

Soil Petroleum Pollution
And Bioremediation

土壤石油污染 与生物修复

刘五星 骆永明 著



科学出版社

土壤石油污染与生物修复

刘五星 骆永明 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书概括地介绍了土壤石油污染及其生物修复领域的相关内容。全书共分为8章,主要内容有:土壤石油污染与风险评估、石油污染土壤的生物修复原理、石油污染土壤的生物修复技术、土壤中石油污染物的分析方法研究、我国油田石油污染与生物学效应研究、石油污染土壤的根际修复研究、含油污泥的资源化利用与生物修复以及石油类污染场地风险管控与生物修复流程。全书以石油污染现状、风险与修复为逻辑关系,既展示了我们在石油污染土壤修复方面的最新成果,又包含必要的基础知识,以便读者更加清楚、全面地了解石油污染土壤的生物修复。

本书可供石油污染土壤修复的从业者、研究者和管理者阅读使用,也可供环境、生态、微生物、土壤等学科的研究者参考。

图书在版编目(CIP)数据

土壤石油污染与生物修复/刘五星, 骆永明著. —北京: 科学出版社, 2015.11

ISBN 978-7-03-046186-5

I. ①土… II. ①刘… ②骆… III. ①土壤污染—石油污染—生态恢复—研究 IV. ①X530.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 260692 号

责任编辑: 卢柏良 周 丹/责任校对: 李 影

责任印制: 赵 博/责任设计: 许 瑞

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年11月第一版 开本: 787×1092 1/16

2015年11月第一次印刷 印张: 12 3/4

字数: 302 000

定价: 69.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

随着石油开采、运输和石油加工业的日益发展，石油污染已成为世界性环境问题之一。据联合国环境规划署粗略估计，未来 75 年内将有约 20 亿桶石油因意外而进入环境。我国石油企业每年产生落地原油近 10 万吨，约 15 万公顷土地的石油含量超过安全值，石油污染土壤后会对土壤理化性质以及农作物的生长产生严重影响。另外石油中含有大量致癌、致畸和致突变的“三致”物质，这些物质还可能通过食物链富集，从而危害人类健康。与国外油田相比，我国油田开发与城市建设密不可分、相互交错，这使得石油污染土壤对生态环境和人体健康的影响显得更为敏感和突出。因此，土壤石油污染已成为当前环境领域研究的焦点和亟待解决的重大问题之一。

本书首先介绍了土壤石油污染来源、污染状况及石油污染土壤的健康与生态风险评估方法。其次，针对石油污染土壤中污染物种类繁多的特点，建立了针对石油不同组分的分析方法。随后，在介绍石油污染土壤生物修复原理与国内外经典修复技术基础上，结合作者多年的研究工作，详细介绍了石油污染土壤（油泥）的植物修复、根际促生菌强化植物修复、堆肥修复、生物刺激修复、预制床修复以及高含油油泥的生物洗脱与资源化利用等修复案例。在生物修复特别是植物修复的机理方面，本书针对在修复中起关键作用的根际过程，重点研究了根系分泌物、微生物群落结构、石油降解相关功能微生物与石油类污染物消解行为之间的相互关系。初步揭示了石油污染土壤植物修复过程中，在根际环境特别是根系分泌物影响下的根际微生物响应机理，为石油污染土壤的植物修复提供了理论指导。全书以石油污染对土壤的影响、风险评价和生物修复为逻辑关系，并在本书最后一章较为详细地阐述了石油类污染场地风险管控与生物修复流程。本书内容新颖，技术资料丰富，既有必要的基础知识，又注重理论和实践的结合，同时也展示了我们在石油污染土壤修复方面的最新成果。本书为我国土壤污染评价与修复，特别是石油污染土壤修复的从业者、研究者和管理者提供了翔实的参考资料，也可供环境、生态、微生物、土壤等学科的师生和研究者参考。

本书在环保公益性行业科研专项计划（201009015）和国家自然科学基金（41001182）支持的研究成果基础上，参考了大量国内外文献，并加入中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心多年来在石油污染土壤修复方面的大量研究成果。本书共分八章，总体框架由骆永明确定。具体分工如下：第一章由吴春发、刘五星撰写，第二章由吴向华撰写，第三章由刘五星、王青玲撰写，第四章由刘五星撰写，第五章由刘五星撰写，第六章由刘五星、侯金玉撰写，第七章、第八章由刘五星撰写，全书由骆永明、刘五星统稿。

本书援引了相关论著的宝贵数据，在此对相关作者表示谢意。研究生王小兵、余冬梅、梁艳玲、王殿玺、丁琳琳、孙剑英、杨慧娟等参与了本书前期基础工作，研究生王贝贝、刘晓艳、葛延妍以及本科实习生孙晶晶等为本书的资料整理和校对做了有益的工作。在现场修复实验过程中胜利油田张建、祝威、桂召龙及董健等同志做了大量的基础

