

管理风险

LNAPL 场地





DIESEL
132 9

风险管理

LNAPL 场地

常见问题解答

第 2 版
美国石油学会
土壤和地下水研究
第 18 号公报

API 版权所有 2018 - 美国石油学会
(American Petroleum Institute)。
保留所有权利。

Tom Sale
Harley Hopkins
Andrew Kirkman

2018 年 5 月



特别说明

API 刊物旨在解决一般性问题。关于特殊情况，请查阅地方、州和联邦法律法规。

API 或 API 的任何员工、分包商、顾问、委员会或其他被指派的人员均不对本刊物中所含信息的准确性、完整性或有用性作任何明示或暗示的保证或代表，也不对本刊物中披露的任何信息或工艺的使用或该等使用的结果承担任何义务或责任。API 或 API 的任何员工、分包商、顾问或其他被指派的人员均未表示使用这些刊物不会侵犯私人所有权。

API 刊物可供任何想用的人使用。本学会已尽全力确保其刊物所含数据的准确性和可靠性，但不对这些刊物作出任何相关的代表、保证或担保，并在此明确拒绝承担因使用本刊物或违反与这些刊物可能发生冲突的任何管辖机构之规定的行为所造成的损失或损害责任。API 不就依赖或遗漏这些文档中包含的信息或方程作出任何明示或暗示的保证。这些文档中给出的示例仅作参考之用。不应将它们视为具有排他性或详尽无遗。

API 刊物的出版旨在促进已经验证的合理工程和操作实践的广泛可用性。这些刊物并非要排除就何时何地应该使用这些刊物而运用合理工程判断的必要性。API 刊物的编写和出版绝对无意阻止任何人采用任何其他做法。

任何 API 刊物中包含的任何内容均不得被解释为通过暗示或其他方式授予制造、销售或使用专利特许证所涵盖的任何方法、设备或产品的任何权利。这些刊物中包含的任何内容均不得被解释为保证任何人不承担侵犯专利特许证的责任。

美国石油学会
监管和科学事务部门
1220 L Street, NW
Washington, DC 20005
USA

www.API.org



目录

前言	2
概述	4
简介	
什么是 LNAPL?	5
未来影响 LNAPL 管理的最重要的新理念是什么?	7
为什么认识到已排放的 LNAPL 会随时间而变化很重要?	9
我们在 LNAPL 排放方面是否取得了进展?	13
重要概念	
LNAPL 在排放后会发生什么?	14
LNAPL 在地下的分布情况如何? 为什么这很重要?	16
为什么水位的变化会使问题变得更复杂?	19
我们可以通过井内 LNAPL 厚度了解到什么?	20
是什么导致了在井内观察到的 LNAPL 的复杂行为?	24
我们可以从井内水质中了解到什么?	27
液压回收可以达到什么目的?	29
土壤蒸汽提取可以达到什么目的?	31
LNAPL 主体何时稳定?	33
是什么让 LNAPL 排放的清理具有如此挑战性?	35
新兴理念	
是什么推动了自然源区耗竭?	37
测量自然源区耗竭速率的最佳方法是什么?	41
什么是可行程度上的 LNAPL 回收?	48
蒸汽入侵何时成为问题?	49
为什么油膜是一个大问题?	51
是什么导致了油膜?	52
最新研究	
我们能否提高 NSZD 速率?	55
LNAPL 和 LNAPL 有关的污染对地下水的影响会持续多久?	56
温度能否用于监测 LNAPL 场地?	57
是否有其他可行的受石油烃影响的沉积物疏浚替代方案?	58
其他信息来源	59
参考文献	61



前言

2003 年，美国石油学会编写了一份土壤和地下水中 LNAPL（轻质非水相液体）管理方面最新理念的简明综述，标题为《关于 LNAPL 场地风险管理的常见问题解答（API 第 18 号公报）》[*Answers to Frequently Asked Questions about Managing Risk at LNAPL Sites (API Bulletin 18)*]。该文档仅第一年的全球发行量就达到了数千份。该文档堪称修复领域的畅销读物。

十年后，重要的新知识涌现，有望带来更好的 LNAPL 解决方案。显然，第 2 版中所引用参考文献中有近 80% 都发表于第 1 版发布之后。

在这一“LNAPL 常见问题解答”更新版本中，基本思想得到了完善，新概念也得到了改进。此版格式与上一版本相同：给出对问题的简要回答，并为想要了解更多信息的人提供额外的知识指南。

当您阅读本文档里面的问题和答案时，务必牢记，全面的场地管理决策不仅涉及已排放的石油液体本身，还包括考虑其他受影响的介质和暴露途径（例如，溶解烃羽和蒸汽向密闭空间的迁移）。我们假设读者对 LNAPL、溶解羽和汽相羽如何从石油液体源区产生，以及自然衰减和其他修复过程（自然的和强化的）如何限制它们的流动性和扩散范围有一定的了解。需要此背景知识的读者应访问 Shell/LORAX 动画信息系统——地下水评估和修复，网址是 www.API.org。

我们鼓励读者不断学习，接受新的想法，并推进可持续解决方案。



概述

从运输到消费品再到食品生产，全都离不开石油液体，石油液体对我们现代人的生活至关重要。石油液体的使用造成的不良影响是石油液体无意中被排放到了土壤和地下水中。利用最好的可利用的知识来管理 LNAPL 场地，对所有人都大有裨益。

在 19 世纪中期，新的钻井方法（例如，电缆工具）促进了石油液体的出现，此后石油液体成功取代了当时用于照明（灯油）但并非取之不尽、用之不竭的鲸油。一场影响深远的革命就此拉开序幕。随后，石油液体有了新的用途，包括加热用油、内燃机燃料、合成纤维原料和喷气发动机燃料等等。

石油液体的使用导致了其无意中被排放到了环境中。向地表水的排放经常受到广泛关注。向土壤和地下水的排放通常不会立即显现出来。例如，在 20 世纪后期，人们认识到加油站使用中，许多老旧和维护不当的地下石油储存系统正在向地下泄漏石油。

幸运的是，美国加油站的几乎整个地下基础设施都已被显著改良的现代系统所取代。同时，管道、炼油厂和燃料码头的基础设施和做法也得到了改善。

利用本文提供的最佳可用知识，有望改善环境清理，造福存在石油设施的社区，并降低消费者的成本。

什么是 LNAPL?

LNAPL (轻质非水相液体) 是用于描述浅层土壤-地下水系统中普遍存在的石油液体的一个简便技术术语。LNAPL 的特征是:

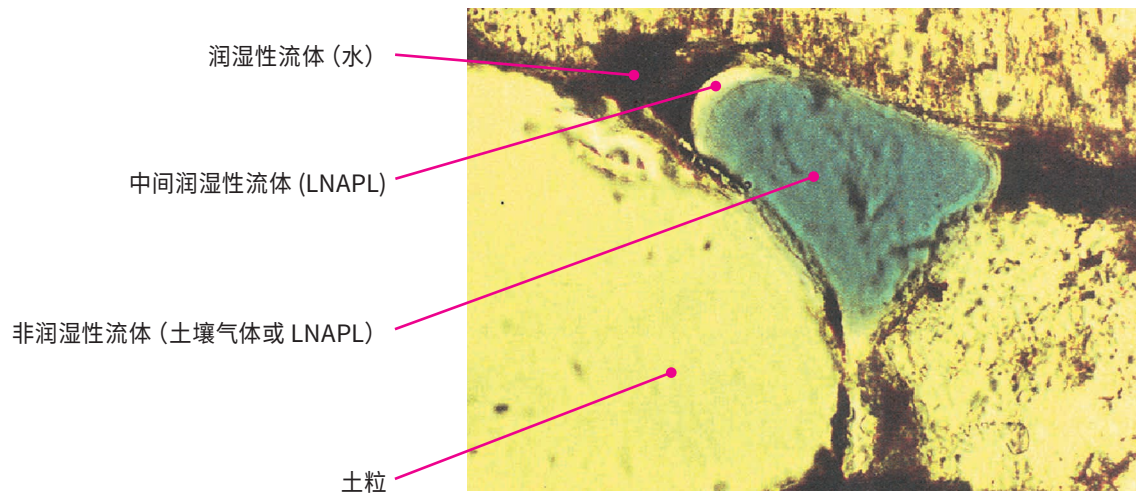
- ▶ 密度比水小 - (浮于水上)
- ▶ 非混溶于水 - (不与水混溶)
- ▶ 通常由数百种不同的有机化合物组成
- ▶ 通常是地下水和土壤气体污染物的持久来源

在 21 世纪初, 技术界趋于一致地使用“LNAPL”一词来描述浅层土壤-地下水系统中的石油液体。其同义词包括“产物”、“自由相液体”和“分离相液体”。大部分 LNAPL 都来自原油的精炼。属于常见 LNAPL 的精炼产品包括汽油、柴油、喷气发动机燃料、润滑油和化学工业原料。

LNAPL 管理的核心是了解它们在天然地质材料 (包括松散沉积物和岩石) 中的行为。

1. LNAPL 通常出现在初遇地下水的海拔高度 (地下水位)。LNAPL 在水中的浮力限制了其向地下水区域内的迁移。LNAPL 被局限于地下水位处的重要例外情况包括水位随时间推移而上升或下降的场地、裂隙介质 (包括 LNAPL 横向扩散有限的细粒地层), 以及堆积成丘的 LNAPL 将 LNAPL 推至地下水位以下的情况, 形成就像海洋中的冰山。
2. 把 LNAPL 与水二者混合时, 二者不会相容。它们本质上是非混溶的。因此, 地下 LNAPL 与水共享 LNAPL 影响的土壤和岩石中的孔隙。这种“共享孔隙”限制了 LNAPL 的流动性, 并提高了其回收的复杂程度。认识到 LNAPL 排放是一个涉及孔隙内多个流体相的问题, 对于制定 LNAPL 解决方案至关重要 (详见下文)。

3. LNAPL 由仅微溶于水的有机分子的混合物组成。当 LNAPL 与地下水接触时，有机化合物会溶解于水中导致水中有痕量或低浓度的有机化合物。这种混合经常导致 LNAPL 区域附近水质超标。低溶解度的优点是，地下水中的浓度通常足够低，以至于自然过程往往就能在短距离内减弱污染物浓度。低溶解度的缺点是，LNAPL 可以长期作为地下水和土壤气体的污染源持久存在。



见 Wilson 等人
1990 年发表的文章

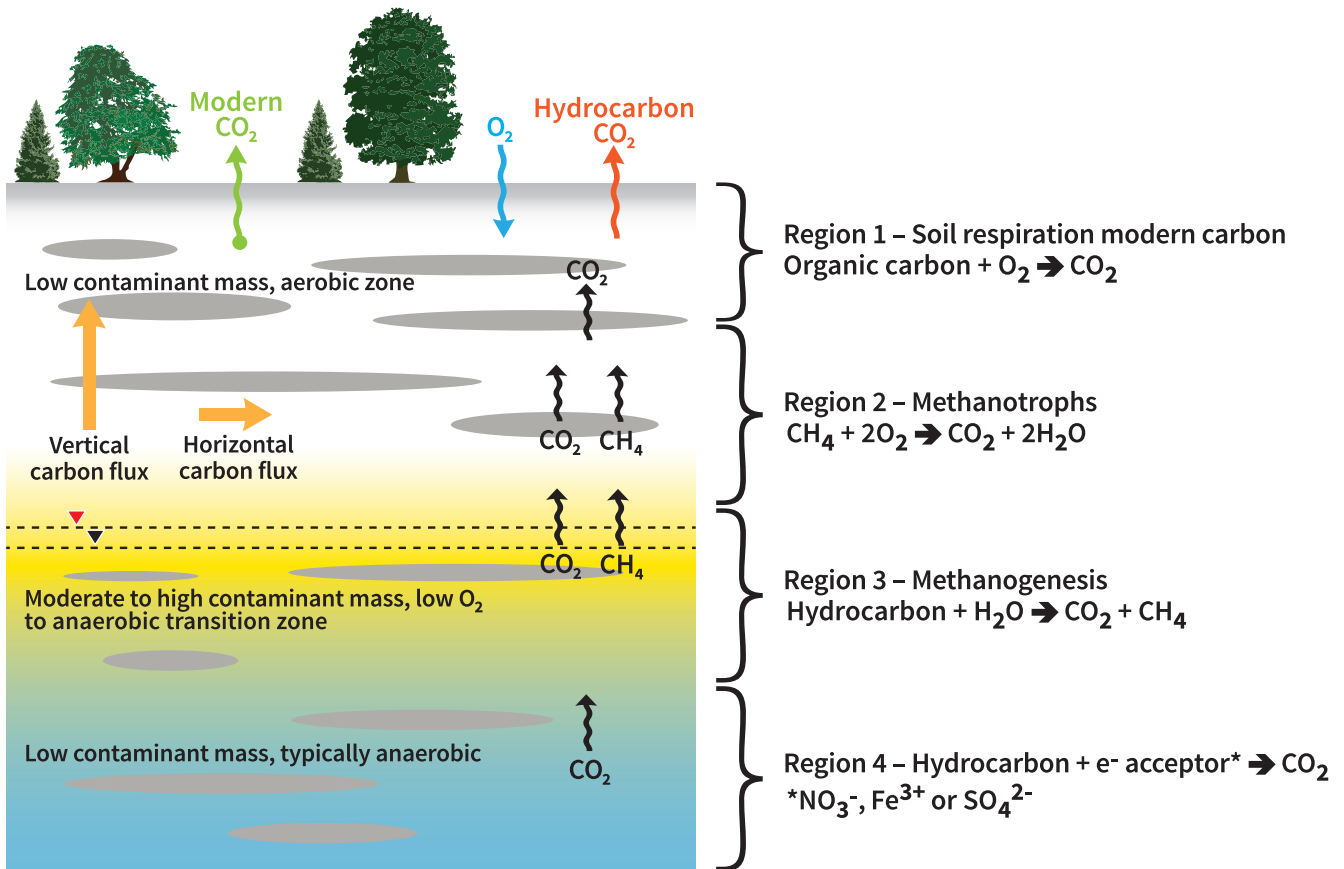
4. LNAPL 成分也会蒸发变成土壤气体。在极少数情况下，挥发性 LNAPL 成分会影响室内空气或密闭空间的空气质量。某些挥发性 LNAPL 成分也可明显地溶解于非饱和区孔隙水并进行生物降解。

未来影响 LNAPL 管理的最重要的新理念是什么？

迄今为止，近十年来 LNAPL 方面最重要的新理念是自然源区耗竭 (NSZD)。

NSZD 认为，LNAPL 区域的石油烃很容易通过自然厌氧和好氧过程进行降解 (Amos 等人, 2005, Johnson 和 Lundegard, 2006, 以及 ITRC, 2009b)。降解的石油主要通过非饱和区向上排放，成分主要是二氧化碳和甲烷气体。已发表的 (McCoy 等人, 2015) 和未发表的文献表明，LNAPL 主体上方 NSZD 速率可以低至每年每英亩数百加仑，也可高达每年每英亩数千加仑。这种程度的 NSZD 速率的涵义在于：

1. 通常，LNAPL 主体只有在排放速率大于自然损耗速率时才会扩展 (Mahler 等人, 2012)。
2. 如果 LNAPL 的去除措施所造成的 LNAPL 耗竭速率小于自然损耗速率，那么这样的 LNAPL 去除措施实际效益可能有限。
3. 排放停止后，LNAPL 会继续被自然耗竭。
4. 需要使用工具来更好地理解会随积极去除措施和自然 LNAPL 耗竭 (“滑行路径”) 而变化的 LNAPL 寿命。

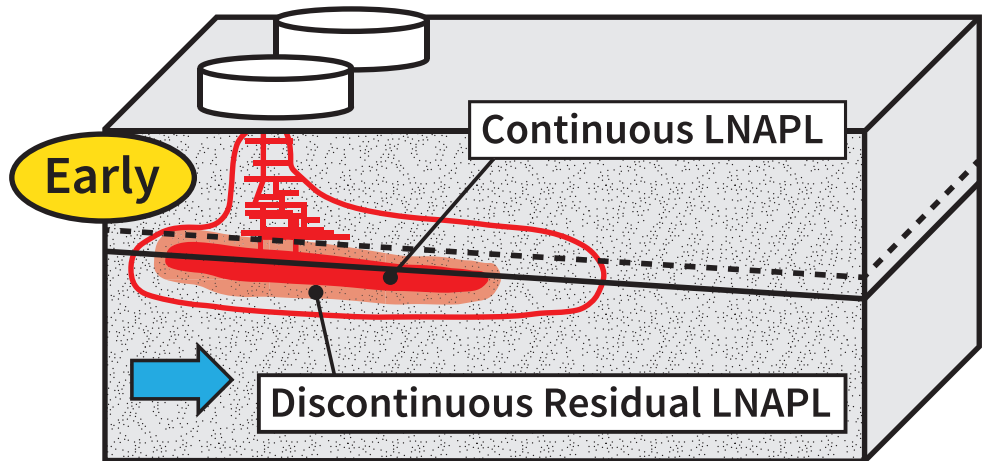


Tracy (2015) 参照 (继 Amos 等人 (2005))、Irianni-Renno (2015) 和 Stockwell (2015)

为什么认识到 LNAPL 排放会随时间而变化这一点很重要？

在 LNAPL 的排放频率降低、兼有补救措施和/或自然损耗的情况下，我们在 LNAPL 场地面临的问题也会随着时间的推移而发生变化。至关重要的是，在大多数 LNAPL 场地，我们今天面临的问题与我们在 20 或 30 年前面临的问题截然不同。LNAPL 场地老化的常见指标是含有可测量 LNAPL 厚度监测井的数量越来越少，而且监测井内溶解相烃浓度呈下降趋势。如今，LNAPL 管理的一个重要方面是，识别 LNAPL 主体是**处于排放的早期、中期还是晚期**。每个时期都需要实施不同的监测和风险管理策略。

到 20 世纪 70 年代末, 历史实践已导致石油设施的油井内普遍存在厚度可观 (厚达一英尺) 的 LNAPL。存在 LNAPL 持续可观的排放量和厚度显著的场地在此被定义为“**早期**”

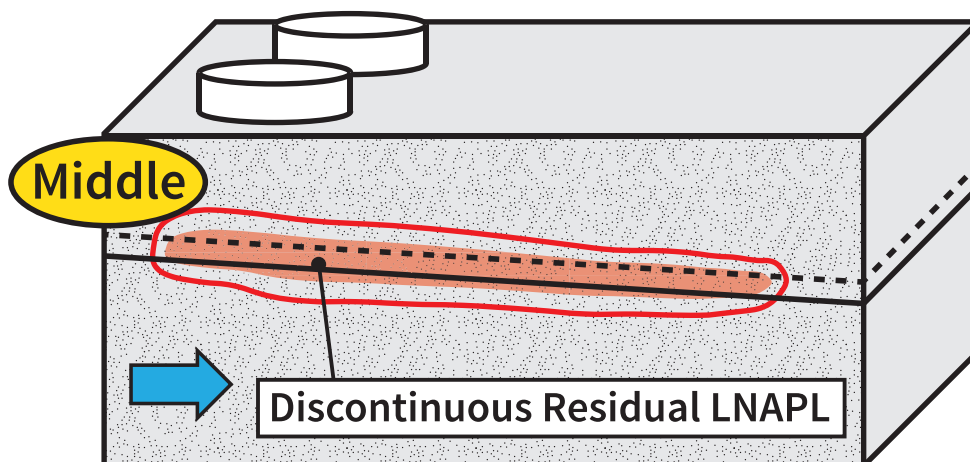


场地。例如, 在整个 20 世纪 80 年代, 许多炼油厂所在的几十英亩的土地上, 有的监测井内发现有厚度达到一英尺或以上的 LNAPL。在这些场地中, 为了恢复宝贵的资源、耗竭 LNAPL 和控制 LNAPL 未来的迁移, 回收了数百万加仑的 LNAPL。

