, WOOD P A, et al. Formation and structure of oil-mineral fines aggregates in coastal environments[C]//Proceedings of the 21st Arctic and marine oil spill program technical seminar. Edmonton: Environment Canada Press, 1998: 911-921.
- [8] SUN J, ZHENG X L. A review of oil-suspended particulate matter aggregation—a natural process of cleansing spilled oil in the aquatic environment[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2009, 11(10): 1801-1809.
- [9] ZHAO L, BOUFADEL M C, GENG X L, et al. A-DROP: A predictive model for the formation of oil particle aggregates (OPAs)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 106(1/2): 245-259.
- [10] BOGLAIENKO D, TANSEL B. Classification of oil-particle interactions in aqueous environments: Aggregate types depending on state of oil and particle characteristics[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 133: 693-700.
- [11] 郑西来, 王秉忱, 余宗莲. 土壤-地下水系统石油污染原理与应用研究[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [12] ZHAO L, BOUFADEL M C, ADAMS E, et al. Simulation of scenarios of oil droplet formation from the Deepwater Horizon blowout[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 101(1): 304-319.
- [13] 刘丽. 油-颗粒物团聚体(OPAs)的形成、强化及动态变化研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2019.
- [14] YU Y, QI Z X, XIONG D Q, et al. Oil dispersion and aggregation with suspended particles in a wave tank[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 278: 111572.
- [15] DAVE D, GHALY A E. Remediation technologies for marine oil spills: A critical review and comparative analysis[J]. *American Journal of Environmental Sciences*, 2011, 7(5): 423-440.
- [16] LI Z K, KEPKAY P, LEE K, et al. Effects of chemical dispersants and mineral fines on crude oil dispersion in a wave tank under breaking waves[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54(7): 983-993.

- [17] YU Y, QI Z X, XIONG D Q, et al. Experimental investigations on the vertical distribution and properties of oil-mineral aggregates (OMAs) formed by different clay minerals[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 311: 114844.
- [18] ZHAO L, BOUFADEL M C, KATZ J, et al. A new mechanism of sediment attachment to oil in turbulent flows: Projectile particles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 11020-11028.
- [19] BASSIN N J, ICHIYE T. Flocculation behavior of suspended sediments and oil emulsions[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1977, 47(2): 671-677.
- [20] ANDERSON S E, FRANKO J, LUKOMSKA E, et al. Potential immunotoxicological health effects following exposure to COREXIT 9500A during cleanup of the Deepwater Horizon oil spill[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 2011, 74(21): 1419-1430.
- [21] OMOTOSO O E, MUNOZ V A, MIKULA R J. Mechanisms of crude oil-mineral interactions[J]. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2002, 8(1): 45-54.
- [22] LOH A, SHANKAR R, HA S Y, et al. Stability of mechanically and chemically dispersed oil: Effect of particle types on oil dispersion[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 716: 135343.
- [23] STOFFYN-EGLI P, LEE K. Formation and characterization of oil-mineral aggregates[J]. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2002, 8(1): 31-44.
- [24] KHELIFA A, HILL P S, LEE K. A comprehensive numerical approach to predict oil-mineral aggregate (OMA) formation following oil spills in aquatic environments[J]. *International Oil Spill Conference Proceedings*, 2005, 2005(1): 873-877.
- [25] WANG W Z, ZHENG Y, LI Z K, et al. PIV investigation of oil-mineral interaction for an oil spill application[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 170(1): 241-249.
- [26] CHEN J H, DI Z J, SHI J, et al. Marine oil spill pollution causes and governance: A case study of Sanchi tanker collision and explosion[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 273: 122978.
- [27] CHEN B, YE X D, ZHANG B Y, et al. Marine oil spills—Preparedness and countermeasures[M]//SHEPPARD C. *World Seas: An Environmental Evaluation*. 2nd ed. London: Academic Press, 2019: 407-426.
- [28] ZATSEPA S N, IVCHENKO A A, KOROTENKO K A, et al. Phenomenological model of natural dispersion of an oil spill in the sea and some associated parameterization processes[J]. *Oceanology*, 2019, 58(6): 769-777.
- [29] GUSTITUS S A, CLEMENT T P. Formation, fate, and impacts of microscopic and macroscopic oil-sediment residues in nearshore marine environments: A critical review[J]. *Reviews of Geophysics*, 2017, 55(4): 1130-1157.
- [30] TARR M A, ZITO P, OVERTON E B, et al. Weathering of oil spilled in the marine environment[J]. *Oceanography*, 2016, 29(3): 126-135.
- [31] HAN Y L, NAMBI I M, CLEMENT T P. Environmental impacts of the Chennai oil spill accident—A case study[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 626: 795-806.
- [32] GUYOMARCH J, LE FLOCH S, MERLIN F X. Effect of suspended mineral load, water salinity and oil type on the size of oil-mineral aggregates in the presence of chemical dispersant[J]. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2002, 8(1): 95-100.
- [33] SYDNES L K, HEMMINGSEN T H, SKARE S, et al. Seasonal variations in weathering and toxicity of crude oil on seawater under arctic conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1985, 19(11): 1076-1081.
- [34] KHELIFA A, STOFFYN-EGLI P, HILL P S, et al. Characteristics of oil droplets stabilized by mineral particles: Effects of oil type and temperature[J]. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2002, 8(1): 19-30.
