

某石油烃污染场地包气带介质及含水介质 TPH 污染特征

赵琪, 苏小四, 左恩德, 武显仓, 马飞华

吉林大学环境与资源学院, 吉林大学水资源与环境研究所, 长春 130021

摘要 为研究某石油烃污染场地包气带介质及含水介质总石油烃(TPH)的污染程度及分布特征,采集了119个场地包气带及含水介质样品进行TPH含量测试。针对测试结果应用累积频率法,通过求解样品TPH含量累积概率散点线性回归直线的交叉点,识别了场地总石油烃背景阈值,解决了由于累积概率曲线绘制因人而异造成的背景阈值识别不够准确问题,再采用单因子指数法对场地包气带介质及含水介质石油烃污染现状进行评价分析。研究表明:场地包气带介质及含水介质的TPH背景阈值为 $36.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。场地南部(污染源处)包气带介质垂向上石油烃污染程度逐渐变轻,含水介质为先变重逐渐稳定后变轻,随后稳定在中等污染水平上;场地中部包气带介质污染特征与南部相似,含水介质则仅在浅部受到石油烃的污染;场地北部的包气带介质及含水介质均处于石油烃的未污染或污染水平较低状态。包气带介质的石油烃污染程度重于含水介质。

关键词 包气带;含水介质;石油烃;背景阈值;污染特征

中图分类号 P641.69

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.07.003

TPH pollution characteristics in vadose zone and water-bearing medium at a petroleum contaminated site

ZHAO Qi, SU Xiaosi, ZUO Ende, WU Xiancang, MA Feihua

Institute of Water Resource and Environment; College of Environment and Resource, Jilin University, Changchun 130021, China

Abstract One hundred and nineteen samples were collected and measured to study the pollution degree and distribution characteristics of total petroleum hydrocarbon (TPH) in vadose zone and water-bearing medium in a petroleum contaminated site. The method of cumulative frequency was used to identify the background threshold by solving the intersection point of the linear regression lines. This method has solved the inaccurate problem in identifying the background threshold caused by difference in drawing of the cumulative frequency curve. The contamination status was analyzed and evaluated by method of single factor index. The results show that the site background threshold of TPH was $36.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. In the south of the contaminated site (pollution source), the TPH pollution level of medium in vadose zone gradually decreased with the increase of depth. That of water-bearing medium increased first, decreased after stability, and finally stabilized at the secondary pollution level. As for the central area of the site, the contaminated characteristics in vadose zone were similar to that in the southern area. The water-bearing medium was polluted by petroleum hydrocarbons only in the shallow part. In the north of the site, there was no or low TPH contamination. The pollution degree of medium in vadose zone was higher than that of water-bearing medium.

Keywords vadose zone; water-bearing medium; petroleum hydrocarbon; background threshold concentration; pollution characteristics

收稿日期:2014-11-06;修回日期:2015-01-26

基金项目:吉林省自然科学基金项目(201215023)

作者简介:赵琪,硕士研究生,研究方向为地下水动态及水文地球化学,电子邮箱:kimberly1@126.com;苏小四(通信作者),教授,研究方向为同位素水文地球化学和地下水资源评价与管理,电子邮箱:suxiaosi@jlu.edu.cn

引用格式:赵琪,苏小四,左恩德,等.某石油烃污染场地包气带介质及含水介质TPH污染特征[J].科技导报,2015,33(7):25-29.

在石油的开采、运输、加工等过程中,淋落、泄漏等事故屡见不鲜,造成地下水土污染,威胁人体健康,水土环境的修复工作亟待开展。掌握包气带介质及含水介质总石油烃(TPH)分布特征是确定水土环境修复方法的前提和基础,包气带介质及含水介质中TPH分布受到污染来源、介质岩性、粒度、氧化还原条件、含水率等的影响,因此对包气带介质及含水介质的TPH分布特征进行研究具有重要意义。

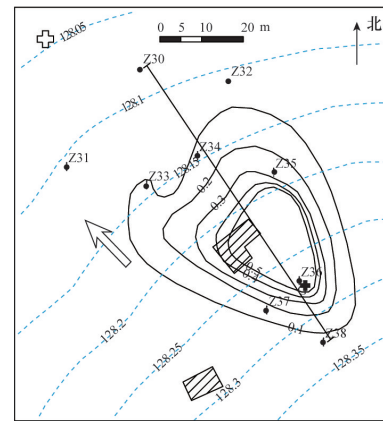
为了解包气带介质及含水介质受石油烃污染的程度,需要确定场地内包气带介质及含水介质TPH的背景含量。通常情况下,背景含量存在空间变异性,因场地不同而不同^[1]。而背景含量研究的前提是确定背景含量上限,即背景阈值,当采集样品的含量高于阈值,就表征了异源(污染)的存在^[2]。

