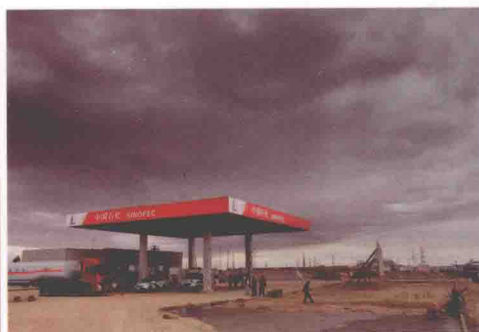


JIAYOUZHAN SHENLOU WURAN
DIXIASHUI DE JIANCE JISHU JI GUANLI DUICE



加油站渗漏

污染地下水的监测技术及管理对策

杨 青 孙从军 孙长虹 等著

中国环境出版社

环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

加油站渗漏污染地下水的 监测技术及管理对策

杨 青 孙从军 孙长虹 等著

中国环境出版社 · 北京

图书在版编目 (CIP) 数据

加油站渗漏污染地下水的监测技术及管理对策/杨青等著. —北京: 中国环境出版社, 2014. 5

ISBN 978-7-5111-1757-1

I. ①加… II. ①杨… III. ①加油站—地下储罐—漏油—地下水污染—水质监测—研究 IV. ①X523②X832

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 037607 号

出 版 人 王新程
责任编辑 李卫民
责任校对 唐丽虹
封面设计 宋 瑞



出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67112739 (建筑图书出版中心)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2014 年 5 月第 1 版
印 次 2014 年 5 月第 1 次印刷
开 本 787 × 1092 1/16
印 张 14.25
字 数 336 千字
定 价 35.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

《环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书》

编著委员会

顾 问：吴晓青

组 长：赵英民

副组长：刘志全

成 员：禹 军 陈 胜 刘海波

“十一五”环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书

序 言

我国作为一个发展中的人口大国，资源环境问题是长期制约经济社会可持续发展的重大问题。党中央、国务院高度重视环境保护工作，提出了建设生态文明、建设资源节约型与环境友好型社会、推进环境保护历史性转变、让江河湖泊休养生息、节能减排是转方式调结构的重要抓手、环境保护是重大民生问题、探索中国环保新道路等一系列新理念新举措。在科学发展观的指导下，“十一五”环境保护工作成效显著，在经济增长超过预期的情况下，主要污染物减排任务超额完成，环境质量持续改善。

随着当前经济的高速增长，资源环境约束进一步强化，环境保护正处于负重爬坡的艰难阶段。治污减排的压力有增无减，环境质量改善的压力不断加大，防范环境风险的压力持续增加，确保核与辐射安全的压力继续加大，应对全球环境问题的压力急剧加大。要破解发展经济与保护环境的难点，解决影响可持续发展和群众健康的突出环境问题，确保环保工作不断上台阶出亮点，必须充分依靠科技创新和科技进步，构建强大坚实的科技支撑体系。

2006年，我国发布了《国家中长期科学和技术发展规划纲要（2006—2020年）》（以下简称《规划纲要》），提出了建设创新型国家战略，科技事业进入了发展的快车道，环保科技也迎来了蓬勃发展的春天。为适应环境保护历史性转变和创新型国家建设的要求，原国家环境保护总局于2006年召开了第一次全国环保科技大会，出台了《关于增强环境科技创新能力的若干意见》，确立了科技兴环保战略，建设了环境科技创新体系、环境标准体系、环境技术管理体系三大工程。五年来，在广大环境科技工作者的努力下，水体污染控制与治理科技重大专项启动实施，科技投入持续增加，科技创新能力显著增强；发布了502项新标准，现行国家标准达1263项，环境标准体系建设实现了跨越式发展；完成了100余项环保技术文件的制修订工作，初步建成以重点行业污染防治技术政策、技术指南和工程技术规范为主要内容的国家环境技术管理体系。环境科技为全面完成“十一五”环保规划的各项任务起到了重要的引领和支撑作用。

为优化中央财政科技投入结构，支持市场机制不能有效配置资源的社会公

益研究活动,“十一五”期间国家设立了公益性行业科研专项经费。根据财政部、科技部的总体部署,环保公益性行业科研专项紧密围绕《规划纲要》和《国家环境保护“十一五”科技发展规划》确定的重点领域和优先主题,立足环境管理中的科技需求,积极开展应急性、培育性、基础性科学研究。“十一五”期间,环境保护部组织实施了公益性行业科研专项项目234项,涉及大气、水、生态、土壤、固废、核与辐射等领域,共有包括中央级科研院所、高等院校、地方环保科研单位和企业等几百家单位参与,逐步形成了优势互补、团结协作、良性竞争、共同发展的环保科技“统一战线”。目前,专项取得了重要研究成果,提出了一系列控制污染和改善环境质量技术方案,形成一批环境监测预警和监督管理技术体系,研发出一批与生态环境保护、国际履约、核与辐射安全相关的关键技术,提出了一系列环境标准、指南和技术规范建议,为解决我国环境保护和环境管理中急需的成套技术和政策制定提供了重要的科技支撑。

