

我国部分油田土壤及油泥的石油污染初步研究

刘五星^{1,2,3}, 骆永明^{1,2,3*}, 滕应^{1,2}, 李振高^{1,2}, 吴龙华^{1,2}

(1中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 南京 210008; 2土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 3中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 通过对大庆、胜利、江汉和江苏油田油井周边土壤以及胜利油田部分油泥的初步调查, 发现在胜利、大庆油田油井周围 100 m 范围内采集的土壤其含油量大多数高于临界值 (500 mg/kg); 油田的接转站、联合站的油罐、沉降罐、污水罐产生的油泥以及隔油池的底泥也会污染土壤。土壤受石油污染后, 使土壤有机 C 显著增加, 对全 N、水解 N、有效 P、速效 K、pH 等无显著影响。石油污染土壤中 C、N、P 比例严重失调, 因此在进行石油污染土壤修复时需要补充适量 N、P 营养元素, 以增强土壤中微生物的活性, 加快石油的分解。

关键词: 油田土壤; 油泥; 石油污染; 土壤理化性质

中图分类号: X508

石油污染是指在石油的开采、炼制、贮运、使用过程中, 原油和各种石油制品进入环境而造成的污染。尽管目前国内外对石油污染土壤的修复有很多研究^[1-3], 但随着石油的生产量和消费量的不断提高, 石油类物质进入土壤造成的污染问题日益严重, 特别在油田区更为突出。全球石油总产量每年达 22 亿 t, 其中 80% 产自陆地油田, 因此了解油田区土壤的石油污染问题已成为土壤污染防治中的一个重要内容^[4]。目前, 我国勘探、开发的油田和油气田共 400 多个, 分布在全国 25 个省市和自治区, 油田的主要工作范围近 20 万 km², 覆盖地区面积达 32 万 km², 约占国土总面积的 3%, 其中约 480 万 hm² 土地的石油含量可能超过安全值。另外, 石油开采过程中产生的落地油和油田的接转站、联合站的油罐、沉降罐、污水罐、隔油池的底泥, 炼油厂含油污水处理设施产生的油泥, 也是我国油田土壤石油污染的主要来源。据初步统计, 我国石油化学行业中, 平均每年产生 80 万 t 罐底泥、池底泥^[5]。其中, 胜利油田每年产生含油污泥在 10 万 t 以上, 大港油田每年产生含油污泥约 15 万 t, 河南油田每年产生 5 万 t 含油污泥^[6]。辽宁省环境监测站的监测数据表明, 在辽河油田重度污染区内, 土壤中的含油量已达到 10000 mg/kg, 远远超过临界值 500 mg/kg^[7]。由于石油是由数百种物质组成的混合物, 因

此土壤中石油组成十分复杂, 其主要成分为 C₁₅~C₃₆ 的烷烃、PAHs、烯烃、苯系物、酚类等。其中环境优先控制污染物和美国协议法令规定的污染物多达 30 种。石油所造成土壤污染, 不仅是因为石油的各种成分都有一定的毒性, 还因为它具有破坏生物的正常生活环境、造成生物机能障碍的物理作用。例如石油污染土壤后由于其粘稠性较大, 除了堵塞土壤孔隙及破坏土质外, 还能粘附在植物根部形成一层粘膜, 阻碍根部的呼吸和养分的吸收, 引起根部腐烂, 造成大面积植物死亡, 严重影响农林业生产。当土壤孔隙较大时, 石油废水还可以渗透到土壤深层, 甚至污染浅层地下水^[8]。

由于在生产作业过程中不同油田采取的工艺措施不同、所处的地理位置以及环保措施差异等因素, 不同油田石油污染土壤情况不同。为此, 本文根据油田的产油量以及地理位置, 对大庆、胜利、江汉及江苏油田油井周边土壤石油污染进行了初步调查研究。同时也对胜利油田污水处理厂产生的油泥造成的环境污染进行了调查分析, 以便对我国土壤石油污染情况有个初步了解。

1 材料与方法

1.1 土样的采集

①基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410809/10)、国家自然科学基金重点项目(40432005)和国家科技攻关计划课题(2003BA808A18-1-2)共同资助。

* 通讯作者 (ymluo@issas.ac.cn)

