

高含硫气井井喷事故污染土壤的植物修复研究——以重庆市开县“12·23”特大井喷事故为例

王 伟,王新文,吴王锁

(兰州大学核科学与技术学院,兰州 730000)

摘 要:以重庆市开县“12·23”特大井喷事故为例,对高含硫气井井喷污染土壤展开修复研究。首先根据土壤污染程度提出了植物提取修复方案,实施修复后再次测量污染物含量以验证修复方案的效果。结果表明,柳树、杂草等对受污染土壤重金属 Zn、Cd 的修复效果很好,使其含量降低了近 60%;首次发现大黄对环境硫污染的修复效果很好,使硫含量降低约 77%;利用植物提取可有效修复高含硫气井井喷污染,为类似事故造成的土壤环境污染的快速修复提供了理论支持。

关键词:高含硫气井;土壤环境;井喷事故;污染;植物修复

中图分类号:X53 文献标识码:A 文章编号:1672-2043(2010)增刊-0111-05

Phytoremediation of the Soil Environment Polluted by High-sulphur Gas-wells Blowout Accidents —Take the “12·23” Serious Blowout Accident Kaixian, Chongqing as an Example

WANG Wei, WANG Xin-wen, WU Wang-suo

(School of Nuclear Science and Technology Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: In this paper, the world-known “12·23” serious blowout accident in Kaixian County, Chongqing was taken as an example. This work was attempted to rehabilitate the soil environment which polluted by high-sulphur gas-wells blowout accidents. Firstly, put forward the plant extracts plan according to the degree of soil pollution. Then, the contents of pollutants had been re-measured in order to verify the effects of that rehabilitation program. And results show that some plants especially willows and weeds had rehabilitated the environment very well; they made the contents of Cd and Zn decreased nearly 60%. It had found that rhubarb could repair the sulfur pollution quite well and the content of sulfur had reduced about 77%. So phytoremediation of the soil environment pollution could be effectively and this paper had provided theory significance for the rehabilitation after a similar incident in the future.

Keywords: high-sulphur gas-wells; soil environment; blowout accidents; phytoremediation

随着经济社会的快速发展,人类对化石能源高度依赖,高含硫天然气的开采也进入了顶峰时期,世界各国在含硫气井开采过程中井喷事故层出不穷,造成大量人员伤亡、财产损失,对事故地区环境也造成了

不可估量的影响^[1-2]。2003年12月23日,重庆市开县发生了世界气井井喷史上罕见的高含硫特大井喷事故,高浓度 H₂S 的扩散导致了大量人员伤亡。研究小组在 2006 年测量当地土壤环境的污染情况时发现当地环境受到很严重的污染,针对污染情况和当地的实际条件制定了植物修复计划。2009 年 5 月再度对该地区土壤环境进行采样测量,旨在验证修复方案的有效性,分析不同修复植物的修复效果,为今后类似事故的快速修复提供参考与指导。

收稿日期:2009-07-24

基金项目:国家自然科学基金人才培养基金(J0630962);2007 年国家大学生创新性实验计划(860037)

作者简介:王伟(1987—),男,重庆开县人,本科生,兰州大学。

E-mail: wangwei06@lzu.cn

通讯作者:吴王锁 E-mail: wuws@lzu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 样品采集

事故地区属亚热带湿润季风气候区,地处 31°25' N, 108°10' E, 年平均气温 14.5℃, 年均降水量约 1 200 mm, 海拔 684.5 ~ 704.5 m, 土质类型以紫色土为主, 修复前采样时间为 2006 年 9 月初。在 100 ~ 400 m 范围内采集 25 个点样, 每个点样又按照梅花形布点法设置若干个采样点, 采样点数目按下式确定:

$$n = t^2 s^2 / d^2$$

式中: n 为每个采样单元中所设最少采样点数目; t 为置信因子(当置信水平为 95% 时, t 取值为 1.96); s 为样本相对标准差; d 为允许偏差(若采样精度不低于 80% 时, d 取值为 0.2)。

