



**冀东油田原油对鱼、虾养殖
影响的研究**



中国环境科学研究院

“冀东油田原油对鱼、虾养殖影响的研究”课题组

一九九一年二月

课题负责人：罗秉钧、赵蔚玲、柳庸行

课题组成员：孟广德、靳连胜、姜 宏

宋 福、王 培

李瑞琴、李 哲、张增全

王家贞、任宇征、封耀鹏

技术顾问： 刘崇星、应静涛

目 录

- 一. 冀东油田三种原油的性质比较
- 二. 冀东油田三种原油对水体污染行为的比较
- 三. 冀东油田三种原油对鱼类养殖的影响
 1. 冀东油田三种原油对鱼类的急性毒性试验
 2. 三种原油对淡水鱼鱼苗的急性毒性试验
 3. 冀东油田三种原油对鱼类胚胎发育的影响
 4. 冀东油田三种原油对淡水鱼生长的影响
- 四. 冀东油田三种原油对对虾养殖的影响
 1. 三种原油对对虾生长的影响
 2. 三种原油对对虾的急性毒性试验
- 五. 冀东油田北部石油开采对外围水产养殖业的影响

冀东油田原油对鱼、虾养殖影响的研究

冀东油田地处渤海湾沿海滩涂地带。随着石油工业的发展，近几年来，北部油田（原属大港石油管理局，现属冀东油田开发公司）已逐步形成新的石油开发区，跨越唐海、滦南几个县，而这些地区水产养殖业近年也有较大发展，仅唐海县养鱼水面就有数万亩，养虾也有两万亩以上。人工开挖的鱼塘、虾池常在油井附近。在石油开采过程中，除事故性溢油外，原油的渗漏、流淌以及蒸发等，可能造成水体污染，因此研究不同性质的原油可能造成水体污染状况的差异，经过毒性试验，找出在不同的原油浓度、不同的染毒时间下，水中原油对鱼虾的繁殖、生长及品质改变的影响；找出不同原油对鱼、虾的半致死浓度，对于评价原油污染对环境的影响，控制原油对水体的污染有着重要的意义。

一、冀东油田三种原油的性质比较：

原油都是由不同分子大小的烷烃、环烷烃、芳香烃等烃类化合物和含氧、含硫、含氮化合物及胶质、沥青质组成的复杂混合物。对不同种类的原油，由于组成不同，理化性质也各异，造成水体污染的状况也有所不同。除此，由于组成不同，对鱼虾的危害程度也不同，因而污染造成的影响也就不同。

烷烃、环烷烃毒性不大，在水中的溶解度也很小。芳香烃的含量虽少但毒性较大，尤其是苯，不仅毒性大，而且易溶于水。此外烃类也可能是鱼虾肉类异味的来源。做为含氧化合物的环烷酸类，与水中的钠、镁、钙离子形成环烷酸盐的乳化剂。由于这些乳化剂的存在，就可使水中的含量大为增加。表1给出了冀东油田三种原油的馏程测定数据，由表1可以看出，羊三木原油中重组份（胶质、沥青质）含量较大，轻组份较少。表2给出了三种原油的其它性质的

测定数据，由此表可看出，比重大的原油、胶质、沥青质、芳香烃含量较大，同样馏程范围内的粘度大的原油内含芳香烃及环烷烃较多。凝固点较高的原油则含正构烷烃较多。羊三木原油的毒性较大，可能和其芳香烃含量较高有关。

表1： 三种原油的馏程测定结果

原油种类	北部原油	混合原油	羊三木原油
180℃	6.95	9.78	/
200℃	9.76	12.60	/
220℃	13.89	15.04	微量
240℃	18.59	18.62	0.38
260℃	22.35	22.19	0.94
280℃	27.24	26.52	4.34
300℃	31.93	30.46	8.49
初馏点(℃)	84	115	210

表2： 三种原油的其它性质

性 质	北部原油	混合原油	羊三木原油
凝固点(℃)	27	22	0
• 运动粘度(50℃厘斯)	13.68	14.57	300
• 比重(d_{4}^{20})	0.87	0.90	0.95
• 含蜡量(%)	18	14.1	5.01
• 胶质含量(%)	21.0	12.56	~26
• 含水量(%)	0.4	0.4	0.5

