



文章栏目：环境监测技术

DOI 10.12030/j.cjee.201812175

中图分类号 X703

文献标识码 A

李煜婷, 许德刚, 李巨峰, 等. 典型石油炼制厂地下水中优先控制污染物识别方法的建立和验证[J]. 环境工程学报, 2019, 13(11): 2770-2780.

LI Yuting, XU Degang, LI Jufeng, et al. Establishment and verification of the recognition method of the priority pollutants in groundwater of the typical petroleum refining enterprise[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(11): 2770-2780.

典型石油炼制厂地下水中优先控制污染物识别方法的建立和验证

李煜婷^{1,2,*}, 许德刚^{1,2}, 李巨峰^{1,2}, 李勇³, 苟凤⁴

1. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102206

2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司, 北京 102206

3. 中国石油天然气集团有限公司, 北京 100027

4. 华北油田计量中心站, 廊坊 065007

第一作者: 李煜婷(1989—), 女, 硕士, 工程师。研究方向: 环境监测技术。E-mail: liyuting@cnpc.com.cn

*通信作者

摘要 为识别反映地下水质量的优先控制污染物, 基于污染物危害性评价体系, 结合某炼厂污染物的检出率、检出浓度和超标倍数, 建立了石油炼化企业地下水中优先控制污染物识别方法; 采用该方法对石油炼制厂地下水污染物进行了筛选研究。结果表明, 石油炼化行业地下水中优先控制污染物清单包括苯、甲苯、乙苯、二甲苯、石油烃、苯酚、挥发性酚类、砷、铅和锰等 10 种 5 类污染物。研究结果与实验监测结果具有一致性, 石油炼化厂地下水污染应优先控制清单中污染物, 尤其是苯系物和石油烃。

关键词 地下水; 优先控制污染物; 苯系物; 石油烃

石油炼化工业是我国支柱性产业, 在国民经济中发挥着重要作用。由于石油生产工艺复杂, 产品链长, 中间产物和产品种类多, 污染物成分复杂、毒性大, 可生化性差, 所以石油炼化工业也被认为是容易导致土壤和地下水污染的高风险行业。近年来, 我国针对石油化工类场地的调查研究和污染修复工作已陆续开展。调查和修复目标主要集中在场地土壤中的污染物。针对石油化工场地地下水的调查研究鲜有报道。由吕晓立等^[1]、杨明星等^[2]的研究可知, 石油类场地地下水已受到不同程度的有机污染, 须尽快启动石油炼化场地地下水环境风险评价和污染防治工作, 避免污染加重, 影响地表水和饮用水安全, 从而危害人体健康。

与发达国家相比, 我国地下水保护工作起步较晚, 且地下水污染物种类繁多, 受到人力、物力、财力等方面因素限制, 目前还难以对每一种污染物展开监测和治理。从成百上千种化合物中识别出反映地下水质量的优先控制污染物, 优先监测和控制对人体危害性大、含量高的污染物, 是科学地开展地下水环境风险评价的基础。这对制定具有针对性的区域地下水污染防治政策具有

收稿日期: 2018-12-26; 录用日期: 2019-08-04

基金项目: 中国石油集团直属院所基础科学研究和战略储备技术研究基金资助项目(2017D-5008)

非常重要的意义。

目前, 美国、欧盟、日本等国家和地区已先后开展了水环境优先控制污染物的研究, 建立了较完整的识别体系。美国根据污染物检出率、毒性和人体暴露量等指标, 识别出了 129 种水环境优先污染物^[3-4]; 欧盟依据污染物的持久性、生物累积性和内分泌干扰性识别出了 84 种优先控制污染物^[5-6]。我国以环境监测数据和专家评审方式, 于 1990 年制定出 68 种水中优先控制污染物黑名单, 为水中污染物优先监控和管理提供了指标依据^[7]。

已有优先控制污染物识别体系方法的研究集中在地表水和饮用水。对于地下水的优先控制污染物识别体系研究较少, 且方法体系尚不完善。因此, 本研究以典型石油炼化厂区地下水为研究对象, 采用综合评分法, 并结合石油炼化厂地下水污染物检出率、超标率和超标倍数, 构建地下水中优先控制污染物的识别方法体系, 确定了石油炼化行业优先控制因子名录, 为石油炼化行业地下水污染调查和防治提供基础支持, 也为其他工业行业地下水优先控制污染物的识别提供参考。

