

长期石油污染土壤腐殖质组成的研究

冯君, 唐丽娜, 张晋京*, 窦森

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘要: 选择 1 口开采约 20 a 的废弃油井, 在距离井口 0.5、1.5、2.5、3.5、4.5、5.5、6.5、7.5 和 10.5 m 处进行多点采样, 应用腐殖质组成修改法和 Simon-Kumada 法, 分别研究了上述长期不同程度石油污染土壤的全土及不同结合形态腐殖质组成。结果表明, 土壤石油含量随距井口距离加大而降低, 最远处(10.5 m)和最近处(0.5 m)分别为 0.08 g/kg 和 153.3 g/kg。随石油含量增加, 土壤有机碳和水溶性有机碳含量增加; 全土腐殖质中, 可提取腐殖质(HE)含量和胡敏酸(HA)含量下降而胡敏素(HM)含量增加, HA/HE 的百分比(PQ 72.0% ~ 8.05%)下降而 HM/HE(31.4 ~ 76.7)增加; 不同结合形态腐殖质中, 松、稳结合态腐殖质(HI、HII)的含量呈下降趋势而紧结合态腐殖质(HIII)的含量增加, HI/HII(0.19 ~ 0.39)呈增加趋势, 而 HI/HIII(0.032 ~ 0.003)和 HII/HIII(0.096 ~ 0.009)下降, HI、HII 的 PQ(3.21% ~ 1.42%、58.1% ~ 35.5%)也下降, 并且 HI 的 PQ 变化幅度小于 HII; 水溶性有机质(WSOM)的色调系数($\Delta\log k$)下降而 HA 则变化不大。以上结果说明, 随石油污染程度增加, 土壤 HM 的形成增强而 HA 形成减弱, 对 HA 形成的影响主要表现为对稳结合态 HA 形成的抑制作用, WSOM 分子结构趋于复杂而 HA 没有明显变化。

关键词: 石油污染; 全土腐殖质; 结合态腐殖质; 腐殖质组成; 胡敏酸; 胡敏素

中图分类号: X131.3; S153.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1425-05

Humus Composition of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soil

FENG Jun, TANG Li-na, ZHANG Jin-jing, DOU Sen

(College of Resource and Environmental Science, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: An abandoned petroleum well which had been exploited for about twenty years in Songyuan city of Jilin Province, China, was selected to study the compositions and characteristics of soil humus using revised humus composition method and Simon-Kumada method. Soil samples were collected at 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5, 7.5 and 10.5 m apart from the well head. Results show that the petroleum contents increase from 0.08 g/kg (10.5 m to the well head) to 153.3 g/kg (0.5 m to the well head). With the increase in petroleum content, the contents of soil organic carbon and water soluble organic carbon increase; for total soil humus, the contents of extractable humus (HE) and humic acid (HA) decrease whereas that of humin (HM) increase; the percentage of HA/HE (PQ 72.0%-8.05%) decrease and HM/HE ratio (31.4-76.7) increase; for different combined humus, the contents of loosely combined humus (HI) and stably combined humus (HII) have a decrease tendency while that of tightly combined humus (HIII) increase; the HI/HII ratio (0.19-0.39) shows an increase tendency, whereas HI/HIII ratio (0.032-0.003) and HII/HIII ratio (0.096-0.009) decrease; the PQs of HI (3.21%-1.42%) and HIII (58.1%-35.5%) also decrease, and the range of PQ change is less in HI than in HII; the color coefficient ($\Delta\log k$) of water soluble organic matter (WSOM) decreases, whereas no obvious change for HA. The above results indicate that petroleum hydrocarbon promotes the formation of HM but not HA. The decrease in HA is mainly due to the restraining effect of petroleum hydrocarbon on the formation of stably combined HA. Petroleum hydrocarbon leads molecular structure of WSOM more complex but no effect on molecular structure of HA.