二、冀东油田三种原油对水体污染行为的比较：

当原油进入鱼塘、虾池水体时，藉助机械搅动以溶解、乳化和悬浮等状态存在于水中。就原油整体来讲，其在水中的溶解度很小。在没有外力的搅动下，以乳化状态存在于水中的大部分原油将逐渐破乳而呈悬浮状态存在于水中漂浮在水面上。以乳化油存在于水中的总量将随静置时间的加长而逐渐降低，并逐步趋于稳定值，就对鱼、虾毒性作用来说，此稳定浓度将是值得密切关注的数值。

模拟原油进入水体的过程，取3000毫升的自来水，分为三份，分别加入3克的冀东油田的三种原油，经振荡充分混合，静置4分钟，开始测水中原油的含量，每隔4天测定一次，其结果绘于图1。

由图1可看出，在原油进入水体后，开始时，水中含油量随静置时间迅速减少，但随后逐渐变缓，而逐渐趋于稳定值。三种原油比较，可以看出，北部原油和混合原油均为石蜡基原油，在相同条件下进入水体（乳化和溶解）量较大，但随静置时间加长，水中含油量迅速下降。由于混合原油在相同沸点时与北部原油比较，馏份较重，比重也大，蒸发较少，所以比北部原油下降速度稍慢。羊三木原油为环烷基原油，初馏点很高，馏份较重，所以起始浓度较低，随时间下降速度也较慢。12天后最终均下降到原始量的3%左右。

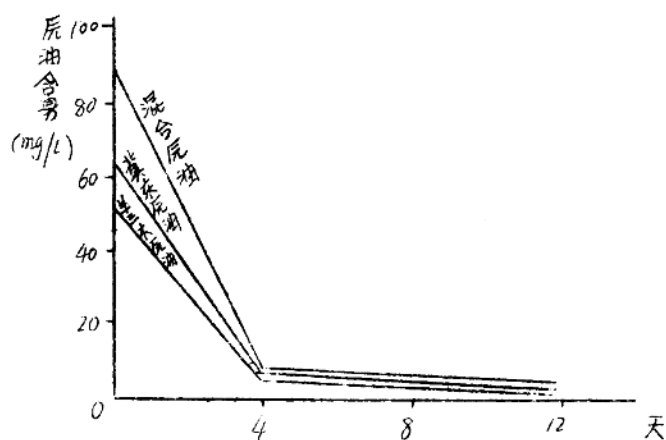


图1.不同原油的浓度与时间的关系

三. 冀东油田三种原油对鱼类养殖的影响:

1. 冀东油田三种原油对鱼类的急性毒性试验:

取北部原油、混合原油及羊三木原油样品, 用 AB--300消油剂, 在超声清洗槽内进行交频乳化处理, 加入适量蒸馏水后, 制成乳化混合液, 并用荧光分光光度计测定其含油量, 用以配制各种浓度的试验液。选用鲤科鱼中对毒物较为敏感的短食物链的白鲢鱼做观察对象。

表3 给出了三种原油对白鲢幼鱼的急性中毒试验结果, 表明对白鲢幼鱼的毒性, 因不同类型的原油而异, 其毒性强度依次为羊三木原油 > 北部原油 > 混合原油。原油对白鲢幼鱼的致毒症状表现为身体表面及鳃区易为油粘住, 妨碍呼吸致死, 表中所列 LC_{50} 系采用对数概率法求出的。同种鱼不同发育阶段对原油的 LC_{50} 也不同。鱼种阶段对毒物的耐受力相当鱼苗的 7--11.3倍。鉴于淡水养殖, 一

表3: 三种原油对白鲢幼鱼的 LC_{50} (半致死浓度)

原油种类	24 天	48 天	96 天
北部原油	12.88mg/l	11.22mg/l	8.71mg/l
羊三木原油	12.6 mg/l	9.12mg/l	6.76mg/l
混合原油	18.2 mg/l	14.5 mg/l	9.77mg/l

般从鱼种阶段放养, 因此通过幼鱼96天的 $LC_{50}(96)$ 推导出安全浓度 $LC_{50}(96) \times 0.1$, 在一般情况下, 此浓度对鱼的成活和饵料生物是安全的。

2. 三种原油对淡水鱼苗的急性毒性试验:

