

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第1期

Vol.33 No.1

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

30年来中国民航运输行业的大气污染物排放	何吉成(1)
北京上甸子站气相色谱法大气 CH ₄ 和 CO 在线观测方法研究	汪巍,周凌晔,方双喜,张芳,姚波,刘立新(8)
2010年1月北京城区大气消光系数重建及其贡献因子	朱李华,陶俊,陈忠明,赵岳,张仁健,曹军骥(13)
广东东江流域多氯萘的大气沉降研究	王琰,李军,刘向,成志能,张瑞杰,张干(20)
塔克拉玛干沙尘暴源区空气微生物群落的代谢特征	段魏魏,娄恺,曾军,胡蓉,史应武,何清,刘新春,孙建,晁群芳(26)
紫外光降解对生物过滤塔去除氯苯性能的影响机制研究	王灿,席劲瑛,胡洪营,姚远(32)
春季黄渤海溶解有机碳的平面分布特征	丁雁雁,张传松,石晓勇,商荣宁(37)
春季胶州湾海水汞的形态研究	许廖奇,刘汝海,王金玉,汤爱坤,王舒(42)
丽江盆地地表-地下水的水化学特征及其控制因素	蒲焘,何元庆,朱国锋,张蔚,曹伟宏,常丽,王春风(48)
塔里木河下游输水间歇地下水埋深及化学组分的变化	陈永金,李卫红,董杰,刘加珍(55)
某危险废物填埋场地下水污染预测及控制模拟	马志飞,安达,姜永海,席北斗,李定龙,张进保,杨昱(64)
北京市城市降雨径流水质评价研究	侯培强,任玉芬,王效科,欧阳志云,周小平(71)
重庆市路面降雨径流特征及污染源解析	张千千,王效科,郝丽岭,侯培强,欧阳志云(76)
沉水植物床-固定化微生物技术在水源地修复中的应用研究	陈祈春,李正魁,王易超,吴凯,范念文(83)
Pd/TiO ₂ 对水体中2,4-二氯酚的催化加氢脱氯研究	张寅,邵芸,陈欢,万海勤,万玉秋,郑寿荣(88)
pH值对纳米零价铁吸附降解2,4-二氯苯酚的影响	冯丽,葛小鹏,王东升,汤鸿霄(94)
给水管网中耐氯性细菌的灭活特性研究	陈雨乔,段晓笛,陆品品,王茜,张晓健,陈超(104)
安徽省畜禽粪便污染耕地、水体现状及其风险评价	宋大平,庄大方,陈巍(110)
染整废水深度处理纳滤工艺膜污染成因分析	曹晓兵,李涛,周律,杨海军,王晓(117)
间歇式气水联合反冲洗生物炭池的试验研究	谢志刚,邱雪敏,赵燕玲(124)
pH及表面活性剂对诺氟沙星在海洋沉积物上吸附行为的影响	庞会玲,杨桂朋,高先池,曹晓燕(129)
硅在湖泊沉积物上的吸附特征及形态分布研究	吕昌伟,崔萌,高际玫,张细燕,万丽丽,何江,孟婷婷,白帆,杨旭(135)
农作物残体制备的生物质炭对水中亚甲基蓝的吸附作用	徐仁扣,赵安珍,肖双成,袁金华(142)
高分子固体废物基活性炭对有机染料的吸附解吸行为研究	廉菲,刘畅,李国光,刘一夫,李勇,祝凌燕(147)
活性污泥对四环素的吸附性能研究	陈瑞萍,张丽,于洁,陶芸,张忠品,李克勋,刘东方(156)
加油站油类污染物自然衰减现场试验研究	贾慧,武晓峰,胡黎明,刘培斌(163)
生物质炭对土壤中氯苯类物质生物有效性的影响及评价方法	宋洋,王芳,杨兴伦,卞永荣,谷成刚,谢祖彬,蒋新(169)
利用第二缺氧段硝酸盐氮浓度作为 MUCT 工艺运行控制参数	王晓玲,尹军,高尚(175)
数学模拟好氧颗粒污泥的形成及水力剪切强度对颗粒粒径的影响	董峰,张捍民,杨凤林(181)
不同污泥停留时间对城市污泥生物沥浸推流式运行系统的影响	刘奋武,周立祥,周俊,姜峰,王电站(191)
间歇曝气生物滤池生物除磷性能研究	曾龙云,杨春平,郭俊元,罗胜联(197)
鸡粪与互花米草沼渣混合发酵产甲烷的研究	陈广银,常志州,叶小梅,杜静,徐跃定,张建英(203)
北京市生活垃圾填埋场产甲烷不确定性定量评估	陈操操,刘春兰,李铮,王海华,张妍,王璐(208)
外加酶强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性的研究	杨慧,刘志华,李小明,杨麒,方丽,黄华军,曾光明,李硕(216)
赤潮藻电致化学发光分子探针检测系统的构建	朱霞,甄毓,米铁柱,池振明,徐晓春(222)
邻苯二甲酸二丁酯对短裸甲藻的抑制机制研究	别聪聪,李锋民,王一斐,王昊云,赵雅茜,赵薇,王震宇(228)
纳米 TiO ₂ 对短裸甲藻的毒性效应	李锋民,赵薇,李媛媛,田志佳,王震宇(233)
苏州河底泥3种内分泌干扰物的空间分布及环境风险	李洋,胡雪峰,王效举,茂木守,大塚宜寿,细野繁雄,杜艳,姜琪,李珊,冯建伟(239)
电子废物拆解区农业土壤中 PCNs 的污染水平、分布特征与来源解析	王学彤,贾金盼,李元成,孙阳昭,吴明红,盛国英,傅家谟(247)
洛阳市不同功能区道路灰尘重金属污染及潜在生态风险	刘德鸿,王发园,周文利,杨玉建(253)
湘江流域土壤重金属污染及其生态环境风险评价	刘春早,黄益宗,雷鸣,郝晓伟,李希,铁柏清,谢建治(260)
广西铅锡矿冶炼区土壤剖面及孔隙水中重金属污染分布规律	项萌,张国平,李玲,魏晓飞,蔡永兵(266)
缺氧条件下土壤砷的形态转化与环境行为研究	吴锡,许丽英,张雪霞,宋雨,王新,贾永锋(273)
可渗透反应复合电极法对铬(VI)污染土壤的电动修复	付融冰,刘芳,马晋,张长波,何国富(280)
胡敏酸对汞还原能力的测定和表征	江韬,魏世强,李雪梅,卢松,李梦婕,罗畅(286)
Zn(II)对生物质碳源处理酸性矿山排水中厌氧微生物活性影响	黎少杰,陈天虎,周跃飞,岳正波,金杰,刘畅(293)
油气田土壤样品中可培养丁烷氧化菌多样性研究	张莹,李宝珍,杨金水,汪双清,袁红莉(299)
利用 PCR-DGGE 分析未开发油气田地微生物群落结构	满鹏,齐鸿雁,呼庆,马安周,白志辉,庄国强(305)
黄土高原六道沟流域8种植物根际细菌与 AMF 群落多样性研究	封晔,唐明,陈辉,丛伟(314)
鸡粪与猪粪所含土霉素在土壤中降解的动态变化及原因分析	张健,关连珠,颜丽(323)
杂质对废塑料裂解产物及污染物排放的影响	赵磊,王中慧,陈德珍,马晓波,栾健(329)
《环境科学》征稿简则(7)	
《环境科学》征订启事(19)	
信息(47,70,202,304)	

