

氧化硅含量较高,矽肺发病情况严重,危害较大,应引起政府的高度重视,应加强农民工职业健康监护工作,做到“早发现、早诊断”,以保护农民工的职业健康权益。

3.2 农民工矽肺病例呈现地区性、行业聚集性等特点

农民工矽肺病例主要分布在 D 县(287 例)和 C 县(109 例),占总矽肺病例的 94.1%,均为外省某金矿打工的返乡农民工,是农民工矽肺病例的主要分布地区。农民工矽肺病例主要分布在金矿采选行业(98.3%);凿岩工是农民工矽肺的主要工种,占 78.1%,这与马少元等^[1]报道农民工矽肺期别高、累积接尘工龄短、矽肺发病年龄小,凿岩工矽肺检出率高达 40.58%的结果相一致。农民工矽肺病例主要分布在私有小型企业中(420 例)。私有小型金矿采选矿,接触的粉尘浓度较高,设备简陋,无防尘设施,基本不配备合格的个人防护用品,农民工个人防护意识差,对尘肺病的严重性认识不足,都是导致矽肺病高发的主要原因。

3.3 农民工矽肺病例以中青年为主,累计接尘工龄短,呈“速发性矽肺”特征

矽肺的发病一般比较缓慢,多在接尘 15~20 年后发病,少数由于持续吸入高浓度、高游离二氧化硅含量的粉尘,经 1~2 年即发病,称为“速发性矽肺”。421 例农民工矽肺病例接尘工龄最短的为 2 个月,最长的 17 年,≤2 年的 293 例,占 69.6%,平均接尘工龄为 1.4(0.8~2.4)年,呈“速发性矽肺”特征,而且首次诊断为矽肺叁期的 123 例,占

29.2%。病例平均诊断年龄为(41.7±8.2)岁,35~44 岁年龄组的病例 204 例,占 48.5%;45~54 岁年龄组 103 例,占 24.5%。可见,农民工矽肺病例以青壮年为主。矽肺难以治愈,患病后劳动能力下降,对家庭生活造成很大的影响。农民工矽肺病例平均诊断年龄[(41.7±8.2)岁]和平均接尘工龄[1.4(0.8~2.4)年]均显著小于非农民工病例($P<0.05$)。有文献报道^[2],农民工大多在防尘措施及生产条件差、粉尘浓度高的作业环境下工作,吸入粉尘量大,是发病工龄短、发病率高的主要原因。

尘肺病伤残率高,严重影响劳动者身体健康甚至危及生命安全,加上部分农民工缺乏职业防护和维权意识,罹患尘肺病后往往得不到及时诊断、救治和赔偿,建议将农民工尘肺病纳入医疗保障制度。政府部门应高度重视农民工的职业病问题,加强对重点地区和重点人群的监管,采取多层次多方面的综合措施防控农民工矽肺病,加强对农民工防尘知识的宣传教育和培训,提高农民工自觉的防尘意识,坚持“预防为主、防治结合”的方针,以减少农民工尘肺病的发生,促进工业经济持续健康发展。

参考文献:

- [1] 马少元,王文明.对岩金开采农民工矽肺病的调查[J].环境与职业医学,2007,24(1):116.
- [2] 施瑾,周泽深.上海 60 例外来农民工尘肺发病分析[J].中国工业医学杂志,2008,21(6):380.

某油田原油伴生气中苯系化合物含量调查及成因分析

Investigation of the content and origin of benzene compounds in associated gas from crude oil in certain oilfield

杜志勇¹,王家煜¹,李海燕¹,潘贵和²,侯文胜³,张宝林³,钱万军¹,杨俊英¹,孙晓坤¹,朱涛¹,林东¹

(1. 长庆石油勘探局职业病防治所,陕西 西安 710201; 2. 辽河油田职业病防治所,辽宁 盘锦 124010; 3. 中国石油职业病防治技术服务中心,河北 廊坊 065000)