Key words: petroleum hydrocarbon-contamination; total soil humus; combined humus; humus composition; humic acid; humin

石油是人类的主要能源, 同时又是重要的环境污染物。石油污染泛指原油和石油初加工产品及各类油的分解产物所引起的污染。据报道, 当前世界石油年产量约 22 亿 t, 有 800 万 t 进入环境^[1], 我国石油年产量已超过 1×10^{11} kg, 每年新污染土壤 1×10^8 kg^[2]。因此, 石油污染已成为世界各国普遍关注的环境问题。

石油进入土壤后, 其行为在很大程度上取决于它们和土壤组分之间的相互作用。作为土壤有机质主体的腐殖质, 无论在石油的累积、迁移、转化还是有效性方面都起着重要作用。一方面, 腐殖质的含量和质量是决定土壤中石油污染物行为的关键^[3~7];

而另一方面, 石油污染物进入土壤后会影响到其中微生物的活性和组成^[8~10], 这必然影响到所形成腐殖质的含量和质量, 反过来又会影响到石油污染物的行为。目前, 关于腐殖质对石油污染物行为的影响已进行了许多研究^[3~7, 11~13], 并证实腐殖酸可以作为一种理想的化学表面活性剂的替代品来处理受石油污染的土壤^[11, 12, 14, 15], 但相反的过程, 即石油污染物对

收稿日期: 2007-05-25; 修订日期: 2007-07-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(40471076); 吉林农业大学博士后基金项目

作者简介: 冯君(1962~), 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为土壤环境化学, E-mail: fjilau@126.com

* 通讯联系人, E-mail: zhangjinjing@126.com

腐殖质行为的影响则很少报道^[16]. 本研究旨在: ①应用腐殖质组成修改法, 研究长期不同程度石油污染土壤的全土腐殖质组成; ②参照 Simon-Kumada 法, 研究长期不同程度石油污染土壤的不同结合形态腐殖质组成, 为阐明石油在土壤中的各种行为以及石油污染土壤的修复提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为草甸黑土, 采自吉林省松原市. 本研究选择 1 口开采约 20 a 的废弃油井, 接近井口处的土壤完全呈黑色, 从井口向外污染程度逐渐减轻, 油井以外为种植玉米的农田. 在油井和农田之间进行多点采样, 采样点分别距井口 0.5、1.5、2.5、3.5、4.5、5.5、6.5、7.5 和 10.5 m, 其中 10.5 m 处为农田边缘. 每样点采集 2 个重复样品, 采样深度为表层 0 ~ 20 cm.

1.2 试验方法

全土腐殖质组成应用腐殖质组成修改法测定, 即首先用蒸馏水提取水溶性有机质 (water soluble organic matter, WSOM), 接着用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH + $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 分离碱溶性的可提取腐殖质 (extractable humus, HE), 再用 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 从 HE 中分离出胡敏酸 (humic acid, HA) 和富里酸 (fulvic acid, FA), 剩余部分为不可提取腐殖质即胡敏素 (humin, HM)^[17]. 不同结合形态腐殖质组成参照 Simon-Kumada 法测定, 但仍先用蒸馏水提取 WSOM, 然后用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 提取松结合态腐殖质 (HI), 再用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH + $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 提取稳结合态腐殖质 (HII), 残渣为紧结合态腐殖质 (HIII, 相当于 HM)^[18]. 有机碳含量用重铬酸钾容量法 (外加热法) 测定^[19]. 吸光值用 721W 型可见分光光度计测定, 色调系数 ($\Delta\log k$) 为 400 nm 和 600 nm 处吸光值的对数值之差. 土壤石油含量用甲苯提取法测定^[20].

2 结果与讨论

2.1 石油污染土壤的全土腐殖质组成

由表 1 可见, 距离油井井口越近, 土壤有机碳含量越高, 这与已有的研究结果一致^[16, 20, 21]. 石油污染土壤的有机碳含量较高, 是因为石油的主要成分为烷烃、环烷烃和芳香烃等多种烃类. 此外, 本研究还在距离井口 3.5 m 处采集了 20 ~ 25 cm 深度的土壤样品, 测得有机碳含量为 35.0 g/kg, 说明进入土壤中

的石油主要滞留于表层 0 ~ 20 cm.