用来评价早期场地的主要工具是监测井。关键参数包括 LNAPL 厚度和 LNAPL 区域周边地下水中溶解相烃的浓度。早期场地的常见风险缓解策略包括液压 LNAPL 回收、土壤蒸汽提取 (SVE) 和/或围堵。

鉴于有效补救措施的实施、无意中排放量的大幅减少、对新排放的迅速响应, 以及 LNAPL 的持续自然耗竭, 如今美国存在的早期场地越来越少。

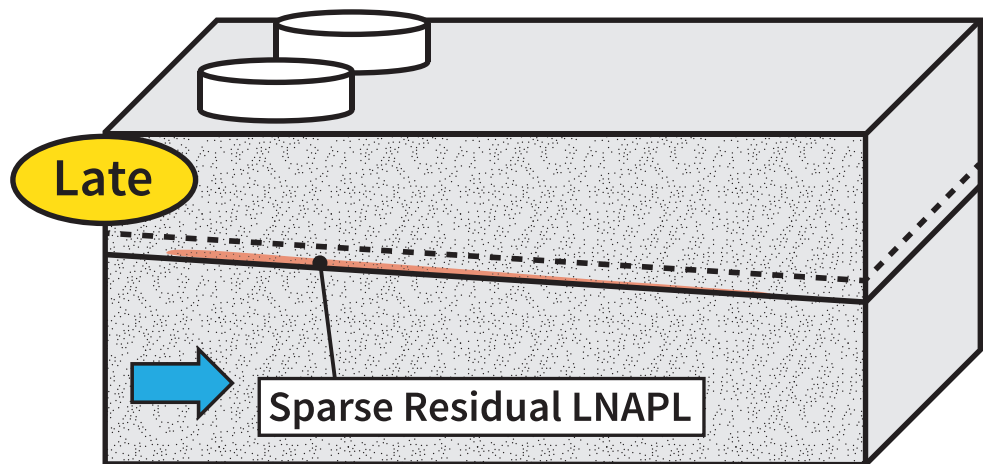
如今, 许多 LNAPL 场地可被定义为“中期”场地。中期场地的特征是:



- ▶ 井内 LNAPL 厚度在很大程度上被耗竭。
- ▶ LNAPL 主体稳定, 不会横向扩展或平移。
- ▶ LNAPL 的孔隙饱和度在 1-10% 范围内。
- ▶ 通过泵抽取实现的 LNAPL 回收率很低 (即, 场地范围内的平均值为几、几十到几百加仑/英亩/年)。
- ▶ 地下水中 LNAPL 成分的稳定或下降。
- ▶ LNAPL 主体上方的 CO₂ 排放 (来自 LNAPL 成分的生物降解), 表明 LNAPL 损耗速率大约为每年数百至数千加仑。

提捞测试已成为中期场地的关键评价工具 (Huntley, 2000, 以及 Kirkman, 2013)。提捞测试可以估算出 LNAPL 透过率, 以及相应的液压 LNAPL 回收可行性和整体 LNAPL 稳定性 (API, 2012)。0.1 到 0.8 平方英尺/天的 LNAPL 透过率值通常被认为是截断值, 低于截断值时, LNAPL 在自然或主动回收条件下基本上都不可流动 (ITRC, 2009a)。

另一种新兴的中期场地监测方法是测量 LNAPL 自然损耗速率 (IRTC, 2009)。迄今为止,有三种方法得到广泛应用,包括梯度法 (Johnson 等人, 2006)、通量箱法 (Sihota 等人, 2011) 和陷阱法 (McCoy 等人, 2015)。目前正在制定方案,以弄清这三种方法的优点和局限性 (API, 2017)。至关重要的是,大约为每年每英亩数百至数千加仑的自然损耗速率为 LNAPL 主体的稳定性提供了依据,并为弄清有效补救措施的优势提供了基准。



由于 LNAPL 的耗竭,对早期场地起作用的补救措施 (例如, 液压回收和 SVE) 对中期场地通常不太有效。好消息是, LNAPL 的自然损耗可能足以在数年到数十年内耗竭中期场地的剩余 LNAPL。LNAPL 寿命问题是一个热门研究领域, Skinner (2013) 和 Emerson (2016) 都对其进行了论述。

鉴于稳定或缩小的 LNAPL 区域和溶解相羽, 中期场地给人类健康和环境带来的风险低于早期场地带来的风险。

后期场地的特征是通过有效的补救措施和 LNAPL 的持续自然损耗以后, LNAPL 几乎被完全耗竭。与后期场地相关的风险仅限于直接暴露于初始 LNAPL 排放点附近的地下水或土壤。如今, 了解后期场地的风险和补救措施是一个新兴的研究主题。

我们在控制 LNAPL 排放方面是否取得了进展？

从积极的方面来看，在过去的四十年里，取得的进展包括：

- ▶ 地下存在大量可回收 LNAPL 的情况大幅减少。
- ▶ 虽然速度很慢，但地下的 LNAPL 羽和含 LNAPL 成分的地下水羽在许多场地都在缩小。
- ▶ LNAPL 很少延伸到场地边界之外。
- ▶ 对室内空气的影响通常很罕见。

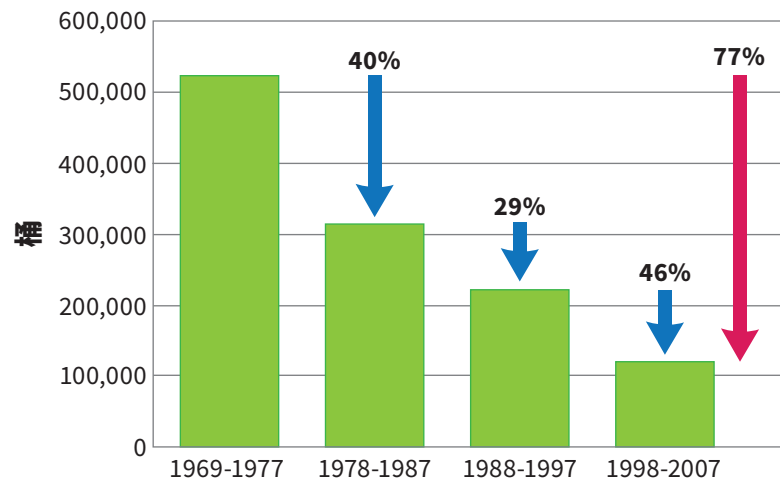
这些观察到的结果可归因于：

- ▶ LNAPL 排放的频率和幅度大幅降低。
- ▶ 通过有效的场地修复来耗竭 LNAPL。
- ▶ 通过自然过程来耗竭 LNAPL。

由于场地调查和清理需要继续投入数十亿美元，因此，每年都有数百万美元花在 LNAPL 研究上，用来支持找到更好的解决方案。在这些投资的基础上，新的见解和技术不断得到发展，前景一片光明。

从消极的方面来看，即使是在已经关闭的设施/现场中，还有由于过去向地下水的排放所产生的影响持续了数十年的情况。如附图所示，近期排放量有所下降。但是，新的排放仍会出现，这就需要努力限制未来的排放，并在排放出现时迅速做出响应。

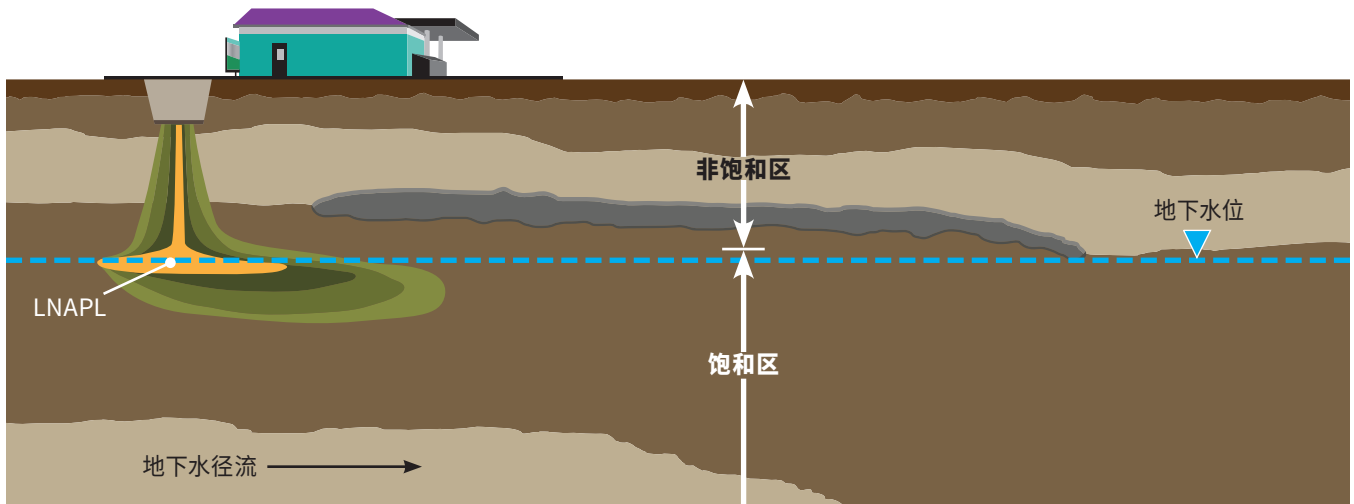
石油产业
年均溢油量



重要概念

LNAPL 被排放后会发生什么？

排放的 LNAPL 会向下渗透（由于重力），穿过被水润湿且充满空气的土壤（非饱和区）。随着时间的推移，LNAPL 经常会到达一个土壤气体要么不存在，要么仅以非连续相的形式存在的深度，称为“饱和区”。在饱和区，LNAPL 在水中的浮力限制了其向下流动。如果这时 LNAPL 持续排放，LNAPL 就会在排放区域水平扩散，形成像冰山一样的 LNAPL 主体，部分位于地下水位之上，部分位于地下水位之下。



图片由 Shell/Lorax 动画信息系统提供

地下 LNAPL 成分部分溶解于水中，部分会蒸发变成土壤气体。平流和扩散推动溶解相和气相 LNAPL 成分的流动，导致羽的形成。幸运的是，许多 LNAPL 成分在自然条件下容易降解，并且羽通常局限于 LNAPL 附近 (Weidemeier 等人, 1999)。

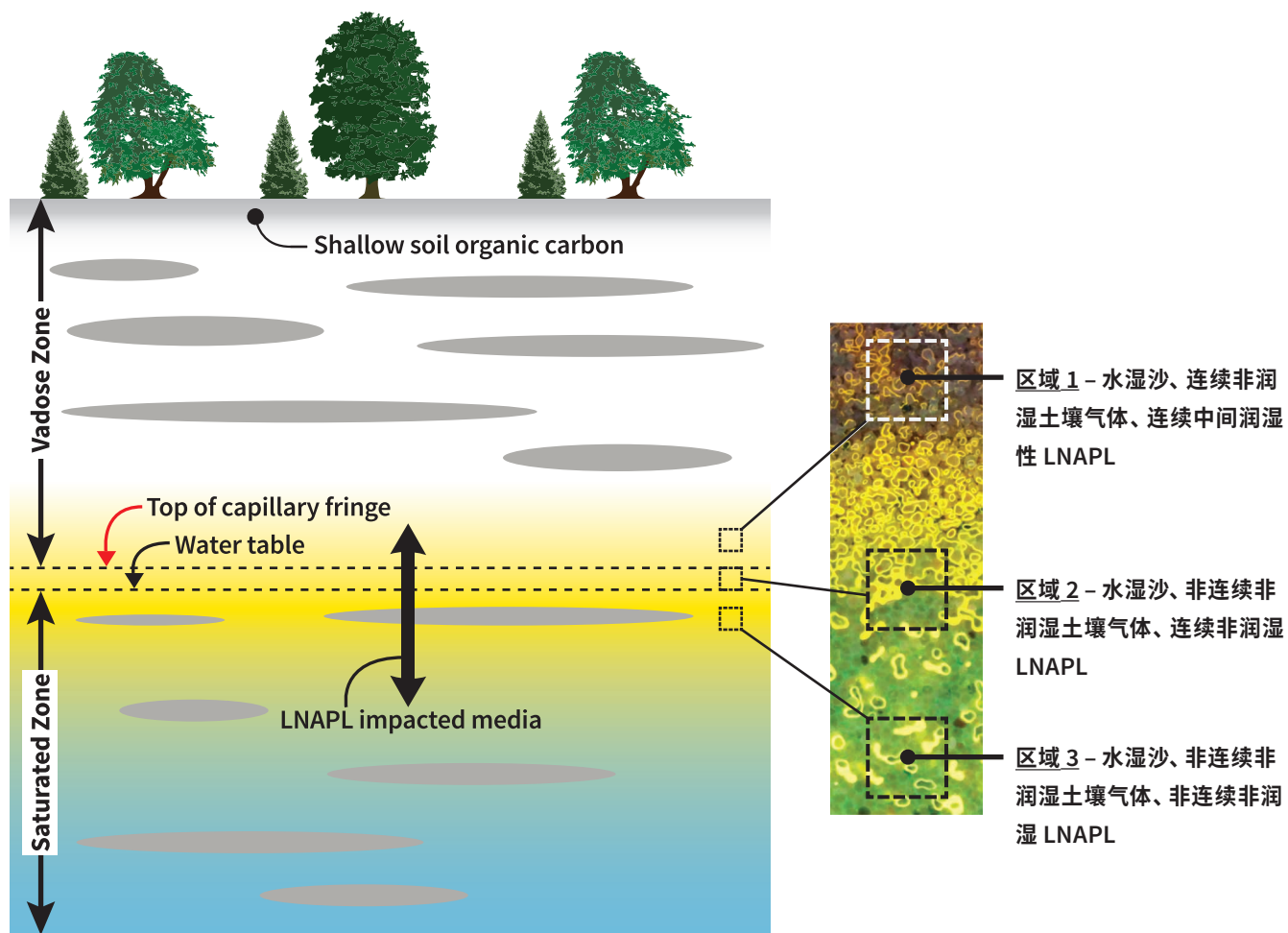
LNAPL 成分的溶解和蒸发推动了 LNAPL 的损耗。每一个最终进入水或土壤气体中的石油分子都是由最初以 LNAPL 形式存在的石油分子变成的。最近的刊物和研究表明，LNAPL 的自然损耗速率大约为数百至数千加仑/英亩/年 (McCoy 等人, 2015)。如前所述，这种程度的自然损耗的涵义具有多面性：

1. 通常，LNAPL 主体只有在排放速率大于自然损耗速率时才会扩展 (Mahler 等人, 2012a)。
2. LNAPL 耗竭速率小于自然损耗速率的 LNAPL 去除措施实际效果可能有限。
3. 排放停止后，LNAPL 最终将被完全耗竭。

LNAPL 在地下的分布情况如何? 为什么这很重要?

LNAPL 通常位于地下水位附近, 或者更准确地说, 分散在毛管边缘的顶部。LNAPL 的分布很复杂。首先, 我们可以识别三个不同的理想化区域:

1. 非饱和区 - LNAPL 以中间润湿相的形式存在
2. 饱和区 - LNAPL 以连续非润湿相的形式存在
3. 饱和区 - LNAPL 以非连续 (残余) 非润湿相的形式存在



Skinner (2013) 和 Tracy (2015)

至关重要的是，LNAPL 在每个区域的出现方式不一样，这对 LNAPL 的流动性和补救措施的有效性产生了影响，因为有些补救措施针对的是 LNAPL 饱和度，而其他补救措施针对的是 LNAPL 组成。要理解这些区域之间的差异，关键在于明白这样一个事实：在所有这三个层段中，水、LNAPL 和气体共享孔隙。

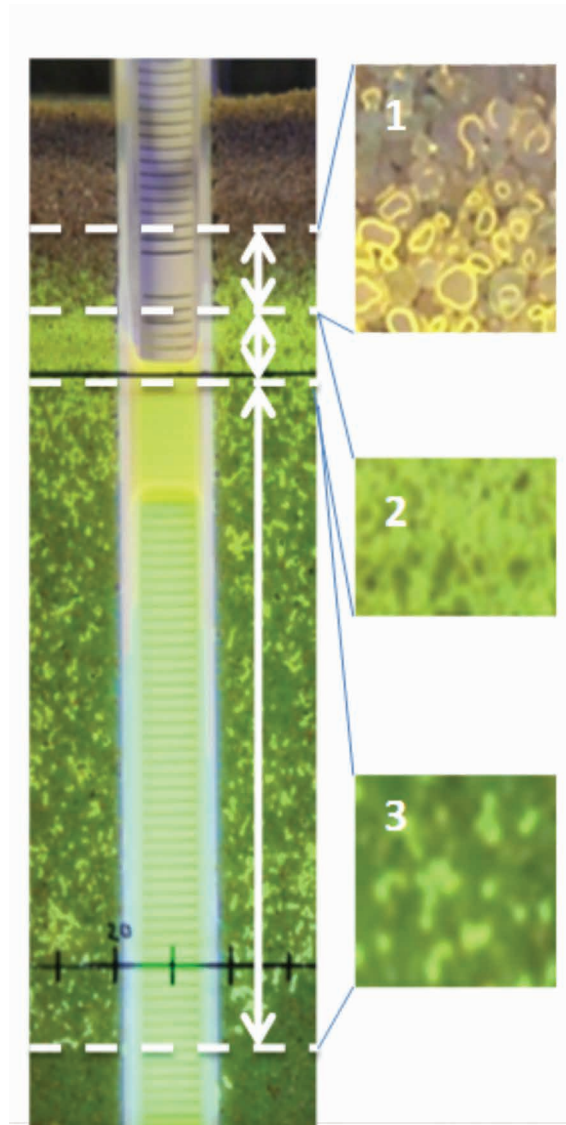
下面的讨论和图片更详细地说明了 LNAPL 的分布及相关影响。

1) 非饱和区 - LNAPL 以连续中间润湿相的形式存在 - 在非饱和区，土壤气体是多孔介质中的连续非润湿相，水是固体介质上的连续润湿相，而 LNAPL 是中间润湿相。

非饱和区的 LNAPL 就像地表水水面的一层油膜；它在水（土壤表面）和气体（大孔隙里）之间形成一层薄膜。包气带里的挥发性 LNAPL 成分会蒸发成为土壤气体，并易于通过土壤蒸汽提取 (SVE) 实现耗竭。包气带里的可溶性 LNAPL 成分会溶解成为孔隙水，润湿土壤，并易于通过生物介导的过程实现自然耗竭。

2) 饱和区 - LNAPL 以连续非润湿相的形式存在 - 在饱和区，气体仅以非连续非润湿相的形式存在。非连续气体的主要来源是生物介导的 LNAPL 成分降解 (Amos 和 Mayer, 2006)。LNAPL 呈现为连续相，可以流动且易于液压回收。此外，继 Skinner 等人 (2013) 之后，包气带通过 SVE 或自然损耗实现的 LNAPL 耗竭可以通过毛细管过程 (毛细作用) 将饱和区的连续相的 LNAPL 吸入包气带。

