

水体油污染治理

陈国华 编著 ●



化学工业出版社
环境科学与工程出版中心

水体油污染治理

陈国华 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

水体油污染治理/陈国华编. —北京: 化学工业出版社, 2002.5
ISBN 7-5025-3716-3

I. 水… II. 陈… III. ①含油废水-废水处理②水体-油污染-污染防治③海洋污染: 油污染-污染防治
IV. ①X703②X55③X52

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 022099 号

水体油污染治理

陈国华 编著

责任编辑: 叶 露 陈思轶

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 14¼ 字数 365 千字

2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3716-3/X·153

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

油类是人类重要的生活必需品，也是最重要的能源和工业原料，特别是石油有工业血液之称。随着经济和社会的迅速发展，油类及其制品广泛地应用于国民经济的各个领域和人类的日常生活中，而且其用量与日俱增。在石油产量激增的同时，油类在开采、贮存、运输、加工和应用过程中的泄漏和排放对环境的污染也日趋严重。据统计，世界上每年至少有 500~1 000 万 t 油类通过各种途径进入水体，流入海洋。油类污染物已成为水体的主要污染物之一。油类污染物对环境生态和人体健康的危害已引起人们极大的关注。海洋溢油污染危害更引起国际社会的普遍重视。联合国和我国都已将海洋溢油污染治理列入“21 世纪重大议程”。含油污水处理方法和技术也是当今环境工作者研究的热点问题。最近 10 年中我们一直承担着国家自然科学基金、国家科委“八五”重点攻关和国家科技部“九五”重点攻关课题，长期进行着新型溢油处理剂和含油废水处理的基础和应用技术研究。深感水体油污染治理是一项系统工程，与化学、生物、物理、机械和海洋等多种学科紧密相关，开展水体（海洋）油污染治理的研究，对于环境科学、海洋化学、海洋生物及海洋科学技术的发展也有极大的促进作用。由于至今还未见较系统地介绍水体油污染治理的专著，希望本书起到抛砖引玉的作用。同时要特别感谢化学工业出版社有关人员的鼓励和支持，使本书得以出版。

全书共包括 4 章和 11 个附录。主要内容包括水体油污染的基本概念、一般规律，主要治理原理、方法和技术，各种典型的含油废水治理实例，各种海洋溢油治理方法及其原理和实际应用的新技术以及国际、国内有关油污染防治法规和条约等。

国家海洋局劳辉总工，烟台海事局和交通部北方港口溢油应急中心的王淑美副主任、赵如箱工程师，青岛海洋大学胡增祥教授等为本书提供相关资料，青岛海洋大学王立红高工，作者的学生张启凤、王洪申等人协助打印编排书稿。作者在此一并表示感谢。

由于自身的学术水平和工作经验有限，编著时间又紧迫，书中难免有不妥乃至错误之处，敬请专家和读者批评指正。

陈国华

2002 年 1 月 24 日

目 录

第一章 水体油污染概论	1
第一节 基本概念.....	2
第二节 水体油污染及其来源.....	5
第三节 石油的组成.....	9
第四节 水体中石油的分布与变化规律	11
第五节 水体中石油污染的危害	24
第六节 油污染防治对策	27
第二章 水体油污染治理方法和技术	28
第一节 水体油污染治理方法分类	28
第二节 油类在水体中的存在状态与处理方法的关系	29
第三节 化学法破乳	29
第四节 化学氧化法除油和除 COD	31
第五节 机械物理法除油	43
第六节 物理化学法除油	46
第七节 生物化学法除油	53
第三章 各种含油废水治理实例	55
第一节 炼油厂含油废水治理	55
第二节 浮选法（气浮法）处理陆地油田采油废水	61
第三节 海洋石油开发废水治理	63
第四节 拆船厂含油废水处理	66
第五节 重力隔油沉淀法处理油港原油压舱含油废水	67
第六节 隔油-气浮-接触氧化法处理油脂厂含油废水	68
第七节 隔油-浮选-生物转盘法治理内燃机机务段含油污水	69
第八节 隔油-微絮凝法治理机电和机械加工行业乳化油	70
第九节 吸附法处理含油废水	71
第十节 超滤法处理含油废水	73
第十一节 磁分离净化含油污水技术	77
第十二节 化学氧化法、絮凝法、吸附法处理乳化废水	79
第十三节 用铁屑处理石油化工废水	86
第十四节 电气浮去除水中油类及表面活性剂	87
第四章 水体（海洋）油污染及其治理	89
第一节 溢油防除技术系统和治理方法	89
第二节 溢油应急反应流程与设备示例	91
第三节 溢油物理机械回收法	94
第四节 溢油化学处理法.....	100

参考文献..... 137

附录 1 海面溢油鉴别系统规范 143

附录 2 海洋石油勘探开发常用消油剂性能指标及检验方法 166

附录 3 中华人民共和国海洋环境保护法 172

附录 4 1969 年国际干预公海油污事故公约..... 183

附录 5 1973 年干预公海非油类物质污染议定书..... 189

附录 6 1990 年国际油污防备、反应和合作公约..... 193

附录 7 地面水环境质量标准 206

附录 8 海水水质标准 209

附录 9 中华人民共和国水污染防治法实施细则 212

附录 10 中华人民共和国海洋石油勘探开发环境保护管理条例 218

附录 11 中华人民共和国防止船舶污染海域管理条例 222

第一章 水体油污染概论

第一节 基本概念

一、水的循环

水的循环分水的自然循环和水的社会循环。

(1) 水的自然循环 是指在太阳能作用下，海洋、湖泊、河流、土壤、植物茎叶表面水等蒸发形成水汽，上升到空气中凝结成云，然后又以雨、雪、雹等形式降落到地面。一部分通过径流流向海洋；另一部分渗入地下，成为地下水，它也由高处向低处渗流，最终也流向海洋。如此反复，川流不息，循环往复构成自然循环。