水溶性有机碳约占土壤有机碳的 0.8% ~ 1.5%, 也随石油含量的增加而增加. WSOM 中含有疏水性组分, 它们与石油的结合导致水溶性有机碳含量增加. 与 WSOM 结合的石油在土壤中通常具有较强的移动性, 这可能是石油进入地下水的主要形式之一. $\Delta\log k$ 与 E_4/E_6 (E_4 和 E_6 分别为 465 nm 和 665 nm 处吸光值) 一样, 也可以反映溶解性有机质分子结构的复杂程度, 但 $\Delta\log k$ 受非腐殖物质的影响较小, 比 E_4/E_6 的规律性好, 并且与其它谱学表征的结果一致. 一般来说, $\Delta\log k$ 越高, 表明分子结构越简单; 反之, 则说明分子结构越复杂^[22]. 本研究发现, WSOM 的 $\Delta\log k$ (0.75 ~ 0.41) 随石油含量的增加而下降 (图 1), 说明其分子结构变得复杂化. 这一方面可能是 WSOM 结合了石油中芳香烃的缘故, 另一方面可能是石油通过诱导微生物改变了 WSOM 的分子结构. WSOM 的分子结构变复杂, 有利于其通过 π - π 相互作用与石油分子结合, 从而可以增强生物修复的效率.

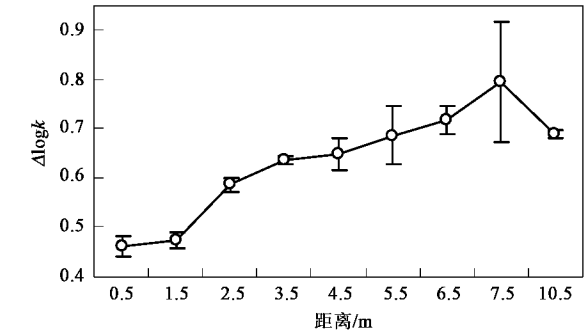


图 1 石油污染土壤水溶性有机质的 $\Delta\log k$
Fig.1 $\Delta\log k$ of WSOM in petroleum hydrocarbon-contaminated soil

全土腐殖质中, HE、HA、FA 和 HM 的绝对含量 (即占风干土重的比例) 分别约为 2.7 ~ 5.4、0.8 ~ 4.0、1.1 ~ 2.0 和 35.5 ~ 195.2 g/kg, 相对含量 (即占土壤有机碳的质量分数) 分别约为 1.4% ~ 11.0%、0.4% ~ 7.9%、0.9% ~ 3.9% 和 88.3% ~ 97.4%, 说明进入土壤中的石油主要分配在不可提取的 HM 组分中. 总体来看, 随石油含量增加, HE、HA 的绝对含量和相对含量均下降, FA 的绝对含量呈增加趋势而相对含量呈下降趋势, HM 的绝对含量和相对含量则都增加, 并且相对含量比绝对含量的变化更为规律. 全土腐殖质含量变化的同时, 其组成也呈现出规律性的变化. 过去多用 HA/FA 来表征腐殖质组成, 但有时由于 FA 的误差较大 (差减法计算) 而数值又

表 1 石油污染土壤的全土腐殖质含量(绝对含量)¹⁾/g·kg⁻¹

Table 1 Content of total soil humus in petroleum hydrocarbon-contaminated soil/g·kg⁻¹

