网络出版时间：2015-12-10 07:35:10
网络出版地址：http://www.cnki.net/kcms/detail/37.1188.N.20151210.0735.102.html
山东科学
SHANDONG SCIENCE
第 28 卷 第 4 期 2015 年 8 月出版
Vol. 28 No. 4 Aug. 2015
DOI:10.3976/j.issn.1002-4026.2015.04.011
【环境与生态】

胜利油田石油污染土壤中重金属的形态分析

傅晓文[1],陈贯虹[1],迟建国[1],邱维忠[1],王加宁[1*],崔兆杰[2]
(1.山东省科学院生物研究所,山东 济南 250014;2.山东大学环境科学与工程学院,山东 济南 250100)

摘要:长期油田开发导致了胜利油田土壤环境的逐渐恶化,掌握伴随石油污染的土壤重金属累积和存在情况是弄清该地区土壤环境质量问题的关键之一。本文以胜利油田孤岛油区为研究区,通过改进的 BCR 连续提取法和 DTPA 提取法分别分析了土壤中 4 种重金属(Zn、Pb、Cd 和 Ni)的形态组成和有效态含量,指出研究区土壤中 Zn 和 Cd 具有较高活性和生物有效性,存在潜在污染风险。另一方面,通过分析不同年代开发的油井周围土壤中重金属的有效态含量,指出 Cd 和 Ni 的来源和形态分布可能受到了石油污染的影响。

关键词:土壤;重金属;油田;形态分析;有效态
中图分类号:X833　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1002-4026(2015)04-0058-07

Speciation analysis of heavy metals in oil-polluted soil of Shengli Oilfield

FU Xiao-wen, CHEN Guan-hong, CHI Jian-guo, QIU Wei-zhong, WANG Jia-ning, CUI Zhao-jie
(1. Biology Institute, Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China;
2. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Long-term crude oil exploitation has led to soil deterioration in Shengli Oilfield. Knowledge about accumulation and speciation of heavy metals in oil-polluted soil is the key to clear understanding of soil quality issue at this region. We analyze the speciation and content of 4 heavy metals (Zn, Pb, Cd and Ni) through modified BCR and DTPA extraction methods, taking the soil of Gudao oil region as an example. Results reveal that Zn and Cd have higher activity and bioavailability in the soil, so potential pollution risk exists. On the other hand, we discover that the source and speciation of Cd and Ni are probably affected by oil pollution in the soil by analysis of available form of heavy metals in well soil of different exploitation ages.

Key words: soil; heavy metals; oil field; speciation analysis; available form

石油是保障现代社会和人类生存发展的重要矿产资源,但是原油的钻探、开采、运输和加工过程中造成的石油泄漏,使得大量石油烃类[1-4]和重金属[5-9]等污染物被排放到土壤、水体和大气环境中,给生态环境带来了严重的危害。原油和原油开采产生的钻井液中均含有不同浓度和组分的重金属污染物,因此油田土壤中重金属浓度的提高很可能是由于油田开发导致的[10-13]。由于重金属在进入土壤环境以后,具有高毒性、持久性和蓄积性等特点,使其对土壤中的微生物、植物、动物甚至人类健康都能够造成严峻威胁[14-17]。

收稿日期:2015-06-15
基金项目:山东省科学院先导科技专项(2013);山东省环境瓶颈解析与突破项目(SDHBPJ-ZB-07)
作者简介:傅晓文(1984-),男,博士,研究方向为环境监测与评价。
*通讯作者。Email:wangjn@sdas.org

到目前为止,国内外相关研究大多集中在石油烃类有机污染物对水体和土壤污染方面,但对石油污染土壤中重金属的存在形态及其影响因素的研究较少。

胜利油田是我国的第二大陆上油田,在长期的油气开发过程中难以避免地造成了油田土壤的环境质量破坏,但伴生的石油污染土壤中重金属的污染特征却鲜有报道。本文以胜利油田最大采油厂之一——孤岛采油厂为研究区域,通过对该地区土壤进行采样和形态分析,弄清了油田石油污染土壤中 Zn、Pb、Cd 和 Ni 这 4 种重金属的形态特征,分析了重金属形态与油田开发的关系,为后续开展油田土壤污染研究和修复工作提供数据支撑。

