

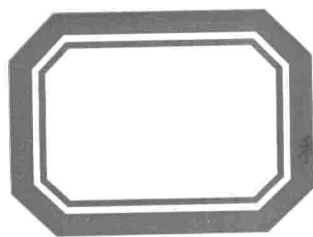
TECHNICAL RESEARCH ON
ECOLOGICAL RISK ASSESSMENT OF
TERRESTRIAL PETROLEUM
EXPLORATION

陆地石油开采 生态风险评估的 技术研究



李俊生 肖能文 等 著

中国环境出版社



·技支撑计划

陆地石油开采 生态风险评估的技术研究

Technical Research on Ecological Risk Assessment of
Terrestrial Petroleum Exploration

李俊生 肖能文 等 著

中国环境出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

陆地石油开采生态风险评估的技术研究/李俊生, 肖能文等著. —北京: 中国环境出版社, 2013.11

ISBN 978-7-5111-1489-1

I. ①陆… II. ①李…②肖… III. ①陆地—石油开采—环境生态评价 IV. ①X74

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 127974 号

出版人 王新程
责任编辑 葛莉 张娣
责任校对 尹芳
封面设计 彭杉

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 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)
010-67113412 (教育图书事业部)
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 2013 年 11 月第 1 版
印 次 2013 年 11 月第 1 次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 24.5
字 数 592 千字
定 价 96.00 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

序

党的“十八大”提出了把生态文明建设纳入“五位一体”总体布局和建设美丽中国的奋斗目标，并强调“坚持预防为主、综合治理，以解决损害群众健康突出环境问题为重点，强化水、大气、土壤等污染防治”。对资源开发提出“要按照人口、资源、环境相均衡，经济、社会、生态效益相统一的原则，控制开发强度，调整空间结构”、“资源循环利用体系初步建立。单位国内生产总值能源消耗和二氧化碳排放大幅下降，主要污染物排放总量显著减少”的要求。国民经济和社会发展的第十二个五年规划纲要中指出“主要污染物排放总量显著减少”“加快推行清洁生产，在农业、工业、建筑、商贸服务等重点领域推进清洁生产示范，从源头和全过程控制污染物产生和排放，降低资源消耗”。

生态风险评估是随着生态环境管理目标和环境观念的转变而逐渐兴起并得到快速发展的一个新的研究领域，有关污染生态风险评估方法、技术以及指标体系仍是科学研究的重要内容。目前，生态风险评价的各种指标体系还没有建立起来，各种环境化合物的基准值和参考剂量数据库以及事故风险概率还有待进一步补充。随着环境保护进入一个新的时代，应开展区域性污染物生态风险评价工作，充分了解受污染生态系统基本状况，分析可能造成生态风险的因子，按照生态系统等级结构进行风险受体选择和风险表征，使其更适合多尺度生态风险的表征，并建立相应的评价指标和技术标准体系，使我国生态风险评价工作为区域生态环境保护与管理提供科学决策依据。生态风险评估技术的开发将为区域生态质量改善和生态文明建设奠定科学基础。

石油开采是支撑我国国民经济发展的重要基础产业之一，石油开采过程已引起各种不同程度的环境污染和生态退化。随着国民经济的快速发展，我国对各种石油资源的开发利用强度将日益增大，预计到2020年原油年需求量将达4.5亿t，然而我国目前自产原油年产量一直徘徊在1.80亿t左右，石油供需矛盾突出，国家面临重大能源安全问题。为满足未来国民经济发展的需求，我国必须动用更多的陆地石油地质储量以提高原油产量，这势必导致进一步扩张石油开采的生态环境影响区，采油区也必须向低渗透率、低丰度、低产能贫矿或尾矿储量的石油资源区转移，由此还将产生更多的累积污染与更严重的生态风险问题。如何科学减缓、解决石油开采给生态环境带来的破坏和生态风险，协

调石油开采与生态环境保护的矛盾，是迫切需要攻克的重大技术难题之一。

国务院和行业部门对石油开采造成的生态风险和环境污染问题给予了高度关注，要求查明石油开采污染源头及其生态风险效应，进行污染治理与控制，减少源头污染，实现清洁生产，建设“绿色油田”。然而，目前我国涉及石油开采生态风险监测与评估的方法、标准和技术体系还不完善，石油开采过程中污染物处理与控制技术还不能满足现在和未来生态环境保护需求。特别是，石油开采自身的复杂性和区域生态环境特征的脆弱性和多样性，给污染物识别与生态风险评估以及油田污染控制带来极大困难，使生态环境保护、污染物控制面临巨大挑战。如何协调石油开采与生态环境保护之间的关系，确保我国石油开采走上环境友好的可持续发展道路是国家面临的重大攻关课题之一。

我国陆地石油资源广泛分布于不同生态类型中，平原湿地、滨海湿地、半干旱草原区和荒漠区石油资源丰富，开采潜力巨大。其中东北湿地、环渤海滨海湿地以及半干旱草原地区中有大量的油田分布，而这些地区又是我国重要生态脆弱区和重要生态功能区之一，具有较大的生态服务功能，对维护区域生态安全具有重要作用。过去几十年来石油资源的开发，加剧了这些地区的环境恶化和生态退化，国家为此已经开展了一些生态保护计划，但迄今仍缺乏针对石油开采导致生态影响与退化的重点专题研究。

