

石油烃污染场地 土壤指导限值构建方法

李发生 曹云者 等 著



科学出版社

石油烃污染场地土壤指导 限值构建方法

李发生 曹云者 等 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要介绍我国石油烃污染场地的主要类型、污染特征及环境风险,重点阐述了发达国家在土壤中石油烃污染物健康风险评价及有关模型使用、标准指南开发等方面的经验,提出了我国土壤石油烃指导限值的构建方法,并剖析了若干典型研究案例。

本书可作为环境科学和环境工程领域的科研工作者、研究生以及技术人员的参考书,也可作为高等院校、研究院所相关专业的研究生课程的参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

石油烃污染场地土壤指导限值构建方法 / 李发生等著. —北京:科学出版社, 2014. 11

ISBN 978-7-03-042339-9

I. 石… II. 李… III. 石油工业—环境污染—污染防治 IV. X74

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第252464号

责任编辑:韦 沁 / 责任校对:韩 杨

责任印制:肖 兴 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

北京通州皇家印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年11月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014年11月第一次印刷 印张:11

字数:220 000

定价:89.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

本书编写委员会

主 编 李发生 曹云者
编 委 谢云峰 柳晓娟 施烈焰
夏凤英 李丽和 张大定

本书编写由国家环境保护公益性行业科研专项重大项目“工业污染场地中挥发及半挥发性有机污染物的风险控制与规范”(201109017)和国家环境保护公益性行业科研专项项目“土壤环境质量——石油烃污染物指导限值预研究”(200709033)资助。

前 言

随着我国“退二进三”政策的实施,大量工业企业搬迁遗留遗弃场地成为城市污染土地最主要的类型之一。据统计,2001~2009年间,我国共有98000家企业关停或搬迁,产生了大量遗弃的高风险污染场地。这些老工业企业包括化工厂、农药厂、钢铁厂、焦化厂、金属冶炼、电镀和机械加工厂等大量排放危险废弃物的企业。大量的场地调查发现,石油烃是一类非常普遍的污染物,在多种类型场地上都被发现存在较高的风险,这是由于工业企业生产过程中,石油及石油石化产品的大量使用造成的,不仅化工企业的原料和产品中可能有石油烃,一些机械加工行业甚至农药企业常用到的溶剂如苯、甲苯,都属于石油烃。一些石油烃如苯系化合物、多环芳烃等,有较强毒性并具有“三致”效应,可以通过呼吸、皮肤接触、食物摄入等方式进入人体或动物体内,对生态环境具有极其严重的危害潜能,被许多国家纳入危险物质清单和优先控制污染物名录。然而,我国目前还没有建立污染场地土壤中石油烃污染物的指导限值,我国业已开展的为数不多的污染场地评价和修复也不得不借鉴其他国家已有的标准。随着我国污染场地调查和治理修复工作的大量开展,标准的缺失已经成为瓶颈,尽快研究开发适合我国特点的土壤中石油烃类污染物的环境指导限值,已成为当务之急。本书旨在构建基于风险的污染场地土壤石油烃污染物指导限值,为我国污染场地土壤石油烃污染的风险评价和治理修复提供依据。

本书是著者对石油烃污染场地环境风险评价多年研究工作的总结。围绕我国石油烃污染场地环境风险评价与修复指导限值这一主题,本书综合介绍了我国石油烃污染场地的主要类型、污染特征及环境风险,重点阐述了发达国家在土壤中石油烃污染物健康风险评价及有关模型使用、标准指南开发等方面的经验,介绍了我国土壤石油烃指导限值的构建研究的最新进展,分享了国内若干典型研究案例。全书共7章。第1章主要介绍了我国石油烃污染场地及其环境管理现状,包括场地的主要类型、污染特征及环境风险状况。第2章重点阐述了发达国家在土壤中石油烃污染物健康风险评价方面的经验。第3章介绍了国外基于风险

的石油烃污染场地管理的理论,重点剖析了国外相关环境标准及其建立的方法学,在对不同国家或地区土壤中石油烃环境质量标准体系进行比较的基础上,提出了我国土壤石油烃指导限值构建方法的基本考虑。第4章重点介绍了目前国际上广泛用于构建指导限值的两种健康风险评价模型。第5章介绍了研究构建的土壤石油烃环境风险评价的主要评价指标及三类主要石油烃污染物指导限值。第6章主要对土壤石油烃指导限值的关键影响因素进行了分析。第7章主要介绍了国内相关研究的若干典型案例。