1 实验部分

1.1　研究区描述

孤岛采油厂位于山东省东营市河口区孤岛镇,是目前胜利油田的重要采油厂之一,也是中石化产量最高的采油厂。该采油厂以油气勘探开发生产为主,在过去的 20 年中其原油产量始终保持在年产 400 万吨以上;据统计,自 1967 年勘探初期起至 2011 年,该采油厂已累计生产原油 1.7 亿吨,现拥有油水井 3 723 口[18-19]。

孤岛采油厂地处黄河三角洲北部,为半干旱暖温带东亚季风区,属大陆性气候。该地区年均气温为 12.1 ℃,年均降水量为 347 ~ 813.2 mm/a,年均光照时间为 2 600 ~ 2 800 h/a。该地区无地带性植被类型,少有木本植物,大多以草甸景观为主体,主要的土壤类型为各类盐化程度不一的盐渍土。

1.2　采样方法

2013 年 5 月在孤岛采油厂地区选取了 4 个不同时期开发的油井,采集各油井周围表层(0 ~ 20 cm)土壤(见图 1),样品采集依据《土壤环境监测技术规范(HJT166-2004)》完成。每个土壤样品由 4 个土壤子样等量均匀混合而成,子样点分布在油井井口周围的四个方向上,均距离油井 5 m 左右,利用四分法将混匀的 4 个子样样品总量减少为 1 kg 左右,即为该采样点的土壤样品。

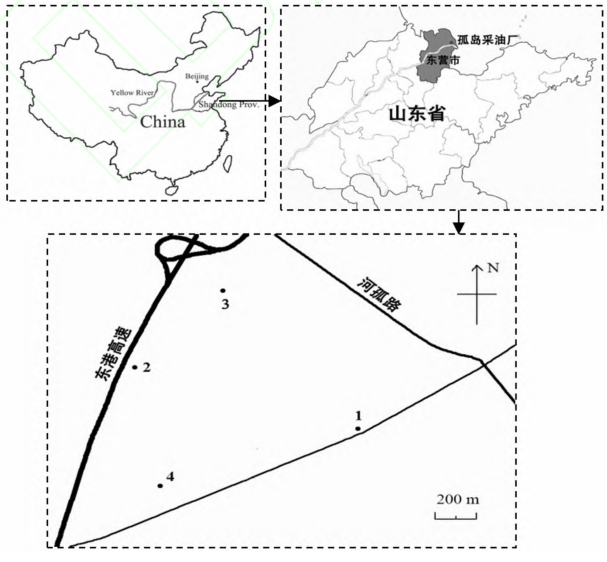

图 1　研究区采样点分布示意图

Fig. 1　Illustration of sampling sites distribution in research area

1.3　样品分析方法

土壤样品的有机质含量(OM)的测定采用 Walkley 和 Black 法[20]。土壤样品的 pH 值使用 pH 计(PSH-3C,上海雷磁仪器厂)测定,测定时水土比为 5∶1(*w*/*w*)。土壤含盐量测定时采用电导率仪(DDS-11A, 上海仪电科学仪器股份有限公司)对土壤悬浊液测定,测定时水土比为 10∶1(*w*/*w*)[10]。土壤粒度分布采用激光

粒度仪测定(mastersizer 2000 型,马尔文仪器有限公司,英国)。土壤总石油烃(TPHs)含量的测定采用的是重量法[21]。

土壤的重金属全量测定采用微波消解法,复合酸分别为浓盐酸、浓氢氧酸、30% H_2O_2 和 $HClO_4$,消解液中重金属含量的测定方法为 Zn、Pb 和 Ni 采用火焰原子吸收分光光度计(FAAS),而 Cd 采用的是石墨炉原子吸收分光光度计(GFAAS)。

重金属的形态分析采用了改进的 BCR 连续提取法[22],该方法在原有 BCR 提取法[23]的基础上,增加了提取液中有机酸替代为无机酸的操作步骤,能够显著提高重金属元素在检测时的稳定性和重现性。提取液中的重金属 Cd 和 Pb 采用 GFAAS 测定,而 Zn 和 Ni 采用的是电感耦合等离子体发射光谱-质谱法(ICP-MS)。

重金属的有效态分析采用 DTPA(pH = 7.3,液土比为 2∶1)浸提[24-25],浸提液中重金属含量的测定与形态分析方法相同。

1.4 数据分析方法

为保证数据的重现性和可靠性,每个样品均测定了 3 个平行样,所有结果均以 3 个数据的算术平均值的形式给出。而且在进行消解、萃取和测试的时候,每批样品中均设置了空白样本和标准样品。数据的分析借助 SPSS、Origin 和 Excel 等数据处理软件。