工作。此外，在本书出版过程中得到了滕应、陈梦舫、吴龙华、宋静、章海波、吴宇澄、涂晨、李振高、黄玉娟、李秀华、胡雪峰等同志的大力协助，在此一并表示感谢。

由于作者水平有限，加之时间紧张，错误遗漏之处在所难免，希望广大读者和同行不吝指出，以利于今后进一步修改提高。

刘五星

2015年7月于南京

目 录

第一章 土壤石油污染与风险评估	1
第一节 土壤石油污染来源与概况	1
一、石油的组成与分类	1
二、土壤石油污染来源	5
三、土壤石油污染概况	9
第二节 石油污染土壤健康风险评估	11
一、石油污染土壤的评价指标选取	11
二、健康风险评估的流程和内容	14
三、石油污染土壤健康风险评估体系构建	16
第三节 石油污染土壤生态风险评估	21
一、生态风险评估研究概况	21
二、生态风险评估准则与过程	23
三、石油污染土壤生态风险评估体系构建	25
参考文献	34
第二章 石油污染土壤的生物修复原理	39
第一节 石油污染土壤的微生物修复	39
一、降解石油的微生物	39
二、产生物表面活性剂的微生物	41
三、微生物降解石油的机理	42
第二节 石油污染土壤的植物修复	57
一、促进石油类污染物降解的植物	57
二、植物修复石油污染的机理	58
第三节 石油污染土壤的动物修复	60
一、促进石油污染修复的动物	60
二、动物修复的作用机理	61
第四节 石油污染土壤的物化-生物联合修复	62
一、光降解-生物联合修复	62
二、电动力学-微生物联合修复	62
三、化学增溶-生物联合修复	62
参考文献	63
第三章 石油污染土壤的生物修复技术	67
第一节 石油污染土壤的原位生物修复技术	67
一、生物通风	67

二、生物强化与生物刺激	69
三、生物喷射	71
四、生物吸食	73
第二节 石油污染土壤的异位生物修复技术	75
一、生物堆	75
二、生物反应器	78
三、土地耕作	79
四、预制床修复	81
参考文献	81
第四章 土壤中石油污染物的分析方法研究	84
第一节 土壤中总石油烃含量的测定方法	84
一、红外测定法	84
二、重量测定法	84
三、萃取剂的影响	85
四、不同方法的影响	86
第二节 土壤中石油烃的分段分析方法	87
一、石油烃的提取与测定方法	87
二、石油烃标准化合物的确定	88
三、石油烃的分段方法	89
四、测定过程的质量控制	91
五、土壤石油烃的分段测定实例	94
第三节 油泥污染土壤中多环芳烃的分析方法	95
一、多环芳烃的提取与测定方法	96
二、多环芳烃的 HPLC 和 GC-MS 测定	99
三、测定过程的质量控制	101
四、油泥污染土壤中多环芳烃测定实例	104
参考文献	105
第五章 我国油田石油污染及其生物学效应研究	106
第一节 我国部分油田土壤及油泥堆放场地的污染状况	106
一、油井周围土壤中的总石油烃含量	106
二、油泥中总石油烃含量	107
三、石油污染对土壤理化性质的影响	108
第二节 石油污染对土壤微生物群落及特定酶基因的影响	109
一、土壤基本理化性质及总石油烃含量	111
二、石油污染对土壤功能微生物及微生物群落的影响	111
三、石油污染土壤的生物毒性	112
四、土壤中降解石油的功能基因	114
参考文献	116

第六章 石油污染土壤的根际修复研究	118
第一节 根际促生菌的筛选、特性及在根际生物修复中的作用	118
一、根际促生菌的分离及促生特性	118
二、根际促生菌 D5A 对环境的耐受性	119
三、根际促生菌 D5A 对植物生长和根际修复的影响	121
四、根际促生菌 D5A 的分类鉴定与全基因组分析	122
五、修复过程与机理	125
第二节 产表面活性剂的根际促生菌强化根际修复作用	127
一、 <i>Pseudomonas</i> sp.SB-5 的促生与产表面活性剂特性	127
二、 <i>Pseudomonas</i> sp. SB-5 对修复植物高羊茅生长和修复效率的影响	128
三、 <i>Pseudomonas</i> sp.SB-5 对土壤微生物群落和生物毒性的影响	129
四、修复过程与机理	131
第三节 高羊茅根际微生物在石油污染土壤修复中的作用	132
一、根际促生菌对高羊茅生长和石油不同组分降解的影响	133
二、根际微生物的高通量测序与群落多样性分析	135
三、根际微生物组成	136
四、修复过程与机理	137
第四节 高羊茅根际分泌物在石油污染土壤修复中的作用	140
一、高羊茅根系分泌物收集与鉴定	141
二、根系分泌物中有机酸对石油降解相关微生物生长、迁移与定植的影响	143
三、有机酸添加对土壤中石油烃降解的影响	145
四、有机酸添加对土壤中石油降解菌与微生物群落的影响	146
五、修复过程与机理	147
参考文献	149
第七章 含油污泥的资源化利用与生物修复	155
第一节 含油污泥的生物淋洗与资源化利用	155
一、生物淋洗与石油回收方法	155
二、高效生物表面活性剂产生菌的分离	155
三、不同菌株处理油泥后石油的回收率	155
四、菌株 BZ-6 的分类鉴定	156
五、BZ-6 产生的生物表面活性剂的结构特征	157
六、资源回收过程与机理	160
第二节 含油污泥的堆肥修复	161
一、堆肥修复方案	162
二、堆肥过程中理化性质与功能微生物的动态变化	162
三、堆肥过程中总石油烃降解动态	164
四、堆肥处理后油泥的生物毒性	165
五、修复过程与机理	165