“十一五”国家科技支撑重点项目“陆地石油开采生态风险评估与污染控制关键技术研究”围绕国家环境保护“十一五”规划中资源开发生态环境保护的战略目标，针对典型石油开采过程中迫切需要解决的环境污染控制与环境保护关键技术，以东北湿地和滨海湿地石油开采区为典型区，进行污染辨识、污染诊断、生态受体识别、暴露评价、生态效应评估、风险表征与风险预警以及风险管理等生态风险评估技术研究，形成石油开采生态风险评估技术体系，建立石油开采环境污染控制与管理相关标准，为实现石油资源开发和环境保护的和谐发展提供技术支撑。

中国工程院院士

刘鸣虎

2013年11月

目 录

第 1 章 概 述	1
1.1 石油污染的现状	2
1.2 石油污染物在环境中的迁移转化	9
1.3 污染扩散模式模拟方法研究	14
1.4 石油污染的生态效应	25
1.5 生态风险评价	31
1.6 典型石油开采区的生态风险	36
第 2 章 典型石油开采区野外采样原则、方法及分析测试	52
2.1 典型石油开采区环境样品采集	52
2.2 典型陆地石油开采区的环境样品测试	58
2.3 典型石油开采区土壤样品的测试结果	62
第 3 章 典型石油开采过程生态风险污染物筛选及其识别技术的研究	72
3.1 典型石油开采和钻井过程生态风险的污染物清单	72
3.2 典型石油开采和钻井过程生态风险污染物优先排序方法的确定	78
3.3 基于暴露风险的典型石油开采和钻井过程生态风险污染物的优先排序方法	79
3.4 基于 SCRAM 的典型石油开采和钻井过程生态风险污染物的优先排序方法	83
3.5 基于暴露风险和 SCRAM 联合方法的典型石油开采过程生态风险 污染物优先排序	88
3.6 小结	92
第 4 章 典型石油开采区污染诊断与等级判别技术指标的研究	93
4.1 土壤污染诊断方法	93
4.2 土壤污染等级判别方法	96
4.3 典型石油开采区土壤污染等级的判别技术	102
4.4 典型石油开采区土壤污染等级的判别	109
4.5 小结	114
第 5 章 典型石油开采区特征污染物的扩散途径与分级管理	115
5.1 典型石油开采区特征污染物的扩散途径研究	115
5.2 典型石油开采区污染分级管理技术的研究	140

5.3	典型陆域石油开采区优先污染物污染诊断技术规范(草案)	143
5.4	典型陆域石油开采区污染分级管理规范(草案)	144
第6章	典型石油开采区生态风险受体选择和概念模型构建技术的研究	148
6.1	受体的特征与类型	148
6.2	土壤介质中受体的选择	148
6.3	油田开采水体中生物受体的筛选	157
6.4	概念模型的建立	160
第7章	典型石油开采区污染暴露评价	161
7.1	生态风险暴露评价研究的现状分析	162
7.2	指标性污染物选择	164
7.3	典型石油开采区生态风险暴露途径的识别与评估模型选择	165
7.4	生态风险暴露评价模型的参数及敏感性分析	173
7.5	陆地植物生态风险暴露评估	183
第8章	典型石油开采区污染对植物的生态风险	190
8.1	石油污染对植物影响的研究方法	190
8.2	石油污染对植被指数和红边参数的影响	199
8.3	石油污染对芦苇生理生态的影响	204
8.4	石油污染对芦苇群落特征的影响	205
8.5	菲污染对芦苇群落的影响	207
8.6	菲污染对盐地碱蓬群落的影响	213
8.7	利用高光谱遥感监测石油污染的生态效应	221
8.8	胜利油田石油污染生态效应的评价和管理技术体系	223
第9章	石油开采污染对土壤和水生动物的风险评价	225
9.1	日本青鳞和大型水蚤的急慢性毒性试验	225
9.2	石油开采对河流底栖动物的风险评价	230
9.3	石油开采区污染对土壤线虫的风险评价	240
9.4	石油污染对土壤酶活性的影响	255
9.5	石油开采对土壤微生物种群的影响	256
9.6	成组生物毒性评价石油开采区的生态风险	262
9.7	石油开采的水体 PAHs 生态风险	270
第10章	典型石油开采区生态风险的预警管理平台	272
10.1	生态风险预警系统集成	272
10.2	生态风险管理的软件化	299
10.3	数据的处理与整理	304

10.4	典型石油开采区生态风险的预警管理系统	304
第 11 章	典型石油开采区石油开采污染控制与资源化风险评估技术	337
11.1	采油废水及处理工艺	338
11.2	苯系物和多环芳烃的分布削减规律	343
11.3	采油废水多环芳烃的生态风险评价	350
11.4	指标体系的构建	354
11.5	结论与展望	362
第 12 章	主要结论与研究展望	364
12.1	主要结论	364
12.2	主要成果	366
12.3	研究展望	368
参考文献		371