2 结果与讨论

2.1 研究区土壤理化性质

对所采集的 4 个土壤样品进行了理化性质分析,并测定了所含总石油烃的浓度,结果见表 1。

表 1 土壤样品信息及其物理化学性质

Table 1 Information and physic-chemical characteristics of soil samples

采样点	所处油井年代	土壤粘粒含量/%	pH 值	含盐量/(g/kg)	OM/(g/kg)	TPHs/(g/kg)
1	1970	11.9	7.41	11.04	19.82	6.47
2	1980	13.6	7.52	11.44	9.42	1.93
3	1990	9.77	7.72	4.46	4.76	1.66
4	2000	10.1	7.41	14.33	11.57	2.15

由表 1 可知,pH 值介于 7.41 和 7.72 之间,可见研究区土壤呈偏碱性。与该结果相一致的是,土壤的含盐量为 4.46 ~ 11.44 g/kg,由此可判断研究区土壤为典型的盐渍化土壤。另外研究区土壤粘粒含量低,主要由砂粒组成,土壤的颗粒分布较为离散。研究区土壤的总石油烃含量较高,可达 1.66 ~ 6.47 g/kg,远远超过了中国农田土壤中总石油烃残留标准(0.5 g/kg),因此可以判定研究区土壤在油田开发过程中遭受了严重的石油污染影响。

2.2 重金属的形态分布

形态分析通常是分别采用中性、弱酸性、中酸性和强酸性的萃取剂依次对土壤中的重金属进行提取,BCR 连续提取法即是将 4 个土壤样品中的重金属分为弱酸提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(R)共 4 部分分别提取出来,逐一测定,进而分析土壤中重金属形态的方法。

不同赋存形态的重金属,在土壤中的比例和组分不同,其生物有效性和毒性也均有差异[26]。弱酸提取态的重金属在土壤中含量相对较低、占总量的比例小,但其在土壤中的迁移转化能力高,且很容易为生物吸收,因此其活性、毒性和对动植物的有效性也最大[27],对生态系统具有十分重要的意义。而残渣态的重金属是最为稳定的重金属形态,具有最低的迁移转化能力、活性和毒性。其他形态重金属的迁移性能、生物有效性和毒性介于弱酸提取态和残渣态之间,随着土壤或外界环境条件的改变,各种形态的重金属之间能够发生

相互转化,并保持着一定的动态平衡。

本文使用改进的 BCR 连续提取法测定了各形态重金属的含量,并测定了各样品中重金属总量的浓度,重金属的形态分布以各形态占总量百分比的形式给出(表 2)。

表 2　孤岛油区盐渍化石油污染土壤中重金属的形态

Table 2　Heavy metal speciation in Gudao oilfield oil-polluted soil

项目	样点	总量/(g/kg)	各形态百分比/%			
			F1	F2	F3	R
Zn	1	66.25	12.12	31.33	11.22	45.33
	2	62.03	17.39	18.30	9.24	55.07
	3	63.29	16.45	24.99	9.52	49.04
	4	61.43	18.06	18.87	9.15	53.93
Cd	1	0.210 7	37.54	20.00	10.46	32.00
	2	0.211 8	37.52	14.06	6.18	42.24
	3	0.085 7	33.49	16.12	6.35	44.05
	4	0.082 3	29.81	10.32	5.44	54.43
Pb	1	19.32	6.75	17.17	27.65	48.43
	2	25.60	6.13	9.04	20.44	64.39
	3	25.06	5.71	12.91	16.87	64.51
	4	23.97	6.16	8.95	15.47	69.42
Ni	1	54.31	11.87	3.23	8.03	76.86
	2	30.79	11.26	3.62	6.84	78.28
	3	29.78	10.61	3.93	5.96	79.50
	4	27.88	11.65	3.12	6.24	78.98

从重金属总量上看,4 种元素均未超过国家土壤质量标准二级标准[28](碱性土壤,Zn 300 g/kg, Cd 1.0 g/kg,Pb 350 g/kg, Ni 60 g/kg,但是将之与山东省土壤背景值[29](表层土壤,Zn 63.5 g/kg, Cd 0.084 g/kg,Pb 25.8 g/kg,Ni 25.8 g/kg 比较,可以发现 Cd 和 Ni 的总量均超过了背景值,部分 Zn 的总量超过了背景值(样点 1),而 Pb 的总量均在背景值以下。这说明,虽然研究区土壤中重金属的浓度并未达到污染的程度,但是 Cd 和 Ni 相比土壤背景值存在明显的富集现象,因此具有一定的环境风险。