3) 饱和区 - LNAPL 以非连续非润湿相的形式存在 - 最后, LNAPL 能够以非连续相的形式出现在饱和区。若无连续路径, 非连续 LNAPL 便不可流动。无论是液压回收还是 SVE 都不能直接耗竭非连续 LNAPL。饱和区非连续 LNAPL 的耗竭主要是通过溶解到水相中, 再经过生物介导过程降解。



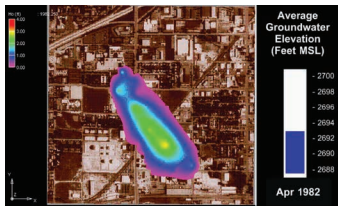
图片由 Alison Hawkins 提供

为什么水位的变化会使问题变得更复杂？

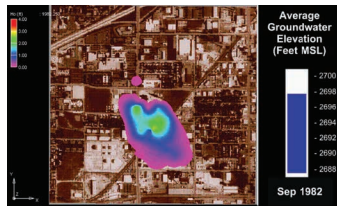
地下水水位的变化会导致 LNAPL 在上一问题中所述三个区域的分布发生变化。影响地下水水位的常见因素包括潮汐、季节性河川径流、干旱、降水量丰沛期、灌溉和各种地下水抽取。

下图展示了监测井内 LNAPL 厚度随水位变化的变化情况。通常，在高水位时，大部分（若非全部）LNAPL 将以不可流动非连续相的形式出现。当水位较高时，液压回收和 SVE 的效率通常较低。在低水位时，大部分 LNAPL 可以在毛管边缘的顶部以连续非润湿相的形式出现。在低水位时，液压回收和 SVE 的潜在效率通常达到最大值。不论水位高低，在所有这三个区域中都起作用的一个耗竭过程就是自然源区耗竭。

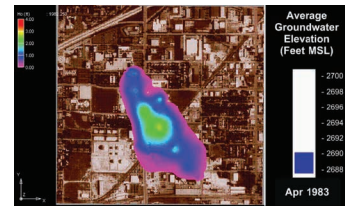
低水位 - 1982 年 4 月



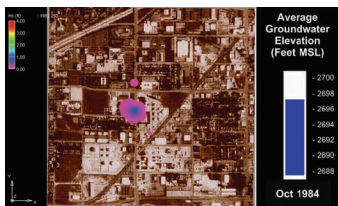
高水位 - 1982 年 9 月



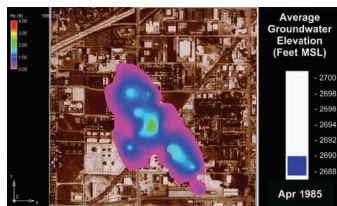
低水位 - 1983 年 4 月



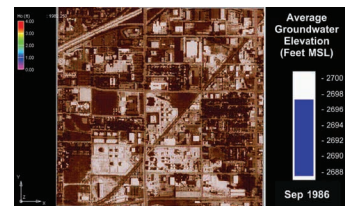
高水位 - 1984 年 10 月



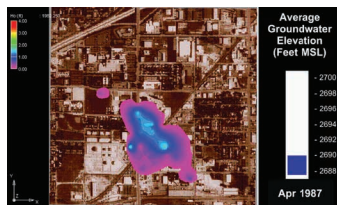
低水位 - 1985 年 4 月



高水位 - 1986 年 9 月



低水位 - 1987 年 4 月



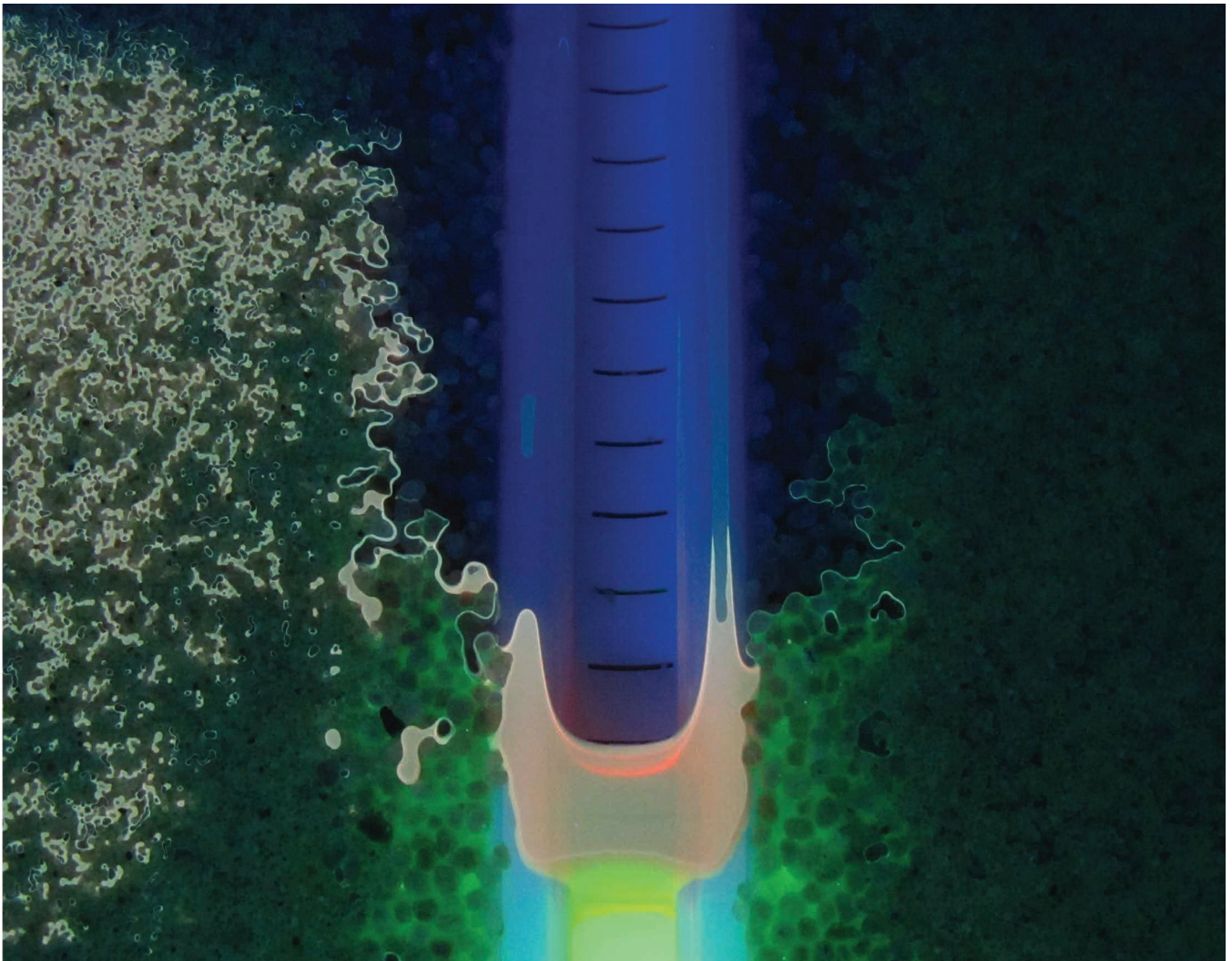
资料来源: 2004 年《API 交互式 NAPL 指南》
(API Interactive NAPL Guide)

我们可以通过井内 LNAPL 厚度了解到什么？

最广泛使用的现场 LNAPL 调查工具一直都是带有跨越地下水位的滤管缝筛的监测井。

监测井的用途包括：

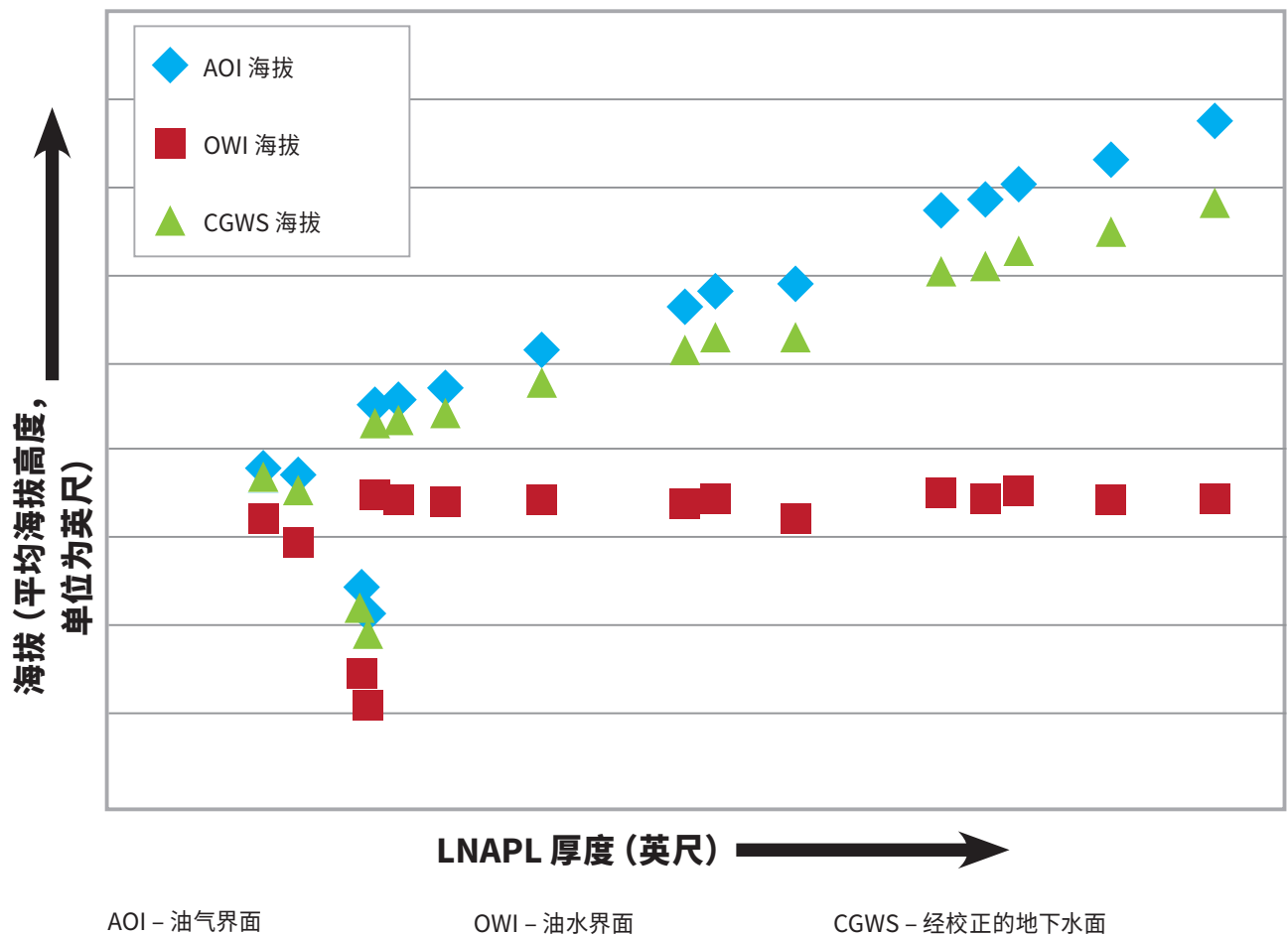
- ▶ 划定井内 LNAPL 的展布范围（饱和区连续 LNAPL）。
- ▶ 定期进行监测井测量，以跟踪水位和 LNAPL 液位随时间的变化。



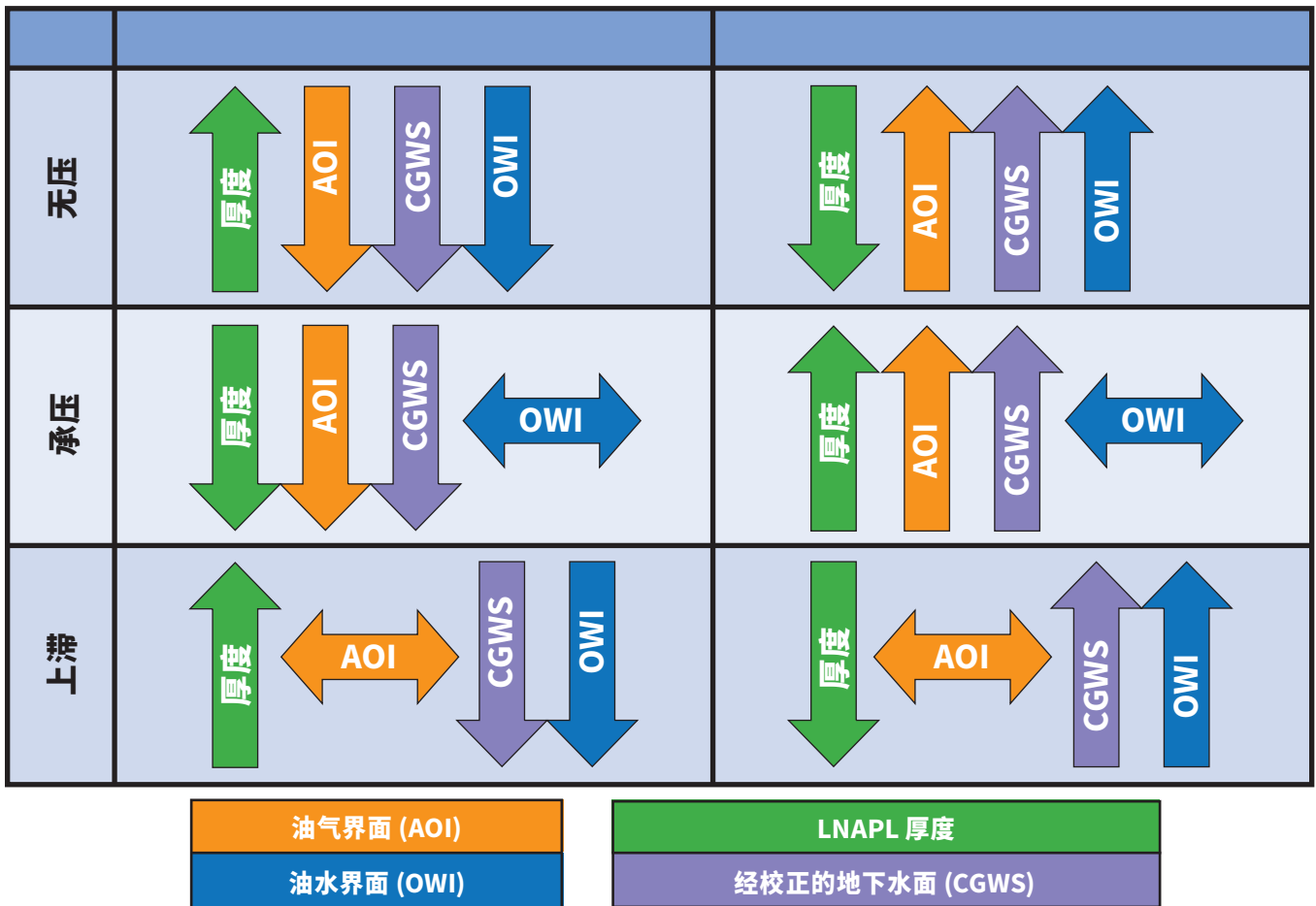
图片由 Julio Zimbron 提供

具体而言, 当与土壤数据结合时, 测得的液位提供了有助于理解 LNAPL 在地层中的垂直分布情况的实用信息 (Hawthorne, 2011, Kirkman 等人, 2013)。在诊断测量图和水文地层图中显示液位数据, 提供了一种验证 LNAPL 液压环境 (无压、承压或上滞) 的方法。

诊断测量图

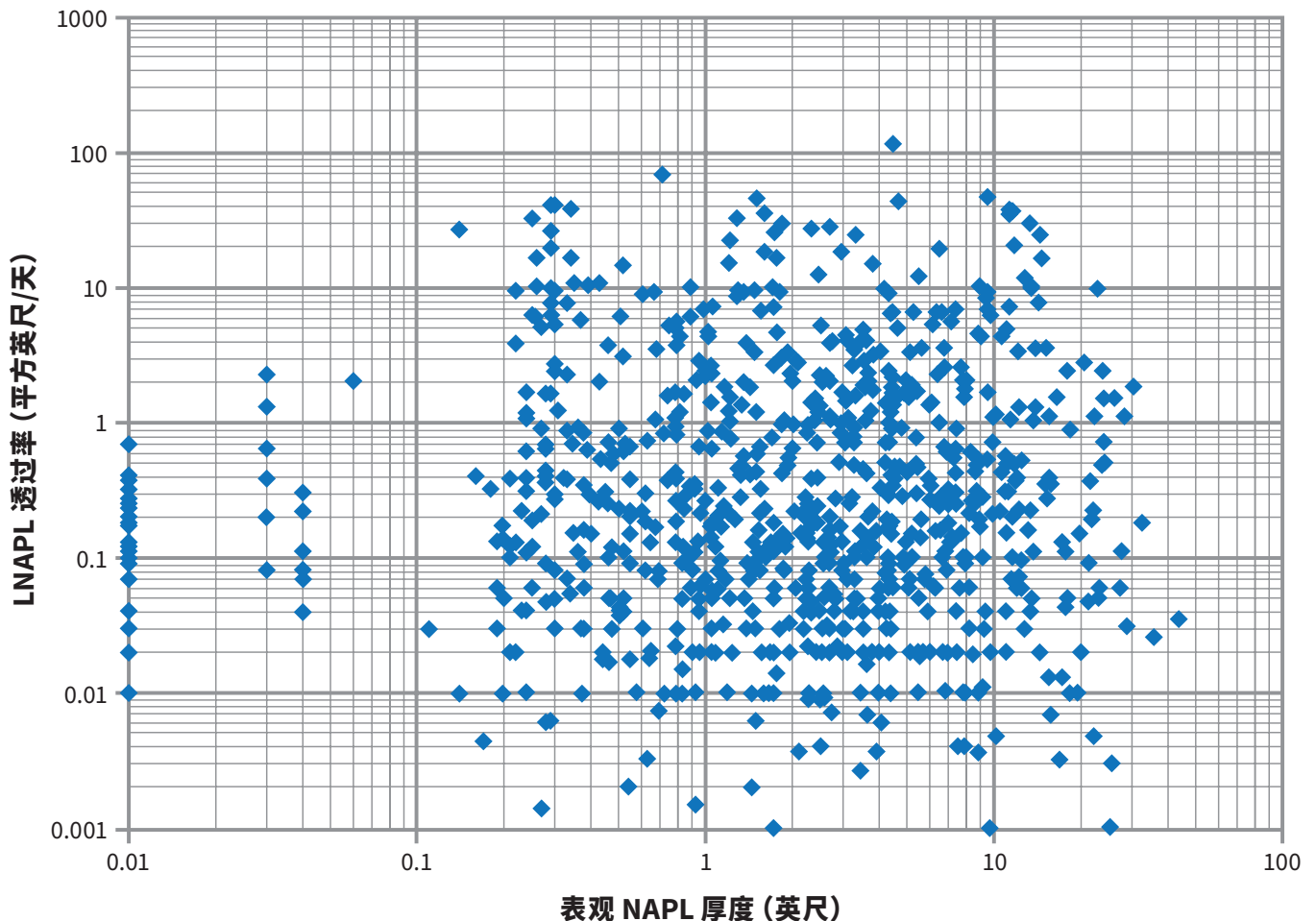


诊断测量图趋势的理论依据



从历史上看，从业者已尝试过将测得的井内 LNAPL 厚度用作 LNAPL 可回收性的预测因子。如果现场具有均匀的粗粒沉积物，稳定的水位且 LNAPL 处于早期阶段，井内 LNAPL 厚度可为 LNAPL 场地的管理提供了实用信息 (Farr 等人, 1990, 以及 Lenhard 和 Parker, 1990)。在处于这些理想条件下的场地里，测得的 LNAPL 厚度可以与场地的 LNAPL 回收直接联系起来，尽管这种关系并非线性关系。如今人们认识到，这些理想的场地条件几乎不可能存在。所有场地均表现出足够的异质性，导致测得的 LNAPL 井内厚度就 LNAPL 可回收性而言，并不是一个靠谱的指标 (ITRC, 2009a, 以及 Hawthorne 等人, 2015)。正如下图中所示，该图显示了测得的井内 LNAPL 厚度与 LNAPL 透过率的关系。

