

国家自然科学基金 (40272108) 和高等学校骨干教师计划 (2000) 资助项目

土壤-地下水系统 石油污染原理与应用研究

郑西来 王秉忱 余宗莲 著

地质出版社

· 北 京 ·

内 容 提 要

在国家自然科学基金项目“土-水系统石油污染与净化过程研究”和高等学校骨干教师计划“地下水系统石油污染物迁移-转化规律研究”项目的资助下,结合黑龙江省科技攻关项目“大庆市水环境研究与管理”和辽宁省博士后启动基金项目“土壤-水系统石油污染动力学初探”,作者在大量室内外试验和数值模拟的基础上,对地下水系统石油污染进行了全面和深入的研究,本书是该系列研究成果的系统总结。全书共分9章,第一、二、三章阐述了土-水系统石油污染的研究意义、现状以及石油污染物的物质组成和分析方法;第四、五、六、七章以丰富和翔实的试验资料为依据,定量研究地下水系统中石油污染物的迁移-转化-富集规律;第八、九章对大庆油田和沈(阳)抚(顺)土壤-地下水系统石油污染过程进行了全面的研究,并应用于该地区地下水系统石油污染的评价和调控。

本书可供从事水文地质、水资源保护、土壤科学、环境科学、环境工程、石油开发利用等方面的专业技术人员参考,也可以作为与土壤和地下水污染有关专业高年级大学生和研究生的参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

土壤-地下水系统石油污染原理与应用研究/郑西来,
王秉忱,余宗莲著. —北京:地质出版社,2004.9
ISBN 7 - 116 - 04199 - 0

. 土... . 郑... 王... 余... . 土壤
污染:石油污染 - 研究 地下水污染:石油污染 - 研究
. X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 091771 号

TURANG-DIXIASHUI XITONG SHIYOU WURAN YUANLI YU YINGYONG YANJIU

责任编辑:蔡卫东
责任校对:李 玫
出版发行:地质出版社
社址邮编:北京海淀区学院路31号,100083
电 话:(010) 82324508 (邮购部)
网 址:<http://www.gph.com.cn>
电子邮箱:zbs@gph.com.cn
传 真:(010) 82310759
印 刷:北京印刷学院实习工厂
开 本:787mm×1092mm¹/₁₆
印 张:13.5
字 数:320千字
印 数:1—600册
版 次:2004年9月北京第一版·第一次印刷
定 价:35.00元

ISBN 7-116-04199-0/X·21

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社出版处负责调换)

前 言

石油是一种成分非常复杂的混合物，由上千种有机化合物所组成，其中一些有毒的化学物质具有致癌、致畸和致突变的潜在性。在石油的开采、炼制、运输和使用的过程中，不可避免地会有大量原油和石油制品抛洒或泄漏于地面，其中的一些轻质石油组分通过挥发进入大气，而绝大部分石油会在重力和毛细力的作用下渗入包气带，或者透过包气带达到地下水面，从而间接或直接地污染地下水。除此之外，在石油开采和加工等生产过程中也会产生大量的含油污水，其中的溶解性油分可以从纳污水体和排污渠系通过对流-弥散污染地下水体。从宏观上讲，石油和水是不相混溶的，所以包气带的油-水驱替是涉及油-水-气-固四相的复杂物理过程。同时，石油又是一种典型的反应性污染物，既可以产生挥发，又能被植物摄取、微生物降解和土壤颗粒吸附，所以地下水系统石油污染是水文地质研究的一个难点问题。

在国家自然科学基金项目“土-水系统石油污染与净化过程研究”和高等学校骨干教师计划“地下水系统石油污染物迁移-转化规律研究”项目的资助下，结合黑龙江省科技攻关项目“大庆市水环境研究与管理”和辽宁省博士后启动基金项目“土壤-水系统石油污染动力学初探”，作者在大量室内外实验的基础上，对大庆油田和沈（阳）抚（顺）土壤-地下水系统中石油污染物的物理-化学-生物过程进行了全面和系统的研究，并应用于该地区地下水系统石油污染的分析、评价、调控和防治。

在大庆油田地下水系统石油污染的研究过程中，始终得到了长安大学李佩成院士的指导和帮助，借此表示衷心的感谢。长安大学的刘鸿俊教授、李俊亭教授、孙建中教授、李雨新教授、田春声教授、李云峰教授、初阳瑞高级工程师、刘健教授，建设部北京勘察研究院的孙维芬高级工程师、仝继辉高级工程师，大庆市环保局的王卫东高级工程师，大庆水利局的李亚新工程师，机械部第七设计院的荆效民高级工程师，以及德国土宾根大学的K. D. Balke教授和美国堪萨斯大学的余芸生教授等都给予了多方面的指导和帮助。除此之外，西北农业大学的李生秀教授，西安建筑科技大学的张志杰教授，西安理工大学的周孝德教授和上海交通大学的仵彦卿教授，以及长安大学的刘鸿俊教授、李雨新教授、李云峰教授、王文科教授等在百忙中对书稿进行了认真地审阅，并提出了许多宝贵和中肯的修改意见。席临平同志参加了该项目部分室内实验工作。