1 研究区监测点位布设、样品采集、仪器与方法

1.1 研究区监测点位布设和样品采集

研究区选取了集炼油、化工生产于一体的综合性炼化企业厂区。该厂建于 20 世纪 50 年代, 主要生产汽油、柴油、煤油、润滑油、催化剂以及合成树脂等产品。生产装置主要包括常减压装置、催化裂化装置、连续重整装置、汽油加氢、煤油加氢等, 其生产工艺是我国典型燃料型生产企业的代表。我国所有燃料型炼厂皆采用以上生产工艺。

研究区上部为 3~10 m 厚的冲积相粉土或粉质黏土, 下部为 3~10 m 的砾卵石层, 部分地段厚达 20 m, 为内迭阶地。场地地下水属松散岩类孔隙水。地下水位埋深变化较大, 为 1~5 m, 单井出水量 100~1 000 m³·d⁻¹, 水质较差, 矿化度为 1~3 g·L⁻¹, 总硬度>690 mg·L⁻¹。地下水径流方向为由南向北。

为弄清地下水污染物组分, 2018 年 4 月, 对研究区地下水进行采样监测。按照 HJ25.2 中判断布点法^[8], 采样点由南向北, 垂直和平行于地下水水流方向分布。研究区上游、生产装置区、油品储罐区和污水处理场共布设 20 个采样点。取样深度分别为地下水位 0.5、6 和 10 m 以下。共采集水样 60 组, 每组 1 个检测样, 1 个平行样。采样点布设位置见表 1。

为了解区域污染源检出情况, 在 10 套主要生产装置废水取样口进行采样监测, 共采集样品 70 个。废水取样装置为常减压(2套)、催化裂化(2套)、连续重整、柴油加氢(2套)、延迟焦化、汽油加氢、污水处理场。

采用贝勒管采集地下水水样。采样前, 用贝勒管对监测井进行洗井。洗井达标 24 h 后, 开始采样工作。样品采集、保存和转移参照文献中的方法^[9]进行。

地下水和废水的监测分析指标为初选清单中的全部污染物, 共计 63 项。

1.2 仪器与方法

吹扫捕集仪器 CDS7000; 气相色谱-质谱仪型号 Agilent 7890-5975C; 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气: 高纯氦气(99.999%) 流量 1.0 mL·min⁻¹。

表 1 地下水采样点布设位置

Table 1 Groundwater sampling points

点位代号	点位位置	点位代号	点位位置
GW0	背景点厂区外30 m	GW10	溶剂精制装置
GW1	连续重整装置	GW11	5 [#] 罐区北侧
GW2	1 [#] 罐区北侧	GW12	煤油加氢装置
GW3	2 [#] 罐区北侧	GW13	烷基化装置
GW4	3 [#] 罐区北侧	GW14	第2套催化装置
GW5	4 [#] 罐区北侧	GW15	第1套酸性水汽提装置
GW6	脱氢装置北侧	GW16	延迟焦化北侧
GW7	第1套催化装置	GW17	污水处理场西南角
GW8	柴油加氢装置	GW18	污水处理场东北角
GW9	第1套常减压装置	GW19	污水处理场东

高效液相色谱：安捷伦 LC1200，配紫外检测器；色谱柱：Agilent Eclipse XDB-C18，4.6 mm×150 mm×5 μm；固相萃取仪：Reeko 全自动固相萃取仪器，PAHs 标准样品 (16 种多环芳烃混合标准样品，200.0 μg·mL⁻¹)。

电感耦合等离子体质谱仪 (Agilent), ETHOS ONE 微波消解仪 (Milestone, 意大利)。

挥发性有机物检测参照《水质 挥发性有机物的测定 吹扫捕集气相色谱-质谱法》(HJ 639-2012)。升温程序：35 °C(2 min)→5 °C·min⁻¹→120 °C→10 °C·min⁻¹→220 °C(2 min)。进样口温度 220 °C；吹扫温度 25 °C；吹扫流速 40 mL·min⁻¹；吹扫时间 11 min；干吹扫时间 1 min；预脱附温度 180 °C；脱附温度 190 °C；脱附时间 2 min；烘烤温度 200 °C；烘烤时间 6 min。