LNAPL 透过率随表观 NAPL 厚度的变化

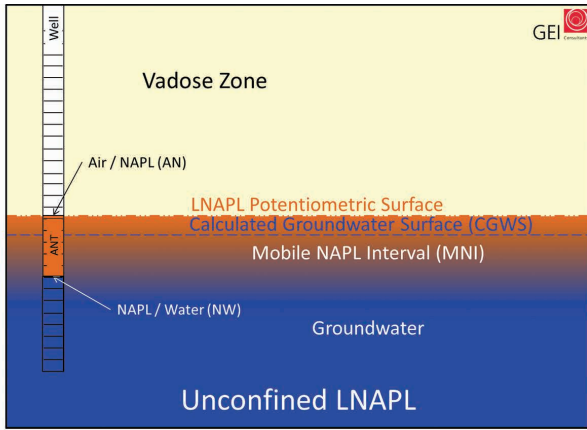


物理环境如何影响井内 LNAPL 厚度？

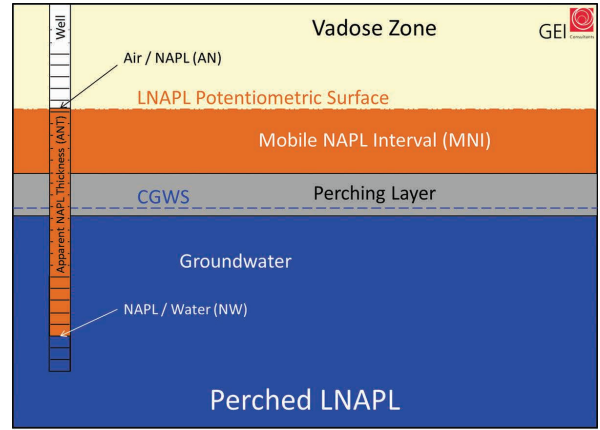
物理环境可能会导致就地层中的 LNAPL 含量或流动 LNAPL 层段的结构而言，具有误导性的井内 LNAPL 厚度。据 Farr 等人 (1990) 所言，LNAPL 优先出现在孔隙较大的土层中，且被排除在孔隙较小的土层之外。这可归因于会随孔隙大小而变化的排替压力（推动 LNAPL 进入水湿介质所需的压力）(Cory, 1994)。

相邻的几幅图显示了理想化粗粒无压 LNAPL 环境（无 LNAPL 厚度夸大）和四种通常井内 LNAPL 厚度受物理环境影响的情况。具体而言：

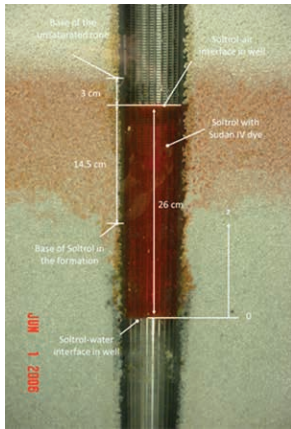
- 1) 第一个情景是无压环境 (a)。所示 LNAPL 处于静态平衡，井内表观 LNAPL 厚度与相邻地层中的流动 LNAPL 层段大致相似。
- 2) 第二个情景 (b) 是均匀细粒土壤中的无压 LNAPL。在这种情况下，井内 LNAPL 高度需要很大才能造成 LNAPL 和水的压差（毛细管压力）大到足以驱动 LNAPL 进入地层。相邻的图片说明了与排替压力相关的垂直夸大。随着土壤孔隙变小，LNAPL 的垂直夸大程度有所增加。
- 3) 在第三个情景承压 (c) 中，LNAPL 被完全饱和的细粒层（例如淤泥或粘土）覆盖。井内 LNAPL 上升到存在细粒层的层段。与此同时，LNAPL 在井外细粒层中并不存在，因为没有足够的压力来驱动 LNAPL 进入细粒介质。
- 4) 第四个情景上滞 (d)。这种情况在当已在较低渗透率层中积聚的 LNAPL 流入穿透该层的井内时便会发生。与相邻地层中的流动 LNAPL 层段相比，LNAPL 的厚度被夸大了。
- 5) 第五个情景 (e) 是裂隙介质（例如淤泥、粘土或岩石）。在这种情况下，LNAPL 仅存在于裂隙中。基质岩块内的小孔产生的高排替压力阻止 LNAPL 进入基质岩块。



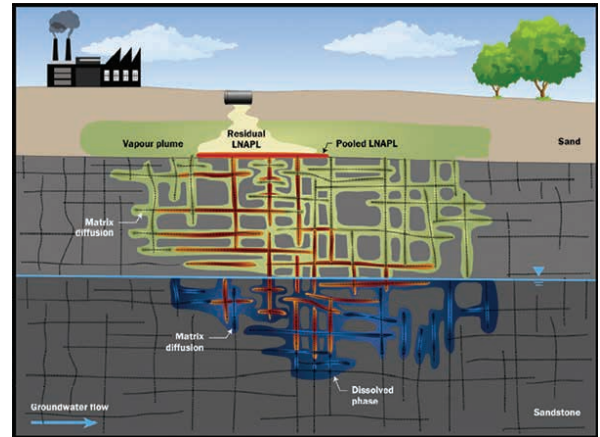
情景 A



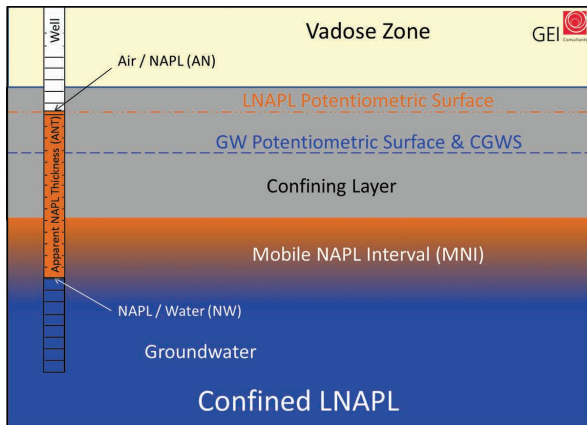
情景 D



情景 B

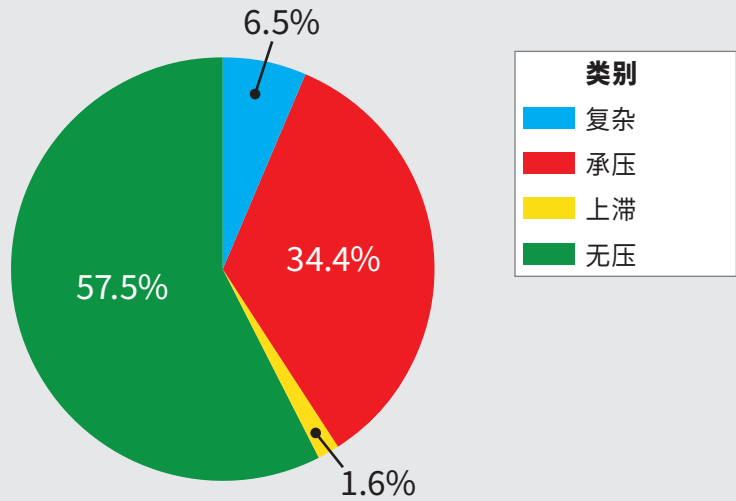


情景 E



情景 C

特定的 HG 的饼状图 (489 口独特的井)



导致井内 LNAPL 厚度被夸大的其他物理条件包括密度接近水的密度的 LNAPL (例如燃油), 以及巨大的垂直向下水力梯度。

导致井内 LNAPL 厚度被夸大的 LNAPL 环境可能比以前认识到的更为常见。Hawthorne (2015) 对来自多个场地的 489 口井进行了调查, 发现 42.5% 的井内测得的 LNAPL 厚度由于承压、上滞或复杂的层间水文地质条件而被夸大。

我们可以从井内水质中了解到什么？

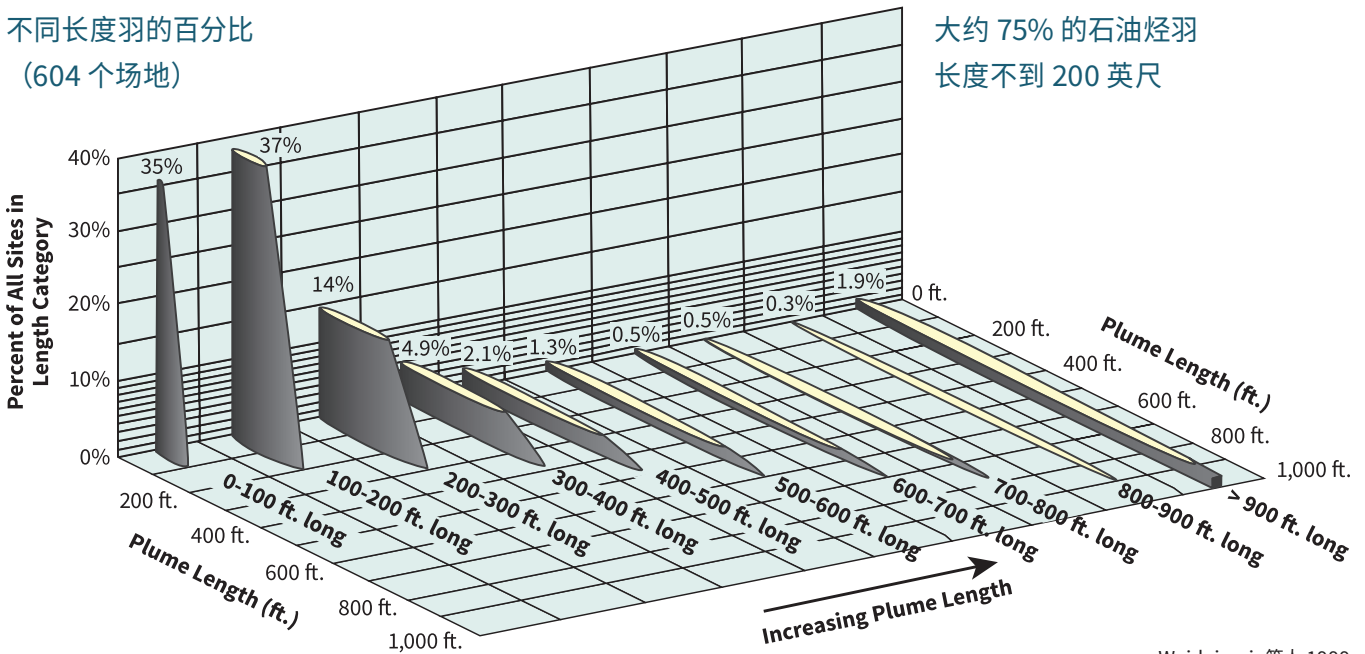
一般而言，当井内存在可测量的 LNAPL 时，便无需监测井内水质。这些井通常转为回收井或仅用于监测 LNAPL 液位随时间的变化。然而，通过测量其他井内的水质，我们可以进一步了解 LNAPL 源头的行为和自然降解。

不含可测得烃浓度的井可能位于含有残余（不可流动）LNAPL、或仅有水相烃，或是清洁地下水的区域。通常，必须使用污染物浓度的大小来区分含有残余 LNAPL 和仅含水相烃的区域。在井内没有 LNAPL 的情况下，通常会定期采集水样，并分析其中的石油烃（包括苯等会提高风险系数的烃）和自然衰减指标（包括电子受体和反应副产物）。数十年的水质数据已经产生了一些重要的观察结果：

- ▶ 水相石油烃通常通过自然过程在距离 LNAPL 主体末端的数百英尺内减弱（Wiedemeier 等人，1999）（Newell 和 Connor, 1998）。

四项研究的综合结果：

不同长度羽的百分比
(604 个场地)



总结要点：

大约 75% 的石油烃羽
长度不到 200 英尺

Weideimeir 等人 1999

- ▶ 基于改进的石油管理实践和减少的排放情景，苯系物对汽油零售场地（加油站等）地下水的影响大部分趋于稳定或正在减小（Newell 和 Connor, 1998）。
- ▶ 稳定或正在缩小的溶解羽表明，LNAPL 主体（包括残余和流动 LNAPL）趋于稳定或正在缩小。（ITRC, 2009, Hawthorne 等人, 2013）。
- ▶ 在具有持久溶解相羽但井内未测得 LNAPL 的地点，应存在残余 LNAPL 来源。地下水浓度和钻井日志有助于识别残余 LNAPL 来源，并有助于设计侧重于成分变化且旨在去除所关心的化合物的修复技术（ITRC, 2009a）。
- ▶ 在消除地下主要排放源且场地进入后期之后，溶解相羽通常会缩小，并且零售场地苯系物羽的浓度通常每 2.7 至 7 年下降 90%（Newell 和 Connor, 1998）。
- ▶ 复杂零售场地或较大场地可能有更广泛分布的残余 LNAPL 来源，以至于即使利用现有修复技术，也难以在未来 50 到 100 年内让水质达到 MCL 等饮用水标准（NRC, 2013）。
- ▶ 溶解浓度的时间趋势很难通过每年的几次采样结果分析出来。在一项对 315 个零售场地的研究中，McHugh 等人 (2011) 得出的结论是，苯浓度的变化与季节或地下水位变化并不相关。在此研究中，采集的水样，无论是间隔几天还是间隔长达 2 年采集的，都与跟时间无关的变量有关。当比较具有明确的浓度随时间变化趋势的井时，浓度差异在 2 至 3 年后变得很明显。

液压回收可以达到什么目的？

最常用于早期 LNAPL 场地的方法是液压回收。液压回收涉及通过提捞、连续撇油和/或撇油时的地下水位下降来去除 LNAPL。回收可使用井或水平排泄管道来实现。各个场地的 LNAPL 回收量从几十加仑到几百万加仑不等。液压回收系统的一个关键特性是回收率通常会随着时间的推移而下降。

据 Sale (2001) 发现：

- ▶ 回收率的下降符合一个具有半衰期的一阶速率方程，该方程描述了回收残余连续（区域 2）LNAPL 的一半所需的时间。
- ▶ 总回收率渐近地逼近存在的连续 LNAPL 的一小部分。
- ▶ 液压回收对非饱和区（区域 1）的连续 LNAPL 和饱和区（区域 3）的非连续 LNAPL 没什么影响。

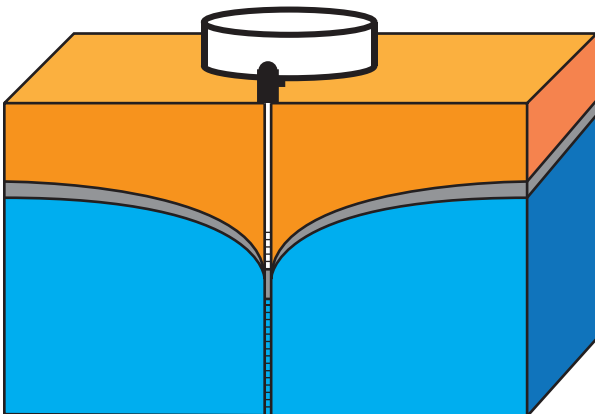
在进行液压回收时，一定要认识到，在给定时间段内液压回收 LNAPL 量的多少取决于在该时间段内实现的饱和度降低百分比。

目前已有技术可以更好地量化液压回收系统的 LNAPL 饱和度降低效果。例如，使用回收性能数据，测量回收系统运行时 LNAPL 透过率随时间的下降 (ASTM, 2013)。

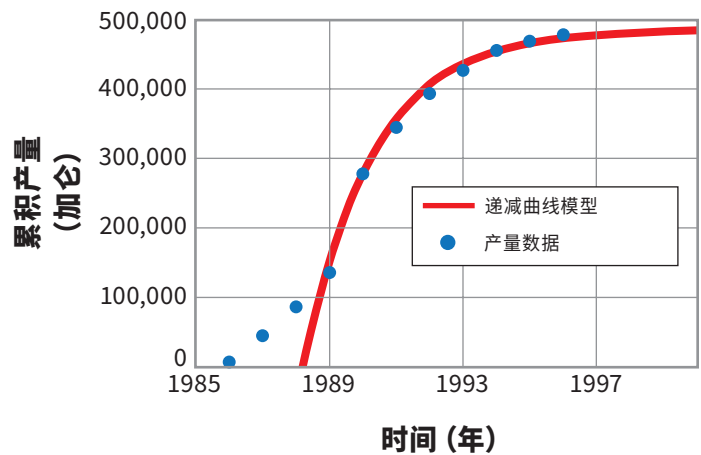
API 开发的有助于分析液压回收功效的工具包括：

- ▶ **LNAPL 分布和回收模型 (LDRM)** – API 刊物 4760, 2008 年 5 月 28 日。Charbeneau, R.J. (2007) 对 LDRM 进行了描述。它使用完善的垂直 LNAPL 分布概念模型，结合土壤和 LNAPL 的量化输入参数来求出 LNAPL 的可回收性。它允许改变输入数据，将模型校准到可回收性指标，如现场调查得到的 LNAPL 透过率，以进行验证。有关用户指南和模型，请访问 www.API.org/lnapl。
- ▶ **API LNAPL 透过率工作手册：通过提捞测试数据计算 LNAPL 透过率** – API 刊物 4762, 2016 年 4 月。开发者是 R.J. Charbeneau、A. Kirkman 和 R. Muthu (2012)，包括一个 Microsoft Excel™ 电子表格工具，该工具可用于分析提捞测试的结果。工作手册还包括若干分析方法，可用于估算 LNAPL 透过率。这些方法包括：Bouwer-Rice、Cooper-Jacob 和 Cooper-Bredehoeft-Papadopoulos。
- ▶ **API LNAPL 透过率电子表格用户指南：手动撇油测试分析工具**。Muthu R. 和 J. Michael Hawthorne (正在刊印中, 2018)。