在沈抚灌区土壤-地下水系统中石油污染研究工作中，从选课、试验方案实施到报告编制都得到了沈阳农业大学刘孝义教授的指导和帮助。同时，沈阳农业大学的张玉龙教授、依艳丽教授、王秋兵教授、谭成君教授、关连珠教授、韩晓日教授、孙效文高级工程师、牛森高级工程师和沈阳农业大学研究生部的金宝莲主任、李丽老师等也从不同方面为本研究的顺利完成提供了有益的指导和帮助。除此之外，沈阳农业大学土地与环境学院的研究生张大庚、本科生张立武、尚龙也协助完成了部分试验工作。

全书由郑西来执笔完成第一章、第四章、第五章、第六章、第七章和第九章，王秉忱撰写了第二章、第八章，余宗莲负责第三章和附录部分撰写工作。此外，中国海洋大学的荆静用计算机绘制了书内插图。中国海洋大学博士和硕士研究生林国庆、李玉瑛、韩志勇、王铁军、李涛、高增文、赵淑梅、吴俊文和张晓辉打印和校阅了全文。

在此作者谨向曾给予关心、支持和帮助的各位领导、专家学者和亲友们致以诚挚的谢意！

目前，土壤-地下水系统石油污染问题的研究还很不成熟，诸多方面都处于探索阶段，加之作者水平有限和经验不足，书中难免有不少缺点和错误，欢迎各位同行和专家提出宝贵意见。

作 者

2004年5月于青岛

目 录

前言

1 绪论	(1)
1.1 研究的目的是和意义	(1)
1.2 国内外的研究现状	(2)
1.2.1 土-水系统石油污染物的化学作用	(2)
1.2.2 石油抛洒或泄漏对地下水环境的污染	(4)
1.2.3 含油污水灌溉对土壤系统的污染与数值分析	(4)
2 石油污染物的物质组成和性质	(6)
2.1 石油的物质组成	(6)
2.1.1 石油的馏分组成	(6)
2.1.2 石油的元素组成	(7)
2.1.3 石油的烃类族组成	(8)
2.1.4 石油的非烃组成	(10)
2.2 石油的物理化学性质	(11)
2.2.1 石油的挥发性	(11)
2.2.2 石油的溶解性	(13)
2.2.3 石油的乳化性	(14)
2.2.4 石油的粘滞性	(20)
2.2.5 毒性	(21)
3 土-水环境石油污染物的测试技术	(23)
3.1 石油烃分析中的若干问题	(23)
3.1.1 油的重新定义	(23)
3.1.2 土-水环境中石油污染物的基本测定方法	(23)
3.1.3 油标准的建立	(24)
3.1.4 石油分析方法的选择与改进	(24)
3.2 点溶剂重量法	(24)
3.2.1 原理	(25)
3.2.2 仪器和试剂	(25)
3.2.3 分析步骤	(26)
3.3 非分散红外光度法	(27)
3.3.1 原理	(27)
3.3.2 仪器和试剂	(27)
3.3.3 分析步骤和计算方法	(27)
3.4 荧光光度法	(28)

3.4.1	原理	(28)
3.4.2	仪器和试剂	(28)
3.4.3	分析步骤和计算方法	(29)
3.5	比浊法	(29)
3.5.1	原理	(29)
3.5.2	仪器与试剂	(30)
3.5.3	分析步骤和计算方法	(30)
3.6	紫外分光光度法	(30)
3.6.1	原理	(30)
3.6.2	仪器与试剂	(31)
3.6.3	分析步骤和计算方法	(31)
4	土-水系统中石油污染物的化学过程	(33)
4.1	石油的微生物降解	(33)
4.1.1	供试土壤的组成和主要特征	(33)
4.1.2	土壤中的微生物	(33)
4.1.3	石油的降解试验	(35)
4.2	溶解油的吸附	(37)
4.2.1	溶解油吸附动力学曲线的测定	(37)
4.2.2	溶解油的吸附等温线测定	(38)
4.2.3	影响溶解吸附的主要因素	(39)
4.3	土壤中残留油的释放	(42)
4.3.1	土壤残留油释放的动力学特征	(42)
4.3.2	土壤中残留油的有效态	(45)
5	土壤非饱和带中油-水的驱替迁移	(46)
5.1	包气带油-水驱替的基本原理	(46)
5.1.1	界面张力和湿润性	(46)
5.1.2	毛细压力	(47)
5.1.3	排泄和吸吮曲线	(48)
5.1.4	相对渗透率	(49)
5.1.5	两相流的达西定律	(51)
5.1.6	流体的能量状态	(51)
5.2	包气带油-水驱替实验研究	(55)
5.2.1	实验方法和步骤	(55)
5.2.2	试验结果及其分析	(57)
5.2.3	石油驱替过程的数学模拟	(60)
6	土-水系统水分和溶质的动力学参数测定	(63)
6.1	饱和土壤中水分和溶质的动力学参数测定	(63)
6.1.1	试验原理	(63)
6.1.2	试验装置和方法	(67)
6.1.3	饱和土壤水分和溶质动力学参数推导	(71)
6.2	非饱和土壤水-盐动力学参数的确定	(76)
6.2.1	非饱和土壤水-盐运动的基本方程	(76)

