

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-富集的规律;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

I. 土… II. ①郑…②王…③余… III. ①土壤
污染:石油污染-研究②地下水污染:石油污染-研究
IV. 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、全继辉高级工程师，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 I 中华人民共和国水法	(148)

附录 II 中华人民共和国水土保持法 (154)

附录 III 土壤环境质量标准 (GB15618 —1995) (159)

附录 IV 地表水环境质量标准 (GHZB1 —1999) (162)

附录 V 景观娱乐用水水质标准 (168)

附录 VI 农田灌溉水质标准 (GB5084 —92) (171)

附录 VII 渔业水质标准 (GB11607 —89) (175)

附录 VIII 地下水质量标准 (GB /T14848 —93) (179)

附录 IX 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流地表水的污染负荷, 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0.01mg/L时，鱼类在一天之内会出现油臭而降低食用价值；浓度为20mg/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 C_{13} 以下的低碳组分。Galín（1990）以煤油（ C_9-C_{13} ）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 C_9-C_{13} 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 ~50 a 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 C_{19} 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 / °C	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、铟；

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；

VIII 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

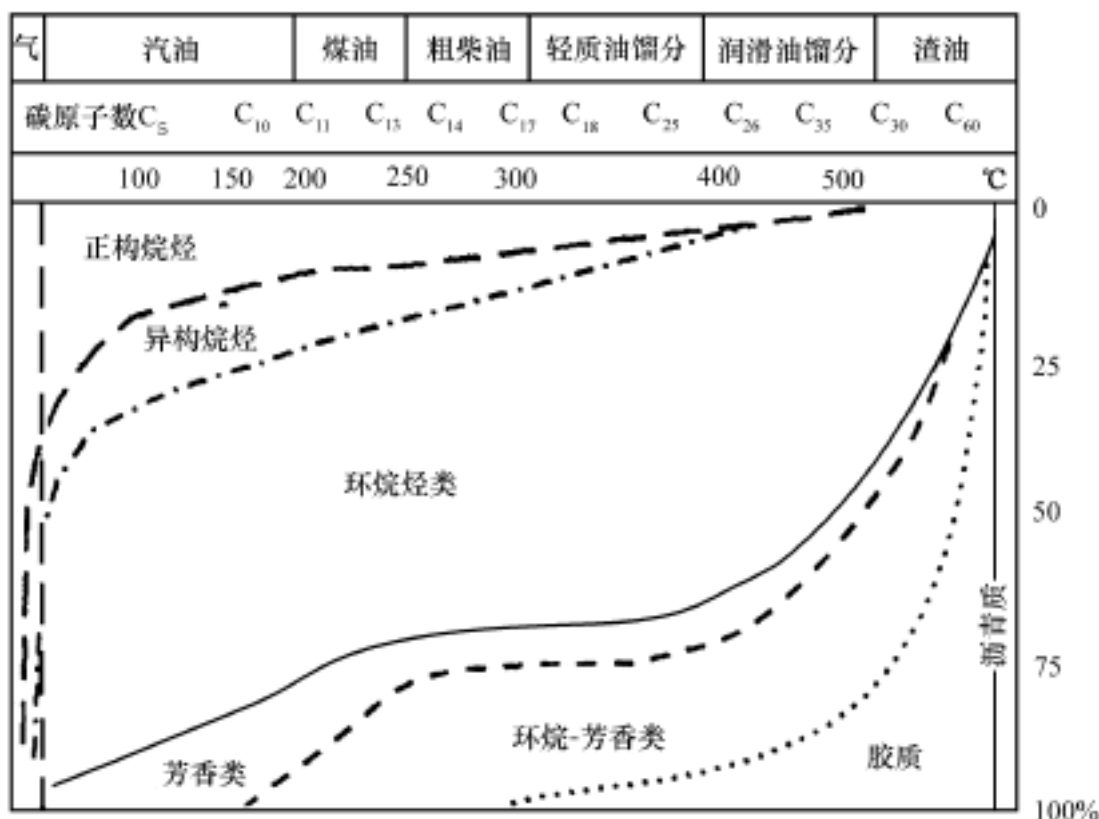


图 2.1 石油中不同馏分的烃类族组成

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甾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（ α ）蒽和苯并（ α ）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

定的规律性，主要表现在：

(1) 烃的含量从低沸点到高沸点馏分有不断降低的趋势，有时在 350℃以上馏分中有所增加，这是由于固态烃引起的；

(2) 芳香烃含量在 3 族烃中所占的比例最低，但从低沸点到高沸点馏分其含量不断增加；

(3) 环烷烃的含量变化不明显，但在重质油中单环环烷烃为多环环烷烃所代替；

(4) 在高沸点馏分中烃类分子的复杂性明显增加，多环烃类所占比重相对增加，碳环数增加，侧链增长，这时“烃类族组成”已不能全面地反映石油的化学组成，常用烃类的“结构组成”表示其组成情况。

2.1.4 石油的非烃组成

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，且各种石油中非烃组分与烃类组分之间的比例相差很大。

石油中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。

2.1.4.1 含氧化合物

石油中的含氧化合物是由烃基和含氧官能团两部分组成的，主要有：醇 ($R-OH$)、酚 ($Ar-OH$)、醛 ($R-O-R$)、酮 ($R-CO-R$) 和酸 ($R-COOH$)。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，总称为石油酸；中性含氧化合物有醛、酮等，其含量很少。

酸性含氧化合物是石油中的含氧化合物主要类型，其中环烷酸最多，占酸性物质的 90% 以上，脂肪酸含量少，另有微量的芳香酸、环烷-芳香酸以及沥青酸。石油中的环烷酸主要是 5 环和 6 环的环烷酸（环戊烷酸、环己烷酸），它们在轻馏分中含量很少，主要集中在 200 ~400℃的馏分中，重馏分中含量也很少。此外，从 C_1-C_{20} 的饱和脂肪酸以及异戊间二烯酸也已被鉴别出来。

2.1.4.2 含硫化合物

含硫化合物是分子结构中除碳、氢原子外还含有硫原子的一类化合物，是石油中重要的非烃化合物。在低和中等分子量 ($\leq C_{25}$) 范围内，硫往往只与碳、氢原子结合，在较重的原油馏分中，硫则多结合在含有 N、S、O 原子的多环大分子中。

2.1.4.3 含氮化合物

石油的含氮量一般变化不大，在 0.1% ~0.4% 之间，只有少数情况下超过 5%。与其他非烃化合物相似，石油中的氮主要集中于胶质-沥青质中，因此，其含量与胶质和沥青质的多少有密切关系。

2.1.4.4 胶质和沥青质

胶质和沥青质是石油中结构最复杂、分子量最大的一部分物质，绝大部分集中在石油残渣中，在轻质油中含量一般不超过 5%，重质油中可达 20% ~30%。

胶质和沥青质都具有脂肪族支链和杂原子的多环芳香烃或环烷芳香烃形成的复杂结构，它们组成了石油的重馏分，所以重馏分中实际上不存在纯的芳香烃和环烷芳香烃分子，所有组分都含有氧、硫、氮分子，它们往往取代了环状结构中的碳原子。

2.2 石油的物理化学性质

2.2.1 石油的挥发性

将约 500g 大庆原油和 0 号柴油分别倒入塑料桶中，按一定的时间间隔，各取 2mL 油样，放在 6mL 的小广口瓶中备用。从样品中称取 0.4g 油品，用二硫化碳稀释后，放在 10mL 容量瓶中待分析用。

用气相色谱仪测定挥发 0d（未挥发）和 12d 后大庆原油和 0 号柴油中烃组成的变化，如图 2.2 和图 2.3 所示。从它们的色谱可以得出，大庆原油具有从 C_6 — C_{25} 广范围的峰值， C_{13} 以下以低沸点组分的峰值较大，大于 C_{25} 组分中没有明显的特征峰。由于 C_{13} 以下低沸点组分大量挥发，色谱图的形态变化很大，说明大庆原油受挥发作用的影响较大。

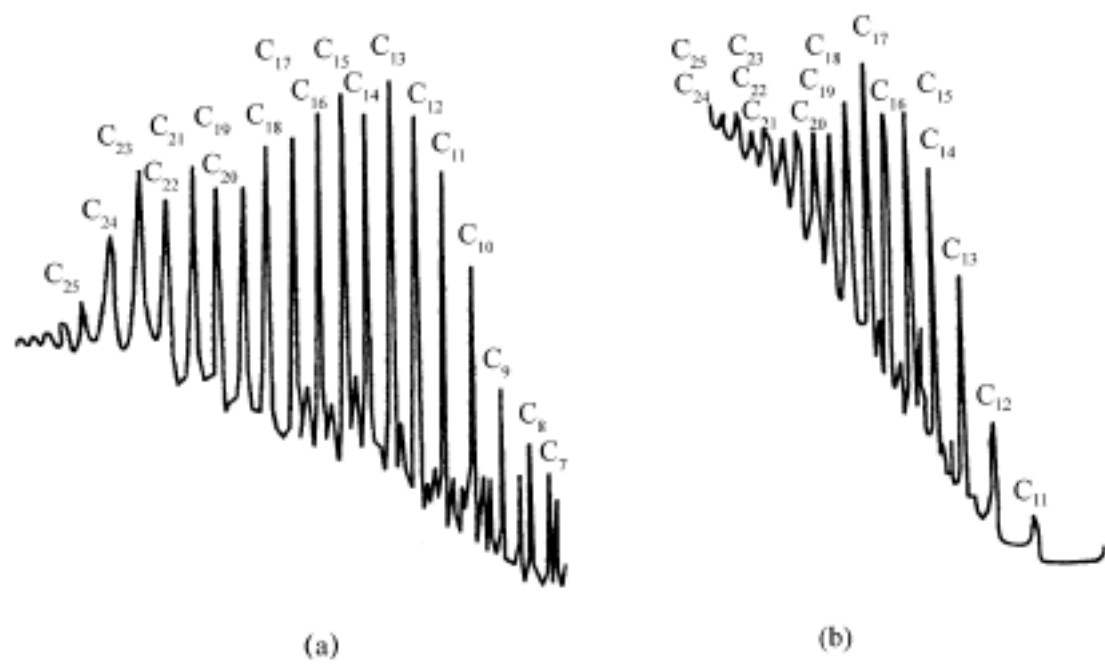


图 2.2 大庆原油挥发 0d (a) 和 12d (b) 的色谱图

Fig. 2.2 Spectrograms of the Daqing crude oil after 0 and 12 days ' volatilization

0 号柴油的主要组成为 C_{13} — C_{19} ，其中 C_{14} 、 C_{15} 、 C_{16} 、 C_{17} 峰高接近，以 C_{15} 和 C_{14} 为最高，挥发 12d 后，其特征谱图变化不大，但 C_{12} 和 C_{11} 等低碳组分已看不到峰值。由此可见，挥发作用发生于 C_{15} 以下的组分，但影响最大的还是 C_{13} 以下低碳组分。

为了比较各种油品低沸点组分的挥发程度，采用各组分在挥发过程中的残留率（ α ）来评价，按下式进行计算：

$$\alpha = \frac{hC_n}{h^{\circ}C_n} \tag{2 - 1}$$

式中 $h^{\circ}C_n$ 和 hC_n 分别为 C_n 在零时刻和 t 时刻的峰高。

从大庆原油和 0 号柴油中 C_{13} 和 C_{15} 的实测残留率（图 2.4）来看，尽管大庆原油和 0 号柴油中 C_{13} 和 C_{15} 的挥发程度略有不同，但更大的变化还表现在不同碳数的影响，即经过

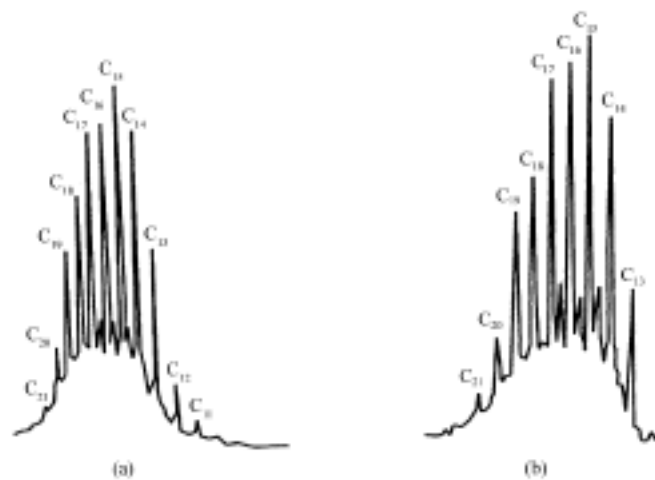


图 2.3 0 号柴油挥发 0d (a) 和 12d (b) 的色谱图

3 Spectrograms of diesel oil no. 0 after 0 and 12 days ' volatilization

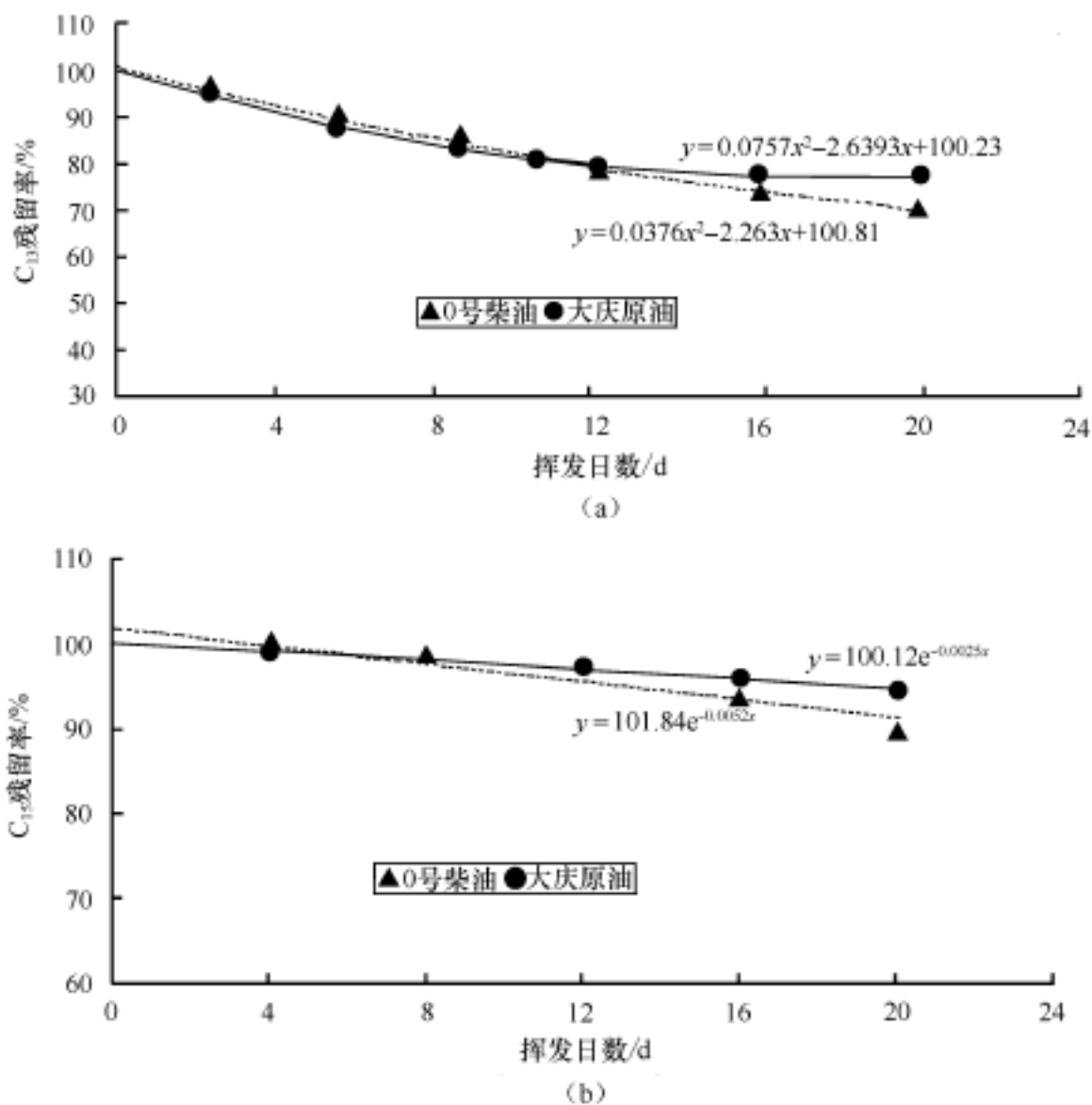


图 2.4 大庆石油和 0 号柴油中 C_{13} (a) 和 C_{15} (b) 挥发的动态曲线

Fig.2.4 Volatilization curves with time for the Daqing crude oil and diesel oil no. 0

20d 的挥发后，大庆原油和 0 号柴油中 C_{13} 的残留率分别为 75% 和 66% ，而两种油中 C_{15} 的残留率均为 90% 以上。由此可见，石油挥发影响最大的是 C_{13} 以下的低碳组分，而 C_{15} 以上的高碳组分受挥发影响较小。

2.2.2 石油的溶解性

在相对静止的环境中，石油在水中的溶解度很低，绝大部分油分漂浮在水面上。事实

上，不同的石油制品、不同的石油烃的溶解度相差很大，例如汽油的溶解度可达 100mg/L 以上，比饮用水标准（0.05mg/L）高 200 倍。在利用含油污水进行灌溉时，油分首先被吸附在土壤表面上，因此只有可溶性油才参与土壤-水-植物系统的循环，所以石油的溶解性对研究土壤-水-植物系统的石油污染至关重要。

2.2.2.1 石油烃的溶解

石油中每一类烃（烷烃、环烷烃和芳香烃）的溶解度都随着分子量的增加而明显地降低，例如，正烷烃的碳原子数从 1 增加到 12，其溶解度降低了 6 到 7 个数量级。对于芳香烃，分子中碳原子从 6 升到 24，其溶解度同样是大幅度地降低。环烷烃的溶解度，如图 2.5，是平行并向右稍微离开正烷烃线的。分子中每增加一个碳原子，烷烃溶解度下降 75%，而芳香烃溶解度下降 70%（卢松年，1984）。图 2.5 的数据也说明，碳原子量一定时芳香烃溶解度比烷烃高得多。例如，己烷、环己烷和同为 6 个碳原子苯的溶解度分别为 2.5×10^{-6} 、 15.0×10^{-6} 和 530.0×10^{-6} 。石油与水达到平衡时，石油烃会溶解到水中，各种烃的浓度与纯烃的溶解度有关，也与石油中烃的组成有关。

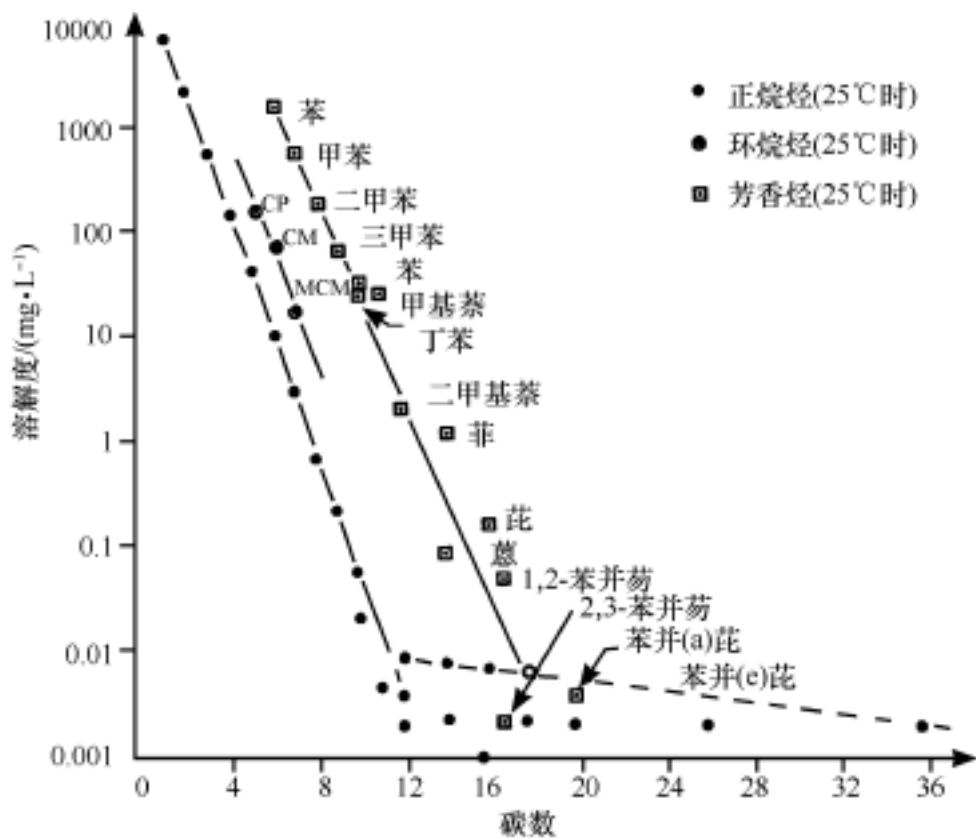


图 2.5 正烷烃和芳香烃在水中溶解度
(据卢松年，1984)

Fig. 2.5 Solubility of normal alkylate and arene
(from Lu Songnian, 1984)

将天然气从原油中分离出去，残留的少量低碳烃（C₁—C₅）仍能在水中产生浓度高于 C₆ 和 C₇ 总和的溶解烃，这说明溶解到水中的烃以低碳烃为主。也就是说，石油烃的组成和相应溶解烃的组成是大不一样的。

芳香烃同样也显示出随原子数升高而溶解度降低的现象，如苯和甲苯是在与原油平衡的水中优先溶解的芳香烃。在与石油平衡的水中，苯和甲苯一般占溶解芳香烃的 70% 到 85%，这比原油中苯和甲苯的比例大得多，同样反映出低碳芳香烃在水中溶解度远比高碳芳香烃高的规律性（图 2.5）。

2.2.2.2 石油的溶解度和溶解动力学曲线的测定

石油是成分非常复杂的碳氢化合物，不同的原油和石油制品有不同的组成，来自不同产地同一类型的石油制品，化学成分也有差异，这就导致了每种原油或石油制品都有自己特定的溶解度。

将带下水口的供水瓶中倒入蒸馏水，在水面上滴加 15 号重柴油约 3g (过量) 后，将盛水的供水瓶放在磁力搅拌机上缓慢地搅动，并按一定的时间间隔从下水口取样 (注意取样前停止搅拌，让供水瓶中的含油水溶液静止 15 min)，然后萃取和分析测定各水样的含油量 (图 2.6)。

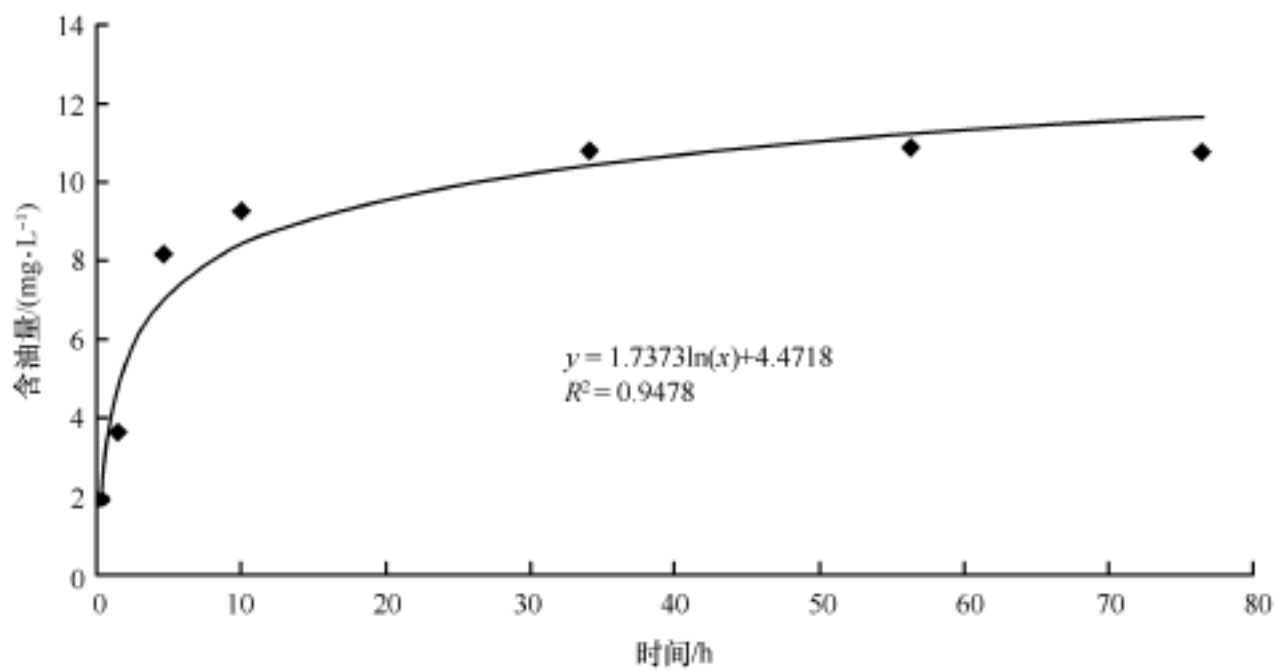


图 2.6 石油溶解的动力学曲线

Fig. 2.6 Dynamic curves of oil solution

从图 2.6 可以看出，水中加油后，油分主要漂浮在水面，在机械搅拌下才逐渐地产生分子扩散，使水中石油的溶解量呈对数曲线增加。经过约 56h 溶解，石油溶解达到饱和状态，其溶解度为 11.18 mg/L。

根据以上实测的动力学曲线，控制溶解的时间为 56h，分别测定汽油、煤油、0 号柴油和 15 号重柴油、机油和大庆原油的溶解度分别为 97.71、22.30、12.92、11.18、1.06 和 0.068mg/L。

2.2.3 石油的乳化性

2.2.3.1 乳化的基本概念

乳状液是一种 (或几种) 液体以微小液滴的形式均匀分散于另一种互不相溶的液体中所形成的分散体系，其中被分散成液滴的那一相叫做分散相或内相，液滴周围的另一种液体叫做分散介质或外相。显然，分散相是不连续的，而分散介质是连续的。通常所见到的乳状液总有一相是水叫做水相，另外一相是与水互不相溶的有机液体叫做油相。若水作外相、油作内相，则形成的乳状液叫做水包油型乳状液，以符号 O/W 表示；若油作外相、水作内相，则形成的乳状液叫做油包水型乳状液，以符号 W/O 表示。例如，牛奶属于 O/W 型乳状液，而原油属于 W/O 型乳状液。

只用油、水两相直接混合，即使强烈地搅拌，液体也不能形成稳定的乳状液，静止后的油、水很快分层。但若是在油、水混合物中加入少量的活性剂，便可形成稳定的乳状液，这种有利于乳状液形成和稳定的物质叫做乳化剂。使油、水两相形成 O/W 型乳状液并使之稳定的乳化剂叫做 O/W 型乳化剂；使油、水两相形成 W/O 型乳状液并使之稳定的乳化剂叫做 W/O 型乳化剂。在制备乳状液时，必须使乳化剂与所制备的乳状液类型一致，才能得到稳定的乳状液，否则不能形成乳状液。

以上讨论表明，形成乳状液要有 3 个条件：首先要有油、水两相；其次要有适当的乳化剂；三是要对油、水混合物进行适当的搅拌。地下油层本身就含有油、水和天然乳化剂 3 种物质，因此，在采出过程中经过油层孔隙、深井泵的搅拌以及油嘴节流等作用，最后可形成稳定的 W/O 乳状液，给原油破乳脱水造成困难，因此，应尽量防止乳状液的形成。

大多数乳状液是乳白色不透明的分散体系，但是如果增加乳化剂的浓度，并加入足量的极性有机物（如中等链长的脂肪醇），则白色不透明的乳状液将转变为半透明的液体，即微乳液。研究表明，微乳液中分散相液滴一般小于 $1.0 \times 10^{-7} \text{ m}$ ，而乳状液中分散相液滴的大小在 $1.0 \times 10^{-7} \text{ m}$ 以上。微乳液为透明或半透明的分散体系，粒子大小在 $1.0 \times 10^{-7} \text{ m}$ 以下，具有极高的稳定性，长久放置也不会分层破乳，甚至用高速离心机也不能使其分层。微乳液的另一特点是粘度较低，比普通乳状液的粘度要低得多。为了便于比较，我们把微乳液、乳状液和胶团溶液的一些主要特征列于表 2.3 中。

表 2.3 微乳液、乳状液和胶团溶液性质比较
Table 2.3 Comparison of microemulsios, emulsion and colloidal solution

性 质	体 系		
	乳状液	微乳液	胶团溶液
分散度	$> 0.1 \times 10^{-6} \text{ m}$	$< 0.1 \times 10^{-6} \text{ m}$	$< 0.1 \times 10^{-6} \text{ m}$
透光度	乳白色不透明	半透明或透明	透明
稳定性	不稳定	稳定	稳定
乳化剂用量	少	多	$> \text{CMC 值}$
助活性剂	可不用	必须用	可不用
与油混溶性	W/O 乳液混溶	混溶	油外相胶团混溶
与水混溶性	O/W 乳液混溶	混溶	水外相胶团混溶
粘度	较大	较小	较小

2.2.3.2 乳状液的制备

钻井液、压裂液、酸化液、微乳液以及稠油和高凝油的开采与集输等往往需要制备比较稳定的乳状液。

油、水混合方式：乳状液的制备过程是分散度增加的过程，因此需要向体系输入能量。根据能量输入方式的不同，可以有以下几种不同的混合方式：

- (1) 手摇法：这是实验室制备乳状液的简便方法，将选好的乳化剂加到油、水混合物中，每隔 10s 左右振摇一次，直到形成稳定的乳状液为止。
- (2) 机械搅拌法：将选好的乳化剂加到油、水混合物中，用带有螺旋桨的搅拌器使油、水两相在激烈的搅拌下混合形成乳状液。此种方法设备简单，操作方便，缺点是乳状

液分散度低，均匀性差，并容易混入空气。

(3) 均化器乳化法：将被乳化的油、水混合物加压，然后从夹缝中流过，达到乳化的分散的目的。此法设备简单，操作方便，可得到分散度高、均匀性好的乳状液。

乳状液的类型、稳定性以及分散度的大小除了与制备方法有关外，还与加料顺序有关，如果加料顺序适当，不必剧烈搅拌便可以形成稳定的乳状液。具体方法如下：

(1) 将乳化剂加入油中，使用时再将其倒入大量水中，稍加搅拌即可形成稳定的乳状液，这是制备 O/W 型乳状液最简便的方法，通常称之为自然乳化分散法。

(2) 将乳化剂加入水中，然后在搅拌下加入被乳化的油，即可以得到 O/W 型乳状液，继续加油最终得到 W/O 型乳状液。反之，将乳化剂加入油中，在搅拌下加水即可形成 W/O 型乳状液，继续加水最终将得到 O/W 型乳状液。

(3) 成皂乳化法：将脂肪酸溶于油中，并将碱溶入水中，然后在搅拌下将两相混合，在两相界面上形成脂肪酸盐，使油、水两相形成稳定的乳状液。

不同的混合方式对液滴的大小即分散度的影响是不同的，表 2.4 列出了 3 种混合方式对分散度的影响。从表中数据可见，均化器乳化效果最好，所要求的乳化剂的浓度比较低，1% 便可形成稳定的乳状液。

表 2.4 混合方式与分散度的关系

Table 2.4 Relation of dispersity and mixture types

混合方式	分散相液滴的直径 / 10^{-6}m		
	1% 乳化剂	5% 乳化剂	10% 乳化剂
螺旋桨	不乳化	3 ~8	2 ~5
胶体磨	6 ~9	4 ~7	3 ~5
均化器	1 ~3	1 ~3	1 ~3

分散时间对于同一体系的分散度的影响有一定的限制，达到此限制后，延长分散时间是徒劳无益的。因此，在制备乳状液时，确定达到最大分散度所需要的时间是很重要的，这可以节省动力并提高效率。

乳化剂的浓度在一定的范围内增加可使得分散度增加，但是乳化剂浓度超过一定的限度后分散度便不再改变了。如用油酸钠乳化甲苯和水的混合物，当油酸钠的浓度达到 0.2 mol /L 后，液滴的直径（即分散度）就不再改变了，所以过高的乳化剂浓度不但浪费，而且是无益的。

除了油、水主体外，微乳液的制备方法和乳状液不同，需要加入较多的乳化剂和足量的极性有机物，所以从组分上看微乳液是油、水、乳化剂和极性有机物所组成的分散体系。对于离子型乳化剂，有时还需要加盐。在微乳液中，乳化剂和极性有机物的含量通常可以达到 15% ~25% 左右，因此成本较高，但目前已制备出乳化剂用量为 4% 的微乳液。在苯或十六烷中加入相当数量的油酸（大约 10% 左右），然后用 KOH 水溶液中和，搅拌均匀可得到混浊的乳状液。若在搅拌下逐渐加入正己醇至一定量，可得到透明的微乳液。将石油、戊醇和石油磺酸盐等与水混合也可制得微乳液。由于石油磺酸盐制备方法简单，成本低廉，目前已经广泛用于制备微乳液，以提高石油的采收率。

2.2.3.3 乳状液的重要物理性质

(1) 透光性：乳状液的物理性质主要取决于乳状液的类型、分散相液滴的大小及数量，一般乳状液为乳白色不透明液体，其名称就是由此而来。乳状液的外观主要取决于分散相液滴的大小，因为不同大小的液滴对光的反射和散射作用不同。当液滴的直径大于入射光的波长时主要发生反射，在这种情况下乳状液呈混浊；当液滴的直径小于入射光的波长时，则液滴对光主要起散射作用，乳状液呈半透明状。一般乳状液的液滴直径在 $0.1 \times 10^{-6} \text{m}$ 左右，而可见光的波长在 $0.4 \times 10^{-6} \sim 0.8 \times 10^{-6} \text{m}$ 之间，因此反射作用是主要的，所以乳状液多为不透明的乳白色液体。当液滴的直径在 $0.1 \times 10^{-6} \text{m}$ 以下时，则属于胶体范围，此时对光的散射作用是主要的，乳状液呈透明或半透明状，这种乳状液称之为微乳液，在性质上与乳状液有很大差别。乳状液的外观与液滴大小的关系如表 2.5。

表 2.5 乳状液的外观与液滴大小的关系
Table 2.5 Relations between emulsion appearance and its dispersity

液滴大小	乳状液的外观
大液滴	可分辨出两相存在
$< 10^{-6} \text{m}$	乳白色的液体
$10^{-7} \sim 10^{-6} \text{m}$	蓝白色的液体
$5 \times 10^{-8} \text{m}$	灰色、半透明的液体
$< 5 \times 10^{-8} \text{m}$	透明的液体

(2) 粘度：乳状液是一种流体，因此，粘度是它的重要物理性质。乳状液的粘度主要与外相粘度、内相粘度、内相体积及分散相液滴的大小有关。当分散相的体积分数小于 0.02 时，乳状液的粘度可用爱因斯坦公式计算，此时，乳状液的粘度主要取决于分散介质或外相的粘度；当分散相的体积数较大时，可采用下式计算乳状液的粘度：

$$\eta = \eta_0 \left[\frac{1}{1 - (h)^{\frac{1}{3}}} \right]$$

(2 - 2)

式中 h 为校正系数，称为体积因子，其值与分散相体积分数有关，对于液滴大小不同的 O/W 型乳状液， h 值接近于 1.3； W 为分散相体积分数。

由式 (2 - 2) 可知：当 $W = 0.1$ 时， $\eta / \eta_0 = 2.0$ ； $W = 0.5$ 时， $\eta / \eta_0 = 7.2$ ； $W = 0.75$ 时， $\eta / \eta_0 = 120.0$ 。

对于 W/O 型乳状液，其粘度可以采用下式计算：

$$\eta = \eta_0 (1 - 5.26W + 102.75W^2 - 221.5W^3)$$

(2 - 3)

式中： η ——乳化液的粘度； η_0 ——分散介质（外相）的粘度； W ——分散相（水）的体积分数。

除此之外，乳状液粘度还与温度有关。

(3) 稳定性：由于乳状液是高度分散的体系，具有较高的表面能，因此，以热力学的观点看，乳状液属于不稳定体系。但是，从动力学观点上看，有些乳状液又具有相当的稳定性，甚至可长久放置而不破坏。可做乳化剂的物质主要有活性剂、固体粉末和某些高分子化合物，但使用效果最好的是活性剂类乳化剂，所以下面主要讨论活性剂类乳化剂的作用。

乳化剂可明显地降低油、水界面张力。以石蜡油-水体系为例，油水界面张力为41Nm/m，不能形成稳定的乳状液，但是若在水相中加入少量的油酸钠，则油、水界面张力可降至7.2 Nm/m 以下，油、水两相可形成乳状液。另外，由于乳化剂分子可降低油、水界面张力，因此，根据能量自发减少的原理，它必然要吸附在油、水界面上，形成亲水头伸入水相、亲油尾伸入油相的乳化剂分子定向排列的吸附层（即保护膜），使液滴受到保护（见图2.7）。活性剂分子界面膜的强度是决定乳状液是否稳定的主要因素。要形成稳定而牢固的保护膜，首先要求乳化剂的亲油基应具有足够的长度，并无分支，以保证具有较大的侧向吸力，使形成的界面膜具有足够的强度；其次，乳化剂应有足够的浓度，以保证所形成的界面膜更加紧密和牢固；第三，最好选用复合乳化剂，实践亦表明，复配使用各种乳化剂比单独使用一种的效果要好。

$$A_{\text{极}}/A_{\text{非}} > 1 \text{ 时, O/W 乳状液}$$
$$A_{\text{极}}/A_{\text{非}} < 1 \text{ 时, W/O 乳状液}$$

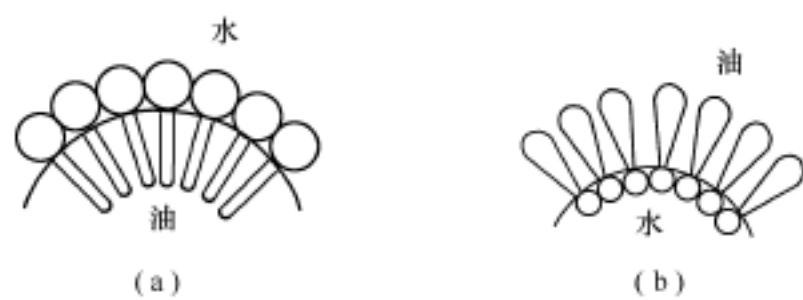


图 2.7 不同乳化剂分子在油-水界面上的取向

Fig. 2.7 Orientation of emulsifier moleculars on the oil – water interfaces

分散介质的粘度越大，分散相液滴的运动速度就越慢，液滴之间的碰撞机会就减少，强度就越小，有利于乳状液的稳定。因此，在制备乳状液时，可加入少量高分子增粘剂以增加其稳定性。

乳状液的稳定性随着温度的升高而下降，这是因为温度升高使得高分散介质的粘度减小，液滴运动速度加快，碰撞的机会和强度增加；同时，活性剂分子从膜上的解吸机会也增加，使膜松动，强度下降，乳状液的稳定性降低。

除上述因素外，内相体积、介质的 pH 值、电解质浓度、双电层的排斥（粒子型活性剂）以及少数极性有机物的存在等，都会影响乳状液的稳定性。但是，在诸多影响因素中，乳化剂的作用是最重要的，故要制备稳定的乳状液关键在于选择性能良好的乳化剂。选择乳化剂的原则一般是先从结构和 HLB 值推测，然后通过实验进行筛选。

同时，乳状液也表现为不稳定体系，一方面是由于其表面能较高；另一方面是因为油相和水相之间存在密度差，因此，水滴在油介质中要产生沉降，油滴在水介质中要上浮，所以不论是从热力学角度还是从运动学角度看，乳状液都是不稳定的，最终是要破坏的。乳状液不稳定性的表现是分层、变型和破乳。

(4) 乳状液的分层：静止一段时间后，大多数乳状液可观察到明显的分层，其中一层的分散相比原来的多，另一层分散相比原来的少。如牛奶的分层是常见的现象，在上层中分散相（乳脂）约占 35%，而在下层分散相中只占 8%。

乳状液的分层并不是乳状液的真正破坏，而是分成两种乳状液，但分层往往是破乳的前兆，这是乳状液不稳定的表现之一。

乳状液的分层速度主要取决于分散相液滴的大小及油、水两相的密度差，其大小与液滴的直径及两相的密度差成正比，与分散介质的粘度成反比。因此，提高分散度是减缓乳状液分层的有效措施。

(5) 乳状液变型：乳状液的变型是指乳状液从 W/O 型转变为 O/W 型或从皂 RCOO-Na 和 RCOOK 转变为 W/O 型的过程。变型的实质是分散相液滴合并变成分散介质，而分散介质变成液滴，并转化成分散相的过程。引起乳状液变型的主要因素有：乳化剂类型的改变、相体积的变化、电解质的影响和温度的影响。

在乳状液中加入一定量的电解质也可以使乳状液变型。如用油酸钠为乳化剂的苯-水体系可形成 O/W 型乳状液，但若在此溶液中加入 0.5 mol/L 的 NaCl，乳状液将从 O/W 型变为 W/O 型，其他乳状液亦有类似情况。以水-苯和水-汽油两体系为例，不同乳化剂时 NaCl 的转向浓度如表 2.6。

表 2.6 电解质对乳化液类型的影响
Table 2.6 Effects of electrolyte on the emulsion formation

油相	乳化剂及浓度	NaCl 转相浓度 mol · L ⁻¹	乳胶类型	
			无 NaCl	有 NaCl
苯	硬脂酸钠 0.33 %	0.5	O / W	W / O
	油酸钠 2 %	2	O / W	W / O
	环烷酸钠 0.1mol · L ⁻¹	1	O / W	W / O
汽油	硬脂酸钠 0.33 %	0.5	O / W	W / O
	油酸钠 2 %	2	O / W	W / O
	环烷酸钠 0.1mol · L ⁻¹	1	O / W	W / O

加入足量的电解质以后，可使乳化剂在水相中的溶解度降低，即水溶性变差，使乳化剂由亲水性变为亲油性，因此使乳状液从 O/W 型变为 W/O 型。使乳状液变型的电解质浓度叫做转向浓度，转向浓度与离子价数有关，一般是随着离子价数的升高而下降。电解质的变型作用对于由非离子型乳化剂所稳定的乳状液影响不大。

改变温度时，乳化剂分子的亲油、亲水性将发生变化，此效应对非离子表面活性剂（特别是聚氧乙烯型非离子表面活性剂）的影响尤其明显。温度升高时，它们的亲水性变差，亲油性增加，到一定温度后乳状液发生变型，这个温度叫做变型温度。若大于变型温度，则 O/W 乳液变为 W/O 乳液；若小于变型温度，则 W/O 乳液变为 O/W 乳液。对于由脂肪酸和脂肪酸钠所稳定的乳状液来说亦有类似情况。

(6) 乳状液破乳：破乳是指乳状液的两相（油相和水相）达到完全分离的过程。一般可认为由两步完成。第一步是分散相液滴絮凝成团，此时分散相液滴仍然是独立的，并可再分散；第二步是液滴表面膜破裂，液滴聚合并最终发生相分离。生产中经常会遇到一些有害的乳状液，如原油（W/O）、工业污水（O/W）等，为了使原油达到外输标准，污水达到排放要求，就需要破乳。

破乳剂破乳是目前所采用的主要破乳方法。破乳剂破乳的基本原则是选择一种吸附、润湿、渗透能力强的乳化剂用来顶替原来油-水界面上的乳化剂，并形成新的界面膜。大

部分破乳剂是聚氧乙烯和聚氧丙烯的共聚物，分子量一般在数千以上，这种分子极易在油、水界面上吸附，但是由于吸附分子是平躺在界面上，所以吸附层很薄，侧向吸力小，强度差，容易破裂丧失保护作用，从而导致乳状液的破坏。

电破乳法是把乳状液（W/O）置于高压电场中，利用极性水分子在电场中被极化，在电场力作用下液滴变形拉长，互相串联成行，连成大液滴，使乳状液破坏。电破乳法是一种快速而有效的破乳方法，也是原油破乳脱水经常采用的一种方法。

热破乳法是将乳状液加热，结果使布朗运动加剧，内相和外相的液体分子都因速度的增加而使乳化剂的界面膜受到更大的冲击，使其强度减弱而导致破乳。当分散介质粘度较大时，采用热破乳法是最有效的破乳方法（如稠油的破乳脱水）。

除此之外，还有化学反应破乳法、电解质破乳法、过滤破乳法等。

（7）乳状液类型的鉴别：O/W乳液与W/O乳液在外观上并无多大差别，因此单凭外观不能区分两类乳状液的，一般是根据油、水两相的不同性质采用下列方法鉴别之。①稀释法：乳状液可与其外相液体相混溶，水外相乳状液可分散于水中，油外相乳状液可分散于油中，据此可区分两种乳状液。②染色法：乳状液可为在外相中溶解的染料所染色。因此，若乳状液为水溶性染料所染色，则为O/W型乳状液；若乳状液为油溶性染料所染色，则为W/O型乳状液。③电导法：由于水的导电能力大于油的导电能力，所以电导高者为O/W型乳状液，而电导低者或不导电者为W/O型乳状液。

2.2.4 石油的粘滞性

在同一地区洒落或泄漏的油品，其直接入渗的能力很大程度上取决于油品的粘滞性。动力粘滞度是反映石油制品抵抗重力流动的一个指标，其值越大，在土壤中迁移的能力越低。动力粘滞度和蒸汽压呈反比，从汽油到煤油、柴油和润滑油，蒸汽压逐渐降低，而动力粘滞度则不断提高（见表2.7）。相比之下，汽油可以在土壤中快速移动，而柴油、润滑油（特别是一些高粘度的原油）在土壤中的迁移能力大大降低，所以轻质油的泄漏有更大的污染潜力。

表 2.7 石油制品的粘滞度
Table 2.7 Viscosity of oil products

石油制品	汽油	飞机油	煤油	柴油	轻燃油	重燃油	润滑油	回收油
$\frac{\text{动力粘度系数}}{10^{-2}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}$	0.5 ~0.6	0.5 ~1.2	1.5 ~2.0	2 ~4	1.4 ~3.6	5.8 ~194	400 ~600	40 ~600

Kessler A 和 Rubin H（1987）采用柱状渗透仪，分别测定了水和煤油在沙土中的渗透系数（见图2.8）。从曲线图可以看出，随着温度的增加，油和水渗透系数的比值（ K_o/K_w ）降低。在25℃时其比值仅为0.57，说明粘滞性高的煤油比粘滞性低的水渗透性低得多。

2.2.5 毒性

石油中的不同馏分对动植物的影响有所不同。低沸点饱和烃易引起动物麻醉、昏迷，

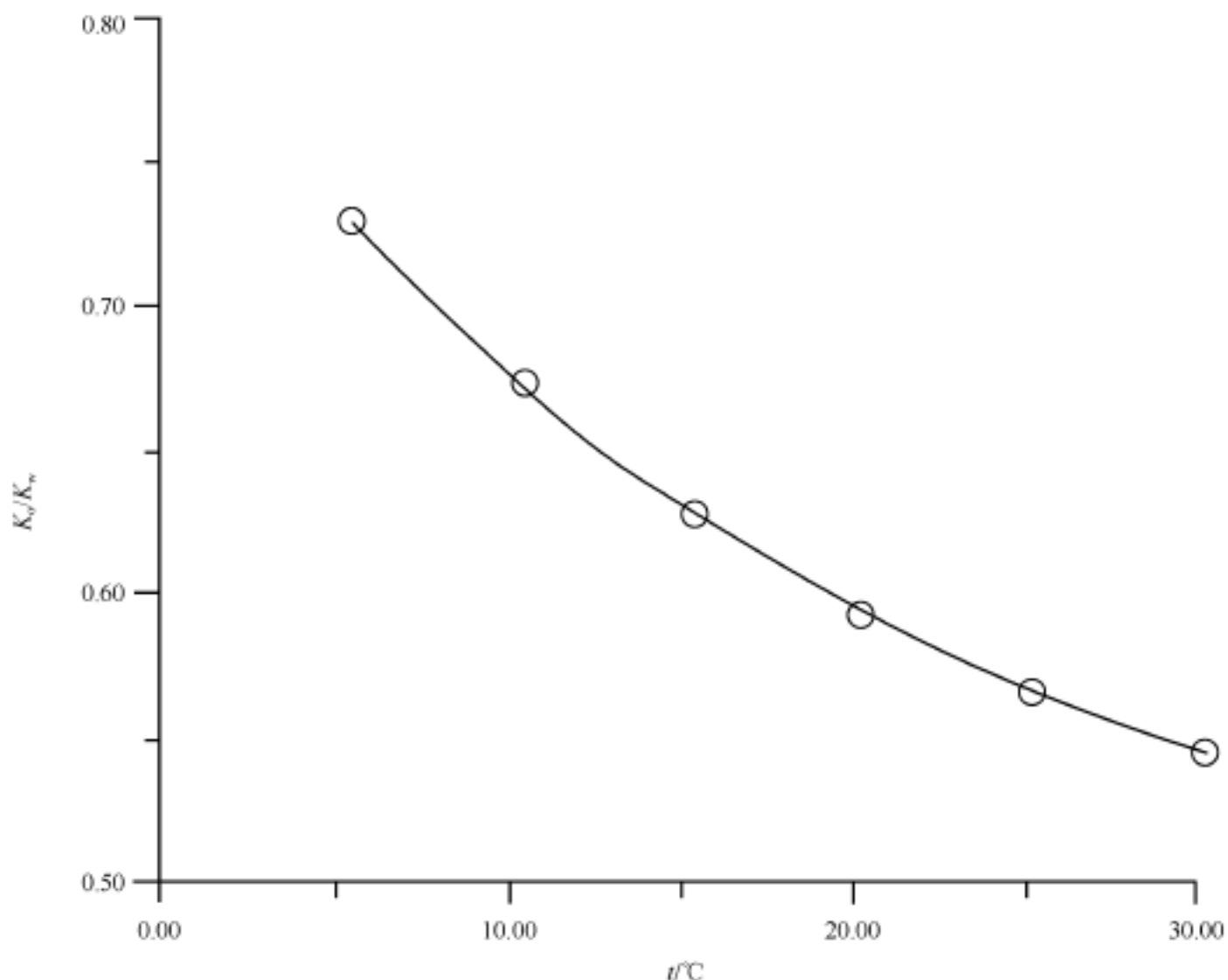


图 2.8 不同温度下水和油渗透系数的关系曲线

(据 Kessler 等, 1987)

Fig. 2.8 The relative curve of water oil penetration coefficients at different temperatures

高浓度时能破坏细胞导致动物死亡。低分子烃对植物的危害比高分子烃严重，沸点在 $150 \sim 275^\circ\text{C}$ 以内的粗汽油和煤油对植物的毒害很大，这是因为它能穿透到植物的组织内部，破坏正常的生理机能。高分子烃可能因分子较大，不能穿透到植物组织内部，但沸点高的烃易在植物表面形成一层薄膜，阻碍植物气孔，影响植物的蒸腾、呼吸和光合作用。

石油中的芳烃，特别是多环芳烃 (PAHs)，其中有些组分具有致癌性，所以毒性最强。我国大港、大庆、胜利、任丘原油中的强致癌物苯并 (a) 芘 (Bap) 分别为 1.16、0.33、0.48、0.24 mg/kg，而亮煤焦油和渣油中高达 29 mg/kg 和 30 mg/kg。另外，Smilth (1972) 测得波斯湾、利比亚、委内瑞拉原油中的 Bap 分别为 0.40、1.32、1.66 mg/kg。石油污水中的 Bap 变化在 $0.014 \sim 9.0 \mu\text{g/L}$ ，城市生活污水为 $0.015 \sim 1.8 \mu\text{g/L}$ ，而真正未受污染的地下水中 Bap 的含量仅为 $0.001 \sim 0.01 \mu\text{g/L}$ 。

石油对水的色、味和溶解氧有较大的影响。对于饮用水中的嗅阈值，轻质油为 $5 \mu\text{g/L}$ ，重燃料油为 $0.2 \sim 1.0 \text{ mg/L}$ ，润滑油为 25 mg/L 。石油对水生生物危害甚大，当海水中的含油量为 0.01 mg/L 时，24h 能使鱼产生油臭味，而蚝则需 1.5 mg/L (Smilth, 1972)；油还会粘到鱼鳃上或附在卵上，致使鱼类窒息死亡或影响鱼卵的孵化。但油更主要的危害是其中含有致癌烃，被鱼、贝类富集以后，通过食物链危害人体健康。

石油排入土壤后，影响土壤的通透性。除了石油中的低分子芳烃、萘能溶于水，蒽和菲有中度溶解性外，分子量高于 228 的芳烃很难溶于水；烷烃比芳烃的水溶性更小， C_8 以

下的烷烃微溶于水， C_8 以上的烷烃几乎不溶于水，所以能长期积聚在土壤中的石油烃绝大部分是高分子组分，它们粘着在植物根系上形成一种粘膜，阻碍根系的呼吸与吸收功能，引起根系腐烂。

轻的石油烃（包括苯和甲基苯），在一定的浓度下可以引起中枢神经系统（CBS）产生压抑，其征兆一般表现为失去协调性、头懵眼花、呕吐和瞌睡等，而且严重的短期效应包括失去知觉、肺和消化器官出血，甚至由于循环系统的失控而致死。另外，环丙烷也曾在手术室里用作麻醉剂，但由于其易燃易爆，所以应用越来越少。

3 土-水环境石油污染物的测试技术

土-水系统石油污染物主要包括残留在土壤中的石油烃和可溶性石油污染物。目前采用的石油分析方法较多，但各种方法的测定结果缺乏可比性，所以许多方面都有待于进一步提高和完善。

3.1 石油烃分析中的若干问题

3.1.1 油的重新定义

前面提到，习惯上人们将原油和石油制品总称为石油，从物质组成上讲，石油主要是指烷烃、环烷烃和芳香烃等组成的碳氢化合物。但在石油污染的土壤和水体中，除含有石油烃外，还含有动植物油、表面活性剂和其他有机物等非烃组成，而且在一定的条件下，这些非烃油脂和石油烃会一起被有机溶剂从土壤或水中萃取出来，故需要对石油在理论上的概念进行修正。因此，将“某种有机溶剂从不同含油介质中的萃取物”称作石油，从而使之与实际情况相符。当水体和土壤中非烃组成含量很少时，有机溶剂萃取物和石油烃的差别可以忽略不计。

3.1.2 土-水环境中石油污染物的基本测定方法

石油品种繁多，组分复杂，其化学成分主要为烷烃、芳香烃、环烷烃类化合物。随着石油化学工业的迅速发展，石油污染问题日益突出。石油的测定方法虽然有很多，但由于其组分复杂，一种测定方法往往只能测定其中的部分组分，因此还存在着某些不足和缺点。常用的测定石油方法有：重量法、红外法、比浊法、紫外法、荧光法、气相色谱法等。

重量法适用于测定含油量较高的水样。此法由于恒重过程中一些轻组分容易损失，使结果偏低，分析误差较大。改进后的低沸点溶剂重量法，克服了原重量法的缺点，精密度、准确度均较好。

红外法适用于测定含油量较低的水样。此方法的优点是可以测定包括烷烃、环烷烃、芳香烃等石油烃（大多数是带有侧链，而且带有甲基、亚甲基的油类），对不同来源油污染的测定较其他方法有一定的适应性和代表性，因此可选择油标准作标准曲线。

比浊法是利用在明胶溶液中油的有机溶液呈现乳化现象而测定油的浓度。此法适用于测定水中微量油，而且经改进后，测定结果较为理想。

紫外法是利用石油烃中具有共轭体系的烃类对紫外光产生吸收，它对芳烃具有很高的灵敏度。其缺点是由于各种原油或油品中芳烃含量不同，测定结果相差较大，可比性较差。

荧光法是利用石油烃均具有荧光的性质，水样用二氯甲烷提取后测定其荧光强度。但

是，由于不同油种的荧光强度差别很大，一般重组分荧光强度大，轻组分荧光强度小，所以当测定同一浓度的不同油种时，可得出不同的数据，使方法的使用受到一定限制。

气相色谱法适用于测定低沸点油分的碳组成和某一种有机物的含量。

测定水中石油要单独采样，不可在实验室再分子样。水样应该用广口玻璃瓶采取，不可用塑料瓶，取样之前应先用溶剂洗涤并空气吹干，而且水样不可装满，上面应留有空隙。为了保存水样，抑制微生物生长，可加盐酸或硫酸使样品的 pH 值 <2 。

3.1.3 油标准的建立

除重量法外，用其他分析方法测定石油烃都存在一个油标准问题，因为分光光度法和荧光法的分析原理都是基于石油烃组分对特定波长光的吸收或荧光的发射。目前采用较多的标准油有两类，即认定的石油制品（15 号机油或 20 号重柴油）和有机溶剂的萃取油。前者的组成与实际样品中污染油的组成有差别，后者制备程序繁杂，也缺乏区域上（特别是不同油种）的代表性。因此，油标准的选择历来是油分析中的一个难题，受到分析方法、待测石油烃组成和操作程序等因素的限制。

目前，国标标准化协会就红外分光光度法提出了新标准，其成分是：甲苯、异辛烷和正十六烷，这个标准具有广泛的代表性和应用范围，可提高油分析的准确度，对红外法的推广具有重要意义。

3.1.4 石油分析方法的选择与改进

目前，采用最多的石油分析方法是紫外分光光度法，它是将 15 号机油或 20 号重柴油直接溶解于石油醚中，作出石油浓度和吸光度的标准曲线。理论上讲，传统的紫外分光光度法存在两方面的问题：一是所谓的标准油品（15 号机油和 20 号重柴油）和待测油品的组成不同（多环芳烃的含量不一致），所以测定结果和实际结果各异；二是石油在水相和固相（土壤）产生分异作用，即溶解油是低碳石油烃，而残留在土壤中的石油污染物是相对高碳石油烃，使这两种介质中石油的组成不同于标准油。

本节主要研究土壤和水中的石油污染物，且都是来源于大庆原油，所以在测定水相中石油含量时，采用大庆 20 号重柴油的溶解油作标准曲线；在测定土壤中残留油含量时，采用土壤中提取油作标准曲线（见图 3.1）。这样，既保持了标准油和待测油在油种上的一致性，又避免了水相和固相分异作用对石油测定结果的影响，使所有测试数据均具有可比性。

从图 3.1 可以看出，大庆 20 号重柴油、土壤残留油和溶解油的标准曲线都为直线型，但溶解油和大庆 20 号重柴油的标准曲线相差约 17%，土壤残留油和大庆 20 号重柴油的标准曲线相差 3%，即在测得的同一吸光度下，采用溶解油和土壤残留油标准曲线比采用 20 号重柴油的标准曲线得到的石油含量要大 17% 和 3%。

3.2 点溶剂重量法

本方法可防止原重量法在蒸馏、干燥过程中的挥发逸散，又可以避免原重量法在萃取过程中发生乳化现象而造成分层困难等缺点。实验结果表明，本方法的精密度和准确度均较原重量法高。

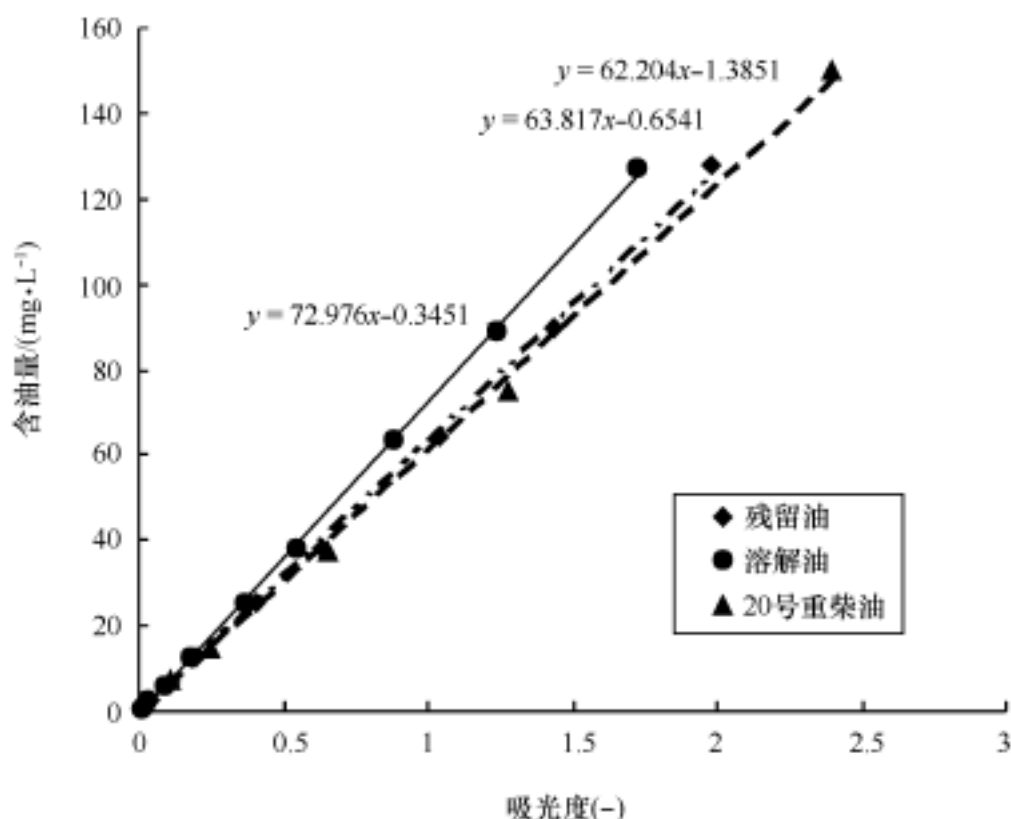


图 3.1 标准油和吸光度的关系曲线

Fig 3.1 The relative curves between standard oil and absorbency

本方法适用于测定地面水及废水中浓度超过 10mg/L 油的含量。若水样含有环烷酸及磺化环烷酸盐类，可将水样的 pH 值酸化到 1 而除去。

3.2.1 原理

水中的油分经硅藻土或聚四氟乙烯树脂吸附后，用低沸点溶剂（如乙醚、三氯甲烷）提取，再以干燥空气使溶剂挥发后称重，即可求得油的含量。

3.2.2 仪器和试剂

试验所用器皿均需仔细洗涤。特别注意，油分收集管及干燥管不能用洗衣粉洗涤，否则洗衣粉将会阻塞玻璃滤板。待用乙醚提取油分时，部分杂质会溶入称量杯中，使结果偏高。另外，油分收集管应用重铬酸钾洗液洗涤。

3.2.2.1 仪器

- (1) 油分收集管：直径 2cm，长 10cm，并附有 2 号玻璃滤板的砂蕊漏斗；
- (2) 干燥管：同油分收集管；
- (3) 提取油分装置；
- (4) 溶剂挥发装置；
- (5) 空气干燥装置；
- (6) 真空泵；
- (7) 100mL 轻质小烧杯。

3.2.2.2 试剂

- (1) 乙醚；
- (2) 无水硫酸钠；
- (3) 无水氯化钙；

- (4) 酸洗石棉;
- (5) 变色硅胶;
- (6) 变色分子筛;
- (7) 五氧化二磷;
- (8) 硅藻土 (35 筛以下) 或聚四氟乙烯树脂 (悬浮型, 一级品)。

无水硫酸钠及无水氯化钙要在 400℃ 高温炉中烘烤 3h, 以免杂质被乙醚溶入称量杯而影响测定结果。

3.2.3 分析步骤

3.2.3.1 硅藻土吸附油分

- (1) 将硅藻土及石棉用乙醚漂洗干净后, 分别悬浮于纯水中洗净, 保存备用;
- (2) 按石棉、硅藻土的顺序注入油分收集管内, 使其在滤板上形成约 3mm 的石棉层, 10mm 的硅藻土层;
- (3) 取一定体积的水样 (约 300mL), 用浓盐酸酸化, 调整 pH 值到 1~2 (每 100mL 水样约需 0.3mL 浓盐酸);
- (4) 将水样徐徐倒入安装在吸滤瓶上的油分收集管中, 使油分被吸附, 开动水泵, 尽量使水分抽出。

3.2.3.2 乙醚提取油分

- (1) 准备干燥管: 在玻璃滤板上铺约 3mm 石棉, 然后加 4cm 厚的无水氯化钙 (约 35%) - 无水硫酸钠 (约 65%) 的混合物;
- (2) 准备称量杯: 将供称量的 100mL 轻质小烧杯预先洗干净、编号, 在 105℃ 下烘干 1h, 放入干燥器内冷却 30~60min 后称至恒重, 记为 W_1 ;
- (3) 将油分收集管、干燥管、称量杯安装在溶剂挥发装置上;
- (4) 用乙醚依次荡洗盛水样的容器后, 倒入油分收集管, 开泵抽滤, 提取被硅藻土吸附的油分 (每次约 30mL, 共洗 3 次), 提取液经干燥管全部滤入称量杯后, 关闭真空泵, 待溶剂挥发装置内压力与外界压力平衡后, 取下油分收集管、干燥管。

3.2.3.3 用干燥空气除去溶剂

制备干燥空气系实验的关键之一, 必须经常检查干燥用药是否失效, 空气干燥系统是否漏气。

将称量杯移入溶剂挥发装置内, 连接空气干燥装置, 启动真空泵, 用干燥空气吹去溶剂 (干燥空气流量为 6~7 L/min), 至溶剂全部挥发。

3.2.3.4 干称重

取出称量杯, 在干燥器内放置 30min, 称重。若空气湿度大, 空气干燥装置能力不够时, 最后在称量杯中可能会凝结小水珠。遇此情况, 可将称量杯放在干燥器中, 重新干燥后再称量。

3.2.3.5 计算

$$C = \frac{(W_2 - W_1)}{V_1} \quad (3-1)$$

式中: C ——水样中油的浓度; W_1 ——烧杯重; W_2 ——烧杯加油重; V_1 ——水样体积。

3.2.3.6 精密度与准确度

在 500mL 水中加入 10mg 50 号机油，用超声波将油分散于水中，3 次测定的相对误差要小于 5%。

3.3 非分散红外光度法

红外测油仪是测油的专用仪器，此法设备简单，操作快速，灵敏度高。当溶剂/油为 10:1 时，一次萃取的回收率可达 90% 以上，准确度较好。本法不受各种不同馏分石油类的干扰，因而能选择高沸点的油，适用于测定水中浓度为 0.05 ~10mg/L 的油含量。

3.3.1 原理

水样中的油用四氯化碳提取后，经红外光照射时，在 3500nm 处有特征吸收峰。在一定浓度范围内，吸收峰高度与水中油含量成正比。

醇、醚、有机酸、洗涤剂及其他碳氢化合物对本法均有干扰。本法测定的含油溶液可被四氯化碳提取，并在波长为 3500nm 处测定有机物的含量。

3.3.2 仪器和试剂

3.3.2.1 仪器

- (1) 红外测油仪；
- (2) 500mL 及 1000mL 分液漏斗；
- (3) 10mL 注射器（9 号不锈钢针头）；
- (4) 25mL 比色管。

3.3.2.2 试剂

(1) 四氯化碳：将市售合格的 500mL 瓶装四氯化碳，蒸馏后置于一个干燥的大玻璃瓶中，混合均匀并避光保存，用作零点溶剂、萃取剂及标准油溶剂，经测油仪测定，四氯化碳在 3500nm 处不应有吸收，若不纯，应重蒸馏，以避免因纯度不同而引起误差；

(2) 1 + 3 盐酸溶液；

(3) 氯化钠；

(4) 无水硫酸钠；

(5) 50 号机油；

(6) 油标准贮备溶液：称取 0.100g 50 号机油，用四氯化碳溶解，定容为 100mL，即 1.00mL 含 1.00mg 油；

(7) 油标准溶液：取油标准贮备溶液用四氯化碳稀释为 1.00mL 含 0.100mg 油。

3.3.3 分析步骤和计算方法

(1) 将所采的 300mL 水样（视水中含油量大小可酌情增减），加入 2mL 1 + 3 盐酸溶液酸化。加入 10g 氯化钠，摇匀并使其溶解；用 10mL 四氯化碳分两次洗涤采样瓶，并移入分液漏斗内，振摇 5min，静置分层；将四氯化碳放入 10mL 干燥的具塞比色管中，用四氯化碳补充至刻度，加无水硫酸钠脱水，1h 后进行测定。

(2) 按红外测油仪使用说明书调节仪器。

(3) 校准曲线的绘制：根据仪器型号，如需要配置标准系列时，取一组 25mL 比色管或容量瓶，分别加入 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5mL 油标准溶液，用四氯化碳稀释至标线，则油的相应浓度为 0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg/L；用注射器将油标准系列注入测油仪，读取仪器指示刻度，然后根据油的标准浓度及仪器读数绘制校准曲线。

(4) 将水样的四氯化碳提取液注入测油仪，根据仪器读数，从校准曲线上查出石油含量。

(5) 计算

$$C = A \frac{V_1}{V_2} \quad (3-2)$$

式中：C——水样中油的浓度；A——仪器中测得水样的油浓度； V_1 ——四氯化碳提取液体积； V_2 ——水样体积。

(6) 精密度与准确度

在 300mL 纯水中，加入 5mg 50 号机油，用超声波将油分散于水中，测定的相对标准偏差为 5.8%，相对误差为 6.3%。

根据仪器测定时所需样品体积，多于 10mL 时，应多取水样（500mL 或 1000mL），并用 15~20mL 四氯化碳萃取。

水样在萃取时，加氯化钠破乳而提高萃取率。实验证明，不加氯化钠，回收率只有 50%~60%，加入氯化钠后，回收率可达到 90% 以上。如果加入氯化钠后破乳效果不够好，可用离心法破乳或在四氯化碳中加无水硫酸钠后过滤。

四氯化碳必须用无水硫酸钠脱水，否则因存在微量水而产生乳浊，致使测定值不稳定。无水硫酸钠需要在高温炉内（400℃）烘后再用。

3.4 荧光光度法

本法适用于测定水中浓度为 0.02~10mg/L 油的含量。

3.4.1 原理

工业废水中的油用有机溶剂（如二氯甲烷或二氯乙烷）萃取后，萃取液在紫外线照射下可产生荧光，当废水中含油量较低时，荧光强度与油含量成正比，符合比色定律。因此，可用荧光比色计或用目视比色法测量荧光强度，来测定水中微量油的含量。

3.4.2 仪器和试剂

3.4.2.1 仪器

- (1) 荧光比色计，第一滤光片透过 365nm 紫外线，第二滤光片为绿色；
- (2) 10mL 比色管（要求能透过紫外线）；
- (3) 250mL 分液漏斗。

3.4.2.2 试剂

(1) 二氯甲烷：如含荧光杂质，加入数克活性碳在水浴上重蒸馏精制，收集 39 ~ 40℃ 的馏出液备用；

(2) 荧光标准贮备溶液：称取 50.0mg 硫酸喹啉，用 0.5mol/L 硫酸溶解，并定容为 500mL；即 1.00mL 含 0.100mg 硫酸喹啉；

(3) 磷酸盐缓冲液（pH 值应为 7.4）：称取 7.15g 无水磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）及 45.08g 磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）溶于纯水中，并稀释至 500mL；

(4) 油标准溶液：可从总污染源（石油废水排出口）取废水 2000mL，调节 pH 值为 6 ~ 7 后，用二氯甲烷萃取，然后在 50℃ 水浴上蒸去溶剂，称取提取物 10.0mg，用二氯甲烷溶解，并定容为 1000mL，即 1.00mL 含 0.01mg 油。

3.4.3 分析步骤和计算方法

(1) 荧光计的校准：取 0.2mL 荧光标准贮备液（含 0.02mg 硫酸喹啉）于 50mL 容量瓶中，加 0.5mol/L 硫酸溶液至刻度，用此溶液调仪器荧光强度为 95%，此液可以长期保存使用；

(2) 取 200mL 水样（如油含量大于 0.1mg 时可少取，加蒸馏水至 200mL）于 250mL 分液漏斗中，如水样非中性时，应以稀磷酸或氢氧化钠溶液调节水样，使 pH 值接近中性；

(3) 加 4mL 磷酸盐缓冲液、15mL 二氯甲烷，强烈振摇 2 min，静置分层，以滤纸条拭去漏斗管内水分后，放出提取层于比色管内（比色管要求能透过紫外线）；

(4) 以荧光比色计 365nm 波长测其荧光强度，亦可在紫外线照射下用目视比色；

(5) 油校准曲线：取油标准液 0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 及 10.0mL 于 25mL 比色管中，加二氯甲烷至 15mL，按上述同样的操作测出荧光强度，并绘制校准曲线；

(6) 由水样测得的荧光强度从校准曲线上查出水样的油含量，同时，测定二氯甲烷的荧光强度作为空白值扣除；

(7) 计算：

$$C_w = \frac{M}{V} \quad (3-3)$$

式中： C_w ——水样中油的浓度；M——从标准曲线上查得的油含量；V——水样体积。

3.5 比浊法

本法适用于测定水中浓度为 0.2 ~ 10mg/L 油的含量。比浊法测定水中含油量，用石油醚作溶剂，萃取时往往乳化现象严重，水及油分不易分离；而且石油醚是由石油分馏而得，残留的石油醚同样可产生浊度，因而影响结果。本测定法若用乙醚作溶剂，对测定结果则无影响。

3.5.1 原理

在互不相溶的水、油两相中，加入一定量能溶解油和水的乙醚-乙醇溶剂，用明胶作保护剂，可以形成比较稳定的乳浊液，在油含量低时，溶液浊度与油含量成正比，因此可

以进行比浊定量。

3.5.2 仪器与试剂

3.5.2.1 仪器

除重量法所需仪器外，另需下列仪器：

- (1) 50 mL 比色管；
- (2) 振荡器（270 次/min）；
- (3) 分光光度计。

3.5.2.2 试剂

除重量法需要的试剂外，还需要下列试剂：

- (1) 2 + 5 乙醚-乙醇混合溶液；
- (2) 0.1% 明胶溶液：称取 1g 明胶，溶于热纯水中，加入 5mL 冰乙酸，用纯水稀释至 1L，过滤备用；
- (3) 油标准溶液：称取 0.1000g 20 号重柴油，溶于乙醚-乙醇混合溶液中，并定容为 100mL，即 1.00mL 溶液含 1.00mg 油。

3.5.3 分析步骤和计算方法

- (1) 按照重量法，将水中油经硅藻土吸附后，用低沸点溶剂乙醚洗脱，再以干燥空气使溶剂挥发；
- (2) 用 7mL 2 + 5 乙醚-乙醇混合液分数次洗涤烧杯，并全部移入 50mL 比色管中；
- (3) 另取 50mL 比色管 7 支，分别加入油标准溶液 0，0.2，0.4，0.6，0.8，1.0 及 1.2mL。分别准确地各加入乙醚-乙醇混合液至 7.0 mL；
- (4) 向水样及标准管中分别加入 18mL 0.1% 明胶溶液，振荡放气后，在振荡器上振荡 1h，静置 15min，进行比浊定量；
- (5) 也可用分光光度计，在 420nm 波长测定吸光度；
- (6) 绘制校准曲线，在校准曲线上查出水样中油的含量；
- (7) 计算

$$C = \frac{M}{V} \tag{3 - 4}$$

式中：C——水样中油的浓度（mg/L）； M——从标准曲线上查得的油的含量（mg）；
V——水样体积（mL）。

(8) 精密度与准确度

天然水中加入 0.2mg 标准油，测定其回收率在 90% 以上，相对误差为小于 5%。

3.6 紫外分光光度法

本法适用于测定水中浓度为 0.005 ~10mg/L 油的含量。

3.6.1 原理

石油组成中所含的具有共轭体系的物质在紫外光区有特征吸收峰：带有苯环的芳烃化

合物主要吸收波长为 250 ~260nm, 带有共轭双键的化合物主要吸收波长为 215 ~230nm。一般原油的两个吸收峰为 225nm 及 256nm, 其他油品 (如燃料油、润滑油等) 的吸收波峰也与原油相近, 而部分油品只有一个吸收峰, 而有的成品油 (汽油) 则无吸收峰。因此, 波长的选择应视样品而定, 原油和重质油可选用 256nm, 而轻质油及炼油可选用 225nm 波长。

标准油应采用所测受污染水域水中的石油醚萃取物, 也可用其他被认定的标准油品。

3.6.2 仪器与试剂

3.6.2.1 仪器

- (1) 紫外分光光度计;
- (2) 1000mL 分液漏斗;
- (3) 25 mL 容量瓶;
- (4) 10 mL 比色管。

3.6.2.2 试剂

- (1) 无水硫酸钠, 400℃烘干 1h, 冷却后装瓶备用;
- (2) 石油醚 (60 ~90℃), 脱芳烃后使用;

石油醚脱芳烃纯化: 将 60 ~100 目的粗孔微球硅胶和 70 ~120 目中性层析氧化铝在 150 ~160℃下活化 4h, 乘温热装入直径 2.5cm、长 78cm 的玻璃柱中, 使硅胶层高 60cm, 上面覆盖 5cm 厚的氧化铝层。将石油醚通过此柱收集于试剂瓶中。以纯水作参比, 在 256nm 处测定, 处理后石油醚的透光率应大于 80%。萃取标准油与标准曲线绘制及废水样品的测定所使用的石油醚应为同一批号, 否则会由于空白值不同而产生误差。

- (3) 1 + 1 硫酸溶液;
- (4) 氯化钠;

(5) 油标准贮备溶液: 称取 100.0mg 标准油品, 溶入石油醚中, 并定容为 100mL。此溶液 1.00mL 含 1.00mg 油, 贮于冰箱中;

- (6) 油标准溶液: 取油标准贮备溶液, 用石油醚稀释为 1.00mL 含 10.0 μg 油。

3.6.3 分析步骤和计算方法

(1) 校准曲线的绘制: 取 8 支 10mL 比色管, 分别加入油标准溶液 0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00、10.00mL, 用石油醚稀释至标线, 其相应的浓度为 0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00、10.00mg/L 的标准系列; 在 256nm 波长下, 用 1cm 石英比色皿, 以石油醚为参比, 测定标准系列的吸光度, 绘制校准曲线。

(2) 将水样 (500 ~1000mL) 全部倒入 1L 的分液漏斗中, 每升水样加入 5mL 1 + 1 硫酸溶液、20g 氯化钠, 加塞摇匀; 用 15mL 石油醚洗涤采样瓶, 把洗涤液并入分液漏斗中, 充分摇匀 3min (注意放气), 静置分层; 把下层水样放入原采样瓶中, 上层石油醚放入 25mL 容量瓶中, 再加入 10mL 石油醚, 重复提取水样一次, 合并提取液于容量瓶中, 加石油醚至标线, 摇匀; 若容量瓶中有水珠或混浊, 可加少量无水硫酸钠脱水; 按标准系列的测定方法测定吸光度, 并在校准曲线上查出水样油的浓度。

(3) 计算

$$C_w = \frac{CV_2}{V_1} \quad (3-5)$$

式中: C_w ——水样中油的浓度 (mg/L); C ——从标准曲线上查得的油浓度 (mg/L);
 V_1 ——四氯化碳定容液体积 (mL); V_2 ——水样体积 (mL);

(4) 精密度与准确度

实验室内相对误差为 0.6%。

4 土-水系统中石油污染物的化学过程

石油是一种主要由烃类组成的成分复杂的混合物，它进入地表水体以后，绝大部分漂浮在水面上，少量组分可以溶解在水中，同时产生挥发作用。用含油污水进行灌溉时，油分非常容易被土壤颗粒所吸附，仅有溶解油随着土壤水分而运移，同时也被土壤中微生物所降解，而在非灌溉季节，土壤中吸附的残留石油污染物可以通过降雨的淋滤作用而释放。在重力和毛细力的作用下，抛洒或泄露的石油会在土-水系统中产生对流和弥散，而自由的油相可以渗入地下，使土壤层和包气带首先遭受污染，过量的石油则会在地下水面上形成油体，然后在含水层中形成可溶性油的羽状体。进入土-水系统的石油污染物在对流-弥散过程的同时，还会产生复杂的物理-化学-生物作用。

4.1 石油的微生物降解

沈抚灌区以石油污水灌溉为主，每日接受抚顺市一些工厂排入的石油污水约 26 万 t，污灌面积达 1.33 万 hm^2 （折合 20 万亩），历时 30 ~ 50a，却未发现石油显著积累，说明微生物对土壤中的石油污染物起到一定的净化作用。

4.1.1 供试土壤的组成和主要特征

试验所用土样都采集于沈抚污水灌区，考虑到本区石油污染的历史和土壤非饱和带的结构组成，分别选了李石寨、四方台和兴农 3 个取样点。另外，兼顾土壤剖面上表土和底土在质地和性质上的差异，将每个土壤剖面进一步划分为上下两层，各层的机械组成和主要特征见表 4.1。

4.1.2 土壤中的微生物

4.1.2.1 石油污灌区的优势微生物种群

根据石油污灌区微生物的分离鉴定结果（高拯民，1986），经过长期的石油污水灌溉，土著嗜油微生物区系已经形成，其微生物种群以细菌为主，细菌中又以芽孢杆菌占优势；其次是假单孢菌，黄单孢菌、邻单孢菌、不动杆菌及短杆菌属；真菌和放线菌较少，其中真菌多系青霉和曲霉，放线菌以链霉菌为主（表 4.2）。

4.1.2.2 石油污灌区土壤微生物的动态变化

沈抚污灌区 4 月、7 月、9 月份土壤微生物的平板计数试验结果表明（高拯民，1986），同一污染区和同一土层，随着采样时间的变化，土壤中微生物数量和种群也不相同。细菌数量 7 月（高温）高于 4 月和 9 月份，而放线菌和真菌 4 月高于 7 月，9 月放线菌极少。这是由于稻田中 7 月份的污灌量最大，抑制了放线菌和真菌的生长。在 4 月份土壤解冻时，表土中的微生物仍然受昼夜温差的影响，一冻一融对细菌有较大的损伤。另外，7 月和 9 月份表土的温度较高，所以表土的细菌多于底土（表 4.3）。

表 4.1 土样的机械组成和主要特征

Table 4.1 Mechanical composition and major characters

取样位置	层位	地层代号	取样范围 cm	土壤机械组成 /%						pH 值	有机质含量 g · kg ⁻¹	容重 g · cm ⁻³	总孔隙度	吸湿含水量 %	土壤质地
				<	0.001 ~	0.005 ~	0.01 ~	0.05 ~	>						
				0.001 (mm)	0.005 (mm)	0.01 (mm)	0.05 (mm)	0.25 (mm)	0.25 (mm)						
李石寨	上层	L2 - 1	0 ~ 30	7.80	8.40	6.40	33.88	23.60	20.92	6.25	40.2	1.38	0.48	2.67	壤土
	下层	L2 - 2	30 ~ 130	3.24	4.06	2.23	13.17	42.33	34.97	6.95	4.9	1.49	0.44	1.35	砂壤土
四方台	上层	S1 - 1	0 ~ 25	11.78	13.43	9.92	50.23	9.56	5.08	5.55	74.0	1.32	0.50	3.23	粉砂质粘壤土
	下层	S1 - 2	25 ~ 130	10.10	10.09	7.21	50.48	18.70	3.42	6.30	11.4	1.51	0.43	3.02	粉砂质粘壤土
兴农	上层	X1 - 1	0 ~ 35	8.93	14.74	7.06	56.89	11.07	1.31	5.25	21.6	1.33	0.50	3.81	粉砂质粘壤土
	下层	X1 - 2	35 ~ 130	8.95	15.81	10.19	48.69	16.07	0.29	6.45	7.0	1.41	0.47	4.02	粉砂质粘壤土

