

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018122903

李沅蔚, 邹艳梅, 王传远. 黄河三角洲油田区土壤重金属的垂直分布规律及其影响因素[J]. 环境化学, 2019, 38(11): 2583-2593.

LI Yuanwei, ZOU Yanmei, WANG Chuanyuan. Vertical distribution and influencing factors of heavy metals in oilfield soil in the Yellow River Delta [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(11): 2583-2593.

黄河三角洲油田区土壤重金属的垂直分布规律及其影响因素*

李沅蔚^{1,2#} 邹艳梅^{1,2#} 王传远^{1**}

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台, 264003; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘要 在黄河三角洲地区, 由于胜利油田油气长期开采造成了采油区土壤环境质量的不断恶化. 通过对胜利油田石油污染区土壤进行采样和分析, 重点研究石油污染影响下 10 种重金属元素 (Pb、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 Cd) 的含量、土壤粒径和总有机碳比重 (TOC) 分布规律. 结果表明, 19 个土壤剖面的土壤颗粒 $d_{0.5}$ 的范围为 18—44 μm , 大部分属于细砂粒; 但油田污染区土壤剖面重金属的垂直分布相较于对照组非污染区, 二者存在明显差异; 受石油烃及其降解产物的影响, 油田区 8 种主要重金属 (Pb、V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn 和 Cd) 在 0—10 cm 或 10—20 cm 层重金属含量最高, 最大值分别为 32.51、88.04、336.9、 2.530×10^4 、9.76、23.46、87.15、 $0.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 对照组受成土过程的影响, 重金属在土壤深层 (30—50 cm) 出现两种不同的变化规律. 通过聚类和相关性分析, 油田区 8 种主要重金属 (Pb、V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn 和 Cd) 浅层受泄漏石油影响为主, 深层受土壤本底值影响为主, 含量与土壤 TOC (除去表层) 的相关性较高; Cr、Ni 则是受成土过程的影响. 而非油区中 8 种重金属受大气沉降和成土过程的共同影响, 含量与黏、粉粒之间普遍存在负相关关系, 与 TOC 没有明显的相关性. 分析结果表明, 油区土壤中重金属的含量、迁移及其分布都受到了石油污染和油田开发的影响. 该研究将对黄河三角洲湿地重金属-石油烃复合污染物污染的预防和治理提供一定的科学理论依据.

关键词 土壤粒度, 重金属, TOC, 石油污染, 垂直分布.

Vertical distribution and influencing factors of heavy metals in oilfield soil in the Yellow River Delta

LI Yuanwei^{1,2#} ZOU Yanmei^{1,2#} WANG Chuanyuan^{1**}

(1. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049)

Abstract: In the Yellow River Delta region, long-term exploitation of oil and gas in Shengli Oilfield has caused the deterioration of soil environmental quality in the oil production areas. Soil samples were collected from the oil-contaminated area of Shengli Oilfield. The distribution of 10 heavy metal elements (Pb, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Cd), soil particle size and total organic carbon (TOC) specific gravity under the influence of petroleum pollution were studied. The results

2018 年 12 月 29 日收稿 (Received: December 29, 2018).

* 中国科学院科技服务网络计划 (STS 计划) 项目 (KFJ-EW-STIS-127) 和烟台市科技发展计划项目 (2018ZHGY079) 资助.

Supported by Program of Science and Technology Service Network Initiative, Chinese Academy of Sciences (KFJ-EW-STIS-127) and Key Projects in the Yantai Science & Technology Pillar Program (2018ZHGY079).

** 通讯联系人, Tel: 13694635801, E-mail: cywang@yic.ac.cn

Corresponding author, Tel: 13694635801, E-mail: cywang@yic.ac.cn

为本文同等贡献

Equal Contribution to this Article.

showed that the soil particles $d_{0.5}$ of 19 soil profiles ranged from 18 to 44 μm , most of which belonged to fine sand. The vertical distribution of heavy metals in the soil profiles of the oilfield contaminated area was significantly different from that of the non-polluted area. Affected by petroleum hydrocarbons and their degradation products, the eight major heavy metal (Pb, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn and Cd) in the 0—10 cm or 10—20 cm layers of the oilfield has the highest. The maximum values are 32.51, 88.04, 336.9, 2.530×10^4 , 9.76, 23.46, 87.15 and $0.38 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectively. The control group was influenced by the process of soil formation, and there were two different changes of heavy metals in the deep layers of soil (30—50 cm). In addition, through cluster and correlation analysis, in the oilfield, the eight major heavy metals (Pb, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn and Cd) were mainly impacted by the leakage of petroleum in the shallow layers, but the deep layers were mainly affected by the soil background value. The correlation between heavy metal contents and TOC (removed the surface layer) is high. Cr and Ni were affected by the soil formation process. The eight heavy metals in the non-oil area were affected by the atmospheric deposition and soil formation. There is a general negative correlation between heavy metal content and clay, silt particles, but there is no obvious correlation between the content of heavy metals and TOC. Overall, the results show that the content, movement and distribution of heavy metals in the oilfield soil are influenced by oil pollution and oilfield development. This study will provide a scientific and theoretical basis for the prevention and control of heavy metals-petroleum hydrocarbon composite pollution in the Yellow River Delta wetland.

Keywords: soil particle size, heavy metals, TOC, petroleum pollution, vertical distribution.

黄河三角洲属于温带季风型大陆性气候,四季变化明显,温度适宜,具有丰富的动植物资源^[1],是世界暖温带现存唯一的最完整、最典型、最年轻的湿地生态系统,具有国际意义的重要保护湿地^[2-3].同时自然资源相当丰富,石油和天然气作为该区域的重要矿产资源,在开采过程中,会有重金属、石油烃、多环芳烃等有毒物质进入土壤、水体和大气中,并对生态环境造成严重污染.

重金属在土壤中不能被分解,易于积累或转化为甲基化合物,而且能在植物体内发生累积,通过食物链在生物体内富集放大,甚至对人类健康构成了严峻的威胁^[4-5].土壤重金属含量受自然本底背景的控制,同时受到众多人类活动的影响,包括:农药化肥施用、工业“三废”排放、大气沉降、污水灌溉以及采矿活动等.研究表明石油开采、运输、储存以及事故性泄漏的过程,也可能导致部分区域内土壤表层和河流沉积物中重金属含量升高^[6-8].在部分研究区域内,油区土壤中的重金属可能存在不同程度的富集现象,具有潜在污染风险^[9-10].同时 Khudur 等^[11]的研究得出石油烃与重金属共同作用时,会提高污染土壤生态毒性,影响微生物群落结构,从而产生生态学危害.

