

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第4期

Vol.33 No.4

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

碳同位素比技术定量估算城市大气 CO ₂ 的来源	刘卫, 位楠楠, 王广华, 姚剑, 曾友石, 范雪波, 耿彦红, 李燕 (1041)
广州大气降水中稳定同位素对 2008 年初华南地区冰雪灾害期间水汽来源的反映	廖聪云, 钟巍, 马巧红, 薛积彬, 尹焕玲, 龙昆 (1050)
北京雾霾天气期间气溶胶光学特性	于兴娜, 李新妹, 登增然登, 德庆央宗, 袁帅 (1057)
白马泉风景区夏季大气 PM _{2.5} 中二次有机物的初步研究	代东决, 李黎, 刘子芳, 赵敏, 冯加良, 赖玮, 曾燕梅, 周宇, 刘露云, 邓仕槐 (1063)
机动车尾气排放 VOCs 源成分谱及其大气反应活性	乔月珍, 王红丽, 黄成, 陈长虹, 苏雷燕, 周敏, 徐骅, 张钢锋, 陈宜然, 李莉, 陈明华, 黄海英 (1071)
法国梧桐叶片氮含量及氮同位素对城市大气湿沉降氮的响应研究	王燕丽, 肖化云, 肖红伟 (1080)
胶州湾及邻近海域表层海水中一氧化氮浓度分布及其影响因素探讨	薛超, 刘春颖, 杨桂朋, 祝陈坚, 张洪海 (1086)
基于不确定性分析的太湖水体多环芳烃的生态风险评价	郭广慧, 吴丰昌, 何宏平, 冯承莲, 张瑞卿, 李会仙 (1091)
流域水质时空分布特征及其影响因素初析	黄金良, 黄亚玲, 李青生, 周增荣, 冯媛, 张祯宇 (1098)
潮白河周丛生物群落元素组成与水质变化的生态计量学关系研究	崔经国, 单保庆, 王帅 (1108)
春季盘溪水质日变化规律及水质评价	张千千, 王效科, 郝丽岭, 逯非, 欧阳志云, 侯培强 (1114)
西南喀斯特流域风化作用季节性变化研究	肖琼, 沈立成, 杨雷, 伍坤宇, 陈展图 (1122)
三峡水库开县消落区水域冬季蓄水期间藻类群落结构与水质评价	郭劲松, 谢丹, 李哲, 陈园, 孙志禹, 陈永柏, 龙曼 (1129)
淀山湖水华高发期浮游植物群落变化特征研究	徐春燕, 杨洁, 马明睿, 胡雪芹, 由文辉 (1136)
三峡库区典型消落带草本植物氮磷养分浸泡释放实验	王建超, 朱波, 汪涛, 易礼军 (1144)
沂蒙山区典型小流域特殊降雨的磷素输出特征	李振伟, 于兴修, 刘前进, 井光花 (1152)
合肥城区地表灰尘氮磷形态分布及生物有效性	李如忠, 周爱佳, 童芳, 李峰, 钱家忠 (1159)
鹤地水库沉积物营养盐及重金属分布和污染特征分析	张华俊, 陈修康, 韩博平, 罗勇, 杨浩文, 曾艳, 陈敬安 (1167)
三门峡库区河流湿地沉积物重金属赋存形态和风险评价	敖亮, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (1176)
黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价	刘志杰, 李培英, 张晓龙, 李萍, 朱龙海 (1182)
竺山湾重金属污染底泥环保疏浚深度的推算	姜霞, 王雯雯, 王书航, 金相灿 (1189)
雷州近海、流沙湾和深圳湾沉积物 PAHs 污染特征分析	赵利容, 孙省利, 柯盛 (1198)
中国与印度典型城市道路街尘中多环芳烃与黑碳的对比研究	潘苏红, 张千, 孙亚莉, 解启来 (1204)
三江平原典型灌区井灌地下水中的随水迁移特征	邹元春, 于晓菲, 霍莉莉, 吕宪国, 姜明 (1209)
海水淡化水在既有管网输配的铁释放控制研究	田一梅, 刘扬, 赵鹏, 单金林, 杨所印, 刘伟 (1216)
新生态铁的混凝作用探索	杨雪, 张景成, 关小红 (1221)
饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化降解研究	岳婵媛, 缪恒峰, 任洪艳, 阮文权 (1227)
核壳式磁性碳纳米吸附剂的制备及其对水环境中金霉素的吸附研究	王懿萱, 张娣, 牛红云, 孟昭福, 蔡亚岐 (1234)
络合-超滤耦合工艺去除水中镍离子的研究	秦妹, 邵嘉慧, 何义亮, 李雯玺 (1241)
赤铁矿光助类 Fenton 降解有毒有机污染物	张钰, 顾彦, 杨慧, 何燕, 李瑞萍, 黄应平, 张爱清 (1247)
掺氮 Ta ₂ O ₅ 诱发可见光-类 Fenton 体系降解阿特拉津研究	赵璐, 邓一荣, 杜瑛珣, 傅翔 (1252)
O ₃ /H ₂ O ₂ 降解水中扑灭通效能研究	李绍峰, 孙楚 (1260)
Pr-N 共掺杂 TiO ₂ 光电催化降解孔雀石绿动力学	沙爽, 周少奇, 张小娜, 周晓 (1267)
铜陵相思谷尾矿用于处理酸性矿山排水的实验研究	张楠, 陈天虎, 周跃飞, 黎少杰, 金杰, 王延明 (1272)
聚合铝铁对 A ² /O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响	温沁雪, 刘爱翠, 陈志强, 施汉昌, 吕炳南 (1278)
温度对污水脱氮系统污染物去除效果及氧化亚氮释放的影响	张婷婷, 张建, 杨芳, 谢慧君, 胡振, 李一冉 (1283)
温度对厌氧氨氧化反应器脱氮效能稳定性的影响	李祥, 黄勇, 郑宇慧, 袁怡, 李大鹏, 潘杨, 张春蕾 (1288)
好氧颗粒污泥处理制糖工业废水厌氧出水的除磷特性研究	王硕, 于水利, 时文歆, 暴瑞玲, 衣雪松, 李建政 (1293)
除磷颗粒污泥系统中不同粒径颗粒的理化特性分析	李志华, 张玉蓉, 杨帆, 李胜, 姬晓琴 (1299)
利用氧化亚氮还原酶基因 (nosZ) 评价人工湿地系统中的反硝化菌	王晓君, 陈少华, 张兆基, 肖俊超 (1306)
紫外诱变法提高好氧反硝化菌降解性能的研究	于佳佳, 陈浚, 杨宣, 陈建孟 (1313)
1 株异养硝化菌胞外聚合物的研究	陈哲, 张斌, 湛志强, 邱志刚, 郭迎庆, 李君文, 王景峰 (1318)
氨氮对稀有鮕鲫胚胎及卵黄囊期仔鱼的毒性效应研究	王志坚, 鲁增辉, 石萍 (1323)
多年蔬菜连作对土壤氨氧化微生物群落组成的影响	孟德龙, 杨扬, 伍延正, 吴敏娜, 秦红灵, 朱亦君, 魏文学 (1331)
生物质炭施用对土壤中氯虫苯甲酰胺吸附及消解行为的影响	王廷廷, 余向阳, 沈燕, 张超兰, 刘贤进 (1339)
水稻光合同化碳向土壤有机碳库输入的定量研究: ¹⁴ C连续标记法	聂三安, 周萍, 葛体达, 童成立, 肖和艾, 吴金水, 张杨珠 (1346)
油田污染土壤残油组成与特征参数分析	王坚, 张旭, 李广贺 (1352)
挥发性氯代烃在湿润土壤中的平衡吸附研究	孟凡勇, 刘锐, 小林刚, 万梅, 余素林, 陈吕军 (1361)
田间土壤外源铜镍在小麦中的累积及其毒害研究	黄锦孙, 韦东普, 郭雪雁, 马义兵 (1369)
中国磷消费结构的变化特征及其对环境磷负荷的影响	马敦超, 胡山鹰, 陈定江, 李有润 (1376)
基于 3MRA 模型的填埋场安全填埋废物污染物阈值评估方法与应用研究	袁英, 席北斗, 何小松, 魏自民, 李鸣晓, 姜永海, 苏婧, 安达 (1383)
填埋垃圾初始含水率对渗滤液产量的影响及修正渗滤液产量计算公式	兰吉武, 詹良通, 李育超, 陈云敏 (1389)
生物反应器填埋场中邻苯二甲酸二丁酯的迁移转化	方程冉, 龙於洋, 沈东升 (1397)
岩溶区峰丛洼地植被指数的克里格分析	杨奇勇, 蒋忠诚, 马祖陆, 曹建华, 罗为群, 李文军, 段晓芳 (1404)
《环境科学》征订启事 (1062) 《环境科学》征稿简则 (1107) 信息 (1135, 1215, 1396)	

