

油田落地原油污染物对玉米影响的研究

曹文钟¹, 晋玉亮², 王 鹏³

(1. 大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318; 2. 哈尔滨工业大学深圳研究生院城市与土木工程学科部, 广东 深圳 518055; 3. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要:通过现场采样对落地原油污染的农田玉米进行了监测分析,并采用模拟试验方法,研究了落地原油对玉米的影响。结果表明,落地原油污染的农田和试验农田,玉米中石油总烃和芳烃质量分数明显地高于背景对照玉米,分别相对增加 41.2%、30.4%和 35.8%和 48.2%;玉米中硫化物、苯并[a]芘含量和背景农田玉米相比差别不大;玉米中酚类含量增加不明显。试验玉米的株高、千粒重、蛋白质在土壤中原油浓度为 200~800 mg·kg⁻¹ 时,均有所增加,但当原油浓度高于某阈值时,对玉米生长发育和营养成分合成有抑制作用;对淀粉含量各浓度组普遍明显地增加,脂肪含量各浓度组差别不明显,无规律性。

关键词: 落地原油;玉米;模拟试验

中图分类号: X503.231 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)05-1935-05

Influence of Ground Crude Oil from Oil Field on Corn Growth and the Contents

CAO Wen-zhong¹, JIN Yu-liang², WANG Peng³

(1. Chemistry and Chemical Engineering College, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China; 2. Department of Urban and Civil Engineering, Harbin Institute of Technology, Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Field corns contaminated by the ground crude oil were monitored and a simulation experiment was carried out to study the effect of ground crude oil on corn. The results indicated that the corn growth and the synthesis of nutrition were accelerated when the content of crude oil in soil was lower than 1 600 mg·kg⁻¹, but they were restrained by the crude oil of more than 1 600 mg·kg⁻¹. The average plant height and grain weight increased by 2.2% and 1.1%, the content of protein and starch increased by 14.1% and 20.5% respectively when the concentration of crude oil in soil is 200~800 mg·kg⁻¹, while, they decreased to some extent by the crude oil of 3 000 mg·kg⁻¹. Compared the cropland polluted by ground oil with the normal cropland, we found that the plant height, grain weight and the content of protein in the polluted field decreased by 8.7%, 6.9% and 7.4% respectively. The ground crude oil had no significant effect on the content of sulfide in the corn. The content of TPHs, aromatic hydrocarbon and phenols in the polluted corns and test corns were obviously higher than those of the normal corns, increasing by 41.2%, 30.4%, 18.4% and 35.8%, 48.2%, 17.8% respectively. The content of TPHs and aromatic hydrocarbon in the test corns increased with the concentration of crude oil in soil, and there was an obviously linear correlation between them. The content of phenols, benzo[a]pyrene and sulfide changed a little and did not show linear correlations with the concentration of crude oil in soil.

Keywords: ground crude oil; corn; simulation experiment

在石油开采及运输等生产过程中,由于工艺水平和处理技术的限制,有许多环节将不可避免地产生一定量的落地原油,这些落地原油将不同程度地危害油田开发区的农田,使农作物受到污染^[1,2]。本文选择了

大庆地区种植面积较大的作物玉米,作为主要研究对象。对大庆地区两处受落地原油污染的农田作物玉米进行了监测分析,并进行了落地原油对玉米影响的模拟试验。

1 落地原油污染对农田作物影响

2003年5月,大庆油田西区高131-27油井在检修中发生事故,大量油水混合物溢出,污染农田约1.3

收稿日期:2007-09-10
作者简介:曹文钟(1965—),硕士,副教授,从事环境工程教学与科研工作。E-mail: caowenzhong06@163.com

hm²,当年播种的玉米无收获。2004 年耕种之前对较大的油块进行清理,仍播种玉米,玉米出苗率 80%,产 3 450 kg·hm⁻²(正常 8 250 kg·hm⁻²)。2005 年仍播种玉米,观察发现,玉米生长发育和背景农田玉米无显著差异。

中区 J2-4 油井,2003 年 7 月管线穿孔跑油,污染耕地面积约 4 hm²,覆盖油层最厚的地方达 20 cm,当年播种的玉米无收获。2004 年为了能耕种,翻地较深,仍播种玉米,玉米出苗率 70%,产 3 000 kg·hm⁻²(正常 8 250 kg·hm⁻²)。2005 年仍播种玉米,观察发现,玉米生长发育和背景农田玉米无显著差异。