本书主要由李发生、曹云者负责总体设计和撰写。本书编写过程中得到了中国环境科学研究院土壤污染与控制研究室诸多同事和同学的大力帮助,特此致谢。本书的编写是在国家环境保护公益性行业科研专项重大项目“工业污染场地中挥发及半挥发性有机污染物的风险控制与规范”(201109017)和国家环境保护公益性行业科研专项项目“土壤环境质量——石油烃污染物指导限值预研究”(200709033)的支持下完成的。

由于时间仓促,笔者水平及其他条件的限制,书中疏漏之处,敬请各位同仁批评指正。

编 者

2014年10月

目 录

前言

第 1 章 我国石油烃污染场地现状	(1)
1.1 我国石油烃污染场地及其环境管理	(1)
1.2 石油类污染场地的主要类型	(2)
1.2.1 油田	(3)
1.2.2 石油炼制及加工场地	(3)
1.2.3 石化企业场地	(6)
1.2.4 加油站及地下储槽	(6)
1.2.5 其他	(8)
1.3 我国表层土壤中石油烃类特征污染物及其分布水平	(8)
1.3.1 我国表层土壤中 PAHs 的分布水平	(8)
1.3.2 我国石油类场地中 BTEX 分布水平	(15)
1.3.3 我国石油类场地中 PAHs 及 BTEX 污染总体评价	(16)
第 2 章 土壤中石油烃污染物健康风险评价方法的国外经验	(18)
2.1 美国试验与材料协会基于风险的 RBCA 方法	(19)
2.2 美国马萨诸塞州环保局的方法	(19)
2.3 美国总石油烃标准工作组的方法	(21)
2.4 美国毒物与疾病登记署 (ATSDR) 的方法	(23)
2.5 加拿大土壤中的石油烃标准建立方法	(23)
2.6 荷兰国家公共卫生和环境研究院的方法	(24)
2.7 新西兰/澳大利亚的方法	(24)
第 3 章 基于风险的土壤石油烃指导限值构建方法	(28)
3.1 土壤石油烃污染物相关环境质量的国际现状	(28)
3.2 基于风险的石油烃污染场地管理及标准建立方法理论	(29)
3.2.1 基于风险的污染场地管理已成为主流方法	(29)
3.2.2 分层次的方法 (Tiered Approach) 被广泛采用	(32)
3.2.3 指示物和石油馏分相结合的方法逐渐取代了基于总石油烃的 评价方法	(33)
3.2.4 各种预测模型得到广泛应用	(34)
3.2.5 国外代表性指导值构建方法简介	(34)
3.3 不同国家或地区土壤中石油烃环境质量标准体系的比较	(36)
3.3.1 保护目标的差异	(36)

3.3.2	土地利用类型划分的差异	(37)
3.3.3	评价指标选取的差异	(37)
3.3.4	目标风险水平设定的差异	(39)
3.3.5	标准取值上的差异	(39)
3.3.6	标准细化程度上的差异	(39)
3.4	对我国建立有关指导限值的借鉴和启示	(40)
3.5	我国土壤石油烃指导限值构建方法的基本考虑	(41)
3.5.1	污染物迁移模型的选择	(42)
3.5.2	暴露情景的设定	(46)
3.5.3	暴露评价和指导限值计算方法	(47)
3.5.4	关键参数的确定	(48)
第4章	土壤指导限值的估算模型优选	(51)
4.1	常用的风险评价模型	(51)
4.2	两种应用最为广泛的模型及其比较	(54)
4.2.1	RBCA 模型	(54)
4.2.2	CLEA 模型	(56)
4.2.3	RBCA 与 CLEA 模型原理差异举例分析	(58)
4.2.4	模型比较及适宜性评价	(63)
第5章	土壤石油烃污染评价指标及指导限值估算	(64)
5.1	评价指标的确定	(64)
5.1.1	不同国家或组织机构的石油烃污染评价指标概述	(64)
5.1.2	本研究中评价指标的确定	(66)
5.2	多环芳烃的土壤指导限值建立	(68)
5.2.1	多环芳烃的土壤指导限值的计算	(68)
5.2.2	多环芳烃指导限值取值的合理性评价	(71)
5.3	苯系物的土壤指导限值的建立	(73)
5.3.1	苯系物的土壤指导限值的计算	(73)
5.3.2	苯系物土壤指导限值取值的合理性评价	(74)
5.4	石油烃馏分的划分及其土壤指导限值的计算	(76)
5.4.1	石油烃馏分的划分方法	(76)
5.4.2	石油烃馏分的确定	(79)
5.4.3	石油烃馏分土壤指导限值的计算	(80)
第6章	土壤石油烃指导限值的关键影响因素分析	(83)
6.1	苯土壤指导限值的影响因素及其基于模型的定量解析	(83)
6.1.1	受体参数	(83)
6.1.2	土壤理化性质	(84)
6.1.3	水文地质参数	(86)