目前,对黄河三角洲油田开采区重金属污染的研究多集中于表层土壤,对其土壤剖面的研究较少.为充分了解石油污染对土壤中重金属垂向迁移转化规律的影响,需进一步加强对重金属含量垂向分布的研究.本文研究黄河三角洲土壤剖面中 10 种重金属元素 (Pb、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 和 Cd) 的含量、土壤粒径分布和总有机碳比重 (TOC) 以及三者之间的相关关系,有助于了解黄河三角洲油田土壤的重金属污染特征,为开展油田土壤的管理和修复工作提供了数据支撑,同时对黄河三角洲湿地重金属-石油烃复合污染物污染的预防和治理提供科学的理论依据.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

土样:于 2015 年 10 月从黄河三角洲地区中选取了 4 个采样点, D19—46 (37.8800N, 119.0226E)、D20-5 (37.8156N, 119.0534E) 代表油矿区污染土壤, D20-7 (37.8168N, 119.0679E)、D20-23 (37.7664N, 119.1647E) 代表非油矿区污染土壤.各采样点垂直方向选取 0—10、10—20、20—30、30—40、40—50 cm

等 5 层土样(D20-5 只取到 4 层),每个测试样品由 2 个平行样均匀混合,共 19 份测试样品用于测定.将采集的土壤样品装入聚乙烯自封袋中,并在袋上标注采样时间及采样点信息.

1.2 土壤粒度测定

将采集的干燥土壤样品用手捏成小颗粒(样品不能研磨,否则会改变样品的粒度)以便于溶解.用激光粒度计进行土壤粒度测定,测定时以纯净水作为分散剂,并以纯净水作为“测量背景”.把样品加入烧杯,使其溶解于纯净水中(加入的量要使微光遮光度处于 10%—20%的范围之内).每个样品测 5 组数据,并且生成平均数以减小数据波动带来的差异,用激光粒度计(MS2000)测定土壤粒度.

1.3 TOC 含量测定

将采集的土壤样品进行自然风干.磨细过 100 目筛,电子天平称取约 1 g,放到玻璃离心管中,加盐酸($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),去除样品中的碳酸盐,超声振荡使其完全,静置 8 h 或过夜,离心,倒掉上清液,重复 2—3 遍,然后用超纯水冲洗两遍.用锡箔纸包样,用元素分析仪(德国 Elementar Vario Micro)测定 TOC 含量.

1.4 重金属含量测定

用自来水和超纯水清洗 Teflon 罐各 3 次,烘干备用,使用前用 10 ml HNO_3 溶液(1:1)在通风橱中用加热板($200 \text{ }^\circ\text{C}$)加热 12 h,消除内胆残留金属.将采集的土壤样品进行自然风干.磨细过 100 目筛,电子天平称取约 0.1 g 土样于内胆中,加 5 mL HF、2 mL HNO_3 和 1 mL HClO_4 盖盖,放入高压罐中用烘箱($180 \text{ }^\circ\text{C}$)加热 12 h,冷却 1.5 h.打开内胆盖,在通风橱中用电热板($140\text{—}150 \text{ }^\circ\text{C}$)加热至近干(牙膏状),约 3 h.再加 4 mL HNO_3 溶液(1:1)于内胆中盖盖,放入高压罐中用烘箱($150 \text{ }^\circ\text{C}$)加热 12 h,冷却.将内胆中溶液尽可能转移,加超纯水定容 50 mL.摇匀,取定容后溶液用电感耦合等离子体质谱仪(美国 PE NexION 300Q)测定重金属含量.

1.5 质量控制和数据处理

为了降低实验误差,测定过程中每 5 个样品加 1 个空白样,并且对每个样品采用 3 组平行实验,取平均值作为样品测定最终数据.实验过程中所使用的试剂均为优级纯,使用国家标准土壤物质(GSS-8)进行质量控制,相对偏差小于 6.5%,测试结果符合质量控制要求.用 Excel 进行数据统计、整理;数据的聚类分析和相关性分析均采用 SPSS.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 石油污染对土壤粒度和 TOC 的影响分析

不同粒度的土壤矿物颗粒,其组成和性质也不相同,而土壤质地是根据土壤矿物颗粒的组成情况划分的土壤类型.采集土壤样品中土壤粒度和 TOC 垂直分布统计结果见表 1.

由表 1 可知,19 个土壤剖面的土壤颗粒 $d_{0.5}$ 的范围是 18—44 μm .样品按土壤粒度分级国际制分类标准,绝大部分属于细砂粒(0.02—0.2 mm);表 1 分别列出为黏粒、粉粒和砂粒的比重,样品的土壤均为壤土(黏粒[$<0.002 \text{ mm}$] $<15\%$,砂粒[0.02—2 mm] $<85\%$),大部分属于砂质壤土.对比 4 处土壤剖面发现,D19—46、D20-5 和 D20-7 样点土壤中黏、粉、砂粒百分比和 $d_{0.5}$ 随土壤深度增加,其变化规律较为相似:黏、粉粒百分比先增加后减少并趋于稳定,在 20—30 cm 层达到最大值,D20-5 样点该层黏、粉粒百分比之和超过了 60%;砂粒百分比和 $d_{0.5}$ 则反之,在 20—30 cm 层存在最小值.D20-23 样点可能由于相距较远,与其他三处的土壤粒度变化规律有所不同,0—30 cm 土壤粒径变动较为平缓,在 30—40 cm 层黏、粉粒百分比之和达到最大值 50.1%,砂粒百分比和 $d_{0.5}$ 达到最小值.

土壤的粒级和颗粒组成在土壤剖面的分布主要继承了土壤母质的特征,本次实验中 4 个样品点具有相同的成土母质——黄河冲积物.但成陆时间明显不同,母质在成土过程会风化剥蚀程度不同,土壤颗粒的冲刷迁移能力不同,使得粒度发生区域和垂向变化,表现出两种不同的土壤剖面变化规律.后期随着人类活动的增强,及土地利用类型的分化,会导致土壤粒度差异的进一步扩大.D20-23 样点成陆时间较短,人为活动较少,对土壤环境干扰较轻,其表层土壤粒度的垂向变化不明显.

