

中原油田油泥及周边土壤中 PAHs 的污染特征

匡少平, 孙东亚, 孙玉焕, 赵 辉

(青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

摘 要:以中原油田油泥堆放场的油泥样品和沿下风向从距离油泥 10、20、50、100、200、500 m 地点采集的土壤样品为研究对象,通过高效液相色谱法对样品中多环芳烃(PAHs)进行测定。结果显示,油泥样品中 PAHs 主要来自于石油源,土壤样品按照 PAHs 来源的不同分为石油源土壤样品和混合源土壤样品。3 个不同厂区油泥中 PAHs 的含量从高到低顺序为:采油三厂文明污泥堆放场(3W)>采油三厂马寨污泥堆放场(3M)>采油四厂文二污泥堆放场(4W)。萘、苊烯、苊、芴和菲是油泥中 PAHs 的主要污染物。土壤样品中 PAHs 的含量为 434.5~2 408.8 ng·g⁻¹。根据 3 个油泥堆放场附近采集到的土壤样品中 PAHs 的含量可知,3 个堆放场附近土壤的受污染程度顺序为:3W>3M>4W。萘、苊、芴、菲和芘是石油源土壤样品中主要污染物,萘和菲是混合源土壤样品中主要污染物。内梅罗常数分级评价结果表明油泥堆放地周围土壤受到严重污染。

关键词:油泥;土壤;多环芳烃(PAHs);内梅罗常数

中图分类号:X53 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)03-0855-07

Pollution Characteristics of PAHs in Oily Sludge and Around Soils of Zhongyuan Oil Field

KUANG Shao-ping, SUN Dong-ya, SUN Yu-huan, ZHAO Hui

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The purpose of this study was to determine the degree of contamination with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in samples of oily sludge and soils around oily sludge in Zhongyuan Oil Field. The contents of PAHs in samples were determined with HPLC. According to these data and the ratio of Fla/Pyr, PAHs in oily sludge samples were mainly from petrogenic sources, and the soil samples were divided into petrogenic soil samples and both petrogenic and pyrogenic soil samples by the source of PAHs. The contents of PAHs in three oily sludges plants from high to low was the third Wenming plant of the oily sludge (3W)>the third Mazhai plant of the oily sludge (3M)>the fourth Wener plant of the oily sludge (4W), and naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorine and phenanthrene were major pollutants of PAHs in oily sludge. The contents of PAHs in soil samples around oily sludges varied widely from 434.5 to 2 408.8 ng·g⁻¹. Naphthalene, acenaphthene, fluorine, phenanthrene and pyrene were major pollutants of PAHs in petrogenic soil samples, and the two predominant PAHs in both petrogenic and pyrogenic soil samples were naphthalene and phenanthrene. Based on Nemero index P, the result of classification evaluation showed that soils around oily sludge were heavily polluted.

Keywords: oily sludge; soil; PAHs; Nemero index

油田含油污泥(简称油泥)主要来源于石油开采、加工及其废水处理过程,是一种含油的、成分复杂的多相分散体系。油泥一般含油量高(可达 30%)、含水率高(可达 99%),粘度大、颗粒极细、沉降性和过滤性较差^[1]。由于油泥中含有一定数量的石油,而石油中一些多环芳烃(PAHs)是致畸、致癌和致突变物质,许多

国家都将它列入优先控制污染物的黑名单或灰名单中,其中 16 种被美国环保署确定为优先控制的有机污染物质,我国将其中 7 种列为优先控制的有机污染物质^[2-4]。这类致癌和致突变的有机污染物进入农田生态系统后,在动植物体内逐渐富集,并通过食物链传递给人类,进而威胁人类的健康和生存^[5]。

在今后较长的一段时期里,我国石油需求将稳步增长,国内石油开采量不断增加,油泥产生量不断增加。据统计,中原油田各采油厂每年产生油泥近 8 万 m³ 左右。如此大量的油泥产生,如果得不到合理处

收稿日期:2007-08-16

基金项目:山东省自然科学基金(Y2007E03)

作者简介:匡少平(1966—),男,博士,教授,主要从事环境科学与工程的教学与研究工作。E-mail:kuangshaoping@126.com

置,必然会带来一系列的环境问题。虽然国内外对土壤、大气、水体和沉积物中的 PAHs 进行了大量研究,并在 PAHs 的来源、环境行为、生态效应、修复等研究领域取得了一系列成果,但有关油泥中 PAHs 的研究相对较少^[6-16]。本文对中原油田 3 个油泥堆放场的油泥及周边地区土壤进行了多环芳烃的监测,以了解油泥堆放场地及周围土壤中多环芳烃(PAHs)的分布特征,为油泥合理处理处置提供理论依据和科学数据。

