

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2023.144



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



川东地区天然气开采场站废气污染物的 赋存特征和健康风险评估

汪波¹, 冯小波¹, 袁增^{1,2a}, 程伟¹, 郭劲松^{2b}, 吴建勇^{2b}, 高俊敏^{2b}, 杨颖^{2b}

(1. 中国石油西南油气田公司重庆气矿, 重庆 400707; 2. 重庆大学 a. 材料科学与工程学院;
b. 环境与生态学院, 重庆 400045)

摘要: 针对天然气开采过程中的有/无组织废气排放, 调研和分析川东地区16个天然气开采场站废气污染物的赋存特征, 评估各场站检出的废气污染物对作业人员和周边群众的健康风险。结果表明: 2020年13个单井井站气田水池无运转状态时检出的硫化氢、二氧化硫和氮氧化物的浓度范围分别为0.001~0.016、0.007~0.023、0.012~0.047 mg/m³, 与2017—2019年连续3 a对JZZ井和TD71井检出的浓度相当, 反映了川东气田近年来固定源排放废气浓度水平。硫化氢、二硫化碳和氨是无组织排放的主要恶臭气体, 但排放浓度较低, 均达到了《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—93)中限定的二级标准要求。健康风险评估结果显示, 气田水池运转时, 硫化氢和氮氧化物在气田水池和转水池处的非癌症危害商(HQ)值均大于0.1, 可能会对作业人员的健康产生风险; 气田水池未运转时, 硫化氢、二氧化硫和氮氧化物在除TD62外的其他井站气田水池处和居民处的HQ均低于0.1, 基本不会对作业人员和居民的健康产生风险。

关键词: 天然气开采场站; 气田水池; 废气污染物; 无组织排放; 健康风险评估

中图分类号: X831 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-6717(2024)02-0236-10

Occurrence and health risk assessment of exhaust pollutants from natural gas extraction stations in the eastern Sichuan region

WANG Bo¹, FENG Xiaobo¹, YUAN Zeng^{1,2a}, CHENG Wei¹, GUO Jinsong^{2b},
WU Jianyong^{2b}, GAO Junmin^{2b}, YANG Ying^{2b}

(1. Chongqing Gas Field of Petro China Southwest Oil and Gas Field Company, Chongqing 400707, P. R. China;
2a. College of Materials Science and Engineering; 2b. College of Environment and Ecology, Chongqing University,
Chongqing 400045, P. R. China)

Abstract: In light of the emissions of organized/unorganized waste gases during natural gas extraction, this study conducted an investigation of the occurrence of exhaust pollutants at 16 natural gas extraction stations in

收稿日期: 2023-09-04

基金项目: 中国石油西南油气田公司重庆气矿科技计划项目(K23-37)

作者简介: 汪波(1978-), 男, 高级工程师, 主要从事石油天然气行业QHSE管理研究, E-mail: wang.bo@petrochina.com.cn.
高俊敏(通信作者), 女, 博士, 教授, E-mail: gao-junmin@cqu.edu.cn.

Received: 2023-09-04

Foundation items: The Science and Technology Plan Project of Chongqing Gas Field of PetroChina Southwest Oil and Gas Field Company (No. K23-37)

Author brief: WANG Bo (1978-), senior engineer, main research interest: QHSE management in oil and gas industry, E-mail: wang.bo@petrochina.com.cn.

GAO Junmin (corresponding author), PhD, professor, E-mail: gao-junmin@cqu.edu.cn.

the eastern Sichuan region. Subsequently, an evaluation of the health risks posed by the detected waste gas pollutants to both operational personnel and the surrounding population was carried out. The results indicated that, in 2020, the concentrations of H_2S , SO_2 and NO_x detected during the non-operational state of 13 individual well sites ranged from 0.001 to 0.016, 0.007 to 0.023 and 0.012 to 0.047 mg/m^3 , respectively. These concentrations were comparable to those detected at the JZZ and TD71 wells over a continuous 3-year period from 2017 to 2019, reflecting the consistent emission levels of fixed-source waste gases in the East Sichuan gas field in recent years. Additionally, H_2S , CS_2 and NH_3 were identified as the primary malodorous gases emitted from unorganized sources, but their concentrations remained low and met the secondary standard requirements stipulated in the *Emission Standards for Odor Pollutants* (GB 14554—93). Furthermore, the health risk assessment results revealed that when the operation of Gas Field Water Tank (GFWT), the Hazard Quotient (HQ) values for H_2S and NO_x at the GFWT and Transfer Water Tank exceeded 0.1, which potentially posing health risks to operational personnel. However, when GFWT was not in operation, the HQ values for H_2S , SO_2 and NO_x at all well sites except TD62, and residential areas were all below 0.1, which indicating minimal health risks for both operational personnel and residents.

Keywords: natural gas extraction sites; gas field water pond; waste gas pollutants; unorganized emissions; health risk assessment

随着能源需求的日益增加和能源结构清洁化持续推进,天然气作为重要的清洁能源之一,在中国的产量呈逐年持续增长趋势,2021年已增长到 $2.08 \times 10^{11} m^3$,约为2014年的1.6倍;天然气占一次能源消费总量的比重也从2014年的5.7%增长到2021年的8.9%^[1-2]。然而,天然气开采涉及的钻井、完井、采集、储存和运输等工艺流程都会伴随不等量的废气产生^[3-6],其排放源包括将生产的气体带到地面或达到管道压力的井口压缩机或泵、井场设备放气和泄漏、火炬排放、维护排放和压气站排放等^[7]。

中国川渝地区开采的天然气成分复杂并含有大量的硫化物,80%以上气田含硫^[8],而这些硫化物通常会与环境硫酸盐等化合物反应生成 H_2S 气体^[9]。含硫天然气在开采过程中常伴有硫化氢、二氧化硫和氮氧化物等气体排放^[8-9],如不加以控制,可能对健康、基础设施、农业和生态系统产生直接的不利影响。例如,短期暴露于硫化氢、二氧化硫和氮氧化物等污染物与不良呼吸影响有关,其可刺激眼睛、鼻子和喉咙,引起呕吐、头痛、晕眩、昏迷等症状,长期接触后还可能引起呼吸系统、神经系统、心血管系统等的损伤^[10-11]。氮氧化物还是大气光化学反应的重要参与物质,会导致光化学烟雾等环境问题^[12]。此外,在开采、处理、储存和运输等环节,天然气还存在不经过特定排气口无组织排放的三甲胺、甲硫醇、甲硫醚和/或硫化氢等恶臭气体^[13-14],也可能会给作业人员和周边群众的生产生活带来不利影响。

