

# 石油化工业对周边土壤中金属元素的影响分析

张春荣<sup>1</sup>, 柏得植<sup>1</sup>, 李少勇<sup>2\*</sup>, 姚春卉<sup>3</sup>

(1. 山东科技大学地球科学与工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 山东省煤田地质局第二勘探队, 山东 济宁 272100; 3. 山东省煤田地质局第五勘探队, 山东 济南 250100)

**摘要:**在黄岛石油化工区周边采集土壤样品 27 个, 测定土壤中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 等元素, 并运用统计分析、土壤质量综合指数法对测定结果做系统分析。结果表明, 除 As 外, 黄岛石油化工区周边土壤中 Cd、Cu、Cr、Hg、Ni、Pb、Zn 的测定均值均超过青岛市土壤背景值。Cd、Pb、Zn 空间分布大体一致, 测定值最高的地方均是离石油化工区最近的地方。Cr、Cu、Ni 离石油化工区越远, 测定值越低。而 Hg 则相反, 离石油化工区越远测定值越高。黄岛石油化工区周边土壤不宜用作农用地, 除 1 处不宜用作建设用地 I 类外, 其他均可作为建设用地 I 类和 II 类。

**关键词:** 金属元素; 综合质量指数法; 石油化工业; 土壤

中图分类号: X508; X833 文献标志码: B 文章编号: 1006-2009(2023)01-0068-04

## Influence of Petrochemical Industry on Metal Elements in Surrounding Soil

ZHANG Chun-rong<sup>1</sup>, BAI De-zhi<sup>1</sup>, LI Shao-yong<sup>2\*</sup>, YAO Chun-hui<sup>3</sup>

(1. College of Earth Sciences and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. The Second Prospecting Team of Shandong Coal Geology Bureau, Jining, Shandong 272100, China; 3. The Fifth Prospecting Team of Shandong Coal Geology Bureau, Jinan, Shandong 250100, China)

**Abstract:** 27 soil samples were collected around the petrochemical area in Huangdao to determine As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, etc., the measured value was systematically analyzed by statistical analysis and comprehensive index of soil quality. The results showed that except As, the mean measured value of Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn in the soil surrounding Huangdao petrochemical area were above the soil background values of Qingdao. The spatial distribution of Cd, Pb and Zn was generally the same, and the places with the highest measured value were closest to the petrochemical area. The farther away from the petrochemical area, the lower the measured value of Cr, Cu and Ni. On the contrary, the farther away from the petrochemical area, the higher the measured value of Hg. The soil surrounding Huangdao petrochemical area was not suitable for agricultural use. Except for one place which was not suitable for use as class I construction land, all the others could be used as class I and II construction land.

**Key words:** Metal elements; Comprehensive quality index method; Petrochemical industry; Soils

工矿企业产生的大量污染物通过各种途径进入城区土壤, 如金属加工和冶炼、化工生产、电子制造、汽车尾气排放等<sup>[1-2]</sup>。污染物中的金属元素难降解、毒性大, 进入土壤后不仅能改变土壤的理化性质, 还能降低土壤质量, 恶化土壤生态环境, 可通过手口摄入、皮肤吸收、呼吸等进入人体<sup>[3]</sup>。

金属元素污染已成为全球主要的土壤环境问

题之一, 越来越受到各界学者的关注<sup>[4-5]</sup>。石油化

收稿日期: 2022-03-29; 修订日期: 2022-11-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(71303140, 71403151); 2019年度山东省煤田地质局科研专项基金资助项目(鲁煤地科学[2019]11号)

作者简介: 张春荣(1973—), 女, 山东郓城人, 高级实验师, 博士, 研究方向为环境地质、水文水资源。

\* 通信作者: 李少勇 E-mail: SHAO\_YONG\_LI@126.com

工业是我国经济发展的重要支柱<sup>[6]</sup>,在其炼制、运输等过程中会排放大量重金属<sup>[7-8]</sup>,石油化工区周边土壤污染可能会严重影响周边居民的身心健康<sup>[9]</sup>。虽然石油化工业对周边农田土壤重金属影响的研究较多<sup>[7,10]</sup>,但其对周边城区土壤影响的研究较少。今选取黄岛开展石油化工业对周边城区土壤中金属元素的影响分析,以期对黄岛及其他城市石油化工区周边土壤中金属元素的污染防治提供支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