摘要:为探测某油田原油伴生气中苯系化合物含量情况,随机选择 5 个采油厂、1 个输油处作为研究对象,于 2013—2015 年间连续对计量间、输油泵房、转油站储油罐罐口、加药间加药罐罐口、油井井口及操作工呼吸带进行采样检测。3 382 份检测样品中,苯、甲苯、二甲苯的检出率分别为 27.76%、22.41%、17.50%,员工呼吸带超标率分别为 6.96%、2.10%、1.36%。苯系物含量依次为井口>储油罐口>加药罐口,该油田原油为饱和烃和芳香烃(含量 15.1%~20.6%)的混合物。苯系物主要来源于原油组分及油田助剂(清防蜡剂、破乳剂),该油田职业卫生关键控制点为油井井口、储油罐罐口、加药间加药罐口。目前使用的 3 种清防蜡剂中均含有苯系物,3 种破乳剂中 YT-100 是加药间苯系物的

主要来源。建议公司继续加大对生产助剂使用的监管,及时引进新型助剂,加强个人防护以最大限度降低对员工身体危害,保护身体健康。

关键词:原油伴生气;苯系化合物;成因研究

中图分类号:R134.4 **文献标识码:**B

文章编号:1002-221X(2017)04-0303-04

DOI:10.13631/j.cnki.zgggyx.2017.04.019

根据含烃成分不同,一般将石油分为烷烃基石油、环烷基石油、混合基石油和芳烃基石油等几大类^[1]。石油伴生气以甲烷(CH_4)为主,含有少量的乙烷(C_2H_6)、丙烷(C_3H_8)、丁烷(C_4H_{10})^[2]。苯可燃、有毒,为国际癌症研究署(IARC)确定的一类致癌物,也是我国 8 种常见致癌物质之一。苯、甲苯和二甲苯(以下简称苯系物)均被列入美国环境保护署(EPA)的 129 种优先污染物名单,甲苯、二甲苯均有可能是致突变剂^[3]。鉴于石油行业苯系物检测的报道并不多见,故联合开展了此项研究。

1 材料与方法

1.1 材料

收稿日期:2017-01-10;修回日期:2017-04-12

基金项目:甘肃省庆阳市 2016 年科学技术进步二等奖项目(编号:kz2014-75)

作者简介:杜志勇(1969—),男,主管技师,从事职业病防治、职业健康促进工作。

通信作者:张宝林,主任医师,E-mail: dzy1969@163.com。

苯、甲苯、二甲苯标准物质由中国疾控中心职业卫生与中毒控制所提供,活性炭管、优级纯二硫化碳由获得国家资质认证的厂家提供。FDC-1500 防爆型大气采样器,安捷伦 GC-7890B、岛津 GC-2010plus、GC-2014 气相色谱仪。

1.2 方法

依据《工作场所空气中有害物质监测的采样规范》(GBZ/T 159—2004)进行采样,按《工作场所空气有毒物质测定芳香烃类化合物苯、甲苯、二甲苯、乙苯和苯乙烯的溶剂解吸-气相色谱法》(GBZ/T 160.42—2007)进行检测分析,接触限值判定标准参照《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分:化学有害因素》(GBZ2.1—2007)。

在天气少云无降水、风速<1.0 m/s 时采集样品,采样时段为 9:00~17:00 (正常生产时),以 100 ml/min 流量采集 15 min 空气样品。2013—2015 年连续 3 年选择 5 个采油厂、1 个输油处作为研究对象,对其计量间、输油泵房、转油站储油罐罐口、加药间加药罐罐口及操作员工呼吸带,以及 3 个浓度较