1 样品的采集与分析

1.1 样品的采集

油泥样品分别采自中原油田采油三厂文明污泥堆放场(3W)、采油三厂马寨污泥堆放场(3M)和采油四厂文二污泥堆放场(4W)堆积的鲜油泥和干油泥;土壤样品是根据当地季风特点,沿下风分别采自距离油泥堆放地 10、20、50、100、200 和 500 m 耕层(表层土 5~10 cm)农业土壤。采样时间为 2006 年 12 月 4 日—8 日。各样品基本情况和编号见表 1。土壤样品采样点周围只有采油厂,没有其他工厂和居民区。

表 1 各采样点基本情况

Table 1 Basic condition of the sampling sites

样品号	样品号	样品号	类型	与油泥距离/m
3M-1	3W-1	4W-1	鲜油泥	—
3M-2	3W-2	4W-2	干油泥	—
3M-3	3W-3	4W-3	土壤	10
3M-4	3W-4	4W-4	土壤	20
3M-5	3W-5	4W-5	土壤	50
3M-6	3W-6	4W-6	土壤	100
3M-7	3W-7	4W-7	土壤	200
3M-8	3W-8	4W-8	土壤	500

1.2 样品的处理

样品采集后立即遮光风干,磨细,过 60 目筛。样品过筛后分别置于聚氯乙烯袋内,密闭室温存放。按照距离油泥采样点由远到近得的顺序对样品进行研磨,以防止样品之间的交叉污染。

1.3 仪器

高效液相色谱(HPLC, Shimadzu, Japan), 荧光检测器检测, 分离柱为 VP-ODS column (Serial No. 9122504, 150 L×4.6); 超声波清洗器(KQ5200 型, 昆山市超声仪器有限公司); 旋转蒸发器(SENCO-R 系列, 上海申生科技公司); 恒温水浴锅(W201B 型, 上海申生科技公司); 低速台式离心机(TDL-40B 型, 上海安亭科学仪器厂); 循环水式多用真空泵(SHB-Ⅲ型, 郑

州长城科工贸有限公司); 快速混匀仪(常州国华电器有限公司)。

1.4 试剂

二氯甲烷、环己烷、甲醇均为分析纯(使用前重蒸), 乙腈(色谱纯), 硅胶(色层分析用, 粒径 0.074~0.15 mm, 使用前于 130 ℃活化 16 h), 无水硫酸钠(500 ℃烘 2 h, 冷至室温后置于全玻璃容器密封保存, 备用)。多环芳烃标准物质为 USEPA Method 610 要求的 16 种优先检测的 PAHs 混合样品, 购自美国 Supelco 公司。

1.5 PAHs 的提取、纯化和测定

1.5.1 PAHs 的提取、浓缩、纯化

用分析天平精确称取 5.00 g 样品于 100 mL 玻璃离心瓶中, 加入 20.00 mL 二氯甲烷, 40 ℃下于超声波清洗器中超声提取 2 h, 放入台式离心机中离心 5 min (2 000 r·min⁻¹)。吸取上清液 10.00 mL 于茄型瓶, 旋转蒸干(≤40 ℃), 加入 2.00 mL 环己烷溶解, 吸取 0.50 mL 样品转移到含 1 g 硅胶的层析柱上(硅胶柱采用甲醇浸泡湿灌柱法)。用正己烷/二氯甲烷混合液(V/V=1:1)洗脱, 弃去第一组分 1.00 mL, 收集第二组分 2.00 mL, 用纯氮吹干, 乙腈定容至 1 mL, 于低温冰箱中遮光密封保存(4 ℃)。

1.5.2 PAHs 的测定

色谱条件: 高效液相色谱(HPLC, Shimadzu, Japan), 荧光检测器检测, 分离柱为 VP-ODS column (Serial No. 9122504, 150 L×4.6); 流动相为乙腈:水混合物(90:10 V/V), 流速为 0.5 mL·min⁻¹; 柱温 30 ℃。测定: 分别抽取相同体积的样品浓缩液和混合标准使用液, 采用外标法依色谱条件对样品进行测定。

定性分析用 PAHs 标准化合物的保留时间进行比较分析。定量分析用 PAHs 外标法测定。进行了方法空白、基质加标、样品平行样和重复测定, 基质加标回收率为 47.5%~103.4%, 标准偏差为 5.8%~9.7%, 相关分析和主成分分析用 SPSS11.0 软件。各样品中多环芳烃的种类和含量见表 2。

2 结果与讨论

2.1 样品中 PAHs 的来源分析

环境中 PAHs 的来源比较复杂, 确认样品中 PAHs 的来源以便了解 PAHs 导致的环境危害非常重要。不同成因的 PAHs 具有结构和组分差异, 并且在迁移和沉积过程中保持相对稳定, 因而, PAHs 的组分特征可作为区分污染来源的依据, PAHs 环数相对丰

表 2 中原油田油泥及周边土壤样品中 PAHs 的含量
Table 2 Contents of PAHs of oil sludge samples and peripheral soil samples from Zhongyuan Oil Field