目前确定背景阈值的方法分为两类:一类是图解法,包括箱图法、累积频率法等;另一类是统计法,包括均值方差法、回归分析法等^[3-5]。其中,累积频率法以其计算及绘图方法简单明了、不需要除了目标物质外其他物质的含量,且可以识别除自然过程以外的作用而被广泛应用。应用过程中通常以样品含量累积概率曲线的最大曲率点作为背景阈值^[2,6]。由于累积概率曲线绘制因人而异,得到的背景阈值具有人为性。针对这一问题,采用样品含量概率散点的线性回归直线交叉点确定背景阈值,使背景阈值取值更客观准确。在确定背景阈值的基础上,应用单因子指数法,对研究区包气带介质和含水介质石油烃污染现状分别进行评价分析。

1 研究区概况

该污染场地所在区域隶属于中国东北某油田区,场地西北部有一口作业采油井,多年前由于其油水分离器破坏,造成套管返水,油井中含油水在高压下上涌进入含水层,同时

溢出地表,在低洼处形成上浮大量石油的油污坑,2009年相关部门对废弃油井进行了井孔封堵(图1)。其中,2013.7地下水中TPH质量浓度等值线引自文献[7]。



●—采样点及编号;■—漏油井;⊕—采油井;--- —2013.7地下水等水位线(m);— —2013.7地下水中TPH质量浓度等值线(mg·L⁻¹);— —剖面线;→ —地下水流向;▨ —民房

图1 污染场地采样点分布及地下水流场

Fig. 1 Map showing sample locations distribution and groundwater flow field

场地内包气带是由1~1.5 m厚的细砂层及其下伏的2~2.5 m厚的粉质黏土层构成(图2),粉质黏土渗透性极弱,是场地内主要含水层——全新统孔隙微承压水含水层的隔水顶板。微承压含水层厚度约17 m,自上至下,由细砂、中粗砂过渡到砂砾石,粒度逐渐变粗。场地地下水赋存条件存在季节变化,地下水位在丰、枯水期不断地在粉质黏土层和砂质含水层中变动。场地地下水埋深为3~4 m,主流向由东南流向西北,平均水力坡度约为0.3%,流速较慢。

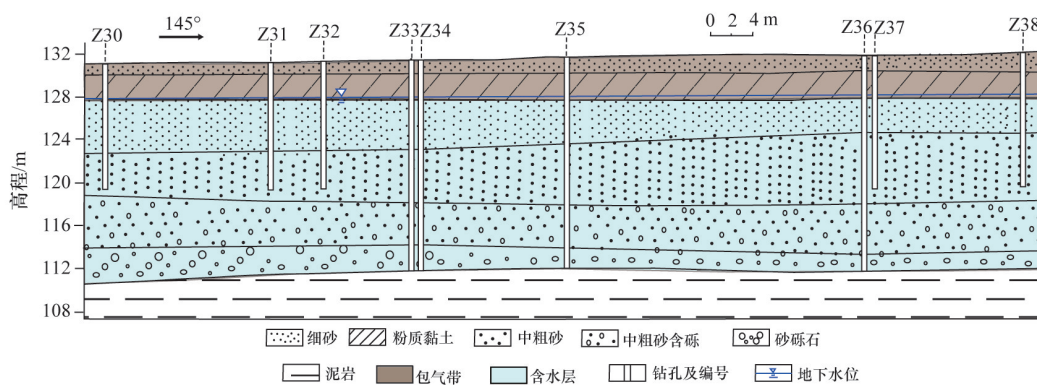


图2 水文地质剖面图(图1所示剖面线)

Fig. 2 Map of hydrogeological profile (the section line is shown in Fig.1)

2 样品采集和测试

于2013年5月对图1所示的采样点进行了不同深度(0.5~20 m)的包气带及含水介质样品采集,根据由浅到深、由密到疏的采样原则,包气带部分以0.5 m为间隔进行采样,进