6.1.4 场地其他参数	(87)
6.2 苯系物土壤指导限值的区域性差异研究	(88)
6.2.1 土壤质地对指导限值的影响	(89)
6.2.2 有机质对苯系物指导限值的影响	(93)
6.3 挥发性多环芳烃萘土壤指导限值的区域性差异研究	(98)
6.3.1 典型区域的选取及研究方法	(99)
6.3.2 我国 13 种典型土壤中萘的指导限值估算结果	(100)
6.3.3 土壤质地对萘标准的影响	(101)
6.3.4 土壤有机质含量对萘标准的影响	(102)
第 7 章 典型案例场地研究	(104)
7.1 某石化废水排放地 PAHs 分布及环境风险评价	(104)
7.1.1 研究区域概况	(104)
7.1.2 样品采集与分析	(104)
7.1.3 场地中 PAHs 分布特征及成因	(105)
7.1.4 环境风险分析	(109)
7.1.5 小结	(111)
7.2 某焦化厂 PAHs 和 BTEX 分布及环境风险评价	(111)
7.2.1 研究区域概况	(112)
7.2.2 样品采集与分析	(113)
7.2.3 场地中 PAHs 及 BTEX 分布特征	(113)
7.2.4 环境风险评价	(117)
7.2.5 基于风险的修复目标计算	(119)
7.2.6 小结	(121)
7.3 土壤理化性质对污染场地风险不确定性的影响	(121)
7.3.1 研究内容及方法	(122)
7.3.2 结果与讨论	(126)
7.3.3 小结	(129)
7.4 场地风险评价的不确定性	(129)
参考文献	(131)
附录 I 土壤中 PAHs 污染状况数据来源	(136)
附录 II 一些发达国家的土壤石油烃指导限值	(141)
附录 III CLEA 模型的参数体系	(153)
附录 IV RBCA 模型的参数体系	(157)
附录 V 基于风险的土壤石油烃指导限值计算公式	(162)
缩写	(166)

第 1 章 我国石油烃污染场地现状

1.1 我国石油烃污染场地及其环境管理

目前,我国石油污染土壤形势十分严峻。中国不仅是石油生产大国,也是石油消费大国。在石油生产、加工、运输和使用过程中由于跑、冒、滴、漏以及“三废”排放等,一些石油或石油制品直接进入环境,导致污染。土壤石油烃污染已经成为一类量大面广、危害严重、亟待控制的环境问题。

石油污染场地已经成为我国典型的污染场地类型之一。污染场地中的石油烃主要来源有三个方面:石油开采过程、石油化工和加油站储罐泄漏。首先,在石油开采过程中,由于井喷、泄漏和检修等原因,尤其是井场作业时地表散落,造成油田区土壤油类含量显著偏高,油田区土壤已受到重度污染。在辽河油田污染严重的区域,土壤中含油量达到 10000mg/kg,远远超过临界值 500mg/kg,致使油田区及周围地区上千亩土地受到严重污染。仅就辽河油田 1998 年统计表明,年产石油污染土壤达 3 万吨,土壤平均含油量超过 30%。相关研究表明,我国大港、大庆、胜利、任丘原油中苯并芘含量分别达到 1.16ppm^①、0.33ppm、0.48ppm、0.24ppm。其次,石油化工区对化工区及周边环境也造成了严重污染。截至 2003 年,我国共有石油和化学工业规模以上企业 16150 家,其中石油和天然气企业 91 家,精炼石油企业 753 家,原油加工及石油企业 743 家,人造原油企业 10 家。由于我国的石油炼化加工企业存在装置规模小、设备装置老化和技术工艺落后等问题,因此在炼油过程中的“跑、冒、滴、漏”现象屡见不鲜,突发性事故也经常发生。最后,加油站的储油罐泄漏危害也不容小视。据专家估计,我国目前现有约 10 余万座加油站,根据美国和欧洲的经验,运营 20 年以上的加油站约有 30% 产生泄漏。油罐的钢板厚度不达标、防腐措施不当等是油罐泄漏的主要原因。此外,废弃加油站的油罐没有及时清运,随着时间推移被腐蚀也会产生泄漏。伴随着 30 年来我国经济的高速发展,石油已成为关系我国国计民生的“能源血液”,但由于我国的企业环保措施不力、环保政策监管不到位和公众的环保意识差等原因,造成了我国局部地区土壤中的石油严重污染,石油污染场地呈现出数量巨大、面积甚广和危害严重等特点。