(2) 水的社会循环 是指人类生产和生活中从天然水体中取用大量水，使用过后成为生产和生活废水，排放出来，最终流入天然水体，这样也形成一种循环体系，构成社会循环。

二、水体污染与废水污染

水体一般指河流、湖泊、沼泽、水库、地下水、冰川和海洋中的水等的总称，环境科学领域中的水体，不仅包括水，还包括水中的悬浮物、底泥及水中生物等。

水体污染是指污染物混入水体中，导致水体物理特征、化学特征和生物特征发生不良变化，破坏了水体固有的生态平衡和正常功能的现象。气体、液体、固体污染物和废水进入水体都可以使水体污染。

废水是指经人类生产和生活使用而排放的水体。废水中已混杂有污染物。废水对自然水体、大气、土壤、生物等的污染称为废水污染。

三、油类及水体油污染

油类系指任何类型的油（矿物油和动植物油等）及其炼制品（汽油、柴油、机油、煤油等）、油泥和油渣等。所谓水体油污染是指油类通过不同的途径进入水体环境而造成的污染。

四、废水分类

1. 根据废水来源不同分类

废水可分生活污水和工业废水两大类。工业废水又分生产废水和生产污水。所谓生产废水是指较清洁，不经处理即可排放或回用的工业废水（如冷却水）。而那些直接与污染物接触，污染严重，经处理方可排放的工业废水称为生产污水。

城镇排出的废水叫城市废水，其中包括生活污水和工业废水。

农用废水也称农业废水，包括农村污水和灌溉水。

2. 根据水体污染物性质分类

分为无机废水、有机废水。前者主要含无机物；后者主要含有机物，它易于生物降解。

3. 根据工业部门或生产工艺分类

分为石油废水、化工废水、冶金废水、电镀废水、印染废水、造纸废水、焦化厂废水、电厂废水等。

4. 根据有毒物质分类

分为含酚废水、含汞废水、含铬废水等。

五、废水中污染物的分类

按性质分类如下。

1. 化学性污染物

(1) 有机物 包括有毒物（芳烃、杂环化合物、DDT、有机氯化物、农药等）及无毒物（碳水化合物、碳氢化合物）。

(2) 无机物 包括有毒物（重金属、砷、氰化物、氟化物、酸、碱等）及无毒物（一般为无机盐）。

(3) 营养物 含 N、P、Si 的化合物。

2. 物理性污染物

包括悬浮物、热污染和放射性污染物。

3. 生物性污染物

包括致病微生物、病毒、蛔虫、钩虫等。

按污染物种类等分类如下。

固体污染物、需氧污染物、营养性污染物、酸碱性污染物、无机盐污染物、有毒污染物、油类污染物、生物污染物、感官性污染物（有颜色、泡沫、浑浊、恶臭等）和热污染等。

六、水质和水污染指标

水质是指水和其中所含的杂质共同表现出来的物理学、化学和生物学的综合特性。水质指标则表示水中杂质的种类、成分和数量。水质指标是判断水质的具体衡量标准，间接表示出水体受污染的程度。

水质指标按学科划分如下。

1. 物理指标

包括感官性质（温度、湿度、气味、浑浊度、透明度）、总固体含量、悬浮固体含量和电导率等指标。

2. 化学指标

包括有毒化学性指标、氧平衡指标和一般性化学指标。

3. 生物学指标

包括细菌总数、总大肠菌群数、各种病原细菌和病毒等指标。

主要水质指标简述如下。

1. 悬浮物

悬浮于水中的固体物，一般通过 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤截留物，以 mg/L 表示。

2. pH 值

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

式中， a_{H^+} 为水体中氢离子的活度；pH 值表示溶液接受或迁移质子的相对趋势，或溶液的酸碱度。

3. (总) 硬度

(1) 碳酸盐硬度（暂时硬度） 水中钙、镁碳酸盐和重碳酸盐含量。

(2) 非碳酸盐硬度（永久硬度） 水中钙、镁硫酸盐和氯化物含量。

前者经煮沸可除去，后者不受加热影响。

两者总和称为总硬度。

4. 有毒物质

是指达到一定浓度后，对人体健康、水生生物的生长造成危害的物质。包括氰化物、砷化物、汞、镉、铬、铅（又称6大毒物）。

5. 生化需氧量（BOD）

表示在有氧存在条件下、一定时间内好氧微生物氧化分解单位水体中有机物所消耗的游离氧的质量，常用单位为 mg/L。用它评价水体中有机物污染对含氧量影响的程度或表示水体有机物污染程度，是评价水质的常用指标。这是一种间接表示水中部分易为生物降解的有机物含量的指标。氧化（代谢）分两步。第一步，有机物氧化转化，转化为 CO_2 、 NH_3 和 H_2O ，也叫碳化阶段（占全过程 99%）。第二步，氨硝化转化，在亚硝化菌和硝化菌作用下， NH_3 转化为亚硝酸盐和硝酸盐，也叫硝化阶段（占全过程 1%）。规定以 20℃ 作为测定的标准温度，一般 20 天完成第一步转化，但时间太长，习惯用 5 天标准时间。BOD₅ 一般为 BOD₂₀ 的 70% 左右。

6. 化学需氧量（COD）

在一定条件下，用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量，常用单位为 mg/L，是衡量水质有机物相对污染程度的最重要指标之一。