依前述方法配置三种原油的试验溶液。选用试验场当年人工繁

殖生长的鲤鱼及白鲢鱼鱼苗。试验前在曝气除氯的自来水中驯养 2 到 3 天。

试验结果表明，三种原油对上述两种鱼都有一定毒性，且白鲢对原油较鲤鱼敏感。

三种原油对鱼苗的中毒症状是均有不同程度的畸形鱼苗，其畸形率见表4 所列。

表4: 鱼苗畸形率与水中原油浓度的关系

原油类型	白 鲢		鲤 鱼	
	浓度(mg/l)	畸形率(%)	浓度(mg/l)	畸形率(%)
北部原油	0.84~1.0	40~60	0.84~1.0	40~60
	>1.8	>80	>1.8	50~90
羊三木原油	0.84~1.0	60~80	0.84~1.0	>50
	>1.8	80~100	>1.8	>80
混合原油	>1.8	>80	同于北部原油结果	

用对数概率法求出三种原油对白鲢、鲤鱼的鱼苗的半致死浓度列于表5。

表5. 三种原油对白鲢、鲤鱼、鱼苗的半致死浓度 LC_{50} (mg/l)

原油种类	白 鲢			鲤 鱼		
	24小时	48小时	96小时	24小时	48小时	96小时
北部原油	2.4	1.55	0.91	7.4	2.63	1.74
羊三木原油	1.78	0.95	0.89	3.7	2.45	1.20
混合原油	/	1.35	0.89	4.27	3.80	2.22

若选用安全系数为 0.1, 对白鲢鱼而言, 北部原油、羊三木原油、混合原油的安全浓度分别为 0.11mg/l 、 0.085mg/l 、 0.09mg/l , 三种原油对鲤鱼的安全浓度分别为 0.15mg/l 、 0.15mg/l 、 0.24mg/l 。在安全浓度下, 用同等规格的鱼苗进行96小时的验证实验, 其存活率与对照组相同, 且未发现畸形鱼苗, 结果证明此安全浓度确是安全的。

3. 冀东油田三种原油对鱼类胚胎发育的影响:

鱼类的胚胎发育阶段通常被认为是对有毒物质较为敏感的阶段。使用来自养殖场的白鲢亲鱼, 采用人工授精, 将鲢鱼的精液与卵同时放入试验液中, 试验液依前述方法, 用北部原油、羊三木原油、混合原油配制。

由于原油污染水体, 鱼卵易被油包住, 从而对其受精和孵化均有不同程度的影响。随试验浓度的升高, 受精率下降。高浓度组 ($>0.32\text{mg/l}$) 受精率比对照组下降79~87%, 低浓度组 ($\leq 0.18\text{mg/l}$) 比对照组下降22~40%。原油含量在 0.1mg/l 时对白鲢卵的受精、孵化已有影响。原油在 0.32mg/l 时, 对白鲢产卵与孵化有严重影响。因此, 对胚胎发育无不良影响的浓度, 三种原油均应小于 0.1mg/l 。

4. 冀东油田三种原油的毒性对淡水鱼生长的影响:

使用北部原油、羊三木原油、混合原油依前述方法配制试验液。并设对照组。选用淡水养殖场的普通鲤鱼, 平均体长 4.3cm , 平均体重 2.6g , 试验前在曝气除氯自来水中暂养一周, 试验时间为30天。

经过统计学处理的试验结果表明, 对 0.1mg/l 浓度组, 平均净增重 $0.7\sim 0.8\text{g}$, 而对照组为 0.8g , 两者间无明显差异, 对混合原油、羊三木原油的 0.5mg/l 浓度组, 鱼的净增重量为 0.6g 与对照组有显著性差异; 对北部原油 0.5mg/l 浓度组及三种原油的 1.0mg/l 浓度组, 鱼的净增重量与对照组相比均有极显著性差异。

经过30天的试验，发现鱼体增长随试验浓度的增高而受到抑制。对三种原油的0.1mg/l浓度组鲤鱼的增长率为6.3~9.5%，接近或等于对照组。其中北部原油对鱼的增长的抑制作用较明显，增长率比对照组下降3.2个百分点。对三种原油0.5mg/l及1.0mg/l浓度组，鲤鱼的增长率为1.6~6.3%，表明原油对鲤鱼增长有明显的抑制作用，而其中羊三木原油更为突出。