由于方便原油的开采和运输,开设采油井前会提前平整土地,并定期清理杂草.石油污染区的样点选择与周围土壤无较大垂直差距,无植物生长的采油井旁.石油污染区土壤 TOC 的变异系数均大于 1,

可较明确的指示出石油开采和运输行为对土壤中有机物的分布产生影响,泄漏的石油使土壤浅层(0—20 cm)总有机碳显著增加.符合李颖等^[12]的研究结论:清水淋滤作用下,覆盖土壤表面的原油下渗深度相对较小,94%的石油残留在 20 cm 的表层.对比发现无论是石油泄漏还是植被残体腐败(D20-7、D20-23),土壤中 TOC 变化都没有达到深层,且土壤深层 TOC 含量较低,说明 4 个采样点土地利用方式的运作时间都不长.土壤颗粒越细,接触面积越大,颗粒的吸附作用越强,有研究表明土壤黏粒会吸附石油烃、有机物,并影响其分布^[13],反之石油烃对土壤颗粒影响的研究并不充分.分析实验结果发现,由于土壤在纵向上主要受水体自上而下的淋失作用,颗粒物随水下渗到一定深度淀积,所以 D20-7 样点黏粒(百分比)的变异系数最小 12.6%;因为有机物对土壤颗粒具有粘结作用,使土壤小颗粒发生团聚作用形成大颗粒,对粘粒的截留增加,所以 D19—46、D20-5 样点其变异系数有所增大,造成两地区土壤颗粒比重差异增加.说明石油污染可以影响土壤有机物、粒度分布.

表 1 土壤粒度和 TOC 垂直分布
Table 1 Soil particle size and TOC vertical distribution

样品名 Sample name	深度 Depth /cm	百分数 Percentage/%			粒度 Particle size/ μm	TOC
		<2.00 μm	2.00—20.00 μm	>20.00 μm	$d_{0.5}$	
D19—46	0—10	4.48	24.13	66.10	38	3.95
	10—20	5.83	34.04	58.33	28	0.91
	20—30	4.27	20.88	72.94	38	0.11
	30—40	4.13	22.16	65.89	40	0.07
	40—50	4.30	20.30	74.64	39	0.13
D20-5	0—10	3.58	19.53	74.78	44	1.05
	10—20	6.47	53.85	39.68	18	0.23
	20—30	6.28	46.92	46.80	21	0.14
	30—40	—	—	—	—	0.26
D20-7	0—10	3.57	27.28	69.15	32	0.18
	10—20	4.61	43.88	51.51	23	0.20
	20—30	3.78	29.59	66.63	29	0.09
	30—40	3.32	14.79	81.88	42	0.07
	40—50	3.92	24.48	71.60	34	0.13
D20-23	0—10	3.65	28.75	67.60	30	0.26
	10—20	3.86	26.79	68.06	33	0.16
	20—30	3.81	25.44	67.56	34	0.21
	30—40	5.71	41.41	49.90	24	0.31
	40—50	3.78	27.18	69.04	32	0.22

注: D20-5 样点 30—40 cm 层原始土样丢失,过筛样品不能用于土壤粒度测定,所以缺少该层粒度数据.

Note: The original soil sample of the D20-5 sample 30—40 cm layer is lost, and the sieved sample cannot be used for soil particle size measurement, so the layer particle size data is lacking.

2.2 土壤重金属分析

石油中广泛存在着一些微量金属元素,含量较低,大约在几十到几万微克每千克.不同元素在不同原油中的含量也是有所差异的,主要因为原油的生油母质、形成环境及演化过程都会影响其中金属元素的种类和数量^[14-15].同时,在石油开采和运输过程中都会使用化学助剂,其中含有 Na、Al、Cu、Fe 等金属元素.随着油田的不断开发,石油和这些化学助剂都会或多或少的泄漏到附近土壤中,从而导致土壤中重金属的外源输入有所增加.采集土壤样品中重金属含量的垂直分布统计结果见表 2.

表 2 土壤重金属含量垂直分布

Table 2 Vertical distribution of heavy metal content in soil

样品名 Sample name	深度 Depth/cm	重金属质量分数 Heavy metal mass fraction/(mg·kg ⁻¹)									
		Pb	V	Cr	Mn	Fe(×10 ⁴)	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
D19—46	0—10	25.1	74.4	29.5	281.4	1.957	7.4	1.2	21.2	62.3	0.35
	10—20	32.5	88.0	37.8	336.9	2.530	9.8	7.8	23.5	87.1	0.38
	20—30	13.7	75.3	35.9	307.4	1.942	7.4	3.4	14.4	46.5	0.25
	30—40	14.0	72.4	69.9	294.7	1.768	7.3	19.4	13.0	42.9	0.28
	40—50	18.5	72.5	30.0	293.8	1.667	6.5		12.8	53.8	0.23
D20-5	0—10	11.70	29.69	28.79	131.89	0.9840	4.10	19.19	8.73	36.77	0.12
	10—20	12.48	33.22	26.73	146.61	1.100	4.62	18.85	9.44	35.30	0.11
	20—30	9.67	26.23	26.33	139.04	0.8350	3.51	16.90	6.82	24.65	0.12
	30—40	10.65	31.86	29.94	156.99	0.9703	4.29	20.43	8.31	28.57	0.11
D20-7	0—10	8.2	33.5	48.1	150.9	0.9663	4.1	27.5	7.8	28.8	0.14
	10—20	1.8	17.6	37.94	97.5	0.6136	2.2	0.9	5.0	24.6	0.07
	20—30	6.2	31.5	27.95	137.8	0.8734	3.4	17.1	7.0	25.2	0.13
	30—40	11.3	49.2	43.5	294.3	1.837	7.8	23.3	14.6	42.1	0.18
	40—50	11.4	56.0	45.5	312.7	2.005	8.4	24.5	15.6	45.9	0.15
D20-23	0—10	12.18	38.23	29.67	173.78	1.121	4.65	20.85	11.18	34.14	0.13
	10—20	9.62	32.70	33.82	155.06	0.9676	3.99	20.78	8.60	28.56	0.13
	20—30	10.36	36.75	32.54	172.49	1.130	4.67	21.44	10.08	32.70	0.14
	30—40	9.30	30.82	26.50	152.55	0.9088	3.86	18.22	8.76	29.08	0.15
	40—50	7.08	30.25	27.92	128.51	0.8561	3.43	17.27	7.08	25.75	0.13
背景值 ^[16]		25.8		66.0				25.8	24.0	63.5	0.084
国标 ^[17]	一级	35	—	90	—	—	—	40	35	100	0.2
	二级	350	—	250	—	—	—	60	100	300	1

注:1 山东省土壤元素背景值^[16];2 中国土壤环境质量标准 (GB15618—1996)^[17].