多环芳烃、半挥发性有机物参照本实验室已发表研究成果^[10]。其他污染物参照 GB/T 14848-2017 中推荐的分析方法^[11]。

2 识别方法体系

2.1 方法体系

本研究优先控制污染物识别方法体系主要包括 3 个步骤，见图 1。

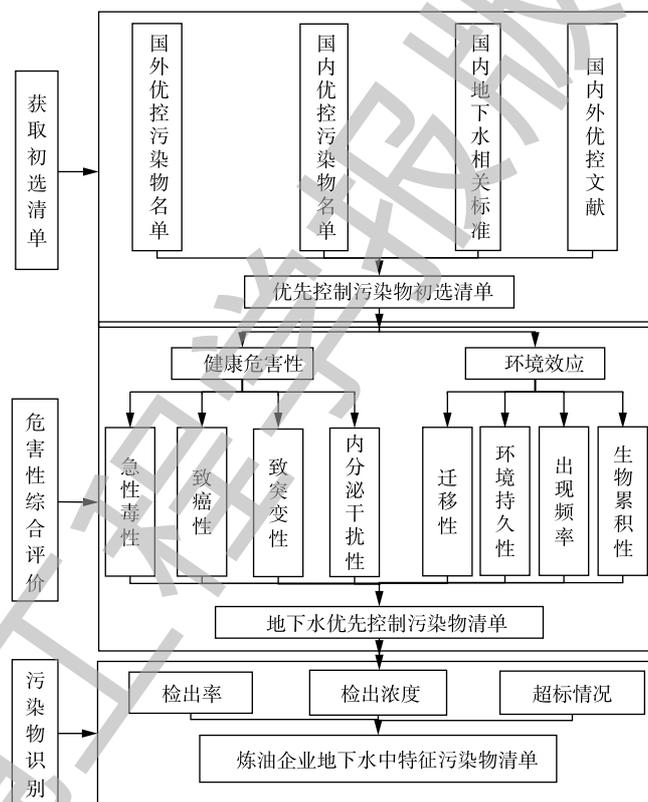


图 1 石油炼化企业地下水中优先控制污染物识别流程

Fig. 1 Recognition process of priority pollutants in groundwater of petroleum refining and chemical enterprises

1) 获取初选清单。调研国外水中优先污染物名单^[3-6]、国内水中优先污染物名单^[7]，参考地下水和土壤相关标准规范、水中污染物调查文献报道等，获得地下水污染物全指标名单。根据各污染物的出现频率筛选，获得污染物初选清单。

2) 初选清单污染物的危害性综合评价。参考国内外化学物质危害性分级和筛选方法等，确定评价因子；对评价因子分级赋值和权重打分；采用综合分析法对各评价因子定量迭代计算；对初选清单中污染物的危害性得分排序。

3) 典型炼化企业优先控制污染物识别。污染物危害性与炼油企业地下水污染物检出频率、检出浓度和超标率叠加打分。得分越高, 对石油炼化企业地下水污染风险越大, 危害性越高, 越应该优先控制。

2.2 获取初选清单

地下水污染物初选清单依据国内外优先污染物名单、国内地下水相关的标准和石油场地污染调查相关文献获得, 主要包括中国水体优先控制污染物黑名单^[7]、地下水环境监测技术规范^[9]、地下水质量标准^[11]、美国水中优先控制污染物黑名单^[12]、生活饮用水卫生标准^[13]、土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准^[14]以及石油污染场地地下水调查研究文献。

根据以上资料, 共得到 222 种污染物, 参考国内外经验^[15], 保留出现频率为 20% 以上的污染物, 得到 97 种, 再剔除不属于石油炼制工艺生产过程的农药指标、放射性指标、生物细菌类指标, 保留国内具备监测分析条件的一般性污染物、金属和重金属、挥发性有机物、半挥发性有机物, 最终确定 63 项污染物的初选清单。

2.3 初选清单污染物危害性综合评价

1) 危害性评价。目前, 研究者们开发了多种优先控制污染物的识别方法, 主要有 Hasse 图解法^[16]、潜在危害系数法^[17]、密切值法^[18]、模糊数学法^[19]和综合评分法^[20]等。由表 2 可知, 针对初选清单中污染物种类少且石油炼厂判断区域相对集中的特点, 本研究采用全面且简单易行的综合评分法, 通过给评价因子分级、赋值以及计算权重, 定量评价初选清单中污染物的危害性。

2) 评价因子。本研究评价因子根据污染物对人体健康的危害和影响程度、对环境的影响效应以及国内外优先控制名单 3 个识别原则制定。同时参考国内外化学物质危害性分级和筛选方法等^[16-20], 确定 11 项评价因子: 代表对人体健康的危害性和影响程度的急性毒性、致癌性、致突变性; 代表对环境影响效应包括迁移性、环境持久性、生物累积性和出现频率; 优先控制名单包括是否是环境激素、美国优先控制污染物、中国优先控制污染物以及可持续有机污染物。