第三节	含油污泥堆放场地的生物刺激修复	166
一、	生物刺激修复方案	166
二、	生物刺激对土壤理化性质的影响	166
三、	生物刺激对土壤中总石油烃含量的影响	167
四、	生物刺激对油泥微生物群落与生物毒性的影响	167
五、	修复过程与机理	169
第四节	含油污泥的预制床修复	170
一、	预制床修复方案	171
二、	预制床修复对油泥理化性质的影响	171
三、	预制床修复对修复效率的影响	172
四、	预制床修复对微生物群落与生物毒性的影响	173
五、	修复过程与机理	176
第五节	预制床修复后含油污泥的植物修复	177
一、	植物修复方案	178
二、	植物修复前后油泥基本理化性质	178
三、	不同植物修复对石油降解效率的影响	179
四、	不同植物修复后油泥微生物群落与生物毒性变化	180
五、	修复过程与机理	183
参考文献	184
第八章	石油类污染场地风险管控与生物修复流程	188
第一节	石油类污染场地风险管控	188
一、	石油类污染场地风险管理	188
二、	石油类污染场地风险控制	188
第二节	石油类污染场地的生物修复流程	190
一、	选择修复模式	191
二、	修复技术筛选	192
三、	制定修复技术方案	194
四、	编制可行性研究报告	195
五、	修复计划书的编写	195
六、	修复前准备工作	195
七、	修复的实施	195
八、	修复报告编写	195
参考文献	196

第一章 土壤石油污染与风险评估

第一节 土壤石油污染来源与概况

一、石油的组成与分类

(一) 石油的组成

石油（从地下开采出来未加工时称原油）是一种可燃性黏稠液体，多为黑褐色或暗绿色，是古代生物经过漫长的演化形成的混合物。其性质因产地而异，密度一般为 $0.8\sim 1.0\text{ g/cm}^3$ ，黏度范围很宽，凝固点差别很大（ $30\sim 60^\circ\text{C}$ ），沸点范围为常温到 500°C 以上，可溶于多种有机溶剂，不溶于水，但可与水形成乳状液。组成石油的化学元素主要是碳（ $83\%\sim 87\%$ ）、氢（ $11\%\sim 14\%$ ），其余为硫（ $0.06\%\sim 0.8\%$ ）、氮（ $0.02\%\sim 1.7\%$ ）、氧（ $0.08\%\sim 1.82\%$ ）及微量金属元素（镍、钒、铁等）（梁文杰，1991）。石油由多种化合物组成，成分很复杂，主要包含饱和烃、不饱和烃、沥青和胶质等几种主要成分（图 1-1）（American Petroleum Institute, 2001）。对于原油中各组分的含量，Tissot 和 Welte（1984）对来自世界各地的 636 种原油进行了比较，研究表明在不同的原油中，各个组分的含量变化很大。大部分原油中各组分的含量为：饱和烃： $40\%\sim 80\%$ ；芳香烃： $15\%\sim 40\%$ ；胶质和沥青： $0\sim 20\%$ 。