6.2.2	土壤水分特征曲线的测定	(78)
6.2.3	非饱和土壤导水率和弥散系数的确定	(79)
7	土-水系统石油污染物运移的数学模型和计算方法	(84)
7.1	土壤中石油污染物运移的定解问题	(84)
7.1.1	水分运移模型	(84)
7.1.2	溶质运移模型	(86)
7.2	土壤中石油污染物迁移模型的计算方法	(88)
7.2.1	水分运移模型的解法	(88)
7.2.2	溶质运移模型的解法	(89)
7.3	土壤中石油污染物运移模型的检验	(91)
7.3.1	水分运移模型的检验	(91)
7.3.2	溶质运移模型的检验	(92)
8	沈抚灌区土-水系统石油污染的分析与调控	(94)
8.1	引言	(94)
8.2	沈抚灌区的环境概况	(96)
8.2.1	自然地理特征	(96)
8.2.2	沈抚灌区的石油污染概况	(97)
8.3	土-水系统石油污染规律的初步分析	(99)
8.3.1	污灌条件下土壤中水分和可溶性油的分布规律	(99)
8.3.2	影响土壤中可溶性油分布的因素	(103)
8.4	土-水系统石油污染的调控	(109)
8.4.1	定量混合灌溉	(109)
8.4.2	改变作物结构	(113)
8.4.3	消除污水灌溉	(113)
8.5	小结	(113)
9	地下水系统石油污染的评价与防治对策——以大庆油田为例	(116)
9.1	区域环境背景	(116)
9.1.1	自然地理概况	(116)
9.1.2	土壤特征	(119)
9.1.3	地质概况	(121)
9.1.4	水文地质概况	(122)
9.2	地下水石油污染的潜势分析	(123)
9.2.1	落地石油对地下水污染评价	(124)
9.2.2	纳污和排污系统对地下水的污染评价	(127)
9.3	地下水系统石油污染的防治对策	(133)
9.3.1	方法概述	(133)
9.3.2	地下水面上自由油体的清除	(135)
9.3.3	石油污染物的深度处理——原地微生物降解	(139)
9.4	小结	(140)
	参考文献	(143)
	附录 中华人民共和国水法	(148)

附录	中华人民共和国水土保持法	(154)
附录	土壤环境质量标准 (GB15618—1995)	(159)
附录	地表水环境质量标准 (GHZB1—1999)	(162)
附录	景观娱乐用水水质标准	(168)
附录	农田灌溉水质标准 (GB5084—92)	(171)
附录	渔业水质标准 (GB11607—89)	(175)
附录	地下水质量标准 (GB/T14848—93)	(179)
附录	海面溢油鉴别系统规范	(183)

1 绪 论

1.1 研究的目的是和意义

《中国 21 世纪议程》指出，“本世纪以来，随着科技进步和社会生产力的极大提高，人类创造了前所未有的物质财富，加速推进了文明发展的进程。与此同时，人口剧增、资源过度消耗、环境污染和生态破坏等环境问题日益突出，成为全球性的重大问题，严重地阻碍着经济的发展和人民生活质量的提高，继而威胁着全人类的未来生存和社会发展。在这种严峻形势下，人类不得不重新审视自己的社会经济行为和走过的历程，认识到通过高消耗追求经济数量增长的‘先污染后治理’的传统发展模式已不再适应当今和未来发展的要求，而必须努力寻求一条人口、经济、社会、环境和资源相互协调、既能满足当代人的需求而又不对满足后代人需求的能力构成危害的可持续发展的道路。人们日益清醒地认识到环境和发展问题是当今人类社会面临的最为紧迫的问题之一”。

中国是一个人口众多的发展中国家，水资源也比较贫乏，人均径流量仅为世界平均值的 1/4，并且水资源分配在地域和时间上也极不均匀。北方少雨地区（特别是黄、淮、海、辽河和松花江等内陆河流域）降雨和地表径流量的年际变化大，且年内分配不均，雨季大量弃水，旱季水量缺乏，使可利用的地表水资源大大小于径流总量。同样，地下水资源分布也呈南方多、北方少的格局，北方 17 省（直辖市、自治区）的井灌面积占全国的 99.4%，而地下水资源量仅占全国的 1/3，所以干旱缺水是我国北方农业发展的重要制约因素（邵义隆，1983）。

随着工业的发展，特别是石油炼制、石油化工、冶金焦化、轧钢压延、机械制造、石油开发等工矿企业都有大量的含油污水排放，所以在北京房山、沈（阳）抚（顺）、茂名、洛阳等地形成了大型的石油污水灌区。以沈抚石油污水灌区为例，每天排入灌区的含油污水有 26 万 t，采用污水灌溉减轻了下游地表水的污染负荷，缓解了当地灌溉用水不足，但长期的污水灌溉使土壤中含油量增加、粮食品质下降、干渠附近地下水石油污染，甚至有致癌和致畸现象（高拯民，1986）。