加油站油类污染物自然衰减现场试验研究

贾慧^{1,2}, 武晓峰^{1*}, 胡黎明¹, 刘培斌³

(1. 清华大学水文水资源研究所水沙科学与水利水电工程国家重点实验室, 北京 100084; 2. 中国国际工程咨询公司, 北京 100048; 3. 北京市水利规划设计研究院, 北京 100044)

摘要: 利用自行设计制作的一套土壤气体取样监测装置, 在北京地区某加油站开展了包气带内石油类污染物自然衰减的现场试验研究。在现场对包气带内的土壤气体样本进行采集, 并对样本中的 VOC 含量及 O₂、CO₂ 含量进行了检测分析。2 个阶段的检测结果表明, 经过 381 d 的自然衰减, 污染点位的 TVOC 浓度减少了 99.2%, BTEX 的气相浓度占 TVOC 的比例由 17.0% 降至 12.1%; O₂ 和 CO₂ 含量在 G3 点位呈现出随着土壤深度的增加, O₂ 含量逐渐减少、CO₂ 含量逐渐增加的变化趋势。通过对试验结果的分析得出以下结论: ①第一次检测结果表明 G3 点位附近存在一定的土壤污染, 经过 381 d 的自然衰减, G3 点位土壤中的 BTEX 含量已降至保护环境的标准以下, 该污染现场的环境监控措施可以解除; ②对造成该点污染的原因进行推断, 可以判定污染为短期污染源导致, 不存在持续的泄漏源; ③自然衰减能够有效清除土壤中污染物, 可以作为北京市同类污染场地有效的治理手段加以考虑; ④检测污染土壤中 O₂ 和 CO₂ 含量的变化是判断有机污染物需氧降解的有效手段。

关键词: 包气带; 油类污染物; 自然衰减; 现场试验; VOC; O₂; CO₂

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2012)01-0163-06

In situ Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station

JIA Hui^{1,2}, WU Xiao-feng¹, HU Li-ming¹, LIU Pei-bin³

(1. State Key Laboratory of Hydro-Science and Engineering, Institute of Hydrology and Water Resources, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. China International Engineering Consulting Corporation, Beijing 100048, China; 3. Beijing Institute of Water, Beijing 100044, China)

Abstract: The natural attenuation rules of oil pollutants are investigated by carrying out a field experiment in a gas station in Beijing, using a set of soil gas sampling and monitoring device designed independently. The samples of soil gas were collected in the field and tested to examine the content of O₂, CO₂ and VOCs in the unsaturated zone. The results show that after 381 days' natural attenuation, the concentration of the contaminants at the polluted point deceased by 99.2%, while the ratio of BTEX to TVOC decreased from 17.0% to 12.1%. Moreover, the content of O₂ decreased while that of CO₂ grew as the soil depth increases at G3 point. Further theoretical analysis indicated that: ①The test results of first-step experiment show that there was a certain level of contamination in G3 area. And after 381 days' natural attenuation, the content of the BTEX at G3 point fell below the environmental standard level, which means the control measures could be removed. ②The origin of the contamination was proved as short-term sources, and no long-term sources of leakage existed. ③An effective removal of contaminants in the soil was found under the influence of the natural attenuation. This method could be applied in long-term monitoring for similar contaminated sites. ④The test of O₂ and CO₂ contents was proved to be an effective approach to determine if the aerobic degradation happens.

Key words: unsaturated zone; oil pollutants; natural attenuation; *in situ* experiment; VOC; O₂; CO₂

大量研究表明利用土壤或含水层中土著微生物去除 BTEX(苯系物)等油类污染物是一种有效的有机污染修复技术^[1]。BTEX 包括苯(benzene)、甲苯(toluene)、乙苯(ethyl-benzene)和二甲苯(xylene)^[2], 主要存在于原油和石油产品中, 是易挥发、高移动性、高毒性的单环芳香烃化合物。作为 BTEX 降解的主要方式^[3], 自然衰减法(monitored natural attenuation, MNA)通过挥发、弥散、吸附、生物降解等综合作用能够有效降低有机污染物浓度, 其已成为许多石油产品污染场地优先考虑的修复技术^[1]。由于我国北方地区地下水埋深较深, 污染物

在非饱和区内运移路径长, 自然降解可望发挥较为显著的清除污染物的作用, 因此研究非饱和区污染物的降解能力具有重要的应用价值。

国外对 MNA 技术的研究和应用起步较早, 1998 年美国空军已将 MNA 技术作为绝大多数石油污染点的修复方法; 美国环境保护署已将自然衰减法列入环境响应补偿责任法案(CERCLA)、资源保护及

收稿日期: 2011-03-12; 修订日期: 2011-05-09

基金项目: 北京市科技计划项目(D07050601510000)

作者简介: 贾慧(1986~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为地下水有机污染治理, E-mail: jiah05@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: wuxiaofeng@mail.tsinghua.edu.cn

恢复法案 (RCRA) 及地下储油罐 (UST) 管理规范^[4].