表 4.2 石油污染区优势微生物种群

Table 4.2 Dominant microbe cluster in oil-contaminated area

土 样		细 菌		真 菌	
重污染区	表土	芽孢杆菌属 邻单孢菌属 假单孢菌属 不动细菌属 库特氏菌属 短杆菌属		常现青霉 桔青霉 娄地青霉 杂色曲霉 展开青霉 腊叶枝孢霉	
	底土	芽孢杆菌属 邻单孢菌属 节细菌属 黄单孢菌属 不动细菌属 假单孢菌属		产黄青霉 蠕形青霉 黑曲霉 杂色曲霉	
中污染区	表土	芽孢杆菌属 节细菌属 邻单孢菌属 葡萄球菌属		产黄青霉 白边青霉 牵连青霉	
	底土	芽孢杆菌属 邻单孢菌属 假单孢菌属 库特氏菌属 肠杆菌科		土曲霉 杂色曲霉 产黄青霉 白边青霉 娄地青霉 交链孢霉	

土 样		细 菌	真 菌
轻污 染 区	表 土	芽孢杆菌属 假单孢菌属 黄单孢菌属 黄杆菌属 节细菌属 肠杆菌科	蠕形青霉 绳状青霉 白边青霉 交氏曲霉 腊叶枝孢霉
	底 土	芽孢杆菌属 邻单孢菌属 节细菌属 黄单孢菌属 葡萄球菌属	宛氏青霉 桔青霉 白曲霉 文氏曲霉 杂色曲霉

表 4.3 石油污灌区土壤微生物的动态变化成果表

Table 4.3 Dynamic change of soil microbes in the oil - contaminated region

土壤样品		采样时间	土壤微生物数量 / (个 · g ⁻¹ 土 ⁻¹)		
			细菌	真菌	放射菌
重污 染 区	表 土	4 月	15. 95× 10 ⁴	10. 05× 10 ³	26. 00× 10 ³
		7 月	42. 34× 10 ⁴	31. 00× 10 ²	0
		9 月	7. 27× 10 ⁴	0	0
	底 土	4 月	18. 63× 10 ⁴	35. 00× 10 ²	35. 00× 10 ²
		7 月	34. 65× 10 ⁴	52. 70× 10 ²	0
		9 月	5. 65× 10 ⁴	0	0
中 度 污 染 区	表 土	4 月	30. 78× 10 ⁴	28. 00× 10 ²	7. 00× 10 ²
		7 月	46. 34× 10 ⁴	10. 90× 10 ³	0
		9 月	35. 99× 10 ⁴	0	0
	底 土	4 月	22. 07× 10 ⁴	42. 00× 10 ²	56. 00× 10 ²
		7 月	42. 25× 10 ⁴	31. 3× 10 ²	0
		9 月	26. 33× 10 ⁴	0	0
轻 度 污 染 区	表 土	4 月	9. 07× 10 ⁴	7. 00× 10 ³	26. 00× 10 ²
		7 月	18. 62× 10 ⁴	12. 70× 10 ²	0
		9 月	10. 62× 10 ⁴	0	0
	底 土	4 月	14. 06× 10 ⁴	12. 80× 10 ³	64. 00× 10 ²
		7 月	15. 60× 10 ⁴	16. 60× 10 ³	0
		9 月	3. 63× 10 ⁴	0	0

4. 1. 3 石油的降解试验

4. 1. 3. 1 试验方法

由于土壤中残留油、石油制品和溶解油的组成不同，所以分别进行了降解试验。表层土壤（L-1、S1-1 和 X1-1）中残留油的微生物降解是直接称取 20 个 20g 的土样，分别装入 20 个铝质土样盒内，放入恒温箱中培养，控制温度为 20℃，然后分别于 0、2 、4、8、15、25、40、60、80、110d 测定土样中含油量（见表 4. 4）。

表 4.4 残留油和可溶性油的降解实验结果

Table 4.4 Degradation experimental results of remnant oil and aqueous oil

试验样品	加油量	不同时间土壤和水的含油量/ (mg · L ⁻¹)										降解率 %
	(mg · L ⁻¹)	0d	2 d	4d	8d	15d	25d	40d	60d	80d	110d	
L2 -1	0	676.3	671.5	652.1	638.9	632.4	631.7	622.4	618.0	609.0	604.4	10.63
	272	931.0	911.4	876.0	841.1	838.2	822.3	199.1	764.5	731.9	716.0	23.09
S1 -1	0	1404.7	1396.1	1389.2	1342.1	1326.2	1311.3	1301.4	1281.7	1269.2	1267.9	9.74
	272	1710.1	1711.2	1678.9	1644.1	1590.0	1521.1	1485.0	1445.8	1421.7	1420.9	16.91
X1 -1	0	171.4	174.4	168.9	162.1	160.0	159.1	157.1	154.0	156.2	153.5	10.53
	136	313.2	302.9	284.0	262.2	240.1	230.4	210.1	197.0	189.2	192.1	38.17
S1 -2	68	97.9	92.3	89.2	78.2	70.4	61.7	58.3	55.6	56.1	53.7	45.15
X1 -2	68	98.1	91.4	85.1	72.4	67.3	61.4	59.0	56.4	56.7	51.3	47.71
L2 -2	68	94.4	89.7	82.7	78.5	71.6	66.4	57.1	52.6	53.1	51.9	45.02
溶解油	饱和	18.1	17.3	16.8	16.6	16.1	14.7	13.9	12.7	11.4	10.8	40.33

石油制品降解试验是将 20 号重柴油溶于（30 ~60℃）石油醚中，按照要求浓度均匀地加入供试土样（L2 -1，L2 -2，S1 -1，S1 -2，X1 -1，X1 -2）中，在室温下使石油醚挥发 24h 后，放入恒温箱（20℃）中培养，并按上述的时间间隔测定土样中含油量变化（见表 4.4）。

溶解油的微生物降解试验，是将 100g 土样掺入 1LC: N: P 比为 100: 10: 1 的自来水中，接种 30d 后，将此上清液混入 4.0L 石油饱和溶液，然后放入恒温箱中（20℃）培养，并按上述相同的时间间隔测定溶液的含油量变化（见表 4.4）。

从上述试验结果可以得出：

- （1）土壤长期累积下来的残留油降解率最低，110d 的降解率仅为 10% 左右；
- （2）土壤（L2 -2、S1 -2 和 X1 -2）中添加的 20 号重柴油降解率最高，110d 的微生物降解率可达 45% 以上，而表土 L2 -1、S2 -1 和 X1 -1 中本身含油量很高，添加 20 号重柴油后则形成两者的混合油，并不能反映出 20 号重柴油的降解，所以降解率是介于残留油和 20 号重柴油之间；
- （3）溶解油也有比较高的降解率，其值为 40.33%。

4.1.3.2 微生物降解的动力学特征

根据表 4.4 试验结果，土壤和水中石油含量随着降解时间的延续而降低，其降解规律可以表示为：

$$C = C_0e^{-\lambda t} \tag{4 - 1}$$

式中：C₀——土壤或水中石油的初始浓度；C——土壤或水中石油的瞬时浓度；λ——微生物的降解常数。

另外，由式（4 - 1）可以得到土壤中微生物降解速度符合一级动力学方程，即

$$\frac{dC}{dt} = -\lambda C \tag{4 - 2}$$

同时，也可以由式（3 - 3）推导出土壤和水中石油物降解的半衰期（t_{1/2}）为

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$

(4 - 3)

那么，根据生物降解系数（λ）和半衰期（t_{1/2}）可以衡量反应速度，即 λ 值越大（t_{1/2} 越小），则反应越快。

通过数值计算，土壤和水中石油降解的动力学方程和特征值如表 4.5 所示。从计算结果来看，20 号重柴油和溶解的半衰期为 3465h（约 144d），而表层土壤（L2 -1、S1 -1 和 X1 -1）中的残留油的半衰期为 17325h（约 722d）。

表 4.5 石油降解的动力学特征

Table 4.5 Dynamic characters of oil degradation

试验样品	加油量 / (mg · L ⁻¹)	石油降解的动学方程	相关系数	降解常数 /h ⁻¹	半衰期 /h
L2 -1	0	y = 654.8 e ^{- 0.00004x}	0.7538	4× 10 ^{- 5}	17325
	272	y = 885.1 e ^{- 0.00009x}	0.8973	9× 10 ^{- 5}	7700
S1 -1	0	y = 1369e ^{- 0.00007x}	0.7715	4× 10 ^{- 5}	17325
	272	y = 1649.1e ^{- 0.0000x}	0.8192	7× 10 ^{- 5}	9900
X1 -1	0	y = 167.05e ^{- 0.00004x}	0.6675	4× 10 ^{- 5}	17325
	136	y = 277.69e ^{- 0.0002x}	0.7871	2× 10 ^{- 4}	3465
L2 -2	68	y = 82.26 e ^{- 0.0002x}	0.8027	2× 10 ^{- 4}	3465
S1 -2	68	y = 82.23 e ^{- 0.0002x}	0.7008	2× 10 ^{- 4}	3465
X1 -2	68	y = 81.23 e ^{- 0.0002x}	0.7227	2× 10 ^{- 4}	3465
溶解油	饱和	y = 17.209e ^{- 0.0002x}	0.968	2× 10 ^{- 4}	3465

4.2 溶解油的吸附

灌区土壤经过数十年的污水灌溉，土壤中有机质含量很高，测得土样 L2 -1、S1 -1 和 X1 -1 的有机质含量分别为 4.0%，7.4% 和 2.2%，所以土壤对溶解油有很强的吸附能力。目前，国内外学者通过实验已建立起一些单一无机组分和有机组分的吸附等温线，但对多组分的吸附问题，特别是对多组分石油混合物的吸附问题研究得还很少。通过吸附试验建立溶解油的吸附动力学方程，或者通过吸附等温线确定阻滞系数，可以把土-水系统中反应性石油污染物的对流-弥散迁移和相间吸附转移有机地结合起来进行定量研究。

4.2.1 溶解油吸附动力学曲线的测定

石油饱和溶液是在大塑料盆中加入大约半盆蒸馏水，再加入 1:1H₂SO₄，使水的 pH 值在 3 ~4 之间（控制微生物活动），然后在水面上滴加过量石油制品，充分搅拌后，静置若干天，使石油溶解达到饱和。用胶皮管从水盆底部抽取石油饱和溶液，测定其含油量为 15.25mg/L。

用量筒取体积为 100mL 的石油饱和溶液 11 份，分别倒入清洁的 100mL 三角瓶中。将所有三角瓶放在恒温振荡器上预热 60min，并控制温度为 20℃，振动频率为 100 次/min。待恒温后，将各个三角瓶中分别加入 L2 -2 土样 3g，控制振荡时间分别为 1min、3min、8min、20min、1h、2h、6h、12h、16h、20h 和 24h。达到振荡时间后，立即用离心机把固相和液相分离，并随时测定其含油量（见图 4.1）。

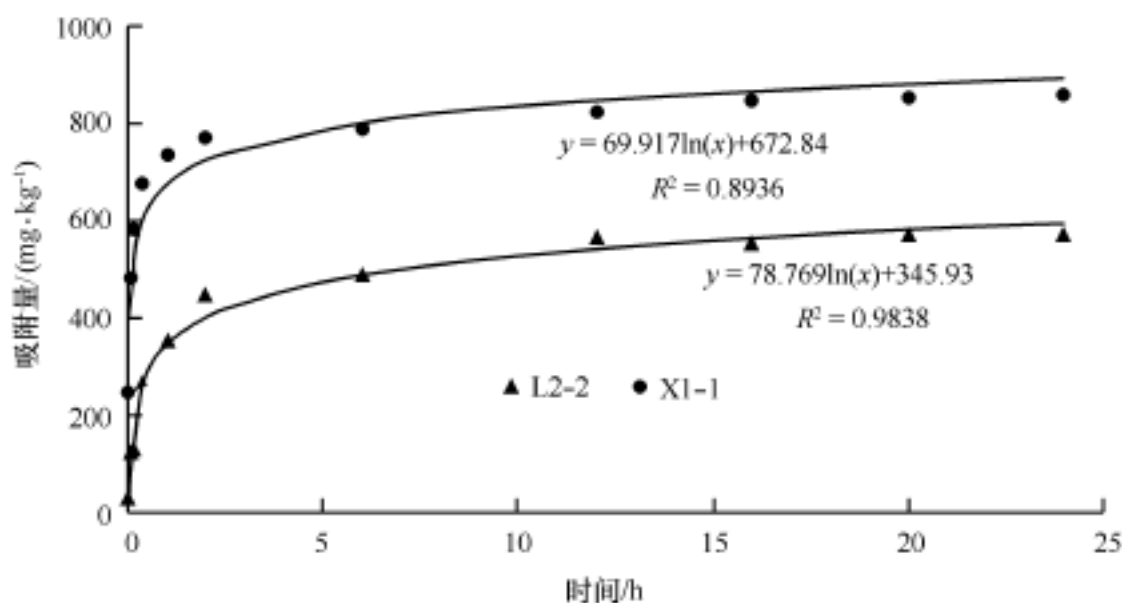


图 4.1 溶解油吸附的动力学曲线

Fig. 4.1 Dynamic curves for aqueous oil adsorption

X1-1 的动力学曲线测定方法和 L2-2 完全相同，只是调整了加入土样的重量，其加土量为 1.67 g，最后测得溶液的含油量（见图 4.1）。

从图 4.1 可以看出，土壤对溶解油的吸附符合对数型动力学曲线，即随着时间的延续吸附速度逐渐降低。另外，经过 24h 的吸附，土壤吸附量和溶液含油量基本达到了稳定，所以在吸附等温线测定时近似地采用 24h 作为平衡时间。

4.2.2 溶解油的吸附等温线测定

4.2.2.1 平衡吸附试验原理

对于极稀的理想溶液，吸附也是理想吸附，即吸附等温线呈直线型。这时，溶质的吸附量 ($\frac{x}{m}$) 与溶质的平衡浓度 (C_e) 呈正比：

$$\frac{x}{m} = K_d C_e \quad (4-4)$$

式中： K_d ——分配系数； x ——土壤中吸附质的质量； m ——土壤中吸附剂的质量。

下面采用更普遍的兰格缪尔 (Langmuir) 吸附模型来分析固体对单组分溶液和多组分溶液的吸附。

(1) 单组分溶液的吸附 设固相对单组分溶液的吸附可以用兰格缪尔 (Langmuir) 公式表示，即

$$\frac{x}{m} = \frac{(\frac{x}{m})_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4-5)$$

式中： $(\frac{x}{m})_m$ ——溶质的饱和吸附量； b ——吸附系数，它与 1g 分子溶质的吸附能 (E) 的关系是：

$$b = b_0 \exp(E/RT) \quad (4-6)$$

式中： b_0 ——常数； R ——气体常数； T ——绝对温度。

当浓度 C_e 很低时, $bC_e \ll 1$, 则式 (4 - 5) 变为

$$\frac{X}{m} = \left(\frac{X}{m} \right)_m bC_e = K_d C_e \quad (4 - 7)$$

(2) 多组分溶液的吸附 设多组分溶液的吸附也可以用兰格缪尔 (Langmuir) 公式表示, 则对于溶液中的第 i 种组分, 可得

$$\left(\frac{X}{m} \right)_i = \frac{\left(\frac{X}{m} \right)_{m,i} b_i C_{ei}}{1 + \sum_i b_i C_{e,i}} \quad (4 - 8)$$

若溶液中各溶质的浓度都很低, 即 $b_i C_{ei} \ll 1$, $\sum_i b_i C_{e,i} \ll 1$, 则上式可简化为:

$$\left(\frac{X}{m} \right)_i = \left(\frac{X}{m} \right)_{m,i} = K_{di} C_{ei} \quad (4 - 9)$$

由式 (4 - 9) 可以得出, 当多组分体系中溶质的浓度都很低时, 各种单组分的吸附等温线皆为直线, 而且彼此互不影响。

可溶性石油中含有多种化合物, 它们的溶解度都很低, 所以含可溶性石油的水溶液是理想溶液, 含水介质对单个石油烃的吸附应该是或者接近于理想吸附。若考虑总油的吸附, 则总油在固相和液相之间的分配也应是直线关系。

4.2.2.2 可溶性油吸附等温线测定

将上述饱和的含油溶液稀释, 分别得到含油量为 15.25、6.10、2.44、0.98、0.39 和 0.16mg/L 的溶液各 100mL, 倒入 100mL 三角瓶中, 并各加入 L2 - 2 土样 3g, 放在恒温 (20℃) 振荡器上振荡 (频率 100 次/min) 24h 后, 取上清液离心 10min, 接着萃取和分析其含油量, 这个含油量为溶解油的平衡浓度。另外, 用差减法可以得到土壤的平衡吸附量 (见图 4.2)。

L2 - 1、S1 - 1、S1 - 2、X1 - 1 和 X1 - 2 的吸附试验和上述 L2 - 2 的控制条件完全相同, 只是它们加入的土样重量分别为 1.00、1.67、2.50、1.00 和 2.50g。为了得到合理的分析值, 加土量不要太多, 也不要太少, 但从理论上讲, 加土量对各自的吸附等温线是没有影响的 (见图 4.2)。

从图 4.2 可以看出, 尽管各个土样的吸附能力 (有机质含量和土壤粘粒含量) 不同, 但吸附等温线都是直线型, 符合低浓度有机质吸附的一般规律。另外, 一个非常值得注意的试验结果是, 对于土样 L2 - 1、L2 - 2、S1 - 1、S1 - 2、X1 - 1 和 X1 - 2, 当所配含油溶液浓度低于 0.23、0.79、0.24、0.32、0.49、0.35mg/L 时, 土壤的吸附量是负值, 即土壤不但不吸附溶液中的溶解油, 相反土壤中的残留油还产生释放。也就是说, 由于灌区长期采用石油污水进行灌溉, 使土壤中一定程度上富集了石油烃, 所以在休耕期, 降雨对土壤的淋滤过程实际上是石油污染物的释放过程。

4.2.3 影响溶解吸附的主要因素

4.2.3.1 有机质的影响

为了研究土壤中的有机质对溶解油吸附作用的影响, 采用机械组成非常接近, 而有机质含量差别很大的 S1 - 1 (有机质含量 67.76g/kg) 和 S1 - 2 (有机质含量为 11.40g/kg) 两种土壤, 将 S1 - 1 和 S1 - 2 按 1:0、0.9:0.1、0.7:0.3、0.5:0.5、0.3:0.7、0.1:0.9 的比

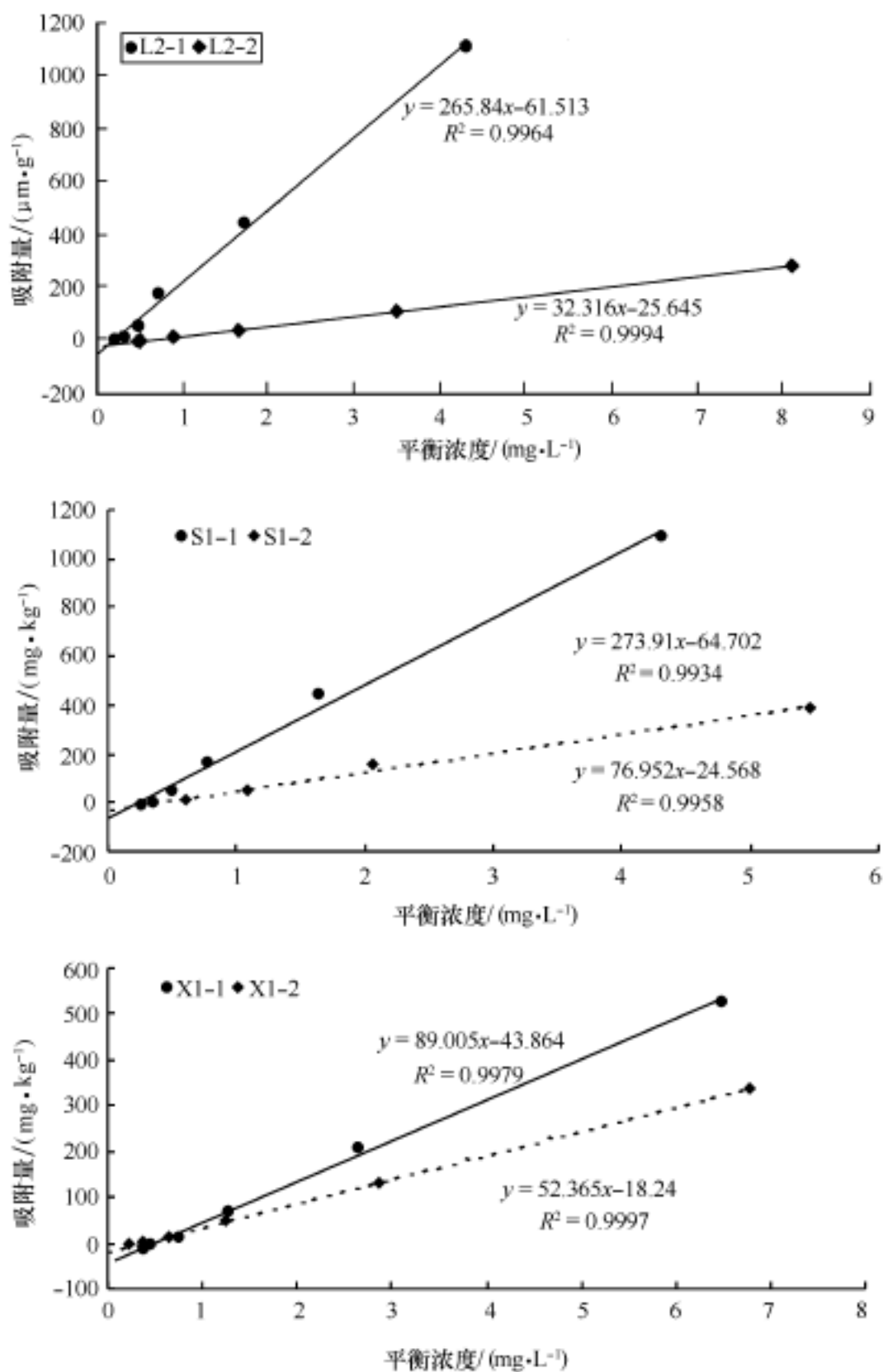


图 4.2 可溶性油的吸附等温线

Fig. 4.2 Adsorptive isotherms for aqueous oil

例，各加入总量为 1g 的土壤于 200mL 三角瓶中，然后将三角瓶中加入含油量为 15.25mg/L 的石油饱和溶液 100mL，在恒温（20℃）振荡器上振荡（100 次/min）24h，离心分离后测定水溶液的含油量，再换算出溶解油吸附量和有机质含量的关系曲线（见图 4.3）。

从吸附关系曲线可以看出，尽管 S1-1 和 S1-2 机械组成不尽相同，但其吸附量和有机质含量呈直线关系，并具有很高的相关性，这说明土壤对溶解油的吸附量主要是取决于土壤中的有机质含量。

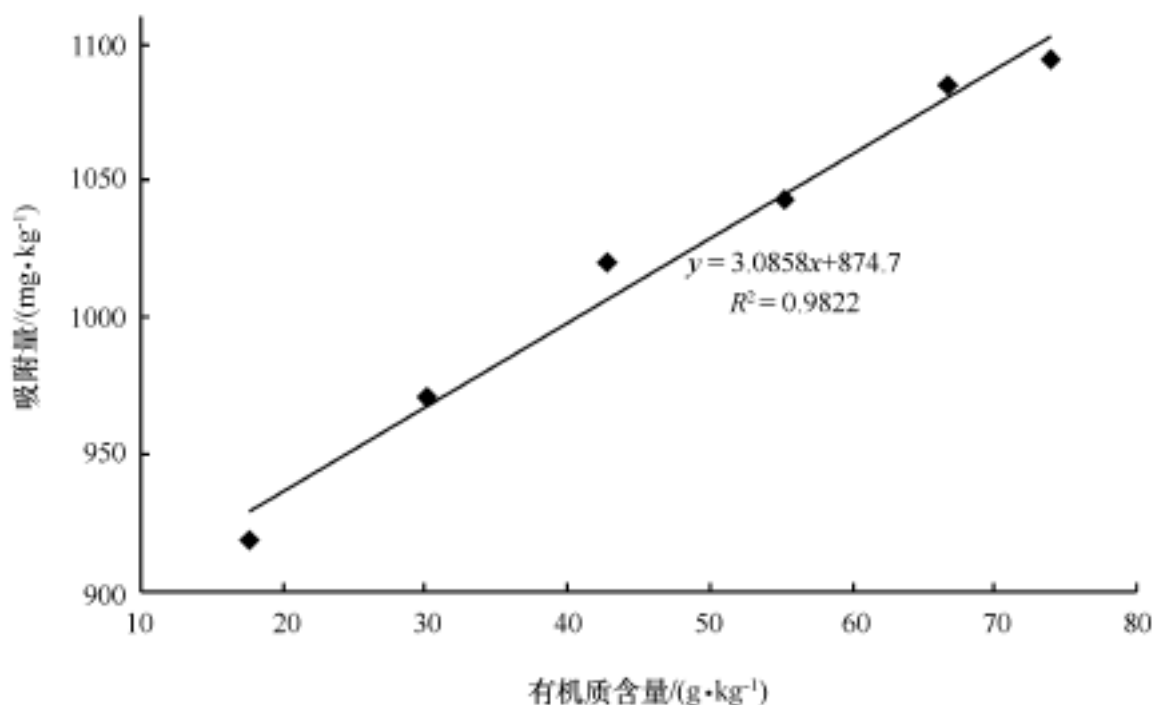


图 4.3 可溶性油的吸附量和有机质含量关系图

Fig. 4.3 The relation between aqueous oil adsorption and organic matter

4.2.3.2 粘粒含量的影响

为了研究粘粒含量对可溶性油吸附作用的影响，将供试土样中加入过量的 H_2O_2 ，使其中的有机物完全氧化，然后再测定各土样的吸附量。即在 100mL 饱和石油溶液中，加入一定量 H_2O_2 处理过的土样，再采用吸附等温线的测定方法，确定土样的平衡吸附量，其测定结果见图 4.4。

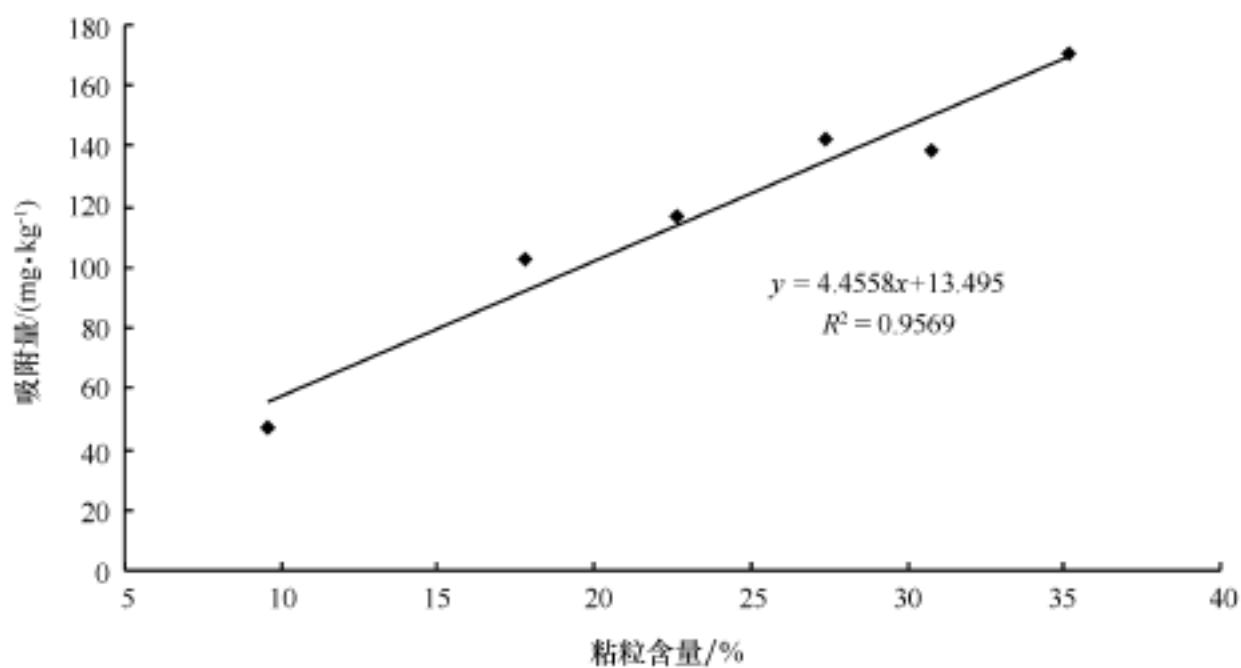


图 4.4 可溶性油的吸附量和粘粒含量关系图

Fig. 4.4 The relation between aqueous oil adsorption and clay contents

4.2.3.3 含盐量的影响

调节含油溶液的含盐量，可以得出溶液吸附量和含盐量关系曲线（见图 4.5）。从图 4.5 可以看出，随着含盐量的增加，吸附量也随之缓慢地增加，符合于对数关系曲线。

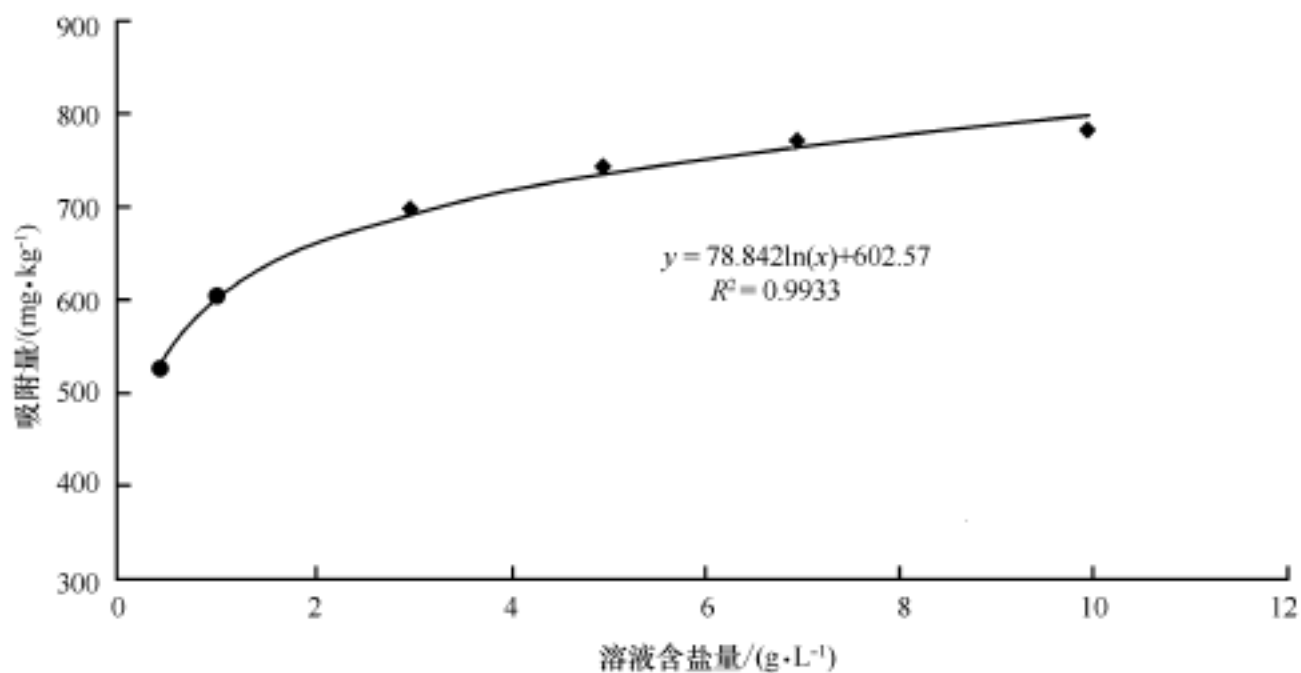


图 4.5 可溶性油的吸附量和含盐量关系图

Fig. 4.5 The relation between aqueous oil adsorption and salt concentrations

4.3 土壤中残留油的释放

根据测定的石油吸附等温线表明，当溶液中的含油量很低时，土壤中的残留油可以释放出来。这就表明，经过含油污水灌溉的土壤，在休耕期或者完全停止污水灌溉以后，降雨入渗或清水灌溉仍能使土壤中残留油在一定时期内不断释放，以致于对农作物继续产生一定的影响。

4.3.1 土壤残留油释放的动力学特征

为了模拟降雨条件和清水灌溉条件下土壤中残留油的释放，将灌区表层污染土壤按等容重装入玻璃中，进行淋溶实验，其控制条件见表 4.6。

表 4.6 土壤石油释放试验的控制条件

Table 4.6 Control conditions for the oil leaching tests from oil-contaminated soils

土样名称	土柱直径 /cm	土柱高度 /cm	水头差 /cm	溶液 pH 值
I2 -1	2.7	14.0	47.3	4.0
S1 -1	2.7	9.7	56.0	4.0
X1 -1	3.2	18.7	60.0	4.0

淋溶试验是在定水头条件下进行，定时测定土柱下端渗出液的体积和吸光度，可以计算出相应时间的流量、水流通量、浓度、释放溶质量和溶质通量（表 4.7、表 4.8、表 4.9）。

表 4.7 土壤 (L2 - 1) 淋溶试验综合成果表

Table 4.7 Results of leaching tests for soil L2 - 1

时间 h	渗水体积 cm ³	流量 cm ³ · h ⁻¹	水分通量 cm · h ⁻¹	吸光度 (-)	浓度 mg · L ⁻¹	释放溶质量 mg	溶质通量 mg · h ⁻¹ · cm ⁻²
40	83.0	2.08	0.364	0.087	0.724	0.060	2.63×10 ⁻⁴
95	103.0	1.90	0.332	0.061	0.412	0.042	1.35×10 ⁻⁴
95	103.0	1.90	0.332	0.061	0.412	0.042	1.35×10 ⁻⁴
118	60.3	2.20	0.385	-	-	0.020	1.55×10 ⁻⁴
165	108.0	2.40	0.420	0.046	0.338	0.037	1.36×10 ⁻⁴
210	94.0	2.09	0.365	-	-	0.027	1.06×10 ⁻⁴
264	141.8	2.63	0.460	0.040	0.290	0.041	1.33×10 ⁻⁴
312	143.5	2.99	0.523	-	-	0.024	8.68×10 ⁻⁵
360	177.0	3.69	0.645	-	-	0.029	1.07×10 ⁻⁴
377	74.0	4.35	0.760	0.021	0.166	0.012	1.26×10 ⁻⁴
412	124.3	4.00	0.699	0.027	0.166	0.021	1.03×10 ⁻⁴
440	118.0	4.37	0.764	-	-	0.015	9.06×10 ⁻⁵
480	176.0	4.40	0.769	-	-	0.022	9.46×10 ⁻⁵
507	123.0	4.56	0.797	-	-	0.015	9.80×10 ⁻⁵
532	108.5	4.34	0.759	0.021	0.123	0.013	9.33×10 ⁻⁵
561	120.0	4.20	0.734	-	-	0.010	6.29×10 ⁻⁵
585	114.0	4.77	0.834	-	-	0.010	7.22×10 ⁻⁵
630	224.0	4.93	0.862	-	-	0.019	7.57×10 ⁻⁵
649	84.3	4.61	0.806	-	-	0.007	6.75×10 ⁻⁵
671	110.5	4.91	0.858	0.016	0.087	0.010	7.64×10 ⁻⁵
721	248.0	4.96	0.867	-	-	0.022	7.54×10 ⁻⁵
775	275.0	5.14	0.899	-	-	0.024	7.75×10 ⁻⁵
815	200.0	4.94	0.864	0.016	0.087	0.017	7.60×10 ⁻⁵
846	160.5	5.13	0.897	-	-	0.012	6.52×10 ⁻⁵
889	220.0	5.12	0.895	-	-	0.016	6.44×10 ⁻⁵
941	269.0	5.14	0.899	-	-	0.019	6.51×10 ⁻⁵
983	250.0	4.93	0.862	0.014	0.072	0.018	7.49×10 ⁻⁵

表 4.8 土壤 (S1 - 1) 淋溶试验综合成果表

Table 4.8 Results of leaching tests for soil S1 - 1

时间 h	渗水体积 cm ³	流量 cm ³ · h ⁻¹	水分通量 cm · h ⁻¹	吸光度 (-)	浓度 mg · L ⁻¹	释放溶质量 mg	溶质通量 mg · h ⁻¹ · cm ⁻²
40	103.0	2.58	0.451	0.091	0.715	0.074	3.22×10 ⁻⁴
95	141.0	2.56	0.448	0.057	0.383	0.054	1.72×10 ⁻⁴
118	83.0	3.65	0.638	-	-	0.022	1.69×10 ⁻⁴
165	148.0	3.15	0.551	0.041	0.268	0.040	1.48×10 ⁻⁴
210	141.8	3.18	0.556	-	-	0.038	1.48×10 ⁻⁴
264	239.0	4.41	0.771	0.041	0.268	0.064	2.07×10 ⁻⁴
312	239.2	5.06	0.885	-	-	0.037	1.33×10 ⁻⁴

续表

时间 h	渗水体积 cm ³	流量 cm ³ · h ⁻¹	水分通量 cm · h ⁻¹	吸光度 (-)	浓度 mg · L ⁻¹	释放溶质量 mg	溶质通量 mg · h ⁻¹ · cm ⁻²
360	246.6	5.12	0.895	-	-	0.038	1.37×10 ⁻⁴
377	585.0	5.15	0.900	0.022	0.153	0.090	9.20×10 ⁻⁴
412	150.7	4.81	0.841	-	-	0.012	7.65×10 ⁻⁵
440	130.4	4.94	0.864	-	-	0.012	7.65×10 ⁻⁵
480	187.4	4.84	0.846	-	-	0.012	7.70×10 ⁻⁵
507	132.2	4.84	0.846	-	-	0.012	8.05×10 ⁻⁵
532	113.0	4.52	0.790	0.017	0.094	0.011	7.43×10 ⁻⁵
561	130.8	4.48	0.783	-	-	0.008	5.68×10 ⁻⁵
585	118.0	5.02	0.878	-	-	0.016	6.19×10 ⁻⁵
630	217.0	4.77	0.843	-	-	0.006	6.07×10 ⁻⁵
649	87.6	4.74	0.829	-	-	0.008	5.80×10 ⁻⁵
671	117.6	5.00	0.874	0.014	0.072	0.016	6.73×10 ⁻⁵
721	238.5	4.79	0.837	-	-	0.006	5.42×10 ⁻⁵
775	273.0	5.10	0.892	-	-	0.018	5.74×10 ⁻⁵
815	200.0	4.94	0.864	0.013	0.065	0.013	5.68×10 ⁻⁵
846	161.0	5.16	0.902	-	-	0.010	5.90×10 ⁻⁵
889	220.0	5.12	0.895	-	-	0.014	5.81×10 ⁻⁵
941	268.0	5.12	0.895	-	-	0.017	5.86×10 ⁻⁵
983	210.0	4.83	0.844	0.013	0.065	0.014	5.68×10 ⁻⁵

表 4.9 土壤 (X1 -1) 淋溶试验综合成果表

Table 4.9 Results of leaching tests for soil X1 - 1

时间 h	渗水体积 cm ³	流量 cm ³ · h ⁻¹	水分通量 cm · h ⁻¹	吸光度 (-)	浓度 mg · L ⁻¹	释放溶质量 mg	溶质通量 mg · h ⁻¹ · cm ⁻²
40	90.0	2.45	0.305	0.084	0.591	0.053	1.65×10 ⁻⁴
95	101.2	1.84	0.229	0.066	0.449	0.045	1.03×10 ⁻⁴
118	47.6	2.07	0.257	-	-	0.022	1.19×10 ⁻⁴
165	67.0	1.42	0.177	0.047	0.464	0.031	8.23×10 ⁻⁵
210	52.2	1.16	0.144	-	-	0.025	6.93×10 ⁻⁵
264	57.2	1.06	0.132	0.042	0.480	0.027	6.32×10 ⁻⁵
312	43.6	0.92	0.114	-	-	0.018	4.71×10 ⁻⁵
377	57.2	0.88	0.109	0.037	0.417	0.024	4.56×10 ⁻⁵
480	73.3	0.71	0.088	-	-	0.029	3.44×10 ⁻⁵
532	42.3	0.81	0.101	0.025	0.389	0.016	3.94×10 ⁻⁵
600	45.5	0.67	0.083	-	-	0.016	2.85×10 ⁻⁵
671	48.5	0.68	0.085	0.027	0.343	0.017	2.91×10 ⁻⁵
775	69.0	0.67	0.083	-	-	0.018	2.16×10 ⁻⁵
815	26.0	0.65	0.081	0.014	0.262	0.007	2.12×10 ⁻⁵
889	50.0	0.68	0.085	-	-	0.004	7.52×10 ⁻⁵
983	60.2	0.64	0.080	0.011	0.089	0.005	3.63×10 ⁻⁵

从试验结果来看，尽管不同试验的流量有所变化，但 L2 - 1、S1 - 1 和 X1 - 1 淋出液的浓度逐渐降低，经过近 1000h 的淋溶试验，其溶液浓度分别降低为初始浓度的 9.9%、9.1%、15.1%。另外，从最能反映土壤淋溶效果的溶质通量来看，其值都是有规律的降低，即说明单位时间从单位过水断面上淋出的溶质量是在逐渐减少。

4.3.2 土壤中残留油的有效态

由于污水灌区的长期污水灌溉，使污水中的浮油在土壤表面上富集，而溶解油在土壤中的迁移和年复一年的耕作，使整个耕作层的石油含量大大增高，实测得 L2 - 1、S1 - 1 和 X1 - 1 中石油含量分别为 1396.52、591.87 和 156.39 mg/kg，分别高出土壤背景含量的几倍到几十倍。

和土壤中的重金属一样，土壤中石油污染物也存在着有效态问题。但相对之下，土壤中石油污染物的含量主要取决于有机质的吸附，正常情况下受 pH，含盐量等外部因素影响较小，所以可以采用一般蒸馏水或自来水来进行模拟试验，模拟降雨入渗或者清水灌溉条件下土壤中石油的释放过程。

根据淋滤试验，土壤中石油的释放率（ P_0 ）可以由下式计算，即

$$P_0 = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i \times \Delta t_i \times C_i}{m_0} \tag{4-10}$$

式中： Q_i 和 C_i ——第 i 时段土柱渗出液的流量和浓度； Δt_i ——第 i 时段时间步长； n ——整个淋溶试验所含时间步长总数； m_0 ——淋溶试验前整个土柱中的含油总量。

根据淋滤试验结果（见表 4.7、4.8 和 4.9），由式（4.10）可以得到土壤 L2 - 1、S1 - 1 和 X1 - 1 的释放率分别为 0.86%、0.73% 和 1.30%。

从计算结果可以得出，土壤中的残留油仅有少量可以释放出来，而绝大部分不能被农作物所吸收。沈抚灌区上游 L2 - 1 和 S1 - 1 的相对释放率低，是因为这个地区污灌历史长，使土壤中高碳的石油烃和胶质、沥青质组分相对富集，而土样 X1 - 1 是取自兴农，污灌的历史短，且多采用清污混灌或清污轮灌，新近富集的石油含量可能多一些，所以有效油的比例相对稍高。

5 土壤非饱和带中油-水的驱替迁移

抛洒或泄漏的石油在自身重力和毛细力的作用下，会沿着固体颗粒之间的孔隙进入包气带，甚至在地下水面以上形成自由的油体。石油的入渗能力取决于包气带的性质（岩性、厚度、颗粒大小和含水量等）和石油的特性（主要是粘滞性）。在此，以石油驱替的基本理论为基础，采用自制的二维包气带石油驱替装置来研究石油入渗过程中包气带的压力、含水量和油品分布的变化，并用数学模型来模拟石油入渗的速度，为地面石油泄漏对地下水污染的评价和治理提供科学的依据。

5.1 包气带油-水驱替的基本原理

5.1.1 界面张力和湿润性

当一种液体与另一种物质（与第一种液体不混溶的液体、气体或固体）相接时，在它们之间存在着一种自由界面能，这种自由界面能是由于各相内部的分子与在接触面处的分子间向内的引力差引起的。若具有自由界面能的表面产生收缩，则自由界面能就以界面张力的形式表现出来。界面张力 σ_{ik} 的定义是，当物质 k 与物质 i 分离时，每分离出单位面积所作的功。界面张力 σ_{ik} 与相应物质的表面张力 σ_i 、 σ_k 之间的关系，由 Dupre 公式给出：

$$W_{ik} = \sigma_i + \sigma_k - \sigma_{ik}$$

(5 - 1)

式中 W_{ik} 是 i 和 k 之间的单位面积界面分开成为 i 、 k 两种物质与汽界面所需要的总功。表面张力和界面张力都是与温度有关的参数。

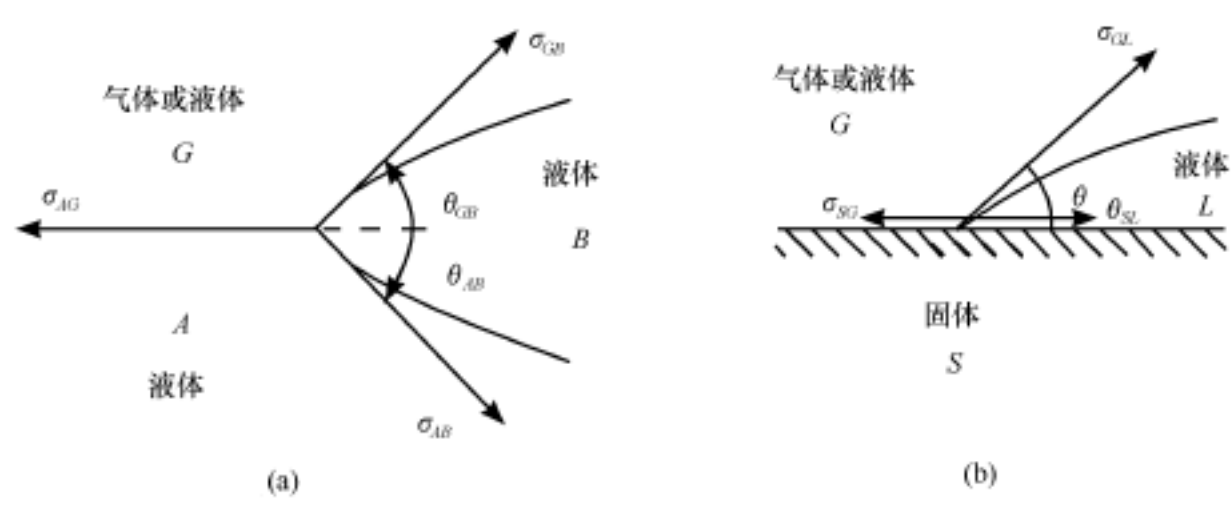


图 5.1 界面张力关系图
(据李竞生等, 1983)

Fig. 5.1 The relational diagram of surface tension

图 5.1 (a) 表示两种不混溶液体和第三种流体（液体或气体）彼此接触关系。它们之间平衡状态要满足：

$$\sigma_{AG} = \sigma_{AB} \cos \theta_{AB} + \sigma_{GB} \cos \theta_{GB} \tag{5 - 2}$$

如果 $\sigma_{AG} < \sigma_{AB} + \sigma_{GB}$ ，则方程 (5 - 2) 能够满足，且液体 B 可以形成透镜状；如果 $\sigma_{AG} > \sigma_{AB} + \sigma_{GB}$ ，则不能达到平衡状态，液体 B 将在 A 和 G 之间扩展开。

图 5.1 (b) 表示的是两种不混溶液体（或一种液体和一种气体）与固体表面的接触关系。图中， θ 表示界面与表面 SL 之间的夹角，其平衡状态要求：

$$\begin{aligned} \sigma_{GL} \cos \theta &= \sigma_{SG} - \sigma_{SL} \\ \text{即} \quad \cos \theta &= \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{GL}} \end{aligned} \tag{5 - 3}$$

如果接触角 $\theta < 90^\circ$ ，则液体 L 为非湿润性流体，而 G 为湿润性流体，流体对固体的湿润性取决于流体和固体的化学成分。

5. 1. 2 毛细压力

当多孔介质的孔隙中有两种不混溶的流体接触时，这两种流体之间的压力存在不连续性，这样压力突变值的大小取决于该点处界面的曲率。这里的“点”是指孔隙空间内部的微观点，这种压力差（ P_c ）即为毛细压力：

$$P_c = P_{nw} - P_w \tag{5 - 4}$$

式中： P_{nw} —— 非湿润相中的压力； P_w —— 湿润相中的压力。

通过研究界面上一点周围面积单元的平衡，可以确定毛细压力（图 5. 2）。孔隙内局部界面是弯曲的，而且在两个正交的平面上该界面有两个主曲率半径 r' 和 r'' ，考虑到作用在对侧上两个力的方向变化，得

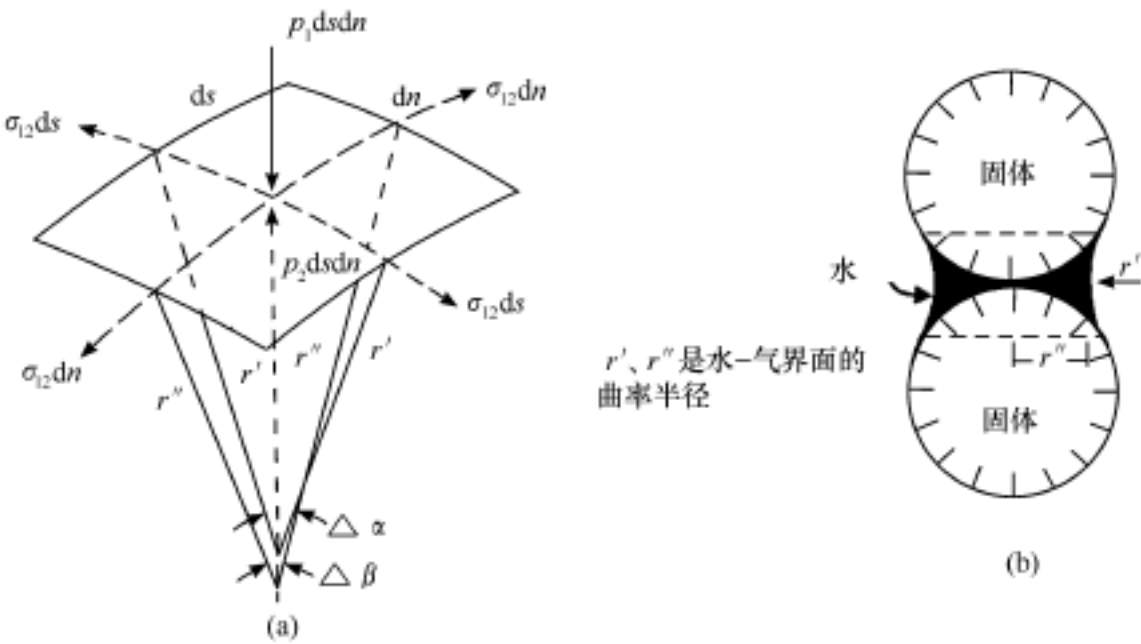


图 5.2 不混溶流体间弯曲界面的平衡状态

Fig. 5.2 The equilibrium state on the bending interfaces between unmixed fluids

$$\Delta P = P_c = P_2 - P_1 = \sigma_{12} \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} \right) = \frac{2 \sigma_{12}}{r^*} \tag{5 - 5}$$

其中， r^* 为平均曲率半径 ($2/r^* = 1/r' + 1/r''$)。

若 $r' = r'' = r^*$ ，则式 (5 - 5) 变为：

$$P_c = \frac{2 \sigma_{12}}{r^*} \tag{5 - 6}$$

在实际的多孔介质中，方程 (5 - 4) 到 (5 - 6) 中各项都具有在所研究点附近空隙空间范围内取统计平均值的意义，且毛细压力取决于空隙的几何形状、固体和液体的性质以及饱和程度等多种因素。因此，对于任何给定的多孔介质，试验是确定 P_c 与土壤含水量 (S_w) 关系的惟一途径。

5.1.3 排泄和吸吮曲线

由于毛细滞后现象的存在，由最初被湿润流体所饱和或是被非湿润性流体所饱和的缓慢驱替试验，可以得出不同的毛细压力曲线 $P_c = P_c (S_w)$ (图 5.3)。

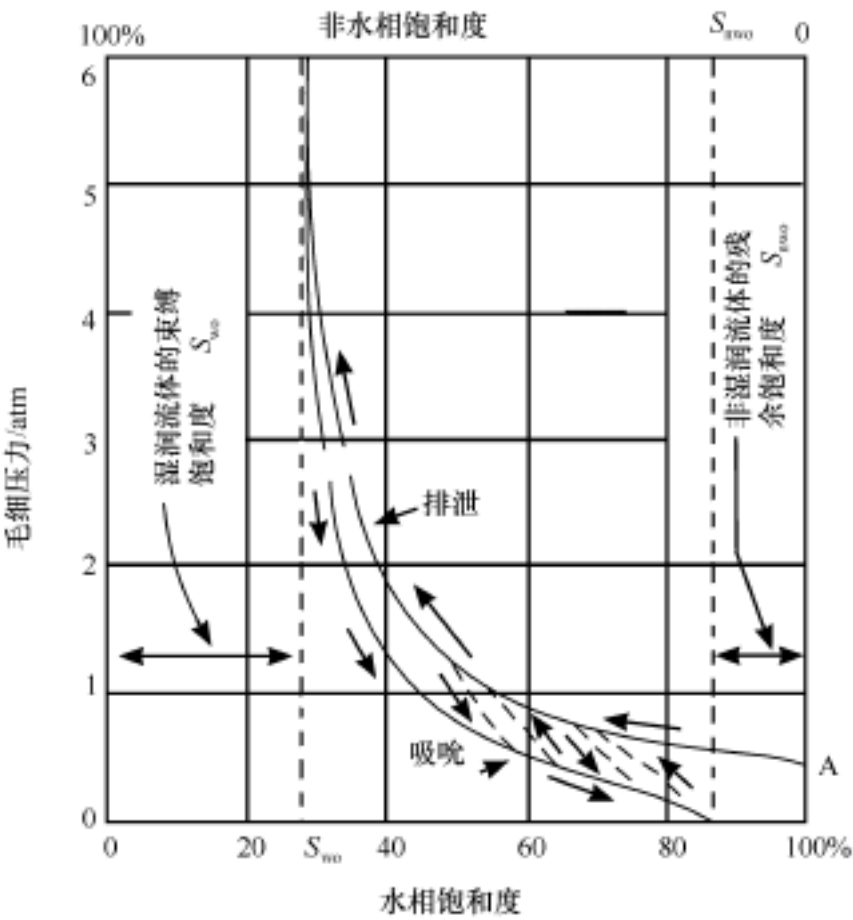


图 5.3 毛细压力和流体饱和度关系曲线

Fig 5.3 The relational curves between capillary pressure and fluid saturation

图 5.3 表示一个包括滞后作用在内的煤油和水在砂土中毛细压力和流体饱和度的关系曲线。试验从一个湿润性流体完全饱和开始，被非湿润的流体缓慢地驱替，其变化过程服从于排泄曲线。从曲线可以看出，在高毛细压力的作用下，试样中仍然保留一定数量的湿润流体，即湿润性曲线的束缚饱和度 (S_{wo})。从 S_{wo} 出发，以湿润性流体驱替非湿润流体，得到的是吸吮曲线。在零毛细压力处，仍保留一定数量的非湿润流体，这就是非湿润流体

的残余饱和度 (S_{nw0})。

同样，可以从排泄曲线上的任何一点开始吸吮过程，或从吸吮曲线上的任何一点开始排泄过程，如图 5.3 中虚线所示。按照这个路线，毛细压力不仅取决于某一时刻的饱和度，而且还与试样的干湿历史有关。

5.1.4 相对渗透率

当两种不相混溶的流体在多孔介质中同时流动时，一种流体会占据一部分孔隙，剩余部分则充填另一种流体，图 5.4 说明了水湿润和油湿润环境中可能的油-水分布状态。

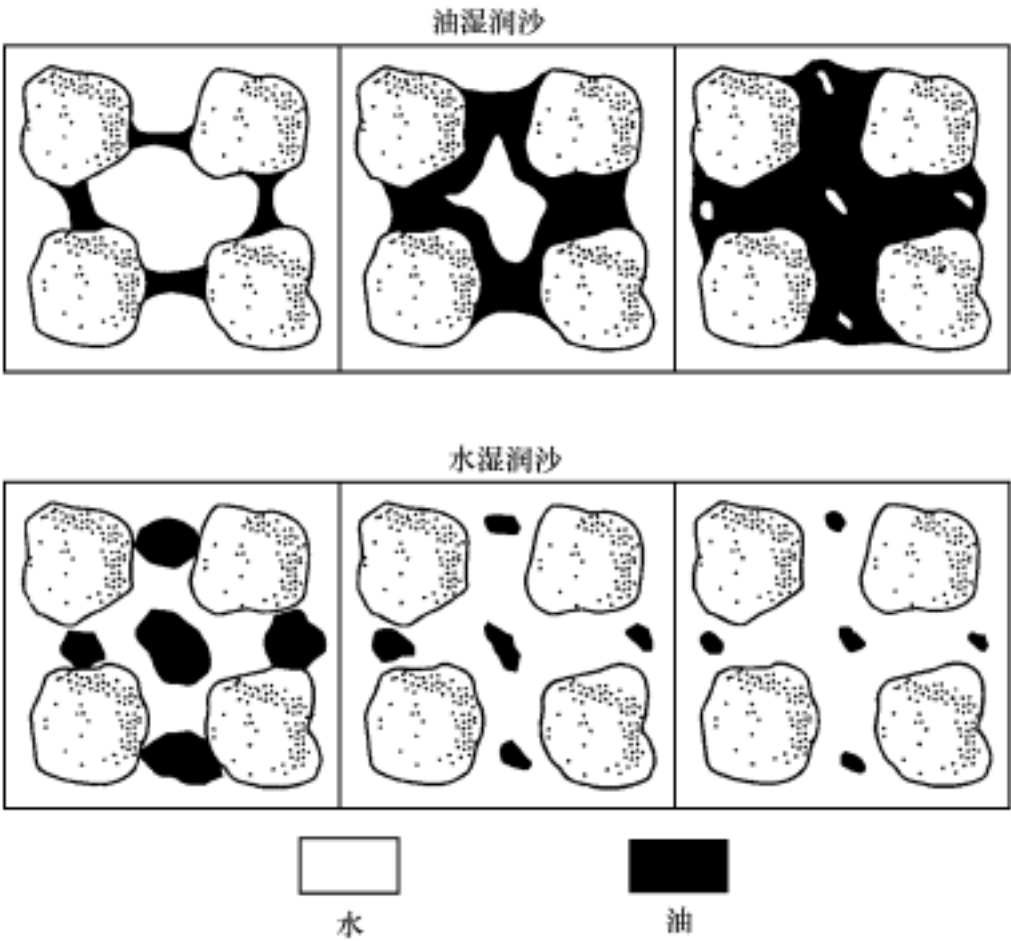


图 5.4 多孔介质中油-水的饱和状态

Fig. 5.4 Different fluid saturation states for a porous media that contains water and oil

由于孔隙中同时有两种流体流动，那么每种流体所占的孔隙空间必定小于总的孔隙空间，因此就产生了一个相对渗透率的概念，即相对渗透率是非饱和渗透率与饱和渗透率的比值，相对渗透率的概念适用于湿润和非湿润相。图 5.5 是湿润和非湿润液体的相对渗透率曲线，其中纵坐标表示相对渗透率，下面的横坐标表示水的饱和度，而上面的横轴为非水相的饱和度。在图 5.5 中，水的束缚饱和度 (S_{w0}) 在图的左边，就是水在达到束缚饱和度之前不能流动；同理，非湿润相的含量只有大于其残留饱和度时才会流动（在图 5.5 的右面）。

正常情况下，相对渗透率是通过实验室测定来取得的，而且多相流的相对渗透率曲线也存在滞后效应。图 5.6 (a) 是细砂中三氯乙烯 (TCE) 出现时水的相对渗透率曲线

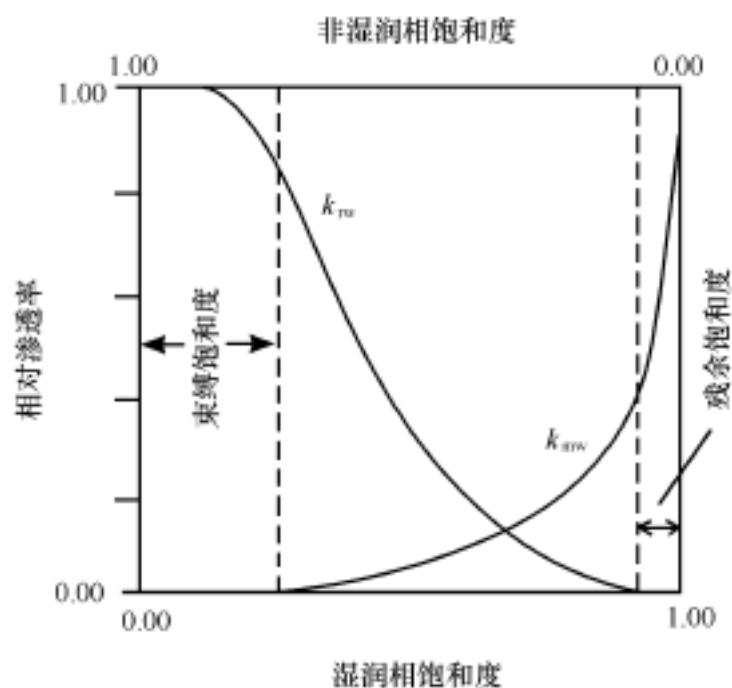


图 5.5 两相流的典型相对渗透率曲线

Fig. 5.5 Typical relative permeability curves for a two-phase system

(Lin 等, 1982), 其中的两条曲线分别是用水驱替 TCE 和用 TCE 驱替水得到水的相对渗透率曲线, 两条线差别比较大; 图 5.6 (b) 则是选择上述相同的驱替过程, 测得非水相 (TCE) 的两条相对渗透率曲线, 那么这两条曲线比水的相对渗透率曲线接近得多, 但也不完全相同。相对渗透率曲线所反映的滞后作用, 大大增加了多相流问题求解的难度。

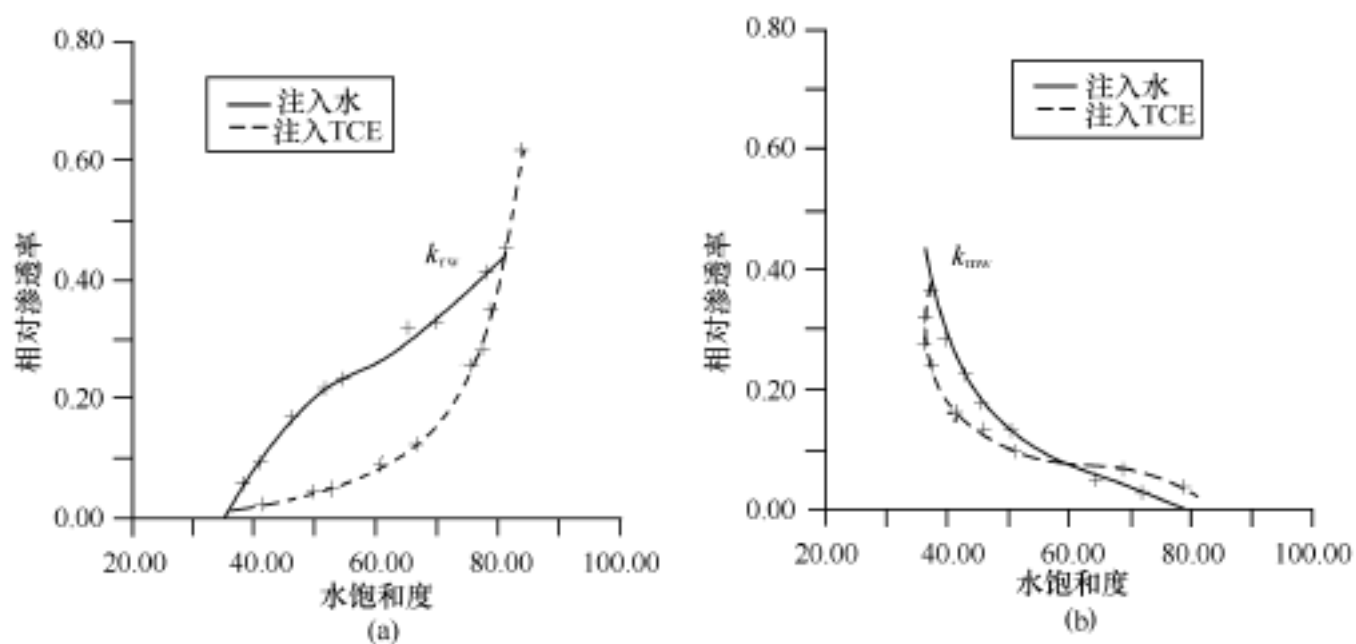


图 5.6 水-TCE (a) 和 TCE-水 (b) 的相对渗透率曲线

Fig. 5.6 Derived relative permeability curves for water to TCE (a) and TCE to water (b)

由两相流所得的参数来计算三相系统参数的方法: 首先, 水的相对渗透率 (k_{rw}) 是水的饱和度 (S_w) 的函数, k_{rw} 值可以从水-油系统获得; 然后, 空气的相对渗透率 (k_{ra}) 是空气饱和度 (S_a) 的函数, k_{ra} 的值由空气-油体系来决定; 最后, 三相系统中油的相对渗透率可由下式计算:

$$k_{rn} = k_{rn}^* \left[\left(\frac{k_{rnw}}{k_{rnw}^*} + k_{ra} \right) \left(\frac{k_{rna}}{k_{rna}^*} \right) - (k_{rw} + k_{ra}) \right] \quad (5-7)$$

式中: k_{rnw}^* ——水-油系统中水的残余饱和状态下油的相对渗透率; k_{rnw} ——水-油体系中油对于水的相对渗透率, 是 S_w 的函数; k_{rna} ——空气-油系统中油对于空气的相对渗透率, 是空气饱和度 (S_a) 的函数。

图 5.7 是空气-水-非水相 (油) 三相体系中非水相流体的三元相对渗透率分布图, 其中的水是湿润性流体。

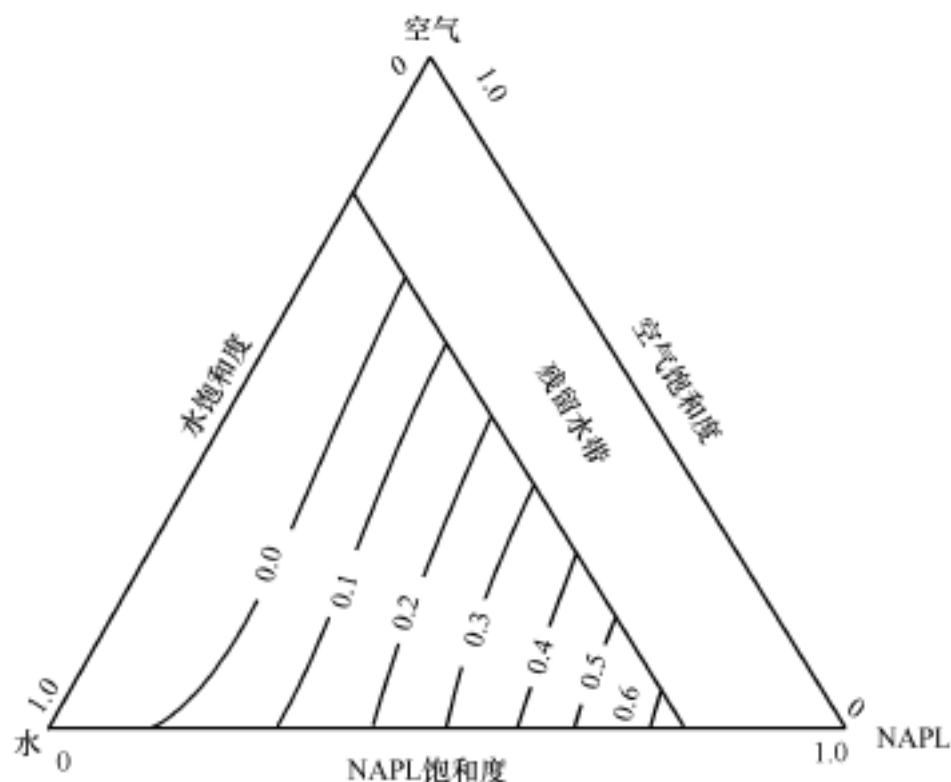


图 5.7 三相体系中 NAPL 的相对渗透率三元图

Fig. 5.7 Relative permeability of NAPL in an air-water-NAPL system

5.1.5 两相流的达西定律

在非水相流体存在的情况下, 水的饱和稳定流达西定律可以表示为:

$$Q_w = - \frac{k_{rw} k_i \rho_w}{\mu_w} A \frac{dh_w}{dl} \quad (5-8)$$

式中: Q_w ——水的流量; k_{rw} ——非水相流体存在时水的相对渗透率; k_i ——含水介质固有渗透率; ρ_w ——水的密度; μ_w ——水的动力粘滞系数; A ——水流的横截面 (包括孔隙和介质); dh/dl ——水头梯度。

同样, 水存在时非水相 (NAPL) 的流动可以表示为

$$Q_{nw} = \frac{k_{nw} k_i \rho_w}{\mu_w} A \frac{dh_{nw}}{dl} \quad (5-9)$$

式中各项的意义同前, 但下标 nw 表示非湿润相 (non-wetting)。

5.1.6 流体的能量状态

流体的势能是指单位质量的流体从标准的状态和条件移动到不同的状态和条件所做的

功。其位置代表了流体的位置势能或某个基准点以上的高度，而条件则反映某个位置上压力与标准压力之差。这样，流体的势能（ Φ ）可以表示为

$$\Phi = g(z - z_s) + (p - p_s) V_m \tag{5 - 10}$$

式中： g ——重力加速度； z ——高度； z_s ——标准高度； p ——压力； p_s ——标准压力； V_m ——单位质量流体的体积。

由于单位质量流体的体积是流体密度（ ρ ）的倒数，则式（5 - 10）可以表示为

$$\Phi = g(z - z_s) + \frac{p - p_s}{\rho} \tag{5 - 11}$$

如果设定标准压为 1 个大气压，且标准高度为一个方便的高度（例如地面或海平面等），则式（5 - 11）变为

$$\Phi = gz + \frac{p}{\rho} \tag{5 - 12}$$

用一根两头开口的管子插入含水层中的某一点，这点在基准面以上的高度为 z ，那么含水层的压力会使管子内的流体上升到 h 。由于流体的压力是等于管子内单位横断面上流体的重量，即

$$p = \rho g(h - z) \tag{5 - 13}$$

代入式（5 - 12）得

$$\Phi = gz + \frac{\rho g(h - z)}{\rho} = gh \tag{5 - 14}$$

式中 h 为总头值。

流体从高势能（ $\Phi + \Delta\Phi$ ）位置向低势能位置上流动时，环境施压给单位质量流体上的力是一个矢量（ $\vec{E}$ ），这个力矢量垂直于等势面，并且指向势能减小的方向，其大小等于势能变化值（ $\Delta\Phi$ ）与相应距离（ Δn ）之商（图 5.8），即

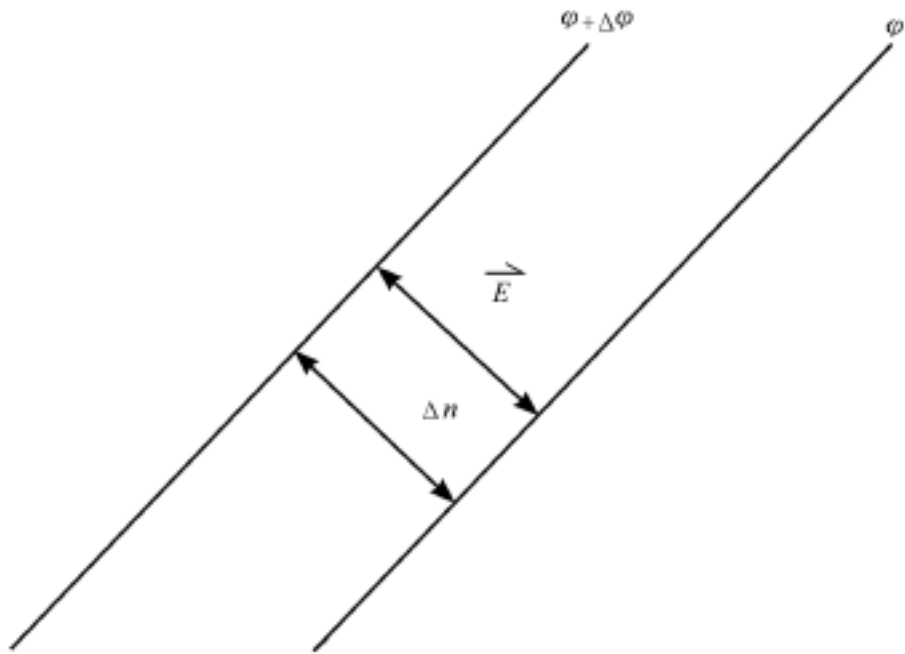


图 5.8 力场与势梯度关系图

Fig. 5.8 Relation between fore field and Potential gradient

1atm（标准大气压） = 101325Pa。

$$\vec{E} = - \text{grad } \Phi \quad (5-15)$$

力矢量 ($\vec{E}$) 可以表示为

$$\vec{E} = - \text{grad } \Phi \quad (5-16)$$

$$\vec{E} = - g \cdot \text{grad} h \quad (5-17)$$

$$\vec{E} = g - \frac{1}{\rho} \text{grad} p \quad (5-18)$$

式中 grad 表示梯度。

式 (5-18) 也表明作用在单位质量流体上的力 ($\vec{E}$) 可以表示为重力和压力负梯度与密度之商的矢量之和。从图 5.9 可知, 当 $\vec{E} = 0$ 时, 流体处于静止状态 (a); 当 $E \neq 0$ 时, 流体则处于运动状态 (b)。

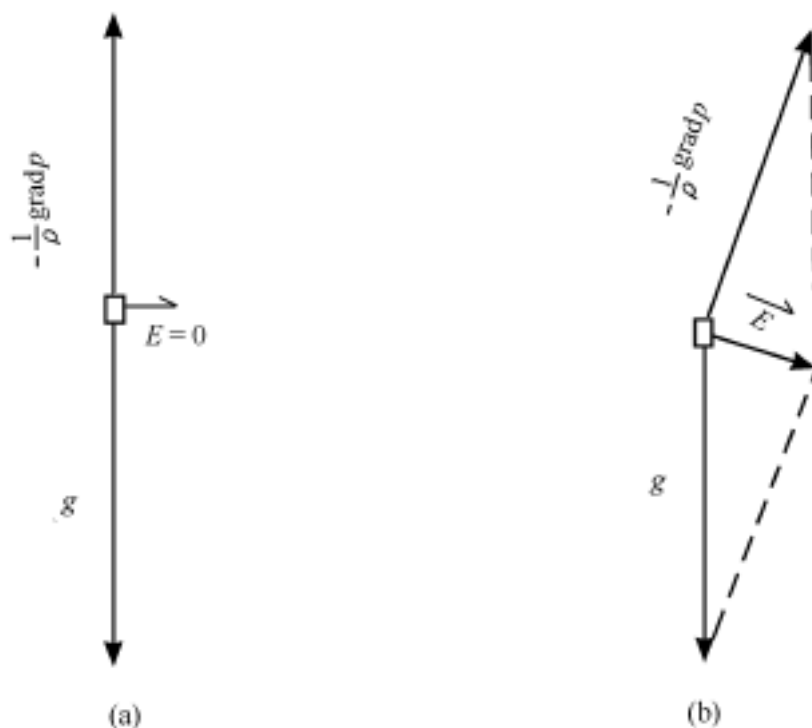


图 5.9 在静止状态 (a) 和运动状态 (b) 下力矢量组成

Fig. 5.9 Vector components of the force vector for hydrostatic case (a) and hydrodynamic case (b)

同时, 式 (5-18) 也说明流体力矢量的方向是流体密度的函数。这样, 对于含水层的同一点而言, 不同密度的流体将有不同的力矢量, 且在相同的流场中也有不同的流向。图 5.10 定义了水、轻的非水相流体 (LNAPL) 和重的非水相流体 (DNAPL) 的力矢量分别为 $\vec{E}_w$ 、 $\vec{E}_{LNAPL}$ 和 $\vec{E}_{DNAPL}$, 为了方便起见, 假定水的流向是水平的, 即 $\vec{E}_w$ 方向是水平的。由于 LNAPL 的密度低于水的密度, 矢量 $-\text{grad} \frac{p}{\rho_{LNAPL}}$ 比矢量 $-\text{grad} \frac{p}{\rho_w}$ 长, 所以 $\vec{E}_{LNAPL}$ 和 $\vec{E}_{DNAPL}$ 有一个向上的夹角; 同理, $\vec{E}_{DNAPL}$ 和 $\vec{E}_w$ 有一个向下的夹角。这进一步解释了在同一个流场中 DNAPL 和 LNAPL 分别相对于水下沉和上浮的原因。在多相流体系中 LNAPL 和 DNAPL 的势能可以统一表示为

$$\Phi_{hw} = gz + \frac{p}{\rho_w} \quad (5-19)$$

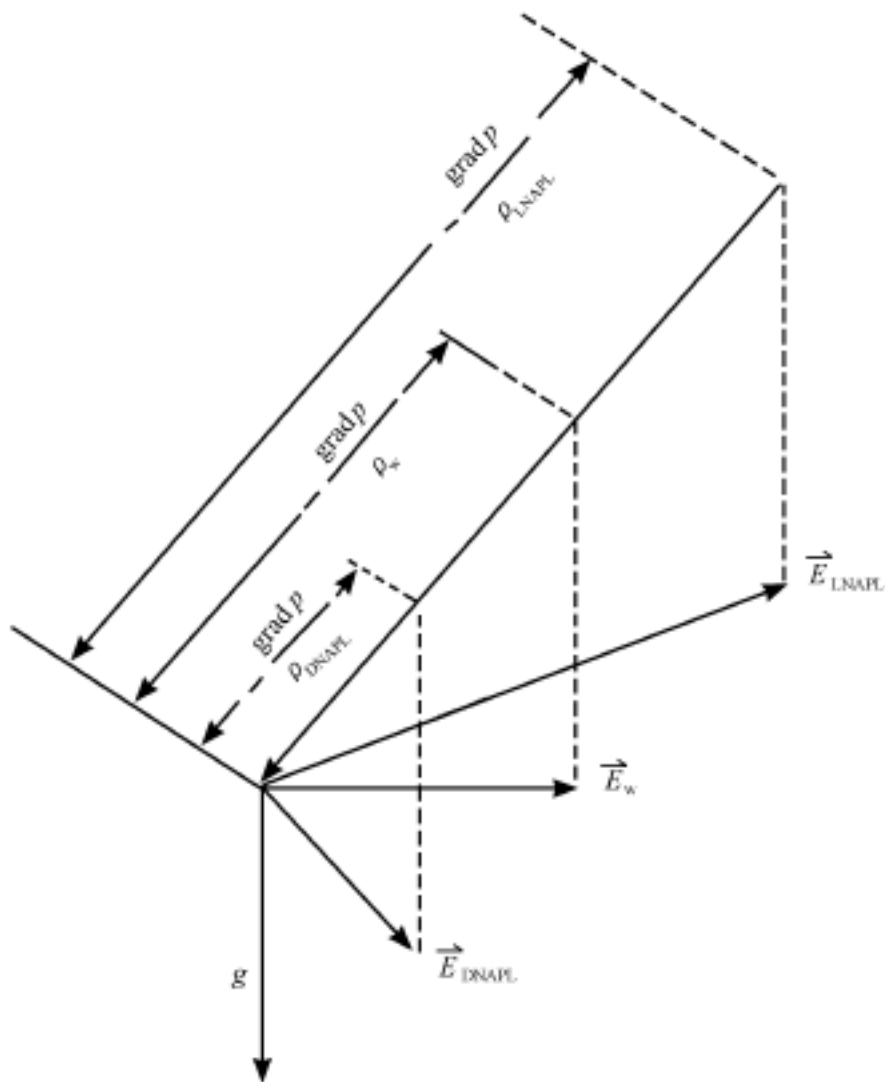


图 5.10 在同一流场中 DNAPL、水和 LNAPL 的力矢量

Fig. 5.10 Force vectors for a DNAPL, water and LNAPL in the same potential field

而水的势能可以表示为

$$\phi_w = gz + \frac{p}{\rho_w} \quad (5-20)$$

用式 (5-20) 中 p 代入式 (5-19), 得

$$\phi_{nw} = \frac{\rho_w}{\rho_w} \phi_w - \frac{\rho_w - \rho_w}{\rho_w} gz \quad (5-21)$$

此式表示相同位置上非湿润性流体的势能和湿润性流体 (水) 的势能之间的关系。

由式 (5-14), $\phi_{nw} = gh_{nw}$, 且 $\phi_w = gh_w$, 则式 (5-21) 可以写成

$$h_{nw} = \frac{\rho_w}{\rho_w} h_w - \frac{\rho_w - \rho_w}{\rho_w} z \quad (5-22)$$

式中 z 表示含水层中某一点的高度。

h_w 、 h_{LNAPL} 和 h_{DNAPL} 分别为含水层同一点上 3 种不同流体 (水、轻非水相流体和重非水相流体) 的总头值, 其大小完全一样, 只不过是三者的密度不同, 所表现出的液柱高度不同 (图 5.11)。

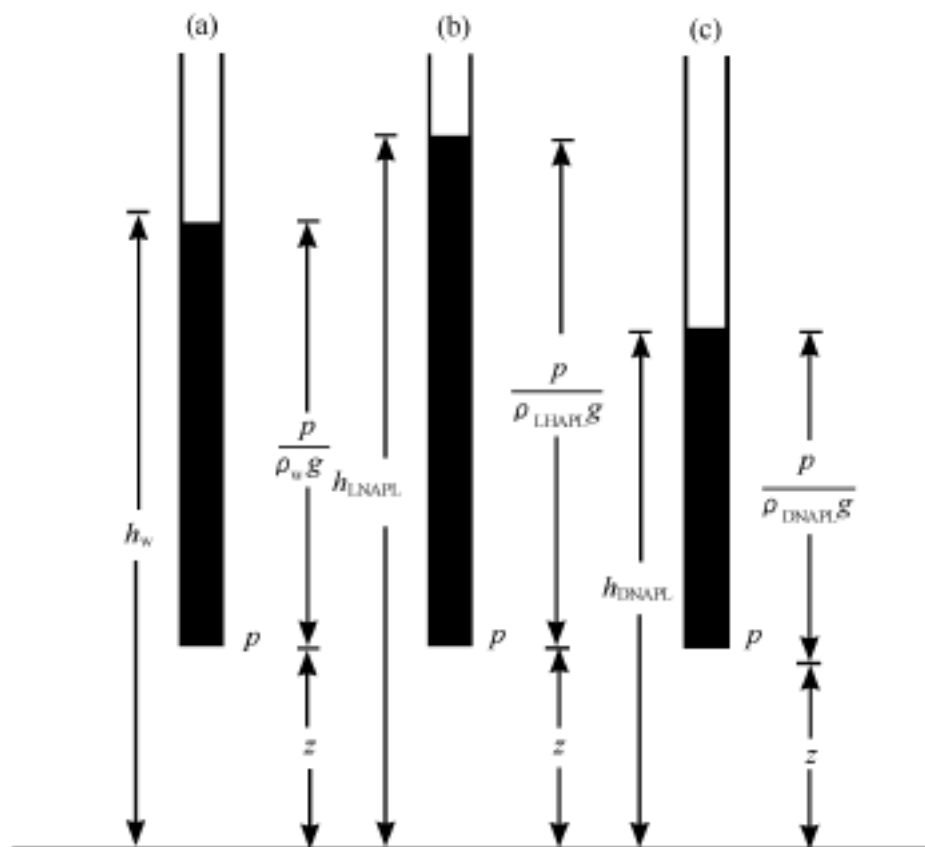


图 5.11 水 (a)、LNAPL (b) 和 DNAPL (c) 在同一点上压头和总头值

Fig. 5.11 Total head and pressure head for water (a)、LNAPL (b) and DNAPL (c) at the same point