据估计,在亚太地区(包括我国)约有几百万个污染场地,其中约有一半的场地受到石油烃的污染。石油是一种含有多种烃类(正烷烃、支链烷烃、芳烃、脂环烃)及少量其他有机物(硫化物、氮化物、环烷酸类等)的复杂混合物,烃类是其中重要的组成成分,如苯系化合物、多环芳烃多为毒性大且疑有“三致”效应的有机物质,可以通

^① 1ppm=1×10⁻⁶。

过呼吸、皮肤接触、食物摄入等方式进入人体或动物体内,对生态环境具有极其严重的潜在危害,被许多国家纳入危险物质清单和优先控制污染物名录。由于石油烃可在介质中迁移,因此可从泄漏源向土壤、地下水和空气中迁移,造成污染面积的扩大,影响污染源的周边环境。土壤中的石油烃浓度超标会破坏土壤生态系统、降低土壤肥力,从而造成植物生长减缓。进入土壤的石油污染物还会随着地表径流进入地表水体,引起江河湖泊污染;土壤中的石油烃会通过降雨淋溶、渗透作用进入深层土壤和地下水,引起地下水污染,石油烃一旦进入地下水,则很难修复或修复成本很高,造成长期的严重危害;石油烃中许多物质具有挥发性和半挥发性,会由土壤或地表水进入空气中,对生活在场地周边的人群存在很大的健康威胁。

然而,在我国目前的环境管理框架下,对土壤中石油类污染物的污染控制还存在诸多空白,其中最重要的问题就是土壤中石油烃的环境管理标准的缺失。我国土壤环境质量评价一直沿用《中华人民共和国国家标准土壤环境质量标准》(GB 15618—1995),而该标准中,并未对任何石油烃类污染物的限值进行规定。而且,该标准主要是针对农业用途的土地而制订的,对其他用途,如城市中的居民用地和商业用地等并不适用。事实上,我国的石油污染场地更多的是由于工业活动引起的,主要分布于城市,如加油站和采油、炼油厂等,其危害主要是对人体健康的影响,而不是对农作物生长和农产品品质的影响。因此,土壤中石油烃标准的缺失已经严重地影响到工业污染场地评价和修复工作的开展,我国业已开展的为数不多的污染场地评价和修复也不得不借鉴其他国家已有的标准。然而,任何一项标准,特别是环境质量标准,都有着很强的地域性,土壤背景值、经济、社会因素等对环境质量标准都有很大的影响,直接借鉴尚存在较多的问题。因此,尽快研究开发适合我国特点的土壤中石油烃类污染物的环境指导限值,已成为当务之急。本项目旨在筛选石油烃类污染物的典型评价指标,建立石油烃污染物土壤质量指导限值的计算方法,构建基于风险的我国石油烃污染物土壤质量指导限值,为我国的石油烃污染场地的风险评价与管理提供理论依据和技术支持。

明确石油烃污染场地的主要类型及污染特征是石油烃污染场地评价的基础,同时也可以用于研究构建的石油烃污染场地评价指标及指导限值合理性的检验和评价依据。本章在综述我国主要石油类污染场地的类型和污染特征的基础上,结合文献资料调研和课题组已有的案例研究工作,针对每种场地类型都选取了典型的案例,对其污染物的主要类型和污染特征进行深入剖析,以期明确我国石油烃污染场地的污染特征,为进一步研究构建石油烃污染场地评价指标提供参考,为研究构建的指导限值的合理性检验和评价提供依据。