①急性毒性, 指机体一次接触外来化合物之后所引起的中毒效应, 甚至死亡, 使用半致死量 LD_{50} 表示。

②致癌性, 指能使生物体因摄入此化学物质而导致癌细胞产生的特性, 以 IARC 分类表示。

③致突变性, 化学物质引起的生物体细胞遗传信息突然改变的作用。

④环境持久性, 指在水中的半衰期 ($T_{1/2}$)。

⑤生物累积性, 生物食用或体表吸收生活环境中的某些化学物质, 使用化合物辛醇-水分配系

表 2 识别方法比较

Table 2 Comparison of recognition methods

方法	优点	缺点	适用性
潜在危害指数法	既考虑了毒性, 特殊毒性, 也考虑到累积性和慢性效应。可有效地对一缺少环境标准的复杂化学物质进行筛选, 及时找出主要污染物, 在进一步研究中避免盲目性	未考虑化学污染物的环境暴露和环境转归。在处理复杂混合物时, 未考虑化学物质的协同拮抗作用, 模式中还没有体现化学物质在介质中的扩散规律	—
密切值法	决策过程简明、快捷、客观、决策结果直观	不同的评价指标采取等权处理的方式, 造成了一些信息丢失, 使得结果有失偏差	环境质量评价方面应用广泛
哈斯图解法	直观地表示出各种化合物相对危害性的大小, 使得危害性最高和最低的化合物处于最显著的位置, 便于做出重点监测的决策	图谱绘制比较繁琐, 容易出错, 且部分污染物不能完全呈现危害性的相对大小	污染物种类较少, 污染物特征较明显
综合评分法	较全面且简单易行	某些指标的赋分及计算权重的确定带有一定的主观因素, 因此误差范围较大	污染物种类较少, 判定区域范围较小

数 (K_{ow}) 表示。

⑥淋溶迁移性, 土壤物质中可溶性或悬浮性化合物在渗漏水的作用下由土壤上部向下部迁移, 或发生侧向迁移的一种土壤发生过程。可使用文献中的方法^[21]计算得到。

⑦区域污染源检出情况, 即调研区域污染源中该污染物是否有检出。

⑧环境激素情况, 即内分泌干扰物 EDCs, 可以与特定激素结合, 进而干扰内分泌系统的正常功能。

⑨美国水中优先控制污染物黑名单于 1977 年由美国环境保护署 (USEPA) 发布, 涉及到 129 种化合物。我国以及其他国家在制定优先控制污染物时, 普遍参考此清单。

⑩中国水体优先控制污染物黑名单于 1989 年环境保护部发布, 涉及到 14 类共计 68 种污染物。

⑪持久性有机物即 POPs, 由人类合成的能持久存在于环境中、通过生物食物链(网)累积并对人类健康造成有害影响的化学物质^[22]。

3) 评价因子分值和权重。参考国内外有毒化学品涉及的生物和环境效应评价因子分级^[23-24], 将 6 项因子分为 5 级, 分别赋值 0~4 分。其余 5 项因子分为 2 级, 分别赋值 4 分和 0 分。

指标权重依据专家打分和已有经验赋值^[25-26]。评价因子分值和权重见表 3。

表 3 评价因子分值和权重
Table 3 Scores and weights of evaluation factors

识别指标	指标权重	调查结果				
		分值=0	分值=1	分值=2	分值=3	分值=4
急性毒性	6	无显著证据	>500	5~500	<5	—
致癌性	11	无数据	4类	3类	2B类	I类和2A类
致突变性	9	无证据	无阳性结果	1种生物结果阳性	1种大型哺乳动物或2种生物结果阳性	人体或者3种以上生物结果阳性
环境持久性	7	无数据	<10	10~40	>40	—
生物累积性	7	无数据	$\lg K_{ow} \leq 3$	$3 < \lg K_{ow} \leq 4$	$4 < \lg K_{ow} \leq 5$	$\lg K_{ow} > 5$
迁移性	8	无数据	<1.8	1.8~2.8	>2.8	—
区域污染源的检出情况	15	否	—	—	—	是
是否是环境激素	10	否	—	—	—	是
是否是美国优先控制污染物	7	否	—	—	—	是
是否是中国优先控制污染物	12	否	—	—	—	是
是否是持久性有机污染物	8	否	—	—	—	是