为广泛共享“十一五”期间环保公益性行业科研专项项目研究成果,及时总结项目组织管理经验,环境保护部科技标准司组织出版“十一五”环保公益性行业科研专项经费项目系列丛书。该丛书汇集了一批专项研究的代表性成果,具有较强的学术性和实用性,可以说是环境领域不可多得资料文献。丛书的组织出版,在科技管理上也是一次很好的尝试,我们希望通过这一尝试,能够进一步活跃环保科技的学术氛围,促进科技成果的转化与应用,为探索中国环保新道路提供有力的科技支撑。

中华人民共和国环境保护部副部长

吴晓青

2011年10月

前 言

根据发达国家的经验，地下储油罐、输油管线一般在 20 年左右因锈蚀和腐蚀而开始渗漏，石油渗漏污染实际上已经成为一个世界性的问题。美国自 1984 年就开始启动“资源恢复与保持行动”（RCRA），其中有专门项目用于防止地下储油罐的渗漏污染。目前美国环保局常设机构地下储油罐（USTs）办公室，每年都花费大量资金用于地下储油罐渗漏污染的调查、监测和修复。

我国自 20 世纪 50 年代开始广泛建设加油站，90 年代以来加油站建设速度加快，目前已建成加油站 10 万余座。虽然我国加油站建设时间相对较晚，渗漏情况可能不如西方一些发达国家严重，但由于我国加油站早期建设和管理的无序和粗放，很多地区发生过加油站油品渗、泄漏事故。而渗、泄漏产生的有机污染物一旦进入地下水中，大多很难通过自然降解过程去除，从而可能在地下水中长期存在并累积；同时，由于不如大气和地表水等污染表现得直观和突出，加油站油品渗泄漏污染土壤和地下水问题长期受到忽视。

国外对加油站地下储油罐渗漏污染问题，经历了发现、调查、评估、立法控制、后期处理、建立长期监控体系等阶段，调查和研究手段已十分丰富，技术水平和理论水平也较为发达。相比而言，我国对这项工作的投入十分有限，至今未达到美国 20 世纪 80 年代的水平，对加油站渗漏污染地下水的监管几乎处于空白状态。在长期的粗放管理模式下，我国加油站渗、泄漏事故不断增多，油品渗、泄漏引发的环境污染问题已经非常严峻，而有关部门迄今仍未对此进行专项调查，同时在技术手段上也缺乏相应的专业监测规范和方法。因此开展我国加油站地下储油罐渗漏的现状调查，加强地下储油罐渗漏污染的调查和监测技术方法及规范研究，制订实施相应的预防对策和措施，就显得尤为重要和迫切。

根据国家中长期科技发展规划，环保部在 2011 年启动了公益性科研专项“加油站渗漏污染地下水的监测技术及管理对策研究”。该项目以上海、北京作为重点调查对象，基于加油站传统调查分析和地质雷达探测相结合的调查手段的探索，制定了一套完整的加油站渗漏污染地下水的监测和评估方法，建立了加油站地下储油罐渗漏的现场调查标准和操作规范。结合典型加油站研究，应用场地概念模型，在开展污染模拟和健康风险评估的基础上，提出加油站渗漏污染地下水管理的建议，为加油站规划、建设、运行和报废过程中的地下水污染监测和环境管理提供科学依据。

本书为该公益项目的研究成果集成，由 7 章构成。第 1 章介绍加油站渗漏污染监测与管理概况，涵盖加油站发展历史，渗漏污染环节和特征，国内外加油站渗漏污染监测与管理实践；第 2 章以上海和北京加油站现状调查为例，并基于层次分析法和 DRASTIC 评价法进行了加油站污染潜势分析，为加油站分级管理提供技术方法和依据；第 3 章在国内外加油站渗漏污染地下水调查技术比较研究的基础上，制定了我国加油站调查的工作程序，包括快速调查、详细调查和补充调查，并制定了调查的布点方法和原则；第 4 章在国内外

目 录

1	加油站渗漏污染监测与管理概论	1
1.1	我国加油站发展历史	1
1.2	加油站渗漏污染环节与特征	2
1.3	加油站渗漏污染监测与管理实践	10
2	加油站现状调查与地下水污染潜势分析	16
2.1	加油站现状调查	16
2.2	基于层次分析法的加油站污染潜势分析	21
2.3	基于 DRASTIC 评价法的加油站污染潜势分析	29
3	加油站渗漏污染地下水的调查技术	37
3.1	国内外研究现状	37
3.2	工作程序	43
3.3	布点方法与原则	45
3.4	快速调查	47
3.5	详细调查	56
3.6	补充调查	62
3.7	质量保证和质量控制	65
3.8	安全防护	66
4	加油站渗漏污染地下水的监测技术	68
4.1	国内外研究现状	68
4.2	工作程序	72
4.3	监测项目	74
4.4	监测布点	75
4.5	样品采集	78
4.6	样品分析	90
4.7	质量控制与质量保证	95
4.8	污染防治	95
5	典型加油站污染调查评估实例	96
5.1	研究区域水文地质概况	96
5.2	快速调查	97
5.3	详细调查	103
5.4	补充调查	110