1.1 落地原油污染农田土壤中污染物的含量

2005 年 10 月,对中区 J2-4 油井污染的耕地和西区高 131-27 污染的各 3 个土壤混合样品,进行主要的石油污染物和硫化物的浓度测定,测定结果见表 1。

表 1 污染农田土壤石油类有机污染物测定结果
Table 1 The concentration of organic pollutants in cropland polluted by ground crude oil

样品	总烃 /mg·kg ⁻¹	芳烃 /mg·kg ⁻¹	酚 /mg·kg ⁻¹	苯并[a]芘 /μg·kg ⁻¹	硫化物 /mg·kg ⁻¹
A	3 837.72	765.06	0.071	70.92	0.11
B	2 608.92	528.16	0.053	48.19	0.12
土壤背景值均值	48.36	9.37	0.032	0.65	0.07
土壤背景值范围	24.33~79.43	4.60~13.55	0.016~0.048	0.03~1.12	0.06~0.12

注:A 为中区 J2-4 油井污染耕地样品均值,B 为西区高 131-27 油井污染耕地样品均值。

Note: A indicates the averages of soil samples from polluted cropland by J2-4 oil well in middle region; B indicates the averages of soil samples from polluted cropland by 131-27 oil well in west region.

两处落地原油污染的农田土壤均经过 3 个生长季降解后,污染样品浓度明显高于背景农田的样品。两处原油污染的耕地中石油总烃、芳烃、酚、苯并[a]芘的均值超过土壤背景值各项指标的 65.7 倍、68.0 倍、1.0 倍、90.6 倍。

1.2 落地原油污染农田作物中污染物的分析

土壤是植物生长发育基地,是其水分、营养物质、微量元素的供应仓库,同时植物也能从土壤中吸收有毒有害物质,并不断地积累和贮存^[3]。经过大量原油污染的农田,在耕种前均对较大油块进行清理,深翻地,经过 3 年的耕种,在被落地原油污染的两处耕地各采集 3 份玉米混合样品,进行有机污染物和硫化物含量的测试分析;与没有被原油污染的对照点玉米样品中相应有机污染物和硫化物含量相比较,综合结果

见表 2。

表 2 落地原油污染农田与背景农田玉米中有机污染物测定结果
Table 2 The concentrations of organic pollutants in the corns of polluted cropland and background cropland

样品	总烃 /mg·kg ⁻¹	芳烃 /mg·kg ⁻¹	酚 /mg·kg ⁻¹	苯并[a]芘 /μg·kg ⁻¹	硫化物 /mg·kg ⁻¹
A	39.95	8.66	1.446	2.451	0.08
B	36.08	7.74	1.488	2.243	0.04
背景均值	26.92	6.29	1.239	1.844	0.06
背景范围	22.38~31.50	5.23~7.35	0.987~1.492	0.624~3.064	0.01~0.03

注:A、B 均是 2005 年 10 月在被落地原油污染 3 年的农田采集的玉米样品,A 代表中区 J2-4 油井污染耕地玉米中均值,B 代表西区高 131-27 污染耕地玉米中均值。下表同。

Note: A and B are corn samples collected in Oct. 2005 from polluted field by ground crude oil for three years, A indicates the averages of corn samples from polluted cropland by J2-4 oil well in middle region; B indicates the averages of corn samples from polluted cropland by 131-27 oil well in west region. The same below.

对表 2 测定结果进行综合分析如下:

(1)被污染的农田玉米中石油总烃和芳烃总量含量明显地高于背景玉米,分别相对增加 41.2%和 30.4%。

(2)酚类含量增加的不明显,相对增加 18.4%,这是与酚在土壤中分解较快有关^[4]。

(3)苯并[a]芘在玉米中含量相对增加 27.3%,但并未超过大庆地区玉米中的范围,低于《食品中污染物限量》(GB 2762—2005)中规定的 5 μg·kg⁻¹ 标准。

(4)污染的农田玉米中硫化物含量和背景玉米差别不大,均在大庆地区玉米中的范围,说明原油污染的农田不能使农作物中有毒的硫化物含量的增加。

1.3 落地原油对作物生长发育和营养物质的影响

被原油污染的农田各采集 3 混合份玉米样品和背景农田玉米进行对照测定,结果见表 3。

由表 3 污染农田玉米与背景农田玉米对照比较,由于污染土壤中石油总烃、芳烃等污染物浓度很高,超过土壤背景值各项指标的 65.7 倍、68.0 倍,直接导致了作物株高、千粒重(玉米产量)和蛋白质含量都有降低,平均降低 8.7%、6.9%和 7.4%;污染农田玉米中脂肪含量与背景农田玉米中脂肪含量差别不明显,无规律性。