对于弱酸提取态(F1)而言,各重金属元素在该形态所占的比例以 Cd 为最高,在 1 号样品中可达 37.54%,其次是 Zn 和 Ni,分别在 4 号样品和 1 号样品中达到了 18.06% 和 11.87%,而 Pb 的 F1 形态比例最低,在 1 号样品中最高为 6.75%。可还原态(F2)中以 Cd 和 Zn 的比例相对较高,在 1 号样品中分别达到了 31.33% 和 20.00%,其次为 Pb 的 F2 比例在 1 号样品中为 17.17%,而 Ni 的 F2 比例仅为 3% 左右。在可氧化态(F3)中以 Pb 的比例为最高,在 1 号样品中可达 27.65%,其次为 Zn 和 Cd 的 F3 比例在 1 号样品中分别为 11.22% 和 10.46%,而 Ni 的 F3 比例最大仅为 8.03%(1 号样品)。4 个土壤样品中的残渣态(R)所占比例,最小的是 Cd(32.00% ~54.43%)和 Zn(45.33% ~55.07%),其次为 Pb(48.43% ~69.42%),Ni 的 R 形态所占比例最大(76.86% ~79.50%)。

统观 4 个土壤样品中 4 种重金属的 4 个形态,不难发现在研究区石油污染土壤中 Cd 和 Zn 的弱酸提取态和可还原态比例高、残渣态比例低,可提取态(除残渣态外的 3 个形态)的比例几乎都在 50% 以上,在土壤中较为活跃、迁移能力较强[30-31],说明这两种重金属元素在研究区土壤中具有更高的环境风险,对生态环境的威胁更大。而 Pb 和 Ni 则具有较高的残渣态比例,因此较为稳定、活性较小,在土壤中不容易发生迁移作用[22]。

2.3 重金属的有效态和油田开发的关系

为分析油田开发对土壤中重金属形态的影响,分别测定了属于不同开发年代开发的油井周围的这 4 个样品中重金属元素的有效态含量,测定结果见图 2。

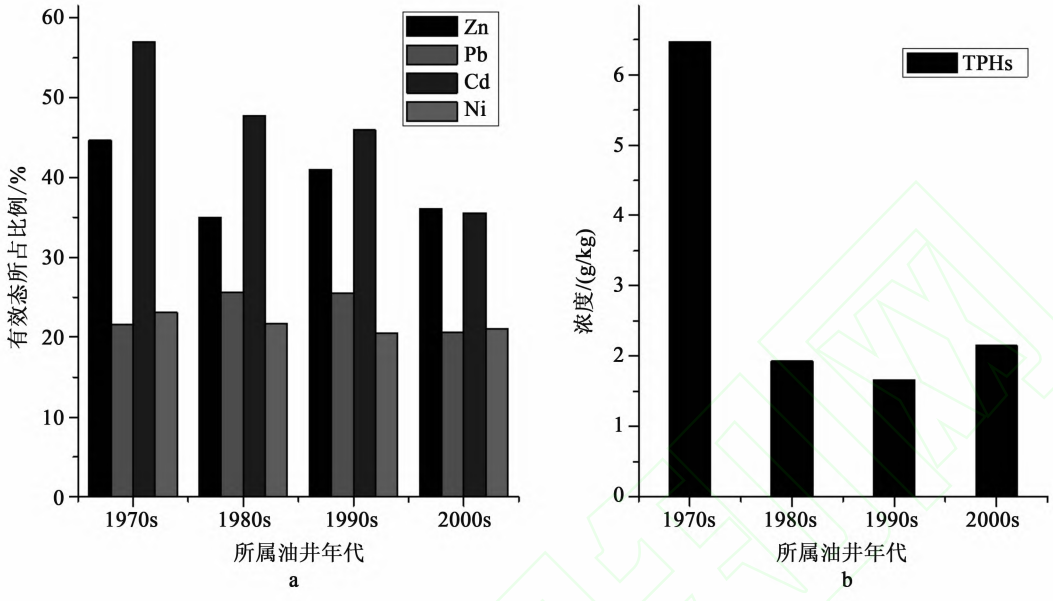

图 2 石油污染土壤中重金属有效态和 TPHs 的时间分布

Fig. 2 Temporal distribution of heavy metal available form and TPHs in oil-polluted soil

