

黄河三角洲生态区土壤石油污染及其与理化性质的关系^{*}

王传远, 杨翠云, 孙志高, 杨玉玮, 瞿成利, 王允周

(中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003)

摘要: 基于黄河三角洲生态区内部分油田生产区石油污染土壤的调查取样, 研究了土壤的石油污染特性及其与理化性质的关系。结果表明, 油田区土壤受到了不同程度的石油污染, 溢油处油泥含油率最高达 6 230 mg/kg。石油污染土壤总有机碳 (TOC) 含量与含油率呈正相关关系, 研究区 TOC 为 0.22% ~ 1.14%, 其中老油井含量大于新油井。但值得注意的是本次研究发现部分石油污染区域土壤的 TOC 反而低于未污染区, 这可能与碱蓬的覆盖状况有关。石油污染对土壤的全氮含量没有显著影响, 所研究的石油生产区土壤总氮含量为 207.74 ~ 870.20 mg/kg, 未受石油污染的生态核心区该值为 591.02 ~ 938.28 mg/kg。土壤有机碳、全氮及 C/N 随土壤深度的增加皆呈下降趋势, 土壤各层中有机碳和全氮含量的变化趋势基本一致, 呈极显著线性相关。石油烃污染导致石油污染土壤中 C、N 比例严重失调, 因此在进行石油污染土壤修复时需要添加相应的 N 营养元素来增强土壤中微生物的营养来增强土壤中微生物的活性, 加快其对石油的分解。

关键词: 石油污染; 理化性质; 土壤生物修复; 黄河三角洲生态区

中图分类号: S153; X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2242(2010)02-0214-04

Contamination Characteristics and Its Relationship with Physico-chemical Properties of Oil Polluted Soils in the Yellow River Delta Swamp

WANG Chuanyuan, YANG Cuiyun, SUN Zhigao, YANG Yurwei, QU Chengli, WANG Yuzhou

(Yantai Institute of Coastal Zone Research for Sustainable Development, CAS, Yantai, Shandong 264003)

Abstract: The contamination characteristics of oil polluted soils were analyzed by investigating and sampling in different area of Yellow River Delta Swamp, China, and its relationship with the physico-chemical properties was also investigated in detail in this research. The results indicated that the soil in Yellow River Delta Swamp were polluted by petroleum, with the highest oil content reaching 6 230 mg/kg for sludge at spilled oil region. It is interesting that the TOC of some petroleum-contaminated soil region lower than that of uncontaminated area, which may be related to the coverage status of Suaeda salsa. Total nitrogen content of polluted soil and in Yellow River Delta is 207.74 ~ 870.20 mg/kg, in comparison with that of ecological core areas (591.02 ~ 938.28 mg/kg). The results showed that soil organic carbon, total nitrogen and C/N ratio were decreased gradually with increasing soil depth. Soil organic carbon was positively correlated to oil contents on the whole. The results indicated that addition of N was needed in bioremediation of petroleum contaminated soil.

Key words: petroleum contamination; physico-chemical properties of soil; soil bioremediation; ecological zone of Yellow River Delta

黄河三角洲有我国暖温带最完整、最年轻、最广阔的河口新生湿地生态系统, 且蕴藏着丰富的油气资源。胜利油田部分油气资源区与黄河三角洲自然保护区在地域上交叉严重, 保护区地界内现有油气井 700 多口, 涉及油田 11 个^[1]。在石油开采、试油、洗井、油井大修、堵水、松泵、下泵等井下作业和油气集输过程中, 均有原油洒落于地面, 造成石油污染^[2]。石油污染的加剧, 降低了整个湿地生态系统的质量, 对生物多样性造成严重破坏。研究表明, 土壤理化特性包括含油量、组分与性质、土壤结构、水分含量、盐度、温度、酸碱度、氧含量、营养水平等因子变化与分布所构成的非生物学特性, 是制约石油生物降解速率和石油污染土壤生物修复效应的关

* 收稿日期: 2009-11-29

基金项目: 中国科学院优秀博士学位论文、院长奖获得者科研启动专项资金(AJ0809xx-035; AJ0809xx-036); 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室开放基金(200907); The CAS/SAFEA International Partnership Program for Creative Research Teams; 国家自然科学基金(40806048)

作者简介: 王传远(1975-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事环境地球化学研究。E-mail: wangchy6111@163.com。

