

土壤的石油污染

任 磊, 黄廷林

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 $\Delta\pi\alpha BB$)

摘 要 H 综述了土壤石油污染的研究方法, 石油类物质进入土壤的途径、存在形态及其在土壤环境中的归宿。同时指出, 在进行土壤污染研究中, 首先必须正确选择研究对象; 然后要对污染方式做深入的调查, 以确定其在土壤中的分布方式; 最后, 根据石油类物质在环境中的迁移转化途径, 结合不同污染现场的实际情况, 制定科学合理的污染防治规划。

关键词 H 土壤石油污染; 污染方式; 污染物迁移

中图分类号 $H\ B\text{ }$ **文献标识码** $H\Xi$ **文章编号** $H\pi\alpha\alpha v - \omega\gamma\Gamma\Delta\sigma\text{ }\gamma\alpha\alpha\upsilon\pi\alpha\Gamma - \pi\alpha\Gamma w - \omega\Lambda$

当今世界上石油的总产量, 每年约有 $\gamma\gamma$ 亿^s, 其中 $x\Delta uB$ 亿^s 是由陆地油田生产的 ^{$\theta x\kappa$} 。我国生产的原油也大部分出自陆上油田。在陆地上进行采油生产时, 有大量的生产设施分布于油田内, 如油井、集输站、转输站、联合站等。这些设施由于各种原因, 会把原油直接或间接的泄于油区地面上, 这些石油类物质进入土壤环境后, 会发生一系列的物理、化学和生化作用, 对环境造成了污染。石油主要是由烃类组成的一种复杂混合物, 除此之外还含有少量的氧、氮、硫等元素。烃一般按结构可分为 A 类——烷烃、环烷烃、芳香烃、烯烃 ^{$\theta y\kappa$} 。

x 石油的毒性

$x\omega$ 对人及动物的毒性危害

石油中的芳香烃类物质对人及动物的毒性较大, 尤其是双环和三环为代表的多环芳烃毒性更大。到目前为止, 总计发现了 $\gamma\pi\alpha\alpha v$ 多种可疑致癌化学物质, 可分为四大类, 其中第一类就是以多环芳烃 $\phi\Xi\Phi p$ 为主的有机化合物 ^{$\theta z\kappa$} 。多环芳烃类物质可以通过呼吸、皮肤接触、饮食摄入等方式进入人或动物体内, 影响其肝、肾等器官的正常功能, 甚至引起癌变 ^{$\theta\Lambda\kappa$} 。石油中的苯、甲苯、二甲苯、酚类等物质, 如果经较长时间较大浓度接触, 会引起恶心、头疼、眩晕等症状 ^{$\theta B\kappa$} 。

$x\upsilon\gamma$ 对土壤环境的危害

石油排入土壤后, 影响土壤的通透性。因石油类物质的水溶性一般很小, 土壤颗粒吸附石油类物质后不易被水浸润, 形不成有效的导水通路, 透水性降低, 透水量下降。能积聚在土壤中的石油烃, 大部分是高分子组分。它们粘着在植物根系上形成一层粘膜, 阻

碍根系的呼吸与吸收功能, 甚至引起根系的腐烂 ^{$\theta\Gamma\kappa$} 。

y 土壤石油污染的研究方法

石油的物理、化学性质决定于各组分的性质和它们在石油中所占的比例。石油组分的复杂性, 决定了其性质的复杂性。石油的这一特点可由表 x 看出。

在石油污染研究中, 根据其性质的特点和研究目的不同, 对研究对象的选择大致有 z 种方法。

$y\omega$ 以石油含有的某一种物质作为研究对象

要求研究对象的物化性质单一稳定时, 只能选择石油中某单一组分。如研究石油的毒性时, 可以选择苯并 $\theta\xi\kappa$ 芘, 这种物质毒性大, 而且普遍存在于各种原油中, 有较强的代表性。这种方法优点是对物质性质有明确了解, 可以有目的的控制试验条件, 做特定条件下的因素分析试验 ^{$\theta\Lambda\kappa$} 。

$y\upsilon\gamma$ 以石油的某一类组分作为研究对象

石油虽然组成复杂, 但可以把它分为性质相近的几组物质, 可根据需要选择一组物质进行研究。如, 有文献使用煤油或某种成品油代替石油, 进行河流沉积物对石油的吸附、解吸试验 ^{$\theta\pi\omega\text{ }^xx\kappa$} 。这种方法的优点是研究对象容易获得, 且其性质相对一致, 试验条件控制较方便。应用这种方法时, 一定要注意对象选择的代表性, 否则, 研究结论就不能反映石油的真正特征。