其测定方法分铬法和锰法。分别用重铬酸钾和高锰酸钾为氧化剂，在一定条件下氧化水体中有机物所需的相当氧的质量，常用单位为 mg/L。含氯离子高时（如海水中），采用锰法。高锰酸钾氧化性较弱，测出有机物偏低。重铬酸钾氧化性较强，对低碳直链化合物氧化率为 80%~90%，除氧化有机物以外，还能氧化一部分无机还原物，因此含有一定误差，同时不能用于海水。

COD 测定方法很多，有重铬酸钾回流法、库仑法、比色法、密闭式加热消解法，开管加热消解法和微波法等。我国以重铬酸钾回流法为标准方法，该法氧化较完全，对大多数有机物氧化率达到 90% 以上，方法重现性好，适用范围广。

重铬酸钾法以 COD_{Cr} 表示，高锰酸钾法以 OC 表示。

一般来说，对同一水样： $\text{COD}_{\text{Cr}} > \text{BOD}_{20} > \text{BOD}_5 > \text{OC}$

BOD₅ 与 COD_{Cr} 值之差大致表示不能为微生物降解的有机物量。

7. 总需氧量（TOD）

有机物主要由 C、H、N、S 等元素组成，当水中有机物完全被氧化时，它们分别被氧化成 CO_2 、 H_2O 、NO 和 SO_2 等，此时的需氧量称为总需氧量。测定原理是，水中有机物在 900℃ 高温下燃烧，消耗了载气中一部分氧，用氧电极测出余氧量后、计算出需氧量，常用单位为 mg/L。

8. 总有机碳（TOC）

它表示水体中所有有机污染物的总含碳量，测定结果以 C 含量表示，单位 mg/L，也是评价水体中有机物质污染程度的一个综合指标。其测定原理：水中有机碳在高温（900~950℃）燃烧过程中生成 CO_2 ，经红外线气体分析仪测出产生的 CO_2 量后，再算出其中的碳（C）含量。高温下少量无机碳也会转化成 CO_2 ，测定时需预先除去。

9. 氧化还原电势 E_h （也称 ORP）和电子活度 pe

表示水体氧化还原程度，以饱和甘汞电极为参比电极，C、Pt、Au 等为指示电极，测出电池电动势，计算出指示电极电势即为氧化还原电势。充氧水氧化还原电势以溶解氧在水体中氧化还原的平衡过程控制，缺氧水可能以 H_2S 氧化还原体系所控制。

$$E_h = E_h^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{还原}}}{a_{\text{氧化}}}$$

式中, E_h^0 为标准氧化还原电势, 它和电池反应的自由能变化 ΔG^0 , 或者还原反应的平衡常数 k 有下列关系:

$$E_h^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln k$$

E_h 为正, 表示氧化性环境, 负值表示还原性环境, 即有机物多。

pe 或 pe 为平衡状态下 (假想) 的电子活度, 它衡量溶液接受或迁移电子的相对趋势, 也用于表示水体的氧化还原强度。

$$pe = -\lg(e)$$

它与 E_h 的关系如下:

$$pe = \frac{E_h}{\frac{2.303RT}{F}}$$

$$pe^0 = \frac{E_h^0}{\frac{2.303RT}{F}} = \frac{1}{n} \lg K$$

式中, R 为气体常数; T 为热力学温度; F 为法拉第常数。

对充氧水, $E_h = 0.728$, $pe = 12.30$ 。

10. 大肠菌群数

若水体检出大肠菌群, 表明水体已被粪便所污染, 以个/L 表示。还有其他指标, 根据不同水质和需要测定, 如 N、P 表示富营养化程度, 重金属、酚等表示有毒物含量。

七、废水水质控制标准

废水水质控制的基本目的有 3 条, 分别为满足废水再回用水质要求、满足废水中价值物质的回收工艺对水质的要求和满足废水排放对水质的要求。

水质国家标准为: 国家及地方分别制订了较系统的污水排放标准, 如《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)、《地面水环境质量标准》(GB 3838—88)、《海水水质标准》(GB 3097—1997) 等 (参见附录 7 和附录 8)。

八、海洋污染和海洋环境污染损害

海洋污染系指人类直接或间接地把一些物质或能量引入海洋环境 (包括河口), 以至于产生损害生物资源, 危及人类健康, 妨碍包括渔业活动在内的各种海洋活动, 破坏海水的使用素质和舒适程度的有害影响 (政府间海洋学委员会 (IOC) 定义)。

海洋环境污染损害系指直接或者间接地把物质或者能量引入海洋环境, 产生损害海洋生物资源, 危害人体健康, 妨害渔业和海上其他合法活动, 损害海水使用素质和减损环境质量等有害影响。

九、油污事故

油污事故系指同一起源的一起或一系列造成或可能造成油的排放, 对海洋环境或对一个或多个国家的海岸线或有关利益构成或可能构成威胁, 需要采取紧急行动或其他迅速反应措施的事故。