距离/m	土壤石油含量	土壤有机碳	水溶性有机碳	可提取腐殖质碳	胡敏酸碳	富里酸碳	胡敏素碳
0.5	153.3±3.26	200.4±2.59	2.45 (1.22%)	2.71 (1.35%)	0.85 (0.42%)	1.86 (0.93%)	195.2 (97.4%)
1.5	148.4±0.28	198.7±1.08	2.49 (1.25%)	3.10 (1.56%)	1.15 (0.58%)	1.96 (0.99%)	193.1 (97.2%)
2.5	132.6±4.20	167.7±0.09	2.52 (1.50%)	3.28 (1.96%)	1.64 (0.98%)	1.64 (0.98%)	161.9 (96.5%)
3.5	129.2±1.23	167.5±2.73	2.23 (1.33%)	3.30 (1.97%)	2.10 (1.25%)	1.20 (0.72%)	162.0 (96.7%)
4.5	82.3 ±1.02	136.3±4.35	1.59 (1.17%)	3.53 (2.59%)	2.40 (1.76%)	1.13 (0.83%)	131.2 (96.3%)
5.5	50.5 ±0.31	100.4±4.35	1.49 (1.48%)	4.67 (4.65%)	3.00 (2.99%)	1.67 (1.66%)	94.2 (93.8%)
6.5	14.3 ±0.52	67.5 ±2.77	0.92 (1.36%)	4.94 (7.32%)	3.79 (5.61%)	1.15 (1.70%)	61.6 (91.3%)
7.5	5.62 ±0.12	51.4 ±1.82	0.49 (0.95%)	5.42 (10.5%)	4.04 (7.86%)	1.38 (2.68%)	45.5 (88.5%)
10.5	0.08 ±0.00	40.2 ±1.50	0.31 (0.77%)	4.41 (11.0%)	2.84 (7.06%)	1.57 (3.91%)	35.5 (88.3%)

1)括号内为相对含量(质量分数),下同

较小,使得 HA/FA 变幅较大; PQ 为 HA 占 HE 的百分比,克服了这一缺点^[22].由图 2 可见,随石油含量增加,PQ(72.0%~8.05%)下降而 HM/HE(31.4~76.7)增加,说明石油污染更有利于 HM 而不利 HA 的形成.Trofimov 等^[16]的研究也表明,石油污染土壤中 HM 的含量显著增加,与本研究结果一致.另外,本研究发现,HE 的 $\Delta\log k$ 约为 0.62~0.65,HA 约为 0.57~0.61,都没有随石油含量的变化而变化.这可能是由于本研究在提取腐殖质之前预先去除了土壤中的 WSOM,因此 WSOM 对石油污染的变化可能更为敏感,对此将在后续工作中做进一步的验证.

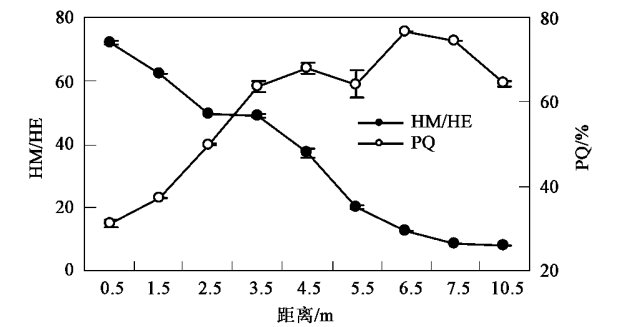


图 2 石油污染土壤的全土腐殖质组成

Fig.2 Composition of total soil humus in petroleum hydrocarbon-contaminated soil

不同土壤腐殖质组分对有机污染物行为的影响不同.研究表明,进入土壤中有有机污染物的大部分(50%以上)最终是与 HM 呈不可逆结合^[6,23],可以降低有机污染物的移动性和生物有效性.尽管土壤 HM 研究复杂,但由于它在污染物环境行为方面的重要作用,正日益受到人们的重视.如同大多数研究一样,本研究中的 HM 也仍然是以有机-无机复合状态存在,究竟真正 HM(即以纯粹有机状态存在的 HM)的变化及作用如何,还有待于 HM 分离和分析

方法的进一步完善.但 Schwarzenbach 等^[24]认为,当有机碳>1 g/kg时,矿质颗粒对有机污染物的吸附可以忽略不计,因此本研究中 HM 对石油的结合作用可以认为主要是真正 HM 作用的结果.与 HM 不同,HA 本身是一种天然的表面活性剂^[11~13],结合的有机污染物较易解吸^[5]、溶解性较大^[11~15,25],能够增加有机污染物的移动性和生物有效性.石油污染条件下,HM 的形成增强而 HA 的形成减弱,降低了石油的溶解性和移动性,这可能也是石油进入土壤后主要滞留在表层的原因之一.由于严重石油污染土壤自身形成 HA 的能力很弱,因此适当提高所添加 HA 的浓度或用量可能有助于提高除油的效果.石油污染对土壤腐殖质形成的影响,可能归结为以下 3 方面的原因:①土壤腐殖质形成是由多种微生物参与的、复杂的生物化学过程,而石油污染会使土壤微生物的活性和组成发生改变^[8~10],在严重石油污染土壤中嗜油菌数量相对较多^[9,10],细菌多样性相对较低^[10],这可能抑制了石油污染物向 HA 的转化而使之进入稳定的 HM 组分中;②石油污染物进入土壤使其中 C 源大量增加,造成 N、P 等营养元素相对不足,加之石油污染土壤的物理性状(如通气性)较差,从而抑制了与 HA 形成相关的微生物的活动,使得大量的石油污染物进入 HM 组分中;③石油污染可能增加了 HA 向 HM 转化的速度,使 HA 含量相对较低.