挥发性有机化合物 (VOC) 的运移规律是地下有机污染研究的重要领域^[5], 国外报道了大量关于非饱和区内自然衰减的试验研究. Ostendorf 等^[6] 和 Lahvis 等^[7] 等在现场条件下开展了对 VOC 的观测试验; 很多国外学者提出通过监测和模拟土壤中 O_2 、 CO_2 的沿土壤纵剖面的分布及污染物的浓度变化来研究包气带内石油污染物的微生物降解的发生^[5,8-10]. Kristensen 等^[11] 通过对土壤中微生物呼吸作用的测量, 对生物通气法治理污染土的场地可行性进行了研究.

国内对于自然衰减的研究起步较晚, 目前较多的物理模拟试验在室内条件下开展^[12-17]. 但室内试验在研究方法等方面存在着一定的局限性, 如: 试验土层的 O_2 、 CO_2 、pH、温度、光照等环境条件难以和自然条件保持完全一致; 石油产品的可降解性随其组成种类不同而改变^[18], 试验配制的污染物溶液在组分和浓度方面都和实际泄漏情况下的污染物存在较大差异. 现场试验因其能够更好地再现石油污染场地的实际状况而越来越得到国内研究者的重视. 山东省鲁北地质工程勘察院将国内处于室内试验阶段的曝气技术应用于石油污染物的现场治理, 取得较好的社会、经济、环境效益^[19]. 但现阶段国内开展的现场试验研究仍然有限.

本研究通过选择北京地区某加油站作为代表性污染点, 开展油类污染物自然衰减的试验研究, 确定污染场地包气带的自身净化能力, 以期污染场地的土壤修复技术方案与措施提供有效的参考依据.

1 材料与方法

1.1 试验装置

通过对自然衰减基本理论的分析研究, 作者自行设计制作了一套土壤气体取样监测装置, 如图 1 所示. 共包括 3 个部分: 土壤气取样器、流量控制系统、样本采集系统.

第一部分: 土壤气取样器, 自行加工制作长 1.8 m, 外径 32 mm, 内径 10 mm 的低碳钢抽气管, 头部为锥形头设计, 头部上方两侧各设有 2 mm 的进气孔两排以便于均匀进气, 尾部设有出气口和硅胶软管密封连接, 见图 1.

第二部分: 流量控制系统, 包括下述装置.

抽气泵 (M): 北京环劳安科技发展中心制造, 抽气速率为 $2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 用于抽取气样.

气体流量计 (Q): 量程为 $0.2\sim 2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 北京环劳安科技发展中心制造.

第三部分: 样本采集系统, 包括下述装置.

吸附棒: 型号为 Tenax TA 60/80 m, 内含 200 mg 填料, 用于采集挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs), 清华大学环境质量检测中心提供.

采气袋: 容量为 2 L, 用于采集土壤气体检测 O_2 、 CO_2 含量, 北京普盛阳科贸有限公司生产.

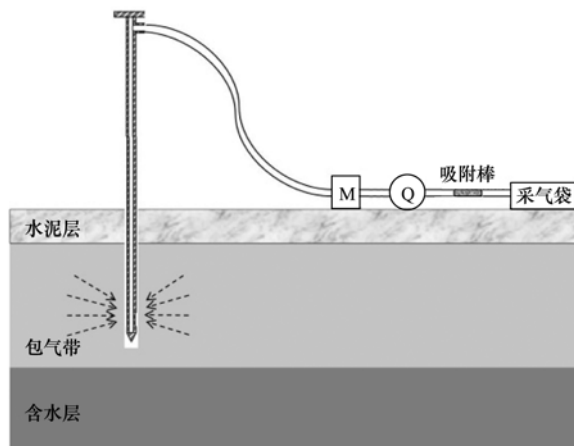


图 1 土壤气体取样系统示意

Fig. 1 Diagram of soil gas sampling system

同时使用 HOBO 气象站的温度传感器监测土壤内部温度. 该气象站可实时读取土壤温度数据, 仪器由澳作生态仪器有限公司制造. 温度数据用于检测过程中校正 VOCs 浓度.

取样监测过程中, 包气带内的气样在抽气泵的作用下进入抽气管, 其中用于 O_2 、 CO_2 含量检测的气样通过采气袋直接收集, 用于 VOCs 检测的气样在经过吸附棒时其中的 VOCs 被吸附棒中的吸附材料所吸收.

1.2 检测方法

本研究使用气相质谱联用仪 (GCMS-QP2010) 对吸附棒中 VOCs 及其中各种成分进行检测; 使用气相色谱仪 (GC-AS XL) 对土壤气样中的 O_2 、 CO_2 含量进行测定.

2 现场试验

2.1 试验选址及过程

现场试验分 2 个阶段完成.

第一阶段: 首先对加油站进行了实地踏勘及距离量测, 根据加油站地下管线、加油机等结构布置, 综合考虑加油站消防安全、车流量的实际状况等因素,

布设若干监测点(平面结构布局如图 2 所示),用于监测加油机及加油机附近地下输油管道、油水分离槽可能存在的渗漏、车辆洗刷后产生的油水混合物经地面混凝土裂缝进入土壤可能造成的污染等;根据该加油站的数据记录,储油罐发生泄漏的可能性极小,因此储油罐未被作为检测重点对象予以考虑.随后于 2009 年 11 月 28 日对该加油站的 G1、G2、G3、G4、G6、G7、G8、G11、G12 等 9 个点位分别进行了土壤气样的采集,并对气样中的 VOCs 进行了分析.本次样品分析结果表明 G3 点位附近发生了一定程度的石油污染,但是对气样结果的进一步分析计算表明 G3 附近的污染并非十分严重.在尚不明确造成污染的具体原因是历史性泄漏还是持续性泄漏的情况下,优先选择被动修复的技术——自然衰减法,决定过一段时间后在同一地点再次进行取样分析,以确定是否需要采取主动干预的污染治理技术^[20].在此期间,加油站仍处于正常营业状态.