键因子^[3,4]。但是目前的生物修复研究多多集中在生物修复效率、机制和修复过程中的微生物种群等特性方面^[5,6],对特定区域环境下土壤受到石油污染后土壤特性的改变则缺乏系统分析和研究。石油污染土壤非生物学特性影响微生物修复技术的选择与修复效应的准确定位,对其进行深入探讨可为石油污染土壤的治理与功能恢复提供充足的基础数据和背景资料,对石油污染土壤的修复起到重要的指导作用。

本研究基于黄河三角洲生态区内的油田生产区土壤的调查与取样,分析该区域石油污染现状,研究石油污染对土壤有机碳、pH、全氮等理化性质的影响,揭示石油污染特性、高等植物生态学特征以及非生物因子之间的相互关系,进而为污染土壤微生物学特性制约因子的评价提供依据。2009年,黄河三角洲高效生态经济区的建设上升到国家战略已被提上议事日程。该研究可为该区域石油污染土壤的治理与功能恢复提供充足的基础数据和背景资料,促进该区可持续发展。

1 材料和方法

1.1 土壤样品采集

在黄河三角洲生态区的孤东油田、新滩油田、红柳油田随机选取 3 个油井,以放射状的方式在东、南、西、北 4 个方位距井口依次为 0, 10, 20, 100 m 处分别采集 0 - 20 cm 土层土壤样品;在新滩油田按照间隔 10 cm 采集 0 - 50 cm 不同深度土壤样品。采样点地形相对平坦、稳定,具有代表性。为了对比分析,样品还采集黄河三角洲生态区的核心区(大汶流管理站)以及辽河油田和大庆油田的代表性土壤样品。

1.2 样品处理及测定

将采集的土壤样品自然风干,研磨过 100 目筛后装袋待测。本研究基于传统索氏抽提法采用重量法测定土壤总烃含量(TPHs);pH 采用电位法(土水比 1 : 5),土壤全碳(TC)和土壤全氮(TN)采用德国 Elementar Vario Micro 元素分析仪测定。利用岛津(Shimadzu)总有机碳分析仪 TOC - VCPH 的固体模块 SSM - 5000A 分析无机碳。有机碳采用 TC 与无机碳的差值。

2 结果与讨论

2.1 土壤石油污染状况

黄河三角洲受污染土壤面积占总面积的 24%,落地油是最大的污染物,区域内石油类含量在 9.2 ~ 180.9 mg/kg 之间^[7]。本次研究的黄河三角洲生态区油田区土壤含油率随空间分布呈现出一定的规律性(图 1)。黄河三角洲生态区的新滩油田(老油田)土壤含油率高于相对较新的红柳油田(新油田),最高值(6 230 mg/kg)出现在溢油区油泥样点;孤东油田为 52 ~ 720 mg/kg;而核心区的大汶流管理站仅为 80 ~ 220 mg/kg。同时,石油烃含量具有在土壤剖面垂向递减分布和距中心污染源向外递减辐射趋势。