5.2 包气带油-水驱替实验研究

5.2.1 实验方法和步骤

5.2.1.1 实验装置

一套长 71cm, 高 65cm, 厚 6cm 的自制板状石油驱替装置 (图 5.12), 用来模拟包气带石油的驱替迁移。槽体由有机玻璃组成, 使研究者能直观地看清着色油品的驱替过程; 槽内用带孔的有机玻璃板沿长度方向分为 3 个部分, 即中间为长约 60cm 的砂槽, 两端为 4cm 长的水槽, 用来控制砂槽的水位 (图 5.12)。

为了测定石油入渗过程中的压力和含水量变化, 装置上安装了两排 (第一排从上到下依次记作 N1、N2、N3、N4、N5; 第二排从上到下依次记作 N6、N7、N8) 负压计, 并将它们连接到一个水银柱排上。另外, 在砂槽的一端与负压计同高度处设置了 5 个取样孔, 用于直接测定不同高度上的含水量。除此之外, 还在装置的垂向上安装有 3 台电导仪 (从上到下依次记作 E1、E2 和 E3), 以便测定实验过程中包气带中含水量的变化。

5.2.1.2 实验材料

为了避免土中盐分对电导值的影响, 将大庆包气带的粉砂土洗盐后风干、筛分, 其颗粒组分如下: 1.0 ~0.5mm 占 0.6%, 0.5 ~0.25mm 占 6.7%, 0.25 ~0.1mm 占 84.1%, <0.1mm 占 2.2%。

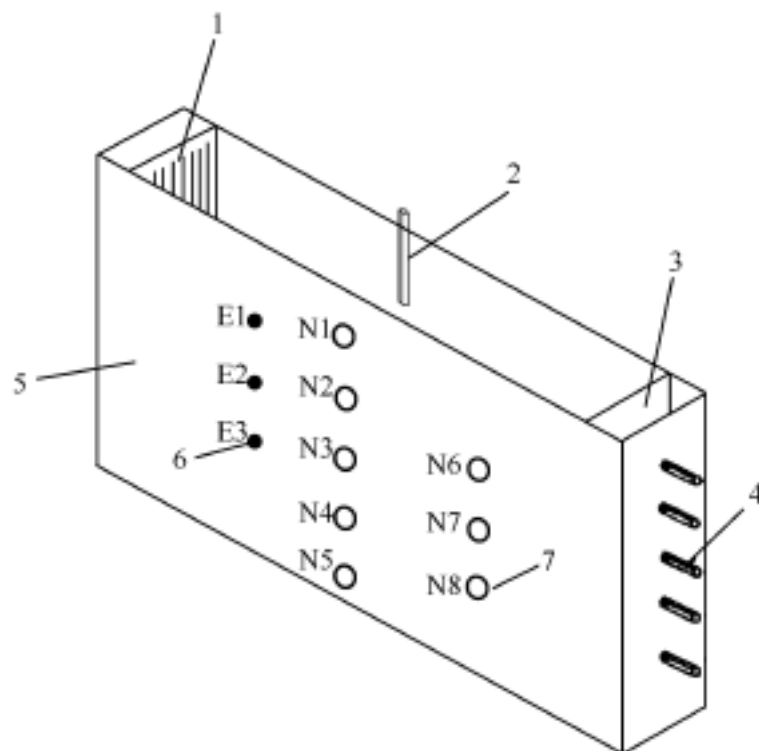


图 5.12 包气带二维石油驱替装置

Fig. 5.12 A two dimensional set for oil emplacement in the unsaturated zone

1—透水隔板；2—供油源；3—水槽；4—取样孔；5—有机玻璃板；6—电导仪；7—负压计

考虑到柴油应用广泛，且粘性低，不易挥发，比水轻等特性，采用 0 号柴油来进行驱替试验。另外，为了使观察方便、直观，在柴油中加入几滴 PAH 有机染色剂，使其呈橘红色。

5.2.1.3 实验步骤

将粉砂土均匀地倒入砂槽，每隔大约 5cm，轻轻敲其外壁，使砂和有机玻璃壁充分接触，最后在砂槽上部留下 2 ~3cm，并在上部中央位置插入一个长 6cm、内径为 3cm 的有机玻璃管，以便注油。

砂槽准备完毕后，从其两端的水槽中慢慢注入电导为 4.3 ms/cm 的水溶液，保持水位高于砂槽底面 3 ~4cm，使砂土缓慢湿润。当砂土吸水稳定后，再提高水位 3 ~4cm，重复这个过程，使砂土全部湿润。

整个砂土饱水后，降低两端水槽中水位至高出底面 4cm，然后在重力作用下排水 40h。这时砂槽中的砂土以含水量多少可分为两个带，即 36cm 以下几乎完全饱水（饱水带和毛细带），36cm 以上含水量由高到低，砂土从下到上由湿变干。

这种情况下，可用负压计和电导仪分别测定砂槽不同高度上的负压值和电导值，同时用称重法测定相应高度上的土壤体积含水量（图 5.13）。

石油驱替实验是将着色的 0 号柴油加入砂槽上部的有机玻璃柱中，控制油面高于砂土顶面约 1cm，使 550mL 柴油逐渐渗入砂槽。即在注油阶段，保持油的入渗在定油头条件下进行；随着有机玻璃柱中油面的消失，其压力不断降低。

由于柴油是着色的，且有机玻璃是透明的，可以清楚地看到石油的分布范围和锋面位置的变化。另外，用负压计和电导仪可以监测石油驱替过程中不同点上压力和含水量的变化。

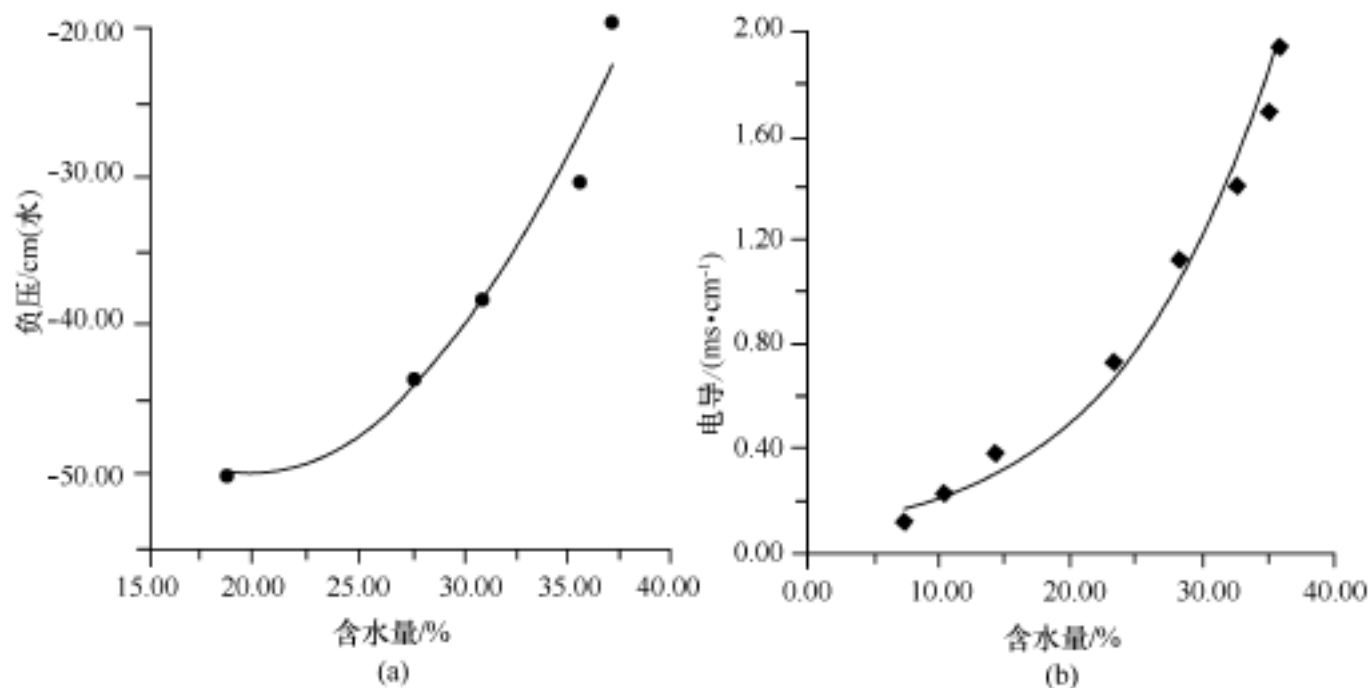


图 5.13 砂槽中土壤含水量与负压 (a) 和电导 (b) 的关系曲线
 Fig. 5.13 The rating curves between water content and negative pressure (a) or conductivity (b) in the sand tank

5.2.2 试验结果及其分析

5.2.2.1 石油入渗锋面的变化

将着色的柴油加入砂槽上方的有机玻璃柱内，保持油面高于砂土顶面 1cm，可以清楚地看到油品在缓慢地下渗，占据的范围越来越大（图 5.14）。

在石油入渗的最初阶段，一直保持着—个规则的圆形锋面；随着油品的继续入渗和有

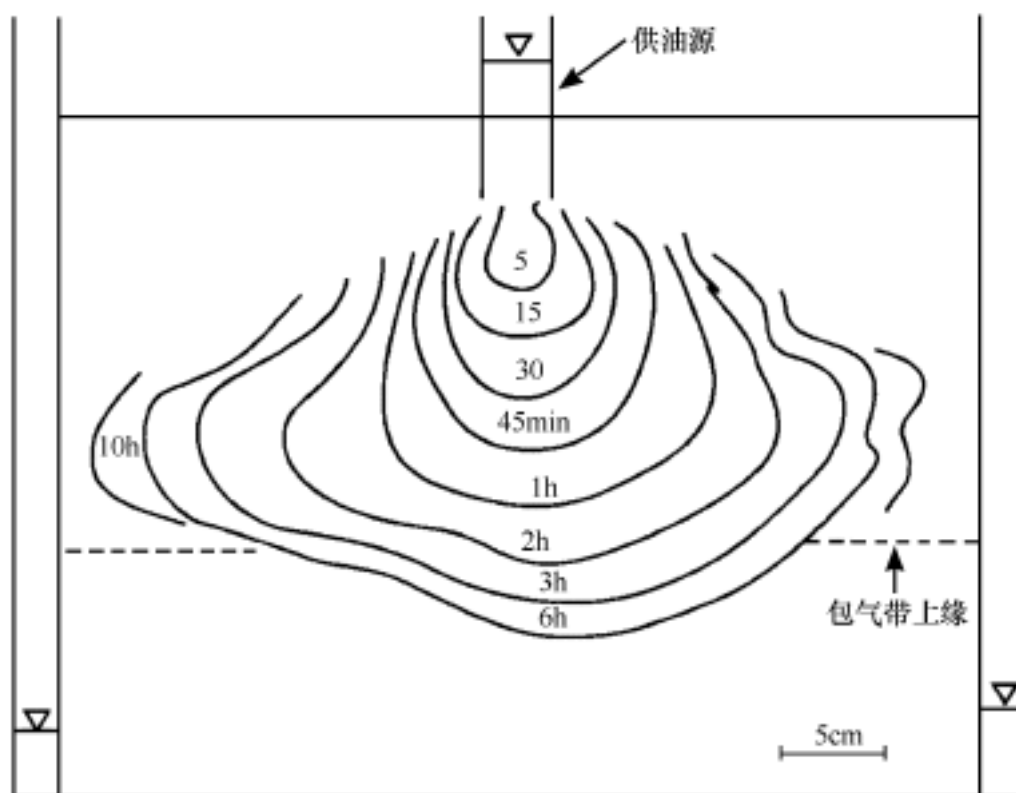


图 5.14 石油入渗锋面变化曲线
 Fig. 5.14 The observed curves of oil infiltration front

机玻璃柱中油面消失，入渗的速率逐渐降低；另外，随着入渗时间的增加，石油向两侧扩展的趋势越来越大，油品的分布范围成为椭圆状透镜体。

在入渗的最初阶段，石油基本上保持一个近圆形锋面；随着油品的继续入渗和有机玻璃柱中油面消失（特别是油品达到毛细带上缘后），石油锋面向两侧扩展的趋势增大，垂向入渗的速率明显降低；随着入渗的继续延续，石油锋面仍在缓慢地下移，直到达到整个体系中各相间的压力平衡。这时，包气带的石油污染区由两个部分所组成，即透镜状的石油饱和区和上部石油不饱和（残余饱和）的渗流过路地带。

5.2.2.2 石油入渗引起的水分重分布

众所周知，盐水是导电的，而油品是完全不导电的。若固定砂土中水分的含盐量（其电导值为 4.3ms/cm），利用实测的含水量和电导关系曲线，可以把电导值换算成含水量，从而定量地描述石油驱替过程中包气带水分的微观变化（图 5.15）。

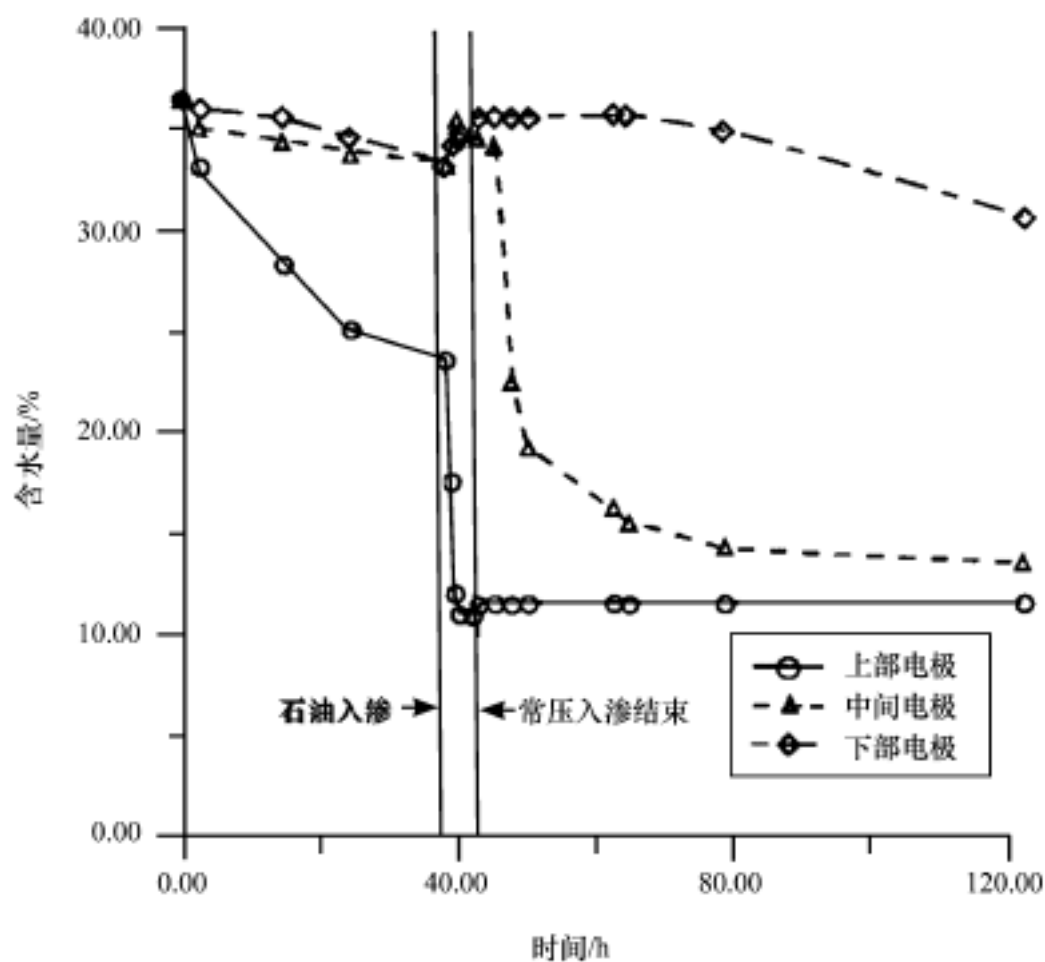


图 5.15 石油驱替过程中包气带含水量变化曲线

Fig. 5.15 The observed curves of water content in the saturated zone in the process of oil emplacement

在石油入渗初期，石油很快影响到上部电极，使其周围的含水量不断降低，并在石油常压入渗 1h 左右测定的含水量达到最低点（12%）。同时，由于石油入渗对上部包气带中水分的驱替，水分向下流动，即在中间和下部电极附近含水量增加了 2.5% 左右。

随着砂槽上部有机玻璃柱中油品的消失，饱和石油的透镜体继续向两侧和下部移动，其上部为石油残余饱和状态。这时，上部电极附近的压头降低，在 3h 内含水量又回升了约 0.5%，使油和水要达到一种新的平衡；石油常压入渗停止后约 3h，石油入渗锋面开

始影响到中间电极，含水量逐渐降低，但直到实验结束，其含水量仍比上部电极附近高 2%；在中间电极附近含水量下降阶段，下部电极点附近含水量稍有增加，后来也因石油锋面的影响使其含水量开始缓慢下降。除此之外，从图 4.15 的实测曲线还可以得出一个重要的结论，即在所谓的石油饱和区内，石油也只是占据着大孔隙，而水仍然滞留在小孔隙和孔角部位，上部和中间电极附近含水量始终不低于 11.5% 和 13.5% 就是一个重要的佐证。也就是说，在所谓的石油饱和区内最大的石油饱和度约为 0.68。

5.2.2.3 石油入渗引起的负压变化

经过 40h 排水，砂槽内水分基本上达到了静力平衡状态，即位置高度和负压值呈直线关系（图 5.16）。

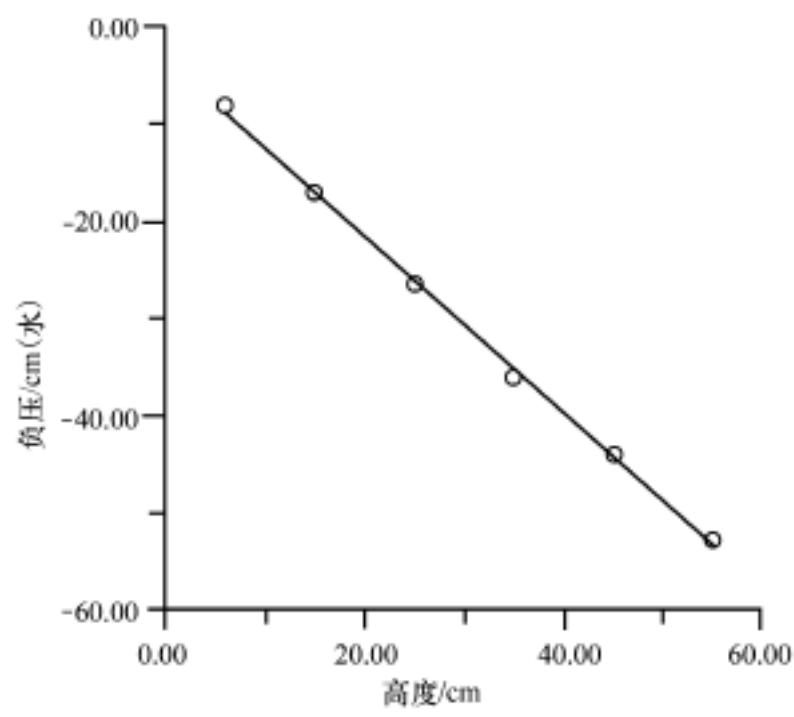


图 5.16 静止状态下砂槽位置高度和负压值关系曲线

Fig. 5.16 The rating curve between the heights and negative pressure at the static state

石油的入渗首先使最上方负压计（N1）受到影响，负压值逐渐增加，并在常压入渗停止约 1h 后，负压值又开始接近静压平衡值。这种压力变化反映了水和油共同作用的结果，即石油的入渗使其周围孔隙中的流体（包括石油和水）含量增加，负压值增加。尔后，随着石油饱和界面的下移，其周围介质中流体含量降低，使负压又开始逐渐恢复（图 5.17）。其下方的两支负压计（N2 和 N3）受石油入渗影响的程度和速度都远比 N1 低。石油入渗开始后，石油驱替上部孔隙中的水分，使 N2 附近的含水量开始增加，其附近负压值缓慢地增加；当石油锋面达到 N2 时，其负压值达到最高点，但这个点比 N1 的最高点晚了 3 个多小时，反映出两点间压力变化的滞后效应。N3 的压力变化更小，几乎是一条直线。

综上所述，石油入渗过程中包气带的压力和含水量都在发生不同程度的变化，但含水量比压力变化反映得更加清楚，这是因为电导能敏感地反映出孔隙中含水量的变化，而负压计测得的压力则反映了油和水共同作用的结果。

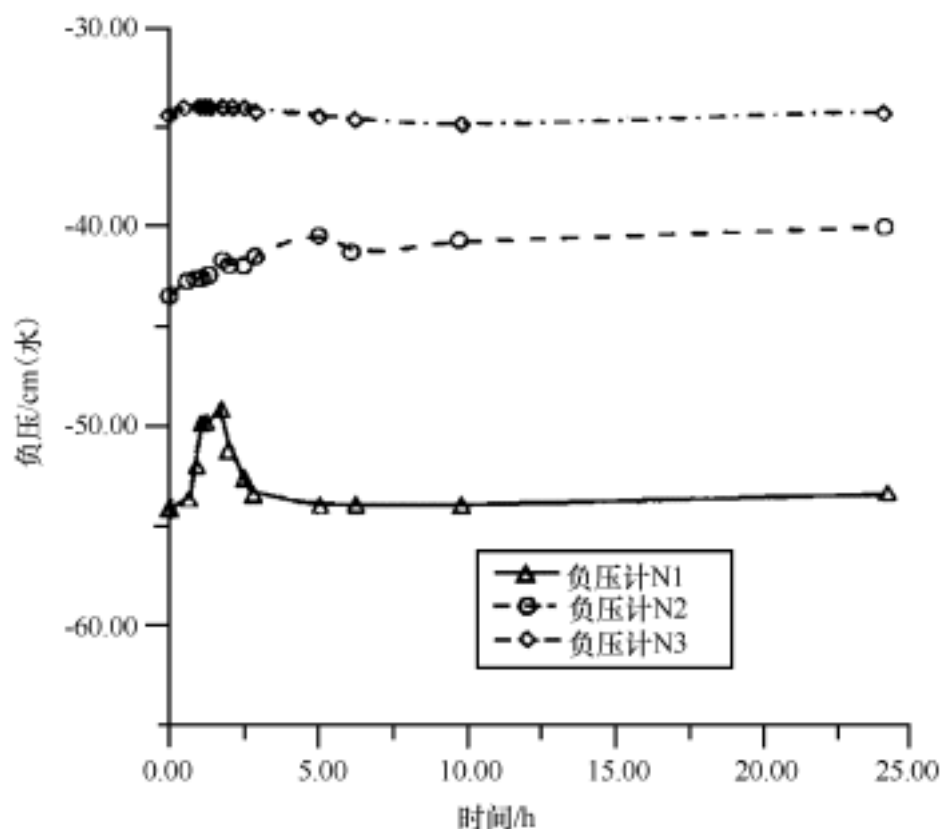


图 5.17 石油驱替过程中包气带负压变化曲线

Fig. 5.17 The observed curves of negative pressure in the process of oil emplacement

5.2.3 石油驱替过程的数学模拟

5.2.3.1 数学模型的建立

把石油驱替模型中的供油源看作一个点源，并连续注油，由达西定律可以得到包气带石油入渗的基本方程，即

$$Q = -K_0(\theta) A \frac{H}{z} \quad (5-23)$$

式中：Q——石油的入渗量； $K_0(\theta)$ ——石油在包气带的渗透系数；A——供油源的面积；H——油头值。

取 z 轴方向向下为正方向，且地表面为 z 轴的零点，则地面以上油头值为

$$H_1 = h_0 \quad (5-24)$$

式中 h_0 为地面以上油层厚度。

而包气带中任一点的油头值为

$$H_2 = -z - h_{ow} \quad (5-25)$$

式中 h_{ow} 为油-水界面张力产生的毛细高度。

假定石油在包气带作活塞式流动，则取 $K_0(\theta) = K_0$ 。这种情况下，式 (5-23) 可以近似地表示为

$$Q = K_0 A \left(\frac{H_c}{z} + 1 \right) \quad (5-26)$$

式中 H_c 为 h_0 和 h_{ow} 之和。

把石油驱替物理模型中的供油源作为一个点源，根据包气带石油入渗锋面变化曲线

(图 5. 14)，可把砂槽中石油分布近似地概化为圆形 (图 5. 18)，根据质量守恒，则 dt 时段内石油的入渗量可以近似地表示为

$$Qdt = nS_0 \left[\frac{\pi(z + dz)^2}{4} - \frac{\pi z^2}{4} \right] W \tag{5 - 27}$$

式中：dz——dt 时段内石油锋面在 z 方向上的增量；W——砂槽的厚度；S₀——石油的饱和度；n——孔隙度。

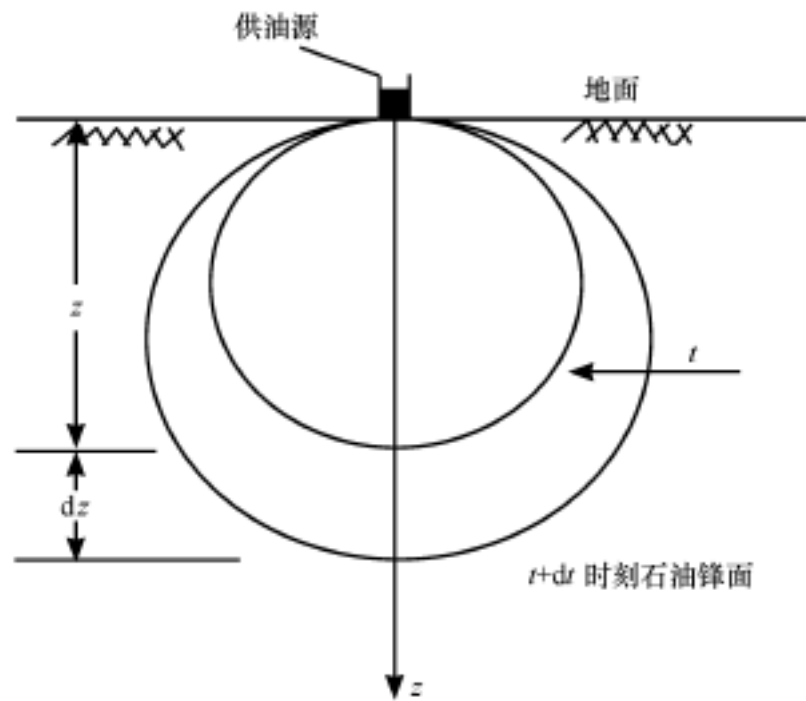


图 5. 18 石油驱替锋面的二维概化模型

Fig. 5. 18 A two-dimensional generalized model of oil emplacement front

将式 (5 - 26) 代入式 (5 - 27)，并忽略未知数 z 的高次项，得

$$K_0 A \left[\frac{H_c}{z} + 1 \right] dt = nS_0 W \left[\frac{\pi z dz}{2} \right] \tag{5 - 28}$$

化简，得

$$\frac{dz}{dt} = \frac{2 K_0 A}{n \pi S_0 W} \left[\frac{H_c + z}{z^2} \right] \tag{5 - 29}$$

对式 (5 - 29) 积分，可以得到入渗深度 (z) 与时间 (t) 的关系式：

$$t(z) = \frac{n \pi S_0 W}{2 K_0 A} \left[\frac{z^2}{2} - H_c z + H_c^2 \ln \left(\frac{H_c + z}{H_c} \right) \right] \tag{5 - 30}$$

5. 2. 3. 2 计算结果及其分析

根据包气带石油驱替试验和室内土柱试验，公式 (5 - 30) 中各个参数便可确定 (表 5. 1)，从而可以根据此式作出 z - t 关系曲线 (图 5. 19)。但是，需要强调的是，这里的 H_c 有明确的物理意义，是地表以上油层厚度 (h₀) 和油-水界面张力产生的毛细高度之

表 5. 1 包气带石油驱替参数表

Table 5. 1 A parameter table for oil emplacement in the unsaturated zone

n(-)	S ₀ (-)	W/cm	K/(cm · min ⁻¹)	A/cm ²	H ₀ /cm
0. 36	0. 69	6. 00	0. 03	70. 70	11. 00

和，而 Dracos (1978) 和 EL Kadi (1992) 却把 H_c 作为一个拟合参数，限制了该数学模型在实际中的应用。

图 5.19 中的实测曲线和拟合曲线都反映出石油入渗速度随时间逐渐减小。另外，这两条线在 100min 以内非常吻合，然后计算值逐渐大于实测值。

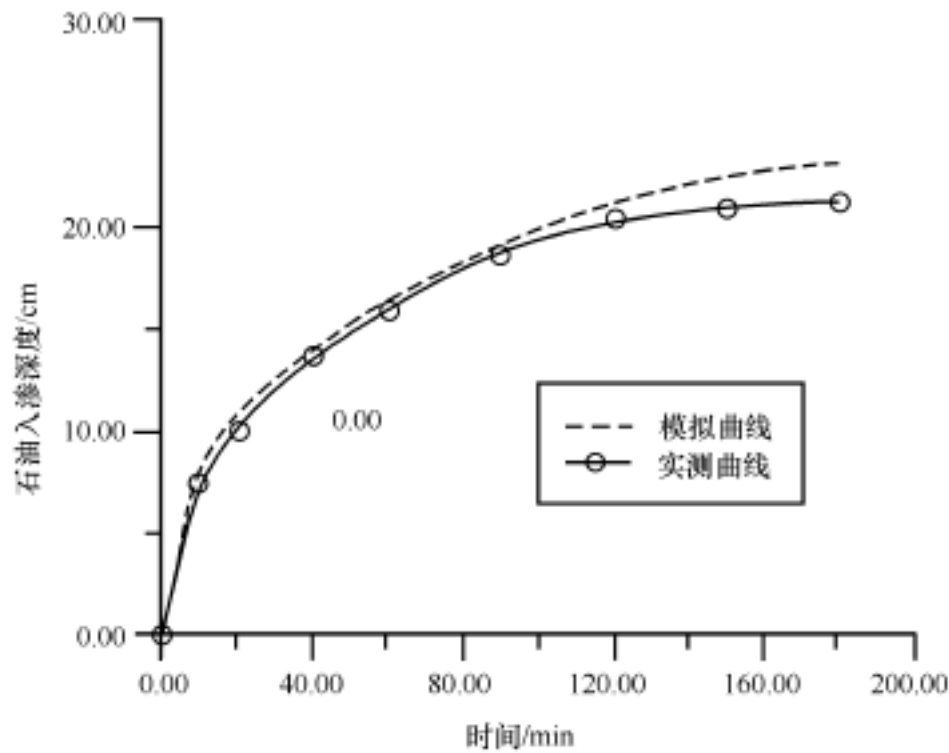


图 5.19 石油入渗深度与时间的关系曲线

Fig. 5.19 The rating curves between the depths of oil infiltration and time

根据前面进行的石油驱替实验得知，定油头的驱替实验共进行了 80 min，然后上部停止供油，而公式 (5 - 30) 的假定条件是石油定油头连续注入。也就是说，在 80min 以内，实验条件和式 (5 - 30) 的假定条件是一致的，实测曲线和计算曲线非常吻合；而 80min 以后的实验条件不符合该式的假设条件，则造成两条线不断偏离。因此，在石油点状连续入渗的情况下，可以近似地用该式来评价包气带石油的入渗深度。

6 土-水系统水分和溶质的动力学参数测定

土-水系统的石油污染物，一方面在重力和毛细力的作用下随土壤水一起运动（对流）；另一方面在浓度梯度的作用下产生分子扩散，同时又在固相（土壤）-液相（水）-气相（空气）之间产生各种化学-生物作用，所以土-水系统中的石油污染物是处在一个物理、化学、生物的相互联系和连续变化之中。上一章已经详细研究了土-水系统石油污染物的各种化学-生物作用，并建立起了相应的数学模式，只有进一步确定水分和溶质在土-水系统的水-盐动力学参数（孔隙度，渗透系数，导水率，水动力弥散系数等）和反应动力学参数（降解系数、分配系数和阻滞系数等），才能定量地研究土-水系统反应性石油污染物的动态变化规律。

6.1 饱和土壤中水分和溶质的动力学参数测定

6.1.1 试验原理

6.1.1.1 水动力弥散的机理

水动力弥散是指示踪剂进入土壤以后，在孔隙介质中逐渐扩展，占据的范围越来越大，超过了按平均流动所预计范围的现象。水动力弥散包括机械弥散和分子扩散。

（1）机械弥散 当流体在多孔介质中流动时，由于孔隙系统的存在，使得流速大小和方向在孔隙中都不均一。具体说来可分为3种情况：由于流体的粘滞性，使得通道轴处的流速大，而靠近通道壁处的流速小 [图 6.1 (a)]；由于颗粒间孔隙大小不同，使沿不同孔隙运动的流体产生速度差 [图 6.1 (b)]；由于颗粒骨架的阻挡，流线相对于平均流动产生起伏，流体质点的实际运动是迂回曲折的 [图 6.1 (c)]。图中的圆点表示流体质点在 t 时刻和 $t + \Delta t$ 时刻的位置。由于孔隙中微观流速的不一致，使得开始时彼此靠近的示踪剂质点逐渐扩展开，并超出按平均流速所预期的扩展范围。可见，造成机械弥散的主要原因是微观流速和宏观流速在大小和方向上的不一致，其中两者大小不同产生纵向弥散，方向不同则产生横向弥散。

（2）分子扩散 它是由于液相中示踪剂浓度不均一而引起的一种物质运移现象。浓度梯度的存在使得高浓度物质向低浓度处迁移，以求浓度趋于均一，所以分子扩散是一使孔隙系统中各部分的物质浓度均匀化的过程。它依赖于时间，并且可以在静止的流体中单独存在，故在水流速度较小的情况下，分子扩散将成为水动力弥散中的重要组成部分。

实际上，这两个过程的之间划分完全是人为的。当流体在多孔介质中流动时，机械弥散和分子扩散以不可分开的形式同时起作用，联合起来就形成了水动力弥散。机械弥散使得示踪剂质点沿着微观的孔隙运移，分子扩散不仅使孔隙中的物质浓度趋于均一，而且还

可以使示踪剂质点从一个孔隙运移到另一个孔隙。当流速较大时，机械弥散是主要的，这是常见的情形，而当流速甚小时，则分子扩散作用变得更加明显。

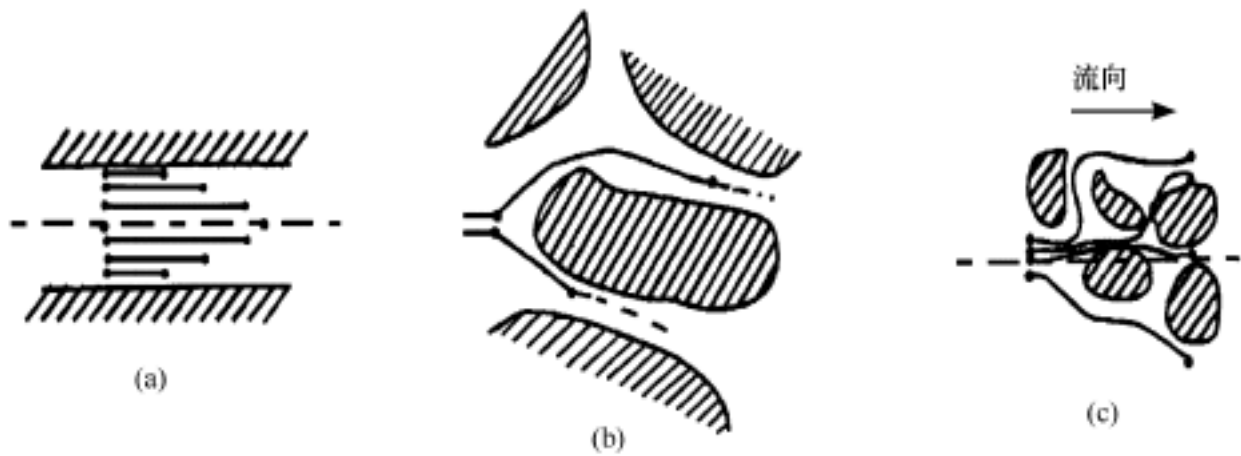


图 6.1 多孔介质中机械弥散示意图

Fig. 6.1 The sketch map of mechanic dispersion in the porous media

6.1.1.2 水动力弥散通量与弥散系数

由于弥散作用引起的单位时间通过单位过水断面的溶质质量称作弥散通量。它包括分子扩散通量和机械弥散通量两部分，是分别由分子扩散作用和机械弥散作用引起的质量通量。

实验和多孔介质中溶质运移问题的简化模型研究比表明，可以采用计算溶液中分子扩散通量的菲克（Fick）定律来计算多孔介质中的分子扩散通量和机械弥散通量。但这时算式中系数的性质已发生了很大的变化，一般不再是标量，而是二阶张量。

多孔介质中分子扩散通量可用下式表示，即

$$F_d = - nD_d \cdot \text{è } C \tag{6 - 1}$$

式中： F_d —— 分子扩散通量； D_d —— 多孔介质中分子扩散系数，在各向同性介质中量为标量，在各向异性介质中为二阶张量； $\text{è } C$ —— 溶质浓度（ C ）的梯度。

多孔介质中机械弥散通量可用下式计算

$$F' = - nD' \cdot \text{è } C \tag{6 - 2}$$

式中： F' —— 机械弥散通量； D' —— 机械弥散系数，为二阶张量。

由式（6 - 1）和式（6 - 2），多孔介质中水动力弥散通量可以表示为

$$F = F_d + F' = - nD \cdot \text{è } C \tag{6 - 3}$$

式中： F —— 水动力弥散通量； D —— D_d 和 D' 之和，为多孔介质中的水动力弥散系数，是二阶张量。

弥散系数和各向异性介质中的渗透系数一样，也是二阶张量，所以弥散系数也有主轴和主值的概念。在直角坐标系中，能使弥散系数（ D ）成为对角型的 3 个坐标轴称为弥散系数（ D ）的主轴，相应的 3 个方向称为弥散的主方向。式（6 - 4）中的 3 个非零元素 D_{xx} 、 D_{yy} 和 D_{zz} 称为弥散系数的主值，并常把 D_{xx} 称为纵向弥散系数，把 D_{yy} 和 D_{zz} 称为横向弥散系数。

$$D = \begin{bmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{bmatrix} \tag{6 - 4}$$

在各向同性介质中，若弥散系数有一个主轴和水流方向一致，则其余两个主轴就处处与水流方向垂直。若取水流动方向和 x 轴方向一致，水动力弥散通量在 3 个坐标轴上的投影 F_x , F_y , F_z 可分别表示为

$$\begin{bmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{bmatrix} = -n \begin{bmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C/x \\ C/y \\ C/z \end{bmatrix} \quad (6-5)$$

6.1.1.3 水动力弥散方程

过渗流区内任一点 $P(x, y, z)$ 作为一个长、宽、高分别为 Δx 、 Δy 和 Δz 的微六面体，研究该控制体内溶质的质量守恒关系，就可以得到水动力弥散方程。

按溶质质量守恒原理，当溶质无源无汇时，控制体内溶质质量的变化必定等于通过控制面流入与流出控制体的溶质质量的代数和。根据以上分析，示踪剂的运移包括对流和水动力弥散两部分，所以控制体内任一时刻溶质质量的增量是由对流质量通量 (CV) 和水动力弥散通量 (F) 的变化所致。

(1) 水动力弥散引起微六面体内溶质质量的增量 沿 x 方向通过前后两个控制面流入、流出和质量增量分别为：

流入量

$$F_x \Delta y \Delta z$$

流出量

$$(F_x + \frac{F_x}{x} \Delta x) \Delta y \Delta z$$

增量

$$- \frac{F_x}{x} \Delta x \Delta y \Delta z$$

同理，沿 y 和 z 方向通过微六面体左右和上下控制面后，引起相应的溶质质量增量分别为：

y 方向

$$- \frac{F_y}{y} \Delta x \Delta y \Delta z$$

z 方向

$$- \frac{F_z}{z} \Delta x \Delta y \Delta z$$

综合以上结果，便得到由于水动力弥散作用所引起的微六面体内溶质质量增量为

$$\Delta M_p = - \left(\frac{F_x}{x} + \frac{F_y}{y} + \frac{F_z}{z} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \quad (6-6)$$

(2) 对流作用引起微六面体内溶质质量的增量 作上面类似处理，易得由 x 、 y 和 z 方向由对流作用所引起微六面体内溶质质量增量分别为：

x 方向

$$- n \frac{(CV_x)}{x} \Delta x \Delta y \Delta z$$

y 方向

$$- n \frac{(CV_y)}{y} \Delta x \Delta y \Delta z$$

z 方向

$$\Delta M = n \frac{C}{t} \Delta x \Delta y \Delta z$$

那么，对流作用引起微六面体内溶质质量增量为

$$\Delta M_v = - n \left[\frac{(CV_x)}{x} + \frac{(CV_y)}{y} + \frac{(CV_z)}{z} \right] \Delta x \Delta y \Delta z \quad (6-7)$$

由于对流和弥散共同作用所引起的同一时刻微六面体内溶质质量变化显然为

$$\Delta M = n \frac{C}{t} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (6-8)$$

根据质量守恒，则

$$\Delta M = \Delta M_D + \Delta M_v \quad (6-9)$$

将式 (6-6)、(6-7) 和式 (6-8) 代入式 (6-9)，并化简得

$$n \frac{C}{t} = - \left(\frac{F_x}{x} + \frac{F_y}{y} + \frac{F_z}{z} \right) - n \left[\frac{(CV_x)}{x} + \frac{(CV_y)}{y} + \frac{(CV_z)}{z} \right] \quad (6-10)$$

代入式 (6-5) 中的 F_x 、 F_y 和 F_z ，得到对流-弥散方程为

$$\frac{C}{t} = - \frac{1}{x} \left(D_{xx} \frac{C}{x} \right) + \frac{1}{y} \left(D_{yy} \frac{C}{y} \right) + \frac{1}{z} \left(D_{zz} \frac{C}{z} \right) - \left[\frac{(CV_x)}{x} + \frac{(CV_y)}{y} + \frac{(CV_z)}{z} \right] \quad (6-11)$$

对于一个流场，可以通过水流模型来确定水头的时空变化量 $h(x, y, z, t)$ ，而且可以确定流场中的速度分布。那么，如果能确定水动力弥散系数，就可以通过流场确定特定条件下非反应性溶质的浓度分布 $C(x, y, z, t)$ 。

(3) 反应性溶质运移方程 以上描述了保守溶质的对流-弥散方程，而实际上往往要考虑溶质所发生的各种化学反应，根据化学过程中溶质的得失来修正上述的方程。由质量守恒原理可得：

溶质的输入率 - 溶质的输出率 $\pm$ 溶质反应速率 = 溶质贮量的变化率

其中的加号或减号表示源或汇，并且对不同的反应采有不同的形式。这样，对于一维的溶质运移，反应性溶质的运移方程可以表示为

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \pm \frac{r}{n} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6-12)$$

式中 r 为单位时间内单位体积产生或消耗的溶质量。

对于一阶的动力学方程，最常见的例子是放射性衰变和生物降解，即

$$r = \frac{d(nC)}{dt} = \lambda nC \quad (6-13)$$

式中 λ 为衰变或降解常数。

其一维的溶质运移方程可以表示为

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda C = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (6-14)$$

对于吸附反应，其反应速度方程一般可以表示为

$$r = \frac{C^*}{t} \rho \frac{S}{t} \quad (6-15)$$

式中： C^* ——单位体积含水介质中吸附的溶质量； S ——单位质量含水介质吸附的溶质量； ρ ——含水分质的溶重。

则耦合了吸附反应的一维溶质运移方程为

$$D_L \frac{C^2}{x^2} - V \frac{C}{x} - \frac{1}{n} \frac{C^*}{t} = \frac{C}{t} \quad (6-16)$$

溶质油的吸附等温线为直线，则

$$\frac{S}{t} = K_d \frac{C}{t} \quad (6-17)$$

式中： K_d ——分配系数； C ——水相中的溶质浓度。

由式 (6-15)、(6-16)、(6-17) 可以得到

$$D_L \frac{C^2}{x^2} - V \frac{C}{x} = \frac{C}{t} \left(1 + \frac{\rho}{n} K_d \right) \quad (6-18)$$

且

$$R_f = 1 + \frac{\rho}{n} K_d \quad (6-19)$$

式中 R_f 为阻滞系数，是一个大于 1 的常数。

则式 (6-18) 可以表示为

$$D_L \frac{C^2}{x^2} - V \frac{C}{x} = \frac{C}{t} \quad (6-20)$$

式中： $D_L' = D_L / R_f$ ； $V' = V / R_f$ 。

这样，式 (6-20) 在形式上和保守溶质的运移方程完全一样，就是 D_L 和 V 值缩小了 R_f 倍。

6.1.2 试验装置和方法

6.1.2.1 水动力弥散试验装置

水动力弥散试验是采用自己组装的试验装置，主要包括土柱、定水头装置和供水瓶 (图 6.2)。土柱由玻璃或有机玻璃柱组成，带有取样口 (出水口) 和进水口，且出水口和进水口可以相互交换位置。对于渗透性差的土样，可以提供水瓶的位置高度，把上端出水口作为进水口，从图 6.2 中的进水口取样，以增加渗流的水力梯度。

定水头缓冲瓶是带有进水口、汇水口和注水口的容器，其中上端侧边的汇水口起到定水位的作用，即调上端注水口，使多余的水或溶液从汇水口流出，并且始终保证有少量水缓慢地流出，使瓶内水位一定。另外，该缓冲瓶本身有一定的体积，一旦汇水口有故障或注水口供水不足，缓冲瓶内的水或溶液起到一定的缓冲作用，不致于立即大幅度地改变土壤的渗流条件，使试验失败。

供水瓶是两个带下水口的玻璃瓶，体积取决于土壤渗透性或试验时间，一般为 15 ~ 30 L 左右。其供水量可通过调节开关来控制，以能保证定水头为准。

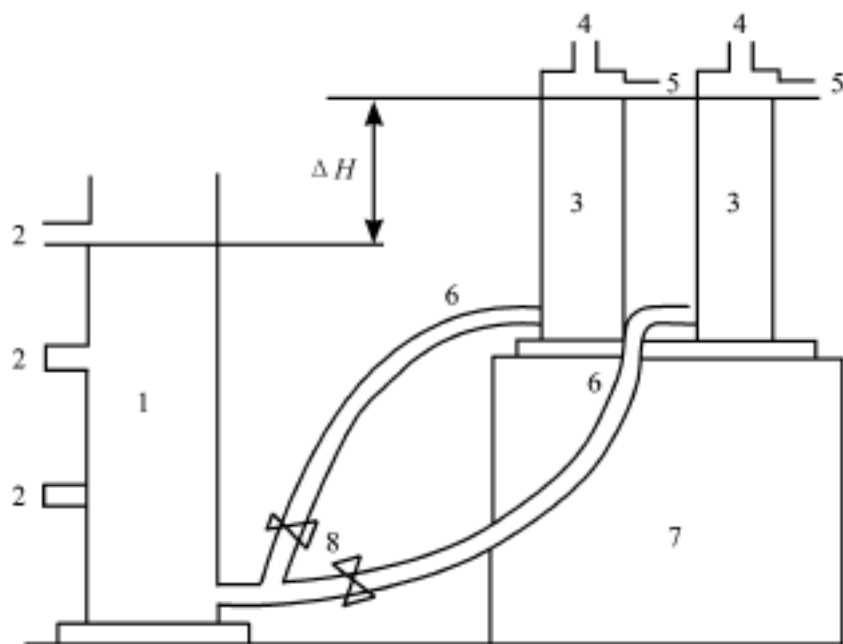


图 6.2 水动力弥散装置示意图

Fig 6.2 Sketch map of setting for hydrodynamic dispersion

1—土样；2—取样口；3—缓冲瓶；4—进水口；
5—水位控制；6—胶皮管；7—工作台；8—阀门

6.1.2.2 试验方法

(1) 水动力弥散试验 将沈抚灌区采集的土样风干、压碎、筛分备用。分别将 L2 - 1、L2 - 2、S1 - 1、S1 - 2、X1 - 1 和 X1 - 2 按实测容重装柱，并使土柱均匀。土柱装好后，用胶皮管和若干个三通将 6 个土柱都连接到盛有蒸馏水的定水位缓冲瓶上，开始冲洗土柱中的盐分。土柱高度、土柱直径和控制的水位差见表 6.1。

表 6.1 水动力弥散实验装置的基本控制条件

Table 6.1 Basic control conditions for the hydrodynamic dispersion tests

土样代号	土柱高度 /cm	土柱内径 /cm	水头差 /cm	土柱截面积 /cm ²	水力梯度 (-)
L2 - 1	51.2	2.58	132.10	7.79	2.58
L2 - 2	58.0	2.58	53.94	7.79	0.93
S1 - 1	45.7	3.90	124.76	11.94	2.73
S1 - 2	54.1	2.58	137.41	7.79	2.54
X1 - 1	49.3	2.58	127.69	7.79	2.59
X1 - 2	49.2	2.58	131.36	7.79	2.67

洗盐 12h 后，将 6 个土柱连接到盛有 CaCl₂ 溶液的定水位缓冲瓶上，然后定时从取样口取水样，并测定不同时间间隔的水样体积和电导率，进而计算出流量，并通过电导率和 CaCl₂ 浓度关系曲线（图 6.3）换算出氯化钙的浓度。这样，可以绘出不同土柱浓度随时间的变化曲线（突破曲线），详见图 6.4。

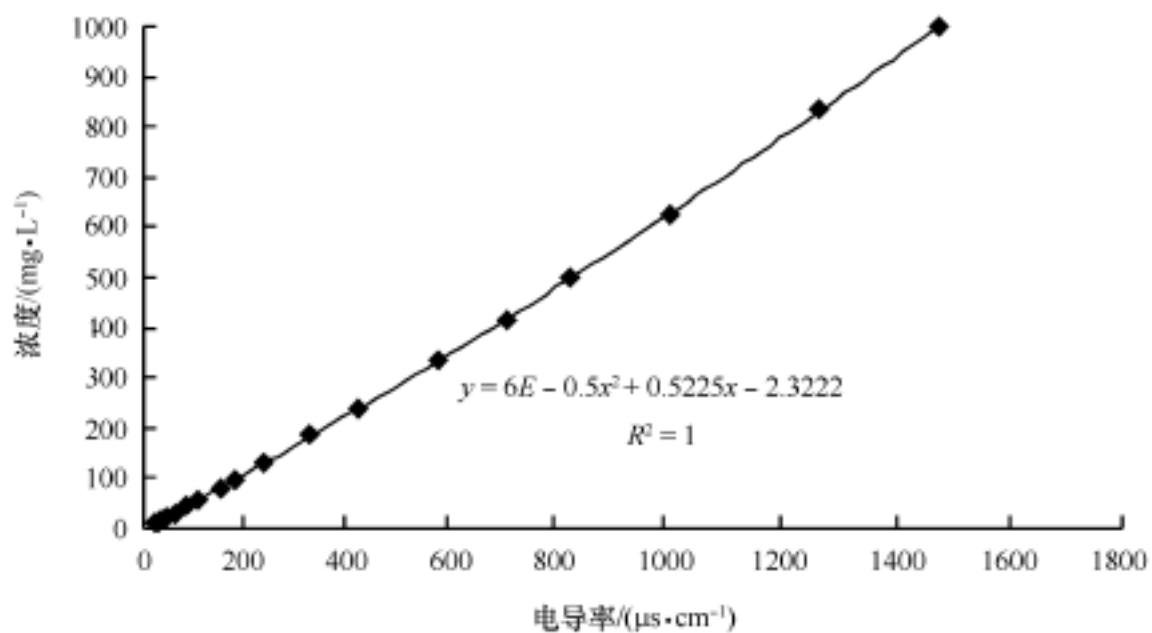
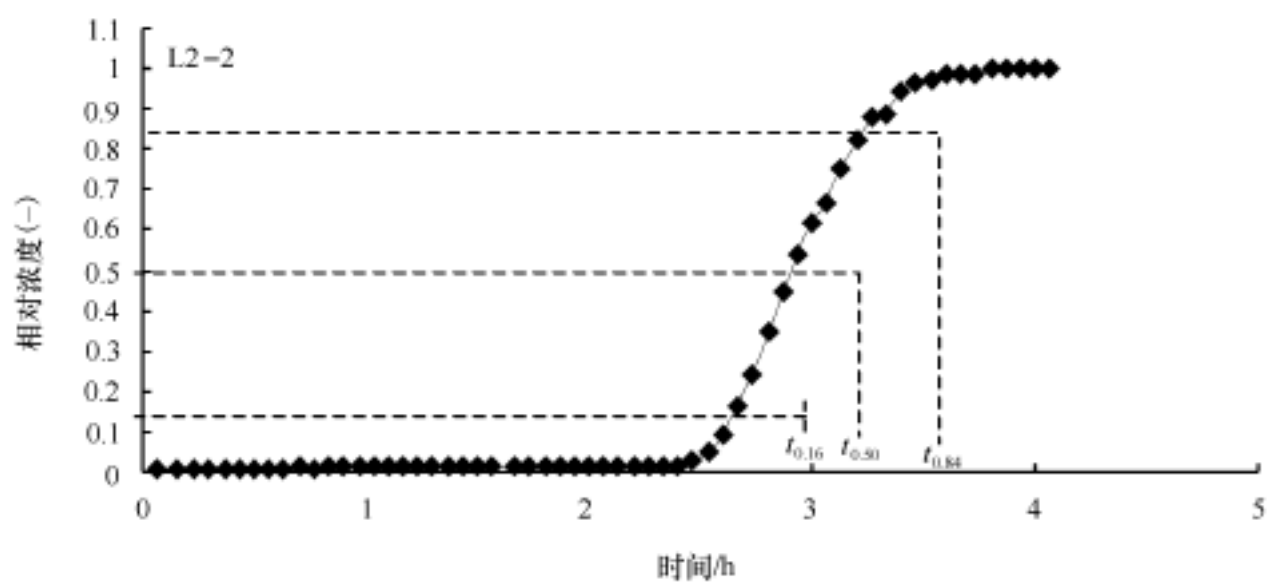
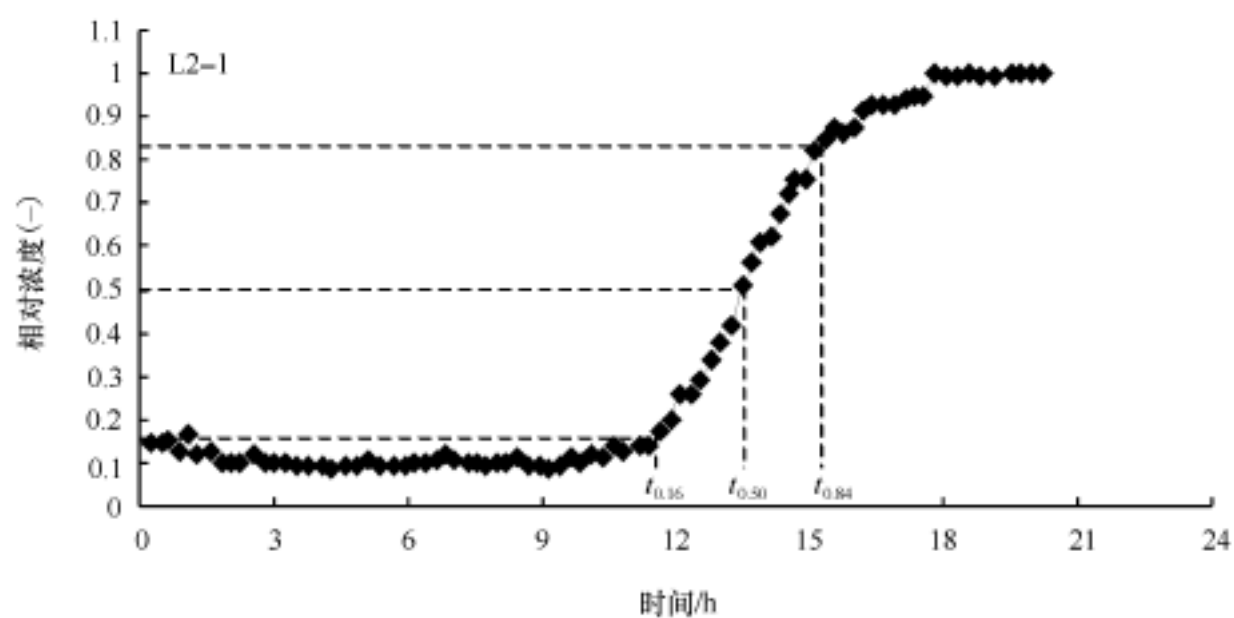
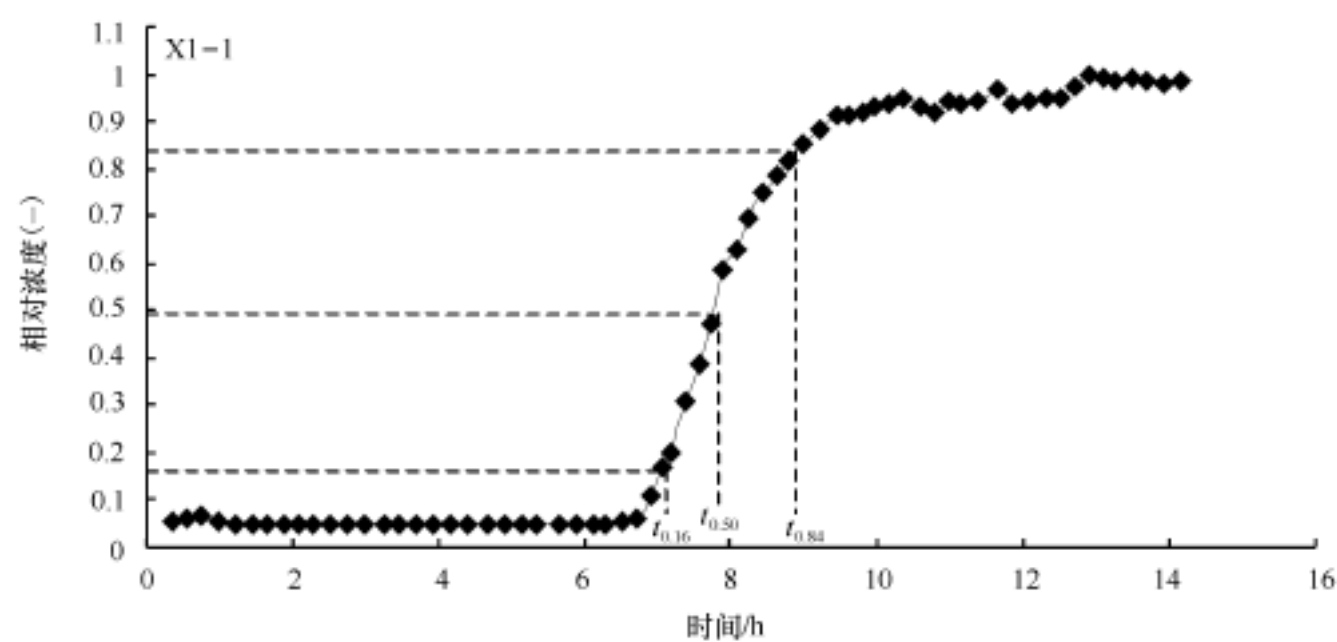
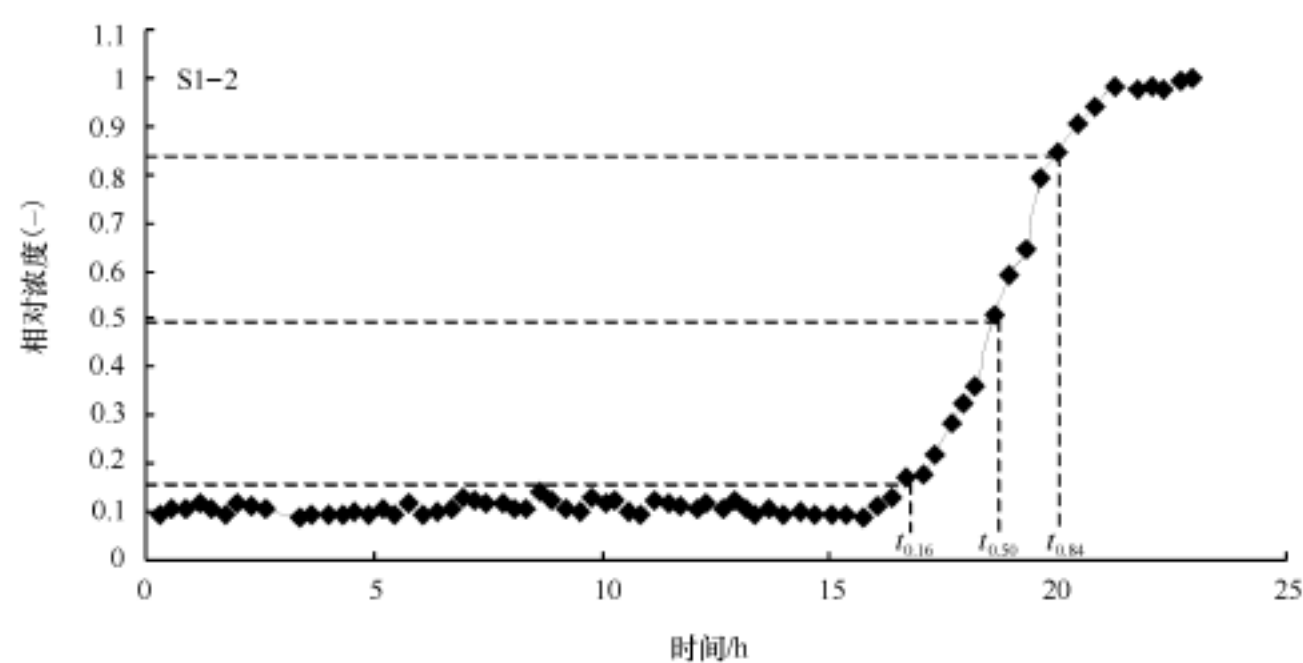
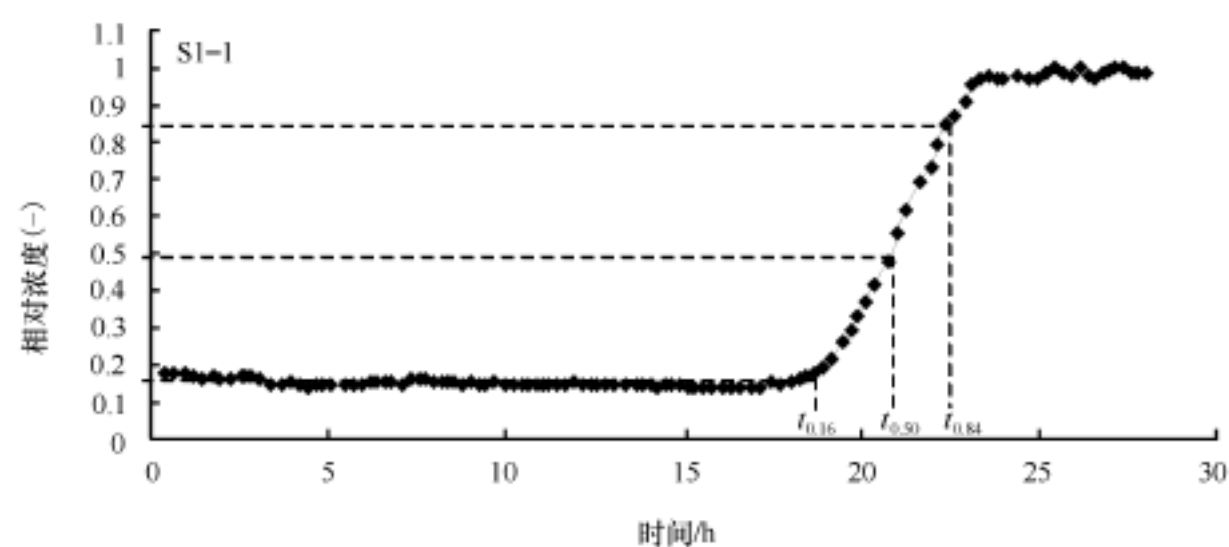


图 6.3 氯化钙浓度和电导率关系曲线

Fig. 6.3 Relative curves between CaCl₂ Concentration and conductivity





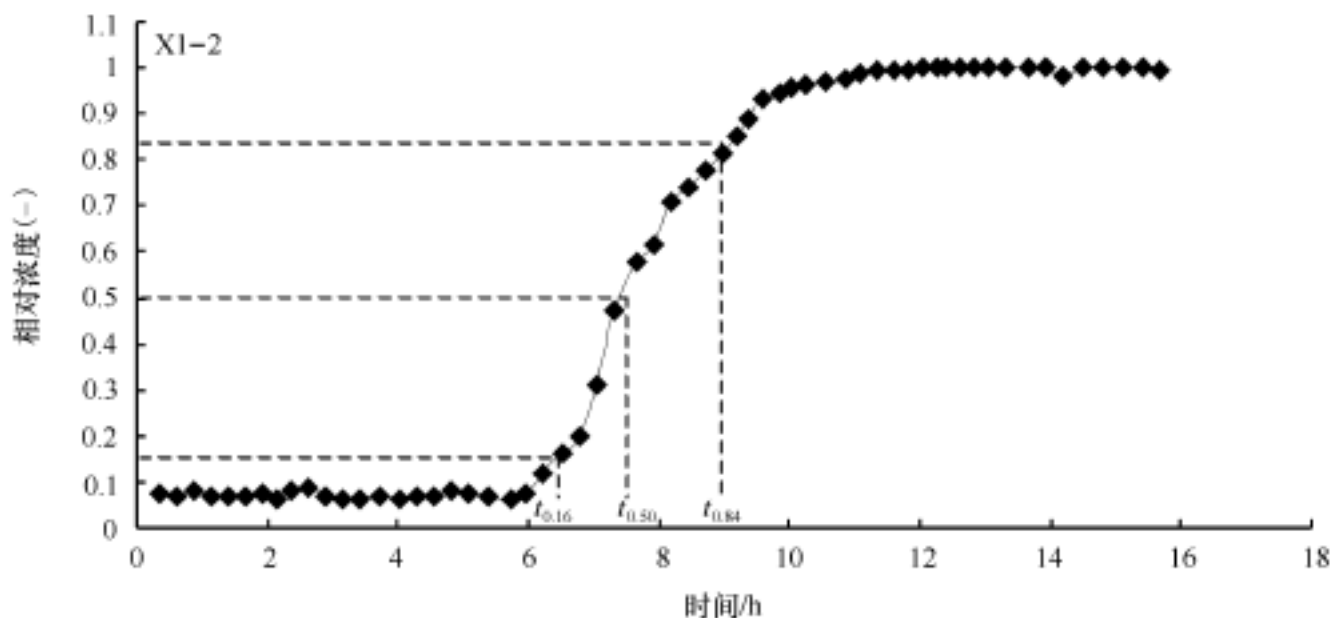


图 6.4 示踪剂的突破曲线

Fig. 6.4 Breakthrough curve for a tracer

(2) 溶解油的阻滞系数测定 阻滞系数测定所采用的试验装置、步骤与水动力弥散试验基本相同，只是将氯化钙溶液改换为 pH 值为 4 (抑制微生物降解) 的含油溶液。另外，考虑到土壤对溶解油的吸附作用比较强，将水动力弥散装置的土柱体积和水头差进行了调整，其控制条件见表 6.2。然后，按一定时间间隔在下端取水样，并分析水样中的含油量，则可以得到 C-t 关系曲线。

表 6.2 阻滞系数测定试验的控制条件

Table 6.2 Control conditions for retard factor measurement

土样代号	土柱高/cm	土柱直径/cm	水头差/cm	土柱截面积/cm ²	水力梯度 (-)
L2-1	8.7	2.75	86	5.94	9.89
L2-2	10.8	2.20	74	3.80	6.85
S1-1	8.0	3.00	95	7.07	11.88
S1-2	9.8	2.75	95	5.94	9.69
X1-1	7.9	2.20	96	3.80	12.15
X1-2	8.3	2.75	96	5.94	11.57

6.1.3 饱和土壤水分和溶质动力学参数推导

6.1.3.1 水-盐动力学参数计算

本实验的物理模型是典型的一维对流和一维弥散，连续注入示踪剂的浓度为 C_0 ，则其相应的水质模型为

$$\frac{C}{t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V \frac{\partial C}{\partial x} \quad 0 < x < \infty, t > 0 \quad (6-21)$$

$$C(x, 0) = 0 \quad 0 < x < \infty \quad (6-22)$$

$$C(0, t) = C_0 \quad 0 < t < \infty \quad (6-23)$$

$$C(\infty, t) = 0 \quad 0 < t < \infty \quad (6-24)$$

对式 (6-21) 两端分别作关于 t 的拉氏变换, 并利用初始条件和边界条件可以得到:

$$\bar{C} = \frac{C(x, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left[\frac{x - Vt}{2\sqrt{D_L t}} \right] + \exp \left(\frac{Vx}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{x + Vt}{2\sqrt{D_L t}} \right] \right] \quad (6-25)$$

当 t 充分大时, 上式中的第二项与第一项相比是很小的, 可忽略不计, 这时可采用下面的近似公式:

$$\bar{C} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{x - Vt}{2\sqrt{D_L t}} \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x-Vt}{2\sqrt{D_L t}}}^{\infty} e^{-y^2} dy \quad (6-26)$$

其中

$$\operatorname{erfc} \left[\frac{x - Vt}{2\sqrt{D_L t}} \right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x-Vt}{2\sqrt{D_L t}}}^{\infty} e^{-y^2} dy \quad (6-27)$$

是余误差函数。

当已知 D_L 时, 利用式 (6-25) 和式 (6-26) 式便可求出示踪剂浓度的时空分布 $C(x, t)$ 。反之, 当通过室内或野外弥散实验已获得了 $C = C(x, t)$ 的观测资料时, 也可利用以上两式求出水动力弥散系数 (D_L), 并进而求得弥散度 (α)。利用 (6-26) 式 D_L 的方法如下:

$$\text{作代换 } y = \frac{\eta}{\sqrt{2}}, \text{ 则有 } y = \frac{1}{\sqrt{2}} d\eta \quad y^2 = \frac{\eta^2}{2};$$

$$\text{同时, 当 } y = \frac{x - Vt}{2\sqrt{D_L t}} \text{ 时, } \eta = \sqrt{2}, \quad y = \frac{x - Vt}{\sqrt{2D_L t}}, \text{ 当 } y \rightarrow \infty \text{ 时, } \eta \rightarrow \infty。$$

由此, (6-26) 式可表示为:

$$\bar{C} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\frac{x-Vt}{\sqrt{2D_L t}}}^{\infty} e^{-y^2} d\eta = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\eta^2}{2}} d\eta - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x-Vt}{\sqrt{2D_L t}}} e^{-\frac{\eta^2}{2}} d\eta \quad (6-28)$$

可以证明, 上式中的积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\eta^2}{2}} d\eta = \sqrt{2\pi} \quad (6-29)$$

关于上式中的第二个积分我们作如下考虑: 由于以 μ 和 σ 为参数的正态分布的概率密度函数为

$$P_{\mu, \sigma}(\eta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\eta - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (6-30)$$

相应的正态 (累积) 分布函数为

$$F_{\mu, \sigma}(x) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\eta - \mu)^2}{2\sigma^2}} d\eta \quad (6-31)$$

当 $\mu=0, \sigma=1$ 时

$$P_{0,1}(\eta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\eta^2}{2}} \quad (6-32)$$

$$F_{0,1}(x) = \int_{-\infty}^x \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\eta^2}{2}} d\eta \quad (6-33)$$

$\Phi_{0,1}(x)$ 称为标准正态 (累积) 分布函数。

可见, (6 - 28) 式中两个积分的和为

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x-Vt}{\sqrt{2D_L t}}} e^{-\frac{\eta^2}{2}} d\eta = \Phi_{0,1} \left[\frac{x-Vt}{\sqrt{2D_L t}} \right] \quad (6-34)$$

$\Phi_{0,1} \left[\frac{x-Vt}{\sqrt{2D_L t}} \right]$ 是标准正态 (累积) 分布函数在 $\frac{x-Vt}{\sqrt{2D_L t}}$ 点处的值。

作代换

$$\eta = \frac{x-Vt}{\sqrt{2D_L t}}$$

可将 (6 - 34) 式中的积分上限变为 x_0 。

因为这时有:

$$\eta^2 = \frac{(x-Vt)^2}{(\sqrt{2D_L t})^2}, \quad d\eta = \frac{dx}{\sqrt{2D_L t}}, \quad x = \eta \cdot \sqrt{2D_L t} + Vt;$$

当 $\eta \rightarrow -\infty$ 时, $x \rightarrow -\infty$; $\eta = \frac{x-Vt}{\sqrt{2D_L t}}$ 时, $x = \eta$

从而有

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\frac{x-Vt}{\sqrt{2D_L t}}} e^{-\frac{\eta^2}{2}} d\eta = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x \frac{1}{\sqrt{2D_L t}} e^{-\frac{(x-Vt)^2}{2(\sqrt{2D_L t})^2}} dx \quad (6-35)$$

令

$$\begin{aligned} \mu &= Vt \\ \sigma &= \sqrt{2D_L t} \end{aligned} \quad (6-36)$$

上式就是

$$\Phi_{0,1} \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right) = \Phi_{\mu, \sigma}(x) \quad (6-37)$$

由此可将 (6 - 28) 式表示为

$$\bar{C} = 1 - \Phi_{0,1} \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right) = 1 - \Phi_{\mu, \sigma}(x) \quad (6-38)$$

概率论中已经证明, 在一般的正态 (累积) 分布函数 $\Phi_{\mu, \sigma}(x)$ 中, μ 是概率密度呈正态分布的随机变量 (g) 的数学期望; σ^2 与 σ 分别是该随机变量的方差与标准差。(6 - 29) 式表明, 某时刻 t 在 x 点的相对浓度 $\bar{C}(x, t)$ 既可用数学期望为 $\mu = Vt$ 、标准差为 $\sigma = \sqrt{2D_L t}$ 的正态 (累积) 分布函数在 x 点的值 $\Phi_{\mu, \sigma}(x)$ 表出, 也可用标准正态 (累积) 分布函数在 $\frac{x-\mu}{\sigma}$ 点的值 $\Phi_{0,1} \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right)$ 或 $N \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right)$ 表出。

为利用 (6 - 38) 式反求 D_L , 我们先来看一下 x 取某些值时 $\bar{C}$ 相应的取值情况。

查标准正态 (累积) 分布函数表, 得:

(1) 当 $x = Vt - a \sqrt{2D_L t}$ 时 ($a \geq 3$)

$$\begin{aligned} \Phi_{0,1} \left[\frac{x-Vt}{\sqrt{2D_L t}} \right] &= \Phi_{0,1}(-a) = 1 - \Phi_{0,1}(a) \approx 0 \\ \bar{C} &\approx 0 \end{aligned}$$

(2) 当 $x = Vt - \sqrt{2D_L t}$ 时

$${}_{0,1}\left[\frac{x - Vt}{\sqrt{2D_L t}}\right] = {}_{0,1}(-1) = 1 - {}_{0,1}(1) = 1 - 0.841 = 0.159$$

$$\bar{C} = 1 - 0.159 = 0.841$$

(3) 当 $x = Vt$ 时

$${}_{0,1}\left[\frac{x - Vt}{\sqrt{2D_L t}}\right] = {}_{0,1}(0) = 0.5$$

$$\bar{C} = 1 - 0.5 = 0.5$$

(4) 当 $x = Vt + \sqrt{2D_L t}$ 时

$${}_{0,1}\left[\frac{x - Vt}{\sqrt{2D_L t}}\right] = {}_{0,1}(1) = 0.841$$

$$\bar{C} = 1 - 0.841 = 0.159$$

(5) 当 $x = Vt + a\sqrt{2D_L t}$ ($a \geq 3$)

$${}_{0,1}\left[\frac{x - Vt}{\sqrt{2D_L t}}\right] = {}_{0,1}(a) \approx 1.0$$

$$\bar{C} = 1 - 1 = 0$$

由上可见, 与 $\bar{C} = 0.159$ 和 $\bar{C} = 0.841$ 相应的 x 值 ($x_{0.159}$ 和 $x_{0.841}$) 之差

$$x_{0.159} - x_{0.841} = Vt + \sigma - (Vt - \sigma) = 2\sigma$$

即

$$\sigma = \frac{1}{2}(x_{0.159} - x_{0.841}) \quad (6-39)$$

按该式, 只要根据弥散实验资料作出 $\bar{C}-x$ 关系曲线 (图 6.4), 在该曲线中求得 $x_{0.159}$ 和 $x_{0.841}$, 就可由 $\sigma = \sqrt{2D_L t}$ 求得 D_L

$$D_L = \frac{\sigma^2}{2t} = \frac{1}{8t}(x_{0.159} - x_{0.841})^2 \quad (6-40)$$

若忽略分子扩散, 则由 $D_L = \alpha_L V$, 就可求得 α_L

$$\alpha_L = \frac{D_L}{V} \quad (6-41)$$

由以上计算结果还可见, 相对浓度 $\bar{C} = 0.5$ 出现的位置为 $x = Vt$ 。也就是说, 示踪剂过渡带的中心部位是以实际平均速度 V 向前推进的。由上面的计算又可看到, 过渡带的宽度约为 $2a\sigma = 6\sqrt{2D_L t} = 8.485\sqrt{D_L t}$, 它是随时间的发展而拓宽的, 并与 D_L 有关。

为了作出某一时刻的 $\bar{C}-x$ 曲线, 需同时在不同 x 值处取样分析 C 值, 这就要求有许多观测孔才行。若观测孔数量不够, 不足以作出 $\bar{C}-x$ 曲线, 这时可利用某一个距示踪剂注入处充分远的观测孔在不同时刻测得的浓度资料, 作出 $\bar{C}-t$ 曲线来确定 D_L 。

设该观测孔中出现 $\bar{C} = 0.159$ 和 $\bar{C} = 0.841$ 的时间分别为 $t_{0.159}$ 和 $t_{0.841}$, 则据前计算显然有下列关系成立:

$$\begin{aligned} x &= Vt_{0.159} + \sqrt{2D_L t_{0.159}} & \frac{x - Vt_{0.159}}{\sqrt{2D_L t_{0.159}}} &= 1 \\ x &= Vt_{0.841} + \sqrt{2D_L t_{0.841}} & \frac{x - Vt_{0.841}}{\sqrt{2D_L t_{0.841}}} &= 1 \end{aligned}$$

由上面两式得

$$\frac{x - \sqrt{V}t_{0.159}}{\sqrt{2D_L t_{0.159}}} - \frac{x - \sqrt{V}t_{0.841}}{\sqrt{2D_L t_{0.841}}} = 2$$
$$D_L = \frac{1}{8} \left[\frac{x - \sqrt{V}t_{0.159}}{\sqrt{2D_L t_{0.159}}} - \frac{x - \sqrt{V}t_{0.841}}{\sqrt{2D_L t_{0.841}}} \right]^2 \tag{6-42}$$

根据实测值作出 $\bar{C}-t$ 关系曲线 (图 6.4) , 取 $\bar{C}$ 为 0.84 和 0.16 , 找出相应的 $t_{0.16}$ 和 $t_{0.84}$ 。同时 , 也可以利用 $\bar{C}-t$ 曲线 , 求得有效孔隙度 (n_e) , 即

$$n_e = \frac{\bar{V}}{L} t_{0.5} \tag{6-43}$$

式中的土柱高度 (L) 和相对浓度 ($\bar{C}$) 达到 0.5 的时间 ($t_{0.5}$) 为已知值 , 且达西流速 $\bar{V}$ 可以由达西定律求得 , 即

$$\bar{V} = \frac{Q}{S} = K \frac{\Delta H}{L} \tag{6-44}$$

式中的流量 (Q) 和土柱断面面积 (S) 已知 , 水头差 (ΔH) 和土柱高度 (L) 也已知 , 则可以由式 (6 - 44) 计算出达西流速 ($\bar{V}$) 和渗透系数 (K) 。将 $\bar{V}$ 值代入式 (6 - 43) , 则可以计算有效孔隙度 n_e 。进而也可以计算实际平均流速 (V) 和弥散度 (α) , 即

$$V = \frac{\bar{V}}{n_e} \tag{6-45}$$

$$\alpha = \frac{D}{V} \tag{6-46}$$

这种情况下 , 饱和土壤有效孔隙度、渗透系数、弥散系数和孔隙度等都可以确定下来 (表 6.3) 。

表 6.3 水-盐动力学参数表

Table 6.3 Hydrodynamic parameters for water and salt movement

土样代号	有效孔隙度 / %	渗透系数 / ($\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	弥散系数 / cm^2	弥散度 / cm
L2 - 1	20.0	0.906	7.08	0.603
L2 - 2	37.8	10.380	7.80	0.307
S1 - 1	10.7	0.540	5.40	0.391
S1 - 2	10.0	0.612	5.16	0.333
X1 - 1	25.1	1.374	5.22	0.367
X1 - 2	19.1	0.732	13.92	1.36

6.1.3.2 阻滯系数的计算方法

本试验是溶解油的一维对流和一维弥散 , 考虑到土壤对可溶性油的吸附作用 , 其数学模型可以表示为

$$\frac{c}{t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - C \frac{\partial C}{\partial x} \quad 0 < x < \infty \tag{6-47}$$

$$C(x, 0) = 0 \quad 0 < x < \infty \tag{6-48}$$

$$C(0, t) = 0 \quad 0 < t < \infty \tag{6-49}$$

$$C(\infty, t) = 0 \quad 0 < t < \infty \quad (6-50)$$

式中 C_0 为含油溶液的初始浓度，其他符号同前。

该模型在形式上和水动力弥散试验采用的模型完全一致，所以其解同样和式（6-38）相同，即

$$\overline{C}(x, t) = 1 - N\left(\frac{x - Vt}{\sqrt{2D_L t_{0.5}}}\right) \quad (6-51)$$

已知 $N(0) = 0.5$ ，则 $\overline{C} = 1 - N(0) = 0.5$ ，即

$$\frac{X - Vt_{0.5}}{\sqrt{2D_L t_{0.5}}} = 0$$

因为 $\sqrt{2D_L t_{0.5}} \neq 0$ ，则 $X - Vt_{0.5} = 0$ ，依定义得

$$R_f = \frac{V}{V'} = \frac{Vt_{0.5}}{X} \quad (6-52)$$

那么，根据试验条件和实测的溶解油突破曲线，可以得到各土样的阻滞系数（表 6.4）。

表 6.4 阻滞系数和分配系数测定成果表
Table 6.4 Measured retard and distribution factors

土样代号	流量 / (cm ³ · h ⁻¹)	实际平均流速 / (cm · h ⁻¹)	阻滞系数 (-)	分配系数 / (cm ³ · g ⁻¹)
L2 - 1	5.00	1.76	74.71	25.63
L2 - 2	22.90	13.77	17.72	4.91
S1 - 1	8.75	2.47	104.00	39.16
S1 - 2	5.42	2.12	20.31	5.50
X1 - 1	6.25	3.30	33.21	12.06
X1 - 2	5.63	2.30	22.40	7.10