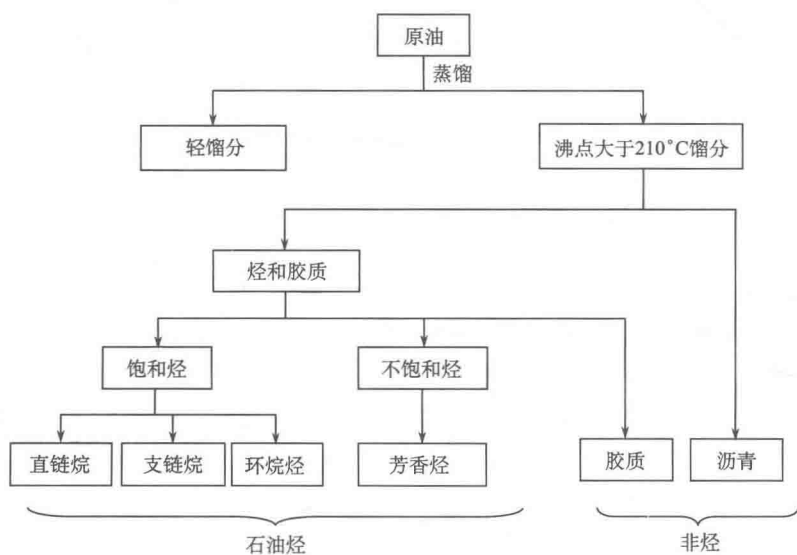


图 1-1 石油的主要化学组分（American Petroleum Institute, 2001）

1. 烃类化合物

烃类化合物是构成石油的主要成分，可分为饱和烃和不饱和烃两类。

1) 饱和烃

烷烃是石油的重要组分，凡是分子结构中碳原子之间均以单键相互结合，其余均与氢原子以单键相互结合的烃称为烷烃，它是一种饱和烃，其分子通式为 C_nH_{2n+2} 。烷烃是按分子中含碳原子的数目为序进行命名的，碳原子数为 1~10 的分别用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示，10 以上者则直接用中文数字表示。例如只含一个碳原子的称为甲烷；含有十六个碳原子的称为十六烷。这样，就组成了为数众多的烷烃同系物。烷烃按其结构之不同又可分为正构烷烃与异构烷烃两类，凡烷烃分子主碳链上没有支碳链的称为正构烷烃，而有支碳链的称为异构烷烃。在常温下，甲烷至丁烷的正构烷烃呈气态；戊烷至十五烷的正构烷烃呈液态；十六烷以上的正构烷烃（石蜡的主要成分）呈蜡状固态。由于烷烃是一种饱和烃，故在常温下其化学稳定性较好。但在一定的高温条件下，烷烃能够分解并生成醇、醛、酮、醚、羧酸等一系列氧化产物。正构烷与异构烷虽然分子式相同，但由于分子结构不同，其性质也有所不同。异构烷烃较碳原子数相同的正构烷烃沸点要低，且异构化愈甚则沸点降低愈显著。另外，异构烷烃比正构烷烃黏度大。正构烷烃因其碳原子呈直链排列，易产生氧化反应，即发火性能好，使其成为压燃式内燃机燃料的良好组分，但是正构烷烃的含量也不能过多，否则燃料凝固点高，低温时流动性会变差。

环烷烃的化学结构与烷烃有相同之处，它们分子中的碳原子均以单键相互结合，其余碳键均与氢原子结合。其碳原子相互连接成环状，故称为环烷烃。由于环烷烃分子中所有碳键都已饱和，因而它也是饱和烃。其分子通式为 C_nH_{2n} ，环烷烃具有良好的化学稳定性，且较难被生物降解。

2) 不饱和烃

原油中不饱和烃主要是芳香烃，芳香烃是分子结构中含有一个或者多个苯环的烃类化合物，分子通式有 C_nH_{2n-6} 、 C_nH_{2n-12} 、 C_nH_{2n-18} 等。它最初是从天然树脂、树胶或香精油中提炼出来的，常具有芳香气味，所以这类化合物被叫做芳香烃。芳香烃都具有苯环结构，但并不是所有的芳香烃都有芳香味。芳香烃化学稳定性良好，与烷烃、环烷烃相比，其密度最大，自燃点最高，辛烷值也最高，故其为汽油的良好组分。但由于其发火性差，十六烷值低，故对于柴油而言则是不良组分。润滑油中若含有多环芳香烃则会使其黏温性显著变坏，故应尽量去除。此外，芳香烃对有机物具有良好的溶解力，故某些溶剂油中常有适量的芳香烃，但因其毒性较大，含量应予以控制。

原油中芳香烃以外的不饱和烃含量极少，其主要是在二次加工过程中产生的。例如，热裂化产品中含有较多的不饱和烃，主要是单烯烃，也有少量二烯烃，但没有炔烃。烯烃的分子结构与烷烃相似，呈直链或直链上带支链，但烯烃的碳原子间有双价键。这类凡是分子结构中碳原子间含有双价键的烃均称为烯烃，分子通式有 C_nH_{2n} 、 C_nH_{2n-2} 等。

含有一个碳碳双键的是单烯烃，含有两个碳碳双键是二烯烃。烯烃的化学稳定差，易氧化生成胶质，但辛烷值较高，凝点较低。故有时也将热裂化馏分（含有单烯烃、二烯烃）掺入汽油中以提高其辛烷值；掺入柴油中以降低其凝点。但因烯烃稳定性差，这类掺和产品均不宜长期储存，掺有热裂化馏分的汽油还应加入抗氧防胶剂。

2. 石油中的非烃化合物

石油中的非烃化合物含量虽少，但它们大都对石油炼制及产品质量有很大的危害。非烃类化合物主要有含硫化合物、含氧化物、含氮化合物等。其中含氮化合物主要有吡啶、喹啉、吡咯等碱性含氮物质和吡啶、咪唑、吡嗪、吡啶、吡嗪等非碱性氮化物，含氧化合物主要有脂肪酸、环烷酸、酚类等，还含有少量的酮、醚等。含硫化物的原油中除了碳、氢原子的含量最多以外，硫居于第三位，各地原油中硫含量变化很大。原油中的硫大多以有机硫化物存在，主要有硫醇、硫醚、硫杂环戊烷、二硫醚、噻吩等。石油中的金属元素，常见的有钒、镍等，含量在百万分之几至万分之几。