从图 2a 中不难看出,随着油井开发时间的增长,Cd 的有效态所占总量的比例与油井周围开发年代有明显相关关系,Zn 和 Pb 的有效态比例虽然在不同的时间段有显著变化,但是与油田开发时间的关系并不明显,而 Ni 的有效态比例也是在早期开发油井周围土壤高于晚期开发的,但其差异并不显著。通过与 TPHs 随着油井开发年代的变化图(图 2b)进行比较,可以发现随着油田开发时间的变化,重金属元素 Cd 和 Ni 的有效态所占比例与 TPHs 具有十分相似的变化趋势,这可以解释为这两种重金属的积累很可能就来自于油田开发行为为[6, 11],即随着石油开采的进行,导致的原油泄漏和钻井液排放导致了土壤中重金属元素的升高,特别是重金属 Cd。另一方面,早期开发的油井周围土壤中所含较高的有效态 Cd 也证明了高浓度的 Cd 是来源于油田开发行为的。对于可提取态的 Cd 和 Ni 来说,无论其在土壤中的浓度还是分别占其总量的比例,均随着油井开发时间的增长而增大,这就说明这两种重金属的来源很可能与石油开采行为有关,或是其形态分布受到了油田开发的影响。

3 结论

本文利用改进的 BCR 连续提取法对孤岛油区油井周围石油污染土壤中 4 种重金属元素的形态分布进行了分析,从重金属的形态方面印证了油田开发对土壤中重金属的积累、迁移和分布的影响。主要结论如下:

(1)通过 BCR 法比较了石油污染土壤中 4 种重金属元素的 4 种形态,发现 Zn 和 Cd 的可提取态比例相对较高,生物有效性突出,而 Pb 和 Ni 主要以残渣态的形式存在,稳定性较高。在孤岛油区石油污染土壤中,Cd 是最不稳定的、最容易被生物利用的和最容易迁移的重金属元素,对周围生态环境的威胁也最为严重。

(2)通过对不同年代开发的油井周围的土壤进行重金属有效态分析,发现随着油井运行时间的增长,土壤中 Cd 和 Ni 的有效态和全量浓度均呈增长趋势,说明这两种重金属在该地区土壤中的积累和形态分布受到了油田开发行为的影响。

参考文献:

[1] AMADI A, ABBEY SD, NMA A. Chronic effects of oil spill on soil properties and microflora of a rainforest ecosystem in Nigeria [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 1996,86(1): 1 – 11.

[2] PENG S, ZHOU Q, CAI Z, et al. Phytoremediation of petroleum contaminated soils by *Mirabilis jalapa* L. in a greenhouse plot experiment [J]. Journal of hazardous materials, 2009,168(2/3): 1490 – 1496.

[3] 姜昌亮. 石油污染土壤的物理化学处理——生物修复工艺与技术研究[D]. 沈阳: 中国科学院应用生态研究所. 2001.

[4] 刘五星, 骆永明, 滕应, 等. 我国部分油田土壤及油泥的石油污染初步研究 [J]. 土壤, 2007, 39(2): 247 – 251.

[5] YEN T F. Role of trace metals in petroleum[M]. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers. 1975:215.

[6] 刘长久, 张广林. 石油和石油产品中非烃化合物[M]. 北京: 中国石化出版社,1991.

[7] 笠松喬介. 石油中の金属 (分析特集号) [J]. 三菱石油株式会社技術資料, 1966,16(2): 65 – 72.

[8] CARLS E G, FENN D B, CHAFFEY S A. Soil contamination by oil and gas drilling and production operations in Padre Island National Seashore, Texas, USA [J]. Journal of environmental management, 1995,45(3): 273 – 286.

[9] KISIC I, MESIC S, BASIC F, et al. The effect of drilling fluids and crude oil on some chemical characteristics of soil and crops [J]. Geoderma, 2009,149(3): 209 – 216.

[10] NIE M, XIAN N, FU X, et al. The interactive effects of petroleum-hydrocarbon spillage and plant rhizosphere on concentrations and distribution of heavy metals in sediments in the Yellow River Delta, China [J]. Journal of hazardous materials, 2010,174(1/2/3): 156 – 161.

[11] OSUJI L C, ADESIYAN S O. Extractable hydrocarbons, nickel and vanadium contents of ogbodo-isiokpo oil spill polluted soils in Niger Delta, Nigeria [J]. Environmental monitoring and assessment, 2005,110(1): 129 – 139.