从表 6.4 可以得出，土样的阻滞系数在 20.31 到 104.00 之间，说明溶解油在土壤中迁移过程中受到非常强烈的吸附作用。另外，土柱驱替试验得到的系数比从吸附等温线得到值要小。但从理论上讲，土柱渗流试验更接近实际情况，结果也更加可靠。

6.2 非饱和土壤水-盐动力学参数的确定

6.2.1 非饱和土壤水-盐运动的基本方程

6.2.1.1 非饱和土壤水运动的达西定律

根据 Richards 和 Gerdner 等人的研究，在一般情况下，达西定律对非饱和土壤水分运动也同样适用。例如，在 x 、 y 、 z 方向的渗透速度可以表示为：

$$\begin{cases} \overline{V}_x = - K(\theta) \frac{H}{x} \\ \overline{V}_y = - K(\theta) \frac{H}{y} \\ \overline{V}_z = - K(\theta) \frac{H}{z} \end{cases} \quad (6-53)$$

式中: $\bar{V}_x$ 、 $\bar{V}_y$ 、 $\bar{V}_z$ 为 x、y、z 方向的渗透流速; $H = h + z$ 为土壤水的总水头; h 为压力水头, 在饱和情况下 h 为正值, 在非饱和情况下 h 为负值。

在非饱和情况下, 式 (6 - 53) 中的 K 为非饱和土壤的渗透系数或导水率, 随含水率 (θ) 的大小而变化, 所以可以写成 $K(\theta)$ 。在饱和情况下, 土壤的渗透系数用 K 来表示。

6.2.1.2 水流连续方程式

取一个微六面体, 其中心坐标为 x 、 y 、 z , 则 x 、 y 、 z 方向的渗透速度分量分别为 $\bar{V}_x$ 、 $\bar{V}_y$ 、 $\bar{V}_z$ 。

在 x 、 y 、 z 方向的总流入量和流出量差值为

$$- \left(\frac{\bar{V}_x}{x} + \frac{\bar{V}_y}{y} + \frac{\bar{V}_z}{z} \right) dx dy dz \quad (6 - 54)$$

单位时间内土壤六面体中贮存量的变化, 即贮存量在时间上变化率为

$$\frac{\theta}{t} dx dy dz \quad (6 - 55)$$

式中 θ 为体积含水量, 即土壤中含水体积与相应土壤骨架体积的比值。

根据质量守恒原理, 可以得到土壤水流连续方程, 即

$$\frac{\theta}{t} = - \left(\frac{\bar{V}_x}{x} + \frac{\bar{V}_y}{y} + \frac{\bar{V}_z}{z} \right) \quad (6 - 56)$$

6.2.1.3 以土壤负压为变量的土壤水分运动方程

在一般情况下, 土壤负压和含水量存在着函数关系, 所以非饱和土壤的导水率也是土壤负压的函数, 即 $K(h)$ 。Brutsaert (1966) 和 Havrkamp (1977) 等都会提出 $\theta(h)$ 、 $K(h)$ 的经验公式。

根据导水率和土壤负压 (其绝对值为土壤吸力) 的关系, 非饱和水流的达西定律可以表示为

$$\begin{cases} \bar{V}_x = - K(h) \frac{h}{x} \\ \bar{V}_y = - K(h) \frac{h}{y} \\ \bar{V}_z = - K(h) \left(\frac{h}{z} + 1 \right) \end{cases} \quad (6 - 57)$$

将式 (6 - 57) 代入连续方程得:

$$\frac{\theta}{t} = - \frac{1}{x} \left[K(h) \frac{h}{x} \right] + - \frac{1}{y} \left[K(h) \frac{h}{y} \right] + - \frac{1}{z} \left[K(h) \frac{h}{z} \right] + \frac{K(h)}{z} \quad (6 - 58)$$

考虑到

$$\frac{\theta}{t} = \frac{\theta}{h} \frac{h}{t} = B(h) \frac{h}{t} \quad (6 - 59)$$

将式 (6 - 59) 代入式 (6 - 58) 得

$$B(h) \frac{\theta}{t} = - \frac{1}{x} \left[K(h) \frac{h}{x} \right] + - \frac{1}{y} \left[K(h) \frac{h}{y} \right] + - \frac{1}{z} \left[K(h) \frac{h}{z} \right] + \frac{K(h)}{z} \quad (6 - 60)$$

式中 $B(h) = \frac{\theta}{h}$, 表示在单位压力水头降低时从单位体积土壤中释放出来的水体积, 称

之为土壤的容水度，它与饱和土壤给水度相似。

对一维的垂向运动，式 (6 - 60) 可以简化为

$$B(h) \frac{h}{t} = - \left[K(h) \frac{h}{z} + 1 \right] \quad (6 - 61)$$

在初始条件和边界条件已知的情况下，只要参数 $B(h)$ 和 $K(h)$ 确定下来，就可以利用式 (6 - 60) 和式 (6 - 61)，用解析法和数值法计算土壤中负压（或含水量）的时空变化规律。事实上，只要土壤的水分特征曲线（即 $\theta-h$ 关系曲线）确定下来，也就已知了容水度 $B(h)$ ，所以导水率是确定土壤非饱和带水分运移的重要参数。

6.2.1.4 非饱和土壤溶质运动方程

对非饱和土壤取一个微六面体，其含水量为 θ 并用 θ 代替饱和土壤的孔隙度 (n)，并由式 (6 - 11) 可以得到非饱和土壤的运动方程为

$$\frac{(\frac{C}{t})}{t} = \frac{(\theta_{xx} \frac{C}{x})}{x} + \frac{(\theta_{yy} \frac{C}{y})}{y} + \frac{(\theta_{zz} \frac{C}{z})}{z} - \left[\frac{(\theta V_x)}{x} + \frac{(\theta V_y)}{y} + \frac{(\theta V_z)}{z} \right] \quad (6 - 62)$$

或者

$$\frac{(\frac{\theta C}{t})}{t} = \frac{(\theta_{xx} \frac{C}{x})}{x} + \frac{(\theta_{yy} \frac{C}{y})}{y} + \frac{(\theta_{zz} \frac{C}{z})}{z} - \left[\frac{(Cq_x)}{x} + \frac{(Cq_y)}{y} + \frac{(Cq_z)}{z} \right] \quad (6 - 63)$$

式中 q_x 、 q_y 、 q_z 分别为 x 、 y 、 z 方向上的水流通量。

对于一维的垂向水流运动，则式 (6 - 63) 可以简化为

$$\frac{(\frac{\theta C}{t})}{t} = \frac{(\theta \frac{C}{z})}{z} - \frac{(Cq)}{z} \quad (6 - 64)$$

对于一些可溶性盐类，可以忽略溶质运移过程中化学作用，所以可以用它们做示踪剂来进行试验，确定水动力弥散系数 (D)。

6.2.2 土壤水分特征曲线的测定

土壤水分特征曲线是反映土壤持水特性的曲线，测定水分特征曲线就是测定土壤中含水量和负压的关系曲线。根据测定的土壤水分特征曲线，可以确定相应土壤的田间持水量、最大分子持水量、残余含水量等水分参数，也可以用来反求非饱和土壤导水率。

6.2.2.1 试验仪器和方法

本试验是采用美国加利福尼亚土壤水分设备公司 (Soil Moisture Equipment Co., Calif. USA) 生产的压力膜仪，整个设备主要包括两个压力锅（一个 5 个大气压，另一个 15 个大气压）、一个空气压缩机和压力调控装置。其具体试验方法包括：

(1) 试验前使供试土样处于毛细饱和状态，即将培养皿放在大瓷盘内，加水至培养皿高度的 $3/5 \sim 4/5$ ，上面铺上大滤纸，并使滤纸处于吸水状态，再把土柱的一端用纱布包上，用橡皮筋固定后，放在吸水的滤纸上，经过 $8 \sim 10h$ ，使整个土样达到近饱和状态。

(2) 使所有压力调节阀处于完全放松状态，在压力锅中放好压力板，并在连接好排

1atm (标准大气压) = 101325Pa。

水管后，将称重的土样（包括土样和环刀）放入压力锅中，并使环刀和压力板充分接触，最后将压力锅盖对正、拧紧。

（3）在空气压缩机工作状态下，打开压缩机，保证压缩机上压力表的压力始终大于试验的控制压力。试验中的控制压力为 0.1、0.3、0.6、1.0、3.0、6.0、10.0 和 15.0 个大气压，每个压力下释水 8h，并在调换压力前将土样称重，两次重量之差即为该压力下的释水量，由此得到的压力和含水量关系曲线，即为土壤水分特征曲线。

6.2.2.2 试验结果分析

采用压力膜法测得供试土样 L2 - 1、L2 - 2、S1 - 1、S1 - 2、X1 - 1 和 X1 - 2 的水分特征曲线，如图 4.6 所示，其吸力变化范围为 0 ~15000cm 水柱高度（约 15 个大气压），但含水量最大变化范围是在 0 ~1000 cmH₂O，然后释水曲线变化比较平缓。另外，根据图 6.6 中土壤含水量和吸力关系曲线，取吸力为 0、300、6250、15000cm 水柱下的含水量分别为饱和含水量、田间持水量、最大分子持水量和凋萎系数（表 6.5）。

表 6.5 供试土壤不同形态水分的体积含水量

Table 6.5 Volume water contents for the used soils at different water forms

土壤代号	饱和含水量 / %	田间持水量 / %	最大分子持水量 / %	凋萎系数 / %
L2 - 1	47.93	27.3	20.37	17.82
L2 - 2	43.77	11.1	8.32	7.69
S1 - 1	50.19	39.0	33.84	28.91
S1 - 2	43.02	30.06	20.44	18.01
X1 - 1	48.81	28.5	25.46	22.83
X1 - 2	46.79	31.1	21.26	18.17

6.2.3 非饱和土壤导水率和弥散系数的确定

6.2.3.1 非饱和土壤导水率

Mualem (1976) 曾推出一个简化模型，采用室内土样试验得到饱和导水率（渗透系数）K 和土壤持水数据（θ h）来估测土壤非饱和导水率 K(θ)。Van Genuchten (1980) 将其导出的水分特征曲线形式（图 6.5）与 Mualem 模型相结合，给出特定解析形式的 VG - Mualem 模型，即

$$\theta(h) = \theta + \frac{\theta_s - \theta}{[1 + (a|h|)^b]^m} \quad h < 0$$
$$\theta(h) = \theta \quad h \geq 0$$

(6 - 65)

式中：θ_s——饱和含水量；θ——残余含水量；a、b、m 为系数，且 $m = 1 - \frac{1}{b}$ 。

$$K(h) = K_s \frac{\{1 - (a|h|)^{b-1} [1 + (a|h|)^b]^{-m}\}_r^2}{[1 + (a|h|)^b]^{m/2}} \quad h < 0$$

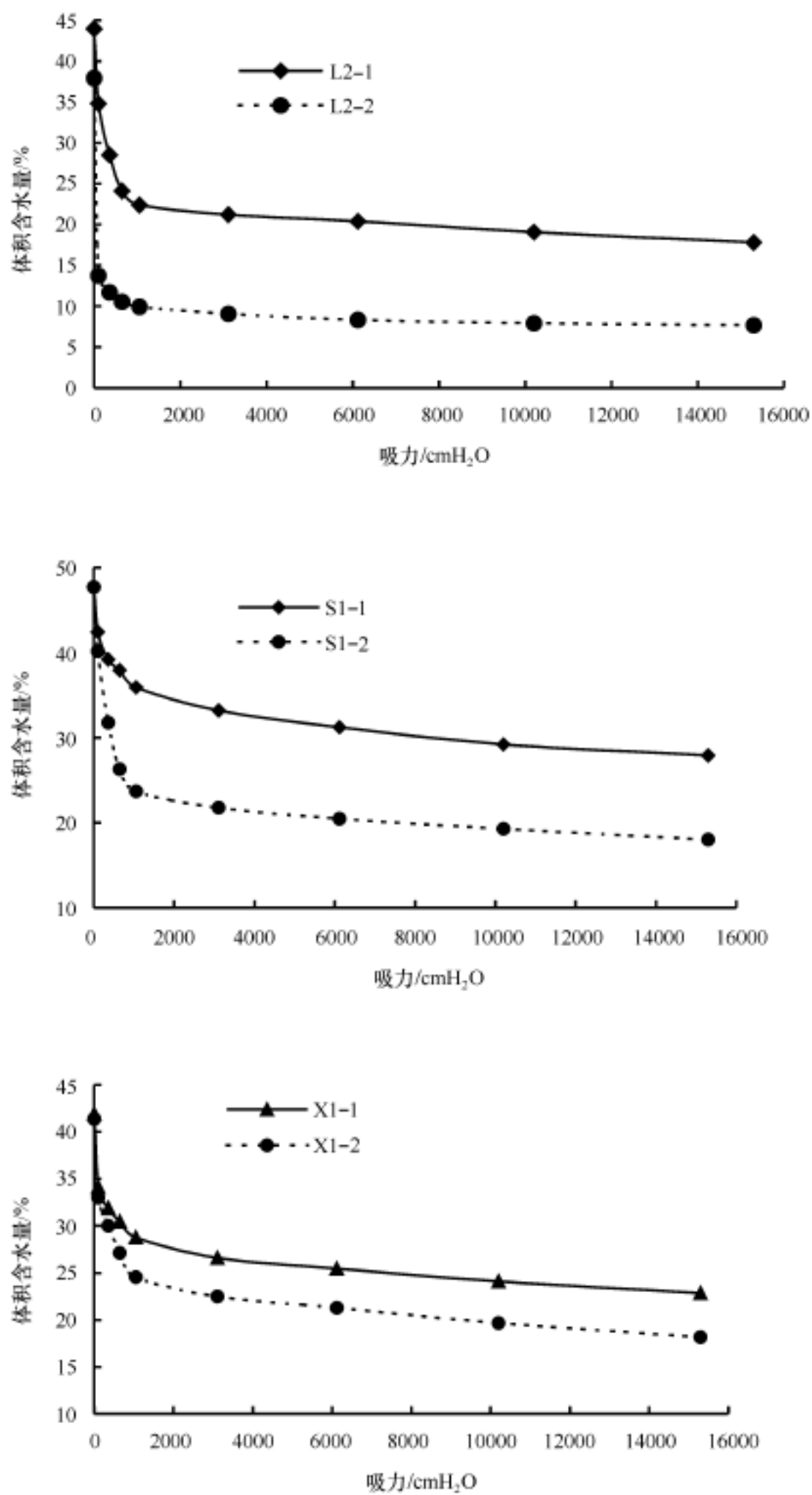


图 6.5 供试土壤的水分特征曲线

Fig. 6.5 Water suction curves for the used soils

$$K(h) = K_s \quad h \geq 0 \quad (6-66)$$

式中： K_s —— 饱和导水率； $K(h)$ —— 非饱和导水率； 其他符号同式 (6-65)。

通常情况下， K_s 由土柱试验获得（见表 6.3）， θ 取土壤的总孔隙度， 而土壤持水数据来自土壤水分特征曲线的测定。系数 a 、 b 可以采用公式 (6-65) 对实测的 (θ h) 数据进行优化拟合求得， 并引入公式 (6-66) 来描述非饱和导水率函数。优化拟合方法采用非线性最小二乘法， 其目标函数形式为

$$\text{MinO}(d) = \sum_{i=1}^n [W_i(\theta - \bar{\theta}(d))]^2 \quad (6-67)$$

式中： θ 和 $\bar{\theta}$ 分别是实测和计算的含水率； $d = (a, b)$ 是未知参数矢量； W_i 是权重因子。

这样， 根据供试土壤实测的 θ 、 θ 、 K_s 和 (θ h) 数据， 由式 (6-67) 可以得到 L2 - 1、 L2 - 2、 S1 - 1、 S1 - 2、 X1 - 1 和 X1 - 2 的拟合参数 (a ， b)， 见表 6.6。

表 6.6 $\theta(h)$ 和 $K(h)$ 的拟合参数值和其他参量
Table 6.6 Simulated parameters for $\theta(h)$ and $K(h)$

土壤代号	系数 a	系数 b	饱和含水量 θ_s / %	残余含量 θ_r / %
L2 - 1	0.0035	2.10	47.93	28.39
L2 - 2	0.0063	2.20	43.77	7.69
S1 - 1	0.0045	2.15	50.19	39.53
S1 - 2	0.0018	2.13	43.02	33.00
X1 - 1	0.0043	2.04	49.81	25.29
X1 - 2	0.0061	2.08	46.79	27.70

将拟合参数代入式 (6-66)， 可以得非饱和土壤导水率曲线 (图 6.6)。

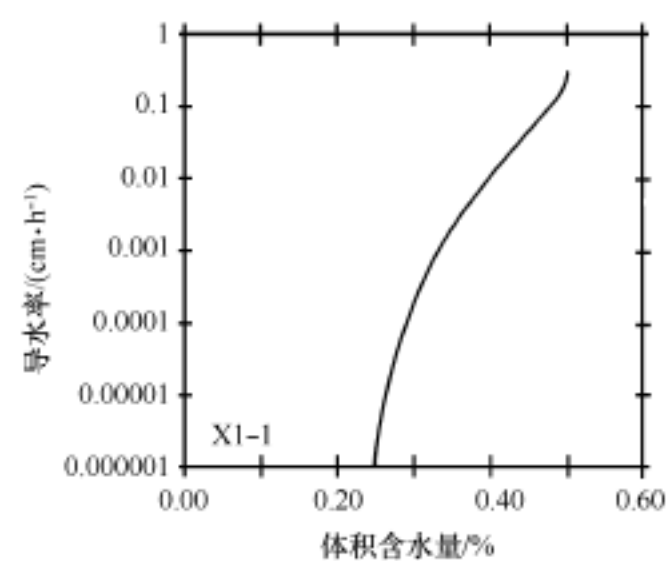
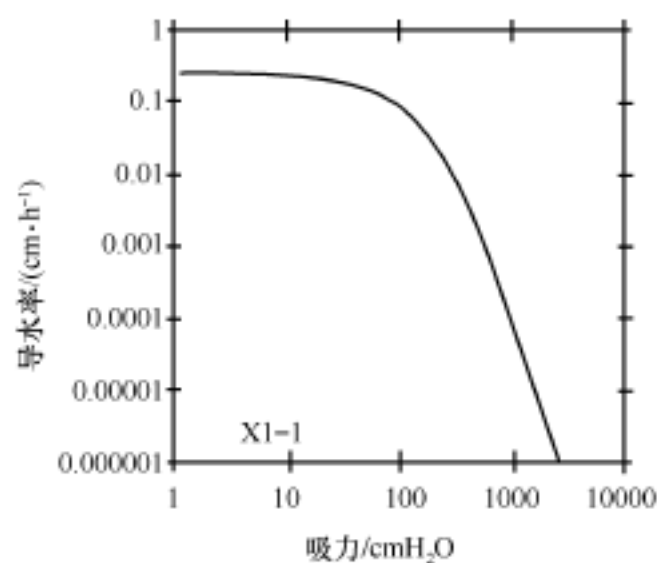
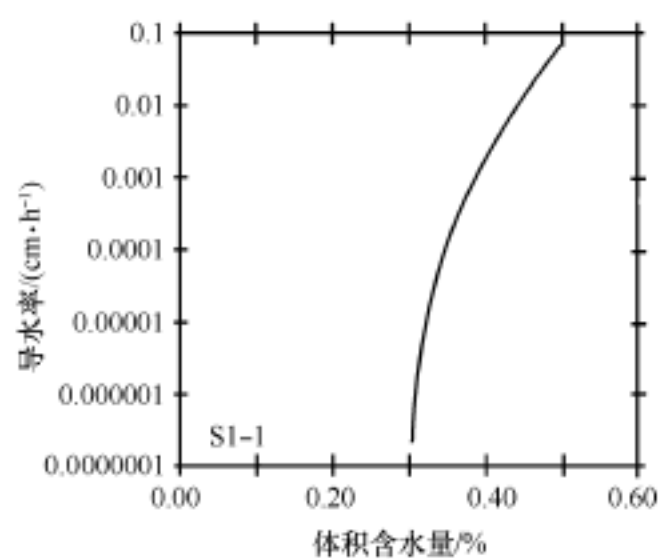
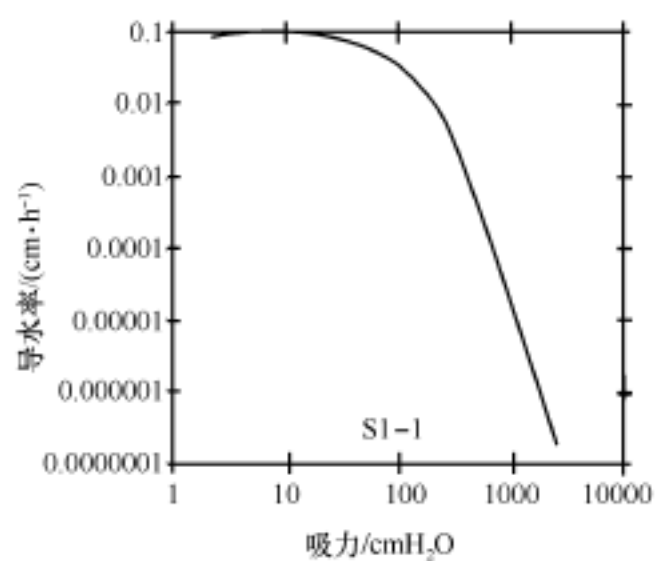
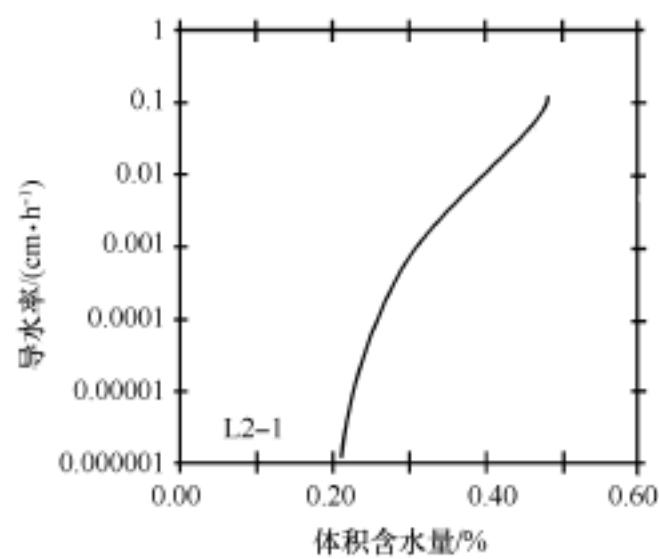
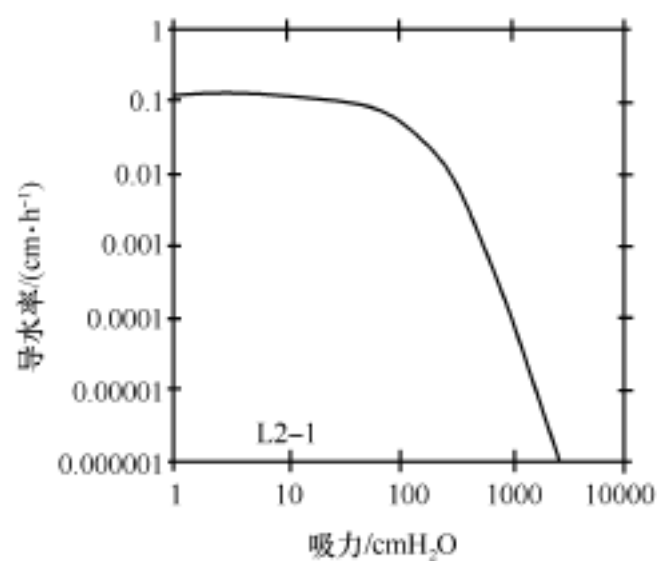
6.2.3.2 非饱和土壤的弥散系数

土 - 水系统中溶质的弥散包括分子扩散和机械弥散， 通常可用下式表示：

$$D = D_0 \tau + \alpha |q(z, t) / \theta(z, t)| = D_0 \tau + \alpha |V(z, t)| \quad (6-68)$$

式中： D_0 —— 溶质的分子扩散系数； τ —— 土壤孔隙弯曲度系数， 且 $\tau = \frac{\theta^{0/3}}{n^2}$ (millington 和 Quirk, 1961)； n —— 土壤总孔隙度； α —— 弥散度； q 、 θ 、 V 分别为水分通量、 含水量和实际平均流速。

式 (6-68) 中 $V(z, t)$ 可以由土壤水分运动方程求解并确定下来； τ 是已知值； D_0 对于已知的溶质也是一个固定的常数。由 Domenico 和 Schwartz (1990) 的资料， 钙和氯离子的分子扩散系数分别为 $7.93 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $20.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ， 则氯化钙溶液的分子扩散系数取其加权平均值为 $16.18 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。这样， 对于一定的土壤含水量和水分通量 (或实际平均流速)， 其水动力弥散系数就可以确定下来。



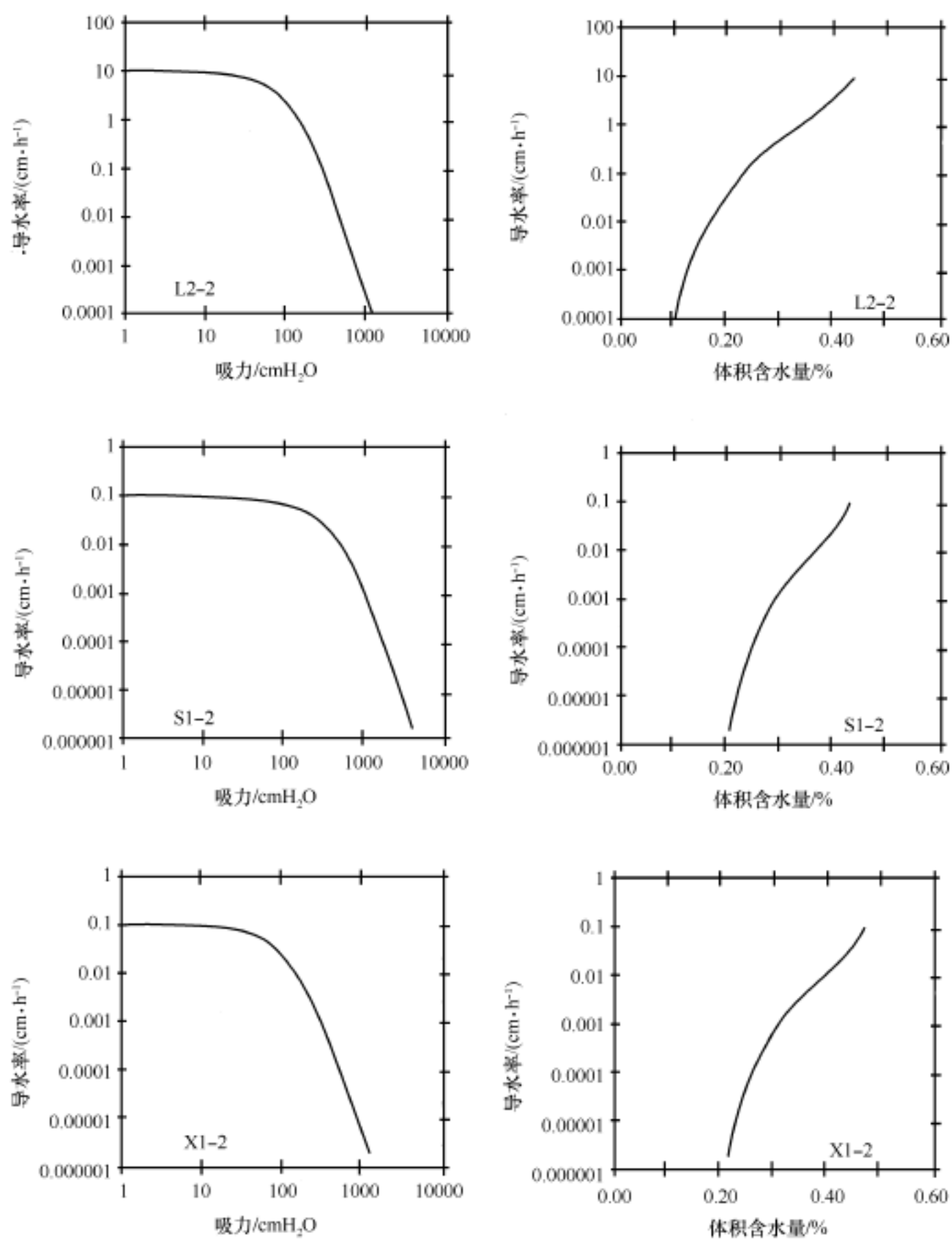


图 6.6 供试土壤的导水率曲线

Fig. 6.6 Water conductivity curves for the used soils

7 土-水系统石油污染物运移的数学模型和计算方法

尽管石油污染物在土-水系统的运移过程非常复杂，涉及到溶质本身在土壤介质中的对流-弥散和土-水系统中的物理-化学-生物作用，但考虑到降雨、灌溉和蒸发条件下的水分-溶质以垂向运动为主，所以可以采用一维的水分和溶质运移模型来进行研究。土壤非饱和带水分和溶质的连续方程，仅仅反映了土壤-水系统水分和溶质运移的一般规律，还必须指定特有的初始条件和边界条件（统称定解条件），才能建立起特定的水分和溶质的运移模型。另外，本章采用有限差分法对水分和溶质运移的数学模型进行离散化，并用计算机进行数学模拟，最后根据水分和溶质运移的试验资料对数学模型进行检验。

7.1 土壤中石油污染物运移的定解问题

7.1.1 水分运移模型

7.1.1.1 水分运移的微分方程

考虑到土壤一维水分运动的方向，式（6 - 61）可以改写为

$$B(h) \frac{h}{t} = - \left[K(h) \left[\frac{h}{z} - \cos(A) \right] \right] \tag{7 - 1}$$

式中： $h = h(z, t)$ 为负压； z ——平行水流方向的位置坐标； t ——时间； A ——水流方向和垂直向下方向的夹角； $K(h)$ ——土壤负压为 h 时的导水率； $B(h)$ ——容水度，即 $B(h) = \frac{d\theta}{dh}$ ， θ ——体积含水量。图 7.1 说明土壤垂直向下和水平运动时相应的夹角值（ A ）。

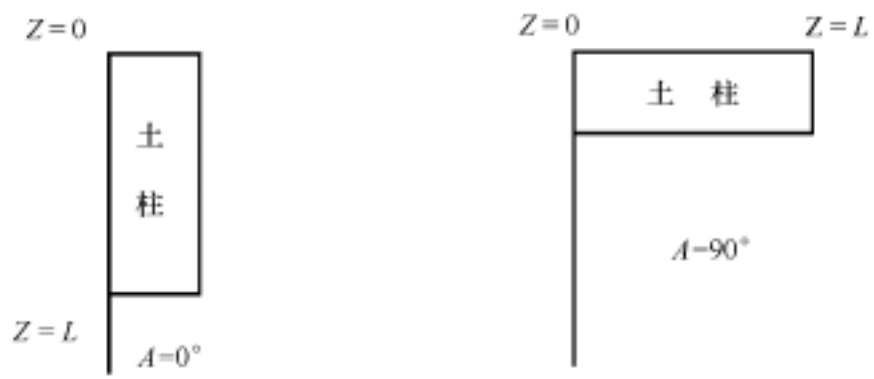


图 7.1 不同方向土柱与垂直向下水流的夹角

Fig. 7.1 The angles between soil column extensions and downward direction

7.1.1.2 水分的初始条件

在室内试验条件下，初始含水量可以是一个常数，即吸湿含水量。但在天然土壤剖面上，土壤的含水量都无时无刻不在产生变化，实际模型计算中采用以下两种初始条件。对

于有限长度 (L) 的土柱, 初始含水量可以随深度变化, 即

$$h(z, t) = h(z, 0) \quad t = 0, 0 < z < L \quad (7 - 2a)$$

对于半天限土柱 (层), 用一致的初始含水量, 即

$$h(z, t) = h_{初} \quad t = 0, z > 0 \quad (7 - 2b)$$

7.1.1.3 水分的边界条件

在土壤表面通常有三类边界条件可以应用于模拟土壤的水分运动, 具体包括:

(1) 常势 (水头) (h_0) 边界条件 该条件是指在土壤表面保持一个等势 (或含水量), 即水的供应总可以满足土壤的要求, 水分渗流或蒸发的能力完全取决于土壤的渗透能力。这种情况适用于积水的入渗、稻田的入渗、实验室内定水头入渗和后期的稳定蒸发, 即

$$h(0, t) = h_0 \quad z = 0 \quad (7 - 3)$$

(2) 常水分通量 (q_0) 边界条件 这种条件指土壤表面以一定的速率添加或失去水分。如果土壤表面水分进入土壤, 则水分通量为正值; 如果土壤表面失去水分, 则其水分通量为负值。这种情况常出现在降水、喷灌等供水强度不足或者蒸发的最初阶段, 土壤的渗透能力不对该边界的水分运动产生限制。由于人工铺盖土壤表面, 没有蒸发和渗入 ($q_0 = 0$) 也是这种条件。另外, 在一些实验室内采用微型水泵以常流供水, 也属于这种情况。其数学表达式为:

$$-K(h) \left[\frac{h}{z} - \cos(A) \right] \Big|_{z=0} = q_0 \quad (7 - 4)$$

(3) 混合边界条件 该条件是常通量和常势边界的结合。最初指定一个一定的水分通量 (q_0), 它一直持续到土壤表面上的负压达到一个定值 (h_0)。从那时 (t_0) 以后, 在土壤表面保持着一个固定的负压值 (h_0)。这种情况可以用于模拟降雨边界, 即在降雨的初期, 土壤接受入渗的能力很大, 若降雨量不变, 则可以看到是常通量边界; 随着降雨的进行, 土壤接受入渗的能力降低, 土壤表面达到饱和 (甚至积水), 这时土壤表面的负压值为 0。这种边界条件也适用于土面蒸发过程, 即土壤表面的蒸发速率 (负通量) 一直维持到某一个负压值 (例如吸湿含水量), 然后保持这个负压值来进行蒸发。该条件可用以下公式表示:

$$-K(h) \left[\frac{h}{z} - \cos(A) \right] \Big|_{z=0} = q_0 \quad t \leq t_0 \quad (7 - 5)$$

$$h(0, t) = h_0 \quad t > t_0$$

式中 t_0 是达到 h_0 [即 $h(0, t) = h_0$] 的时间, 由土-水系统本身所决定的; 通常 h_0 和 q_0 是根据实际条件指定的。

对于有限长度的土柱, 上边界 ($z = 0$) 和下边界 ($z = L$) 条件必须同时确定, 也包括下面 3 种边界条件:

(1) 常势能 (定含水量) 边界条件:

$$h(L, t) = h_L \quad (7 - 6)$$

(2) 常通量边界条件:

$$-K(h) \left[\frac{h}{z} - \cos(A) \right] \Big|_{z=L} = q_L \quad (7 - 7)$$

(3) 混合边界条件:

$$-K(h) \left[\frac{h}{z} - \cos(A) \right] \Big|_{z=L} = q_L \quad t \leq t_L \quad (7-8)$$

$$h(L, t) = h_L \quad t > t_L$$

式中: h_L 和 q_L ——土柱 (土壤) 下边界处的负压和水流通量; t_L ——土柱下边界负压值达到 h_L 所需时间 [即 $h(L, t_L) = h_L$]。

7.1.1.4 其他函数关系式

用于一定初始条件和边界条件水分运动方程 [式 (7-1)] 确定了一个土壤水分运动问题, 由 $\theta(h)$ 和 $K(h)$ 函数来定义土壤的水动力性质, 本模型的解是 $h(z, t)$, 再结合 $\theta(h)$ 和 $K(h)$ 函数, 其他一些有意义的函数式便可以确定下来。

(1) 水分通量函数 土壤的水分通量是指单位时间通过土壤单位横截面 (垂直于水流方向) 的水体积, 沿 z 轴方向, 向下流动的通量取正值, 而向上流动的通量取负值。这样, 降雨 (或灌溉) 入渗通量为正值, 蒸发通量取负值。由 Darcy-Buchingham 方程, 水分通量 $q(z, t)$ 可以表示为:

$$q(z, t) = -K(h) \frac{H}{z} \quad (7-9)$$

式中: $K(h)$ ——非饱和土壤的导水率, 是负压的函数; H ——总水头值, 和负压水头 h 有以下关系, 即 $H = h - z \cos(A)$ 。

(2) 累积水分通量函数 从开始时间 ($t=0$) 开始, 通过土壤单位横截面上总的水体积即为累积水分通量, 通常是确定模拟期间土壤上、下断面 (入口和出口) 总水体积。累积水分通量函数 $Q(z, t)$ 可以表示为

$$Q(z, t) = \int_0^t q(z, t) dt \quad (7-10)$$

式中 $q(z, t)$ 为水分通量。

7.1.2 溶质运移模型

7.1.2.1 溶质运移的微分方程

石油污染物是一种反应性物质, 在土-水系统中产生对流-弥散迁移的同时, 也产生各种化学-生物反应。描述反应性污染物运移的对流-弥散方程可以表示为:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta C + \rho S) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z} - qC \right) - \alpha \theta C - \beta \rho S - \gamma \theta \quad (7-11)$$

式中: C ——液相中溶质的浓度; S ——固相中溶质的含量; ρ ——土壤的容重; α ——液相中溶质的一级降解常数; β ——固相中溶质的一级降解常数; γ ——液相中溶质的零级速度常数; 其他同前。

如果吸附在固相中的溶质含量和水相中溶质浓度呈正比, 即

$$S = K_d C \quad (7-12)$$

式中 K_d 为固相中液相间的分配系数。

将式 (7-11) 代入式 (7-12) 中, 则

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta R_f C) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z} - qC \right) - (\alpha \theta + \beta \rho K_d) C + \gamma \theta \quad (7-13)$$

式中 $R_f = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta}$ 是土壤中溶质的阻滞系数。

7.1.2.2 溶质的初始条件

对于一定高度的土柱，土壤中溶质的初始浓度可以是均一的，也可以是变化的，即

$$C(z, t) = C_{\text{初}} \quad t = 0, 0 < z < L \quad (7-14)$$

或者

$$C(z, t) = C(z, 0) \quad t = 0, 0 < z < L \quad (7-15)$$

7.1.2.3 溶质的边界条件

在土壤表面（上边界），可以定义两种类型的溶质边界条件，这些条件可以随时定义和随时修改，因此可以对一些复杂的问题进行模拟。这样，上边界条件（ $z=0$ ，且设 $A=0$ ）可以指定为：

（1）进入溶液为定浓度的边界条件 当进入土壤表面的溶质浓度为定值（ C_s ）时，可以用这种边界条件来模拟溶质的运移。进入土壤的溶质量取决于进入土壤的水分通量和浓度的乘积，如果水分从地面蒸发，溶质浓度不随之变化。数学上这种边界条件为：

$$\begin{aligned} - \theta D \frac{C}{z} + q(0, t) C &= q(0, t) C_s & q(0, t) > 0 \\ - \theta D \frac{C}{z} + q(0, t) C &= 0 & q(0, t) \leq 0 \end{aligned} \quad (7-16)$$

（2）土壤表面为定浓度的边界条件 这个条件表示土壤表面（ $z=0$ ）上始终为一个不变的浓度（ C_0 ），即

$$C(0, t) = C_0 \quad t > 0 \quad (7-17)$$

土壤表面保持为一个定浓度，这在实验中是难以控制的，而控制进入土壤表面溶液的浓度为一个定值，是室内试验和实际应用中一个比较好的近似。

对于土壤的下边界条件（ $z=L$ ），同样有两种边界条件，即

（1）没有水动力弥散的质量流 这种条件适用于模拟溶质从土柱下端（ $z=L$ ）流出，但机械弥散和分子扩散不起作用的情况，相当于土柱下端溶液浓度梯度为0，即

$$\frac{C}{z} = 0 \quad z = L \quad (7-18)$$

（2）土柱下边界的浓度恒定 这种条件是指定土壤下端（ $z=L$ ）保持溶液浓度不变，它可以用来模拟土壤水分从地下水位向上运动（蒸发）时的溶质变化，即

$$C(L, t) = C_L \quad t > 0 \quad (7-19)$$

7.1.2.4 其他函数关系式

（1）溶质通量 单位时间通过单位土壤面积的溶质量为溶质通量。水分渗入土壤的溶质通量为正，而水流方向向上的溶质通量为负，溶质通量可以表示为

$$F(z, t) = - \theta D \frac{C}{z} + qC \quad (7-20)$$

（2）累积溶质通量 它是模拟开始以来通过单位土壤面积溶质的总量。和累积水分通量一样，沿 z 轴方向（向下）其值为正。累积溶质通量（ F_t ）可以表示为

$$F_t(z, t) = \int_0^t F(z, t) dt \quad (7-21)$$

计算通过土壤（或土柱）表面和底面的溶质通量和累积溶质通量，对于分析具体的水质运移问题常常是非常有用的，下面的计算中可以直接输出结果和图形。

7.2 土壤中石油污染物迁移模型的计算方法

土壤水分和溶质运移的数学模型可以采用有限差分法来求解，也有利于不均一初始条件和随时间变化的边界的使用。同时，根据有限差分原理，可以在计算机上方便地对不同条件土壤的水分和溶质运移过程进行模拟，进而提出分析问题和解决问题的科学方法。

7.2.1 水分运移模型的解法

7.2.1.1 水分运动方程的离散化

采用隐式差分格式可以将水分运动方程离散化，其差分方程为

$$B(i, j) \frac{h(i, j+1) - h(i, j)}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta z} \{ K(i+1/2, j) [\frac{h(i+1, j+1) - h(i, j+1)}{\Delta z} - \cos(A)] - K(i-1/2, j) [\frac{h(i, j+1) - h(i-1, j+1)}{\Delta z} - \cos(A)] \} \quad (7-22)$$

式中：

$$h(i, j) = h(i \Delta z, j \Delta t);$$

$$B(i, j) = B[h(i, j)];$$

$$K(i+1/2, j) = \{ K[h(i, j)] + K[h(i+1, j)] \} / 2;$$

$$K(i-1/2, j) = \{ K[h(i-1, j)] + K[h(i, j)] \} / 2;$$

并且， Δt 和 Δz 分别为时间和深度步长； i 和 j 采用值为 1、2、...；有限差分方程在整个深度的所有内部节点上使用，而特别的形式在边界节点上使用。

7.2.1.2 边界条件和离散化

(1) 等势上边界条件 对所有的 j 将方程式 (7-3) 转换为 $h(0, j) = h_0$ ，则对于每个时间步长， $h(0, j)$ 是已知的，对于方程 (7-22)，在网格点 $i=1$ 处变为

$$B(1, j) \frac{h(1, j+1) - h(1, j)}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta z} \{ K(3/2, j) [\frac{h(2, j+1) - h(1, j+1)}{\Delta z} - \cos(A)] - K(1/2, j) [\frac{h(1, j+1) - h_0}{\Delta z} - \cos(A)] \} \quad (7-23)$$

(2) 等通量上边界条件 必须将每个时间步长的负压值 $h(0, t)$ 或 $h(0, j)$ 确定下来，式 (7-1) 可以变形为下面更为方便的微分方程，即

$$B(h) \frac{h}{t} = - \frac{q}{z}$$

式中 q 是水分通量，对于 $i=0$ 的网格点，这个方程为

$$B(0, j) \frac{h(0, j+1) - h(0, j)}{\Delta t} = \frac{2}{\Delta z} \{ q_0 + K(1/2, j) [\frac{h(1, j+1) - h(0, j+1)}{\Delta t} - \cos(A)] \} \quad (7-24)$$

(3) 混合上边界条件 方程 (7-5) 所表示的边界条件是：当 $t \leq t_0$ 时，使用等通量边界条件 [式 (7-24)]；当 $t > t_0$ 时，采用等负压值边界条件 [式 (7-23)]。

(4) 等势下边界条件 方程式 (7-6) 是 $h(L, t) = h_L$ ，对于所有的 j ， $h(i, j) = h_L$ ($i \Delta z = L$)。因此，对每个时间步长， $h(L, j)$ 是已知的，式 (7-22) 在每个网点 $j = I-1$

上变为

$$B(I-1, j) \frac{h(I-1, j+1) - h(I-1, j)}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta z} \{ K(I-1/2, j) \left[\frac{h_L - h(I-1, j+1)}{\Delta z} - \cos(A) \right] - K(I-3/2, j) \left[\frac{h(I-1, j+1) - h(I-2, j)}{\Delta z} - \cos(A) \right] \} \quad (7-25)$$

(5) 等通量下边界条件 每个时间步长($I \Delta z = L$)上的负压值 $h(L, t)$ 或 $h(I, j)$ 必须确定下来, 和 $z=0$ 的处理方法一样, 在每个网点 $j=I$ 上的方程为

$$B(1, j) \frac{h(I, j+1) - h(I, j)}{\Delta t} = \frac{2}{\Delta z} \{ q_L + K(I-1/2, j) \left[\frac{h(I, j+1) - h(I-1, j+1)}{\Delta z} - \cos(A) \right] \} \quad (7-26)$$

(6) 混合下边界条件 处理方法和相应的上边界条件一样, $t \leq t_0$ 时, 用公式 (7-25); 而 $t > t_0$ 时, 用式 (7-26)。

(7) 半无限土粒的初始条件 如果土壤厚度是半无限的, 必然存在一个位置, 满足 $h(z, t) = h_{初}$ 。随着时间的延续, 将需要更大的 z 值来满足上述关系式。认识到这一点, 就可以假定下部边界下 $h(I, j) = h_{初}$, I 是足够大的, 以致可利用式 (7-24) 计算水分在半无限土柱中的运动。在每次迭代后, 程序自动检验 $h(I, j)$, 如果必要的话 (模型中最初假定 $I=10$), I 值可以增加。

综合以上分析, 差分方程 (7-21) 和相应的边界条件的差分方程就构成了某个时间步长 (Δt) 的方程组, 可以对每个时间步长依次求解。由于方程适合不同深度和方向上的每个网格点, 且每个方程中有 3 个未知数, 则方程组定义的三对角的矩阵就比较容易求解。

7.2.1.3 其他计算

水分通量和累积水分通量可以分别由式 (7-9) 和式 (7-10) 通过差分格式来求。另外, 中心差分方程用于估计计算误差, 单边差分方程用于在边界上计算。

由于用差分方程代替微分方程, 可以用质量守恒误差来检验计算误差。根据质量守恒原理, 土壤中水分变化量应该等于进入和流出上下界面的差值, 则质量守恒误差 (MBE_w) 可以定义为

$$MBE_w = \int_0^L [\theta(z, t) - \theta(z, t - \Delta t)] dz - \left[\int_{t-\Delta t}^t q(0, t) dt - \int_{t-\Delta t}^t q(L, t) dt \right] \quad (7-27)$$

式中: 第一个积分表示从 $t - \Delta t$ 到 t 时段土壤内贮水量的变化量; 第二个积分是进入土壤表面的水量; 第三个积分是流出土壤底边界的水量。

7.2.2 溶质运移模型的解法

7.2.2.1 对流-弥散方程的离散化

根据有限差分原理, 溶质迁移方程可以表示为以下的差分方程。

$$\frac{\{ \theta_r C \}(i, j+1) - \{ \theta_r C \}(i, j)}{\Delta t} = \frac{1}{2} \left\{ - \frac{c}{z} \left[\theta \left(\frac{c}{z} - qC \right) \right] - (\alpha \theta + \beta \rho K_d) C + \gamma \theta \right\} (i, j+1) +$$

$$\frac{1}{2} \left\{ -\frac{C}{Z} [\Theta^+ + (\frac{C}{Z} - qC)] - (\alpha\theta + \beta\rho K_d) C + \gamma\theta \right\} (i, j) \quad (7-28)$$

式中:

$$\{\Theta_f C\}(i, j) = \Theta(i\Delta z, j\Delta t) R_f(i\Delta z, j\Delta t) C(i\Delta z, j\Delta t)$$

$$D^- = D - q^2 \Delta t / (6 \Theta R_f)$$

$$D^+ = D + q^2 \Delta t / (6 \Theta R_f)$$

$$\left\{ -\frac{C}{Z} [\Theta^+ + (\frac{C}{Z} - qC)] \right\} (i, j) = \{C(i+1, j) [\Theta(i, j) D^+(i, j) + \Theta(i+1, j) D^+(i+1, j)] -$$

$$C(i, j) [\Theta(i-1, j) D^+(i-1, j) + 2\Theta(i, j) D^+(i, j) + \Theta(i+1, j) D^+(i+1, j)] + C(i+1, j) [\Theta(i, j) D^+(i, j) + \Theta(i+1, j) D^+(i+1, j)]\} / (2\Delta z^2)$$

$$\left\{ -\frac{qC}{Z} \right\} (i, j) = \{C(i+1, j) [q(i, j) + 2q(i+1, j)] + C(i, j) [q(i+1, j) -$$

$$q(i-1, j)] - C(i-1, j) [2q(i-1, j) + q(i, j)]\} / (6\Delta z),$$

$$\{(\alpha\theta + \beta\rho K_d) C\}(i, j) = \{C(i+1, j) [(\alpha\theta + \beta\rho K_d)(i+1, j) + (\alpha\theta + \beta\rho K_d)(i, j)] + C(i, j) [(\alpha\theta + \beta\rho K_d)(i-1, j) + 6(\alpha\theta + \beta\rho K_d)(i, j)] + (\alpha\theta + \beta\rho K_d)(i+1, j)] + C(i-1, j) [(\alpha\theta + \beta\rho K_d)(i, j) + (\alpha\theta + \beta\rho K_d)(i-1, j)]\} / 12$$

式中: Δt 和 Δz 为时间和空间步长; 差分方程 (7-27) 是用于土壤系统不同深度的内部网格点上; $\Theta(i, j)$ 和 $q(i, j)$ 的值是从水流方程中解得, 而土壤边界上都应用特殊形式的方程。

7.2.2.2 边界条件的离散化

(1) 流入溶液的定浓度 对于这种边界条件, 流入溶液的浓度 C_s 是已知的, 那么在土壤表面上的浓度就确定下来, 即在每个时间步长上确定土壤表面浓度 $C(0, j)$ 。采用土壤水分定流量边界条件的处理方法, $i=0$ 时的差分方程可以表示为

$$\begin{aligned} & [\{\Theta_f C\}(0, j+1) - \{\Theta_f C\}(0, j)] \Delta z / (2\Delta t) = \{j(0, j+1) - j(0.5, j+1) - \\ & \Delta z(\alpha\theta + \beta\rho K_d)(0, j+1) C(0, j+1) / 2 + \Delta z \gamma \Theta(0, j+1) / 2\} / 2 + \\ & \{j(0, j) - j(0.5, j) - \Delta z(\alpha\theta + \beta\rho K_d)(0, j) C(0, j) / 2 + \Delta z \gamma \Theta(0, j) / 2\} / 2 \quad (7-29) \end{aligned}$$

式中:

$$j(0, j) = q(0, j) C_s$$

$$\begin{aligned} j(0.5, j) &= [\{\Theta\}(0, j) + \{\Theta\}(1, j)] [C(0, j) - C(1, j)] / (2\Delta z) + \\ & [2q(0, j) C(0, j) + q(1, j) C(0, j) + q(0, j) C(1, j) + 2q(1, j) C(1, j)] / 6 \end{aligned}$$

而且

$$\begin{aligned} \{\alpha\theta + \beta\rho K_d\}(0, j) C(0, j) &= [3\{\alpha\theta + \beta\rho K_d\}(0, j) C(0, j) + \\ & \{\alpha\theta + \beta\rho K_d\}(1, j) C(0, j) + \{\alpha\theta + \beta\rho K_d\}(0, j) C(1, j) + \\ & \{\alpha\theta + \beta\rho K_d\}(1, j) C(1, j)] / 6 \end{aligned}$$

(2) 定浓度上边界条件 如果土壤表面的浓度不变, 即对所有的时间步长, $C(0, j) = C_0$, 则土壤表面上不用解方程组。

(3) 无弥散质量流的下边界条件 此时土壤下边界的质量通量是 $j(L, t) =$

$q(L, t) C(L, t)$ 。其中, $q(L, t)$ 是土壤下边界上水分通量, 而 $C(L, t)$ 是下边界流出溶液的浓度。 $C(L, t)$ 或者 $C(L, j) (I\Delta t = L)$ 在每个时间步长上必须计算出来, 那么下边界上的差分方程为

$$\begin{aligned} [\{\theta_r C\}(I, j+1) - \{\theta_r C\}(I, j)] \Delta z / (2 \Delta t) = & \{j(I-0.5, j+1) - f(I, j+1) - \\ & \Delta z (\alpha\theta + \beta\rho K_d)(I, j+1) C(I, j+1) / 2 + \Delta z \gamma\theta(I, j+1) / 2\} / 2 + \\ & \{j(I-0.5, j) - j(I, j) - \Delta z (\alpha\theta + \beta\rho K_d)(I, j) C(I, j) / 2 + \Delta z \gamma\theta(0, j) / 2\} / 2 \end{aligned} \quad (7-30)$$

式中:

$$j(I, j) = q(I, j) C(I, j)$$

$$\begin{aligned} j(I-0.5, j) = & [\{\theta\}(I-1, j) + \{\theta\}(I, j)] [C(I-1, j) - C(I, j)] / (2 \Delta z) + \\ & [2q(I, j) C(I, j) + q(I-1, j) C(I, j) + q(I, j) C(I-1, j) + 2q(I-1, j) C(I-1, j)] / 6 \end{aligned}$$

且

$$\begin{aligned} \{\alpha\theta + \beta\rho K_d\}(I, j) C(I, j) = & 3\{\alpha\theta + \beta\rho K_d\}(I, j) C(I, j) + \{\alpha\theta + \beta\rho K_d\}(I-1, j) \\ & C(I, j) + \{\alpha\theta + \beta\rho K_d\}(I, j) C(I-1, j) + \{\alpha\theta + \beta\rho K_d\}(I-1, j) C(I-1, j) / 6 \end{aligned}$$

(4) 定浓度下边界条件 对于这个边界条件, 下边界上浓度 $C(I, J) (I\Delta t = L)$ 在所有时间步长上是已知的, 所以这个边界上 ($i = L$) 也不用解方程组。

7.2.2.3 其他方程

溶质通量和累积溶质通量同样可以用差分方程来表示。同时, 为了检验计算误差, 溶质的质量守恒误差必须计算出来, 其原理和计算水分质量守恒误差一样。即土壤中溶质贮存量应该等于进入土壤(上、下)界面或在土壤中产生的溶质量减去流出土壤边界或降解的溶质量, 溶质的质量守恒误差(MBEs)可以表示为

$$\begin{aligned} MBE_s = & \int_0^L \{m_T(z, t) - m_T(z, t - \Delta t)\} dz - \left\{ \int_{t-\Delta t}^t j(0, t) dt - \int_{t-\Delta t}^t j(L, t) dt + \gamma \Delta \int_0^L \theta(z, t) dz - \right. \\ & \left. m_s(t - \Delta t) [1 - \exp(-\beta\Delta t)] - m_w(t - \Delta t) [1 - \exp(-\alpha\Delta t)] \right\} \end{aligned} \quad (7-31)$$

式中: 第一个积分表示 $t - \Delta t$ 到 t 时段内土壤溶质的质量变化; 第二个积分表示从土壤表面进入土壤的溶质的质量; 第三个积分表示从土壤下边界流出溶质的质量; 第四项是零级反应产生溶质的质量; 第五项是固相和液相中溶质降解的质量。

7.3 土壤中石油污染物运移模型的检验

7.3.1 水分运移模型的检验

试验用土样为 L2-1、S1-1 和 X1-1, 经风干压碎、过筛后, 将土样中加入一定浓度的 CaCl_2 溶液, 控制一定的初始含水量, 然后按等容重分层装土柱。装土柱的容器是有机玻璃管, 管高 1m, 管壁上每隔 10cm 设一个取样孔, 且上下端带出水口和入水口。试验过程中始终保持土柱上端水分处于饱和状态, 多余水分从侧口流出。这样, 在试验过程中可以在某个时间从各取样口取出少量土样, 测定其相应的含水量 $\theta(z)$ 。不同土柱(L2-1、S1-1 和 X1-1) 的试验控制条件见表 7.1。

表 7.1 水分和盐分运移试验控制条件综合表

Table 7.1 Experimental control conditions for water and salt movements

土样代号	<u>土柱高度</u> mm	<u>土柱内径</u> cm	<u>干土重</u> kg	<u>初始含水量</u> %	<u>初始含盐量</u> mg · kg ⁻¹	<u>试验持续时间</u> h
S1 - 1	73. 5	8. 9	6. 015	6. 60	4840	29
L2 - 1	73. 5	8. 9	6. 310	7. 06	2012	21
X1 - 1	77. 0	9. 3	6. 960	6. 66	2874	16

根据试验条件，水分的定解问题可以表示为：

$$B(h) \frac{h}{t} = \frac{1}{z} \{ K(h) [\frac{h}{z} - \cos(A)] \} \quad t > 0, z > 0 \quad (7 - 32)$$

$$h(z, 0) = h_{初} \quad z > 0$$

$$h(0, t) = h_0 \quad t > 0$$

$$h(0, L) = h_L \quad t > 0$$

通过对上述定解问题离散和求解，可以得出 $\theta(z, t)$ 的曲线（图 7. 2）。

7. 3. 2 溶质运移模型的检验

由于供试土样取自沈抚灌区，土壤（特别是表层土壤）中石油的含量比较高，加上土壤对石油有很强的吸附能力，所以给试验过程中的含油水溶液的取样和分析带来很大困难。上一章曾根据土柱试验数据，采用解析法计算出不同土样的阻滞系数；反过来，利用所测试验数据可以验证数学模型、水-盐动力学参数和反应动力学等参数的可靠性。

根据采用的试验条件，其数学模型为

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_r C) = \frac{\partial}{\partial z} (\theta \frac{C}{z} - qC) \quad z > 0, t > 0 \quad (7 - 33)$$

$$C(z, 0) = C_{初} \quad z > 0$$

$$-\theta \frac{C}{z} + q(0, t) C = q(0, t) C_s \quad q(0, t) > 0 \quad (7 - 34)$$

$$\frac{C}{z} = 0 \quad t > 0, z = L$$

此方程可以计算出土柱下端淋出液中含油量，计算结果见图 7. 2。

由图 7. 2 可以看出，土壤水分和溶解油实测值和计算值吻合程度比较好，反映出数学模型和试验参数是可靠的。

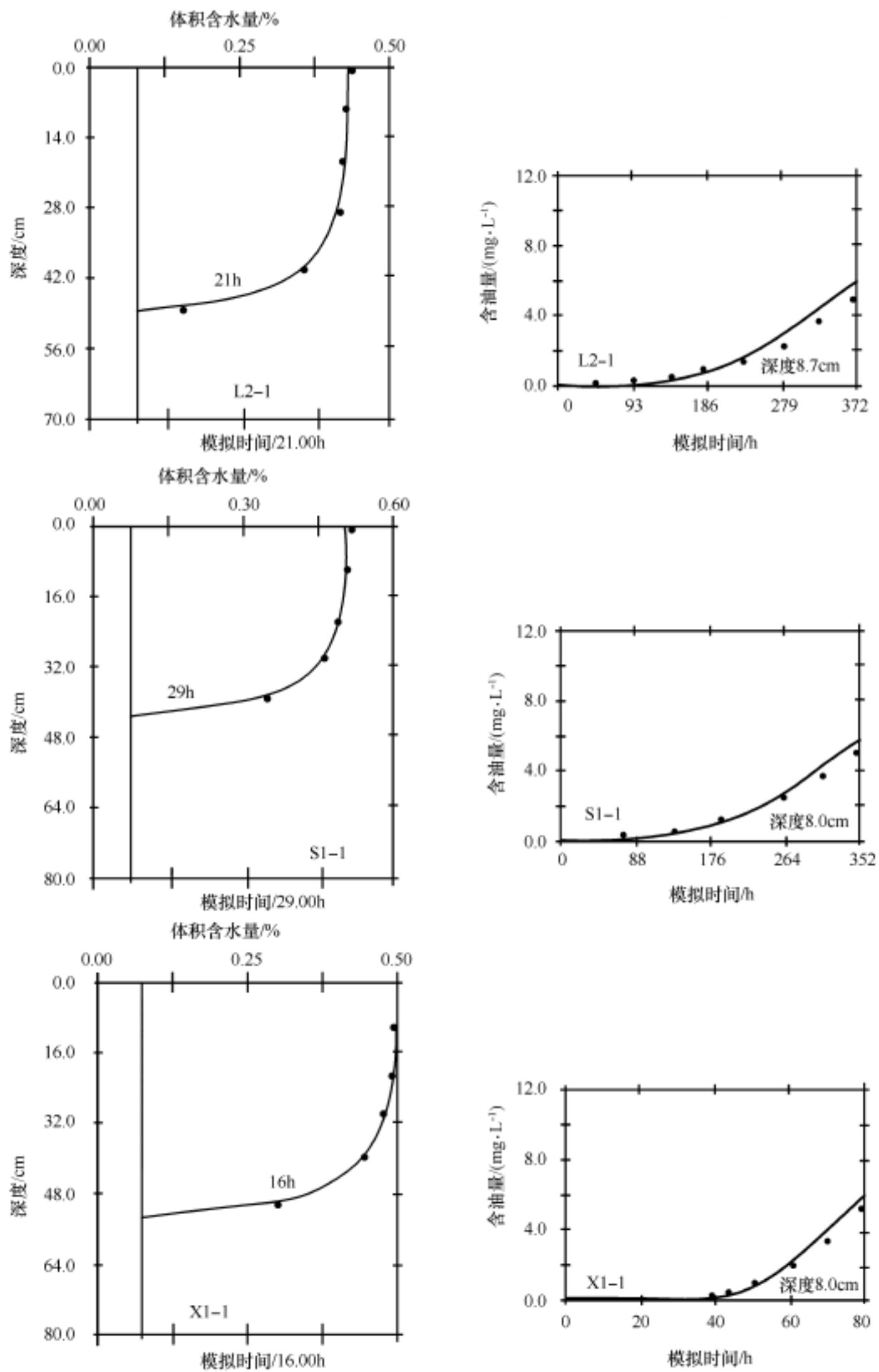


图 7.2 不同土壤含水量和可溶性油浓度分布图

Fig. 7.2 Distribution of water contents and aqueous oil concentrations for the soils

8 沈抚灌区土-水系统石油污染的分析与调控

8.1 引言

沈抚灌区是我国最大的石油污水灌区之一，上游李石寨地区有 50a 的污灌历史，中下游污灌时间也有 30 ~40a。1965 年以来，污水灌区开始比较系统地进行水质监测，并多次监测土壤、地下水和粮食的质量；1977 年，中科院生态研究所和沈抚污水灌区试验站等单位对沈抚石油污水灌区的环境质量进行评价；1979 ~1980 年中科院生态研究所、辽宁省粮食科学研究所和辽宁省粮食学校等单位比较系统地研究了沈抚石油污水灌区的土壤微生物生态、微生物对石油的降解作用、农业生态系统对石油污染物的自净作用，并重点研究了石油污染物对灌区粮食（主要是水稻）品质的影响，这些研究工作使我们初步掌握了土壤生态系统中石油污染物的迁移、转化和富集规律。但是，从目前的研究成果来看，沈抚灌区的主要环境问题是石油污水灌溉引起粮食品质下降，即农作物根系在吸收水分、养分的同时，也吸收了土壤中的可溶性石油污染物，而农作物的污染程度取决于土壤中可溶性油（有效性）的含量。土壤中溶解油的含量取决于油品的性质（挥发性、溶解性）、土壤性质（渗透性、吸附能力和降解能力等）、灌溉条件（污灌量、污灌方式和污水中含油量）和气象因素（降雨、蒸发）等等，而且这些因素又经常处于动态变化之中，给测定工作带来了许多困难。鉴于这种情况，作者从以下几个方面来进行研究。

（1）通过前人研究成果收集和现场调查，并考虑到沈抚灌区的污灌历史、土壤类型和包气带的结构，从灌区上游到中游选取李石寨、四方台和兴农 3 个取样点，每个点上都采集多个点的混合样品，所以 3 个点实际上代表了 3 个不同的区域。另外，经过长期耕作和污灌，每个采样点的土壤上下层结构和性质都不相同，所以又将李石寨、四方台和兴农 3 个点分为上下两层，分别记作 L2-1、L2-2、S1-1、S1-2、X1-1、X1-2。

（2）抚顺炼油厂自 20 世纪 60 年代以来都采用大庆原油进行加工，所以试验都选用大庆原油及其石油制品作为试验用油，研究各种油品的挥发能力和溶解能力，分析不同油品对灌区的污染潜力。

（3）考虑到溶解油在土壤中的迁移和富集主要集中在耕作层（扰动土），加上室内试验容易控制，所以首先通过室内试验来测定各种土壤的水-盐动力参数（包括孔隙度、渗透系数、饱和含水量、残余含水量、导水率、弥散率、弥散系数）和反应动力学参数（包括降解系数、分配系数、阻滞系数和释放率）。然后，建立土壤非饱和带水分和溶质迁移的数学模型，用有限差分方程对数学方程和定解条件（初始条件和边界条件）进行离散化，并用计算机对土-水系统的石油污染过程进行数值模拟，从而克服了传统研究方法的

石油污水灌区土壤中低浓度可溶性油（和土壤残留油混合在一起）在化学分析上的难题。

（4）根据区域上长期的气象资料和灌区的土壤、地下水、地表水、污水和粮食的监测资料，结合各种试验参数，模拟不同气候条件、不同灌溉条件和不同土壤条件下土壤中可溶性油动态变化的基本规律。在此基础上，结合灌区的灌溉条件、农作物结构和水资源分布，提出控制和消除灌区石油污染的具体方案。

沈抚灌区位于辽宁省沈阳市和抚顺市之间，1960 年开始修建，1965 年竣工，干渠全长约 70km，使全灌区的污灌面积由几百公顷扩大到 1 万 hm^2 。1973 年以来，又修建了东陵支渠，污灌面积进一步扩大到 1.3 万 hm^2 （图 8.1）。这样，沈抚灌区的大部分土地有 20 多年的污灌历史，而上游李石寨地区有 40 ~50a 的污灌历史。采用污水灌溉可以减少污水处理费用，降低地表水的污染负荷，缓解农田灌溉用水不足的矛盾，但污水灌溉又以环境污染作为沉重的代价。

在全面地研究了土-水系统石油污染物迁移转化过程的基础上，可以定量地研究石油污水灌溉条件下土-水系统石油污染物变化的基本规律，从而为本区土-水作物污染调控和防治提供科学依据。

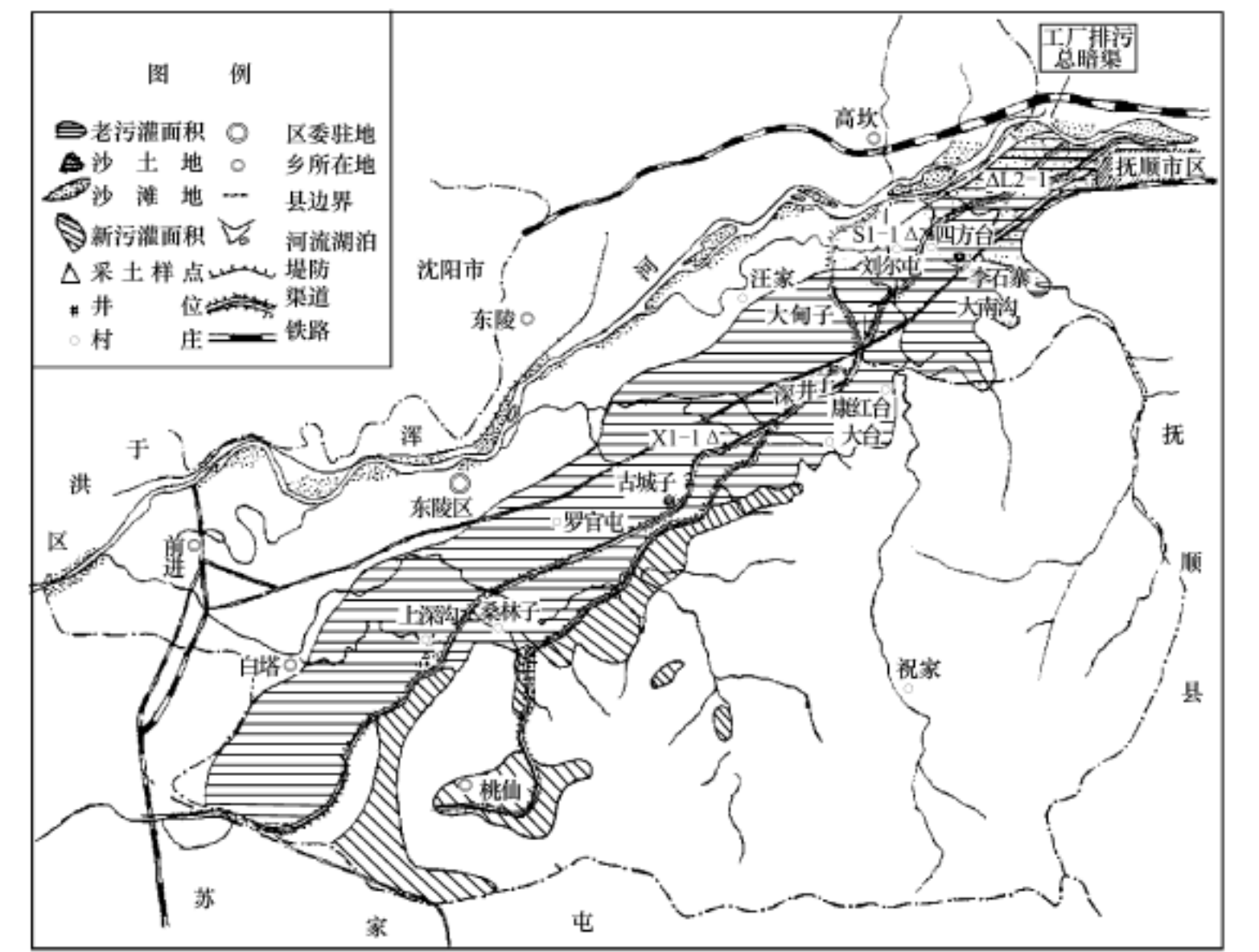


图 8.1 沈抚污水灌区地理位置分布图
Fig. 8.1 Map of waste water irrigation area in Shenyang and Fushun

8.2 沈抚灌区的环境概况

8.2.1 自然地理特征

8.2.1.1 地质与地貌

沈抚灌区位于浑河南岸的浑河一级阶地上，地质和地貌条件非常简单。总的地势是南高北低，东高西低，地面平坦，平均坡降为 1/2000。

阶地的组成具有明显的二元结构，下部由砾卵石和沙土组成的砂砾（卵）石层，局部夹有粘土层，具有明显的层理，分选性好，组成浅层孔隙含水层，总厚度为 60 ~80m，一般地下水埋深为 9 ~20m，单井涌水量为 5000t/d 以上；上部由大面积黄土状物质组成，质地粘重，层状均匀，厚度 5 ~15m，使浅层地下水具有微承压性质。但在李石寨以北的一级阶地上，土壤为沙底壤质草甸土，土质粗，且土层薄，地下水位埋深为 1 ~2m。

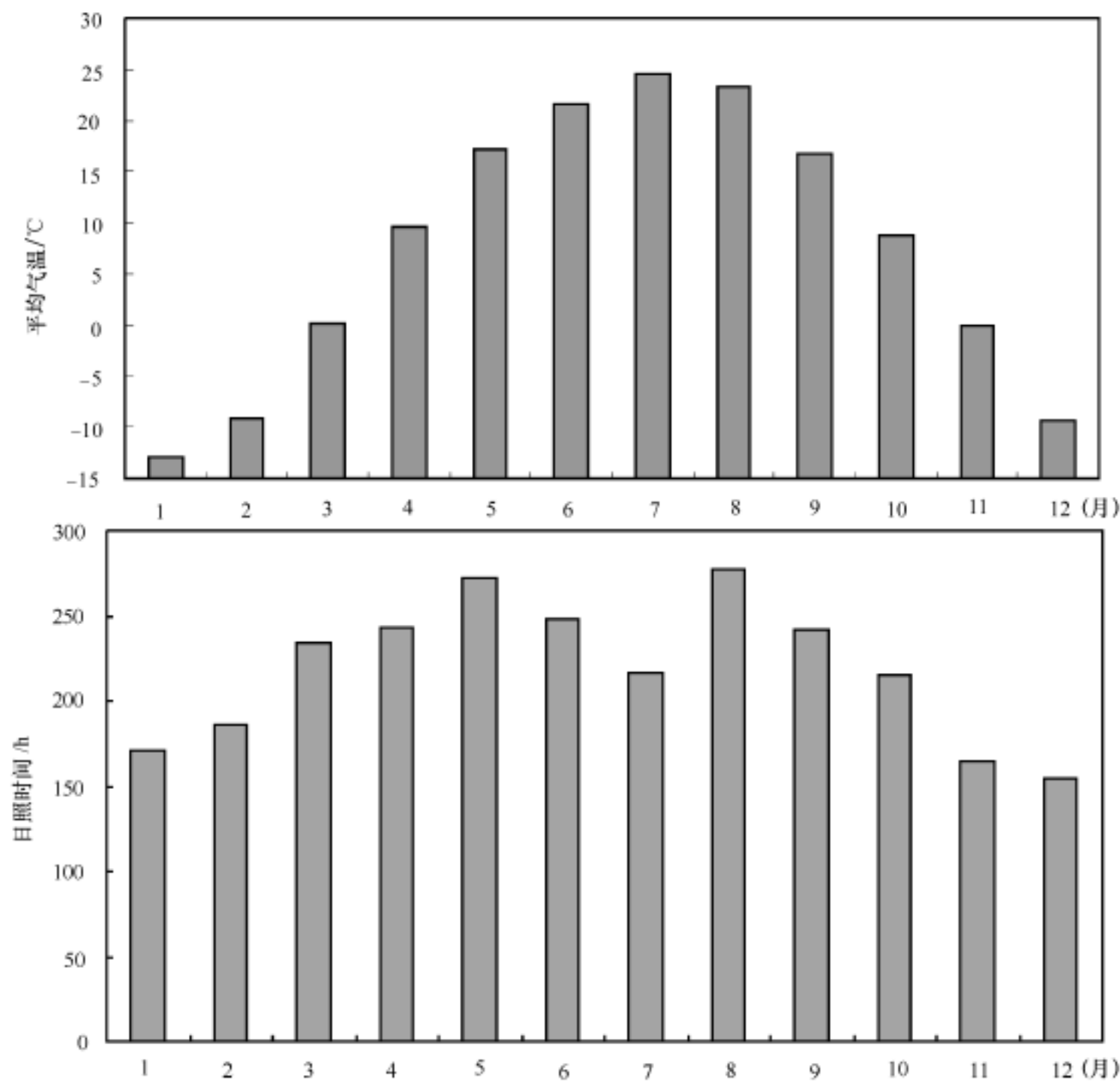


图 8.2 主要气象要素的月平均值 (1961 ~1984)

Fig. 8.2 Month average values of major weather factors (1961 ~1984)

8.2.1.2 气候

本区位于北温带亚洲季风气候区的北缘，属于季风影响的湿润-半温暖温带大陆性气候，受东亚季风影响强烈。年平均气温 6 ~8℃，年均降雨量为 650 ~800mm，年蒸发量为 1440mm。冬季最低气温可达 - 32℃，降雪较多，所以地面积雪可达 50 ~60cm，土壤冻层可达 1.0 ~1.5m；春季气温回升较快，冻层逐渐融化，多西南风，但春季降雨较少；夏季最高气温可达 39℃，且降雨集中，占全年降雨量的 80%（图 8.2）。

8.2.1.3 水文

沈抚灌区沿浑河南岸呈条带状分布，有几条浑河南岸的小溪从灌区流过，所以浑河是本区最重要的河流。

浑河发源于抚顺市清原县的滚马岭，流经抚顺市和沈阳市的东陵、苏家屯、于洪 3 个区和辽中县，流域面积 7311km²，主河道宽 100 ~200m，多年平均年径流量为 2.02× 10⁹ m³，多年平均年径流深度为 275.7mm。

由于降雨量的年际不均匀性，浑河在雨季水量猛涨，而干季水量较少。根据多年浑河水量的频率分析，在保证率为 20%、50%、75% 和 90% 的情况下，浑河的年径流量分别为 2.76× 10⁹、1.86× 10⁹、1.31× 10⁹ 和 9.07× 10⁸ m³。为调节浑河水量在年际和丰枯季节的变化，在浑河的抚顺市上游段修建了大伙房水库，其平均蓄水量为 1.43× 10⁹ m³。

8.2.2 沈抚灌区的石油污染概况

8.2.2.1 灌溉用水的水量 and 水质

沈抚灌区污水主要是抚顺市石油裂解工业污水，其次是采煤、钢铁、化工和发电等工厂的排水和部分生活污水。据统计，每天进入沈抚灌区的污水 26 万 t，其中工业污水占 90%，而抚顺石油一、二、三厂的含油废水就占 64%。各单位详细的排污量见图 8.3（a），污水中的主要污染物为油、酚和硫化物等。

在每年 5 ~9 月份的灌溉季节，由三宝屯的总提水站抽取提浑河水，并以三比一的清污比，分入沈抚排污干渠和李石寨污水干渠，然后经各灌渠提水站自流灌溉。由于浑河上游接纳老虎台煤矿和龙凤煤矿的洗煤水以及辽宁电厂、抚顺电厂和石油二厂的污水，使浑河河水中也含有油和酚等有害物质，只是浓度较低（含油量约为 10mg/L），但含有大量的煤灰，有时高达 1000mg/L 以上。浑河的排污单位和排污量见图 8.3（b）。

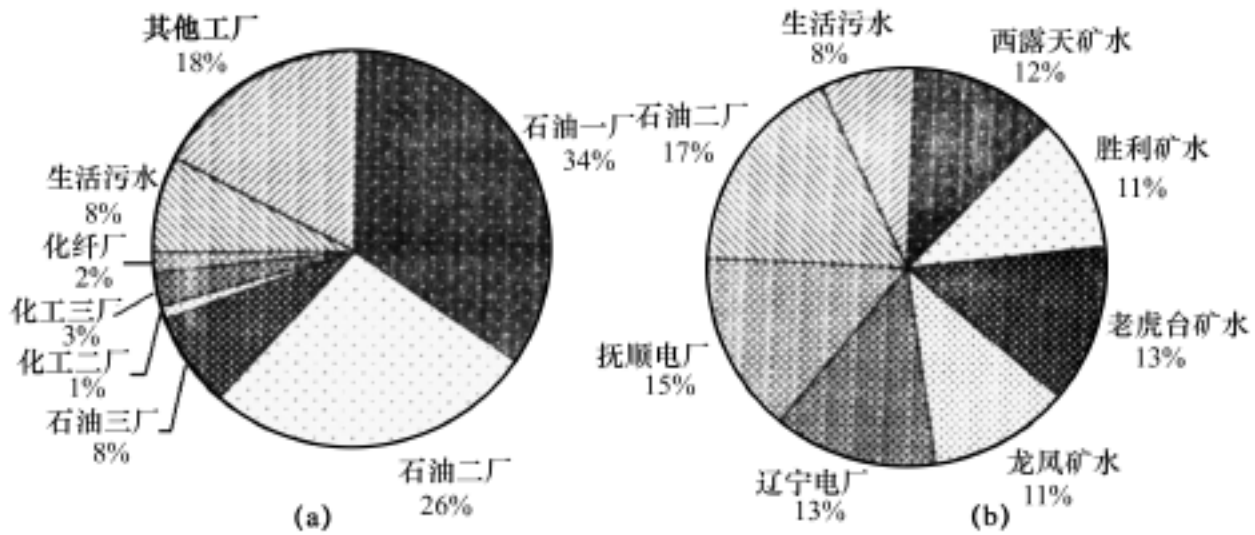


图 8.3 沈抚灌区的主要排污单位和排污份额

Fig. 8.3 Major waste water emission units and shares for the Shenfu irrigation area

沈抚灌区内两条排污干渠，其污水是纯污水和浑河水的混合物，那么在不同季节水质也不尽相同，其多年的平均值和农业灌溉标准归纳入表 8. 1。

表 8.1 沈抚灌区水质综合表

Table 8.1 Chemical composition of waste water used for irrigation

水质 项目	农田灌溉水质 标准 / (mg · L ⁻¹)	沈抚干渠灌溉 水质 / (mg · L ⁻¹)	李石干渠灌溉 水质 / (mg · L ⁻¹)	田间用水 水质 / (mg · L ⁻¹)
硫化物	< 1	2. 61	2. 57	0. 52
Hg	<0. 001	<0. 001	<0. 001	<0. 001
Cd	<0. 005	<0. 005	<0. 005	—
As	<0. 05	未检出	未检出	未检出
Pb	<0. 1	<0. 017	未检出	未检出
油类	< 10	34. 75	61. 44	3. 07 ~9. 27
挥发酚	<0. 5	4. 32	7. 78	4. 2
pH 值	5. 5 ~9. 0	6. 40	6. 15	6. 76
矿化度	<1000	387. 75	383. 62	未测
氯化物	< 300	45. 37	15. 10	未测
氰化物	<0. 5	<0. 5	<0. 5	未测
悬浮物	< 200	575. 08	576. 21	未测

从表 8. 1 可以得出，灌区内灌溉用水中 pH 值、矿化度、氯化物、氰化物、Hg、Cd、Pb、As 均不超标，而油类、挥发酚、硫化物和悬浮物均不同程度地超标，其中沈抚干渠和李石干渠中污水的含油量分别超标 3 ~6 倍；田间灌溉水的溶解油含量也接近于农田灌溉水质标准，比国外制订的饮用水标准（0. 05mg/L）高出 60 ~200 倍。

8. 2. 2. 2 石油污染状况

为了分析和评价污水灌区土壤、粮食和地下水的石油污染情况，中科院生态研究所和沈阳市水利局等单位从灌区的上、中、下游选择不同污灌年限、不同污灌量的 20 多块大田作为研究对象，连续 3a 测定土壤和粮食中的石油含量，又分枯水期（4 ~5 月份）和丰水期（7 ~8 月份）对 26 口潜水井进行水质监测，并与清水灌区的样品作对比，对沈抚灌区农业环境的石油污染状况有了清楚的认识。

- (1) 土壤 清水灌区土壤含油量一般都在 200mg/kg 以下，而污灌 40 ~50a 的上游地区土壤含油量为 500 ~1500mg/kg，污灌 30 ~40a 的中游地区土壤含油量也在 300 ~500mg/kg，即由于土壤中微生物的降解作用，使土壤中的石油含量维持在一定的水平上。根据长期含油污水灌溉的实际情况，采用污水灌溉不但弥补了灌溉用水的不足，而且粮食产量也有所增加，说明土壤中的含油量不足以从物理上影响作物的生长环境。
- (2) 粮食 根据污水灌区（三宝屯、四方台、深井子、兴农）和清水灌区（辽中西房身）稻米中含油量测定结果（见图 8. 4），含油量增加了 13. 6% ~62. 4%，说明含油污水灌溉可以使土壤水中含油量增加，作物在吸收水分的同时，也使油分进入作物体内，并在作物根、茎、叶、果实中富集，即污灌区粮食的品质下降。
- (3) 地下水 沈抚灌区位于浑河一级阶地上，具有明显的二元结构，特别是上游李

石寨地区，上层土壤厚度仅为 30 ~50cm，所以该地区的李石干渠和沈抚干渠都坐落在砂层地层之上，加之排污干渠缺乏衬砌，导致干渠和支渠两侧（特别是沿地下水流向一侧）地下水产生石油污染。