胶质和沥青质是石油中含元素种类最多、结构最复杂、相对分子质量最大的物质，大多存在于渣油中。胶质也称树脂或极性芳烃，一般是指能溶于石油醚、苯、三氯甲烷和二硫化碳，而不溶于乙醇的黏稠液体或半固态物质，呈红褐色到暗褐色。其密度为 $1.0\sim 1.1\text{ g/cm}^3$ ，平均相对分子质量为 $600\sim 1000$ 。胶质中含有 $80\%\sim 85\%$ 的碳， $9\%\sim 10\%$ 的氢， $0.5\%\sim 2.5\%$ 的硫， $4\%\sim 10\%$ 的氧和少量的氮。沥青质是指能溶于苯、三氯甲烷和二硫化碳，但不溶于石油醚和乙醇的物质。该物质为暗褐色或深黑色脆性的非晶形固体粉末，密度稍大于胶质，是石油中分子质量最大、结构最复杂的组分。

（二）不同地区原油组分含量差异

原油的每个组分内也包含有很多物质，它们的化学组成从 C_1 到 C_{45} 不等，并且对于不同的原油，其化合物组成和含量也有很大的差异。通过图 1-2 中的两种不同来源的原油的气相色谱可以看出它们化学组成的差异，从色谱图主要的“栅栏柱”的组成可以看出来自 Sumatra 的 Widuri 原油的主要组分是烷烃或石蜡；而来自 California 的 SJV 原油其色谱图呈现峰丘状，该色谱图表明该原油的烷烃或石蜡大部分被降解，主要组分为重油。

石油中的主要成分是烷烃类物质，但石油的主要成分并不是主要的石油污染物。石油中最常见的污染物是苯系物（BTEX，即苯、甲苯、乙基苯和二甲苯）以及多环芳烃（PAHs）类物质。这些成分有致癌变、致突变、致畸变作用，并能通过食物链在动植物及人体内富集，被列为重点污染物。由于石油来源及风化程度不一样，石油中上述污染物的含量相差很大。Rixey 等（1999）曾对 69 种原油中的苯浓度进行了测定，结果表明在原油中苯含量从未检出（ND）到 5900 mg/kg 不等，平均含量为 1340 mg/kg 。同样，Kerr 等（1999）曾对 60 种原油中的 16 种优控多环芳烃（PAHs）进行了研究，发现不同原油中的 PAHs 含量相差很大，以具有强致癌能力的多环芳烃苯并芘为例，其含量从未检出（ND）到 7.7 mg/kg 不等。具体不同原油中的多环芳烃含量见表 1-1。