作者简介: 刘五星 (1975—), 男, 湖北监利人, 博士研究生, 主要从事环境微生物方面的研究。E-mail: Liuwuxin@issas.ac.cn

每个油田随机选取 5 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 5、10、20、50、100 m 处分别采集 0~20 cm 土层土样。另外, 分别通过多点采样法采集胜利油田新鲜油泥以及经过多年堆放的油泥。其基本理化性质采用常规方法分析^[9]。

1.2 土壤中含油量的测定

采用重量法^[10], 略作改进。具体方法是, 将 10.0 g 风干过 2 mm 筛的油泥与等体积的无水 Na_2SO_4 混匀, 用称重的 K-D 瓶装入适量二氯甲烷 (DCM) 经索氏提取 24 h。然后将抽提液在减压旋转蒸发仪上减压蒸干, 重新称量 K-D 瓶, 计算出总含油量。

1.3 石油的基本性质分析

饱和烃、芳香烃、胶质、沥青质分析参照岩石可溶性有机物和原油族组分柱层析分析方法^[11]。

2 结果与讨论

2.1 油井周围土壤中的含油量

由表 1、2、3 可以看出, 在江汉、大庆、胜利油

田所调查的油井周围土壤中的含油量基本规律是距油井越远土壤中油含量越低。3 个油田的 15 个油井周边 5 m 处土壤中油含量均大大高于临界值 (500 mg/kg)^[7], 但江汉油田油井周边 10 m 以及 10 m 以外的区域除个别位点外, 土壤中含油量大多低于临界值。而大庆油田在油井周围 100 m 范围内所采集的土样中油含量均高于临界值, 且距油井 100 m 处土壤中平均油含量还高达 1037 mg/kg。在胜利油田的 5 个油井周围所采的 25 个土样中, 仅井 3 的 20 m 和 100 m 两处的土壤中油含量低于临界值。另外, 2004 年 6 月对江苏油田污染情况进行了调研。从现场看到该油田的周边大部分铺上了碎石, 基本上避免了落地油等对周边土壤的污染, 因此未对油井周边土壤进行采样分析。通过对 4 个油田的调研可以初步看出, 大庆、胜利油田油井对周围土壤污染较为严重。可能原因是由于大庆、胜利油田大部分油井地处盐碱地, 油井周围土地大多为荒地, 而江汉、江苏油田地处土地肥沃的长江中下游平原, 油井大多散布在农田中间, 从而导致各

表 1 江汉油田油井周边土壤中含油量 (mg/kg, 干土)

Table 1 The oil concentration in the soil around the oil well of Jiangnan oilfield

距油井距离 (m)	井 1	井 2	井 3	井 4	井 5	平均值
5	10890	6250	3740	6240	6820	6788 ± 2585
10	420	2980	200	380	520	900 ± 1169
20	210	590	240	460	250	350 ± 167
50	7710	660	200	100	480	1830 ± 3295
100	330	170	530	170	180	276 ± 157

表 2 大庆油田油井周边土壤中含油量 (mg/kg, 干土)

Table 2 The oil concentration in the soil around the oil well of Daqing oilfield

距油井距离 (m)	308 队高 135-35	中三队西 4-丁 18	南五队西 81-23	南五队西 81-24	中五队西 4-1	平均值
5	5320	4850	10220	4560	8250	6644 ± 2482
10	3520	1310	4740	5450	7630	4535 ± 2341
20	4980	2550	2670	1760	2850	2969 ± 1200
50	1070	5940	2320	5700	1150	3240 ± 2412
100	700	1850	850	1000	750	1037 ± 474

表 3 胜利油田油井周边土壤中含油量 (mg/kg, 干土)

Table 3 The oil concentration in the soil around the oil well of Shengli oilfield

距油井距离 (m)	井 1	井 2	井 3	井 4	井 5	平均值
5	1810	12860	13230	15230	20680	12762 ± 6873
10	1220	7040	4620	11420	28060	10472 ± 510
20	12430	2630	260	5020	6200	5308 ± 4590
50	1620	1150	1250	2310	3380	1942 ± 924
100	3100	2030	240	2230	2860	2092 ± 1125