双泵 LNAPL 回收系统



累积 LNAPL 产量曲线



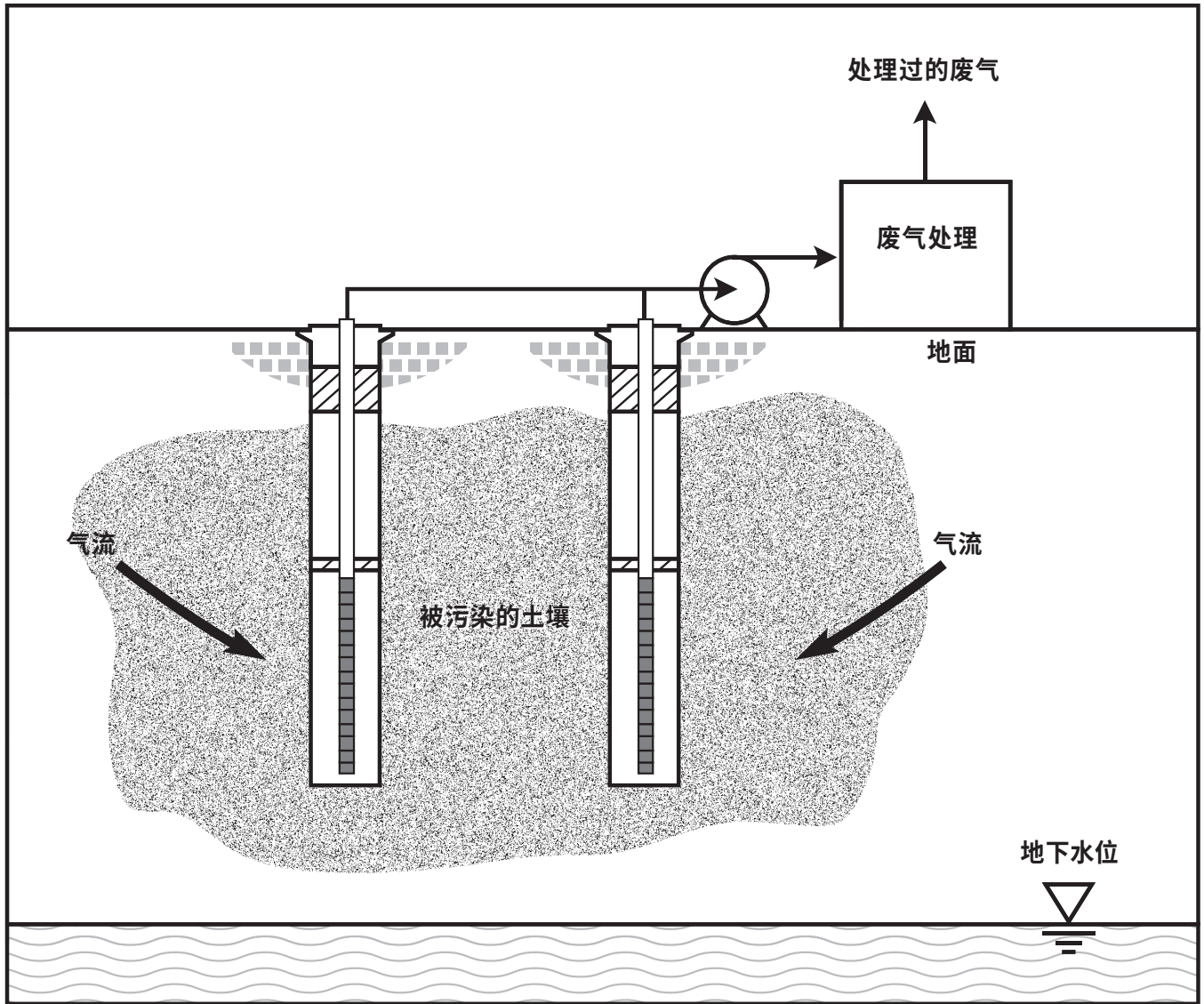
土壤蒸汽提取可以达到什么目的？

液压回收的常见替代方案是土壤蒸汽提取 (SVE)。SVE 涉及在 LNAPL 主体上方提取土壤气体。SVE 产生的废气通常是在地面进行处理后再排入大气。SVE 还可以利用不饱和通气孔和/或饱和区喷射井，以改善通过目标 LNAPL 区域的空气扫掠。SVE 技术里，LNAPL 的耗竭是通过低分子量烃的挥发和烃的好氧降解来实现的。

SVE 的一个关键特性是挥发性烃的回收率通常会随时间的推移而下降。据 API 4711 (Sale, 2001) 研究：

- ▶ 回收率的下降符合一个具有半衰期的一阶速率方程，该方程描述了回收残余连续（区域 1 和 2）LNAPL 的一半所需的时间。
- ▶ 总回收率渐近地逼近非饱和区（区域 1）中挥发性 LNAPL 的一小部分和可通过毛细管作用（区域 2）从饱和区抽出的 LNAPL 的一小部分。
- ▶ SVE 对饱和区（区域 3）的非连续 LNAPL 的影响可能有限。

重要的是，SVE 可以将氧气吸入受 LNAPL 影响的介质，因而通过氧气介导的生物衰减，实现的石油烃补充性耗竭。专注于石油烃生物耗竭的 SVE 被称为“生物通风”（Leeson 和 Hinchee, 1997）。在 API 4711 中，用于直接量化由 LNAPL 好氧降解所致 LNAPL 损耗（例如石油衍生 CO_2 的累积产量）的方法没有详细的记录。一个新兴的研究主题是，被动生物通风可能是一个有望提高 NSZD 速率的方法。



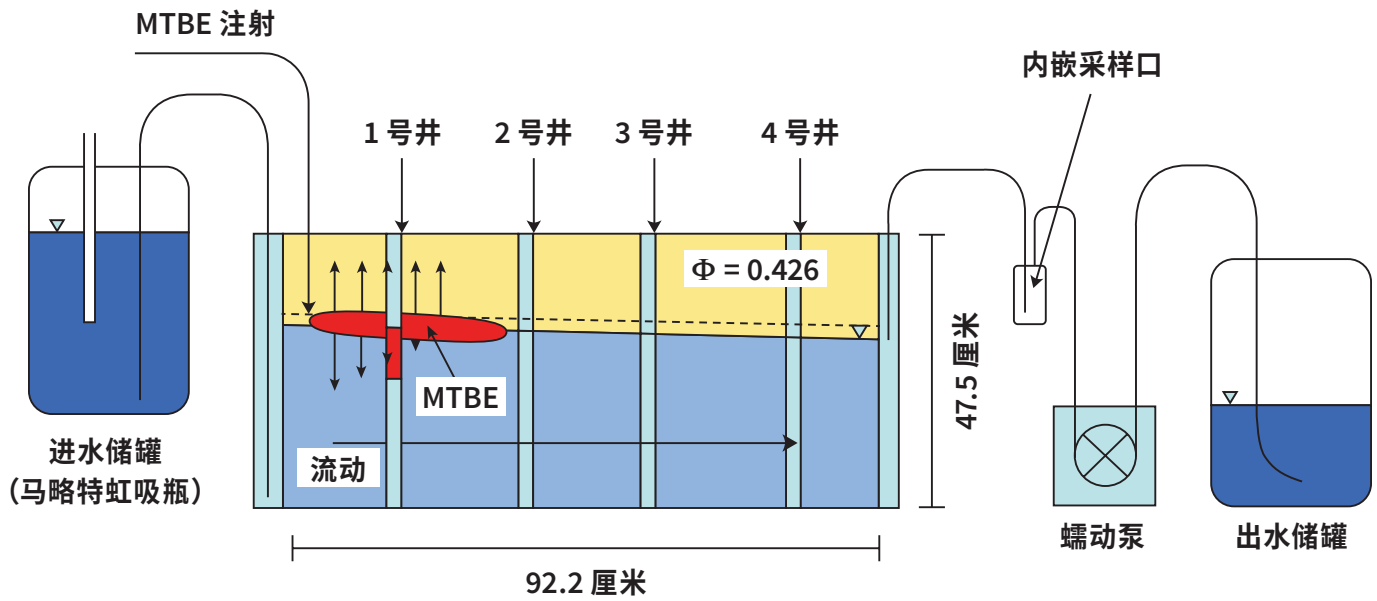
LNAPL 主体何时稳定？

LNAPL 场地的一个主要问题是 LNAPL 主体横向扩展或平移的可能性。幸运的是，长期监测表明，源于较老的 LNAPL 排放的 LNAPL 主体的范围一般趋于稳定，即使当 LNAPL 主体内存在潜在可流动的 LNAPL 时也是如此 (Mahler 等人, 2012b)。但有一个重要例外就是有新的 LNAPL 排放的情况。

从历史上看，对较老 LNAPL 排放的稳定性的主要解释是，低 LNAPL 饱和度 (含 LNAPL 孔隙的占比) 和相应低的 LNAPL 地层传导性。最近，Mahler 等人 (2012a) 补充道，LNAPL 的自然损耗在控制 LNAPL 主体横向扩展或平移这方面发挥关键作用。一般而言，在较老的排放场地，LNAPL 主体扩展的阈值条件是 LNAPL 排放速率大于自然源区耗竭速率。与溶解相石油烃羽非常相似，LNAPL 主体的范围大小可能会受到自然过程的很大限制。

具体而言，Mahler 等人 (2012a) 描述了一个概念验证实验，其中实验者将 LNAPL、甲基叔丁基醚 (MTBE) 以一组逐步增加的排放速率，排放到玻璃壁砂罐中。在每个连续排放速率下，LNAPL 主体的长度最初会增加，然后趋于稳定。即使是在 LNAPL 继续排放到系统中和在 LNAPL 主体内部存在 LNAPL 迁移的条件下，当 LNAPL 通过溶解和挥发达到的损耗速率与 LNAPL 排放速率相等时，LNAPL 主体的范围也趋于稳定。

Mahler 等人 (2012a) 更 (2012a) 制定了针对会随 LNAPL 排放和自然源区耗竭速率而变化的 LNAPL 范围大小的分析解决方案。常见的 LNAPL 排放和自然源区耗竭速率的应用表明，LNAPL 的自然损耗可能是控制较老 LNAPL 排放的 LNAPL 稳定性的主要因素。



概念验证 LNAPL 稳定性实验室研究 - Mahler 等人 2012a

是什么让 LNAPL 排放的清理变得如此具有挑战性？

过去几十年的经验告诉我们：1) 我们即使尽了最大努力，也往往会让一些 LNAPL 留在原地，以及 2) 残余 LNAPL 往往导致排放区域在很长一段时间内，水质都达不到饮用水标准。残余饱和度 LNAPL 的截留是阻碍我们取得成功的一个主要因素。其他挑战包括 LNAPL 的低溶解度、地下地质环境的复杂性、与表面结构相关的对能否接触到 LNAPL 的限制，以及通常比 LNAPL 区域内的典型初始浓度低三到五个数量级的浓度目标。

更具体地说，挑战包括：

残余饱和度 LNAPL 的截留 – LNAPL 的去除导致水侵入孔隙。当这种侵入发生时，LNAPL 流动路径变得更小、更曲折，降低了多孔介质传导 LNAPL 的能力。最终，当足够多的 LNAPL 被去除后，支持 LNAPL 流动的连续网络就不再存在。当 LNAPL 变得非连续（且因此不可流动）的饱和度被称为“残余饱和度”。最终结果是，直接的 LNAPL 泵送导致回收率随着时间的推移而逐渐降低（使回收随着时间的推移而变得更加困难），且充其量只有一小部分 LNAPL 被耗竭（例如， $< 1/2$ ）。

溶解速度缓慢 – LNAPL 通过溶解于地下水和土壤气体中而被耗竭。由于 LNAPL 在水中的低溶解度和地下水的缓慢流动，LNAPL 溶解于地下水中的速度很慢。由于 LNAPL 与土壤气体的接触有限（大部分 LNAPL 位于水下）和地下多孔介质中空气的流通有限，通过土壤气体实现的去除受到限制。

环境的复杂性 – 自然地质环境往往很复杂的，以至于在相距不过几十英尺的两地钻出的两个孔可能有着显著不同的条件。覆盖地表的结构进一步增加了场地的复杂性。建筑物、储罐、处理单元、公用设施和/或道路通常限制了调查和回收系统建造所需的手段。

严格的目标 – 在许多地方，最终目标是使排放区域的地下水质量重新达到饮用水标准。以苯为例，可能需要将水相浓度降低三到五个数量级。短期内实现这一目标通常需要回收基本上全部的 LNAPL (例如, Sale 和 McWhorter, 2001, 以及 Huntley 和 Beckett, 2002)。

由于上述所有原因，实现典型清理目标 (例如，达到饮用水标准) 并非易事。如今，在许多场地，我们在修复受较老 LNAPL 影响的介质方面，最宝贵的财富似乎是 LNAPL 的自然源区耗竭和溶解相羽的自然衰减。

是什么推动了自然源区耗竭？

21 世纪初进行的研究已使人们认识到，LNAPL 区域中微生物群落的多样性正在推动许多场地中出现的显著 LNAPL 自然损耗 (ITRC, 2009b, Ortega-Calvo 和 Alexander 1994, Zeman 等人, 2014, Irianni-Renno 等人, 2016)。在许多情况下，LNAPL 区域最重要的过程是甲烷生成作用。

甲烷生成反映了在溶解相羽中考虑的常用电子受体 (氧气、硝酸盐、铁和硫酸盐) 不存在的情况。甲烷生成作用的主要产物是 CO_2 和 CO_4 。

虽然甲烷生成通常是一个缓慢的过程 (在热力学上不利)，但它有一个显著的优势，即它不受电子受体可得性的限制。最近的研究 (在下文中讨论) 表明，在有持续的甲烷生成的区域，LNAPL 损耗速率可能达到每年每英亩数百至数千加仑。此外，地下温度的季节性变化可能导致产甲烷菌活性和自然 LNAPL 损耗速率的季节性变化 (Zeman 等人, 2014)。

相邻的土芯照片记录了 LNAPL 区域产生的气体 (CO_2 和 CO_4)。土芯是以防止孔隙流体排出的方式采集的。LNAPL 区域气体生成和随后排放到非饱和区的过程被称为“冒泡”，Amos 和 Mayer (2006) 对此进行了记录。

受 LNAPL 影响的饱和土芯中的
甲烷-二氧化碳气泡



图片由 Julio Zimbron 提供

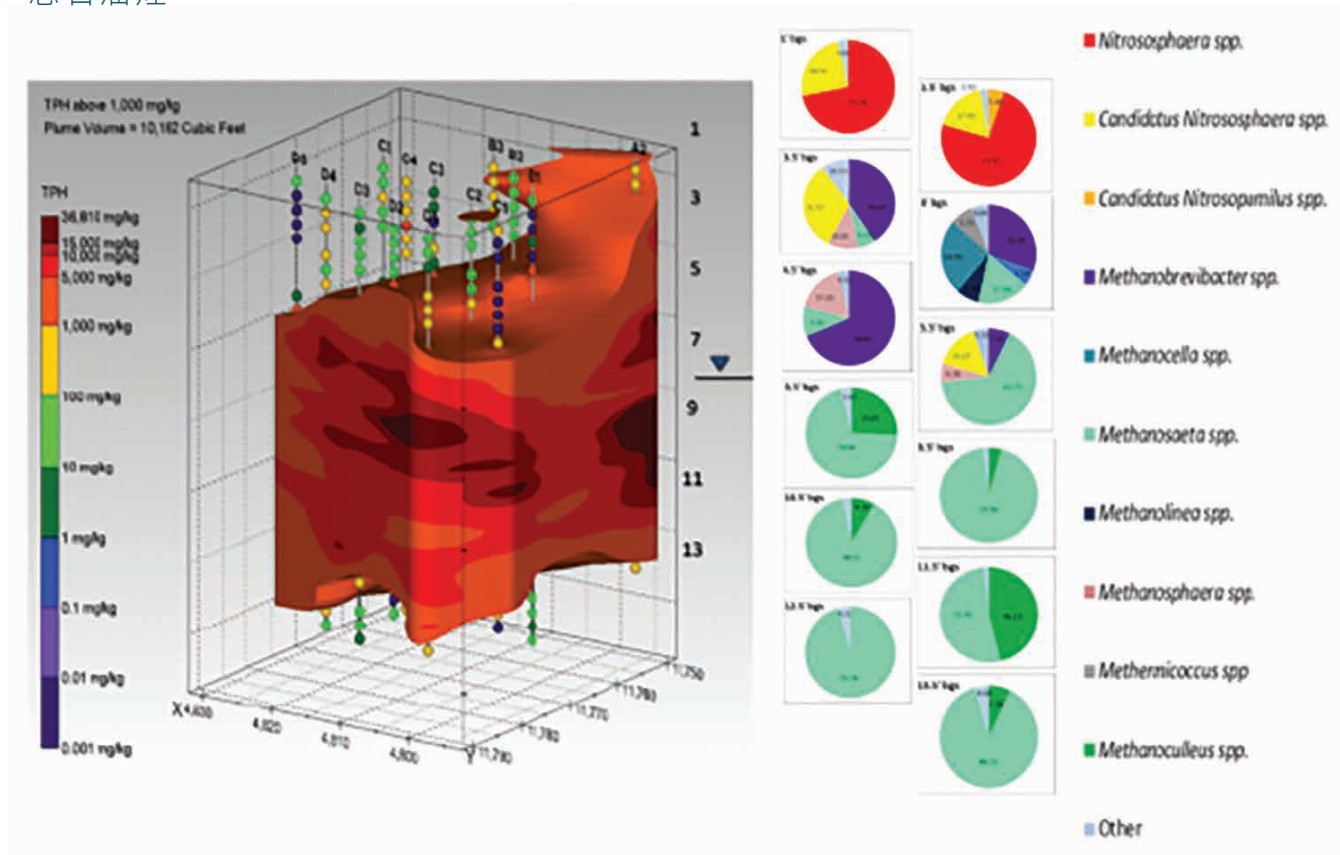
具体而言,下面的相邻图片是通过在 30 英尺 × 30 英尺的研究区域内穿过 LNAPL 主体的 18 个位置采集的连续土芯而得到的。以 0.5 英尺的间隔分析了每个土芯的总石油烃 (TPH)。使用定量聚合酶链反应 (qPCR), 每隔 1 英尺的间隔分析了中心土芯 (C-3) 的 DNA (Irianni Renno 等人, 2016)。该块地曾经是一个炼油厂的加工区, 在采集土芯时, 该炼油厂已停止运营了 34 年。

左图显示了根据 540 份点状土壤样本分析的土壤中总石油烃浓度。在此研究地块中观察到的 LNAPL 饱和度为孔隙的 1-10%。由于 LNAPL 饱和度较低, 该场地属于中期场地。有趣的是, 观察到的 LNAPL 总量的近一半是在土壤气体中有甲烷的非饱和区。这里的假设是, 来自受烃影响的土壤的甲烷向上流动时, 会消耗氧气并限制非饱和区下部的烃的好氧降解。

右图显示了基于太古代微生物群落的 R21S 基因序列。这些图表表明, 除了研究体积的最上面的部分之外, 所有其他部分都存在产甲烷菌。使用 CO₂ 陷阱 (在下文中描述) 对自然损耗速率进行季节性测量表明, 自然损耗速率在初春为 500 加仑/英亩/年, 在初秋为 5,000 加仑/英亩/年, 仅次于温暖的夏季。

高分辨率
总石油烃

古生菌属



图片来自 Irianni-Renno 2016

测量自然源区耗竭速率的最佳方法是什么？

McCoy (2014) 说过，“在 LNAPL 方面，最新且可能最具突破性的进展就是人们认识到，相比较回收系统的 LNAPL 回收速率和/或通过在地下水中观察到的衰减过程表示的 LNAPL 损耗速率，通过非饱和区存在的气体通量估算的 LNAPL 衰减速率可以很大。如今，梯度法、通量箱法和陷阱法这三种方法被广泛用于求出 LNAPL 的自然损耗。