2.2 石油污染土壤不同结合形态腐殖质组成

表 2 为石油污染土壤不同结合形态腐殖质的含量.由表 2 可见,几种结合态腐殖质中,以 HI 的含量最低,仅约占土壤有机碳的 0.3%~2.8%;其次为 HII,约占土壤有机碳的 0.9%~8.4%;而 HIII 的含量最高,约占土壤有机碳的 88%~98%.HI 中,HA 和 FA 分别约占土壤有机碳的 0.0%~0.1%和

0.3%~2.7%,即HI的绝大部分为FA,而HA的比例很小;HII中,HA和FA分别约占土壤有机碳的0.3%~4.8%和0.6%~3.7%,污染程度较低时HA的比例较高,而污染程度较高时则FA的比例较高.随石油含量增加,无论HI还是HII,HE、HA、FA的绝对和相对含量都呈下降趋势,其中相对含量的变化更为规律,而HIII的含量增加,这与全土腐殖质含

量的变化一致.Trofimov等^[16]的研究表明,石油污染土壤中钙结合态HA和游离态FA的相对含量均降低,与本研究结果也是一致的.此外,本研究表明,HI、HII的 $\Delta\log k$ 分别约为0.96~1.12和0.63~0.66,说明HI的分子结构相对简单,与已有的研究结果一致^[22],但它们也都没有随石油含量的变化而变化.

表 2 石油污染土壤不同结合形态腐殖质含量¹⁾/g·kg⁻¹
Table 2 Content of different combined humus in petroleum hydrocarbon-contaminated soil/g·kg⁻¹

距离/m	松结合态腐殖质			稳结合态腐殖质			紧结合态腐殖质
	可提取腐殖质	胡敏酸	富里酸	可提取腐殖质	胡敏酸	富里酸	
0.5	0.63 (0.31%)	0.01 (0.00%)	0.62 (0.31%)	1.83 (0.91%)	0.65 (0.32%)	1.18 (0.59%)	195.5 (97.5%)
1.5	0.86 (0.43%)	0.02 (0.01%)	0.84 (0.42%)	2.23 (1.12%)	0.84 (0.42%)	1.39 (0.70%)	193.1 (97.2%)
2.5	0.95 (0.57%)	0.03 (0.02%)	0.92 (0.55%)	3.06 (1.82%)	1.41 (0.84%)	1.65 (0.98%)	161.2 (96.1%)
3.5	0.99 (0.59%)	0.02 (0.01%)	0.97 (0.58%)	2.92 (1.74%)	1.47 (0.88%)	1.46 (0.87%)	161.4 (96.3%)
4.5	0.75 (0.55%)	0.02 (0.01%)	0.74 (0.54%)	2.03 (1.49%)	0.93 (0.68%)	1.10 (0.81%)	131.9 (96.8%)
5.5	0.88 (0.88%)	0.02 (0.02%)	0.86 (0.86%)	3.46 (3.45%)	1.64 (1.63%)	1.81 (1.80%)	94.6 (94.2%)
6.5	1.11 (1.64%)	0.03 (0.04%)	1.08 (1.60%)	4.20 (6.22%)	2.44 (3.61%)	1.76 (2.61%)	61.3 (90.8%)
7.5	0.77 (1.50%)	0.02 (0.04%)	0.76 (1.48%)	4.12 (8.02%)	2.33 (4.53%)	1.79 (3.48%)	46.0 (89.5%)
10.5	1.12 (2.79%)	0.04 (0.10%)	1.08 (2.69%)	3.39 (8.43%)	1.91 (4.75%)	1.48 (3.68%)	35.4 (88.0%)