石油工业是以油气田勘探开发为主体，兼有石油炼制、石油机械制造、石油储运等配套工业。石油的开采、炼制、运输和使用过程中，一方面会有大量的原油和石油制品抛洒或泄漏；另一方面是石油的开采和加工过程会产生大量的含油废水。据大庆油田统计资料，平均每作业一口井，落地原油可达 1t；每生产 1t 原油，需注入 9t 水。这些抛洒和泄漏的石油可以通过包气带直接渗入或由降雨携带进入地下水体；而含油污水中的溶解油也可以通过对流-弥散污染地下水。需要指出的是，由于石油制品不但是交通运输、电力、机械制造等工业的重要能源，也是石油化工、轻工、纺织和食品等工业所必需的原料，目前石油在工业、农业、城市和乡村广泛地使用，所以石油对地下水的污染绝不局限于油田

地区（郑西来等，1998a）。

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。现已确认，在具有致癌、致畸和致突变潜在性的化学物质中，有许多就是石油或石油制品中所含的物质（如3,4-苯并芘、苯并蒽等）。石油进入水环境后，会对动物、水生生物和人类等产生严重的危害。石油烃可以使水体中植物体内的叶绿素及其脂溶性色素在植物体外或细胞外溶解析出，使之无法进行正常的光合作用而大量死亡，破坏水体生态系统的平衡。当水中石油浓度为0.01 mg/L时，鱼类在一天之内会出现油臭而降低食用价值；浓度为20 mg/L时，鱼类不能生存。石油进入人体后，能溶解细胞膜，干扰酶系统，引起肾和肝等内脏发生病变（韩长绵等，1988）。

石油种类繁多，组成十分复杂，而且性质也变化很大。石油进入包气带以后，在重力和毛细力的作用下不断入渗，同时还产生挥发、植物吸收、微生物降解和固体颗粒吸附。污染地表水体中的石油含量则主要受石油的溶解度所控制，而可溶性油的对流-弥散过程又受到吸附作用的制约。在污灌条件下，污水中的浮油会粘附在干渠、支渠两侧和土壤表面，而溶解油会随着灌溉过程渗入地下，同时产生植物吸收、微生物降解和土壤颗粒的吸附，所以土-水系统石油污染是一个非常复杂的物理-化学-生物过程。深入研究地下水系统中的石油污染是一个极其复杂的物理-化学-生物过程，对于分析、评价、预测和防治地下水的石油污染，保护人类生存环境，以及发展石油工业都具有重要的意义。

1.2 国内外的研究现状

石油工业是以油气田勘探开发为主体，兼有石油炼制、石油机械制造、石油储运等配套工业，是石油污染的最主要来源。在石油的开采、炼制、集贮、运输和使用过程中，一方面会有大量的原油和石油制品抛洒或泄漏，使油体直接进入地表水体（海洋、河流、湖泊等）、土壤和地下水；另一方面是石油的开采、加工过程会产生大量的含油污水，直接地排放和灌溉也会对地表水体、土壤、地下水和农作物产生影响。因此，国内外一些学者从不同角度研究了石油污染物的迁移和转化规律。

1.2.1 土-水系统石油污染物的化学作用

1.2.1.1 石油的挥发

石油是一种主要由碳和氢元素组成的混合物，在不同的温度下蒸馏会产生不同的馏分。为此，人们通过蒸馏将原油分解成汽油、煤油、柴油、润滑油及胶质和沥青质等。从环境的角度，褚家成等（1982）、Galín（1990）等许多学者系统地研究了土壤和海上石油的挥发过程。

褚家成等（1982）采用气相色谱法研究了8种油品在海上挥发20d的残留率和色谱变化，从而得出挥发作用影响最大的是C₁₃以下的低碳组分。Galín（1990）以煤油（C₉—C₁₃）为例，研究了细砂、中砂和粗砂中不同初始含油量的挥发和渗透性的关系，即挥发过程中煤油逐渐失去C₉—C₁₃的低碳组分，并随着挥发作用油的粘滞性增加，多孔介质中油相的渗透性降低。

1.2.1.2 石油的吸附和解吸

20世纪70年代以来,国外一些学者对石油中化合物(特别是环芳香族化合物)进行了大量的研究。Karickhoff等(1979, 1985)、Weber等(1992)和Wu等(1986)研究了疏水性有机物在自然沉积物和悬浮物吸附的热力学和动力学规律;Grathwohl(1993, 1995)通过含水介质中四氯甲烷和多环芳香族化合物的释放,建立起平衡和非平衡模型。他指出,有机污染含水介质的恢复是一个非常缓慢的过程,常常需要几年或几十年。Larsen等(1992)通过土柱试验测定12种石油化合物在3种含水介质中的突破曲线,进而确定它们的阻滞系数。

赵文谦等(1997)研究了不同水动力条件下泥砂对乳化油的吸附,并建立了吸附的数学模式,证明泥砂对乳化油的吸附速度很快,可以不考虑其动力学过程,而且平衡吸附量和水流条件无关,从而可以把室内试验直接推广到一般的水动力条件。李崇明等(1997)以煤油、柴油和机油为例,研究了泥砂对乳化油的吸附和解吸规律,并进一步分析了泥砂粒径和含盐量对吸附作用的影响。

