

大庆市大同区八井子乡石油污染现状及治理对策

王悦明, 王继富, 李 鑫, 陈丹宁, 周禹莹

(哈尔滨师范大学 湿地过程与环境效应实验室, 黑龙江 哈尔滨 150025)

摘 要: 针对目前大庆油田工作油井污染现状, 对大庆市大同区八井子乡油井附近农田土壤进行采样调查, 以了解目前工作中单井附近土壤污染状况, 并结合污染现状提出合理性建议; 此次采样调查以单口油井为中心, 分别以 0、20、40 和 60 m 为半径进行取土采样, 检测耕地土壤的石油类物质总量。结果表明: 横向采样的土壤全部超过国家第一级标准限值, 石油类物质总量随着横向距离的增加而降低。某些单井附近耕地土壤已超过国家第二级标准限值, 最高超标倍数为 13.88 倍, 处于危险级别, 应立即采取措施治理石油污染。

关键词: 石油污染; 土壤; 八井子乡; 修复技术; 对策

中图分类号: S154

文献标志码: A

Current Status and Control Countermeasures of Petroleum Contamination of Bajingzi Village, Datong District, Daqing City

Wang Yueming, Wang Jifu, Li Xin, Chen Danning, Zhou Yuying

(1. Laboratory of Wetlands Process and Environmental Effects, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

Abstract: With regard to the current status of contamination caused by oil wells of Daqing Oil Field, soils in the farmland of Bajingzi Village, Datong District, Daqing City nearby the oil field were sampled and investigated for understanding of the situation of soil pollution near single oil well. Furthermore, rational recommendations were proposed regarding the oil pollution. In Bajingzi Village, Datong District, Daqing City, single well in the working state was taken as the centre and soils were sampled at the radius of 0, 20, 40 and 60m respectively from the single well for detection of the total amount of oil pollutants in the farmland. The results showed that the soils sampled horizontally all exceeded the limits of the national class I standard and the total amount of petroleum-based substances decreased with the increase of horizontal distance. The farmland soils near some certain single wells exceeded the limits of the national class II standard, maximally by 13.88 times, so they were in a dangerous level and measures should be taken immediately to control the petroleum contamination.

Keywords: Petroleum Pollution; Soil; Bajingzi Village; Remediation Technology;

我国是石油生产和消费大国, 石油对土壤的污染日益严重, 石油中不仅含有大量具有“三致”的持续性有毒物质, 还含有钒、镍、镉、铅、铜等重金属物质。这些重金属物质在土壤中会长久残留, 通过植物吸收进入食物链, 最后到达人体^[1-3]。大庆油田是我国重要的石油生产油田, 生产过程中造成的环境污染情况相当紧迫,

局部易造成土壤退化、农作物的非正常生长, 影响农作物产量。一般石油污染土壤的形成途径有 3 种^[4]: 落地油污染; 污水排放和灌溉; 空气污染。可见, 加强对油田油井周边的环境监测、提高对耕地保护和研究高效、低成本和低污染的修复技术势在必行。目前国内外主要修复石油污染土壤的技术手段包括物理修复、化学修复和生物

收稿日期: 2014-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(41071332, 41030743)项目资助

作者简介: 王悦明(1989-), 男, 硕士研究生。研究方向: 湿地过程与环境效应。E-mail: wym13614557522@163.com

通信作者: 王继富(1965-), 男, 博士、教授、硕士生导师。研究方向: 生态安全、湿地过程与环境效应。E-mail: wjifu@163.com

修复^[5-7], 本文基于这样的背景对大同区八井子乡石油污染土壤的修复技术和思路进行分析。

1 大同区八井子乡石油污染土壤现状

土壤样本采集于2013年7月进行, 采集地点为大庆市大同区八井子乡, 调查油井为单井。分别对耕地6个油井进行土样采集, 编号为: B3、B4、B8、B13、B14、B17。实验过程中按照石油横向迁移特点^[8], 采样方法为: 以油井为中心,

分别以0、20、40以及60 m为半径, 分东南西北4个方向进行取土, 采土深度范围是0~20 cm。所取土样在实验室中按照距离分类, 并用洁净聚乙烯塑料袋包装, 经过自然干燥后充分混合并剔除土壤中动植物残体、土块和石块, 分析样品内石油类物质总量。需要注意的是油井一般靠近公路或农田小路, 因此取土样时, 仅能取2个或者3个方向土样。经过检测, 大庆市大同区八井子乡石油类物质总量随距离变化特征, 见表1。