1.2 石油类污染场地的主要类型

石油工业是从事石油勘探、开发及加工的行业。石油行业污染源主要来自废水排放和残余垃圾,其次是生产工艺过程中的“跑、冒、滴、漏”。就生产而言,石油

工业由两大部分组成,即石油勘探与开采、石油炼制与化工生产,我国石油类污染场地大致可分为油田类、石油化工类和加油站等几大类。

1.2.1 油田

我国石油可采资源量为 1.5×10^8 吨,至 2007 年,我国已发现油田 500 多个,油田在勘探、钻井、测井、采油及集输等开发和生产过程中均会造成环境污染。油田类污染场地面积大、没有具体的界限,污染物点源与面源排放均有,以点源为主。生产废水排放是石油污染物进入油田周边环境的主要原因之一,表 1.1 显示了我国部分油田废水污染物排放的基本情况,由表中数据可知油田废水污染物中排在第一位的是石油类,其次是挥发酚类。油田类污染场地中的石油污染非常严重,对生态环境破坏大,如辽河油田污染严重的区域,土壤中含油量已达 10000mg/kg ,远超过临界值 500mg/kg ,土壤表层($0 \sim 20\text{cm}$)的含油量甚至可达 $30\% \sim 50\%$,致使辽河油田区域内及周围地区上千亩土地受到严重污染。陕北黄土丘陵区大规模油田土壤都受到了不同程度的石油污染,土壤石油污染含量为 $5500 \sim 131200\text{mg/kg}$ 。油田多分布在相对偏远的地区,除作业工人外,居民人群暴露时间和暴露途径相对较少,目前对该类污染场地的研究主要集中在石油污染物迁移及生物降解方面。油田中的污染物可通过大气、地表水和地下水介质迁移至周边及下游地区。下游地区工业区和居民区较多,与油田场地内相比,污染虽然相对较轻,但因其与人们生活环境关系密切,是石油类污染场地管理和评价的主要对象。

表 1.1 主要油田废水污染物排放基本情况 (单位:t/a)

油田企业	石油类	挥发酚类	硫化物	氰化物	六价铬	砷
胜利油田	575.8	18.044	2.40	0.001	0.050	0.085
大庆油田	150.7	1.060	2.61	0.014	0.003	0.019
大港油田	90.9	0.667	12.10	0.014	0.090	0.069
华北油田	101.9	4.592	11.01	0.100	0.103	—
辽河油田	142.6	2.748	16.10	—	—	—
长庆油田	118.4	0.064	3.11	0.002	0.004	—
青海油田	240.5	0.759	4.03	—	—	—
河南油田	76.4	1.515	2.17	—	0.002	—

1.2.2 石油炼制及加工场地

石油从地下开采后经脱水和脱盐处理,然后加入到常减压装置。在加热炉内将原油加热到 350°C 以上,然后进行常压和减压蒸馏,分割出汽油、煤油、柴油、润滑油等馏分,剩余的常压重油和减压渣油作为二次加工的原料。为提高产品质量及原油的综合利用率,在炼油厂还需进行二次加工,主要装置有催化、裂化、重整、加氢、糖醛精制、焦化、氧化沥青等,因这些生产过程多是在高温下进行,需要消耗

燃料及冷却介质水。在工艺汽提及注水、产品精制水洗和机泵轴封冷却等工艺中,水和油品要直接接触,产生含油污水和含酚污水等。因此石油炼制及加工污染场地中的污染物主要来自各生产工艺产生的废水排放。炼油厂原油组分复杂,加工装置多,如炼油装置约有 20 多套,生产三大合成材料(树脂、纤维、橡胶)的装置约有 30 套,因而石油炼制及加工产生的废水具有排放量大、种类多、成分复杂的特点,国外炼油厂每加工 1 吨原油产生 0.5~1.0 吨废水,我国炼油厂每加工 1 吨原油产生 0.7~3.5 吨废水,虽然国内绝大多数炼油企业的外排水可以达标,但随着炼油污水排放量逐年增加,必然会导致各种污染物在水体、土壤和生物体内富集,仍会造成环境污染。炼油污水的污染物成分与原油的组成和加工工艺等密切相关,是一种集悬浮油、乳化油、溶解有机物及盐于一体的多相体系,表 1.2 列出了石油炼制主要环节排出废水的污染物含量(以大庆油田为例)。

表 1.2 石油炼制过程排出的废水污染物含量 (单位:g/t)

