

Ecological Restoration of Oil Contaminated  
Soil-technology and Principle

# 石油污染土壤生态修复 技术与原理

唐景春 主编



科学出版社

# 石油污染土壤生态修复 技术与原理

唐景春 主编

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书将针对石油烃污染土壤生态修复中存在的问题,总结近几年该领域国内外最新研究成果并结合作者的相关研究内容,阐述石油烃污染土壤主要生态修复技术及原理。首先分析国内外石油烃污染状况,特别是油田采油过程中的污染及存在的问题、石油烃的性质及生态影响。其次对主要生态修复技术及原理进行归纳总结,包括微生物修复技术及原理、植物修复技术及原理、植物—微生物联合修复技术及原理、物理化学—生物耦合修复技术及原理等。原理阐述部分结合了最新研究成果及最新方法,如分子生物学技术中的 PCR-DGGE 和降解基因等。在此基础上总结油田或污染区域生态恢复技术方案,通过实例说明石油烃生态修复中不同技术的应用方法及注意问题。最后提出生态修复过程中的风险评价及管理措施,为石油烃污染土壤生态修复的管理服务。

本书可供大专院校生态修复领域的研究和教学人员,以及相关企业的工作人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

石油污染土壤生态修复技术与原理 / 唐景春主编. —北京: 科学出版社, 2014.

ISBN 978-7-03-040105-5

I. ①石… II. ①唐… 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(2014)第 046488 号

责任编辑: 王海光 田明霞 / 责任校对: 韩 杨

责任印制: 赵德静 / 封面设计: 北京铭轩堂广告设计有限公司

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>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2014 年 3 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2014 年 3 月第一次印刷 印张: 25 1/4 插页: 1

字数: 579 000

定价: 120.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# 《石油污染土壤生态修复技术与原理》

## 编委会名单

主 编：唐景春

副主编：张 辉 张清敏 林大明

编 委：刘庆龙 王 斐 朱文英 张 凯  
梁霍燕 魏 芳 孙克静 张海荣  
刘 英 李小娟 王 琳

# 前 言

能源和环境问题是我国经济发展过程中所面临的突出问题。石油的开采、运输、加工及使用过程造成了大面积土壤的石油污染，给生态环境和人民群众的身体健带来了危害。解决土壤石油污染已成为我国特别是油田及周边区域生态环境建设中的迫切要求。

对石油烃污染修复问题的研究国外开展得比较早，在美国、欧洲等发达国家和地区也有很多成功的案例。我国近几年加大了对石油烃污染修复研究的支持力度，已取得了大量的研究成果，特别是在植物修复、菌剂的研究等方面部分达到了世界先进水平。本书结合作者近年来的研究成果，并借鉴国内外的最新进展，重点介绍了石油烃污染土壤的生态修复技术，包括微生物修复技术、植物修复技术及植物—微生物联合修复技术等最新研究成果；分析了生物炭、纳米材料等新材料在石油烃修复中的应用；探讨了分子生物学技术用于生态修复及调控的方法；对石油烃修复的管理及经济评价也进行了介绍。

本书既适于高等院校环境科学领域研究人员作为教材使用，也可以作为污染土壤修复企业的科研及工程人员的参考材料。作者希望通过本书的出版对我国环境修复的理论研究及技术应用起到促进作用，同时提高国家有关管理部门对环境修复技术的重视程度，推动环境修复行业的快速发展。

本书编写过程参阅了大量国内外相关文献和书籍，并得到了天津开发区兰顿油田服务有限公司的大力支持，在此表示感谢。同时感谢科学出版社编辑王海光为本书付出的辛勤劳动。尽管我们尽力做到精心编写，但由于作者水平有限，本书可能存在许多疏漏，不足之处在所难免，敬请同行和读者批评指正。