成分	3M-1	3M-2	3M-3	3M-4	3M-5	3M-6	3M-7	3M-8
NaP	886.6	461.4	612.9	600.1	602.4	485.4	360.1	275.4
Any	482.3	274.5	103.5	62.3	51.0	32.3	19.5	11.4
Ane	644.3	386.1	143.5	118.6	89.7	33.5	24.2	13.3
Flu	712.1	451.4	189.4	149.8	121.7	41.8	30.2	23.0
Phe	456.8	289.6	403.2	309.6	256.8	209.6	87.2	95.2
Ant	46.5	35.3	98.3	81.0	56.3	45.8	29.3	9.00
Fla	31.5	23.6	96.5	82.8	71.4	66.1	22.8	12.2
Pyr	77.3	66.8	175.5	140.3	86.3	35.3	9.75	9.75
BaAn	70.5	57.0	113.3	96.8	75.8	57.8	24.0	12.0
Chy	96.8	73.5	120.9	98.3	61.1	23.8	6.15	5.64
Bbf	29.9	26.0	31.4	13.5	14.3	14.3	12.7	11.9
Bkf	46.2	40.8	33.9	31.6	24.7	17.0	12.4	12.4
BaP	57.5	48.1	19.9	18.3	15.2	5.94	4.06	5.40
IIP	19.6	10.0	25.3	24.5	11.6	2.41	1.28	0.96
Daa	13.0	10.6	31.2	27.0	14.7	3.25	1.30	1.16
BgP	20.0	17.5	42.6	33.7	15.1	5.12	1.33	1.16
ΣPAHs	3 690.9	2 272.2	2 241.3	1 888.2	1 568.1	1 079.4	646.3	499.9

成分	3W-1	3W-2	3W-3	3W-4	3W-5	3W-6	3W-7	3W-8
NaP	1 048.6	527.4	693.9	675.1	531.1	503.4	363.9	267.1
Any	546.0	318.0	117.0	65.3	48.8	31.5	21.0	10.4
Ane	678.5	391.6	160.7	130.3	85.0	32.8	23.4	12.5
Flu	812.9	504.7	228.2	180.7	91.4	53.3	33.1	20.9
Phe	527.2	328.8	445.6	324.0	243.2	183.2	105.6	89.6
Ant	58.5	39.0	102.8	84.8	53.3	44.3	31.5	8.25
Fla	38.8	25.1	108.7	93.5	69.2	65.4	24.3	12.9
Pyr	73.4	57.0	164.3	130.5	90.0	36.8	11.3	10.5
BaAn	68.3	58.5	110.3	98.3	81.0	54.8	25.5	12.8
Chy	90.3	65.4	101.9	91.7	63.2	21.6	7.03	7.03
Bbf	26.0	23.6	27.5	18.9	18.2	15.0	13.5	13.5
Bkf	47.8	40.1	34.7	33.1	22.4	15.4	13.9	10.0
BaP	53.6	44.2	21.5	19.1	12.8	8.92	5.55	4.30
IIP	17.2	6.66	29.3	27.7	13.2	1.44	1.04	0.96
Daa	11.4	8.77	28.7	26.2	11.4	2.92	1.28	1.19
BgP	13.5	10.3	33.7	30.5	17.5	4.55	1.16	1.08
ΣPAHs	4 112.0	2 449.1	2 408.8	2 029.7	1 451.7	1 075.3	683.1	483.0

成分	4W-1	4W-2	4W-3	4W-4	4W-5	4W-6	4W-7	4W-8
NaP	787.6	444.9	573.9	545.4	503.4	456.1	333.9	240.9
Any	506.3	279.8	99.8	56.3	46.5	30.0	17.3	12.0
Ane	612.3	356.5	156.8	122.5	75.7	29.6	20.3	14.0
Flu	643.7	419.8	195.1	143.3	84.2	43.9	26.6	18.7
Phe	308.0	191.2	340.8	233.6	172.0	121.6	69.6	71.2
Ant	36.8	27.0	60.8	50.3	36.0	24.0	9.48	6.03
Fla	22.8	16.7	62.3	60.0	41.0	23.6	12.2	13.7
Pyr	54.8	43.5	119.3	102.8	39.0	17.3	9.12	10.5
BaAn	43.5	36.8	49.5	32.3	26.3	18.0	11.3	12.0
Chy	60.3	46.5	65.4	49.4	33.3	18.0	6.30	4.26
Bbf	22.1	18.2	25.2	14.3	13.5	13.5	11.1	11.9
Bkf	24.7	18.5	23.1	17.7	12.4	11.6	10.0	11.6
BaP	40.3	37.1	15.2	12.8	7.90	2.18	3.83	4.06
IIP	6.66	4.09	11.6	10.0	6.90	1.12	0.96	1.12
Daa	5.97	5.47	14.7	13.9	3.09	1.36	1.28	1.36
BgP	7.70	6.73	8.51	4.07	2.70	1.16	1.08	1.16
ΣPAHs	3 183.5	1 953.8	1 822.0	1 468.7	1 103.9	813.0	544.4	434.5