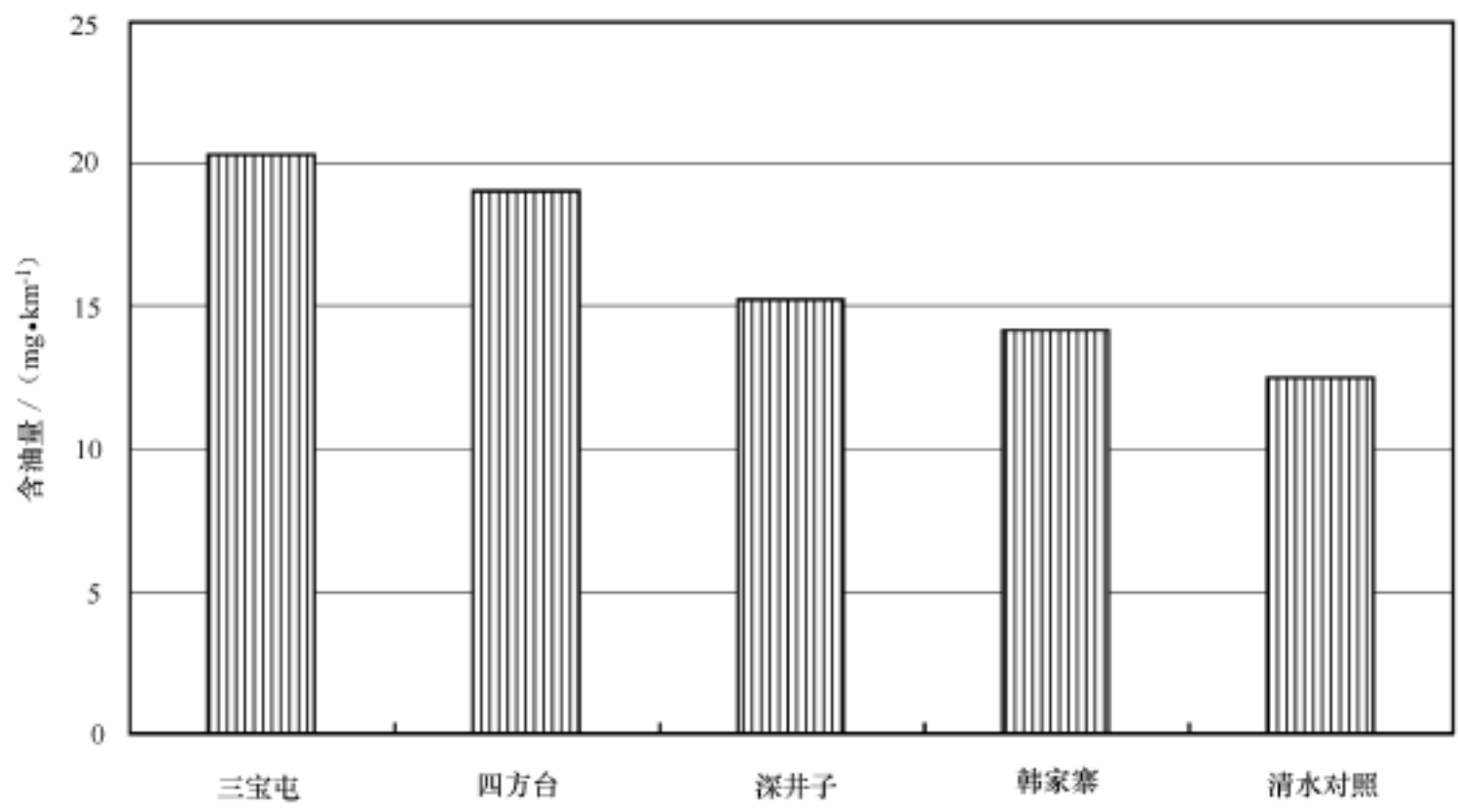


图 8.4 大米中含油量柱状图

Fig. 8.4 Histogram of oil-bearing contents in the rice

根据地下水水质资料，上游李石干渠和沈抚干渠附近的卫国村和四鲜三队，地下水的含油量分别高达 0.37 和 0.48mg/L，高于饮用水标准 7 ~10 倍，但随着水井远离渠道，石油污染明显减弱，一般影响范围在 10 ~30m 之内。在灌区的中下游地区，地下水埋深超过 20m，且上覆的粘质盖层厚，透水性差，所以污灌渠两侧地下水水质没有明显的变化。

综上所述，沈抚灌区的石油污水灌溉使土壤、粮食中的石油含量增加，也对上游污染干渠旁边地带的潜水产生影响，但最主要的问题是土壤水中含有可溶性油，使农作物根系吸收，从而使粮食的品质下降。

8.3 土-水系统石油污染规律的初步分析

根据测定的水-盐动力学参数和反应动力学参数，借助于计算机模拟技术，可以方便地模拟不同土壤在各种水动力条件、初始条件、边界条件和灌溉方式下水分和石油污染物的分布规律，分析不同因素对土-水系统石油污染的影响程度，从而可以提出不同的调控方案。

8.3.1 污灌条件下土壤中水分和可溶性油的分布规律

本章研究的李石寨和四方台地区，位于污染区的上游，污水灌溉有 40 ~50a 的历史，而中游的兴农地区，也污染 30 多年，所以长期的耕作和污染使土壤上层和下层的物理和

化学性质都存在着明显的差异，各层的水-盐动力学参数和反应动力学参数也不相同（见表 8.2）。鉴于这种情况，把各个土壤剖面分为上下两层来模拟可溶性油的分布。若可溶性油的迁移逢面不超过上下层的分界面，则数学模拟主要集中在土壤上层。

表 8.2 供试土样的综合参数表

Table 8.2 Comprehensive parameters for the used soils

土壤 代号	土层厚 度 / cm	土壤质地	饱和含 水量 / %	残余含 水量 / %	渗透系数 cm · h ⁻¹	弥散度 cm	分配系数 g · cm ⁻¹	降解系数 1 · h ⁻¹
L2 - 1	30	壤土	47. 93	17. 82	0. 906	0. 603	25. 63	4× 10 ⁻⁵
L2 - 2	90	沙壤土	43. 77	7. 69	10. 380	0. 307	4. 91	-
S1 - 1	25	粘壤土	50. 19	28. 91	0. 540	0. 391	39. 16	4× 10 ⁻⁵
S1 - 2	95	粘壤土	43. 02	18. 01	0. 612	0. 333	5. 50	-
X1 - 1	35	粘壤土	49. 81	22. 83	1. 374	0. 367	12. 06	4× 10 ⁻⁵
X1 - 2	85	粘壤土	46. 79	18. 17	0. 732	1. 360	46. 79	-

8.3.1.1 土壤中水分的分布

沈抚灌区 95% 以上的农作物为水稻，采用大田漫灌，整个水稻生长期约灌水 10 次（包括大气降雨），每次约 600 ~900m³ /hm²，但插秧前的泡田需水量约 1500 ~2250m³ /hm²。若不考虑稻田地表水层的影响，取地表为饱和含水量，则土壤 L2 - 1、S1 - 1 和 X1 - 1 中的水分变化规律和地表累积含水量如图 8.5 所示。

在图 8.5 左侧的含水量和入渗深度关系图中，直线为初始含水量，向一端收敛的曲线为灌溉 0.5、1.0、2.0、6.0 和 48.0h 的水分分布；当灌溉量为 40m³ /亩、60m³ /亩和 150m³ /亩时，折合地表累积通量为 0.06、0.09 和 0.22m，由图 8.5 右侧的地表累积通量和灌溉时间的关系曲线，可以得出，L2 - 1 需要的灌溉时间分别为 4.9、10.3、37.4h，S1 - 1 需要 8.1、15.4、45.2h，而 X1 - 1 需要 3.3、6.3、20.8h。

8.3.1.2 土壤中可溶性油的分布

根据田间灌溉用水水质分析结果，水中可溶性油含量为 3.07 ~9.27mg/L，那么取可溶性油浓度分别为 3mg/L 和 10mg/L，则土壤中溶解油分布见图 8 - 6，其中的直线为初始含油量。

从图 8.6 可以看出，污染条件下可溶性油的分布比水分分布有明显的滞后作用，但随着污灌量的增加，可溶性油入渗逢面的深度不断增加。另外，尽管每种土样的石油影响范围基本相同，但由于灌溉污水的可溶性油浓度不同，土壤中可溶性油的浓度则大不相同。

1 亩 = 666. 6 m²。

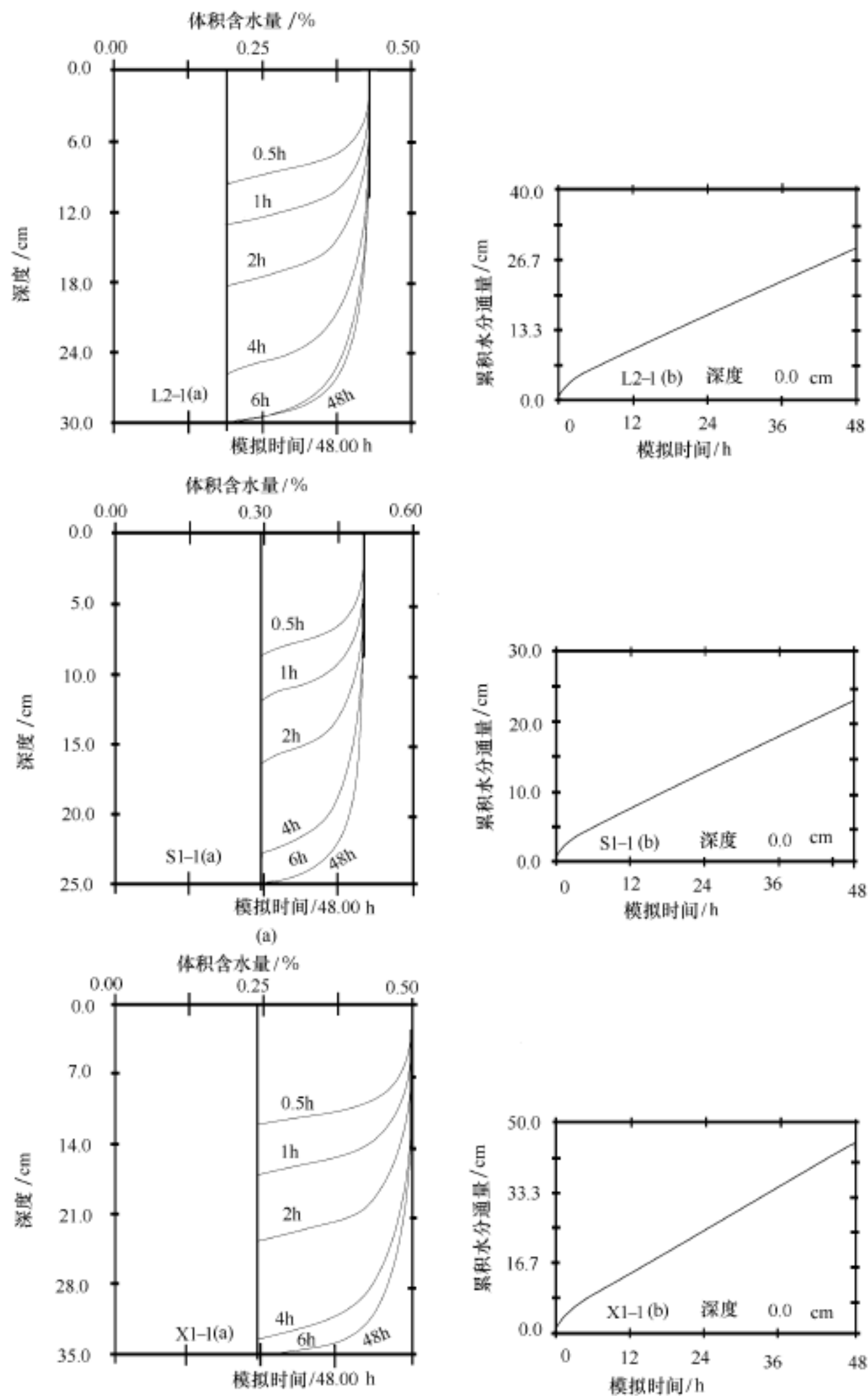


图 8.5 灌溉条件下土壤水分分布 (a) 和地表累积水分通量 (b)

Fig. 8.5 Water distribution in the soils and cumulative water fluxes through the surface under irrigation

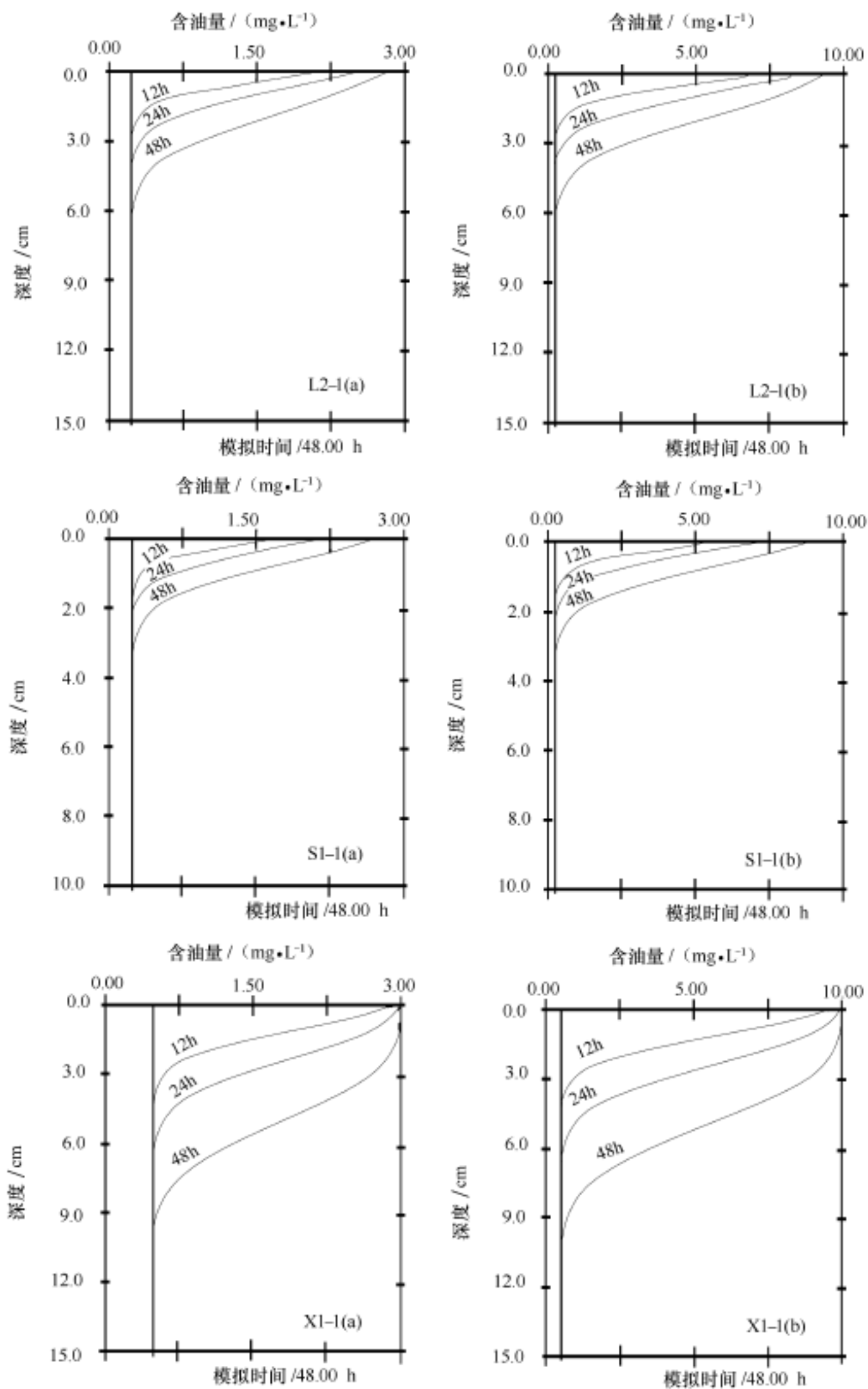


图 8.6 3mg/L (a) 和 10mg/L (b) 污水灌溉 12、24、48h 后土壤中可溶性油分布

Fig.8.6 Aqueous oil distribution after 12, 24, 48 hours ' irrigation with oil-bearing water (3mg/L (a) and 10mg/L (b))

8.3.2 影响土壤中可溶性油分布的因素

8.3.2.1 降雨入渗

本区的多年平均降雨量为 648mm, 降雨入渗是土壤水和地下水的主要来源之一, 而降雨入渗取决于降雨量、降雨强度和土壤渗透性等。为了研究降雨入渗对土壤中石油污染物分布的影响, 采用浓度为 10mg/L 的石油污水先灌溉 48h, 然后选择降雨强度分别为 0.5cm/h [图 8.7 (a)] 和 1.0cm/h [图 8.7 (b)], 模拟降雨对土壤中可溶性油浓度分布的影响。

从图 8.7 可以得出, 降雨入渗首先使土壤表面的可溶性油浓度降低, 同时下部的可溶性油逐渐下移。另外, 降雨量越大, 降雨强度越大, 对可溶性油分布的影响也越大。在自然界里, 降雨是一个经常发生的自然现象, 所以它是影响土壤可溶性油分布最活跃的因素之一。

8.3.2.2 蒸发作用

蒸发作用包括土面蒸发和植物蒸腾, 也是影响土壤水分运动的主要因素。本区的土面蒸发度为 1400mm, 考虑到水稻生长期在 5~9 月份, 气温相对较高, 取蒸发量为年均蒸发度的 2 倍, 即 0.04mm/h。图 8.8 (a) 为污灌 48h 后土壤中可溶性油的分布, 而图 8.8 (b) 为污灌 48h 后又连续蒸发 (强度为 0.04mm/h) 168h 的可溶性油分布。

图 8.8 中各土样中的可溶性油分布几乎完全一样, 只是在图 8.8 (b) 的右上端 (近地表) 略有变化。其中图 8.8 (b) 中的土样 L2-1 的右上端有个小小的分叉, 表明蒸发作用引起地表含油浓度的微小增加。但总的看来, 蒸发作用对土壤中溶解油分布的影响可以忽略不计。

8.3.2.3 吸附作用

本区的土壤 (特别是表层土壤) 受污灌和耕作作用的长期影响, 有机质含量比较高, L2-1、S1-1 和 X1-1 土样中有机质的含量分别为 4.02%、7.40% 和 2.16%, 所以对可溶性油有强烈的吸附作用, 由土柱试验测得可溶性油在土壤 L2-1、S1-1 和 X1-1 与水相之间的分配系数 (K_d) 分别为 25.63、39.16、12.06g/cm。为了检验吸附作用对土壤可溶性油分布的影响, 图 8.9 (a) 采用实测分配系数的 1/2, 即 L2-1、S1-1 和 X1-1 的分配系数分别取 12.81、19.58 和 6.03g/cm, 而图 8.9 (b) 取其相应的实测值。从模拟的各土样中可溶性油分布来看, 不同的分配系数对土壤的可溶性油分布影响非常大。分配系数减小 1 倍, 可溶性油的逢面深度也减小了近 1 倍, 说明吸附作用是影响土壤中可溶性油分布非常重要的化学过程。另外, 从本区地下水污染情况来看, 地下水石油污染主要局限在上游地区的干渠附近, 而上游李石寨地区的表土仅 30cm 左右, 下面为 100~150cm 的沙土, 但埋深仅 150cm 的潜水几乎不受含油污水灌溉的影响, 是上层土壤对可溶性油强大吸附作用的有力证据。

8.3.2.4 微生物降解作用

土壤中石油污染物的降解包括土壤中残留油的微生物降解、土壤水中可溶性油的微生物降解和农作物吸附, 这对于土-水系统石油含量长期缓慢增长起到控制作用, 使土-水系统含油量长期处于一个相对稳定的水平上。为了研究污灌条件下微生物降解作

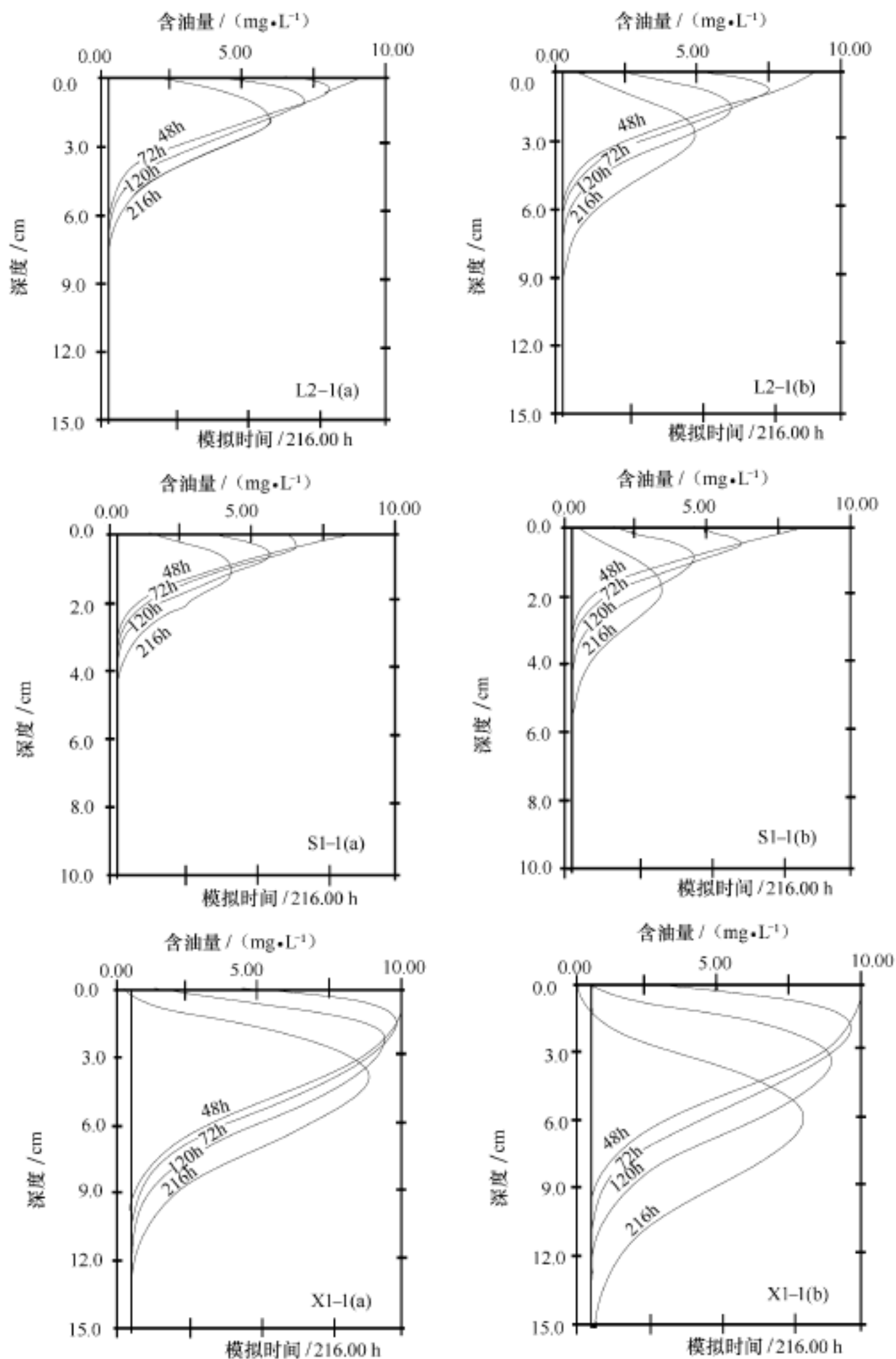


图 8.7 污灌 48h 后不同强度降雨 24、72 和 168h 后土壤中可溶性油分布

Fig. 8.7 Aqueous oil distribution in 24, 72 and 168 hours with a rain strength of 0.5cm/h (a) and 1.0 cm/h (b) after 48 hours ' oil-bearing water (10mg/L) irrigation

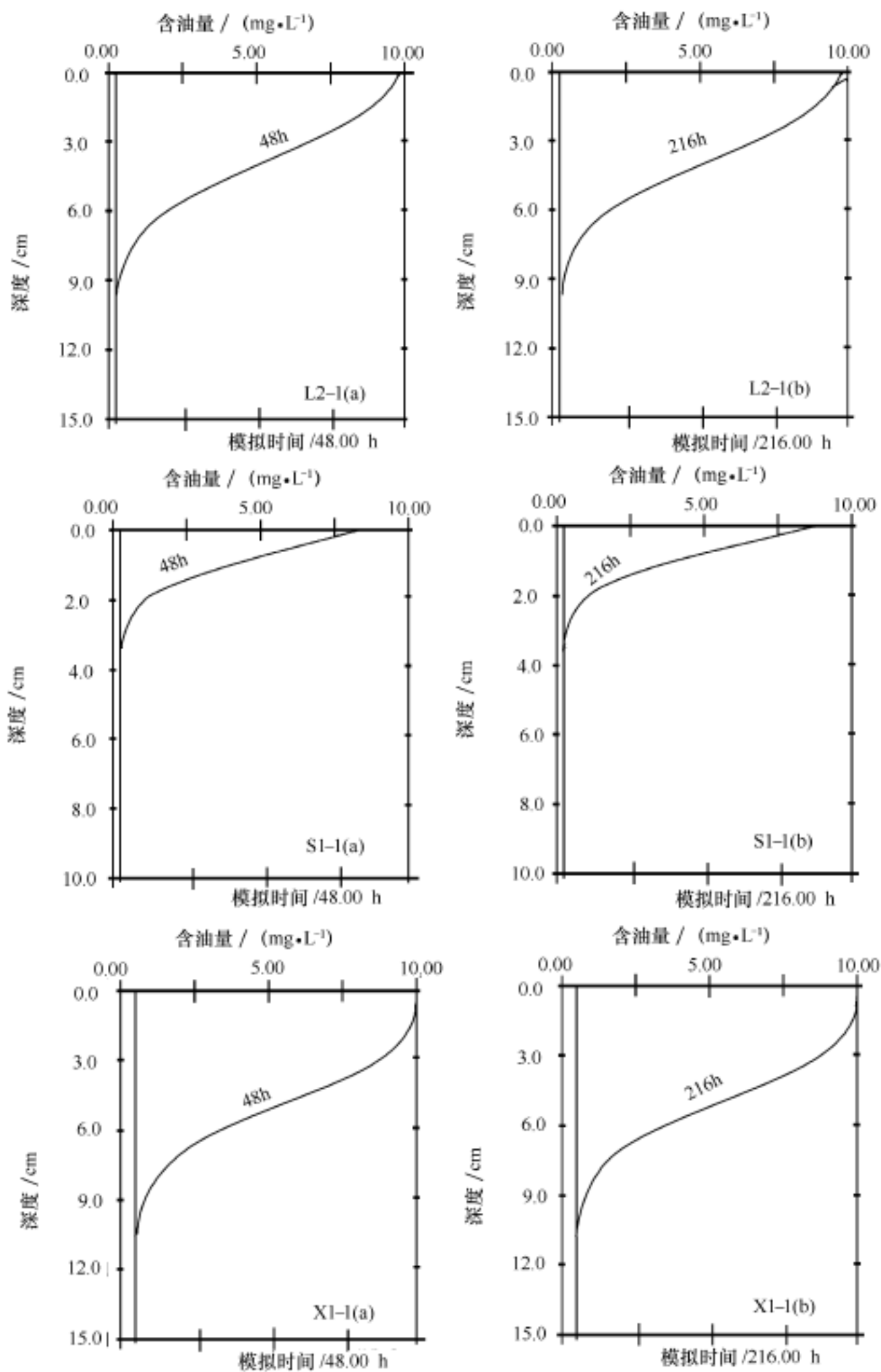


图 8.8 污灌 48h 后蒸发 θ (a) 和 168h (b) 后土壤中可溶性油分布
 Fig 8.8 Aqueous oil distribution θ (a) 和 168h (b) evaporation after 48 hours ' oil-bearing water (10mg/L) irrigation

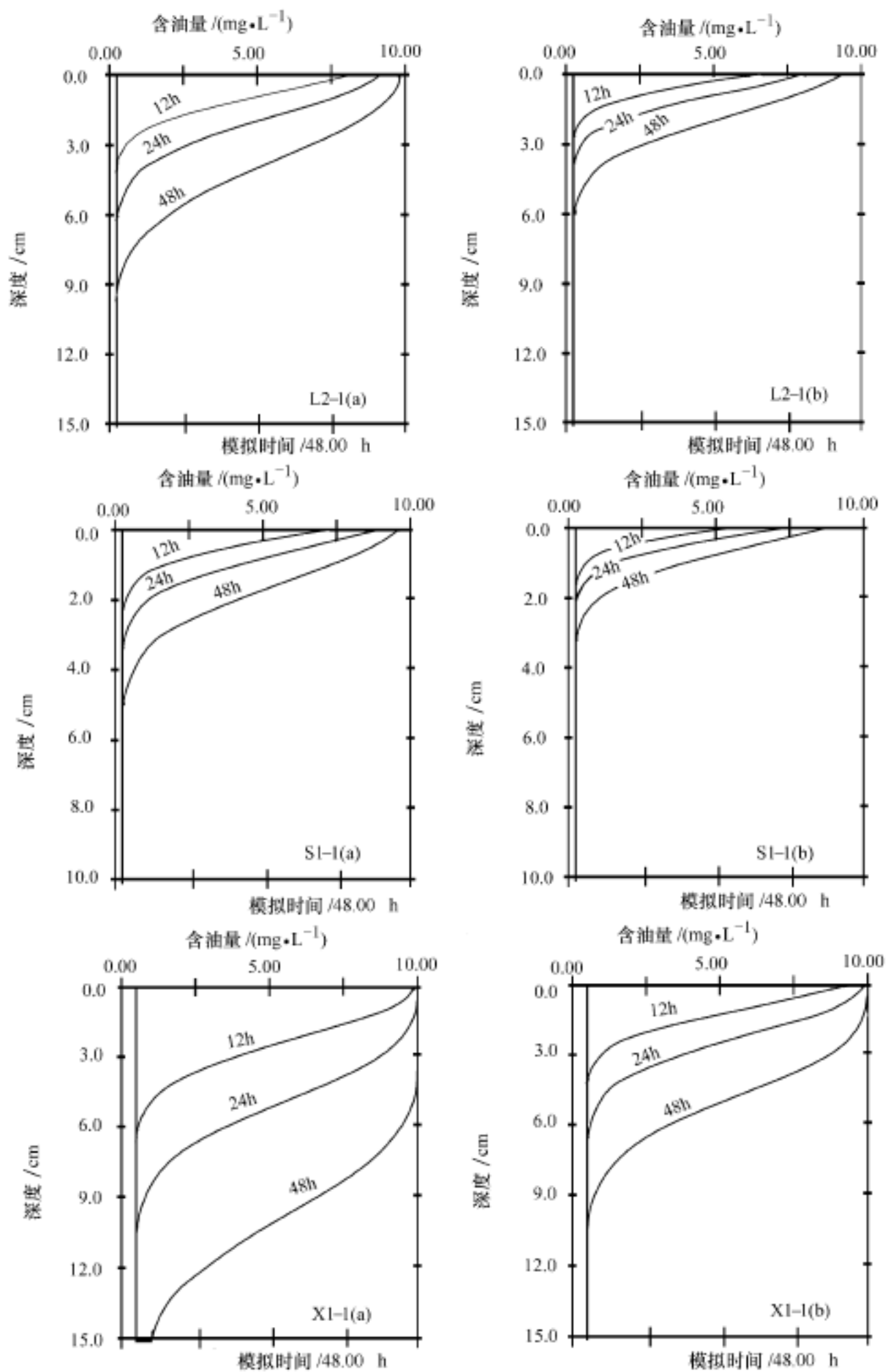


图 8.9 不同分配系数时污灌 12、24 和 48h 后土壤中可溶性油分布

Fig. 8.9 Aqueous oil distribution with different adsorption coefficients after 12, 24, 48 hours' oil-bearing water (10mg/L) irrigation

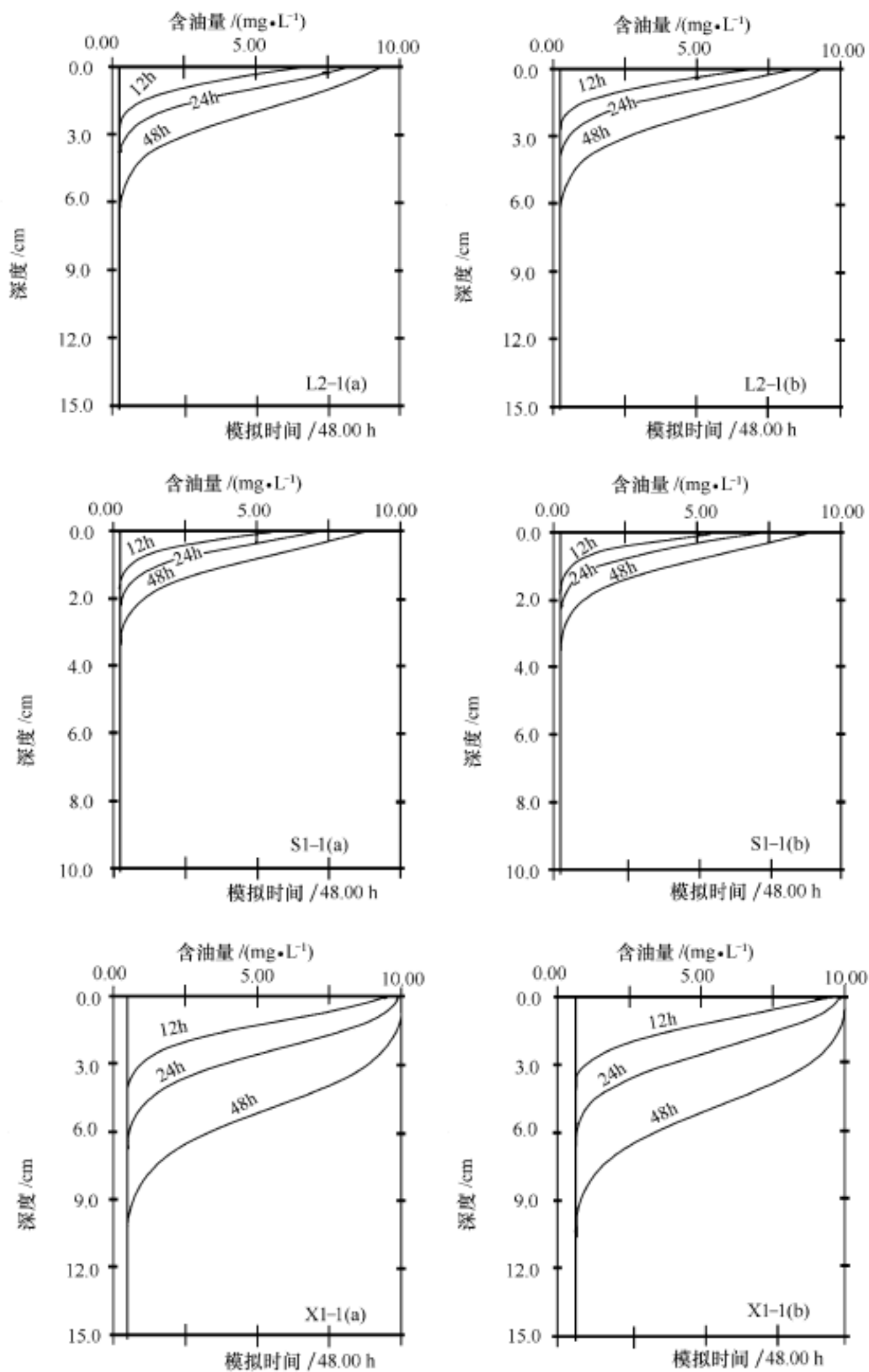


图 8.10 未降解 (a) 和天然降解 (b) 条件下土壤中可溶性油分布

Fig. 8.10 Aqueous oil distribution in the soils without degradation (a) and with natural degradation (b)

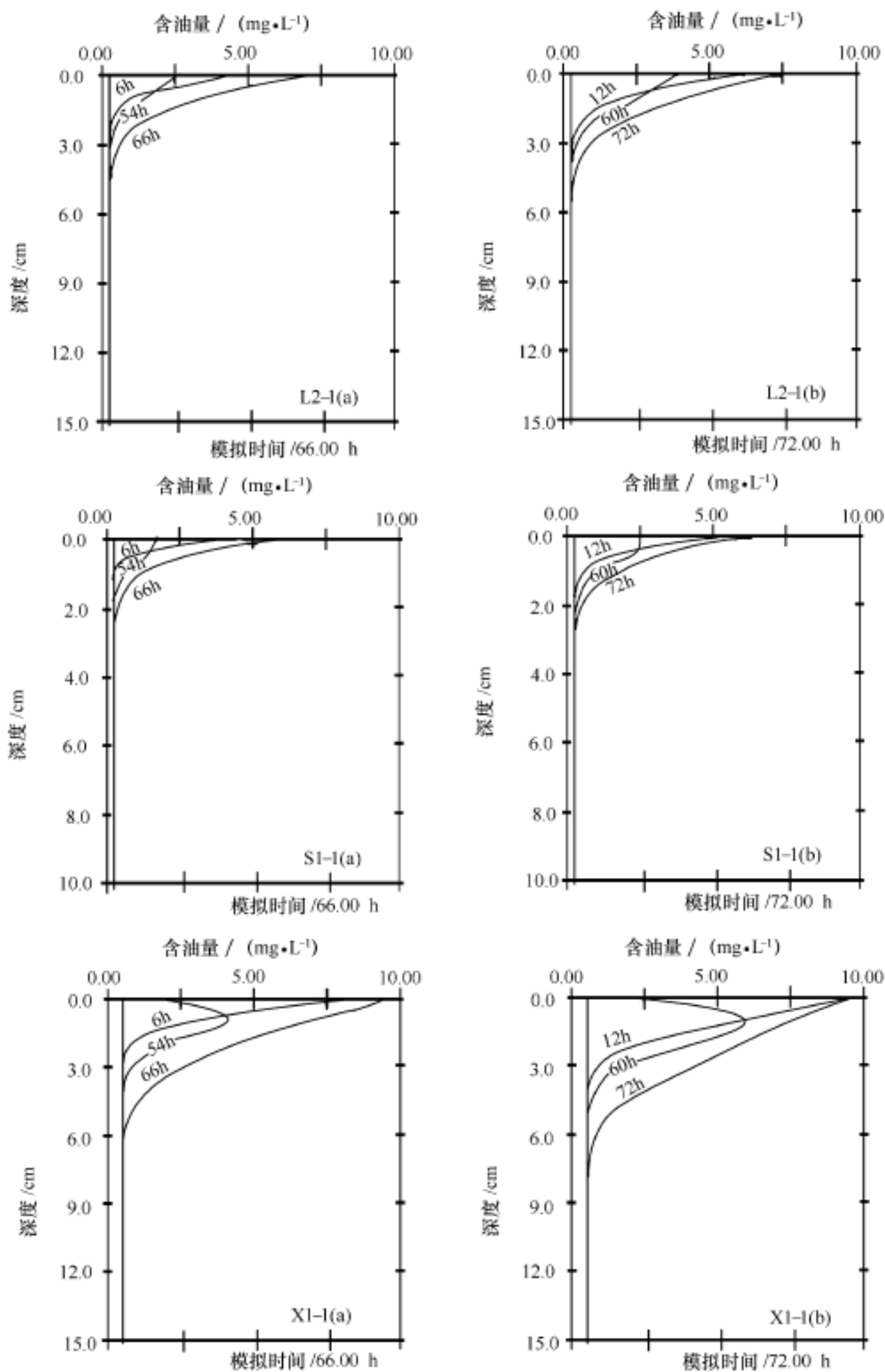


图 8.11 不同初始条件下污灌后土壤中可溶性油分布

Fig. 8.11 Aqueous oil distribution in the soils at different initial conditions after oil-bearing water (10mg/L) irrigation

用对土壤中可溶性油分布的影响，采用实测的可溶性油降解系数为 0.0002 L/h ，同时代入土样 L2-1、S1-1 和 X1-1 实测的降解系数（均为 $4 \times 10^{-5} \text{ L/h}$ ）进行模拟，结果见图 8.10。其中，图 8.10（a）为降解系数为 0 时，污灌 12、24、48h 后不同土壤中可溶性油的分布曲线，而图 8.10（b）为实测降解系数下各土壤中的溶解油分布。图 8.10（a）和图 8.10（b）在形态上完全一致，说明短暂的模拟期内（48h）很难反映出降解作用的影响。

8.3.2.5 初始浓度

在农田的休耕期间，由于长时间降解作用和降雨的淋溶作用，使土壤中溶解油的含量在一个比较低的水平上；而在水稻的生长期，往往要进行多次的污灌，那么前一次进入土壤中的可溶性油必然对后一次污灌产生影响。这里模拟首次污灌 6h 和 12h 后，降雨入渗（降雨强度为 0.5 cm/h ）48h，并接着再污灌 12h，各土壤中溶解油分布见图 8.11。其中，图 8.11（a）的首次污灌时间为 6h，而图 8.11（b）的首次污染为 12h。

从图 8.11 可以得出，尽管土壤不同、污染历史不同，但它们的曲线变化规律是完全一致的，即首次污灌使土壤表面可溶性油含量增加，降雨又使表层土壤中含油量降低，同时曲线的低浓度段下移。换句话讲，降雨使表层的高浓度降低了，但使油污染深度增加。接下来的 12h 污灌，是建立在降雨影响后的可溶性油分布曲线之上的，所以连续的污灌使土壤中可溶性油的分布范围大大增加。对于同一土壤而言，由于首先污灌量（持续时间）不同，所以相同的降雨和后来的污灌之后，土壤可溶性油的分布曲线并不相同。实际上，水稻生长期连续的污灌，使土壤中可溶性油起到暂时的积累作用，增加了土壤中石油污染的程度。

8.4 土-水系统石油污染的调控

根据土壤中溶解油分布规律和影响因素分析，土-水系统中溶解油的迁移能力主要取决于含油污水的浓度、污灌水量和污染历史（初始条件）等。那么对该系统石油污染物的控制也要从这几个方面入手。

8.4.1 定量混合灌溉

在不改变当前的灌溉方式和作物结构的前提下，可以通过加强管理、限定污灌量、清污混合的方法，达到降低土-水系统石油污染的目的。根据水质监测结果，纯污水中油类含量可达 200 mg/L 以上（大部分为浮油），而实际的溶解油一般不超过 10 mg/L 。这样，在污水提水站把泵头放在深水处，避开浮油的影响，再按清污比为 3:1 进行混合，能基本保证灌溉用水的溶解油含量不超过 3 mg/L 。同时，还要限制污水用水量，每次用水量不超过 $900 \text{ m}^3/\text{hm}^2$ 。

按水稻生长期灌溉 10 次，其中污水 8 次（每次 $600 \sim 900 \text{ m}^3/\text{hm}^2$ ），降雨 2 次（分别第 4 次和第 8 次污灌之后，降雨强度为 0.5 cm/h ，并持续 24h），各土壤中溶解油的变化如图 8.12，其中图 8.12（a）每次污水用量为 $600 \text{ m}^3/\text{hm}^2$ ，而图 8.12（b）每次污水用量为 $900 \text{ m}^3/\text{hm}^2$ 。由于蒸发主要影响土壤中水分变化，而对土壤中含油量分布影响不大，

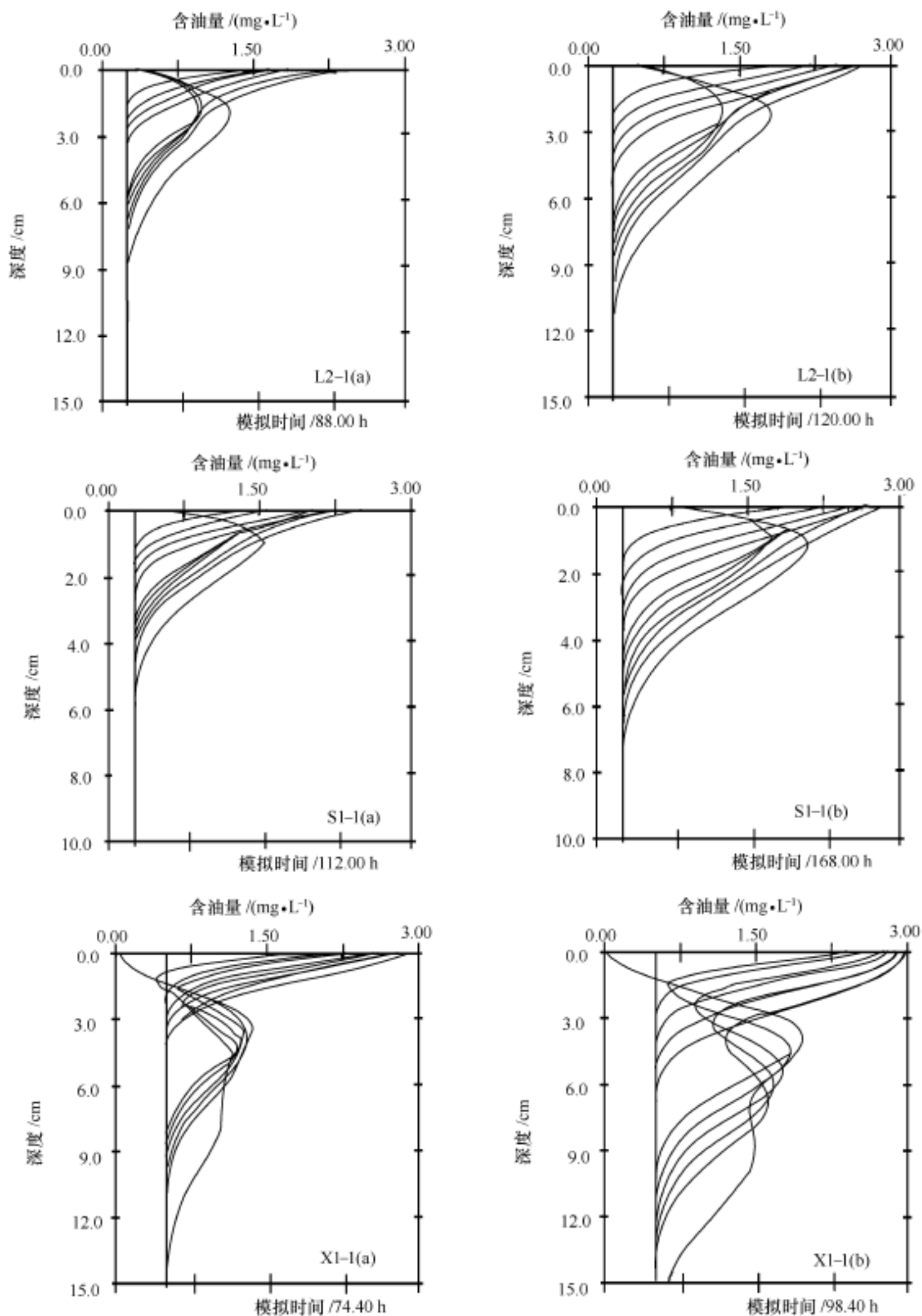


图 8.12 定额混合灌溉条件下土壤中可溶性油分布
Fig. 8.12 Aqueous oil distribution in the soils under the rationed and mixed irrigation conditions

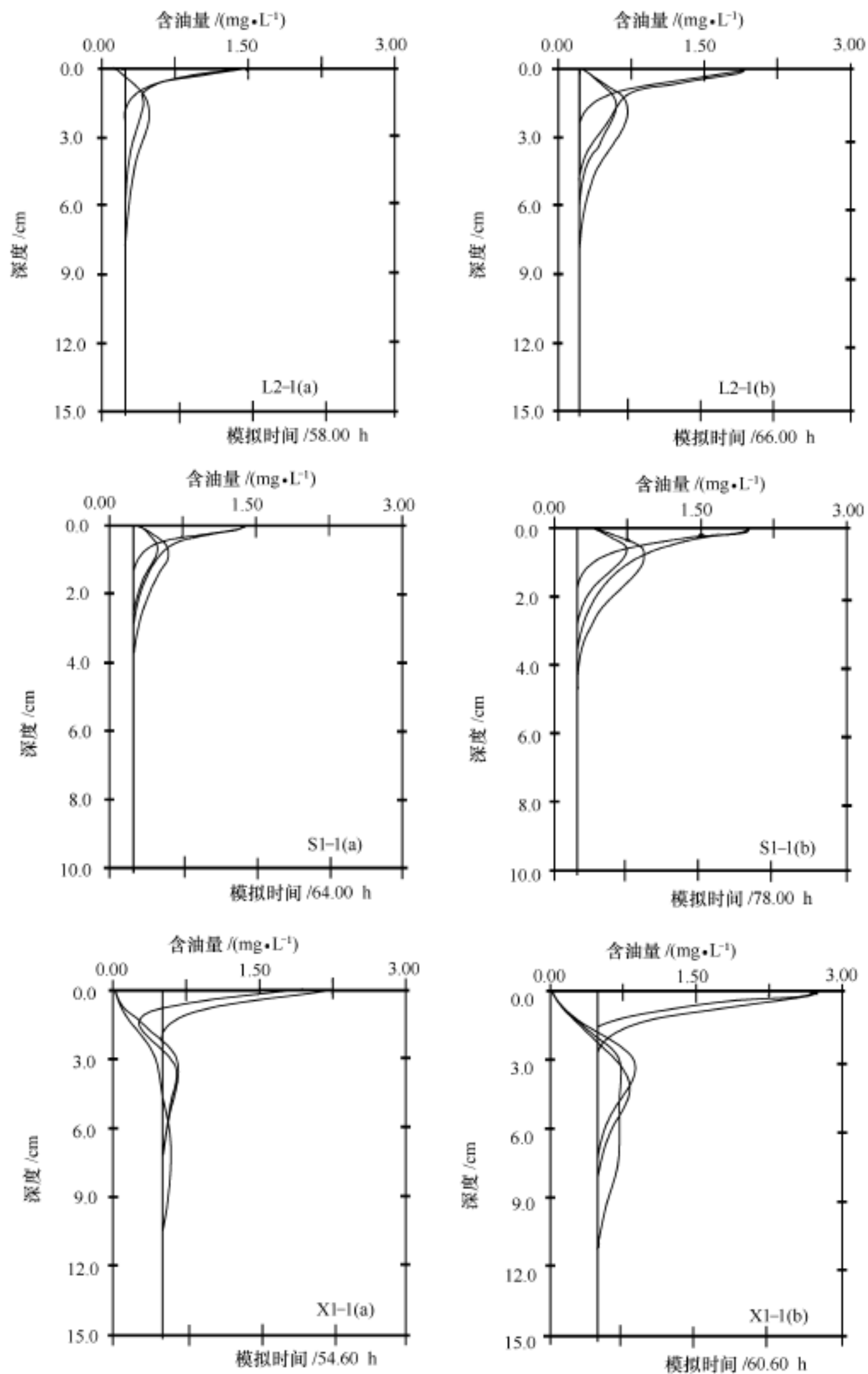


图 8.13 限额污灌条件下土壤中可溶性油分布
Fig. 8.13 Aqueous oil distribution in the soils under the quota oil-bearing water irrigation conditions

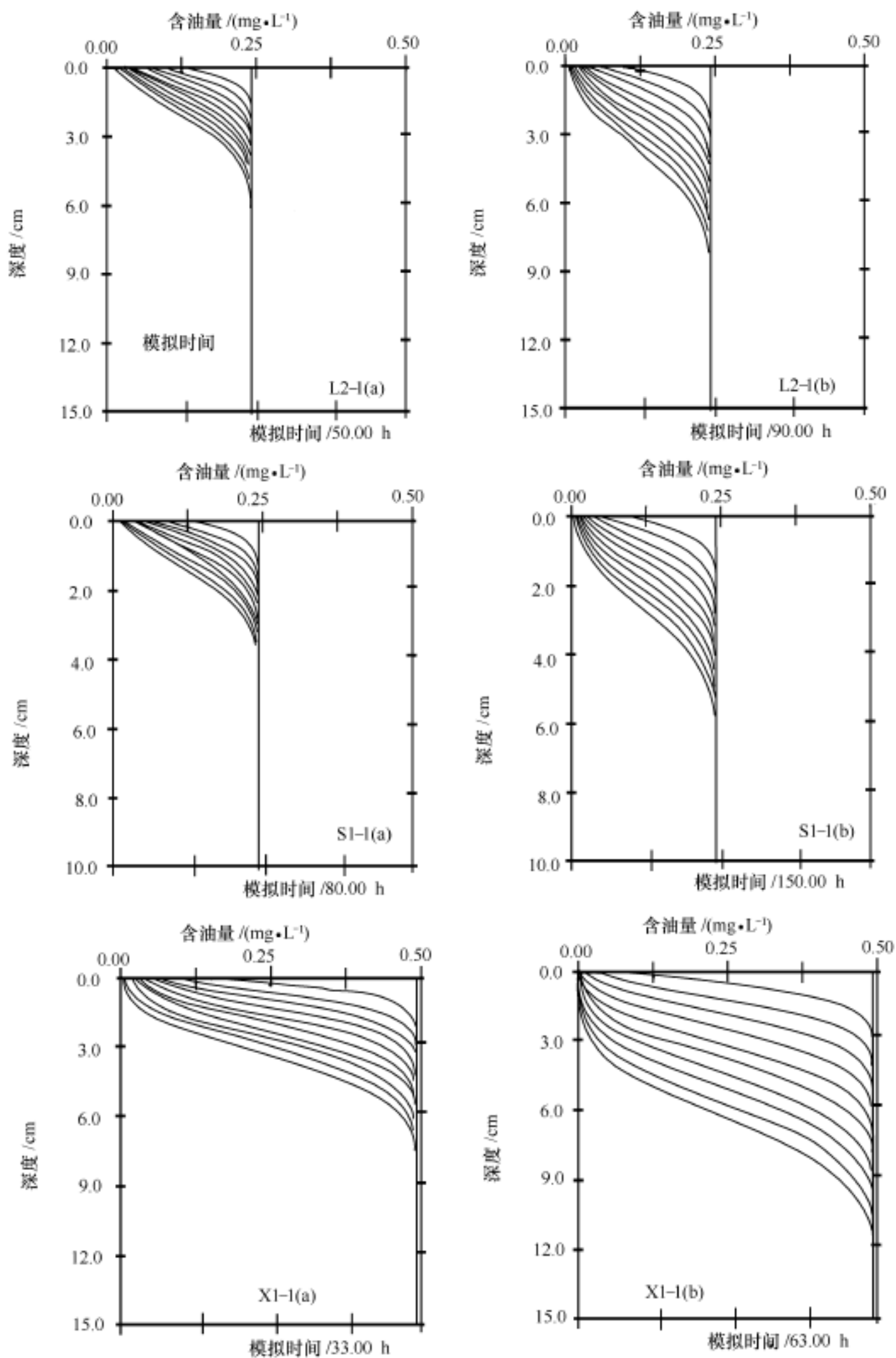


图 8.14 清水灌溉条件下土壤中可溶性油分布

Fig 8.14 Aqueous oil distribution in the soils under the clean water irrigation conditions

所以该模型也可以近似地反映出前 4 次污染之间分别经过一段时间的蒸发，然后有一个 24h 的降雨过程，随后又是 4 次污染，同样可以认为各次污染之间又经历若干天的蒸发，最后又是 24h 的降雨过程。

图 8.12 各图的形状基本相似，上面的 4 条向右上角收敛的曲线是 4 次污染后土壤中溶解油的分布曲线，又经过一个 24h 的降雨，使地表（收敛段）含油量降低，并使低浓度段下移。接着沿初始浓度又形成 4 条近平行的曲线，这是后 4 次污灌影响的结果，而最后的一次降雨又使土壤中溶解油进一步下移。

在这个调控方案下，土壤 X1-1 的溶解油含量低于 2mg/L，而土壤 L2-1 和 S1-1 中的溶解油浓度低于 1.5mg/L。虽然这种方案降低了土壤中的溶解油含量，但仍不能彻底消除土壤中溶解油对作物的影响。

8.4.2 改变作物结构

在灌区种植水稻，需要的灌溉水量很大，采用污水灌溉必然使土壤中含有溶解油，进而在植物体（特别是稻米）中富集，使粮食的品质降低。为此，可以选择一些耐旱和根系比较深的作物（例如玉米、小麦、大豆），甚至可以考虑在污灌区种植饲料，这样，可以减少污灌频率和污灌量，降低污染程度。

若种植一般农作物，除降雨外，一年污灌两次就可以满足要求。这样，假定第一次污灌量为 $600\text{m}^3/\text{hm}^2$ ，第二次也为 $600\text{m}^3/\text{hm}^2$ ，并在第一次和第二次污灌之后均降雨 24h，并控制降雨强度为 0.5cm/h，则各土样中溶解油分布见图 8.13（a）。图 8.13（b）的假设条件和图 8.13（a）相同，只是两次污灌水量为 $900\text{m}^3/\text{hm}^2$ 。

结果表明，在这种调控方案下，只是污灌后在地表 1~3cm 溶解油为 2mg/L，而地表以下土壤溶解油均低于 1mg/L，甚至土壤 L2-1 和 S1-1 中溶解油低于 0.75mg/L，从而使土壤中可溶性石油污染物含量大大降低，这无疑有助于改善粮食的质量。

8.4.3 消除污水灌溉

沈抚灌区位于浑河一级阶地上，地势平坦，土地肥沃，是重要的粮食生产基地。另外，该区地下水埋藏浅，地下水资源丰富。因此，从长远观点看，要逐步消除污水灌溉，就需要一方面加强城市污水的处理；另一方面在有条件的地区引用干净的地表水或开采地下水灌溉。这不但可以提高土地质量，改善粮食品质，还可以从根本上改善该区的农业环境质量。

在目前的条件下，土壤 L2-1、S1-1 和 X1-1 中溶解油的初始浓度为 0.23、0.24 和 0.49mg/L，若采用清水灌溉水稻，每季清水（包括降雨）灌溉 10 次，每次灌溉水量分别为 $600\text{m}^3/\text{hm}^2$ 和 $900\text{m}^3/\text{hm}^2$ ，土壤中溶解油含量分布见图 8.14（a）和 8.14（b）。从图 8.14 可以看出，清水灌溉使土壤中溶解油含量逐渐降低，从而使土壤质量很快得到恢复，所以清水灌溉是最终消除沈抚灌区石油污染的根本出路。

8.5 小 结

在广泛吸收国内外最新研究成果的基础上，结合沈抚灌区土-水-作物系统石油污染的

环境问题，进行现场调查和样品采集，系统地了解土壤的物理性质和化学性质，完成了不同土壤水分特征曲线和毛细上升高度的测定、不同条件下饱和和非饱和土壤中水分-盐分的渗流和水动力弥散试验，以及不同油品挥发、溶解、生物降解、吸附、释放等几十个系列的试验，实测了数千个数据，并确定了孔隙度、渗透系数、导水率、水动力弥散系数、降解系数、阻滞系数等水盐和反应动力参数，建立起土壤非饱和带水分和反应性石油污染运移的耦合模型，首次采用数值方法模拟土壤-水系统反应性石油污染物的动力学过程，并对土-水系统石油污染物的迁移-转化规律进行了创造性地研究工作，取得了一些新的认识和结论，主要包括：

(1) 在分析土-水环境中石油含量时，传统的紫外分光光度法是采用 20 号重柴油和 15 号机油作为标准油。实际上，不同来源、不同油品和不同相中的石油组成是不相同的，其中带有共轭体系的芳香烃含量也不同，那么采用某个指定的油品作为标准油，会使测定的石油含量缺少可比性。本书采用石油污染区相应油品的溶解油和土壤残留油分别作为水相和土壤中石油污染物的标准油，从而把不同地区、不同油品和不同相间的石油分析结果统一起来。

(2) 含油污水中的油品是以浮油和溶解油形式存在水体表面与水体之中，即相对于油品的溶解而言，油品是处于过饱和状态。此外，油品的溶解动力学试验表明，油品的溶解符合对数型动力学方程。尽管其溶解达到平衡需 20 ~24h，但 2h 的溶解量为溶解度的 80% ~90%。沈抚灌区在清污混合灌溉的过程中，把大量的浮油引入污灌干渠，那么污水中的浮油会很快在清水中溶解，从而使混合后的水中石油含量接近或达到其溶解度，使混合效应大大降低。因此，在实际操作过程中，要将泵头放入深水处，尽量避免浮油直接引入污水干渠，从而真正达到混合之目的。

(3) 经过长期的石油污水灌溉，沈抚灌区土壤中已经形成了优势的微生物类群，以细菌为主，真菌和放线菌较少，但经过 110d 降解试验，土壤中残留油的降解率为 9.74% ~10.91%，而水中溶解油的降解率达到 40.38%，说明低碳的溶解油比高碳的残留油有更大的降解能力。

(4) 土壤对溶解油的吸附符合于对数型动力学曲线，即随着吸附时间的延续吸附速度降低，吸附平衡时间约为 24h。另外，尽管各种土样的吸附能力（有机质含量和粘粒含量）不同，但吸附等温线均为直线型理想吸附。通过试验发现，当水相中溶解油浓度低于 0.23、0.79、0.24、0.32、0.49 和 0.35mg/L 时，相应的土样 L2-1、L2-2、S1-1、S1-2、X1-1、X1-2 不但不吸附溶解油，相反使土壤中的油分产生释放，测得表层土壤 L2-1、S1-1 和 X1-1 中残留油的释放率为 0.86%、0.73% 和 1.30%，即绝大部分残留在土壤中的石油不会释放出来，进而对农作物产生长期的危害。

(5) 通过不同土壤条件、不同气候条件和不同灌溉条件下土壤中溶解油分布的数学模拟，可以得出：①尽管污灌条件下溶解油随水分一起运移，但由于溶解油和土壤发生各种化学反应，抑制了溶解油的下移，使溶解油锋面的前进速度远远小于相应的水分锋面；②同一种土壤中，随着污水浓度和污灌量的增加，土壤中溶解油的浓度和分布范围增加；③降雨和蒸发等气象因素都可以影响土壤中的水分分布，但降雨入渗对土壤中溶解油分布影响更大，它能使土壤表层溶解油浓度降低，同时使溶解油锋面下移，起到重新分配土壤中溶解油的作用；④污水在土壤中入渗过程中，溶解油可以被土壤吸附，也会产生生物降

解，但在较短的入渗期间（几小时到几天）内，微生物降解的影响似乎完全不能显现出来，而土壤溶解油的吸附起到非常重要的作用。经过长期的污灌使土壤中绝大部分石油主要集中在土壤表层，而不至于垂向进入地下水，其主要原因是土壤对溶解油有强大的吸附作用；⑤在水稻的生长季节，往往要进行多次的污水灌溉，由于间隔时间短，前次进入土壤中的溶解油往往影响土壤中溶解油的分布，即一个长期的多次污灌起到溶解油的积累作用。

（6）根据污水灌区土壤中溶解油污染物的迁移-转化规律，结合灌区的灌溉条件、水资源分布和农作物结构，提出了定量混合灌溉、改变作物结构和消除污水灌溉3种调控方案。各种方案可以同时进行，也可以根据条件分期分批进行，但最终要彻底消除沈抚灌区的石油污染，必须提高石油污水的处理水平，并且逐渐改用地表水或地下水进行灌溉。

（7）沈抚灌区经过长期的石油污水灌溉，使土壤中石油含量明显高于清水灌溉，但由于生物降解作用，使土壤中的石油含量维持在一个相对稳定的水平上，而没有从物理上影响农作物的正常生长，主要的环境问题是污水灌溉引起粮食品质的下降。石油制品的溶解变化低，土壤中的残留油也很难释放出来，所以土壤中溶解油（有效油）的迁移-转化是从石油污水灌溉到农作物石油污染这个复杂过程的主要问题之一。

本书采用物理模拟和数学模拟的方法研究土壤中溶解油（有效油）的迁移-转化规律，抓住了从石油污水灌溉到农作物石油污染这个复杂链条中的主要环节，克服了石油污染土壤中低浓度溶解油在测定方法上的难题，并把这个过程中石油性质、土壤性质、水动力学条件和土壤中的各种化学作用等影响因素有机地结合起来，开拓和进一步完善了石油污水灌溉条件下土-水系统石油污染的研究内容和研究方法。但是，污灌条件下反应性石油污染物在土壤非饱和带的迁移转化过程的定量研究，涉及到石油本身的性质、土壤的物理和化学性质、土壤中水-盐动力学、土壤石油污染物的物理-化学-生物作用和数学模型的建立、检验、模拟，是一个非常复杂的研究课题。由于时间短、任务重，加之水平和经费有限，研究工作仅仅是初步的，还有待于进一步充实、完善和提高。

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

9.1 区域环境背景

9.1.1 自然地理概况

大庆油田位于黑龙江省西部的松嫩平原中部地区，属松花江流域，包括大庆市区、林甸县、泰康县、肇州县和肇源县。东与明水县、青风县、安达市、肇东市相连，南与吉林省的大安市、松原市隔江相望，西与泰来县、吉林省的镇赉县毗邻，北与富裕县、依安县接壤。滨洲铁路横贯东西，让通铁路穿越南北，公路交通四通八达（图 9.1）。

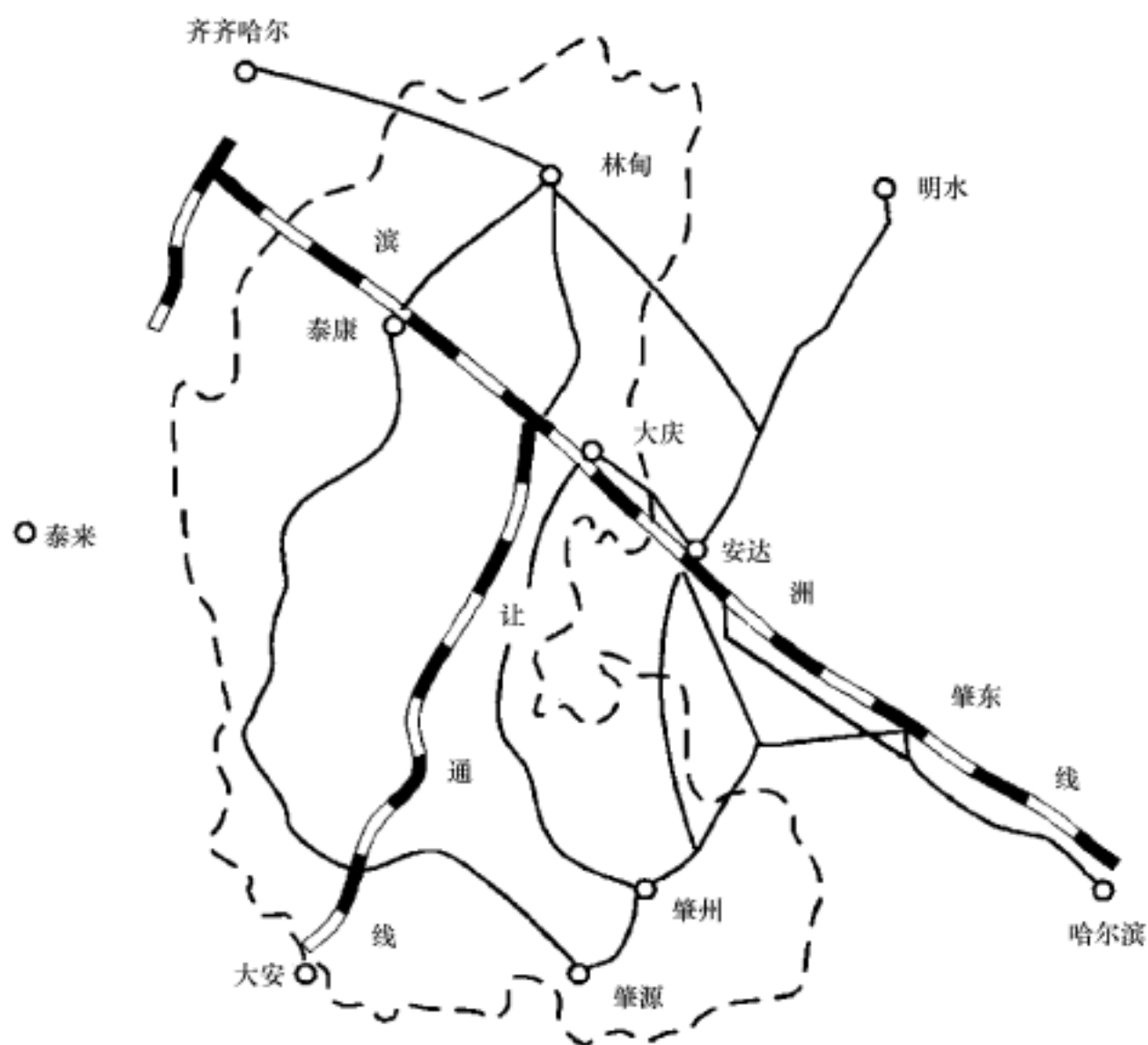


图 9.1 大庆地区地理位置图

Fig. 9.1 The location map in Daqing area

9.1.1.1 地形与地貌

全区总的趋势是东北高、西南低，地面高程一般在 120 ～160m 之间，自然坡度为 1/5000 ～1/3000，是缓波状大平原。按地貌成因划分，本区大面积为松花江和嫩江的一级阶地，局部为河漫滩和风积沙丘。

一级阶地由冲积和湖积物组成，分布于大庆中部的广大地区，地形平缓，有微波状起伏；冲洪积河漫滩区呈条带状沿江分布，地势平坦，地面湿润，常分布有较多的季节性湖泊和沼泽湿地；风积沙丘呈北西和南东向条带状分布，大部分已固定或半固定。

9.1.1.2 气候

本区地处中纬度欧亚大陆东岸，属中温带半湿润、半干旱季风气候，受内陆及海上高低气压和季风交替影响，冬季漫长、寒冷、干燥，多西北风；夏季短促、温暖、多雨，多南风；春、秋两季为过渡期，延续时间短。多年平均气温为 2.4 ～4.4℃，1 月份平均气温为 - 19.6 ～- 18.4℃，7 月份平均气温为 22.6 ～23.4℃。无霜期为 120 ～150d，年平均日照 2760 ～2900h (表 9.1)。

表 9.1 大庆地区气象特性

Table 9.1 The meteorologic characters in Daqing area

地名	多年平均气温 ℃	最低温度 ℃	最高温度 ℃	多年平均日照时间 h	无霜期 d	年积温 ≥10℃ ℃	平均风速 m · s ⁻¹	平均气温 /℃	
								1 月	7 月
大庆市区	3.2	- 37.7	37.4	2826	140	2788	3.9	- 19.6	22.8
林甸区	2.4	- 39.2	39.8	2807	120	2667	5.2	- 18.4	22.6
杜蒙区	3.6	- 39.3	39.3	2852	151	-	4.7	- 19.5	23.4
肇源区	4.1	- 37.3	37.3	2769	152	2714	4.4	- 18.9	23.4
肇州县	3.6	- 36.8	38.1	2900	143	2796	4.3	- 19.1	22.9

夏季各月降雨量充沛，冬季降雨稀少，多年平均降雨量为 380 ～470mm，大气降水表现为年际变化大和年内分配不均的特征。根据气象资料，本区的年蒸发量为 1589 ～1757mm，其中 4 ～6 月份占全年蒸发量的 48%，7 ～9 月份占全年蒸发量的 39%，10 ～3 月份占全年蒸发量的 13%。

9.1.1.3 水文

(1) 河流 大庆的西部和南部边缘有嫩江和松花江干流通过，西北部有两条盲尾河——乌裕尔河和双阳河 (表 9.2)。

松花江干流是黑龙江省与吉林省的界河，流经肇源县超等、古恰、永利、肇源镇、兴安、二站、薄荷台和三站 8 个乡镇。松花江干流全长 939km，区内干流长度 128.6km，是松花江干流全长的 13.7%。据下岱吉水文站水文资料分析成果，其多年平均径流量为 390.73× 10⁸ m³，平均封冻 136d，平均冰厚 0.96m。

表 9.2 大庆地区的河流特性

Table 9.2 The characters of rivers in Daqing area

河流名称	流域 面积 km ²	黑龙江省内 流域面积 km ²	河流长度		河道比降			
			全长 km	区内长度 km	河源高程 m	河口高程 m	落差 m	比降 %
松花江干流	185006	184596	939	128.6	128.22	57.16	71.06	0.08
嫩江	282748	84816	1070	260.96	1030.00	128.22	901.78	0.66
乌裕尔河	23110	2310	576	-	-	-	-	0.46
双阳河	4597	4597	85	-	-	-	-	0.40

嫩江在大庆市杜蒙县江湾乡拉海以西入境，沿杜蒙县境流经大山种羊场、江湾乡、胡吉吐莫镇、巴彦查干乡、他拉哈镇、石人沟渔场和腰新屯3乡2镇2场后，经由肇源县的富强、古龙、新站、民意和茂兴5个乡镇，于三岔河汇入松花江干流。嫩江流经区内河长为260.96km，是嫩江河流总长的19%。根据江桥水文站资料分析计算，嫩江多年平均过境径流量为210.35×10⁸m³，封冻时间为11月10日至15日，解冻时间为来年的4月10日至15日，冰冻厚度为1.0~1.2m。

乌裕尔河在依安以下进入广阔的平原区，河面宽达10km，乌裕尔河下游（龙安桥以下）河段自北向南流入大庆市境内，在林甸县东升水库以下分出岔流。至滨洲铁路流程约50km，水流甚缓，流速仅为0.01~0.02m/s，河槽紊乱，沟形不显，枯水期沿曲折的天然水线过水，洪水期则向两侧漫流，最宽处水面达20~30km。乌裕尔河的依安水文站多年平均径流量为6.02×10⁸m³。双阳河以依安县依富公路为界，上游河槽较为完整，河流长85km，下游河槽紊乱，沟形不显，河床逐渐消失，地面平均比降约为0.4%。双阳河流域总控制面积为4597km²，河流封冻一般在10月末，解冻在来年的4月上、中旬，平均封冻天数165d，平均冰厚0.69m。据双阳河的水文资料分析，双阳河径流主要受降水影响，年内丰枯变化和年际变化都较大，径流主要集中在7、8月份，冬季基本断流。

(2) 湖泊 由于受地质构造、地形和人为因素的影响，大庆地区湖泊和沼泽密布。湖泊（俗称水泡子）的特征是宽、浅、无固定岸边，呈碟形状，受气候和引水条件等因素制约，丰枯期水位变幅大。由于湖泊呈碟形状，蓄水能力不足，而且冬季自然泡子较少，故很难作为工业及生活的长期供水水源地（见表9.3和图9.2）。

表 9.3 大庆地区的湖泊特性

Table 9.3 The characters of lakes in Daqing area

地 名	特 性				<u>孢子数量</u> 个
	面 积 / km ²		蓄 水量 / 10 ⁴ m ³		
	正 常	最 大	正 常	最 大	
大庆市区	695. 69	1085. 65	88416. 88	160390. 35	159
林甸区	43. 98	55. 03	9952	13776	7
杜蒙区	741. 00	865. 0	160600	232270	27
肇源区	218. 5	262. 4	30470	43720	12
肇州县	57. 99	75. 66	3728	11205	3
合 计	1757. 16	2343. 75	293266. 88	461361. 35	208

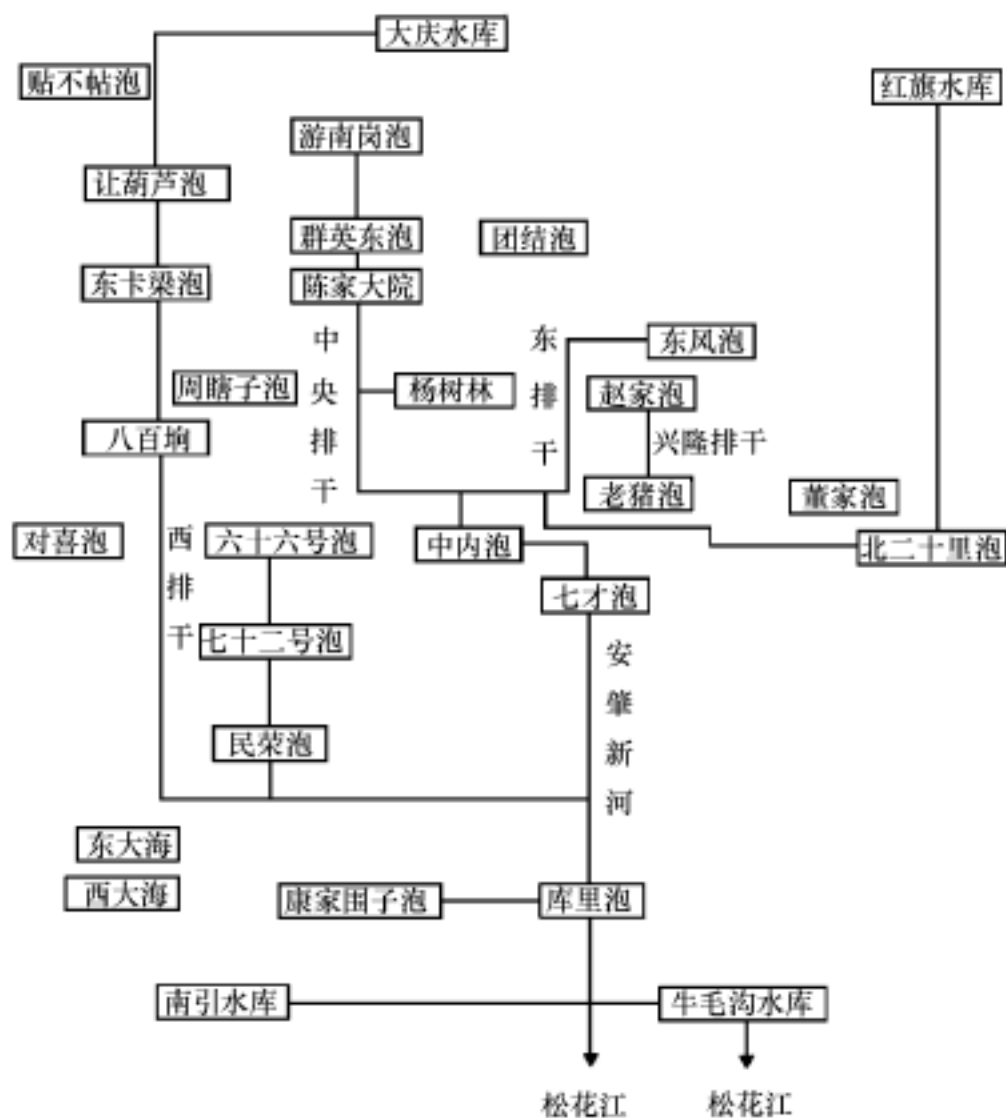


图 9.2 大庆地区主要湖沼位置及串流示意图

Fig. 9.2 Sketch map for the major lakes' position and flowing in Daqing area

9.1.2 土壤特征

大庆位于东北松嫩平原中部，大陆性季风气候，海拔高度在 130 ~165m 之间。在气候和地下水的参与下，大庆地区的土壤有明显的规律性分布，形成了西部以风沙土为主，东部以黑钙土、草甸土为主的两条土壤带，盐碱土插花分布于两条土带之中，和各类土壤形成了复杂的土壤复区。

9.1.2.1 黑钙土类

黑钙土类是大庆的主要耕作土壤类型之一，主要分布于大同区的平岗地带，在中部和北部亦有较大面积的分布，全区共有黑钙土面积 1307.534 亩，占总面积的 18.04%。成土母质为风积、冲积壤粘土。划分为平岗的碳酸盐黑钙土和碳酸盐草甸黑钙土两个土属。

(1) 碳酸盐黑钙土 主要分布在大同区的岗坡地和远离泡沼的平地上，大庆市共有 660472 亩，占总土地面积的 9.12%，pH 值多在 8.0 ~8.5 左右，有机质含量 2% ~3%，全氮 0.1% ~0.2%，全磷 0.03% ~0.08%。

碳酸盐黑钙土的土体构造基本有 3 个层次：A 层、B 层和 C 层。A 层的黑土层厚度因地形而异，B 层为碳酸盐积聚层，C 层（母质层）多为黄土状粘土。

(2) 碳酸盐草甸黑钙土 主要分布在北部萨尔图、杏树岗乡西北部的平地和平缓坡地上，全区共有 64.7 万亩，占总土地面积的 8.93%。有机质含量 1.2% ~1.55%，全氮含

量 0.11% 左右，全磷含量 0.05% ~0.07%，总盐量在 0.04% ~0.08% 左右。碳酸盐草甸黑钙土养分含量较高，属于盐渍化土壤，为本区最好的农业土壤类型。

碳酸盐草甸黑钙土土体构造明显，主要层次有 A 层（黑土层）、B 层（淀积层）和 C 层（母质层）。A 层有较强石灰反应，但没有产生石灰新生体；B 层有大量的石灰淀积，多呈石灰淀积比较明显，并含有少量可溶性盐类，土体中有铁锰结核和较明显的灰白色钙积层。

黑钙土的植被，大部分为农田，草原植被茂盛繁杂，以羊草和针茅为优势种，伴生种有地榆、萎菱菜属、胡枝子和蒿属等植物。

9.1.2.2 草甸土类

草甸土类大庆各地均有分布，大面积分布于北部，面积 379 万亩，占土地总面积的 52.33%，成土母质为第四纪黄土状母质，是比较肥沃的土壤。草甸土可细分为 4 个亚类，即碳酸盐草甸土，苏打盐化草甸土，苏打盐碱化草甸土和沼泽盐碱化草甸土。

(1) 碳酸盐草甸土 碳酸盐草甸土在全区共有 35.4 万亩，占土地总面积的 4.88%。碳酸盐草甸土是因在进行草甸化的同时伴随有钙积化过程而形成的。该土所处地形平坦，水分适宜，盐碱度轻，是本区作物高产的土壤之一。表层有机质含量在 3.0% 左右，全氮为 0.2% 左右，全磷为 0.075% 左右，总盐量 0.04% ~0.08%。

碳酸盐草甸土一般可分为 3 个主要层次，A 层（腐殖质层）、B_{Ca} 层（钙积层）和 C_{Ca} 层（母质层），母质层有明显的石灰淀积和少量可溶盐分聚积，以及铁锰、锈斑、锈色条纹。

(2) 苏打盐化草甸土 苏打盐化草甸土分布在全区的低平地形部位。在全区共有面积 179.8 万亩，占总土地面积的 24.82%。

苏打盐化草甸土主要成土过程是在草甸化过程的同时，进行盐化过程，而碱化过程不明显。苏打盐化草甸土养分含量较高，表层有机质多在 3% ~5% 之间，全氮含量在 0.5% ~0.3% 之间，全磷含量在 0.05% ~0.1% 之间。

苏打盐化草甸土的土体结构亦分为 3 个层次：A 层（黑土层）、B 层（积盐层）和 C 层（母质层，含有较多的可溶盐类）。通常有强石灰反应，土体的底土层有锈斑、锈纹或蓝色的潜育现象。

草甸土的植被，除了农田作物以外，草原植被以羊草和拂子茅为优势种，伴生种有萎菱菜、地榆、胡枝子、蒿属、虎尾草和星星草等。

9.1.2.3 风沙土类

风沙土主要分布在大庆西部地区与泰康县接壤的较大范围内。大庆共有风沙土面积 76 万亩，占总土地面积的 10.49%。

风沙土的主要成土过程是风积过程和生草过程。

根据土壤的形成过程和土壤属性，大庆风沙土可划分生草风沙土、黑钙土型风沙土和草甸土型风沙土 3 个土属。

(1) 生草风沙土 生草风沙土主要分布在岗地和岗坡地上。生草风沙土共有面积 36.4 万亩，占土地总面积的 5.02%。

近代风积作用是该土的主要成因，而且目前仍进行着生草—风积—生草的过程。

该土的养分含量较低，表层有机质含量平均为 1.66%，全氮含量平均为 0.087%，磷和钾的含量通常都较低。生草风沙土的盐分含量较低，大多在 0.005% ~0.0075% 之间。

生草风沙土的土体结构不明显，一般可分为 3 层：A 层（腐殖质层）厚约 10 ~20cm，肥力较高，暗灰或灰色；AB 层（心土层）肥力较差，厚约 40 ~70 cm，棕黄色；BC（底土层），棕黄或浅黄，肥力最低。