编 者

2013年6月于南开园

# 目 录

## 前言

第一章 绪论 .....	1
第一节 土壤石油烃污染的现状 & 危害 .....	1
一、土壤石油烃污染现状 .....	1
二、石油烃污染的危害 .....	5
第二节 石油烃的组成性质、分析及生物标志物 .....	7
一、石油烃的组成和结构 .....	7
二、石油烃的分析方法 .....	12
三、石油烃中的生物标志物 .....	19
第三节 石油烃生态修复技术概述 .....	22
一、生物修复的概念 .....	22
二、微生物修复及影响因素 .....	23
三、植物修复 .....	26
四、石油污染土壤的植物-微生物联合修复 .....	27
五、国内外研究现状 .....	29
第四节 存在的问题及发展前景 .....	30
一、石油烃修复中存在的问题 .....	30
二、石油烃修复技术的发展前景 .....	30
参考文献 .....	31
第二章 石油烃污染土壤微生物修复技术与原理 .....	36
第一节 自然界存在的石油烃降解微生物及特性 .....	36
一、降解石油烃类化合物的微生物种类 .....	36
二、不同微生物的石油烃降解特性 .....	39
三、藻类 .....	48
四、基因工程菌的开发 .....	49
第二节 微生物降解石油烃的过程与原理 .....	50
一、微生物降解石油烃的主要作用过程 .....	50
二、微生物降解石油烃的机制 .....	52
第三节 微生物筛选及菌剂制备技术 .....	62
一、微生物降解石油烃及筛选概述 .....	62
二、有效降解石油烃污染物的微生物筛选 .....	63
三、微生物筛选具体步骤 .....	64
四、菌剂制备技术 .....	66
五、复合菌剂制备及原理 .....	67
六、放线菌研究的意义及现状 .....	68

七、菌种诱变技术 .....	69
第四节 石油烃微生物降解的影响因素 .....	70
一、温度、湿度、氧气含量等环境条件 .....	71
二、石油烃类物质的复杂性和异质性 .....	71
三、营养元素 .....	71
四、表面活性剂 .....	71
五、生物可降解性 .....	72
六、底物之间的相互作用 .....	73
第五节 耐盐碱微生物的筛选及应用 .....	74
一、微生物的筛选 .....	75
二、菌剂的制备及应用 .....	77
三、本节结论 .....	79
参考文献 .....	80
<b>第三章 石油烃污染土壤植物修复及植物-微生物联合修复技术与原理 .....</b>	<b>85</b>
第一节 石油烃主要修复植物及作用 .....	85
一、石油烃主要修复植物 .....	85
二、石油烃污染土壤植物修复技术及原理 .....	85
三、植物对石油烃污染土壤的生物修复作用 .....	89
第二节 菌根真菌在石油烃植物修复中的作用 .....	92
一、菌根真菌对土壤中石油烃的忍耐和降解 .....	93
二、菌根真菌在石油烃植物修复中的间接作用 .....	94
三、菌根真菌对土壤中石油烃的可能降解机制 .....	95
四、影响菌根真菌在植物修复中作用的因素 .....	97
第三节 植物-微生物联合修复技术与原理 .....	98
一、植物与微生物的互利作用 .....	98
二、联合修复作用机制及进展 .....	99
三、黑麦草和不同菌剂联合修复技术 .....	101
第四节 植物-微生物联合修复影响因素的研究 .....	108
一、不同植物对修复效果的影响 .....	108
二、不同添加材料使用对根际修复过程的影响 .....	111
三、化肥使用对根际修复过程的影响 .....	114
四、不同石油烃含量对根际修复过程的影响 .....	116
五、修复时间对根际修复过程的影响 .....	117
第五节 盐碱环境及石油烃修复技术与原理 .....	119
一、植物修复 .....	119
二、微生物修复 .....	120
三、淋洗施肥修复 .....	127
四、生物刺激 (BS)、生物刺激+生物强化 (BS+BA) 修复 .....	128
参考文献 .....	129
<b>第四章 石油烃污染土壤的物理化学-生物耦合修复技术与原理 .....</b>	<b>140</b>
第一节 石油烃的化学淋洗技术及原理 .....	140

一、土壤淋洗技术的定义 .....	140
二、土壤淋洗技术的分类 .....	140
三、土壤淋洗技术的流程 .....	142
四、土壤淋洗技术原理 .....	142
五、土壤淋洗技术的影响因素 .....	143
六、土壤淋洗技术的优缺点 .....	144
七、土壤淋洗技术过程中用到的淋洗剂 .....	144
八、土壤淋洗技术的实际应用 .....	146
九、土壤淋洗技术的发展趋势 .....	147
<b>第二节 石油烃的萃取技术与原理</b> .....	<b>148</b>
一、化学萃取技术的基本概念 .....	148
二、萃取技术的影响因素 .....	151
三、萃取剂的分类 .....	153
四、化学萃取技术存在的问题与发展方向 .....	154
<b>第三节 石油烃的水洗技术与原理</b> .....	<b>155</b>
一、研究背景 .....	155
二、原理和应用实例 .....	155
三、不同条件对除油效果的影响程度 .....	156
四、清洗剂的种类 .....	159
五、表面活性剂的研究 .....	160
六、水洗技术的优缺点 .....	162
七、技术发展趋势 .....	163
<b>第四节 物理化学-生物耦合工艺特性与原理</b> .....	<b>163</b>
一、污染土壤修复的国内外研究进展 .....	163
二、原理与方法 .....	165
三、处理工艺 .....	168
四、影响因素与作用机制 .....	171
五、存在问题与前景展望 .....	172
<b>参考文献</b> .....	<b>173</b>
<b>第五章 油泥处理技术与原理</b> .....	<b>178</b>
<b>第一节 油泥种类及特性</b> .....	<b>178</b>
一、油泥简介 .....	178
二、油泥的类型 .....	179
三、油泥的性质及特征 .....	179
<b>第二节 油泥主要生态修复技术与原理</b> .....	<b>182</b>
一、国内外含油污泥处理技术的现状与进展 .....	182
二、生态修复 .....	186
三、生物修复 .....	187
四、生物降解技术 .....	190
五、堆肥处理油泥 .....	196
六、植物修复 .....	198