油田污染土壤残油组成与特征参数分析

王坚^{1,2}, 张旭^{1,2}, 李广贺^{1,2*}

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 清华大学环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 为揭示石油在土壤中的降解规律、残油组分特征, 筛选土壤残油的生物降解性评价参数, 选取大庆、胜利、百色3个油田区共18个深度降解的石油污染土样, 利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析了土壤残油中链烷烃(正烷烃+姥鲛烷+植烷)、多环芳烃(PAHs)、萜烷、甾烷及三芳甾烷等5类超过100种石油烃单体。结果表明, 经长期降解后残留在土壤残油中总烷烃残留率低于10%, 总PAHs残留率低于30%, 而萜烷、甾烷及三芳甾烷等生物标志物较难降解。正烷烃降解性随碳数增加有下降的趋势, 但碳数<37的正烷烃降解率平均值>80%; PAHs中2~4环PAHs降解率平均值>70%, 5~6环PAHs较难生物降解; 萜系列、菲系列、甾系列及苯并[e]芘系列中随烷基取代数增多而残留率增高。残油中可被GC-MS识别的组分<3%, 主要为碳数高于20的正烷烃、烷基取代萜和菲、萜烷、甾烷及三芳甾烷等生物标志物。基于烷烃及多环芳烃组成特征, 筛选出6个由易降解组分含量与总油或难降解组分含量的比值构成的标准残油的特征参数, 可用于判断污染土壤中石油污染物的生物降解性。

关键词: 土壤; 残油; 正烷烃; 多环芳烃; 生物标志物; 特征参数

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1352-09

Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields

WANG Jian^{1,2}, ZHANG Xu^{1,2}, LI Guang-he^{1,2}

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The aims of this study were to determine the rate of degradation of crude oil in soil, to reveal the fingerprints of residual oil after long-term biodegradation, and to screen parameters for evaluation of the biodegradability residual oil. A total of 18 contaminated soil samples containing heavily degraded crude oil residuals from Daqing, Shengli and Baise oilfields were analyzed. More than 100 individual target compounds including straight-and branched-chain alkanes (*n*-alkanes, pristane and phytane), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), terpanes, steranes and triaromatic steranes (TAS) in residual oil were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). For all the soil samples, less than 10% and 30% of alkanes and PAHs remained in the residual oils relative to crude oils. Terpanes, steranes and TAS were found to be less biodegradable. Depletions decreased with increasing carbon number of *n*-alkanes. However, average depletions >80% were found in *n*-alkanes with carbon numbers <37. Average depletions were >70% for 2-4 ring PAHs, while 5-6 ring PAHs were more resistant. Increase in alkylation level decreased depletion within homologues of naphthalene, phenanthrene, chrysene and Benzo[e]pyrene. GC-MS could only reveal less than 3% of the compounds of residual oils, which were mainly comprised of *n*-alkanes with carbon number >20, alkylated naphthalenes and phenanthrenes, terpanes, steranes and TAS. Based on compositional characteristics of alkanes and PAHs in residual oils, 6 diagnostic ratios, which were ratios of susceptible compounds to resistant compounds or to the amounts residual oil, were proposed as the parameters for characterization of residual oils and determining the biodegradability of oils contaminated soils.

Key words: soil; residual oil; *n*-alkanes; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); biomarkers; diagnostic ratios

原油在开采、储存及运输过程中造成的污染受到广泛关注, 我国油田开采区及石油化工区土壤石油污染问题突出^[1,2]。石油进入土壤后, 通过挥发、淋滤、光解及生物降解等途径得到去除, 在长期残留过程中, 生物降解占主导作用^[3]。由于石油组成复杂, 生物难以完全降解石油组分, 生物降解一段时间后残留组分难以进一步降解^[4,5], 在场地上长期残留的石油污染物生物降解性差^[6,7]。因此, 识别与评价石油组分及其生物降解性, 对于分析石油污染物在土壤中的归宿具有重要指示意义。

石油指纹识别技术(fingerprinting)通过GC-FID或GC-MS分析石油中可被识别的特征组分评价石油组分降解顺序, 追溯污染石油来源, 评价石油降解程度^[8,9]。国外针对海洋石油泄漏后石油组分在海洋或海滩中的降解开展了大量研究^[10~15], 结果表

收稿日期: 2011-06-30; 修订日期: 2011-09-15

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2008BAC43B01); 清华大学自主科研项目(2009THZ02238)

作者简介: 王坚(1983~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为土壤污染修复, E-mail: wang-jian02@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: ligh@tsinghua.edu.cn

明,各石油组分中,正烷烃较容易降解,在长期残留过程中可完全降解,支链烷烃及多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)次之,萘烷、甾烷、三芳甾烷(triaromatic steranes, TAS)等生物标志物较难生物降解,极性组分(胶质及沥青质)由于难以生物降解以及生物代谢产物的积累而在土壤中富集. 针对石油污染土壤,研究主要集中在降解菌筛选^[16~18]、修复效应^[19~21]、微生物生态^[22,23]等方面. 目前,对于不同油田区不同环境条件下,石油组分的降解规律、降解程度和残留特征尚不明确.

在残油生物降解性判断方面,Atlas 等^[11]在分析了石油泄漏 18 a 后海滩中残油组分后,提出了石油质量风化指标(mass weathering index, MWI),该指标是用稳定生物标志物校正的总 PAHs 的损失量,当 MWI 高于 70% 时,则不适合应用生物降解对该残油进一步降解. 而 Vennosa 等^[12]研究表明石油污染 19 a 后残油中 PAHs 仍可生物降解,且 MWI 最高的样品降解率最高. 可见,由于石油组分复杂,其生物降解受到多因素影响,包括石油组分、环境条件及微生物群落结构等,单一基于 PAHs 的参数难以准确判断其生物降解性,因此需要多参数综合表征残油的生物降解性.

本研究选择我国油田区长期污染、深度降解的土壤样品,利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析难生物降解的残油组分,探讨石油烃在土壤中的降解规律及残油组分特征,筛选用于表征残油生物降解性特征参数,以期为认识石油在土壤中的归趋和污染土壤修复管理提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 土样采集

土样为大庆油田(DQ)、胜利油田(SL)及百色油田(BS)石油开采区的表层土,每个油田采集 6 个土样,分别标记为 DQ1 ~ DQ6、SL1 ~ SL6 及 BS1 ~ BS6,这些土样或在室内经过长期生物降解或在油田场地经过长期自然降解,总油含量范围为 4 000 ~ 80 400 mg·kg⁻¹ (中位数为 13 100 mg·kg⁻¹). 同时采集大庆、胜利和百色油田原油作为参照.

1.2 石油组分分析

土壤残油利用超声+索式萃取法提取^[24],溶剂为氯仿,溶剂挥干后以重量法测定土壤总油(总溶剂可提取物, total solvent extractable matters, TSEM)含量. 原油经氯仿溶解后过无水硫酸钠柱脱水并去除不溶解杂质. 原油及残油经柱层析法得到饱和烃

及芳香烃^[25],利用 GC-MS 分析. 所用仪器为安捷伦 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪,进样口温度为 300℃,不分流进样,进样量为 1 μL. 辅助加热区、离子源和四级杆的温度分别为 280、230 和 150℃. 色谱柱型号为 HP-5ms(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),载气为高纯氦气,流速为 1 mL·min⁻¹. 分析饱和烃的升温程序为:60℃保持 1 min,以 5℃·min⁻¹的速度升温至 300℃并保持 20 min,质谱部分采用全扫描,扫描范围(*m/z*)为 40 ~ 600; 分析芳香烃的升温程序为:70℃保持 1 min,以 5℃·min⁻¹的速度升温至 220℃,再以 3℃·min⁻¹的速度升温至 300℃并保持 20 min,质谱部分采用全扫描,扫描范围(*m/z*)为 50 ~ 400. 使用 7 个浓度的混合标准物(正十二烷 ~ 正四十烷、EPA 优先控制 16 种 PAHs 及苯并[e]芘)对 GC-MS 进行标定,内标物为 5α-雄甾烷. 各组分的定性、定量方法参考文献[26,27]. GC-MS 检测的目标组分、定量离子及所用的标准物见表 1.