为了验证修复方案的效果, 于 2009 年 5 月在当地修复区(100 ~ 400 m 范围内)按照同样的方式(四分法保留 1 kg)采集土壤样品。每个样点在 2 hm² 范围内随机采集 5 ~ 10 个土样(0 ~ 20 cm), 样品风干后, 去掉石块和动植物残体, 研磨全土, 过 100 目筛, 密封保存备用。

1.2 样品处理与制备

按照参考文献[3]的方法处理样品以测定其中金属元素和碳、硫元素含量。

1.3 分析方法

样品中 Cu、Zn、Cd、Pb、Fe、Cr 的测定采用原子吸收分光光度计法^[4], 用 Perkin Elmer AAnalyst 700 型原子吸收分光光度计测量。样品中的碳、硫含量均由中国科学院兰州分院用 CS-344 自动碳硫分析仪测

定。在分析测定中采用国家标准土壤样品(GSS—6)进行全过程的分析质量控制。经检验, 所有测试数据均达规范要求, 精度可靠。数据的统计与分析采用 Origin7.5 和 SPSS 等软件。

2 修复方案

2.1 修复准备

根据井喷事故区域的环境特征和当地的社会生活水平情况, 最终决定采用植物提取修复方式, 即利用植物从土壤中吸收金属污染物, 并在植物地上部分富集, 对植物体收获后进行处理, 从而降低土壤中重金属的含量^[5]。

修复前的准备工作主要分为场地准备、土壤准备和基础设施准备。场地准备包括标记场地, 表面结构调整, 消除障碍物, 使其达到最佳状态。土壤准备既包括物理改良, 如翻作、建立一个排水控制系统, 还包括农事投入, 如施用肥料等来改善植物生长。本次植物修复系统中, 还建设围栏以减轻生态学风险。经过对当地环境周密的分析和充分的准备, 该土壤系统符合植物提取修复条件。

2.2 修复方案

根据前人的经验、已有结论和污染的具体情况, 选择适应当地环境而且生长迅速的几种植物进行研究, 分别是柳树、灯心草、野菊花、龙葵、车前草、向日葵和在当地比较常见的一些杂草以及在研究过程中发现对硫有较强吸收能力的大黄。试验修复时间为 2007 年初, 试验修复面积见表 1。

表 1 各修复植物的试验修复面积

Table 1 The areas of different phytoremediation tests

修复植物	柳树	灯心草	野菊花	龙葵	车前草	向日葵	杂草	大黄	修复总计
修复试验面积/m ²	4500	4000	3600	3000	3000	2800	5000	4500	30 400

接着进行修复植物的栽培, 确定场地内的种植密度和栽培时期; 为防止动物、细菌和病毒危害植物, 还采取一些专门的保护措施。施加一定量的农家肥; 密切关注植物的生长状况, 以确定何时对其进行追肥。定期对其进行适当的修剪; 还对一些因病害而死亡及由于其他原因不能存活的植物幼苗进行移栽补苗。植物长成之后, 对其进行的后续处理一定要防止出现二次污染。

2.3 修复管理

为确保场地安全, 场地周围安装栅栏以防止动物

等进入破坏植物。存在因霜冻、风暴、干旱、洪水、动物、病虫害和潜在毒性等而导致修复失败, 对其进行恢复以确保修复系统的最优性能。制定应急方案保证修复系统的正常运行。

3 修复效果验证

3.1 各种试验植物的修复效果

考虑自然修复能力, 即未经任何人为干涉和处理, 考察通过当地环境自身的恢复而趋于环境背景值的程度。比较表 2、3 修复前和未修复的数据可以看

出,当地环境对碳含量的自身修复最为明显,已经在修复前的基础上增加了 73%,相当于年均 24.5% 的增加速度趋于背景值。原因是经过这些年自身的恢复,当地植被的覆盖率大幅上升,碳循环平衡逐步恢复,所以碳含量也逐步增加。对 Zn、Cd、Cr 和硫元素,当地环境的自然修复速率大约为每年降低 9%。