注:油泥样品 PAHs 含量单位,μg·g⁻¹;土壤样品 PAHs 含量单位,ng·g⁻¹;
PAHs 组分名称,NaP:萘,Any:苳烯,Ane:苳,Flu:苳,Phe:苳,Ant:苳,Fla:
苳,Pyr:苳,BaAn:苳并[a]苳,Chy:苳,Bbf:苳并[b]苳,Bkf:苳并[k]苳,
BaP:苳并[a]苳,IIP:苳并[1,2,3,cd]苳,Daa:二苳并[a,h]苳,BgP:苳并[g,h,i]
苳。

度可以反映来自热解或石油类污染,通常高分子量或高环 PAHs,如 4 环及 4 环以上 PAHs 主要来源于化石燃料高温燃烧;低分子量,如 2 环和 3 环 PAHs 则来源于石油类污染^[17]。目前,对于 PAHs 的溯源分析,许多研究提出利用苳苳/苳等异构体比例指数作为分子标志物来判别 PAHs 的来源。Sicre 等^[18]提出当苳苳与苳的质量浓度比值大于 1 时,PAHs 主要来自化石燃料燃烧,而比值小于 1 则指示来自石油类产品的输入。油泥样品和土壤样品中 PAHs 分子的 Fla / Pyr 的值如表 3 所示。

表 3 油泥样品和土壤样品中 PAHs 分子的 Fla/Pyr 的值
Table 3 Molecular marker (Fla / Pyr) of PAHs in oil sludge samples and soil samples

样号	苳苳/苳	样号	苳苳/苳	样号	苳苳/苳
3M-1	0.41	3W-1	0.53	4W-1	0.42
3M-2	0.35	3W-2	0.44	4W-2	0.38
3M-3	0.55	3W-3	0.66	4W-3	0.52
3M-4	0.59	3W-4	0.72	4W-4	0.58
3M-5	0.83	3W-5	0.77	4W-5	1.05
3M-6	1.87	3W-6	1.78	4W-6	1.36
3M-7	2.34	3W-7	2.15	4W-7	1.34
3M-8	1.25	3W-8	1.23	4W-8	1.30

不同环数的 PAHs 化合物的分布特征如图 1 所示,3 个油泥堆放场油泥样品中均以 2 环和 3 环 PAHs 化合物为主(鲜油泥达 89.2%和干油泥达85.8%),而 4 环及其以上的 PAHs 化合物含量很少 (鲜油泥仅为 10.8%和干油泥仅为 14.2%),说明石油类污染来源比较明显;表 3 列出了油泥样品中苳苳/苳的值:3M、3W

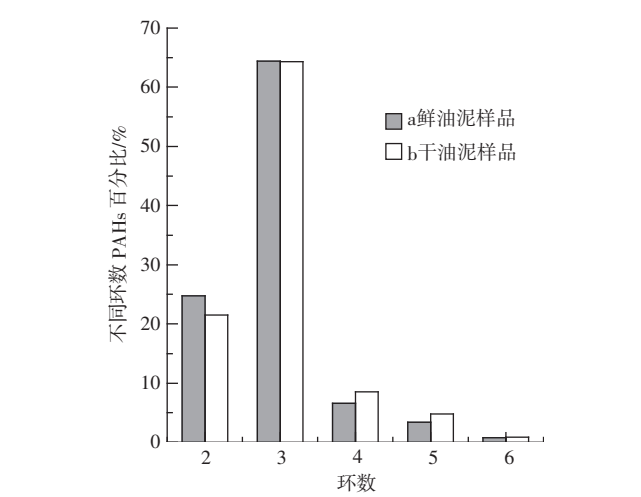


图 1 油泥样品中不同环数的 PAHs 的百分比
Figure 1 The percentage of PAHs with different rings in oil sludge samples

和 4W 鲜油泥样品中荧蒽/芘的比值分别为 0.41、0.53 和 0.42, 干油泥样品中荧蒽/芘的比值分别为 0.35、0.44 及 0.38。所有的油泥样品中荧蒽/芘的比值均小于 1, 可大致推断 3 个油泥堆放场的油泥中 PAHs 的污染源可能主要来自石油类污染。利用油泥样品中 PAHs 的组分特征和荧蒽/芘的比值, 推断石油源是油泥样品中 PAHs 主要来源, 与油泥的来源和特点一致。

