

土壤与地下水中 DNAPL 的污染机理与调查技术*

刘雪松 蔡五田 李胜涛

(中国地质调查局水文地质环境地质调查中心)

摘 要 文章根据 DNAPL(密度大于水的化学物质)的性质与特点,阐明其污染动力、扩散模式和污染相态,并根据实际工作经验总结了三条污染判别依据和两大类污染调查技术,对获知土壤与地下水中污染分布状况起到重要参考作用。

关键词 重质非水相液体 污染机理 土壤与地下水 污染调查

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1005-3158(2011)06-0037-03

0 引 言

随着石油工业的迅速发展,含氯烯烃、多氯联苯以及含酚类杂油等重质非水相液体开始进入土壤和地下水。地下储油罐和石油化工企业的输油管路、油沟泄漏成为 DNAPL 进入土壤的主要途径。地下储油槽泄漏的机率与埋设时间成正比的关系,根据美国宾州环境资源部的研究,埋设十年以上的储油槽有 46% 会发生泄漏,而埋设十五年以上者,其泄漏机率更高达 71%^[1],除直接污染土壤外,其所造成的地下水污染问题更是不容忽视。DNAPL 密度大,黏滞性低,几乎不溶于水,具有潜在的致癌和致突变特性,在自然界中不易分解。因此分析重质非水相液体(DNAPL)在地下的污染机理,探索 DNAPL 污染的调查技术,获知土壤与地下水中污染分布状况意义重大。

1 DNAPL 污染机理分析

1.1 DNAPL 的特点及其污染动力

DNAPL(Dense Non-aqueous Phase Liquid)指密度大于水的化学物质,不易溶于水,具有挥发性特点。主要是石油工业及其相关的有机化工带来的污染产物,主要为含氯溶剂类。常见的 DNAPL 为三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)等含氯有机溶剂。因为含氯有机溶剂为良好的除脂物,所以 DNAPL 污染通常发生在大量使用含氯有机溶剂的工厂,如电子工厂、化工厂、杀虫剂工厂、石油化工厂等地^[2]。DNAPL 的主要特点是比重大于水,因此重力作用是其进入土壤与地下水的主要动力;黏滞性低(低于 1 cP)有助于其

向地表以下移动;界面张力低,使之容易入渗进入极小孔隙或贯穿黏土质;低溶解度,让其缓慢且持续的释放而扩大污染面积^[3];生物降解性低,使之在土壤及地下水中污染时间长。

DNAPL 在重力的作用下进入土壤层,在均质土壤结构中,沿着孔隙均匀下渗,遇有根孔、虫孔等大空隙时,它会选取这些“捷径”优先下渗。经过包气带土壤层到达地下水层后,继续向下移动,在饱和水层中土壤空隙为水所充满没有空气存在,所以 DNAPL 无法挥发成气相。移动相的 DNAPL 在向下移动时,若碰到颗粒较细的土壤层时(黏土层),可能会无法穿透这些细质土层,而堆积在上形成 DNAPL 池, DNAPL 池会被地下水所驱动,表现为向地下水流方向延展。在基岩山区附近产生的 DNAPL 会沿着裂隙蜿蜒下行污染整个含水系统,在每个裂隙末端形成一个小小的 DNAPL 池。若污染源不是持续污染源,不能连续供应 DNAPL,则它在下行移动过程中逐渐被土壤吸附,卡在移动路途中,形成残留。这部分残留物质不能被地下水所驱动, DNAPL 在土壤与地下水的移动过程见图 1^[4]。

DNAPL 密度大于水,重力下渗作用大于水,在向下移动过程中,遇到渗透性很差的黏土时,还容易往横向扩张。DNAPL 的黏度小于 1 cP,而水的黏度在温度小于 20℃ 时大于 1 cP,温度大于 20℃ 时小于 1 cP,平均来说 DNAPL 的黏度略小于水,所以在黏滞性影响方面 DNAPL 的下渗速度稍大于水。综合密度和黏滞性两种因素, DNAPL 在包气带中的下渗速度大于水。DNAPL 的高挥发性特点,决定了弥散污