七、生物表面活性剂与石油污染修复 .....	204
八、不同处理技术的比较 .....	206
第三节 钻井油泥生物处理 .....	207
一、处理方法 .....	207
二、堆肥过程 C/N 变化分析 .....	208
三、石油烃含量及组分变化分析 .....	208
四、PCR-DGGE 图谱分析 .....	210
五、堆肥产物生物毒性分析 .....	211
参考文献 .....	212
<b>第六章 石油烃和其他污染物复合污染土壤修复技术与原理 .....</b>	<b>222</b>
第一节 石油烃与重金属复合污染土壤及治理 .....	222
一、复合污染的概念和分类 .....	222
二、土壤石油烃和重金属的复合污染现状 .....	223
三、土壤石油烃和重金属的复合污染的交互作用 .....	226
四、重金属对生物降解石油烃污染的影响 .....	227
五、重金属对降解石油烃的动物和植物的危害 .....	230
六、石油烃-重金属的复合污染修复技术 .....	231
第二节 石油烃和环烷酸的复合污染 .....	247
一、石油烃和环烷酸的复合污染现状 .....	247
二、环烷酸和石油烃复合污染物的降解 .....	249
三、总结与展望 .....	257
参考文献 .....	257
<b>第七章 生态修复材料研究与进展 .....</b>	<b>261</b>
第一节 废弃物在石油烃生态修复中的应用 .....	261
一、废弃物在石油烃生态修复中的直接应用 .....	261
二、废弃物在石油烃生态修复中的间接应用 .....	265
第二节 纳米材料在石油烃生态修复中的应用 .....	268
一、纳米技术与材料 .....	268
二、纳米材料在石油烃污染土壤修复中的应用 .....	273
第三节 生物炭在石油烃生态修复中的作用 .....	276
一、生物炭及其研究起源 .....	276
二、生物炭的性质及应用 .....	277
三、生物炭在石油烃生态修复中的作用 .....	281
参考文献 .....	286
<b>第八章 分子生物学技术在石油烃生物修复中的应用 .....</b>	<b>294</b>
第一节 生态修复中主要分子生物学方法介绍 .....	295
一、聚合酶链式反应技术 (PCR) .....	295
二、基于 PCR 的基因指纹图谱技术 .....	304
三、核酸杂交分析技术 .....	310

四、16S rRNA 序列分析及分子系统发育树的构建 .....	316
第二节 主要石油烃降解基因及其在环境中的分布 .....	317
一、石油烃降解菌和关键降解酶 .....	317
二、降解基因及其分析方法 .....	322
三、石油烃降解基因在环境中的分布 .....	329
四、土壤微生物群落多样性分析 .....	336
第三节 分子生物学技术在污染土壤修复中的应用及展望 .....	337
一、环境诊断和早期预警 .....	339
二、对环境微生物的监测 .....	340
三、对污染环境的生物修复 .....	343
四、研究展望 .....	345
参考文献 .....	347
<b>第九章 石油烃污染土壤生态修复的风险评价及管理技术研究 .....</b>	<b>358</b>
第一节 生态风险评价 (ERA) 的概念及简介 .....	358
一、生态风险评价的定义 .....	358
二、生态风险评价的基本程序 .....	358
三、区域生态风险评价 .....	364
四、生态风险评价的复杂性和挑战 .....	364
第二节 石油污染土壤的生态风险评价 .....	364
一、石油污染土壤的生态风险的表征 .....	364
二、土壤污染的生态毒理研究常用方法 .....	365
三、修复过程中的风险评价 .....	366
四、石油污染土壤的生态风险评价 .....	367
五、石油污染土壤的生物毒性研究 (以胜利油田污染土壤为例) .....	368
第三节 不同修复方法的生态风险分析 .....	375
一、物理化学法处理 .....	375
二、生物修复的风险分析 .....	376
三、纳米材料修复的风险 .....	377
第四节 石油污染土壤生物修复的管理 .....	379
一、不同情况下相应修复方法的选择 .....	379
二、技术管理 .....	379
三、过程控制和风险管理 .....	380
第五节 修复技术的经济评价方法 .....	382
一、RI 模型 .....	382
二、经济核算 .....	384
第六节 石油烃污染土壤环境管理与标准值确立方法 .....	386
一、土壤石油烃环境标准现状 .....	387
二、石油烃污染物标准值在土壤中确立的基本方法 .....	387
三、基于风险的土壤环境质量标准的国际差异对我国的启示 .....	389
参考文献 .....	390