1.3 数据处理

由于无法获得污染刚发生时的土壤样品,研究中一般通过稳定生物标志物校正、对比当地原油的方法计算残油组分的降解率或残留率^[10,28]. 本研究选取 20R C₂₆ 三芳胆甾烷 + 20S C₂₇ 三芳麦角甾烷(RC + SC)作为校正用的稳定生物标志物,计算残油中石油组分相对于原油的残留率.

$$\text{残留率}(\%) = \frac{c_{\text{target, 残油}}/c_{\text{RC+SC, 残油}}}{c_{\text{target, 原油}}/c_{\text{RC+SC, 原油}}}$$

式中, $c_{\text{target, 残油}}$ 与 $c_{\text{target, 原油}}$ 为土壤残油中及原油中某组分的含量(mg·kg⁻¹), $c_{\text{RC+SC, 残油}}$ 与 $c_{\text{RC+SC, 原油}}$ 为土壤残油及同一油田原油中 RC + SC 的含量(mg·kg⁻¹). 计算同一原油或残油中不同组分含量的比值,称为特征参数^[8,29,30],将同一油田的土壤残油和原油分为一组,计算特征参数的相对标准差,用于评价特征参数是否可用表征残油组分特点. 统计分析利用 SPSS 11.0 for Windows 完成.

2 结果与讨论

2.1 原油及长期污染土壤中残油的烃类组成特征

原油及污染土壤残油经 GC-MS 检测得到的链烷烃(正烷烃 + Pr + Ph)、PAHs、萘烷、甾烷及 TAS 等 5 类石油烃的质量分数如图 1 所示. 原油中 GC-MS 可检测的物质主要为正烷烃,相对质量分数(占总 GC-MS 可检测物质的质量分数) > 90%,其他组分相对质量分数较低; 残油中烷烃相对质量分数较原油下降,萘烷、甾烷及三芳甾烷相对质量分数升

表 1 GC-MS 目标分析组分

Table 1 Target compounds analyzed by GC-MS in this study

类别	名称	缩写	定量离子	标准物
饱和烃	正十二烷 ~ 正四十烷	$nC_{12} \sim nC_{40}$	57	$nC_{12} \sim nC_{40}$
	姥鲛烷	Pr	57	nC_{17}
	植烷	Ph	57	nC_{18}
	C ₂₁ 、C ₂₃ 、C ₂₄ 三环萜烷	T21、T23、T24	191	nC_{24}
	18 α -22,29,20-三降藿烷	Ts	191	nC_{24}
	17 α -22,29,20-三降藿烷	Tm	191	nC_{24}
	17 α ,21 β -30-降藿烷(22S)	30Nor	191	nC_{24}
	18 α -30-降新藿烷	29Ts	191	nC_{24}
	17 α -重排藿烷	Diahopane	191	nC_{24}
	17 α ,21 β -藿烷	30ab	191	nC_{24}
	17 α ,21 β -30-升藿烷(22S、22R)	C31S、C31R	191	nC_{24}
	17 α ,21 β -30,31-二升藿烷(22S、22R)	C32S、C32R	191	nC_{24}
	17 α ,21 β -30,31,32-三升藿烷(22S、22R)	C33S、C33R	191	nC_{24}
	17 α ,21 β -30,31,32,33-四升藿烷(22S、22R)	C34S、C34R	191	nC_{24}
	C ₂₀ 5 α ,14 α ,17 α -甾烷	S20	217	nC_{24}
	C ₂₂ 5 α ,14 β ,17 β -甾烷	S22	217	nC_{24}
	13 β ,17 α -重排胆甾烷(20S)	Dia27S	217	nC_{24}
	5 α ,14 α ,17 α -胆甾烷(20S)	27aaaS	217	nC_{24}
	5 α ,14 β ,17 β -胆甾烷(20R)	27abbR	217	nC_{24}
	5 α ,14 β ,17 β -胆甾烷(20S)	27abbS	217	nC_{24}
	5 α ,14 α ,17 α -胆甾烷(20R)	27aaaR	217	nC_{24}
	5 α ,14 α ,17 α -麦角甾烷(20S)	28aaaS	217	nC_{24}
	5 α ,14 β ,17 β -麦角甾烷(20R)	28abbR	217	nC_{24}
	5 α ,14 β ,17 β -麦角甾烷(20S)	28abbS	217	nC_{24}
	5 α ,14 α ,17 α -麦角甾烷(20R)	28aaaR	217	nC_{24}
	5 α ,14 α ,17 α -豆甾烷(20S)	29aaaS	217	nC_{24}
	5 α ,14 β ,17 β -豆甾烷(20R)	29abbR	217	nC_{24}
	5 α ,14 β ,17 β -豆甾烷(20S)	29abbS	217	nC_{24}
	5 α ,14 α ,17 α -豆甾烷(20R)	29aaaR	217	nC_{24}
芳香烃	萘	Nap	128	Nap
	C ₁ ~ C ₄ 取代萘	C1N ~ C4N	142、156、170、184	Nap
	二氢苊	Ace	152	Ace
	苊烯	Acy	154	Acy
	芴	Flu	166	Flu
	C ₁ ~ C ₃ 取代芴	C1F ~ C3F	180、194、208	Flu
	蒽	Ant	178	Ant
	菲	Phe	178	Phe
	C ₁ ~ C ₃ 取代菲/蒽	C1P ~ C3P	192、206、220	Phe
	荧蒽	Fluo	202	Fluo
	芘	Pyr	202	Pyr
	C ₁ ~ C ₃ 取代芘/荧蒽	C1Py	216、230、244	Pyr
	苯并[a]蒽	BaA	228	BaA
	䓐	Chr	228	Chr
	C ₁ ~ C ₃ 取代䓐/苯并[a]蒽	C1C ~ C3C	240、254、268	Chr
	苯并[b]荧蒽 + 苯并[k]荧蒽	BbkF	252	BbkF
	苯并[a]芘	BaP	252	BaP
	苯并[e]芘	BeP	252	BeP
	一甲基苯并[e]芘、C ₂ 取代苯并[e]芘	C1BeP、C2BeP	266、280	BeP
	茚并[1,2,3-c,d]芘	Ind	276	Ind
	二苯并[a,h]蒽	DahA	278	DahA
	苯并[g,h,i]芘	BghiP	276	BghiP
	一甲基苯并[g,h,i]芘、C ₂ 取代苯并[g,h,i]芘	C1BP、C2BP	290、304	BghiP

续表 1

类别	名称	缩写	定量离子	标准物	
芳香烃	三芳甾烃	C ₂₁ 三芳甾烃	C21TA	231	Chr
	三芳甾烃	20S C ₂₆ 三芳胆甾烃	SC26TA	231	Chr
		20R C ₂₆ 三芳胆甾烃 + 20S C ₂₇ 三芳麦角甾烃	RC + SC	231	Chr
		20S C ₂₈ 三芳豆甾烃	SC28TA	231	Chr
		20R C ₂₈ 三芳豆甾烃	RC28TA	231	Chr
		C ₂₁ 甲基三芳甾烃	C21MTAS	245	Chr
		C ₂₂ 甲基三芳甾烃	C22MTAS	245	Chr
		20R 甲基三芳胆甾烃 + 20S 甲基三芳麦角甾烃	RMC + SME	245	Chr
		20S 甲基三芳豆甾烃	SMS	245	Chr
		20R 甲基三芳麦角甾烃	RME	245	Chr
		20R 甲基三芳豆甾烃	RMS	245	Chr

高. 在 12 个残油样品中烷烃仍为相对质量分数最高的组分,而在另外 6 个样品中萜烷成为相对质量分数最高的组分. 这 5 类石油烃在原油中总质量分数为 11.6% ~ 21.1%,其中,链烷烃的质量分数最高,为 11.3% ~ 19.4%;而在残油中这 5 类石油烃的质量分数仅为 0.1% ~ 2.9%,表明 GC-MS 能够识别的物质比不能识别的物质更容易降解,链烷烃的质量分数下降至 0.03% ~ 1.8%,PAHs 质量分数由 2.2‰ ~ 5.9‰ 下降至 0.6‰ ~ 1.6‰. 虽然 GC-MS 能够定量或半定量检测石油中超过 100 种组分,但能识别的物质在残油中仅占很少部分,降解过程中富集的大量高分子量、高沸点物质及极性组分无法被 GC-MS 检测^[31].