入含水层后视岩性变化和取芯情况以2~3 m为间隔取样,共采集119个样品。

野外土壤(含水介质)采集后装入棕色瓶中,盖上盖子后以锡纸密封带回实验室进行测定。采用《GB/T 16488—1996

水质石油类和动植物油的测定 红外光度法》中的红外分光光度法测量样品的总石油烃值,测量仪器为吉林北光公司研发的红外分光测油仪(JDS-108U+)。具体操作方法为:取同一样品2份各5 g,一份放到烘箱烘干(烘干温度120℃,2 h)冷却后称重。另一份置入250 mL三角瓶中加入100 mL水,摇匀,再加入50 mL CCl₄,放入磁力搅拌棒,盖好瓶盖,搅拌30 min;将直径50 mm玻璃漏斗颈部塞入脱脂棉约10 mm深,将搅拌后的样品水和CCl₄一齐过滤到250 mL分液漏斗中。待分层后,将CCl₄通过无水硫酸钠吸水后,置入50 mL容量瓶中,装入比色皿放入仪器测量总油值。

3 研究方法

3.1 背景阈值确定

背景阈值一般通过累积概率曲线的分布状况分析来确定,曲线的分布特征受到物质影响过程控制,当物质仅受到单一过程的影响时,其频数分布呈现单峰、正态或对数正态分布^[8],其累积概率曲线在概率格纸上会呈现线性分布。当物质含量没有服从线性分布时,这一指标可以被认为是受到了不止一种过程的影响,在这种情况下,可以通过样品含量概率散点的线性回归直线交叉点来确定背景阈值^[9-12]。

计算方法及结果为:

- 1) 将样品TPH实测值由大到小排序;
- 2) 对其进行以10为底数的常用对数转换;
- 3) 为使其在概率格纸上均匀分布,需要按一定的含量级差进行分组;
- 4) 计算各组的累积概率 p_i

$$p_i = \frac{\sum_{j=1}^i x_j}{n} \times 100\% \quad i=1,2,\dots,k \quad (1)$$

式中, p_i 为第*i*组累积概率; x_i 为第*i*组样品个数; k 为分组总

数; n 为样品总数;

5) 以各组 $\lg C_{\text{TPH}}$ 的平均值为横坐标,累积概率为纵坐标将其投到概率格纸上,绘制样品散点的回归直线,建立回归方程,确定交叉点横坐标即为所求背景阈值。

3.2 污染现状评价

采用单因子指数法对包气带及含水介质石油烃污染现状进行评价,评价公式为

$$C_i = \frac{C}{C_n} \quad (2)$$

式中, C_i 为污染指数; C 为包气带或含水介质TPH实测值, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; C_n 为包气带或含水介质TPH含量背景值, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

Hankson^[13]用 C_i 表征包气带中单个污染物的污染水平: $C_i < 1$ 为未污染或污染水平低; $1 \leq C_i < 3$ 为中等污染水平; $3 \leq C_i < 6$ 为污染水平较高; $C_i \geq 6$ 代表重度污染水平。

4 结果与讨论

4.1 背景阈值

样品TPH含量介于6.9~5208.0 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,分布超过3个数量级,如此大范围分布表征了样品石油烃含量受到了多种过程的影响。采用累积概率曲线法获取场地包气带介质及含水介质TPH含量背景阈值,需要将 $\lg C_{\text{TPH}}$ 由大到小排序,投到概率格纸上进行计算。为使 $\lg C_{\text{TPH}}$ 在概率格纸上均匀分布,需要按一定的含量级差进行分组,经反复试算后确定以0.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 为含量级差进行分组,共分15组,得到各分组频数分布如表1所示。

由表1可以看出,含水介质低 $\lg C_{\text{TPH}}$ 样品组成的正态分布存在着一个由高 $\lg C_{\text{TPH}}$ 样品组成的类似正态分布的“尾巴”,这一拖尾现象表征了样品除了受到自然条件下地质的累加作用还受到了异源的作用。

表1 介质样品TPH质量浓度对数值各分组频数分布

Table 1 Log-normal distribution of TPH

$\lg C_{\text{TPH}}$ 区间	0.8~1.0	1.0~1.2	1.2~1.4	1.4~1.6	1.6~1.8	1.8~2.0	2.0~2.2	2.2~2.4
频数	2	10	16	23	15	10	5	5
$\lg C_{\text{TPH}}$ 区间	2.4~2.6	2.6~2.8	2.8~3.0	3.0~3.2	3.2~3.4	3.4~3.6	3.6~3.8	
频数	3	4	4	5	9	7	1	

由图3可以看出,样品 $\lg C_{\text{TPH}}$ 散点以1.5~1.6为界呈现两种不同的线性分布,根据物质受到不同过程影响时会呈现不同的线性分布,两条回归直线的交叉点即为两种过程的分界,因而图3中的2条直线的交叉点为自然和污染2种过程的分界,即为背景阈值。