水中的石油烃及其它化合物组份通过鱼的呼吸、摄食及鱼体附着，在鱼体的积累量随试验的原油浓度增高而增大。并影响到鱼的肉质品味。经过30天试验的鲤鱼，肉质均有不同程度的异味，影响食用。将染毒的鲤鱼移到清水放养，10天后异味减轻或消失。因此可以认为，如果延长释放清养时间，对鱼体异味的消除将具有重要的作用。

四. 冀东油田三种原油对对虾养殖的影响：

1. 三种原油对对虾生长的影响：

选用东方对虾的幼虾为受试材料，用冀东油田的三种原油依前述方法配制成试验液。试验周期为40天。

试验结果表明，三种原油浓度为1.0~0.5mg/l时，试验组与对照组相比，增重率、增长量无明显差异。三种原油浓度大于1.0mg/l时幼虾的增长率和增重率均受到不同程度的影响，1.0mg/l北部原油对对虾生长影响较小，差异不显著或有较微弱差异。1.0mg/l的羊三木原油和混合原油对对虾的生长、发育有明显的抑制作用。

三种原油对幼虾的存活率的影响，随原油浓度增高而表现明显。在0.1~0.5mg/l时，幼虾的存活率与对照组相比差异不显著。浓度达到1.0~1.5mg/l时，存活率下降了13.3~43.3个百分点。其试验结果列于表6。

表6: 不同含油浓度下的对虾存活率(%)

原油种类	对照组 0 mg/l	0.1 mg/l	0.5 mg/l	1.0 mg/l	1.5 mg/l
北部原油	76.6	80	73.3	63.3	53.3
羊三木原油	86.6	90	83.3	70	43.3
混合原油	86.6	90	90	73.3	63.3

经过40天试验,被染毒的对虾,体内原油积累量与对照组相比明显增高,北部原油在0.1mg/l浓度组试验的虾体中,测定原油积累值高于对照组的五倍。同时,经各浓度染毒的对虾在食用时均有严重异味。试验表明,三种原油对对虾的无异味临界浓度应小于0.1mg/l,无异味虾体内总残留量应小于5.75mg/g。

2. 三种原油对对虾急性毒性试验:

选取糠虾幼体第一发育阶段个体和体长1~2cm的幼虾做为试验材料。依前述方法配制冀东油田三种原油试验溶液。

通过找出含油浓度与糠虾幼体死亡率的关系求出了在96小时的三种原油的半致死浓度。其结果列于表7。取安全系数为0.1,安全浓度为 $0.1 \times LC_{50}$ (96小时),得出对各种原油的安全浓度。

表7: 对糠虾幼体三种原油半致死浓度(LC_{50})与安全浓度(mg/l)

原油种类	24小时	48小时	96小时	安全浓度
北部原油	5.25	3.24	2.04	0.20
羊三木原油	4.89	3.71	1.80	0.18
混合原油	4.12	3.72	2.14	0.214

变态试验结果表明,原油浓度为1.0~1.8mg/l时,对幼体脱皮变态有明显影响。原油浓度为3.2~5.6mg/l,使变态率明显下降。以50%的变态率计,北部原油为4.3mg/l,羊三木原油及混合原油均为2.5mg/l。

由仔虾的急性试验结果看,仔虾要比糠虾的幼体具有较强的耐受力,北部原油、羊三木原油、混合原油对仔虾的LC50(96小时)分别为8.70mg/l、8.5mg/l、8.7mg/l。仔虾的耐受力相当于糠虾的三倍以上。

五、冀东油田北部石油开采对外围水产养殖业影响的调查研究:

在1988年3--10月,为进一步了解原油污染的实际情况,以及其对水产养殖的影响,在北部油田开采区附近,选择代表性水体进行了四次调查。

在采油井附近及远离采油井的地方,分别选定了调查塘和对照塘。两塘为同一养鱼队管理,养殖时间与养殖条件两塘大致相同。

表8: 北部石油开发区调查塘与对照塘鱼的生长情况比较

调查项目		1988年6月			1988年8月			1988年9月		
		鲤	鲢	鳊	鲤	鲢	鳊	鲤	鲢	鳊
调查塘	增重量(克)	97.6	94.2	47.6	349.6	355.0	366	518.3	480.0	465.0
	增长量(厘米)	8.2	8.4	4.6	15.0	11.3	14.6	17.9	20.6	21.7
对照塘	增重量(克)	90.3	70.5	30.7	453.3	342.4	382.5	578.3	515.0	482.5
	增长量(厘米)	6.1	7.5	3.8	16.2	10.8	15.5	19.4	23.9	21.3