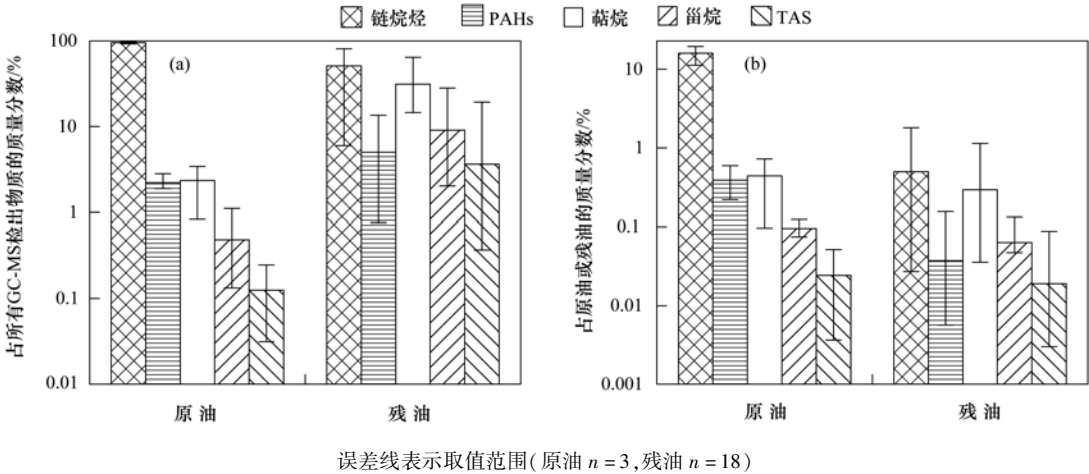


图 1 原油及残油中链烷烃、PAHs、萜烷、甾烷及 TAS 含量

Fig. 1 Abundances of alkanes, PAHs, terpanes, steranes and TAS in crude and residual oils

以 RC + SC 为稳定生物标志物,计算得到残油相对于当地原油各组分的残留率,如图 2 所示. 结果表明,所有残油样品中总正烷烃降解率(1 - 残留率) > 90%,总 PAHs 降解率 > 70%;总 TAS 降解率为 0.5% ~ 29.0%,而不同样品间总萜烷及总甾烷的降解率差异较大,中位数分别为 39.2% 和 9.1%,表明这类物质相对较难降解. 其中 DQ1 及 DQ2 分别是在室内降解超过 800 d 的土壤样品,总油降解率分别为 51.8% 及 34.1%,而总正烷烃降解率分别为 98.0% 及 96.7%,总 PAHs 降解率分别为 83.1% 及 70.7%,以上结果表明虽然总油降解率较低,但石油中的主要组分(正烷烃及 PAHs)已获得明显降解.

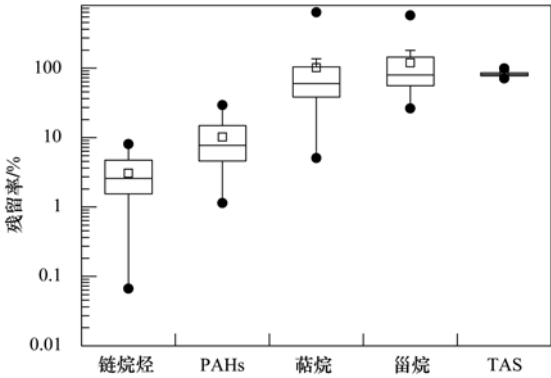


图 2 污染土壤残油相对原油各组分的残留率

Fig. 2 Amounts of compound groups remaining in residual oil in contaminated soils compared to the reference crude oils

具体分析原油中烷烃及 PAHs 的组成特征及这些组分在土壤中的残留特征,如图 3 和图 4 所示. 3 个油田的原油正烷烃含量均呈现“双峰”分布,前峰为 nC_{17} 或 nC_{18} ,后峰为 $nC_{23} \sim nC_{25}$. 在土壤中降解后,总体上正烷烃残留率随碳数增加而增加,Pr 与 Ph 残留率高于 nC_{17} 及 nC_{18} ; $nC_{12} \sim nC_{37}$ 的降解率平均值均高于 80%, $nC_{38} \sim nC_{40}$ 在某些样品中残留率较高,生物降解后残油中主要为碳数 >20 的正烷烃. 研究表明海滩石油污染物降解过程中正烷烃可完全消失^[3, 11];而在本研究的土壤样品中,尽管残油中总正烷烃的降解率均高于 90%,但在多数(12/18)土壤残油中仍可检测到 $nC_{12} \sim nC_{40}$ 全部组分,这可能由于土壤介质与石油组分的相互作用降低了石油烃的生物可利用性,使其中的部分正烷烃无法被微生物利用.

原油中 PAHs 具有如下特征:以 2~3 环 PAHs 为主,4 环 PAHs 仅占总 PAHs 的质量分数为 7.2%~10.4%,5~6 环 PAHs 占总 PAHs 的质量分数为 0.8%~1.4%;烷基取代多环芳烃含量高于母体多

环芳烃,占总 PAHs 的质量分数为 87%~93%;3 环、4 环、5 环多环芳烃分别以 Phe、Pyr(4 环)、Chr(4 环)与 BeP 为主,而相应的同分异构体 Ant、Fluo、BaA 与 BaP(与 BeP 对应)、BbKF(与 BeP 对应)等含量较少或未检出. 残油中 4 环以下 PAHs 降解率平均值 $>70\%$. 值得注意的是,有研究表明 Chr 系列难以生物降解^[8, 13, 32],而本研究结果表明 Chr 系列在土壤残留过程中可被较好降解,可能是由于微生物群落不同所致. 5~6 环 PAHs(主要是 BeP 系列及 BP 系列)残留率高于 4 环以下 PAHs,残油中 5~6 环 PAHs 占总 PAHs 的质量分数提高至 3.5%~53.7%(中位数为 7.8%). Nap 系列(Nap、C1N~C4N)、Phe 系列(Phe、C1P~C3P)、Chr 系列(Chr、C1C~C3C)及 BeP 系列(BeP、C1BeP、C2BeP)残留率有随烷基取代数增多而增高的趋势,与文献中报道的海滩中石油降解规律相似^[3, 10]. 尽管 5~6 环 PAHs 残留率高于 2~3 环 PAHs,但残油中 PAHs 仍以 2~3 环的 C1N~C4N 和 C1P~C3P 为主.

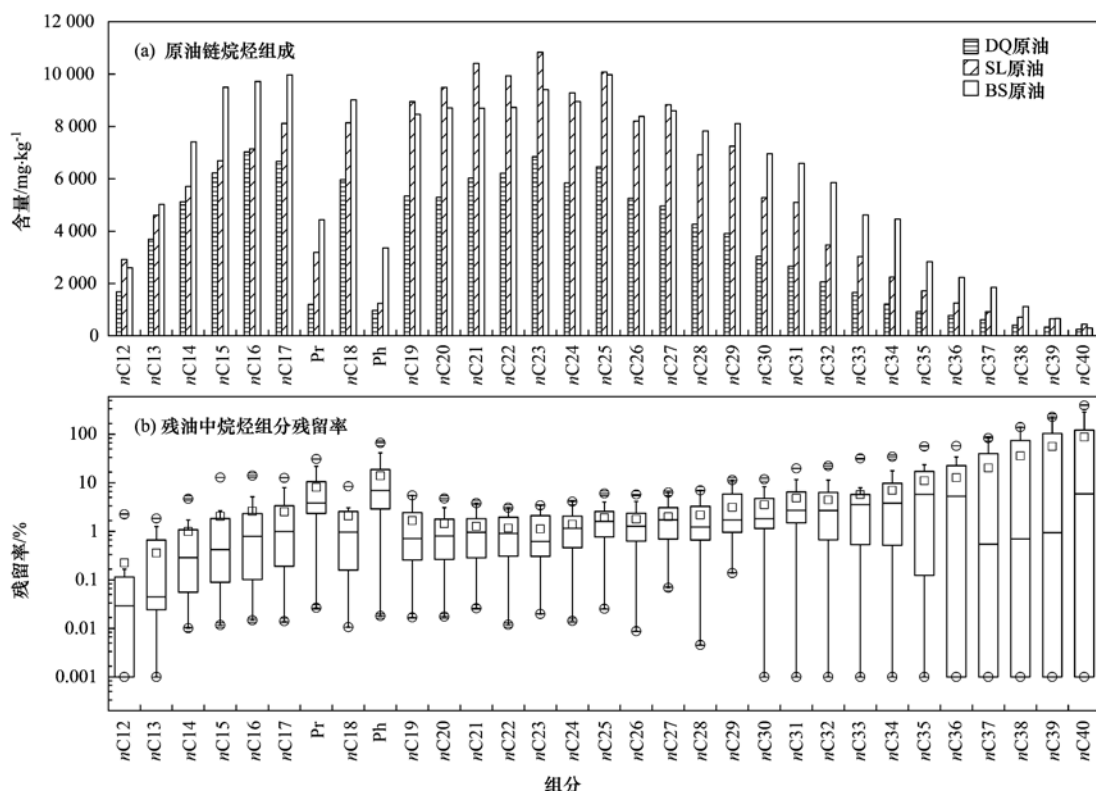


图 3 原油链烷烃组成及残油中烷烃组分残留率

Fig. 3 Concentrations of straight-and branched-alkanes in crude oils and percentages of alkanes remaining in residual oils