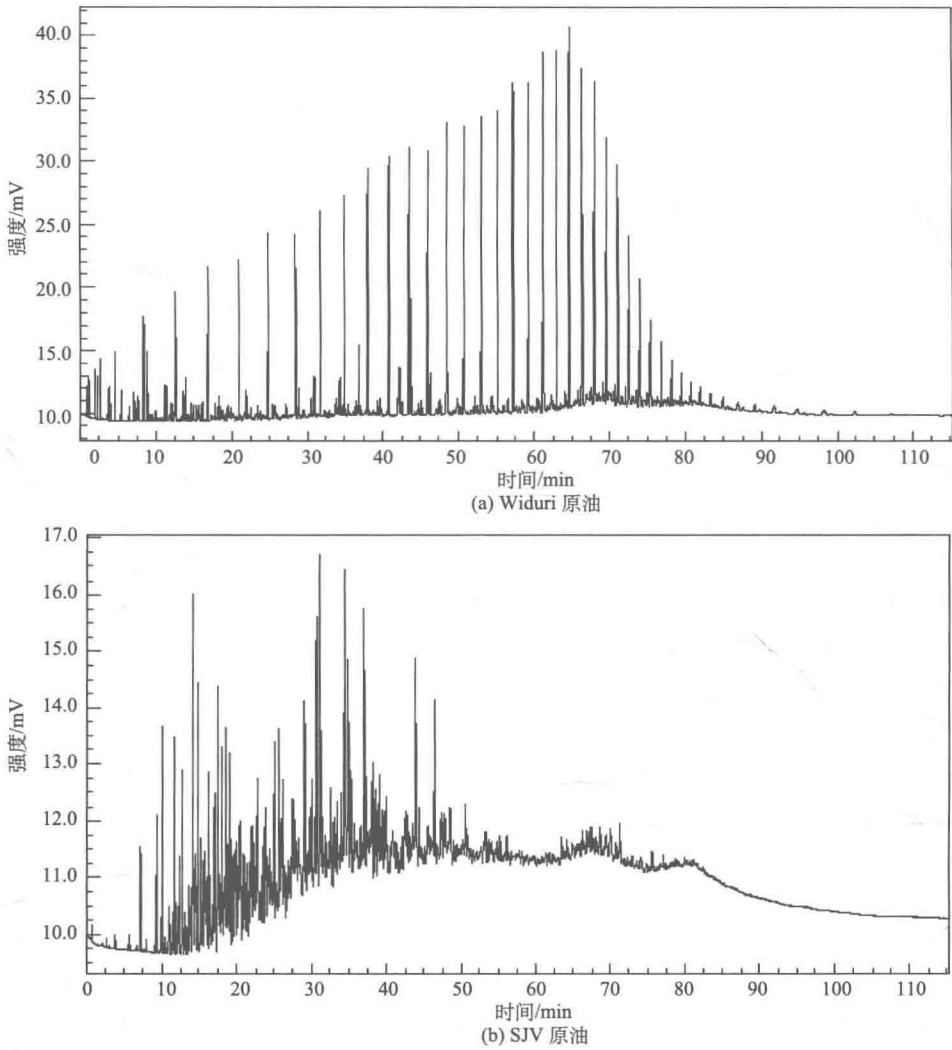


图 1-2 两种不同原油的气相色谱组分图谱

表 1-1 60 种原油中 PAHs 的含量(mg/kg)

PAH	最小值	最大值	均值	样本数
萘	1.2	3700	422.9	60
蒽	ND	58	13.9	48
葱	ND	17	3.4	24
菲	ND	916	176.7	59
芴	1.4	380	73.6	60
苯并葱	ND	38	5.5	40
荧葱	ND	26	3.9	24
屈	4	120	28.5	60

续表

PAH	最小值	最大值	均值	样本数
芘	ND	82	15.5	58
二苯蒽	ND	9.2	1.0	28
苯并芘	ND	7.7	2.0	45
苯并荧蒽	ND	14	3.9	60
苯并[k]荧蒽	ND	7	0.46	56
茚并[1,2,3-cd]芘	ND	1.7	0.06	4
苯并[g,h,i]芘	ND	9.6	1.53	38

注：ND 代表在检出限以下。

二、土壤石油污染来源

随着石油的生产和消费量的不断增大，石油类物质进入环境造成的污染问题日益严重。土壤中石油组成也十分复杂，主要为 $C_{15} \sim C_{36}$ 的烷烃、多环芳烃、烯烃、酯类等。其中含有美国国家环保局规定的优先污染物多于 30 种，总体来讲石油对土壤的污染主要有以下几个来源。

（一）自然渗漏

石油和天然气是被地质过程从全球碳循环（通过呼吸作用和光合作用）中暂时隔离开来的高度还原碳。即使某一地区不存在钻井，不断的地质变更以及在多孔岩石和沉积层中发生的运移，也会使这些被隔离开的物质以很低的速率重新回到生物圈中。大规模渗出的油和焦油曾经淹没史前时期的哺乳动物，也帮助了 19 世纪早期的石油勘探。从自然界渗漏到海洋环境中的石油，估计每年为 60 万吨。假定陆地环境中的渗漏量与海洋环境成比例，那么每年可能有 24.5 万吨石油通过自然渗漏进入土壤环境。

（二）事故性渗漏和泄漏

石油在生产、运输和贮存过程中会不可避免地发生意外泄漏，这种风险只能降至最低限度而不可能完全消除。和海上采油相比，陆地油井的井喷是一个不太严重的问题。如果井喷没有着火，油井则比较容易封闭；而井喷着火时，由于石油被烧掉，因此不会严重污染陆地，大规模的陆地污染可能由运输事故（主要是输油管道的意外破裂）引起。尽管现代输油管道都有压力传感器和自动切断装置，在管道出现问题而压力突然下降时就能停止输油，但由于输油压力和流速都很高，即使应急切断装置运行正常，几千吨石油泄出也不可避免。油罐车和卡车发生脱轨和交通事故，也会造成石油小规模泄漏。

另外，由储油罐锈蚀引起的加油站的地下渗漏也是土壤石油污染的主要来源之一。从 1989 年到 1990 年间，美国约有 200 万个地下储油罐，其中被证实发生泄漏的有 9 万个。截至 2001 年，美国已有超过 44 万个地下储油罐被确认发生渗泄，渗漏油品使周围土壤、地下水受到严重污染（USEPA, 2004）。壳牌石油公司曾宣布在英国的 1100 个加

油站中有 1/3 对土壤和地下水造成了污染,类似这样的渗漏在捷克、匈牙利以及南美洲的一些国家都有发生 (Jiang et al., 2012)。截至 2010 年 7 月,我国共有加油站约 10 万座,每个加油站一般有 4 个地下储油罐,保守估计目前我国加油站的地下储油罐不低于 40 万个。我国加油站泄漏事故也屡次发生。早在 2007 年,中国地质科学院研究者就在苏南地区的 29 个加油站调查样本中发现,超过七成存在渗漏 (周迅, 2007)。2010 年,中国科学院对天津市部分加油站做了调查,其地下水样品中,总石油烃 (total petroleum carbon, TPH) 检出率为 85%,强致癌物多环芳烃检出率为 79%。仅 2013 年,经媒体报道的加油站泄漏事故就有 11 起,涉及湖北、福建、浙江、山东、湖南等多个省份。