# 第一章 绪 论

## 第一节 土壤石油烃污染的现状与危害

### 一、土壤石油烃污染现状

土壤是生态环境的重要组成部分，是人类赖以生存的主要资源之一，特别是对于我国这样有十三亿多人口的农业大国，土地资源显得尤为重要。石油已成为人类最主要的能源之一，随着石油产品需求量增加，大量的石油及其加工品进入土壤，给生物和人类带来危害，造成土壤的石油污染日趋严重，这已成了世界性的环境问题。

在石油生产、储运、炼制、加工及使用过程中，由于事故、不正常操作及检修等原因，都会有石油烃类的溢出和排放，例如，油田开发过程中的井喷事故、输油管线和储油罐的泄漏事故、油槽车和油轮的泄漏事故、油井清蜡和油田地面设备检修、炼油和石油化工生产装置检修等。石油烃类大量溢出，应当尽可能予以回收，但有的情况下回收很困难，即使尽力回收，仍会残留一部分，对环境(土壤、地面和地下水)造成污染。目前，我国石油企业每年生产落地原油约 70 万 t，其中约 7 万 t 进入土壤环境。我国的大庆、辽河等油田的重污染区的土壤表层(0~20cm)的含油量达 30%~50%。

由于过去数 10 年间各大油田区域采油工艺相对落后、密闭性不佳，加之环境保护措施和影响评价体系相对落后、污染控制和修复技术缺乏，我国土壤石油类污染程度远高于发达国家，石油污染呈逐年累积加重态势，部分区域土壤和地下水生态环境恶化至不可恢复的边缘。以齐鲁石化为例，1993 年对石油污染土壤区域进行的 47 个勘探点(包括 23 个勘探孔和 24 个坑探点)共 129 个土样分析表明，石油类有机污染物检出率为 100%，总油检出最高值 90 000mg/kg 土壤，平均值 6000mg/kg 土壤；苯检出率 60%，最高值 45mg/kg 土壤，平均值 18mg/kg 土壤。据中国社会科学院调查分析，我国由于环境污染和生态破坏造成的经济损失每年超过 2000 亿元，其中石油类污染是我国土壤资源破坏的主要形式之一(陈国华，2002；李丽等，2001)。

贾建丽等(2009)调查了国内不同油田土壤的石油烃污染状况，结果见表 1-1。通过对中国内陆东北(大庆油田，DQ)、西北(长庆油田，CQ；玉门油田，YM)、华北(华北油田，HB)、华南(江汉油田，JH)和华东(胜利油田，SL)等具有不同地理、气候等区域环境的 6 个油田 10~25cm 土壤采样分析，结果表明，国内油田区土壤都受到了不同程度的石油烃污染。土壤中石油烃含量最高可达 23%，超过所在区域环境背景值的 6000~10 000 倍。其中胜利油田土壤石油烃含量在 6 个油田中最高，而长庆油田和大庆油田土壤含油率则相对较低。江汉油田不同土壤中的石油烃最低含量达到 5%，表明总体污染严重。同时，油田区土壤含油率随时间和空间分布呈现出一定的规律性。主要体现在石油烃含量在土壤剖面垂向递减分布和距中心污染源的向外辐射递减趋势。

各油田土壤中较高的含油率加大了生物修复的难度。

表 1-1 国内各油田区土壤含油率与背景值比较(贾建丽等, 2009)

油田	所在区域	背景值/%	测定值/%
长庆油田	西北	0.0052	0.04~0.4
大庆油田	东北	0.0048	0.05~6.8
华北油田	华北	—	0.5~11.5
江汉油田	华南	0.012~0.015	5.0~17.0
胜利油田	华东	0.0024~0.0035	0.2~23.0
玉门油田	西北	—	0.02~10.0