第1章 概述

石油作为应用最广泛的能源之一，被称为“黑色的金子”和“工业的血液”。美国 30% 的能源由石油提供，这一比例在英国达到 50%，尼日利亚甚至高达 90%。1996 年全世界每天要消耗大约 0.717 亿桶原油，据石油输出国组织（OPEC）估计，到 2020 年全球每天大约要消耗 1 亿桶原油。

石油工业的发展水平是一个国家综合国力的重要体现，也是支撑国民经济发展的重要基础产业之一，是国家能源安全的重要保障。近年来，我国的石油开采得到了快速发展。1978 年我国原油年产量超过亿吨，1993 年原油产量已达 1.449 亿 t，逐渐由原来的贫油国迈入世界六大产油国之列。我国目前勘探开发的油气田有 400 多个，分布在全国 25 个省、市和自治区。各油田的主要工作生产范围近 20 万 km²，覆盖地区面积达 32 万 km²，约占国土总面积的 3%。我国自产原油年产量一直徘徊在 1.8 亿 t 左右，随着国民经济的快速发展，未来石油供需矛盾突出，我国需要动用更多的陆地石油地质储量以提高原油产量，这势必导致采油区必须向低渗透率、低丰度、低产能贫矿或尾矿的石油资源区转移。

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，其中有 2 000 多种毒性大且疑有“三致”（致畸、致癌、致突变）效应的有机物质，如苯系化合物、多环芳烃中的菲、蒽、芘及酚类等。

石油污染的来源包括石油的开采、生产、运输以及使用等过程。近 30 多年来国内外发生了多起重大石油污染事故，如 1978 年利比里亚油轮“阿莫科·加的斯”号沉没原油泄漏事件；1979 年墨西哥湾油井爆炸事件；1989 年美国埃克森公司“瓦尔德斯”号油轮搁浅原油泄漏事件；1991 年海湾战争期间石油泄漏事件；1992 年希腊油轮“爱琴海”号搁浅原油泄漏事件；1996 年利比里亚油轮“海上女王”号原油泄漏事件；1999 年马耳他油轮“埃里卡”号沉没原油泄漏事件；2000 年利比里亚油轮“威望”号沉没原油泄漏事件；2006 年美国阿拉斯加重大石油泄漏事故；2007 年俄罗斯油轮“伏尔加石油 139”号沉没原油泄漏事件；2010 年墨西哥湾原油泄漏事件。这些原油泄漏事故给当地环境产生极大的污染，造成大量动植物死亡，甚至危害人类健康。

石油开采是石油污染最主要的来源。陆地石油开采是一项包含地下、地上多种工艺的系统工程，主要包括勘探、钻井、井下作业、油气开采、油气集输和处理、储运，以及辅助配套工程（如供排水、供电、供热、自动控制等）。给生态环境带来严重影响的主要是来自开采过程中的钻井、井下作业、原油集输作业以及配套的地面工程建设等方面。随着石油开采规模的扩大，开采或生产过程中含油废水的排放、落地原油等，在一定程度上造成开采区的水、土环境污染，由此将产生更多的累积污染与更严峻的生态风险。因此，石油污染已被许多国家纳入危险物质清单。

目前，世界上许多发达国家相继出台了各类环境介质（土壤、沉积物、地表水和地下

水)中的石油烃含量标准,并对石油污染进行风险评价以保护生态环境和人体健康。由于我国对石油污染重视不够,石油开采污染场地的控制起步较晚,特别是我国涉及石油开采生态风险监测与评估的方法、技术流程与标准体系还不完善,加上石油开采自身的复杂性和所处陆地区域生态环境特征的脆弱性和多样性,为污染物识别与生态风险评估带来极大困难,造成陆地石油生态环境保护、污染物控制面临巨大挑战。因此,亟须查明石油开采污染源头及其生态风险效应,科学地评估陆地石油开采过程给生态环境带来的生态风险,提出规避生态风险的有效方法,为减少源头污染、实现清洁生产以及污染治理与控制提供技术支撑,为石油开采区生态环境保护与管理策略提供科学依据。

1.1 石油污染的现状

石油污染泛指原油和石油初加工产品(包括汽油、煤油、柴油、重油、润滑油等)及各类油的分解产物所引起的污染。石油对土壤的污染主要是在勘探、开采、运输以及储存过程中引起的,油田周围大面积的土壤一般都受到严重的污染,石油对土壤的污染多集中在 20 cm 左右的表层。石油类物质进入土壤,可引起土壤理化性质的变化,如堵塞土壤孔隙,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;引起土壤微生物群落、微生物区系的变化。石油污染对作物生长发育的不利影响主要表现为:发芽出苗率降低,生育期限推迟,贪青晚熟,结实率下降,抗倒伏、抗病虫害的能力降低等。土壤的石油污染直接导致粮食的减产,而且通过食用生长于农业土地上的植物及其产品影响人类的健康。石油类污染物在作物体及果实部分的主要残留毒害成分是多环芳烃类物质,其对人及动物的毒性极大,尤其以双环和三环为代表的多环芳烃毒性更大。多环芳烃类物质可通过呼吸、皮肤接触、饮食摄入等方式进入人和动物体内,影响肝、肾等器官的正常功能,甚至引起癌变。石油类物质还通过地下水的污染以及污染的转移构成对人类生存环境多个层面上的胁迫。