在 Tracy (2015) 和 API (2016) 这些文献中介绍了这些方法，并阐述了潜在优势和局限性。

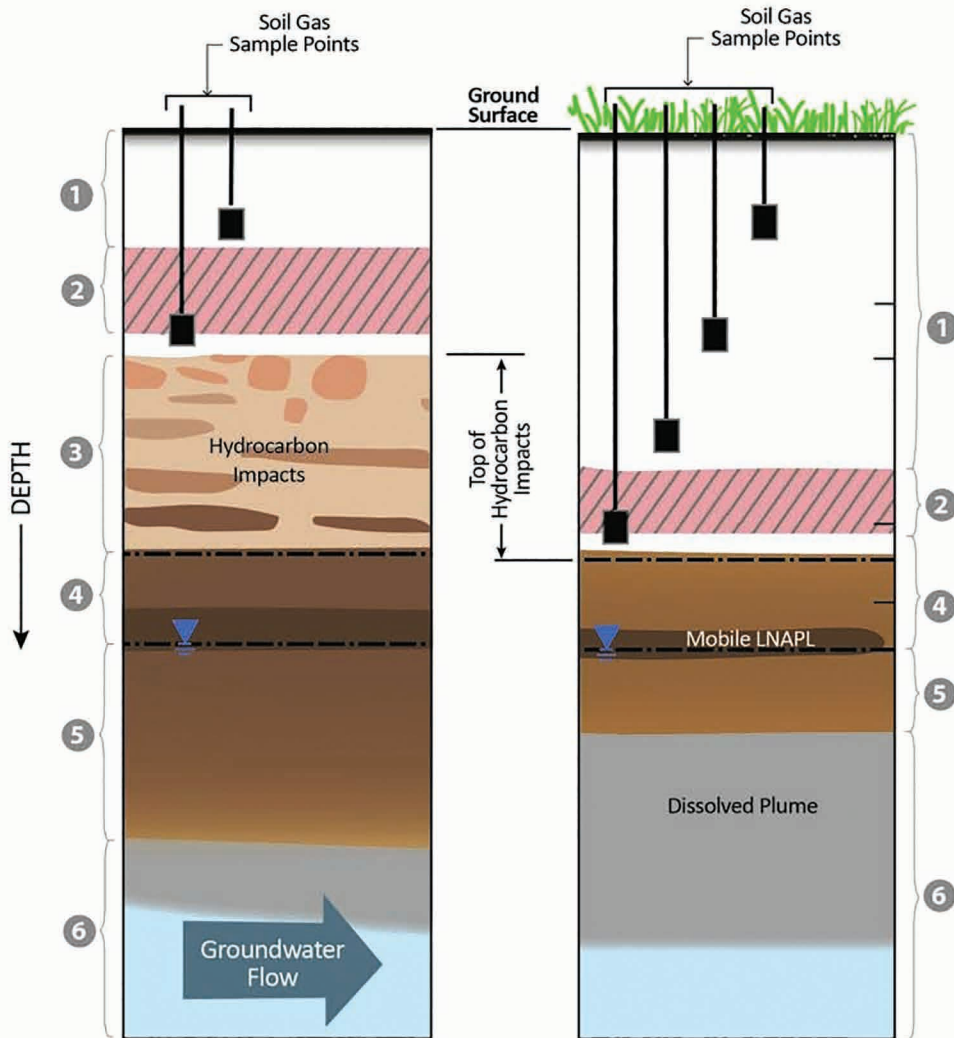
梯度法

梯度法涉及：

- ▶ 安装多级土壤气体采样口。
- ▶ 采集气体样本。
- ▶ 进行传导性气体示踪剂测试，以估算气相扩散系数。
- ▶ 分析气体样本中的 CO_2 、 CH_4 、 O_2 和挥发性烃。
- ▶ 应用菲克第一定律来估算扩散驱动的气体通量。
- ▶ 将气体通量转换为等效 LNAPL 损耗。

梯度法主要参考文献包括 Lundegard 和 Johnson (2006)、Johnson 等人 (2006) 和 ITRC (2009a)。该方法的一个主要优势是，它对限制土壤气体流动的地表条件（即盖层）的敏感度不像其他方法那样高。梯度法局限性包括：

- ▶ 在大气压变化导致的动态系统中，测量值是瞬时的。
- ▶ 在同一地点的不同垂直高度得到的结果可能差异巨大。
- ▶ 复杂地质学问题和/或多级气体采样系统的完善程度可能会限制扩散系数估算的准确性。
- ▶ 该方法仅考虑气体的扩散过程。
- ▶ 与替代方案相比，投入水平很高。
- ▶ 测量值可能会受近期降水的影响。
- ▶ 该方法可能会受浅层土壤污染的影响。



Schematic of Gradient Method Monitoring Setup with Hydrocarbon Impacts in the Vadose Zone

Schematic of Gradient Method Monitoring Setup without Hydrocarbon Impacts in the Vadose Zone

NOTE
Soil borings and monitoring wells are typically existing and useful for NSZD evaluation. However, it is not necessary to install them for this purpose.

Zone Identification Key

- ① Aerobic Vadose
- ② Hydrocarbon Oxidation
- ③ Anaerobic Vadose
- ④ Anaerobic Capillary
- ⑤ Anaerobic Saturated
- ⑥ Mixed Redox Saturated

通量箱法

通量箱法涉及在目标位置的地面上放置一个通量箱。使用紫外光源和紫外检测器来监测通量箱中随时间变化的 CO_2 积聚情况。通常，通量箱有一个很小的通气孔，允许气体通过平流过程进入到通量箱中。通过假设所有损耗的 LNAPL 都转换为 CO_2 ，且所有明显的 LNAPL 损耗产生的 CO_2 都排放到目标区域上方地面，以及运用将 LNAPL 成分转换为 CO_2 的反应化学计量法，可以将 CO_2 通量转换为 LNAPL 损耗。

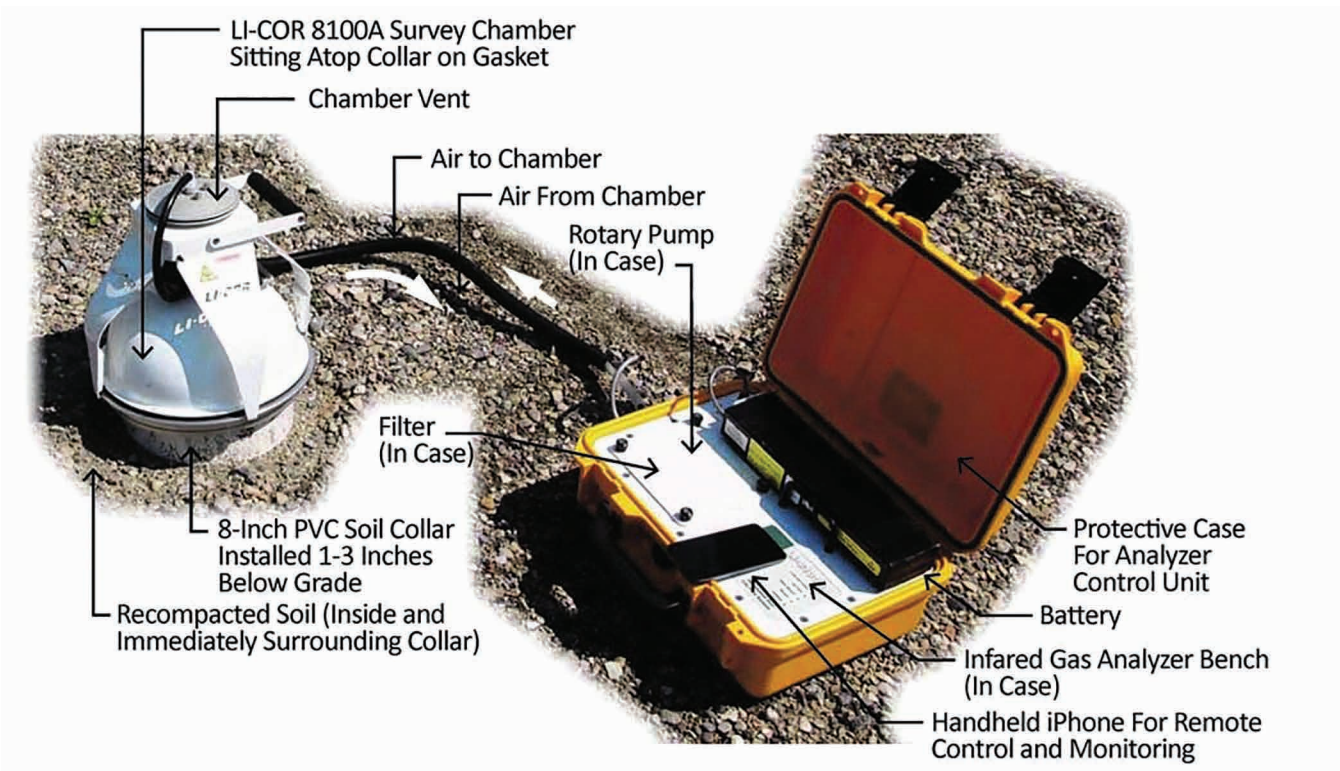
测量可以在几分钟内完成，因此可以在现场得出实时结果。通过在目标时间段内在某个位置部署通量箱，可以监测 LNAPL 连续损耗。但设备的成本限制了连续通量箱测量的实用性。

主要参考文献来自 Sihota 等人 (2011) 和 Sihota 等人 (2012)。通量箱法的优势包括：

- ▶ 它非常适合快速进行跨场地的调查。
- ▶ 该方法针对通过扩散和平流进行的气体输送。
- ▶ 该方法无侵入性。

局限性包括：

- ▶ 动态系统中的测量值是瞬时的。
- ▶ 该方法需要更正 CO_2 的土壤自然呼吸测量值。
- ▶ 异常的表面条件（盖层、埋藏的碎屑和/或土壤中的裂缝）可能会使结果产生偏差。
- ▶ 测量值可能会受大气压力变化、温度、大风和近期降水的影响。



API 指南 API 刊物 4784, 第一版, 《美国石油学会标准》
(STANDARD by American Petroleum Institute),
2017 年 5 月

陷阱法

陷阱法使用碱性固体将 CO_2 (气) 转换为 CaCO_3 (固)。将两层吸附剂放置在一个管道中，且将该管道放在地面数周。上部吸附剂可阻止大气 CO_2 接触下部 (起作用的) 吸附剂。 CO_2 陷阱提供了数周内 CO_2 从地下到地面的总通量。

采用重量分析方法测定吸附的 CO_2 。与通量箱法一样，通过假设所有损耗的 LNAPL 都转换为 CO_2 ，所有明显的 LNAPL 损耗所产生的 CO_2 都排放到目标区域上方的地面，以及运用将 LNAPL 成分转换为 CO_2 的反应化学计量法，将 CO_2 通量转换为 LNAPL 损耗。主要参考文献来自 Zimbron 等人 (2014) 和 McCoy 等人 (2015)。

陷阱法的主要优势包括：

- ▶ 整体简洁性。
- ▶ 时间平均积分测量。
- ▶ 它是一种直接测量通过平流和扩散输送过程总通量的方法。
- ▶ 它可直接获得可用于同位素分析的 CO_2 ，对 CO_2 同位素的分析可以测定其中由现代碳源产生的 CO_2 的比例。

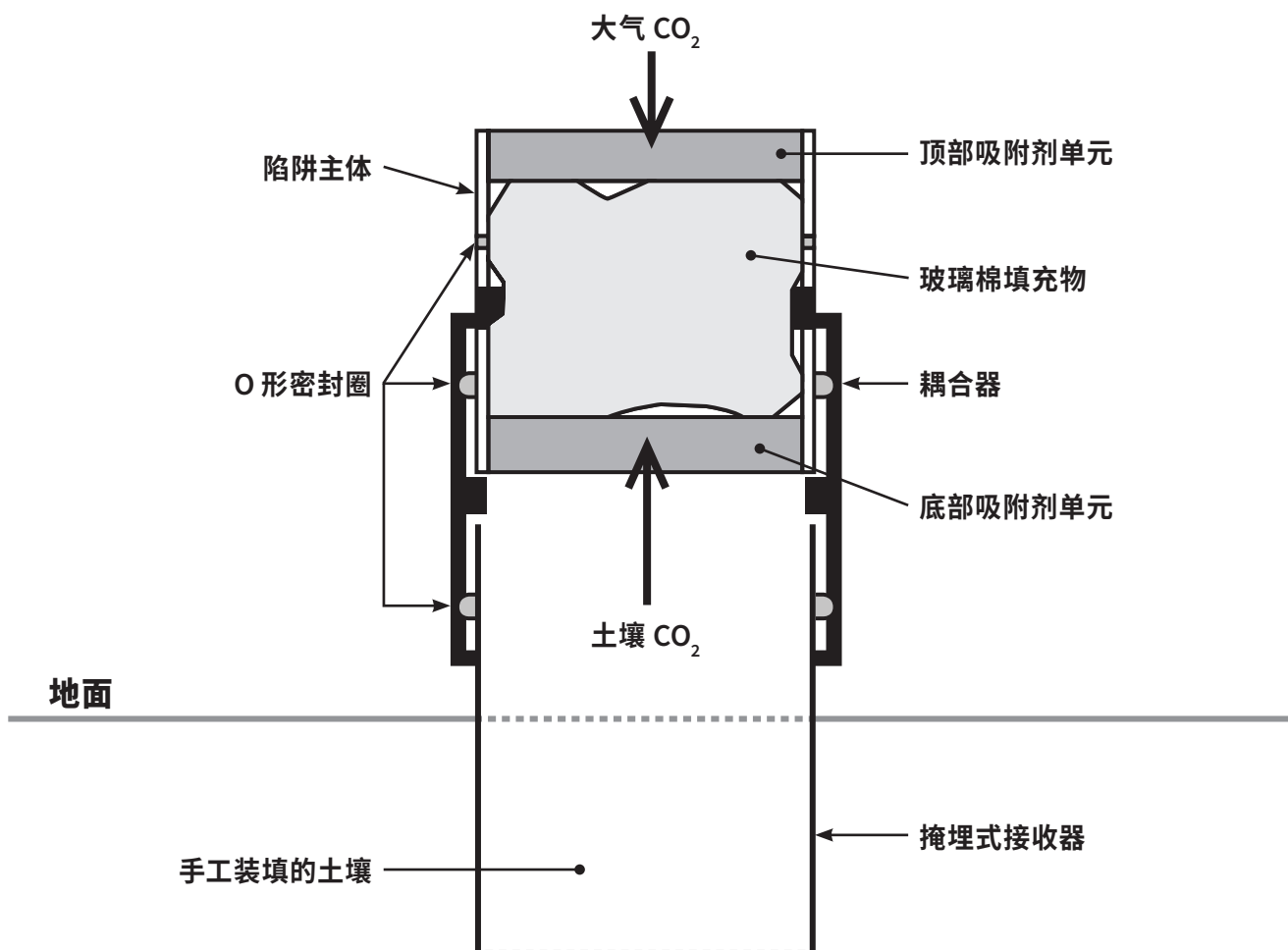
局限性包括：

- ▶ 这些方法需要更正 CO_2 的自然土壤呼吸测量值。
- ▶ 异常的表面条件 (盖层、埋藏的碎屑和/或土壤中的裂缝) 可能会使结果产生偏差。
- ▶ 测量值可能会受大风和近期降水的影响。

虽然这些方法之间存在差异，但值得注意的是，从数量级的角度来看，所有这三种方法都提供了类似的结果。



图片由 Gabriel Rodriguez 提供 (E-Flux)



LNAPL 损耗测量方法摘要

梯度法	通量箱法	陷阱法
侵入性		
是 – 需要安装地下多级采样系统	否 – 系统部署在地面	否 – 系统部署在地面
测量期		
瞬时	瞬时 – 如可以有条件长期使用昂贵设备, 可以长期部署在一个位置	时间平均积分值 – 通常是数周, 可以延长到数月
得出结果所需的时间		
数周 – 完成样本分析和数据整理所需的时间	实时现场测量值 – 非常适合进行现场调查	数周 – 完成样本分析和数据整理所需的时间
自然土壤呼吸校正		
否	是 – 背景或碳同位素校正	是 – 背景或碳同位素校正
相对投入的多少		
高 – 需要安装采样系统、采集气体样本、测定扩散系数和缩减整理	中等 – 需要具备操作中等复杂现场设备的经验	低 – 放置和收回陷阱, 然后采用重量法测定吸附的 CO ₂
潜在天气相关偏差 (气压泵送、风、降水)		
是 – 气压泵送和降水	是 – 气压泵送、降水和风	是 – 降水和风

什么是可行程度上的 LNAPL 回收?

对 LNAPL 场地的一个常见监管要求是“最大可行程度即 MEP 上的 LNAPL 回收”。从历史上看,可行程度上的 LNAPL 回收缺乏量化指标一直都是一个问题。若总体修复目标是在最大可行程度上回收 LNAPL,那么具体修复目标就是在 LNAPL 大于残余范围时,降低 LNAPL 饱和度。有诸多可衡量的阈值和性能指标,有助于确定 MEP 关注点是否有效,或使用修复技术效果是否已达到最终极限这些指标包括: LNAPL 透过率、有限/不常见的井内 LNAPL 厚度、递减曲线分析和该技术的渐近性能。

对“什么是可行程度上的 LNAPL 回收”这个问题的一个简单答案正在浮出水面。相对于每年每英亩数百至数千加仑的自然损耗速率而言, LNAPL 回收率较低,可以说效益很小,因此算不上切实可行。考虑一个具有 10 英尺涂抹区和 1 英尺在低透过率区域可流动 LNAPL 的场地。下表对比了可通过积极回收、自然源区耗竭和粗粒包气带达到的效果。

LNAPL 回收与 NSZD 和增强 NSZD 的对比

井/英亩	16	1	16	1	16	1
有效 ROC (英尺)	29	118	29	118	29	118
LNAPL 透过率 (平方英尺/天)	0.1	0.1	0.8	0.8	5	5
水位降低 (英尺)	0.1	2	0.1	2	0.1	2
通过 LNAPL 回收实现的 LNAPL 减少速率 (加仑/英亩/年)	599	575	4,791	4,599	29,944	28,742
1 英尺流动层段饱和度降低 (%PV/年)	0.53%	0.50%	4.2%	4.0%	26%	25%
NSZD 速率 (加仑/英亩/年)	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
10 英尺涂抹区的平均饱和度降低						
无 LNAPL 回收 [仅 NSZD] (%PV/年)	0.18%	0.18%	0.18%	0.18%	0.18%	0.18%
有 LNAPL 回收 (%PV/年)	0.23%	0.23%	0.60%	0.58%	2.8%	2.7%
增强 NSZD						
生物通风 (加仑/英亩/年)	11,000	11,000	11,000	11,000	11,000	11,000
10 英尺涂抹区的平均饱和度降低						
无 LNAPL 回收 [仅 NSZD] (%PV/年)	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
有 LNAPL 回收 (%PV/年)	1.0%	1.0%	1.4%	1.4%	3.6%	3.5%