土壤总油含量与总正烷烃含量及总多环芳烃含量关系如图 5 所示. 回归分析结果表明,利用土壤总油含量无法估算土壤总正烷烃含量(线性回归分析

$P=0.205$),可一定程度估算土壤总多环芳烃含量 [$\lg(\text{总 PAHs 含量}) = 1.00 \lg(\text{总油含量}) - 5.61, P=0.004$],但回归方程 R^2 仅为 0.419. 由于在土壤

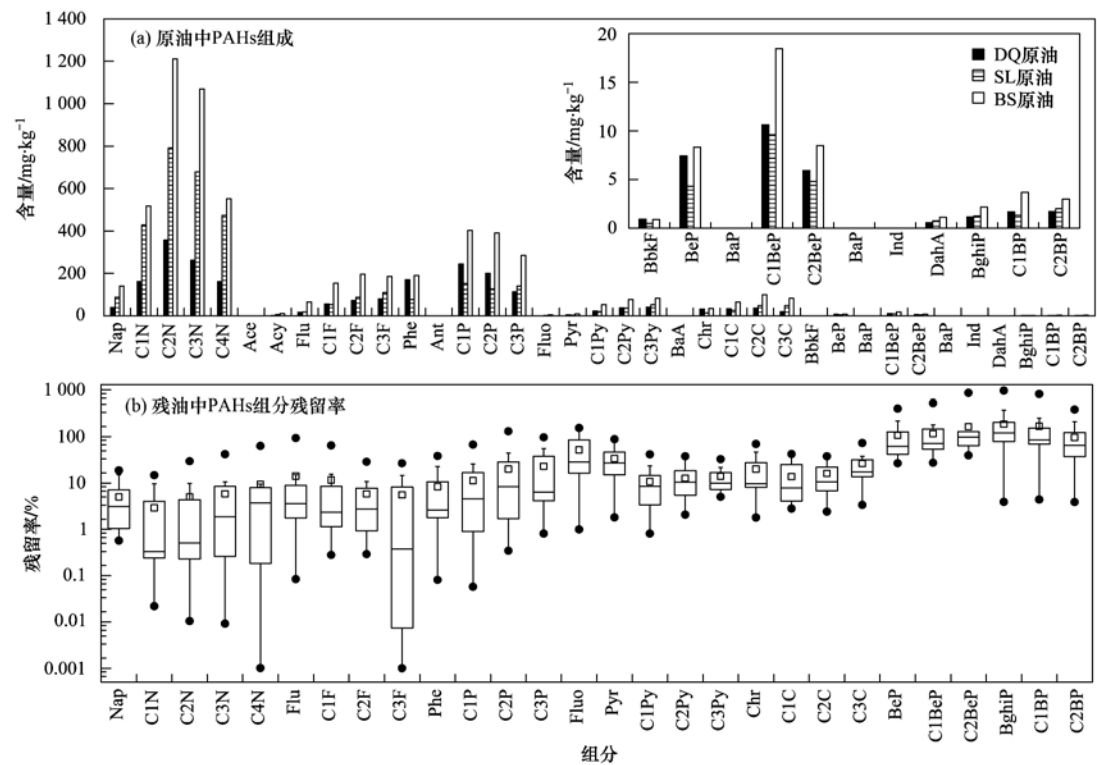


图4 原油 PAHs 组成及残油中 PAHs 组分残留率

Fig. 4 Concentrations of PAHs in crude oils and percentages of PAHs remaining in residual oils

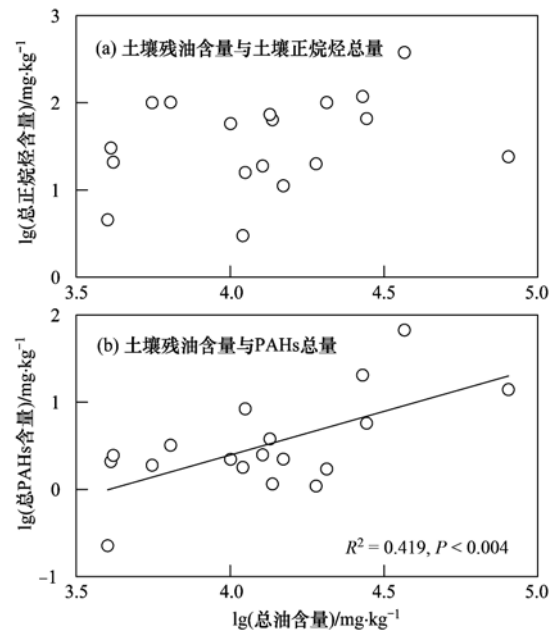


图5 土壤残油含量与土壤正烷烃总量及 PAHs 总量原油 PAHs 总量的关系

Fig. 5 Relationships between total solvent extractable matters (TSEM) and total *n*-alkanes, and between TSEM and total PAHs in soil

中大量降解,残油中正烷烃总量仅占总油的 0.03% ~ 1.8% (原油为 11.3% ~ 19.4%),PAHs 总量仅占

总油的 0.005% ~ 0.15% (原油为 0.22% ~ 0.60%)。由于污染原油来源不同,降解程度不同,污染土壤中总油含量无法较好代表残油中正烷烃或 PAHs 含量。

2.2 土壤残油特征参数分析

通过计算残油自身组分含量的关系得到特征参数,并筛选适合的特征参数表征残油的特点。根据 GC-MS 分析结果计算残油的特征参数,将同一油田的原油和残油归为一组,计算不同特征参数的相对标准偏差(RSD),结果如表 2 所示。不同油田样品、不同特征参数的 RSD 差异较大,范围为 3.3% ~ 244.9%。由于特征参数是同一样品中不同组分含量的比值,其变化表明了不同组分在残留过程中降解程度的差异。当特征参数在原油和残油中变化较大时,其 RSD 值较高,可用于表征和评价残油的降解程度;而 RSD 值较低则表明该诊断值不受降解的影响,可以用于判定石油污染来源^[8]。

在平均 RSD > 90% 的 11 个特征参数中,利用非参数检验得到原油与残油样品具有显著差异($P < 0.05$)的 6 个特征参数,分别为 TR、Talkane1、*n*C24/30ab、*n*C18/Ph、TPAH、及 C2/BeP2。这些特征参数在原油及残油样品中的取值分布如图 6 所示。由于这

表 2 不同油田土壤残油特征参数的相对标准偏差

Table 2 Relative standard deviations of diagnostic ratios of the samples from the three oilfields