石油排入土壤后会影响土壤的通透性,改变土壤的有机组成,使之盐碱化、沥青化、板结化,阻碍植物根系呼吸及营养吸收,影响植物生长。石油中的多环芳烃具有致癌、致畸、致突变等作用,在一些植物的果实中残留值很高,并可通过食物链在人体中富集,严重危害人体健康。石油烃中不易被土壤或植物根系吸附的污染物组分可以随着地表降水渗透到地下水,污染浅层地下水环境,危害饮用水水质安全。因此,石油污染土壤的修复已成为世界各国普遍关注的问题。

石油及石油产品对水体的污染主要有海洋、江河湖泊、地下水污染。石油污染最主要发生在海洋,据统计,每年通过各种渠道泄入海洋的石油和石油产品约占全世界石油总产量的 0.5%。我国部分沿海地区海水含油量已超过国家规定的水质标准的 2~8 倍,海洋石油污染十分严重。海洋石油污染危害是多方面的,如在水面形成油膜,阻碍了水体与大气之间的气体交换;油类黏附在鱼类、藻类和浮游生物上,致使海洋生物死亡,破坏海鸟生活环境,导致海鸟死亡和种群数量下降;石油污染还会使水产品品质下降,造成大量经济损失。

河流湖泊水体污染主要是由炼制石油产生的废水以及石油产品造成的。在石油工业活动中,有大量含油废水排出,由于排放量大,常常超出水体的自净能力,形成石油污染。

另外，油轮洗舱水以及船舶在水域中航行时所产生的油污，也会对水域造成污染。这些污染使河流、湖泊水体以及底泥的物理、化学性质或生物群落组成发生变化，从而降低了水体的使用价值，甚至危害到人的健康。

1.1.1 石油主要组成成分

石油是由数百种化学特性不同的化合物组成的复杂混合体，含有多种烃类（包括烷烃、环烷烃、芳香烃、烯烃等）及少量其他有机物（硫化物、氮化物、环烷酸类等）。

（1）石油的元素组成

组成石油的化学元素主要是 C、H、O、S、N。在大部分石油中，还发现有其他微量元素，构成了石油的灰分。

（2）石油的馏分组成

石油中含有不同的烃类，利用石油组分沸点不同的特点，通过加热蒸馏可以将原油分割成不同沸点的馏分（石油制品）。表 1-1 列出了石油馏分的名称、沸点范围和主要烃类的碳原子个数。

表 1-1 原油的馏分组成

馏分	组成	沸点/℃	碳原子数/个
轻馏分	石油气	<35	$C_1 \sim C_4$
	汽油	50~200	$C_5 \sim C_{10}$
	煤油	130~250	$C_{11} \sim C_{15}$
中馏分	柴油	180~320	$C_9 \sim C_{23}$
	重瓦斯油	320~360	
重馏分	润滑油	360~500	$C_{18} \sim C_{35}$
	渣油	>500	$C_{30} \sim C_{60}$

（3）石油的组分组成

石油化合物的不同组分对有机溶剂和吸附剂具有选择性溶解和吸附性能，选用不同的有机溶剂和吸附剂，将石油分成若干部分，每一个部分就是一个组分，分别为油质、胶质、沥青质和碳质。

油质是指石油中能溶解于中性有机溶剂、不被硅胶吸附、浅黄色的黏性油状物。成分主要为饱和烃和一部分芳香烃。

胶质是指石油中可溶于石油醚、苯、二氯甲烷等有机溶剂，能被硅胶所吸附的物质。可分为苯胶质（用苯解吸的产物）和酒精-苯胶质。前者多为芳香烃和一些含有杂原子氧、硫、氮的芳香烃化合物，后者主要为含杂原子的非烃化合物。轻质油中胶质含量少，重质油中胶质含量大。

沥青质是指石油中不溶于石油醚和酒精，而溶于苯、三氯甲烷的沥青部分。其分子量较大，在电子显微镜下观察，其宏观结构呈胶状颗粒，分子结构是由稠环芳香烃和烷基侧链组成的复杂结构。

碳质是指石油中不溶于有机溶剂的非烃化合物。

(4) 石油的化合物组成

石油中含有数百种化合物, 主要由正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、芳烃和非烃化合物及沥青质组成。

1) 正构烷烃

属于饱和烃, 在常温常压下, 1~4 个碳原子 ($C_1 \sim C_4$) 的烷烃为气态, 5~16 个碳原子 ($C_5 \sim C_{16}$) 的烷烃为液态, 17 个碳原子 (C_{17}) 以上的高分子烷烃皆呈固态。石油中已鉴定出的正烷烃有 $C_1 \sim C_{45}$, 个别报道曾提及见到 C_{60} 正烷烃, 但大部分正烷烃碳数为 C_{35} 。正构烷烃在石油中多数占 15.5% (体积), 轻质石油可达 30% 以上, 而重质石油则小于 15%, 其含量主要取决于生成石油的原始有机质的类型 (陆相原油含量多, 海相原油含量少) 和原油的成熟度 (未成熟的石油中主要含大分子量的正构烷烃; 成熟的石油中主要含中分子量的正构烷烃; 降解的石油中主要含中、小分子量的正构烷烃)。