表1 八井子乡油井附近土壤石油类物质含量

采样距离 /m	土壤中石油类物质含量/mg·kg					
	B3	B4	B8	B13	B14	B17
0*	6940	368	1932	4540	956	344
20	376	200	220	656	184	1120
40	216	152	240	312	144	164
60	216	248	156	232	176	892

注: * 0 m非油井基台处算起, 而是从耕地种植农作物处开始算起。

根据《土壤环境质量标准GB15618-2008》中对于石油类总烃含量的规定, 石油总烃第一级标准限值为100 mg/kg(以干基记), 第二级标准限值为500 mg/kg(以干基记)。对于八井子乡油井附近耕地土壤中石油含量比较, 由表1可知, 各油田以60 m为半径的耕地土壤中石油类物质总量均

已超过第一级标准, 且随着距离逐渐增加, 石油烃含量逐渐降低。因此以石油总烃第二级标准限值为划分标准, 以单井石油类物质实测量与第二级标准限值之比表示石油类物质在土壤中的污染程度, 根据油井具体特征和数据监测结果, 对各油井进行分级见表2、3。

表2 八井子乡耕地石油类物质污染程度

采样距离 /m	污染程度倍数/mg·kg ⁻¹					
	B3	B4	B8	B13	B14	B17
0	13.880	0.736	3.864	9.080	1.912	0.688
20	0.752	0.400	0.440	1.312	0.368	2.240
40	0.432	0.304	0.480	0.624	0.288	0.328
60	0.432	0.496	0.312	0.464	0.352	1.784

表3 土壤环境质量评价级别划分

界定	称谓	危害	行动
低于第一级值	清洁	无污染	一般防护
高于第一级值、低于或等于第二级值	尚清洁	一般无污染	做好预防
高于第二级、低于或等于第三级值	轻度污染	具有潜在危害	深入调查

目前国家针对高于第三级标准限值并没有明确规定, 但对于超过第三级标准限值的土壤环境危害评价为具有实际危害, 所采取的行动为立即治理。结合表2、3得出, B4油井0~60 m范围

内, 石油类物质含量保持在第一、二级标准限值之间, 土壤类别为尚清洁, 须做好预防工作。而B3、B8、B13、B14、B17号油井附近耕地土壤均有超标, 最严重的B3号油井石油类物质总量

是第二级限值的13.88倍,土壤类别为具有实际污染,应采取整治修复措施。通过以上数据可以看出,八井子乡油井污染土壤主要集中在油井附近,为0~20 m的范围内,这一范围的土壤特征为有些土壤颜色加深并带有明显油斑,某些地方可看到落地原油,土壤干燥后伴有板结现象。

2 国内外石油污染土壤修复技术

目前国内外针对石油污染土壤的治理主要是从物理、化学和生物三个方面。物理修复石油污染土壤方法主要有:土壤清洗方法、热分解吸收修复、固化隔离处理、换土法等。化学方法主要分为焚烧法、土壤洗涤法、化学氧化法和物理化学修复方法。两种方法优点在于对土壤中的石油类物质降解率较高,其缺点在于:①浪费资源,比如物理方法中的土壤清洗法需消耗大量的水,仅适用于小面积土壤污染;焚烧法^[9]需将粒径小于25 mm土壤颗粒在815~1 200 ℃下进行焚烧,焚烧过程中使有机物燃烧转变为其他物质,同时也杀死一切病原菌^[10]。②大部分物理化学修复技术在大面积的土壤修复中难以实现,比如焚烧法、换土法、化学萃取法等,大面积土壤修复中需大量的人力物力,成本较高。③需考虑土壤渗透率,例如化学洗涤法中用洗涤剂(成分为 C_8-C_{15} 的直链醇和2-8的环氧乙烷单元的加成物)洗涤污染土壤,目的是将土壤中的石油转移到液相中去,这种方法多应用在土壤渗透率差^[11-12]的土壤,对于粘土其限制性较高。④易造成二次污染,在使用土壤洗涤法或者是焚烧法等方法时,处理后的土壤需特殊处理,如深埋。