2.4 优先控制污染物初选清单危害性评价

目前, 我国还缺乏较完善和系统的化合物毒理性质和理化特性数据库或平台, 各因子数据主要来自国外较全面的化合物数据库。主要参考世界卫生组织国际化学品安全规划健康与安全指南^[27]、Agency for Toxic Substances and Disease Registry 数据库^[28-30]、化学品安全技术说明书 (CSDS)^[31]、突发性污染事故中常见危险品档案库^[32]等。部分指标评价因子得分见表 4。

根据表 5 各因子的打分和权重, 叠加计算该污染物的综合评分, 计算方法见式 (1)。

$$M_i = 6A_i + 11B_i + 9C_i + 7D_i + 7E_i + 8F_i + 15G_i + 10H_i + 7I_i + 12J_i + 8K_i \quad (1)$$

式中: M_i 为污染物 i 的综合评价得分; 6、11、9、7、7、8、15、10、7、12、8 分别为各评价因子的权重; $A_i \sim K_i$ 分别为污染物 i 在各评价因子上的得分。

由此计算得到初选清单中 63 种污染物危害性综合评分结果 (见表 6)。

表 4 部分指标的评价因子得分

Table 4 Scores of evaluation factors for some indicators

污染物	急性毒性		致癌性		致突变性		环境持久性		生物累积性		迁移性		
	半致死量 LD ₅₀ /(mg·kg ⁻¹)	得分A	IARC 分类	得分B	危害性	得分C	半衰期T _{1/2}	得分D	lgK _{ow}	得分E	lgK _{oc}	G	得分F
苯并(a)芘	500	2	1类	4	3种生物结果阳性	4	114	3	6.06	4	5.9	-4.17	1
三氯甲烷	908	1	2B	3	1种大型哺乳动物或 2种生物结果阳性	3	1 800	3	1.97	1	1.54	4.71	3
苯	3 306	1	1类	4	人体细胞结构阳性	4	150	3	2.13	1	2.22	3.39	3
三氯乙烯	5 650	1	1类	4	人体细胞结构阳性	4	360	3	2.42	1	1.83	4.19	3
砷	13	2	1类	4	1种大型哺乳动物或 2种生物结果阳性	3	1	1	0.68	1	—	—	0
多氯联苯	—	0	1类	4	1种生物结果阳性	2	70	3	8.6	4	4.65	-1.48	1
对二氯苯	500	2	2B	3	1种大型哺乳动物或 2种生物结果阳性	3	180	3	3.37	2	2.64	2.58	2
1,1,2-三氯 乙烷	265	2	3类	2	3种生物结果阳性	4	365	3	1.98	1	1.83	4.19	3
邻二氯苯	500	2	3类	2	3种生物结果阳性	4	180	3	3.43	2	2.65	2.56	2
四氯乙烯	3 005	1	2A	4	1种生物结果阳性	2	180	3	2.88	1	2.03	4	3

污染物	区域污染源的 检出情况		是否是 环境激素		是否是美国优先 控制污染物		是否是中国优先 控制污染物		是否是持久性 有机污染物		综合评价 得分M _i
	是否检出	得分G	激素	得分H	优先控制	得分I	优先控制	得分J	优先控制	得分K	
苯并(a)芘	否	1	是	4	是	4	是	4	是	4	312
三氯甲烷	是	4	是	4	是	4	是	4	否	0	294
苯	是	4	否	0	是	4	是	4	否	0	274
三氯乙烯	是	4	否	0	是	4	是	4	否	0	274
砷	是	4	是	4	是	4	是	4	否	0	273
多氯联苯	—	0	是	4	是	4	是	4	是	4	263
对二氯苯	是	4	否	0	是	4	是	4	否	0	259
1,1,2-三氯 乙烷	是	4	否	0	是	4	是	4	否	0	258
邻二氯苯	是	4	否	0	是	4	是	4	否	0	257
四氯乙烯	是	4	否	0	是	4	是	4	否	0	256

注：—表示无数据。

表 5 炼化企业地下水中优先控制污染物识别的评价因子与赋值

Table 5 Evaluation factors and scores of recognition priority pollutants in groundwater of the petroleum refining enterprise

评价因子	权重	评价因子分级和赋值			
		分值=0	分值=1	分值=2	分值=3
污染源中检出率L ¹⁾	0.1	0	<0.2	0.2~0.5	0.5~1.0
地下水中检出率O ²⁾	0.2	0	<0.2	0.2~0.5	0.5~1.0
地下水中超标率P ³⁾	0.3	0	<0.2	0.2~0.6	0.6~1.0
地下水中超标倍数Q	0.4	—	<10	10~50	>50
危害性评分R	0.5	<100	100~194	194~273	>273