中国西南某油气田企业所辖川东气田地跨川

渝两省市24个县(区、市),其销售规模占重庆市场的70%左右,是重庆市天然气主要供给单位。然而,高产量的天然气意味着其在各生产环节可能会有高浓度的废气产生。2016年,赵宏等^[15]指出,川东地区的TD71井、SJB增压站的污水池盖下检出硫化氢、臭气和甲醇的浓度均严重超标,TD12井、TD19井和G6井等9个井站内“气田水池处及其附近”的硫化氢浓度也全部超标,在井站外围100 m内敏感点的硫化氢超标率高达55.6%,表明这些废气有向外扩散的可能,对周边环境和群众健康产生较大的潜在风险。为此,川东地区某天然气生产企业根据各井站的特性和除臭要求,不断升级和优化工艺流程,采用燃烧-吸附、洗涤-吸附或化学氧化-吸附等联合除臭技术,降低有害气体的排放水平。为全面了解工艺改造后川东气田各井站排放废气的污染特征,科学评估废气可能引起的人体健康风险,笔者通过采样分析探究硫化氢、二氧化硫和氮氧化物3种典型污染物在川东地区天然气开采场站的时空分布特征,分析比较功能井和单井井站中无组织排放三甲胺、甲硫醇和甲硫醚等8种恶臭气体情况;采用美国环境保护局(USEPA)推荐的剂量-反应评价法^[16]综合评估检出的有害气体对作业人员和周边居民的健康风险。

1 研究材料与方法

1.1 研究区域及采样概况

以周边有环境敏感点(如周边居民)的四川达州和重庆开州两地井站为研究对象,所选的16个井站均含有气田水中转处——气田水池。针对硫化

氢、二氧化硫和氮氧化物可能会在各井站中长期存在进而对环境产生影响的问题,选取四川达州的JZZ功能井(如脱水区、集输区)和重庆开州的TD71单井两类井站,连续3年(2017—2019年)监测硫化氢、二氧化硫和氮氧化物3种特征污染物的赋存状况。其中,四川达州JZZ井监测点位为污染源点位的气田水池处(JZZ井-1)、井站内的脱水区(JZZ井-2)、集输区(JZZ井-3)和井站大门处(JZZ井-4)(如图1(a)所示);重庆开州TD71井的监测点位分别为气田水池(TD71井-1)、生活用气旁(TD71井-2)、固化池处(TD71井-3)和井站大门外(TD71井-4)(如图1(b)所示)。并于2020年5—6月对四川达州G22井、G10井、QL45井、QL47井、QL17井、C35井和YH12井,以及重庆开州TD62、64、16、65、60、52和76井,包括1个功能井(G10井)和13个单井井站及周边环境敏感点(如居民处、井站大门处)共57个点位进行环境空气样本采集。

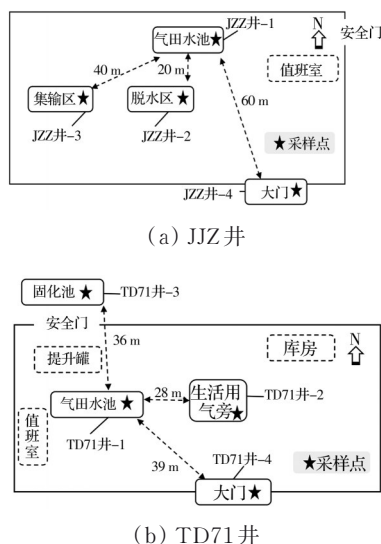


图1 川东气田JZZ井和TD71井环境空气监测布点示意图

Fig. 1 Layout of environmental air monitoring points for JZZ well and TD71 well in Chuandong Gas Field

在样品采集时,因G10井的气田水池处于运转状态,因此,将G10井的气田水池、转水池视为两处污染源,另外,在气田水池旁、上风向和转水池的上风向各布控1个监测点位,对这5个点位进行为期3d、每天6次连续采样。除G10井有5个监测点位外,其余13个单井均有4个点位,包含气田水池(污染源处)及周边环境敏感点(居民处、井站大门外和安全门处),且在采样期间气田水池均无运转、拉运等作业活动。考虑到天然气开采环节可能存在的无组织排放恶臭气体,还于2020年9月对四川达州的

JZZ井和重庆开州的TD71井进行样品采集,监测了硫化氢、三甲胺、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳、氨和苯乙烯8种恶臭气体。其中,JZZ井样品采集点为井站外围的上(JZZ井-E1)、下(JZZ井-E2)风向处,TD71井的点位为气田水池盖下(TD71井-E1)、气田水池下风向1m处(TD71井-E2)、气体水池上风向3m处(TD71井-E3)、气田水池下风向5m处(TD71井-E4)和气田水池下风向8m处(TD71井-E5)。布控的每个点位于上午(约9:00—11:30)、中午(约11:30—14:00)和下午(14:00—16:00)各采集样品2次(对于测硫化氢、二氧化硫和氮氧化物)或1次(对于测恶臭气体),每个时段避光采集45min。在样品采集的同时,对原位场地的风向、风速、温度、湿度和大气压力进行监测。风向主要为东北和东南,风速、温度、湿度和大气压力的范围值分别为0.12~0.41 m/s、15.2~29.8℃、47.3%~81.4%和95.2~96.2 kPa。

1.2 检测方法和主要仪器

采用《空气和废气监测分析法(第四版)》(2003)中的亚甲基蓝分光光度法测定硫化氢浓度;采用甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度计法(GB/T 15262—2009)测定二氧化硫浓度;采用盐酸萘乙二胺分光光度法(JH 479—2009)测定氮氧化物浓度;采用溶液吸收-顶空气相色谱法(HJ 1042—2019)测定三甲胺浓度;采用气相色谱法(GB/T 14678—1993)测定甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫浓度;采用二乙胺分光光度法(GB/T 14680—1993)测定二硫化碳浓度;采用纳氏试剂分光光度法(HJ 533—2009)测定氨浓度;采用活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法(HJ 584—2010)测定苯乙烯浓度。空气样品采集仪器为环境空气颗粒物综合采样器ZR-3922。分析测定的主要仪器为气相色谱仪8860、紫外可见分光光度计(UV-7504)等。