石油污染土壤的生物修复是指利用植物、动物和微生物之间的一种或者几种联合修复土壤的技术,主要是依靠微生物代谢活动中进行的酶促反应来减少污染现场污染物的浓度或使其无害化的过程^[13]。生物修复主要包括原位修复技术和异位修复技术。原位修复技术是将土壤在原来位置进行处理,这种方法不需要挖掘土壤,因此成本较低,主要包括生物通风、生物强化和生物刺激等^[14];异位微生物修复也称为地上处理技术,就

是挖出石油污染的土壤,富集起来进行生物降解。通过设计和安装各种过程控制器或生物反应器,产生有利于生物降解的条件,主要方法有:预制床法、土壤耕作法、土壤堆肥法和生物泥浆法(生物反应器法)。生物修复优点在于修复手段多样化、石油类物质降解率高、成本低、减少二次污染风险、无毒害等特点。

3 石油迁移特征及污染土壤修复思路

3.1 石油迁移途径及特征

近几年来,我国逐渐重视污染物在土壤中的迁移与转化问题^[15],但局限在定性分析和实验室模拟阶段^[16],研究者在现场采样及实验室分析后得出结论:石油在土壤中迁移特征包括水平迁移和竖向垂直迁移^[17-18]。

石油污染物水平迁移条件下,污染物含量与油井距离之间成反比^[19]。其迁移途径^[20-21]主要有3种:石油进入到土壤中随雨水通过地表径流,产生长距离的迁移;表层石油量大,石油在土壤中利用自身重力通过包气带进入地下水层,随地下水运移而迁移;石油挥发性组分进入空气中,通过与大气粉尘结合,沉降到距离稍远的土壤表层。在垂直方向迁移条件下石油在土壤中由于受到土壤吸附、石油粘稠度的影响,迁移能力很弱。其迁移途径为:污染源→表层土壤→犁底层土壤→下包气带土壤→地下含水层,含量由表及里逐渐递减^[22]。目前国内研究者通过实验分析得出,石油污染物在土壤中竖直方向迁移距离一般不超过1 m^[23-26],其中大部分石油集中在0~30 cm之间的土层中,少数实验结论为石油竖向垂直迁移距离在0~80 cm的范围内。

3.2 八井子乡石油污染土壤修复思路

大庆市大同区八井子乡耕地土壤质地为壤土,土类为黑钙土。表层有机质积累量大于分解量,土层上部有一黑色或灰黑色肥沃的腐殖质层,土壤颗粒组成中黏粒、粉粒、砂粒含量适中,通气透水、保水保温性能较好。因此石油在黑钙土的迁移过程中,由于土壤孔隙度适中,因此迁移深度较盐土、草甸土、龟裂土等要深一

些。刘晓燕等^[27]模拟实验表明,6年内石油在黑钙土中最大迁移深度可达到25~30 cm,90%的石油吸附在0~10 cm范围内的土壤表层。结合八井子乡油井附近土壤含油量的调查数据可知,八井子乡油井附近在水平范围0~20 m、竖向垂直范围0~20 cm内土壤已属于三级或三级以上的污染程度,达到了具有潜在或实际危害的程度,因此对八井子乡油井附近土壤治理以迫在眉睫。

3.2.1 减缓油井处石油迁移过程 针对正在工作的油井,从根本上治理是不可能的,不宜采取化学及生物修复。因此,减缓石油从油井向周围耕地的迁移速度是防治石油污染土壤的首要工作,应采取以减缓为主,修复为辅的手段。在油井处可采取上述物理修复中的固化隔离处理,采用人工合成的惰性材料将污染源与附近耕地土壤隔离开来,减缓垂直及水平迁移的速度。一方面降低修复成本,一方面可有效限制石油迁移,延长石油在土壤中的迁移时间。

3.2.2 对已污染的土壤进行治理 对已污染的土壤进行修复是防治石油污染土壤的有效手段。经调查八井子乡油井附近0~20 m范围内属于三级或三级以上的污染程度,因此对于集中在表层的土壤应进行修复,防治污染物扩散。在治理的过程中,针对不同地区应该因地制宜,制定具体措施,着重考虑:① 污染场地的气候特征,地质结构,土壤质地;② 根据污染物的种类、数量、性质的差异,采用适宜的修复技术;③ 修复效果、时间、难易程度;④ 所选方法应适合当地的经济发展和城市规划;⑤ 尽量采用低成本、无二次污染、高效可操作的技术。