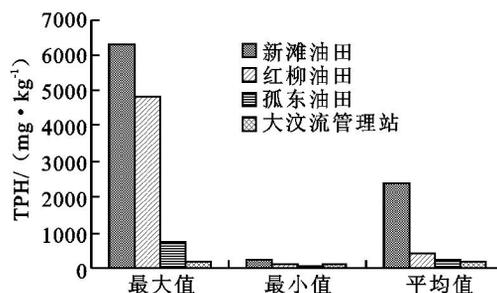


图 1 黄河三角洲土壤石油烃含量

2.2 油田区土壤理化性质

2.2.1 油田区土壤有机质的特征

土壤有机质是土壤中各种含碳有机化合物的总称,是污染土壤生物修复的基础,其含量和组成对生物修复的可行性和修复效率均起着决定性作用^[4]。

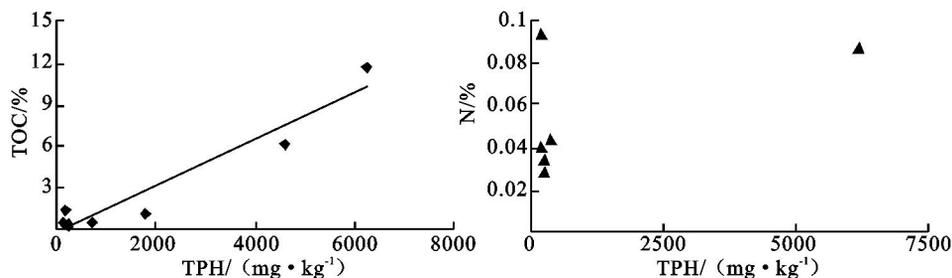


图 2 黄河三角洲不同区域土壤理化性质分析图

对胜利油田而言,总有机碳(TOC)含量为 0.22% ~ 1.14%,老油井(新滩油田,0.38% ~ 1.14%)含量大于新油井(红柳油田,0.22%)。石油是一种含碳的有机化合物,因此石油污染后土壤中的有机质含量明显增加。石油污染土壤有机质含量与含油率(TPH)呈正相关关系(图 2)。例如,新滩油田的 32 队油井曾经发生过原油泄漏事故,该处土壤样品总碳(TC)含量为 11.77%,TOC 达 11.76%。但值得注意的是本次研究发现部分石油污染区域土壤的 TOC 反而低于未污染区,这可能与碱蓬的覆盖状况有关。大量的地表枯落物也是表层土壤有机碳的重要来源^[8]。植物根系的分布直接影响土壤有机碳的垂直分布,这是因为大量死根的腐解归还,为土壤提供了丰富的碳源^[9]。大汶流管理站区域土壤未受污染,碱蓬的盖度大于其它油田污染区;而碱蓬为一年生植

物,根系较浅,加上我们所采集土壤样品深度为 0 - 20 cm,故植物残体的丰富导致表层土壤的 TOC 值偏高。

2.2.2 油田区土壤氮含量特征 石油中氮含量通常为万分之几至百分之几,它在石油中的含量随产地不同而异。与国外原油相比,我国现有油田中以低硫和高氮原油居多。例如大庆原油氮含量为 0.16%,而辽河原油的氮含量高达 0.06%,胜利油田孤岛原油为 0.5%。尽管有研究^[10]认为石油污染会导致土壤中氮素不足,为微生物固持提供选择优势,从而导致在石油污染地区土壤中有效氮的浓度增加。但由图 2 可见,土壤氮含量与石油烃含量无明显关系,这与刘五星等^[11]的研究结果一致。黄河三角洲沉积物的总氮含量一般较低(110 ~ 670 mg/kg)^[12]。本次研究表明,黄河三角洲石油生产区土壤总氮含量为 207.74 ~ 870.20 mg/kg;大汶流管理站区域土壤该值为 591.02 ~ 938.28 mg/kg。另外,许泉^[13]研究证实,我国西南地区农田土壤全氮含量均最高,东北次之,华北最低。本次研究结果与之一致,胜利油田土壤氮含量低于辽河油田(126.96 ~ 171.57 mg/kg)和大庆油田(76.63 ~ 116.72 mg/kg)。这同样证明了石油污染对土壤的全氮含量没有显著影响。这可能与石油的化学组成有关,因为组成石油的化学元素主要为碳(83% ~ 87%)、氢(11% ~ 14%)、硫(0.06% ~ 0.8%)、氧(0.08% ~ 1.82%)等。

有研究表明,土壤中生物可利用的 C N P 在 120 10 1 时有利于土壤中微生物对石油污染物的降解^[14]。另外,污染区的 C/N 比值为 33.64 ~ 57.57,而未污染区为 28.35 ~ 33.94。由于石油烃污染导致土壤中碳含量大幅度增加,而有效氮却没有相应变化,从而导致石油污染土壤中 C/N 比例严重失调,因此在进行石油污染土壤修复时需要添加相应的 N 营养元素来增强土壤中微生物的营养来增强土壤中微生物的活性,加快其对石油的分解。

2.2.3 有机碳、全氮与土壤深度相关性 一般认为,在垂直方向上,土壤有机碳含量与剖面深度密切相关,随深度的增加而呈指数式下降^[15]。另外,植物根系的分布直接影响土壤有机碳的垂直分布,这是因为大量死根的腐解归还,为土壤提供了丰富的碳源;过渡层以下,植物根系分布也比较少,致使该层土壤有机碳含量开始明显降低^[9]。在新滩油田 29 队北土壤有机碳含量随土层加深而显著减少,0 - 10 cm 和 10 - 20 cm 土层有机碳含量占绝对优势,总有机碳(TOC)最大值(483.9 mg/g)出现在 0 - 20 cm 左右,30 - 40 cm 深度 TOC 急剧减少到 240.6 mg/g 以下;50 - 60 cm TOC 含量稳定在 22.57 mg/g。土壤碳的保持在很大程度上决定于土壤氮素水平^[16]。在新滩油田 29 队北土壤剖面 0 - 30 cm 深度全氮略有上升,在 30 - 40 cm 快速下降至较低含量,而在 40 - 50 cm 深度内没有太大的变化;全氮含量最大值为 0.295 41 g/kg,出现在 30 cm 处。结果表明,土壤的 C/N 比达到平衡状态时,土壤氮素含量大体上决定了有机碳含量。土壤各层次中有机碳和全氮含量的变化趋势基本一致;相关性分析表明,总有机碳与全氮呈极显著线性相关,线性回归方程为: $TN = 0.0246 TOC + 0.017$ ($R^2 = 0.8096$, $P < 0.01$)。