注：1)污染源中检出率=该污染物在生产装置废水中有检出的采样点位数/总采样点位数，总采样点位数=10；2)地下水中检出率=该污染物在地下水中有检出的采样点位数/总采样点位数 总采样点位数=60；3)依据《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)，III类限值地下水超标率=超标点位数/总采样点位数。

2.5 典型炼化厂地下水中优先控制污染物识别

石油炼化厂地下水优先控制污染物须具有行业污染物产排特征, 因此, 本研究在上一节初选清单危害性综合评分的基础上, 叠加污染源中检出率、地下水中检出率、超标率、超标倍数 4 项评价因子, 识别出典型炼化企业的优先控制污染物 (见表 5)。按照迭置指数法进行综合评价, 计算方法见式 (2)。

$$T_i = 0.1L_i + 0.2O_i + 0.3P_i + 0.4Q_i + 0.5R_i \quad (2)$$

式中: T_i 为优先控制污染物综合评价得分; 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 分别为各评价因子的权重; L_i 、 O_i 、 P_i 、 Q_i 、 R_i 分别为优先控制污染物在各评价因子上的得分。

3 识别结果

3.1 地下水中优先控制污染物识别结果

通过某炼油厂生产装置和地下水污染物监测分析, 获得评价因子污染物在生产装置废水中的检出率、地下水中检出率、检出浓度、超标倍数取值。根据式 (2) 进行计算, 得出石油炼化企业地下水中污染物排序结果。

3.2 地下水中优先控制污染物清单

炼化厂地下水中优先控制污染物识别考虑了国家和国际标准, 同时也体现了炼化行业污染特征。表 6 中污染物综合得分越高, 对石油炼化企业地下水污染风险越大, 危害性越高, 越应该优先控制。按照监测验证结果, 取表 6 中综合排名前 10 的污染物为石油炼化厂地下水中优先控制污染物, 即对地下水污染风险较大, 需要优先监控和评估的污染物, 最终形成石油炼化企业地下水中优先控制污染物清单 (见表 7)。

表 7 石油炼化企业地下水中优先控制污染物清单

Table 7 List of priority pollutants in groundwater of the petroleum refining enterprise

污染物类别	优先控制污染物	数量/种
一般性污染物	挥发性酚类	1
重金属	砷、锰、铅	3
挥发性有机物	苯、甲苯、乙苯、二甲苯	4
半挥发性有机物	苯酚	1
石油烃	C10~C40	1

4 结果验证

1) 初选清单与国内外相关清单和标准有一致性。根据定量排序结果可见, 初选名单中共有 63 项污染物, 包括 47 项有机污染物, 16 项无机污染物。其中: 一般化合物 14 项; 无机物 2 项; 重金属 14 项; 苯系物 5 项; 挥发性卤代烃 14 项; 多环芳烃 6 项; 氯代苯类 6 项; 硝基苯 2 项。与国内外同类清单相比, 初选清单的优先控制污染物中有 56 项为我国水中环境优先控制的污染物, 有 41 项为 EPA 制定的美国水中优先控制污染物; 与国内相关质量标准比较, 初选清单中有 59 项为我国最新地下水质量标准规定的有限值指标, 有 28 项为我国地下水环境监测技术规范中的监测指标。

2) 初选清单与我国地下水组分调查结果一致。初选清单中污染物主要为挥发性有机物, 排名靠前的污染物有苯并 (a) 芘、三氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯、苯、苯乙烯、乙苯。据调查, 我国城市地下水已受到不同程度的有机污染物。2008—2010 年, 在全国 31 个省 69 个城市开展的地下水有机污染物样品调查检测中, 791 个样品中检出率较高的组分有挥发性卤代烃、多环芳烃。超标组分全部为挥发性有机物, 超标率由高到底依次为四氯化碳、苯、三氯甲烷、1,2-二氯乙烯, 三氯乙烯^[3]。2006—2012 年, 在华北平原地下水调查研究中, 检测分析的 38 种有机组分中, 检出了 32 种有机污染物, 检出率较大的有三氯甲烷、甲苯、四氯乙烯、苯并 (a) 芘和苯。单种物质超标的有四氯化碳和苯并 (a) 芘、挥发酚等^[2]。国内地下水污染调查结果与初选清单识别结果存在一致性, 表明本研究建立的识别方法以及识别结果能反映我国地下水污染实际情况。