$y\iota\kappa$ 以石油作为实验对象

在一些情况下必须用石油自身作为研究对象。这种选择研究对象的方法主要用于各种需要模拟自然

表 <i>x</i> 一些石油组分的物理、化学性质 <i>o.yB</i> °C <i>p</i>							
化学物质	分子量 [Ⓢ] <i>υυ¹ 30</i>	熔点 °C	沸点 [Ⓢ] °C	密度 [Ⓢ] <i>υυπ¹ °</i>	溶解度 [Ⓢ] <i>υυ¹ °</i>	蒸汽压 [Ⓢ]	<i>∂₃υ Ω[Ⓢ]₁</i>
正戊烷	<i>Δy ιαB</i>	<i>−xyZ ιαΔ</i>	<i>zΓ ια</i>	<i>ωιΓαA</i>	<i>zE ιαB</i>	<i>ΓE Aαυ</i>	<i>z ιΓy</i>
正辛烷	<i>xxA ιy</i>	<i>−BΓ ιy</i>	<i>xyB ιΔ</i>	<i>ωιΔαυ</i>	<i>ωιΔΓ</i>	<i>x EEκυ</i>	<i>B ιαE</i>
环戊烷	<i>ΔαυαA</i>	<i>−Zε ιZ</i>	<i>AZ ιε</i>	<i>ωιΔZZ</i>	<i>xBΓ</i>	<i>Ay Aαυ</i>	<i>z ιαυ</i>
甲基环己烷	<i>ZE ιαZ</i>	<i>−xyΓ ιΔ</i>	<i>παυιZ</i>	<i>ωιΔΔυ</i>	<i>xA</i>	<i>Γ xEκυ</i>	<i>y ιE y</i>
苯	<i>ΔE ια</i>	<i>B ιBε</i>	<i>Eκ ιυ</i>	<i>ωιEΔZ</i>	<i>x ΔEκυ</i>	<i>xy Δαυ</i>	<i>y ιαz</i>
甲苯	<i>Zy ια</i>	<i>−ZB ιυ</i>	<i>xx x ιυ</i>	<i>ωιEΓΔ</i>	<i>Bx B</i>	<i>z Eαυ</i>	<i>y ιΔZ</i>
三甲基苯	<i>xyκ ιy</i>	<i>−AA ιΔ</i>	<i>xΓA ιΔ</i>	<i>ωιEΓB</i>	<i>AE</i>	<i>z yB</i>	<i>z ιBE</i>
萘	<i>xyE ιy</i>	<i>Eκ ιy</i>	<i>yxE ιυ</i>	<i>x ικ yB</i>	<i>z x ιΔ</i>	<i>πυιA</i>	<i>z ιαB</i>
蒽	<i>xΔE ιy</i>	<i>yxE ιy</i>	<i>z Aκ ιυ</i>	<i>x ιyEz</i>	<i>ωκ ιαx</i>	<i>ωκ ααυE</i>	<i>A ιΔz</i>
菲	<i>xΔE ιy</i>	<i>πx x ιυ</i>	<i>z z Z ιυ</i>	<i>ωιZEκυ</i>	<i>x ιyZ</i>	<i>ωκ ιαΓ x</i>	<i>A ιΔz</i>
苯并 θ εκ 芘	<i>yBy ιε</i>	<i>xΔB ιυ</i>	<i>AZΓ ιυ</i>		<i>ωκ ιαε E</i>	<i>Δ ιε ×xω^{−Δ}</i>	<i>Γ ιαA</i>

[Ⓢ]Ω₁ ——正辛醇—水分配系数；[Ⓢ] 选自文献[Ⓢ]Δε；[Ⓢ] 选自文献[Ⓢ]Eκ；[Ⓢ] 选自文献[Ⓢ]Zε。

过程的研究。这一类试验研究中,各个环节都要求接近自然环境,包括试验条件和试验对象。如,研究石油类非点源污染时,进行室内外径流模拟、室内土柱林滤、野外自净等实验^{θxyκ}。