该土的自然植被为长芒羽茅、西伯利亚蒿群落和少量的蒙古杏。

(2) 黑钙土型风沙土 黑钙土型风沙土在区内共有 7.2 万亩，占总土地面积的 0.99%，主要分布在岗地和岗坡地上。该土腐殖质层多在 20 ~40cm 土层内聚积，表层养分平均含量为有机质 2%，全氮 0.11%，全磷 0.052%。土壤中只含有极微量的可溶性盐类，一般在 0.02% 左右。

该土的土体结构层次较明显，表层有石灰反应或有较弱的石灰反应，下部土层有大量的石灰斑、假菌丝体。

风沙土地表自然植被主要是菟丝子、长芒羽茅、针茅、稳子草、黄蒿和散生的蒙古杏、胡枝子。

9.1.2.4 盐碱土类

盐碱土分布面积很广，区内共有盐土和碱土 83.8 万亩，占全区总面积的 11.99%，目前全部为牧业用地。

本地盐碱土最明显的特征就是在土壤进行植化过程的同时，进行着强烈的碱化过程。

全区共有盐土面积为 59.6 万亩，占总土地面积的 8.23%，该土又分为两个亚类：草甸盐土、沼泽盐土，细分为苏打碱化草甸盐土和沼泽化苏打盐土两个土属。

全区共有碱土面积为 24.2 万亩，占土地总面积的 3.76%。该土多分布在低平地稍突起的小丘上，生长碱草、碱蒿等耐盐碱植物。

土壤表层是灰棕色的草根层，呈粒状或片状结构；心土层呈不明显的柱状结构（碱化层）坚硬，不透水；底层呈棕色的核状结构，比上层粘重，全剖面皆有石灰反应。

苏打盐化草甸碱土的有机质、全氮、碱解氮均是上层高，下部土层显著减少。上层有机质一般在 3.5% ~5.0%，全氮在 0.2% ~0.25%，全磷比较低，全剖面的上下土层基本相似。

9.1.2.5 沼泽土类

沼泽土类只有一个土属，即盐化草甸沼泽土，面积为 3.2 万亩，占总土地面积的 0.45%。该土分布在地势低洼处。

该土养分含量较高，土壤表层养分平均含量为：有机质 3.99%，全氮 0.25%，全磷 0.87%，30cm 土层含盐量平均在 0.6% 左右。

盐化草甸沼泽土的主要成土过程是沼泽化过程，附加草甸化和盐化过程。该土土体颜色为铅灰色，并有很多锈纹锈斑，土质粘重，无结构，层次不明显。

沼泽土的主要植被有芦苇、三棱草和蒲草等。

9.1.3 地质概况

松嫩盆地是一个中新生代形成的大型断拗陆相沉积盆地，地层总厚度可达 6000m 以上。多次构造运动使大庆地区的地层形成了中部为隆起构造（长垣背斜），两侧为凹陷构造（图 9.3）。

(1) 白垩系下统嫩江组（K_{1n}）

地层厚度为 0.0 ~150.0m，岩性为一套灰绿色和灰黑色厚层状泥质页岩和板岩。

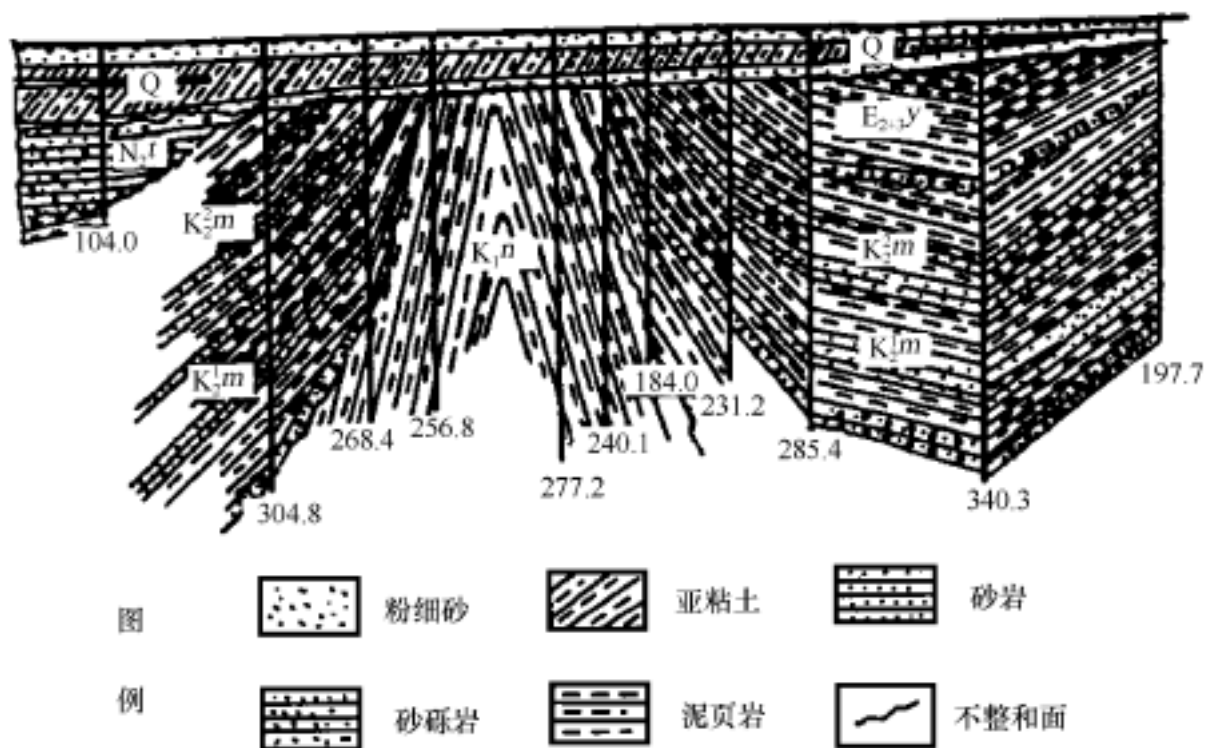


图 9.3 大庆长垣背斜的横剖面图

Fig. 9.3 The geological cross-section of Changyuan anticline in Daqing

(2) 白垩系上统明水组 (K₂m)

明水组一段 (K₂¹m): 地层厚度 0.0 ~135.0m, 岩性为灰绿色砂岩、泥质砂岩, 夹两层灰色泥页岩, 最底部的黄铁矿薄层分布稳定, 是整个松嫩盆地的标准层。

明水组二段 (K₂²m): 地层厚度为 0.0 ~225.5m, 岩性为灰绿色泥岩, 含砾砂岩和褐红色泥岩互层。

与下伏地层不整合接触。

(3) 第三系依安组 (E₂₊₃y)

地层厚度为 0.0 ~200.0m, 下部岩性为深灰色泥岩、粉砂岩; 上部为黄绿色泥岩、砂质泥岩和泥砂岩。

与下伏地层不整合接触。

(4) 第三系泰康组 (N₂t)

地层厚度为 0.0 ~125.0m, 下部岩性为厚层状河流相砂砾石; 上部为灰绿色砂质泥岩和泥岩。与下伏地层不整合接触。

(5) 第四系 (Q)

白土山组厚度为 0.0 ~40.0m, 岩性主要为灰白色砂砾石, 偶夹白色高岭土透镜体, 分布不稳定。

荒山组厚度为 20.0 ~70.0m, 岩性为河湖相灰黑色亚粘土、亚沙土夹粉细砂, 在本区分布稳定。

哈尔滨组厚度为 5.0 ~30.0m, 岩性主要为亚沙土、粉细沙和亚粘土互层, 分布广泛。

9.1.4 水文地质概况

受大庆长垣隆起的影响, 泰康组在大庆东部地区缺失。另外, 由于长垣隆起构造的核部为不导水的泥质页岩和板岩, 所以东西两侧的承压水缺乏水力联系 (图 9.3)。

9.1.4.1 第四系潜水含水层

潜水含水层由哈尔滨组的黄色细砂和黄土状亚沙土所组成，厚度 5 ~30m，水位埋深一般为 1 ~2m。包气带主要由不同类型的土壤所组成，由于潜水的埋深小，土壤的岩性和结构对含水层的水量和水质有直接影响。

该含水层埋藏浅、结构疏松，主要接受大气降雨和地表水（河流、湖泊、沼泽等）的入渗补给，以蒸发形式排泄，即以垂向运动为主。潜水含水层的涌水量不大，主要作为当地农村居民的生活用水水源。

9.1.4.2 第四系承压含水层

本层由白土山组砂砾石层组成，厚度 10 ~50m。其顶部覆盖有荒山组河湖相淤泥质亚粘土层，是良好的隔水顶板。原始水位一般距地面 2 ~10m，大庆长垣背斜西部开采区已下降到 8 ~35m。一般单井涌水量（219mm 管径）可达 1500 ~3000m³/d，水质为低矿化度重碳酸钠型水。

9.1.4.3 第三系承压含水层

该层主要分布在长垣背斜的西部地区，为大庆市城市供水的主要开采层。含水层岩性为含砾的中粗砂岩和砂砾岩，胶结疏松。该层与第四系承压含水层之间有一层分布不稳定的泥岩或砂质泥岩，其厚度一般为 5 ~15m，部分地段缺失，从而使两个承压含水层直接连通，因此可视为同一含水体系。含水层原始水位一般距地表 2 ~13m，大庆西部集中开采区降至 30 ~36m，富水性强，一般单井涌水量（429mm 井管）为 3000 ~8000m³/d，水质为低矿化度重碳酸钠型水。

9.1.4.4 上白垩统承压水含水层（系）

该地层广泛分布于大庆市的東西两侧，由于明水组地层在长垣隆起西侧埋藏较深，上部有第四系和泰康组含水层覆盖，因此在大庆西部地区一般不开采此含水层；在长垣隆起东部地区埋藏较浅，是主要的开采层。这个含水系统中有 4 个主要含水层，原始水位埋深为 8 ~30m，富水性较好，单井涌水量（219mm 以上井管）一般可达 1000 ~2000m³/d，水质为重碳酸钠型水。

9.2 地下水石油污染的潜势分析

大庆油田是以油气田勘探开发为主体，兼有石油炼制、石油机械制造和石油储运等配套工业，还有一大批服务于油田生产建设需要的医疗、科研、通讯和教育等社会公益性单位和机构，因而是一个集石油开发、石油加工、科学研究和社会服务为一体的综合性产业部门。目前，大庆油田有 17 个采油厂，3 万多口油井和近 2 万 km 的油气管线，还有很多的油站、油库等配套设施，以及 4 个大型的石油加工企业。在钻井、洗井、试井和修井等生产过程中，常有大量的原油抛洒在井场周围；在石油的开采、集输和加工过程中，也难免发生石油的意外泄漏；另外，炼油厂的大量含油污水排入地表水体，形成纳污湖泊和排污渠系。这些抛洒和泄漏的石油（落地石油）与纳污和排污的地表水系是大庆油田地下水的主要石油污染源。下面根据在大庆油田取得的第一手资料和理论研究成果，对大庆油田落地石油和地表纳污排污系统对地下水的石油污染进行分析和评价。

9.2.1 落地石油对地下水污染评价

9.2.1.1 落地石油的来源和污染方式

原油落地的原因很多，其中石油量大而又经常发生的原因有：油井建成前或集输管线建成前的自喷；试油和试采作业中原油进入土油池；油井作业中的压井替喷和无压作业中的跑、冒油，以及起出的油管 and 抽油杆在井场放置或清洗而散落在井场的原油；在石油开采或加工过程中由于管理不善造成一定量石油漏失地面；发生井喷和集输管线断裂事故而大量泄漏的石油等。

石油落地后往往与水和泥砂混合在一起，其中的溶解气体和轻烃会产生挥发而进入大气，剩余部分会在重力和毛细力的作用下渗入地下。若落地石油的粘滞性高、数量有限或包气带密实、厚度较大，这些油品会全部滞留在包气带，往往是通过降雨或灌溉水的淋溶间接地污染地下水；相反，在有利的入渗条件下，落地石油会透过包气带而直接到达地下水面，然后通过石油烃的对流和弥散而大范围地污染地下水。

大庆油田的落地石油主要是石油开采过程中原油的抛洒，其中试井、洗井、油井大修、堵水、松泵和下泵等井下作业和油气集输，均有原油散失于地面。据统计，平均每作业一口井残留在地面的落地原油约为 1t，其中约 60% 可回收利用，40% 则留在土油池内，很少一部分散落在土油池之外。截止 1994 年底，大庆油田共打油井 31280 眼，那么残留在土油池内外的原油多达 12483.2t。另外，石油泄漏的突发性强，往往泄油量很大，所以石油泄漏（特别是粘滞性低的轻质油泄漏）是油气田最大的隐患。

9.2.1.2 原油抛洒对地下水的污染

原油抛洒对地下水的影响程度首先取决于原油在包气带的入渗能力和降水、灌溉水对原油的淋溶能力，所以可以通过现场取样分析和室内模拟试验，从这两个方面来研究抛洒原油对地下水的污染。

（1）原油入渗 由于大庆原油比重小（20℃时为 0.85 ~0.88kg/L）、粘度大（50℃时为 10.2 ~26.6mPa·s）、凝固点低（26.1 ~30.3℃）和分子量大（408.9），原油在包气带中既不是静止不动，又不像成品油或可溶性油那样迅速入渗，为了弄清落地原油在包气带的入渗，选择不同土壤类型地区 5 个土油池下部剖面进行取样分析，各土壤层次石油烃的含量见表 9.4。

表 9.4 土壤中石油含量
Table 9.4 The oil content in soils

土壤类型	不同深度上含油量/ (mg · kg ⁻¹)			
	0 ~10 cm	10 ~30 cm	30 ~50 cm	50 ~70 cm
黑钙土	611023.68	45705.46	1620.14	52.93
草甸土	29098.39	114.27	24.61	25.68
盐碱土	69926.64	1874.72	17.26	19.45
风沙土	186971.13	10090.92	5959.82	197.60
沼泽土	95579.11	8922.83	51.51	35.24

土壤中石油含量测定结果表明，入渗的石油主要集中在 0 ~10cm 范围之内；10 ~30cm 石油也有一定的含量；30 ~50cm 石油含量明显减少；除风沙土以外，50 ~70cm 土壤层石油含量达到背景值。换句话说来讲，由于大庆地区土壤比较粘重和致密，落地原油的直接入渗不至于引起地下水的石油污染。

(2) 原油淋溶 为了进一步研究落地原油淋滤作用对地下水的影响，选择大庆地区渗透性最强的风沙土进行模拟试验。土样过筛后，装入直径为 10cm、长度为 100cm 的土柱中，适当地压实，使土样比重接近实际容重 $1.32\text{g}/\text{cm}^3$ 。考虑到大庆地区降雨的实际情况，淋入清水体积分别为 3.0L，延续时间为 14d，测定不同土壤层含油量（图 9.4）。

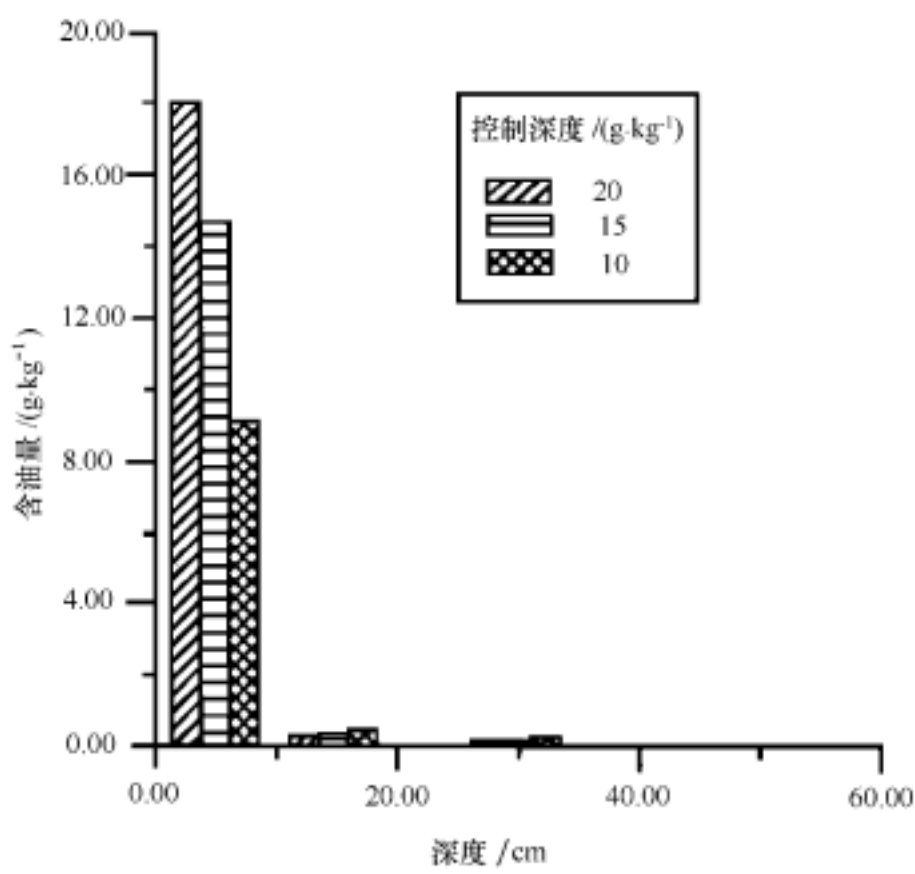


图 9.4 不同深度沙土中含油量

Fig. 9.4 Oil contents in sand at different depths

石油淋溶试验是在土柱上端加上原油，用清水淋滤，其结果有 90% 的原油残留在 0 ~10cm 土柱中，平均有 91.5% 的原油残留在 0 ~20cm 土层中，有 93.5% 的原油残留在 40cm 以上土层中，40cm 以下土层中含油量和对照土柱基本相同。

原油抛洒于地面以后，其中低碳烃类很容易挥发，加上大庆原油的凝固点较低和粘度较大，则很难在水中溶解，其溶解度只有 $0.068\text{mg}/\text{L}$ 。经过土柱的淋溶以后，流出水中的石油含量更低，均小于紫外分光光度法的测定下限 $0.05\text{mg}/\text{L}$ 。由此可以得出，落地原油的降雨淋溶作用也不足以引起地下水的石油污染。

9.2.1.3 轻质石油泄漏对地下水的污染

大庆地区不仅是原油的生产基地，也是石油加工基地和石油销售的重要集散地，各种输油管线四通八达，大小油库（站）星罗棋布，石油泄漏的意外事故经常发生，不但造成巨大的经济损失，还对自然环境产生不良的影响。

大庆落地原油对地下水的质​​量影响不大，应主要归因于其本身的粘滞性比较大，而且其溶解度也比较低。若轻质的石油制品（像汽油、煤油和柴油等）意外泄漏，情况则大

不一样。一是轻质油本身的粘滞性低，渗透性强，其渗透系数略小于水的渗透系数；二是轻质油的水溶性强，其溶解度一般在 10×10^{-6} 以上。这种情况不但有利于石油本身的入渗迁移，也有利于石油的淋溶迁移。除此之外，大庆潜水埋深非常小，大部分地区在 1 ~ 2m 之间，也易遭受石油污染。

(1) 石油入渗数学模型的建立 石油泄漏以后，油品首先在地面扩展开，其分布面积往往较大，而大庆油田潜水埋深（也就是包气带厚度）一般在 1 ~ 2m 之间，所以泄漏石油在包气带的入渗可以简单地概化为一维问题。

根据达西定律，包气带石油的入渗速度可以表示为

$$V = \frac{K_0(\theta)}{n} \frac{H}{z} \quad (9-1)$$

式中：V——石油的入渗速度； $K_0(\theta)$ ——石油在包气带的渗透系数；H——油的压头值；n——孔隙度。

取 z 方向向下为正方向，且地表面为 z 轴的零点，则地面以上油头值为

$$H_1 = h_0 \quad (9-2)$$

式中 h_0 为地面以上的油层厚度。

而包气带任一点的油头值为

$$H_2 = -z - h_{ow} \quad (9-3)$$

式中 h_{ow} 为油-水界面张力产生的毛细高度。

假定石油在包气带作活塞式流动，则 $K_0(\theta) = K_0$ ；另外，根据前面进行的包气带石油驱替试验可知，在所谓的石油饱和区内石油仍然是不饱和的，取其饱和度为 S_0 ，则式 (9-1) 可以近似地表示为

$$V = \frac{H_0}{nS_0} \left(\frac{H_c}{z} + 1 \right) = G \left(\frac{H_c}{z} + 1 \right) \quad (9-4)$$

式中 H_c 是 h_0 和 h_{ow} 之和。

用 $\frac{dz}{dt}$ 代替式 (9-4) 中的 V，然后进行积分，可以得到入渗时间和入渗深度的表达式

$$\begin{aligned} t(z) &= \frac{1}{G} [z - H_c \ln(h_c + z) + H_c \ln H_c] \\ &= \frac{1}{G} \left(z + H_c \ln \frac{H_c}{h_c + z} \right) \end{aligned} \quad (9-5)$$

(2) 轻质油泄漏的风险性评价 轻质油的粘滞性低，水溶性强，所以比原油有更大的污染潜力。从大庆地区包气带的岩性来看，上层为不同的土壤层，包括黑钙土、草甸土、盐碱土、风沙土和沼泽土，而下部为粉细砂，所以石油在包气带的渗透能力主要取决于上部土壤的类型。将这几种土壤进行对比，无疑是风沙土的渗透性最好。也就是说，在相同规模的石油入渗时，风沙土地区的地下水所受的影响最大，所以应选择风沙土地区的石油泄漏来进行风险性评价。假定石油泄漏以后在地表形成的油层厚度为 2cm，根据

表 5.1 列出的实测参数，代入式 (9 - 5)，得到石油入渗 1m 和 2m 所需的时间分别为 10.3h 和 23.1h。由此可见，轻质油在大庆风沙土地地区的泄漏很容易造成地下水严重的石油污染，应该严加防范。

对于大庆油田其他的土壤分布区，由于土壤相对比较密实，石油的入渗能力有所降低，但石油仍可能直接到达地下水面或通过雨水、灌溉水的淋溶而污染地下水。

9.2.2 纳污和排污系统对地下水的污染评价

大庆油田采用注水开采石油，所以采油过程中会产生大量的采出水。这些采出水是和原油一起从生产井产出的，具有石油含量高、矿化度高的特点，经沉淀和电化学脱水后，脱出的含油污水进入污水处理站，处理合格后注入油层重复利用。通常这部分采出水不能满足油田注水的需要，往往需要补充一些新鲜的地表水或地下水，所以油井采出水能够保证全部利用。

炼油化工厂污水主要有含油污水、含硫污水和含碱污水，含油量都很高，且成分复杂、毒性大，大量外排的石油化工污水是大庆油田地表水体的主要污染源，也是地下水间接的石油污染源。

9.2.2.1 炼油化工污水的来源及其主要污染物

炼油化工污水的来源因生产装置的不同而不同，其水质和水量与炼油化工产品、原料性质、加工过程和工艺方法有密切关系。表 9.5 列出了炼油化工厂的污水来源和主要污染物。

含油污水主要来自各炼油装置的油品洗涤、油气冷凝、机泵冷却、地面冲洗、油罐排水和设备冲刷等，是炼油厂中排放量最大的污水，主要含油，也含有硫化物、挥发酚及有机溶剂等。含油污水呈灰褐色，其中的石油类物质以浮油、乳化油和溶解油的形式存在。

含硫污水主要来自炼油化工厂的二次加工，如催化裂化、加氢精制和常减压装置的分离罐排水、富气洗涤水。除含大量硫化物外，还含有大量的酚、油和氨等，其含硫浓度取决于原油的含硫量和加工深度。

含碱污水主要来自炼油厂常减压和催化裂化装置的碱洗水，主要是含游离状的烧碱 (NaOH)，还含有大量的油和酚等，乳化严重，呈乳白色。

9.2.2.2 纳污湖泊对地下水的石油污染

(1) 纳污湖泊的基本情况 大庆现有大小不等的湖泊（当地人俗称水泡子）208 个，主要用作水库、滞洪区、养鱼灌溉、排干、纳污、注水水源、调蓄雨水和氧化塘。

在城镇或工厂附近的湖泊，主要用于蓄纳工业和生活废水的有 21 处（见图 9.5）。1985 年实测蓄水 $40.6 \times 10^6 \text{ m}^3$ ，面积 34.75 km^2 。初步统计，每年接纳的工业废水和生活污水多达 $1.849 \times 10^6 \text{ m}^3$ 。

泡内的废水按污染程度分为两类：一类是蓄纳石油化工企业的废水，分别排向赵家屯南泡、贴不贴泡、对喜泡和范义屯泡后，或向东肯泡东排，或者就地封闭；另一类是蓄纳一般工业废水或生活污水的湖泊，共 17 处，由于其污染相对较轻，其中 6 处处理后作为采油的注水水源，其余的在氧化塘降解后，经排污系统排入安肇新河。

下面选择接纳喇嘛甸化工厂石油化工废水的贴不贴泡为主要的研究对象，来进行深入的剖析。

表 9.5 炼油厂常用生产装置的污水来源

Table 9.5 The common productive devices and waste water sources in the refineries

序号	生产装置	污水来源	主要污染物	说 明
1	常减压蒸馏装置	电脱盐排水；常减压蒸馏塔顶油水分离器排水；酸碱洗后水洗水；机泵冷却水	油、硫化物、挥发酚、氰化物、COD、氯化物、硫醇；pH 值 7.5 ~9.5	这些都是与油品直接接触后的排水，含污染物质较多
2	催化裂化装置	分馏塔顶油水分离器切水；富气水；洗水；汽油水洗水；液态烃切水	油、硫化物、挥发酚、氰化物、COD、氨、臭味；pH 值 7 ~9	酚、氰两种污染物主要来源于催化分馏塔顶油水分离器切水及富气洗涤水。含硫水的最大来源之一
3	催化重整装置	预分馏塔顶切水；蒸发脱水塔顶切水；减压塔塔顶切水；苯塔塔顶切水	油硫化物、氨、COD、硫醇；pH 值 8.5 ~9.5	比较干净的生产过程，没有高浓度污染物，主要排至污水系统统一处理
4	分馏塔顶含硫废水；焦化冷焦水；焦化除焦水	延迟焦化装置	硫化物、油、挥发酚、氰化物、COD、BOD、臭味；pH 值 5 ~9	大部分含油废水循环使用，来自分馏塔顶的含硫废水进含硫废水处理装置
5	分馏塔顶回流罐切水；高低压分离器排水；汽油碱洗水；机泵冷却水	加氢精制装置	油、硫化物、挥发酚、氰化物、COD、氨氮、蜡油、臭味；pH 值 8 ~10	加氢精制是含硫废水的主要来源之一，高低压分离器排水含有大量的油、硫、酚、氨和 COD
6	烷基化装置	原料水洗排水；产品水洗排水	油、COD、BOD、硫化物	一般送含油污水处理场处理
7	叠合装置	原料罐切水；汽油回收罐切水	油、硫化物、COD、臭味、硫醇、氨；pH 值 >7	排至含油污水处理，此过程较脏
8	烃类水蒸气转化制氢装置	低变压冷凝液；脱碳塔顶冷凝液；粗氢气水洗塔排液	油、COD、SS、氨氮；pH 值 6.5 ~9.0 挥发酚	—
9	酚精制装置	吸收塔顶排出的含酚废水；酚的溢流和泄漏；含酚废水	油、COD、氯化物、氨氮、硫化物；pH 值 7.0 ~8.0	主要排酚装置
10	分子筛脱蜡装置	总排水；冷、热油泵房排水 精油罐油水分离器切水；蜡	油、COD、挥发酚、硫化物；pH 值 6 ~8	排至含油污水处理系统
11	加氢裂化装置	油罐油水分离器切水；粗、精蜡油水分离器切水；残蜡	油、硫化物、COD、氨挥发酚；pH 值 9.0 ~10.0	含高浓度硫化物排水
12	糖醛精制装置	罐油水分离器切水高、低压分离器废水；分馏塔顶回流罐切水	油、硫化物、COD、BOD、SS、糖醛	为主要含糖醛废水的排放源
13	酮苯脱蜡装置	脱水塔排水；真空泵排水 酮苯回收塔排水；泵房和装置排水	油、COD、SS；pH 值 6.5 ~7.5	排至含油污水处理系统

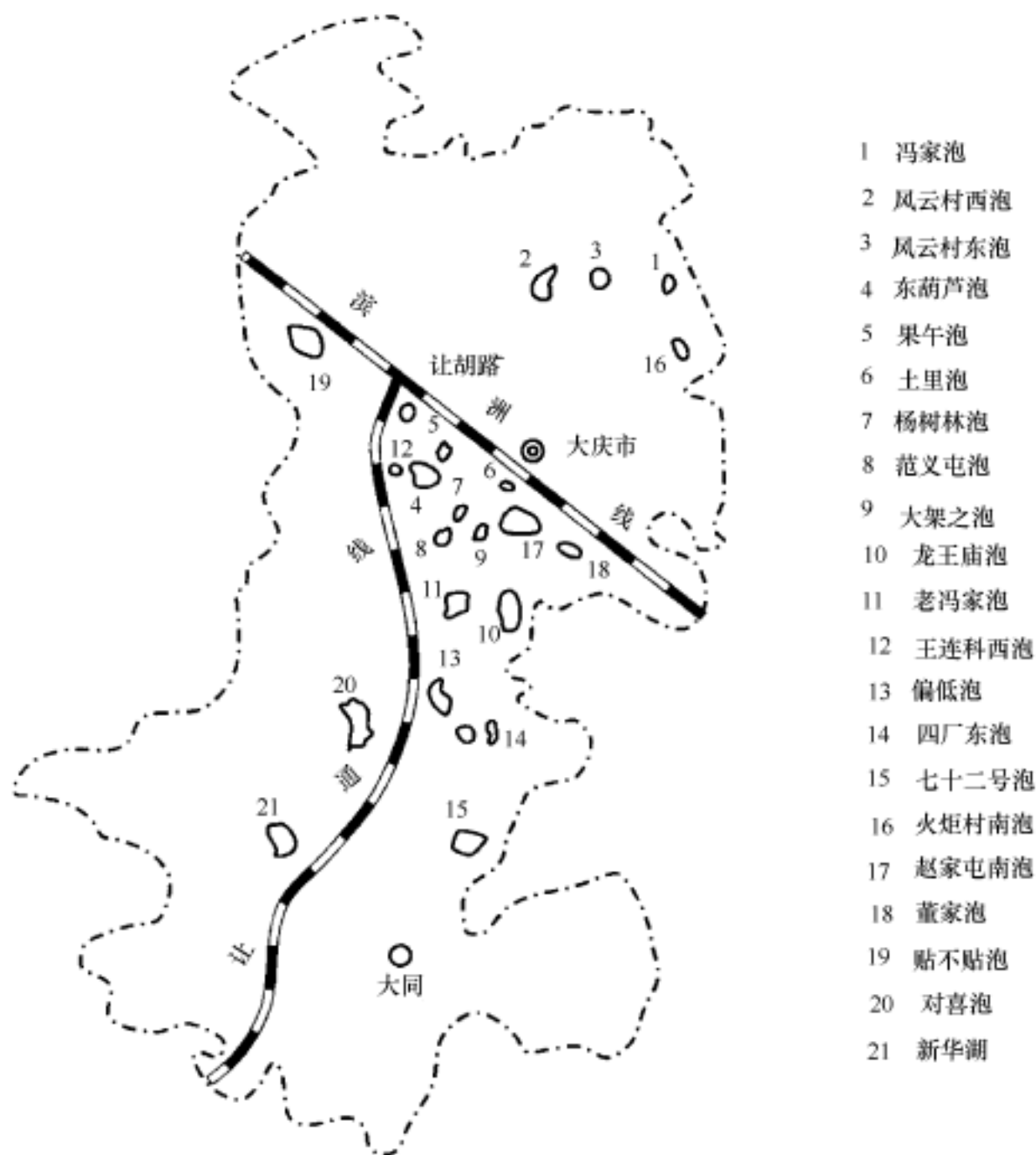


图 9.5 大庆地区纳污湖泊分布图

Fig. 9.5 The distribution map of lakes polluted with the waste water in Daqing area

(2) 贴不贴泡对地下水的污染 贴不贴泡位于大庆市喇嘛甸化工厂附近，最大水深 3.4m，面积 3.28km^2 ，最大库容为 $4.10 \times 10^6\text{m}^3$ (表 9.6)。

表 9.6 贴不贴泡的特征值

Table 9.6 The characteristic values of Tiebutie lake

特征值	水位 /m	库容 / 10^6m^3	面积 / km^2	泡底高程 /m
最大值	141.38	4.10	3.28	138.00
最小值	139.09	0.50	0.87	
实测值 (1985 年)	140.09	1.77	2.09	

每年接纳 $9.0 \times 10^5\text{m}^3$ 来自喇嘛甸化工厂的石油化工废水，废水首先在旁边的小氧化塘 (实际上是贴不贴泡的一部分) 内降解，然后进入贴不贴泡 (图 9.6)。

贴不贴泡接受大气降雨和污水的补给，以蒸发和泄流的形式排泄，所以其水位和水质都随季节的变化而变化。在雨季，水位高，矿化度低；在旱季，水位低，矿化高度。另

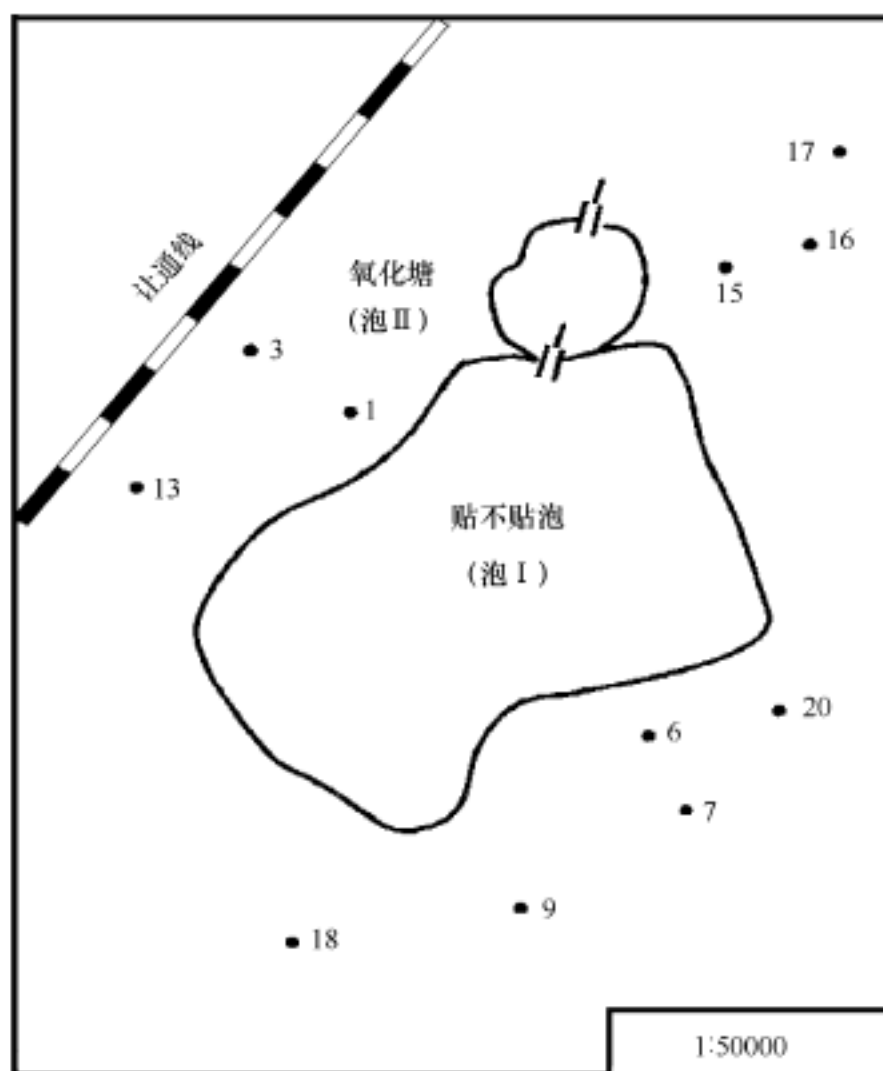


图 9.6 贴不贴泡及其周边观测孔位置图

Fig. 9.6 The location map of Tiebutie lake and the observed wells nearby

外，从冬季 11 月份到来年 2 月份为结冰期。

为了确定地下水和湖泊的补排关系，对潜水和湖水位进行了两次监测（表 9.7）。监测结果表明，贴不贴泡水位高于潜水位，说明是湖水补给地下水，即在湖泊附近形成了一个局部高水位，呈辐射状补给周围的潜水。

表 9.7 贴不贴泡水及其周边地下水水位监测值

Table 9.7 The measured values of the lake water and groundwater tables nearby

点位	孔深 m	孔口标高 m	地面标高 m	1996 年 7 月		1996 年 1 月	
				埋深 /m	水位 /m	埋深 /m	水位 /m
3 [#]	10.97	142.22	141.85	2.54	139.31	3.20	138.65
1 [#]	4.80	141.72	141.42	0.90	140.52	1.82	139.60
13 [#]	5.72	142.98	142.58	2.88	139.70	3.02	139.50
18 [#]	4.10	140.69	140.22	0.86	139.36	1.97	138.25
9 [#]	9.88	146.13	145.73	5.14	140.59	9.20	136.53
20 [#]	17.43	141.31	140.83	2.14	138.69	9.75	131.08
7 [#]	8.30	142.94	142.54	4.83	137.71	6.92	135.63
6 [#]	7.86	141.03	140.38	0.795	139.59	1.05	139.33
15 [#]	11.00	140.81	140.41	—	—	1.04	139.37
17 [#]	6.60	140.74	140.29	2.23	137.98	2.31	137.98
16 [#]	19.56	145.41	144.93	5.81	139.12	5.94	138.99
湖水	—	—	—	—	141.28	—	140.93

我们要研究的主要问题是纳污的贴不贴泡对地下水水质的影响程度，所以对地下水水质进行了监测，其监测项目包括石油类、COD_{Mn}、BOD₅、挥发酚、氰和硫化物（表 9.8）。

表 9.8 贴不贴泡及其周围地下水水质监测结果表

Table 9.8 The analyzed results of water quality from the Tiebutie lake and groundwater nearby						
时间	采样点	石油类 mg · L ⁻¹	COD _{Mn} mg · L ⁻¹	BOD ₅ mg · L ⁻¹	挥发酚 mg · L ⁻¹	氰 / (mg · L ⁻¹)
1996 年 1 月	泡 I	0.25	21.40	6.80	0.009	0.004
	泡 II	0.51	42.38	9.00	0.218	0.011
	1 [#]	0.03	3.10	2.20	0.002	0.002
	3 [#]	0.03	5.55	3.20	0.002	0.002
	15 [#]	0.05	5.61	2.20	0.002	0.002
	16 [#]	0.05	5.61	2.30	0.001	0.002
	17 [#]	0.005	3.34	2.60	0.002	0.002
	18 [#]	0.03	4.80	2.00	0.002	0.002
	20 [#]	0.05	3.01	2.90	0.001	0.002
1996 年 7 月	泡 I	0.13	12.20	6.00	0.002	0.002
	泡 II	0.38	32.54	7.00	0.146	0.007
	1 [#]	0.05	8.74	3.00	0.002	0.002
	15 [#]	0.03	4.70	4.00	0.002	0.002
	18 [#]	0.03	4.30	2.00	0.002	0.002
	20 [#]	0.05	4.71	2.20	0.002	0.002

根据中华人民共和国《生活饮用水标准》(GB5749-25)，其中未列入项目则选用中国《地面环境水质标准》(GB3838-88)中二类水体标准，地下水水样中除 COD、BOD 轻微超标外，石油类、挥发酚和氰在地下水中均不超标，这说明尽管湖水中石油类含量大大超过地下水饮用水标准，但由于湖泊底泥的吸附和生物降解，对石油污染物起到自然净化作用，使所有观测点（最近点约 15m）上潜水中的石油浓度都不超过饮用水标准，即贴不贴泡对周围潜水的石油污染宽度小于 15m。

9.2.2.3 含油排污干渠对地下水的污染

大庆地区地势平坦，水流不畅。为了防洪抗灾和顺利排放大量工业废水与生活污水，建立了以安肇新河、西排干、中央排干、东排干、兴隆排干和石化总厂排干为主干的地面排污系统（见图 9.2）。但是，大量的污水（特别是含油污水）的排放又给地表水和地下水环境造成了不同程度的影响。为此，在西排干上布置了观测井，以便于深入研究排污干渠对地下水的石油污染程度。

(1) 断面布置与水质监测

西排水干渠（简称西排干）是大庆市西部排水系统中最长和最重要的人工河道之一。北起大庆水库，经民荣泡，最后排入安肇新河，全长 103.4km，设计流量为 10m³/s，具有油田排水、工业排水、生活排水、农业灌溉和防洪抗洪等功能。

为了揭示排污干渠对地下水的污染程度，监测断面设在上游油田井场多，以及化学制剂厂、甲醇厂的生活污水和石油化工污水排放量大的地段。断面距东卡梁泡 1km，在干渠西侧打了 4 口浅井，分别距渠边 5m、10m、15m 和 20m，分别记作孔 1、孔 2、孔 3 和孔 4。1995 年旱季（5 月份）测得干渠和观测孔的水位依次为 141.3m、140.9m、140.4m、139.8m 和 139.3m。另外，1995 年旱季（5 月份）对干渠和观测孔的石油类、COD、BOD、挥发酚和氰进行了全面地分析，发现干渠及附近两个观测孔中石油含量都大于 0.05×10^{-6} ，所以在雨季（9 月份）又单独分析了石油类的含量，结果石油含量都不超标（表 9.9）。

表 9.9 渠水和潜水水质监测结果表

Table 9.9 The analyzed results of water quality from the canal water and groundwater

点位	石油类		COD _{Mn} / (mg · L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg · L ⁻¹)	挥发酚 / (mg · L ⁻¹)	氰 / (mg · L ⁻¹)
	旱季	雨季				
干渠	0.46	0.11	21.73	9.10	0.002	0.002
孔 1	0.19	0.05	13.84	4.70	0.001	0.002
孔 2	0.08	0.03	5.71	4.00	0.001	0.002
孔 3	0.05	0.03	5.81	3.80	0.001	0.002
孔 4	0.03	0.03	5.81	2.00	0.001	0.002

(2) 西排干对地下水的污染分析

大庆地区地势平坦，潜水的天然水力坡度很小，一般在 1/500 ~1/3000。渠道的排水抬高了附近潜水水位，形成了渠水补给地下水的局部流场，从而使得排污渠水中溶解性的石油污染物可以通过对流和水动力弥散作用向其两侧扩展。

在雨季，一方面是干渠中大量地排泄洪水，石油含量比旱季明显降低；另外，大庆地区潜水埋深多在 1 ~2m，降雨入渗可以使潜水中污染物的浓度因混合稀释而降低，所以雨季该断面上地下水中石油类的浓度都不超标。而在干旱季节，由于降雨稀少，干渠内主要排放的是各种含油污水，致使渠道两侧的潜水受到石油污染。

假定渠道两侧地下水石油的污染范围是对称的，其中一侧地下水的石油污染可以概化为半无限含水层的一维对流和一维弥散问题，这样可以采用解析解 [式 (6 - 47)] 来计算地下水中石油污染物的时空分布。根据上章确定的有效孔隙度、阻滞系数和弥散系数，并考虑到弥散系数的尺度效应，取野外实际的弥散系数为实验室尺度上弥散系数的 100 倍，可得到 3 个月和 6 个月（假定的旱季持续时间）渠道一侧地下水石油污染范围分别为 20m 和 28m（图 9.7）。而根据西排干上水质监测资料，旱季干渠一侧地下水石油污染范围约为 15m。

上述分析和实测结果表明，由于石油的溶解度很低，加上降雨稀释和含水介质吸附作用的影响，雨季排污渠两侧地下水中石油并不超标；即使在最不利的旱季，排污干渠对地下水的影响仅限于渠道附近的狭长地带，不足以引起地下水大面积的石油污染。

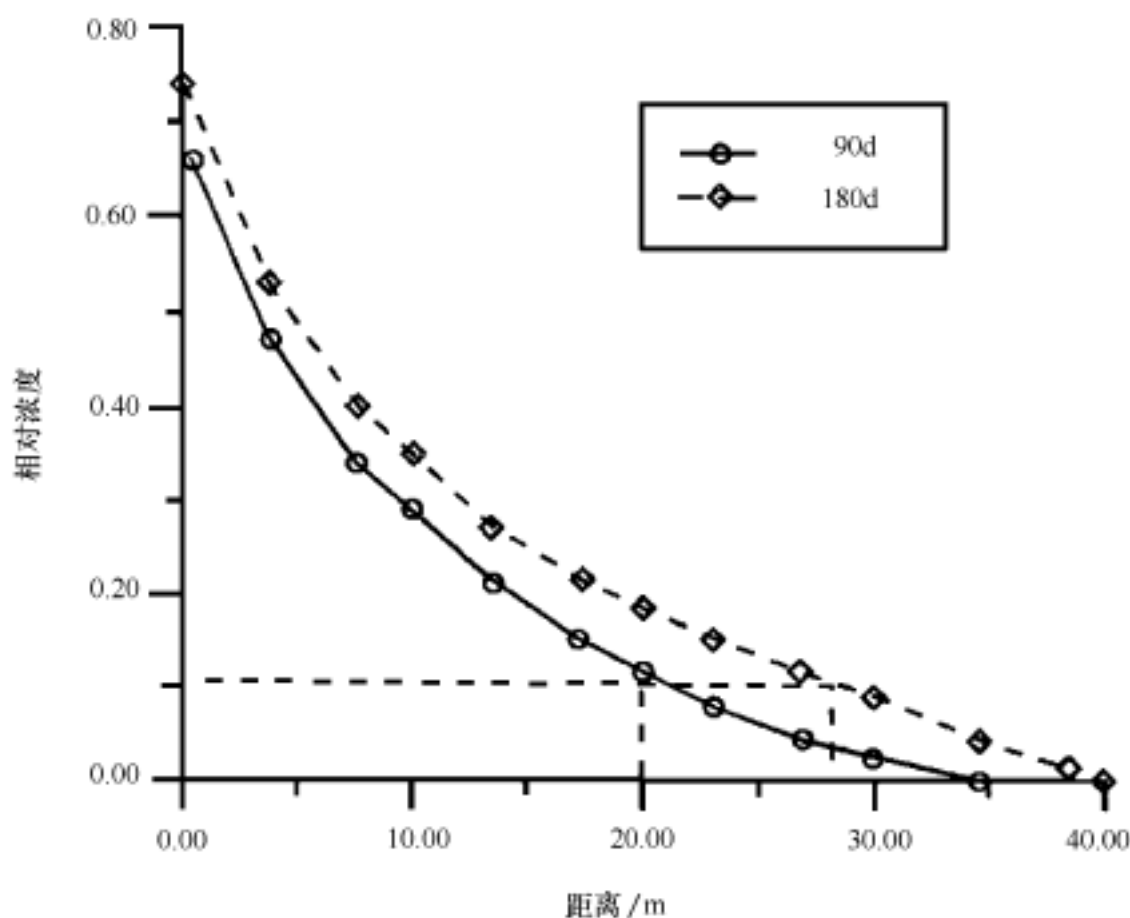


图 9.7 渠旁地下水中石油浓度分布曲线

Fig. 9.7 The oil content curves in groundwater near the canal

9.3 地下水系统石油污染的防治对策

经过广泛的野外调查，大量样品的测定和试验研究，基本掌握了地下水系统中石油污染物的迁移、转化、降解和富集规律，确定了大庆石油的开采和加工对地下水污染的程度和发展趋势。研究表明，大庆的落地原油一般不会引起地下水的石油污染；排污干渠和纳污湖泊的影响也仅限于附近的小范围之内；而轻质石油的泄漏则是本区地下水石油污染最主要的方式，也是本区地下水石油污染防治工作的重点。

9.3.1 方法概述

目前，可用于治理地下水系统石油污染的方法有多种多样，应用条件和效果也各不相同，概括起来有隔离法、提取法和现场处理法 3 种类型。

9.3.1.1 隔离法

这种方法是采用一系列控制措施来防止污染物在地下水中扩展，其中一些物理方法过去用作控制地下水的渗流，也可以用来防止和控制地下水污染。

(1) 稀浆墙是在地下修筑低渗透的障碍物，或是把整个污染源包围起来，或者在上游修建阻挡墙。稀浆墙可以有不同的建造方法，例如通过挖沟将膨润土置于要求的深度 (Knox 等, 1984)，大多数情况下，是在开挖出来的材料中加膨润土或水泥来构成稀浆墙。典型的稀浆墙厚度为 0.5 ~ 2m，深度可以达 50m。

(2) 灌浆也是一种直接控制地下水污染的方法，是在一定压力下注入灌浆流体来构

成灌浆墙或帷幕，从而减小含水层的导水能力，阻止污染物的运移，达到防止地下水污染的目的。灌浆孔的距离在不同条件下可以有所不同，但一般孔距为 1.5m。在实践中，往往要打二或三排灌浆孔，形成接近于连续的防渗屏障。典型的灌浆材料包括水泥、膨润土和硅酸盐流体等。

(3) 地面盖层是不同类型污染处理中一个常见的部分，它的建造不像垂向隔离墙那么困难，用料也可以有所不同，像粘土、自然土壤混合物、膨润土、水泥、灰渣以及人造半透膜等。

实践证明，地表覆盖是一种有效的方法，但要防止风蚀、地表径流、沉降、动物挖孔和植物根系破坏，所以对盖层要长期监测和维护。盖层顶面要保持一定的坡度，使地面径流能迅速进入排水沟，以尽量减少降雨入渗。通常情况下，盖层的坡度为 5%，并铺设相应的排水沟渠。

(4) 水动力控制是降低或升高地下水位来防止污染物泄入河流和湖泊，即采用注水和抽水井拦截地下水污染物的扩展。其设计的基本原理是地下水动力学的延伸，但要充分考虑研究区的水文地质条件，以及抽水或排水引起的地下水补给、排泄和径流条件的变化。另外，这种方法常常需要地面的污水处理系统。

9.3.1.2 提取法

污染物的提取往往是现场治理工作的一部分，这里考虑 4 种方法，即抽取、拦截系统、土壤曝气和开挖。

(1) 抽取是采用水泵提取污染物，该方法可以成功地应用于不同的水文地质条件下。但是，这种方法在设计和操作上技术性很强，又同样涉及现场污水处理和排放问题。一般情况下，在注入地下或排入地表水体前要进行现场处理。

(2) 拦截系统是用排水壕沟来收集靠近地下水位的污染物，排水沟可以是开口的，也可以用砾石充填来增加沟壁的稳定性。一般情况下，拦截系统使用于地下水位不深的地区，排水沟可挖到地下水位以下 1~2m，所以对除去浅层污染物是有效的，特别是用于清除地下水位以上的浮油。

(3) 土壤曝气用于除去包气带的挥发性有机化合物。通常是采用真空泵从地下抽取土壤气体，从而引起大量空气在泄漏区内循环，循环的空气促进了污染物的挥发和微生物降解，但抽出的空气在排入大气前常要作相应的处理。

(4) 开挖是现场污染处理的一种最直接的方法，能彻底地清除地下污染物，但最大的问题是需要大量经济投入，它包括开挖、运输、污染土壤堆放场地等方面的费用。

9.3.1.3 现场处理

大量研究工作都涉及到污染物的现场降解、降毒方法，其中最具有应用前景的是生物和化学方法。

(1) 生物降解是指微生物利用复杂的有机物作为能源和碳源，生成简单的化合物、水和二氧化碳。最常用的技术是通过加入一些营养成分（氮、磷）和电子接收体（氧）来增加现有细菌的数量，而不太常用的方法是引入工程细菌来降解石油污染物。对石油污染物的降解是一种有很大应用潜力的技术。

(2) 化学降解是通过注入适当的化学剂来就地处理污染物，通常是从地面或设计的井网注入化学试剂，且不同的污染物需要不同的处理剂。例如，从地表渗入表面活性剂，

使石油污染物形成乳化剂后抽提出地面，这种方法还有待于在实际中进一步得到验证。

对于大庆地区的轻质油泄漏问题，渗入地下的油品在地下水面以上可以形成自由油体（浮油），其中的挥发性低碳组分会产生挥发。与此同时，在地下水流的影响下，溶解性油分可以在地下水中形成一个污染带（图 9.8）。在这种情况下，首先要清除地下水面以上的浮油，然后使地下水系统中残留的石油污染物得到进一步的净化。

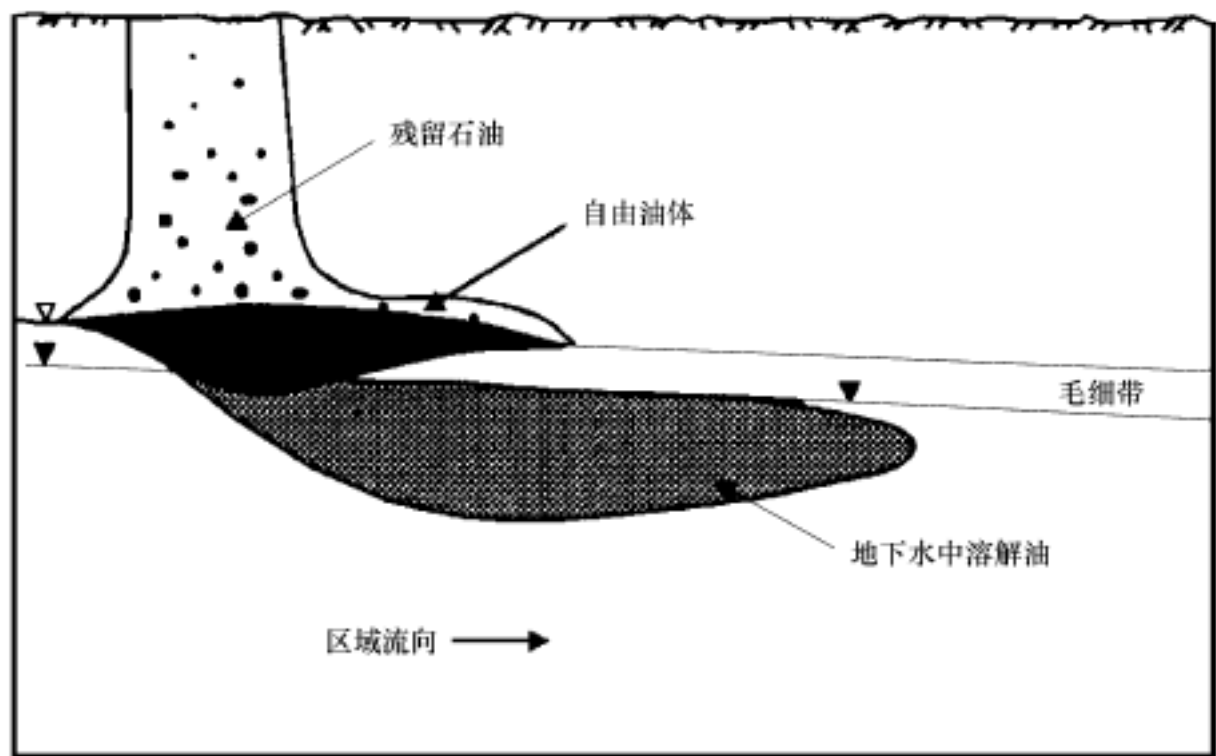


图 9.8 地下水系统石油污染综合剖面图

Fig. 9.8 A comprehensive cross-section of oil pollution ingroundwater system

9.3.2 地下水面以上自由油体的清除

采用水泵抽取地下水面以上的油体是一种非常有效的方法，已在环境工程治理中得到验证。大庆油田地区地势平坦，地下水的天然水力坡度小，地下水流滞缓。采用抽取方法清除地下水系统中的浮油，可以通过改变天然流场，加大水力梯度，从而加速自由油体的清除。

9.3.2.1 抽油系统的选择

到目前为止，已有多种不同形式的抽油系统应用于污染治理工程，但概括起来有 3 种类型，即单井单泵系统、双井双泵系统和单井双泵系统。

单井单泵系统主要由一口井、一个潜水泵、一个油-水分离箱和一个浮标组成 [图 9.9 (a)]。潜水泵抽取油-水混合物，在地下形成一个以井为中心的漏斗区，有利于浮油和地下水的汇入。从理论上讲，根据油和水的密度差异，抽取的油-水混合物很容易在分离箱中进行重力分离。但是，这种方法往往使油在水中产生乳化，从而增加了地面油-水处理的难度，加大了含油污水处理的成本。

双井双泵抽油系统 [图 9.9 (b)] 是在紧挨的两个井中下入两个泵，其中的深井泵用于抽水，以形成降落漏斗，而浅井泵用于抽取浮油。由于双井双泵系统需要相邻的两口井同时工作，所以该系统比单井单泵系统的费用要大得多。

单井双泵系统是在一个井中下两个泵 [图 9.9 (c)]，其中的深井泵用于抽水，水的

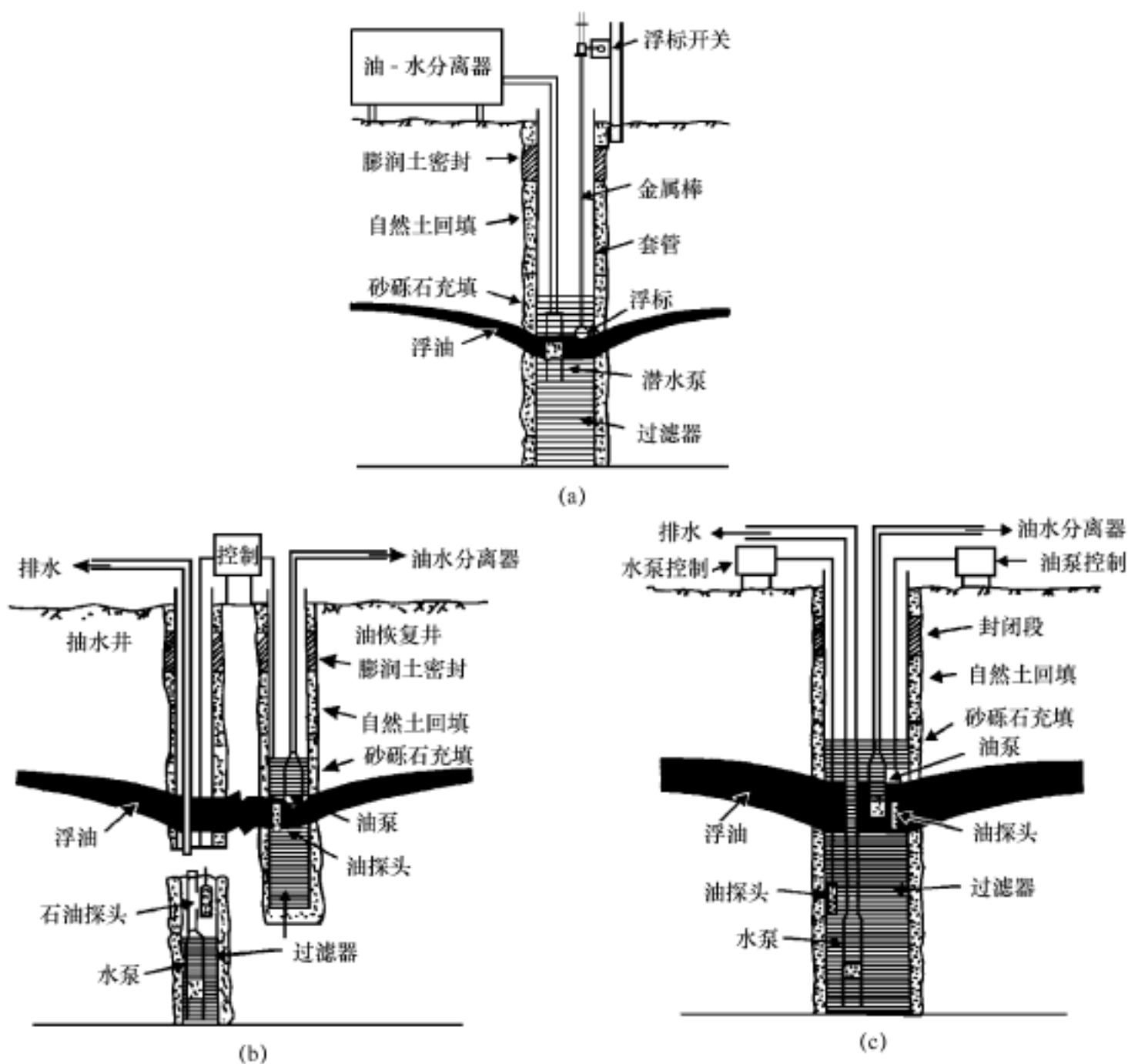


图 9.9 单井单泵 (a)、双井双泵 (b) 和单井双泵 (c) 除油系统

(参考 Fetter, 1988)

Fig 9.9 One well and one pump (a), two well and two pump (b), one well and two pump (c) systems for the recovery of oil

含油量较低，可以直接或稍加处理后排放；而浅井泵用于抽取浮油，且浮油可以在加工后重新利用。两个浮油探头用于指示水层和油层的位置，保证两个泵头安放在合适的位置上，以获得最高的除油效率。此外，本系统是在一口井的不同深度上安放两台泵，既避免了油-水的乳化，又减少了一口井的钻勘费用，所以单井双泵系统是具有应用前景的除油方法。

9.3.2.2 抽油井的布置方法

根据地下水动力学原理，对于一定的抽水量和降深，在稳定的流场中所形成的漏斗范围是一定的，如图 9.10 中阴影部分所示；随着开采强度的增加，阴影部分的面积也有所增加。也就是说，如果阴影范围内的地下水遭受污染，则污染的地下水能被相应抽水井所截获，所以阴影部分被称作截获带。当一个地区的地下水被石油污染以后，单井仅能截获小范围的浮油，而大范围的石油污染则需要多口井来控制。对于多口井共同作用，不但涉及井的开采强度，还与井的间距有关。如果井间距太近，各自的截获带（阴影面积）相

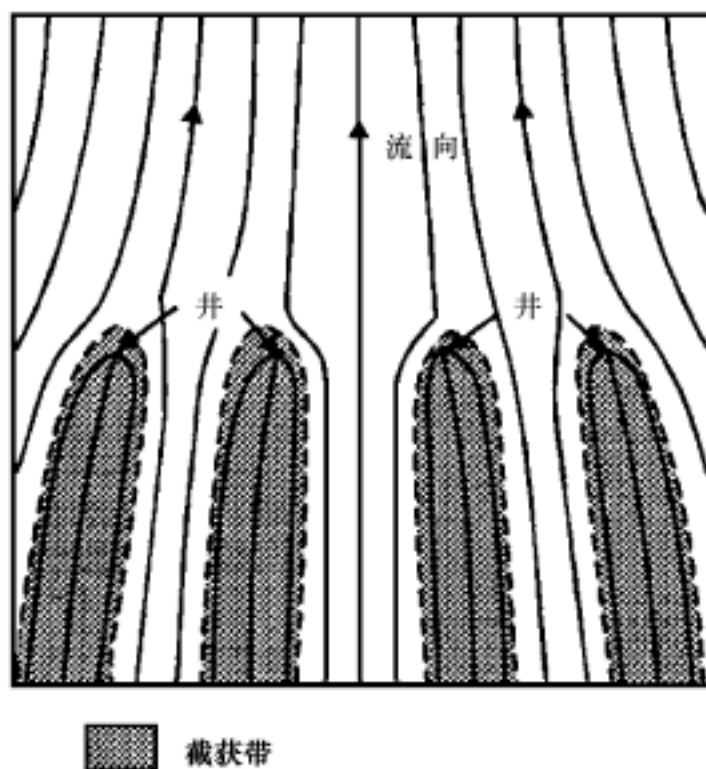


图 9.10 截获带的分布示意图

Fig. 9.10 A sketch map of capture-zone distribution

互重叠，相互干扰，除油效率降低；倘若井间距太远，各自的截获带则不能连在一起，达不到彻底清除浮油的目的。

Javandel 和 Tsang (1986) 以势叠加理论为基础，用图解法来决定井数、井间距和抽水量，这种方法要求井的类型曲线（图 9.11），以及含水层厚度（B）和达西流速（U）（均假定为常数），具体分为以下 4 步：

（1）用和截获带类型曲线相同的比例尺画出污染区分布图，并标明区域地下水流方向。

（2）把单井截获类型曲线叠置于实际的污染区分布图上，使截获类型曲线上的地下水流动方向和实际区域地下水流动方向平行，并沿着污染范围的中线，以便于污染范围在 x 轴两侧基本对称。这样，抽水井位于污染范围的下侧，并尽量调整污染范围在单个 Q/BU 曲线内。

（3）根据已知的含水层厚度（B）和达西流速（U），以及从类型曲线上查得 Q/BU 值（记作 TCV），计算出单井抽水量（Q），即

$$Q = B \cdot U \cdot TCV \quad (9 - 6)$$

（4）如果这个流量超过了单井出水量，使用两井的类型曲线，并重复步骤（2）、（3）的程序，直到计算的流量满足设计要求。对于两口井，井间距可以由下式估计，即

$$\frac{Q}{\pi B U} \quad (9 - 7)$$

对于大庆油田风沙土分布区的一个石油泄漏问题（如图 9.12），根据野外调查和室内外试验，大庆风沙土地区的潜水含水量厚约 20m，天然水力坡度取 1/500，渗透系数为 0.17cm/min，有效孔隙度为 0.39，且单井的允许开采量 $200 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

由达西定律得

$$U = KI = 0.17 \times \frac{1}{500} = 0.00034 (\text{cm/min}) = 5.6 \times 10^{-8} (\text{m/s})$$

把单井的类型曲线和污染范围重叠， Q/BU 值是约 2500，则要求的抽水量为

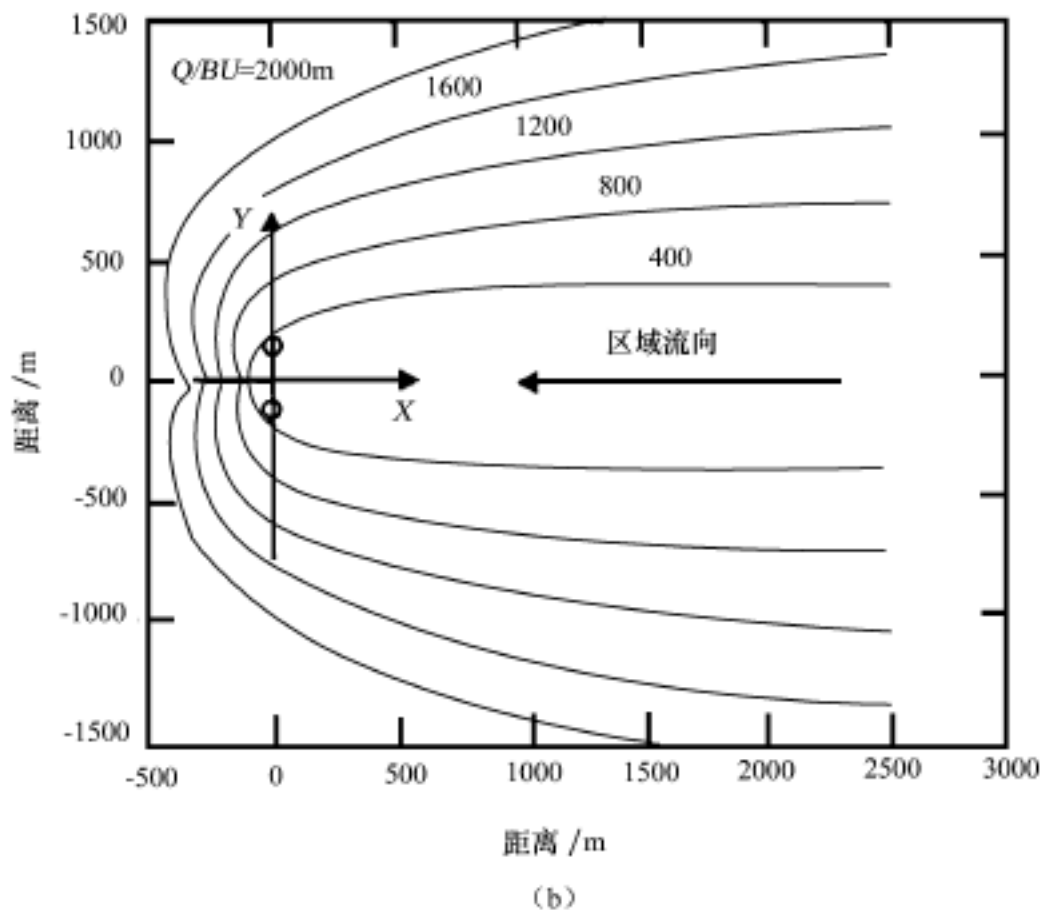
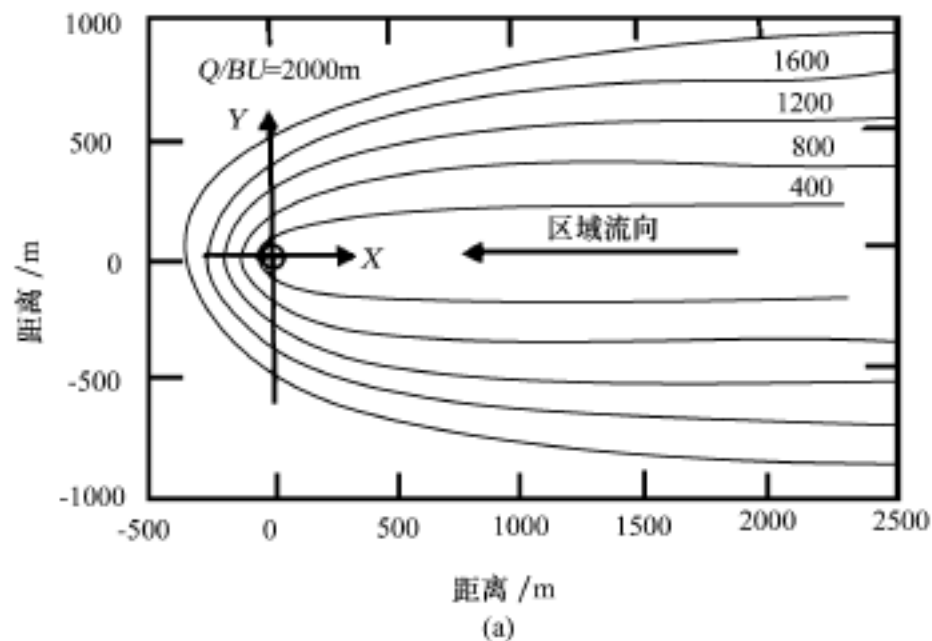


图 9.11 一口井 (a) 和两口井 (b) 的截获带类型曲线
(引自 Javandel 等, 1986)

Fig. 9.11 Capture zone type curves for one well (a) and two well (b)

$$Q = B \cdot U \cdot \text{TCV} = 20 \times 5.6 \times 10^{-8} \times 2500 = 2.8 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{s}) = 241.92 (\text{m}^3/\text{d})$$

这个量超过了每天 200m^3 的设计要求, 则需要把双井类型曲线和污染范围重叠, 得到 Q/BU 值为 1200, 同理

$$Q = B \cdot U \cdot \text{TCV} = 1.344 \times 10^{-3} (\text{m}^3/\text{s}) = 116.1 (\text{m}^3/\text{d})$$

这个流量满足设计要求。再由式 (9-7) 可以得到两井间距为 382m。

地下水系统中的自由油体被清除以后, 在包气带的颗粒孔隙中 (特别是地下水位附近) 仍会残留许多油分, 它们会随着大气降雨的入渗和地下水的升降继续污染地下水体,

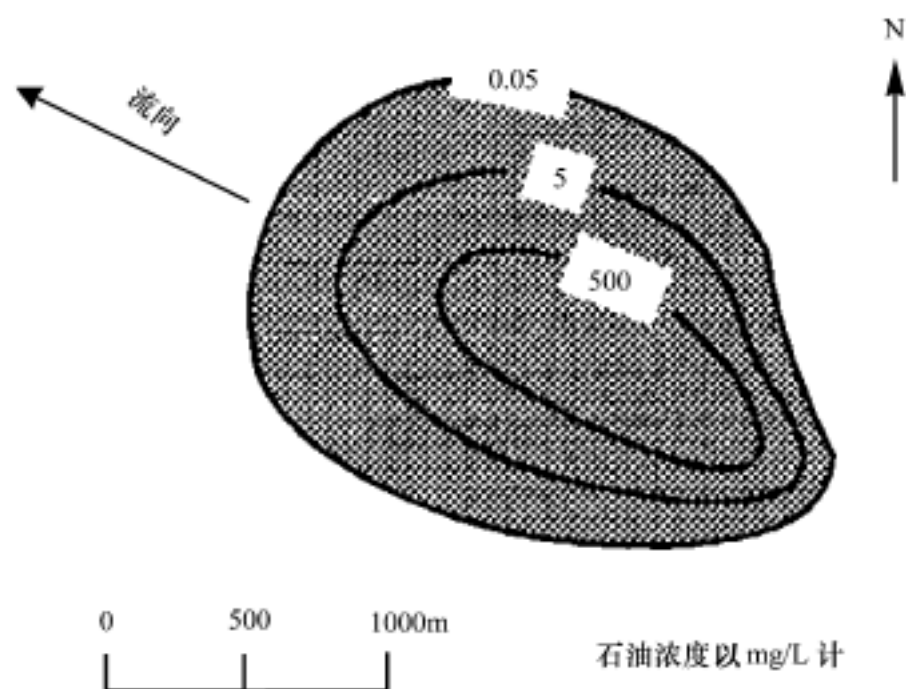


图 9.12 地下水石油污染分布示意图

Fig. 9.12 The sketch map of oil pollution distribution in groundwater

所以地下水系统的治理工作还远没有结束。

9.3.3 石油污染物的深度处理——原地微生物降解

生物降解方法是利用天然或人工培养的细菌将复杂的石油烃转化为简单的化合物(例如, CO_2 和 H_2O 等)。总的来讲, 微生物降解可以把石油污染物降低到一个很低的水平, 这是其他方法难以实现的。对于石油的泄漏问题, 在地下水系统中的浮油清除以后, 仍有很大比例的油品残留在地下水水面以上的孔隙里, 并会长期地污染地下水。到目前为止, 大部分应用实例都是改变地下水环境中微生物的生存条件, 刺激现有微生物种群, 以

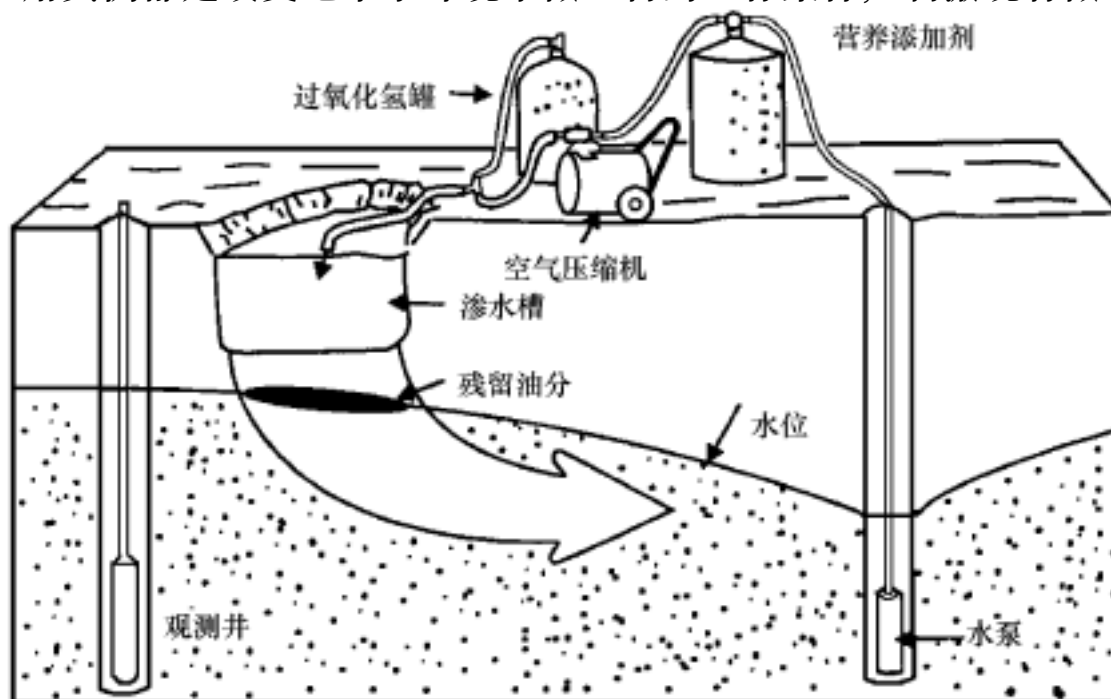


图 9.13 强化的现场微生物降解

(据 Fetter, 1988)

Fig. 9.13 Strengthened degradation of microorganism at spot

增加微生物的数量。石油微生物降解还取决于土壤的湿度、含氧量、温度、pH 值和营养成分等。对于现场的生物降解工程，不但要控制适当的微生物生存环境，还要采取相应的工程措施（图 9.13）。

9.3.3.1 营养成分的控制

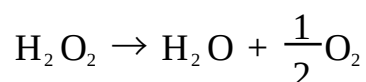
微生物降解过程中需要的主要元素为碳、氮和磷，其中最佳比例为 25:1:0.5。石油烃本身可以为微生物提供碳源，而按比例加入少量化肥或人粪尿可以提供氮和磷。此外，微生物的生长和繁殖还需一些微量元素，像钾、铁、镁、锌和铜等，许多化肥中含有这些元素，所以通过地表营养液可以满足微生物对微量元素的需要，加速生物降解过程的进行。

9.3.3.2 pH 值的控制

微生物降解要求的 pH 值是 6~8，最好是接近于 7。但是，随着降解作用的进行，可以形成一些有机酸和 CO₂，使 pH 值降低。如果环境的 pH 值降到 6 以下，细菌活动便会受到抑制，所以要人工调节 pH 值。通常，对于一些非缓冲性土壤（沙土和粘土），pH 值的变化很快，只要加入一些石灰水即可。

9.3.3.3 氧的控制

地下水系统中石油污染物降解主要是需氧细菌的生物氧化，因此石油污染物的生物降解需要加入一定的氧气，以解决地下水环境中氧气不足的问题。在天然条件下，纯氧气在水中的溶解度约为 40mg/L；若以空气来提供氧气，水中溶解氧仅 8~12mg/L（Lee 等，1987）。在地下水环境工程中，常常采用过氧化氢来产生充足的氧气，以促进生物氧化作用的顺利进行。即



对于面积不大的石油泄漏，可以在地面采用一台小型空气压缩机将空气压入一口或多口井中；对于大面积的石油泄漏，可以注入含有过氧化氢的水溶液，以加大氧气供应量。

9.3.3.4 温度控制

大庆地区气候寒冷，冬季气温很低，土壤的冻结厚度达 1~1.5m。这样，对冬季的现场治理工程，需要注入热空气，以改善地下水系统的温度条件。

9.3.3.5 湿度控制

土壤湿度对现场微生物治理非常重要，一般要保持土壤含水量 30%~80%（最好是 50%）。因为土壤被水饱和以后，土壤中氧气大大降低，变为厌氧环境，不利于微生物的氧化作用。因此，在现场治理期间，要采用水沟（槽）来控制地表径流，保证适当的湿度。

综上所述，现场生物治理技术在适当的条件下是有效的。一般来讲，对于透气性和透水性好的土壤，加上人工控制土壤湿度、温度、含氧量和营养条件，可以对轻质油的泄漏问题达到良好处理效果。

9.4 小 结

在广泛吸收国内外最新研究成果的基础上，结合沈抚灌区土-水-生物系统石油污染的

环境问题，进行现场调查和样品采集，系统地分析了土壤的物理性质和化学性质，完成了不同土壤水分特征曲线和毛细上升高度的测定、不同条件下饱和和非饱和土壤中水分-盐分的渗流和水动力弥散试验，以及不同油品挥发、溶解、生物降解、吸附和释放等几十个系列的试验，实测了数千个数据，并确定了孔隙度、渗透系数、导水率、水动力弥散系数、降解系数、阻滞系数等水盐和反应动力参数，建立起土壤非饱和带水分和反应性石油污染运移的耦合模型，首次采用数值方法模拟土壤-水系统反应性石油污染物的动力学过程，并对土-水系统石油污染物的迁移-转化规律进行了创造性地研究工作，取得了一些新的认识和结论，主要包括：

(1) 在分析土-水环境中的石油含量时，传统的紫外分光光度法是采用 20 号重柴油和 15 号机油作为标准油。实际上，不同来源、不同油品和不同相中的石油组成是不相同的，其中带有共轭体系的芳香烃含量也不同，那么采用某个指定的油品作为标准油，会使测定的石油含量缺少可比性。本文采用石油污染区相应油品的溶解油和土壤残留油分别作为水相和土壤中石油污染物的标准油，从而把不同地区、不同油品和不同相间的石油分析结果统一起来。

(2) 含油污水中的油品是以浮油和溶解油形式存在水体表面与水体之中，即相对于油品的溶解而言，油品是处于过饱和状态。此外，油品的溶解动力学试验表明，油品的溶解符合对数型动力学方程。尽管其溶解达到平衡需 20 ~24h，但 2h 的溶解量为溶解度的 80% ~90%。沈抚灌区在清污混合灌溉的过程中，把大量的浮油引入污灌干渠，那么污水中的浮油会很快在清水中溶解，从而使混合后的水中石油含量接近或达到其溶解度，使混合效应大大降低。因此，在实际操作过程中，要将泵头放入深水处，尽量避免浮油直接引入污水干渠，从而真正达到混合之目的。

(3) 经过长期的石油污水灌溉，沈抚灌区土壤中已经形成了优势的微生物种群，以细菌为主，真菌和放线菌较少，但经过 110d 降解试验，土壤中残留油的降解率为 9.74% ~10.91%，而水中溶解油的降解率达到 40.38%，说明低碳的溶解油比高碳的残留油更容易被微生物降解。

(4) 土壤对溶解油的吸附符合于对数型动力学曲线，即随着吸附时间的延续吸附速度降低，吸附平衡时间约为 24h。另外，尽管各种土样的吸附能力（有机质含量和粘粒含量）不同，但吸附等温线均为直线型理想吸附。通过试验发现，当水相中溶解油浓度低于 0.23、0.79、0.24、0.32、0.49 和 0.35mg/L 时，相应的土样 L2-1、L2-2、S1-1、S1-2、X1-1、X1-2 不但不吸附溶解油，相反使土壤中的油分产生释放，测得表层土壤 L2-1、S1-1 和 X1-1 中残留油的释放率为 0.86%、0.73% 和 1.30%，即绝大部分残留在土壤中石油不会释放出来，进而对农作物产生长期的危害。

(5) 通过不同土壤条件、不同气候条件和不同灌溉条件下土壤中溶解油分布的数学模拟，可以得出：①尽管污灌条件下溶解油随水分一起运移，但由于溶解油和土壤发生各种化学反应，抑制了溶解油的下移，使溶解油锋面的前进速度远远小于相应的水分锋面；②同一种土壤中，随着污水浓度和污灌量的增加，土壤中溶解油的浓度和分布范围增加；③降雨和蒸发等气象因素都可以影响土壤中的水分分布，但降雨入渗对土壤中溶解油分布影响更大，它能使土壤表层溶解油浓度降低，同时使溶解油锋面下移，起到重新分配土壤中溶解油的作用；④污水在土壤中入渗过程中，溶解油可以被土壤吸附，也会产生生物降