3) 石油炼化企业地下水中优先控制污染物识别结果反映生产三废特征。本研究识别得到的炼化企业优先控制污染物主要是以苯系物为代表的挥发性有机物,其次为石油烃和重金属。苯系物主要来自于原油中的石油烃类在加工过程发生热分解、裂解、缩合和聚合反应。石油烃来自原油和生产过程的跑冒滴漏。重金属主要来自加工过程使用的辅料、催化剂、脱氯剂和燃料,如催化裂化催化剂通常含锰,燃煤和原油中通常含有铅和砷。因此,本研究识别的石油炼化企业地下水中优先控制污染物也反映了石油炼化整生产过程三废产物特征。

4) 识别结果与采样监测结果一致,且与其他研究中的实测结果一致。监测结果显示地下水污染物为苯系物、重金属、半挥发性有机物和石油烃类。卤代有机污染物在生产装置废水中有部分检出,在地下水中无检出。与本研究获得的清单结果一致。

有关石油炼化工业地下水成分的报道较少。国内石油类污染场地地下水实测结果相似,优先控制污染物以苯系物为主。吕晓立等^[1]报道某石油化工场地地下水污染物以苯系物为主,其中检出率从高到低依次为二氯乙烯、苯、三氯乙烯、间/对二甲苯、邻二甲苯、甲苯,其中二氯乙烯、苯、甲苯、二甲苯均超过《生活饮用水卫生标准》。本研究识别获得的石油炼化企业地下水中优先污染物结果与其他研究中实测结果一致,这也反映了本研究方法和结果的相对合理性。

5 结论

1) 本研究建立的地下水优先控制污染物识别方法具有科学性和合理性。建立初选污染物清单与国内外水中优先控制污染物清单保持着一致性,且在一定程度上反映了我国地下水污染物组成的实际情况。采用本研究建立的地下水优先控制污染物识别方法,获得的结果能反映石油炼化整个生产过程三废产物特征,且与我国其他石油类场地地下水实测结果相一致。

2) 采用本研究建立的地下水优先控制污染物识别方法,识别出10项石油炼化企业优先控制污染物。包括一般污染物1项,重金属3项,挥发性有机物4项,半挥发性有机物1项,石油烃1项。

3) 石油炼化企业地下水污染中有机污染所占比重较高。石油生产企业应优先监控苯系物类挥发性有机物和石油烃类,防止废水渗漏、突发事故或产品原料转移过程的油气跑冒滴漏进入土壤,进而污染地下水。

参考文献

- [1] 吕晓立, 邵景力, 刘景涛. 某石油化工污染场地地下水中挥发性有机物污染特征及成因分析[J]. 水文地质工程地质, 2012, 39(6): 97-102.
- [2] 杨明星, 杨悦锁, 杜新强. 石油污染地下水有机污染组分特征及其环境指示效应[J]. 中国环境科学, 2013, 33(6): 1025-1032.
- [3] SNYDER E M, SNYDER S A, GIESY J P, et al. SCRAM: A scoring and ranking system for persistent, bioaccumulative, and toxic substances for the north American great lakes[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2000, 6(1): 176-184.
- [4] HANSEN B G, VAN HAELST A G, VAN LEEUWEN K, et al. Priority setting for existing chemicals: European Union risk ranking method[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1999, 18(4): 772-779.
- [5] HAELST A G, HANSEN B G. Priority setting for existing chemicals: Automated data selection routine[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2000, 19(9): 2372-2377.