郑西来等(1997, 1998, 1999, 2001)测定了不同含水介质对溶解油的吸附等温线、阻滞系数,并应用于地下水系统石油污染的分析、评价和预测。试验结果表明,可溶性的石油污染物在含水介质中的吸附符合于兰格缪尔直线方程,是一种理想的物理吸附。吴维中(1985)为了处理含油污水,分别采用粘土、高岭土、煤灰、膨润土、活性炭进行吸附试验,试验结果表明,其除油能力依次为:活性炭>膨润土>煤灰>高岭土>棕壤。袁维富等(1991)采用磁性粉末吸附乳化油,研究了磁粉的寿命、多级净化效果和吸附量等。

1.2.1.3 石油的生物降解

人们最初认识石油和微生物的关系是在20世纪40年代,研究的兴趣主要集中在微生物和石油成因的关系上;在20世纪50年代和60年代,烃类代谢的基础理论和应用才作为一个研究领域;随着1967年TORRY CANYON号超级油轮的沉没,许多石油微生物学家的研究转向石油污染的生态学方面,并对石油污染物的归宿和影响做了广泛地研究(黄第藩等,1997)。在1977年,Zobell鉴定了30多种可以降解碳氢化合物的微生物,这些微生物可以在淡水、咸水、土壤和地下水存在(Alexander, 1977);Atlas(1981)从12个石油污染的含水层中取样,分析出水中细菌的含量大都在每毫升100个的水平上。

Kincannon和Huddleston(1977)采用土地耕作法用土壤中微生物降解石油18个月,石油中的烷烃减少了80%~82%,他们认为该法可以用来处理地表的石油废弃物。Raymond(1976)和Jobson(1974)选择美国东部、中部和西部3个地区,施入6种油品后,栽培大头菜和蚕豆,一年内各种油品浓度平均减少了48%~90%。

在20世纪70年代和80年代初,刘期松(1981, 1982, 1984)、魏开湄和吴维中(1983)、郑西来等(1999, 2000, 2001, 2003, 2004)等系统地研究了沈(阳)抚(顺)石油污水灌区的微生物生态和降解作用,认为污灌40~50a的石油污水灌水区并未有显著的石油积累,主要是因为石油污灌区所形成微生物种群的降解作用,即在重、中、轻度石油污染区形成特有的优势微生物类群。另外,他们从这些微生物中分离出135株细菌、78株真菌和65株固氮菌。通过对大庆原油和烃质柴油进行降解试验,在75d中降解石油65.1%,其中烷烃去除率为70.7%,最早消失的是低沸点物质,残留的是C₁₉以上的物质;芳烃的去除率为41.3%,而芳烃中的萘、蒽、苯、萤蒽、苯并芘、苯并蒽在最后一

次取样时完全消失。

1.2.2 石油抛洒或泄漏对地下水环境的污染

石油（主要有原油、汽油、煤油、柴油、润滑油和石蜡等）种类繁多，物理化学性质（溶解度、挥发性、粘滞性、表面张力和生物降解能力等）各异，所以石油相对地下水污染的能力也不尽相同。大庆油田地下水石油污染的途径主要有两条，一是抛洒或泄漏在地表的石油通过包气带直接或间接地污染地下水；二是石油污染的地表水体（河流、湖泊和渠系等）中的可溶性油通过对流-弥散污染地下水。石油在包气带中的入渗涉及到油-水-气-固相之间的相互作用，同时石油还可以被植物吸收、微生物降解和固体颗粒吸附，而地下水中可溶性油分的对流-弥散迁移又往往受到吸附作用的制约，所以在地下水系统的石油污染是发生在多相体系中的、极其复杂的物理-化学-生物过程。

最近 20a，石油泄漏事件在世界各地频频发生，这些石油不但可以污染地表水体，也可以通过包气带污染地下水，所以石油在包气带的运移日益引起人们的重视。近年来，一些数学模型被用来评价和预测石油品在包气带的迁移，它们大致可以分为两类，一类是考虑石油在水相、固相和气相中分配比例的相间质量转移法；另一类是根据达西定律建立的活塞流模型。H. O. Schiegg (1977) 在分析了石油入渗问题之后，在条件概化的基础上，提出了包气带石油活塞式迁移的计算模式；在 1985 年，L. M. Arriola 和 G. F. Pinder 根据质量守恒原理，建立了一套完整的数学公式来精确地描述各相中石油含量的时空变化。虽然这些学者作了很大努力，并试图用微分方程组来刻画包气带中石油品的分布规律，但涉及的参数太多，相间质量转移方法很难用于解决实际问题。尽管活塞流方法没有前者严格，但应用中所需的参数少，而且模型简单，大部分问题可采用解析法来近似处理 (A. I. Elkadi, 1992)。污染地表水体中可溶性油分对地下水的污染，可以采用对流-弥散迁移来分析，一些学者已经尝试把对流-弥散的数学模型应用于地下水中单个石油烃的评价和预测 (A. I. Elkadi, 1992 等)。如何把石油污染物在地下水中迁移的物理过程和化学过程有机地结合起来仍有待于深入研究。