5.5	加油站渗漏污染地下水的数值模拟	113
6	基于人体健康的加油站渗漏风险评估	127
6.1	风险评估研究现状	127
6.2	风险评估方法	129
6.3	总石油烃（TPH）风险评估	133
6.4	加油站渗漏污染场地人体健康风险评估实例	136
7	加油站渗漏污染地下水的监督管理	150
7.1	管理体制设计	150
7.2	全过程管理手段	159
7.3	体制机制能力建设	183
	参考文献	196
	附录1 四乙基铅的测试方法	207
	附录2 加油站渗漏污染地下水的地质雷达现场调查技术	209

1 加油站渗漏污染监测与管理概论

20 世纪初，美国加州标准石油公司建成了世界上第一座加油站。100 年来，随着世界经济的飞速发展，如今，加油站已经成为一个非常成熟的行业。中国目前是世界上第二大石油消费国，近年来，随着我国国民经济和各类等级的公路的飞速发展以及汽车保有量的大量增加，汽车加油站数量在迅速增加的同时也给环境带来了巨大的潜在危险。加油站埋地储油罐一旦腐蚀渗漏就会污染土壤和地下水，不仅会造成土壤盐碱化、毒害化，导致土壤破坏和废毁，而且其中的有机污染物还能通过农作物，尤其是地下水系统进入食物链，最终直接危害人类健康。渗漏产生的有机污染物一旦进入地下水中，大多很难通过自然降解过程去除，而可能长期存在并累积；同时，由于土壤和地下水污染问题不如大气和地表水污染等表现直观与突出，因而长期受到忽视。

1.1 我国加油站发展历史

我国第一座加油站位于上海市黄浦区，1924 年由美国美孚石油公司建设完成。1949 年新中国成立时，全国仅有 164 座加油站，且主要集中在大城市。解放后，我国加油站的发展经历了缓慢增长期、快速增长期、重组和调整期，加油站数量变化见图 1-1。

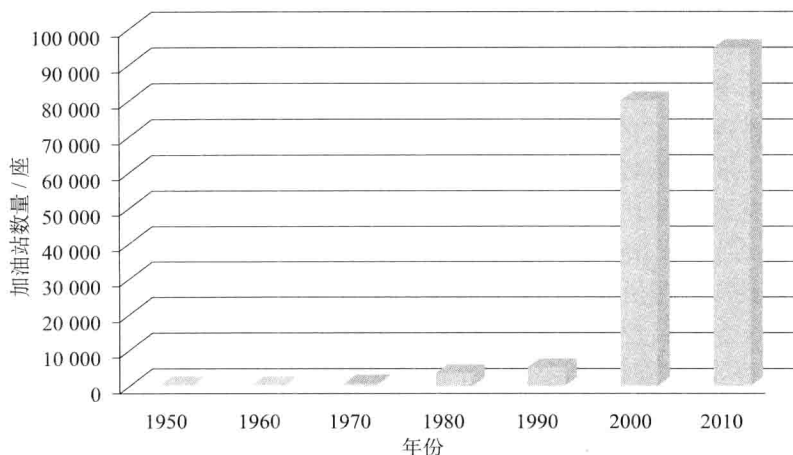


图 1-1 1950—2010 年全国加油站数量及变化情况统计^[1]

第一阶段：缓慢增长期（1949—1984 年）。20 世纪 80 年代之前，国内成品油资源严重短缺，成品油市场隶属于管制行业，作为零售环节的加油站数量很少，加油站的发展速度非常缓慢。20 世纪 50 年代全国加油站总量只有 70 座左右，60 年代末达到 200 座左右，70 年代末发展到 600 座左右。到 1984 年，我国加油站数量仅为 1 963 座^[2]。

第二阶段：快速增长期（1985—1998年）。1985年，国家出台鼓励建设加油站的财政补贴政策，当年新增加油站1 653座^[3]。1992年9月，国家解除对部分成品油计划外最高限价控制，国内成品油零售市场试验性开放。成品油价格实行“双轨制”后，国内社会各种经济成分纷纷进入成品油经营领域。在此期间，由于缺乏相应的行业管理，加油站数量进入膨胀式增长阶段，整个行业陷入失控和无序发展。1993年我国的加油站猛增至38 000座，1996年底达到42 600座，1998年全国共有加油站9万余座^[3]。短短14年内（1985—1998年），加油站数量增长了45倍。

第三阶段：重组和调整期（1998年至今）。1998年，中国石油天然气总公司（简称中石油）和中国石油化工总公司（简称中石化）所属油气田和炼化企业进行交叉重组。1998年9月，国家对成品油生产、批发、零售企业进行清理整顿。2000年两大石油公司开始大举扩张零售网络，掀起国内加油站的并购与重组浪潮。2001年，中石化的加油站数量从12 000座急剧增长到近20 000座；中石油也从8 000座增长到12 000座。2001年开始，在利益驱动下，违规建设大量社会加油站，导致加油站布局不合理、过多过滥。2002年国务院正式开始全国范围内的加油站整顿工作，历时半年，全国加油站数量减少约5 000座。到2002年年底，全国加油站数量已降至7.5万座。目前，我国成品油零售市场初步形成了以中石化、中石油两大集团为主导，其他国有石油公司、民营企业以及外国石油公司共同参与竞争的多元化格局。截至2011年年底，全国共有加油站95 000余家，其中中石油自营及特许加油站数量为21 000余座，占全国加油站总数的22.2%；中石化自营及特许加油站数量为30 000余座，占全国加油站总数的31.8%；其他国有、民营、外资加油站共计44 000余家，约占全国总数的46%^[4]。