定义植物的修复效果为实际测量的修复水平(增加或降低量)减去当地环境对该污染物的自然修复能力,即修复后该污染元素在环境中浓度的净增加量或净降低量。通过表 2、3 比较修复前后的测量数据,可以得出各种植物对不同元素的修复效果。

柳树对 Zn 的修复效果最好,使其含量降低了 80.4%,净降低 57.2%,年均净降低约 29%,说明柳树是 Zn 的富集植物;其次对 Cd 的修复效果也很不错,净降低了大约 44%;对碳硫的修复效果都为 30% 左右,而对 Cr 的修复效果不明显。

灯心草的修复效果表明,对 Cd 元素的效果最好,净降低 50.3%,年均净降低 24.3%,未来 4 年内有望恢复正常水平;已经使碳含量恢复到背景值左右;对 Cr 的修复效果不理想,仅为 9.9%;对 Zn 和硫元素的修复效果在 32%~36% 范围内。

种植野菊花将硫的含量净降低了 39.2%,年均净降低 19%,效果比较好;对其他几种元素的修复效果均低于 26%,但已将碳含量恢复到正常水平。

龙葵对 Zn 和 Cd 的修复效果最好,分别达到了 42.7% 和 48.9%,年均净降低约 21%;而对 Cr 的修

复效果只有 13.8%;对碳、硫的恢复都很不错,分别使其增加了 37% 和降低了 34.6%。

分析种植车前草的修复情况,碳含量恢复到正常水平;除了对 Cr 的修复效果仅为 8.9% 以外,对其他几种元素皆在 30% 以上,年均净降低约 17%。种植向日葵对金属 Cd 的修复效果最好,达到了 48.4%,年均净降低约 23.3%,对碳硫的修复效果均在 35% 左右。大黄是我们在井口附近找到的一种植物,当时测量时就发现其根部土壤硫含量就保持在较低水平,而且在测量大黄体内的硫含量时发现增长了约 300%,现在的结果也刚好证明了这一点,大黄使硫含量净降低了 57.6%,年均降低约 29%,大约在两年内就可以恢复到正常水平。但是大黄对 Zn、Cd、Cr 等的修复效果不佳,仅在 10% 左右。

从杂草的修复情况来看,对 Zn、Cd 和硫的修复效果均超过 52%,特别是使 Zn 含量净降低了 58.8%,年均降低约 30%;对 Cr 修复效果也有 21.7%,远远高于其他几种修复植物。因为杂草具有抗逆境能力强、生长迅速、繁殖能力强,在环境条件适宜情况下生物量能够急剧提高等特点,虽然不利于人类对农作物的生产,但是可以弥补现有植物修复的缺点和不足,是较理想的土壤重金属污染植物修复资源,而且杂草修复比其他植物修复的成本要低。因而今后应更加深入研究杂草的修复特征,使其为环境污染的修复做出贡献。