图 1-1 为石油烃在不同深度土壤中的分布特征及迁移规律, 在东北某油田污染源处地下水流向的下游约 3m 位置布设钻孔 ZK1、ZK2、ZK3、ZK4。从图中可以看出, ZK1、ZK2 两钻孔重度污染等级土样均集中在 0~0.2m 的表层土壤, ZK1 钻孔有 11 个采样点污染水平为中等及以上, 占样品总数的 73%。ZK1 钻孔离污染源最近, 约 3m 处, 从图 1-1 中可知, 其垂向土壤石油烃污染程度在地表浅层较高, 主要是污染源溢出石油所致, 地面以下 2~8m 为粉砂含水层, 可能存在侧向迁移, 导致该层位土壤石油烃污染程度较高, 其中 6~8m 为细砂夹层, 其迁移程度比其他粉砂含水层高, 导致该层位土壤石油烃污染程度的加深。污染场地石油烃在垂向上的迁移过程主要以渗透作用为主, 污染场地垂直剖面土壤石油烃污染特征为: 0~0.2m 表层土壤污染程度最严重, 且随着剖面深度的增加, 污染程度逐渐减缓, 并趋近于背景值(郑昭贤等, 2011)。

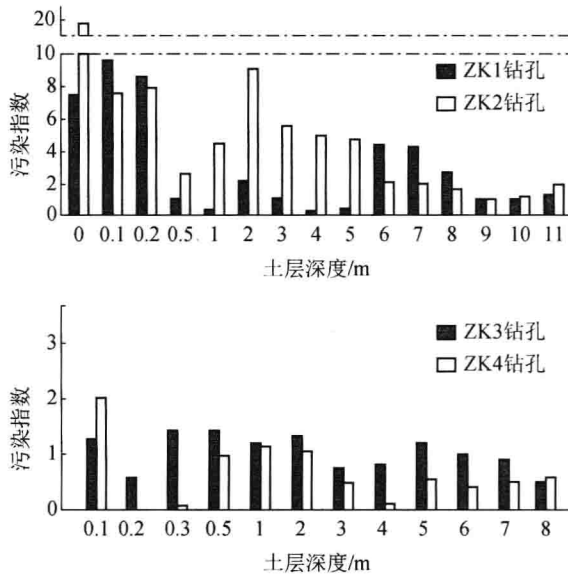


图 1-1 不同钻孔深度土壤石油烃污染评价结果(郑昭贤等, 2011)

国外也存在严重的石油烃污染土壤问题, 如加油站油品泄漏等产生的污染。表 1-2 是澳大利亚某燃料存储场地周围不同深度及距漏油点不同距离的土壤污染状况

(Rayner et al., 2007)。结果表明,所有旧的和新的泄漏位置采样点处土壤都在一定程度上被污染,接近泄漏点 1m 附近土壤石油烃最高浓度达 24 990mg/kg(表 1-2)。结果同时也反映出石油烃污染的不均匀性,在 MPH12 位置的结果表明污染物集中在 0.2~0.4m 深度,同时随着离污染源距离的增加污染物浓度逐渐降低,14m 位置样品中污染物浓度降低了 3/4 以上。

表 1-2 加油站污染不同深度及距离的石油烃污染状况(Rayner et al., 2007) (单位: mg/kg)

深度/m	MPH11	MPH12	MPH13	MPH14	MPH15	MPH16
	(1.0m)	(1.5m)	(4.5m)	(6.5m)	(11.5m)	(13.0m)
0.10	24 990	7 930	—	310	<200	5 700
0.20	—	12 410	10 820	<200	—	—
0.30	17 990	14 880	—	510	6 030	4 600
0.40	—	13 810	13 810	1 900	590	3 840
0.50	—	—	—	8 510	—	—
0.60	—	11 790	—	—	—	3 780

注: 括号中的数字代表离污染源的距離; “—”代表未进行采样

表 1-3 总结了欧洲、加拿大等高纬度区域石油烃泄漏和污染场地的问题(Filler et al., 2008), 数据来源于欧洲环保局的有关资料(EEA-IMS 2005), 报告与一些欧洲国家和公司公布的数据不尽相同, 因为现在还没有关于石油污染的国际和国内的统一规范。在一些发达国家, 石油泄漏事故被要求要有详细的统计记录, 如在俄罗斯石油烃污染泄漏事故被分成三级: 地方性事故(泄漏量<500t)、地区性事故(泄漏量 500~5000t)和联邦级泄漏事故(泄漏量>5000t)。其他一些地区也有对石油泄漏事故公布的要求, 如在阿拉斯加, 大于 40L 的泄漏事故被要求在 48h 之内向阿拉斯加环境和保护部门报告, 澳大利亚也要求对所有大于 20L 的石油泄漏事故进行报道。

表 1-3 欧洲、加拿大等高纬度区域石油烃泄漏和污染场地情况统计(Filler et al., 2008)