特征参数	说明 ¹⁾	相对标准差/%		
		大庆	胜利	百色
TR	总识别物质含量/总油含量	90.7	208.9	181.8
Talkanes1	总正烷烃含量/总油含量	93.9	244.9	206.0
Talkanes2	总正烷烃含量/总识别物质含量	14.2	90.3	35.8
nC17/Pr	nC ₁₇ /Pr	81.0	61.6	56.2
nC18/Ph	nC ₁₈ /Ph	89.9	86.1	99.6
Pr/Ph	Pr/Ph	26.3	44.8	41.4
CPI	nC ₂₅ ~ nC ₃₃ 正奇数碳正烷烃/nC ₂₆ ~ nC ₃₄ 偶数碳正烷烃	8.2	39.4	19.3
WR	(nC ₁₂ ~ nC ₂₂)/(nC ₂₃ ~ nC ₃₃)	62.1	109.1	83.7
nC24/30ab	nC ₂₄ /30ab	110.6	247.6	201.2
T21/30ab	T21/30ab	28.8	57.3	47.6
Ts/Tm	Ts/Tm	20.3	12.1	18.7
Ts/30ab	Ts/30ab	19.2	18.2	25.0
30Nor/30ab	30Nor/30ab	38.4	56.9	82.4
31S	C31S/(C31S + C31R)	16.1	5.6	21.0
32S	C32S/(C32S + C32R)	10.1	12.8	15.1
33S	C33S/(C33S + C33R)	7.3	12.6	41.1
34S	C34S/(C34S + C34R)	10.5	9.9	33.5
C31S/30ab	C31S/30ab	13.1	20.5	12.7
C34S/30ab	C34S/30ab	23.8	43.5	42.9
29bb	(29abbR + 29abbS)/(29abbR + 29abbS + 29aaaR + 29aaaS)	11.3	12.3	27.9
29SS	(29aaaS + 29abbS)/(29abbR + 29abbS + 29aaaR + 29aaaS)	11.3	10.6	13.4
28bb	(28abbR + 28abbS)/(28abbR + 28abbS + 28aaaR + 28aaaS)	10.0	15.8	15.6
28SS	(28aaaS + 28abbS)/(28abbR + 28abbS + 28aaaR + 28aaaS)	8.5	11.4	13.1
27St	胆甾烷/(胆甾烷 + 麦角甾烷 + 豆甾烷)	13.4	53.2	22.3
28St	麦角甾烷/(胆甾烷 + 麦角甾烷 + 豆甾烷)	6.5	9.5	14.8
29St	豆甾烷/(胆甾烷 + 麦角甾烷 + 豆甾烷)	6.7	14.9	13.3
29S/30ab	29aaaS/30ab	59.8	53.2	108.0
TA/30ab	(RC26TA + SC27TA)/30ab	44.2	125	154.9
MTA/30ab	(RMC + SME)/30ab	34.9	123.1	140.5
TA/29S	(RC26TA + SC27TA)/29aaaS	53.2	69.3	51.7
TA/MTA	(RMC + SME)/(RC26TA + SC27TA)	13.6	20.1	26.7
C21TA/(RC26TA + SC27TA)	C21TA/(RC26TA + SC27TA)	32.3	64.3	70.2
SC28TA/RC28TA	SC28TA/RC28TA	18.7	10.9	18.2
SC26TA/(RC26TA + SC27TA)	SC26TA/(RC26TA + SC27TA)	27.7	30.3	27.0
SMS/(SMS + RMS)	SMS/(SMS + RMS)	4.5	3.3	4.3
SME/RMC + SME	SME/RMC + SME	12.7	62.5	13.1
HPAH	2 ~ 3 环 PAHs/4 ~ 6 环 PAHs	70.4	104.8	79.5
TPAH	总 PAHs/总油	99.5	193.1	160.0
C1/C3	C1C/C3C	44.3	59.7	44.2
P1/P3	C1P/C3P	60.7	61.5	83.5
P2/C2	C2P/C2C	96.4	73.2	92.1
P3/C3	C3P/C3C	106.0	64.7	96.0
BeP/BeP1	BeP/C1BeP	20.1	19.3	28.9
BeP1/BeP2	BeP1/C2BeP	19.9	15.7	30.6
C1/BeP1	C1C/C1BeP	172.4	122.8	124.7
C2/BeP2	C2C/C2BeP	178.4	138.4	121.8

1) 说明中涉及的物质缩写见表 1

些特征参数均为易降解组分含量与总油或难降解组分含量的比值,石油在土壤降解过程中,这些特征参数值将逐渐减小并随残油组分稳定而稳定.在残油样品中,以 2.5 倍标准偏差去掉离群值,得到难生物

降解的残油中这些特征参数的取值范围,即:TR < 2.6 × 10⁻²,Talkane1 < 1.6 × 10⁻²,nC24/30ab < 0.8, nC18/Ph < 1.7,TPAH < 7 × 10⁻⁴,C2/BeP2 < 3.2.由于这些残油样品难以进一步生物降解,因此这些特

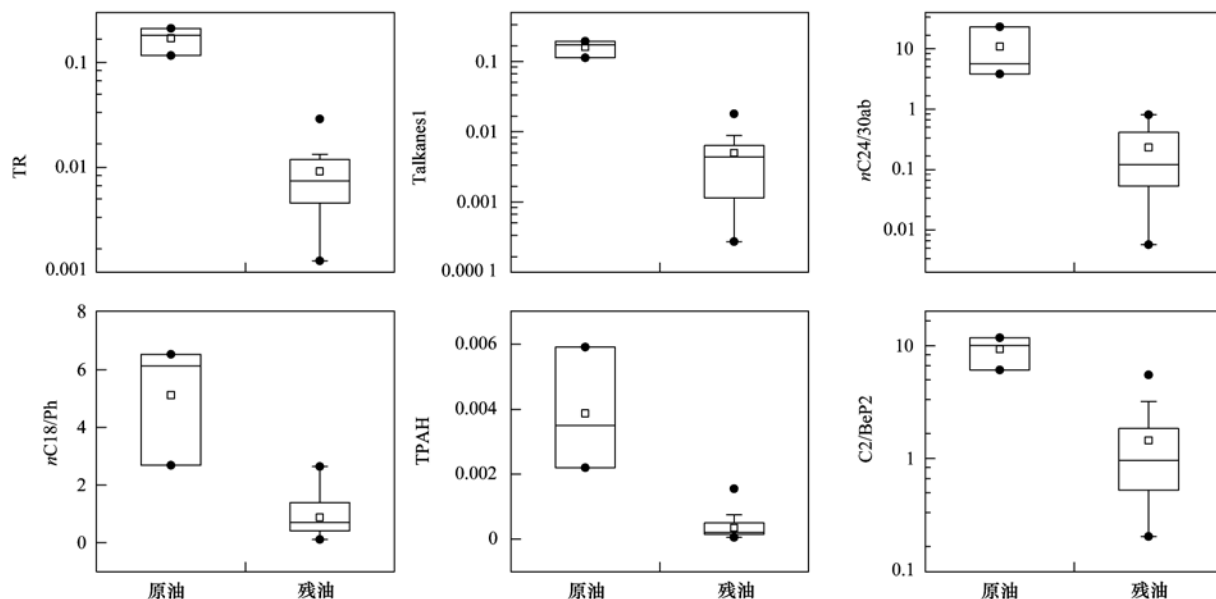


图6 原油及残油中各特征参数取值范围

Fig. 6 Ranges of the selected diagnostic ratios of crude oils and residual oils

征参数也可以用于判断土壤石油组分的生物降解性,当未知样品的这些诊断值接近难生物降解的残油的取值范围时,可以推测该样品较难进一步生物降解,需要采取其他方式去除.石油在土壤中的生物降解受多方面影响,包括石油组分、土壤性质和微生物群落等.本研究从石油组分角度提出判断石油可生物降解性的特征参数,当油样的特征参数满足上述条件时,从石油组分的角度即可判断该油样难以生物降解,而当油样的特征参数取值高于上述条件时,可能还需要结合土壤理化性质和微生物性质判断石油的可生物降解性.对比于 Atlas 等^[11]提出的以总 PAHs 相对于原油的去除量表征残油降解性,本研究提出的方法的优点包括:①综合考虑烷烃和芳烃组成.由于降解烷烃与芳烃的微生物不同,烷烃与芳烃的降解程度不一定具有相关性,因此全面评价烷烃与芳烃的组成能更充分地反映土壤石油烃的可降解性.②特征参数值的确定只需分析土壤中的石油组分,不需要确定污染源,对于我国土壤石油污染长期、复杂的特点,本方法更具有可行性.

此外,由于生物标志物在降解中保持稳定,因此基于生物标志物的特征参数值在降解中仍与原油相近,常用于区别不同油源^[9].本研究结果表明,不同油田的生物标志物特征参数的稳定性不同,可能由于不同油田区气候条件,土壤理化性质及微生物群落、功能差异所致^[33].例如大庆油田和胜利油田样品中基于萘烷的 33S 和 34S 相对稳定,RSD 值为

7.3% ~ 12.6%,但百色油田的样品中 33S 和 34S 诊断值 RSD 分别为 41.1% 和 33.5%,表明百色油田样品中这 2 个诊断值差别较大,不适合作为油源的判断指标.经统计,3 个油田 RSD 均小于 15% 的特征参数包括 SMS/(SMS + RMS)、28St、29SS、28SS 和 29St(表 2),这些特征参数可用于区分或追溯石油污染源.

3 结论

(1)与原油相比,经深度生物降解后土壤残油总正烷烃去除率 > 90%,多环芳烃去除率 > 70%.萘烷、甾烷、三芳甾烷等生物标志物较难降解,残油中可被 GC-MS 识别的组分 < 3%,总油含量无法准确估算总正烷烃或总 PAHs 含量.

(2)正烷烃随碳数增加降解性有下降的趋势,但碳数 < 37 的正烷烃降解率平均值 > 80%;PAHs 中 4 环及 4 环以下多环芳烃降解率平均值 > 70%,5 ~ 6 环 PAHs 较难生物降解,萘系列、菲系列、蒽系列及 BeP 系列残留率有随烷基取代数增多而增高的趋势.