对 3 个油泥堆放场周围土壤样品中 PAHs 进行来源分析发现, 如图 2 所示, 在所有土壤样品中, 2+3 环 PAHs 比 4 环及 4 环以上 PAHs 都占据绝对优势, 说明石油类污染来源是土壤样品中 PAHs 主要来源。表 3 列出了土壤样品中荧蒽/芘的值: 土壤样品的荧蒽/芘值范围为 0.52~2.34, 在靠近 3M、3W 和 4W 油泥堆积地周围土壤中, 土壤样品的荧蒽/芘值随着与油泥堆积地距离的增大而增大, 说明石油源的影响随着与油泥堆放场地距离的增大而削弱。3M、3W 在距离油泥堆积地 100 m 以外和 4W 在距离油泥堆积地 50 m 以外, 土壤样品的荧蒽/芘值开始大于 1, 说明在距离油泥堆积地一定距离之外燃烧源开始成为土壤中 PAHs 的主要来源。结合土壤样品中 PAHs 的组分

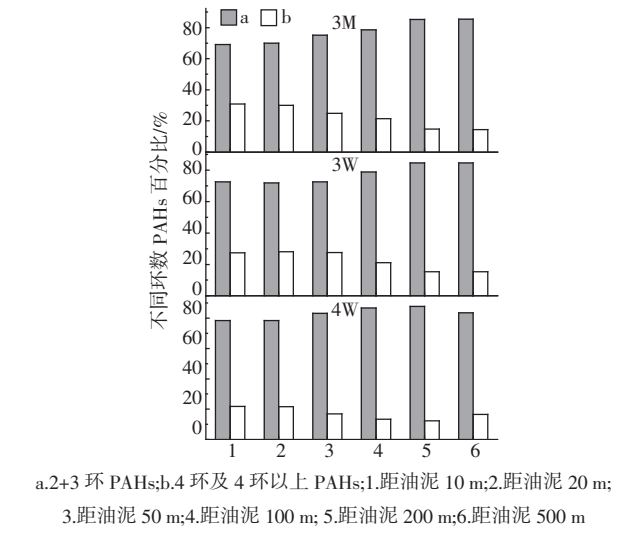


图 2 土壤样品中不同环数的 PAHs 的百分比
Figure 2 The percentage of PAHs with different rings in soil samples

特征和荧蒽/芘的比值, 在靠近油泥堆积地的土壤中, 石油源是土壤中 PAHs 的主要来源, 随着与油泥堆放场地距离的增大, 石油源的作用逐渐减少, 燃烧源的作用逐渐增大, 到达一定距离后, 燃烧源和石油源共同作用一起成为土壤中 PAHs 的主要来源。

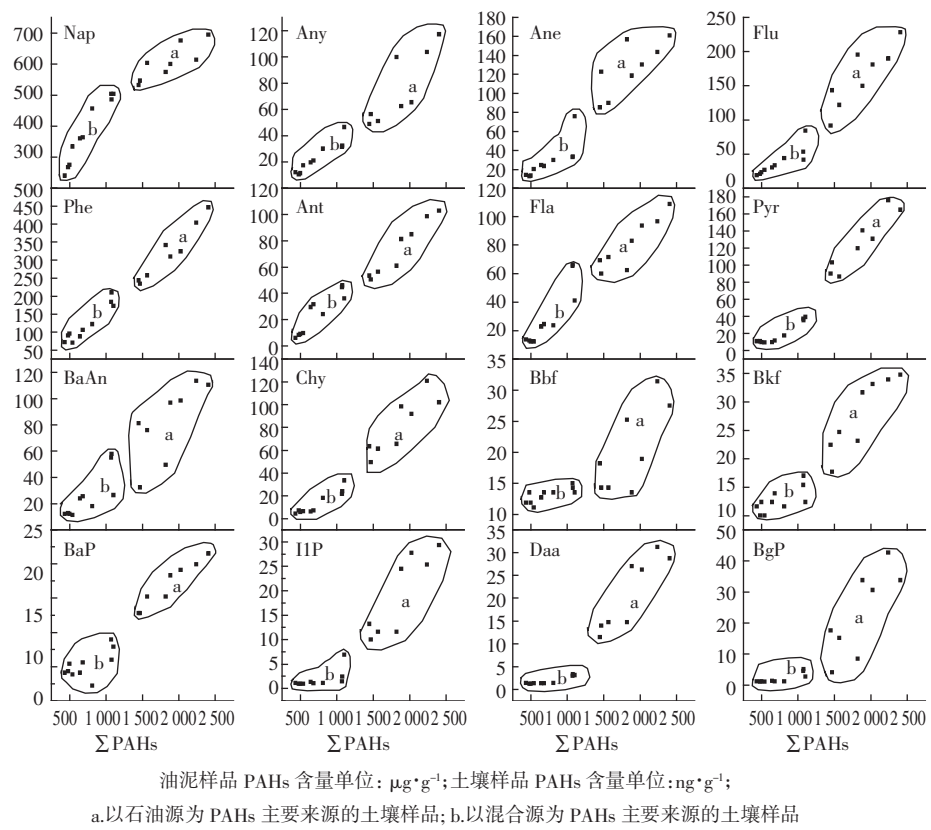


图 3 土壤样品中 16 个 PAHs 组分与相应采样点 PAHs 总量的关系
Figure 3 The relationships of 16 PAHs components and total PAHs in soil samples