表 1 某油田连续 3 年储油罐罐口、加药罐罐口及呼吸带苯系物浓度检测结果

采样地点	时间	苯					甲苯					二甲苯				
		检测 点数	超标 点数	超标率 (%)	χ^2 值	<i>P</i> 值	检测 点数	超标 点数	超标率 (%)	χ^2 值	<i>P</i> 值	检测 点数	超标 点数	超标率 (%)	χ^2 值	<i>P</i> 值
储油罐罐口	2013 年	65	41	63.08			65	17	26.15			65	12	18.46		
	2014 年	161	37	22.98	153.148	<0.001	161	15	9.32	77.93	<0.001	161	9	5.59	48.984	<0.001
	2015 年	830	75	9.04			830	21	2.53			830	17	2.05		
	合计	1 056	153	14.49			1 056	53	5.02			1 056	38	3.60		
储油罐呼吸带	2013 年	65	31	47.69			65	11	16.92			65	7	10.77		
	2014 年	161	17	10.56	148.740	<0.001	161	5	3.11	69.717	<0.001	161	3	1.86	40.926	<0.001
	2015 年	830	39	4.70			830	8	0.96			830	6	0.72		
	合计	1 056	87	8.24			1 056	24	2.27			1 056	16	1.52		
加药罐加药口	2013 年	40	13	32.50			40	3	7.50			40	3	7.50		
	2014 年	67	12	17.91	36.350	<0.001	67	4	5.97	5.518	0.063	67	3	4.48	8.879	0.012
	2015 年	302	15	4.97			302	6	1.99			302	3	0.99		
	合计	409	40	9.78			409	13	3.18			409	9	2.20		
加药罐呼吸带	2013 年	40	8	20.00			40	2	5.00			40	2	5.00		
	2014 年	67	8	11.94	17.487	<0.001	67	1	1.49	5.552	0.062	67	1	1.49	5.552	0.062
	2015 年	302	12	3.97			302	2	0.66			302	2	0.66		
	合计	409	28	6.85			409	5	1.22			409	5	1.22		

注: PC-STEL 限值, 苯为 10 mg/m³, 甲苯、二甲苯为 100 mg/m³

2.3 2015 年储油罐罐口、加药罐罐口、井口及呼吸带苯系物浓度检测结果

为进一步探测苯系物来源, 2015 年选择 3 个浓度较高的采油厂 (A、B 和 C 厂) 油井井口及操作员工呼吸带进行采样检测。从表 2 可见, 3 个采油厂油井苯系物浓度超标率差异均无统计学意义 (*P* 均>0.05); 而不同采样部位 (井口>储油罐量油口>加药罐罐口) 苯系物浓度超标率差异具有统计学意义 (*P* 均<0.001)。

2.4 原油组分分析

高的采油厂油井井口及操作员工呼吸带采集样品。

按采样要求填写《职业卫生现场调查表》和《苯系化合物含量调查记录表》,记录采 (输) 油工艺流程、助剂 (清防蜡剂、破乳剂) 加入情况、生产现场防护设施及个人防护用品使用情况。

2 结果

2.1 计量间、输油泵房苯系物连续 3 年检测结果

每年随机选取 50 个计量间及输油泵房, 2013—2015 年共检测操作员工呼吸带样品 150 份, 苯含量均<10 mg/m³, 甲苯、二甲苯含量均<100 mg/m³。

2.2 储油罐量油口、加药间加药罐口及呼吸带苯系物浓度 3 年检测结果

由表 1 可见, 某油田 2013—2015 年储油罐罐口及呼吸带苯系物浓度超标率呈下降趋势, 差异有统计学意义 (*P* 均<0.001), 加药罐罐口苯、二甲苯, 呼吸带苯浓度呈下降趋势, 差异有统计学意义 (*P* 均<0.05)。

2014 年 4 月随机选取单井两口、转油站及联合站各一个, 采集原油样品 8 份 (各采平行样 2 份) 送西安石油大学检测, 均检出芳香烃, 其中单井 1 号样品含量为 20.2%, 单井 2 号样品含量为 15.3%, 转油站样品含量为 17.0%, 联合站样品含量为 15.5%。

2.5 清防蜡剂添加情况

原油生产时使用清蜡剂和防蜡剂合二为一的清防蜡剂, 清防蜡剂在井口加入, 操作人员根据油井结蜡及井口压力情况以间歇 (或连续) 方式加入油井中, 大多采取油井降粘防