实际上，除经营性加油站外，国内还有相当数量的非经营性加油站，包括公交系统、政府部门、大型企业、运输公司、部队等。以北京市为例，经营性加油站1 100座，非经营性加油站300座，总共1 400座，非经营性加油站占到总数的21%，占到经营性加油站的27%。全国非经营性加油站如果按占到经营性加油站的20%计算，总量达到19 000座，实际全国加油站总数超过11万座。

目前，我国加油站设置的密度约为每百公里公路5.7个，高出美、英、德、意两倍多。由于缺乏有效的管理和合理规划，大部分省市的加油站均存在布局不合理、重复建设等问题。另外，与发达国家相比，我国加油站不仅规模小，且经营效率较低。据商务部统计，2007年全国加油站平均单站年加油量为1 962 t，为美国的63%、日本的41%、韩国的32%。

纵观国外加油站发展历程，尤其是美国、英国等西方发达国家，加油站的发展过程必然有一个由少到多，然后逐步调整，达到总需求和总供给大致平衡的过程^[5]。当然，随着社会服务向着综合式、多样化的发展，企业经营向着专业化、规模化、集约化的发展，以及市场的不断开放，这个平衡也在不断变化。虽然我国成品油销售行业还有较大的上升空间，但是受成长周期的影响，油品销售毛利率下降且波动加剧，大量低效加油站被关闭将是必然趋势^[6]。

1.2 加油站渗漏污染环节与特征

加油站作为典型的储油设施，其地下储油罐、管线、加油机等渗泄漏出的汽柴油组分是造成土壤和地下水污染的主要原因。汽柴油组分主要为碳原子数小于20的石油烃及其

他抗爆添加剂等。石油烃中的苯、甲苯、二甲苯等苯系物 (BTEX) 及多环芳烃 (PAH), 可通过呼吸、皮肤接触、饮食摄入等方式进入人体或动物体内, 影响其肝、肾等器官的正常功能, 甚至引起癌变^[7]。加油站是地下水有机污染的潜在污染源, 已经成为一个世界性的问题^[8,9]。然而由于加油站渗漏的隐蔽性, 其对人体健康的危害及加油站石油渗泄漏的影响还未在国内引起足够的重视。

1.2.1 国内外加油站渗漏史

(1) 美国

1984 年美国国会通过了一项法案, 要求 EPA 保护土壤和水不受地下储油罐渗漏的影响。根据美国 EPA 地下储油罐办公室的财报, 1989—1990 年, 被证实发生渗漏的累计有近 9 万个^[10]。历年新增被确认渗漏储油罐数量如图 1-2 所示, 2000 年后渗漏储油罐的数量有了大幅降低, 年发现渗漏的储油罐数量下降到 1.3 万个以下。但到 2009 年仍有累积超过 48.8 万个地下储油罐被确认发生了渗漏^[11]。截至 2012 年 9 月的最新统计数据, 被确认发生渗漏的地下储油罐数量达到 50.75 万个^[12]。

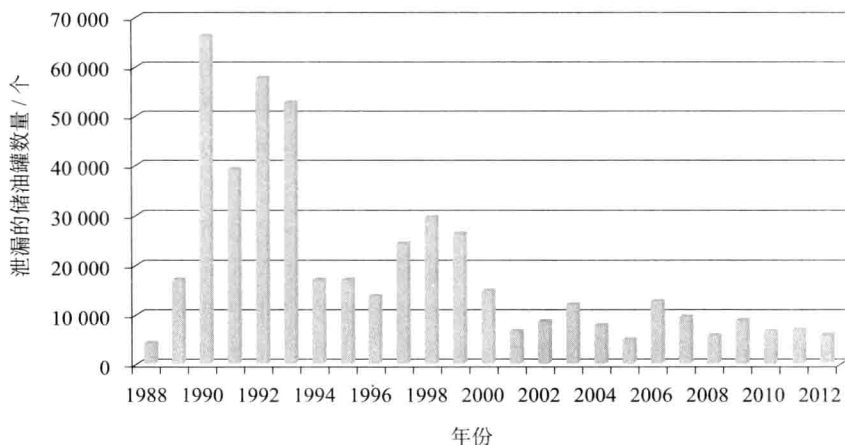


图 1-2 历年新增渗漏的储油罐数量 (1988—2012 年)^[13]

(2) 欧洲及日本

法国南特市使用 10 年以上的储油罐渗泄漏率在 20% 以上^[14]。壳牌石油公司对其设在英国的 1 100 个加油站进行调查, 发现这些加油站中的 1/3 已经对当地土壤和地下水造成了污染。类似情形在捷克、匈牙利、前苏联的一些国家都有发生^[15]。