国家 或地区	初步研究或调查			详细地点调查			修复措施的执行或计划进展			措施完成	
	预计 总数	完成	完成 比例/%	预计 总数	完成	完成 比例/%	预计 总数	完成	完成 比例/%	总数	完成 比例/%
芬兰								292		1 898	
挪威		1 521			77			43		246	
瑞典	11 100	2 960	26	4 400	25	0.5	2 960	185	6	444	15
冰岛	>230	96	37								
加拿大	~2 400										
阿拉斯加	6 400									3 400	
南极洲	~200			~100	~8	8	10+	4		1	

油泥和油泥砂是我国各大油田普遍存在的主要废弃物污染问题, 也是土壤石油污染的一个主要来源。早在 1998 年国家环保总局就将油泥砂列为危险废物(废物类别

HW08), 要求含油泥砂等废弃物必须进行无害化处理。胜利油田各接转站、联合站每年清理油泥砂量约 15 万 t, 加上落地原油回收后剩余的油泥, 全油田每年至少产生 30 万 t 油泥砂(吴丽华等, 1999); 河南油田每年产生约 1.8 万 t 油泥(宁军, 2010); 大庆地区污油泥砂累计达到 500 万 m<sup>3</sup>(李凤阳和朱明星, 2011); 辽河油田含油污泥存放量约 20 万 t, 并且还以每年 5 万 t 左右的速度在递增, 对周边环境造成了严重影响(刘秀平, 2008)。据初步统计, 我国石油化学行业中, 平均每年产生 80 万 t 罐底泥、池底泥, 这对油田的持续、协调、清洁发展造成很大压力(卜淑君, 1992)。

含油污泥砂的组成非常复杂, 有水包油、油包水及悬浮固体杂质等, 是一种性质极其稳定的体系, 并含有大量老化原油、沥青质、蜡质、胶体、固体悬浮物、盐类、腐蚀产物、细菌等。同时包含生产过程中投加的凝聚剂、缓蚀剂、阻垢剂等水处理剂(杨继生和徐辉, 2008)。油泥(砂)的含油量为 10%~30%(干重), 含水量为 20%~50%, 平均含油量为 20%(干重计)。刘五星等(2007)对新鲜油泥(鲜泥)及经过多年堆放的油泥(陈泥)进行了分析, 结果表明, 在污水处理过程中产生的新鲜油泥含油量为 333 000~450 400mg/kg, 经过长期堆放后油泥中部分组分被降解, 油泥含油量为 86 000~127 200mg/kg。通过对油泥中油成分进行层析柱分析, 发现油泥中的油组分主要为饱和烃和芳香烃, 胶质和沥青含量较少。

油泥中的多环芳烃具有较高的生物毒性。根据对某地油泥堆放场的调查结果, 污染场地内 16 种多环芳烃(PAHs) 的检出率为 100%,  $w(\text{PAHs})$  平均值为 7770.7ng/g, 周边土壤的 16 种多环芳烃的检出率为 58.3%~100%, 二苯并[a, h]蒽及芘并[1, 2, 3-cd]芘的检出率相对较低,  $w(\text{PAHs})$  平均值为 2038.8ng/g。研究区域内主要污染物为萘、苊、二氢苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽和苯并[a]芘。从母体 PAHs 与污染物来源的关系和单组分比值可以看出, 污染场地内及周边土壤的污染源是石油源和燃烧源的混合源(吕喆等, 2008)。

国外的一些研究者也对油泥的污染物含量进行了测定, 如伊朗研究人员在对炼油厂油泥研究中, 测定不同样品中总石油烃含量(TPH)均值为 265 600mg/kg(Heidarzadeh et al., 2010), 其中柴油组分(DRO)含量为 145 600mg/kg, 占总石油烃含量的 50%~60%, 汽油组分在油泥中含量很低, 可以忽略不计, 重油组分(ORO)含量为 120 000mg/kg, 占总石油烃含量的 45.2%。瑞典某炼油厂各项污染物监测结果见表 1-4(Kriipsalu et al., 2008)。表 1-4 的结果显示油泥中的石油烃含量为 14.5%, 总氮的含量也高达到 4.05%, 总石油烃中主要为脂肪烃, 含量达到 6.93%。同时该油泥中也检测出较高的重金属: Hg(42.8±31.3)mg/kg、Zn(1321.7±529.9)mg/kg、Pb(135.4±125.8)mg/kg、Cu(105.2±79.1)mg/kg 及 Ni(320±267.4)mg/kg。

表 1-4 瑞典某炼油厂油泥化学组成分析(Kriipsalu et al., 2008)

	单位	样品数	平均值	标准值	范围值
pH			7.7	0.4	7.30~8
干物质量	%	18	10.2	4	6.17~20.3
总碳	%	3	24.87	7.1	17.1~31