黄岛位于青岛市西南部(E119°30' ~ E120°11', N35°35' ~ N36°08'),属北温带季风气候区。黄岛是国家重要的能源和战略储备基地,拥有数十家国内外知名大型石油化工企业,年产值超过千亿元。黄岛油库现担负着胜利油田、进口原油等输送、装卸后的储存、中转、外输等,其土壤重金属主要污染源为装卸、储存、中转、外输过程中油的泄漏和交通运输污染。中国石化青岛炼油化工有限责任公司成立于 2004 年,其催化裂化、加氢裂化、延迟焦化等高温高压生产工艺会产生大气降尘、水污染和外输过程中的交通污染等。青岛丽东化工有限公司年产芳烃类产品 200 万 t,石油加工生产过程中会产生大气降尘、水污染等。

### 1.2 土壤样品采集

2019 年 5 月,根据《多目标区域地球化学调查规范(1:250 000)》(DD 2005—01)要求,在黄岛石油化工区的周边及其附近的居民区、绿化带采集 27 个土壤样品。土壤样品采集时,在取样点周围 100 m 范围内的 3 ~ 5 个点,用无污染的竹勺先刮去表层浮土,然后采集 20 cm 深的土柱,清除其中的杂物,放入干净的土壤采集袋中,最终得到约 1 kg 的混合土样。

### 1.3 土壤样品化验分析

采集的土壤样品经自然风干后研磨、缩分,选取其中生物毒性显著的 As、Cd、Cu、Cr、Hg、Ni、Pb、Zn 等进行分析。根据《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法》(GB/T 22105.2—2008),用 AFS-8520 型原子荧光光度计测定土壤样品中的 As、Hg。根据《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》(HJ 803—2016),用 iCAP RQ 型电感耦合等离子体质谱仪测定土壤样品中的 Cr、Zn、Pb、Cd、Cu、Ni。

根据《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》(DD 2005—02),土壤样品分析采用重复样品、抽查等方法进行质量控制,确保测定结果准确。实验采集的土壤样品全部由具有地质实验测试甲级资质的山东省煤田地质局第五勘探队分析测试中心化验分析。

### 1.4 土壤综合质量指数法

土壤综合质量指数法同时考虑了土壤环境质量标准、土壤元素背景值和元素价态效应等,是一种更适用于土壤重金属复合和单独影响评价的方法<sup>[11-12]</sup>,计算公式见式(1)~(4):

$$\text{RIE} = \left[ \sum_{i=1}^N (P_{ssi})^{1/n} \right] / N \quad (1)$$

$$\text{DDDB} = \left[ \sum_{i=1}^N (P_{sbi})^{1/n} \right] / N \quad (2)$$

$$\text{DDSB} = \left[ \sum_{i=1}^N (C_{si} / C_{bi})^{1/n} \right] \quad (3)$$

$$\text{IICQ} = X \times (1 + \text{RIE}) + Y \times \text{DDDB} / \text{DDSB} \quad (4)$$

式中:RIE 为土壤金属元素相对影响当量;DDDB 为土壤金属元素偏离背景值程度;DDSB 为土壤标准值偏离背景值总体程度;IICQ 为综合质量影响指数; $P_{ssi}$  为金属元素测定值与评价标准值的比值,当其 > 1 时取 1,其他为 0; $X$  为  $P_{ssi}$  的总和,是土壤重金属元素超过标准值的数量; $P_{sbi}$  为金属元素测定值与背景值的比值,当其 > 1 时取 1,其他为 0; $Y$  为  $P_{sbi}$  的总和,是土壤重金属元素超过背景值的数量; $C_{si}$  为金属元素  $i$  评价标准值; $C_{bi}$  为金属元素  $i$  的背景值; $N$  为测定金属元素的数量; $n$  为测定元素  $i$  的氧化数。由于土壤环境质量标准值已经考虑了元素氧化数与毒性的关系,故在实际评价中一般采用元素在土壤中的稳定态,如 As、Cd、Cu、Cr、Hg、Ni、Pb、Zn 的氧化数分别为 5、2、2、3、2、2、2、2<sup>[11]</sup>。

土壤质量的情况主要为:

(1) 当  $X = 0, 0 < \text{IICQ} < 1$  时,表明土壤无超标现象,且在特定指标下土壤环境质量健康、良好。

(2) 当  $X \geq 1, \text{IICQ} > 1$  时,表明土壤已经有超标现象。 $1 < \text{IICQ} \leq 2$  为轻微污染(轻微超标)(II); $2 < \text{IICQ} \leq 3$  为轻度污染(轻度超标)(III); $3 < \text{IICQ} \leq 5$  为中度污染(中度超标)(IV); $\text{IICQ} > 5$  为重度污染(重度超标)(V)<sup>[11]</sup>。

### 1.5 数据处理与图件制作

采用 Excel 对黄岛石油化工区周边土壤金属元

素分析数据进行统计分析,并运用 Surfer、CorelDRAW 等软件绘制表层土壤金属元素空间分布图等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 土壤金属元素的特征

对采集的土壤样测定结果进行统计,结果表明,黄岛石油化工区周边土壤中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的测定值分别为 1.71 mg/kg ~ 7.40 mg/kg、0.077 mg/kg ~ 0.670 mg/kg、33.5 mg/kg ~ 180.5 mg/kg、12.8 mg/kg ~ 92.8 mg/kg、0.008 mg/kg ~ 0.189 mg/kg、14.3 mg/kg ~ 72.8 mg/kg、19.7 mg/kg ~ 77.9 mg/kg、48.2 mg/kg ~ 635.7 mg/kg,最大值分别是最小值的 4.3 倍、8.7 倍、5.4 倍、7.3 倍、23.6 倍、5.1 倍、4.0 倍、13.2 倍,均具有明显的差异,相对标准偏差分别为 0.30、0.63、0.51、0.59、1.1、0.53、0.34、0.85,其中 As、Pb < 0.5,而 Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Zn 均 > 0.5,尤其是 Hg > 1,空间分布非常不均匀,属于强变异元素,可能受到人为因素的明显影响。

除 As 外,黄岛石油化工区周边土壤中 Cd、Cu、Cr、Hg、Ni、Pb、Zn 的平均值均超过青岛市土壤背景值,可能受到人为因素的影响<sup>[13]</sup>。黄岛石油化工区周边土壤中 As、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 低于《农用地土壤环境质量标准(试行)》(GB 15618—2018)(以下简称《质量标准》)中性土壤其他土地类型土壤筛选值,Cd、Zn 却超过了其土壤筛选标准。而土壤中金属元素平均值均低于《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)(以下简称《控制标准》)I类、II类用地的筛选值,未超过国家建设用地土壤筛选标准。

黄岛石油化工区周边土壤金属元素平均值与西班牙的塔拉戈纳和新疆独山子石油化工区周边城市土壤金属元素平均值相比,As、Cd、Cu、Hg、Ni 最低,Pb、Zn 最高,Cr 高于西班牙的塔拉戈纳,低于新疆的独山子<sup>[8,14]</sup>。

### 2.2 土壤金属元素的空间分布特征

根据采集的黄岛土壤样品金属元素测定结果,运用 Surfer 软件绘制 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的空间分布图,见图 1(a)—(h)。由图 1(a)—(h)可见,黄岛石油化工区周边土壤金属元素的空间分布并不均匀。其中,As 值大多低于青岛市背景值 7.0 mg/kg<sup>[15]</sup>,表明没有受到石油化工工业的明

显影响。总体来看,Cd、Pb、Zn 空间分布大体一致,测定值大多高于青岛市相应的土壤背景值 0.098 mg/kg、24.2 mg/kg、48 mg/kg<sup>[15]</sup>,且最高的地方均是离石油化工区最近的地方,表明黄岛石油化工区周边土壤 Cd、Pb、Zn 可能受到石油化工工业的明显影响。Cr、Cu、Ni 值为北高南低,离石油化工区越远,Cr、Cu、Ni 值越低,表明黄岛石油化工区周边土壤中的 Cr、Cu、Ni 可能受到石油化工工业的影响。而 Hg 则相反,南高北低,离石油化工区越远土壤 Hg 值越高。由于 Hg 主要来源于燃煤、燃油、荧光灯等废物的排放,可以远距离迁移<sup>[16]</sup>,故黄岛