十、陆源污染物和陆源污染源

陆源污染物系指由陆地污染源排放的污染物; 陆源污染源 (简称陆源) 系指从陆地向海

域排放污染物,造成或者可能造成海洋环境污染的场所、设施等。

十一、海洋倾倒

海洋倾倒系指通过载运工具,向海洋处置废弃物和其他有害物质的行为,包括弃置船舶、航空器、平台及其辅助设施和其他浮动工具的行为。

十二、海上焚烧

海上焚烧系指以热摧毁为目的,在海上焚烧设施上故意焚烧废弃物或者其他物质的行为。

第二节 水体油污染及其来源

全球最大的水体是海洋。海洋总面积为 3.6 亿 km^2 , 占全球总面积的 71%。全球水总储量为 $13.86 \times 10^9 \text{ 亿 m}^3$, 其中海水占 97%, 淡水湖占 0.009%, 咸水湖和内海占 0.008%, 江河占 0.0001%, 地下水占 0.62%, 冰河和极地冰帽占 2.5%。海洋是人类巨大的资源宝库, 除了含有约 $13.4 \times 10^9 \text{ 亿 m}^3$ 的淡水资源外, 还含有大量的矿物和生物资源。如含有 4 亿亿 t 食盐, 0.21 亿亿 t 镁盐, 0.12 亿亿 t 钾盐, 200 万亿 t 重水, 100 万亿 t 溴, 0.25 万亿 t 锂, 0.03 万亿 t 碘, 45 亿 t 铀^[1]。海底石油储量有 1 350 亿 t 以上, 目前海洋石油年产量已逾 10 亿 t, 占世界总产量的 30% 以上, 天然气年产量达 4 800 多亿 m^3 , 占世界总产量的 21%。1998 年海洋产业产值已超过 10 000 亿美元^[2]。开发利用海洋资源是解决人类当前面临的“人口、资源、环境”三大问题的主要途径。然而随着全球人口剧增, 工业、农业、交通运输业的迅速发展, 向海洋排放的污染物剧增, 海洋污染问题越来越受到国际社会的关注。海洋与海洋生物能够真实地反映出生物圈和地球上各种生物的健康程度, 人们普遍意识到保护人类环境, 特别是海洋环境的必要性。

海洋污染除了海洋原因以外, 主要是人类活动造成的。陆源污染物不仅通过河流输入海洋, 也通过大气进入海洋。人类社会与经济的快速发展已对人类赖以生存的环境产生了严重的影响和后果。海洋污染已构成对海洋生物的威胁, 近海河口地区富营养化, 赤潮频繁发生, 溢油事故不断, 海洋中生物病害增加, 珊瑚礁大量死亡。海洋生态恶化制约着海洋经济的发展和海洋资源持续利用。海洋污染的研究是从 20 世纪 50 年代研究向海洋倾倒放射性废物开始的。海洋污染主要包括油污染、有机物污染、富营养化、放射性污染和重金属污染等^[3~8]。

1967 年 3 月 18 日, 发生在英国附近公海上的“托里·坎扬”(TORREY CANYON)号油轮污染事故是一次历史性的重大事件。共泄漏出 10 万 t 原油, 其规模之大及对渔业、旅游业、海中生物和环境等造成的严重污染损害使世界震惊。人们意识到保护人类环境, 特别是海洋环境的必要, 制订有关国际防止污染事件公约的紧迫性和必要性^[4]。

国际海事组织(IMCO)是联合国系统主管船舶海上安全和海洋污染的专门机构, 有责任组织制订防止船舶污染海洋的国际公约。该组织于 1969 年 11 月 10~29 日在布鲁塞尔召开了国际海上污染损害法律会议, 会议通过了在国际公法和私法领域里具有开创性的 2 个公约:《1969 年国际干预公海油污事故公约》(简称《69 年干预公约》)和《1969 年国际油污损害民事责任公约》(简称《69 年责任公约》)。同时, 会议还通过了 3 项重要决议: 第一项是《关于非油类污染国际合作的决议》; 第二项是《关于设立国际油污损害赔偿基金的决议》; 第三项是《关于基金工作组报告的决议》。国际海事组织根据上述第一项决议, 于 1973 年 11 月 2 日在伦敦的会议上通过了《干预公海非油类物质污染议定书》(简称《73 年干预议定

书》；根据另两项决议，于1971年12月18日在布鲁塞尔会议上通过了《1971年设立国际油污损害赔偿基金公约》（简称《71年基金公约》）。它和《69年责任公约》确立了对油污受害人进行赔偿和补充赔偿的制度。《69年干预公约》和《73年干预议定书》则对沿海国在公海上干预油类和非油类污染事故的权利及其义务作出了规定（参见附录4，附录5）。

《69年干预公约》已于1975年5月6日生效，现有缔约国50个并已扩大到适用于香港等若干地区。《73年干预议定书》也已于1983年3月30日生效，现有缔约国21个及扩大到适用于若干地区。其他的两个油污损害赔偿公约也已先后生效。

1990年11月19~30日，国际海事组织于伦敦召开了国际油污防备和反应国际合作会议。出席会议的有93个国家、17个国际组织和联系会员香港的代表或观察员。中国也出席了会议。会议最后通过了《1990年国际油污防备、反应和合作公约》，《国际油污防备和反应国家合作会议最后文件》和10个决议（参见附录6）。

另外还有一些地区性防止陆源污染物对海洋污染的协议。如1974年欧洲共同体国家制订了《巴黎公约》，要求共同体成员国保护大西洋和北海的沿海水域，不要通过河流、各种管道和领土内的排水系统及其他渠道向海里排放有害物质。地中海相邻国家在1976年签订了防止地中海污染的《巴塞罗那公约》，这个公约原则上防止一切海洋污染，但主要是限制向海洋中倾倒有害物质及在发生海上溢油和载有危险货物的货船遇难时进行合作营救^[4]。

到目前为止，至少有近40个国际性和区域性防止海洋污染的公约或条约。其中2个是关于船上垃圾倾倒问题，10个是关于石油污染问题，12个是关于海洋放射性污染问题。到目前为止还没有关于近海资源开发产生的后果的国际性公约。同时还没有关于限制陆地污染物对海洋污染的公约，以及限制有害物质从大气进入世界海洋的公约。这种公约很难实行，因为它直接关系到一些国家重大的经济利益。