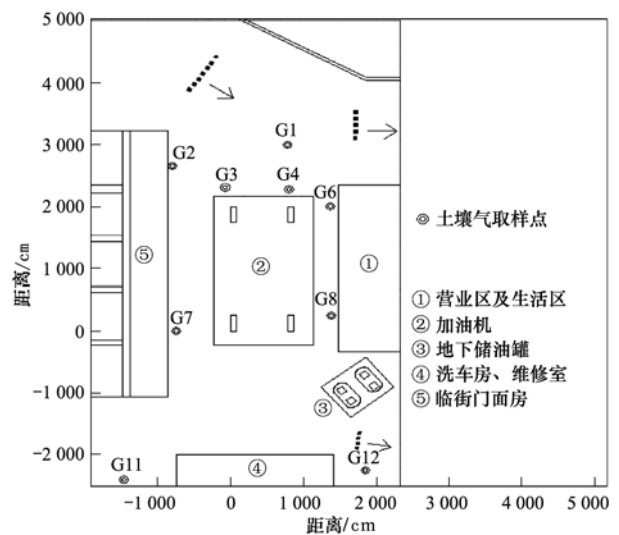


图 2 北京市某加油站监测点布置示意

Fig. 2 Monitoring point layout of a gas station in Beijing

第二阶段:于 381d 后的 2010 年 12 月 14 日在 G3 点位再次进行了土壤气的采集,并对其中的 VOCs 进行了分析.同时为了间接检验污染物微生物降解的情况,在 G3 点沿土层的深度采集了土壤气样品,分析了其中 O₂、CO₂ 的含量.为了对污染点和非污染点土层中 O₂、CO₂ 含量的垂向分布进行比较,在研究区附近 100 m 处经判断没有发生过油污染的地方选取了一个参照点,同样在其不同深度进行了土壤气样品的采集和分析.

2.2 环境条件

第一次试验时土壤气样的取样深度为距土层(除

去地表水泥层,下同)表面 1 m 处^[20].由于土壤气流速小,将抽气速率设定为 0.1 L·min⁻¹,将采样时间设定为 20~30 min 之间,采样速率和时间确定后,采样体积即可确定,本次试验采样气体体积为 2.2 L.

第二次试验时, G3 点位的监测试验气压为 102.3 kPa,气温为 -3℃,土壤层表面以下 1 m 处温度为 8℃;参考点气温为 5℃,地下 1 m 处土壤温度为 12.1℃.分别在 G3 点及参考点距土壤表面 30、70、110、150 cm 处进行了取样,样本编号及取样量设置见表 1. G3 点位 110、150 cm 处首先采集了 2 L 气样用于 O₂、CO₂ 含量的分析,等待 2 h 后再次抽气,使用于 VOCs 检测的气样以 0.2 L·min⁻¹ 的流量通过吸附棒 20 min,采样气体体积为 4 L(表 1).

研究现场的土壤参数如表 2 所示.

表 1 取样深度及取样量设置

Table 1 Depth and volume setting of sampling point				
样本编号	深度 (距土壤表面) /cm	取样量/L		分析
		G3 点	参考点	
1 号	30	2	2	O ₂ 、CO ₂
2 号	70	2	2	O ₂ 、CO ₂
3 号	110	2	2	O ₂ 、CO ₂
		4	/	VOC
4 号	150	2	2	O ₂ 、CO ₂
		4	/	VOC

表 2 加油站包气带土壤性质基本参数

Table 2 Parameters of soil properties for the gas station				
孔隙度	颗粒比重	天然含水量	土壤干密度 /mg·m ⁻³	土体密度 /mg·m ⁻³
0.429	2.65	0.246	1.51 × 10 ⁹	1.89 × 10 ⁹

3 结果与分析

3.1 加油站 VOCs 气相浓度分析

第一次试验 9 个点位土壤气中 VOCs 的气相浓度分析结果汇总于表 3.

表 3 第一次试验各点位有机物气相浓度分析结果/mg·m⁻³

Table 3 Analysis results of vapor concentration of the organic compounds /mg·m ⁻³						
点位编号	各 VOC 平均浓度					TVOC 浓度
	苯	甲苯	乙苯	对二甲苯	邻二甲苯	
G1	0.015	0.041	0.049	0.046	0.047	2.65
G2	0.114	0.113	0.112	0.131	0.077	8.22
G3	3.029	2.237	2.359	3.862	1.937	78.84
G4	0.045	0.142	0.015	0.009	0.027	1.93
G6	0.025	0.029	0.003	0.006	0.017	3.57
G7	0.011	0.016	0.099	0.015	0.088	6.86
G8	0.016	0.029	0.035	0.039	0.033	2.47
G11	0.012	0.017	0.007	0.003	0.014	0.89
G12	0.032	0.052	0.012	0.007	0.018	0.49

根据各监测点位土壤气中总挥发性有机物 (total volatile organic compounds, TVOC) 浓度绘制 TVOC 浓度等值线图,如图 3 所示.

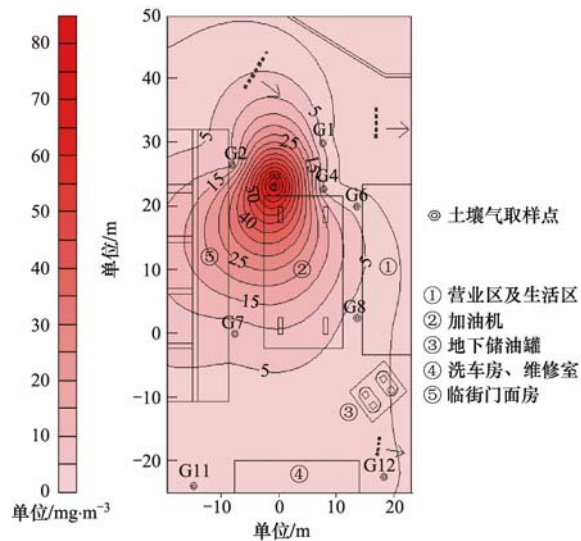


图 3 TVOC 气相浓度等值线图
Fig. 3 Vapor concentration contours of TVOC

由图 3 和表 3 可知,该加油站大部分区域土壤气中存在 VOCs,但除个别监测点位附近外,绝大部分区域地下土壤气中 VOCs 浓度很低,不足 $5\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. G3 点位处土壤气中 TVOC 浓度最高,远高于其它点位,达到 $78.84\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,其附近的 G2、G7 点位处土壤气中 TVOC 浓度也较高,分别为 $8.22\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $6.86\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. 由此可知 G3 点位附近的土壤气中 TVOC 浓度梯度较大,判断 G3 点位附近存在一定的土壤污染.