(3)可表征残油组分的特征参数有 $TR < 2.6 \times 10^{-2}$, $Talkanes1 < 1.6 \times 10^{-2}$, $nC24/30ab < 0.8$, $nC18/Ph < 1.7$, $TPAH < 7 \times 10^{-4}$, $C2/BeP2 < 3.2$,这些特征参数也可用于判断土壤中石油污染物的生物降解性.

参考文献:

[1] 贾建丽,李广贺,张旭.石油污染土壤生物修复的中试系统

- 构建与运行效果 [J]. 中国环境科学, 2005, **25**(3): 339-342.
- [2] 廉景燕, 哈莹, 黄磊, 等. 石油污染土壤物化修复前后生物毒性效应 [J]. 环境科学, 2011, **32**(3): 870-874.
- [3] Wang Z D, Fingas M, Blenkinsopp S, *et al.* Comparison of oil composition changes due to biodegradation and physical weathering in different oils [J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, **809**(1-2): 89-107.
- [4] Nocentini M, Pinelli D, Fava F. Bioremediation of a soil contaminated by hydrocarbon mixtures: the residual concentration problem [J]. *Chemosphere*, 2000, **41**(8): 1115-1123.
- [5] Lu M, Zhang Z Z, Qiao W, *et al.* Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**(1-3): 604-611.
- [6] 李广贺, 张旭, 卢晓霞. 土壤残油生物降解性与微生物活性 [J]. 地球科学: 中国地质大学学报, 2002, **27**(2): 181-185.
- [7] Trindade P V O, Sobral L G, Rizzo A C L, *et al.* Bioremediation of a weathered and a recently oil-contaminated soils from Brazil: a comparison study [J]. *Chemosphere*, 2005, **58**(4): 515-522.
- [8] Douglas G S, Bence A E, Prince R C, *et al.* Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios [J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, **30**(7): 2332-2339.
- [9] Wang Z, Stout S A, Fingas M. Forensic fingerprinting of biomarkers for oil spill characterization and source identification [J]. *Environmental Forensics*, 2006, **7**(2): 105-146.
- [10] Boehm P D, Page D S, Brown J S, *et al.* Distribution and weathering of crude oil residues on shorelines 18 years after the Exxon Valdez spill [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(24): 9210-9216.
- [11] Atlas R, Bragg J. Bioremediation of marine oil spills: when and when not-the Exxon Valdez experience [J]. *Microbial Biotechnology*, 2009, **2**(2): 213-221.
- [12] Venosa A D, Campo P, Suidan M T. Biodegradability of lingering crude oil 19 years after the Exxon Valdez oil spill [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(19): 7613-7621.
- [13] Wang Z, Fingas M, Blenkinsopp S, *et al.* Study of the 25-year-old Nipisi oil spill: persistence of oil residues and comparisons between surface and subsurface sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, **32**(15): 2222-2232.
- [14] Wang Z D, Fingas M, Owens E H, *et al.* Long-term fate and persistence of the spilled Metula oil in a marine salt marsh environment: degradation of petroleum biomarkers [J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, **926**(2): 275-290.
- [15] Atlas R M, Hazen T C. Oil biodegradation and bioremediation: a tale of the two worst spills in U. S. history [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(16): 6709-6715.
- [16] 袁婧, 李聪, 王秋玉. 石油污染土壤降解细菌的分离、鉴定及生长条件优化 [J]. 中国农学通报, 2011, **27**(6): 266-271.
- [17] 徐金兰, 黄廷林, 唐智新, 等. 高效石油降解菌的筛选及石油污染土壤生物修复特性的研究 [J]. 环境科学学报, 2007, **27**(4): 622-628.
- [18] 韩慧龙, 汤晶, 江皓, 等. 真菌-细菌修复石油污染土壤的协同作用机制研究 [J]. 环境科学, 2008, **29**(1): 189-195.
- [19] 陈立, 万力, 张发旺, 等. 土著微生物原位修复石油污染土壤试验研究 [J]. 生态环境学报, 2010, **19**(7): 1686-1690.
- [20] 王震宇, 许颖, 高冬梅, 等. 堆制技术对土壤中石油烃的降解研究 [J]. 环境科学与技术, 2010, **33**(9): 1-6.
- [21] 鲁莽, 张忠智, 孙珊珊, 等. 植物根际强化修复石油污染土壤的研究 [J]. 环境科学, 2010, **30**(12): 3703-3709.
- [22] 钟毅, 张旭, 梁玉婷, 等. 基于基因芯片技术的石油污染土壤微生物群落结构 [J]. 清华大学学报 (自然科学版), 2010, **50**(9): 1396-1399.
- [23] 贾建丽, 李广贺. 油田区土壤微生物种群构成及系统分类初步研究 [J]. 环境科学, 2009, **30**(4): 1185-1192.
- [24] 钟毅, 李广贺, 张旭, 等. 污染土壤石油生物降解与调控效应研究 [J]. 地学前缘, 2006, **13**(1): 128-133.
- [25] 戴冬娟, 李广贺, 张旭, 等. 酸性土壤环境石油烃生物降解效应 [J]. 环境科学, 2005, **26**(3): 146-151.
- [26] 苏焕华, 姜乃皇, 任冬苓. 有机质谱在石油化学中的应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [27] Mills M A, McDonald T J, Bonner J S, *et al.* Method for quantifying the fate of petroleum in the environment [J]. *Chemosphere*, 1999, **39**(14): 2563-2582.
- [28] Atlas R, Bragg J. Assessing the long-term weathering of petroleum on shorelines: uses of conserved components for calibrating loss and bioremediation potential [A]. In: *Proceedings of the 29 arctic and marine oilspill program (AMOP)* [C]. Edmonton: Environment Canada, 2008. 263-290.
- [29] Fernández-Varela R, Andrade J M, Muniategui S, *et al.* Selecting a reduced suite of diagnostic ratios calculated between petroleum biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons to characterize a set of crude oils [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, **1217**(52): 8279-8289.
- [30] Wang Z D, Stout S A. Oil spill environmental forensics [M]. Burlington: Academic Press, 2007. 349-379.
- [31] Wang Z D, Fingas M. Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, **774**(1-2): 51-78.
- [32] Barakat A O, Qian Y R, Kim M, *et al.* Chemical characterization of naturally weathered oil residues in arid terrestrial environment in Al-Alamein, Egypt [J]. *Environment International*, 2001, **27**(4): 291-310.
- [33] 梁玉婷. 油田区污染土壤微生物群落结构与功能基因研究 [D]. 北京: 清华大学, 2009.