2.2.4 油田区土壤 pH 值 对于我国大多数油田而言,由于油田区特殊的地理、气候和水环境条件,造成油田区土壤盐分积累,使得大多土壤为弱碱性或碱性。由图 3 可见,对 32 队而言,距离油井 0 m 处位于采油平台之上,pH 值最高,为 8.79,距离油井 20 m 处为芦苇湿地,pH 值最低,仅为 8.08;大汶流管理站处于黄河入海口,淡水河海水交汇使该区域盐度降低,平衡值降低为 8.35;新滩油田 29 区块和红柳油田为光滩湿地,pH 值介于二者之间。芦苇是一种抗盐碱能力很强的植物,能够在土壤含氯离子高达 0.5%,碳酸盐含量在 2% ~ 5%、pH 值 8.5 以上的条件下生长。芦苇具有发达的根系,而根系呼吸释放的二氧化碳溶于水形成的碳酸可加强硫酸钙的溶解,又因钙离子可代换土壤胶体上的钠离子,形成重碳酸钠,其结果改变了可溶性盐分中阳离子的比例关系,使 $Na^+ + K^+ / Ca^{2+} + Mg^{2+}$ 的比值减小。同时,土壤疏松,孔隙度增大,代换量增加。钙镁代换量越大,钠钾离子就越少,土壤的碱化度就越低。

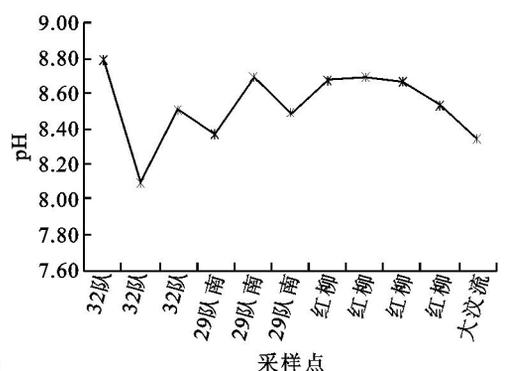


图 3 不同研究区土壤 pH 值

3 结 论

(1) 黄河三角洲生态区的新滩油田(老油田)土壤含油率高于红柳油田(新油田)。另外,石油烃含量具有在土壤剖面垂向递减分布和距中心污染源向外递减辐射趋势。

(2) 所研究的油田生产区土壤有机碳含量为 0.22% ~ 1.14%,且老油田高于新油田。土壤总氮含量为 207.74 ~ 870.20 mg/kg;石油污染对土壤的全氮含量没有显著影响。新滩油田 pH 值最高,为 8.79;大汶流管

理站处于黄河入海口,淡水河海水交汇使该区域盐度降低,平衡值降低为 8.35;新滩油田 29 区块和红柳油田为光滩湿地, pH 值介于二者之间。土壤有机碳、总氮及 C/N 随土壤深度的增加呈下降趋势。

(3) 石油烃污染导致土壤中 C、N 比例严重失调,因此在进行石油污染土壤修复时需要添加相应的 N 营养元素来增强土壤中微生物的营养来增强土壤中微生物的活性,加快其对石油的分解。

参考文献:

- [1] 陶思明. 黄河三角洲湿地生态与石油生产:保护、冲突和协调发展[J]. 环境保护, 2000(6):26-28.
- [2] 任磊, 黄廷林. 土壤的石油污染[J]. 农业环境保护, 2000, 19(6):360-363.
- [3] 张从, 夏立江. 污染土壤生物修复技术[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2000.
- [4] 贾建丽, 刘莹, 李广贺, 等. 油田区土壤石油污染特性及理化性质关系[J]. 化工学报, 2009, 60(3):726-732.
- [5] 蔺昕, 李培军, 台培东, 等. 石油污染土壤植物-微生物修复研究进展[J]. 生态学杂志, 2006, 25(1):93-100.
- [6] Gentili A R, Cubitto M A, Ferrero M, et al. Bioremediation of crude oil polluted seawater by a hydrocarbon degrading bacterial strain immobilized on chitin and chitosan flakes[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2006, 57(4):222-228.
- [7] 何庆成. 黄河三角洲地质环境与可持续发展[M]. 北京:地质出版社, 2006.
- [8] 吕国红, 周莉, 赵先丽, 等. 芦苇湿地土壤有机碳和全氮含量的垂直分布特征[J]. 应用生态学报, 2006, 17(3):384-38.
- [9] Jobbagy E G, Jackson R B. The vertical distribution of soil organic carbon and its relation to climate and vegetation[J]. Ecological Applications, 2002, 10(2):423-436.
- [10] 金文标, 李秀珍. 油污土壤微生物生态研究[J]. 油气田环境保护, 1998, 8(3):2-4.
- [11] 刘五星, 骆永明, 滕应, 等. 石油污染土壤的生态风险评价和生物修复. 石油污染土壤的理化性质和微生物生态变化研究[J]. 土壤学报, 2007, 44(5):848-853.
- [12] 李任伟, 李禾. 黄河三角洲沉积物重金属、氮和磷污染研究[J]. 沉积学报, 2001, 19(4):622-629.
- [13] 许泉, 芮雯奕, 刘家龙, 等. 我国农田土壤碳氮耦合特征的区域差异[J]. 生态与农村环境学报, 2006, 22(3):57-60.
- [14] Plaza G, Nalecz-Jawecki G, Ulfing K, et al. The application of bioassays as indicators of petroleum contaminated soil remediation [J]. Chemosphere, 2005, 59(2):289-296.
- [15] Arrouays D, Pelissier P. Modeling carbon storage profiles in temperate forest humic loamy soils of France[J]. Soil Science, 1994, 157(3):185-192.
- [16] 石福臣, 李瑞利, 王绍强. 三江平原典型湿地土壤剖面有机碳及全氮分布与积累特征[J]. 应用生态学报, 2007, 18(7):1425-1431.

上接第 213 页

参考文献:

- [1] 封毅, 阎伍玖, 崔灵周, 等. 芜湖市经济与环境协调发展类型评价研究[J]. 水土保持通报, 2007, 27(6):211-215.
- [2] 李玲. 芜湖经济技术开发区土壤环境的质量研究[J]. 安徽师范大学学报:自然科学版, 2000, 23(3):280-282.
- [3] 阎伍玖. 芜湖市城市郊区土壤重金属污染的初步研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(3):339-341.
- [4] 王友保, 王兴明, 潘超, 等. 芜湖市工业区土壤重金属形态分布特征[J]. 安徽师范大学学报:自然科学版, 2005, 28(3):336-339.
- [5] 陈涛, 施加春, 刘杏梅, 等. 杭州市城乡结合带蔬菜地土壤铅铜含量的时空变异研究[J]. 土壤学报, 2008, 45(4):608-615.
- [6] 陈华林, 周江敏, 金煜彬, 等. 温州城市土壤 Cu、Zn、Pb 含量及其形态研究[J]. 水土保持学报, 2007, 21(6):75-78.
- [7] Khalitov N G. Heavy metal content in agroecosystems of the Orenburg oblast[J]. Russian Agricultural Sciences, 2008, 34(3):173-175.
- [8] 靳治国, 施婉君, 高扬, 等. 不同土地利用方式下土壤重金属分布规律及其生物活性[J]. 水土保持学报, 2009, 23(3):74-77.
- [9] 王兴明, 刘登义, 涂俊芳, 等. 芜湖钢铁厂周边土壤及油菜籽中镉、铜、锌、铅含量和形态分布研究[J]. 应用生态学报, 2005, 16(10):1924-1931.
- [10] 阎伍玖. 芜湖市城市边缘区土壤重金属污染空间特征研究[J]. 地理科学, 2008, 28(2):282-285.
- [11] 陈文娟, 方凤满, 余健, 等. 安徽芜湖市土壤汞污染评价及影响因素分析[J]. 安徽师范大学学报:自然科学版, 2009, 32(2):168-172.
- [12] 杨金玲, 张甘霖, 李德成, 等. 激光法与湿筛-吸管法测定土壤颗粒组成的转换及质地确定[J]. 土壤学报, 2009, 46(5):772-780.
- [13] 陈怀满. 环境土壤学[M]. 北京:科学出版社, 2005.
- [14] 李志博, 骆永明, 宋静. 土壤环境质量指导值与标准研究 II. 污染土壤健康风险评估[J]. 土壤学报, 2006, 43(1):142-145.
- [15] 高雪松, 邓良基, 张世熔, 等. 四川盆地西缘中低山土壤质量研究及利用措施探讨[J]. 水土保持学报, 2006, 20(5):60-64.