2 落地原油对农作物影响模拟试验

2.1 试验材料与方法

(1)试验材料

实验土壤:大庆地区典型的碳酸盐黑钙土,容重

表 3 落地原油污染农田和背景农田玉米生长发育和营养成分测定结果

Table 3 The growth and nutrition of corn in polluted cropland and background cropland						
类别	样品	株高	千粒重 g	蛋白质%	淀粉%	脂肪%
污染区	A ₁	198.6	308.9	8.85	61.24	4.25
	A ₂	203.8	310.2	8.97	62.30	4.16
	A ₃	204.5	312.3	9.01	63.01	4.30
	B ₁	213.6	334.4	9.20	65.76	4.15
	B ₂	219.7	323.5	9.17	64.56	4.23
	B ₃	220.3	321.7	9.14	63.48	4.13
	均值	210.1	318.5	9.06	63.39	4.20
背景	均值	230.1	342.2	9.78	56.03	4.18
	范围	222.3~236.4	310.7~365.4	9.32~10.25	53.89~58.32	4.10~4.41
污染与背景		-8.7	-6.9	-7.4	13.1	—

在 130 kg·m⁻³,曾经有 2 年耕作史,周围无污染;
玉米种子:有大庆市农科所提供的辽 7012/舟 340 杂交 1 号;
供试原油:采油一厂中区联合转油站提供,供试原油浓度 97.5%,比重 800 kg·m⁻³。

(2)试验方法

实验小区面积 2 m×1 m,土层厚度 0.2 m,小区实验土壤重量 520 kg,土壤中石油烃浓度为 52.3 mg·kg⁻¹,土壤中加入原油量见表 4。

Table 4 The content of crude oil added into the experiment plot							
小区号	0	1	2	3	4	5	6
土壤中原油浓度/mg·kg ⁻¹	52.3	200	300	400	800	1 600	3 000
加入原油量/g	0.0	79.1	132.6	186.2	400.3	828.6	1 578.2

注:试验土壤中加入原油 79.1 g 时,土壤中的原油浓度为 200 mg·kg⁻¹,以此类推。

试验玉米在 4 月 28 日播种,生长期进行相应的田间管理,10 月 25 日采集相应的土壤样品和植物样品。在玉米生长、发育期间,记录玉米秆形态、颜色、生长状态、花期和成熟期的植株高度和种子千粒重等。

2.2 结果与讨论

2.2.1 落地原油在土壤污染模拟试验中的残留情况

通过田间小区试验,经过一个生长季,原油在土壤中残留测定结果见表 5。

田间玉米试验,在加入土壤中的原油浓度为 200~800 mg·kg⁻¹,总烃、芳烃的降解率随加入土壤中的原油浓度的增加而增加,到 800 mg·kg⁻¹ 为最佳降解,其后总烃、芳烃的降解率随加入土壤中的原油浓

表 5 原油在田间土壤中残留测定结果
Table 5 The residual concentration of crude oil in soil

小区号	1	2	3	4	5	6
种植前/mg·kg ⁻¹	200	300	400	800	1 600	3 000
总烃	46.68	65.80	70.68	160.05	345.35	651.03
芳烃	46.68	65.80	70.68	160.05	345.35	651.03
一个生长季后/ mg·kg ⁻¹	105.27	142.31	147.31	272.79	715.44	1 423.04
总烃	105.27	142.31	147.31	272.79	715.44	1 423.04
芳烃	25.73	35.15	36.36	67.89	176.75	359.81

度的增加而下降。
2.2.2 试验农作物中主要污染物概况
玉米子实中总烃、芳烃、酚、苯并[a]芘与对照组的相对差和土壤中原油浓度关系见图 1。

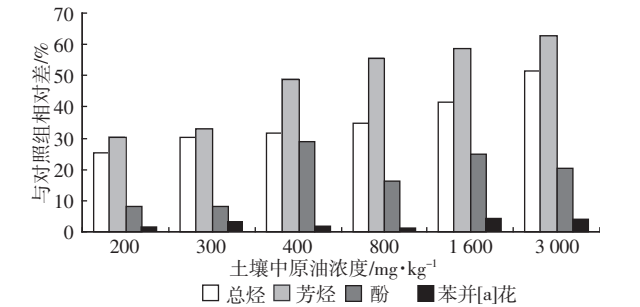


图 1 试验玉米加入不同原油浓度与对照组变化图
Figure 1 Changes of main pollutants in corn grains with different concentrations of crude oil