CONTENTS

Quantitative Estimation Source of Urban Atmospheric CO ₂ by Carbon Isotope Composition	LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, <i>et al.</i> (1041)
Moisture Sources of Guangzhou During the Freezing Disaster Period in 2008 Indicated by the Stable Isotopes of Precipitation	LIAO Cong-yun, ZHONG Wei, MA Qiao-hong, <i>et al.</i> (1050)
Optical Properties of Aerosol During Haze-Fog Episodes in Beijing	YU Xing-na, LI Xin-mei, DENG Zen-grandeng, <i>et al.</i> (1057)
Secondary Organic Tracers in Summer PM _{2.5} Aerosols from Baima Spring Scenic Area, Yaan, Sichuan Province	DAI Dong-jue, LI Li, LIU Zi-fang, <i>et al.</i> (1063)
Source Profile and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Vehicle Exhaust	QIAO Yue-zhen, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i> (1071)
<i>Platanus orientalis</i> Foliar N% and δ ¹⁵ N Responses to Nitrogen of Atmospheric Wet Deposition in Urban Area	WANG Yan-li, XIAO Hua-yun, XIAO Hong-wei (1080)
Distribution and Controlling Factors of Nitric Oxide Concentrations in Surface Seawater of Jiaozhou Bay and Adjacent Waters	XUE Chao, LIU Chun-ying, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (1086)
Uncertainty Characterization Approaches for Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Taihu Lake	GUO Guang-hui, WU Feng-chang, HE Hong-ping, <i>et al.</i> (1091)
Preliminary Analysis of Spatiotemporal Variation of Water Quality and Its Influencing Factors in the Jiulong River Watershed	HUANG Jin-liang, HUANG Ya-ling, LI Qing-sheng, <i>et al.</i> (1098)
Ecological Stoichiometric Relationships of Periphyton Community Elemental Composition and Variations of Water Quality in the Chaobai River	 CUI Jing-guo, SHAN Bao-qing, WANG Shuai (1108)
Diurnal Variation and Evaluation of Water Quality of Panxi River in Spring	ZHANG Qian-qian, WANG Xiao-ke, HAO Li-ling, <i>et al.</i> (1114)
Weathering Seasonal Variations in Karst Valley in Southwest China	XIAO Qiong, SHEN Li-cheng, YANG Lei, <i>et al.</i> (1122)
Algal Community Structure and Water Quality Assessment on Drawdown Area of Kaixian Waters in Three Gorges Reservoir During Winter Storage Period	 GUO Jing-song, XIE Dan, LI Zhe, <i>et al.</i> (1129)
Characteristics of Phytoplankton Community Changes in Dianshan Lake During Peak Period of Algal Blooms	XU Chun-yan, YANG Jie, MA Ming-rui, <i>et al.</i> (1136)
Nitrogen and Phosphorus Release from Herbaceous Vegetation Under Simulated Inundation Experiment of Water-Level Fluctuation Zone in the Three Gorges Reservoir Area	 WANG Jian-chao, ZHU Bo, WANG Tao, <i>et al.</i> (1144)
Output Characteristics of Non-point Phosphorus from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area Under the Special Rainfall	LI Zhen-wei, YU Xing-xiu, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (1152)
Distribution and Bioavailability of Nitrogen and Phosphorus Species in the Urban Dusts from Hefei City	LI Ru-zhong, ZHOU Ai-jia, TONG Fang, <i>et al.</i> (1159)
Distribution and Pollution Characteristics of Nutrients and Heavy Metals in Sediments of Hedi Reservoir	ZHANG Hua-jun, CHEN Xiu-kang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (1167)
Heavy Metals Distribution and Risk Assessment of Sediments in the Riverine Wetland of Sanmenxia Reservoir	AO Liang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (1176)
Regional Distribution and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metals in Surface Sediments from Coastal Wetlands of the Yellow River Delta	 LIU Zhi-jie, LI Pei-ying, ZHANG Xiao-long, <i>et al.</i> (1182)
Calculation of Environmental Dredging Depth of Heavy Metal Polluted Sediments in Zhushan Bay of Taihu Lake	JIANG Xia, WANG Wen-wen, WANG Shu-hang, <i>et al.</i> (1189)
Characteristics of PAHs Pollution in Sediments from Leizhou Coastal Marine Area, Liusha Bay and Shenzhen Bay	ZHAO Li-rong, SUN Sheng-li, KE Sheng (1198)
Distribution Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Road Dusts from Typical Cities of China and India	PAN Su-hong, ZHANG Gan, SUN Ya-li, <i>et al.</i> (1204)
Waterborne Iron Migration by Groundwater Irrigation Pumping in a Typical Irrigation District of Sanjiang Plain	ZOU Yuan-chun, YU Xiao-fei, HUO Li-li, <i>et al.</i> (1209)
Research on Controlling Iron Release of Desalted Water Transmitted in Existing Water Distribution System	TIAN Yi-mei, LIU Yang, ZHAO Peng, <i>et al.</i> (1216)
Exploration of Newly-Formed Ferric as the Coagulant	YANG Xue, ZHANG Jing-cheng, GUAN Xiao-hong (1221)
Degradation of Medroxyprogesterone in Drinking Water by Ozone Oxidation	YUE Chan-yuan, MIAO Heng-feng, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (1227)
Synthesis of Core/Shell Structured Magnetic Carbon Nanoparticles and Its Adsorption Ability to Chlortetracycline in Aquatic Environment	 WANG Yi-xuan, ZHANG Di, NIU Hong-yun, <i>et al.</i> (1234)
Removal of Nickel from Aqueous Solutions Using Complexation-Ultrafiltration Process	QIN Shu, SHAO Jia-hui, HE Yi-liang, <i>et al.</i> (1241)
Degradation of Organic Pollutants by Photo-Fenton-Like System with Hematite	ZHANG Yu, GU Yan, YANG Hui, <i>et al.</i> (1247)
Study on the Degradation of Atrazine in Photo-Fenton-Like System Under Visible Light Irradiation Promoted by N-doped Ta ₂ O ₅	ZHAO Lu, DENG Yi-rong, DU Ying-xun, <i>et al.</i> (1252)
Degradation of Prometon by O ₃ /H ₂ O ₂	LI Shao-feng, SUN Chu (1260)
Photoelectrocatalytic Degradation Kinetics of Malachite Green by Pr-N Co-doped TiO ₂ Photocatalyst	SHA Shuang, ZHOU Shao-qi, ZHANG Xiao-na, <i>et al.</i> (1267)
Experimental Study on Acid Mine Drainage Treatment Using Mine Tailings of Xiangsi Valley, Tongling, China	ZHANG Nan, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (1272)
Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A ² /O System	WEN Qin-xue, LIU Ai-cui, CHEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1278)
Effect of Temperature on Pollutant Removal and Nitrous Oxide Emission of Wastewater Nitrogen Removal System	ZHANG Ting-ting, ZHANG Jian, YANG Fang, <i>et al.</i> (1283)
Effect of Temperature on Stability of Nitrogen Removal in the ANAMMOX Reactor	LI Xiang, HUANG Yong, ZHENG Yu-hui, <i>et al.</i> (1288)
Phosphorus Removal Characteristics by Aerobic Granules in Normal Molasses Wastewater After Anaerobic Treatment	WANG Shuo, YU Shui-li, SHI Wen-xin, <i>et al.</i> (1293)
Physicochemical Characteristics of Granules with Different Size in a Granular Sludge System for Phosphorus Removal	LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, YANG Fan, <i>et al.</i> (1299)
Denitrifying Bacteria of Constructed Wetland System Based on Nitrous Oxide Reductase Gene (<i>nosZ</i>)	WANG Xiao-jun, CHEN Shao-hua, ZHANG Zhao-ji, <i>et al.</i> (1306)
Improving Degradation Ability of an Aerobic Denitrifier by Ultraviolet Mutagenesis	YU Jia-jia, CHEN Jun, YANG Xuan, <i>et al.</i> (1313)
Characteristics of the Extracellular Polymeric Substances of a Heterotrophic Nitrifying Bacterium Strain	CHEN Zhe, ZHANG Bin, SEN Zhi-qiang, <i>et al.</i> (1318)
Study on Toxic Effects of Ammonia on Embryonic and Yolk-sac Stage Larvae of Rare minnow	WANG Zhi-jian, LU Zeng-hui, SHI Ping (1323)
Effects of Continuous Cropping of Vegetables on Ammonia Oxidizers Community Structure	MENG De-long, YANG Yang, WU Yan-zheng, <i>et al.</i> (1331)
Impact of Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Chlorantraniliprole in Soils	WANG Ting-ting, YU Xiang-yang, SHEN Yan, <i>et al.</i> (1339)
Quantifying Rice (<i>Oryza sativa</i> L.) Photo-assimilated Carbon Input into Soil Organic Carbon Pools Following Continuous ¹⁴ C Labeling	NIE San-an, ZHOU Ping, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1346)
Compositions and Diagnostic Ratios of Heavily Degraded Crude Oil Residues in Contaminated Soil in Oilfields	WANG Jian, ZHANG Xu, LI Guang-he (1352)
Study on Equilibrium Adsorption of Volatile Chlorinated Hydrocarbons on Humid Soils	MENG Fan-yong, LIU Rui, Kobayashi Takeshi, <i>et al.</i> (1361)
Toxicity and Accumulation of Copper and Nickel in Wheat Plants Cropped on Alkaline and Acidic Field Soils	HUANG Jin-sun, WEI Dong-pu, GUO Xue-yan, <i>et al.</i> (1369)
Change Traits of Phosphorous Consumption Structure in China and Their Effects on Environmental Phosphorous Loads	MA Dun-chao, HU Shan-ying, CHEN Ding-jiang, <i>et al.</i> (1376)
Research Based on 3MRA Model About the Risk Assessment Methods and Applications of the Landfill Waste	YUAN Ying, XI Bei-dou, HE Xiao-song, <i>et al.</i> (1383)
Impacts of Initial Moisture Content of MSW Waste on Leachate Generation and Modified Formula for Predicting Leachate Generation	LAN Ji-wu, ZHAN Liang-tong, LI Yu-chao, <i>et al.</i> (1389)
Transformation of Dibutyl Phthalate in Bioreactor Landfill	FANG Cheng-ran, LONG Yu-yang, SHEN Dong-sheng (1397)
Kriging Analysis of Vegetation Index Depression in Peak Cluster Karst Area	YANG Qi-yong, JIANG Zhong-cheng, MA Zu-lu, <i>et al.</i> (1404)

《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4月15日 33卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 4 Apr. 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