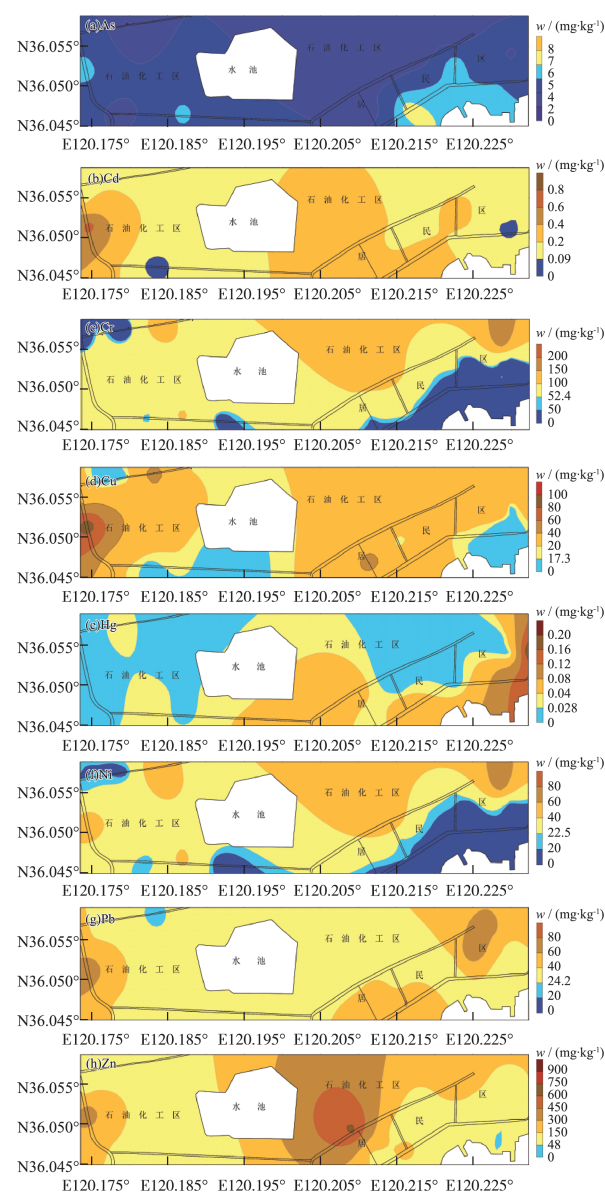


图1 土壤中金属元素空间分布

Fig. 1 Spatial distribution of metal elements in soil

石油化工区周边土壤 Hg 可能受石油化工区的影响较小。

### 2.3 土壤重金属综合污染评价

根据上述土壤样品金属元素测定结果,背景值选取青岛市土壤重金属背景值<sup>[15]</sup>,评价标准用《质量标准》中的中性土壤其他土地类型,用土壤综合质量指数法计算公式(1)~(4)进行计算,其综合质量影响指数 IICQ 最小为 1.06,表明土壤均有污染,平均值是 2.89,为轻度污染(Ⅲ),最大值是 7.55,为重度污染(Ⅴ)。表明现状条件下黄岛石油化工区周边土壤中金属元素均超过《质量标准》中的中性土壤其他土地类型,不宜用作农用地。而以《控制标准》I、II类用地的筛选值作为标准,用土壤综合质量指数法计算公式(1)~(4)计算,其中 I 类建设用地综合质量影响指数 IICQ 最小值 0.12、平均值 0.54,均 < 1,表明黄岛石油化工区周边土壤大多可以用作 I 类建设用地;而其最大值为 1,表明局部存在一定的污染,不宜用作 I 类建设用地。II类用地综合质量影响指数 IICQ 均 < 1,表明黄岛石油化工区周边土壤用作 II类建设用地土壤环境质量良好,适宜用作 II类建设用地。