表 2 不同植物修复效果比较数据表
Table 2 The data of effect after different phytoremediation

项目	Zn/mg · kg ⁻¹			Cr/mg · kg ⁻¹			Cd/mg · kg ⁻¹			碳/%			硫/%		
	平均 含量	范围	标准 偏差	平均 含量	范围	标准 偏差	平均 含量	范围	标准 偏差	平均 含量	范围	标准 偏差	平均 含量	范围	标准 偏差
修复前(25)	5 860.7	6 580~2 320	1 504.1	143.7	113.6~170.1	16.3	1 550	1.21~1.88	0.30	0.80	0.63~1.20	0.24	0.196	0.096~0.301	0.082
柳树(21)	1 146.3	1 507~983	241.6	97.6	85.1~140.3	22.9	0.611	0.46~0.73	0.13	1.65	1.50~1.74	0.11	0.094	0.078~0.121	0.020
灯心草(17)	2 569.7	3 429~1 561	698.9	102.4	92.4~139.5	19.8	0.512	0.38~0.69	0.14	1.59	1.45~1.69	0.10	0.087	0.062~0.098	0.018
野菊花(15)	3 144.5	4 038~1 623	1 102.1	89.5	71.8~113.6	20.3	0.892	0.74~1.02	0.13	1.58	1.42~1.76	0.14	0.081	0.076~0.114	0.017
龙葵(13)	1 997.6	3 206~1 443	763.5	96.8	86.4~134.7	25.6	0.534	0.41~0.67	0.12	1.69	1.55~1.80	0.13	0.090	0.081~0.109	0.015
车前草(12)	2 433.2	3 177~1 695	654.3	103.8	91.5~149.2	27.1	0.689	0.54~0.87	0.16	1.64	1.49~1.73	0.11	0.093	0.087~0.116	0.012
向日葵(11)	3 324.6	4 125~1 987	962.5	99.7	82.9~148.7	30.4	0.542	0.49~0.61	0.06	1.67	1.45~1.86	0.15	0.089	0.067~0.105	0.019
杂草(20)	1 054.7	1 441~898	149.6	85.4	72.4~109.1	14.1	0.478	0.31~0.60	0.14	1.74	1.61~1.90	0.13	0.056	0.041~0.078	0.016
大黄(17)	3 938.2	4 892~1 798	952.7	101.5	80.6~138.3	19.8	1.076	0.93~1.37	0.20	1.72	1.61~1.84	0.12	0.045	0.034~0.086	0.021
未修复(15)	4 503.6	5 664~1 986	1 648.7	116.7	91.7~151.2	25.9	1.293	1.06~1.53	0.19	1.39	0.78~1.35	0.16	0.158	0.083~0.245	0.064
背景值	83.4	—	—	69.1	—	—	0.073	—	—	1.77	—	—	0.017	—	—

注:左栏括号中的数字为采样点的数目;背景值数据来源于参考文献[6]。

表 3 不同修复植物修复后元素含量相对于修复前含量的降低百分比(%)

Table 3 The lower percentage of contents after different phytoremediation(%)

项目	柳树		灯心草		野菊花		龙葵		车前草		向日葵		杂草		大黄		未修复
	降低	净降低	降低	净降低	降低	净降低	降低	净降低	降低	净降低	降低	净降低	降低	净降低	降低	净降低	降低
Zn	80.4	57.2	56.1	32.9	46.3	23.1	65.9	42.7	58.4	35.3	43.2	20.1	82.0	58.8	32.8	9.6	23.1
Cr	32.0	13.2	28.7	9.90	37.7	18.9	32.6	13.8	27.7	8.9	30.6	11.8	40.5	21.7	29.3	10.5	18.7
Cd	60.5	44.0	66.9	50.3	42.4	25.8	65.5	48.9	55.5	38.9	65.0	48.4	69.1	52.5	30.5	14.0	16.5
C	-106.2	-33.7	-98.5	-25.0	-97.6	-24.1	-111.3	-37.8	-105.4	-31.9	-108.4	-34.9	-117.3	-43.8	-115.4	-41.9	-73.5
S	52.0	32.6	55.6	36.2	58.6	39.2	54.0	34.6	52.5	33.1	54.5	35.2	71.4	52.0	77.0	57.6	19.3

注:对于碳元素,负号表示其含量处于增加的趋势;杂草主要是艾蒿、苦蒿、丝茅草、狗牙根、狗尾草、蒲公英等。

针对不同的污染元素的修复进行分析。

对 Zn 的修复情况,从表 2、3 来看,柳树和杂草的修复效果最好,分别使其净降低 57.2% 和 58.8%,年均降低约 30%,按照此速度,约在 4 年内当地环境中的 Zn 便能恢复到背景值水平;龙葵、车前草和灯心草的修复效果均在 35%~42% 范围内,年均降低 20%,效果一般;而效果不太理想的修复植物是大黄,仅为 9.6%,但是它却能够生长在高浓度 Zn 的土壤中,说明其对 Zn 具有很强的忍耐力。种植杂草使 Cd 的含量降低最多,达到 52.5%,按照趋势预计在 3 年内便可恢复至正常水平;其次是灯心草,净降低了 50.3%;大黄的修复效果最差,两年多仅使其降低 14%;其他几种植物的修复效果皆在 30%~50% 范围内。