工艺装置	废水来源	污染物种类			
		石油类	硫化物	挥发酚	氰化物
常减压装置	电脱盐罐切水	3.76	0.33	0.10	—
	常压塔顶油水分离器切水	0.28	0.012	0.62	0.01
	减压塔顶油水分离器切水	8.50	0.07	1.59	0.01
	机泵冷却水	2.51	—	0.0001	—
催化装置	分馏塔顶油水分离器切水	0.79	25.4	18.77	0.91
	气压机出口切水	0.97	2.99	34.96	4.35
	液态烃罐切水	0.19	0.33	17.46	1.51
	汽油水洗水	0.03	0.5	0.004	0.009
	机泵冷却水	77.45	1.21	0.17	0.007
催化重装装置	预分馏塔顶回流罐切水	1.31	14.11	—	—
	预加氢塔顶回流罐切水	114.5	41.16	—	—
	大气脚水分槽排水	34.45	0.013	0.43	0.37
	苯回流罐切水	0.0084	0.035	0.0001	—
延迟焦化装置	分馏塔顶回流罐切水	17.56	6.71	109.43	0.69
	焦化冷焦水	6.30	0.003	0.014	0.004
	焦化除焦水	5.08	0.32	0.28	0.011
加氢精制装置	分馏塔顶回流罐切水	5007	0.49	2489	1.22
	低压分离器排水	228	0.46	8106	0.3
	汽油水洗水	22	0.16	4.13	—
	汽油碱洗水	86.87	178.5	54.3	13.2
	机泵冷却水	411.1	0.95	1.59	0.27

续表

工艺装置	废水来源	污染物种类			
		石油类	硫化物	挥发酚	氰化物
糠醛精制装置	脱水塔	912.6	0.288	0.32	—
	轻质油脱水塔	13.9	0.23	0.22	0.10
	泵房	173.6	0.16	—	—
	真空泵排水	30.8	0.008	6.2	0.02
	总排污口	48.8	0.015	21.5	—
氧化沥青装置	沥青水封水	210	4.01	18.35	—
	机泵冷却水	37.3	—	—	—
	沥青成型冷却水	—	0.015	0.44	—

此外,石油炼制及加工过程中所产生的固体废弃物量大,成分复杂,也是造成该类场地环境污染的重要原因,废弃物种类见表 1.3。炼油厂的污染源主要分布在各生产装置、原油灌区、供排水车间等设施附近。

表 1.3 石油加工工业主要固体废弃物

固废种类	固废性质
废酸液	黑色黏稠半固体,含油类、磺化物、酯类和沥青等
废白土	黑褐色半固体废渣,含油、蜡及其他有机物
罐底泥	黑色黏稠液,含大量油类物质
污水处理废渣	含油类物质和絮凝剂

炼油过程中的“跑、冒、滴、漏”致使炼油厂周边的土壤和地下水环境受到严重污染。炼油厂的储油罐及其装置存在着不同程度的渗漏现象,渗漏的成品油势必破坏土壤-地下水环境系统,降低其环境质量,而且泄漏的大量石油资源储存于炼油厂的浅层地下水中,成为重大的安全隐患。国外发达国家十分注重保护炼油厂周边的生态环境,如荷兰皇家壳牌石油公司对公司所属的每个炼油厂都要布设观测井,定期监测罐区地下水的水质情况,防止成品油的渗漏对地下水产生污染;美国从 20 世纪 80 年代就开始对炼油厂地下水中的成品油进行回收处理,既防止了炼油厂储油罐的渗漏对地下水的污染,同时也回收了成品油,取得了较好的经济效益。而我国从未对炼油厂周边土壤和地下水的环境质量做过要求,其污染状况也不清楚。但是可以肯定污染是必然存在的,因为没有约束企业行为的相关法律、法规和标准。据报道,中石油集团公司所属 14 个炼化企业中,由于大部分是几十年的老厂,成品油罐、装置的泄漏对其周边的土壤、地下水和其他的生态环境造成了严重污染。调查对象为国有大型企业,污染状况尚且如此,那么小型的民营炼油厂情况更不容乐观。据此可推断,我国炼油厂周边土壤和地下水的石油污染状况是比较严重的。

1.2.3 石化企业场地

我国石化工业经过 40 多年的建设,特别是 1983 年中国石油化工总公司(简称中国石化总公司或石化总公司)成立以来,发挥了油、化、纤的联合优势,集中精力抓重点建设和生产,石化工业获得了快速发展,目前已基本形成了一个完整的具有相当规模的工业体系,成为国民经济的重要支柱之一,在国际上的地位也有了明显提高。石化产品涉及工业、农业、科技、军事等各领域,是国家经济和社会发展的重要物质基础,对提高人民生活质量方面起着重要的作用。