石油是海洋的主要污染物。随着石油工业和海上油运的发展，海上溢油事故不断发生，海洋石油污染已引起各国的关注。溢油造成的危害众所周知。1990年，第45届联合国大会号召各国将利用和保护海洋列入国家发展战略；1992年，世界环境与发展大会公布的《21世纪议程》把海洋放在实现人类可持续发展的突出位置；1993年，第48届联合国大会要求各国加强海洋综合管理；1994年11月16日，《联合国海洋公约》正式生效，标志着国际海洋秩序开始建立。

我国对海洋环境保护极为重视。1995年国家出台的《中国海洋21世纪议程》，把海洋溢油应急治理列入其中。中国政府已编制完成了国家“海上污染损害应急措施方案”。交通部已拨巨款在烟台港筹建我国北方港口“船上溢油应急处理中心”。青岛港早在1995年就自筹资金建设港口溢油应急示范工程。1999年12月25日由九届人大常委会第十三次会议修订通过，江泽民主席正式宣布修订后的《中华人民共和国海洋环境保护法》自2000年4月1日起施行（参见附录3）。该法在总则中指明，为了保护和改善海洋环境，保护海洋资源，防治污染损害，维护生态平衡，保障人体健康、促进经济和社会的可持续发展，制订本法。本法适用于中华人民共和国内水、领海、毗连区、专属经济区、大陆架以及中华人民共和国管辖的其他海域。国家建立并实施重点海域排污总量控制制度，确定主要污染物排海总量控制指标，并对主要污染源分配排放控制数量。国家海洋行政主管部门负责海洋环境的监督管理，组织海洋环境的调查、监测、监视、评价和科学研究，负责全国防治海洋工程建设项目和海洋倾倒废弃物对海洋污染损害的环境保护工作。该法详细规定了海洋生态保护原则和条例。如开发利用海洋资源，不得造成海洋生态环境破坏，向海域排放陆源污染物，必须

严格执行国家或者地方规定的标准和有关规定，禁止向海域排放油类、酸液、碱液、剧毒废液和高、中水平放射性废水；严格控制向海域排放含有不易降解的有机物和重金属的废水；含有机物和营养物质的工业废水、生活污水，应当严格控制向海湾、半封闭海及其他自净能力较差的海域排放。提出国家采取必要的措施，防止，减少和控制来自大气层或者通过大气层造成的海洋环境污染损害。该法还就防治海岸工程建设项目，海洋工程建设项目及船舶及有关作业活动对海洋环境的污染损害作出了详细的规定。同时还对违反海洋环境保护法的行为规定了详细的法律责任。海洋环境保护法已成为保障我国实施经济和社会可持续发展战略的重要法律，强化了海洋环境管理，适应了国际海洋事务的发展，对保护和改善海洋环境，保护和利用海洋资源，维护生态平衡，防治污染及损害，将起到积极的作用（参见附录3）。

一、水体油污染来源

水体油污染主要来自工业、农业、运输业及生活污水排放和油泄漏，逸入大气中的石油烃的沉降及海底自然溢油等。

工业含油污水和废水种类很多，主要包括炼油厂污水，石油勘探开发采油废水，油漆厂废水，冶金、钢铁厂、冷轧厂废水，石化厂废水，拆船厂废水，内燃机车机务段废水，油港原油压舱水，机电和机械加工厂废水等。工业含油废水量最大，成分也很复杂。例如炼油厂含油废水，国外炼油厂每加工 1t 油产生 0.5~1t 废水，而我国炼油厂由于炼制重质油多，炼制工艺复杂，每加工 1t 原油产生 0.7~3.5t 含油废水。据最新统计，我国炼油生产能力已达每年 2.4 亿 t。虽然开工率不足 70%，实际加工量也在每年 1.6 亿 t 左右，按此计算产出含油废水每年就达 1.12~5.6 亿 t。石油石化废水不仅含油量高，成分也复杂。如燕京石油化工总公司所属工厂排出废水用色谱-质谱联检出的有机物多达 230 多种，除油外，还有酚、腈、胺、有机氯化物、有机磷化物、有机酸、醛、酮、有机硫化物等，COD 高达几万 mg/L，甚至几十万 mg/L。所含油中乳化油成分大，处理废水时不仅要除油，而且要去 COD，难度很大^[118]。

农业含油废水主要来自植物油加工厂，农药厂产品及农用车、机器废水。生活含油废水主要来自食堂、饭店等废水。这部分废水一般较分散，一般在生活污水处理厂处理或直接由农田水渠排入江河中了。

海洋水体油污染是目前一种世界性的严重的海洋污染。主要集中在河口、港湾近海水域、海上运油航线和海上油田周围。进入海洋水体的油类主要来自：经河流或直接向海洋注入各种含油废水；海洋石油勘探开发中的泄漏和采油废水排放；船舶压舱水、机舱水和洗舱水。其中油船压舱水占载重量的 20%~40%，含油量约为 0.3%~0.4%，洗舱水约占载重量 10%~20%，含油量约为 3%。万吨级船舶的机舱水约为 10t/d，含油量约为 0.2%~5%。小型机动渔船和内河机动船的机舱水约为 1~2t/d，含油量为 0.1%~0.2%；船舶航行中因事故造成海上溢油，特别是油轮溢油事故可造成特别严重的污染；逸入大气中的石油烃的沉降及海底油矿自然溢油等。目前经由各种途径进入海洋的石油烃每年约 600~1 000 万 t，排入中国沿海的石油烃每年约 10 万 t。据统计日本沿岸海域油污染事故占海洋污染事件总数的 83%；美国沿岸海域每年发生的 1 万起污染事故中，约有 3/4 是石油污染，可见油类是当今海洋水体中最重要的污染物。