从图3中可以看到,在 $\lg C_{\text{TPH}}$ 为3.5~4.0有一奇异点,这是由于过高含量的TPH样品采集数量不足造成的。为确定背景阈值的具体取值,将样品 $\lg C_{\text{TPH}}$ 以1.5为界分成两组,剔除奇异点,分别进行线性回归,获得回归方程:

$$y = -4.92x + 7.86 \quad (R^2 = 0.95) \quad (3)$$

$$y = -0.77x + 1.37 \quad (R^2 = 0.95) \quad (4)$$

其中, x 为 $\lg C_{\text{TPH}}$, y 为标准正态分布累积函数的反函数值,将方程组联立求交点横坐标值1.56,进而求得背景阈值为36.7 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

采用K-S检验方法对 $\lg C_{\text{TPH}}$ 进行正态性检验,根据上文确定的背景阈值,以1.56为界,将经过对数转换的样品 C_{TPH} 实测值分成两组,分别进行K-S检验,检验结果如图4所示。两组数据均分布在95%置信区间内,均服从正态分布。由图4(a)可以看出,当数据散点大于1.56时开始逐渐脱离95%置信范围,而(b)则是在小于1.56时开始逐渐脱离95%置信区间,这就说明两组数据服从不同的正态分布,且以1.5~1.6为分界,进一步验证了背景阈值取值的正确性。

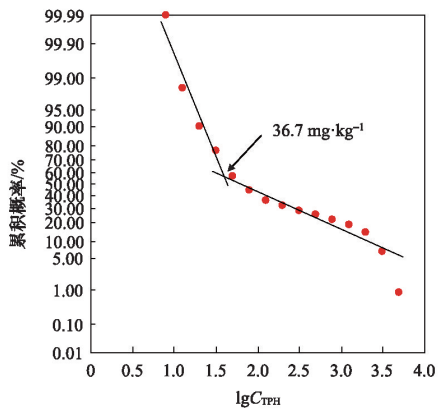


图3 介质样品TPH含量对数累积概率分布曲线
Fig. 3 Cumulative probability graph of data sets

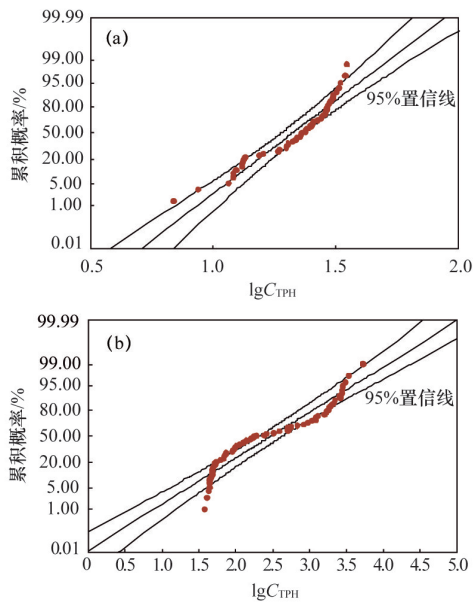


图4 小于1.56(a)和大于1.56(b)的数据系列正态分布检验
Fig. 4 Data sets of less than 1.56 (a) and more than 1.56 (b) in the K-S normality test

4.2 石油烃污染特征

场地内包气带介质及含水介质的石油烃由于污染来源不同,加之介质岩性、粒度、氧化还原条件、含水率等不同,影响吸附/解吸^[14]、挥发、微生物降解、毛细作用等过程,而造成石油烃污染特征各异,因此本文分包气带介质和含水介质两部分来讨论其石油烃污染特征。

4.2.1 包气带介质石油烃污染特征

采用上述方法计算各样品的 C_i 值,对各样品石油烃污染水平进行评价,分别选取场地南部(Z36)、中部(Z35)及北部(Z32)的典型采样点,绘制石油烃污染级数分布图(图5)。由图5可以看出,场地南部及中部包气带介质的TPH的污染程度垂向上逐渐变轻,但都处于中等污染水平以上,这是由于包气带深部介质石油烃来源为地表油污坑下渗,以及后期油污坑被掩埋后的雨水冲淋作用,而粉质黏

土渗透性极弱,因而石油烃含量在粉质黏土层中垂向上迅速降低,即所谓的包气带截留作用^[15]。而北部包气带介质 C_i 在0.1~1范围内左右波动,说明包气带介质的石油烃含量是受背景含量控制的,其石油烃污染程度为未污染或污染水平低。