基于此监测结果,381 d 后又对加油站 G3 点位进行了第二次取样监测,监测所得 BTEX 气相浓度及 TVOC 浓度如表 4 所示.

表 4 第二次试验加油站 G3 点位 BTEX 气相浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

Table 4 Vapor concentration of BTEX at G3 point by the second experiment / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

点位编号	苯	甲苯	二甲苯	乙苯	TVOC
G3	0.016	0.046	0.009	0.004	0.62
G4	0.016	0.017	0.000	0.001	0.56

样本 3 和样本 4 的对比结果表明,污染物浓度随深度减少,污染物在包气带内得到有效清除,污染没有深入到更深的范围. 取样本 3 (110 cm 处) 与前期检测结果 (100 cm 处) 结果进行对比,结果表明 G3 点位 TVOC 浓度由 $78.84\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 降至 $0.62\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$,减少了 99.2%,各 VOC 成分气相浓度也大

幅降低,可判断该点发生了显著的自然衰减. 进一步计算得到第一次试验结果中 BTEX 的气相浓度占 TVOC 的比例为 17.0%,第二次监测结果为 12.1%,而 BTEX 在新鲜的汽油中的体积分数约为 22%^[22]. BTEX 含量的变化表明,BTEX 相对于汽油中的其它组分,更容易被降解.

3.2 加油站 BTEX 多相平衡浓度计算

目前尚没有针对土壤气的环境质量标准. 为了评价土壤污染的状况,需要利用分析得到的气相浓度来计算土壤中污染物的总浓度. 有机污染物在非饱和土壤中通常以吸附相、自由相、气相、溶解相这 4 种基本状态存在. 假定各相之间处于动态平衡状态,在没有自由相存在的情况下,可以利用已知的土壤性质相关参数和取样分析得到的土壤中污染物的气相浓度来计算溶解相的浓度 c_L 、吸附相的浓度 c_A 等,从而得到污染物的总浓度 c_T ^[21]. 在已知土壤中污染物的总量之后就可以将其与土壤环境质量标准值进行对比,从而判断土壤是否发生了污染以及污染的程度.

根据多相平衡原理,依据二次试验监测所得 G3 点位 BTEX 的气相浓度、TVOC 浓度以及研究场地的土壤物理参数,计算得到 2 次试验时土壤中主要污染物的总浓度如表 5 所示.

表 5 2 次试验 BTEX 总浓度及衰减率

Table 5 Total concentration and decay rate of BTEX

项目	苯	甲苯	乙苯	二甲苯
第一次试验总浓度 $c_T/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	68.917	65.783	72.775	658.773
第二次试验总浓度 $c_T/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	0.364	1.353	0.123	1.022
衰减率/%	99.47	97.94	99.83	99.84

进一步对衰减率的计算表明,G3 点位经过 381 d 的自然衰减,97% 以上的 BTEX 得到有效清除,99.54% 的总污染物得到有效清除,表明加油站土壤具有较强的自然净化能力.

3.3 O₂、CO₂ 含量变化分析

检测所得加油站 G3 点位和参考点土壤气样中的 O₂、CO₂ 含量(体积分数,下同),如表 6 所示.

表 6 G3 点位及参考点土壤气样中 O₂、CO₂ 含量

Table 6 O₂ and CO₂ content of soil gas samples at G3 point and reference point

样本编号	距土层表面深度/cm	O ₂ 含量/%		CO ₂ 含量/%	
		G3 点	参考点	G3 点	参考点
1	30	20.958	20.300	0.042	0.223
2	70	8.398	/	0.490	/
3	110	5.151	20.562	1.037	0.123
4	150	3.616	20.566	1.647	0.069

加油站 G3 点位和参考点位土壤中 O_2 和 CO_2 含量沿深度的分布如图 4、图 5 所示。

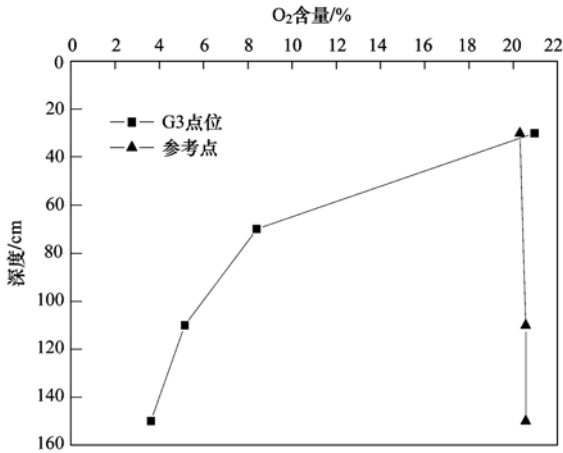


图 4 O_2 含量沿土壤深度分布

Fig. 4 Vertical distribution of O_2 content in the soil

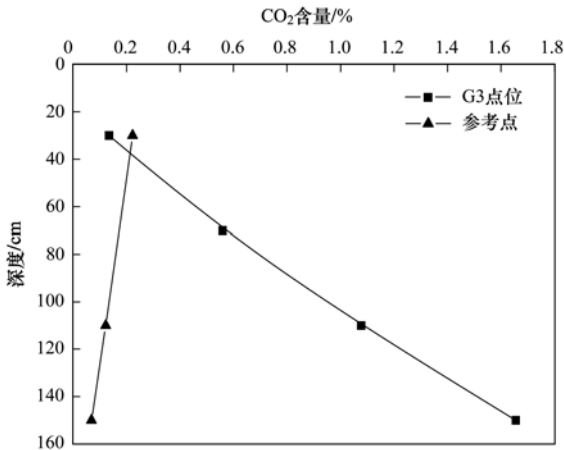


图 5 CO_2 含量沿土壤深度分布

Fig. 5 Vertical distribution of CO_2 content in the soil

根据图 4 和图 5 可知,在 G3 点位随着土壤深度的增加, O_2 含量逐渐减少, CO_2 含量逐渐增加,此变化趋势和国外相关学者的有机污染物降解室内试验观测结果完全一致^[8]. 参考点位 O_2 和 CO_2 含量基本处于合理的范围之内,和李法虎^[23]提出的土壤中 O_2 和 CO_2 含量理论值基本一致。