对日本 50 座加油站的勘察结果表明: 42 座加油站的土壤和地下水都受到不同程度的污染。1982—1983 年, 日本危险物保安技术协会储油罐审查部队对 750 台大型储油罐进行开罐检查 (这些储油罐都建于 1977 年之前), 发现 81.1% 的罐底和 66.9% 的罐壁发生腐蚀; 1985 年日本国内发生重大渗泄漏事故 258 次, 其中因腐蚀造成的渗泄漏达 99 次, 占总渗泄漏事故的 38.4%。

(3) 中国台湾地区

根据台湾“能源局”的统计, 截至 2011 年 9 月已核发经营许可证的汽车加油站总数为 2 600 余家。台湾“环保署”于 2002 年起积极推动台湾加油站的土壤及地下水污染潜势调查计划, 2002 年完成调查 21 场处 1 402 座大型储油罐, 2003 年完成调查 172 场处

2 171座大型储油罐, 合计已完成 193 场处 3 573 座大型储油罐污染潜势调查工作^[16]。截至 2012 年 138 个加油站被公告列为污染场址, 其中有 16 个站污染情况较严重被列为整治场址。某高速公路沿线 14 处服务区中, 有 27 个加油站的土壤及地下水污染严重, 其中 5 个站超过土壤污染管制标准, 2 个站超过土壤及地下水污染管制标准^[17]。

(4) 中国内地

目前我国的加油站仍以单层钢罐为主, 并且不具备渗、泄漏检测能力, 特别是 2000 年以前, 加油站从设计、建造、设备的安装验收到投入使用过程中, 都没有严格的规范, 或者虽有规范但施工监督人员对施工现场监督不到位, 部分加油站在建造过程中未经过严格的试压和验收, 罐体和管线未做好防腐保护即投入了使用。此外, 目前市场上还有大量成本极低的二次翻修储油罐流通, 如果设计规范要求罐体厚度一般为 5 mm 的话, 这些翻修罐往往只有 3 mm, 腐蚀得更快。

我国加油站从 20 世纪 80 年代中期开始快速增长, 到 2011 年大部分加油站已经有 20 多年的历史, 随着时间的推移, 这些建设时间较早的加油站, 因地下储油罐、输油管等严重老化开始发生腐蚀, 渗泄漏事故不断增多。下列文献资料对国内重大加油站渗泄漏事件的相关报道, 在一定程度上反映出我国面临的污染问题已经非常严峻:

北京安家楼加油站和六里屯加油站近年来均发生过严重泄漏事故, 对附近土壤和地下水造成了严重污染。其中安家楼住总三加油站 1995 年曾泄漏柴油 78 t, 在一周之内全部渗入地下包气带和潜水层, 水厂被迫停产, 影响供水范围达 36 km^[18]。

对天津市部分加油站环境现状进行的调查显示: 地下水样本中总石油烃的检出率为 85.4%, 超标率为 39.6%; 土壤样本中多环芳烃的检出率为 78.5%, 总石油烃的检出率为 100%。这说明被调查加油站地下水及土壤环境均受到了不同程度的污染^[19]。

2002 年年底, 新疆克拉玛依石油公司对其当时拥有的 167 座储油罐进行的腐蚀渗泄漏调查发现, 89 座存在不同程度的腐蚀渗泄漏问题, 问题严重的有 34 座, 而这些存在严重渗泄漏问题的储油罐使用年限都在 15 年以上^[20]。

2006 年江苏南京龙蟠路加油站大量汽油渗泄漏; 同年常州三井加油站储油罐渗泄漏, 汽油蔓延至四周市政管道。某课题组对苏南地区 29 个加油站进行的地质雷达渗泄漏检测发现, 有 21 座存在不同程度的渗泄漏, 占被调查总数的 72.4%。15 年以上的 20 座加油站中有 12 座存在典型渗泄漏特征, 15 年以上的老旧加油站发生渗泄漏的概率约为 60%^[21]。

2008 年, 广州大道中五羊新城冠德加油站输油管道泄漏, 泄漏石油渗透到附近的人行地道; 2006 年, 广州海珠区礼岗加油站一辆装有 25t 汽油的大型油罐车疑因在接驳卸油时, 数吨汽油从出油口喷泻而出, 铺满油站及附近马路, 并漏到下水道^[22]。

1.2.2 加油站渗泄漏污染环节

加油站是具有储油设施, 使用加油机为机动车加注汽油、柴油等车用燃油并可提供其他便利性服务的场所。加油站的主要设施包括站房、加油机、加油岛、埋地储罐、配电间等。它的主要任务是贮存、保管、供应汽车用燃油(汽油和柴油)和润滑油等。

目前我国现行的加油站设计与施工规范——《汽车加油加气站设计与施工规范》(GB 50156—2012)给出了加油站埋地储油罐的定义, 即罐顶低于周围 4m 范围内的地面, 并采用直接覆土或罐池充沙方式埋设在地下的卧式油品储油罐。在美国则是将“一个或一组

储油罐连同其连接管道总体积的至少 10% 位于地表以下，既包含地上或地下罐体部分，也包含连接管道、附属设施以及存储于罐体内的油类产品”，统称为地下储油罐系统（underground storage tank system, USTs）^[23]。加油站及其储油罐系统结构见图 1-3。