从图 1 可以看出,试验组玉米中总烃和芳烃含量明显高于对照组,其含量平均相对增加 35.8%和 48.2%,进一步证明了农作物对总烃和芳烃有较强的吸收作用。酚类物质也普遍高于对照组,但不明显,其含量平均相对增加 17.8%。说明总烃、芳烃和酚类物质 3 种有毒有机物在玉米子实中有一定的富集作用。试验组和对照组玉米中苯并[a]芘含量差别不大。

田间小区试验中,玉米果实中的有机污染物总烃、芳烃、酚、苯并[a]芘和硫化物含量随土壤中不同原油浓度的变化情况如图 2~图 5 所示。

从图 2 至图 5 中可明显看出,玉米中总烃、芳烃含量随着土壤中原油浓度的增加而有增加的趋势;酚含量也有增加的趋势,但不明显;苯并[a]芘和硫化物含量则没有这种趋势。

将试验玉米中有机物与土壤中原油浓度进行相关性分析,分析结果见表 6。结果表明,玉米中总烃、芳烃含量与土壤中原油浓度存在着显著的线性回归关系,线性回归方程分别为 $Y=0.003\ 4X+33.92$ 、 $Y=0.000\ 98X+8.41$,其线性相关系数分别为 0.789 2 和 0.711 9,酚、苯并[a]芘、硫化物与土壤中原油浓度不存

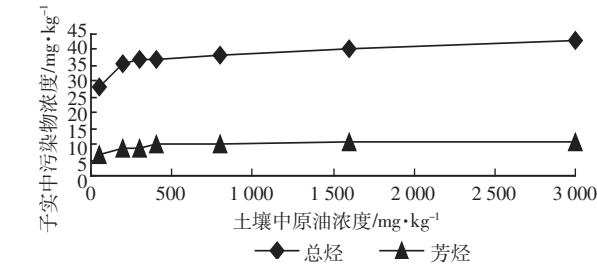


图 2 土壤中不同原油浓度对试验玉米中总烃、芳烃含量影响变化图

Figure 2 The impact of different concentrations of crude oil in soil on the content of TPHs and aromatic hydrocarbon in the test corn

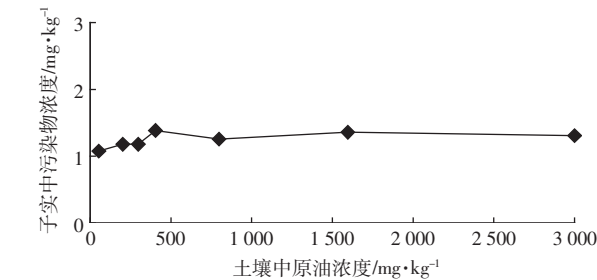


图 3 土壤中不同原油浓度对试验玉米中酚类污染物含量影响变化图

Figure 3 The impact of different concentrations of crude oil in soil on the content of phenols in test corn

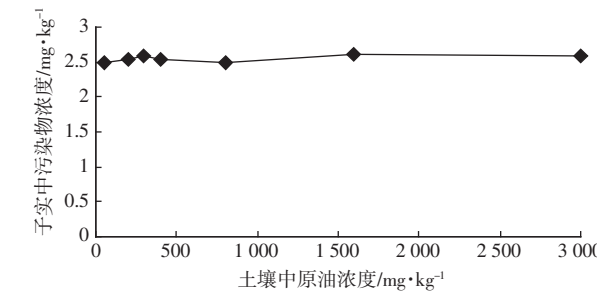


图 4 土壤中不同原油浓度对试验玉米中苯并[a]芘含量影响变化图

Figure 4 The impact of different concentration of crude oil in soil on the content of benzopyrene[a] in test corn