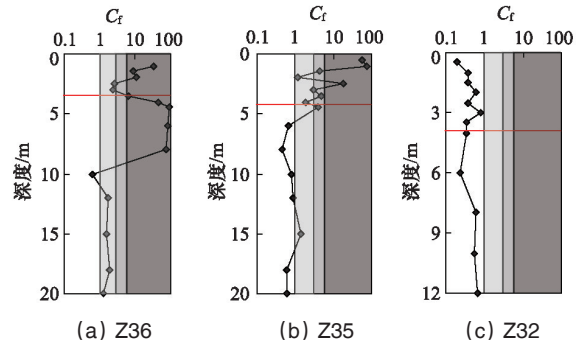
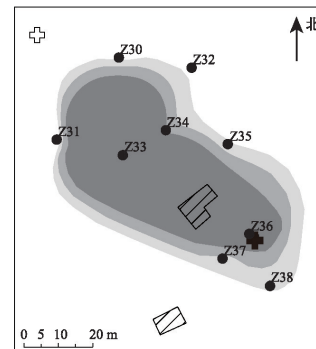


图5 典型采样点处介质样品石油烃污染级数分布
Fig. 5 Distribution diagram of TPH contamination factor of medium samples at typical sampling point

由图6可以看出,在平面上,包气带介质遭受石油烃污染的范围占据了地下水TPH污染晕的上游和中游,下游仍处于未污染或污染水平低的状态。



●—采样点及编号;■—漏油井;□—采油井;▩—民房;
□—未污染或污染水平低;▨—中等污染水平;▩—污染水平较高;
■—重度污染水平。

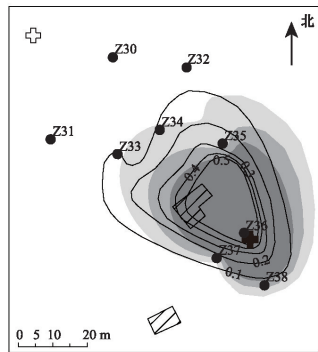
图6 包气带石油烃污染级数分区(深度为2 m)
Fig. 6 Zonal diagram of TPH contamination status of medium in vadose zone (2 m below ground surface)

4.2.2 含水介质石油烃污染特征

如图5所示,在场地南部含水介质中石油烃污染程度垂向上先变重逐渐稳定后变轻,而后稳定在中等污染水平。这是由于含水介质与包气带介质的石油烃污染来源不同,其污染为事故发生时油井中含油水直接进入含水层造成的。石油烃进入含水层后形成轻非水相液体(LNAPL),因其密度小于水而向上富集,因此在含水层中随深度增加含水介质的石油烃污染水平有所减轻。同时南部含水介质的石油烃污染程度在深部稳定在中等污染水平。场地中部含水介质仅在浅部受到石油烃污染,深部石油烃含量则保持在背景含量范

围内;北部含水介质则都处于未污染或污染水平较低状态。

由图7可以看出,含水介质的石油烃污染级数分区与地下水TPH等值线形态相似,这是由于切断污染源后,连续的LNAPL在运移过程中由于压力消失而分解成独立的岛状体,并逐渐成为相对不可流动的物质残留在细颗粒介质,这些残余态污染物构成了地下水新的污染源,所以地下水TPH污染晕中心在漏油井被封堵后的4年里并没有在对流弥散的作用下向下迁移。地下水中石油烃的分布受控于这些残余态的污染物,所以二者的分布形态相似。



——2013.7地下水中TPH质量浓度等值线($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$);其余符号意义同前

图7 包气带石油烃污染级数分区(深度为4 m)

Fig. 7 Zonal diagram of TPH contamination status of medium in vadose zone (4 m below ground surface)

4.2.3 包气带介质与含水介质石油烃污染程度比较

包气带介质的石油烃污染程度要重于含水介质,体现在包气带受石油烃污染的范围要大于含水介质,且处于重度污染水平的分布范围也大于含水介质(图6,图7)。造成这种现象的原因有2个:一是由于在事故发生时,大量的石油和含油水向着相比于含水层更加有利于压力释放的地表溢出,造成含水层中输入的污染物量少于地表。二是在含水层中污染物以溶解态的形式在对流弥散的作用下向下游迁移出场地,而对于包气带介质来说油污坑持续污染,被有关部门发现后也仅是做了原地填埋处理并未移除。