* 基金项目: 国土部地质大调查项目“典型污染场地土壤与地下水调查与评价”(1212010634606)

刘雪松, 2006 年毕业于西北农林科技大学水文学及水资源专业, 硕士, 工程师, 现在中国地质调查局水文地质环境地质调查中心从事土壤与地下水环境调查评价方面的研究。通信地址: 河北省保定市七一中路中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 071051

染是其污染的另一动力因素,故在包气带中, DNAPL 除了垂直下渗污染和横向扩张污染外,还存在弥散污染。因此 DNAPL 在土壤中的污染是立体扩散型。

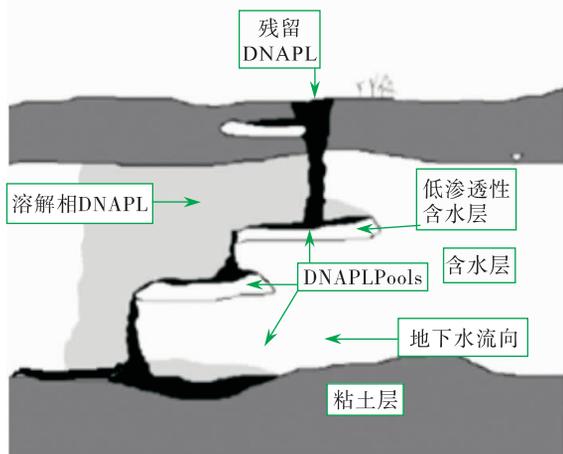


图 1 DNAPL 在土壤与地下水的移动过程

1.2 DNAPL 的污染相态

DNAPL 的相态分包气带和饱水带两种污染传输介质进行分析。

DNAPL 包气带主要是在土壤孔隙中下渗污染,在下渗过程中会被土壤吸附形成残留,遗留在下渗途径中,这部分残留的 DNAPL 就是残留相,残留相是不可移动的固态^[5];土壤水会溶解一部分的 DNAPL,这部分 DNAPL 溶解在土壤水中,形成水溶态,这部分会随土壤干湿度的变化而变化,属于溶解相,跟土壤的含水量密切相关;另外,在土壤孔隙通道中,还存在气态的 DNAPL,属于气相。包气带中 DNAPL 的三种相态处于一种动态平衡中,任何一种相态的改变都会对其他两种相态产生影响。

在饱水带中由于地下水的存在,土壤对 DNAPL 吸附作用减弱,其移动性变强。因此饱水带中的 DNAPL 主要是移动相和溶解相,存在小部分残留相,不存在气相。在饱水带内, DNAPL 由于重力影响会一直移动到含水层的隔水底板,而后沿着底板慢慢扩张。受地下水流场的影响,其扩张会具有方向性,沿地下水流方向其扩散更为明显。因为 DNAPL 的溶解度小,饱水带含水层中地下水对其内的 DNAPL 具有水封作用,但是随着地下水的季节性波动,尤其是地下水过度开采区都会为 DNAPL 的污染释放提供空间。地下水疏干后的含水层成为 DNAPL 气态扩散的便利通道。因此饱水带的 DNAPL 相态不是稳定不变的,随地下水的波动也会发生相态的转变。因此进行污染调查时会发现地表

无污染源,包气带也无污染迹象,但在包气带底部含水层顶部发现高浓度的气态 DNAPL,这是在地下水驱动作用下,移动到此处的 DNAPL 在地下水波动过程中不断气化的结果。

2 DNAPL 的污染调查技术

在进入场地进行 DNAPL 调查之前,首先要进行初步的资料收集,了解场地的用途和使用历史,确认场地存在 DNAPL 污染的可能性。如果场地存在 DNAPL 污染的可能,则采用合适的调查技术对场地内的污染源、土壤以及地下水进行 DNAPL 识别,来判断场地 DNAPL 的污染状况与污染深度,调查程序如图 2 所示。