从图3看到,随石油含量增加,HI/HII(0.19~0.39)呈增加趋势,而HI/HIII(0.032~0.003)和HII/HIII(0.096~0.009)均下降.一般认为,HI、HII的活性较高,而HIII的活性较低^[26],因此从土壤肥力的角度,石油污染条件下HI/HII和HII/HIII较小,说明腐殖质的活性较低,从而不利于土壤肥力的供应,但从环境保护的角度,腐殖质活性较低却有利于对有机污染物的固持,从而能够降低其移动性和生物有效性.另一方面,HI/HII的变化说明,石油污染条件下HII比HI的下降幅度更大,看来石油污染对腐殖质形成的抑制作用主要表现为对HII形成的抑制作用.

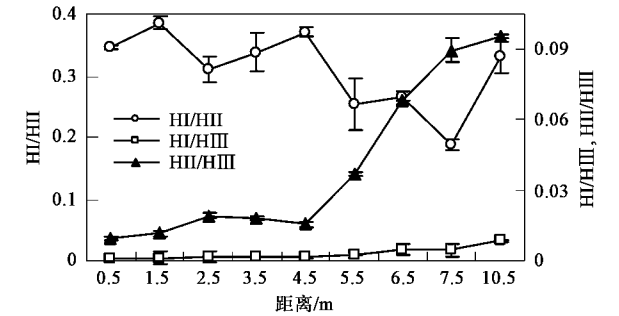


图 3 石油污染土壤不同结合形态腐殖质相对比例
Fig.3 Relative proportion of different combined humus in petroleum hydrocarbon-contaminated soil

从土壤不同结合形态腐殖质的组成来看(图4),HI的PQ(3.21%~1.42%)小于HII的PQ(58.1%~35.5%),说明HI中HA的比例小于HII.与全土腐殖质组成的变化一致,HI、HII的PQ也随石油含量的增加而下降,并且HI的PQ变化幅度(1.26%)也小于HII的PQ变化幅度(63.7%),说明石油污染同样抑制了HI、HII中HA的形成,并且主要表现为对稳结合态HA形成的抑制作用,因此增加这部分HA的含量是提高除油效果的关键.

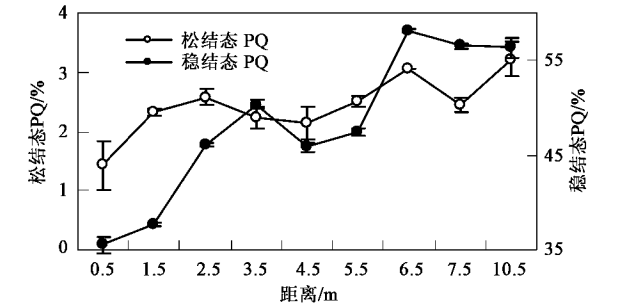


图 4 石油污染土壤的不同结合形态腐殖质组成
Fig.4 Composition of different combined humus in petroleum hydrocarbon-contaminated soil

3 结论

(1)随石油污染程度增加,土壤有机碳和水溶性有机碳含量增加;HA的含量下降,而HM的含量增

加, PQ 下降; HI/HII 呈增加趋势, 而 HI/HIII 和 HII/HIII下降.

(2)随石油污染程度增加,土壤 HM 的形成而 HA 的形成减弱,对 HA 形成的影响主要表现为对稳结合态 HA 形成的抑制作用,增加这部分 HA 的含量是提高除油效果的关键.

(3)随石油污染程度增加,土壤 WSOM 的 $\Delta\log k$ 下降,分子结构趋于复杂,而 HA 没有明显变化.

参考文献:

[1] 陆秀君,郭书海,孙清,等.石油污染土壤的修复技术研究现状及展望[J].沈阳农业大学学报,2003,34(1):63-67.

[2] 蔺昕,李培军,台培东,等.石油污染土壤植物-微生物修复研究进展[J].生态学杂志,2006,25(1):93-100.