续表

	单位	样品数	平均值	标准值	范围值
总氮	%	3	4.05	4.7	0.90~11
总磷	g/kg	3	1.87	1.4	0.77~3.9
硫	g/kg	3	17.33	3.2	15~21
总石油烃	g/kg	3	145	21.2	130~160
脂肪烃	g/kg	3	69.33	16.7	54~83
芳香烃	g/kg	3	0.08	0.04	0.04~0.12

## 二、石油烃污染的危害

石油是由数百种化合物组成的复合体。按烃组成一般可分为4类：饱和烃(包括正链烷烃、异构烷烃和环烷烃)、芳香烃(包括单环、双环和多环芳烃)、胶质(由嘧啶、喹啉、吡啶、噻吩、亚砷、氨基化合物组成的复合体)及沥青质(环烷酸、硫化物、多元酚、脂肪酸、金属卟啉的复合物)(李习武和刘志培, 2002)。

石油中的不同馏分会对动植物产生不同的影响, 低沸点饱和烃会引起动物麻醉、昏迷, 高浓度时甚至破坏细胞导致动物死亡。低分子烃对植物的危害比高分子烃严重, 沸点在150~275℃以内的烃(如粗汽油、煤油)对植物的毒害最大, 因它们能渗透到植物的组织内部, 破坏植物正常的生理机能。高分子烃由于分子较大, 不能渗透到植物组织内部, 但沸点高的烃易在植物表面形成一层薄膜, 阻塞植物气孔, 影响植物的蒸腾、呼吸和光合作用, 而能积聚在土壤中的石油烃, 绝大多数是高分子组分, 它们黏着在植物根系上形成一种黏膜, 阻碍根系的呼吸与吸收, 引起根系腐烂。石油污染土壤的危害主要体现在以下几点。

(1) 石油类物质进入土壤, 能够改变土壤有机质的组成和结构, 引起土壤有机质的碳氮比(C/N)和碳磷比(C/P)的变化。由于石油密度比较小, 黏着力强且乳化能力低, 因此在土壤中容易与土粒粘连, 堵塞土壤孔隙, 影响土壤的通透性。

(2) 石油污染对作物生长发育产生不利影响, 主要表现为发芽出苗率低, 各生育期推迟, 贪青晚熟, 结实率下降, 抗倒伏、抗病虫害的能力降低等。此外, 石油中富含反应基, 能与无机氮、磷结合并限制硝化作用和脱磷酸作用, 从而使土壤有效氮、磷含量减少, 影响作物的吸收, 石油还会黏着在植物的根表面, 形成黏膜, 阻碍根系的呼吸与吸收, 引起根系腐烂, 影响作物根系的生长, 甚至造成作物的死亡, 使作物减产。另外, 石油类物质进入土壤后, 经过土壤生态系统的一系列作用, 在土壤、作物各部分都有残留, 影响粮食质量, 使粮食的品质下降。例如, 沈抚污灌区由于长期使用含油污水进行灌溉, 生长的大米常伴有难闻的气味, 其中油残留量严重超标, 并由此引起大米中其他营养成分的变化(耿春女等, 2002)。

(3) 石油中的低沸点组分会很快挥发到空气中, 人类直接摄取各种石油蒸馏物可发生各种中毒症状, 引起多种器官受损, 包括肺、肠、胃、肾、中枢神经系统和造血系统。石油中的芳香烃类物质对人及动物的毒性较大, 尤其是以双环和三环为代表的多

环芳烃毒性更大。到目前为止，总计发现了 2000 多种可疑致癌化学物质，可分为四大类，其中一类就是以多环芳烃(PAHs)为主的有机化合物。多环芳烃类物质可以通过呼吸、皮肤接触、饮食摄入等方式进入人或动物体内，影响其肝、肾等器官的正常功能，甚至引起癌变(夏永明和孙良康，1992；金相灿，1990；依兹麦罗夫，1986)。石油中的苯、甲苯、二甲苯、酚类等物质，如果人经较长时间较高浓度接触，会引起恶心、头疼、眩晕等症状。低沸点的燃料油及润滑油类能引起人体的麻醉、窒息、化学性肺炎、皮炎等。

(4) 石油类在作物体及果实部分残留的毒害成分主要是多环芳烃类。因其有致癌、致突变、致畸等毒性作用，并且能通过食物链在动植物体内逐级富集，它在土壤中的累积更具危害性(Bossert and Bartha, 1991；Liu, 1980)。