解，但在较短的入渗期间（几小时到几天）内，微生物降解的影响似乎完全不能显现出来，而土壤溶解油的吸附起到非常重要的作用。经过长期的污灌使土壤中绝大部分石油主要集中在土壤表层，而不至于垂向进入地下水，其主要原因是土壤对溶解油有强大的吸附作用；⑤在水稻的生长季节，往往要进行多次的污水灌溉，由于间隔时间短，前次进入土壤中的溶解油往往影响土壤中溶解油的分布，即一个长期的多次污灌起到溶解油的积累作用。

（6）根据污水灌区土壤中溶解油污染物的迁移-转化规律，结合灌区的灌溉条件、水资源分布和农作物结构，提出了定量混合灌溉、改变作物结构和消除污水灌溉3种调控方案。各种方案可以同时进行，也可以根据条件分期分批进行，但最终要彻底消除沈抚灌区的石油污染，必须提高石油污水的处理水平，并且逐渐改用地表水或地下水进行灌溉。

（7）沈抚灌区经过长期的石油污水灌溉，使土壤中石油含量明显高于清水灌溉，但由于生物降解作用，使土壤中的石油含量维持在一个相对稳定的水平上，而没有从物理上影响农作物的正常生长，主要的环境问题是污水灌溉引起粮食品质的下降。石油制品的溶解变化低，土壤中的残留油也很难释放出来，所以土壤中溶解油（有效油）的迁移-转化是从石油污水灌溉到农作物石油污染这个复杂过程的主要问题之一。

本书采用物理模拟和数学模拟的方法研究土壤中溶解油（有效油）的迁移-转化规律，抓住了从石油污水灌溉到农作物石油污染这个复杂链条中的主要环节，克服了石油污染土壤中低浓度溶解油在测定方法的难题，并把这个过程中石油性质、土壤性质、水动力学条件和土壤中的各种化学作用等影响有机地结合起来，开拓和进一步完善了石油污水灌溉条件下土-水系统石油污染研究内容和研究方法。但是，污灌条件下反应性石油污染物在土壤非饱和带的迁移转化过程的定量研究，涉及到石油本身的性质、土壤物理、化学性质、土壤中水-盐动力学、土壤石油污染物的物理-化学-生物作用和数学模型的建立、检验、模拟，是一个非常复杂的研究课题。由于时间短、任务重，加之水平和经费有限，研究工作仅仅是初步的，还有待于进一步充实、完善和提高。

参 考 文 献

- 褚家成等. 海上溶油风化特征和对污染油种的鉴别. 环境化学, 1982 (6)
- 大庆石油管理局环保处. 大庆油田开发建设对环境影响研究. 科研报告, 1995
- 高拯民主编. 土壤-植物系统污染生态研究. 北京: 中国科学技术出版社, 1986
- 郭东屏, 张石峰著. 渗流理论基础. 西安: 陕西科学技术出版社, 1994
- 顾惕入. 溶液中理想吸附等温线的实现和展望. 环境化学, 1984 (2)
- 韩长绵等. 水中石油烃污染的特点及分析中若干问题. 环境科学与技术, 1988 (3)
- 黄第藩等译. 石油微生物学. 北京: 石油工业出版社, 1991
- 胡家骏等编. 环境工程微生物学. 北京: 高等教育出版社, 1998
- 黄康平. 多孔介质中水动力弥散尺度效应研究. 水文地质工程地质, 1991 (3)
- 李芥春等译. 碳氢化合物污染及其对策. 北京: 科学出版社, 1987
- 李竞生等译. 多孔介质流体动力学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983
- 李佩成主编. 地下水动力学. 北京: 农业出版社, 1993
- 李佩成著. 地下水非稳定流的解析法. 北京: 科学出版社, 1990
- 卢松年译. 控制石油运移的物理-化学因素. 北京: 石油工业出版社, 1984
- 李俊亭主编. 地下水流数值模拟. 北京: 地质出版社, 1989
- 刘新华等. 含油污水在微裂隙发育粘土层中的迁移特征. 水文地质工程地质, 1996 (3)
- 林学钰等编著. 地下水水量水质模拟及管理程序集. 长春: 吉林科学技术出版社, 1988
- 雷志栋等. 土壤水动力学. 北京: 清华大学出版社, 1988
- 李文鹏. 地下水动力弥散方程中处理固相-液相转移的三种方法. 水文地质工程地质, 1993 (2)
- 沈晋等著. 动力水文实验研究. 西安: 陕西科学技术出版社, 1990
- 田春声等著. 关中盆地的环境水文地质问题. 西安: 陕西科学技术出版社, 1995
- 王秉忱, 陈曦主编. 地下水水质模型. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1985
- 王秉忱等编著. 地下水污染与地下水水质模拟方法. 北京: 北京师范大学出版社
- 王进海等. 农药在土壤中吸附. 环境化学, 1989 (5)
- 王文科著. 地下水有限分析数值模拟的理论与方法. 西安: 陕西科学技术出版社, 1996
- 奚旦立等编. 环境监测. 北京: 高等教育出版社, 1987
- 徐和德等译. 现代离子交换专论. 广州: 广东科学技术出版社, 1982
- 许涓铭等译. 地下水水力学. 北京: 地质出版社, 1985
- 夏荣基等译. 溶质在土壤-根系中的运动. 北京: 科学出版社, 1985
- 谢重阁编. 环境中石油污染物的分析技术. 北京: 中国环境科学出版社, 1987
- 谢重阁等. 油酚监测技术的研究. 环境科学丛刊, 1990 (6)
- 许宗仁译. 水质评价标准. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981
- 岳福山主编. 油田基础化学. 北京: 石油工业出版社, 1992
- 苑会明译. 保护地下水免遭石油污染问题. 地下水污染与保护专辑 24, 1991
- 易绍金. 原油的生物降解及其影响. 江汉石油学院学报, 1992 (4)
- 周福俊等著. 松嫩平原中部地区地下水化学研究. 长春: 吉林大学出版社, 1995
- 曾国寿, 徐梦虹主编. 石油地球化学. 北京: 石油工业出版社, 1990
- 张光辉著. 毒性金属在包气带中迁移与转化. 北京: 地震出版社, 1987
- 张连仲等. 批量平衡法研究甲氧双丙嗪在沙壤中吸附. 环境化学, 1987 (4)
- 张先起译. 防止地下水污染的水质预测. 北京: 地质出版社, 1978
- 张兴儒主编. 油气田环境保护. 北京: 石油工业出版社, 1995

- 郑西来, 刘鸿俊. 山东铝厂碴场地下水系统的环境地球化学反应模型. 地球化学, 1990 (4)
- 郑西来, 李雨新. 栗西栗峪河系氟污染的数值模拟, 西安地质学院学报. 1994 (增刊)
- 郑西来, 田春声. 地下水模型中阻滞系数的实验研究. 水文地质工程地质, 1995 (4)
- 郑西来. 大庆地下水铁质富集的热力学机制. 西安地质学院学报, 1996 (增刊)
- 郑西来等. 西安市潜水污染的潜在性分析与评价. 工程勘察, 1997 (4)
- 郑西来等. 包气带石油污染物的生物降解作用研究. 地质工程与水资源新进展. 西安: 陕西科学技术出版社, 1997
- 郑西来. 地下水系统石油污染机理及其应用研究. 西安工程学院博士学位论文, 1997
- 郑西来等. 地下水系统中石油污染物的吸附转移研究. 勘察科学技术, 1998a (1)
- 郑西来等. 包气带原油的生物降解能力测定. 水文地质工程地质, 1998b (2)
- 郑西来. 土壤中油-水驱机理研究. 环境学报, 1999 (3)
- 郑西来等. 地下水中石油污染物的迁移与相间转移. 长春科技大学学报, 1998c (1)
- 郑西来等. 多孔介质中溶质的弥散度测定, 西安工程学院学报, 1998 (4)
- 郑西来, 杨喜成, 荆静. 地下水系统石油污染研究, 西安: 西安地图出版社, 1998
- 郑西来, 刘孝义. 地下水中石油污染物运移的耦和模型及其应用研究. 工程勘察, 1999 (1)
- 郑西来, 邱汉学. 沈抚灌区石油污染土壤恢复方案的数值模拟. 地球科学, 2000 (2)
- 陈友媛, 郑西来. 大庆油田轻质油泄漏对地下水污染研究. 地学前缘, 2001, 8 (4)
- 郑西来, 李永乐. 土壤对可溶性油的吸附作用及其影响因素分析. 地球科学, 2003 (4)
- 赵元慧等. 应用 Langmuir 模型探讨有机物在天然沉积物上的吸附规律. 环境化学, 1990 (1)
- 大庆市水利局等. 大庆市水资源综合评价报告, 研究报告, 1995
- Abdul, A. S., Migration of petroleum products through sandy hydrogeologic systems, Groundwater Monit. Rev. 8 (4), pp. 73-81, 1988
- Abdul, A. S., Kau, S. F and Gibson, T. I., Limitations of monitoring wells for the detection and quantification of petroleum products in soils and aquifers, Groundwater Monitoring Review. 9 (2), pp. 90-99, 1989
- Abdul, A. S., et al., Selection of surfactants for the Removal of petroleum products from shallow sandy aquifers, Ground Water. 28 (6), 1990
- Abdul, A. S., A new pumping strategy for petroleum product recovery from contaminated hydrogeologic system, Groundwater Monit. Rev., No. 4, pp. 105-114, 1994
- Al. Sulaimi J. et al., Effect of oil pollution on fresh groundwater in Kuwait, Environ. Geology. 22 (3), 1993
- Abrionla, L. M., and Pinder, G. F., A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds, Water Resour. Res. 21 (1), pp. 11-18, 1985
- Atlas, R. M., Effects of temperature and crude oil composition on petroleum degradation, Applied and Environmental Microbiology 30, pp. 396-403, 1975
- Alexander, M., Introduction to soil microbiology, John Wiley, New York, 1977
- Atlas, R. M., Microbial degradation of petroleum hydrocarbons, Microbio. Rev. 45, pp. 180-209, 1981
- Bachr, A. I., Selective transport of hydrocarbons in the unsaturated zone due to aqueous and vapor phase partitioning, Water Resources Research 23 (10), pp. 1926-1938, 1987
- Borden, R. C. and Bedient, P. B., Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen - limited biodegradation, Water Resour. Res. 22, pp. 1973-1982, 1986.
- Blake, S. B. and Lewis, R. W., Underground oil recovery, Proceedings of the Second National Symposium on Aquifer Restoration and Ground Water Monitoring 69-76, Dublin, 1982
- Colke, G. M., Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites USA: Lewis Publishers, 1995
- Choff, S. W. et al., Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, Water Res. 13, pp. 707-735, 1979
- Dracos, T., Theoretical considerations and practical implications on the infiltration of hydrocarbons in aquifers, Proc. LAH Int. Symp. on Groundwater Pollution by Oil Hydrocarbons, Prague, pp. 127-137, 1978
- Domenico, P. A. and Schwartz, F. W., Physical and Chemical Hydrogeology, USA: Hamilton Printing Company, 1990

- El Kadi, A. I. , Application of sharp γ -interface models for NAPL transport, *Ground Water* 30 (6) , pp. 849-856, 1992
- Ecakberg, D. K. and Sunada, D. K. , Nonsteady three phase immiscible fluid distribution in porous media, *Water Resources Research* 20 (12) , pp. 1891-1897, 1981
- Farr, A. M. et al. , Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media, *Ground Water* 28 (1) , pp. 48-56, 1990
- Faust, C. R. , Transport of immiscible fluids within and below the unsaturated zone: a numerical model, *Water Rseour, Res.* 21 (4) , 1985
- Fetter, C. W. , *Applied Hydrology*, New York: macmillan Publishing Company, 1988
- Fetter, C. W. , *Contaminated Hydrogeology*, New York: Macmillan publishing Company, 1992
- Flathman, P. E. et al. , Remediation of contaminated ground water using biological techniques, *Ground Water Momitoring Review* 9 (1) , pp.105-119, 1989
- Freeze, R. A. , and Cherry, J. A. What has gone wrong, *Ground Water* 27 (4) , pp. 458-464, 1989
- Holzer, T. H. , Application of groundwater flow theory to a subsurface oil spill, *Ground water* 14 (3) , pp.138-145, 1976
- Herzog, B. L. et al. , Investigation of failure mechanisms and migration of organic chemicals at wilsonville, Illnois, *Ground Water Mornitoring Review* 9 (2) , pp.82-88, 1989
- Hochmuth, D. P. and Sunada, D. K. , Ground water model of two phase immiscible flow in coarse material, *Ground Water* 23 (5) , pp. 617-625, 1985
- Hubbert, M. K. , Entrapment of petroleum under hydrodynamic conditions, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 37 (8) , pp. 1954-2026, 1953
- Hincbee, R. E. , Downey, D. C. and Coleman, E. J. , Enhanced bioreclamation soil venting and groundwater extraction, *NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons*, Dubin, Ohio, 1987
- Kessler, A. and Rubin, H. , Relationships between water infiltration and oil spill migration in sandy soils, *Journal of Hydrol-ogy* 91, 1987
- Knox, R. D. et al. , State of the art of aquifer restoration, *National Technical Information Service*, 1984
- Jamison, V. W. et al. , Biodegration of high octane gasoline in ground water, *Developments in Industrial Microbiology* 16, 1975
- Jarandel, I. and Tsang, C. F. , Capture zone type curves: a tool for aquifer cleanup, *Ground Water* 24 (5) , pp. 616-625, 1986
- Lee, M. D. , Jamison V. W. and Raymoud, R. L. , Applicability of in situ bioreclamation as a remedial action alternative, *NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons*, Dublin, Ohio, 1987
- Lee. M. D. et al. , Biorestration of aquifers contaminated with organic compounds, *Critical Reviews in Environmental Con-trol* 18 (1) , pp.29-89, 1988
- Lin, C. , Pinder G. F. and Wood, E. F. , *Water resources program report 83. WR. 2*, Princeton University, USA, 1982
- Larsen, T. et al. , Sorption of hydrophobic hydrocarbons on three aquifer materials in a flow through system, *Chemosphere* 24, pp.439-451, 1992
- Lenhard, R. J. and Parker, J. C. , Measurement and prediction of saturation pressure relationships in three phase porous media systems, *Journal of Contaminant Hydrogeology* 1, pp. 407-424, 1987
- Mcwhorter, D. B. and Sunada, D. K. , Exact integral sollutions for two phase flow, *Water Resources Research* 26 (3) , pp. 399-413, 1990
- Martel, R. and Gelinass, J. , Surfactant solutions developed for NAPL recovery in contaminated aquifers, *Ground Water* 34 (1) , 1996
- Mackay, D. M. , and Cherry, J. A. , Groundwater contamination: pump and treat remediation, *Environmental Science and Technology* 23 (6) , pp.630-636, 1989
- Mueller, J. G. et al. , Creosote contaminated sites: their potential for bioremediation, *Environmental Science and Technology* 23 (10) , pp. 1197-1201, 1989
- Nyer, E. K. , *Groundwater Treatment Technology*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1985

- Pinder, G. F. and Abriola, L. M. , On the simulation of nonaqueous phase organic compounds in the subsurface , Water Resources Research 22 (9), pp.1098-1108, 1986
- Rogoshewski, P. et al. , Remedial action technology for waste disposal sites, Pollution Technology Review. No.101, 1983
- Renen, Z. , et al. , Feasibility of bioremediation of ground water polluted with Alkylpyridines, Ground Water 34 (2), 1996
- Smith, A. N. , Oil pollution and marine ecology, Elek Science, 1972
- Samuel, A. , et al. , Comparison between pump and treat, bioestoration, and bioestoration, Groundwater Monit. Rev. , No. 1, pp. 105-119, 1994
- Stone, H. I. , Estimation of three phase relative permeability and residual oil data, Journal of Canadian Petroleum Technology 12 (4), 1973
- Schiegg, H. O. , Methode zur abschatzung der ausbreitung von erdolderivaten in mit - wasser. Tech. Hochsch. , Zurich 22, 1977
- R. P. Schwarzenbach and Westall, J. , Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater, Environ. Sci. Technol. 15, pp. 1360-1367, 1981
- Schwille, F. , Groundwater pollution in porous media by fluids immiscible with water, The science of the total environment 21, pp. 173-185, 1981
- Schwille, F. , migration of organic fluids immiscible with water in the unsaturated zone, Berlin: Springer Verlag, 1984
- Satkin, R. L. and Bedient, P. B. , Effectiveness of various aquifer restoration schemes under variable hydrogeologic conditions, Ground Water 26 (4), pp. 488-498, 1988
- Semprini, L. et al. , A field evaluation of in situ biodegradation of chlorinated ethenes 2, Ground Water 28 (5), pp. 715-727, 1990
- Semprini, L. et al. , A field evaluation of in situ biodegradation of chlorinated ethenes 3, Ground Water 29 (2), pp. 239-250, 1991
- Shafer, J. M. , Reverse pathline calculation of time related capture zones in nonuniform flow, Ground Water 25 (3), pp. 283-289, 1989
- Thomas, J. M. and Ward, C. H. , In situ bioestoration of organic contaminants in the subsurface, Environmental Science and Technology 23 (7), pp. 760-766, 1989
- Thomsen, K. O. et al. , Ground water remediation using an extraction treatment and recharge system, Groundwater Monitoring Review 9 (1), 92-99, 1989
- Testa, S. M. and Paczkowski, M. T. , Volume determination and recovery of free hydrocarbon, Groundwater Monitoring Review 9 (1), 120-127, 1989
- Van, G. M. , A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, Soil Science Society of American Journal 44, pp. 892-898
- Villaume, J. F. , Investigation at sites contaminated with DNAPLs, Groundwater Monitoring Review 5 (2), 60-74, 1985
- Valocchi, A. I. et al. , Transport of ion exchange solutes: chromatographic theory and field simulation, Water Resources Res. 17, pp. 1517-1527, 1981
- Whiffin, R. B. and Bahr, J. M. , Assessment of purge well effectiveness for aquifer decontamination, proceedings of FNSE / ARGWM, pp. 75-81, Dublin, Ohio, 1984
- Wilson, J. L. , Double cell hydraulic containment of pollutant plumes, proceedings of FNSE / ARGWM, pp. 65-70, Dublin, Ohio, 1984
- Ward, C. H. , et al. , Groundwater Quality, USA: John Wiley and Sons Inc. , 1985
- Yaniga, P. M. , Alternatives in decontamination for hydrocarbon contaminated aquifers, Proceedings of SNS / ARGWM, Dublin, Ohio, 1982
- Zheng Xilai, Qiu Hanxue, Numerical analysis of aqueous oil transport and control in soil-water systems, Environmental Geology, 2001 (6)
- Zheng Xilai, Qiu Hanxue. Numerical analysis on aqueous oil transport and control strategy in a soil-water system, International Symposium on Hydrogeology and the Environment, Wuhan, 163-167, 2000

Zheng Xilai, Li Yuying, Lin Guoqing, Behaviors of aqueous oil adsorption-release in oil-contaminated soils, Proceedings of the International Symposium on Water Resources, Wuhan, 2003

Zheng Xilai, Lin Guoqing, Behaviors of aqueous oil adsorption-release in oil-contaminated soils, Proceedings of the International Symposium on Water Resources, Wuhan, 2003

Zheng Xilai, Wang Bingchen, Li Yuying. Studies of degradation kinetics of petroleum contaminants in soil-water systems. Geological Sinica , 2004 (3)

附录 I 中华人民共和国水法

(1988年1月21日第六届全国人民代表大会常务委员会第24次会议通过，1988年1月21日中华人民共和国主席令第61号发布)

第一章 总 则

第一条 为合理开发利用和保护水资源，防治水害，充分发挥水资源的综合效益，适应国民经济发展和人民生活的需要，制定本法。

第二条 本法所称水资源，是指地表水和地下水。在中华人民共和国领域内开发、利用、保护、管理水资源，防治水害，必须遵守本法。

海水的开发、利用、保护和管理，另行规定。

第三条 水资源属于国家所有，即全民所有。

农业集体经济组织所有的水塘、水库中的水，属于集体所有。

国家保护依法开发利用水资源的单位和个人的合法权益。

第四条 国家鼓励和支持开发利用水资源和防治水害的各项事业。

开发利用水资源和防治水害，应当全面规划、统筹兼顾、综合利用、讲究效益，发挥水资源的多种功能。

第五条 国家保护水资源，采取有效措施，保护自然植被，种树种草，涵养水源，防止水土流失，改善生态环境。

第六条 各单位应当加强水污染防治工作，保护和改善水产。各级人民政府应当依照水污染防治法的规定，加强对水污染防治的监督管理。

第七条 国家实行计划用水，厉行节约用水。

各级人民政府应当加强对节约用水的管理。各单位应当采用节约用水的先进技术，降低水的消耗量，提高水的重复利用率。

第八条 在开发、利用、保护、管理水资源，防治水害，节约用水和进行有关的科学技术研究等方面成绩显著的单位和个人，由各级人民政府给予奖励。

第九条 国家对水资源实行统一管理与分级、分部门管理相结合的制度。

国务院水行政主管部门负责全国水资源的统一管理工作。

国务院其他有关部门按照国务院规定的职责分工，协同国务院水行政主管部门，负责有关的水资源管理工作。

县级以上地方人民政府水行政主管部门和其他有关部门，按照同级人民政府规定的职责分工，负责有关的水资源管理工作。

第二章 开发利用

第十条 开发利用水资源必须进行综合科学考察和调查评价。全国水资源的综合科学

考察和调查评价，由国务院水行政主管部门会同有关部门统一进行。

第十一条 开发利用水资源和防治水害，应当按流域或者区域进行统一规划。规划分为综合规划和专业规划。

国家确定的重要江河的流域综合规划，由国务院水行政主管部门会同有关部门和有关省、自治区、直辖市人民政府编制，报国务院批准。其他江河的流域或者区域的综合规划，由县级以上地方人民政府水行政主管部门会同有关地区编制，报同级人民政府批准，并报上一级水行政主管部门备案。综合规划应当与国土规划相协调，兼顾各地区、各行业的需要。

防洪、治涝、灌溉、航运、城市和工业供水、水力发电、竹木流放、渔业、水质保护、水文测验、地下水普查勘探和动态监测等专业规划，由县级以上人民政府有关主管部门编制，报同级人民政府批准。

经批准的规划是开发利用水资源和防治水害活动的基本依据。规划的修改，必须经原批准机关核准。

第十二条 任何单位和个人引水、蓄水、排水，不得损害公共利益和他人的合法权益。

第十三条 开发利用水资源，应当防洪的总体安排，实行兴利与除害相结合的原则，兼顾上下游、左右岸和地区之间的利益，充分发挥水资源的综合效益。

第十四条 开发利用水资源，应当首先满足城乡居民生活用水，统筹兼顾农业、工业用水和航运需要。在水源不足地区，应当限制城市规模和耗水量大的工业、农业发展。

第十五条 各地区应当根据水土资源条件，发展灌溉、排水和水土保持事业，促进农业稳产、高产。

在水源不足地区，应当采取节约用水的灌溉方式。

在容易发生盐碱化和渍害的地区，应当采取措施，控制和降低地下水的水位。

第十六条 国家鼓励开发利用水能资源。在水源丰富的河流，应当有计划进行多目标梯级开发。

建设水力发电站，应当保护生态环境，兼顾防洪、供水、灌溉、航运、竹木流放和渔业等方面的需要。

第十七条 国家保护和鼓励开发水运资源。在通航或者竹木流放的河流上修建永久性拦河闸坝，建设单位必须同时修建过船、过木设施，或者经国务院授权的部门批准采取其他补救措施，并妥善安排施工和蓄水期间的航运和竹木流放，所需费用由建设单位负担。

在不通航的河流或者人工水道上修建闸坝后可以通航的，闸坝建设单位应当同时修建过船设施或者预留过船设施位置，所需费用除国家另有规定外，由交通部门负担。

现有的碍航闸坝，由县级以上人民政府责成原建设单位在规定期限内采取补救措施。

第十八条 在鱼、虾、蟹洄游通道修建拦河闸坝，对渔业资源有严重影响的，建设单位应当修建过鱼设施或者采取其他补救措施。

第十九条 修建闸坝、桥梁、码头和其他拦河、跨河、临河建筑物，铺设跨河管道、电缆，必须符合国家规定的防洪标准、通航标准和其他有关的技术要求。

因修建前款所列工程设施而扩建、改建、拆除或者损坏原有工程设施的，由后建工程的建设单位负担扩建、改建的费用和补偿损失的费用，但原有工程设施是违章的除外。

第二十条 兴建水工程或者其他建设项目，对原有灌溉用水、供水水源或者航道水量有不利影响的，建设单位应当采取补救或者予以补偿。

第二十一条 兴建跨流域引水工程，必须进行全面规划和科学论证，统筹兼顾引出和引入流域的用水需求，防止对生态环境的不利影响。

第二十二条 兴建水工程，必须遵守国家规定的基本建设程序和其他有关规定。凡涉及其他地区 and 行业利益的，建设单位必须事先向有关地区和部门征求意见，并按照规定报上级人民政府或者有关主管部门审批。

第二十三条 国家兴建水工程需要移民的，由地方人民政府负责妥善安排移民的生活和生产。安置移民所需的经费列入工程建设投资计划，并应当在建设阶段按计划完成移民安置工作。

第三章 水、水域和水工程的保护

第二十四条 在江河、湖泊、水库、渠道内，不得弃置、堆放阻碍行洪、航运的物体，不得种植阻碍行洪的林木和高秆作物。

在航道内不得弃置沉船，不得设置碍航渔具，不得种植水生植物。

未经有关主管部门批准，不得在河床、河滩内修建建筑物。

在行洪、排涝河道和航道范围内开采砂石、砂金，必须报经河道主管部门批准，按照批准的范围和作业方式开采；涉及航道的，由河道主管部门会同航道主管部门批准。

第二十五条 开采地下水必须在水资源调查评价的基础上，实行统一规划，加强监督管理。在地下水已经超采的地区，应当严格控制开采，并采取措施，保护地下水资源，防止地面沉降。

第二十六条 开采矿藏或者兴建地下工程，因疏干排水导致地下水水位下降、枯竭或者地面塌陷，对其他单位或者个人的生活和生产造成损失的，采矿单位或者建设单位应当采取补救措施，赔偿损失。

第二十七条 禁止围湖造田，禁止围垦河流，确需围垦的，必须经过科学论证，并经省级以上人民政府批准。

第二十八条 国家保护水工程及堤防、护岸等有关设施，保护防汛设施、水文监测设施、水文地质监测设施和导航、助航设施，任何单位和个人不得侵占、毁坏。

第二十九条 国家所有的水工程，应当按照经批准的设计，由县级以上人民政府依照国家规定，划定管理和保护范围。

集体所有的水工程应当依照省、自治区、直辖市人民政府的规定，划定保护范围。

在水工程保护范围内，禁止进行爆破、打井、采石、取土等危害水工程安全的活动。

第四章 用水管理

第三十条 全国和跨省、自治区、直辖市的区域的水长期供求计划，由国务院水行政主管部门会同有关部门制定，报国务院计划主管部门审批。地方的水长期供求计划，由县级以上地方人民政府水行政主管部门会同有关部门，依据上一级人民政府主管部门制定的水长期供求计划和本地区的实际情况制定，报同级人民政府计划主管部门审批。

第三十一条 调蓄径流和分配水量，应当兼顾上下游和左右岸用水、航运、竹木流放、渔业和保护生态环境的需要。

跨行政区域的水量分配方案，由上一级人民政府水行政主管部门征求有关地方人民政府的意见后制定，报同级人民政府批准后执行。

第三十二条 国家对直接从地下或者江河、湖泊取水的，实行取水许可制度。为家庭

生活、畜禽饮用取水和其他少量取水的，不需要申请取水许可，实行取水许可制度的步骤、范围和办法，由国务院规定。

第三十三条 新建、扩建、改建的建设项目，需要申请取水许可的，建设单位在报送设计任务书时，应当附有审批取水申请的机关的书面意见。

第三十四条 使用供水工程供应的水，应当按照规定向供水单位缴纳水费。

对城市中直接从地下取水的单位，征收水资源费；其他直接从地下或者江河、湖泊取水的，可以由省、自治区、直辖市人民政府决定征收水资源费。

水费和水资源费的征收办法，由国务院规定。

第三十五条 地区之间发生的水事纠纷，应当本着互谅互让、团结协作的精神协商处理；协商不成的，由上一级人民政府处理。在水事纠纷解决之前，未经各方达成协议或者上一级人民政府批准，在国家规定的交界线两侧一定的范围内，任何一方不得修建排水、阻水、引水和蓄水工程，不得单方面改变水的现状。

第三十六条 单位之间、个人之间、单位与个人之间发生的水事纠纷，应当通过协商或者调解解决。当事人不愿通过协商、调解解决或者协商、调解不成的，可以请求县级以上地方人民政府或者其授权的主管部门处理，也可以直接向人民法院起诉；当事人对有关人民政府或者其授权的主管部门的处理决定不服的，可以在接到通知之日起十五日内，向人民法院起诉。

在水事纠纷解决之前，当事人不得单方面改变水的现状。

第三十七条 县级以上人民政府或者其授权的主管部门在处理水事纠纷时，有权采取临时处置措施，当事人必须服从。

第五章 防汛与抗洪

第三十八条 各级人民政府应当加强领导，采取措施，做好防汛抗洪工作。任何单位和个人，都有参加防汛抗洪的义务。

第三十九条 县级以上人民政府防汛指挥机构统一指挥防汛抗洪工作。

在汛情紧急的情况下，防汛指挥机构有权在其管辖范围内调用所需的物资、设备和人员，事后应当及时归还或者给予适当补偿。

第四十条 县级以上人民政府应当根据流域规划和确保重点兼顾一般的原则，制定防御洪水方案，确定防洪标准和措施。全国主要江河的防御洪水方案，由中央防汛指挥机构制定，报国务院批准。

防御洪水方案经批准或者制定后，有关地方人民政府必须执行。

第四十一条 在防洪河道和滞洪区、蓄洪区内，土地利用和各项建设必须符合防洪的要求。

第四十二条 按照天然流势或者防洪、排涝工程的设计标准或者经批准的运行方案下泄的洪水、涝水，下游地区不得设障阻水或者缩小河道的过水能力；上游地区不得擅自增大下泄流量。

第四十三条 在汛情紧急的情况下，各级防汛指挥机构可以在其管辖范围内，根据经批准的分洪、滞洪方案，采取分洪、滞洪措施。采取分洪、滞洪措施对毗邻地区有危害的，必须报经上一级防汛指挥机构批准，并事先通知有关地区。

国务院和省、自治区、直辖市人民政府应当分别对所管辖的滞洪区、蓄洪区内有关居

民的安全、转移、生活、生产、善后恢复、损失补偿等事项，制定专门的管理办法。

第六章 法律责任

第四十四条 违反本法规定取水、截水、阻水、排水，给他人造成妨碍或者损失的，应当停止侵害，排除妨碍，赔偿损失。

第四十五条 违反本法规定，有下列行为之一的，由县级以上地方人民政府水行政主管部门或者有关主管部门责令其停止违法行为，限期清除障碍或者采取其他补救措施，可以并处罚款；对有关责任人员可以由其所在单位或者上级主管机关给予行政处分：

（一）在江河、湖泊、水库、渠道内弃置、堆放阻碍行洪、航运的物体的，种植阻碍行洪的林木和高秆作物的，在航道内弃置沉船，设置碍航渔具、种植水生植物的；

（二）未经批准在河床、河滩内修建建筑物的；

（三）未经批准或者不按照批准的范围和作业方式，在河道、航道内开采砂石、砂金的；

（四）违反本法第二十七条的规定，围垦湖泊、河流的。

第四十六条 违反本法规定，有下列行为之一的，由县级以上地方人民政府水行政主管部门或者有关主管部门责令其停止违法行为，采取补救措施，可以并处罚款；对有关责任人员可以由其所在单位或者上级主管机关给予行政处分；构成犯罪的，依照刑法规定追究刑事责任：

（一）擅自修建水工程或者整治河道、航道的；

（二）违反本法第四十二条的规定，擅自向下游增大排泄洪涝流量或者阻碍上游洪涝下泄的。

第四十七条 违反本法规定，有下列行为之一的，由县级以上地方人民政府水行政主管部门或者有关主管部门责令其停止违法行为，赔偿损失，采取补救措施，可以并处罚款；应当给予治安管理处罚的，依照治安管理处罚条例的规定处罚；构成犯罪的，依照刑法规定追究刑事责任：

（一）毁坏水工程及堤防、护岸等有关设施，毁坏防汛设施、水文监测设施、水文地质监测设施和导航、助航设施的；

（二）在水工程保护范围内进行爆破、打井、采石、取土等危害水工程安全的活动的。

第四十八条 当事人对行政处罚决定不服的，可以在接到处罚通知之日起十五日内，向作出处罚决定的机关的上一级机关申请复议；对复议决定不服的，可以在接到复议决定之日起十五日内，向人民法院起诉。当事人也可以在接到处罚通知之日起十五日内，直接向人民法院起诉。当事人逾期不申请复议或者不向人民法院起诉又不履行处罚决定的，由作出处罚决定的机关申请人民法院强制执行。

对治安管理处罚不服的，依照治安管理处罚条例的规定办理。

第四十九条 盗窃或者抢夺防汛物资、水工程器材的，贪污或者挪用国家救灾、抢险、防汛、移民安置款物的，依照刑法规定追究刑事责任。

第五十条 水行政主管部门或者其他主管部门以及水工程管理工作单位的工作人员玩忽职守、滥用职权、徇私舞弊的，由其所在单位或者上级主管机关给予行政处分；对公共财产、国家和人民利益造成重大损失的，依照刑法规定追究刑事责任。

第七章 附 则

第五十一条 中华人民共和国缔结或者参加的，与国际或者国境边界河流、湖泊有关的国际条约、协定，同中华人民共和国法律有不同规定的，适用国际条约、协定的规定。但是，中华人民共和国声明保留的条款除外。

第五十二条 国务院可以依据本法制定实施条例。

省、自治区、直辖市人民代表大会常务委员会可以依据本法，制定实施办法。

第五十三条 本法自 1988 年 7 月 1 日起施行。

附录 II 中华人民共和国水土保持法

(1991年6月29日第七届全国人民代表大会常务委员会第20次会议通过，中华人民共和国主席令第49号发布)

第一章 总 则

第一条 为预防和治理水土流失，保护和合理利用水土资源，减轻水、旱、风沙灾害，改善生态环境，发展生产，制定本法。

第二条 本法所称水土保持，是指对自然因素和人为活动造成水土流失所采取的预防和治理措施。

第三条 一切单位和个人都有保护水土资源、防治水土流失的义务，并有权对破坏水土资源、造成水土流失的单位和个人进行检举。

第四条 国家对水土保持工作实行预防为主，全面规划，综合防治，因地制宜，加强管理，注重效益的方针。

第五条 国务院和地方人民政府应当将水土保持工作列为重要职责，采取措施做好水土流失防治工作。

第六条 国务院水行政主管部门主管全国的水土保持工作。县级以上地方人民政府水行政主管部门，主管本辖区的水土保持工作。

第七条 国务院和县级以上地方人民政府的水行政主管部门，应当在调查评价水土资源的基础上，会同有关部门编制水土保持规划。水土保持规划须经同级人民政府批准，县级以上地方人民政府批准的水土保持规划，须报上一级人民政府水行政主管部门备案。水土保持规划的修改，须经原批准机关批准。

县级以上人民政府应当将水土保持规划确定的任务，纳入国民经济和社会发展规划，安排专项资金，并组织实施。

县级以上人民政府应当依据水土流失的具体情况，划定水土流失重点防治区，进行重点防治。

第八条 从事可能引起水土流失的生产建设活动的单位和个人，必须采取措施保护水土资源，并负责治理因生产建设活动造成的水土流失。

第九条 各级人民政府应当加强水土保持的宣传教育工作，普及水土保持科学知识。

第十条 国家鼓励开展水土保持科学技术研究，提高水土保持科学技术水平，推广水土保持的先进技术，有计划地培养水土保持的科学技术人才。

第十一条 在防治水土流失工作中成绩显著的单位和个人，由人民政府给予奖励。

第二章 预 防

第十二条 各级人民政府应当组织全民植树造林，鼓励种草，扩大森林覆盖面积，增加植被。

第十三条 各级地方人民政府应当根据当地情况，组织农业集体经济组织和国营农、林、牧场，种植薪炭林和饲草、绿肥植物，有计划地进行封山育林育草、轮封轮牧、防风固沙，保护植被。禁止毁林开荒、烧山开荒和在陡坡地、干旱地区铲草皮、挖树兜。

第十四条 禁止在二十五度以上陡坡地开垦种植农作物。

省、自治区、直辖市人民政府可以根据本辖区的实际情况，规定小于二十五度的禁止开垦坡度。

禁止开垦的陡坡地的具体范围由当地县级人民政府划定并公告。

本法施行前已在禁止开垦的陡坡地上开垦种植农作物的，应当在建设基本农田的基础上，根据实际情况，逐步退耕，植树种草，恢复植被，或者修建梯田。

第十五条 开垦禁止开垦坡度以下、五度以上的荒坡地，必须经县级人民政府水行政主管部门批准；开垦国有荒坡地，经县级人民政府水行政主管部门批准后，方可向县级以上人民政府申请办理土地开垦手续。

第十六条 采伐林木必须因地制宜地采用合理采伐方式，严格控制皆伐，对采伐区和集材道采取防止水土流失的措施，并在采伐后及时完成更新造林任务。对水源涵养林、水土保持林、防风固沙林等防护林只准进行抚育和更新性质的采伐。

在林区采伐林木的，采伐方案中必须有按照前款规定制定的采伐区水土保持措施。采伐方案经林业行政主管部门批准后，采伐水土保持措施由水行政主管部门和林业行政主管部门监督实施。

第十七条 在五度以上坡地上整地造林，抚育幼林，垦复油茶、油桐等经济林木，必须采取水土保持措施，防止水土流失。

第十八条 修建铁路、公路和水工程，应当尽量减少破坏植被；废弃的砂、石、土必须运至规定的专门存放地堆放，不得向江河、湖泊、水库和专门存放地以外的沟渠倾倒；在铁路、公路两侧地界以内的山坡地，必须修建护坡或者采取其他土地整治措施；工程竣工后，取土场、开挖面和废弃的砂、石、土存放地的裸露土地，必须植树种草，防止水土流失。

开办矿山企业、电力企业和其他大中型工业企业，排弃的剥离表土、矸石、尾矿、废渣等必须堆放在规定的专门存放地，不得向江河、湖泊、水库和专门存放地以外的沟渠倾倒；因采矿和建设使植被受到破坏的，必须采取措施恢复表土层和植被，防止水土流失。

第十九条 在山区、丘陵区、风沙区修建铁路、公路、水工程，开办矿山企业、电力企业和其他大中型工业企业，在建设项目环境影响报告书中，必须有水行政主管部门同意的水土保持方案。水土保持方案应当按照本法第十八条的规定制定。

在山区、丘陵区、风沙区依照矿产资源法的规定开办乡镇集体矿山企业和个体申请采矿，必须持有县级以上地方人民政府水行政主管部门同意的水土保持方案，方可申请办理采矿批准手续。

建设项目中的水土保持设施，必须与主体工程同时设计、同时施工、同时投产使用。建设工程竣工验收时，应当同时验收水土保持设施，并有水行政主管部门参加。

第二十条 各级地方人民政府应当采取措施，加强对采矿、取土、挖砂、采石等生产活动的管理，防止水土流失。

在崩塌滑坡危险区和泥石流易发区禁止取土、挖砂、采石。崩塌滑坡危险区和泥石流

易发区的范围，由县级以上地方人民政府划定并公告。

第三章 治 理

第二十一条 县级以上人民政府应当根据水土保持规划，组织有关行政主管部门和单位有计划地对水土流失进行治理。

第二十二条 在水力侵蚀地区，应当以天然沟壑及其两侧山坡地形成的小流域为单元，实行全面规划，综合治理，建立水土流失综合防治体系。

在风力侵蚀地区，应当采取开发水源、引水拉沙、植树种草、设置人工沙障和网格林带等措施，建立防风固沙防护体系，控制风沙危害。

第二十三条 国家鼓励水土流失地区的农业集体经济组织和农民对水土流失进行治理，并在资金、能源、粮食、税收等方面实行扶持政策，具体办法由国务院规定。

第二十四条 各级地方人民政府应当组织农业集体经济组织和农民，有计划地对禁止开垦坡度以下，五度以上的耕地进行治理，根据不同情况，采取整治排水系统、修建梯田、蓄水保土耕作等水土保持措施。

第二十五条 水土流失地区的集体所有的土地承包给个人使用的，应当将治理水土流失的责任列入承包合同。

第二十六条 荒山、荒沟、荒丘、荒滩可以由农业集体经济组织、农民个人或者联户承包水土流失的治理。

对荒山、荒沟、荒丘、荒滩水土流失的治理实行承包的，应当按照谁承包治理谁受益的原则，签订水土保持承包治理合同。

承包治理所种植的林木及其果实，归承包者所有，因承包治理而新增加的土地，由承包者使用。

国家保护承包治理合同当事人的合法权益。在承包治理合同有效期内，承包人死亡时，继承人可以依照承包治理合同的约定继续承包。

第二十七条 企业事业单位在建设和生产过程中必须采取水土保持措施，对造成的水土流失负责治理。本单位无力治理的，由水行政主管部门治理，治理费用由造成水土流失的企业事业单位负担。

建设过程中发生的水土流失防治费用，从基本建设投资中列支；生产过程中发生的水土流失防治费用，从生产费用中列支。

第二十八条 在水土流失地区建设的水土保持设施和种植的林草，由县级以上人民政府组织有关部门检查验收。

对水土保持设施、试验场地、种植的林草和其他治理成果应当加强管理和保护。

第四章 监 督

第二十九条 国务院水行政主管部门建立水土保持监测网络，对全国水土流失动态进行监测预报，并予以公告。

第三十条 县级以上地方人民政府水行政主管部门的水土保持监督人员，有权对本辖区的水土流失及其防治情况进行现场检查。被检查单位和个人必须如实报告情况，提供必要的工作条件。

第三十一条 地区之间发生的水土流失防治的纠纷，应当协商解决；协商不成的，由上一级人民政府处理。

第五章 法律责任

第三十二条 违反本法第十四条规定，在禁止开垦的陡坡地开垦种植农作物的，由县级人民政府水行政主管部门责令停止开垦、采取补救措施，可以处以罚款。

第三十三条 企业事业单位、农业集体经济组织未经县级人民政府水行政主管部门批准，擅自开垦禁止开垦坡度以下、五度以上的荒坡地的，由县级人民政府水行政主管部门责令停止开垦、采取补救措施，可以处以罚款。

第三十四条 在县级以上地方人民政府划定的崩塌滑坡危险区、泥石流易发区范围内取土、挖砂或者采石的，由县级以上地方人民政府水行政主管部门责令停止上述违法行为、采取补救措施，处以罚款。

第三十五条 在林区采伐林木，不采取水土保持措施，造成严重水土流失的，由水行政主管部门报请县级以上人民政府决定责令限期改正、采取补救措施，处以罚款。

第三十六条 企业事业单位在建设和生产过程中造成水土流失，不进行治理的，可以根据所造成的危害后果处以罚款，或者责令停业治理；对有关责任人员由其所在单位或者上级主管机关给予行政处分。

罚款由县级人民政府水行政主管部门报请县级人民政府决定。责令停业治理由市、县人民政府决定；中央或者省级人民政府直接管辖的企业事业单位的停业治理，须报请国务院或者省级人民政府批准。

个体采矿造成水土流失，不进行治理的，按照前两款的规定处罚。

第三十七条 以暴力、威胁方法阻碍水土保持监督人员依法执行职务的，依法追究刑事责任；拒绝、阻碍水土保持监督人员执行职务未使用暴力、威胁方法的，由公安机关依照治安管理处罚条例的规定处罚。

第三十八条 当事人对行政处罚决定不服的，可以在接到处罚通知之日起十五日内向作出处罚决定的机关的上一级机关申请复议；当事人也可以在接到处罚通知之日起十五日内直接向人民法院起诉。

复议机关应当在接到复议申请之日起六十日内作出复议决定。当事人对复议决定不服的，可以在接到复议决定之日起十五日内向人民法院起诉。复议机关逾期不作出复议决定的，当事人可以在复议期满之日起十五日内向人民法院起诉。

当事人逾期不申请复议也不向人民法院起诉、又不履行处罚决定的，作出处罚决定的机关可以申请人民法院强制执行。

第三十九条 造成水土流失危害的，有责任排除危害，并对直接受到损害的单位和个人赔偿损失。

赔偿责任和赔偿金额的纠纷，可以根据当事人的请求，由水行政主管部门处理；当事人对处理决定不服的，可以向人民法院起诉。当事人也可以直接向人民法院起诉。

由于不可抗拒的自然灾害，并经及时采取合理措施，仍然不能避免造成水土流失危害的，免于承担责任。

第四十条 水土保持监督人员玩忽职守、滥用职权给公共财产、国家和人民利益造成损失的，由其所在单位或者上级主管机关给予行政处分；构成犯罪的，依法追究刑事责任。

第六章 附 则

第四十一条 国务院根据本法制定实施条例。

省、自治区、直辖市人民代表大会常务委员会，可以根据本法和本地区的实际情况制定实施办法。

第四十二条 本法自公布之日起施行。1982年6月30日国务院发布的《水土保持工作条例》同时废止。

附：法律有关条文

刑法有关条款

第一百五十七条 以暴力、威胁方法阻碍国家工作人员依法执行职务的，或者拒不执行人民法院已经发生法律效力的判决、裁定的，处三年以下有期徒刑、拘役、罚金或者剥夺政治权利。

治安管理处罚条例有关条款

第十九条 有下列扰乱公共秩序行为之一，尚不够刑事处罚的，处十五日以下拘留、二百元以下罚款或者警告。

（七）拒绝、阻碍国家工作人员依法执行职务，未使用暴力、威胁方法的。

附录 III 土壤环境质量标准

(GB15618—1995)

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，防止土壤污染，保护生态环境，保障农林生产，维护人体健康，制定本标准。

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准按土壤应用功能、保护目标和土壤主要性质，规定了土壤中污染物的最高允许浓度指标值及相应的监测方法。

1.2 适用范围

本标准适用于农田、蔬菜地、茶园、果园、牧场、林地、自然保护区等地的土壤。

2 术语

2.1 土壤：指地球陆地表面能够生长绿色植物的疏松层。

2.2 土壤阳离子交换量：指带负电荷的土壤胶体，借静电引力而对溶液中的阳离子所吸附的数量，以每千克干土所含全部代换性阳离子的厘摩尔（按一价离子计）数表示。

3 土壤环境质量分类和标准分级

3.1 土壤环境质量分类

根据土壤应用功能和保护目标，划分为三类。

I 类主要适用于国家规定的自然保护区（原有背景重金属含量高的除外）、集中式生活饮用水源地、茶园、牧场和其他保护地区的土壤，土壤质量基本上保持自然背景水平。

II 类主要适用于一般农田、蔬菜地、茶园、果园、牧场等土壤，土壤质量基本上对植物和环境不造成危害和污染。

III 类主要适用于林地土壤及污染物容量较大的高背景值土壤和矿产附近等地的农田土壤（蔬菜地除外）。土壤质量基本上对植物和环境不造成危害和污染。

3.2 标准分级

一级标准：为保护区域自然生态，维持自然背景的土壤环境质量的限制值。

二级标准：为保障农业生产，维护人体健康的土壤限制值。

三级标准：为保障农林业生产和植物正常生长的土壤临界值。

3.3 各类土壤环境质量执行标准的级别规定如下。

I 类土壤环境质量执行一级标准；

II 类土壤环境质量执行二级标准；

III 类土壤环境质量执行三级标准。

4 标准值

本标准规定的三级标准值，见表 1。

表 1 土壤环境质量标准						(单位: $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
项目	一级	二级			三级	
	自然背景	pH 值 < 6.5	pH 值 = 6.5 ~ 7.5	pH 值 > 7.5	pH 值 > 6.5	
镉 ≤	0.20	0.30	0.30	0.60	1.0	
汞 ≤	0.15	0.30	0.50	1.0	1.5	
砷水田 ≤	15	30	250	20	30	
旱地 ≤	15	40	30	25	40	
铜农田 ≤	35	50	100	100	400	
果园 ≤	-	150	200	200	400	
铅 ≤	35	250	300	350	500	
铬水田 ≤	90	250	300	350	400	
旱地 ≤	9	150	200	250	300	
锌 ≤	100	200	250	300	500	
镍 ≤	40	40	50	60	200	
六六六 ≤	0.05	0.5			1.0	
滴滴涕 ≤	0.05	0.5			1.0	

注：① 重金属（铬主要是三价）和砷均按元素量计，适用于阳离子交换量 > 5cmol（+）/kg 的土壤，若 < 5cmol（+）/kg，其标准值为表内数值的半数。

② 六六六为四种异构体总量，滴滴涕为四种衍生物总量。

③ 水旱轮作地的土壤环境质量标准，砷采用水田值，铬采用旱地值。

5 监测

5.1 采样方法：土壤监测方法参照国家环保局的《环境监测分析方法》、《土壤元素的近代分析方法》（中国环境监测总站编）的有关章节进行。国家有关方法标准颁布后，按国家标准执行。

5.2 分析方法按表 2 执行。

表 2 土壤元素分析方法					
序号	项目	测定方法	检测范围 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	注释	分析方法来源
1	镉	土样经盐酸—硝酸—高氯酸消解后		土壤	(1)
		(1) 萃取—火焰原子吸收法测定	0.025 以上	总镉	(2)
		(2) 石墨炉原子吸收分光光度法测定	0.025 以上		
2	汞	土样经盐酸—硫酸—五氧化二砷或硫、硝酸—高锰酸钾消解后，冷原子吸收法测定	0.004 以上	土壤总汞	(1) (2)
3	砷	(1) 土样经硫酸—硝酸—高氯酸消解后，二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定	0.5 以上	土壤总砷	(1)
		(2) 土样经硝酸—盐酸—高氯酸消解后，硼氰化钾—硝酸银分光光度法测定	0.1 以上		(2)
4	铜	土样经盐酸—硝酸—高氯酸消解后，火焰原子吸收分光光度法测定	1.0 以上	土壤总铜	(1) (2)
5	铅	土样经盐酸—硝酸—氢氟酸—高氯酸消解后		土壤总铅	
		(1) 萃取—火焰原子吸收法测定	0.4 以上		
		(2) 石墨炉原子吸收分光光度法测定	0.06 以上		

续表

序号	项目	测定方法	检测范围 mg · g ⁻¹	注释	分析方法来源
6	铬	土样经硫酸—硝酸—氢氟酸消解后， (1) 高锰酸钾氧化，二苯碳酰二肼光度法测定 (2) 加氯化铵液，火焰原子吸收分光光度法测定	1.0 以上 2.5 以上	土壤总铬	(1) (2)
7	锌	土样经盐酸—硝酸—高氯酸消解后，火焰原子 吸收分光光度法测定	0.5 以上	土壤总锌	(2)
8	镍	土样经盐酸—硝酸—高氯酸消解后，火焰原子 吸收分光光度法测定	2.5 以上	土壤总镍	GB/T 14550 - 93
9	六六六 / 滴滴涕	丙酮—石油醚提取，浓硫酸净化，用带电子捕获检 测器的气相色谱仪测定	0.005 以上		(2)
10	pH 值	玻璃电极法			(3)
11	阳离子 交换量	乙酸铵法等			(3)

注：分析方法除土壤六六六和滴滴涕有国标外，其他项目待国家方法标准发布后执行，现暂时采用下列方法。

- (1) 《环境监测分析方法》，1983，城乡建设环境保护部环境保护司；
- (2) 《土壤元素的近代分析方法》，1982，中国环境监测总站编，中国环境科学出版社；
- (3) 《土壤理化分析》，1978，中国科学院南京土壤研究所编，上海科技出版社。

6 标准的实施

6.1 本标准由各级人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施，各级人民政府的有关行政主管部门依照有关法律和规定实施。

6.2 各级人民政府环境保护行政主管部门根据土壤应用功能和保护目标会同有关部门划分本辖区土壤环境质量类别，报同级人民政府批准。

附加说明

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由国家环境保护局南京环境科学研究所负责起草，中国科学院地理科学与资源研究所、中国农业大学、中国科学院南京土壤研究所等单位参加。

本标准主要起草人夏家洪、蔡道基、夏增禄、王宏康、武攻玲、梁伟等。

本标准由国家环境保护局负责解释。

附录IV 地表水环境质量标准

(GHZB 1—1999)

(代替 GB 3838—88 和 GB12941—91)

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准按照地表水五类使用功能，规定了水质项目及标准值水质评价、水质项目的分析方法以及标准的实施与监督。

1.2 适用范围

本标准适用于中华人民共和国领域内江河、湖泊、运河、渠道、水库等具有使用功能的地表水水域。

2 引用标准

本标准表 4 和表 5 所列分析方法标准和规范与本标准同效。当上述标准和规范被修订时，应使用其最新版本。

3 水域功能分类

依据地表水水域使用目的和保护目标将其划分为五类。

I 类：主要适用于源头水、国家自然保护区。

II 类：主要适用于集中式生活饮用水水源地一级保护区、珍贵鱼类保护区、鱼虾产卵场等。

III 类：主要适用于集中式生活饮用水水源地二级保护区、一般鱼类保护区及游泳区。

IV 类：主要适用于一般工业用水区及人体非直接接触的娱乐用水区。

V 类：主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

同一水域兼有多类功能类别的，依最高类别功能划分。

4 标准值

本标准规定了基本项目和特定项目不同功能水域的标准值。

4.1 满足地表水各类使用功能和生态环境质量要求的基本项目按表 1 执行。

4.2 控制湖泊水库富营养化的特定项目按表 2 执行。控制地表水 I、II、III 类水域有机化学物质的特定项目按表 3 执行。

5 水质评价

5.1 地表水环境质量评价应选取单项指标，分项进行达标率评价。

5.2 对于丰、平、枯水期特征明显的水体，应分水期进行达标率评价，所使用数据不应是瞬时一次监测值和全年平均监测值，每一水期数据不少于两个。

5.3 溶解氧、化学需氧量、挥发酚、氨氮、氰化物、总汞、砷、铅、六价铬、镉十

项指标丰、平、枯水期水质达标率均应达到 100%。

5.4 其他各项指标丰、平、枯水期水质达标率均应达到 80%。

表 1 地表水环境质量标准基本项目标准值 (单位: mg·L⁻¹)

序号	项 目	I	II	III	IV	V
0	基本要求	所有水体不应有非自然原因导致的下述物质 a. 能形成令人感官不快的沉淀物的物质 b. 令人感官不快的漂浮物，例如碎片、浮渣、油类等 c. 产生令人不快的色、嗅、位或者浑浊度的物质 d. 对人类、动植物有毒、有害或者带来不良生理反应的物质 e. 易滋生令人不快的水生生物的物质				
1	水温 /℃	人为造成的环境水温变化应限制在：周平均最大温升≤1℃；月平均最大温降≤2℃				
2	pH 值	5.5 ~8.5				6 ~9
3	硫酸盐 (SO ₄ ²⁻) ≤	250 以下	250	250	250	250
4	氯化物 (以 Cl ⁻ 计) ≤	250 以下	250	250	250	250
5	溶解性铁≤	0.3 以下	0.3	0.5	0.5	1.0
6	总锰≤	0.1 以下	0.1	0.1	0.5	1.0
7	总铜≤	0.01 以下	1.0 (渔 0.01)	1.0 (渔 0.01)	1.0	1.0
8	总锌≤	0.05	1.0 (渔 0.1)	1.0 (渔 0.1)	2.0	2.0
9	硝酸盐 (以 N 计) ≤	10 以下	10	20	20	25
10	亚硝酸盐 (以 N 计) ≤	0.06	0.1	0.15	1.0	1.0
11	非离子氮≤	0.02	0.02	0.02	0.2	0.2
12	凯氏氮≤	0.5	0.5 (渔 0.05)	1 (渔 0.05)	2	3
13	总磷 (以 P 计) ≤	0.02	0.1	0.1	0.2	0.2
14	高锰酸盐指数≤	2	4	8	10	12
15	溶解氧≤	饱和度 90 %	6	5	3	2
16	化学需氧量 (COD _{Cr}) ≤	15 以下	15	20	30	40
17	生化需氧量 (BOD ₅) ≤	3 以下	3	4	6	10
18	氟化物 (以 F ⁻ 计) ≤	1.0 以下	1.0	1.0	1.5	1.5
19	硒 (4 价) ≤	0.01 以下	0.01	0.01	0.02	0.02
20	总砷≤	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
21	总汞≤	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001
22	总镉≤	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
23	铬 (6 价) ≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
24	总铅≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
25	总氰化物≤	0.005	0.05 (渔 0.005)	0.2 (渔 0.005)	0.2	0.2
26	挥发酚≤	0.002	0.002	0.005	0.01	0.1
27	石油类≤	0.05	0.05	0.05	0.5	1.0
28	阴离子表面活性剂≤	0.2 以下	0.2	0.2	0.3	0.3
29	粪大肠菌群 / (个 · L ⁻¹) ≤	200	1000	2000	5000	10000
30	氨氮≤	0.5	0.5	0.5	1.0	1.5
31	硫化物≤	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0

表 2 湖泊水库特定项目标准值					(单位: $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
序号	项 目	I	II	III	IV	V
1	总氮	0.002	0.01	0.025	0.06	0.12
2	总磷 (以 P 计)	0.04	0.15	0.3	0.7	1.2
3	叶绿素 a	0.001	0.004	0.01	0.03	0.065
4	透明度 /m	15	4	2.5	1.5	0.5

表 3 地表水 I、II、III类水域有机化学物质特定项目标准值						(单位: $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	
序号	项 目	标准值	序号	项 目	标准值		
1	苯并 [a] 芘	2.8×10^{-6}	21	六氯苯	0.05		
2	甲基汞	1.0×10^{-6}	22	多氯联苯	8.0×10^{-6}		
3	三氯甲烷	0.06	23	2, 4 - 三氯苯酚	0.093		
4	四氯化碳	0.003	24	2, 4, 6 - 三氯苯酚	0.0012		
5	三氯乙烯	0.005	25	五氯酚	0.00028		
6	四氯乙烯	0.005	26	硝基苯	0.017		
7	三溴甲烷	0.04	27	2, 4 - 二硝基甲苯	0.0003		
8	二氯甲烷	0.005	28	肽酸二丁酯	0.003		
9	1, 2 - 二氯乙烷	0.005	29	丙烯腈	0.000058		
10	1, 1, 2 - 三氯乙烷	0.003	30	联苯胺	0.0002		
11	1, 1 - 二氯乙烯	0.007	31	滴滴涕	0.001		
12	氯乙烯	0.002	32	六六六	0.005		
13	六氯丁二烯	0.0006	33	林丹	0.000019		
14	苯	0.005	34	对流磷	0.003		
15	甲苯	0.1	35	甲基对流磷	0.0005		
16	乙苯	0.01	36	马拉硫磷	0.005		
17	二甲苯	0.5	37	乐果	0.0001		
18	氯苯	0.03	38	敌敌畏	0.0001		
19	1, 2 - 二氯苯	0.085	39	敌百虫	0.0001		
20	1, 4 - 二氯苯	0.005	40	阿特拉津	0.003		

- 6 标准的实施与监督
- 6.1 本标准由各级人民政府环境保护行政主管部门统一监督实施。特定项目由县级以上人民政府环境保护行政主管部门根据当地水环境质量确定，作为基本项目的补充指标。

6.2 各级人民政府环境保护行政主管部门会同城建、水利、卫生、农业等有关部门，根据流域或水系整体规划，结合水域使用功能要求，提出所辖水域水环境功能类别划分方案，划分功能类别，按规定的程序批准后，按相应的标准值管理。

6.3 排污口所在水域划定的混合区，不得影响鱼类洄游通道及混合区外水域使用功能。

6.4 省、自治区、直辖市人民政府可以对国家《地表水环境质量标准》中未规定的项目，制定地方补充标准，并报国家环境保护总局备案。
- 7 水质监测
- 7.1 监测项目的采样布点及监测频率应符合国家环境监测技术规范的要求。

7.2 本标准基本项目的检测分析方法按表 4 执行，特定项目的检测分析方法按表 5 执行。

表 4 质量标准基本项目分析方法				
序号	基本项目	分析方法	测定下限/ (mg · L ⁻¹)	方法来源
1	水温	温度计法		GB 13195 —91
2	硫酸盐	火焰原子吸收分光光度法 铬酸钡光度法	0.4 8	GB 13196 —91 ①
3	氯化物	硝酸银滴定法 硝酸汞滴定法	10 2.5	GB 11896 —89 ①
4	溶解性铁	火焰原子吸收分光光度法 邻菲罗啉分光光度法 高碘酸钾分光光度法	0.03 0.03 0.02	GB 11911 —89 ① GB 11906 —89
5	总锰	火焰原子吸收分光光度法 原子吸收分光光度法 螯合萃取法	0.01 0.05 0.001	GB 11911 —89 ① GB 7475 —87
6	总铜	二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法 2, 9 - 二甲基 - 1, 10 - 二氮杂菲分光光度法	0.010 0.06	GB 7474 —87 GB 7473 —87
7	总锌	双硫脲分光光度法 原子吸收分光光度法 酚二磺酸分光光度法	0.005 0.05 0.02	GB 7472 —87 GB 7475 —87 GB 7480 —87
8	硝酸盐	紫外分光光度法 离子色谱法	0.08 0.1	① ①
9	亚硝酸盐	分光光度法	0.001	GB 7493 —87
10	非离子氮	纳氏试剂比色法 水杨酸分光光度法	0.05 0.01	GB 7479 —87 GB 7481 —87
11	凯氏氮		0.2	GB 11891 —89
12	总磷	钼酸铵分光光度法	0.01	GB 11893 —89
13	高锰酸盐指数		0.5	GB 11892 —89
14	溶解氧	碘量法 电化学探头法	0.2	GB 7489 —89 GB 11913 —89
15	化学需氧量	重铬酸盐法 库仑法	5 2	GB 11914 —89 ①
16	生化需氧量	稀释与接种法 靛试剂分光光度法	2 0.05	GB 7488 —87 GB 7483 —87
17	氟化物	离子选择电极法 离子色谱法	0.05 0.02	GB 7484 —87 ①
18	硒 (4 价)	2, 3 - 二氨基茶分光光度法	0.00025	GB 11902 —89
19	总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 冷原子吸收分光光度法	0.007 0.00005	GB 7485 —87 GB 7468 —87
20	总汞	高锰酸钾 - 过硫酸钾消解法 冷原子荧光法	0.002 0.00005	GB 7469 —87 ①
21	总镉	原子吸收分光光度法 (螯合萃取法) 双硫脲分光光度法	0.001 0.001	GB 7475 —87 GB 7471 —87
22	铬 (6 价)	二苯碳酰二肼分光光度法	0.004	GB 7467 —87
23	总铅	原子吸收分光光度法 直接法 螯合萃取法 双硫脲分光光度法	0.2 0.01 0.01	GB GB 7475 —87 GB 7470 —87

续表				
序号	基本项目	分析方法	测定下限 / (mg·L ⁻¹)	方法来源
24	总氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法 吡啶-巴比妥酸比色法	0.004 0.002	GB GB 7486—87
25	挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	0.002	GB 7490—87
26	石油类	红外分光光度法 非分散红外光度法	0.01 0.02	GB/T 16488 —1996
27	阴离子表面活性剂	亚甲基蓝分光光度法	0.05	GB 7497—87
28	粪大肠菌群	多管发酵法、滤膜法		①
29	氨氮	纳氏试剂比色法 水杨酸分光光度法	0.05 0.01	GB 7479—87 GB 7481—87
30	硫化物	亚甲基蓝分光光度法 直接显色分光光度法	0.005 0.004	GB/T 16489—1996 GB/T 17133—1996

①同表 5。

表 5 地表水环境质量标准特定项目分析方法

序号	特定项目	分析方法	测定下限 mg·L ⁻¹	方法来源
1	总磷	钼酸铵分光光度法	0.01	②
2	总氮	碱性过硫酸钾消解紫外分 光光度法	0.05	GB 11894—89
3	叶绿素 a	分光光度法		②
4	透明度	塞氏圆盘法	0.5cm	①
5	苯并 [a] 芘	乙酰化滤纸层析荧光分光 光度法	4× 10 ⁻⁶	GB 11895—89
6	甲基汞	高效液相色谱法	1× 10 ⁻⁶	GB 13198—91
		气相色谱法	1× 10 ⁻⁸	GB/T 17132—1997
		顶空气相色谱法	0.0003	GB/T 17130—1997
7	三氯甲烷	顶空气相色谱法	0.00005	GB/T 17130—1997
		顶空气相色谱法	0.0005	GB/T 17130—1997
8	四氯化碳	顶空气相色谱法	0.0002	GB/T 17130—1997
		顶空气相色谱法	0.001	GB/T 17130—1997
9	三氯乙烯	吹除及捕集法		③
10	四氯乙烯	吹除及捕集法		③
11	三溴甲烷	吹除及捕集法		③
12	二氯甲烷	吹除及捕集法		③
13	1, 2 - 二氯乙烷			
14	1, 1, 2 - 三氯乙烷			
	1, 1 - 二氯乙烯			
15	氯乙烯			
16				

续表

序号	特定项目					分析方法	测定下限 mg · L ⁻¹	方法来源
17 18	六氯丁二烯 苯					吹除及捕集法		③
						气相色谱法 二硫化碳萃取气相色谱法	0.005 0.05	GB 11890—89
19 20	甲苯 乙苯					顶空气相色谱法 二硫化碳萃取气相色谱法	0.005 0.05	GB 11890—89
						顶空气相色谱法 二硫化碳萃取气相色谱法	0.005 0.05	GB 11890—89
21	二甲苯					顶空气相色谱法 二硫化碳萃取气相色谱法	0.005 0.05	GB 11890—89
22	氯苯					气相色谱法		待颁布
23	1, 2 - 二氯苯					气相色谱法	0.002	GB/T 17131—1997
24	1, 4 - 二氯苯					气相色谱法	0.005	GB/T 17131—1997
25	六氯苯					气相色谱法	0.05	①
26	多氯联苯					气相色谱法		③
27	2, 4 - 二氯苯酚					气相色谱法		待颁布
28	2, 4, 6 - 三氯苯酚					气相色谱法		待颁布
29	五氯酚					气相色谱法	0.00004	GB 8972—88
30	硝基苯					气相色谱法	0.0002	GB 13194—91
31	2, 4 - 二硝基甲苯					气相色谱法	0.0003	GB 13194—91
32	肽酸二丁酯					气相、液相色谱法		待颁布
33	丙烯脂					气相色谱法		待颁布
34	联苯胺					分光光度法	0.0002	③
35	滴滴涕					气相色谱法	0.0002	GB 7492—87
36	六六六					气相色谱法		GB 7492—87
37	林丹					气相色谱法	4.0×10 ⁻⁶	GB 7492—87
38	对流磷					气相色谱法	0.00054	GB 13192—91
39	甲基对流磷					气相色谱法	0.00042	GB 13192—91
40	马拉流磷					气相色谱法	0.00064	GB 13192—91
41	乐果					气相色谱法	0.00057	GB 13192—91
42	敌敌畏					气相色谱法	6.0×10 ⁻⁵	GB 13192—91
43	敌百虫					气相色谱法	5.1×10 ⁻⁵	GB 13192—91
44	阿特拉津					气相色谱法		③

注：暂采用下列方法，待国家方法标准发布后，执行国家标准。

- ① 《水和废水监测分析方法（第三版）》，中国环境科学出版社，1989年。
- ② 《湖泊富营养化调查规范（第二版）》，中国环境科学出版社，1990年。
- ③ 《水和废水标准检验法（第15版）》，中国建筑工业出版社，1985年。

附录 V 景观娱乐用水水质标准

(国家环境保护局 1991 年 3 月 18 日批准,
1992 年 2 月 1 日起实施)

为贯彻《中华人民共和国水污染防治法》及《中华人民共和国海洋环境保护法》，保护和改善景观、娱乐用水水体的水质，恢复并保护其水体的自然生态系统，促进旅游事业的发展，特制定本标准。

1 标准的适用范围

本标准适用于以景观、疗养、度假和娱乐为目的的江、河、湖（水库）、海水水体或其中一部分。

2 标准的分类与标准值

2.1 标准的分类

本标准按照水体的不同功能，分为三大类。

A 类：主要适用于天然浴场或其他与人体直接接触的景观、娱乐水体。

B 类：主要适用于国家重点风景游览区及那些与人体非直接接触的景观娱乐水体。

C 类：主要适用于一般景观用水水体。

2.2 标准值

各类水质标准项目及标准值列于表 1。

表 1 景观娱乐用水水质标准

序号	分类标准值项目	A 类	B 类	C 类
1	色	颜色无异常变化 不超过 25 色度单位		
2	嗅	不得含有任何异味 无明显异味		
3	漂浮物	不得含有漂浮的浮膜、油斑和聚集的其他物质		
4	透明度 /m	1.2 0.5		
5	水温 /℃	不高于近 10 年当月平均水温 2℃ 不高于近 10 年平均水温 4℃		
6	pH 值	6.5 ~8.5	6.5 ~8.5	6.5 ~8.5
7	溶解氧 (DO) / (mg · L ⁻¹)	5	4	3
8	高锰酸盐指数 / (mg · L ⁻¹)	6	6	10
9	生化需氧量 (BOD ₅) / (mg · L ⁻¹)	4	4	8
10	氨氮 / (mg · L ⁻¹)	0.5	0.5	0.5
11	非离子氨 / (mg · L ⁻¹)	0.02	0.02	0.2
12	亚硝酸盐氮 / (mg · L ⁻¹)	0.15	0.15	1.0

序号	分类标准值项目		A 类	B 类	C 类
13	总铁 / (mg · L ⁻¹)	≤	0.3	0.5	1.0
14	总铜 / (mg · L ⁻¹)	≤	0.01	0.01	0.1
15	总锌 / (mg · L ⁻¹)	≤	0.1	0.1	1.0
16	总镍 / (mg · L ⁻¹)	≤	0.05	0.05	0.1
17	总磷 / (以 P 计) / (mg · L ⁻¹)	≤	0.02	0.02	0.05
18	挥发酚 / (mg · L ⁻¹)	≤	0.005	0.01	0.1
19	阴离子表面活性剂 / (mg · L ⁻¹)	≤	0.2	0.2	0.3
20	总大肠菌群 / (个 · L ⁻¹)	≤	10000		
21	粪大肠菌群 / (个 · L ⁻¹)	≤	2000		

注：① 氨氮和非离子氨在水中存在化学关系，在水温高于 20℃，pH 值 ≥8 时，必须用非离子氨作为控制水质的指标。

② 浴场水温各地区根据当地的具体情况自行规定。

本标准未作明确规定的项目，执行 GB 3838《地面水环境质量标准》和 GB 3097《海水水质标准》中的标准值及其有关规定。

3 标准的实施与管理

- 3.1 各地环境保护部门会同同级有关部门规定景观、娱乐水域的保护范围及其使用类型。
- 3.2 若是景观、娱乐水体中有些标准的项目的自然本底值（即没有受到人为的污染）高于本标准所规定的标准值，应维持原自然状态。
- 3.3 在不发生事故和特殊自然条件干扰情况下，景观、娱乐水体的水质一年内应有 95% 以上的分析样品数符合本标准值的规定。
- 3.4 A 类水体内的天然浴场在游泳季节内水质应保证全部分析样品符合本水质标准。
- 3.5 含有毒有害污染物的废水，禁止排入景观、娱乐用水水域，一般工业废水、生活污水禁止直接排入 A 类、B 类水域，该废水必须经过处理并保证其受纳水体符合水标准的情况下方可排入 C 类水域。
- 3.6 同一水域兼有多种功能的，执行最高功能用水的水质标准。

4 水质监测

- 4.1 本标准各项目的分析方法按表 2 执行，水样的采集和保存严格按照《环境监测技术规范》有关规定执行。
- 4.2 海水水样的采集，保存和分析方法按《海洋监测规范》执行。其中分析方法未做规定的项目按表 2 执行。
- 4.3 监测采样点，应选择具有代表性的位置。不得使用瞬时一次监测值作为水质判断依据。在任何情况下，采样频率不得少于一月一次。对有迹象表明水质可能恶化的水体及游泳季节内天然浴场水体均应适当增加采样频率，增加的采样频率由各地监测部门根据水体具体情况确定，并将分析结果连同采样情况报告当地环境保护主管部门。

表 2 景观娱乐用水水质标准项目分析方法

序号	标准项目	测定方法	测定方法标准编号
1	色	铂钴标准比色法	GB 11903
2	嗅	文字描述法	①
3	漂浮物	文字描述法	①
4	透明度	塞氏盘法	①
5	水温	水温计法	①
6	pH 值	玻璃电极法	GB 6820
7	溶解氧 (DO)	碘量法	GB 7489
8	高锰酸盐指数	酸性法	GB 11892
		碱性法	GB 7488
9	生化需氧量 (BOD ₅)	稀释与接种法	GB 7479
10	氨氮	纳氏试剂比色法	GB7479
11	非离子氨	纳氏试剂比色法	GB 7493
12	亚硝酸盐氮	分光光度法	GB 5750
13	总铁	二氮杂菲分光光度法	GB 11911
		火焰原子吸收分光光度法	GB 7472
		双硫脲分光光度法	GB 7475
14	总锌	原子吸收分光光度法	GB 7475
		二乙基二硫代氨基甲酸 钠分光光度法	GB 7475
		2, 9 - 二甲基 - 1, 10 - 菲罗啉分光光 度法	
15	总铜	火焰原子吸收分光光度法	GB 7473
16	总镍	钼酸铵分光光度法	GB 11912
17	总磷	蒸馏后 4 - 氨基安替比林分光光度法	GB 11893
18	挥发酚	亚甲蓝分光光度法	GB 7490
19	阴离子表面活性剂	多管发酵法、滤膜法	GB 7494
20	总大肠菌群	多管发酵法	GB 5750
21	粪大肠菌群	滤膜法	27

注：① 按《水和废水监测分析方法》第三版，中国环境科学出版社，1989。
② 测得结果为 NH₃、NH₄⁺ 总浓度，然后按表 3 换算为非离子氨浓度。

表 3 氨的水溶液中非离子氨的百分比

温度 /℃	pH 值								
	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10.0
5	0.013	0.040	0.12	0.39	1.2	3.8	11	28	56
10	0.019	0.059	0.19	0.59	1.8	5.6	16	37	65
15	0.027	0.087	0.27	0.86	2.7	8.0	21	46	73
20	0.040	0.13	0.40	1.2	3.8	11	28	56	80
25	0.057	0.18	0.57	1.8	5.4	15	36	64	85
30	0.080	0.25	0.80	2.5	7.5	20	45	72	89

附加说明

本标准由国家环境保护局提出。
本标准由中国环境科学研究院组织制定。
本标准由国家环境保护局负责解释。
本标准主要起草人刘载芳、刘和平、杨延捷。

附录 VI 农田灌溉水质标准

(GB 5084—92)

(代替 GB 5084—85)

为贯彻执行《中华人民共和国环境保护法》，防止土壤、地下水和农产品污染，保障人体健康，维护生态平衡，促进经济发展，特制定本标准。

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了农田灌溉水质要求、标准的实施和采样监测方法。

1.2 适用范围

本标准适用于全国以地面水、地下水和处理后的城市污水及与城市污水水质相近的工业废水作水源的农田灌溉用水。

本标准不适用医药、生物制品、化学试剂、农药、石油炼制、焦化和有机化工处理后的废水进行灌溉。

2 引用标准

(1) GB 8978 污水综合排放标准。

(2) GB 3838 地面水环境质量标准。

(3) CJ18 污水排入城市下水道水质标准。

(4) CJ25.1 生活杂用水水质标准。

3 标准分类

本标准根据农作物的需求状况，将灌溉水质按灌溉作物分为三类。

3.1 一类：水作，如水稻，灌溉水量 $800\text{m}^3 / (\text{亩} \cdot \text{a})$

3.2 二类：旱作，如小麦、玉米、棉花等。灌溉水量 $300\text{m}^3 / (\text{亩} \cdot \text{a})$

3.3 三类：蔬菜，如大白菜、韭菜、洋葱、卷心菜等。蔬菜品种不同，灌溉水量差异很大，一般为 $200 \sim 500\text{m}^3 / (\text{亩} \cdot \text{a})$

4 标准值

农田灌溉水质要求，必须符合表 1 的规定。

4.1 在以下地区，全盐量水质标准可以适当放宽。

4.1.1 具有一定的水利灌排工程设施，能保证一定的排水和地下水径流条件的地区。

4.1.2 有一定淡水资源能满足冲洗土体中盐分的地区。

4.2 当本标准不能满足当地环境保护需要时，省、自治区、直辖市人民政府可以补充本标准中未规定的项目，作为地方补充标准，并报国务院环境保护行政主管部门备案。

5 标准的实施与管理

5.1 本标准由各级农业部门负责实施与管理，环保部门负责监督。

5.2 严格按照本标准所规定的水质及农作物灌溉定额进行灌溉。

5.3 向农田灌溉渠道排放处理后的工业废水和城市污水，应保证其下游最近灌溉取水点的水质符合本标准。

5.4 严禁使用污水浇灌生食的蔬菜和瓜果。

表 1 农田灌溉水质标准 (单位: mg · L⁻¹)

序号	项 目	水 作	旱 作	蔬 菜
1	生化需氧量 (BOD ₅) ≤	80	150	80
2	化学需氧量 ≤	200	300	150
3	悬浮物 ≤	150	200	100
4	阴离子表面活性剂 (LAS) ≤	5. 0	8. 0	5. 0
5	凯氏氮 ≤	12	30	30
6	总磷 (以 P 计) ≤	5. 0	10	10
7	水温 /℃ ≤		3. 5	
8	pH 值 ≤		5. 5 ~8. 5	
9	全盐量 ≤	1000 (非盐碱土地区)	2000 (盐碱土地区)	
10	氯化物 ≤		250	
11	硫化物 ≤		1. 0	
12	总汞 ≤		0. 001	
13	总镉 ≤		0. 005	
14	总砷 ≤		0. 1	0. 05
15	铬 (6 价) ≤	0. 05	0. 1	
16	总铅 ≤		0. 1	
17	总铜 ≤		1. 0	
18	总锌 ≤		2. 0	
19	总硒 ≤		0. 2	
20	氟化物 ≤	2. 0 (高氟区)	3. 0	
21	氰化物 ≤		0. 5	
22	石油类 ≤	5. 0	10	1. 0
23	挥发性酚 ≤		1. 0	
24	苯 ≤		2. 5	
25	三氯乙醛 ≤	1. 0	0. 5	0. 5
26	丙烯醛 ≤		0. 5	

6 水质监测

6.1 当地农业部门负责对污灌区水质、土壤和农产品进行定期监测和评价。

6.2 为了保障农业用水安全，在污水灌溉区灌溉期间，采样点应选在灌溉进水口上。化学需氧量 (COD_{cr})、氰化物、三氯乙醛及丙烯醛的标准数值为一次测定的最高值，其他各项标准数值均指灌溉期多次测定的平均值。

6.3 本标准各项目的检测分析方法见表 2。

表 2 农田灌溉水质标准选配分析方法

序号	项 目	测定方法	检测范围 mg · L ⁻¹	注 释	分析方法来源
1	生化需氧量 (BOD ₅)	稀释与接种法	3 以上		GB 7488
2	化学需氧量 (COD _{cr})	重酸盐法	10 ~800		GB 11914
3	悬浮物	滤膜法	5 以上	视干扰情况选	GB 10911
4	阴离子表面活性剂	亚甲基蓝分光光度法	0.05 ~2.0	结果以 LAS 计	GB 7494
5	凯氏氮	浓硫酸-硫酸钾-硫酸铜 消解-蒸馏纳氏比色法	0.05 ~2.0	前处理后用纳氏比色法，测得为 氨氮和有机氮之和	纳氏比色法 采用 GB 7479
6	总磷（以 P 计）	钼蓝比色法	0.025 ~0.6	结果为未过滤水样经消化处理后， 测得为溶解的和悬浮的总和	
7	水温				
8	pH 值	玻璃电极法			GB 6920
9	全盐量	重量法			
10	氯化物	硝酸银容量法 硝酸汞容量法	10 以上	结果以 Cl ⁻ 计	GB 5750
11	硫化物	预处理后对氨基 二甲基苯胺光度法	0.02 ~0.08	结果以 S ²⁻ 计	GB 7468
12	总汞	高锰酸钾-过硫酸钾 消解法	0.002 ~0.04		GB 7469
13	总镉	原子吸收分光光度法 (螯合萃取法)	0.001 ~0.5	经消解处理后，测得水样中的 总镉量	GB 7475
14	总砷	二乙基二硫代氨基甲 酸银分光光度法	0.007 ~0.5	测得为单体形态、无机或有机物 中的元素砷的总量	GB 7485
15	铬	二苯碳酰二肼 分光光度法	0.004 ~1.0		GB 7467
16	总铅	直接法 螯合萃取法	0.2 ~10 0.01 ~0.2	经酸消解处理后，测得水样中的 总铅量	GB 7470
17	总铜	原子吸收分光光度法 直接法 / 螯合萃取法	0.05 ~5 0.001 ~0.05	未过滤的样品经消解后测得的总 量铜，包括溶解的和悬浮的	GB 7475
18	总锌	双硫脲分光光度法 原子吸收分光光度法	0.005 ~0.05 0.05 ~1	经消化处理后测得的 水样中总锌量	GB 7472 GB 7475
19	总硒	二氨基联苯胺 分光光度法	检出下限 0.001		GB 5750
20	氟化物	氟试剂比色法 离子选择性电极法	0.05 ~1.8	结果 F ⁻	GB 7482
21	氰化物	异烟酸-吡啶啉酮 比色法	0.004 ~0.25	包括全部简单氰化物和绝大部分 络合氰化物，不包括钴氰络合物	GB 7486
22	石油类	紫外分光光度法	0.05 ~50		①②③
23	挥发酚	气相色谱法	0.002 ~6		GB 7490

续表

序号	项 目	测定方法	检测范围 mg · L ⁻¹	注 释	分析方法来源
24	苯	二硫化碳萃取气 相色谱法	0.05 ~12		GB 11937
25	三氯乙醛	气相色谱法	最低检出值为 3× 10 ⁻⁵ μg	适用于农药、化工厂污水测定	① ② ③
26	丙烯酮	气相色谱法	最小检出 浓度 0.1		GB 11934
27	硼	姜黄素比色法 甲亚胺-H 酸光度法	0.02 ~1.0 0.03 ~5.0	结果以 B 计 适用各种水样	① ② ③
28	粪大肠 菌群	多管发酵法滤膜法			GB 5750
29	蛔虫卵	吐温-80 柠檬酸缓冲 液离心沉淀集卵法			④

注：分析方法来源中，未列出国标的，暂时采用下列方法，待国家标准方法发布后，执行国家标准。

- ①水和废水标准检验方法（第15版），中国建筑工业出版社，1985年；
- ②环境污染标准分析方法手册，中国环境科学出版社，1987年；
- ③水和废水监测分析方法（第三版），中国环境科学出版社，1989年；
- ④卫生防疫检验，上海科技出版社，1964年。

附加说明

本标准由国家环保局科技标准司提出。

本标准由农业部环境保护科研监测所负责起草。

本标准主要起草人王德荣、崔淑贞，徐应明、赵静等。

本标准由国家环保局负责解释。

国家环保局 1992 年 1 月 4 日批准，1992 年 10 月 1 日起实施。

附录 VII 渔业水质标准 (GB 11607—89)

为贯彻执行中华人民共和国《环境保护法》、《水污染防治法》和《海洋环境保护法》、《渔业法》，防止和控制渔业水域水质污染，保证鱼、虾、贝、藻类正常生长、繁殖和水产品的质量，特制定本标准。