[3] Lassen P, Carlsen L. Interactions between humic substances and polycyclic aromatic hydrocarbons [A]. In: Drozd J, Gonet S S, Senesi N, *et al.* The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection [C]. Wroclaw: PTSH-Polish Society of Humic Substances, 1997. 703-708.

[4] Simpson M J, Chefetz B, Hatcher P G. Phenanthrene sorption to structurally modified humic acids [J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32(5): 1750-1758.

[5] Gunasekara A S, Xing B. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components [J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32(1): 240-246.

[6] Pan B, Xing B S, Liu W X, *et al.* Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin [J]. Environmental Pollution, 2006, 143(1): 24-33.

[7] Simpson M J. Nuclear magnetic resonance based investigations of contaminant interactions with soil organic matter [J]. Soil Science Society of American Journal, 2006, 70(3): 995-1004.

[8] 李慧,陈冠雄,杨涛,等.沈抚灌区含油污水灌溉对稻田土壤微生物种群及土壤酶活性的影响[J].应用生态学报,2005,16(7):1355-1359.

[9] 李玉瑛,郑西来,李冰.石油污染与微生物群落结构的相互影响[J].生态环境,2006,15(2):248-252.

[10] 任随周,郭俊,邓穗儿,等.石油降解菌的分离鉴定及石油污染土壤的细菌多样性[J].生态学报,2005,25(12):3314-3322.

[11] 练湘津,刘云国,曾光明,等.腐殖酸做表面活性剂对加油站油污土壤的修复[J].石油化工高等学校学报,2006,19(3): 23-26, 75.

[12] Lesage S, Brown S, Millar K, *et al.* Humic acids enhanced removal

of aromatic hydrocarbons from contaminated aquifers: developing a sustainable technology [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2001, 36(8): 1515-1533.

[13] Conte P, Agretto A, Spaccini R, *et al.* Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils [J]. Environmental Pollution, 2005, 135(3): 515-522.

[14] 王海涛,朱琨,魏翔,等.腐殖酸钠和表面活性剂对黄土中石油污染物解吸增溶作用[J].安全与环境学报,2004,4(4):52-55.

[15] 梁莹,朱琨,卢晓岩,等.腐殖酸钠对柴油污染土壤的增溶解吸作用研究[J].兰州交通大学学报(自然科学版),2005,24(1):62-65.

[16] Trofimov S Y, Rozanova M S. Transformation of soil properties under the impact of oil pollution [J]. Eurasian Soil Science, 2003, 36(1): 82-87.

[17] 窦森,于水强,张晋京.不同 CO₂ 浓度对玉米秸秆分解期间土壤腐殖质形成的影响[J].土壤学报,2007,44(3):458-466.

[18] Kumada K, Sato O, Ohsumi Y, *et al.* Humus composition of mountain soil in central Japan with special reference to the distribution of P type humic acid [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 1967, 13(5): 151-158.

[19] 劳家桎.土壤农化分析手册[M].北京:农业出版社,1988.234-236.

[20] Okolo J C, Amadi E N, Odu C T I. Effects of soil treatments containing poultry manure on crude oil degradation in a sandy loam soil [J]. Applied Ecology and Environmental Research, 2005, 3(1): 47-53.

[21] Benka-Coker M O, Ekundayo J A. Effects of an oil spill on soil physico-chemical properties of a spill site in the Niger delta area of Nigeria [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 1995, 36(2): 93-104.

[22] 窦森,姜岩.土壤施用有机物料后重组有机质变化规律的探讨[J].土壤学报,1988,25(3):252-261.

[23] Rice J A. Humin [J]. Soil Science, 2001, 166(11): 848-857.

[24] Schwarzenbach R P, Westall J. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater: laboratory sorption studies [J]. Environmental Science and Technology, 1981, 15(11): 1360-1367.

[25] Johnson W P, Amy G L. Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments [J]. Environmental Science and Technology, 1995, 29(3): 807-817.

[26] 陈利军,周礼凯.土壤保肥-供肥机理及其调节. II. 棕壤型菜园土的腐殖质结合形态及其肥力学意义[J].应用生态学报,1999,10(4):427-429.