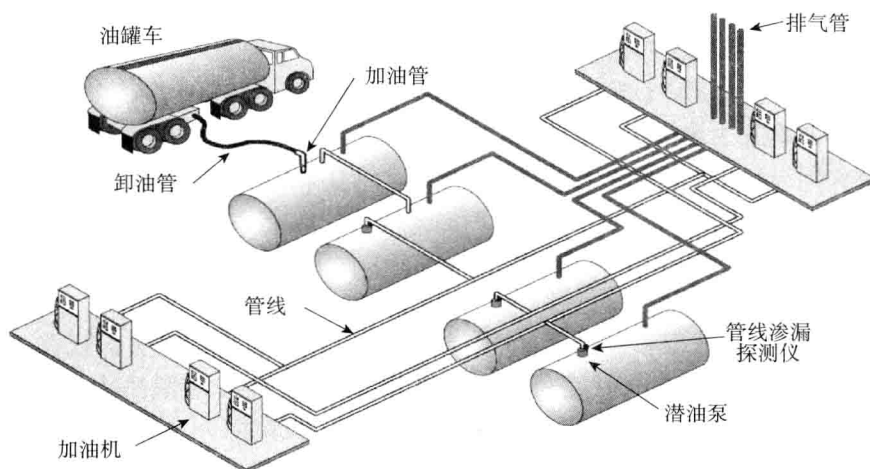


图 1-3 加油站及储油罐系统结构 (USEPA, 2007) ^[24]

(1) 加油站渗漏污染产生的可能方式

根据加油站作业形态的不同，可将发生污染的原因分为静态与动态污染。其中静态污染是指加油机下方、储油罐、窨井、卸油口、管线等任何可能发生油品渗漏的设施；动态污染则是指卸油时产生的溢流及汽柴油车加油等作业中所产生的泄漏。

• 卸油口溢流及卸油管线锈蚀

油罐车在卸油过程中或结束后，部分残留油品泄漏于地面，并经由相关传输途径污染土壤和地下水；或加油站因油量计算错误而使得卸油过量，或卸油过程中因站方与卸油人员间协调错误或疏忽造成卸油溢满。此外，卸油管线如发生锈蚀，卸油过程中也会造成油品泄漏。

• 储油罐本身或与管线连接处锈蚀

国内加油站每座大都配置 3~5 个地下储油罐，深度大都位于地下 4m 内；除有卸油管线连接卸油口外，另有输油管线连接加油机，油槽设有人孔，供站方采用油尺进行人工量油、紧急情况时抽油或日常维护用。钢质储油罐本身，或其与卸油管线、输油管线连接处均有可能发生锈蚀，或由于施工不当，加速腐蚀，引起油品渗漏。

• 输油管线锈蚀或结合处松脱

输油管线大都位于地下 1 m 内，连接油槽与加油机，由于长期承受车辆重压及震荡，一旦管线接合处发生松脱，或施工不当加速腐蚀现象，均将造成油品泄漏。

• 加油机未设盛油盘

加油机未装设盛油盘，导致维修人员在更换加油枪滤心、阀门、垫片等零件时，残留油品直接滴落到加油机下方土壤。针对美国南卡罗来纳州已歇业的地下储油罐系统所作的调查，发现将近一半的场址有加油机渗漏的情形。由于部分加油站场地并未进行加油机或泵岛区的检测，因此加油机实际渗漏的比率将更高。有一成的场区污染程度超过规范，且都是自加油机底部检测出^[25]。

此外,部分加油站设有洗车房或汽车维修,车辆洗刷或地面冲洗后产生的油水混合物可能由洗车区域地面混凝土裂缝进入地下土壤,还可能由于油水分离槽防渗处理较差而渗入油水分离槽附近的地下土壤。站方人员在进行油槽人孔或窨井清洗作业时,如将含有油渍或油花的积水直接倒入排水沟内,会造成土壤和地下水的污染。因地震等天然灾害造成储油罐晃动倾斜及管线断裂脱落,也会造成泄漏。

1986年,美国对150万个地下储油罐渗漏状况的调查显示:地下管线渗漏的平均年限为11年,地下储油罐发生渗漏的平均年限为17年,造成了MTBE、BTEX等地下水有机污染^[26]。根据美国宾夕法尼亚州环境资源部的研究,10年以上的储油罐有46%发生渗漏,15年以上的渗漏概率高达71%。储油罐本身渗漏占49%,管线渗漏占39%,两者皆渗漏者占12%^[27]。因此加油站渗漏污染产生的重点区域主要为储油罐区、管线区及加油岛区。

(2) 渗漏污染物在环境中的迁移

渗漏油品首先进入非饱和带,一方面会在重力作用下沿土壤深度方向迁移,另一方面会在毛细管力的作用下发生平面扩散运动。受土壤质地的影响,渗漏油品会在短时间内形成小范围的高浓度污染。土壤对渗漏油品有很强的吸附截留能力,刘晓艳等^[28]通过模拟发现:石油类污染物6年内的最大迁移深度为25~30 cm,而且大于90%的污染物主要分布于10 cm以上的土壤中。但当大气降水时,渗入土壤中的油品一部分在径流条件下向水中释放,随流迁移;一部分在水动力驱动下向更深土层渗透。其中,渗漏油品中所含的可挥发性化学物质能够通过“灯芯效应”向土壤表面迁移。