2) 异构烷烃

石油中的异构烷烃以 C_{10} 为主, 且以异戊间二烯烷烃最重要, 其特点是在直链上每 4 个碳原子有一个甲基支链。在沉积物和原油中以植烷、姥鲛烷、降姥鲛烷、异十六烷及法呢烷的含量最高。研究和应用最多的是植烷和姥鲛烷。

3) 环烷烃

环烷烃分为单环、双环、三环和多环几种类型。在低分子烷烃 ($<C_{10}$) 中, 环己烷、环戊烷及其衍生物是石油的主要组分, 特别是甲基环己烷和甲基环戊烷常常是最丰富的。大部分碳原子数少于 10 个的烷基环烷烃是环戊烷或环己烷的衍生物, 仅有少量是双环的。中等馏分到重馏分 ($C_{10} \sim C_{35}$) 的环烷烃一般有 1~5 个五环和六环, 其中单环和双环烷烃占环烷烃总量的 50%~55%, 在这些高分子量的化合物中常有一个长链和几个短甲基或乙基链。石油中各种单、双环烷烃的丰度随分子量 (即碳原子数) 的增加而有规律地减少。

4) 芳香烃

芳香烃的特征是分子中含有苯环结构, 属于不饱和烃。根据其结构不同可分为单环、多环、稠环 3 类芳香烃。单环芳香烃是指分子中含有一个苯环的芳香烃, 包括苯及其同系物; 多环芳香烃是指分子中含两个或多个独立苯环的芳香烃; 稠环芳香烃是指分子中含两个或多个苯环, 彼此之间共用两个相邻碳原子稠合而成的芳香烃。在石油的低沸点馏分中, 芳香烃含量较少, 且多为单环芳香烃, 如苯、甲苯和二甲苯。随着沸点的升高, 芳香烃含量亦增多, 除单环芳香烃外, 出现双环芳香烃, 如联苯。在重质馏分中还可能出现稠环芳香烃, 如萘和菲, 蒽的含量较少。

几种基本类型的芳香烃化合物有: 苯 (Benzene) (1 环)、萘 (Naphthalene) (2 环)、菲 (Phenanthrene) 和蒽 (Anthracene) (3 环)、苯并蒽 (4 环), 其通式 C_nH_{2n-P} 中 P 随环数变化。属于苯 ($P=6$)、萘 ($P=12$) 和菲 ($P=18$) 三种类型的化合物是最丰富的, 每一类型中多数组分常常不是母体化合物, 而是带 1~3 个碳原子的烷基衍生物, 如烷基苯中主要组分是甲苯 (可占原油的 1.8%), 有时是二甲苯 (邻、间、对二甲苯含量可占原油的 1.3%), 苯通常含量不多 (可达原油的 1%)。

多环芳香族化合物 (PAHs) 包括萘、蒽、菲、芘、苯并[a]蒽和苯并[a]芘 (BaP) 等, 含有多个易断的苯环。在所有的石油制品中都含有多环芳香烃, 尤其在煤焦油和渣油中富集。

5) 非烃化合物

石油中的非烃化合物主要是含硫、氮、氧 3 种元素的有机化合物，主要集中在石油的高沸点馏分中。

含硫化合物：最重要的非烃化合物，存在于中、重馏分中。主要有硫醇（—SH）、硫化物（—S—）（包括硫醚 R—S—R′、环硫醚）、二硫化物（—S—S—）以及噻吩衍生物。此外，还有元素硫、硫化氢。

含氮化合物：主要集中在胶质-沥青质中。石油中含氮化合物可分为碱性和中性两大类。碱性含氮化合物主要是吡咯、吲哚、咔唑的同系物及酰胺等。原油中含有具有重要意义的中性含氮化合物，即卟啉化合物，它是石油有机成因的重要生物标志物。

含氧化合物：主要有酸性和中性两大类。酸性含氧化合物中有环烷酸、脂肪酸及酚，总称石油酸；中性含氧化合物有醛、酮等，其含量较少。

石油中的非烃化合物是指分子结构中除含碳、氢原子外，还含有氧、硫、氮等杂原子的化合物，主要有含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物及胶质和沥青质。氧、硫、氮 3 种元素一般仅占石油的 2%左右，但其化合物却占 10%~20%。这些非烃组分主要集中在石油高沸点馏分中，且各种石油中的非烃化合物在数量上不占主要地位，但它的组成和分布特点对石油的性质却有很大影响。例如，石油中含硫化合物的多少直接影响着原油的质量好坏。

表 1-2 石油类污染物的主要污染物

烷烃	环烷烃	芳香烃	含硫化合物	含氧化合物	含氮化合物
直链烷烃	烷基环戊烷	烷基苯	硫醇	环烷酸	吡啶
支链烷烃	烷基环己烷	单环芳烃	硫醚	脂肪酸	吡咯
		多环芳烃	二硫化物	酚	喹啉
		稠环芳烃	噻吩	芳香羧酸	胺