根据《加油站渗、泄漏污染控制标准》(征求意见稿),新建、改建、扩建加油站应选用具有二次保护空间的双层结构作为埋地储油设施的形式,如双层储油罐或单层储油罐加设防渗池等。无法达到该要求的在用加油站,应通过检测(监测)的方式预防及时发现渗漏,并采取技术和管理措施防止油品泄漏。我国目前已经建成的加油站,近 80% 以上的加油站储油罐均未设置防渗漏措施,一般采用钢板厚度不小于 5 毫米的埋地式单层储油罐,这些埋地储油罐设计使用寿命 20 年,由于受到施工质量、土壤腐蚀环境以及地质情况等诸多因素的影响,实际使用寿命一般只能达到 15 年左右。极少数加油站施工时出现偷工减料现象,如只用 4 毫米厚的铁板,防腐处理不达标,有的仅刷有防锈漆,有的则使用无证民工做电焊,基本不做焊缝测试,并且深埋地下使其更易腐蚀,其平均寿命只有 8 年 (潘朝发, 2015)。据初步统计我国 20 世纪 90 年代中期建成的加油站约占总数的 10%,2002 年前建成的超过 60%,多数已接近发生泄漏的时间点,管道则大部分超过泄漏时间点 (童莉等, 2014)。石油锈蚀储油罐、输油管而产生的渗漏已经严重危及土壤及地下水的安全,而且国内对加油站的渗漏检测还处在停滞状态,基本上没有做定期检测,大部分都是出现了严重事故而后补救,加大了加油站发生事故的概率。另外,除部分规模较大的加油站外,大多数加油站都存在油罐距建筑物过近、罩棚无避雷设施等事故隐患。早在 20 世纪 90 年代,我国北京某地区曾经出现过柴油泄漏事件,78 吨柴油在一周内全部渗入包气带和潜水层,致使附近的水源严重污染,水厂被迫停产,影响供水范围 36 km² (胡广仁, 1993)。最近一次泄露发生在 2014 年 11 月 6 日,在贵州铜仁大兴高新区,一家中石化加油站地下储油罐漏出 18 吨汽油。

另外,加油站加油过程中的跑、冒、滴、漏等问题也会对周边环境造成污染。闫玲和袁敏 (1998) 对天津市部分机动车加油站的环境现状调查表明:加油站贮油罐的泄漏及加油机、机动车的滴漏污染站区地面,经雨水冲刷渗入地下,造成站区内地下水及土壤环境不同程度的污染。

(三) 油田及炼油厂污染源

自 1978 年我国原油年产量突破 1 亿吨大关而成为世界十大产油国之一以来,目前已勘探开发的油气田和油气藏有 400 多个。现在大多数油田的石油开采流程为全封闭式,但在钻井、试油等生产过程中产生的“三废”尚未有有效的方法处理。何良菊等 (1999) 通过对胜利油田的调查表明,钻井过程中产生的含油固体废弃物的含油量为:泥浆 55 mg/kg,油砂 44 055 mg/kg,岩屑 17 055 mg/kg。一口深 1500 米的油井会产生 300 吨

的岩屑，落地原油会形成 2 吨油泥，单井形成的泥浆面积可达 4 亩（1 亩=1/15 公顷≈666.7 平方米），如果不及时处理将波及井边 10 余亩土地。运营期对土壤的影响主要是井场石油类污染物（如落地油）对土壤的污染，据测算，每一口井的落地原油辐射半径为 20~40 m，排污池平均为 15 m×15 m，渗透深度为 5~30 cm，土壤中石油烃、芳烃总量、酚的含量超过土壤背景值的 60 倍以上（王久瑞等，2002）。另外投产井在生产过程中油井喷溅以及管道溢漏等事故也会造成石油污染，井喷及管线断裂是油田开发和建设过程中常发生的意外事故。每次井喷涌液量为 3~5 吨。管线破裂主要由于自然灾害如暴雨冲积、滑坡及人为因素造成管线泄漏，从而使大量原油进入周围环境。项雅铃（1999）的研究表明，江汉油田地区每口油井一般造成 0.67 hm² 的农田土壤污染，其中 15% 为弃耕地，50% 的农田面积受到严重污染，造成农作物减产 50% 以上，35% 农田面积受到轻度污染。

除了上述由事故或灾难引起石油土壤污染外，在油田、炼油厂正常的生产和作业中还会产生大量的含油污泥，污泥的含油率一般为 10%~50%，含水率为 40%~90%。据国家统计局（2013）公布的环境统计数据，2013 年我国石油开采及加工相关行业工业固体废物产生量为 3398 万吨，其中高浓度石油污染土壤及油泥年积存量逾 200 万吨。据调查胜利油田每年产生含油污泥在 11.6 万吨以上（李美蓉，2006），大港油田每年产生含油污泥约 15 万吨，河南油田每年产生 5 万吨含油污泥（李丹梅等，2003）。以上数据只是对我国国有石油企业的污染物排放调查统计，若考虑油田地区的相关地方企业排污量以及突发事故造成的污染和泄漏，情况将更加严重，这些含油污泥的不合理处理通常也会造成土壤污染。具体来讲，含油污泥的来源主要有以下几种途径：①原油开采产生含油污泥：原油开采过程中产生的含油污泥主要来源于地面处理系统在采油、污水处理过程中产生的含油污泥，再加上污水净化处理中投加的净水剂形成的絮体、设备及管道腐蚀产物和垢物、细菌（尸体）等组成了含油污泥；②油田集输过程产生含油污泥：油田接转站、联合站的油罐、沉降罐、污水罐、隔油池底泥、炼油厂含油水处理设施、轻烃加工厂、天然气净化装置清除出来的油沙、油泥，钻井、作业、管线穿孔而产生的落地原油及含油污泥；③炼油厂污水处理场产生的含油污泥：炼油厂污水处理场的含油污泥主要来源于隔油池底泥、浮选池浮渣、原油罐底泥等，俗称“三泥”。