渗漏油品在地下水中的运动规律服从于地下水动力条件。地下水一般运移缓慢,在一定的时间内,渗漏油品迁移距离一般都不远,分布在相对较小的范围内,再加上自然净化作用的影响,有害物质的浓度通常是由高到低逐渐减少。1998年美国石油协会(API)对604个已停止使用、无继续渗漏来源的渗漏地下储油罐(LUST)进行的地下水石油碳氢化合物污染羽(Petroleum Hydrocarbon Plume)传输距离统计结果表明:75%的渗漏场址地下水石油碳氢化合物移动距离在约66 m内;86%的渗漏场址地下水石油碳氢化合物移动距离在约132 m内;污染羽最长距离(Maximum Length):约1 000 m;污染羽中数距离(Median Length):约40 m;污染羽最短距离(Minimum Length):约2.4 m。

1.2.3 加油站渗漏的主要污染物

汽油、柴油是原油经过分馏炼制得到的一系列石油产品。汽油为点火式内燃机用燃料,主要为沸点范围在40~200℃的液态原油直馏馏分,再混合以催化改性的汽油和催化裂解的汽油。汽油密度约0.73 g/mL,碳原子数为 $C_4 \sim C_{12}$,常温常压下有一定的挥发性。汽油含有高浓度的BTEX(苯、甲苯、乙苯和二甲苯)、单环芳烃和支链烷烃,低浓度的正构烷烃、烯烃、环烷烃和萘,以及极低浓度的多环芳烃(PAHs)。柴油是压缩式内燃机用燃料,相对密度约为0.83 g/mL,熔点为29.56℃,闪点为40℃。沸点范围有180~370℃(轻柴油)和350~410℃(重柴油)两类。柴油主要是由 $C_9 \sim C_{28}$ 的烃类组成,含有高浓度的正构烷烃,低浓度的支链烷烃和环烷烃,还包括单环芳烃、萘和多环芳烃(PAHs),以及极低浓度的BTEX。

加油站渗漏污染物主要为储油罐内的汽柴油等轻质燃料油,是轻质的非水相液体(Light non-aqueous phase liquid, LNAPL)。根据汽油、柴油的组分和添加剂等的相关物化

性质,筛选出对人类健康威胁最大,或具有特殊的迁移性,或在地下水中能够长期稳定存在的,具有特征性、敏感性和实用性的污染监测指标作为地下储油罐渗漏的监测因子。

(1) 石油烃

石油烃类污染物主要包括烷烃、环烷烃和芳香烃,占石油含量的50%~80%^[29]。由于用于生产汽、柴油的原油的组成随产地和炼制方法等而变化,因此汽、柴油成分复杂,不同批次组分比例不尽相同。Johansen等^[30]鉴定出汽油中共有124种组分,章虎等^[31]鉴定出我国93号汽油共有94种有机组分,崔建方等^[32]鉴定出93号汽油共有191种组分,其中准确定性定量的有139种物质。蔡智鸣等^[33]检出0号柴油中有64~75种化合物。因此要保证汽油的特性参数稳定不变是很困难的。为保证其性能,各国都制定了汽油性能规格的相关标准。标准中对汽油的物性参数值或范围都有限制。

① 石油烃的危害

石油烃对生物的毒性效应表现为两类:大量污染造成的急性中毒和长期低浓度污染造成生物的慢性中毒。低沸点烃类易挥发进入大气,人类直接吸入这些污染物可发生急性中毒症状。石油中的苯、甲苯、酚类物质,经较长时间接触,会引起恶心、心疼、眩晕等症状。当人与浓度低至44 mg/L的苯慢性接触时,免疫系统可能就会受到损坏并导致白血病的发生。石油中的苯和多环芳烃类具有致癌、致畸变、致突变的活性,对人的肺、肝、胃、肠、肾等器官都会产生危害,甚至会引起癌变或者导致死亡。此外,石油还会对环境造成严重的危害。土壤遭受石油污染后,石油会破坏土壤结构,影响土壤的通透性,降低土壤质量。油污黏着在植物根系上,会形成一层黏膜,阻碍植物根系对养分和水分的吸收,引起根系腐烂,影响农作物生长^[34]。

② 石油烃的迁移

石油进入土壤后,在土壤中迁移转化,向下淋滤,对地下水构成一定的威胁。石油污染物进入地下水系统要经过三个阶段:通过包气带的渗漏;由包气带进一步向饱水带扩散;进入饱水带污染地下水。有机污染物进入饱气带中,使土壤饱和后,在重力作用下向潜水面垂直运移。在向下运移的过程中,一部分滞留在土壤的孔隙中,对土壤也构成了污染。有机污染物通过包气带运移时,在低渗透率地层上易发生侧向扩散;而在渗透率较高的地层中原油会在重力作用下垂直向下运移至毛细带顶部。到达毛细带的原油在毛细力、重力作用下发生侧向及垂向运移,在毛细带区形成一个污染界面。在这里部分有机污染物进入饱水带对地下水构成污染,部分有机污染物滞留在毛细带附近。随着降雨的淋溶作用,滞留在包气带及毛细带的原油会进一步随雨水进入地下水中,导致地下水污染^[35]。