相比之下，国内对地下水石油污染的研究仍处于起步阶段。赵元慧等 (1990) 通过实验证明，疏水有机化合物在天然沉积物上的吸附符合兰格缪尔 (Langmuir) 吸附等温式。另外，在“八五”期间，沈照理、刘新华 (1996) 等结合山东淄博地区地下水的石油污染问题，对油水混合物在含水介质中的迁移能力进行了试验研究。目前，人们对包气带中石油驱替迁移机理的研究还不够深入，对其中的物理-化学-生物过程缺乏系统研究，所以还难以建立起实用的数学模型来满足落地石油的地下水污染评价、预测和治理的需要。

1.2.3 含油污水灌溉对土壤系统的污染与数值分析

与一般污水中的污染物不同，石油在水中大部分漂浮在水面，少部分溶于水中。浮油可以产生挥发，也可以粘附在干渠、支渠和水沟的四周，最后剩下的少量浮油会吸附在土壤表面，所以对土-水系统的污染过程可以近似地当作反应性溶质的对流-弥散迁移过程。

土壤中溶质运移实际上是受溶质随土壤水分运移、溶质在土壤中扩散、溶质与土壤颗粒之间、溶质不同组分之间的化学反应变化，以及被植物吸收诸因素制约。近年来，根据

不同土壤环境和研究目的需要，已经建立起对流-弥散传输模型、传输-化学平衡模型、传输函数模型。鉴于土壤参数在时间和空间的变异性，又产生了随机对流弥散传输模型和随机函数模型。

1.2.3.1 对流-弥散传输模型

对流-弥散传输模型一般只考虑由于对流-弥散引起的溶质运移，但往往对流-弥散过程伴随着溶质被吸附或降解。尽管其模型从理论上可以采用二维和三维，为了计算简便起见，目前此类模型一般采用一维控制方程。

为了避免水分瞬态变化造成对流-弥散方程非线性的求解困难，土壤含水量常作常量处理。近年来，人们也认识到土壤水力传导对溶质迁移影响很大，开始采用土壤水分和溶质耦合模型（Warrick, 1971; Nielsen, 1986）。田间情况下的土壤溶质运移几乎都是非稳定状态，且初始条件和边界条件都很复杂，常常需要数值方法来求解。Warncke（1973）和黄元仿等（1996）模拟了土壤中氮素迁移和转化规律。

由于土壤参数在时空上变异性较大，其模拟结果往往会偏离田间观测结果，所以近年来又发展了一种随机传输模型，即在对流-弥散模型中输入一系列随机分布的初始值，通过求解传输方程，求得土壤溶质的随机分布序列，然后应用数理统计方法得出平均值和离差，这种模型尚缺乏足够的实验验证，只是应用到最简单的对流-弥散方程中（Addiscott等, 1985; 隋红建等, 1992）。

1.2.3.2 传输-化学平衡模型

模拟相互间存在化学反应的多种离子在土壤中迁移，就不能采用对流-弥散传输模型了。目前一般是采用两种方法来解决，一种是先假定其各种成分之间无化学反应，利用对流-弥散传输模型分别求出各离子的浓度分布，然后根据其化学平衡对其浓度进行逐个调整；另一种是将其化学平衡关系代数方程与对流-弥散方程联立求解，逐步解出不同时间和不同位置上各个离子分布（Mark等, 1992; 李文鹏, 1993）。

1.2.3.3 传输函数模型

传输函数模型是以溶质运移时间为随机变量的随机传输模型。由于输入和输出结果为随机变量，从理论上讲应该更加实用于田间预测，但目前也仅仅处于起步阶段，Das和Kluitenberg（1996）用这种方法来估计土壤中有有机物的降解系数取得了较好的结果。

目前，针对不同的研究目的（农业措施、盐分控制、环境质量）和研究对象（土壤类型、溶质种类、气象条件），已经建立了各种不同的土壤溶质运移模型，而大多数是在室内控制条件下进行了验证。田间土壤由于受气候因素（蒸发、降雨）和人工因素（灌溉、排水）的影响，土壤水分处于不断变化之中，而溶质也是处于瞬态变化，所以非饱和土壤中瞬态流条件下土壤溶质运移研究得很少，对气象和人工影响下土壤溶质运移的综合模拟研究更是寥寥无几（隋红建, 1992; 郑西来等, 2001）。

2 石油污染物的物质组成和性质

石油是一种复杂的多组分均质混合物，其主要组分为烃类（烷烃、环烷烃和芳香烃），其次是数量不多但很有意义的非烃组分（如含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物、胶质和沥青质等）。一般来讲，石油都有相似的特性，但不同产地、不同种类的石油又有不同的物质组成和性质，它们在土-水系统中产生的挥发、溶解、吸附和生物降解等物理-化学-生物作用存在着明显的差异。因此，要研究土-水系统中石油污染物的迁移、转化、降解过程和防治措施，必须要熟悉石油的组成和性质，并且掌握测试土-水环境中石油污染物的科学方法。

2.1 石油的物质组成

大庆原油是一种富石蜡型原油，由轻质原油和一定量的高蜡和高沸点原油组成，密度通常低于 0.85 kg/L，胶质和沥青质通常低于 10%，粘度一般较低。含汽油馏分的辛烷值低是此种原油的缺点，但煤油的燃烧性好，柴油的十六烷值高，从其高沸点馏分可得到粘度指数高、稳定性好的润滑油和石蜡等。