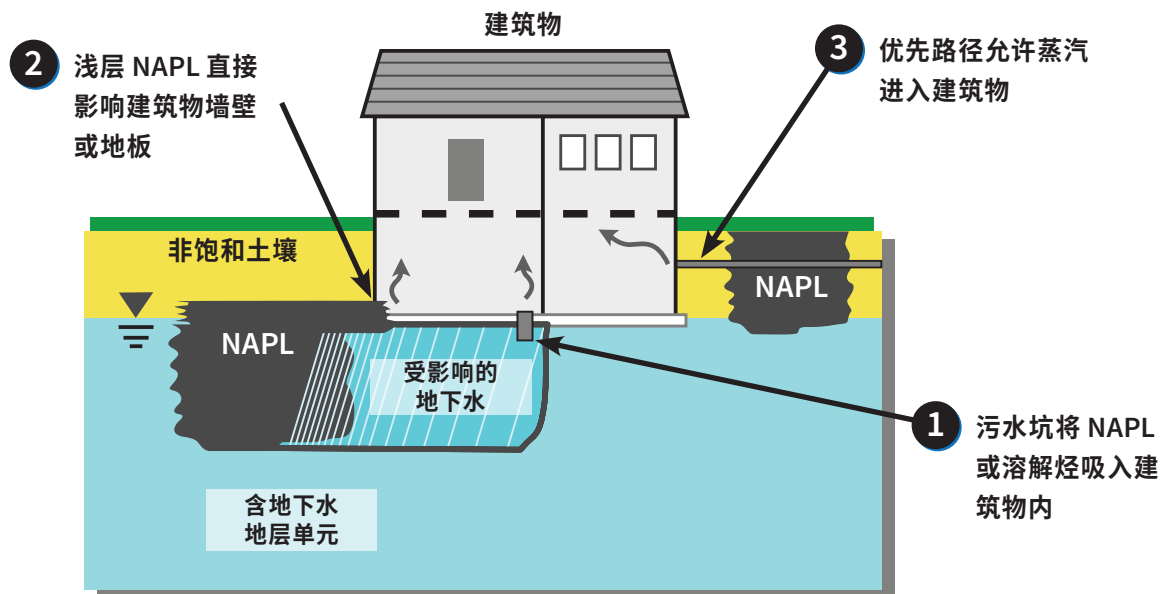
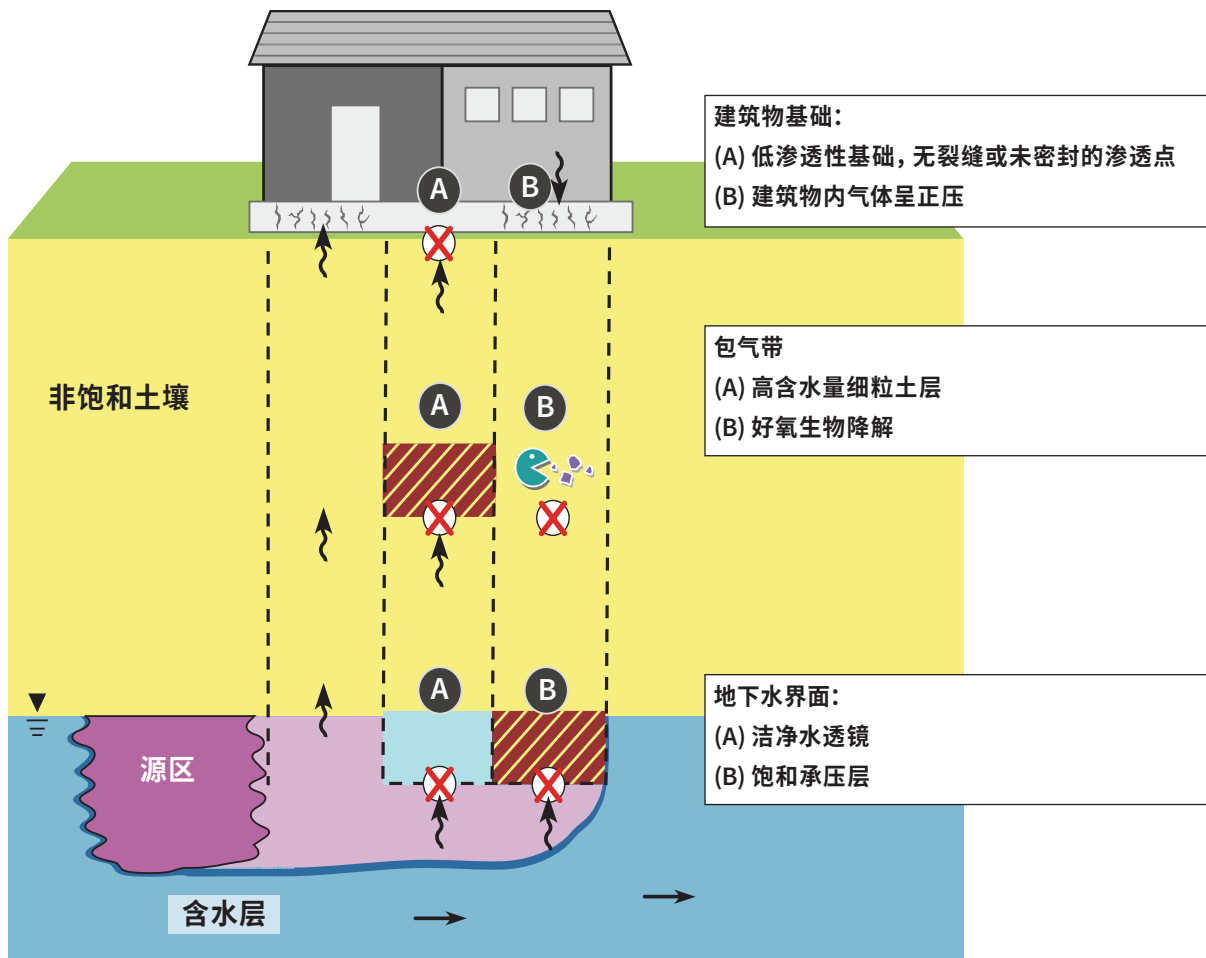
蒸汽入侵何时成为问题？

一般而言，由于包气带的蒸汽在到达建筑物内部之前会发生生物降解，因此 LNAPL 排放产生的石油蒸汽入侵建筑物的情况很罕见。但是，在某些情况下会有蒸汽入侵的风险，这时需要对潜在暴露或应急响应行动进行进一步调查。

排放到地下的 LNAPL 的挥发性成分将从 LNAPL 本身或溶解羽中挥发到包气带的土壤气体中。通常，挥发性化合物向上扩散到地表，与此同时部分会分配进土壤水分中，并在那里进行生物降解 (ITRC, 2014)。上图说明了石油蒸汽在地下的衰减过程。

EPA (2015) 建议使用 30 英尺的横向屏蔽距离来，在此以外的距离应不受到石油蒸汽的影响。在地下受石油影响区域的边缘与被评估建筑物之间的距离大于该横向屏蔽距离的场地，不需要进一步评估蒸汽入侵。对于间隔距离小于该横向屏蔽距离的建筑物，若地下蒸汽来源与建筑物基础之间的垂直距离就溶解羽蒸汽来源而言大于 6 英尺且就 LNAPL 蒸汽来源而言大于 15 英尺，则不建议对地下储油罐 (UST) 场地进行进一步评估 (EPA, 2015)。对于非 UST 石油排放场地，ITRC (2014) 建议垂直屏蔽距离大于 18 英尺。

当来源与建筑物之间的距离小于屏蔽距离或存在某些优先路径时，通常需要对蒸汽入侵暴露路径进行进一步研究。底部图形说明了可能导致石油蒸汽入侵的情景。



为什么油膜是一个大问题？

大量石油设施都位于地表水附近。这些设施中有很多都会遇到水面偶尔出现彩虹色石油烃薄膜（油膜）的问题。油膜非常薄，以至于每平方英里 7 加仑的油膜仅相当于 0.00001 毫米的厚度。油膜通常与石油液体排放或天然生化过程中的有机物的有关。油膜的彩虹色泽是由光通过厚度不一的 NAPL 层的折射产生的。地表水中的石油油膜可能导致违反《清洁水法》（1972 年）的行为，并需要采取代价高昂的补救措施。

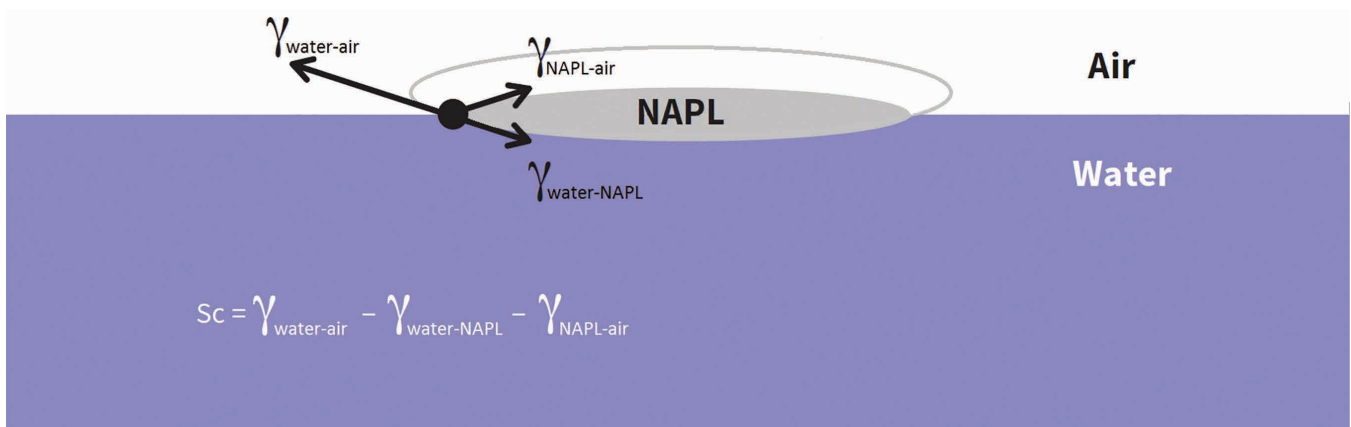


是什么导致了油膜？

当 LNAPL 边缘作用于地表水的外向力之和大于内向力之和（正扩散系数 S_c ）时，石油油膜便会出现。LNAPL 于气水界面扩展开来，直到油膜前缘的界面力张 (γ) 达到平衡或自然过程耗尽了 LNAPL 为止。

油膜可分为长期性和周期性两类。在《清洁水法》（1972 年）出台之前，含有 LNAPL 的废水被直接排放到地表水中，导致了长期性油膜的出现。在极端条件下，LNAPL 排放到地表水中导致了河流失火 (Hartig, 2010)。鉴于现代实践，长期性油膜正变得不那么常见。

周期性油膜通常与低水位、高水位或季节性条件相关。周期性油膜的出现时间取决于排放机制以及控制 LNAPL 的吸附和地下水-地表水界面 (GSI) 的因素。油膜排放的常见机制包括渗漏、冒泡和侵蚀。了解排放机制和控制 LNAPL 吸附的因素对于制定补救措施至关重要。



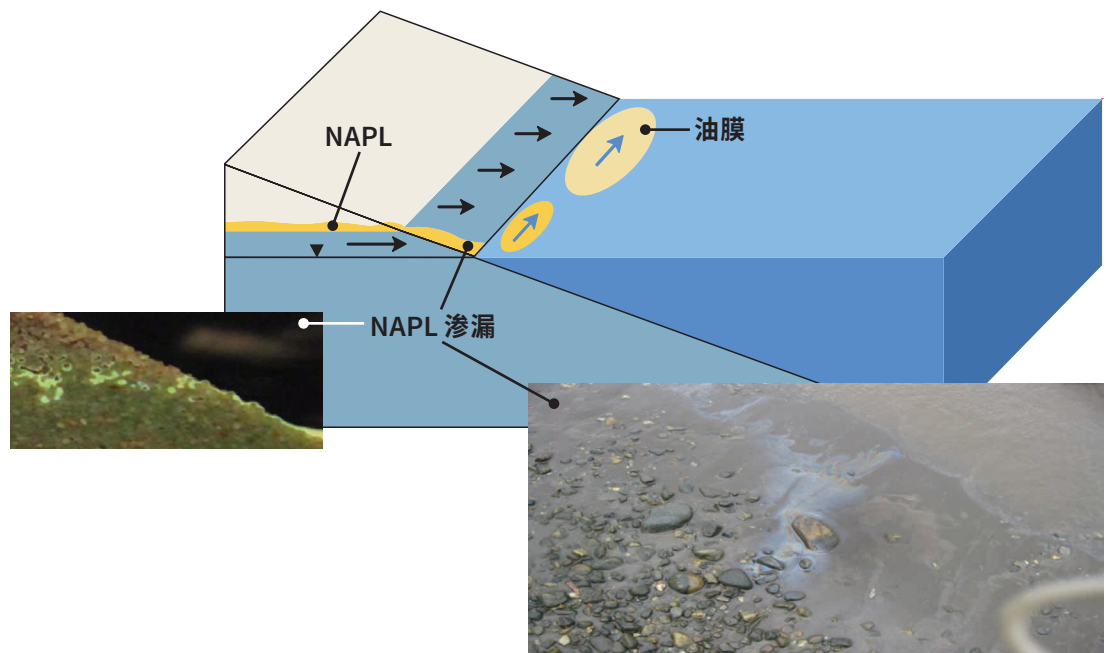
具体而言，产生油膜的机制包括：

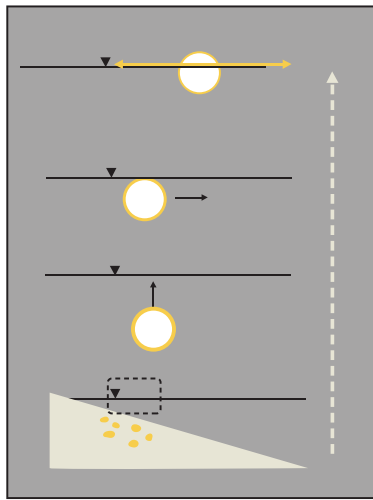
渗漏 - 当地表水水位下降时，地下水通常会从堤岸排放到地表水中。如果在 GSI 附近有 LNAPL，从堤岸排放的地下水会驱使 LNAPL 进入地表水。大多数情况下，渗漏出现在地表水水位的低端。

冒泡 - 从 LNAPL 区域排放的气体通常在气体和水之间的含有一层 LNAPL 薄膜——本质上是气泡内的一层油膜。LNAPL 区域的气泡可能来自水位上升期间土壤中被困住的空气和/或由于烃或天然有机物质的生物降解而排放的气体。

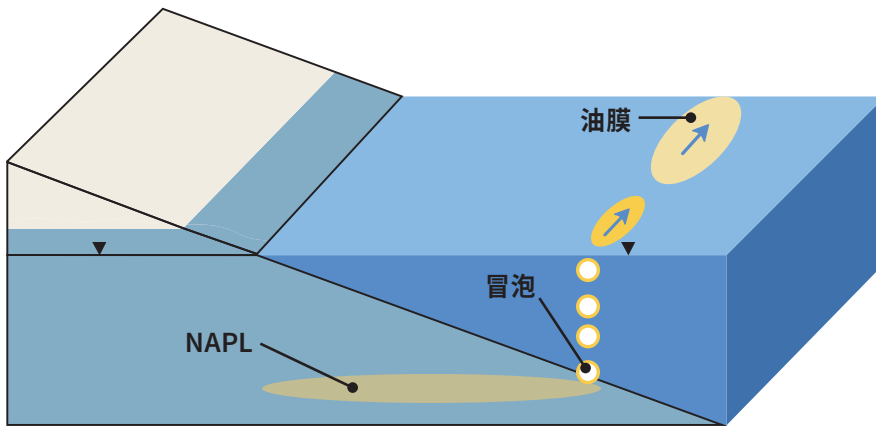
受 LNAPL 影响的气泡的排放被称为“冒泡”。随着水位的上升，可能会发生冒泡，导致截留的气体被压缩到一定程度，能够从土壤中排放出来。通常一个气泡的排放会导致多个气泡的聚结和偶发性排放。当河流沉积物受到船舶交通或其他过程的干扰时，这些沉积物也会发生冒泡。

侵蚀 - 另一个导致油膜出现的机制是土壤侵蚀。由于与风暴有关的波浪作用和/或冰冲刷，河流沿线的高流量区域会发生侵蚀。

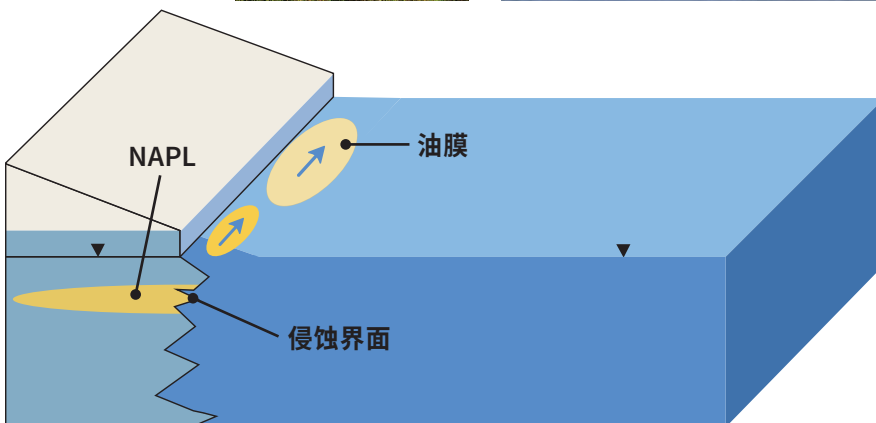




图片由 HartCrowser, EPA 超级基金项目 McCormick and Baxter 提供



图片由 Julio Zimbron 提供



当前的研究

在过去的十年（2006-2016 年）里，石油公司每年投入数千万美元开展与 LNAPL 相关的研究。以下事实充分体现了这一投资的价值：第二版中引用的知识几乎 80% 都是在 2003 年第一版问世之后发布的。此外，本常见问题解答中近一半的知识是在过去五年里发布的。值得一提的是，我们在 LNAPL 最佳实践方面取得了很大进展，但从正在进行的投资来看，我们的探索之旅似乎还远未结束。下面给出了当前 LNAPL 研究主题的一个示例。

我们能否提高 NSZD 速率？

迄今为止的工作表明，温度和 NSZD 反应副产物的耗竭是控制 NSZD 速率的两个重要因素。目前正在通过实验室和实地研究来评估适度加热和被动通风作为 NSZD 速率提高手段的可行性。