[12] OSUJI L C, ONOJAKE C M. Trace heavy metals associated with crude oil: A case study of Ebocha - 8 oil - spill - polluted site in Niger Delta, Nigeria [J]. Chemistry & biodiversity, 2004,1(11): 1708 – 1715.

[13] OSUJI L C, ONOJAKE C M. Field reconnaissance and estimation of petroleum hydrocarbon and heavy metal contents of soils affected by the Ebocha-8 oil spillage in Niger Delta, Nigeria [J]. Journal of environmental management, 2006,79(2): 133 – 139.

[14] DORAN J W. Soil health and global sustainability: Translating science into practice [J]. Agriculture, ecosystems & environment, 2002, 88(2): 119 – 127.

[15] FÖRSTNER U, WITTMANN G T, PROSI F, et al. Metal pollution in the aquatic environment[M]. Berlin: Springer, 1979.

[16] 顾继光, 周启星, 王新. 土壤重金属污染的治理途径及其研究进展 [J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, 11(2): 143 – 151.

[17] 孙铁珩, 宋玉芳. 土壤污染的生态毒理诊断 [J]. 环境科学学报, 2002, 22(6): 689 – 695.

[18] 李丕龙. 胜利油区勘探现状及展望 [J]. 油气地质与采收率, 2002, 9(1): 9 – 12.

[19] 王代流, 蒋予岭, 耿志国, 等. 孤岛低品位稠油开采配套技术 [J]. 石油天然气学报, 2012, 34(10): 121 – 124.

[20] WALKLEY A, BLACK I A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method [J]. Soil Science, 1934, 37(1): 29 – 38.

[21] ADENIYI A A, AFOLABI J A. Determination of total petroleum hydrocarbons and heavy metals in soils within the vicinity of facilities handling refined petroleum products in Lagos metropolis [J]. Environment international, 2002, 28(1/2): 79 – 82.

[22] KUBOVÁ J, MATÚŠ P, BUJDOSM, et al. Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil – plant metal transfer predictions in contaminated lands [J]. Talanta, 2008, 75(4): 1110 – 1122.

[23] MOSSOP K F, DAVIDSON C M. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments [J]. Analytica Chimica Acta, 2003, 478(1): 111 – 118.

[24] 李亮亮, 张大庚, 李天来, 等. 土壤有效态重金属提取剂选择的研究 ① [J]. 土壤, 2008, 40(5): 819 – 823.

[25] 李发生, 韩梅, 熊代群, 等. 不同浸提剂对几种典型土壤中重金属有效态的浸提效率研究 [J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(6): 704 – 706.

[26] ZHONG X L, ZHOU S L, ZHU Q, et al. Fraction distribution and bioavailability of soil heavy metals in the Yangtze River Delta

– A case study of Kunshan City in Jiangsu Province, China [J]. Journal of hazardous materials, 2011, 198: 13 – 21.

[27] RODR ÍGUEZ L, RUIZ E, ALONSO-AZCÁRATEJ, et al. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain [J]. Journal of environmental management, 2009, 90(2): 1106 – 1116.

[28] GB15618-1995, 土壤环境质量标准[S].

[29] 国家环境保护局. 中国土壤元素背景值[M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.

[30] KAASALAINEN M, YLI-HALLA M. Use of sequential extraction to assess metal partitioning in soils [J]. Environmental Pollution, 2003, 126(2): 225 – 233.

[31] NEMATI K, BAKAR N K A, ABAS M R. Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge-Comparison of two sequential extraction procedures [J]. Microchemical Journal, 2009, 91(2): 227 – 231.

(上接第 51 页)

[7]PRUDES J A, BELZILE R, LABRIET, M, et al. Societal integration and sustainable transportation: Testing an adaptive approach [C]// Fourth International Conference on Ecosystems and Sustainable Development. UK; WIT Press, 2003: 593 – 602.

[8]刘奕. 高速公路经济适应性理论与评价方法研究[D]. 北京:北京交通大学, 2009.

[9]卢青. 区域公路交通经济适应性研究[D]. 成都:西南交通大学,2014.

[10]郑达. 区域综合交通系统经济适应性评价研究[D]. 北京:北京交通大学, 2014.

[11]尹曦辉. 基于演化机理分析的客运供给结构优化理论与方法研究[D]. 北京:北京交通大学, 2015.

[12]田志勇,关忠良,王思强. 基于信息熵的能源消费结构演变分析[J]. 交通运输系统工程与信息. 2009,9(1):117 – 121.