1.3 质量控制

监测过程采用空白值测定、平行样测定、自控样质量控制措施,其精密度、准确度合格率均为100%,满足质量控制要求。

1.4 环境空气污染物浓度限值

为评估各井站及周边敏感区域废气浓度是否达标,对井站检出的二氧化硫、氮氧化物和硫化氢,分别对标《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)和《工业企业设计卫生标准》(TJ 36—79)的浓度限值,无组织排放的恶臭气体对标《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993)中恶臭污染物厂界二级新扩改建标准限值。

1.5 健康风险评估

由于硫化氢、二氧化硫、氮氧化物、二硫化氢和氨 5 种气体均为非致癌有害气体,因此,采用 EPA 推荐的非癌症健康风险评估模型(式(1)~式(3)),计算这 5 种废气对场站作业人员或周边居民的非癌症危害商(hazard quotient, HQ),确定人体健康风险^[16]。

$$HQ = EC/RfC \quad (1)$$

$$EC = CA \times ET \times EF \times ED/AT \quad (2)$$

$$AT = ED \times 365 \times 24 \quad (3)$$

式中:HQ 为非致癌风险危害商值,表征单种污染物的非致癌风险;RfC 为参考浓度,表示通过吸入途径长期暴露于人体不会引起人体不良反应的污染物最大量,硫化氢、二氧化硫、氮氧化物、二硫化碳和氨的 RfC 值分别为 0.02、0.08、0.1、0.7、0.5 mg/m³;EC 为暴露浓度;CA 大气中污染物的含量;ET 暴露时间 8 h/d;EF 暴露频率 250 d/a;ED 暴露年限 25 a;平均暴露时间 AT 为 ED×365×24^[16]。当 HQ≥1 时,存在非癌症类健康高风险,且 HQ 值越大风险越高;当 0.1≤HQ<1 时为潜在低风险;当 HQ<0.1 时,无风险。

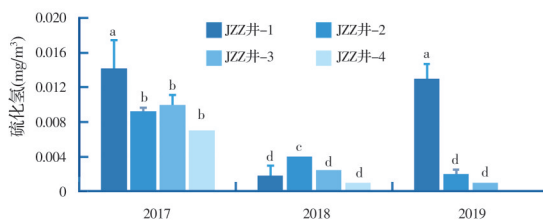
1.6 数据处理

采用 Excel 2019 和 Origin 2021b 进行数据处理、单因素方差分析和分析图的绘制。

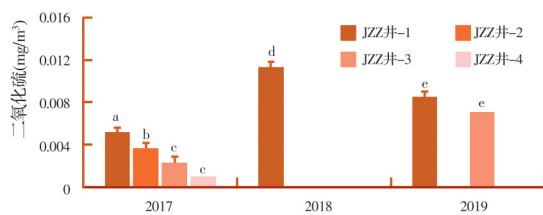
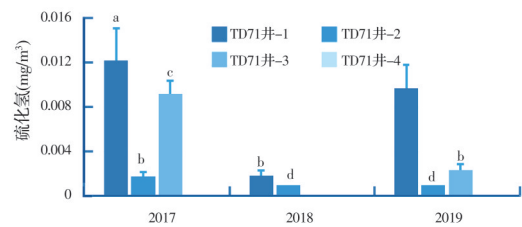
2 结果与讨论

2.1 时间尺度下硫化氢、二氧化硫和氮氧化物的分布特征

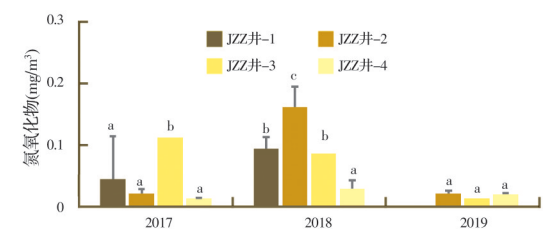
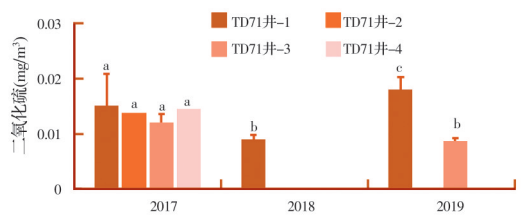
图 2 为川东地区达州 JZZ 井和开州 TD71 井特征污染物硫化氢、二氧化硫和氮氧化物的时间分布情况。JZZ 井-1 在 2017 年检出硫化氢的浓度为(0.014±0.003)mg/m³,略高于 2019 年的(0.013±0.001)mg/m³,显著高于 2018 年的(0.002±0.000 4)mg/m³。类似的,TD71 井-1 在 2017 年检出的硫化氢浓度(0.012±0.003)mg/m³也高于 2019 年的(0.009 7±0.001)mg/m³,显著高于 2018 年的(0.002±0.000 4)mg/m³(图 2(a))。可见,不同时间尺度下 JZZ 井或 TD71 井污染源处所排放的硫化氢浓度不同,但变化幅度相似,一定程度反映了川东地区井站工艺改造升级后各污染源排放硫化氢的浓度水平,显著低于赵宏等^[15]于 2016 年报道的川东地区 TD71 井水池盖下(19.8 mg/m³)和 SJB 污水池盖下(17.6~20.3 mg/m³)的检出浓度。在同一年中,除 2018 年 JZZ 井-1 的硫化氢浓度低于该年的 JZZ 井-2 外,其余年份 JZZ 井或 TD71 井的污染源(气田水池)处所检出的硫化氢浓度均高于其他监测点位,且距污染源越远的点位,其检出硫化氢的浓度水平越低,表现出明显的固定源硫化氢废气排



(a) 硫化氢



(b) 二氧化硫



(c) 氮氧化物

注:图中 a~e 为基于单因素方差分析的因子水平之间的显著差异。

图 2 川东地区达州 JZZ 井和开州 TD71 井硫化氢、二氧化硫和氮氧化物的时间分布

Fig. 2 Distribution of H₂S, SO₂ and NO_x at JZZ and TD71 wells in the eastern Sichuan region