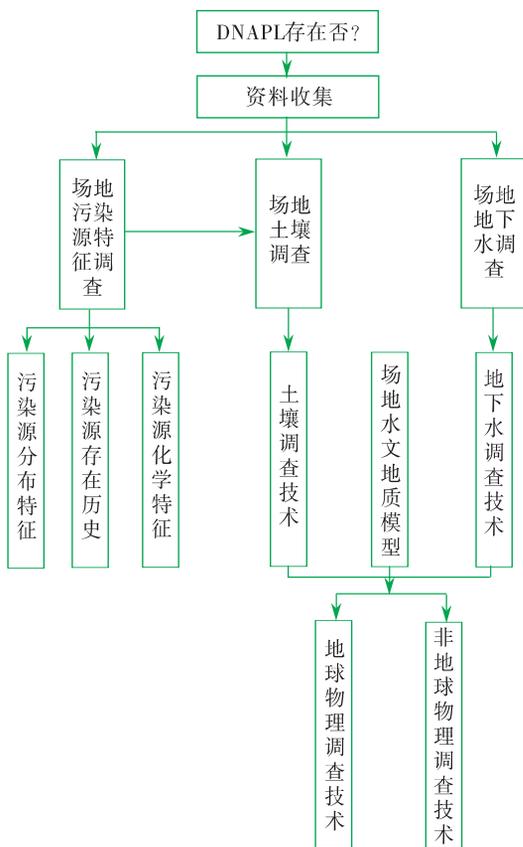


图 2 场地调查程序

2.1 DNAPL 污染的判断依据

场地存在 DNAPL 污染的可能并不能说明场地已经产生 DNAPL 污染。场地产生 DNAPL 污染必须有判断依据。根据场地调查经验与工作成果,归纳出以下三条依据。

- ◆ 场地污染源存在 DNAPL,且污染源防护不完整,或者能明显看到污染物渗漏。
- ◆ 场地内任一水或土样品中单一污染物浓度大于其

检出限浓度的10倍。对不同实验室水土样品的分析结果进行统计分析,发现检测结果如果大于10倍的检出限,则样品中存在DNAPL污染机率大于95%。

◆ 有机气体检测仪的地表检测浓度大于50 mg/L。地表检测浓度指将气体检测仪放置于地表以上小于50 cm的空间所检测到的DNAPL挥发物浓度。地表检测浓度小于50 mg/L时,土壤存在DNAPL污染机率不到30%,当地表检测浓度大于50 mg/L时,土壤存在DNAPL污染的机率为98.7%。

2.2 DNAPL的调查技术

DNAPL的调查按调查对象分为土壤调查和地下水调查,按调查方法分为地球物理调查技术和非地球物理调查技术。

2.2.1 非地球物理调查技术

DNAPL的非地球物理调查技术目前使用的方法主要有扩散取样法、直接推进法、钻探分析法和污染物通量法。

扩散取样法用于地下水的调查,为保证样品具有代表性和可信度,在已有的井孔或钻孔内取样时采用微流速地下水取样系统进行取样。通过检测地下水来判定DNAPL是否已扩散进入含水层。

直接推进法利用直接推进圆锥头携带的不同探测器间接或直接探查DNAPL的存在。直接推进法根据携带探测器的不同可分为诱发荧光法、半透膜法和视频摄像法。诱发荧光法利用荧光探测器可以探测荧光性化学物质(单环芳烃和多环芳烃化合物)。此种技术可探测污染物浓度的高低,但不能分辨污染物的相态。半透膜法可以探测不同深度土壤及地下水的DNAPL浓度及分布范围^[6]。另外直接推进法还可以携带取样管推进,保证原状样送检。