表2 2015年储油罐罐口、加药罐罐口、井口及呼吸带苯系物检测结果

采样位置	苯					甲苯					二甲苯				
	检测 点数	超标 点数	超标率 (%)	χ^2 值	<i>P</i> 值	检测 点数	超标 点数	超标率 (%)	χ^2 值	<i>P</i> 值	检测 点数	超标 点数	超标率 (%)	χ^2 值	<i>P</i> 值
井口															
A 厂	62	26	41.94			62	18	29.03			62	4	6.45		
B 厂	41	22	53.66	4.672	0.097	41	21	51.22	5.547	0.062	41	3	7.32	0.142	0.931
C 厂	48	30	62.50			48	21	43.75			48	4	8.33		
小计	151	78	51.66			151	60	39.74			151	11	7.28		
储油罐口	830	75	9.04	226.852	<0.001	830	21	2.53	294.125	<0.001	830	17	2.05	18.250	<0.001
加药罐口	302	15	4.97			302	6	1.99			302	3	0.99		
合计	1 283	168	13.09			1 283	87	6.78			1 283	31	2.42		
油井呼吸带															
A 厂	62	2	3.23			62	2	3.23			62	1	1.61		
B 厂	41	3	7.32	0.950	0.622	41	3	7.32	0.950	0.622	41	1	2.44	0.090	0.956
C 厂	48	3	6.25			48	3	6.25			48	1	2.08		
小计	151	8	5.30			151	8	5.30			151	3	1.99		
储油罐呼吸带	830	39	4.70	0.456	0.796	830	8	0.96	18.916	<0.001	830	6	0.72	2.578	0.276
加药罐呼吸带	302	12	3.97			302	2	0.66			302	2	0.66		
合计	1 283	59	4.60			1 283	18	1.40			1 283	11	0.86		

蜡自动加药装置(装液漏斗)加入,少数采取人工机械加入,操作人员有防苯手套、口罩等专用防护用品。加药量 1~6 kg/m³,目前油田使用的清蜡剂有三种,按其型号分为 A、B、C。

2.6 清防蜡剂检测结果

C 型清防蜡剂以甲苯作为溶剂,苯系物含量 40%,A、B 型资料不详,经西安石油大学检测显示,A 型样品为油基清蜡剂,含有多种苯系物,总含量为 48.0%,苯、甲苯、二甲

苯均有检出;B 型样品为水包油型清蜡剂,苯系物总含量为 10.7%,检出二甲苯。

2.7 添加不同清防蜡剂油井苯系物浓度检测

从表 3 可见,添加 A、B 类清防蜡剂油井苯、甲苯超标率差异有统计学意义(*P*<0.05);而井口呼吸带苯系物浓度超标率差异无统计学意义(*P*>0.05)。

表3 添加3种清防蜡剂井口苯系物检测结果

采样 位置	清蜡剂 种类	苯					甲苯					二甲苯				
		检测 点数	超标 点数	超标率 (%)	χ^2 值	<i>P</i> 值	检测 点数	超标 点数	超标率 (%)	χ^2 值	<i>P</i> 值	检测 点数	超标 点数	超标率 (%)	χ^2 值	<i>P</i> 值
井口	A 类	63	37	58.73	5.511	0.019	63	28	44.44	5.118	0.024	63	6	9.52	0.699	0.403
	B 类	40	14	35.00			40	9	22.50			40	2	5.00		
	C 类	48	27	56.25			48	23	47.92			48	3	6.25		
	合计	151	78	51.66			151	60	39.74			151	11	7.28		
呼吸带	A 类	63	4	6.35	0.785	0.376	63	4	6.35	0.785	0.376	63	1	1.58	0.107	0.744
	B 类	40	1	2.50			40	1	2.50			40	1	2.50		
	C 类	48	3	6.25			48	3	6.25			48	1	2.08		
	合计	151	8	5.30			151	8	5.30			151	3	2.65		

2.8 破乳剂使用情况调查

该油田使用的破乳剂以 XL、YT-100、SW-30 三种类型为主,各级站点的油加药间采取机械、单向不可逆方式添加到密闭输油管线,加药量根据输送原油情况调整,一般为 180~270 g/m³。

3 讨论

3.1 原油伴生气中苯系物含量及分布特征

2013—2015 年检测的 3 382 份样品中,939 份检出苯,检出率 27.76%,>10 mg/m³ 394 份(11.65%),检出最高浓度

为 634.8 mg/m³;其中储油(加药)罐口、井口采样 1 616 份,>10 mg/m³ 271 份(16.77%),储油(加药)罐口、井口、站点计量间及输油泵房操作工呼吸带共采样 1 766 份,超过国家职业接触限值 123 份(6.96%)。