≈ 石油类物质进入土壤环境的途径及存在状态

≈ ια 土壤的组成及结构

自然界里的土壤不论其使用方式如何,其基本物质组成如下。

土壤的组成	固体部分	无机物——土壤矿物质
		有机体——土壤有机质、土壤生物
	孔隙部分	液体——土壤水分
		气体——土壤空气

土壤有机质是土壤中各种含碳有机化合物的总称,一般只占固相总重量的*xw*%以下。但它却是土壤的重要组成部分^{θxzκ}。在水—沉积物*υ*土壤的石油类物质饱水分配体系中,吸附过程主要与沉积物*υ*土壤中的有机质含量有关,因为这种吸附主要是在有机质上进行的。而在干态和亚饱和态土壤上石油类物质发生吸附时,土壤的无机矿物却成为很强的吸附剂,由于土壤矿物占土壤干重的绝大部分,所以由矿物质引发的吸附可能超过了同时发生在有机质上的吸附^{θxzκ}。

≈ ιy 采油过程排污种类及形成的不同土壤污染形态

对稳定运行*B* 年左右油井的井场土壤取样分析表明,土壤污染强度可达*x ικ υ×x ιυ^θ ~x ικ υ×x ιυ^B 1 υυωυ^{θzBκ}*。污染物来源与生产过程密切相关。从开始的测井、钻井、井下作业等环节就开始对土壤环境形成污染。这一阶段主要污染物为含油泥浆、含油岩屑、落地原油等。在采油生产过程中,由于管式泵、抽油杆或其它井下设备的损害故障,需将抽油杆和油管从井中提出进行油井大修。其间的污染物有作业含油废水、泥浆、落

地原油、压裂残液等。在工艺相对落后的采油区,原油不是集中脱水,而是油井自设脱水设备,这样,分离出的大量高含油废水被排入井场地面,造成表层土壤污染^{θxyκ}。

由上述分析可见,造成土壤污染的石油类污染物主要有*z* 种形态。对应不同的形态有不同的土壤污染方式,以下分别说明。

≈ ιy ια 含油固体废弃物的污染

这类物质主要包括含油岩屑、含油泥浆等。它们的特点是在进入地表土壤环境前就已经被固体物质所吸附或夹带。进入土壤环境后,它们污染土壤的方式是含油固体物质与土壤颗粒的掺混。污染的范围和严重程度主要取决于含油固体的扩散特性。

≈ ιy ιy 落地原油污染

落地原油是一种重要的污染物,据测算单井年产落地原油量可高达*y s^{θxzΓκ}*。直接排入土壤后,落地原油在重力作用下,发生沿土壤深度方向的迁移,并在毛细力作用下发生平面扩散。由于石油的粘度大,粘滞性强,在短时间内形成小范围的高浓度污染。污染形态往往是石油浓度大大超过土壤颗粒的吸附量,过多的石油就存在于土壤空隙中。这时,如果发生降雨并产生径流,则一部分石油类物质在入渗水流的作用下大大加快入渗的速度;一部分随径流泥沙一起进入地表径流。在径流中,由于水流的剪切作用,土壤团粒结构被破坏,分布在土壤颗粒空隙中的石油类物质释放出来。由于石油的疏水性,释放出来的物质很快浮于水面上,并且相互结合形成大的石油团块。这就是在有油井分布的地区,洪水期往往水流表面有块状浮油出现的主要原因。

≈ ιy ιε 含油废水的污染

含油废水中的原油以乳化的形态分散在水体中,含油浓度可高达*Δ ιααυ 1 υυ ∂^{θxzΓκ}*。高浓度的含油废水

排至井场地面后,迅速下渗。下渗过程中,极细的分散油粒不断以扩散、沉淀、截留等方式与土壤颗粒接触,由于石油类物质的疏水性,这些接触的发生往往造成土壤颗粒对油粒的吸附。在水动力作用下,这种污染深度一般较大。如果当地浅层地下水位较高,污染土层深度达到了浅层地下水位时,就会造成地下水的石油类污染。