放特征。这是因为川东地区气田主要以含硫天然气为主^[17],其在开采过程中通常会伴有大量的含硫气田水产出,而气田水池作为气田水储存处,会在气田水运输和回注处理等过程逸出大量的硫化氢气体^[18-19]。

2017年,JZZ井和TD71井的所有监测点位中均检出了二氧化硫,浓度范围分别为0.001~0.005 mg/m³和0.012~0.015 mg/m³,且监测点位离气田水池越远浓度越低;2018年,仅有JZZ井-1和TD71井-1(污染源处)检出二氧化硫,其浓度分别为(0.011±0.000 5) mg/m³和(0.009±0.000 5) mg/m³;2019年,这两个站井检出二氧化硫的点位分别为JZZ井-1、3和TD71井-1、3,且均以气田水池处检出的浓度较高(图2(b))。可见,二氧化硫与硫化氢类似,也具有明显的固定点源(气田水池)排放特征。这也可能与川东气田以含硫天然气为主有关,产二氧化硫的可能机理有硫化氢氧化反应、含硫化合物的燃烧反应和有机硫化化合物的热解反应等^[20-21]。此外,2018年和2019年井站大门外的二氧化硫浓度均低于检出限,表明不会影响周边居民。

与硫化氢和二氧化硫相比,氮氧化物仅在2019年JZZ井-1和TD71井-4未检出,表现出更高的检出率(>85%)。JZZ井、TD71井检出的氮氧化物浓度最高都见于2018年,分别为(0.093±0.054)、(0.043±0.039) mg/m³,其次为2017年的(0.048±0.045)、(0.019±0.005 6) mg/m³,以及2019年的(0.019±0.041)、(0.015±0.003 8) mg/m³(图2(c))。在同一年中,氮氧化物浓度水平与监测点位

之间的距离相关性不显著($p>0.05$)。如,2017年的JZZ井-3、TD71井-3以及2018年的JZZ井-2和2019年的JZZ井-2~JZZ井-4等所检出的氮氧化物浓度均显著高于其对应的污染源(气田水池),说明氮氧化物可能存在除污染源外的多点源排放特征。这可能与场站中的灼烧炉、加热炉或增压机等设备在高温下燃烧燃料时也会排放氮氧化物废气有关^[22]。

2.2 空间尺度下硫化氢、二氧化硫和氮氧化物的分布特征

JZZ井和TD71井在不同年份或同一年份不同点位中的废气检出率及检出浓度变化幅度较大。为全面了解川东地区各井站废气的整体赋存特征,于2020年5—6月监测了川东气田14个井站(共57个点位)的硫化氢、二氧化硫和氮氧化物的浓度水平,结果如表1所示。从表1可知,氮氧化物的检出率最高,为68.4%,其次为28.1%的硫化氢和17.5%的二氧化硫,与JZZ井和TD71井在2017—2019年的废气检出率类似,即氮氧化物>硫化氢>二氧化硫。除G10井有气田水池和转水池两处污染源外,其余13井都只有一处污染源(气田水池)。在这15个污染源点位中,硫化氢、二氧化硫和氮氧化物的检出率分别为66.6%、33.3%和93.3%,显著高于井站安全门处(9.5%、4.8%和50%)和站外居民处(14.3%、21.4%和58.3%)。可见,氮氧化物是川东地区各井站及周边敏感处最为常见的废气污染物。

表1 2020年川东气田14个井站的废气检出情况

Table 1 Waste gas from 14 well sites in the eastern Sichuan region in 2020

地点-时间	监测点	硫化氢/(mg/m ³)		二氧化硫/(mg/m ³)		氮氧化物/(mg/m ³)	
		min~max	mean±SD	min~max	mean±SD	min~max	mean±SD
达州区域 G22井 -2020-06-09	气田水池处*	0.002~0.002	0.002±0.000	ND	ND	ND	ND
	井站安全门处	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	站外居民处1/2	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
达州区域 G10井 -2020-06-09	气田水池上风向	0.002~1.500	0.183±0.475	0.007~0.011	0.009±0.001	0.015~0.069	0.042±0.022
	气田水池处*	0.008~6.150	1.190±2.003	0.008~0.030	0.016±0.005	0.012~0.094	0.057±0.030
	气田水池旁3 m处	0.002~0.097	0.017±0.025	0.007~0.017	0.011±0.003	0.030~0.093	0.060±0.025
	转水池处*	0.014~7.280	1.428±2.166	0.007~0.018	0.013±0.003	0.031~0.092	0.064±0.023
开州区域 TD62井 -2020-05-12	转水池旁4 m处	0.003~0.024	0.007±0.005	0.007~0.011	0.008±0.001	0.030~0.046	0.038±0.011
	气田水池处*	0.005~0.016	0.007±0.004	0.014~0.023	0.016±0.003	0.044~0.060	0.052±0.005
	井站大门/安全门处	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	(0.013~0.014)/ (0.015~0.020)	(0.013±0.000)/ (0.017±0.002)
开州区域 TD64井 -2020-05-13	站外居民处	0.003~0.004	0.003±0.000	0.007~0.010	0.008±0.001	0.020~0.038	0.031±0.005
	气田水池处*	ND	ND	ND	ND	0.018~0.023	0.02±0.002
	井站大门/安全门处	ND	ND	ND	ND	(0.012~0.013)/ (0.012~0.019)	(0.012±0.000)/ (0.015±0.002)
	站外居民处	ND	ND	ND	ND	0.012~0.028	0.019±0.005