对 Cr 的修复情况,各种植物的修复效果都在 10%~20% 之间,效果都不是很好,效果最好的是杂草为 21.7%。各种植物对碳的修复效果都在 30%~40%,已经使碳含量接近环境背景水平。

柳树等植物对硫的修复效果都在 32%~40% 范围内,年均净降低 18%,效果不错;而杂草和大黄对硫的净降低量都超过了 50%,大黄甚至达到了 57.6%,年均修复效率为 29%,效果最为理想,修复后硫含量的超标量仅为 200%,预计在未来两年内就可以恢复到当地环境背景值。

3.2 修复前后事故区域土壤重金属污染评价

污染物的评价标准选择重庆市土壤背景值,土壤至少符合 GB 15618—1995 土壤环境质量标准中的二级标准(Zn 为 $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;Cd 为 $0.30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;Cr 为 $150 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$),采用指数法来评价土壤环境质量。

$$\text{单因子污染指数为: } I_i = \frac{C_i - C_{bi}}{C_{si} - C_{bi}}$$

式中: C_i 为土壤中某元素 i 的实测值($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_{si}

为土壤中某元素 i 的评价标准($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); C_{bi} 为土壤中某元素 i 的背景值($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)。

事故区域 Zn、Cd 等含量均超过背景值,因此宜采用多因子综合评价方法来评价重金属污染状况^[7]。根据目前评价土壤污染综合方法,选用内梅罗指数法来计算土壤综合污染指数及评价污染程度,计算公式为:

$$P = \sqrt{\frac{(\bar{I})^2 + \max(I)^2}{2}}$$

式中: P 为土壤综合污染指数; $\bar{I}$ 为土壤中各污染物的指数平均值; $\max(I)$ 为土壤中单项污染物的最大污染指数。

具体的分级标准为: $P < 1$ 未污染; $1 \leq P < 2$ 轻污染; $2 \leq P < 3$ 中度污染; $P \geq 3$ 重度污染。

计算并作出 Zn、Cd 和 Cr 的污染指数分布图如图 1。从单因子污染指数来看,各样品 Zn 的污染指数远大于 3,都属于重度污染,其中修复前污染指数为 49.5,未修复为 37.9,种植杂草和柳树的修复区域相对较低,仍有 8.3 和 9.1。修复前和未修复区域的 Cd 污染指数分别为 6.5 和 5.3,都属于重度污染,而经过柳树、龙葵、车前草和向日葵的修复后,污染指数已经降到 2 到 3 之间而变为中度污染;灯心草和杂草的修复已经使其污染指数降到 2 以下而变为轻污染。Cr 的污染指数都低于 1,属于未污染。

从内梅罗综合污染指数(图 1 中综合值)来看,当地土壤均属重度污染,污染指数均大于 3,其中修复前污染指数为 18.99,已经远超出重度污染限度 3;未修复区域样品污染指数为 14.62,比修复前降低了 23%,年均降低 10%,相当于当地环境的自然修复水平。经过柳树和杂草修复后,污染指数已降到接近 3,分别为 3.94 和 3.44,比修复前降低了 79.2% 和