油田在石油开采过程中采取的环境保护措施不同有关。

2.2 石油污染对土壤理化性质的影响

本文选取了江汉、大庆油田油井周围污染程度不同的 44 个土壤样品，研究了石油污染对土壤有机 C、pH、全 N、水解 N、速效 P、速效 K 等理化性质的影响。结果见图 1~6。由图 1 可知，土壤中的有机 C 含量与土壤中的油含量呈正相关 ($R^2 = 0.3696$, $n = 44$)。有机质是土壤有机 C 总和的反映，一般来说其含量是土壤潜在肥力的表现，由于 C 是石油烃的主要组成成分，因此石油污染必然会导致土壤中有有机 C 的增加。但这种由于石油污染而引起的有机 C 提高，并不能释放出有效养分给植物吸收利用，因此对于石油污染的土壤不应该用有机 C 指标来判断土壤肥力。有研究认为某些被石油污染的土壤中 N 不足，为固氮微生物提供了选择优势，从而使有效 N 在石油污染严重的地方

较高^[12]。为此，本文对土壤中油含量与水解 N、总 N 的相关性进行了分析。由图 2 和图 3 可知，土壤中水解 N、总 N 含量与含油量关系不显著。Trindade 等^[13]的研究表明在不同处理的石油污染土壤中烃降解菌占细菌总数的比例为 72.03% ~ 99.67%，而刘五星等^[14]的研究也表明土壤受到石油污染后石油烃降解菌是土壤中的绝对优势菌。因此石油污染为固氮微生物提供了选择优势的说法是不成立的。由图 4~6 可知，土壤中有效 P、pH、速效 K 含量与油含量也都没有相关性。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^[15]。由于石油烃污染导致土壤中的 C 含量大幅度增加，而有效 N、有效 P 却没有相应变化，从而导致石油污染土壤中 C、N、P 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、P 营养元素来增强土壤中微生物的营养，加快其对石油的分解。

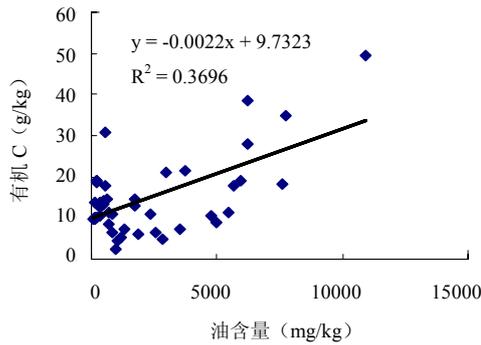


图 1 土壤有机 C 与油含量的对应关系
Fig. 1 The relationship between soil oil concentration and organic carbon content

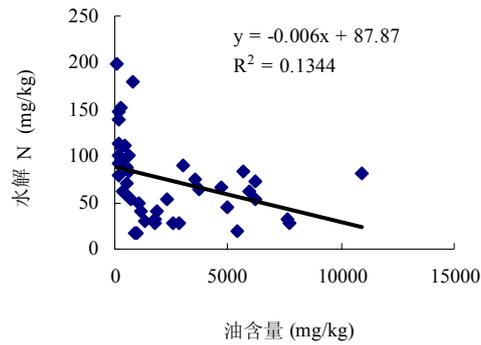


图 2 土壤水解 N 与油含量的对应关系
Fig. 2 The relationship between soil oil concentration and hydrolysable N content

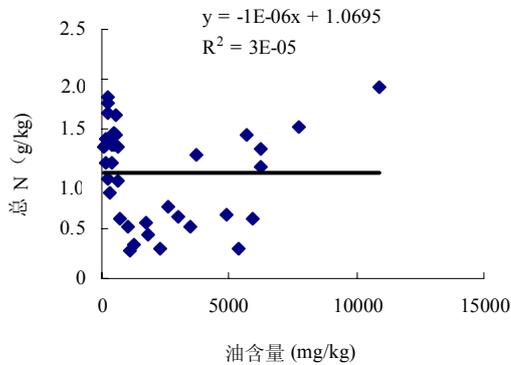


图 3 土壤总 N 与油含量的对应关系
Fig. 3 The relationship between soil oil concentration and total N content