石化产业在给人们的生活带来极大的方便同时,遍布各地的石化企业也对人们赖以生存的地下水、土壤等环境造成严重破坏。石油化工业是一项包含有地下、地上等多种工艺技术的系统工程。由于其工作内容多、工序差别大、施工情况多样、管理水平不一、设备配置不同及环境状况差异等原因,污染源比较复杂,造成的污染也多种多样。石油化工生产和储运过程中,存在着直接或间接地向环境排放有毒有害有机物的可能性。尤其是在石油化工厂区内,原辅材料及其产品在储存、运输和装卸过程中存在“跑、冒、滴、漏”,使得一些挥发性有机物(VOC)及半挥发性有机物(SVOC)渗入到厂区土壤和地下水中,发生一系列的物理、化学和生化作用对污染厂区的土壤及地下水环境产生持久性影响。中国的石化企业类型较多,并遍布全国各地,影响范围广泛,了解和把握其周边土壤和地下水污染状况十分重要。

1.2.4 加油站及地下储槽

作为城市地下水的“污染大户”,加油站被认为是我国城市地下水的三大污染源之一。近年来,随着我国国民经济的快速发展、交通基础设施的不断改善和机动车保有量的快速增加,加油站已成为民众生活中不可或缺的一部分。有报道显示,1985 年至 2001 年的 16 年间,全国加油站数量增长了 23 倍以上,仅 20 世纪 80 年代以来,我国新建加油站点就超过 10 万座,其中仅北京市就有 1000 余座。随着时间的推移,部分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渗漏。石油渗漏污染成为我国环境保护中面临的新问题,其对土壤和地下水的污染不容忽视。

加油站普遍存在油品“跑、冒、滴、漏”现象,如加油枪滴洒、油箱溢油和阀门滴漏等,是一类典型的石油类污染场地,主要污染物为柴油、汽油组分。据测算,若存在滴漏现象的阀门每秒钟滴 1 滴油,一年滴油即可达 2000L 以上。与石油开采和炼制加工等环节产生大量的废气、废水和废渣相比,加油站和地下储油罐对土壤和地下水的污染具有隐蔽性,不易被察觉,污染的成因与后果之间有较长时间间隔,加油站一旦发现泄漏事故迹象,往往已经蔓延到较大范围,如在某市一起加油站泄漏污染地下水事故中,其水质化验指标高锰酸盐指数为 44.6mg/L,石油类项目结

果高达 $2.8 \times 10^3 \text{ mg/L}$, 远远超过地下水的国家标准。1993 年, 根据地下水水源地卫生防护区内的调查统计: 使用 1 年以上的贮油罐有 250 个, 使用 20 年以上的就有 23 个, 而且大多属直埋式, 极易发生泄漏, 致使多次发生污染事故。1991 年某公司地下输油管道严重腐蚀, 造成油液泄漏, 致使附近菜田秧苗枯萎死亡; 1992 年某单位地下油罐漏油, 造成附近 5 亩农田秧苗死亡; 1995 年某单位加油站漏油, 造成附近重点工程被迫停工等。仅 1990~1995 年该地区因油液泄漏造成的污染事故就十几起, 也给当地的地下水安全供水带来隐患。

加油站石油渗漏污染实际上已经是一个世界性的问题。20 世纪 90 年代初, 美国对其国内 21 万个加油站进行调查, 发现其中 40% 有渗漏现象, 20 世纪 70 年代以前建设的加油站, 几乎都有渗漏。美国环保局对 2001 年 9 月以前的有关地下油罐状况的数据进行了统计, 全美国已被确认的有渗漏问题的地下油罐就接近 42 万个, 有 15 万由于渗漏造成污染的地点在等待清理整治。受到污染的地点往往需要若干年整治才能恢复到污染前的状况。在这种需要长时间清理整治的地点中, 有的清理整治费用高达 100 万美元。因此, 加油站被视为美国最大的地下水污染源。壳牌石油公司对其设在英国的 1100 个加油站调查, 发现这些加油站中 1/3 已对当地土壤和地下水造成了污染。类似情形, 在捷克、匈牙利、原苏联以及南美洲的一些国家都有发生。地下贮油设施发生泄漏现象也很多。美国宾夕法尼亚州地下贮油罐使用 10 年以上的渗漏率达到 46%; 使用 15 年以上的渗漏率则高达 71%, 法国南特市使用 10 年以上的贮油罐渗漏率在 20% 以上。在我国台湾, 使用 10~20 年以上的贮油罐渗漏率也高达 40%~70%。