二、海洋油污染来源

海洋水体油污染来源于天然和人为两方面原因。天然原因之一为海底油藏中的石油通过地层断裂或裂隙渗出，渗出程度与地壳构造活动带有关。已发现在加利福尼亚、阿拉斯加岸

外、阿拉伯湾、红海、南美东北沿岸和南中国海等地都有地下原油渗出。由于天然渗漏直接输入海洋环境的石油烃估计每年为 $(0.025\sim 2.5)\times 10^6\text{t}$ ，其中美国的圣巴巴拉海峡和圣莫尼卡湾天然渗漏的原油每年为 $(7\sim 500)\times 10^2\text{t}$ 。天然原因之二为河流从陆地含油沉积岩侵蚀下来的油再搬运输入海洋。据估算陆地沉积岩中“可萃取”的有机物的0.5%为石油烃，全世界河流携带的颗粒有机物中“可萃取”有机物量每年为 $10.6\times 10^6\text{t}$ 。因此被河流从陆地沉积岩侵蚀搬运入世界海洋的石油烃每年约为 $5.3\times 10^4\text{t}$ 。另外陆地和海洋生物合成的烃类（生源烃）也是海洋环境中石油烃的天然来源之一。海洋水体油污染人为来源很多，如海上石油生产，海洋运输，大气输送，城市污染水排放，都市地表径流携带排放，河流携带排放以及大洋倾倒等^[5,6]。

1. 海上采油平台排污

近代随着海上石油开发，海上采油平台常发生溢油。据估计全世界海上采油平台大规模溢油每年约 $(3\sim 5)\times 10^4\text{t}$ ，小规模溢油每年为2 700~3 800t。还有采油平台操作排油污，一般每生产一桶原油伴随有0.8桶水采出。按美国规定，采水排放其油浓度不得超过72mg/L，月平均应低于48mg/L，由此估算全世界采油平台操作排入海洋的石油每年至少达到 $9.5\times 10^3\text{t}$ 。

2. 海上运输排污

随着世界经济的发展，海上运输石油量大幅度增长，在20世纪80年代的10年间，海上运输石油量增加1.16倍，商船数增加1.34倍，船舶总吨位增加1.7倍，油船数增加1.13倍，油船总吨位增长2倍。海上运输石油中有作业排污、码头作业排污、修船作业排污、压舱水排污及油轮和非油轮碰撞、触礁等事故溢油，估计输入海洋环境中的石油每年为 $(1.0\sim 2.6)\times 10^6\text{t}$ 。据国际海事组织统计，1967~1975年全世界共发生重大溢油事故（一次溢油超过100t）230起；1976~1985年则为293起；1978~1988年全世界共发生溢油量超过 $3\times 10^4\text{t}$ 的重大溢油事故24起，其中超过 $1.0\times 10^5\text{t}$ 的9起。另据国际油船主污染联合会和法国石油研究所的资料，全世界因油轮事故溢入海洋的石油每年约 $3.9\times 10^5\text{t}$ ，全球非油轮事故溢油每年约 $1.7\times 10^4\text{t}$ 。因此海运事故溢油总量每年约为 $4.1\times 10^5\text{t}$ 。每年发生在我国的大型溢油事故有20多起，小型溢油事故有500多起。广东省从1973年到1998年船舶发生50t以上重大溢油事故有9起，总溢油量10 884t。

3. 陆地经大气向海洋排污

陆地经由大气输入海洋的石油每年约 $(0.5\sim 5)\times 10^5\text{t}$ 。其主要途径是吸附石油烃的微粒被雨水“冲洗”入海或者这些微粒直接沉降入海中、含油废气的降水携带以及大气与海面的气体交换。海洋大气中石油烃的主要成分是低相对分子质量的多环芳烃和烷烃，分别以气态和颗粒态形式存在，气态中石油烃浓度比颗粒态浓度高1~2个数量级（参见表1.1）^[4]。大气中石油烃来源于机动车辆排气、石油工业及其他工业使用石油烃时蒸发损失及燃煤时石油烃挥发等。气态石油烃为空气中尘埃所吸附，然后经大气运动输入到海洋上空。大气输送主要集中在重工业区的下风带，西北大西洋、北海和西北太平洋（日本附近）最为典型。

4. 陆地城市污水向大洋排污

全世界各国沿海城市污水（不含直接排海的工业污水）携带油类进入海洋，估计每年为 $7.5\times 10^5\text{t}$ 。全球炼油工业污水的石油排海量每年约为 $0.1\times 10^6\text{t}$ 。表1.2列举了世界炼油工业污水的石油烃排海量^[5]。

全球非炼油工业排海的石油烃，据估计每年为 $2\times 10^5\text{t}$ 。

表 1.1 爱尔兰 LOOP 岛上空大气中烷烃浓度 /ng·m⁻³

烷烃	颗粒态	气态	烷烃	颗粒态	气态	烷烃	颗粒态	气态
n-C ₁₀	—	12	n-C ₁₆	0.13	8	n-C ₂₂	0.26	20
n-C ₁₁	—	14	n-C ₁₇	0.08	10	n-C ₂₃	0.31	32
n-C ₁₂	—	11	n-C ₁₈	0.19	12	n-C ₂₄	0.45	22
n-C ₁₃	—	9	n-C ₁₉	0.16	10	n-C ₂₅	0.37	16
n-C ₁₄	—	9	n-C ₂₀	0.33	18	n-C ₂₆	0.27	9
n-C ₁₅	0.06	14	n-C ₂₁	0.22	14	n-C ₂₇	0.23	7