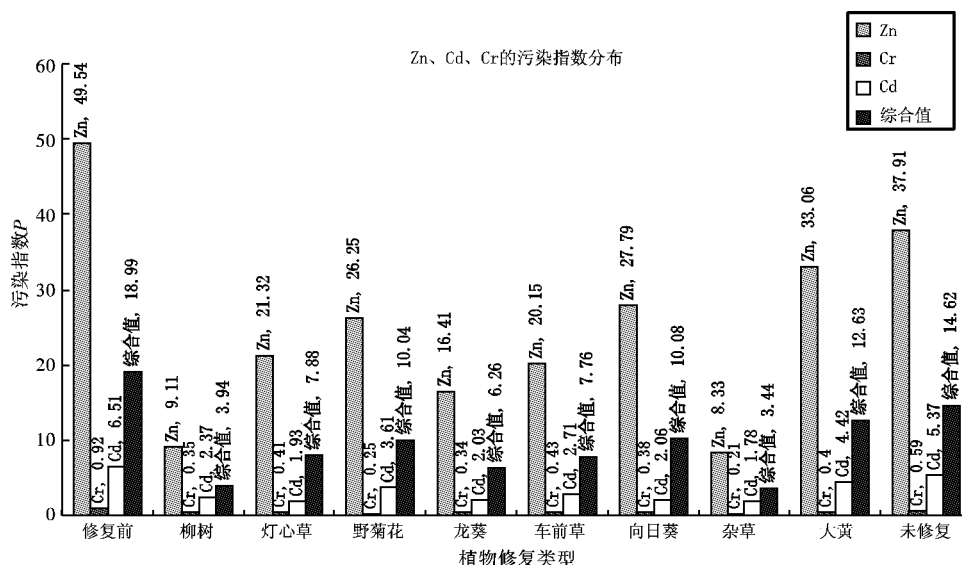


图1 修复前以及不同植物修复后土壤环境金属元素的污染指数分布图

Figure 1 The distribution of pollution index after the different phytoremediation in soil

81.8%, 净降低约56%, 成效显著, 预计未来两年内便可恢复到背景值水平。其他几种植物修复后的污染指数则相对较高, 需要更长的修复时间才能降到自然水平。

3.3 修复结果讨论

对于植物修复, 影响修复效率的因素有很多, 包括植物自身的生物学特征, 污染物本身的物理化学性质以及外部环境因素等。因为试验面积很有限, 所以偶然因素对修复结果的影响可能比较大, 比如无意识的人为影响和自然界的偶然影响。总体来说, 经过精心控制, 本次实验所反映的修复效果是可靠的。植物修复污染的效果很好, 但是需要更加精细的研究。

4 结论

修复试验证明利用植物提取修复高含硫气井井喷事故对土壤的污染是有效的。首次发现大黄对土壤中硫元素污染的修复效果特别好, 大约使其降低了77%; 种植柳树、杂草等对Zn、Cd的修复效果很好, 使其含量降低了约70%, 预计在未来两年内可恢复正常值; 所有修复植物针对不同元素的修复效果各有所

长, 只有杂草对各种元素都有较好的修复作用。

参考文献:

- [1] Xiao Wang, Fanghua Hao. Simulation analysis of environmental risk accident and management of high-sulfur gas field development in complex terrain [J]. *Environ Sci Engin China*, 2008, 2(3): 318-325.
- [2] 谢传欣, 叶从胜, 黄飞. 国内外井喷事故回顾[J]. *安全健康和环境*, 2004, 4(2): 2-9.
- [3] 环境检测标准分析方法编写组. 环境监测标准分析方法(试行)[M]. 北京: 1980: 78-104.
- [4] Beate Lilleengen, Grethe Wibetoe. Graphite furnace atomic absorption spectrometry used for determination of total, EDTA and acetic acid extractable chromium and cobalt in soils[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2002, 372: 187-195.
- [5] Salt D E, Blaylockm, Kumar P, et al. Phytoremediation: A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants[J]. *Biotechnology*, 1996, 13: 468-474.
- [6] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 330-480.
- [7] Raskin I, Smith R D, Salt D E. Phytoremediation of metals: Using plants to remove pollutants from the environment[J]. *Journal of Current Opinion in Biotechnology*, 1997, 8(2): 221-226.