5 结论

通过对污染场地的包气带及含水介质的总石油烃值的背景阈值计算及污染现状分析,得到以下结论:

1) 对8个采样点共119个样品的TPH实测值进行了累积频率分析,确定了场地包气带及含水介质的TPH背景阈值为 $36.7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

2) 由于场地包气带粉质黏土层渗透性极差限制石油烃的垂向迁移,使得场地南部及中部包气带介质TPH污染程度垂向上逐渐变轻;北部包气带介质为未污染或污染水平低。

3) 场地南部含水介质中石油烃污染程度垂向上先变重逐渐稳定后变轻,而后稳定在中等污染水平;中部含水介质仅在浅部受到石油烃污染,深部石油烃含量保持在背景含量范围;北部含水介质则都处于未污染或污染水平较低状态。

4) 垂向上包气带介质的石油烃污染程度重于含水介质。

参考文献(References)

- [1] Kelly W R, Panno S V. Some considerations in applying background concentrations to ground water studies[J]. *Ground Water*, 2008, 46(6): 790-792.
- [2] Panno S V, Kelly W R, Martinsek A T, et al. Estimating background and threshold nitrate concentrations using probability graphs[J]. *Ground Water*, 2006, 44(5): 697-709.
- [3] 刘爱华. 土壤环境中As、Cd、Hg、Pb地球化学背景及通量研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2005.
Liu Aihua. Research on geochemical background and flux for arsenic, cadmium, mercury and lead in soil environment[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2005.
- [4] 滕彦国. 攀枝花地区土壤环境地球化学基线研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2001.
Teng Yanguo. Study of soil environmental geochemical baseline in Panzhihua region[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2001.
- [5] 罗先香, 张秋艳, 杨建强, 等. 双台子河口湿地环境石油烃污染特征分析[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(4): 437-444.
Luo Xianxiang, Zhang Qiuyan, Yang Jianqiang, et al. Total petroleum hydrocarbon contamination characteristics in Shuangtaizi estuary wetlands[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(4): 437-444.
- [6] 郑昭贤, 苏小四, 王威. 东北某油田污染场地土壤总石油烃背景值的确定及污染特征[J]. *水文地质工程地质*, 2012, 38(6): 118-124.
Zheng Zhaoxian, Su Xiaosi, Wang Wei. Estimation of the background (threshold) total petroleum hydrocarbon concentration and analysis of the characteristics of petroleum hydrocarbon contamination in a certain oil field in Northeast China[J]. *Hydrogeology and Engineering Geology*, 2012, 38(6): 118-124.
- [7] 吕航. 地下水石油烃污染物的微生物降解过程及其原位强化修复研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
Lü Hang. Research on biodegradation of petroleum hydrocarbon contaminants and enhanced in-situ remediation in groundwater[D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [8] Tennant C B, White M L. Study of the distribution of some geochemical data[J]. *Economic Geology*, 1959, 54(7): 1281-1290.
- [9] Park S C, Yun S T, Chae G T, et al. Regional hydrochemical study on salinization of coastal aquifers, western coastal area of South Korea[J]. *Journal of Hydrology*, 2005, 313(3): 182-194.
- [10] Lee J Y, Song S H. Evaluation of groundwater quality in coastal areas: implications for sustainable agriculture[J]. *Environmental Geology*, 2007, 52(7): 1231-1242.
- [11] Sinclair A J. Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1974, 3(2): 129-149.
- [12] Lepeltier C. A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation [J]. *Economic Geology*, 1969, 64(5): 538-550.
- [13] Hakanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control: A sedimentological approach[J]. *Water Research*, 1980, 14(8): 975-1001.
- [14] 张大庚, 依艳丽, 郑西来, 等. 土壤对石油烃吸附及其释放规律的研究[J]. *沈阳农业大学学报*, 2005, 36(1): 53-56.
Zhang Dageng, Yi Yanli, Zheng Xilai, et al. Soil adsorption to petroleum and release in meadow soils[J]. *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2005, 36(1): 53-56.
- [15] 王珊, 马振民, 于玮玮, 等. 石油烃在包气带中迁移机理实验研究[J]. *济南大学学报: 自然科学版*, 2010, 24(1): 84-87.
Wang Shan, Ma Zhenmin, Yu Weiwei, et al. Experimental study on migration mechanism of petroleum hydrocarbons in aeration zone[J]. *Journal of University of Jinan: Science and Technology Edition*, 2010, 24(1): 84-87.

(编辑 田恬)