钻探分析法是利用现场钻探,提取岩心和地下水样品,采用现场测试或实验室测试的手段判断DNAPL的存在与否。这是最基本的调查方法,也是目前使用最广的方法。钻探取样有两种取样方式,一种是传统的岩芯管取样,这种方法需要将土壤样品提取后再装样品瓶;另外一种为取样管跟进取样,这种方法将取样管直接安装在钻头上,取原状样送检,省去了样品再装样品瓶的过程,同样也降低了样品的二次暴露。

污染物通量法是垂直于地下水流向在可疑场地的上下边界,各设置一排监测孔,通过监测孔内地下水中DNAPL的含量变化,来推断场地内DNAPL的污染状况,这种方法只有在DNAPL已经进入地下水中时才具有意义。

综上所述四种方法,使用最广的是钻探分析法和

扩散取样法,两种方法一种是应用于土壤调查,一种是应用于地下水调查,但这两种方法比较原始,费工费力,而且传统钻探分析中样品的二次封装会导致精度较差。直接推进法可应用于土壤与地下水的综合调查,这种方法对土壤扰动小,不存在样品的二次封装,可以直接判读DNAPL的污染状况,省时省力。其中的诱发荧光和视频摄像由于主要是定性调查,使用较少,半透膜技术可以用作定量调查,在直接推进中应用较多。直接推进调查法虽然优于钻探分析法和扩散取样法,由于设备造价较高,目前应用范围有限。污染物通量法由于需要布置大量的监测孔,而且只有DNAPL进入地下水时才具有调查意义,因此常规调查时,这种方法使用很少,但是这种方法可监测场地的自然净化功能,除了场地调查外可作为后期的场地自然净化监测使用。

2.2.2 地球物理调查技术

DNAPL的地球物理调查技术以定性调查为主,是定量调查的前期阶段。采用的主要调查方法主要有地质雷达法、电磁波探测法、电阻率法、高频地震波法。地质雷达法是利用雷达反射波的强度来了解场地地下DNAPL的污染状况。地质雷达技术作为一种非破坏性地表原位探查技术,能够现场提供实时剖面记录,图像清晰直观、工作效率高、重复性好。雷达波属于一种高频的电磁波,其频率通常介于1~1000 MHz之间,受到地层衰减效应和电磁波能量低的特点的影响,探测深度比较浅。

电磁波法利用电磁感应原理,在地表发射线圈通可变频率的交流电,产生随时间变化的原生电磁场,由于受DNAPL污染的地层导电性能较差会与非污染地层产生差异,这个差异会使原生电磁场会引发不同强度的震荡电流,继而又产生次生电磁场。在距离发射线圈不远处设置一接收线圈,来记录次生电磁强度,从而判断地层中DNAPL污染状况。

电阻率法也称为直流电阻法,利用直流电或者经由电极的低频交替直流电通入地下,利用不同地层导电能力的差异,来测定地层的导电性。DNAPL渗入地下后会使污染地层的电阻发生改变,产生明显的电阻差异界面。根据地层电阻的差异来绘制二维或者三维的电阻率剖面图,进而查明DNAPL在地层中的污染深度和分布范围。

高频地震波法利用人为制造高频震波传入地下,地面设置震波接收器,来获得地层影响。此种方法不能直接探测DNAPL的存在,但可以探测地下的裂缝和大孔隙,也就是DNAPL迁移的可能途径与优先通道。

(下转第43页)

集度0.5 cm厚的油膜条件下,收油效率最高可达82.8%,同时含水率为62.3%。

3 结 论

◆ 同一35#柴油相比,吸油绳对高黏度高凝点原油的回收,不仅含水率高,且收油效率也显著下降,因此溢油黏度和凝点对吸油绳的回收影响很大,吸油绳不适合对高黏度、高凝点原油的回收。

◆ 吸油绳的长短会影响对原油的回收,在长度小于20 cm时表现突出,长度大于20 cm时,影响随长度增加而减小,收油效率、含水率分别稳定于约20%和85%。吸油绳的反复使用会使收油效率进一步下降。

◆ 吸油绳所处的水面位置也有很大影响,吸油绳漂浮在表面时吸油效果最好,反之收油效率低且含水率很高。

◆ 吸油绳对原油在冰区的回收受原油与冰相对位置的影响也不容忽视,溢油位于冰块下面时会降低回收效果,收油效率下降约20%。

参 考 文 献

[1] 张银东,李文华,侯解民,等.面式大规模溢油回收技术研究[J].海洋环境科学,2007,26(3):286-289.