A 石油类物质的环境归宿

环境污染物的归宿问题早在1970年代就开始引起公众的普遍关注。当时环境工作者就提出化学物质最终可以迁移到离污染源很远的地方^[1,2,3]。到1980年代美国环保署^[4]和其他一些组织支持了大量的关于化学物质环境归宿问题的研究,在深入了解化学物质迁移转化途径和更好的用数学模型进行化学物质的环境影响评价上取得了大量的成果^[5,6]。但直到1990年代末期,大多数的模型还是“单介质”模型,即只有污染物的水相或气相,或是沉积物模型,但不能模拟污染物在相间的迁移。1990年代末以后,“多介质”模型得到长足发展。石油类物质组成和性质十分复杂,土壤又是一个多相体系,决定了其在土壤环境中迁移、转化规律和进行数值模拟的复杂性。

A.1 石油类物质在土壤中的分配作用

分配作用^[7]指有机化合物在多相环境中存在时,在各相中浓度达到平衡值的过程。由于石油的疏水性,土壤中绝大部分石油类物质吸附在固体表面。在土壤环境条件下的吸附是前文所讲的干态或亚饱和态的吸附。在这种情况下,土壤的湿度会影响平衡吸附量,因为湿度越大,石油类物质越倾向于在土壤有机质上吸附,所以,在较大的湿度条件下,土壤有机质含量是影响平衡吸附量的一个重要因素^[8]。除了吸附态以外,石油类物质在土壤中还有两种存在形式:一是存在于水相中,二是逸散于大气中。水、气中的分配比例与物质的溶解度、饱和蒸气压、温度、地表风速有关。石油的溶解度、饱和蒸气压等不是一个确定的值,在应用中应根据不同的油品、不同的地域取值。

乳化和溶解态的石油类物质随水流可以相对自由地向土层深处迁移或发生平面的扩散运动;逸散在大气中的部分石油类物质可由空气携带漂移,漂移过程中易于吸附在大气的粉尘上,随着粉尘的降落而进入远离污染源的地表土壤,使污染物发生了长距离的输移。而吸附于沉积物上的部分在土层未被破坏的情

况下,基本不发生迁移。从这个意义上讲,可以把水和空气中的部分石油类物质称为“迁移部分”;把沉积物上的部分称为“滞留部分”。一般把石油吸附态质量与溶解态质量的比值称为“滞留因子”。

表征石油类物质分配特征的参数主要有以下几个:正辛醇—水分配系数 Ω_{ow} 、沉积物—水分配系数 Ω_{oc} 、溶解度 s 、饱和蒸气压 p_w 等。正确得到以上几个参数是有效的预测石油类物质在三相间的浓度关系的基本保证。

A.2 石油类物质在多相体系中的消减作用

A.2.1 生物降解作用

土壤微生物在适宜的环境条件下,可以把石油类物质中的一部分作为有机碳和能量的来源,同时将它们降解^[9]。对生物降解影响最显著的环境因素为温度、 Φ 值、湿度和反应体系中存在的氧量^[10]。由于生物稳定性的差别,石油类物质的各组分可被生物降解的程度相差很大。

同时,在同一块污染区域的土层中,微生物所处的环境也有较大差异。如,在未经特殊处理如曝气 ρ 的土层,表面与大气接触,为好氧环境;随土层深度增加,氧的交换速率变小,而逐渐变为厌氧环境。这使得土壤微生物群落分布沿土层深度也有变化。又如,土壤的湿度也是沿土层深度方向表现为不均一的。所以,土壤中石油类物质的生物降解过程十分复杂,在进行数值模拟时,一般要在模拟现场条件下进行试验,得到特定的参数值。降解的速率符合 $\frac{dC}{dt} = \mu C$ 动力学方程,如下式^[11]:

$$\mu = K_{\mu, \xi} \frac{[I]}{\Omega_r [I]}$$

式中: μ ——微生物的增长速率,时间⁻¹;

$K_{\mu, \xi}$ ——最大微生物增长速率,时间⁻¹;

$\theta [I]$ ——污染物的浓度 ρ 质量/体积 ρ

Ω_r ——对应于增长速率 $\mu K_{\mu, \xi}$ 时的污染物浓度 ρ 质量/体积 ρ 。

A.2.2 光化学转化

有机化合物的直接光解是指它吸收光能后,分子出于激发状态(或高能状态),为恢复其稳定状态,往往出现较强的反应趋势,如分子重排,光解反应,取代反应和氧化反应等,从而分解和降解有机化合物,使其在环境中得以衰减的过程。直接光解的速率与有机化合物中能进行光化学反应的那部分光子成正比,而有机化合物吸收光子又是依照不同的波长、不同的摩尔消光系数来进行的^[12]。因此要分不同波长范围来