沈（阳）抚（顺）污水灌区主要是利用抚顺石油一、二、三厂的含油污水和浑河水进行混合灌溉，经过近 50a 的污水灌溉，使灌区的土壤、作物和地下水均遭受不同程度的石油污染。20 世纪 60 年代以后，抚顺各石油加工厂都是采用大庆原油，所以沈抚灌区的石油污染物主要来源于大庆原油及其石油制品（汽油、煤油、柴油、机油和沥青质等）。

2.1.1 石油的馏分组成

石油中主要含有不同的烃类，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解成不同沸点的馏分（石油制品）。表 2.1 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 2.1 石油馏分组成的分类

Table 2.1 Classification of distilled petroleum compositions

馏分名称		沸点范围 /	碳原子个数 / 个
轻馏分	液化石油气	< 35	C ₁ —C ₄
	汽油	50 ~200	C ₅ —C ₁₀
中质馏分	煤油	130 ~250	C ₁₁ —C ₁₃
	柴油	180 ~350	C ₁₄ —C ₁₇
重馏分	润滑油	350 ~500	C ₁₈ —C ₃₅
	渣油	> 500	C ₃₀ —C ₆₀

2.1.1.1 液化石油气

液化石油气是以碳原子数为 3 和 4 的烷烃为主要成分的石油系气体燃料，因受冷或受压后容易液化而得名。20℃ 时，液体丙烷和丁烷的密度分别为 0.50 kg/L 和 0.58kg/L，汽化后的体积约为液体体积的 250 倍，密度为空气的 1.5 ~2 倍，所以泄漏出来的液化石油气往往顺着地面扩散，遇火会发生爆炸。

2.1.1.2 汽油

汽油是汽车和农用机械等点火式内燃机用燃料，主要成分是沸点低于 200℃ 的液态石油馏分，在常温和常压下有一定的挥发性。这种汽油是将原油经蒸馏提炼而得到的直馏汽油，再混合以催化改性的汽油和催化裂解汽油而生产的，而且为了提高汽油的辛烷值，常加入少量四乙基铅。

2.1.1.3 煤油

煤油是家庭炊炉或取暖炉用的燃料，也可用于发动机和溶剂等方面，其燃点大于 40℃，250℃ 以下的石油馏分占 95%，常温和常压下性质比较稳定，但略有挥发。

2.1.1.4 柴油

柴油可作为汽车、机动车等压缩点火式内燃机的燃料，燃点在 50℃ 以上，350℃ 以下的石油馏分占 90%，在常温和常压下性质稳定，挥发性很低。

2.1.1.5 润滑油

润滑油主要用于减小机器零件的磨损和发热。燃点高，受热时能长久地保持最初的性质，不容易生成沉淀，也不易挥发。

综上所述，除低碳的石油液化气在常温和常压下呈气态以外，其他的油品主要呈液态。另外，从低沸点的汽油到高沸点的润滑油，其燃点、粘滞性、密度和化学稳定性逐渐增加。

2.1.2 石油的元素组成

大庆石油主要由碳和氢元素组成，其次是氧、硫、氮，碳、氢元素的含量一般为 96% ~99%，其中碳占 83% ~87%，氢占 11% ~14%，其余 3 种元素的含量很少，一般仅占 0.5% ~5%。表 2.2 中列出了我国一些油田的原油元素组成，可以清楚地看出石油元素的一般特征。

表 2.2 石油的元素组成百分比

Table 2.2 Percent of petroleum elements

石油产地	C	H	S	N	O
大庆 (萨尔图混合油)	85.74	13.31	0.11	0.15	0.69
胜利 (101 混合油)	86.26	12.20	0.80	0.41	—
大港 (混合油)	85.67	13.40	0.12	0.23	—
江汉 (混合油)	83.00	12.81	2.09	0.47	1.63
克拉玛依 (混合油)	86.13	13.30	0.04	0.25	0.28

除了上述 5 种元素之外，大庆石油中还发现有 40 多种微量金属元素和非金属元素。目前，石油中所发现的元素按周期系的族分列如下：

碱金属族：锂、钠、钾、铷；

碱土金属族：铍、镁、钙、锶、钡、镭；

硼族：硼、铝、镓、铊；

碳族：碳、硅、锡、铅；

氮族：氮、磷、砷、锑、铋；

氧族：氧、硫；

卤族：氟、溴、碘；

铜族：铜、银、金；

锌族：锌；

钪族：钪、钇、镧；

钛族：钛、锆；

钒族：钒；

铬族：铬、钼；

锰族：锰；

族铁系：铁、钴、镍；

镧系：铈、钕；

铀系：铀。

石油中所含的元素绝大多数是以有机化合物的形式出现的，主要是碳和氢组成的烃类，其次是含氧、硫、氮等杂原子的非烃化合物。

2.1.3 石油的烃类族组成

虽然石油中主要是碳、氢两种元素，但这两种元素可以按一定的数量和空间关系结合成许许多多的石油烃，主要有烷烃（正构烷烃和异构烷烃）、环烷烃和芳香烃（纯芳香烃和环烷芳香烃）3 族烃类，但不同油品中各族烃类的比例相差很大（图 2.1）。