Note: 1 The background value of soil elements in Shandong Province^[16]; 2 China Soil Environmental Quality Standard (GB15618—1996)^[17].

2.2.1 重金属含量分析

图 1 为油田区与非油田区土壤剖面重金属分布图.由图 1 可知,在油田区, D19—46 样点的 Pb、V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn 和 Cd, 8 种重金属在 10—20 cm 层含量达到了最大值分别为 32.5、88、336.9、2.530×10⁴、9.8、23.5、87.1、0.38 mg·kg⁻¹. D20-5 样点的 Pb、V、Fe、Co 和 Cu 的最大值 12.48、33.22、1.100×10⁴、4.62、9.44 mg·kg⁻¹ 也出现在 10—20 cm 层, Zn 和 Cd 的最大值则在 0—10 cm 层, 分别为 36.77 mg·kg⁻¹ 和 0.12 mg·kg⁻¹. 而两处 Cr 和 Ni 则是在 30—50 cm 层含量较高, 最高含量分别是 69.9、29.94 mg·kg⁻¹ 和 19.4、20.43 mg·kg⁻¹. 在国标规定的重金属中, D19—46 样点 Pb、Zn 在 10—20 cm 层和 Cr 在 30—40 cm 层, 3 处的金属含量超过了山东省土壤背景值, 没有超过国家一级标准, 5 层土壤的 Cd 含量都超过一级标准, 未达到二级标准; D20-5 样点 5 层土壤中的 Cd 含量超过土壤背景值, 但未超一级标准; 其余油田区土层的金属含量都未超过背景值. 对比两个样点, D19—46 土壤剖面中各种重金属含量普遍高于 D20-5, 且变异系数也较大, 说明 D19—46 处采油井开发时间早, 作业时间长, 对土壤中重金属垂向分布的影响更大.

对比图 1 各图, 非油田区两处土壤剖面重金属含量变化趋势明显不同. D20-7 样点土壤 10—20 cm 层金属含量最少, 7 种重金属 (Pb、V、Mn、Fe、Co、Cu 和 Zn) 在 40—50 cm 层含量达到了最大值, 分别为 11.4、56、312.7、2.005×10⁴、8.4、15.6、45.9 mg·kg⁻¹; 而 Cr 和 Ni 却在表层含量最高, 分别是 48.1 mg·kg⁻¹ 和 27.5 mg·kg⁻¹. D20-23 样点则不同, 10 种重金属在 40—50 cm 层含量最低, 分别为 7.08、30.25、26.5、128.51、0.8561×10⁴、3.43、17.27、7.08、25.75、0.13 mg·kg⁻¹. 其中 D20-7 样点 Ni 在 0—10 cm 层含量超过了背景值, 没有超过一级标准; 土壤剖面各层的 Cd 含量都超过背景值, 未达到一级标准; 其余土层的重金属含量都未超过背景值. 对比两个样点, D20-7 土壤剖面中重金属的最大值都高于 D20-5, D20-5 处的变异系数均小于 D20-7, 说明 D20-5 处受人为干扰更少.