续表

地点-时间	监测点	硫化氢/(mg/m ³)		二氧化硫/(mg/m ³)		氮氧化物/(mg/m ³)	
		min~max	mean±SD	min~max	mean±SD	min~max	mean±SD
开州区域 TD16井 -2020-05-14	气田水池处*	ND	ND	ND	ND	0.014~0.023	0.017±0.003
	井站大门/下风向处	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	(0.012~0.012)/ (0.013~0.016)	(0.012±0.000)/ (0.014±0.002)
	站外居民处	ND	ND	ND	ND	0.015~0.036	0.027±0.007
开州区域 TD65井 -2020-06-10	气田水池处*	0.001~0.001	0.001±0.000	ND	ND	0.015~0.019	0.017±0.001
	井站安全门外	ND	ND	ND	ND	0.016~0.020	0.017±0.001
	站外民居处	ND	ND	ND	ND	ND	ND
开州区域 TD60井 -2020-06-10	气田水池处*	0.001~0.001	0.001±0.000	ND	ND	0.012~0.017	0.015±0.001
	井站大门/安全门外	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
	站外居民处	ND	ND	ND	ND	0.015~0.019	0.016±0.001
开州区域 TD52井 -2020-06-16	井站大门处	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	加注泵/ 值班室处	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	(0.015~0.017)/ (0.013~0.015)	(0.016±0.001)/ (0.013±0.001)
	气田水池处*	ND	ND	ND	ND	0.012~0.015	0.014±0.001
开州区域 TD76井 -2020-06-17	气田水池处*	ND	ND	ND	ND	0.013~0.018	0.015±0.001
	井站大门处	ND	ND	ND	ND	0.013~0.015	0.014±0.001
	东/西面围墙外	ND	ND	ND	ND	(0.012~0.017)/ ND	(0.014±0.002)/ ND
达州区域 QL45井 -2020-05-09	气田水池处*	0.003~0.004	0.003±0.000	ND	ND	0.030~0.047	0.037±0.005
	井站大门/ 安全门处	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	(0.015~0.015)/ ND	(0.015±0.000)/ ND
	站外居民处	ND	ND	ND	ND	0.015~0.015	0.015±0.000
达州区域 QL47井 -2020-05-10	气田水池处*	0.001~0.001	0.001±0.000	0.009~0.012	0.010±0.001	0.023~0.032	0.027±0.003
	井站大门/ 安全门处	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	(0.012~0.012)/ ND	(0.012±0.000)/ ND
	站外居民处	ND	ND	ND	ND	ND	ND
达州区域 QL17井 -2020-05-08	气田水池处*	0.004~0.005	0.004±0.000	0.007~0.014	0.010±0.002	0.030~0.047	0.038±0.006
	井站大门/ 安全门处	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND	(0.013~0.015)/ ND	(0.014±0.001)/ ND
	站外居民处	ND	ND	ND	ND	0.015~0.018	0.016±0.001
达州区域 C35井-2020- 05-07	气田水池处*	ND	ND	ND	ND	0.018~0.027	0.022±0.003
	中转水池上	0.003~0.004	0.003±0.000	0.009~0.012	0.011±0.001	0.030~0.043	0.038±0.004
	井站大门处	ND	ND	ND	ND	ND	ND
达州区域 YH12井 -2020-05-11	站外居民处	ND	ND	ND	ND	0.012~0.017	0.014±0.002
	气田水池处*	0.001~0.001	0.001±0.000	ND	ND	0.023~0.032	0.026±0.003
	井站大门/ 安全门处	ND/ (0.0011~0.001)	ND/ (0.001±0.000)	ND/ND	ND/ND	ND/ND	ND/ND
	站外居民处	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注:*表示主要污染源;ND表示未检出。

就排放浓度而言,硫化氢的最高检出浓度位于G10井的转水池处,为 $(1.428 \pm 2.166) \text{ mg/m}^3$,其次为该井站另一处污染源——气田水池处 $((1.19 \pm 2.003) \text{ mg/m}^3)$,高于川中地区含硫气田水经脱硫除臭后尾气中的 H_2S 浓度 $(0.14 \text{ mg/m}^3)^{[19]}$ 。这可能是因为G10井的气田水池和转水池在监测时正处于运转状态。一般地,长期处于厌氧状态的气田水池中,硫酸盐还原菌会利用废水中的高浓度有机物质作为电子供体,一方面通过一系列酶催化反应将有机物分解为二氧化碳和水;另一方面电子传递到硫

酸盐上将硫酸盐还原为硫化物,同时产生氢离子和电子,进而释放出大量的硫化氢 $^{[22]}$,即 $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}^{[23]}$,而气田水池/转水池的运转促进了硫化氢废气向外扩散。相比之下,无运转、拉运等作业活动的其余13个井站的硫化氢平均浓度都低于 0.007 mg/m^3 ,均在《工业企业设计卫生标准》(TJ 36—79)规定的居住区大气中有害物质的最高容许浓度 (0.01 mg/m^3) 以下。表明近年来随着除硫技术的改进和升级 $^{[24-25]}$,硫化氢得到较好的去除和控制。

所有检测点位的二氧化硫浓度变化范围为 $0.007\sim 0.030\text{ mg/m}^3$,以G10井、TD62井气田水池处检出的平均浓度最高,均为 0.016 mg/m^3 ,低于鄂尔多斯盆地长庆油田硫磺回收尾气焚烧后二氧化硫最大落地浓度(0.049 mg/m^3)^[26]。TD62井站外居民处是居民区唯一检出二氧化硫的点位,平均浓度仅为 $(0.008\pm 0.001)\text{ mg/m}^3$,与2017—2019年检出二氧化硫的浓度水平相当,均低于 0.15 mg/m^3 ,达到了《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)一级标准要求。较低的二氧化硫排放浓度可能是因为气田水池大多处于缺氧状态,即便水池中可能含有较高浓度的 H_2S ,但仍难以进行硫化氢氧化反应^[20]。此外,检出氮氧化物的39个点位中的浓度水平范围为 $0.012\sim 0.094\text{ mg/m}^3$,其中检出氮氧化物的居民点位分别来自开州区域的TD62井、64井、16井、60井和达州区域的QL17井、C35井,并以TD62井周边居民处检出浓度最高,为 $(0.031\pm 0.005)\text{ mg/m}^3$ 。可见,氮氧化物虽然是川东地区各井站及周边敏感处最为常见的废气污染物,但因排放浓度较低,均达到了《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)一级标准要求($<0.25\text{ mg/m}^3$)。综上所述,与二氧化硫和氮氧化物相比,硫化氢废气更应加以关注,特别是在气田水池运转时所排放的硫化氢废气。