土壤样品按照 PAHs 来源的不同分为石油源土壤样品和混合源土壤样品。对土壤样品中 16 个 PAHs 组分与相应采样点 PAHs 总量的关系分析发现 (图 3), 萘、蒽、菲、芘、苊、菲和蒽(2 和 3 环 PAHs 化合物)所对应的点在石油源土壤样品和混合源土壤样品的分布趋势变化不大; 荧蒽、芘、苯并[a]蒽和屈(4 环 PAHs 化合物)所对应的点在两种土壤样品的分布趋势变化较大, 尤其是在远离油泥的采样点; 苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3,cd]芘、二苯并[a,h]蒽和苯并[g,h,i]芘(5 和 6 环 PAHs 化合物)所对应的点在两种土壤样品的分布趋势完全不同。这是因为中低环 PAHs 化合物主要来源于石油源, 并且相对于高环 PAHs 化合物, 它容易挥发, 可以进行长距离传播, 易于被光和土壤中植物和微生物降解。而高环 PAHs 化合物主要来源于燃烧源, 性质稳定, 可以在环境中稳定存在。这样, 中低环 PAHs 化合物在石油源和混合源土壤样品的分布趋势变化相对较小; 而对于高环 PAHs 化合物, 在石油源土壤样品中, 高环 PAHs 化合物主要来自石油源, 燃烧源作用相对较小; 在混合源土壤样品中, 由于高环 PAHs 化合物主要通过固相迁移, 迁移能力差, 所以石油源的贡献相对较小。高环 PAHs 化合物主要来自于燃烧源, 并且高环 PAHs 化合物可以在土壤中稳定存在, 这使得高环 PAHs 化合物含量在混合源土壤样品中变化较小, 造成高环 PAHs 化合物在两种土壤样品中的分布趋势变化完全不同。

2.2 中原油田油泥及周围土壤中 PAHs 的含量及分布特征

在国内外许多相关研究中, 通常选择环境优先控制的 16 种典型 PAHs 的含量之和来评价其污染水平^[19,20]。表 2 给出了 3 个油泥堆放场油泥及周围土壤中 PAHs 的含量测定结果。

从表 2 可以看出, 所有油泥中均检测出 PAHs, 不同场区油泥中 PAHs 的含量水平相差不大, 如图 4 所示, 在本次调查中, 3W 中 PAHs 的含量最高, 鲜油泥和干油泥分别达到 $4\,112.0\,\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2\,449.1\,\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 4W 中 PAHs 的含量最低, 但鲜油泥和干油泥也分别达到 $3\,183.5\,\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1\,952.8\,\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。3 个油泥堆放场油泥中 PAHs 的含量从高到低顺序为: 3W>3M>4W。3 个厂的分析结果显示(表 2), 不同样品中 PAHs 的不同组份之间质量分数水平相差较大。油泥样品中 PAHs 主要是苯环数在 2 和 3 环之间的萘、蒽、菲、芘、苊、菲, 它们之和占 3M、3W 和 4W 鲜油泥样品中 PAHs

总质量的百分率分别为 86.2%、87.9%和 89.8%, 它们之和占 3M、3W 和 4W 干油泥样品中 PAHs 总质量的百分率分别为 82.0%、84.5%及 86.7%。综上所述, 在本次调查的中原油田 3 个油泥堆放场油泥中 PAHs 的苯环数主要集中在 2 和 3 环之间, 萘、蒽、菲、芘、苊、菲是油泥中 PAHs 的主要污染物, 其含量影响着油泥中 PAHs 总含量。

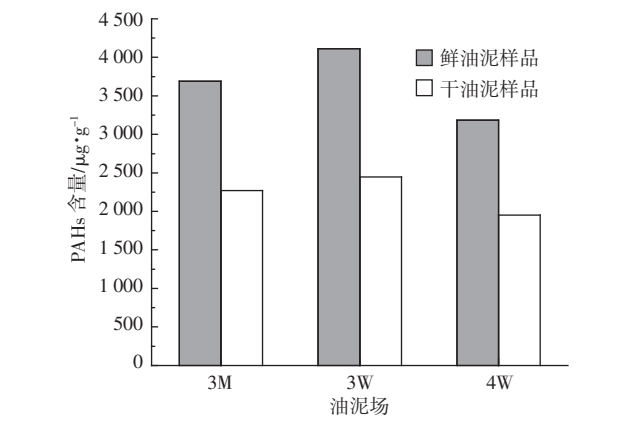


图 4 油泥样品中 PAHs 的含量
Figure 4 Contents of PAHs in oil sludge

分析结果显示, 土壤样品中均检测出 16 种 PAHs, 3M、3W 和 4W 的土壤样品中多环芳烃的含量分别为 $499.9\sim2\,241.3\,\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $578.1\sim2\,408.8\,\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $434.5\sim1\,822.0\,\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 3 个油泥堆放场周围土壤的受污染程度由重到轻依次为: 3W>3M>4W, 与 3 个油泥堆放场油泥中 PAHs 的含量从高到低顺序一致。且土壤样品中 PAHs 的含量与距离油泥的远近有很大相