③ 石油烃的降解

石油烃类污染物进入浅层地下水后,与浅层地下水中的电子受体发生一系列的氧化还原反应。在浅层地下水中,石油烃类污染物的生物降解作用是影响石油烃类污染物迁移转化的重要因素。生物降解作用与氧化还原作用相互影响、相互制约。研究表明:石油烃类污染物能被生物降解转化为甲烷和二氧化碳等物质。生物降解石油烃类污染物实质是污染物在生物细胞内发生了一系列氧化还原反应。环境中存在多种能降解石油污染物的细菌和真菌,其中包括铁还原菌、锰还原菌、硫酸盐还原菌、产甲烷菌等。

(2) 单环芳烃(BTEX)

BTEX是苯(Benzene)、甲苯(Toluene)、乙苯(Ethylbenzene)和二甲苯(Xylene)

的缩写,其中前三种属于美国 EPA 129 种必须整治的优先污染物。BTEX 化合物在原油和石油产品的生产、储运和运输过程中容易释放到环境中,造成环境的污染以及生态系统和人体健康的危害。

①BTEX 的危害

BTEX 中苯是已知的致癌物质,人类急性暴露于 BTEX 中会刺激中枢神经系统,出现抽搐、麻木和恶心等症状。苯是世界卫生组织公布的具有“三致”危害的物质,其致癌作用在于引发白细胞减少、再生障碍性贫血和白血病^[36],长期接触苯可损害人的神经系统和造血系统^[37],即使接触低质量浓度苯(1mg/L),也会对人体血液和骨髓产生毒性作用^[38]。甲苯和乙苯具有致突变和致畸作用,对泌尿系统及骨骼发育也有损害。二甲苯具有致畸作用,进入人体后可到达中枢和周围神经系统^[39],被证明在神经毒害效应方面更强于苯和甲苯,主要起神经麻醉作用。1991 年,中国环境监测总站将 BTEX 列入中国水中优先控制污染物“黑名单”,并将苯、甲苯、乙苯列入 48 种推荐近期实施的名单。

②BTEX 的迁移

当 BTEX 在地下水位以上发生渗泄漏以后,首先由于重力作用进入包气带的水—土—气三相系统,在此系统中,同样遵循渗透、吸附、降解等规律。当 BTEX 到达地下水饱水带后浮在水体表面,并随着地下水的流动而继续迁移,部分可溶性物质在水体中溶解和扩散。BTEX 迁移性强,可随地下水迁移到污染场地外,又由于扩散溶解等作用,且 BTEX 比重小于水,所以浮在水体表面的 BTEX 有可能因为水力坡度的影响,而逆水流方向迁移,从而造成更大范围的污染。另外,水位波动对 BTEX 在含水层及地下水中的分布、迁移也会产生重要影响;水位上升或下降,都会扩大 BTEX 的分布范围。

③BTEX 的降解

好氧条件下,可利用硝酸盐(NO_3^-)、Fe(III)(如 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等)、硫酸盐(SO_4^{2-})和二氧化碳(CO_2)等作为电子受体使苯降解。因地下水污染区多处于微氧或厌氧环境中,因此对反硝化条件下苯及甲苯等 BTEX 物质的降解研究更有实际意义。如反硝化条件下有机污染物的微生物降解是反硝化细菌在厌氧条件下利用有机污染物作为自身生长繁殖的碳源与能源,以硝酸盐(NO_3^-)作为电子受体,将有机污染物降解为无害产物如 CO_2 和 H_2O 等的过程^[40]。苯是 BTEX 化合物中最难生物降解的,其厌氧降解在一些试验中几乎很难观测到^[41],而甲苯则是 BTEX 化合物中最容易生物降解的。

(3) 多环芳烃类(PAHs)

PAHs 主要存在于油品较差的调和汽油和人为添加的汽油阻凝剂等,属于半挥发性有机物(SVOC, Semi-volatile organic compounds),是强致癌物质。

①PAHs 的危害

多环芳烃大多具有致癌性,是人类致癌的重要原因之一,已受到环境科学工作者的广泛关注,被许多国家列入优先控制污染物名单^[42]。多环芳烃并不是直接致癌物,它在体内经过酶的作用后生成致癌物。经致癌物与 DNA 或 RNA 等结合后产生不可修复的损害而导致癌症。水系中多环芳烃的最大危害是含有 PAHs 转化产物的水生生物进入食物链对人类造成危害。土壤中多环芳烃可直接导致农作物减产,并且农作物可能吸收富集 PAHs,使 PAHs 进入食物链造成危害。尽管因扩散、稀释及其他原因,大气中 PAHs 的浓度不是很高,但可通过呼吸损害动物的肺,所以大气中的多环芳烃是非常有害的。当 PAHs 与