2.1.3.1 烷烃

烷烃分为正构烷烃和异构烷烃，它们以气态、液态和固态存在于石油中。

正构烷烃：正构烷烃在原油中的含量一般占 15% ~20%，有时也可能很低，原油中已鉴别出了 C_1 — C_{40} 的各种正构烷烃，还有少数超过 C_{40} 的正烷烃。在大多数原油中，高碳数的正构烷烃含量随碳原子数增加有规律地减少。

异构烷烃：原油中已鉴别出许多种异构烷烃，但 C_{10} 以内的异构烷烃含量较高。在 C_5 — C_8 范围内，最常见是一个叔碳原子（二-甲基或三-甲基）的构型，其次是两个叔碳原子的构型，其他类型少见。

2.1.3.2 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。中等到重馏分（ C_{10} — C_{35} ）的环烷烃一般有 1 ~5 个 5 环和 6 环，其中单

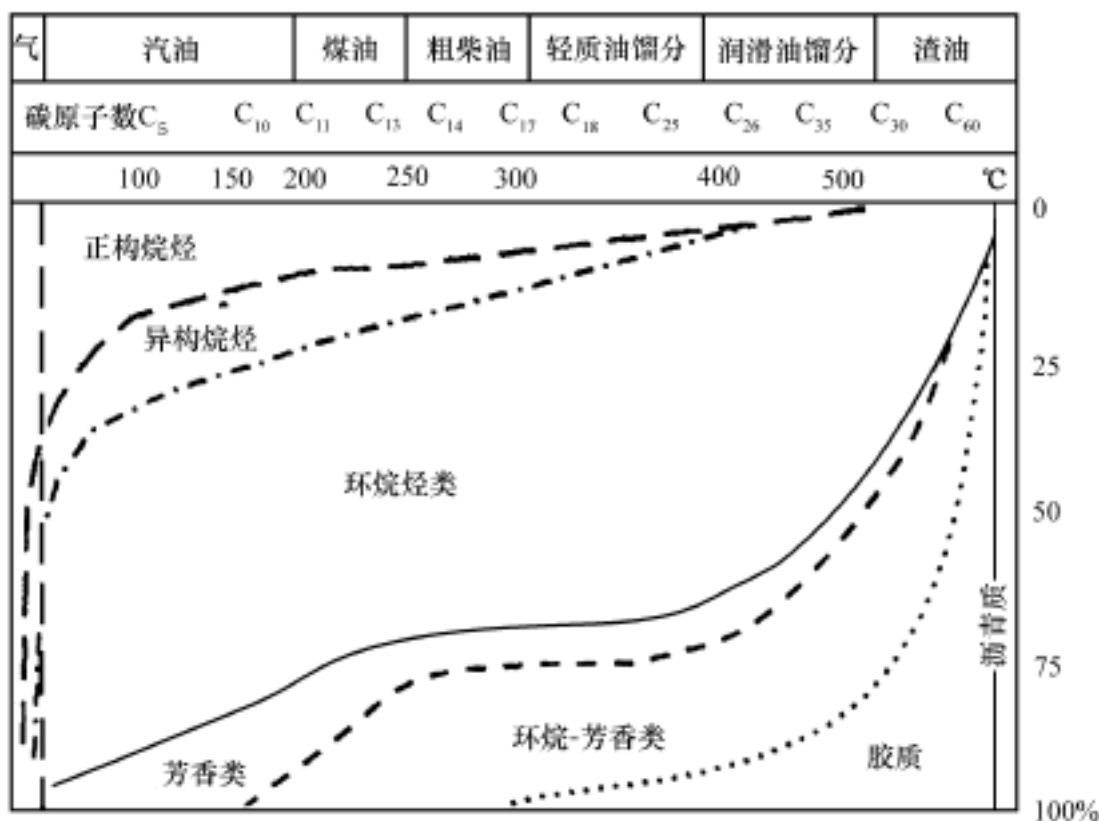


图 2.1 石油中不同馏分的烃类族组成

Fig. 2.1 Hydrocarbon compositions of distillate oils in petroleum

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）的增加有规律地减少。

2.1.3.3 芳香烃

纯芳香烃是只包含芳环和侧链的分子，它们通常包含 1 ~5 个缩合环和少数短链。几种基本类型的芳烃化合物有：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} ，式中 p 随环数变化。属于苯（ $p=6$ ）、萘（ $p=12$ ）和菲（ $p=18$ ）3 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%），而苯通常是不多的（可达原油的 1%），同样情况对萘型也是适合的。有人认为，萘、菲系列的分子大部分是由甾类、萜类化合物裂解而形成，那么二甲基和三甲基衍生物含量占优势的现象就得到了合理的解释。

环烷芳香烃可以有各种结构形式，双环（1 个芳环和 1 个饱和环）的茚满、萘满（四氢化萘）和它们的甲基衍生物一般很丰富，三环的四氢化菲及其衍生物也比较常见，四环和五环分子多半与甾族化合物和萜烯化合物结构有密切关系。

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

综上所述，尽管各种石油的烃类组成有相似之处，但各烃类本身是很复杂的，烃的数量很多，含量相差很大，但一般只有少数烃占有重要地位。

图 2.1 反映了石油中不同馏分的烃类族分布情况，各族烃类在石油馏分中的分布有一