我国对加油站发生渗漏的数量还没有详细统计, 究竟有多少已经发生渗漏, 有多少即将发生渗漏, 尚很难说清楚。然而一旦加油站发现泄漏事故迹象, 往往已经蔓延较大范围, 污染周围土壤和地下水。由于地下水污染不易被人察觉, 污染的成因与后果之间有着很长的时间间隔, 因此我国石油渗漏污染形势严峻, 这一问题的严重性和普遍性, 亟待引起充分重视。

据专家估计, 我国现有的 10 余万座加油站建设时间相对较晚, 渗漏情况估计不如西方一些发达国家严重。但据有关检测结果显示, 当前我国城市地下水中, 石化产品类污染物已广泛存在, 如天津部分加油站附近的大部分地下水样品, 总石油烃检出率高达 85%, 强致癌物多环芳烃的检出率为 79%, 部分样品中还检出挥发性有机物苯、甲苯、二甲苯等。一些加油站的渗漏甚至喷溅情况严重, 在加油站附近可感受到强烈刺鼻的气味就是危险信号的表征。近年来, 加油站石油渗漏引发的污染事故在我国部分大中城市已开始出现, 其中北京安家楼和六里桥加油站发生的石油渗漏污染, 致使附近的水源井遭受严重污染, 甚至一度迫使附近的自来水厂停止运行, 影响供水范围达 36 km^2 。地下漏油污染处置难度较大, 往往只能用更换新土等办法来进行处理, 需要的时间和花费相当可观。美国的一些严重污染点, 每个花费上百万美元, 而且还用了若干年时间整治才恢复。石油类产品的污染不仅给我国民众的健康带来严重威胁, 在部分地区甚至还已开始引发社会稳定等问题。

2003年4月,武汉市就发生老百姓集体上访,反映加油站污染情况以及对加油站采取封路抵制经营的行动。

1.2.5 其他

除油田、石油炼制加工厂、石化企业和加油站(地下储槽)外,汽车修理厂和停车场等也属于石油类污染场地。该类场地长期停放装有石油类物质的机械,经常发生滴漏现象,且排放大量含油污水,造成严重的环境污染,如广州某汽车修配厂承担了500多辆公交车的保养与修理,每天污水排放量达300~400吨,废水中含油量高达5506mg/L,对环境污染极大。此外,焦化厂主要用焦煤炼焦,生产焦炭、煤焦油、苯系物、萘、洗油、粗酚、蒽油、煤焦油、燃料油和沥青等产品,因煤炭与原油组成成分及部分加工产品类似,该类场地具有石油类污染场地的特征,因此也将其归为石油类污染场地。

1.3 我国表层土壤中石油烃类特征污染物及其分布水平

综合以上各类型典型石油烃污染场地案例研究结果,我们认为我国石油烃污染场地的污染物以多环芳烃、苯系物和总石油烃为主,重金属污染较少。为进一步了解我国石油类污染场地中这些特征污染物的总体污染状况,我们收集了大量关于土壤中多环芳烃和苯系物污染状况的文献资料,希望对其污染的总体状况进行明确,以便为制定科学合理、符合实际情况的石油烃污染物土壤指导限值提供参考。

1.3.1 我国表层土壤中 PAHs 的分布水平

多环芳烃是石油类污染场地中典型的半挥发性有机污染物,本书采用文献调研方法研究我国石油类场地中16种典型多环芳烃的整体分布概况。从现有文献资料来看,国内外专家学者对多环芳烃的横向和纵向分布均进行了研究,大多数研究结果均表明多环芳烃主要分布在表层土壤中,在深层土壤和地下水中的分布相对较少。关于深层土壤和地下水中多环芳烃的文献资料也相对较少,故本研究中主要调研不同石油类场地表层土壤中多环芳烃的分布水平。本书共调研分析了国内外110篇关于我国多环芳烃分布的文献资料,分别代表我国14个省、3个直辖市、2个自治区(西藏、内蒙古)以及香港特别行政区等,其中辽宁省研究区域主要是石油化工废水污灌场地、北京天津等地区主要是石油化工区,多环芳烃调研文献统计见表1.4、图1.1。调研的土壤类型可分为两类:①来自石油类场地,主要包括油田、石油化工区、石化废水污灌区及焦化厂等;②来自非石油类场地,主要包括城市土壤、农业土壤等。石油类场地文献资料约占总文献数量的1/3,而石油类场地只是众多场地类型中的一种,这也从一个侧面说明多环芳烃是石油类场地中的典型污染物已受到广泛关注。