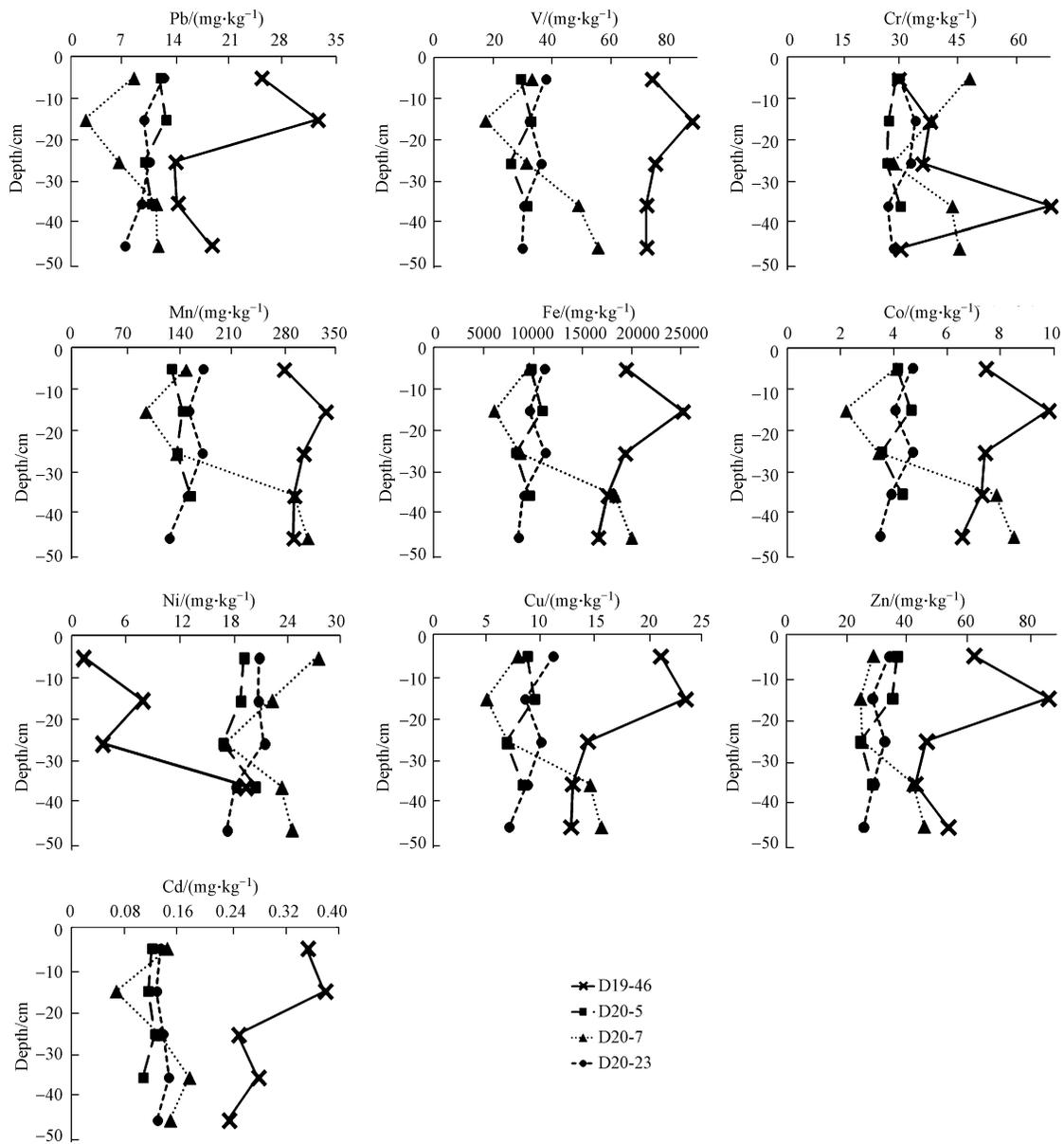


图1 油田区与非油田区土壤剖面重金属分布($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Fig.1 Distribution of heavy metals in soil profiles in oilfield and non-oilfield areas($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

2.2.2 重金属聚类分析

将油田区与非油田区按 Pearson 相关性对 10 种重金属分别做了聚类分析,分析结果如图 2 所示.由图 2(a,b)可知, D19—46 样点,10 种重金属被分为两大类,一类是 Cr 和 Ni,其余金属为另一类.作为一大类的 8 种金属垂向分布最显著的规律是:10—20 cm 层重金属含量最高.除了成土过程的影响,还有以下可能的原因:首先,开采和运输过程中泄漏的原油会覆盖在表层土壤上,且有机物有可能吸附来自大气等其他过程中释放的重金属元素.由于组分挥发、生物降解以及降水淋滤等物化和生物过程,低分子量的烷烃和芳香类物质流失^[18],原油对吸附和自身含有的金属元素的有机物束缚减弱,有利于金属元素随水体向土壤深层迁移.其次,实验结果表明油田区中层土壤的粒度最小,黏粒含量最多,增大该层土壤颗粒的比表面积,有利于对重金属元素的吸附,减弱重金属向下迁移的能力.最后,考虑土壤微生物的作用,表层土壤中石油污染物的浓度过高、土壤板结,抑制微生物生长,这与孙会梅^[19]的研究相吻合,10—20 cm 土层微生物种群、数量明显高于其他层次,微生物本体及其分泌物可能具有吸附和富集重金属的能力,这都有利于增加该层土壤中重金属的含量.

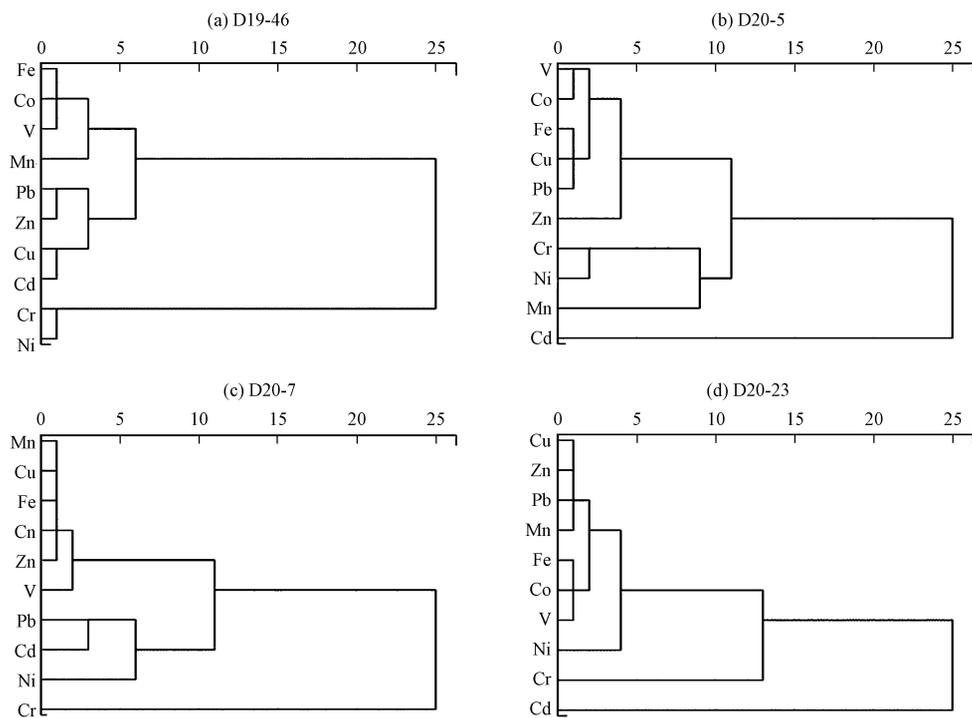


图2 土壤重金属聚类分析结果

Fig.2 Cluster analysis results of soil heavy metals

在 D20-5 样点,除了 Mn、Cd 外其余 6 种重金属(不包括 Cr、Ni)同样遵循上述规律.而 Mn、Cd 的最大含量出现在深层,这与 D19—46 样点中 Pb、Zn 和 Cd 的含量在深层出现一个稍小的峰值具有相同原因.可能因为原油降解、重金属活化都需要较长时间,通过表 1 中 TOC 数值异常高可知,表层中有大量未降解的原油,其中吸附和自身含有的重金属元素未被释放,随石油烃吸附在土壤颗粒上;10—20 cm 层土壤粒度较小,对重金属的吸附作用较强,阻碍了水体的淋滤作用,这都是造成土壤中层重金属含量相对表层低的原因.土壤剖面深层几乎未受到石油开采、运输的影响,再深处土壤的金属含量差异将主要来自成土过程不同.Mn 和 Cd 因其深层土壤重金属本底值高于或等于表层元素含量,形成了与其他重金属元素不同垂向变化规律.