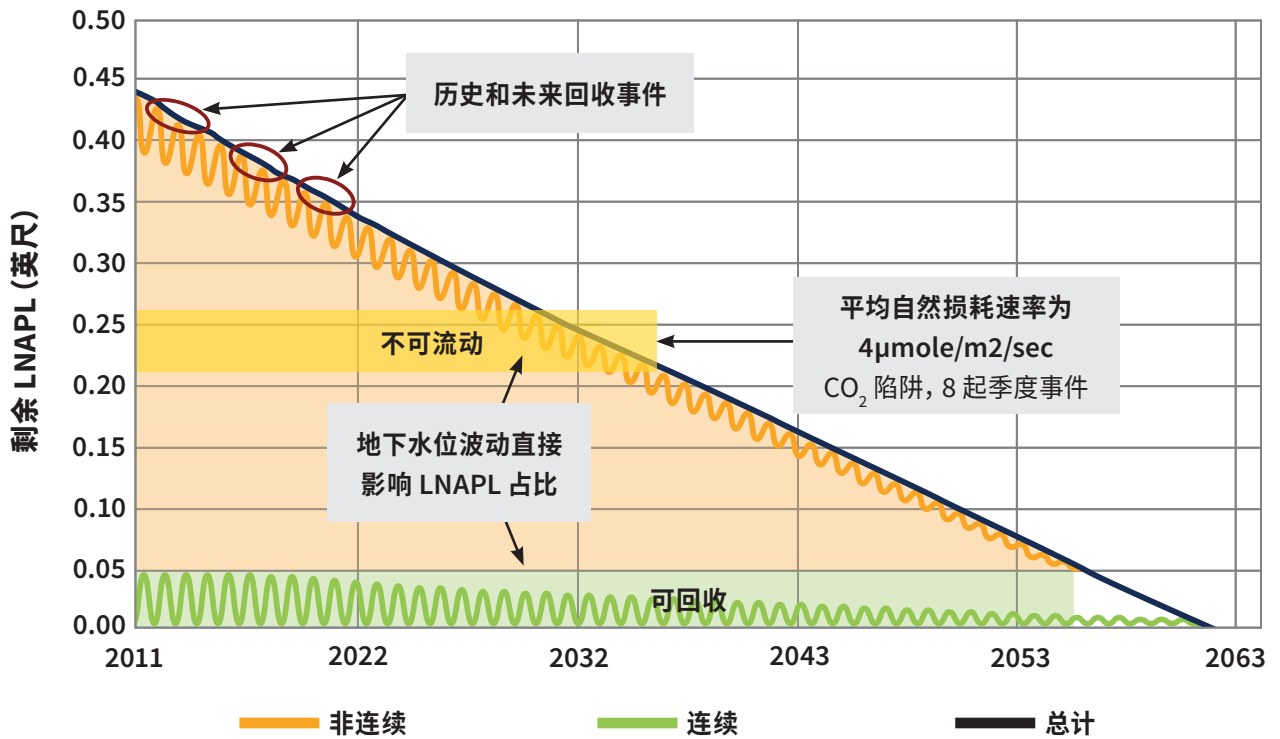
具体而言，Leeson 和 Hinchee (1995) 过去在 178 个场地完成的生物通风工作表明，在每项为期一年的测试开始时，中位去除速率为每年每英亩 11,000 加仑，且在生物通风一年后降至每年每英亩 3,000 加仑。Kirkman (2016) 最近重新考虑了在 20 世纪 90 年代后期和 21 世纪 00 年代中期进行生物通风的两个场地，这两个场地都是通过鼓风或从地下抽取空气实现降解的。

两个场地的最大生物降解速率约为 11,000 加仑/英亩/年。其中一个场地运行了生物通风系统三年，在假定这一时期的降解速率始终如一的基础上，平均速率接近每年每英亩 2,500 至 5,600 加仑。观察到渗流区的土壤中柴油范围内有机物的平均浓度降低了 40 倍，汽油范围内有机物的平均浓度降低了 4,500 倍。据估计，97% 的挥发性有机化合物 (VOC) 已经降解，而不是被提取出来。我们的愿景是，增强型 NSZD 补救措施可以用于 LNAPL 场地中 LNAPL 寿命最长的那些部分。



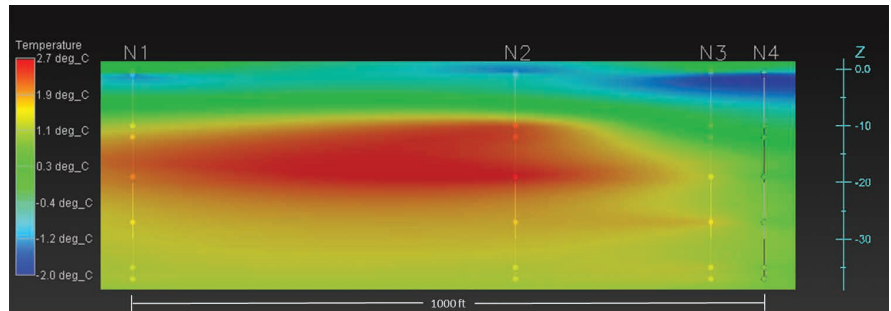
LNAPL 和 LNAPL 对地下水的影响会持续多久？

理想情况下，我们需要使用更好的工具来求出会随场地条件和场地管理策略而变化的 LNAPL 寿命和对地下水的影响。关键输入包括剩余 LNAPL 的估算值、随时间变化的自然损耗速率，以及控制后期场地地下水质量的过程。寿命模型以飞机着陆类比为基础，被称为“滑行路径模型”。正在进行实验室和实地研究，以建立和测试滑行路径模型，由此求出 LNAPL 和 LNAPL 对地下水的影响的持续时间。

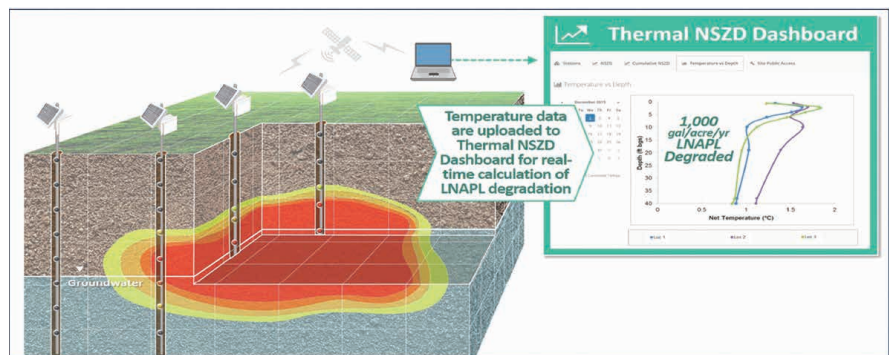


温度能否用于监测 LNAPL 场地?

最近的研究表明,由于与自然源区耗竭过程相关的反应热, LNAPL 区域内部和上方的土壤和地下水温度会升高 (Stockwell, 2015, 以及 Warren 和 Bekins, 2015)。一个新兴的观点是,自动化三维 (3D) 温度监测可用于提供对 LNAPL 范围和 LNAPL 损耗速率的实时监测。现场实验演示正在进行中。



图片来源: Emily Stockwell



图片来源: GSI Environmental, Inc. 和科罗拉多州立大学

是否有其他可行的受烃影响的沉积物疏浚替代方案？

许多石油设施都靠近地表水。从历史上看，疏浚一直被用作一种预定的补救措施。如今，许多研究人员认为，从绿色可持续修复 (GSR) 的角度来看，疏浚的可持续性不如其他措施那么高。在局部地区，有些设施的地下水/地表水界面 (GSI) 存在受 LNAPL 影响的介质。针对 GSI 处的石油烃的常见补救措施包括封盖和围堵。遗憾的是，封盖和/或围堵会限制好氧微生物介导的石油烃自然衰减。认识到 GSI 中有氧微生物介导的自然衰减的潜在重要性后，正在进行研究以开发一种可置于 GSI 的有氧反应屏障。原位碳修正也正处于研究阶段，目标是减少沉积物中相关石油化合物的生物可利用度。实验室和现场演示正在引领早期采用者对此技术全面应用。

若想深入了解 LNAPL 最佳实践，有诸多非常不错的资源可供使用。

其他信息来源



州际技术和监管委员会

www.itrcweb.org/

州际技术和监管委员会 (Interstate Technology Regulatory Council) 是一个由州政府牵头的公私合作组织，致力于更广泛地应用创新技术，以“降低合规成本并最大限度地提高清理效率”。一份关键的 ITRC LNAPL 文档是《轻质非水相液体 (LNAPL) 场地管理：LCSM 演化、决策过程和修复技术》[*Light Non-Aqueous Phase Liquid (LNAPL) Site Management: LCSM Evolution, Decision Process, and Remedial Technologies*]。请访问 ITRC 网站，获取带录音的网络培训和课堂培训演示材料。



美国石油学会

www.api.org/LNAPL

API 的轻质非水相液体 (LNAPL) 资源中心提供对 API 的工具、模型和报告的访问，包括《API LNAPL 透过率工作手册》(*API LNAPL Transmissivity Workbook*)、《LDRM 模型》(*LDRM Model*) 和《评估源区烃去除及其对溶解羽寿命和浓度的影响》(*Evaluating Hydrocarbon Removal from Source Zones and its Effect on Dissolved Plume Longevity and Concentration*)。



Applied NAPL Science Review

www.h2altd.com/ansr

Applied NAPL Science Review (ANSR) 是一份在线期刊，发布与 LNAPL 相关的主题，其中的文章内容简短、主题明确，包括概念模型开发、LNAPL 透过率和自然源区耗竭。



Shell/Lorax AIS

www.lorax.biz/AIS

Shell/Lorax 动画信息系统 是一系列可下载的交互式动画，提供了对污染物迁移、场地评估和修复的基本、概念性介绍。

CL:AIRE

CL:AIRE

www.claire.co.uk/

CL:AIRE 的《LNAPL 在地下的传播和命运图鉴手册》(*An Illustrated Handbook of LNAPL Transport and Fate in the Subsurface*) 是一个关于地下 LNAPL 行为、场地评估和修复的综合指南。

参考文献

- Amos, R.T., K.U. Mayer, B.A. Bekins, G.N. Delin, and R.L. Williams (2005). Use of dissolved and vapor-phase gases to investigate methanogenic degradation of petroleum hydrocarbon contamination in the subsurface. *Water Resources Research* 41, no. 2: W02001.
- Amos, R. T., and K. U. Mayer (2006). Investigating ebullition in a sand column using dissolved gas analysis and reactive transport modelling, *Environmental Science & Technology*, 40:5361-5367.
- American Petroleum Institute (2004). API Interactive LNAPL Guide Version 2.0.4. API Regulatory and Scientific Affairs Department.
- American Petroleum Institute, (2012). User Guide for the API LNAPL Transmissivity Workbook: A Tool for Baildown Test Analysis. API Publication 46xx (pre-publication draft) API Regulatory and Scientific Affairs Department.
- American Petroleum Institute, (2017) Quantification of Vapor Phase-Related NSZD Processes. API Publication 4784, API Regulatory and Scientific Affairs Department.
- ASTM (2013) Standard Guide for Estimation of LNAPL Transmissivity. E2856 – 13. ASTM International, West Conshohocken, PA.
- Chalfant, M. (2015). Oleophilic Bio Barriers (OBBs) for Control of Hydrocarbon Sheens at Groundwater-Surface Water Interfaces. MS Thesis, Colorado State University, Fort Collins, CO.
- Charbeneau, R.J. (2007), LNAPL Distribution and Recovery Model (LDRM). Volume 1: Distribution and Recovery of Petroleum Hydrocarbon Liquids in Porous Media, API Publication 4760, American Petroleum Institute, January.
- CL:AIRE (2014) An Illustrated Handbook of LNAPL Transport and Fate in the Subsurface. Published by Contaminated Land: Applications in Real Environments. London WC1B 3QJL.
- Emerson, E. (2016). Biotic Control of LNAPL Longevity—Laboratory and Field-Scale Studies. MS Thesis, Colorado State University, Fort Collins, CO.
- EPA (2015) Technical Guide For Addressing Petroleum Vapor Intrusion At Leaking Underground Storage Tank Sites. 510-R-15-001. U.S. Environmental Protection Agency Office of Underground Storage Tanks Washington, D.C. June 2015.
- Etkin, D.S. (2009). Analysis of U.S. Oil Spillage. Publication 356. Regulatory and Scientific Affairs, American Petroleum Institute, Washington, D.C.
- Farr, A.M., R.J. Houghtilan, and D.B. McWhorter (1990), Volume Estimation of Light Nonaqueous Phase Liquids in Porous Media, *Groundwater*, Vol. 28, No.1, January-February, pp. 48-56.
- Hartig, John (2010). Burning Rivers—Revival of Four Urban Industrial Rivers that Caught Fire, Multiple-Science Publishing Co. Ltd., Essex, United Kingdom.
- Hawkins, Allison (2012). Processes controlling the behavior of LNAPLs at groundwater surface water interfaces, MS Thesis, Colorado State University, Fort Collins, CO.
- Hawthorne, J.M. (2011). Diagnostic Gauge Plots—Simple Yet Powerful Tools. *Applied NAPL Science Review (ANSR)* Vol 1, Issue 2 - February 2011
- Hawthorne, J.M., C.D. Stone, D. Helsel (2013) LNAPL Body Stability Part 2: Daughter Plume Stability via Spatial Moments Analysis. *Applied NAPL Science Review (ANSR)* Vol 3, Issue 5 – September 2013.

Amos, R.T., K.U. Mayer, B.A. Bekins, G.N. Delin, and R.L. Williams (2005). Use of dissolved and vapor-phase gases to investigate methanogenic degradation of petroleum hydrocarbon contamination in the subsurface. *Water Resources Research* 41, no. 2: W02001.

Huntley, D. (2000). Analytic Determination of Hydrocarbon Transmissivity from Bardown Tests. *Ground Water* 38, no. 1 (2000): 46–52. doi:10.1111/j.1745-6584.2000.tb00201.x.

Huntley, D., and G.D. Beckett, (2002), Evaluating Hydrocarbon Removal from Source Zones and its Effect on Dissolved Plume Longevity and Concentration, American Petroleum Institute, API. Publication 4715, September.

Irianni Renno, M., Akhbari, D., Olson, M.R., Byrne, A.P., Lefèvre, E., Zimbron, J., Lyverse, M., Sale, T.C., and S.K. De Long (2016). Comparison of bacterial and archaeal communities in depth-resolved zones in an LNAPL body. *Applied Microbiology and Biotechnology*, DOI 10.1007/s00253-015-7106-z.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council) (2009a) Evaluating LNAPL remedial technologies for achieving project goals. LNAPL-1033 2. Interstate Technology & Regulatory Council, LNAPLs Team, Washington, D.C. www.itrcweb.org.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council) (2009b) Evaluating natural source zone depletion at sites with LNAPL. LNAPL-1. Interstate Technology & Regulatory Council, LNAPLs Team, Washington, D.C. www.itrcweb.org.

Johnson, P., P. Lundegard, and Z. Liu (2006). Source zone natural attenuation at petroleum hydrocarbon spill sites—I: Site-specific assessment approach. *Ground Water Monitoring & Remediation* 26, no. 4: 82-92.

Kirkman, Andrew J. (2013). Refinement of Bouwer-Rice Bardown Test Analysis. *Groundwater Monitoring & Remediation* 33, no. 1: 105–10. doi:10.1111/j.1745-6592.2012.01411.x.

Leeson, A. and Hincee, R.E., (1995). Principles and Practices of Bioventing, Volume I: Bioventing Principles and Volume II: Bioventing Design. US EPA documents EPA/540/R-95/534a and EPA/540/R-95/534b; US Air Force document AL/EQ-TR-1995-0037.

Leeson, Andrea and Robert Hincee (1997) Soil Bioventing Principles and Practice, CRC Press LLC, Boca Raton, FL.

Lenhard, R.J. and J.C. Parker (1990). Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Ground Water*, 28 (1), pp. 57-67.

Lundegard, P.D. and P.C. Johnson (2006). Source Zone Natural Attenuation at Petroleum Spill Sites—II Application to a Former Oil Field. *Groundwater Monitoring & Remediation*. 26, Issue 4: 93-106.

McHugh, T.E., L.M. Beckley, C.Y. Liu, and C.J. Newell. (2011). Factors influencing variability in groundwater monitoring data sets. *Groundwater Monitoring & Remediation* 31, no. 2: 92–101.

Mahler, N., T. Sale and M. Lyverse (2012a). A Mass Balance Approach to Resolving LNAPL Stability. *Journal of Ground Water*, Vol 50, No. 6, pp 861-871.

Mahler, N., T. Sale, T. Smith, and M. Lyverse (2012b). Use of Single-Well Tracer Dilution Tests to Evaluate LNAPL Flux at Seven Field Sites, *Journal of Ground Water*, Vol. 50, No. 6, pp 851-860.

McCoy, K., Zimbron, J., Sale, T. and Lyverse, M. (2015). Measurement of Natural Losses of LNAPL Using CO₂ Traps. *Groundwater*, 53: 658–667. doi:10.1111/gwat.12240.

National Research Council. (2013). Alternatives for managing the nation's complex contaminated groundwater sites, The National Academies Press, Washington, D.C.

Ortega-Calvo, J.J. and M. Alexander (1994). Roles of bacterial attachment and spontaneous partitioning in the biodegradation of naphthalene initially present in nonaqueous-phase liquids. *Applied Microbiology and Biotechnology*, July 1994 vol. 60 no. 7 2643-2646

Sale, T. (2001). Methods for Determining Inputs to Environmental Petroleum Hydrocarbon Mobility and Recovery Models, American Petroleum Institute Publication No. 4711.

Sale, T., and McWhorter, D.B., (2001), Steady-State Mass Transfer from Single Component DNAPLs in Uniform Flow Fields, *Water Resources Research*, Vol. 37, No. 2, pp. 393-404, February.

Sihota, N.J., O. Singurindy, and K.U. Mayer (2011). CO₂-efflux measurements for evaluating source zone natural attenuation rates in a petroleum hydrocarbon contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology* 45, no. 2: 482-488.

Sihota, N.J., and K.U. Mayer (2012). Characterizing vadose zone hydrocarbon biodegradation using CO₂-effluxes, isotopes, and reactive transport modeling. *Vadose Zone Journal* 11. DOI:10.2136/vzj2011.0204

Skinner, A.M. (2013) LNAPL Longevity as a Function of Remedial Actions: Tools for Evaluating LNAPL Remedies. MS Thesis, Colorado State University, Fort Collins, CO.

Stockwell, E. (2015). Continuous NAPL Loss Rates Using Subsurface Temperatures. MS Thesis, Colorado State University, Fort Collins, CO.

Tracy, M. (2015). Method Comparison for Analysis of LNAPL Natural Source Zone Depletion Using CO₂ Fluxes. MS Thesis, Colorado State University, Fort Collins, CO.

Warren, E., and Bekins, B.A., (2015). Relating subsurface temperature changes to microbial activity at a crude oil-contaminated site: *Journal of Contaminant Hydrology*, doi:10.1016/j.jconhyd.2015.09.007.

Wilson, J.L., S. H. Conrad, W.R. Mason, W. Peplinski, and E. Hafgan (1990), Laboratory Investigations of Residual Liquid Organics from Spills, Leaks, and the Disposal of Hazardous Wastes in Groundwater. EPA/600/6-90/004. April.

Wiedemeier, T.H., H.S. Rifai, C.J. Newell, and J.T. Wilson (1999). Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface, John Wiley and Sons, Inc.

Zeman, Natalie Rae (2012). Thermally Enhanced Bioremediation of LNAPL. MS Thesis, Colorado State University, Fort Collins, CO.

Zeman NR, Renno MI, Olson MR, Wilson LP, Sale TC, De Long SK 1128 (2014) Temperature impacts on anaerobic biotransformation of 1129 LNAPL and concurrent shifts in microbial community structure. *1130 Biodegradation* 25(4):569–85. doi:10.1007/s10532-014-9682-5.

Zimbron, J., T. Sale, and M. Lyverse (2014). Gas Flux Measurement Using Traps, U.S. Patent 8,714,034.



美国石油学会
监管和科学事务部门
1220 L Street, NW
Washington, DC 20005
USA

www.API.org

API 版权所有 2018 – 美国石油学会 (American Petroleum Institute)。保留所有权利。API 和 API 徽标是 API 在美国和/或其他国家/地区的商标或注册商标。Microsoft 和 Excel 是微软公司 (Microsoft Corporation) 的商标或注册商标。ITRC、Interstate Technology Regulatory Council 和 ITRC 徽标是州际技术和监管委员会的商标或注册商标。ANSR、Applied NAPL Science Review 和 ANSR 徽标是 H₂A Environmental, LTD. 的商标或注册商标。Shell 和 Shell 徽标是荷兰皇家壳牌集团 (Royal Dutch Shell) 的商标或注册商标。CL:AIRE 和 CL:AIRE 徽标是 CL:AIRE 的商标或注册商标。

API 全球营销与创意部门: 2016-306 | 12.18 | PDF