2.3 无组织排放恶臭气体的赋存特征

图3为JZZ井和TD71井及周边外围的恶臭气体检出情况。从图3可以看出,JZZ井外围上下风

向处均只检出二硫化碳、氨和硫化氢3种恶臭气体,浓度分别为 (0.237 ± 0.098) 、 (0.034 ± 0.004) 、 $(0.012\pm 0.075)\text{ mg/m}^3$ (图3(a)),均未超过《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993)中恶臭污染物厂界二级新扩改建标准限值。而对于TD71井站,在气田水池盖下(TD71井-E1)检出的恶臭气体种类最多,包括二硫化碳($(14.06\pm 4.18)\text{ mg/m}^3$)、氨($(0.140\pm 0.006)\text{ mg/m}^3$)、硫化氢($(86.53\pm 0.83)\text{ mg/m}^3$)、甲硫醇($(4.790\pm 1.002)\text{ mg/m}^3$)、甲硫醚($(5.39\pm 0.75)\text{ mg/m}^3$)和二甲二硫($(88.10\pm 2.03)\text{ mg/m}^3$)6种,其次为气田水池附近1m处(TD71井-E2)检出二硫化碳($(0.199\pm 0.058)\text{ mg/m}^3$)、氨($(0.042\pm 0.020)\text{ mg/m}^3$)和硫化氢($(0.007\pm 0.001)\text{ mg/m}^3$)3种。其余3个点位(TD71井-E3~TD71井-E5)均只检出二硫化碳和氨,浓度范围分别为 $0.11\sim 0.14$ 、 $0.068\sim 0.084\text{ mg/m}^3$ (图3(b))。这表明二硫化碳、氨和硫化氢是JZZ井站大气环境中的常见恶臭气体,而TD71井站大气环境中常见的恶臭气体为二硫化碳和氨。在这两个井站环境中检出相似的常见恶臭气体可能是因为二硫化碳和氨具有更强的挥发性和扩散能力^[27];存在轻微的差异可能是因为JZZ井站中的脱水区、集输区和污水池区的无组织排放贡献了硫化氢,而TD71井作为单井仅有一处污染源(气田水池),且该井站气田水池长期处于封盖状态,能较好阻止水池中的恶臭气体逸出。参照《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993)中恶臭污染物厂界二级新扩改建标准限值计算,虽然TD71井-E1的二硫化碳、二甲二硫、甲硫醇、甲硫醚和硫化氢均超标(4.7~1468倍),但其余点位检出的恶臭气体均未超过相应标准限值,总体可控。此外,三甲胺和苯乙烯在两个井站均未检出,说明它们可能不是川东气田的特征污染物。

2.4 天然气开采场站废气污染物的风险评估

由于2017—2019年在JZZ井和TD71井检出的硫化氢、二氧化硫和氮氧化物浓度水平与2020年各井站的总体水平相当,因此,仅评估2020年各井站大气环境中(TD71井-E1除外)有害气体的非癌症危害商。结果显示,硫化氢在G10井3个位点的HQ值均大于1,表明硫化氢会对该站井作业人员的健康构成风险,特别是在气田水池(G10井*1)和转水池(G10井*2)处的HQ值均大于10,说明存在非癌症类健康风险较高,这与该井的气田水池和转水池正在运转有关。同时,该井气田水池上风向处的HQ值(2.09)也大于1,同样存在较高的健康风险(图4(a))。气田水池主要是用来集中生产废水,待

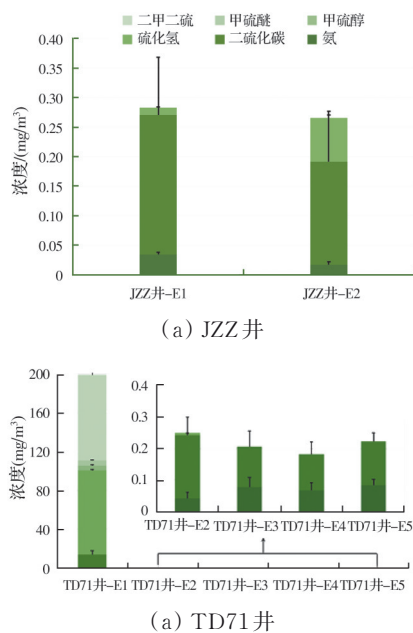


图3 川东气田JZZ井和TD71井及周边外围的恶臭气体情况

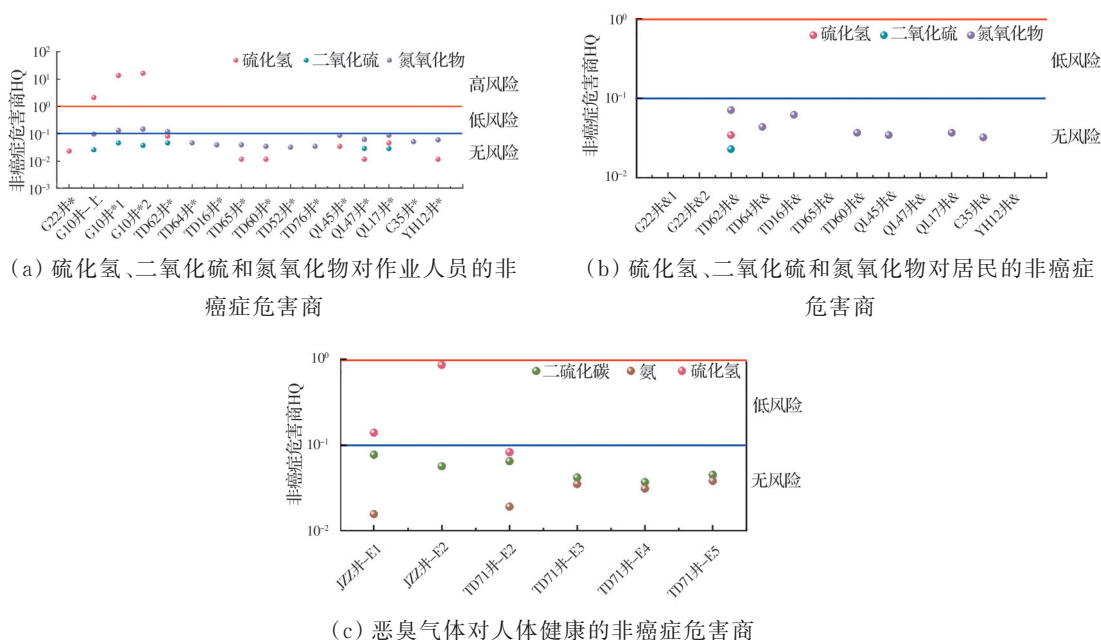
Fig. 3 Malodorous gases in and around the JZZ and TD71 wells located in the eastern Sichuan region