由图 2(c、d)可知, D20-7 和 D20-23 样点的重金属聚类分析结果也有所差异.通过对比图 1 发现, D20-7 样点垂直分布中每种重金属含量都呈现出了两端高的特征,除 Cr、Ni 外,其余 8 种重金属深层含量最高.而 D20-23 样点表层重金属含量稍大于次表层(除 Cr),但深层重金属含量达到最小值.对照组采样点附近无特殊污染源,分析其特征有以下两点共同的原因:一是土壤表层重金属主要来源于大气沉降.根据中国农业科学院调查^[20],农田土壤中 6 种重金属(Pb、Cr、Ni、Cu、Zn 和 Cd),来自大气沉降的份额分别占年均输入量的 93%、67%、90%、58%、85%和 77%(除去有机肥的输入).对于某些金属来说,大气沉降是重要的污染源.二是成土过程的影响.在 0—50 cm 土层中,深度越深变化幅度逐渐减小,说明越向土壤深层,土壤受成土母质的影响越大.成土母质中各种矿物质含量不同,以及成土过程中的地质输入,造成土壤中元素本底值存在差异.两个样点垂向分布规律的差异主要来自土壤深层重金属元素本底值的不同, D20-7 样点土壤深层本底值较高.其中土壤中 Pb 和 Cd 的含量受交通情况的影响较大,汽油中含有 Pb 和 Cd,通过燃烧尾气释放到大气中;轮胎的磨损也会造成 Pb 和 Cd 的含量增加,可能会影响重金属聚类分析结果.

通常来说,在冲积平原为主的地区,土壤中 Cr 和 Ni 的含量取决于其在成土母质中的含量^[21].同时在大多数的土壤条件下, Cr 和 Ni 都是移动性较强的元素,受到水体淋滤作用影响较大,容易随着上层黏粒向深层土壤迁移,从而出现油田区深层土壤较表层元素含量高的现象.四地重金属的聚类分析结果中,都将 Cr 和 Ni 单独归为一类.对于对照组而言,有研究表明旱地这种耕作方式对土壤中 Cr 的积累现

象并不显著^[22]且土地施用化肥和有机肥料,对 Cr、Ni 含量的影响量小于土壤本底值^[23].两者还是区别于其他金属,说明这两种重金属除了成土母质,可能还有汽车尾气、生活污水等其他来源.

2.3 重金属、粒度及 TOC 相关性分析

将采集土壤分为油田区和非油田区,10 种重金属、土壤粒度及 TOC 相关性统计结果见表 3、4.

表 3 油田区重金属、粒度及 TOC 相关性

Table 3 Heavy metal, particle size and TOC correlation in oilfields areas

	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
Pb	1									
V	0.744 *	1								
Cr	0.022	0.435	1							
Mn	0.689	0.994 **	0.465	1						
Fe	0.844 **	0.965 **	0.360	0.945 **	1					
Co	0.835 **	0.962 **	0.418	0.943 **	0.997 **	1				
Ni	-0.563	-0.695	0.252	-0.687	-0.625	-0.570	1			
Cu	0.948 **	0.849 **	0.153	0.798 *	0.929 **	0.915 **	-0.621	1		
Zn	0.977 **	0.822 *	0.100	0.775 *	0.910 **	0.904 **	-0.589	0.947 **	1	
Cd	0.863 **	0.932 **	0.388	0.904 **	0.952 **	0.947 **	-0.608	0.951 **	0.880 **	1
黏粒	0.071	-0.288	-0.326	-0.282	-0.156	-0.147	0.238	-0.066	-0.038	-0.192
粉粒	-0.166	-0.525	-0.347	-0.522	-0.402	-0.388	0.442	-0.294	-0.281	-0.428
砂粒	0.125	0.462	0.214	0.462	0.340	0.320	-0.476	0.229	0.249	0.338
TOC	0.507	0.221	-0.232	0.139	0.270	0.232	-0.389	0.569	0.390	0.468

注: * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$.

表 4 非油田区重金属、粒度及 TOC 相关性

Table 4 Heavy metal, particle size and TOC correlation in non-oilfield areas

	Pb	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
Pb	1									
V	0.808 **	1								
Cr	0.102	0.450	1							
Mn	0.690 *	0.961 **	0.542	1						
Fe	0.692 *	0.969 **	0.546	0.998 **	1					
Co	0.725 *	0.975 **	0.540	0.997 **	0.998 **	1				
Ni	0.188	0.373	0.942 **	0.428	0.434	0.438	1			
Cu	0.818 **	0.968 **	0.427	0.972 **	0.972 **	0.978 **	0.378	1		
Zn	0.727 *	0.944 **	0.535	0.977 **	0.979 **	0.980 **	0.479	0.985 **	1	
Cd	0.802 *	0.782 *	0.191	0.720 *	0.706 *	0.738 *	0.132	0.737 *	0.646 *	1
黏粒	-0.297	-0.425	-0.395	-0.336	-0.376	-0.363	-0.342	-0.323	-0.306	-0.260
粉粒	-0.648 *	-0.756 *	-0.387	-0.685 *	-0.705 *	-0.710 *	-0.294	-0.676 *	-0.621	-0.725 *
砂粒	0.569	0.722 *	0.431	0.656 *	0.680 *	0.679 *	0.322	0.634	0.590	0.643 *
TOC	-0.005	-0.431	-0.499	-0.490	-0.494	-0.463	-0.261	-0.334	-0.354	-0.270

注: * $P < 0.05$; ** $P < 0.01$.

对比油田区和非油田区土壤剖面中 10 种重金属含量、土壤粒度及 TOC 的 Pearson 相关性检验(表 3、4),联系图 2 两地的重金属的聚类分析结果可知,除 Cr、Ni 外的 8 种重金属来源相同,具有形似的分布规律.它们之间仅油田区的 Pb 和 Mn 未达到显著性相关,两类区域内其余重金属元素间均呈现了显著或极显著相关关系.非油田区中 Ni 与其他金属为正相关关系(未达显著性),但油田区却与除 Cr 外的其他金属呈负相关;非油田区中 Cr 和 Ni 达到了极显著性相关,而油田区的关系却不显著.如表 3、4 所示,两地金属元素间的相关性关系存在部分差异,说明油田污染区,石油开采和运输过程不仅影响了土壤中重金属的含量,同时可以改变部分重金属之间的相关性.

土壤中颗粒的粒度组成是影响土壤中重金属浓度及分布的重要因素.根据表层土壤重金属含量与

粒度相关性分析发现,重金属含量与黏、粉粒呈极显著正相关($r>0.9, P<0.01$),符合自然规律.但分析本文土壤垂向分布的其它层位中,发现颗粒粒度不是影响重金属含量的主要因素.