O_2 、 CO_2 含量表现出上述规律是由于土壤内的好氧微生物在降解有机物时需要消耗 O_2 , 释放 CO_2 , 由此判断土壤内发生了需氧微生物降解。

4 加油站环境质量评价

本研究中选择文献[24]作为研究现场环境质量评价的依据. 技术导则中对 BTEX 中苯、甲苯和乙

苯分别制定了相应的启动风险评估的土壤筛选值, 如表 7 所列。

表 7 启动风险评估的土壤筛选值/ $mg \cdot m^{-3}$

Table 7 Soil screening values of risk assessment launch/ $mg \cdot m^{-3}$			
BTEX	住宅及公共用地	商业及工业用地	保护地下水
苯	1 090	1 090	2. 18
甲苯	708 500	708 500	654
乙苯	436 000	436 000	763

将表 5 中的检测结果与启动风险评估的土壤筛选值比较可知,研究点土壤中甲苯和乙苯浓度都小于筛选值,可以不予考虑. 只有第一次试验时检测得到的苯的浓度超过了保护地下水的筛选值. 经过 381 d 的自然衰减,第二次试验测得苯的浓度 ($0.364 mg \cdot m^{-3}$) 已减少至保护地下水的筛选值以下,其值为保护地下水的筛选值的 16.7%. 土壤中甲苯的浓度低于任意一个筛选值,其浓度由保护地下水的筛选值的 10.06% 减少至 0.21%. 土壤中乙苯的浓度同样低于任意一个筛选值,其浓度由保护地下水的筛选值的 9.54% 减少至 0.02%。

以上分析表明:①经过 381d 的自然衰减,G3 点位土壤中的 BTEX 浓度已降至保护环境的标准以下,且远低于保护地下水的筛选值;②该点位发生的污染通过自然衰减已得到有效地清除,该加油站地下土壤具有较强的自然衰减能力;③同时对造成该点污染的原因进行推断,可以判定污染为短期污染源导致,不存在持续的泄漏源。

依据上述对 G3 点的评估,可知该点已经不存在环境风险,对该污染场地进行的环境监控措施可以解除。

5 结论

(1)2 次试验监测结果表明,经过 381 d 的自然衰减,该污染现场 97% 以上的油类污染物得到有效清除,G3 点位土壤中的 BTEX 浓度已降至保护环境的标准以下,且远低于保护地下水的筛选值,该污染现场的环境监控措施可以解除。

(2)对造成该点污染的原因进行推断,可以判定污染为短期污染源导致,不存在持续的泄漏源。

(3)该加油站地下土壤具有较强的自然衰减能力,污染点位发生了显著的自然衰减,自然衰减能够将土壤中的污染物进行有效地清除,可以作为北京市同类污染场地有效的治理手段加以考虑。

(4)取样分析该加油站土壤中 O_2 和 CO_2 含量沿土壤深度的分布,分析结果表明石油污染点 O_2 含

量随深度逐渐减少、CO₂ 含量随深度逐渐增加. 这一结果进一步支撑了该点发生了需氧型自然衰减的判断. 检测污染土壤中 O₂ 和 CO₂ 含量的变化是判断有机污染物需氧降解的有效手段.

参考文献:

- [1] Kao C M, Huang W Y, Chang L J, *et al.* Application of monitored natural attenuation to remediate a petroleum-hydrocarbon spill site [J]. *Water Science and Technology*, 2006, **53**(2): 321-328.
- [2] 王萍, 周启星. BTEX 污染环境的修复机理与技术研究进展 [J]. *生态学杂志*, 2009, **28**(2): 329-334.
- [3] 姜楠, 曲媛媛, 周集体. 地下水中 BTEX 的原位生物修复研究进展 [J]. *环境污染与防治*, 2009, **31**(5): 76-79.
- [4] Catherine N M, Raymond N Y. Natural attenuation of contaminated soils [J]. *Environment International*, 2004, **30**(4): 587-601.
- [5] Höhener P, Dakhel N, Christophersen M, *et al.* Biodegradation of hydrocarbons vapors: comparison of laboratory studies and field investigations in the vadose zone at the emplaced fuel source experiment, Airbase Vaerløse, Denmark [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2006, **88**(3-4): 337-358.
- [6] Ostendorf D W, Kampbell D H. Biodegradation of hydrocarbon vapors in the unsaturated zone [J]. *Water Resource Research*, 1991, **27**(4): 453-462.
- [7] Lahvis M A, Baehr A L. Estimation of rates of aerobic hydrocarbon biodegradation by simulation of gas transport in the unsaturated zone [J]. *Water Resource Research*, 1996, **32**(7): 2231-2250.
- [8] Pasteris G, Werner D, Kaufmann K, *et al.* Vapor phase transport and biodegradation of volatile fuel compounds in the unsaturated zone: a large scale lysimeter experiment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(1): 30-39.
- [9] Davis G B, Rayner J L, Trefry M G, *et al.* Measurement and modeling of temporal variations in hydrocarbon vapor behavior in a layered soil profile [J]. *Vadose Zone Journal*, 2005, **4**(2): 225-239.
- [10] Davis G B, Patterson B M, Trefry M G. Evidence for instantaneous oxygen-limited biodegradation of petroleum hydrocarbon vapors in the subsurface [J]. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 2009, **29**(1): 126-137.
- [11] Kristensen A H, Henriksen K, Mortensen L, *et al.* Soil physical constraints on intrinsic biodegradation of petroleum vapors in a layered subsurface [J]. *Vadose Zone Journal*, 2010, **9**(1): 137-147.
- [12] 王小丹, 王文科, 段磊, 等. 土壤中 LNAPL 的自然衰减实验研究 [J]. *工程勘察*, 2008, (12): 17-20.
- [13] 蒋亚萍, 陈余道, 朱义年, 等. 地下水中乙醇汽油溶解组分运移与生物降解的研究 [J]. *水利学报*, 2009, **40**(7): 878-884.
- [14] 周睿, 赵勇胜, 任何军, 等. BTEX 在地下环境中的自然衰减 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(9): 2804-2808.
- [15] 蒋亚萍, 黄宗万, 陈余道, 等. 石油类污染含水砂柱中 BTEX 的自然衰减与厌氧生物降解特征 [J]. *桂林工学院学报*, 2005, **25**(2): 229-233.
- [16] 陈余道, 朱义年, 蒋亚萍, 等. 汽油污染含水层中芳香烃的自然去除与生物降解特征 [J]. *地球化学*, 2004, **33**(5): 515-520.
- [17] 陈余道, 朱学愚, 刘建立. 淄博市大武水源地地下水中苯的归宿与治理建议 [J]. *科学通报*, 1998, **43**(1): 81-85.
- [18] 张学佳, 纪巍, 康志军, 等. 土壤中石油类污染物的自然降解 [J]. *石化技术与应用*, 2008, **26**(3): 273-278.
- [19] 中国国土资源网 [EB/OL]. <http://www.clr.cn/>.
- [20] 王博. 加油站石油污染修复技术研究 [D]. 北京: 清华大学, 2010.
- [21] 郑西来. 地下水污染控制 [M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2009. 154-163.
- [22] 渠光华, 胡澄. 地下水中 BTEX 自然衰减的研究进展 [J]. *广西轻工业*, 2008, **24**(5): 84-85.
- [23] 李法虎. 土壤物理化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 77-78.
- [24] 中华人民共和国国家环境保护部. 污染场地风险评估技术导则 (征求意见稿) [EB/OL]. http://www.zhb.gov.cn/info/bgw/bbgth/200910/t20091009_162122.htm, 2011-05-06.