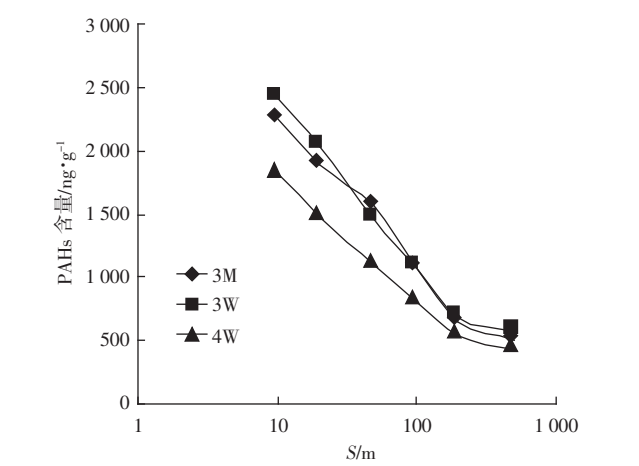


图 5 土壤样品中 PAHs 含量与距离的关系
Figure 5 The relationships of the distance and PAHs contents in soil samples

关性,具体表现为随着与油泥堆放地距离的增大,土壤样品中 PAHs 的含量急剧降低(图 5)。石油源土壤样品中,如表 2 所示,3M 土壤样品中的 PAHs 主要是苯环数在 2~4 环之间的萘、苊、芴、菲、芘和苯并[a]蒽,3W 和 4W 土壤样品中的 PAHs 主要为萘、苊、芴、菲和芘。它们总和占 3M、3W 和 4W 石油源土壤样品中 PAHs 总质量的百分率分别为 75.2%、70.9% 和 77.0%;混合源土壤样品中,3M、3W 和 4W 土壤样品中的 PAHs 主要是萘和菲。它们总和占 3M、3W 和 4W 混合源土壤样品中 PAHs 总质量的百分率分别为 70.0%、67.5%和 68.0%。

2.3 油泥堆放场周围土壤中 PAHs 的污染状况

目前,我国尚未制定农田土壤 PAHs 的允许残留量标准,本研究借用加拿大农业区域土壤 PAHs 的治理标准值,对全部 18 个样点的 9 种 PAHs 残留量采用内梅罗综合指数计算进行评价^[8]。该标准规定,农业区域土壤中萘、菲、芘、苯并[a]蒽、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、二苯并[a,h]蒽、茚并[1,2,3,cd]芘的含量限值为 100 ng·g⁻¹[21]。按照综合污染指数 *P* 值,可将土壤分为安全($P \leq 0.7$)、警戒限($0.7 < P \leq 1.0$)、轻污染($1.0 < P \leq 2.0$)、中污染($2.0 < P \leq 3.0$)和重污染($P > 3.0$) 5 个级别。土壤样品中内梅罗综合指数 *P* 值如表 4 所示,以石油源为 PAHs 主要来源的采样点中,*P* 值的范围为 3.84~5.06,全部达到重污染水平;以混合源为 PAHs 主要来源的采样点中,*P* 值的范围为 1.72~3.62,污染达重污染水平的占 40%,中度污染的占 30%,轻污染的占 30%,表明油泥堆放地周围土壤受到严重污染。

表 4 土壤样品中内梅罗综合指数 *P* 值

Table 4 The marker of <i>P</i> in soil samples					
样品号	<i>P</i> 值	样品号	<i>P</i> 值	样品号	<i>P</i> 值
3M-3	4.49	3W-3	5.06	4W-3	4.16
3M-4	4.36	3W-4	4.90	4W-4	3.93
3M-5	4.35	3W-5	3.84	4W-5	3.61
3M-6	3.495	3W-6	3.62	4W-6	3.26
3M-7	2.58	3W-7	2.61	4W-7	2.39
3M-8	1.98	3W-8	1.92	4W-8	1.72

3 结论

通过对油泥堆放场地及周围土壤中多环芳烃分布特征的调查发现,中原油田周边 3 个油泥堆放场区内的油泥及周边环境均受到 PAHs 的严重污染,不同厂区之间所产生的 PAHs 污染程度不同,但检出

率达到 100%。油泥样品中 PAHs 主要来自于石油源,土壤样品按照 PAHs 来源的不同分为石油源土壤样品和混合源土壤样品。中原油田油泥堆放场及周围土壤受 PAHs 污染程度从高到低的排序为:采油三厂文明污泥堆放场(3W)>采油三厂马寨污泥堆放场(3M)>采油四厂污泥堆放场(4W)。多环芳烃为持久性有机污染物,在石油化工区土壤中的广泛以及超标存在,对行业工人以及周围人群的健康构成了潜在威胁。因此,油泥污染问题应引起深切关注和重视。

参考文献:

[1] 姜 勇,赵朝成,赵东风. 含油污泥特点及处理方法 [J]. 油气田环境保护, 2005, 15(4):38-41.
JIANG Y, Zhao C C, ZHAO D F. Characteristics of oily sludge and several treatment methods [J]. *Environmental Protection of Oil and Gas Fields*, 2005, 15(4):38-41.