在非油田区,重金属与黏、粉粒之间普遍表现为负相关关系,与砂粒呈正相关关系.可能原因如下:(1)土壤重金属垂向分布与表层重金属向下迁移有关,粒度越小,对重金属的吸附作用越大,但表层沉积物粒径越小越容易将重金属截留在表层,不易向下迁移,因此重金属与黏、粉粒的正相关关系主要体现在表层.(2)本文样品为黄河三角洲冲积物,土壤颗粒以砂粒为主(绝大部分土壤剖面中砂粒比重大于65%).研究表明部分砂粒为主的土壤存在 Cu、Zn、Cd、Pb 等重金属元素在细砂粒中的负重高于黏、粉粒^[24-27].因为外来输入源输入重金属含量较低时,砂粒中原始矿物本身的 Cu、Pb、Ni 等元素的含量对其测定浓度有重要影响.

对比可知,油田区重金属中 Pb 和 Ni 出现正向相关(未达显著性).同时,将油田区表层数据除去(石油烃多未降解,金属元素未直接接触土壤颗粒),重金属含量与 TOC 做相关性检验.除 Cr、Ni 外,相关系数都有所增加,其中 Pb、Cu 和 Zn 达到了显著性相关.说明泄漏的石油是污染区土壤重金属增加的重要因素.石油的主要成分是有机物质,当其进入土壤直接会增加总有机碳,影响土壤的理化性质,从而影响金属元素的迁移转化.土壤有机质易于吸附在土壤黏粒上,同时可以和重金属发生络合或螯合作用,形成化学性质稳定、可溶的化合物,这使得重金属与土壤黏粒的相关性进一步增大.土壤浅层中石油散落,在长期的降解过程中,会向土壤内部释放一定量的酸性物质,从而降低土壤的 pH 值^[28-29].低 pH 值条件在金属元素活化,会增加其在土壤中的移动方向及速度.此次实验中油田区金属元素在 0—20 cm 层含量高于下层,与土壤有机质的存在有密不可分的联系.因此,可以认为石油污染土壤中,重金属的含量及其分布和迁移转化都受到了油田开发和石油污染的影响.

3 结论(Conclusion)

本文通过对黄河三角洲地区的油田和非油田污染区中 4 个土壤样品点的 10 种重金属含量、土壤粒度和 TOC 测定,分析石油污染对土壤中重金属含量和垂向分布的影响,及各种重金属、粒度和 TOC 之间的相关性分析.

(1)石油烃的吸附作用截留了土壤黏粒,造成油田污染区土壤次表层土壤粒度最小,但石油污染对粒度组成未达到显著性影响,其垂向变化仍受成土过程影响;石油开采和运输行为使土壤浅层总有机碳显著增加.

(2)4 处采样点土壤剖面中,土壤中重金属含量均未超过国家二级标准,但含量变化规律不相同.油田污染区,土壤中 8 种重金属(Pb、V、Mn、Fe、Co、Cu、Zn 和 Cd)在浅层含量最高,可能是石油及其降解产物的有机吸附、降解释放微量金属元素和土壤黏粒的吸附作用造成的;非油田区 8 种重金属表层含量稍高可能是大气沉降的结果,在深层出现两种不同的变化趋势,则是成土过程的影响.

(3)4 地 10 种重金属通过聚类分析主要可以分为两类,Cr 和 Ni 为一类,其余 8 种金属为另一类.在油田污染区,其余 8 种重金属表层受泄漏石油影响为主,深层受土壤本底值影响为主,由于金属本身化学性质不同使垂向分布存在较小差异;Cr、Ni 则是成土过程的影响.非油区中其余 8 种重金属受大气沉降和成土过程的共同影响,Pb、Cd 受交通情况影响较重,Cr、Ni 也可能存在未知输入源影响.

(4)土壤重金属含量与粒度及 TOC 的相关性分析中,非油田区,重金属与黏、粉粒之间普遍表现为负相关关系,与砂粒呈正相关关系,但与 TOC 没有明显的相关性.而油田区,Pb、Ni 含量与土壤黏粒出现正向相关(未达显著性).重金属含量与 TOC 的相关系数有所增加(除去表层),其中 Pb、Cu 和 Zn 达到显著相关性.

参考文献(References)

- [1] 由佳,张怀清,陈永富.黄河三角洲国家级自然保护区湿地资源评估[J].湿地科学与管理,2017,13(1):9-13.
YOU J, ZHANG H Q, CHEN Y F. Wetland resources assessment of the Yellow River Delta national nature reserve[J]. Wetland Science and Management, 2017, 13(1):9-13(in Chinese).
- [2] 刘志杰,李培英,张晓龙,等.黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价[J].环境科学,2012,33(4):