- [6] LERCHE D, MATSUZAKI S Y, CARLSEN L, et al. Ranking of chemical substances based on the Japanese pollutant release and transfer register using partial order theory and random linear extensions[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(7): 1005-1025.
- [7] 周文敏, 傅德黔, 孙宗光. 中国水中优先控制污染物黑名单的确定[J]. *环境科学研究*, 1991, 4(6): 9-12.
- [8] 环境保护部. 场地环境监测技术导则: HJ 25.2-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [9] 国家环境保护总局. 地下水环境监测技术规范: HJ/T 164-2004[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2005.
- [10] 李煜婷, 杜宇豪, 李志, 等. 自动固相萃取-高效液相色谱测定炼化废水中多环芳烃的方法研究[J]. *油气田环境保护*, 2016, 26(5): 40-43.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 地下水质量标准: GB/T 14848-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [12] US Environmental Protection Agency. Screening procedure for chemicals of importance to the office of water[R]. Washington D C: Office of Health and Environmental Assessment, 1986.
- [13] 中华人民共和国卫生部, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749-2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [14] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准: GB 36600-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [15] 朱菲菲, 秦普丰, 张娟, 等. 我国地下水环境优先控制有机污染物的筛选[J]. *环境工程技术学报*, 2013, 3(5): 443-450.
- [16] 刘存, 韩寒, 周雯, 等. 应用 Hasse 图解法识别优先污染物[J]. *环境化学*, 2003, 22(5): 499-502.
- [17] 于云江, 付益伟, 孙朋, 等. 松花江吉林市江段水体特征污染物识别研究[J]. *环境卫生学杂志*, 2013, 3(3): 175-181.
- [18] 李沫蕊, 王亚飞, 滕彦国, 等. 应用综合评分识别下辽河平原区域地下水典型污染物[J]. *北京师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 51(1): 64-68.
- [19] ONKAL E G, DEMIR I, HIZ H. Assessment of urban air quality in Istanbul using fuzzy synthetic evaluation[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(23): 3809-3815.
- [20] 李成东, 金青, 黄英, 等. Copeland 计分排序法在化学物质生态危害评价中的应用[J]. *环境科学研究*, 2011, 24(10): 1161-1165.
- [21] 王昭, 石建省, 张兆吉, 等. 华北平原地下水有机物淋溶迁移性及其污染风险评价[J]. *水利学报*, 2009, 40(7): 830-837.
- [22] 黄志, 胡余明, 朱明元, 等. 我国母乳中持久性有机污染暴露水平及主要来源研究[J]. *中国食品卫生杂志*, 2014, 26(1): 100-104.
- [23] 金爱芳, 张旭, 李广贺. 地下水源地污染源危害性评价方法研究[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(6): 1075-1079.
- [24] 王晓红, 张新钰, 林健. 有机污染场地地下水风险评价指标体系构建的探讨[J]. *地球与环境*, 2012, 40(1): 126-132.
- [25] BABUT M, CORINNE B, MARC B, et al. Developing environmental quality standards for various pesticides and priority pollutants for French Freshwaters[J]. *Journal of Environmental Management*, 2003, 69(2): 139.
- [26] 刘增超. 简易垃圾填埋场地下水污染风险评价方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.

- [27] World Health Organization. International program on chemical safety (IPCS)[EB/OL]. [2018-10-11]. <http://www.who.int/ipcs/en/>.
- [28] US Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxic substances portal[EB/OL]. [2018-09-15]. <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>.
- [29] US Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for aldrin/dieldrin[R]. Atlanta: Department of Health and Human Services, 2002: 102-157.
- [30] US Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for polychlorinated biphenyls(PCBs)[R]. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000.
- [31] DONALD M, UO C M, SUM C L, et al. Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals[M]. 2nd ed. New York: CRC Press, 2006.
- [32] US National Library of Medicine. Hazardous substances data bank [EB/OL]. [2018-10-11]. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/>.
- [33] 高存荣, 王俊桃. 我国69个城市地下水有机污染特征研究[J]. 地球学报, 2011, 32(5): 581-591.
(本文编辑: 王萌萌, 郑晓梅, 张利田)

Establishment and verification of the recognition method of the priority pollutants in groundwater of the typical petroleum refining enterprise

LI Yuting^{1,2,*}, XU Degang^{1,2}, LI Jufeng^{1,2}, LI Yong³, GOU Feng⁴

1. State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, Beijing 102206, China

2. CNPC Research Institute of Safety and Environmental Technology, Beijing 102206, China

3. China National Petroleum Corporation, Beijing 100027, China

4. Metrology Center Station of China National Petroleum Corporation Hua Bei Oilfield, Langfang 065007, China

*Corresponding author, E-mail: liyuting@cnpc.com.cn

Abstract In order to recognize the priority pollutants reflecting the groundwater quality, one new method for screen the characteristic pollutants in groundwater of the petroleum refining enterprise was established by combining comprehensive score method for pollutant hazard assessment and detection rate, concentration and standard exceeding rate of groundwater pollutant components. Researching on recognition the pollutants in groundwater of the petroleum refining enterprise by this method. The result showed that priority pollutants list included 10 kinds of pollutants in 5 categories: benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, total petroleum hydrocarbons, arsenic, anthracene and benzo(a)pyrene. The result of recognition in this method was consistent with the experimental monitoring result. Consequently, the 15 kinds compounds should be controlled firstly in the oil petroleum refining enterprise, especially benzene series and petroleum hydrocarbons.

Keywords groundwater; priority pollutants; benzene series; petroleum hydrocarbons