由表8看出,在收获季节(即9月份),两个样点(调查塘及对照塘)的鲤鱼、白鲢、鳊鱼的增长率与增重率没有显著性差异。

表9 给出了调查塘与对照塘的养殖虾的增长量与增重量。在收获季节（即 9月中旬）调查塘的虾体增长率略高于对照塘。同时，经过对四个样点的虾的油臭度与可食性检验表明，所有样品均未检出油臭；可正常食用。

表9：调查塘与对照塘养殖虾生成情况比较

调查项目		88年6月	88年8月	88年9月
调查塘	增重量(克)	3.59	15.39	23.89
	增长量(厘米)	2.5	9.9	12.3
对照塘	增重量(克)	3.39	15.09	20.49
	增长量(厘米)	2.2	9.5	11.6

在对鱼、虾进行生长情况调查的同时，在鱼、虾的幼苗期（6月）、生长期（8月）、捕捞期（9月）对调查塘的水采样三次。悬浮油用重量法测定。乳化油及溶解油用紫外分光光度法测定，其测定下限为 0.005mg/l。三次取样分析结果均低于此测定下限，未检出原油。水样从外观来看，清澈透明，未见任何油渍或油斑，也未嗅到油味。测定结果充分证明，池塘中的水体未受到原油的污染。

结 束 语

1.通过原油污染水体行为的比较，可以看出，原油藉助风力及水的冲击等外来的搅动，使油在水中尽可能乳化，油在水中的溶解

度很小，随着外来搅动力的消失，水中乳化油通过破乳而游离于水表面，较重的组份沉降于水底，加之油的降解作用，水中的油浓度（溶解油和乳化油）将迅速下降，而逐渐趋于稳定值。因此，在事故溢油时，原油进入水体后，应当在清除悬浮水面的原油的同时，随时监测水面下水样的油浓度。在一定时间后，水中油浓度将趋于稳定值，而这浓度值对评价油污染的影响有着重要意义。

2. 原油进入水体后，较轻的组份悬浮在水面上，大面积的悬浮油层，使水与空气隔绝，水中溶含的氧减少，可能导致鱼虾生长的不正常，甚至死亡。尽速清除水面悬浮原油，可避免或减少这种危害。

进入水体后的原油，当含油浓度较高时，鱼卵易被油包住，从而影响受精和孵化，使受精率、孵化率降低，使畸形率上升。对于幼鱼，在含油浓度较高时，鱼体及鳃区易被油粘住，妨碍呼吸而致死。当含油浓度达到一定值后，对鱼、虾的增长率、增重率、存活率以及虾的变态率等都有一定的影响。因此，可以看出，冀东油田的三种原油对鱼、虾都具有毒性作用。

3. 三种原油各试验浓度组（0.1~1.0mg/l）的鱼、虾，经30天染毒试验的鱼及40天染毒试验的虾，肉质均有不同程度的异味，影响食用，采取延长清养时间，对鱼、虾异味的消除具有重要意义。

4. 实验结果表明，当鱼、虾塘水体中含油浓度为 0.1mg/l 时，三种原油对幼鱼、对虾的生长影响，与对照组相比无统计学差异。在自然状况下，由于原油在水中的物化性能及生物作用，原油在水中的净化能力较强。因此，可以认为，水中含油量低于 0.1mg/l 时，通常不会对鱼虾生长产生不良影响。

5. 对同一种鱼，原油不同，其毒性作用大小也不同。通过试验

证明，三种原油对白鲢幼鱼的毒性有较大差别，其毒性作用为羊三木原油大于北部原油，而北部原油又大于混合原油。

6. 通过对北部原油开采对外围养殖业的影响的调查，可以看出，在没有事故排放及大量溢油的情况下，鱼、虾塘水中含油浓度完全符合国家渔业水质标准。冀东油田北部采油区的水产养殖，一般投放养殖的鱼、虾都是从较大幼体开始的。这些幼体对原油能自行回避，有较高的耐受力。即使在 0.1mg/l 的浓度下，对幼鱼、虾的生长影响，与对照组相比，无统计学差异。因此，可以推断，北部石油开采区在正常生产情况下，不会对周围养殖业产生影响。