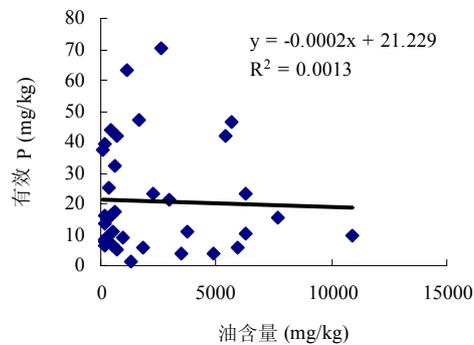


图 4 土壤有效 P 与油含量的对应关系
Fig. 4 The relationship between soil oil concentration and available P content

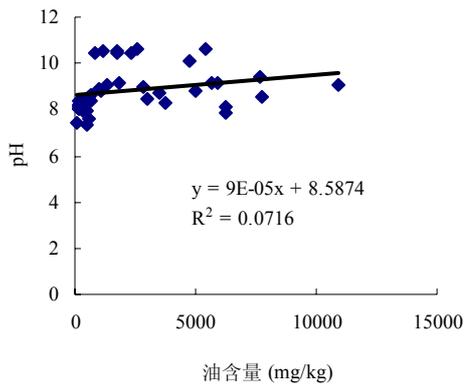


图 5 土壤 pH 与油含量的对应关系

Fig. 5 The relationship between soil oil concentration and organic matter content

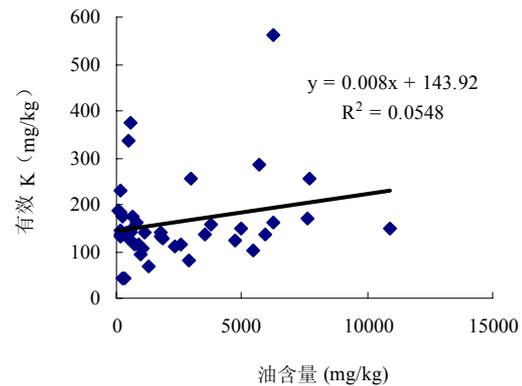


图 6 土壤有效 K 与油含量对应关系

Fig. 6 The relationship between soil oil concentration and organic matter content

2.3 胜利油田油泥中含油量分析

胜利油田是我国第二大油田，由于地层复杂，油井采出液含泥量较高，导致在生产作业过程中产生大量的油泥。含油污泥主要来自油田的接转站、联合站的油罐、沉降罐、污水罐、隔油池的底泥。另外，炼油厂含油污水处理设施也会产生大量的油泥^[16]。在文献调研的基础上，对胜利油田滨一联合站每年的油泥产量以及油泥中的含油量进行了调查分析。滨一联合站污水综合治理工程于 2000 年建成，目前规模为 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ，采用水质改性处理含油密度高并含有大量胶质、沥青质的污水。处理流程中产生了大量含油污

泥，总量约 $3600 \text{ m}^3/\text{年}$ 。由于没有成熟、经济的含油污泥处理工艺和技术，该站目前的污泥处置办法就是在露天简单堆放和填埋。经过长年积累该联合站现有超过 20000 m^3 含油污泥。通过对新鲜油泥（鲜泥）以及经过多年堆放的油泥（陈泥）分析（表 4），表明在污水处理过程中产生的新鲜油泥含油量在 $333000 \sim 450400 \text{ mg/kg}$ 之间，经过长期堆放后油泥中部分组分被降解，油泥含油量在 $86000 \sim 127200 \text{ mg/kg}$ 之间。通过对油泥中油成分进行柱层析分析，可以看出油泥中的油组分主要为饱和烃和芳香烃，胶质和沥青含量较少（表 4）。

表 4 胜利油田油泥含油量及组分

Table 4 The oil concentration and fraction percent in the Shengli oily sludge

编号	含油量 (mg/kg)	饱和烃 (%)	芳香烃 (%)	沥青 (%)	胶质 (%)
陈泥 1	115400	47.2	24.6	4.6	19.8
陈泥 2	86000	51.8	29.2	3.8	17.2
陈泥 3	106000	47.4	26.6	5.8	18.8
陈泥 4	127200	51.8	33.0	2.4	17.2
陈泥 5	116200	50.4	31.0	3.6	16.4
鲜泥 1	450400	48.8	33.0	2.2	17.0
鲜泥 2	323000	50.8	31.0	1.9	16.5
鲜泥 3	327400	53.0	33.3	2.1	16.3