758 份样品检出甲苯,检出率 22.41%,>100 mg/m³ 的 163 份(4.82%),检出最高浓度为 2 238.0 mg/m³;其中储油(加药)罐口、井口采样 1 616 份,>100 mg/m³ 126 份(7.80%),储油(加药)罐口、井口、站点计量间及输油泵

房操作工呼吸带共采样 1 766 份, 超过国家职业接触限值 37 份 (2.10%)。

592 份样品检出二甲苯, 检出率 17.50%, >100 mg/m³ 的 82 份 (2.42%), 检出最高浓度为 442.5 mg/m³; 其中储油 (加药) 罐口、井口采样 1 616 份, >100 mg/m³ 58 份 (3.59%), 储油 (加药) 罐口、井口、站点计量间及输油泵房操作工呼吸带共采样 1 766 份, 超过国家职业接触限值 24 份 (1.36%)。

从原油含量检测报告可以看出, 该油田原油为饱和烃和芳香烃的混合物, 芳香烃含量为 15.1%~20.6%。

3 年来储油罐原油伴生气中苯系物及加药间空气中苯浓度超标率呈下降趋势 ($P<0.001$), 说明油田逐步取消含粗苯助剂 (清防蜡剂、破乳剂) 已初见成效。

2015 年同时检测井口、储油罐及加药罐口的苯系物含量, 浓度大小依次为井口>储油罐>加药罐口 ($P<0.001$), 说明原油在井口注入清防蜡剂后浓度达到最高, 输送中转及末端储油罐浓度有所下降; 3 个采样部位呼吸带超标率差异无统计学意义 ($P>0.05$)。笔者认为与苯系物的迅速逸散致呼吸带含量快速下降有关。3 个采油厂苯系物浓度超标率间差别无统计学意义, 而添加含苯系物浓度不同的 A、B 清防蜡剂差别具有统计学意义, 说明苯系物含量高低与清防蜡剂种类有关。

3.2 苯系物来源成因分析

3.2.1 原油组分 经西安石油大学检测, 8 份原油中均检出芳香烃类化合物 (15.3%~20.2%), 说明该油田原油属于芳香烃基石油, 这是伴生气中苯系物的主要来源。

3.2.2 清防蜡剂 陈馥等^[4]报道, 某油田含蜡量为 10.2%, 虽属于较低含量, 但在原油开采过程中, 井筒结蜡依然可能造成泵 (抽油杆、油管) 卡等井下事故, 使油井停 (减) 产^[5], 增加井下作业费用, 加大抽油机载荷, 浪费能源, 甚至给油田正常生产带来严重后果。清蜡剂和防蜡剂可以清除井筒积蜡、防止蜡沉积的产生, 是一种确保高蜡油井在开采过程中防止蜡沉积的非常简单、实用和经济的措施^[6], 也是保证油田正常生产的必须工艺^[7], 也就是说国内油田生产的原油中都不同程度含有清防蜡剂。近期该油田一直在使用 A、B、C 型油井清防蜡剂, C 型是该油田某油区主要使用的清防蜡剂, 以甲苯为溶剂, 其溶蜡、清蜡速度比较快, 并具有一定的防蜡效果, 比较适合高蜡油井, A、B 系列应用于其它区块, 3 种清防蜡剂根据管线结蜡情况, 调整使用。

经检测添加 3 种不同型号清防蜡剂油井井口发现, 添加 A、B、C 清防蜡剂原油中苯系物含量均有检出, 结合送检的 A、B 清防蜡剂检测结果及吕雷^[8]报道的 C 型清防蜡剂含量情况, 提示添加清防蜡剂是伴生气中苯系物的来源之一, 鉴于其最高加入量占原油组分的情况 (约占 0.95%), 我们认为清防蜡剂是伴生气中苯系物的次要来源。