- [35] LI W X, WANG W, QI Y J, et al. Combined effects of chemical dispersant and suspended minerals on the dispersion process of spilled oil[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 341: 118110.
- [36] SUN J, KHELIFA A, ZHENG X L, et al. A laboratory study on the kinetics of the formation of oil-suspended particulate matter aggregates using the NIST-1941b sediment[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2010, 60(10): 1701-1707.
- [37] BERNANOSE P, GUYOMARCH J, MERLIN F X. Oil interaction with mineral fines and chemical dispersion: Behaviour of the dispersed oil in coastal or estuarine conditions[R]. Ottawa: Environment Canada, 1999: 137-149.
- [38] BANDARA U C, YAPA P D, XIE H. Fate and transport of oil in sediment laden marine waters[J]. *Journal of Hydro-Environment Research*, 2011, 5(3): 145-156.
- [39] WANG C Y, LIU X, GUO J, et al. Biodegradation of marine oil spill residues using aboriginal bacterial consortium based on *Penglai 19-3* oil spill accident, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 159: 20-27.
- [40] KUMARI A, KAUR R, KAUR R. A review on fate and remediation techniques of oil spills[J]. *International Journal of Research in Pharmaceutical Sciences*, 2019, 10(1): 111-116.
- [41] BENARD L D, MOHD TUAH P. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in seawater: Oil spill plume modeling approaches[M]//KUMAR V, KUMAR M, PRASAD R. *Microbial Action on Hydrocarbons*. Singapore: Springer, 2018: 35-62.
- [42] PAN Z, ZHAO L, BOUFADEL M C, et al. Impact of mixing

- time and energy on the dispersion effectiveness and droplets size of oil[J]. *Chemosphere*, 2017, 166: 246-254.
- [43] DE SANTANA CAMPELO R P, DE LIMA C D M, DE SANTANA C S, et al. Oil spills: The invisible impact on the base of tropical marine food webs[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 167: 112281.
- [44] IMANIAN H, KOLAHDOOZAN M, ZARRATI A R. Vertical dispersion in oil spill fate and transport models[J]. *Journal of Hydrosocieties and Environment*, 2017, 1(2): 21-33.
- [45] WANG W Z, ZHENG Y, LEE K. Role of the hydrophobicity of mineral fines in the formation of oil-mineral aggregates[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2013, 91(4): 698-703.
- [46] WARR L N, PERDRIAL J N, LETT M C, et al. Clay mineral-enhanced bioremediation of marine oil pollution[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 46(4): 337-345.
- [47] LI C C, YAN L J, LI Y M, et al. TiO₂@ palygorskite composite for the efficient remediation of oil spills via a dispersion-photodegradation synergy[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2021, 15(4): 72.
- [48] HAN C B, LI Y M, WANG W B, et al. Dual-functional Ag₃PO₄@ palygorskite composite for efficient photodegradation of alkane by *in situ* forming Pickering emulsion photocatalytic system[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135356.
- (本文编辑: 曲丽梅)

~~~~~

(上接第 106 页)

- [32] ZHANG H L, YI L N, SUN R J, et al. Effects of dietary citric acid on growth performance, mineral status and intestinal digestive enzyme activities of large yellow croaker *Larimichthys crocea* (Richardson, 1846) fed high plant protein diets[J]. *Aquaculture*, 2016, 453: 147-153.
- [33] XU Z N, LIN X T, LIN Q, et al. Nitrogen, phosphorus, and energy waste outputs of four marine cage-cultured fish fed with trash fish[J]. *Aquaculture*, 2007, 263(1/2/3/4): 130-141.
- [34] ZHANG, Y, JI, W, WU, Y, et al. Replacement of dietary fish meal by soybean meal supplemented with crystalline methionine for Japanese seabass (*Lateolabrax japonicus*)[J]. *Aquaculture Research*, 2016, 47(1): 243-252.
- [35] 纪文秀, 王 岩, 厉珀余. 不同投喂频率对网箱养殖点带石斑鱼生长、食物利用及氮磷排放的影响 [J]. *浙江大学学报 (农业与生命科学版)*, 2011, 37(4): 432-438.
- [36] 李金亮, 陈雪芬, 赖秋明, 等. 凡纳滨对虾高位池养殖氮、磷收支研究及养殖效果分析 [J]. *南方水产*, 2010, 6(5): 13-20.
- [37] 张 凯, 田相利, 董双林, 等. 三疣梭子蟹、凡纳滨对虾和菲律宾蛤仔混养系统氮磷收支的研究 [J]. *中国海洋大学学报*, 2015, 45(2): 44-53.
- [38] 高 杉, 吴立新, 姜志强, 等. 牙鲆和贝类混养池塘中氮、磷收支的研究 [J]. *大连海洋大学学报*, 2011, 26(3): 203-208.
- [39] GAO X L, ZHANG M, LI X, et al. Nitrogen and phosphorus budget of a *Haliotis discus hannai* and *Apostichopus japonicus* polyculture system[J]. *Aquaculture Research*, 2019, 50(4): 1005-1019.
- [40] 贾治超. 微生态制剂对刺参 (*Apostichopus japonicus*) 幼参生长、养殖水质及氮、磷收支的影响 [D]. 天津: 天津农学院, 2014.
- [41] 薛利红, 杨林章. 面源污染物输出系数模型的研究进展 [J]. *生态学杂志*, 2009, 28(4): 755-761.
- ( 本文编辑: 胡莹莹 )