表 1-3 石油不同组分一般性质

化学物质	分子量/ (g/mol)	熔点/ ℃	沸点/ ℃	密度/ (g/cm ³)	溶解度/ (g/m ³)	蒸汽压/ Pa	logK _{ow}
正戊烷	72.15	-129.7	36.1	0.614	38.5	68 400	3.62
正辛烷	114.2	-56.2	125.7	0.700	0.66	1 880	5.18
正十六烷	226.4	18.2	286.8	0.773	—	0.133	—
环戊烷	70.14	-93.9	49.3	0.799	156	42 400	3.00
甲基环己烷	98.19	-126.6	100.9	0.770	14	6 180	2.82
苯	78.1	5.53	80.0	0.879	1 780	12 700	2.13
甲苯	92.1	-95.0	111.0	0.867	515	3 800	2.69
三甲苯	120.2	-44.7	164.7	0.865	48	325	3.58
萘	128.2	80.2	218.0	1.025	31.7	10.4	3.35
蒽	178.2	216.2	341.2	1.251	0.041	0.000 8	4.63
菲	178.2	101.0	339.0	0.980	1.29	0.016 1	4.57
苯并[a]芘	252.3	175.0	496.0	—	0.003 8	7.3×10 ⁻⁷	6.04

注：K_{ow} 为正辛醇-水分配系数。

由表 1-3 看出,不同的石油组分其性质差别相当大。例如,表征物质挥发性的饱和蒸气压一项,烷烃类的正戊烷是多环芳烃类的苯并[a]芘的 1 012 倍,说明在烷烃大量挥发的情况下,多环芳烃类的苯并[a]芘则可能基本不发生挥发作用。其他几项也分别说明了石油的这一特点。

石油类污染物已列入我国的危险废物名录,在列入的 48 种危险废物中,石油类排列第 8 位。石油类污染物对人类、动物、土壤和天然水体均存在危害和影响。

在石油烃中含有多种有毒物质,其毒性按烷烃、环烷烃和芳香烃的顺序逐渐增加。人类接触石油,可引起急性中毒和慢性中毒。易溶于水的低沸点的饱和烃类,浓度低时能引起动物的麻醉和昏迷;浓度高时能造成细胞的损伤死亡。高沸点的饱和烃类能使生物的营养与输导系统产生紊乱。石油中的芳香烃类物质对人体的毒性较大,由于其有疏水性及低水溶性,能很快进入到沉积环境中并长期存在。随着苯环数量的增加,其水溶性越低,在环境中存在时间越长,致癌性也越强。美国环保局在 20 世纪 80 年代初把 16 种未带分支的 PAHs 确定为环境中的优先污染物,我国也把 PAHs 列入环境优先检测的污染物黑名单(周文敏等,1990)。

1.1.2 石油污染物的主要来源

油气的开采和运输过程会对生态环境造成影响。在油气的开采过程中,会产生大量含油废水、有害的废泥浆以及其他一些污染物,石油中的黏稠胶体可以成片成块地形成长时间的污染,如果处理不好就会污染周边土壤、河流甚至地下水,同时石油、天然气本身就含有对人和动物有害的物质,一旦发生井喷或泄漏,对油气田附近的土壤污染很大。石油管道的泄漏也会严重破坏土壤生态平衡。土壤的严重污染会导致石油烃的某些成分在粮食中积累,影响粮食的品质,并通过食物链危害人类健康。在石油开发的井上作业过程中,进入到生态系统的污染物最主要的是矿物油,它包括落地原油、采油废水和钻井泥浆中的废油。

造成环境污染的石油类污染物主要有 3 种形式:含油固体废弃物、落地原油、含油废水。石油污染物主要集中在土壤表层 0~40 cm 处。土壤对石油污染物具有吸附和截留能力,但有一定限度,超过这个限度,石油污染物将会向土壤深层下渗(Benka-Coker 和 Ekundayo, 1995),进一步影响到地下水水质(Fried 等, 2006)。石油的渗透能力与土壤质地和污染物存在的时间有关,质地越粗,渗透力越强;随着时间的增加,原油在土壤中的渗透作用逐渐加强,降解的可能性变小(陈鹤建, 2000)。另外,地下水的运动亦会影响石油污染物的迁移(Moseley 和 Meyer, 1992),如图 1-1 所示。

石油的开采、冶炼、使用和运输过程的污染和泄漏事故,以及含油废水的排放、污水灌溉,各种石油制品的挥发、不完全燃烧物飘落等引起一系列石油污染问题。特别是石油开采过程中产生的落地原油,已成为土壤矿物油污染的重要来源。石油污染物主要来源于以下几个方面。

(1) 石油生产作业事故造成土壤污染

在我国的石油开采过程中,还存在一些不合理的作业方式,油田开发过程中的井喷事故、输油管线的泄漏、采油井洗井、地面设备检修都会造成严重的石油污染,由于大量石油的排洒,油浓度大大超过土壤颗粒能够吸附的量,过多的石油存在于土壤空隙中,使小范围内的生态系统完全毁灭,甚至引起地下水的污染。