八井子乡种植的农作物为玉米,而玉米具有非常好的石油降解能力。因此针对当地实际情况,最宜采取生物修复,利用植物-微生物联合修复技术,筛选、培养与富集0~20 m范围内与玉米共生的土著菌或人为注入外源菌,利用玉米根系效应,改善微生物生长的微环境,提高微生物降解石油能力。如马溪平等^[28]选用玉米品种为南票大粒白2号,生物菌的浓度是100 mg/kg的条件下进行修复异位实验,约能提高土壤中挥发酚降解率30%左右;李春荣等^[29]利用节细菌(DX-9)对

玉米修复进行强化与协同,结果表明,在石油烃含量初始值在10 000 mg/kg,施菌计量为1 L/m²,菌悬液含菌量为10¹²~10¹⁴个/mL条件下,节细菌-玉米协同修复使石油降解率比对照组提高了72.8%,但是玉米生物量减少14.5%,石油烃在玉米各个部位均有残留,而根部残留量最大。

另外,在实验室条件下,玉米秸秆可以作为微生物固定吸附物质,如李靖^[30]采用“玉米秸秆吸附-包埋-交联”相结合的复合固定化方法降解多环芳烃芘(pyrene),筛选多环芳烃降解菌(GY2B、GP3A 和 GP3B)来构建混合菌,研究发现,固定化微生物对芘的去除效率显著提高,可以在相对短的时间内达到相对高的去除率。固定化 GY2B+GP3B 玉米球在第5 d的去除率达到97.3%,固定化 GP3A+GP3B 玉米球在第4 d即达到97.0%;张思文等^[31]利用H₂O₂/NaOH对玉米秸秆(RCS)进行改性来制备可吸附石油的生物质吸附剂(HNCS),研究发现改性14 h的吸油量最大,达14.08 g/g,而改性前RCS仅为4.33 g/g,改性使得吸油量提高325%,且吸油速率更快。

经过以上研究表明,玉米作为粮食作物,不仅在正常生长情况下通过与微生物联合,以石油为主要碳源对石油进行降解,而且以玉米秸秆的形式可以制作成吸附剂,间接地提高石油降解率。

3.2.3 建立土壤动态监测体系 由于石油在土壤中的迁移是一个动态而缓慢的过程,因此对于土壤防治,最及时的手段是建立土壤动态监测体系,建立区域或地区土壤石油污染的时间序列,完善石油土壤污染等级评估标准。对本地区石油污染物的成分、组成、物理化学性质、迁移途径及存在问题及时掌握,做到实时监测,定点处理,保证耕地土壤中石油污染物含量在可控范围内。

4 结语

八井子乡石油污染主要是以落地原油形式进行,石油直接与耕地土壤接触。如不及时采取措施,污染程度恐将进一步加深,土壤环境将会进一步恶化,土壤生态环境的保护与治理对人类的

生存、生产及生活各方面均有重要意义,应引起有关部门及社会团体的高度关切。根据该区域的土壤性质、土壤特征及污染状况,再加上该地区气候特点及城市规划等各方面的综合考量,可以采用生物修复为主,物理修复为辅的方法。另外,在石油污染土壤治理过程中,一方面要进一步完善现有生物修复技术,使其成熟化和系统化;另一方面,要注意传统方法与生物修复方法相结合,发挥各自优点,使环境修复的过程成为一个有机的整体,达到科学化、合理化及可行性的有机统一。