3.2.3 破乳剂 原油破乳剂是油田采出液脱水和炼油厂原油脱盐必须使用的药剂^[9,10], 主要作用是破坏油水界面膜, 减小液滴聚结阻力, 加快油水分离^[11]。目前应用较多的破乳剂是聚醚型的环氧嵌段共聚物, 其分子结构对原油破乳剂的脱

水性能起着决定性作用^[12]。潘贵和^[13]报道破乳剂的主要成分为聚醚, 破乳剂成品中主要含有甲醇、苯、甲苯、二甲苯、甲醛、甲苯二异氰酸酯 (TDI)、聚环氧乙烷、聚氯醚、碳九等职业病危害因素。

油加药间添加的 40 份苯系物超过限值的破乳剂中, 35 份添加了 YT-100, 其中苯含量最高达 617.95 mg/m³, 甲苯含量最高达 220.61 mg/m³, 二甲苯最高达 304.13 mg/m³; 4 份添加了 XL, 1 份添加了 SW-30。由于加药工艺是在密闭管线单向加入, 所以破乳剂也是伴生气中苯系物的来源之一, 而 YT-100 破乳剂是加药间苯系物的主要来源。

3.3 降低苯系物危害的建议

依据来源分析, 原油组分中含有芳香烃无法改变, 原油生产、输送在密闭管道进行, 只要做好关键控制点 (井口、储油罐罐口、加药罐口) 的防护措施, 并加强个人防护能够减少对员工的危害。清防蜡剂、破乳剂等原油助剂可以通过无毒或低毒的物质代替苯系物、改革加药工艺来减轻职业危害, 建议油田公司继续加大对生产助剂的监管, 及时引进新型破乳剂及清防蜡剂, 全面普及电子液位计, 减少员工接触机会, 在无法降低空气中苯浓度的工作带操作时, 应督促工人佩戴防毒口罩, 做好个人防护。

(志谢: 本单位张晓龙、席建堂、胡清、张文静、陈虹、王丽云、郭平丽、杨爱红、刘婷、黄涛、王轮轮、杜文龙、孟晓勇、武长青等同志参与本项目调查工作, 一并感谢!)

参考文献:

- [1] 陈鸿璠. 石油工业通论 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1995: 5.
- [2] 曾亚勤, 王林平, 魏立军. 长庆油田伴生气生产特征分析 [J]. 石油天然气学报, 2009, 31 (5): 116-119, 433.
- [3] 盖立奎, 宗呈祥, 裴宝伟. 苯及苯系物接触人员健康状况调查 [J]. 中国自然医学杂志, 2007, 9 (1): 64-65.
- [4] 陈馥, 曲金明, 王福祥, 等. 油井清防蜡剂的研究现状及发展方向 [J]. 石油与天然气加工, 2003, 32 (4): 243-245.
- [5] 彭向明, 项明杰. 油井结蜡机理及清防蜡技术在靖安油田的研究应用 [J]. 石油化工应用, 2007, 26 (4): 40-43.
- [6] 孙海玲, 尹晓军, 黄伟. 西峰油田新型清防蜡工艺技术研究 [J]. 化学工程与装备, 2014, 38 (7): 108-109.
- [7] 高文远. 油井清防蜡剂研究 [D]. 大庆石油学院, 2009.
- [8] 吕雷. 长庆油田合水油区化学清蜡技术研究 [D]. 长江大学, 2012.
- [9] 郭鉴, 任向莉. 聚合物型破乳剂的研制及其作用机理 [J]. 科技信息, 2008, 3 (16): 350-352.
- [10] 张付生, 张雅琴, 谢慧专. 聚合物型破乳剂的研制及其作用机理 [J]. 精细石油化工进展, 2005, 6 (12): 1-4.
- [11] 马玲玲. 国内外原油破乳剂的发展 [J]. 化工科技市场, 2010, 33 (2): 6-9.
- [12] Sun Taolei, Zhang Lu, Wang Yiyang, *et al.* Influence of demulsifiers of different structures on interfacial dilational properties of an oil water interface containing surface active fractions from crude oil [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 255 (2): 241-247.
- [13] 潘贵和, 翟立军, 王莉, 等. 破乳剂中职业性有毒化学成分分析 [J]. 中国煤炭工业医学杂志, 2008, 11 (8): 1246-1247.