（四）油页岩矿渣的堆放和施用

油页岩（又称油母页岩）是一种高灰分的含可燃有机质的沉积岩，它和煤的主要区别是其灰分超过 40%，与炭质页岩的主要区别是其含油率大于 3.5%。油页岩经低温干馏可以得到页岩油，页岩油与原油类似，可以制成汽油、柴油或作为燃料油。除单独成藏外，油页岩还经常与煤形成伴生矿藏，一起被开采出来。油页岩被开采与提炼后，会留下大量废渣。这些矿渣往往堆积在厂矿区周围，经降水的冲刷、淋洗，其中的油便向周围土壤中侵入，使土壤中石油类含量比非堆矿区高出数倍。如广东茂名市，自 20 世纪 60 年代开采、冶炼油页岩以来，大量的矿渣堆积在矿区附近，在亚热带湿热气候条件下，经雨水的作用大量的油渗入周围土壤，破坏了土壤的生产力，使大片原来肥沃的农田成为寸草不生的荒地（张从和夏立江，2000）。

(五) 石油类废水污灌污染

国内对因含烃污水引起的土壤石油污染研究最多的是沈抚灌区。沈抚灌区长期采用抚顺市排放的富含石油烃、挥发酚、硫化物等污染物的工业、生活污水进行灌溉,使该区域农田土壤遭受严重污染,土壤中毒物积累严重。分析表明,沈抚灌区土壤污染的主要特点为:上游地区石油类污染仍然严重,石油类含量均值在 5000 mg/kg 以上,超过清灌区(对照点)6倍,中、下游地区平均为 2000 mg/kg 左右,超过清灌区2倍以上。值得提出的是,由于多年来的自然降解,石油类中易降解成分(链烃)在逐渐降解,而难降解成分(芳烃类)则降解缓慢,逐年积累,目前芳烃类在石油类中所占的比例已由20年前的50%上升到80%,有的地块已在85%以上,多环芳烃物质如苯并[a]芘积累严重,含量为 100~339 $\mu\text{g}/\text{kg}$,超标5~7倍(陈晓东,2002)。除了沈抚灌区外,蔡士悦等(1991)采用网格布点法采集燕山石化区农田土样,并以同类型无污染土壤的背景值和临界含量作为评价标准,对燕山石化地区用不同水灌溉的农田土壤进行了研究,结果见表1-2,由表可知石化污水灌溉使土壤中的油含量显著增加。

表 1-2 燕山石化区旱作土壤矿物油污染指数分段统计(蔡士悦等,1991)

污灌类型	污染等级	含量范围/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)	指数范围	占调查区面积/%
污灌	非污染	3.46~8.38	5.92	0.260~0.629	33.34
	轻度污染	17.28~73.60	36.91	1.027~1.420	66.66
混灌	非污染	3.84~11.44	8.37	0.288~0.858	50.00
	轻度污染	16.52~31.40	28.24	1.022~1.126	50.00
清灌	非污染	3.82~12.81	8.25	0.287~0.713	70.00
	轻度污染	14.10~30.15	26.51	1.005~1.143	30.00

(六) 大气沉降污染

在石油冶炼、石油化工厂的生产过程中,部分石油中可挥发的成分进入大气,这些成分可与大气中的颗粒物结合成降尘进入土壤。据初步统计,全球每年约有400万吨的石油烃通过沉降进入土壤。例如,英格兰南部因大气污染沉降而加入土壤的多环芳烃量明显高于土壤多环芳烃的输出量,导致土壤剖面各层次的多环芳烃量在100年间增加了2~4倍,其中表层土增加4倍(Northcott and Jones, 2001)。此外,各种使用汽油、柴油的车辆在行驶中排出的废气中也含有大量未燃烧的石油成分,这些成分也会以沉降物的形式进入土壤,因此公路两侧的土壤中往往含有较多的石油污染物。例如,有研究表明,在公路两侧的土壤中 PAHs 的含量可达 2~5 mg/kg,而在未污染地区土壤中 PAHs 含量在 5~100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。汽车尾气含有各种不同的矿物油成分,尤其是多环芳烃,会让车辆繁多的公路两侧的土壤受到不小于污灌造成的矿物油污染(表1-3)。