参考文献

- [1]张 闻,陈贯虹,高永超,等.石油和重金属污染土壤的微生物修复研究进展[J].环境科学与技术,2012,35(12J): 174-181.
- [2]Osuji L C, Onojake C M. Field reconnaissance and estimation of petroleum hydrocarbon and heavy metal contents of soils affected by the Ebocha -8 oil spillage in Niger Delta, Nigeria[J].Journal of Environmental Management, 2006, 79(2):133-139.
- [3]Grujić S, Ristić M, Laušvić M. Heavy metals in petroleum-contaminated surface soils in Serbia[J]. Annali di Chimica, 2004, 94(12):961-970.
- [4]祝 威.石油污染土壤和油泥生物处理技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010:4-5.
- [5]陆秀君,郭书海,孙 清,等.石油污染土壤的修复技术研究现状及展望[J]. 沈阳农业大学学报, 2003, 34(1): 63-67.
- [6]张 妍.黄土区石油污染土壤的现状及其修复[J]. 商洛学院学报, 2008, 22(2): 56-58.
- [7]史红星,黄廷林.黄土地区土壤对石油类污染物吸附特性的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(3): 10-12.
- [8]张学佳,纪 巍,康志军,等.石油类污染物在土壤中的吸附与迁移特性[J]. 中国石油大学胜利学院学报, 2008, 22(3): 20-23.
- [9]姜昌亮.石油污染土壤的物理化学处理-生物修复工艺与技术研究[D].沈阳:中国科学院应用生态研究所, 2001: 1-20.
- [10]王瑞珂.石油化工企业含油污泥焚烧技术[J].科技论坛, 2013, (6): 70-71.
- [11]邓绍云,徐学义,邱清华.我国石油污染土壤修复研究现状与展望[J].北方园艺, 2012(14): 184-190.
- [12]于晓丽.落地原油对土壤污染及治理技术[J].农业环境与发展, 2000, (3): 28-29.
- [13]刘五星,骆永明,滕 应,等.石油污染土壤的生物修复研究进展[J].土壤, 2006, 38(5): 634-639.
- [14]吴 凡,刘训理.石油污染土壤的生物修复研究进展[J].土壤, 2007, 39 (5): 701-707.
- [15]郑西来,刘孝义,席临平.多孔介质吸附对石油污染物运移的阻滞效应研究[J]. 长春科技大学学报, 1999, 29(1): 52-54.
- [16]王秉忱.地下水污染地下水水质模拟方法[M].北京: 北京师范大学出版社, 1985.
- [17]顾廷富,梁 健,肖 红,等.大庆油田落地原油对土壤污染的研究[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(9): 50-56.
- [18]张学佳,纪 巍,康志军.石油类污染物在土壤中的环境行为[J]. 油气田环境保护, 2009: 12-15.
- [19]王洪涛,罗 剑,李雨松,等.石油污染物在土壤中运移的数值模拟初探[J]. 环境科学学报, 2000, 20(6): 755-760.
- [20]岳战林,蒋平安.石油类污染物的特性及环境行为[J]. 石化技术与应用, 2006, 24(4): 307-309.
- [21]黄廷林,李仲恺,史红星. NAPL态石油类污染物在黄土中迁移的稳态数学模型[J]. 四川环境, 2003, 22(1):71-73.
- [22]陈鹤建.原油在土壤中的渗透及降解规律[J]. 油气田环境保护, 2000, 10(4): 14-15.
- [23]潘 峰,陈丽华,付素静,等.石油类污染物在陇东黄土源区土壤中迁移的模拟试验研究[J]. 环境科学学报, 2012,32(2): 41-418.
- [24]黄廷林,史红星,任 磊.石油类污染物在黄土地区土壤中竖向迁移特性试验研究[J]. 西安建筑科技大学学报, 2001, 23(2): 108-111.
- [25]桑玉全,郑经堂.华北地区土壤中石油类污染物的迁移渗透规律研究[J]. 煤炭技术, 2010, 29(10): 205-206.
- [26]耿春香,路 帅.西北地区土壤中石油类污染物的垂直渗透规律[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(1): 61-62.
- [27]刘晓艳,史鹏飞,孙德智,等.大庆土壤中石油类污染物迁移模拟[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2006, 30(2): 120-124.
- [28]马溪平,付保荣,李法云,等.植物-微生物联合修复污染土壤的研究[J]. 中国公共卫生, 2005, 21(5): 572-573.
- [29]李春荣,王文科,曹玉清,等.石油污染土壤的生态效应及修复技术研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(9): 4-6.
- [30]李 靖.以玉米秸秆-包埋-交联的复合固定化方法固定微生物处理苊的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [31]张思文,党 志,彭 丹,等. H₂O₂/NaOH 改性玉米秸秆制备石油吸附剂的实验研究[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(11): 2384-2388.