表 1.2 世界炼油工业污水石油烃的排海量

地 区	炼油能力 /10 ⁶ t·a ⁻¹	损失率 /kg·t ⁻¹	污水总排量 /10 ⁶ t·a ⁻¹	入海率	入海量 /10 ⁶ t·a ⁻¹
美 国	960	0.005	0.004 8	1/2	0.002
加拿大	115	0.04	0.004 6	1/5	0.001
拉 美	420	0.075	0.031 5	4/5	0.025
亚洲及大洋洲	550	0.075	0.041 3	1/2	0.021
中 国	90	0.075	0.006 8	1/4	0.002
前苏联及东欧	740	0.075	0.055 5	1/3	0.013
西 欧	1 050	0.04	0.042 0	1/3	0.014
非 洲	90	0.075	0.006 8	1/2	0.003
合 计	4 205	—	0.194 6	—	0.1

我国含油工业废水处理通常采用“老三套”处理工艺，即隔油池-混凝气浮-好氧生物处理。全国有大型炼油厂 80 多家，最大的为年产 900 万 t，中小炼油厂不计其数。我国的石油中重质油和含硫高的原油相对密度大，加大了炼油难度，催化裂解工艺中产生的废水成分复杂，排污量多，废水处理难度大。每加工 1t 原油排出废水 0.7~3.5t。按每年 1 亿 t 原油产量估算，仅炼油工业废水达每年 0.7~3.5 亿 t。据国家环保局统计，真正达到国家规定排放标准的不足 50%。20 世纪 80 年代我国沿海工矿企业有 5 万多家，主要污染源有 280 多处，每年排海的工业污水有 38.9 亿 t；1994 年随着沿海经济迅速发展，工业污水年排放量增加到 215.5 亿 t 以上；2000 年全国污水总量达到 790 亿 t，其中工业污水 601 亿 t，排海的石油烃量急剧增加。表 1.3 为全球各类污染源石油烃入海估算量^[4,9,10]。

表 1.3 全球各类污染源石油烃入海估算量 /Mt·a⁻¹

污 染 源	石油烃入 海量范围	入海量最适 宜估算值	污 染 源	石油烃入 海量范围	入海量最适 宜估算值
近海石油开采	0.04~0.06	0.05	大气沉降	0.05~0.5	0.3
海洋运输	0.63~2.18	1.05	天然渗漏	0.025~2.5	0.25
沿岸炼油厂	0.06~0.6	0.1	油船事故	0.3~0.4	0.4
沿岸城市污水	0.4~1.5	0.7	非油船事故	0.02~0.04	0.02
沿岸炼油工业污水	0.1~0.3	0.2	大洋倾倒	0.005~0.02	0.02
城市径流	0.01~0.2	0.12	总计	1.65~8.8	3.25
河流	0.01~0.5	0.04			

第三节 石油的组成

一、石油的元素组成

石油属于可燃性矿物质，是地球在其形成的不同历史时期，由植物或动物等有机物残骸

生成的。由于生成条件不同，其物理、化学性质存在很大差异。石油中含有数百种化合物，主要由烷烃、芳香烃及环烷烃组成，约占石油含量的 50%~98%，简称为石油烃，其余为非烃类含氧、含硫及含氮等化合物。石油烃类相对分子质量变化范围很大，从甲烷 (CH₄) 到相对分子质量为 1 500~2 000 的烃类，例如曾发现相对分子质量为 1 734 的 C₁₂₅H₂₃₄ 的化合物。

石油元素组成变化范围不大。在大部分石油中，碳含量（质量分数，下同）83%~87%，氢含量 11%~14%，硫、氮、氧等元素一般在 1%~4%。除上述 5 种元素以外，石油中还含有钒(V)、镍(Ni)、铁(Fe)、铜(Cu)、铅(Pb)、钙(Ca)、钛(Ti)、镁(Mg)、钠(Na)、钴(Co)、锌(Zn)等金属元素和氯(Cl)、硅(Si)、磷(P)、砷(As)等非金属元素，它们的含量都很少。石油不同程度的气味主要来源于少量硫化物。石油中胶质物质属于含氧化合物（脂肪酸类）。它们含量很少但对石油加工过程影响很大。世界各地若干原油的相对密度 d_{20} 和元素组成见表 1.4。

表 1.4 世界各地石油元素组成

石油产地	d_{20}	$w^{\text{①}}(\text{C})/\%$	$w^{\text{①}}(\text{H})/\%$	$w^{\text{①}}(\text{S})/\%$	$w^{\text{①}}(\text{N})/\%$	$w^{\text{①}}(\text{O})/\%$
苏拉罕	0.973	85.3	14.1	0.03	—	0.57
巴拉罕(轻质油)	0.884	86.3	13.6	—	—	—
巴拉罕(重质油)	0.930	87.0	12.1	0.40	—	0.5
丘索夫	0.950	84.9	9.3	4.2	—	1.10
格罗兹内	0.850	85.9	13.0	0.14	0.07	0.8
罗马尼亚(布希金纳)	0.839	86.0	13.2	0.15	0.31	0.29
日本	0.881	84.5	13.1	0.83	0.27	0.77
美国(宾夕法尼亚)	0.874	84.9	13.7	0.5	—	0.9
墨西哥	0.926	84.2	11.4	3.6	—	0.80
印度尼西亚(沙拉巴克)	0.899	86.5	12.3	0.35	0.13	0.68
伊朗	0.837	85.4	12.8	1.06	—	0.74
大庆(混合原油)	0.862	85.74	13.31	0.11	0.15	—
大港(混合原油)	0.890	85.67	13.4	0.12	0.23	—
胜利(混合原油)	0.914	86.26	12.20	0.80	0.41	—
克拉玛依(原油)	0.869	86.1	13.3	0.04	0.25	0.28
胜利孤岛(原油)	0.957	84.24	11.74	2.20	0.47	—