池中的废水快满时才运转将废水进行回注,气田水池并非连续运行,因此,基于连续暴露求得的硫化氢在G10井HQ值可能高于实际值。尽管如此,在气田水池运转过程中,建议在加强通风换气的同时,作业人员可佩戴专业防护口罩以减少对硫化氢的吸入。

氮氧化物在G10井的气田水池、转水池处和在TD60井气田水池处的HQ值分别为0.13、0.15和0.12,均略高于0.1,可能会对作业人员健康产生低风险。尽管其他井站氮氧化物的HQ值均低于0.1,不会直接引起人体健康风险,但其可通过一系列复杂的反应,以二级有机和无机气溶胶的形式形成臭氧(O₃)和细颗粒物(PM_{2.5})等其他空气污染物^[28-29]。此外,Shaw等^[30]指出,低浓度氮氧化物暴露(0.01~0.07 mg/m³)与消极的身心健康表现之间存在显著的正相关性,可能引起睡眠困难、焦虑和抑郁等有关的心理问题。因此,有必要对各井站排

放氮氧化物的全周期过程进行进一步分析和评估。

二氧化硫在各污染源点位的HQ值均低于0.1,对作业人员无健康风险威胁。硫化氢、二氧化硫和氮氧化物在各井站周边居民处的所有HQ也都小于0.1(图4(b)),因此,不会对周边居民的健康产生危害风险。尽管如此,研究结果只能说明各井站气田水池无运转时的废气基本不会对作业人员和居民的健康产生危害,对于单井气田水池运转时所释放的废气对作业人员和居民的健康风险仍需要进一步研究,以全面评估各井站排放废气对人体健康的风险。此外,恶臭气体对人体健康的非癌症风险商结果显示,硫化氢在JZZ井-E1和E2处的HQ均大于0.1,有可能会引起潜在的健康威胁,而硫化氢、氨气和二硫化碳在TD71井站所有监测点位的HQ均在0.1以下(图4(c)),不会对人体健康产生风险威胁。说明JZZ作为功能井在作业活动时无组织排放的恶臭气体对人体健康威胁可能高于单井。



注:*代表污染源处,其中.G10井*1和G10井*2分别代表G10井的气田水池和转水池处,其余井的*代表各井气田水池处;&代表居民处;G10井-上表示G10井气田水池的上风向处。

图4 硫化氢、二氧化硫和氮氧化物对作业人员和居民以及恶臭气体对人体健康的非癌症危害商

Fig. 4 Non cancer hazard quotients of hydrogen sulfide, sulfur dioxide, and nitrogen oxides to operators and residents, as well as malodorous odor on human health

3 结论

对川东气田多个井站的硫化氢、二氧化硫和氮氧化物典型特征污染物和恶臭气体的污染水平进行监测与分析,并评估了这些污染物对人体的健康风险,得到如下结论:

1)硫化氢和二氧化硫具有明显的固定源(气田水池)排放特征,而氮氧化物可能存在多点位的排

放特征。

2)2020年对14个井站57个点位的废气监测结果显示,氮氧化物具有最高的检出率,为68.4%,而硫化氢和二氧化硫的检出率均低于30%。尽管如此,由于气田水池运转时会释放较高浓度水平的硫化氢,因而需要特别引起注意。

3)无组织排放恶臭气体主要成分是硫化氢、二硫化碳和氨,其浓度水平都较低,均在《恶臭污染物

排放标准》(GB 14554—93)二级排放要求内。

4)气田水池运转时排放的硫化氢和氮氧化物,可能会引起作业人员的潜在健康风险。而对于气田水池无运转时,硫化氢、二氧化硫和氮氧化物基本不会对作业人员和周边居民产生健康风险。

5)功能井站无组织排放的恶臭气体对人体健康威胁可能高于单井。

参考文献

- [1] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告2021 [R/OL]. (2021-11-05)[2023-05-31]. https://www.mnr.gov.cn/sj/sjfw/kc_19263/zgkczybg/202111/t20211105_2701985.html.
Ministry of Natural Resources of the People's Republic of China. China mineral resources report 2021 [R/OL]. (2021-11-05)[2023-05-31]. https://www.mnr.gov.cn/sj/sjfw/kc_19263/zgkczybg/202111/t20211105_2701985.html.(in Chinese)
- [2] 中华人民共和国国土资源部. 2015中国矿产资源报告 [R/OL]. (2015-10-29)[2023-05-20]. https://www.mnr.gov.cn/sj/sjfw/kc_19263/zgkczybg/201510/t20151030_1997928.html.
Ministry of Land and Resources of the People's Republic of China. China Mineral Resources Report 2015 [R/OL]. (2015-10-29)[2023-05-20]. https://www.mnr.gov.cn/sj/sjfw/kc_19263/zgkczybg/201510/t20151030_1997928.html.(in Chinese)
- [3] GETZINGER G J, O'CONNOR M P, HOELZER K, et al. Natural gas residual fluids: Sources, endpoints, and organic chemical composition after centralized waste treatment in Pennsylvania [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(14): 8347-8355.
- [4] KARIBAYEV M, SHAH D. Comprehensive computational analysis exploring the formation of caprolactam-based deep eutectic solvents and their applications in natural gas desulfurization [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(8): 9894-9902.
- [5] MURTHY T, NAIDU G K. A sour gas problem in sweet crude oil storage tanks [J]. *Materials Performance*, 2015, 54(2): 42-44.
- [6] 崔帅. 石油和天然气开采行业产污系数和产污情况研究[D]. 山东 青岛: 中国石油大学(华东), 2020.
CUI S. Study on the pollution coefficients pollution production and discharge in oil and natural gas exploitation industry [D]. Qingdao, Shandong: China University of Petroleum (East China), 2020. (in Chinese)
- [7] MOORE C W, ZIELINSKA B, PÉTRON G, et al. Air impacts of increased natural gas acquisition, processing, and use: A critical review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8349-8359.
- [8] 翁帮华, 杨杰, 陈昌介, 等. 气田水中硫化物控制指标及处理措施[J]. *天然气工业*, 2019, 39(3): 109-115.
WENG B H, YANG J, CHEN C J, et al. Sulfide control indexes and treatment measures in gas field water [J]. *Natural Gas Industry*, 2019, 39(3): 109-115. (in Chinese)
- [9] TARVER G A, DASGUPTA P K. Oil field hydrogen sulfide in texas: Emission estimates and fate [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(12): 3669-3676.
- [10] SUBRAMANIAM R, YASA S, BERTRAND T, et al. Advanced simulation of H₂S scavenging process with triazine at different depths of gas well [J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2018, 49: 417-427.
- [11] LI Y R, XIE T, CARDOSO MELO R D, et al. Longitudinal effects of environmental noise and air pollution exposure on autism spectrum disorder and attention-deficit/hyperactivity disorder during adolescence and early adulthood: The TRAILS study [J]. *Environmental Research*, 2023, 227: 115704.
- [12] 李凌波, 李龙, 程梦婷, 等. 石化企业挥发性有机物无组织排放监测技术进展[J]. *化工进展*, 2020, 39(3): 1196-1208.
LI L B, LI L, CHENG M T, et al. Current status and future developments in monitoring of fugitive VOC emissions from petroleum refining and petrochemical industry [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(3): 1196-1208. (in Chinese)
- [13] SAMANO P S G, CAHILL A G, TIMMIS R, et al. Constraining well integrity and propensity for fugitive gas migration in surficial soils at onshore decommissioned oil and gas well sites in England [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2022, 119: 103712.
- [14] FORDE O N, CAHILL A G, BECKIE R D, et al. Barometric-pumping controls fugitive gas emissions from a vadose zone natural gas release [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 14080.
- [15] 赵宏, 张明鑫, 罗倩, 等. 气田水恶臭治理技术优选及效果评价[J]. *油气田环境保护*, 2016, 26(2): 23-26, 61.
ZHAO H, ZHANG M X, LUO Q, et al. Evaluation on the optimization and effect of the malodor treatment technology for gas field water escaping gas pool [J]. *Environmental Protection of Oil & Gas Fields*, 2016, 26(2): 23-26, 61. (in Chinese)
- [16] 宫庆超. 城市区域性污水泵站挥发性物质健康风险评估方法研究[D]. 天津: 天津大学, 2012: 35-37.
GONG Q C. Study on health risk assessment method of volatile substances in urban regional sewage pumping stations [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012: 35-37.