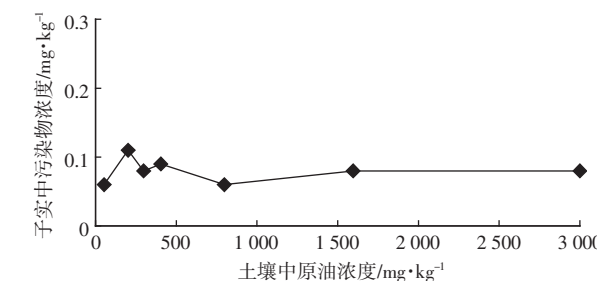


图 5 土壤中不同原油浓度对田间玉米硫化物含量影响变化图

Figure 5 The impact of different concentration of crude oil in soil on the content of sulfide in test corn

在线性相关关系。

上述试验结果充分说明,农作物对土壤中原油有较强的吸收作用。如果土壤中原油含量过高,可使植物产生毒性作用,破坏植物体细胞,阻碍呼吸作用、蒸腾作用,破坏叶绿素的合成,抑制营养物质吸收和转移,造成植物黄化、死亡。

表 6 玉米中污染物含量与土壤原油浓度含量相关性分析结果

Table 6 Correlation analysis between the pollutant concentrations in the corn and in soil

污染物	一元线性回归方程	相关系数	P值判断	显著性检验
总烃	$Y=0.003\ 4X+33.92$	$r=0.789\ 2$	$0.01<P\leq 0.05$	显著
芳烃	$Y=0.000\ 98X+8.41$	$r=0.711\ 9$	$0.01<P\leq 0.05$	显著
酚	—	$r=0.383\ 5$	$P>0.05$	无显著
苯并[a]芘	—	$r=0.533\ 0$	$P>0.05$	无显著
硫化物	—	$r=0.118\ 1$	$P>0.05$	无显著

2.2.3 原油对实验农作物生长发育的影响

农作物的生产发育和产品的营养要素除与品种有关外,还与环境因素有密切关系,特别是土壤条件起着决定性的作用^[9]。

当土壤中加入不同浓度的原油时,对田间玉米生长发育影响见图 6。

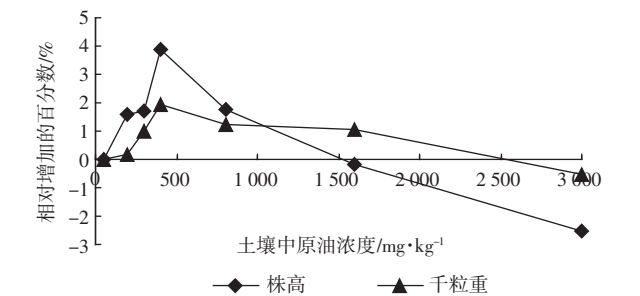


图 6 土壤中不同原油浓度对试验玉米生长发育影响变化图

Figure 6 The impact of different concentrations of crude oil in soil on the growth of test corn

从图 6 可以看出,土壤中原油浓度从 200~800 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,植株的相对高度逐渐增加,使玉米株高平均增加 2.2%,其中以 400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 最明显,相对增高 3.9%,从 1 600~3 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 开始降低,分别降低 0.2%、2.5%;土壤中原油浓度由 200~800 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,试验玉米千粒重逐渐增加,使玉米千粒重平均增加 1.1%,其中以 400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 最明显,相对增加 1.9%,土壤中原油浓度达 3 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,试验玉米千粒重则下降 0.5%。

2.2.4 原油对试验农作物籽实营养成分的影响

当土壤加入不同浓度的原油时,对田间玉米营养成分影响见图 7。

田间试验玉米蛋白质含量,土壤中的原油浓度从 200~800 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 4 个浓度组和对照组相比都有所提高,使蛋白质平均增加 14.1%,其中 400 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 最明显,相对增加了 19.4%,而土壤中的原油浓度为 3 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,则下降了 7.5%;淀粉含量各浓度组普遍明显地增加,平均增加 20.5%,以 400、800 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 浓度组为最好,分别相对提高 26.6%、26.2%,最高浓度组 3 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,亦相对提高 18.9%;脂肪含量各浓度组差别不明显,无规律性。

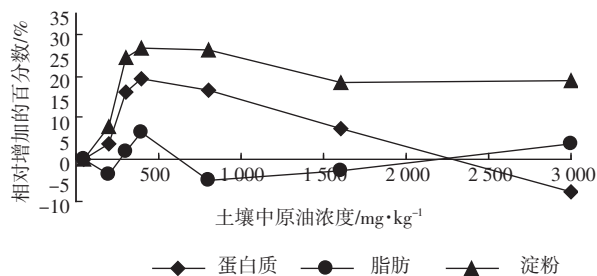


图 7 土壤中不同原油浓度对试验玉米营养成分影响变化图

Figure 7 The impact of different concentrations of crude oil in soil on the nutrients of test corn