近年来的许多研究发现，石油类物质进入环境后受到各种物理、化学和生物作用的影响，其内部组分结构、基本物化性质、生物可利用性和毒性等均发生不同程度的变化，影响其在环境中的存在行为、形式和最终归趋(宋广梅，2009)。环境中 PAHs 的主要来源是石油化工产品的泄露及化石燃料的不完全燃烧，许多国家和地区现在已经将 PAHs 列为应该优先考虑的环境持久性污染物之一，表 1-5 是常见的 16 种 PAHs 的基本信息(王连生，1995)。

表 1-5 常见 16 种多环芳烃优先污染物

中文名称	英文名称	分子质量	芳烃环数	致癌活性
萘	naphthalene	128	2	—
二氢萘	acenaphthylene	152	3	
萘	acenaphthene	154	3	—
芴	fluorene	166	3	—
菲	phenanthrene	178	3	—
蒽	anthracene	178	3	—
荧蒽	fluoranthene	202	4	+
芘	pyrene	202	4	—
苯并[a]蒽	benzo[a]anthracene	228	4	
屈	chrysene	228	4	+
苯并[b]荧蒽	benzo[b]fluoranthene	252	5	++
苯并[k]荧蒽	benzo[k]fluoranthene	252	5	++
苯并[a]芘	benzo[a]pyrene	252	5	++++
二苯并[a,h]蒽	dibenzo[a,h]anthracene	278	5	++
苯并[g,h,i]芘	benzo[g,h,i]perylene	276	6	
茚并[1,2,3-cd]芘	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276	6	*

注：“—”表示不致癌；“+”表示弱致癌；“++”表示致癌；“++++”表示很强致癌；“\*”表示已由动物试验验证致癌



(5) 土壤中的石油类污染物还会侵入地下水, 影响饮用水资源和地下水资源, 并危害水产资源。目前, 世界上大概有 1% 的地下水已经受到了石油污染, 而在我国某些石油化工区, 地下水受到石油污染导致水质恶化的问题非常突出, 局部地区地下水中油含量甚至高达 20~30ppm<sup>①</sup>, 苯的含量高达 20~50ppm, 严重阻碍当地工农业生产的正常进行。另外, 石油类污染物还会聚集在沿岸、码头、风景区, 破坏自然景观(Bossert and Bartha, 1985)。

在现实生活中, 土壤已经成为环境污染的主要对象, 其接纳的污染物种类和污染源强度具有多重性(周启星等, 2004)。土壤中的石油类污染物在露天暴露条件下, 随着外部条件的改变, 其中的溶解性气体、轻质烃类有机物会挥发进入大气, 污染大气环境; 有时由于储油池老化失修或恶劣的雨雪天气造成原油泄露, 进入自然水体后造成大范围水质污染。因为石油中的某些成分不易被土壤吸附, 从而渗入地下结构, 所以它还会通过污染地下水水质等其他的污染方式转移, 从而直接或间接地从多个健康层面上对人类的正常活动构成不良胁迫(孙铁珩等, 2001)。

## 第二节 石油烃的组成性质、分析方法及生物标志物

### 一、石油烃的组成和结构

石油或原油是一种复杂的混合物, 从地下深处开采出来的黄色、褐色乃至黑色的可燃性黏稠液体, 常与天然气并存。原油被认为主要是由远古海洋或湖泊中的生物在地下经过漫长的地球化学演化而形成的烃类和非烃类的复杂混合物, 其沸点范围很宽, 可以从常温到 500℃ 以上, 分子质量为数十至数千(梁文杰, 1995)。石油由烃类和其他化学物质组成, 原油的组成变化很大, 取决于所处位置及形成的不同方式。因此可以通过原油的组分分析来判定原油的来源, 建立原油指纹库。原油都有一定的组成和性质, 一般由碳、氢、硫、氮、氧 5 种元素组成, 其中碳、氢两种元素可占原油总量的 95% 以上, H/C 原子比是反映原油结构和性质的一个重要参数, 随着环结构特别是芳环结构的增加而降低, 天然气中烃类的 H/C 原子比高, 一般为 3~4, 而原油的 H/C 原子比为 1.4~2.2, 平均约为 1.8, 天然气比原油更富集氢元素。硫、氧、氮也称为杂原子, 虽然在原油中含量只有百分之几, 看似不高, 但含有这些原油的非烃化合物在原油中的含量会很高, 有时能达到百分之几十。我国主要原油的一般性质(梁文杰, 1995)见表 1-6。不同来源的原油在密度、运动黏度、凝点、蜡含量、庚烷沥青质、残炭、硫含量、氮含量等方面都有较大的差异, 如大庆油田、华北油田的蜡含量较高, 而胜利油田原油密度较高。我国原油含硫量一般都不高, 一般小于 1%, 含氮量相对较高, 含硫低、含氮高是我国原油的一个特点。

<sup>①</sup> 1ppm=1×10<sup>-6</sup>。