原油理化性质的测定

一、概述:

冀东油田位于沿海滩涂地带,近年来当地鱼虾养殖业的发展甚为迅速。鉴于这些鱼塘虾池大多位于油井附近,除了应当尽可能避免严重跑油事故对水环境引起的污染外,原油的渗漏、流淌、蒸发、冷凝等也有可能对水体或鱼虾引起污染,影响鱼虾的生长发育或食用。这类长期缓慢的污染与原油的性质有密切的关系,因此为了评估原油对鱼虾污染的程度,首先应了解原油的一些主要性质。

大多数的原油外观均为粘稠的黑色液体,比重一般小于1,但与水的比重非常接近,在水中的溶解度很小,有特殊的气味。在化学组成上,各种石油都是由 CH_4 以上直至分子量为1000--2000的烃类和非烃类等各种化合物组成的极为复杂的混合物。在烃类化合物中,主要是烷烃、环烷烃及芳香烃,在非烃类化合物中有含硫、含氧、含氮的化合物。应当指出,这种分类只是对部分低沸点的石油组分而言才是正确的,而对于含有较多的高沸重组分而言,情况要复杂得多,因为在高沸石油的一个分子中可能既有烷基侧链、环烷环结构,也有芳香环结构,例如:  $-\text{C}_8\text{H}_{17}$

这个分子很难说它是属于何种烃类,此外除碳和氢两种原子外,还可能含有硫、氧、氮等杂原子形成非烃类化合物。事实上,在多数原油中的绝大部分的组分,都是由这类混合烃或混合非烃类组成的。由于石油组成的复杂性,要想评估这些化合物的毒性是十分困难的。迄今这方面的研究还很少,仅有的研究也只限于对一些简单的个别化合物,这与石油的实际情况相差甚远,对实际问题很少有指导意义。因此本文不准备详细探讨石油的化学组成对鱼虾生长发育或食

用的影响。

如前所述石油的轻组分主要是由烷烃、环烷烃和芳香烃组成的化合物，它们均不易溶于水，而浮在水面形成膜或油滴，将水体部分与大气阻隔开来，空气交换不畅，使水中的溶解氧减少，导致鱼虾生长发育不正常，甚至窒息死亡。芳香烃的含是虽少，但毒性较大，在水中的溶解度也比较大，例如在20℃及30℃时，苯在水中的溶解度分别为0.057%和0.082%，这比相应的烷烃（ C_6H_{14} ）和环烷烃（环己烷）要大得多。三种烃类在太阳光紫外线的作用下，均可与空气中的氧反应生成多种含氧化合物或缩合成分子量更大的物质。

非烃类中的含硫化合物主要是硫醇、硫醚、二硫化物、噻吩等类化合物，其中硫醇有剧毒，而且还有恶臭，分子式为 RSH ，属极性化合物，低分子硫醇与水的互溶性相当大。含氧化合物主要是环烷酸类 $RCOOH$ ，它本身是难溶于水的，但很易生成溶于水的环烷酸钠：

$$RCOOH + Na^+ \rightarrow RCOONa + H^+$$

环烷酸钠是很好的乳化剂，形成的是水包油亲水型乳化液，使水中的含油量大为增加，这种乳化液十分稳定，但在常温下也并不是容易被破坏的。环烷酸还可以和 Ca^{++} 、 Mg^{++} 等离子形成环烷酸钙或环烷酸镁等盐类，这也是一种乳化剂，但形成的乳化液要比环烷酸钠乳化液稳定得多，而且是很难破坏的油包水型乳化液，使水中含油量增加更多。含氮化合物在我国原油中的含量不多，主要有吡啶、吡咯等具有极难闻气味的化合物，它们大部分为极性化合物，易溶于水。

原油中还有另一类化合物即胶质和沥青质类，它们是石油中分子量最大的部分，也是沸点最高、比重最大的部分，尤其是沥青质，分子量可达几千，分子结构不完全清楚而且是易变的，难以准确的