1 主题内容与适用范围

本标准适用于鱼虾类的产卵场、索饵场、越冬场、洄游通道水产增养殖区等海、淡水的渔业水域。

2 引用标准

GB 5750 生活饮用水标准检验法
GB 6920 水质 pH 值的测定玻璃电极
GB 7467 水质六价铬的测定二碳酰二肼分光光度
GB 7468 水质总汞测定冷原子吸收分光光度法
GB 7469 水质总汞测定高锰酸钾—过硫酸钾消除法双硫脲分光光度法
GB 7470 水质铅的测定双硫脲分光光度法
GB 7471 水质镉的测定双硫脲分光光度法
GB 7472 水质锌的测定双硫脲分光光度法
GB 7474 水质铜的测定二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光
GB 7475 水质铜、锌、铅、镉的测定原子吸收分光光度法
GB 7479 水质铵的测定纳氏试剂比色法
GB 7481 水质氨的测定水杨酸分光光度法
GB 7482 水质氟化物的测定茜素磺酸锆目视比色法
GB 7484 水质氟化物的测定离子选择电极法
GB 7485 水质总砷的测定二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
GB 7486 水质氰化物的测定第一部分：总氰化物的测定
GB 7488 水质五日生化需氧量 (BOD₅) 稀释与接种法
GB 7489 水质溶解氧的测定碘量法
GB 7490 水质挥发酚的测定蒸馏后 4—氨基安替比林分光光度法
GB 7492 水质六六六、滴滴涕的测定气相色谱法
GB 8972 水质五氯酚钠的测定气相色谱法
GB 9803 水质五氯酚的测定藏 aT 分光光度法
GB 11891 水质凯氏氮的测定
GB 11901 水质悬浮物的测定重量法
GB 11910 水质镍的测定丁二酮肟分光光度法
GB 11911 水质铁、锰的测定火焰原子吸收分光光度法

3 渔业水质要求

3.1 渔业水域的水质，应符合渔业水质标准（见表 1）。

表 1 渔业水质标准 (单位: mg · L⁻¹)

序号	项 目	标 准 值
1	色、臭、味	不得使鱼、虾、贝、藻类带有异色、异臭、异味
2	漂浮物	水面不得出现明显油膜或浮沫
3	悬浮物质	人为增加的量不得超过 10，而且悬浮物质沉积于底部后，不得对鱼、虾、贝类产生有害影响
4	pH 值	淡水 6.5 ~8.5，海水 7.0 ~8.5
5	溶解氧	连续 24h 中，16h 以上必须大于 5，其余任何时候不得低于 3，对于鲑科鱼类栖息水域冰封期其余任何时候不得低于 4
6	生化需氧量（5d、20℃）	不超过 5，冰封期不超过 3
7	总大肠菌群	不超过 5000 个 · L ⁻¹ （贝类养殖水质不超过 500 个 · L ⁻¹ ）
8	汞	≤0.0005
9	镉	≤0.005
10	铅	≤0.05
11	铬	≤0.1
12	铜	≤0.01
13	锌	≤0.1
14	镍	≤0.05
15	砷	≤0.05
16	氰化物	≤0.005
17	硫化物	≤0.2
18	氟化物（以 F ⁻ 计）	≤1
19	非离子氮	≤0.02
20	凯氏氮	≤0.05
21	挥发性酚	≤0.005
22	黄磷	≤0.001
23	石油类	≤0.005
24	丙烯腈	≤0.5
25	丙烯醛	≤0.02
26	六六六	≤0.002
27	滴滴涕	≤0.001
28	马拉硫磷	≤0.005
29	五氯酚钠	≤0.01
30	乐果	≤0.1
31	甲胺磷	≤1
32	甲基对硫磷	≤0.0005
33	呋喃丹	≤0.01

3.2 各项标准数值系指单项测定最高值。

3.3 标准值单项超标，即表明不能保证鱼、虾、贝正常生长繁殖，并产生危害，危害程度应参考背景值、渔业环境的调查数据及有关渔业水质标准资料进行综合评价。

4 渔业水质保护

4.1 任何企业、事业单位和个人经营者排放的工业废水、生活污水和有害废弃物，必须采取有效措施，保证最近渔业水域的水质符合本标准。

4.2 未经处理的工业废水、生活污水和有害废弃物严禁直接排入鱼、虾类的产卵场、索饵场、越冬场和鱼、虾、贝、藻类的养殖场及珍贵水生动物保护区。

4.3 严禁向渔业水域排放含病原体的污水；如需排放此类污水，必须经过处理和严格消毒。

5 标准实施

5.1 本标准由各级渔政监督管理部门负责监督与实施，监督实施情况，定期报告同级人民政府环境保护部门。

5.2 在执行国家有关污染物排放标准中，如不能满足地方渔业水质要求时，省、自治区、直辖市人民政府可制定严于国家有关污染排放标准的地方污染物排放标准，以保证渔业水质的要求，并报国务院环境保护部门和渔业行政主管部门备案。

5.3 本标准以外的项目，若对渔业构成明显危害时，省级渔政监督管理部门应组织有关单位制订地方补充渔业水质标准，报省级人民政府批准，并报国务院环境保护部门和渔业行政主管部门备案。

5.4 排污口所在水域形成的混合区不得影响鱼类洄游通道。

6 水质监测

6.1 本标准各项目的监测要求，按规定分析方法（见表2）进行监测。

6.2 渔业水域的水质监测工作，由各级渔政监督管理部门组织渔业环境监测站负责执行。

表 2 渔业水质分析方法

序号	项 目	测定方法	实验方法 标准编号
1	悬浮物质	重量法	GB 11901
2	pH 值	玻璃电极法	GB 6920
3	溶解氧	碘量法	GB 7489
4	生化需氧量	稀释与接种法	GB 7488
5	总大肠菌群	多管发酵法滤膜法	GB 5750 GB 7468
6	汞	冷原子吸收分光光度法 高锰酸钾-过硫酸钾消解 双硫脲分光光度法	GB 7469
7	镉	原子吸收分光光度法 双硫脲分光光度法	GB 7475 GB 7471
8	铅	原子吸收分光光度法 双硫脲分光光度法	GB 7475 GB 7470

续表

序号	项 目	测定方法	实验方法 标准编号
9	铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7467
10	铜	原子吸收分光光度法	GB 7475
		二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	GB 7474
11	锌	原子吸收分光光度法	GB 7475
		双硫脲分光光度法	GB 7472
12	镍	火焰原子吸收分光光度法	GB 11912
13	砷	二乙基二硫代氨基甲酸银光度法	GB 7485
14	氰化物	异烟酸 - 吡啶啉酮比色法 吡啶 - 巴比妥酸比色法	GB 7486
15	硫化物	对二甲氨基苯胺分光光度法	
16	氟化物（以 F ⁻ 计）	离子选择电极法	GB 7484
17	非离子氮 ^②	纳氏试剂比色法	GB 7479
		水杨酸分光光度法	GB 7481
18	凯氏氮		GB 11891
19	挥发性酚	蒸馏后 4 - 氨基安替比林分光光度法	
20	黄磷		
21	石油类	紫外分光光度法 ^①	
22	丙烯腈	高锰酸钾转化法 ^①	
23	丙烯醛	4 - 乙基间苯二酚分光光度法 ^①	
24	六六六	气相色谱法	GB 7492
25	滴滴涕	气相色谱法	GB 7492
26	马拉硫磷	气相色谱法 ^①	
27	五氯酚钠	气相色谱法	GB 8972
		藏红剂分光光度法	GB 9803
28	乐果	气相色谱法 ^③	
29	甲胺磷		
30	甲基对硫磷	气相色谱法 ^③	
31	呋喃丹		

注：① 渔业水质检验方法为农业部 1983 年颁布。
② 测得结果为总氮浓度，然后按表 A1 、 A2 换算成非离子氮浓度。
③ 地面水水质监测检验方法为中国医学科学院卫生研究所 1978 年颁布。

附录Ⅷ 地下水质量标准 (GB/T 14848—93)

(国家技术监督局 1993 年 12 月 30 日批准,
1994 年 10 月 1 日起实施)

1 引言

为保护和合理开发地下水资源,防止和控制地下水污染,保障人民身体健康,促进经济建设,特制定本标准。

本标准是地下水勘查评价、开发利用和监督管理的依据

2 主题内容与适用范围

2.1 本标准规定了地下水的质量分类,地下水质量监测、价方法和地下水质量保护。

2.2 本标准适用于一般地下水,不适用于地下热水、矿水、盐卤水。

3 引用标准

GB 5750 生活饮用水标准检验方法。

4 地下水质量分类及质量分类指标

4.1 地下水质量分类

依据我国地下水水质现状、人体健康基准值及地下水质量保护目标,并参照了生活饮用水、工业、农业用水水质最低要求,将地下水质量划分为 5 类。

I 类主要反映地下水化学组分的天然低背景含量。适用于各种用途。

II 类主要反映地下水化学组分的天然背景含量。适用于各种用途。

III 类以人体健康基准值为依据。主要适用于集中式生活饮用水水源及工、农业用水。

IV 类以农业和工业用水要求为依据。除适用于农业和部分工业用水外,适当处理后可作生活饮用水。

V 类不宜饮用,其他用水可根据使用目的选用。

4.2 地下水质量分类指标 (见表 1)

表 1 地下水质量分类指标

序号	项目	I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
1	色 / 度	≤5	≤5	≤15	≤25	> 25
2	嗅和味	无	无	无	无	有
3	浑浊度 / 度	≤3	≤3	≤3	≤10	> 10
4	肉眼可见物	无	无	无	无	有
5	pH 值	6.5 ~8.5	6.5 ~8.5	6.5 ~8.5	5.5 ~6.5 8.5 ~9	< 5.5 > 9
6	总硬度(以 CaCO ₃ 计) / (mg · L ⁻¹)	≤150	≤300	≤450	≤550	> 550

续表

序号	项目	I 类	II 类	III类	IV 类	V 类
7	溶解性总固体 / (mg · L ⁻¹)	≤300	≤500	≤1000	≤2000	> 2000
8	硫酸盐 / (mg · L ⁻¹)	≤50	≤150	≤250	≤350	> 350
9	氯化物 / (mg · L ⁻¹)	≤50	≤150	≤250	≤350	> 350
10	铁 (Fe) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 1	≤0. 2	≤0. 3	≤1. 5	> 1. 5
11	锰 (Mn) / (mg · L ⁻¹)	≤0.05	≤0.05	≤0. 1	≤1. 0	> 1. 0
12	铜 (Cu) / (mg · L ⁻¹)	≤0.01	≤0.05	≤1. 0	≤1. 5	> 1. 5
13	锌 (Zn) / (mg · L ⁻¹)	≤0.05	≤0. 5	≤1. 0	≤5. 0	> 5. 0
14	铝 (Al) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 001	≤0. 01	≤0. 1	≤0. 5	> 0. 5
15	钴 (Co) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 005	≤0.05	≤0. 05	≤1. 0	> 1. 0
16	挥发性酚类 (以苯酚计) / (mg · L ⁻¹)	0. 001	0. 001	0. 002	≤0. 01	0. 01
17	阴离子合成洗涤剂 / (mg · L ⁻¹)	不得检出	≤0. 1	≤0. 3	≤0. 3	> 0. 3
18	高锰酸盐指数 / (mg · L ⁻¹)	≤1. 0	≤2. 0	≤3. 0	≤10	> 10
19	硝酸盐 (以 N 计) / (mg · L ⁻¹)	≤2. 0	≤5. 0	≤20	≤30	> 30
20	亚硝酸盐 (以 N 计) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 001	≤0. 01	≤0. 02	≤0. 1	0. 1
21	氨氮 NH ₄ / (mg · L ⁻¹)	≤0.02	≤0. 02	≤0. 2	≤0. 5	> 0. 5
22	氟化物 / (mg · L ⁻¹)	≤1. 0	≤1. 0	≤1. 0	≤2. 0	> 2. 0
23	碘化物 / (mg · L ⁻¹)	≤0. 1	≤0. 1	≤0. 2	≤1. 0	> 1. 0
24	氰化物 / (mg · L ⁻¹)	≤0. 001	≤0. 01	≤0. 05	≤1. 0	> 1. 0
25	汞 (Hg) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 00005	≤ 0. 0005	≤0. 001	≤0. 001	>0. 001
26	砷 (As) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 005	≤0. 01	≤0. 05	≤0. 05	> 0. 05
27	硒 (Se) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 01	≤0. 01	≤0. 01	≤0. 1	> 0. 1
28	镉 (Cd) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 0001	≤0. 001	≤0. 01	≤0. 01	> 0. 01
29	铬 (Cr ⁶⁺) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 005	≤0. 01	≤0. 05	≤0. 1	> 0. 1
30	铅 (Pb) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 005	≤0. 01	≤0. 05	≤0. 1	> 0. 1
31	镍 (Ni) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 005	≤0. 05	≤0. 05	≤0. 1	> 0. 1
32	钡 (Ba) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 01	≤0. 1	≤1. 0	≤4. 0	> 4. 0
33	铍 (Be) / (mg · L ⁻¹)	≤0. 00002	≤ 0. 0001	≤ 0. 0002	≤0. 001	>0. 001
34	滴滴涕 / (μg · L ⁻¹)	不得检出	≤0. 005	≤1. 0	≤1. 0	> 1. 0
35	六六六 / (μg · L ⁻¹)	≤0. 005	≤0. 05	≤5. 0	≤5. 0	> 5. 0
36	总大肠菌群 / (个 · L ⁻¹)	≤3. 0	≤3. 0	≤3. 0	≤100	> 100
37	细菌总数 / (个 · mL ⁻¹)	≤100	≤100	≤100	≤1000	> 1000
38	总 α放射性 / (Bq · 个 ⁻¹)	≤0. 1	≤0. 1	≤0. 1	≤0. 1	> 0. 1
39	总 β放射性 / (Bq · 个 ⁻¹)	≤0. 1	≤1. 0	≤1. 0	≤1. 0	> 1. 0

根据地下水各指标含量特征，分为 5 类，它是地下水质量评价的基础。以地下水为水源的各类专门用水，在地下水质量分类管理基础上，可按有关专门用水标准进行管理。

5 地下水水质监测

5.1 各地区应对地下水水质进行定期检测。检验方法按国家标准 GB 57504 《生活饮用水标准检验方法》执行。

5.2 各地地下水监测部门，应在不同质量类别的地下水域设立监测点进行水质监测，监测频率不得少于每年两次（丰、枯水期）。

5.3 监测项目为：pH 值、氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐、挥发性酚类、氰化物、砷、汞、铬（6 价）、总硬度、铅、氟、镉、铁、锰、溶解性总固体、高锰酸盐指数、硫酸盐、氯化物、大肠菌群，以及反映本地区主要水质问题的其他项目。

6 地下水质量评价

6.1 地下水质量评价以地下水水质调查分析资料或水质监测资料为基础，可分为单项组分评价和综合评价两种。

6.2 地下水质量单项组分评价，按本标准所列分类指标，划分为 5 类，代号与类别代号相同，不同类别标准值相同时，从优不从劣。

例：挥发性酚类 I、II 类标准值均为 0.001 mg/L，若水质分析结果为 0.001 mg/L 时，应定为 I 类，不定为 II 类。

6.3 地下水质量综合评价，采用加附注的评分法。具体要求与步骤如下。

- 6.3.1 参加评分的项目，应不少于本标准规定的监测项目，但不包括细菌学指标。
- 6.3.2 首先进行各单项组分评价，划分组分所属质量类别。
- 6.3.3 对各类别按下列规定（表 2）分别确定单项组分评价分值 F_i 。

表 2

类别	I	II	III	IV	V
F_i	0	1	3	6	10

6.3.4 按式（1）和式（2）计算综合评价分值 F 。

$$F = \sqrt{\frac{F^2 + F_{\max}^2}{2}}$$

(1)

$$F = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i$$

(2)

式中：F——各单项组分评分值 F_i 的平均值； $F_{\max}$ ——单项组分评价分值 F_i 中的最大值； n ——项数。

6.3.5 根据 F 值，按以下规定（表 3）划分地下水质量级别，再将细菌学指标评价类别注在级别定名之后。如“优良（II 类）”、“较好（III 类）”。

表 3

级别	优良	良好	较好	较差	极差
F	< 0.80	0.80 ~ < 2.50	2.50 ~ < 4.25	4.25 ~ < 7.20	> 7.20

6.4 使用两次以上的水质分析资料进行评价时，可分别进行地下水质量评价，也可根据具体情况，使用全年平均值和多年平均值或分别使用多年的枯水期、丰水期平均值进

行评价。

6.5 在进行地下水质量评价时，除采用本方法外，也可采用其他评价方法进行对比。

7 地下水质量保护

7.1 为防止地下水污染和过量开采、人工回灌等引起的地下水质量恶化，保护地下水水源，必须按《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国水法》有关规定执行。

7.2 利用污水灌溉、污水排放、有害废物（城市垃圾、工业废渣、核废料等）的堆放和地下处置，必须经过环境地质可行性论证及环境影响评价，征得环境保护部门批准后方可施行。

附加说明

本标准由中华人民共和国地质矿产部提出。

本标准由地质矿产部地质环境管理司、地质矿产部水文地质工程地质研究所归口。

本标准由地质矿产部地质环境管理司、地质矿产部水文地质工程地质研究所、全国环境水文地质总站、吉林省环境水文地质总站、河南省环境水文地质总站、陕西省环境水文地质总站、广西壮族自治区环境水文地质总站、江西省环境地质大队负责起草。

本标准主要起草人李梅玲、张锡根、阎葆瑞、李京森、苗长青、吕水明、沈小珍、席文跃、多超美、雷觐韵。

附录 IX 海面溢油鉴别系统规范

中华人民共和国行业标准 (HY 043—1997)

Specifications for Identification System of Spilled Oil on the Sea

国家海洋局, 1997 - 05 - 01

1 范围

本规范规定了海面溢油的现场调查、样品采集、储运、保存和多种鉴别方法。

本规范适用于在我国管辖海域发生或在我国管辖海域以外发生, 但“越境”污染我国管辖海域的海面溢油事件。

2 引用标准

下列标准所包含的条文, 通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。在标准出版时, 所示版本均为有效。所有标准都会被修订, 使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

ASTM 标准 D 2622—82 石油制品中硫含量的标准测试方法 (X-射线光谱法)。

ASTM 标准 D 1552—83 石油制品中硫含量的标准测试方法 (高温法)。

3 定义

本标准采用下列定义

3.1 海面溢油 spilled oils on the sea

在海面溢漏或漂浮的石油及其炼制品。

3.2 溢油现场 field of oil spills

发生和漂浮溢油的海面及其相关的周边环境和客体。

3.3 可疑溢油源 suspected sources of spilled oils

经现场调查确认, 有造成溢油嫌疑的客体称做可疑溢油源。

3.4 可疑溢油源样品 oil samples obtained from suspected sources of spilled oils

从可疑溢油源内采集并供溢油鉴别的油品称做可疑溢油源样品。

3.5 油“指纹”“fingerprinting” of oils

分析学家发现, 在一定实验条件下, 不同油品有不同的特征谱图及其数字化后的不同数据, 这称之为油的“指纹”。

3.6 油光谱比较对 comparing pairs of oil spectra

溢油鉴别时要使溢油的“指纹”(谱图或数据) 分别与可疑溢油源样品的油“指纹”(谱图或数据) 一一作比较。参与比较的两个样品就称做比较对。

3.7 溢油的风化 weathering of spilled oils

溢油在海面受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“指纹”的现象。

3.8 模拟风化 simulated weathering of oils

仿照海面溢油的实际风化模式，对可疑溢油源样品作实验室的或现场的风化处理。这种处理统称为模拟风化。

国家海洋局 1997 - 01 - 22 批准

1997 - 05 - 01 实施

第一篇 总 则

4 现场调查、样品采集、储运与保存原则

4.1 任何情况下，现场调查必须作详细记录。

4.2 为了得到油“指纹”配比的可靠结果，必须取得溢油和可疑溢油源的有代表性的样品。样品采集乃是溢油鉴别的重要环节。

4.3 样品在采集、储运与保存过程中，必须采取必要的技术措施以防油“指纹”发生变化。

4.4 从样品的采集、储运到保存的全过程中，必须辅以安全防范措施以防样品有意或无意地遭到破坏或篡改。

5 海面溢油鉴别原则

5.1 本规范规定了 3 种基本方法必须同时进行鉴别和 3 种基本方法的结果一致性鉴别原则。

5.2 当出现一种方法的结果与其他两种方法的结果不一致时，应各自查找原因。

5.3 当查找出存在于一个或几个方法中的干扰因素时，可采取两种办法：

a) 采用辅助鉴别法——见附录 A 和附录 B；

b) 去掉干扰因素后，重新分别鉴别。

5.4 当不可辨别的原因出现了种种可疑结果时，经附加努力和使用辅助鉴别方法后仍无济于事时，则此溢油源就是模糊不清的。

6 海面溢油鉴别人员要求

6.1 溢油分析鉴别人员、现场调查人员和样品采集、储运与保存人员应具备司法化验师的法律职业道德及其工作方法。

6.2 上述人员必须经过严格技术培训持证上岗。

6.3 在特殊情况下，经主管部门研究也可受理群众性、非专职无证人员采集和送来的样品。如有可能，主管部门应立即派专职人员到溢油现场进行调查并补采溢油和可疑溢油源样品，以确保鉴别结果的有效性。

7 海面溢油鉴别程序

图 1 给出本规范的执行程序框图。

第二篇 现 场 调 查

实践中可能碰到各种情况。所谓现场调查只能给出分析问题、解决问题的一般方法，不可能给出适用于各种情况的包罗万象的调查模式。但遵照本规定的准则就能得到适于特殊情况的现场调查方法并能得到在法律上有用的第一手现场资料。

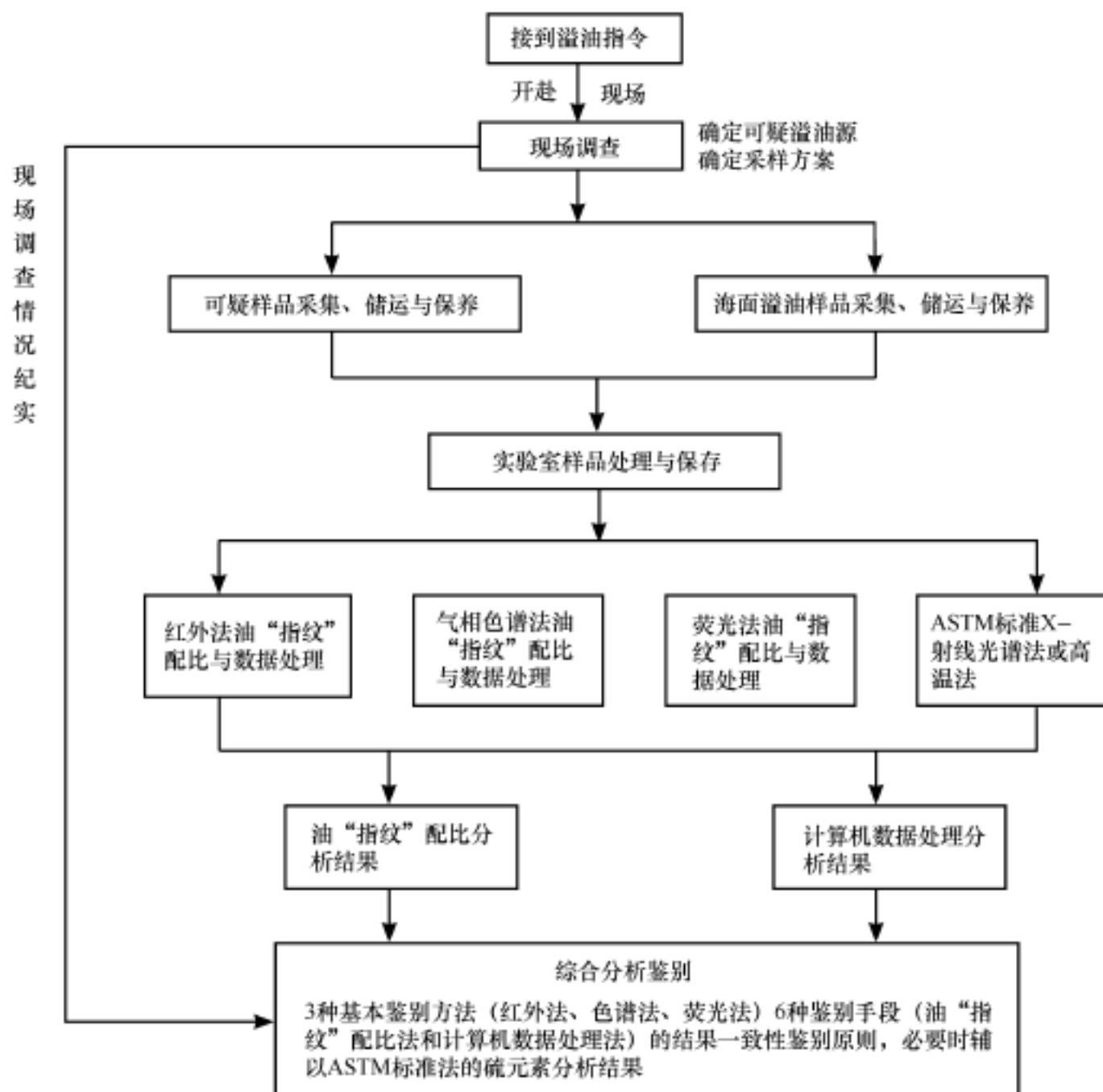


图 1 海面溢油鉴别系统规范执行程序图

8 现场调查目的

- 8.1 全面了解和分析溢油现场情况。
- 8.2 确定溢油现场范围和可能的溢油漂移路径。
- 8.3 保护溢油现场。
- 8.4 准确划定可疑溢油源范围。
- 8.5 确定采样方案。
- 8.6 现场调查纪实、拍照或录像。
- 8.7 最终为案件审理提供第一手现场材料供综合分析鉴别时参考。

9 现场调查事项

- 9.1 前期准备：现场调查、样品采集、储运与保存各环节的资料和用具平时必须完好无缺并时刻处于可操作状态。
- 9.2 接到溢油指令后应马上开赴现场，开赴现场后主管人员应立即组织现场调查。
- 9.3 选择一个或几个现场作业区域，该区域应当是清洁而靠近采样地点的。

- 9.4 要正确了解溢油现场随时间、天气、潮流和环境变化的规律。
- 9.5 调查了解与事故有关的各种情况，如肇事时间、地点、现场周围情况、知情者、见证人或有关人员并做详细记录。
- 9.6 调查了解当天的风向、风力、潮流、气温、水温、降雨等天气情况并做详细记录。
- 9.7 调查了解现场附近的各种污染源并记录它们的相对位置。
- 9.8 对肇事者或有关人员进行调查、询问时应索取书面材料。
- 9.9 现场调查要注意顺序、保护现场。
- 9.10 在调查了解船舶溢油事故时，一般先检查油污漂浮上方的船舶，后检查油污漂浮下方的船舶；先检查船舷有油污痕迹的船，后检查船舷没有油污痕迹的船；先检查新鲜油污的污染源，后检查非新鲜油污的污染源。
- 9.11 调查记录可疑船名、总吨位、船旗国、船舶呼号、船籍港、所有人、船舶类型、到港日期、来自何港、到何港去和预定离港日期等。
- 9.12 调查了解航海日志、主副机日志、油类记录簿等有关记录。
- 9.13 调查了解船舶燃油、润滑油、污水等有关管路系统、油水分离设备、有关机构设备性能及运转状况等。
- 9.14 严格现场调查、综合各种材料和数据，准确划定可疑溢油源范围。
- 9.15 对于船舶溢油，因为同一油品储存于船的不同货舱，不同储罐以及漂浮在不同的船底污水中都有可能得到不同的油“指纹”。所以，准确划定可疑溢油源范围是决定鉴别成败的重要一环。
- 9.16 确定采样方案，执行第三篇给出的工作程序。

第三篇 样品采集、储运与保存

本篇是为了帮助现场工作人员正确采集溢油和可疑溢油源样品而设计的。虽然本篇不可能包括适用于每个特殊溢油状况的专门的采样方法，但遵照本篇规定的准则就可得到适于特殊情况的采样方法并能得到在法律上有效的样品。

10 样品容器

10.1 材质

10.1.1 硼硅玻璃质样品容器：适用于绝大部分样品。

10.1.2 锡镀层金属容器：适用于某些坚硬的海滩样品。

10.1.3 某些材质不大理想的样品容器：例如某些金属容器等。当现场必须或不得不使用时，其未用过的空容器应当一起给装运到实验室去，取用它作空白以检查可能带来的样品污染问题。

10.1.4 任何情况下决不允许使用生了锈的金属容器和树脂容器。

10.2 形状、大小及其他

10.2.1 形状：茶色广口瓶和茶色细颈瓶两种。

10.2.2 容量：均为 310mL。

10.2.3 每个瓶配有带螺扣的金属盖和聚四氟乙烯衬里。瓶和瓶盖要专门加工制造，

上面铸有统一的编号。

- 10.2.4 每个瓶还配有一个专门设计的样品鉴别和保存标签（见图 2 和图 3）。
- 10.2.5 具有同一编号的样品瓶，瓶盖和标签必须一起搭配使用，决不允许把编号弄混。

○ 国家海洋局 样品鉴别和保存标签	
CH—No—××××	
样品名称	
样品编号	
采样部位和用处	
采样日期	
分析项目	
保管要求	
采样人盖章	
证人盖章	

图 2 样品鉴别和保存标签（正面）

○ 国家海洋局 样品鉴别和保存标签	
CH—No—××××	
样品来源	
接收日期	
处置情况	
样品瓶号	
接收人盖章	
其他情况	

图 3 样品鉴别和保存标签（背面）

- 11 油采样系统、设备和用具
 - 11.1 装在第一种搬运箱里的采样器具和用品明细
 - 11.1.1 样品瓶：每个瓶配备专有的金属瓶盖和一个聚四氟乙烯衬里以及一个样品鉴别和保存标签的复制品。
 - 11.1.2 聚四氟乙烯纹板容器：每个容器可装入 4 个清洁的 51mm× 76mm 大小的聚四氟乙烯纹板。
 - 11.1.3 手套：为了减少样品污染，使用塑料质手套，系一次使用性用品，用后丢掉。
 - 11.1.4 木制刮勺：只是刮勺的舌板是木制的，用它去刮掉固体表面的油污，舌板用后也要丢掉。
 - 11.1.5 镊子：它的用处是夹住聚四氟乙烯纹板，如果采样时沾上了油污，用后必须加以清洗。
 - 11.1.6 现场采样日志：用以现场记录。
 - 11.1.7 纤维加固带：宽 26mm，系纤维质，用于封住瓶盖以防漏油。
 - 11.1.8 有关文件资料：如海洋环境保护法，水污染条例和水污染事件报告记事书等。
 - 11.1.9 摄影机、录像机和胶卷。
 - 11.1.10 笔、墨、纸张、报表、剪刀等现场可用到的物品。
 - 11.2 装在第二种搬运箱里的物品明细

11.2.1 采样头和可伸长的把柄：采样头系一个木制长条，其体积为 457mm× 32mm × 7mm 并带有 8 个夹子，可伸长的把柄是铝制品，长 3m，一端带夹子用于连接固定采样头，采样头和把柄统称为长柄把子。

11.2.2 样品瓶：配备专用瓶盖，聚四氟乙烯衬里以及样品鉴别和保存标签。

11.2.3 聚四氟乙烯纹板容器：每一容器可装入 4 个聚四氟乙烯纹板。

11.2.4 废物袋。

11.2.5 擦手纸。

11.2.6 其他零星物品。

11.2.7 洗涤液和洗涤用具：建议只使用洗涤液，洗涤用具就是一把刷子和一些擦手纸。

11.3 使用注意事项

11.3.1 必须熟练掌握各器具的使用方法并严格操作程序。

11.3.2 开赴现场前要检查各采样配套元件。要确保各元件是干净的并且全部所需元件和物品都给装在搬运箱里。

11.3.3 如果搬运箱和元件是脏的，应严加清洗，对于一次应用性元件发现玷污后要抛弃。

11.3.4 临行前要检查所使用的编号，以确保样品瓶、瓶盖和相应标签编号一致。

12 采样器具的清洗

12.1 用擦手纸或毛巾将残存的油污擦离部件。

12.2 将洗涤剂喷到有油的部位，用小尼龙刷用力擦洗所喷部位，再喷洗涤剂并让其与油污区接触 15min。

12.3 15min 后，用水（最好用热水）冲洗喷淋区并用擦手纸擦干。

12.4 如果还能明显看到痕量油迹，就要反复上述清洗过程，直至干净时止。

13 样品容器的清洗

13.1 用温热的水与洗涤剂的混合液清洗容器。

13.2 用热水洗刷六次。

13.3 蒸馏水洗两次。

13.4 试剂级丙酮洗一次。

13.5 试剂级三氯甲烷洗一次。

13.6 接着在干净的烘箱中于 105℃ 下干燥 30min 即可使用。

14 样品采集

14.1 遵照“第二篇现场调查”确定的采样方案进行样品采集。

14.2 样品量、样品数及采样点的分布

14.2.1 样品量：总的原则是应尽可能多地采集溢油样品。为了满足 3 ~5 种分析方法的需要，最少也不得低于 2mL 纯溢油量。对于可疑溢油源样品，因需进行实验室的模拟风化，样品需要量会更多。建议在可能情况下，每种采集 50 ~100mL 实际可疑溢油量。

14.2.2 样品个数及采样点的分布：在可能情况下建议采集 3 个溢油样品，样品应采自油膜最为集聚的区域并且采样点要尽量离得远一些。如果溢油指纹能受到空白油污染，还需采集一个水样、一个海滩物质样或其底质样。

14.3 直接采样法——适用于近岸纯油、厚油膜和油与其他物质的聚集物。

14.3.1 纯油（包括含有少量水的油）类：可用样品瓶或其他辅助器具直接从储油容器或输油管道阀门淘取或接受样品，但样品量不得超过瓶容量的 $2/3$ 。样品采好后盖紧瓶盖和衬里并用擦手纸将采样瓶擦干净。

14.3.2 油和水的混合物：从船的排污口、机舱污水以及当海面有一厚油膜或当溢油样可以从含有大量油的水体中采集的时候，样品就是油和水的混合物。此时可用样品瓶采样，采样时只需用瓶简单地从油面淘一下就行。

如果采到的溢油样水过多，可让样品瓶倾斜并让多余的水轻轻流出，这样反复几次就可得到足够多的油样；如果允许的话必要时可采用分液漏斗浓缩。但最终瓶里的装样量也不得超过瓶容量的 $2/3$ 。样品采好后盖紧瓶盖和衬里并用擦手纸将采样瓶擦干净。

14.3.3 油和沙：这是由沙滩、海岸等处得到的重油和沙的沉积物。采样时不要将油沙分离，要将沾油最多的沙石装到瓶里并盖紧瓶盖和衬里运回实验室去处理。但要保证有足够多的油量。

14.3.4 油和木屑：采样时往往会碰到木屑和油的聚集物样品。这类溢油样的采集办法与 14.3.3 相同。样品采好后，也要运回实验室去处理。

14.3.5 油和其他吸附物质：例如当油吸附到垃圾物质上时，便出现大量油和垃圾的聚集物样品。这类溢油样的采集办法也与 14.3.3 相同。样品采好后也要运回实验室去处理。

14.3.6 包在植物上的油（水上的或陆上的）：在此情况下，请不要将油从植物上刮下来，要把油最多的那部分植物移到样品瓶里，运回实验室处理。

14.3.7 黏附到桩基、海堤等大型物体上的油，可用木制刮勺将油刮下来装到样品瓶里，盖紧瓶盖和衬里并用擦手纸将瓶擦干净。如果油所黏附的建筑物（如桩基）曾经刷过杂酚油漆，应同时采集一个没有被油污弄脏的杂酚油漆样品并将它置于另一个样品瓶里以检查杂酚油漆对油样的可能玷污。注意样品瓶和所用标签的编号以及它们之间的对应关系。

14.3.8 其他类型的油浸泡物或油饱和物质上的油：采样时不要使油物分离。要把它移到样品瓶里，运回实验室去处理。

14.4 吸附采样法及其装置——适用于近岸薄油膜。

14.4.1 用镊子夹住聚四氟乙烯纹板采样：当用肢臂能够采到样品的水面上是一种薄油膜的时候，可用此法采样。采样时，用镊子夹住聚四氟乙烯纹板，在油膜上反复拖拉几次就有可能得到样品。为了得到足够多的样品需将纹板浸入油膜适当长时间或多用几块纹板重复上述操作过程。样品采好后（聚四氟乙烯纹板上已经黏附到足量油时），将带油的纹板置于样品瓶里，盖紧瓶盖和衬里并用擦手纸将瓶盖擦干净。

14.4.2 用聚四氟乙烯纹板和长柄耙子采样：这一采样方法本质上与 14.4.1 相同。此时油膜离采样者较远，这个长柄耙子就是一种伸长装置，一个长柄可安装一个采样头。一个采样头可以夹住 4~8 块聚四氟乙烯纹板，这样可大大增加采油效率。样品采好后将带油的纹板装入样品瓶里，盖紧瓶盖和衬里，用擦手纸将瓶擦净。采样头系一次性用品，用后要抛掉，但把柄用后要清洗干净。

14.5 乘船采样——适用于远离岸边的情况

如果溢油所处海面离岸边较远，此时就需乘船采样。当看一个油膜并准备采样时，小船操作者要沿着油膜的顺风边侧去接近这个稳定的油膜。一般来说，油膜的最厚部分处在顺风前头，而油膜的较薄部分处在油膜的尾部。采样前，工作人员应当靠近油膜前头，并选择油最为密集的区域。要被采集的样品必须尽可能远离船的排出物。如果条件允许的话，驾驶员应当试探性地增大前进速度。然后关掉发动机，让小船滑行到采样区域。此时到底采用 14.3 和 14.4 的哪种办法和用具采样，要根据油和油膜的具体情况而定。油样采好后，样品瓶要装到盒子里。工作人员应当尽可能快地把所有样品送到有关部门去分析。

14.6 具体采样方法的确定和准备采样装置

在每一具体溢油事故中，到底采用上述哪种采样方法，取决于具体情况和所采油的类型、场所和部位。在决定了要采用的方法和用具之后，就要选择一个适当的地点，最好是一个清洁而又有一定高度的平面如一张桌，把所需设备、器具摆开。在所有用具都已摆开并装配好之后，戴上手套，打开一个样品瓶，一个聚四氟乙烯纹板容器（用一个，先打开一个），此时只能用戴手套的手去摸拿样品瓶和聚四氟乙烯容器。当确认各种设备、用具都已就绪后，就可按照预定的方法采样。

14.7 正确填写现场采样日志及样品鉴别和保存标签。

14.8 采样结束和若干现场处置

每当采好一个样品后就再次将样品瓶用其瓶盖和衬里盖好。必须小心以防油从瓶里漏出来，为此可用纤维加固带将瓶盖再次加固。纤维加固带的其余部分可用于紧系样品鉴别和保存标签。用擦手纸将样品瓶擦拭干净，认真填写现场采样日志。需要马上运走的样品，应予以签封。当全部所需样品都已采好并做了相应处置后，整理现场，清洗所用设备并使之回复到各自的原始状态。采样人应尽快地将已处置好的样品传递或运输到实验室去（现场的或陆基的海面溢油鉴别实验室）。在传递或运输过程中，样品应避免破坏或高温。

15 现场采样日志及样品鉴别和保存标签

采样时应详细填写现场采样日志，记录有关油样的采集、处理和传递等方面的现场记事，其中主要包括如下内容。

15.1 记录有关油样的采集、处理和传递方面的现场记事。

15.2 记录采样时间、地点、船位、部位、范围和图表并把采样点给标在溢油点图上。

15.3 记录天气和水表面的现状，如潮汐、风速、风向、表层水温和气温等。

15.4 要注明样品的物理性质，如颜色、气味和表观黏度等。

15.5 要观察记录在溢油区附近死鸟、死鱼的情况。

15.6 要记上所有样品使用的代号。

15.7 现场采样日志应记载的内容还应包括调查组领导并由该组的一位成员作证人，两人都应在日志上签名。

15.8 样品采好后，样品瓶上要紧系样品鉴别和保存标签并把样品使用的代号给复制到这个标签上，图 2 和图 3 给出此标签的设计形式。在标签上要填写如下内容。

15.8.1 样品的名称、来源、用处和采样部位。

15.8.2 采样日期、时间、地点和样品编号（一般与样品使用的代号一致）。

15.8.3 标签上必须填上采样人和证人的名字、单位、身份和职称。

15.8.4 采样人必须完成此标签的验证工作并将全部资料记录在现场采样日志上。

16 现场处理

16.1 对可疑样品进行预筛选

当现场调查提供的可疑溢油源线索较多、范围较广、数量较大时，需借助现场简单分析仪器和设备并根据溢油和可疑溢油源样品的物理性质对可疑溢油源进行现场筛选。以剔除差别较大、明显不同的可疑溢油源。

16.2 现场暂时保存

当样品不能马上运往实验室时，要按照现场保管要求对样品暂时予以保存。

16.3 样品传递

在现场或当样品运往实验室时，有时样品需要由一人手里传递到另一人手里，此时应严格交接手续并将详细情况记录在现场采样日志上。

16.4 样品签封

当样品由现场运往实验室或认为必要时，利用签封可以减少诉讼手续。样品签封办法示于图 4 中。

16.5 保管和负责

在现场或当样品必须由专人负责和保管时，这个人可以是采样人，也可以是经过正当传递手续接受样品的人。

16.6 保护采样现场

必须在授权人监督下保护好采样现场。

16.7 封闭现场

必要时可以封闭现场以免现场遭到破坏。

封 区	国家海洋局油样 储运签封盒	签封编号		封 区
		签封日期		
	CH—No—××××	采样人	盖章	
	储运单位	签封储运人	盖章	
		由谁起封		
	接受单位	起封日期		

图 4 油样储运签封盒

17 样品运输

样品在运输时应执行中华人民共和国有关易燃、易爆物品的运输条例。

18 样品保存

从最初的采样开始，直到分析结果作为一种证据已被采纳时止，样品在现场、在实验室或在运输途中应严加保存，其目的是为了防止油“指纹”发生变化并避免在此期间样品有意或无意地被篡改。因样品遭到篡改或实质上的变更而出现的任何迹象，都有可能使之失去作为法律证据的资格。

18.1 安全防范措施

放置在现场或陆基海面溢油鉴别实验室的样品，必须放在有着完整保管措施的暗的、带锁的、安全的房间或冰箱里。所有样品应由专人负责保管，他应当正确地储存样品并保

证只有他才能接近这些样品。样品保管人应当坚持书写有关接受样品的工作日志和样品的最终处置情况，该样品保管人也应当在样品鉴别和保存标签上签名。

18.2 技术措施

为防止样品变质，根据保存时间的长短，一般需采取如下技术措施。

18.2.1 防止自动氧化：一般情况下放入普通冰箱（ $3^{\circ}\text{C} \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ ）中的样品，可安全保存3个月，如保存期更长或具有特别保存价值的样品，可用氮气或二氧化碳等惰性气体去置换瓶中的空气，然后再储存于普通冰箱里。

18.2.2 防止微生物侵害：一般情况下，放入普通冰箱里的样品，可安全保存3个月。如保存期更长或具有特别保存价值的样品，可储存在 -10°C 或温度更低些的冰箱中。

18.2.3 防止挥发性损失：采用细颈瓶并用良好的加封器物把样品紧密封闭起来是防止挥发性损失的重要手段。

第四篇 实验室样品处理和模拟风化方法

19 离心干燥法去掉油样中的水

19.1 将一定量的样品（以够用为准）移入5mL离心管至3/4位置并用此油品的样品鉴别和保存标签上的编号对该离心管加标。

19.2 对不同样品需在不同温度下进行温热

示例1：对很重的油，需将离心管置于 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 水浴中，温热10~15min。

示例2：对于重质油，需将离心管置于 $35 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 的烧杯中，温热10min。

示例3：对于轻质油、中等轻质油和某些润滑油可免于温热处理或避免过高加热。

19.3 样品温热处理好后，用带12号穿刺针头的10mL注射器吸掉离心管底部的水分。

19.4 将离心管放入离心机中，在其对面位置放一等重离心管以使离心机总处于平衡状态。

19.5 马上于3000r/min下离心20~120min（离心时间取决于样品黏度）。

19.6 用带12号穿刺针头的2mL注射器再次吸掉离心管底部可能有的水分。

19.7 根据离心管中油量的多少，再加入少量无水硫酸镁（每毫升油加入0.1~1g无水硫酸镁）。

19.8 必要时，可再次用上法温热样品并用细玻璃棒搅拌之，让无水硫酸镁与油充分混合后马上离心20~120min即可取用离心管上部样品予以分析。

20 溶剂萃取离心干燥法去掉油样中的水

对于沥青、渣油和严重乳化油品用上法去水较困难，此时可将大约1g油样，用15mL色谱级戊烷溶解在50mL锥形离心管中，用样品鉴别和保存标签上的编号加标，放置30min，加上1g无水硫酸镁，于2000r/min下离心20min，轻轻将上清液倒入50mL锥形瓶中，再用2mL溶剂冲洗离心管并将冲洗液并入那个50mL锥形瓶中，让干燥的氮气流经溶剂表面1~3h，待溶剂挥发干净后（时间随油黏度而增加）即可上机予以分析。

21 对于黏在沙石、污物、瓦砾等物体上的油的处理方法

21.1 将几克油包物质置于一个适当大小的离心管中（例如100mL离心管中）。

- 21.2 用样品鉴别和保存标签上的编号对此离心管加标。
- 21.3 加蒸馏水至离心管的 3/4 位置（没过油包物质）。
- 21.4 用一刮勺（或细玻璃棒）搅拌此混合物，以使油能够从油包物质上分离出来。此时大部分油将会浮到水面上。
- 21.5 放置几分钟，以使其余的油也能浮到水面上来。
- 21.6 如果看起来还有一些油黏在油包物质上，就再次搅拌之，重复上述过程直至得到大约 2mL 游离油为止。
- 21.7 如果重质黑色油难于从油包物质上分离出来，就将离心管置于 35 ~40℃ 的水浴中予以温热；对于很重的原油渣油等可在 60 ~70℃ 水浴中让离心管温热 30min。
- 21.8 反复搅拌，温热过程，以使油能浮到水面上来。
- 21.9 用 1mL 移液管吸取离心管中的表面油并置于一个清洁的 5mL 离心管中，再按上述离心干燥要求处理。

22 模拟风化方法

将大约 2mL 油样注入到 $\phi=9\text{cm}$ 的玻璃皿中，置于 500W 紫外灯下 17cm 处，用电扇水平吹送空气流经油表面，调节油表面风化温度为 42 ~45℃，然后以不同时间间隔取样测其红外光谱，以查找与溢油的风化可比拟的风化程度。

在某些情况下需在玻璃皿中事先加入一定量海水，然后再进行风化实验，此时油表面温度应控制在 30℃。

第五篇 气相色谱法

23 适用范围

本方法规定了纯油（原油、燃料油和润滑油），水上薄油膜和包在沙石或其他固体物质上的油类鉴别方法，也给出了来自海滩、船舶或水中乳化油的鉴别方法。既适用于未风化油，也适用于一定风化程度的油。当考虑到风化影响时，此法有可能鉴别许多但并非所有的油类样品。

对于严重风化的油品，例如当油品中 $n-C_{17}$ 和 $n-C_{18}$ 及姥鲛烷和植烷的成分大部分风化损失时不宜用本法。

24 方法提要

溢油和可疑油样品，用正己烷溶解，离心去杂质，用装有氢火焰离子化检测器和玻璃毛细管柱的气相色谱仪在相同的色谱条件下测定，基于相同的油品具有相同的色谱“指纹”特征的原理，通过比较溢油和可疑油色谱图的“指纹”特征，达到鉴别溢油源的目的。

25 仪器设备

- 25.1 气相色谱仪：备有氢火焰离子化检测器和数据处理机。
- 25.2 色谱柱：内涂 OV—101SCOT 玻璃毛细管柱。
- 25.3 离心机：0 ~4000r/min。
- 25.4 旋涡混合器。
- 25.5 离心管：10mL。

25.6 具塞试管: 5mL。

26 试剂及其处置

26.1 正己烷: 分析纯, 重蒸馏一次。

26.2 无水硫酸钠: 分析纯, 于 300 °C 烘 3h。

26.3 $n-C_{19} \sim n-C_{30}$ 正构烷烃混合标准样品。

27 分析方法

27.1 毛细管柱的老化

新涂制或购置的毛细管柱按以下步骤进行处理。

27.1.1 将毛细管柱装在色谱仪上, 通入载气仔细检查接头是否漏气。

27.1.2 调节载气流量, 以毛细管柱出口 1 ~1.5 mL/min 的流量为宜。

27.1.3 将柱初始温度设置在 50 °C, 以 1 °C/min 的速率升温至 200 °C 保持 3h。

27.1.4 继续以 1 °C/min 的速率升温至 310 °C, 保持 12h。

27.1.5 以上过程结束后, 将柱初始温度设置在 80 °C, 终温 295 °C, 色谱柱出口流速调至 1.5 mL/min 左右, 以 8 °C/min 的速率进行程序升温, 终温保持 32min。

27.1.6 按操作步骤 27.1.5 的过程重复操作 2 ~3 次, 同时观察记录仪基线漂移程度。一般情况下, 色谱仪放大器的量程和衰减设在 $10^2 \times 8$ 档时, 在终温下基线漂移不超过记录仪满刻度的 10%, 表明柱子已老化充分, 可供分析用。如果基线漂移不稳定, 大于记录仪满刻度的 10%, 按操作步骤 27.1.4 和 27.1.5 重复进行老化, 一直到基线漂移稳定, 不超过记录仪满刻度的 10% 为止。

27.2 色谱操作条件

以下条件适用于岛津 GC-7A 型气相色谱仪, 若用其他型号色谱仪, 操作条件应视实际情况做相应调整。

27.2.1 色谱柱: 6×10^4 mm $\times$ 0.31 mm, OV-101 SCOT 玻璃毛细管柱。

27.2.2 柱程序升温: 初温 100 °C, 终温 295 °C。

27.2.3 升温速率: 8 °C/min。

27.2.4 检测器与气化室温度: 310 °C。

27.2.5 载气流速 (N_2): 60 mL/min, 补偿气流速 50 mL/min。

27.2.6 分流比: 1:10。

27.2.7 氢气流速: 45 mL/min。

27.2.8 空气流速: 500 mL/min。

27.2.9 衰减: $10^2 \times 8$ 。

27.2.10 进样量: 0.5 ~1 μ L。

27.2.11 记录仪纸速: 5 mm/min。

27.3 色谱柱分离性能

考察老化好的柱子, 按色谱操作条件对一已知的标准燃料油或原油进行分析测定, 以考察柱子的分离性能。一般情况下, 应能将姥鲛烷与 $n-C_{17}$; 植烷与 $n-C_{18}$ 完全分离, 如同一种油样重复测定和间隔一段时间测定均有好的重现性, 这说明柱子的分离性能是满意的。

27.4 样品的制备

取约 500 mg 油样于 10 mL 离心管内，加 5 mL 正己烷，置于旋涡混合器上振荡使油样全部溶解。加 1 g 无水硫酸钠于离心管内，以除去样品中残留水分。将离心管置于离心机内，以 3000 r/min 的速度离心 10 min，以除去沥青和其他杂质。离心后，将上部溶液移入 5 mL 具塞试管，用于色谱分析。

27.5 样品分析

27.5.1 色谱仪处于工作状态后，进行 1 ~ 2 次程序升温操作，以 8 °C / min 的速率从 100 °C 升温至 295 °C，终温保持 16 min，同时观察基线漂移情况，此时基线应不大于记录仪满刻度（衰减为 $10^2 \times 8$ ）的 10%，呈现一稳定直线。

27.5.2 上述过程结束后可进行样品分析。将制备好的样品注入色谱仪，开始程序升温，最终温度一直保持到样品中的成分全部流出。一个样品分析完后，将柱温降到初始温度，进行下一个样品的分析。

27.5.3 在完全相同的色谱柱操作条件下分析 $n-C_{10} \sim n-C_{30}$ 正构烷烃混合标准样品，按照数据处理机给出的保留时间，确定出样品中各正构烷烃的碳数。

28 溢油鉴别——谱图配比法

28.1 油“指纹”特征的一般性描述

石油及石油产品是一种成分复杂的混合物，其相互间的化学和物理性质存在着各种差别，经色谱分离，这些差别就构成了不同油品的不同“指纹”特征并显示在色谱图上。油品典型的氢火焰离子化色谱图特征表现为：同系列正构烷烃全部分离，按照由低碳数到高碳数的顺序均匀间隔分布；非正构烷烃成分部分分离，姥鲛烷和植烷分别与 $n-C_{17}$ 和 $n-C_{18}$ 完全分离；不同种类油品的正构烷烃分布范围及含量和姥鲛烷与植烷的含量均存在很大差异。在进行溢油鉴别时，须根据这些特征，对溢油和可疑油的谱图进行仔细认真地比较，根据 2 张谱图的高度一致性，给出鉴别结果。

28.2 鉴别步骤

28.2.1 将溢油和可疑油的色谱图上下重叠进行目视比较，这时具有相同保留时间的成分应完全重合，同时观察正构烷烃的碳数分布范围，相同的油具有相同的碳数。一般情况下，轻质燃料油正构烷烃碳数在 C_{25} 以下，重质燃料油和原油在 C_{35} 以下。

28.2.2 仔细观察和比较整个谱图的外形轮廓，包括比较各正构烷烃的峰高响应值和非正构烷烃的峰形及大小。不同的油其正构烷烃含量不同，形成的谱图外形轮廓也不相同。

28.2.3 比较姥鲛烷和植烷的峰高响应值，不同种类的油特别是原油和重质燃料油，姥鲛烷和植烷的含量存在明显差异。

经过以上几方面认真比较，如没有发现差异，可断定 2 种油相同；若发现有一方面存在明显差异，则断定 2 种油不相同。

29 特征峰面积比值法

29.1 根据数据处理机给出的数值，分别求出溢油和可疑油样中 $n-C_{17}$ / 姥鲛烷、 $n-C_{18}$ / 植烷、姥鲛烷 / 植烷和 $n-C_{17}$ / $n-C_{18}$ 的峰面积比值。

29.2 计算溢油和可疑油样品的各特征峰面积比值的差值：

$$[n-C_{17} / \text{姥鲛烷}]_{\text{溢油}} - [n-C_{17} / \text{姥鲛烷}]_{\text{可疑油}} = R_1$$

$$[n-C_{18} / \text{植烷}]_{\text{溢油}} - [n-C_{18} / \text{植烷}]_{\text{可疑油}} = R_2$$

$$[\text{姥鲛烷/植烷}]_{\text{溢油}} - [\text{姥鲛烷/植烷}]_{\text{可疑油}} = R_3$$

$$[n-C_{17}/n-C_{18}]_{\text{溢油}} - [n-C_{17}/n-C_{18}]_{\text{可疑油}} = R_4$$

29.3 计算 $\pm R_1$ 、 $\pm R_2$ 、 $\pm R_3$ 和 $\pm R_4$ 的绝对平均值 R 。若 $R \leq 0.10$ 时，则判定 2 种油相同，若 $R > 0.10$ 则判定不相同。

30 注意事项

30.1 用目视鉴别法鉴别风化时间为 3 ~7d 的溢油时，相应地把 $n-C_{13} \sim n-C_{16}$ 以后的环烷烃作为比较的特征“指纹”区域，这样可有效地避免风化影响。

30.2 特征峰面积比值法尤为适用于化学组成较为相似，目视鉴别法不易区别的溢油样品鉴别。应注意的是用特征峰面积比值法鉴别溢油时，须考察所用分析测试方法的重现性。用本方法时， $n-C_{17}$ /姥鲛烷、 $n-C_{18}$ /植烷、姥鲛烷/植烷和 $n-C_{17}/n-C_{18}$ 峰面积比值的多次重复测定的变异系数均不能大于 1.00%。若精密度大于 1.00%，应对判别值 0.10 作相应校正。

第六篇 红外线光谱法——谱图配比法

31 适用范围

本方法规定了纯油（原油、燃料油和润滑油），水上薄油膜和包在沙石或其他物质上的油类鉴别方法，也给出了来自海滩、船舶或水中乳化油的鉴别方法。既适用于未风化油，也适用于一定风化程度的油。当考虑到风化影响时，此法有可能区分许多但并非所有样品。

在某些情况下，在非石油源的油中，例如在植物油中，可能存在干扰此方法的物质，此时要么予以样品净化，要么改用其他方法。

32 方法提要

该法系一种鉴别石油溢油的指纹配比法。以油品各极性组分的红外线振动光谱鉴别指标。它是通过把一重叠在另一个上面的办法去比较溢油与可疑溢油源样品的红外线光谱，然后根据两张光谱特征峰的位置、强度和轮廓去鉴别溢油源。所以，正在比较的两张红外线光谱图必须是在完全相同的实验条件下，用同一溶剂，同一样品处理和制备方法，同一仪器和同一仪器设置条件描绘的。因此，该法受样品物理状态的支配。该法包括池、池窗材质，样品厚度，装池法和样品制备法等的选择。

当溢油在海上由于挥发、溶解和光氧化引起的风化损失较大时，应对可疑溢油源进行模拟风化。风化时要按照时间间隔取样并进行分析以查找与溢油的风化可比拟的风化程度（必要时可结合简单矢量模型法提供的信息）予以综合分析鉴别。

33 仪器设备

33.1 仪器：P - E597 型（或等效的）红外线分光光度计。

33.2 光束衰减器。

33.3 光盒。

33.4 可调式离心机：0 ~5000r/min。

33.5 加热板或水浴。

33.6 5mL、50mL 和 100mL 离心管。

33.7 1 mL、2 mL、5 mL 和 10 mL 注射器及 12 号穿刺针头若干个。

33.8 1 mL、5 mL 和 25 mL 移液管及细玻璃棒。

33.9 50 mL 锥形瓶。

33.10 高压氮气钢瓶。

34 试剂及其处置

34.1 环己烷：分析纯。

34.2 戊烷：色谱级，用做样品处理的萃取剂。

34.3 三氯甲烷，色谱级和试剂级，前者用于容积布膜法，后者用于洗涤容器。

34.4 二氯甲烷：试剂级。

34.5 丙酮：分析纯。

34.6 无水硫酸镁：试剂级，400℃烘 4h。

34.7 高纯无水氮气：萃取烘干时用以吹走溶剂并保护样品不被氧化。

35 分析方法

35.1 仪器设置，校准和要求

仪器全波区（4000 ~ 2000 cm^{-1} ）扫描时间 12 min，记录纸 X2，正常狭缝程序，1975 cm^{-1} $\pm 20 \text{cm}^{-1}$ 处基线透过率为 95%。每次测量前要用 0.05 mm 厚聚苯乙烯卡扫描校准仪器一次。仪器应符合下列要求：

——横坐标精度：4000 ~ 2000 cm^{-1} 优于 $\pm 4 \text{cm}^{-1}$ 。

2000 ~ 250 cm^{-1} 优于 $\pm 2 \text{cm}^{-1}$ 。

——横坐标重复性：4000 ~ 2000 cm^{-1} 为 2.5 cm^{-1} 。

2000 ~ 250 cm^{-1} 为 1.5 cm^{-1} 。

——光度精度： $\pm 1\%$ 。

——中坐标重复性：在 1% 以内。

——分辨率：1000 cm^{-1} 处为 1.6 cm^{-1} 。

3000 cm^{-1} 处为 3.0 cm^{-1} 。

35.2 样品处理

——按本附录第四篇方法所述。

35.3 样品制备

35.3.1 池和容器的清洗法

35.3.1.1 池窗：测一般油后用环己烷冲洗，测重质油后用二氯甲烷冲洗。

35.3.1.2 池的其余部分：一律用二氯甲烷（或三氯甲烷）冲洗。

35.3.1.3 容器：先用二氯甲烷冲洗油污，再用自来水，最后用丙酮冲洗烘干后保存于器具柜内备用。

35.3.2 池、池窗、池垫和装池法

35.3.2.1 KBr 可拆卸液体池：以 0.05 ~ 0.075 mm 厚的聚四氟乙烯垫为池间隔物。适用于低黏度轻质油如：0 号轻柴油、20 号重柴油、20 号机械油、透平油，某些原油和 11 号、14 号、15 号柴油机油等。

装池时，让池倾斜 45°，用 1 mL 注射器由下池口直接注入样品，必要时可同时于上池口用吸耳球协助进行，严防进样时产生气泡。池装满后，先将下池口用塞塞紧，再轻轻塞

好上池口即可上机测量。

35.3.2.2 KRS - 5 可拆卸液体池：池间隔物与 35.2.1 相同，适用于难以流动的重质油，用下述涂抹法装池：

——将一片清洁的 KRS - 5 窗片置于可拆卸池架底座上，放好一个适当厚度的聚四氟乙烯垫圈。

——用一细玻璃棒将一两滴油样滴到此窗片的中心。

——小心地将另一片清洁的 KRS - 5 窗片盖在油滴上并压好使之形成一均匀的油膜防产生气泡。

——接着用可拆卸池架的盖板将它夹在可拆卸池架上即可上机扫描其红外光谱。

——对于黏度很大的重油可稍试加温后（35 ~40℃；40 ~70℃）再使用 35.3.2.2 或 35.3.2.1 法装池。

——对于某些残油、渣油和沥青等当用上述方法难于得到满意结果时，可用溶剂布膜法装池即：将油样的三氯甲烷溶液，涂到窗片上以形成样品膜，再用红外灯照射样品窗片使氯仿完全蒸发掉后即可扫描其红外光谱。

35.3.2.3 为了鉴别目的，池厚一般选在 0.05 ~0.075mm 之间，具体厚度以 1375cm^{-1} 谱带强度为准。该谱带的透过率最好介于 12% ~25% 之间。在考察个别谱带时，应采用 0.1mm 厚的池间隔物以增强它们的吸收。

36 溢油鉴别——谱图配比法

36.1 一般性描述——谱图配比原则

由于石油是一种十分复杂的混合物，它含有氧、氮、硫，许多情况下还含有痕量金属，某些产品还事先加有许多添加剂——它们都能给谱图配比造成困难，同时又能提供红外信息。所以，谱图配比时，必须进行系统的油“指纹”比较。这就是借助一种光盒，将溢油与可疑溢油源样品的红外线光谱重叠在一起，进行覆盖性指纹检查。如果两种油的“指纹”精密一致，溢油就得到顺利鉴别。大多数情况下光谱间要出现种种差异，此时就要按照表 1 十分小心地识别可能出现于油光谱中的假谱带。排除干扰因素。如果此时仍不能合理解释谱带的差异和由来，就应当充分考虑到风化对油“指纹”的可能影响。如果事先已充分了解到风化影响，差异的来源和性质，就要借助这些信息的帮助进行谱图解析。如果溢油的风化较严重（如 $1300 \sim 900\text{cm}^{-1}$ 区域基线位移较大； 1708cm^{-1} 羰基谱带较强），需对可疑样品进行实验室的模拟风化处理。准确地模拟风化参数要根据当时的气象条件和溢油的风化程度综合确定。为了便于谱图解析时参考，综合文献结果，表 2 给出了油品红外线光谱常用谱带的化学归属。

36.2 鉴别步骤

36.2.1 要确保 1975cm^{-1} 处有一可比较的基线（为此我们已设定 $1975\text{cm}^{-1} \pm 20\text{cm}^{-1}$ 处的透过率为 95%）。

36.2.2 要确保 1375cm^{-1} 处的吸收介于 12% ~25% 透过率之间，以定性保证分析样品有相同的厚度。

36.2.3 检查 3400cm^{-1} 区域，看样品中是否有残存的水分。

36.2.4 检查 610cm^{-1} 位置，有无一小的锐峰并寻找 1075cm^{-1} 和 1175cm^{-1} 受到影响否，以确保在干燥过程中有无残存的硫酸镁。

表 1 可能出现的干扰谱带		
干扰物	干扰谱带 /cm ⁻¹	起 因
H ₂ O	3710 , 1640 , 3450 ~3333 2000 ~1450	样品中残存的液体水 大气水蒸气 (锐而强)
MgSO ₄	1175 , 1075 , 1013 , 610 690 ~700	样品中残存的无水 硫酸镁
CH ₂ Cl ₂	1425 , 1275 , 1265 , 900, 760 ~700	样品中残存的 CH ₂ Cl ₂
C ₆ H ₁₂	1258 , 905 , 863 ,	样品中残存的环己烷
C ₅ H ₁₂	910 , 920	样品中残存的戊烷
CHCl ₃	756 , 1216	样品中残存的 CHCl ₃

表 2 油品红外线光谱常用谱带的化学归属		
谱带位置 /cm ⁻¹	归 属	备 注
675 , 695	苯和单取代芳烃化合物	
720 ~725	链烯烃和碳数 > 7 的直链烷烃亚甲基的面内摇摆振动	
740	烷基苯引起的单核芳烃面外弯曲振动	
745 , 820 , 870 ~880	芳烃谱带	
1020 , 1610	芳烃谱带	
800 ~810	环的面外摇摆振动	
~960	烯烃和多环环烷烃	
1300 , 1110	与石油中的硫氧基团有关	
1600	环的伸展振动	
1720	原油的 C = O 振动带	
3030	芳烃 C—H 伸展振动	
3052	随着环数的减少由 3030 cm ⁻¹ 移动到 3052cm ⁻¹	
3000 ~3100	芳烃化合物环的 C—H 伸展振动	
1708	极性化合物氧化成羰基 (润滑油的添加剂)	
1032	醚	
1235	润滑油的添加剂	
1375	甲基的对称弯曲振动	
1038	单核芳烃 C—H 面内弯曲振动	
837	单核芳烃 C—H 面外弯曲振动	
438	环上 C—C 面外弯曲振动	
650 ~909	芳香族和杂芳香族在此区有强的 C—H 面外弯曲振动	

36. 2. 5 如果样品已脱沥青，就要检查 910cm⁻¹和 920crn⁻¹处有无小的孪生峰对，这将反映出有无残存的戊烷。戊烷的存在将使 720cm⁻¹谱带加大。

36. 2. 6 比较整个光谱基线的形状，如果在 2000 ~650cm⁻¹区域出现了不可解释的种种差异，此可疑油样就可置之不顾。如果出现了相似情况，就要做下步检查。

36. 2. 7 检查 1685 ~1770cm⁻¹区域，查看 1685 cm⁻¹、1708 cm⁻¹和 1770 cm⁻¹谱带。观察风化情况，即使这些谱带仅出现在溢油样品中也要继续检查下去。请注意润滑油风化后于 1708 cm⁻¹处也出现谱带，但随风化的增加缓慢且宽阔。

36.2.8 接着检查 $1350 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 区域的基线和峰强度。在这一区域随风化的增加基线要向较高光密度方向移动，峰强度（如 1300 cm^{-1} 和 1170 cm^{-1} ）有增加趋势。检查 1304 cm^{-1} 、 1165 cm^{-1} 和 1032 cm^{-1} 谱带的结构。除风化引起的一般性基线位移外，这些峰的谱带结构通常保持不变。所以，如果他们都不相似就否定了这一可疑溢油源。

36.2.9 检查指纹区（ $900 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ ），该区提供油的惟一特性。当溢油源相同时，其峰形、强度和位置彼此就相似，所有光谱就表现出一种互相匹配的样子。此时光谱间的变化将不会超过记录笔的线性宽度。检查时，将溢油与可疑溢油源样品的 875 cm^{-1} 谱带相重合，然后峰对峰进行比较。

36.2.10 必要时可加大样品厚度（ 0.1 mm ）后检查 689 cm^{-1} 、 742 cm^{-1} 、 780 cm^{-1} 、 848 cm^{-1} 、 870 cm^{-1} 、 1030 cm^{-1} 、 1153 cm^{-1} 、 1300 cm^{-1} 和 1700 cm^{-1} 谱带。对于某些个别峰如 1030 cm^{-1} 、 1070 cm^{-1} 、 1155 cm^{-1} 和 1700 cm^{-1} 谱带，光谱间出现轻微的非相似性，不必排除其可疑性。

37 注意事项

如果溢油受到风化影响严重，就要按照风化对油“指纹”，对 $1300 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 区域的基线对羰基谱带强度的影响综合加以考虑。此时，如果在溢油的红外光谱带如 734 cm^{-1} 、 742 cm^{-1} 、 770 cm^{-1} 、 782 cm^{-1} 、 790 cm^{-1} 、 810 cm^{-1} 、 830 cm^{-1} 、 849 cm^{-1} 、 870 cm^{-1} 和 890 cm^{-1} 出现了损失变小，而在可疑油的光谱中发现了它们的存在或较大的现象也不必马上排除这两种油的相似性，必要时可根据基线位移、羰基谱带强度和后面给出的矢量法提供的风化信息对可疑样品进行模拟风化处理，并结合矢量法的结果予以综合鉴别。

第七篇 红外线光谱法——简单矢量模型计算数学分析

38 适用范围

本方法规定了纯油（原油、燃料油和润滑油），水上薄油膜和包在砂石上或其他固体物质上的油类鉴别方法，也给出了来自海滩、船舶或水中乳化油的鉴别方法。它既适用于未风化油，也适用于一定风化程度的油。

当参与比较的两种油品组成相似，含量稍异时，此法要优于第六篇的谱图配比法。当与第六篇结合使用并考虑到风化影响时，本法能对许多油品给出迅速、准确的鉴别。

在某些情况下，在非石油源的油中，可能存在干扰此方法的物质。此时，要么予以样品净化，要么改用其他方法。

39 方法提要

本法系通过测定表征油品组成特性的 4 个关键谱带： 1600 cm^{-1} 、 1375 cm^{-1} 、 810 cm^{-1} 、 720 cm^{-1} 的强度并用简单矢量模型计算数学分析法定量比较两张红外线谱图的相似性给出鉴别结果。在此，将数字化的溢油和可疑溢油源样品的红外线光谱视为 N 维空间的两个矢量（本法取 $N = 4$ ），它们间的角距离就当作定量比较的依据。所以鉴别时无需一定确切模拟风化可疑样品。

40 溢油鉴别——简单矢量模型计算数学分析

40.1 分析谱带（信息点）

选用 1600cm^{-1} 、 1375cm^{-1} 、 810cm^{-1} 和 720cm^{-1} 为分析谱带。

40.2 测量技术

40.2.1 按照上述分析方法，在 $4000\sim200\text{cm}^{-1}$ 区域，利用线性透过率记录纸，扫描样品的红外线光谱。

40.2.2 按后面表 3 给出的分析谱带两侧的点位（波数位置）去连接描画每个分析谱带的基线。

表 3 分析谱带的基线画法

分析谱带左侧点位 / cm^{-1}	分析谱带 / cm^{-1}	分析谱带右侧点位 / cm^{-1}
790	720	685
840	810	790
1400	1375	1180
1800	1600	1540

40.2.3 利用记录纸纵坐标透过率标尺，记录峰顶点的透过率值 C 。

40.2.4 利用记录纸纵坐标透过率标尺，记录峰基底相应点的透过率值 C 。

40.2.5 按下式计算峰的光吸收 A 。 $A = \lg(B/C)$ 。

40.3 编制计算程序

40.3.1 让 $X = (X_1, X_2, X_3, X_4)$ 为数字化样品的红外光谱。

40.3.2 让 $Y_i = (Y_1, Y_2, Y_3, Y_4)$ 为数字化的可疑溢油源样品的红外线光谱， $i = 1, 2, \dots, N_0$ 。

40.3.3 让 $d(x, y_i) = \arccos \left| \frac{x \cdot y_i}{|x||y_i|} \right|$ 为从 X 到 Y_i 的 4 维空间的角距离（共 i 个）。

40.3.4 让 $Z_i = (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4)$ 为数字化的 Y_i 的实验室模拟风化处理后的对应物。

40.3.5 让 $W_{a,b} = aY + (Z - Y)$ 表示与 Y 不同风化程度对应的一组矢量 Z ，其中 a 和 b 为待定系数。

40.3.6 让 $X = aY + b(Z - Y)$ 。

40.3.7 对于给定的矢量 X ， Y 和 Z 构造出一组线性矛盾方程，采用超定线性方程组的最小二乘解法求得 a 和 b 的最可信赖解，以使 $d(X, W_{a,b})$ 为极小值。

40.3.8 将上述计算过程编制程序，图 5 给出其框图。

40.4 鉴别步骤（以两个可疑溢油源 Y_1 和 Y_2 体系为例）

40.4.1 按分析方法要求处理，制备样品。

40.4.2 在实验条件下描绘溢油 X 的红外光谱图。

40.4.3 在实验条件下描绘可疑溢油源 Y_1 和 Y_2 的红外光谱图。

40.4.4 根据溢油的实际风化状况，对 Y_1 和 Y_2 做实验室的模拟风化处理（如无必要此步可省去），相应得到油样品 Z_1 和 Z_2 。

40.4.5 在实验条件下描绘样品 Z_1 和 Z_2 的红外线光谱图。

40.4.6 测定上述诸红外线光谱图在 4 个分析谱带下的光吸收 A 。

40.4.7 将光吸收 A 按如下格式分两组填入表 4 中。

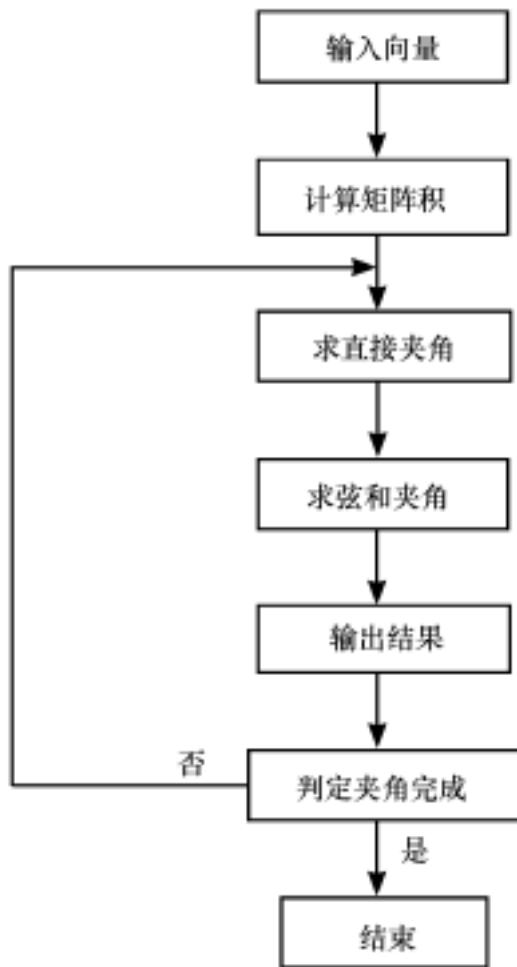


图 5 计算程序框图

表 4 原始数据组

原始数据组号	分析谱带 / cm^{-1}				
	A	1600	1375	810	720
	油光谱比较对				
1	$X = (X_1, X_2, X_3, X_4)$	A_1	A_2	A_3	A_4
	$Y = (Y_1, Y_2, Y_3, Y_4)$	A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}
	$Z = (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4)$	A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}
2	$X = (X_1, X_2, X_3, X_4)$	A_1	A_2	A_3	A_4
	$Y = (Y_1, Y_2, Y_3, Y_4)$	A_{21}	A_{22}	A_{23}	A_{24}
	$Z = (Z_1, Z_2, Z_3, Z_4)$	A_{21}	A_{22}	A_{23}	A_{24}
3					

40.4.8 起动计算机程序，依次分组输入表 4 全部数据，便可直接、快速计算出具体溢油事故中油光谱比较对 $d(X, Y_1)$ 、 $d(X, Y_2)$ 、 $d(X, Z_1)$ 、 $d(X, Z_2)$ ；和拟合 $d(X, Y_1, Z_1)$ 、 $d(X, Y_2, Z_2)$ 等的角距离。

40.4.9 比较角距离 $d(X, Y_1)$ 与 $d(X, Y_2)$ 或 $d(X, Y_1, Z_1)$ 与 $d(X, Y_2, Z_2)$ 的大小并最终用最小角距离鉴别原则予以鉴别即真正溢油源应与溢油 X 有着最小角距离。

41 注意事项

41.1 对于未风化或轻度风化样品的鉴别，无需对于 X_1 和 Y_2 做实验室的模拟风化处

理 (此时可认为 $Z = Y_{1,2}$)。于是角距离 $d(X, Y_1)$ 与 $d(X, Y_2)$ 的大小就当作鉴别的依据。

41.2 对于较严重风化样品的鉴别, 需对 Y_1 和 Y_2 做实验室的模拟风化处理 (此时 Z_1 不等于 $Y_{1,2}$)。于是拟合后的角距离 $d(X, Y_1, Z_1)$ 与 $d(X, Y_2, Z_2)$ 的大小就当作鉴别的依据。

41.3 鉴别时最好让最小角距离处于临界角 124.6° 以下。为此可调节对 Y 的实验室模拟风化处理的程度。

41.4 当可疑溢油源的个数在两个以上时, 可用类似方法处理, 在任何情况下, 原始数据组的号数总是等于可疑溢油源的个数。

41.5 如果红外分光光度计本身带数字化装置, 可与计算机联机使用, 此时光吸收 A 是自动得到并直接输入到计算程序中去, 因此鉴别步骤会大为简化。

第八篇 荧光光谱法

42 适用范围

本方法规定了纯油 (原油、燃料油和润滑油), 水上薄油膜和包在沙石或其他固体物质上的油类鉴别方法, 也给出了来自海滩、船舶或水中乳化油的鉴别方法。既适用于未风化油, 也适用于一定风化程度的油。当考虑到风化影响时, 此法有可能区分许多但并非所有的油类样品。

当轻质油的风化期超过 2d, 重质油的风化期超过 7d, 或样品中存有某些荧光物质时, 不宜用本法。

43 方法提要

各种油品在荧光某一固定激发波长时各有各自特定的荧光响应, 从而可以得到各种油的特征荧光光谱。在相同实验条件下对溢油和可疑溢油源样品进行测定。基于相同的油品具有相同的荧光指纹特征这一原理, 通过比较溢油和可疑油样的荧光光谱可进行溢油源鉴别。

44 仪器设备

44.1 荧光分光光度计: 该仪器可在 220 ~600nm 范围内记录激发响应值和发射响应值。

44.2 广口玻璃采样瓶: 60mL。

44.3 容量瓶: 100mL。

44.4 移液管: 1 mL, 0.5mL。

44.5 具塞比色管: 10mL。

44.6 试管架。

44.7 微量注射器: 10 ~50 μ L。

44.8 万分之一分析天平。

44.9 量瓶: 直径 5 ~7mm, 深度为 18mm。

44.10 玻璃层析柱: 直径 3cm, 长约 100cm。

45 试剂及其处置

45.1 试剂

45.1.1 硝酸：优级纯。

45.1.2 环己烷：分析纯。

45.1.3 氟里昂 F_{113} ：工业级。

45.2 试剂处置

45.2.1 蒸馏法：市售氟里昂 F_{113} ，在 $60 \sim 65^{\circ}\text{C}$ 水浴中用具有蒸馏柱的蒸馏器（如 K、D 浓缩器）精制蒸馏，收集其 90% 的中间馏分，经荧光仪测定，检查合格后方可使用。

45.2.2 层析法：将 600°C 下活化 4h 的活性炭（层析用 20 ~60 目）装入玻璃层析柱中，环己烷经吸附柱处理并控制流速为 $10\text{mL}/\text{min}$ ，弃去部分前馏分，收集经仪器检查合格部分储存。

46 分析方法

46.1 玻璃器皿的清洗

首先用 1:1 的硝酸浸泡所用的玻璃器皿，1h 后用自来水冲洗，然后再用蒸馏水清洗。上述已清洗过的玻璃器皿，使用前再用处理好的环己烷清洗 3 次。

46.2 仪器测定条件

狭缝宽度：激发单色器为 10nm ，发射单色器为 5nm 。扫描速度： $50\text{nm}/\text{min}$ 。记录纸速度： $20\text{mm}/\text{min}$ 。光电倍增管负高压 600V 。样品灵敏度粗调 5、细调 1。记录仪衰减为 10mV 。

46.3 样品制备

46.3.1 纯油样的制备：预配制浓度为 $20\text{mg}/\text{L}$ 的油溶液，采用干净的称量瓶称量 $0.0016\text{g} \pm 0.0001\text{g}$ 油（每个样品重量相等）。用纯化合格的环己烷直接将油洗入干净的 100mL 棕色玻璃容量瓶中并定容。摇匀，静止 30min ，并在进行分析前再摇数次以确保油全部溶解均匀。有时根据仪器性能和油所产生的荧光强度，往往需要使用 $5\text{mg}/\text{L}$ 的油溶液，以获得最佳荧光强度。在这种情况下，可按上述方法制备所需要的浓度。

46.3.2 含水油样的制备：当水中含油量很低时，可用氟里昂 F_{113} 予以浓缩以得到足够多的油样品。再于真空干燥箱内，常温蒸发至干，然后再按 46.3.1 所述的步骤继续制备。

46.3.3 样品测定：将上述制备好的样品倒入荧光比色槽中，慢慢用镜头纸擦拭比色槽的外部，然后放入样品室，在上述仪器测定条件下，依次将激发波长固定在 250nm 、 270nm 、 290nm 、 310nm 、 330nm 处，发射波长在 $270 \sim 600\text{nm}$ 范围内进行扫描，同时记录下 5 个激发波长处的发射光谱图。

47 溢油鉴别——谱图配比法

47.1 重叠溢油样品与可疑样品的光谱图，在比较油样光谱图时要注意 5 个特征：

- 一般形状；
- 峰的数目；
- 对应于每个峰的波长；
- 主要峰强度的比率；
- 光谱图的轮廓。

若以上 5 种情况皆相同，则溢油样与可疑油样是同一种油。若前 3 种情况相同，后两

种况相对于主要峰有所变化并与预料的风化趋势一致，则可以推测该样品来自一个共同源点。

47.2 某些光谱改变可以认为是风化所致，风化的程度取决于环境条件和油的类型。对于大部分轻质油，增加长波长一侧的主要峰强度和结构，而对于重质油，长波长一侧则减少了强度和结构。

47.3 如果光谱图按照 47.1 中的准则不那么符合，而整个谱图的轮廓与 47.2 中的风化变化相符时，可以利用其他激发波长处的荧光光谱，这对其他相似的光谱图是有用的。如在两种油以上的光谱图有些相似的情况下，可用其他激发波长处的荧光光谱进行鉴别。

47.4 如果一个普通激发波长的两个光谱的相对发射强度相同，而且所使用的每一个激发波长都是这样的话，也可以推测该样品来自一个共同源点。但需用其他方法来证实该结论。

48 注意事项

48.1 荧光仪在设计上是不统一的。所以不同的仪器会给出不同的荧光光谱图。所谓谱图比较只能在同一仪器，同一仪器设置和同一实验条件下进行。

48.2 制备好的溶液最好在同一天使用（除非制备好的油样品存放在冰箱内），绝不能使用配制期超过 2d 以后的溶液。

48.3 实验中使用的环乙烷溶剂随储存时间的增长其荧光性杂质增加（即使是处理好的），并且不同批号的溶剂也会含有不同浓度的荧光性杂质。因此，使用前必须先用仪器检查是否有干扰因素存在。

48.4 荧光比色槽长期使用会积累石油残留物，在这种情况下，可用硝酸浸泡 1h，再用自来水冲洗，然后用蒸馏水清洗。

48.5 荧光光谱法具有比较高的灵敏度，容易受到各种因素的影响，在分析过程中，每一个环节都应仔细操作，以免外来因素的干扰。否则谱图的形状会发生改变，给正确鉴别带来困难。

（附录 A、附录 B 略）