[2] Baran S, Bielinska E J, Oleszczuk P. Enzymatic activity in an airfield soil polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. *Geoderma*, 2004, 118:221-232.

[3] Blasco M, Domeno C, Nerin C. Use of lichens as pollution biomonitors in remote areas:comparison of PAHs extracted from Lichens and atmospheric particles sampled in and around the Somport tunnel (Pyrenees) [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40:6384-6391.

[4] Oleszczuk P, Baran S. Polycyclic aromatic hydrocarbons content in shoots and leaves of willow (*salix viminalis*) cultivated on the sewage sludge-amended soil[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2005, 168:91-111.

[5] 黄 进,魏世强. 多环芳烃的环境效应及其生物标志物在环境风险评价中的应用[J]. 河南预防医学杂志, 2003, 14(6):370-374.
HUANG J, WEI S Q. Toxic effect of polycyclic aromatic hydrocarbons and application in the risk assessment of its biomarker [J]. *Henan J Prev Med*, 2003, 14(6):370-374.

[6] 李 军,张 干,祁士华,等. 广州市大气中颗粒态多环芳烃(PAHs)的主要污染源[J]. 环境科学学报, 2004, 24(4):661-666.
LI J, ZHANG G, QI S H, et al. Source analysis and apportionment of particulate phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Guangzhou City[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(4):661-666.

[7] 贾瑞宝. 水中痕量多环芳烃(PAHs)类环境污染物检测方法的研究[J]. 中国环境监测, 1999, 15(1):40-42.
JIA R B. Studies on determination method of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water samples [J]. *Environmental Monitoring in China*, 1999, 15(1):40-42.

[8] 葛成军,安 琼,董元华. 钢铁工业区周边农业土壤中多环芳烃(PAHs)残留及评价[J]. 农村生态环境, 2005, 21(2):66-69.
GE C J, AN Q, DONG Y H. Residue and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs)in soils around a steel mill[J]. *Rural Eco-Environment*, 2005, 21(2):66-69.

[9] 田 蕴,郑天凌,王新红,等. 厦门西港及其邻近海域沉积物中 PAHs 污染特征及生物修复研究建议[J]. 台湾海峡, 2003, 22(2):192-200.
TIAN Y, ZHENG T L, WANG X H, et al. Contamination characteristics

- of polycyclic aromatic hydrocarbons and bioremediation strategy in sediments of Western Xiamen Harbor and its adjacent sea area [J]. *Journal of Oceanography in Taiwan Strait*, 2003, 22(2):192–200.
- [10] Tao S, Cui Y H, Xu F L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin [J]. *Science of The Total Environment*, 2004, 320(1):11–24.
- [11] Doick K J, Klingelmann E, Burauel P, et al. Long-term fate of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in an agricultural soil [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(10):3663–3670.
- [12] Hafner W D, Carlson D L, Hites R A. Influence of local human population on atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(19):7374–7379.
- [13] Duan J C, Bi X H, Tan J H, et al. The differences of the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) between urban and rural sites of Guangzhou, China[J]. *Atmospheric Research*, 2005, 78(34):190–203.
- [14] Zhu L Z, Chen B L, Wang J, et al. Pollution survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Hangzhou, China [J]. *Chemosphere*, 2004, 56(11):1085–1095.
- [15] Kannan K, Johnson–Restrepo B, Yohn S S, et al. Spatial and temporal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Michigan Inland Lakes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(13):4700–4706.
- [16] Qiao M, Wang C X, Huang S B, et al. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China [J]. *Environment International*, 2006, 32(1):28–33.
- [17] Femandes M B, Sicre M A, Boireau A, et al. Polyaromatic hydrocarbon (PAHs) distribution in the Seine River and its Estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1997, 34(11):857–867.
- [18] Sicre M A, Maly J C, Saliot A, et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Mediterranean aerosol [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 1987, 29(1):73–94.
- [19] Wu Y, Zhang J, Zhu Z J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Yalujiang Estuary, North China [J]. *Mar Pollut Bull*, 2003, 46(5):619–625.
- [20] Zeng Y E, Vista C L. Organic pollutants in the coastal environment of San Diego, California I Source Identification and assessment by compositional indices of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environ Toxic Chem*, 1997, 16(2):179–188.
- [21] Annokkee G J. MT–TNO research into the biodegradation of soils and sediments contaminated with oils and PAHs [C]. Wolf K. Contaminated Soil. New York: Kluwer Academic Publishers, 1990. 941–945.