CONTENTS

Air Pollutant Emissions of Aircraft in China in Recent 30 Years	HE Ji-cheng (1)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Atmospheric CH ₄ and CO by GC-FID Method at the Shangdianzi GAW Regional Station	WANG Wei, ZHOU Ling-xi, FANG Shuang-xi, <i>et al.</i> (8)
Reconstructed Ambient Light Extinction Coefficient and Its Contribution Factors in Beijing in January, 2010	ZHU Li-hua, TAO Jun, CHEN Zhong-ming, <i>et al.</i> (13)
Atmospheric Deposition of Polychlorinated Naphthalenes in Dongjiang River Basin of Guangdong Province	WANG Yan, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (20)
Metabolic Characteristics of Air Microbial Communities from Sandstorm Source Areas of the Taklamakan Desert ...	DUAN Wei-wei, LOU Kai, ZENG Jun, <i>et al.</i> (26)
Mechanisms of UV Photodegradation on Performance of a Subsequent Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene ...	WANG Can, XI Jin-ying, HU Hong-ying, <i>et al.</i> (32)
Distribution of Dissolved Organic Carbon in the Bohai Sea and Yellow Sea in Spring	DING Yan-yan, ZHANG Chuan-song, SHI Xiao-yong, <i>et al.</i> (37)
Research on the Mercury Species in Jiaozhou Bay in Spring	XU Liao-qi, LIU Ru-hai, WANG Jin-yu, <i>et al.</i> (42)
Geochemistry of Surface and Ground Water in the Lijang Basin, Northwest Yunnan	PU Tao, HE Yuan-qing, ZHU Guo-feng, <i>et al.</i> (48)
Variations in Depth and Chemistry of Groundwater in Interval of Water Delivery at the Lower Tarim River	CHEN Yong-jin, LI Wei-hong, DONG Jie, <i>et al.</i> (55)
Simulation on Contamination Forecast and Control of Groundwater in a Certain Hazardous Waste Landfill	MA Zhi-fei, AN Da, JIANG Yong-hai, <i>et al.</i> (64)
Research on Evaluation of Water Quality of Beijing Urban Stormwater Runoff	HOU Pei-qiang, REN Yu-fen, WANG Xiao-ke, <i>et al.</i> (71)
Characterization and Source Apportionment of Pollutants in Urban Roadway Runoff in Chongqing	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (76)
Applied Study of the Submerged Macrophytes Bed-Immobilized Bacteria in Drinking Water Restoration	CHEN Qi-chun, LI Zheng-kui, WANG Yi-chao, <i>et al.</i> (83)
Catalytic Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/TiO ₂	ZHANG Yin, SHAO Yun, CHEN Huan, <i>et al.</i> (88)
Effects of pH Value on the Adsorption and Degradation of 2,4-DCP by Nanoscale Zero-Valent Iron	FENG Li, GE Xiao-peng, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (94)
Inactivation of the Chlorine-resistant Bacteria Isolated from the Drinking Water Distribution System	CHEN Yu-qiao, DUAN Xiao-di, LU Pin-pin, <i>et al.</i> (104)
Risk Assessment of the Farmland and Water Contamination with the Livestock Manure in Anhui Province	SONG Da-ping, ZHUANG Da-fang, CHEN Wei (110)
Analysis of Membrane Fouling Genesis in Nanofiltration Process for Advanced Treatment of Dyeing and Finishing Wastewater	CAO Xiao-bing, LI Tao, ZHOU Lü, <i>et al.</i> (117)
Experimental Research on Combined Water and Air Backwashing Reactor Technology for Biological Activated Carbon	XIE Zhi-gang, QIU Xue-min, ZHAO Yan-ling (124)
Impacts of pH and Surfactants on Adsorption Behaviors of Norfloxacin on Marine Sediments	PANG Hui-ling, YANG Gui-peng, GAO Xian-chi, <i>et al.</i> (129)
Adsorption Characteristic and Form Distribution of Silicate in Lakes Sediments	LÜ Chang-wei, CUI Meng, GAO Ji-mei, <i>et al.</i> (135)
Adsorption of Methylene Blue from Water by the Biochars Generated from Crop Residues	XU Ren-kou, ZHAO An-zhen, XIAO Shuang-cheng, <i>et al.</i> (142)
Adsorption and Desorption of Dyes by Waste-Polymer-Derived Activated Carbons	LIAN Fei, LIU Chang, LI Guo-guang, <i>et al.</i> (147)
Study on the Sorption Behavior of Tetracycline onto Activated Sludge	CHEN Rui-ping, ZHANG Li, YU Jie, <i>et al.</i> (156)
<i>In situ</i> Experimental Research on Natural Attenuation of Oil Pollutants in a Gas Station	JIA Hui, WU Xiao-feng, HU Li-ming, <i>et al.</i> (163)
Influence and Assessment of Biochar on the Bioavailability of Chlorobenzenes in Soil	SONG Yang, WANG Fang, YANG Xing-lun, <i>et al.</i> (169)
Control for MUCT Process Operation Using Nitrate Concentration in the Secondary Anoxic Zone	WANG Xiao-ling, JIN Yun, GAO Shang (175)
Modeling Formation of Aerobic Granule and Influence of Hydrodynamic Shear Forces on Granule Diameter	DONG Feng, ZHANG Han-min, YANG Feng-lin (181)
Effect of Different Sludge Retention Time (SRT) on Municipal Sewage Sludge Bioleaching Continuous Plug Flow Reaction System	LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang, ZHOU Jun, <i>et al.</i> (191)
Biological Phosphorus Removal in Intermittent Aerated Biological Filter	ZENG Long-yun, YANG Chun-ping, GUO Jun-yuan, <i>et al.</i> (197)
Methane Production by Anaerobic Co-digestion of Chicken Manure and <i>Spartina alterniflora</i> Residue After Producing Methane	CHEN Guang-yin, CHANG Zhi-zhou, YE Xiao-mei, <i>et al.</i> (203)
Uncertainty Analysis for Evaluating Methane Emissions from Municipal Solid Waste Landfill in Beijing	CHEN Cao-cao, LIU Chun-lan, LI Zheng, <i>et al.</i> (208)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cells Enhanced by Additional Enzyme	YANG Hui, LIU Zhi-hua, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (216)
Construction of Electrochemiluminescence System for Harmful Algae Detection	ZHU Xia, ZHEN Yu, MI Tie-zhu, <i>et al.</i> (222)
Mechanism of the Inhibitory Action of Allelochemical Dibutyl Phthalate on Algae <i>Gymnodinium breve</i>	BIE Cong-cong, LI Feng-min, WANG Yi-fei, <i>et al.</i> (228)
Toxic Effects of Nano-TiO ₂ on <i>Gymnodinium breve</i>	LI Feng-min, ZHAO Wei, LI Yuan-yuan, <i>et al.</i> (233)
Spatial Distribution of Three Endocrine Disrupting Chemicals in Sediments of the Suzhou Creek and Their Environmental Risks	LI Yang, HU Xue-feng, OH Kokyo, <i>et al.</i> (239)
Level, Distribution, and Source Identification of Polychlorinated Naphthalenes in Surface Agricultural Soils from an Electronic Waste Recycling Area	WANG Xue-tong, JIA Jin-pan, LI Yuan-cheng, <i>et al.</i> (247)
Heavy Metal Pollution in Street Dusts from Different Functional Zones of Luoyang City and Its Potential Ecological Risk	LIU De-hong, WANG Fa-yuan, ZHOU Wen-li, <i>et al.</i> (253)
Soil Contamination and Assessment of Heavy Metals of Xiangjiang River Basin	LIU Chun-zao, HUANG Yi-zong, LEI Ming, <i>et al.</i> (260)
Characteristics of Heavy Metals in Soil Profile and Pore Water Around Hechi Antimony-Lead Smelter, Guangxi, China	XIANG Meng, ZHANG Guo-ping, LI Ling, <i>et al.</i> (266)
Speciation Transformation and Behavior of Arsenic in Soils Under Anoxic Conditions	WU Xi, XU Li-ying, ZHANG Xue-xia, <i>et al.</i> (273)
Remediation of Chromium(VI) Contaminated Soils Using Permeable Reactive Composite Electrodes Technology	FU Rong-bing, LIU Fang, MA Jin, <i>et al.</i> (280)
Determination and Characterization on the Capacity of Humic Acid for the Reduction of Divalent Mercury	JIANG Tao, WEI Shi-qiang, LI Xue-mei, <i>et al.</i> (286)
Effect of Zn (II) on Microbial Activity in Anaerobic Acid Mine Drainage Treatment System with Biomass as Carbon Source	LI Shao-jie, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (293)
Diversity of Culturable Butane-oxidizing Bacteria in Oil and Gas Field Soil	ZHANG Ying, LI Bao-zhen, YANG Jin-shui, <i>et al.</i> (299)
Microbial Community Structure Analysis of Unexploited Oil and Gas Fields by PCR-DGGE	MAN Peng, QI Hong-yan, HU Qing, <i>et al.</i> (305)
Community Diversity of Bacteria and Arbuscular Mycorrhizal Fungi in the Rhizosphere of Eight Plants in Liudaogou Watershed on the Loess Plateau China	FENG Ye, TANG Ming, CHEN Hui, <i>et al.</i> (314)
Dynamics of Degradation of Oxytetracycline of Pig and Chicken Manures in Soil and Mechanism Investigation	ZHANG Jian, GUAN Lian-zhu, YAN Li (323)
Influence of Impurities on Waste Plastics Pyrolysis: Products and Emissions	ZHAO Lei, WANG Zhong-hui, CHEN De-zhen, <i>et al.</i> (329)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年1月15日 33卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 1 Jan. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street , Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian) , P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行