- 1182-1188.
- LIU Z J, LI P Y, ZHANG X L, et al. Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of coastal wetlands in the Yellow River Delta[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(4):1182-1188 (in Chinese).
- [3] 李峰, 谢永宏, 陈心胜, 等. 黄河三角洲湿地水生植物组成及生态位[J]. *生态学报*, 2009, 29(11):6257-6265.
- LI F, XIE Y H, CHEN X S, et al. Composition and niche of aquatic plants in the Yellow River Delta wetland [J]. *Journal of Ecology*, 2009, 29(11):6257-6265 (in Chinese).
- [4] 赵明明, 王传远, 孙志高, 等. 黄河尾间及近岸沉积物中重金属的含量分布及生态风险评价[J]. *海洋科学*, 2016, 40(1):68-75.
- ZHAO M M, WANG C Y, SUN Z G, et al. Content distribution and ecological risk assessment of heavy metals in the sediments of the Yellow River and its nearshore sediments[J]. *Marine Science*, 2016, 40(1):68-75 (in Chinese).
- [5] NOROUZIRAD R, GONZALEZ-MONTANA J R, MARTINE-PASTOR F, et al. Lead and cadmium levels in raw bovine milk and dietary risk assessment in areas near petroleum extraction industries[J]. *Science of Total Environment*, 2018, 635:308-314.
- [6] 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*, 2005, 79(2):133-139.
- [7] FU X W, WANG D G, REN X H, et al. Spatial distribution patterns and potential sources of heavy metals in soils of a crude oil-polluted region in China[J]. *Pedosphere*, 2014, 24(4):508-515.
- [8] NIE M, XIAN N X, FU X H, 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*, 2009, 174(1-3):156-161.
- [9] 傅晓文, 陈贯虹, 迟建国, 等. 胜利油田土壤中重金属的污染特征分析[J]. *山东科学*, 2015, 28(1):88-96.
- FU X W, CHEN G H, CHI J G, et al. Analysis of pollution characteristics of heavy metals in soil of Shengli oilfield [J]. *Shandong Science*, 2015, 28(1):88-96 (in Chinese).
- [10] ALSHAHRI F, EL-TAHER A. Assessment of heavy and trace metals in surface soil nearby an oil refinery, Saudi Arabia, using geoaccumulation and pollution indices[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2018, 75(3):390-401.
- [11] KHUDUR L S, GLEESON D B, RYAN M H, et al. Implications of co-contamination with aged heavy metals and total petroleum hydrocarbons on natural attenuation and ecotoxicity in Australian soils [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 40:94-102.
- [12] 李颖, 樊萍, 赵春梅, 等. 原油在土壤中迁移及降解的研究[J]. *油气田环境保护*, 1997(3):33-36.
- LI Y, FAN P, ZHAO C M, et al. Study on migration and degradation of crude oil in soil[J]. *Oil and Gas Field Environmental Protection*, 1997(3):33-36 (in Chinese).
- [13] 吕双燕. 黄河三角洲滨海湿地石油烃和重金属空间分布规律与潜在生态风险研究[D]. 烟台: 鲁东大学, 2017.
- LV S Y. Spatial distribution and potential ecological risk of petroleum hydrocarbons and heavy metals in coastal wetlands of the Yellow River Delta [D]. Yantai: Ludong University, 2017 (in Chinese).
- [14] 李景喜, 陈发荣, 崔维刚, 等. 不同原油中金属元素的测定及聚类分析[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(6):558-563.
- LI X J, CHEN F R, CUI W G, et al. Determination and cluster analysis of metal elements in different crude oils[J]. *Journal of Analytical Testing*, 2010, 29(6):558-563 (in Chinese).
- [15] 金大伟. 原油中微量金属元素检测新技术(ICP-AES法)及应用[J]. *西部探矿工程*, 2016, 28(2):57-59, 63.
- JIN D W. New technology for detection of trace metal elements in crude oil (ICP-AES method) and its application[J]. *Western Exploration Project*, 2016, 28(2):57-59, 63 (in Chinese).
- [16] 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.
- National Environmental Protection Agency. Background values of soil elements in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990 (in Chinese).
- [17] GB15618—1995, 土壤环境质量标准[S].
- GB15618—1995, Soil environmental quality standard [S] (in Chinese).
- [18] 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.
- JIA J L, LIU Y, LI H G, et al. Relationship between soil oil pollution characteristics and physical and chemical properties in oilfield area [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2009, 60(3):726-732 (in Chinese).
- [19] 孙会梅. 石油污染物输入对滨海湿地根际微生物群落结构的影响研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
- SUN H M. Effects of petroleum pollutants input on rhizosphere microbial community structure in coastal wetlands [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013 (in Chinese).
- [20] LUO L, MA Y B, ZHANG S Z, et al. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(8):2524-2530.
- [21] 吕建树, 何华春. 江苏海岸带土壤重金属来源解析及空间分布[J]. *环境科学*, 2018, 39(6):2853-2864.
- LV J S, HE C H. Source analysis and spatial distribution of heavy metals in soils of Jiangsu coastal zone[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(6):2853-2864 (in Chinese).
- [22] 徐京萍, 张柏, 王宗明, 等. 九台市不同利用方式下土壤铬含量及其空间分布特征[J]. *水土保持学报*, 2006(3):36-39.
- XU J P, ZHANG H, WANG Z M, et al. Soil chromium content and its spatial distribution characteristics under different utilization patterns

- in Jiutai City [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2006(3):36-39(in Chinese).
- [23] LV J S, LIU Y, ZHANG Z L, et al. Factorial kriging and stepwise regression approach to identify environmental factors influencing spatial multi-scale variability of heavy metals in soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261:387-397.
- [24] 王润珑, 徐应明, 王农, 等. 天津污灌区菜地土壤团聚体中有机碳和重金属含量特征[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(11):4490-4496.
- WANG R L, XU Y M, WANG N, et al. Characteristics of organic carbon and heavy metals in soil aggregates from vegetable fields in Tianjin sewage irrigation area[J]. *Journal of Environmental Science*, 2018, 38(11):4490-4496(in Chinese).
- [25] 龚仓, 马玲玲, 成杭新, 等. 典型农耕地黑土和沼泽土团聚体颗粒中重金属的分布特征解析[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(9):1635-1639.
- GONG C, MA L L, CHENG H X, et al. Analysis of distribution characteristics of heavy metals in aggregates of black soil and marsh soil in typical farming areas[J]. *Journal of Eco-Environment*, 2012, 21(9):1635-1639(in Chinese).
- [26] ZHU Y, ZOU X D, FENG S P, et al. The effect of grain size on the Cu, Pb, Ni, Cd speciation and distribution in sediments: A case study of Dongping Lake, China[J]. *Environmental Geology*, 2006, 50(5):753-759.
- [27] SINGH A K, HASNAIN S I, BANERJEE D K. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River - a tributary of the lower Ganga, India [J]. *Environmental Geology*, 1999, 39(1):90-98.
- [28] 魏样, 成生权, 朱坤. 陕北地区石油污染对土壤性质的动态影响研究[J]. *西部大开发(土地开发工程研究)*, 2018, 3(5):57-61.
- WEI Y, CHENG S Q, ZHU K. Dynamic effects of petroleum pollution on soil properties in northern Shaanxi Province [J]. *Western Development (Land Development Engineering Research)*, 2018, 3(5):57-61(in Chinese).
- [29] 张晓阳, 李凯荣, 张麟君. 陕北石油污染对土壤理化性质的影响[J]. *水土保持研究*, 2013, 20(3):32-38.
- ZHANG X Y, LI G R, ZHANG L J. Effect of petroleum contamination on physical and chemical properties of soils in oilfield of northern Shanxi[J]. *Soil and Water Conservation Research*, 2013, 20(3):32-38(in Chinese).