### 3 结语

黄岛石油化工区周边土壤中 As、Cd、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb、Zn 的均值分别为 4.64 mg/kg、0.197 mg/kg、67.9 mg/kg、28.1 mg/kg、0.036 mg/kg、28.7 mg/kg、41.6 mg/kg、143.1 mg/kg,金属元素的空间分布不均匀,其中 As 大多低于青岛市背景值,Cd、Pb、Zn 空间分布大体一致,均值大多高于青岛市相应的土壤背景值,且其均值最高的地方均是离石油化工区最近的地方。Cr、Cu、Ni 均值为北高南低,离石油化工区越远,Cr、Cu、Ni 均值越低。而 Hg 则相反,南高北低,离石油化工区越远土壤 Hg 均值越高。黄岛石油化工区周边土壤重金属用《质量标准》中的中性土壤其他土地类型为标准进行综合质量评价均有污染,多为轻微污染,局部为重度污染,现状条件下不宜用作农用地。如果石油化工业集中搬迁至董家口经济区,土地转型为农用地,那么需要进行土壤重金属污染修复,以满足农用地环境质量标准。用《控制标准》I类为标准进行综合质量评价,除 1 处污染外其他为良好,可以用作建设用地 I 类。用《控制标准》II类为标准进行综合质量评价,均为土壤环境质量良好,可以用

作建设用地 II 类。

### [参考文献]

- [1] SONG B, GUO G H, LEI M, et al. Assessments of contamination and human health risks of heavy metals in the road dust from a mining county in Guangxi, China [J]. *Human and Ecological Risk Assessment*, 2018, 24(6): 1606 - 1622.
- [2] 许可, 杨森, 任梦溪, 等. 复杂污染源下采煤沉陷区土壤重金属分布及行为特征[J]. *环境监测管理与技术*, 2021, 33(6): 29 - 34.
- [3] MOHAMMAD O, MOHAMMAD S K, ALMAS Z, et al. Soil contamination, nutritive value, and human health risk assessment of heavy metals: An overview [M]//ALMAS Z, PARVAZE A W, MOHAMMAD S K. *Toxicity of heavy metals to legumes and bioremediation*. Vienna: Springer, 2012: 1 - 27.
- [4] 费坤, 汪甜甜, 邹文嵩, 等. 土壤重金属污染空间插值及其验证方法研究综述[J]. *环境监测管理与技术*, 2022, 34(2): 1 - 6.
- [5] ZBIGNIEW M K, GRAZYNA O, BARBARA Z. Phytotoxicity and phytogenotoxicity of soil and air in the vicinity of a petrochemical plant in Plock (Poland) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(19): 24430 - 24437.
- [6] 胡文瑞, 鲍敬伟. 石油行业发展趋势及中国对策研究[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2018, 42(4): 1 - 10.
- [7] 赵秀峰, 王强盛, 石宁宁, 等. 石化园区周边农田土壤重金属污染分析与评价[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(1): 133 - 141.
- [8] WANG W, LAI Y S, MA Y Y, et al. Heavy metal contamination of urban topsoil in a petrochemical industrial city in Xinjiang, China [J]. *Journal of Arid Land*, 2016, 8(6): 871 - 880.
- [9] CHAO H T, CHEN L L, PO C Y. Modeling contamination conditions in small-scale industrial areas to estimate health savings benefits associated with remediation [J]. *Heliyon*, 2018, 4(12): 1 - 16.
- [10] 李鑫, 王继富, 陈丹宁, 等. 大庆市大同区四乡镇农田土壤重金属污染评价[J]. *北方园艺*, 2014(19): 175 - 178.
- [11] 王玉军, 刘存, 周东美, 等. 一种农田土壤重金属影响评价的新方法: 土壤和农产品综合质量指数法[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(7): 1225 - 1232.
- [12] GAN Y D, MIAO Y J, WANG L H, et al. Source contribution analysis and collaborative assessment of heavy metals in vegetable-growing soils [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(42): 10943 - 10951.
- [13] 范允慧, 王艳青. 浙江省四大平原区土壤元素背景值特征[J]. *物探与化探*, 2009, 33(2): 132 - 134.
- [14] MARTÍ N, MARTA S, JOSÉ L D. Levels of metals, PCBs, PCNs and PAHs in soils of a highly industrialized chemical/petrochemical area: Temporal trend [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(2): 267 - 276.
- [15] 庞绪贵, 代杰瑞, 陈磊, 等. 山东省 17 市土壤地球化学背景值[J]. *山东国土资源*, 2019, 35(1): 46 - 56.
- [16] 孙阳昭, 陈扬, 蓝虹, 等. 中国汞污染的来源、成因及控制技术路径分析[J]. *环境化学*, 2013, 32(6): 937 - 942.

本栏目编辑 吴珊