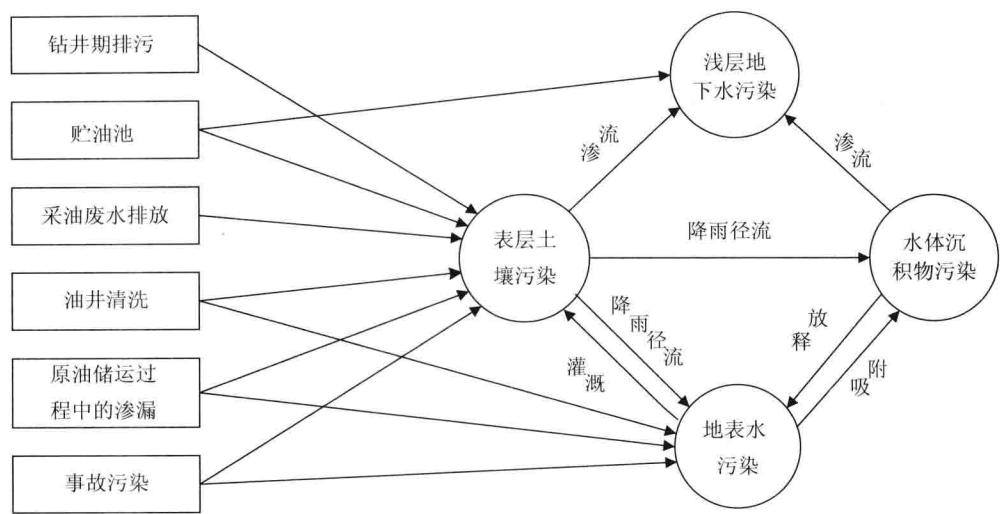


图 1-1 石油生产中的污染来源及影响

石油开采的每一个环节都可能产生石油类污染物并污染自然环境。石油开采不同作业期所产生的石油类污染物具体描述如下。

1) 钻井期

在进行钻井作业时，会产生含有石油类污染物的钻井废水及含油泥浆，这是钻井过程中，由冲洗地面和设备的油污、起下钻作业时泥浆流失、泥浆循环系统渗漏而产生。废水含油浓度为 50~1 200 mg/L，水量从几吨至数十吨不等。另外，有些情况下，在达到高含油层前，要经过一定数量的低含油地层，从而导致油随钻井泥浆一起带至地面。同时，一经到达高含油层，地压较高时少量高浓度油可能喷出。

2) 采油期

采油期（包括正常作业和洗井）排污包括采油废水和洗井废水。在地下含油地层中，石油和水是同时存在的，在采油过程中，油水同时被抽到地面，这些油水混合物被送进原油集输系统的选油站进行脱水、脱盐处理。被脱出来的废水即采油废水，又称“采出水”。由于采油废水随原油一起从油层中开采出来，经原油脱水处理而产生，因此，这部分废水不仅含有在高温高压油层中溶进地层中的多种盐类和气体，还含有一些其他杂质。更为重要的是，由于选油站脱水效果的影响，这部分废水中携带石油类污染物。另外，在研究流域范围内，也存在采用重力分离等简单的脱水方法，并多见于单井脱水的油井。一般地，油井采油废水含油浓度每升在数千毫克，单井排放量每日平均为数立方米。洗井废水是对注水井周期性冲洗产生的废水或油井在开采一段时间后，由于设备损坏、油层堵塞、管道腐蚀等原因，需要进行大修或洗井作业而产生的含油废水。

3) 原油集输贮运过程

在原油集输过程中产生的污染物主要是原油集中处理站产生的含油废水，另外，在集输过程中的一些中间环节，如接转加压站、计量站等也产生一定量的含油废水和固体废弃物。

4) 检修和洗井

油井在开采一段时间后, 由于设备损坏、油层堵塞、管道腐蚀等原因需要进行检修或洗井作业。这一过程也产生大量的含油废水和固体废弃物, 有时甚至会导致大量原油排至地面。

5) 事故污染

事故污染包括自然因素和人为因素两种情况: 自然事故包括井喷、设备故障和山体滑坡等原因导致输油管线断裂等, 这些意外事故均会导致大量原油外泄地面; 人为事故指由于各种人为因素(如偷油等)造成的采油设备、输油管线破坏等而导致的原油泄漏。事故污染属偶然事件, 一般难以预测, 具有产污量大、危害严重的特点。

(2) 含油废弃物堆放

含油废弃物主要包括油页岩矿渣、含油泥浆等, 油岩是石油工业的重要原料之一, 其开采、冶炼时会产生大量的含油矿渣, 在进入地表土壤环境前就已经被固体物质所吸附或夹带。含油废弃物在堆放过程中, 经降水的冲刷、淋洗等作用, 向周围土壤中浸入大量的油, 导致污染土壤中的石油污染物含量急剧增高。含油废弃物的另一种污染土壤的途径是与土壤颗粒掺混, 并通过扩散作用等方式将周围土壤污染。