3 结语

通过对大庆、胜利、江汉和江苏油田油井周边土壤以及胜利油田滨一联合站污水处理厂油泥的初步调查，发现我国部分油田区土壤受石油污染问题相当严重，特别是地处北方的胜利、大庆两大油田，在油井周围 100 m 范围内所采集的土样中油含量绝大多数远

高于临界值。另外，油田的接转站、联合站的油罐、沉降罐、污水罐产生的油泥以及隔油池的底泥产生的油泥也是土壤污染的重要来源。土壤受石油污染后使土壤有机 C 显著增加，而对全 N、水解 N、有效 P、速效 K、pH 等无显著影响。由于石油污染导致土壤中的 C 含量大量增加而微生物生长所需要有效 N、P

元素没有相应增加，所以在进行石油污染土壤修复时需要补充适量 N、P 营养元素，以增强土壤中微生物的活性，加快石油的分解。

参考文献：

- [1] Ding KQ, Luo YM, Sun TH, Li PJ. Bioremediation of soil contaminated with petroleum using forced-aeration composting. *Pedosphere*, 2002, 12 (2): 145–150
- [2] Gogoi BK, Dutta NN, Goswami P, Krishna Mohani TR. A case study of bioremediation of petroleum-hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7 (4): 767–782
- [3] 刘五星, 骆永明, 滕应, 李振高, 吴龙华. 石油污染土壤的生态风险评价和生物修复——一株具有乳化石油能力的细菌分离鉴定. *土壤学报*, 2006, 43 (3): 461–466
- [4] 张乃明, 段永葱, 毛昆明. 土壤环境保护. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2002
- [5] 卜淑君. 石油化学工业固体废物治理. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 12
- [6] 李丹梅, 王艳霞, 余庆中, 张文江. 含油污泥调剖技术的研究与应用. *石油钻采工艺*, 2003, 3 (25): 754–762
- [7] 何良菊, 魏德洲, 张维庆. 土壤微生物处理石油污染的研究. *环境科学进展*, 1999, 7 (3): 110–115
- [8] 孟紫强. 环境毒理学. 北京: 中国环境科学出版社, 2003. 163
- [9] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999
- [10] Sugiura K, Ishihara M, Harayama ST. Physicochemical properties and biodegradability of crude oil. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31 (1): 45–51
- [11] 中国石油天然气总公司. 岩石可溶性有机物和原油族组分柱层析分析方法. 北京: 中国标准出版社, 1995
- [12] 阿特拉斯 RM. 石油微生物. 北京: 石油工业出版社, 1991: 368–393
- [13] Trindade PVO, Sobral LG, Rizzo ACL, Leite SGF, Soriano AU. Bioremediation of a weathered and a recently oil-contaminated soils from Brazil: a comparison study. *Chemosphere*, 2005, 58: 515–522
- [14] 刘五星. 石油污染土壤的微生物生态特征和生物修复研究 (博士学位论文). 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2006
- [15] Plaza G, Nalecz-Jawecki G, Ulfing K, Brigmon RL. The application of bioassays as indicators of petroleum-contaminated soil remediation. *Chemosphere*, 2005, 59 (2): 289–296
- [16] 吴丽华, 王志强. 胜利油田的油泥沙现状及处理工艺探讨. *油气田环境保护*, 1998, 2: 23–25

A Survey of Petroleum Contamination in Several Chinese Oilfield Soils

LIU Wu-xing^{1,2,3}, LUO Yong-ming^{1,2,3}, TENG Ying^{1,2}, LI Zhen-gao^{1,2}, WU Long-hua^{1,2}

(1 *Soil and Environment Bioremediation Research Centre, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;*

2 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture (Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences), Nanjing 210008, China;*

3 *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract: The oil concentrations in the soils around the oil wells of Jiangnan, Jiangsu, Daqing and Shengli oilfields were determined firstly and then the influence of petroleum on the physico-chemical prosperities of soils were studied in this paper. The study showed the oil concentration in most of the soil samples from Shengli and Daqing oilfields exceeded the critical value and the petroleum contamination led to an increase in soil organic carbon but had no effect on soil pH, total N, hydrolysable N, available P and available K. The results indicated that addition of N, P was needed in bioremediation of petroleum-contaminated soil. The study also showed that the oily sludge was an important contamination source to the soil.

Key words: Oilfield soil, Oily-sludge, Petroleum contamination, Physico-chemical properties of soil