- (in Chinese)
- [17] 任呈强, 郭明林, 程小伟, 等. 固井水泥环在川东气田地层水中的腐蚀特征[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2010, 32(4): 167-170, 209.
REN C Q, GUO M L, CHENG X W, et al. Corrosion performance of well cement annulus in formation water of East Sichuan gas field [J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2010, 32(4): 167-170, 209. (in Chinese)
- [18] 周厚安, 熊颖, 康志勤, 等. 高磨地区含硫气田水除臭处理技术探讨[J]. 石油与天然气化工, 2020, 49(6): 125-130.
ZHOU H A, XIONG Y, KANG Z Q, et al. Discussion on deodorization treatment technology of sour gas field water in Gaomo area [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2020, 49(6): 125-130. (in Chinese)
- [19] 林青. 川中地区含硫气田水闪蒸气脱硫除臭工艺应用现状与优化建议[J]. 油气田环境保护, 2023, 33(1): 6-10, 15.
LIN Q. Application status and optimization suggestions of flash vapor desulfurization and deodorization technology in sulfur gas fields water in central Sichuan [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2023, 33(1): 6-10, 15. (in Chinese)
- [20] 黎冉. 脱除天然气净化厂尾气中二氧化硫的脱除剂研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2016.
LI R. Study on desulfurization agent for removing sulfur dioxide from tail gas of natural gas purification plant [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016. (in Chinese)
- [21] MISHANINA T V, LIBIAD M, BANERJEE R. Biogenesis of reactive sulfur species for signaling by hydrogen sulfide oxidation pathways [J]. Nature Chemical Biology, 2015, 11(7): 457-464.
- [22] 闫碧晨. 石油焦和煤混烧过程中NO生成与控制规律研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022: 3-6.
YAN B C. Study on the formation and control law of NO during the co-combustion of petroleum coke and coal [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022: 3-6. (in Chinese)
- [23] QIN Q Y, XU J, WEI B X, et al. Synergistic effect of alternating current and sulfate-reducing bacteria on corrosion behavior of X80 steel in coastal saline soil [J]. Bioelectrochemistry, 2021, 142: 107911.
- [24] 冯小波, 吴建祥, 曾怡然. 重庆气矿脱硫富剂处置方式的思考[C]//2018年全国天然气学术年会论文集(05储运、安全环保及综合). 福州, 2018: 216-221.
FENG X B, WU J X, ZENG Y R. Reflection on the disposal method of desulfurization rich agents in Chongqing gas mines [C]//Proceedings of 2018 National Natural Gas Academic Annual Conference (05 Storage and Transportation, Safety, Environmental Protection and Integration). Fuzhou, 2018: 216-221. (in Chinese)
- [25] 李小斌, 钟国春, 王珏, 等. 脱硫富剂处置存在的问题及解决措施[J]. 油气田环境保护, 2019, 29(4): 12-16, 68.
LI X B, ZHONG G C, WANG J, et al. Existing problems and measures of the disposal of desulfurization rich agent [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2019, 29(4): 12-16, 68. (in Chinese)
- [26] 何晨. 气田建设项目环境影响评价及治理对策研究: 以长庆油田天然气净化厂建设工程为例[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015.
HE C. Study on environmental impact assessment and countermeasures of gas field construction project—Taking the construction project of natural gas purification plant in Changqing Oilfield as an example [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015. (in Chinese)
- [27] ZHANG X X, CUI Z L, CHENG Z, et al. Quantitative detection of H₂S and CS₂ mixed gases based on UV absorption spectrometry [J]. RSC Advances, 2017, 7 (80): 50889-50898.
- [28] BOUBEL R W, FOX D L, TURNER D B, et al. Fundamentals of Air Pollution [M]. 3rd ed. Cambridge, MA, USA: Academic Press, 1994: 99-109, 165-177.
- [29] MUILWIJK C, SCHRIJVERS P J C, WUERZ S, et al. Simulations of photochemical smog formation in complex urban areas [J]. Atmospheric Environment, 2016, 147: 470-484.
- [30] SHAW S, VAN HEYST B. An evaluation of risk ratios on physical and mental health correlations due to increases in ambient nitrogen oxide (NO_x) concentrations [J]. Atmosphere, 2022, 13(6): 967.