- [2] 李志军,王永学,邱大洪.开展渤海低水温和有冰海域溢油监测、预报、清理和管理技术的可行性分析[J].船舶工业技术经济信息,2001,9:45-48.
- [3] Ko J-Y, Day JW. A review of ecological impacts of oil and gas development on coastal ecosystems in the Mississippi Delta[J]. Ocean and Coastal Management, 2004, 47:597-623.
- [4] 蒋发林,林建国.有冰海区溢油清理技术及对策研究[J].交通环保,2004,25(4):1-4.
- [5] 李志军.论渤海海冰特点及冰区溢油清理的难度[J].中国海洋平台,2000,15(5):20-23.
- [6] Faksness LG, Brandvik PJ, Daae RL, et al. Large-scale oil-in-ice experiment in the Barents Sea: monitoring of oil in water and MetOcean interactions [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62(5):976-984.
- [7] 陈宇,刘启斌,宋威,等.有冰条件下撇油器回收溢油速率试验研究[J].油气田环境保护,2011,21(1):27-29.
- [8] 陈宇,宋威,许军辉,等.渤海冰区溢油应侧重发展机械清理技术[J].中国水运,2010,12:46.
- [9] 李嘉冰,陈宇,常婷.加拿大和中国水运溢油研究成果对比分析[J].中国水运,2011,11(2):28-30.
- [10] 关福君.演习工具收油机[EB/OL]. <http://news.sohu.com/20080827/n259233132.shtml>, 2008-08-27.

(收稿日期 2011-07-01)

(编辑 袁立凡)

(上接第39页)

地球物理调查技术主要用途是圈定DNAPL的污染范围,探测DNAPL的污染深度以及在土壤及地下水中的分布状况,是定性调查的技术手段。除了上述几种主要的地球物理调查技术以外,应用范围较小的还有复电阻率法、电磁波井内测法和氢质子磁共振法等。

3 结束语

DNAPL目前已成为环境污染的主要污染物之一。文章阐明了其污染动力来源、污染机理、提出三条场地是否存在DNAPL污染的判定依据、介绍了DNAPL的污染调查时相互补充的两大技术。随着科技的发展和DNAPL认识的深入,其调查方法也会不断的更新发展,对获知土壤与地下水中污染的分布状况将有一定作用。

参 考 文 献

[1] 方玮宁.MTBE好氧分解之可行性研究[D].台湾:国立

中山大学,2002.

- [2] 习良孝,黄文彦,谢爵安,等.含氯系有机溶剂污染源区域整治问题探讨[J].台湾土壤及地下水环境保护协会简讯,2000,8:2-6.
- [3] Pankow. J. F. Cherry. Dense Chlorinated Solvents. Waterloo Press, Portland, OR, 1996.
- [4] 高霏,刘菲.三氯乙烯污染土壤和地下水污染源区的修复研究进展[J].地球科学进展,2008,8(23):821-824.
- [5] Standard Guide for Environmental Site Assessments: Phase II Environmental Site Assessment Process[S], E1903, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1997.
- [6] Davis E. How heat can enhance in-situ soil and aquifer remediation: important chemical properties and guidance on choosing the appropriate technique. EPA/540/S-97/502 Robert S [R]. Kerr Environmental Research Laboratory, 1997.

(收稿日期 2011-05-18)

(编辑 李娟)