(3) 漏油与溢油

在石油的勘探、开采、加工、运输及储存等过程中, 由于操作不当或事故等原因, 不可避免地会造成石油及石油产品的泄漏或溢出, 致使大量的石油类物质直接进入土壤, 造成土壤的石油污染。例如, 石油开采过程中的井喷事故, 输油管线及储油设备由于腐蚀等原因所导致的泄漏事故以及油田地面设备和石化生产装置检修中的溢油事故等, 这些现象发生在陆地时均可导致大量的石油类物质进入土壤造成土壤的石油污染。

(4) 含油废水灌溉污染

含油废水中的原油以乳化的形态分散在水体中, 含油浓度可高达 7 000 mg/kg。高浓度的含油废水排至井场地面后迅速下渗, 在水动力作用下, 这种污染深度一般较大。引用被石油污染的水源进行农灌是大面积土壤受石油污染的最主要原因, 这类废水中含有大量的石油类污染物, 长期使用这类污水灌溉必然导致土壤中含油量的增高, 污染土壤。沈抚污灌区的土壤污染即为这类土壤污染的代表, 为中国最大的石油类污水灌区之一。沈抚两地灌溉面积达 1 万 hm^2 , 由于长期使用含油废水进行灌溉, 在沈抚灌渠上游地区, 造成了水稻秧苗生长速度缓慢、烂根、粒瘪等现象, 产出的大米质量和地表水水质也受到了严重的影响。

(5) 大气沉降

在石油开采、冶炼、加工等生产过程中, 由于生产工艺落后或环境保护设施不完善, 会有部分挥发性石油污染物进入大气环境, 这些污染物可通过颗粒吸附、降雨、自然降尘等多种途径进入土壤。除此之外, 各种燃油机械所排放的废气中也含有大量的未燃烧的石油成分, 这些成分也会通过上述几种方式进入土壤, 造成土壤污染。

此外, 油田、工厂、船坞、车辆排出的石油烃进入大气, 一部分被阳光氧化, 另一部分又沉降到地球表面, 进入土壤中造成土壤污染。

(6) 药剂施用

一些石油产品经常用来作为各种杀虫剂、除草剂及防腐剂等农药的溶剂或乳化剂, 当

这些农药在农业生产中使用时,石油类物质也会随之进入土壤,从而增加了土壤中的石油浓度,造成土壤的石油污染。

(7) 车辆尾气造成土壤污染

汽车尾气中含有各种石油成分,尤其是多环芳烃,可以使车辆繁多的公路两侧的土壤受到相当于或超过污灌、大气污染造成的石油污染。

(8) 垃圾施用

工业垃圾、生活垃圾成分复杂,经常含有一定数量的油类。大量垃圾施入土壤,也会增加土壤中油的含量。

1.2 石油污染物在环境中的迁移转化

1.2.1 石油类在环境中的赋存状态

(1) 石油类在水体中的赋存状态

石油类污染物进入水体后,在风、阳光和微生物等因素的作用下,经历扩散、乳化、氧化和吸附及沉淀等风化过程后,其组成性质和存在形式都会有所变化。据报道,占新鲜原油 25%~30% 的低于 C_{13} 的较轻组分,在进入水体几小时甚至几十小时即可经挥发进入大气。剩余的石油类主要以以下 5 种形式存在于水中:

漂浮油: 粒径大于 $100\ \mu\text{m}$ 的油珠,在一定时间的静置或缓慢流动条件下,油粒能浮上水面,形成漂浮油。对石油工业废水而言,漂浮油是废水中含油量的重要部分,一般占废水总含油量的 65%~70%。

细分散油: 粒径介于 $10\sim100\ \mu\text{m}$ 的微小油珠,不稳定,能缓慢聚拢并形成较大的油珠而上浮到水面。

乳化油: 油珠粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的极微细的油珠,以水包油的细颗粒形式稳定悬浮分散在水中。

溶解油: 以分子状态分散在水体中,油和水形成均相体系,非常稳定,很难用一般方法去除。石油工业废水中,溶解油很少,一般不多于 $5\sim15\ \text{mg/L}$ 。

油-固体物: 在水体中,油被固体悬浮物(如泥沙)吸附在其表面上,而形成油-固体物。油-固体物一部分会悬浮在水相中,一部分会沉积在底泥中,并且这两种存在状态相互影响、相互转化,在一定条件下处于动态平衡中。

(2) 石油类在土壤中的赋存状态

石油类污染物在土壤中的存在状态主要有 4 种:残留态、挥发态、自由态和溶解态。

残留态是指由于石油吸附作用或是毛细作用而残留在土壤多孔介质中的污染物,其以液态形式存在,但不能在重力作用下自由移动。

挥发态是指由挥发进入土壤气相中,并在浓度梯度作用下不断扩散的污染物。

自由态是指在重力作用下可自由移动的污染物,其可通过挥发和溶解向土壤和地下水中释放。

溶解态是指溶解在地下水中,并随地下水迁移扩散的污染物。

虽然石油类物质在土壤中以这 4 种形态存在,但每种形态的污染物并不是一成不变的,