① w 为质量分数。

二、石油烃类组成

烷烃是组成石油的主要成分，随相对分子质量增加，烷烃分别以气、液、固三态存在于石油中。在常温下，从甲烷到丁烷是气态，是天然气和炼制气的主要成分。常温下 C₅~C₁₅ 的烷烃为液态。含 5~12 个碳原子的烷烃为汽油，其沸点在 100~180℃；而 9~22 个碳原子为煤油、柴油和机油，其中煤油沸点在 235~285℃，柴油沸点在 270~280℃，机油沸点在 410~480℃。C₁₆ 以上的烷烃为固态，一般多以溶解状态存在于石油中，当温度降低时，就有结晶析出，工业上称这种固体烃类为蜡。机油、重燃油、润滑油和润滑脂含碳原子在 29~36 之间。含蜡量对石油凝点影响很大，我国大庆原油含蜡量为 17.9%，胜利原油含蜡量为 17.1%。石油中正构烷烃中碳数一般达到 40，除主要含直链烷烃以外，还含有支链（异构）烷烃。支链烷烃中最重要的是异戊二烯类化合物，它以姥鲛烷和植烷为代表。支链烃类无毒，可被多数微生物降解，但分支越多越难于降解。

石油中环烷烃带 5~6 个碳原子，环状排列，占石油含量的 30%~60%。除环戊烷和环己烷外，还有二环和多环烷烃。很重要的小量组分为甾烷，萜烷类。环烷烃含量高时，油品黏度大。环烷烃是润滑油的主要成分，微生物很难降解环烷烃。

芳香烃占石油含量的 2%~4%，有单环芳烃（如苯、甲苯、二甲苯），还含有双环（主要是萘）、三环芳烃（如蒽和菲）和三环以上多环烃（如苯并芘、苯并蒽多核芳烃）。有些微生物专门降解这些化合物。芳烃对生物的毒性最大，特别是多环芳烃。

石油中的非烃组分可分为 6 类：含硫化合物（如硫醇、硫醚、二硫化物、环硫化物、噻吩等），含氮化合物（如吡啶、喹啉、吡咯等），含氧化合物（如酚类、羧酸类，酮类等），卟啉，沥青烯和痕量金属。在痕量金属中，钒和镍的含量有时每升可达几毫克，有工业开发价值。

第四节 水体中石油的分布与变化规律

一、水体中石油的变化过程^[10,11,22,25]

石油在水体环境中的归宿比较复杂。进入水体的石油可通过物理的、化学的和生物的过程从水体环境中除去。低相对分子质量的烃类（ $C_1 \sim C_{10}$ ）通过蒸发进入大气，然后通过光化学氧化作用分解。相对分子质量较大的烃类通过水体中悬浮粒子吸附、沉降等过程进入沉积物中。水体中的石油烃和沉积物中的石油烃可通过微生物降解除去。微生物降解石油烃的速度，正构烷烃最快，其次是支链烷烃，而环烷烃和芳烃最慢。

进入水体（海洋）环境中的石油归宿示意如图 1.1^[11]，主要变化过程有溶解、蒸发、光化学氧化、颗粒物的吸附、表层水体混合乳化、微生物降解。这些过程受到环境条件温度、盐度、溶解氧含量、风、波浪、悬浮物含量、地理位置、油的化学组成、光照、微生物种群及氧化还原环境等影响。溢油在海面受到各种自然因素的影响，发生蒸发、溶解、光氧化和细菌降解等变化并改变其固有特征性质的现象称为溢油的风化。

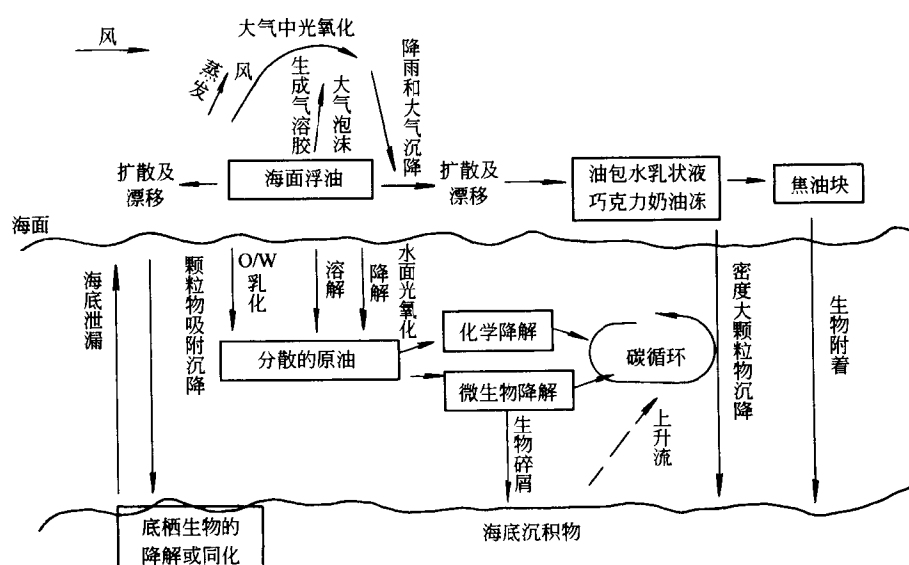


图 1.1 进入海洋环境中的石油归宿示意图