试验表明,农作物对土壤中原油有较强的吸收作用,土壤中含较低浓度原油时,对玉米的生长、发育和营养物质的合成起到促进作用,土壤中的原油较高时,就会起抑制作用,土壤中的原油过高时,就会引起植物产生生理毒性,导致植物死亡。

土壤中的原油能促进玉米的生长、发育和营养物质的合成,这是由于原油中的环烷烃类能促进固氮菌、青霉菌的发育并加速繁殖,促使土壤肥料氨化、纤维化和微生物分解,为微生物青霉菌、固氮菌的发育创造条件。能促进土壤中氮的积累和有机肥料的分解,使作物易于吸收,从而加速作物生长发育和营养物质的积累^[6]。

由于本试验设计土壤加原油浓度还未达到抑制作物生长、中毒和损害的程度,故在作物形态上未观察到明显的不良性状。

3 结论

(1)石油污染物能沿食物链富集,落地原油污染的农田和试验农田,玉米中石油总烃和芳烃含量比对照玉米分别相对增加 41.2%、30.4%和 35.8%、48.2%;

玉米中酚类、硫化物、苯并(a)芘的含量变化不明显。

(2)试验各浓度组的玉米中总烃、芳烃含量随着土壤中原油浓度的增加而增加,其含量与土壤中原油浓度存在着显著的线性回归关系,线性回归方程分别为 $Y=0.003\ 4X+33.92$, $Y=0.000\ 98X+8.41$, 其线性相关系数分别为 0.789 2 和 0.711 9。试验玉米中酚、苯并[a]芘和硫化物含量与土壤中原油浓度不存在线性相关关系。

(3)试验表明,落地原油污染物对玉米生长发育影响的阈值大致为 1 600 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,低于此浓度对玉米的生长、发育和营养物质的合成起促进作用,反之就会有抑制作用。株高、千粒重(玉米产量)、蛋白质在土壤中原油浓度为 200~800 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,均有所增加,在土壤中最高原油浓度为 3 000 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,玉米的株高、千粒重、蛋白质含量有所降低。淀粉含量各浓度组普遍明显地增加,脂肪含量各浓度组无规律性。污染农田玉米的调查是与此相符合,落地原油污染的农田玉米,经过 3 个生长期,其玉米的株高、千粒重(玉米产量)和蛋白质含量都有降低,平均降低 8.7%、6.9%和 7.4%。

参考文献:

- [1] 雷艳秋, 孟宪楠. 原油对草原多年生植物影响调查研究[J]. 北方环境, 2001, 3: 27-28.
- [2] 耿春香, 路 帅. 西北地区土壤中石油类污染物的垂直渗透规律[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(1): 61-62
GENG Chun-xiang, LU Shuai. A vertical transfer regularity of oil pollutant in the soil of the northwest[J]. *Environmental pollution & control*, 2003, 25(1): 61-62.
- [3] 高拯民. 土壤-植物系统污染生态研究[M]. 北京, 中国科学技术出版社, 1981. 25-34.
- [4] 齐永强, 王红旗, 郭 森. 土壤石油生物降解影响因子正交实验分析[J]. 重庆环境科学, 2002, 24(2): 29-32.
QI Yong-qiang, WANG Hong-qi, GUO San. Impact factors on the bioremediation of oil in soil[J]. *Chongqing Environmental Science*, 2002, 24(2): 29-32.
- [5] 刘文霞, 孟祥远, 冯建灿, 等. 中原油田耕地污染分析[J]. 农业环境保护, 2002, 21(1): 56-59.
LIU Wen-xia, MENG Xiang-yuan, FENG Jian-can, et al. Pollution of farmland soil by petroleum industry in the Central Plains Oil Field [J]. *Agro-environmental Protection*, 2002, 21(1): 56-59.
- [6] 吕志萍, 程龙飞. 石油污染土壤中石油含量对玉米的影响[J]. 油气田环境保护, 2001, 11(1): 36-37.
LV Zhi-ping, CHENG Long-fei. The influence on corn growth caused by petroleum concentration of soil contaminated by petroleum [J]. *Environmental Protection of Oil & Gas Fields*, 2001, 11(1): 36-37.