

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第1期

Vol.35 No.1

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

雾霾重污染期间北京居民对高浓度 PM _{2.5} 持续暴露的健康风险及其损害价值评估	谢元博, 陈娟, 李巍 (1)
长白山 PM _{2.5} 中水溶性离子季节变化特征研究	赵亚南, 王跃思, 温天雪, 戴冠华 (9)
青岛大气颗粒物数浓度变化及对能见度的影响	柯馨姝, 盛立芳, 孔君, 郝泽彤, 屈文军 (15)
重庆市大气二噁英污染水平及季节变化	张晓岭, 卢益, 朱明吉, 蹇川, 郭志顺, 邓力, 孙静, 张芹, 罗财红 (22)
西南地区再生铝冶炼行业二噁英大气排放	卢益, 张晓岭, 郭志顺, 蹇川, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (30)
西南地区新型干法水泥生产中的二噁英大气排放	张晓岭, 卢益, 蹇川, 郭志顺, 朱明吉, 邓力, 孙静, 张芹 (35)
杭州市办公场所室内空气中 PBDEs 的污染现状与特征	蒋欣慰, 孙鑫, 裴小强, 金漫彤, 李云龙, 沈学优 (41)
模拟不同排放源排放颗粒及多环芳烃的粒径分布研究	符海欢, 田娜, 商惠斌, 张彬, 叶素芬, 陈晓秋, 吴水平 (46)
川东北地区元素大气沉降通量及其季节变化	童晓宁, 周厚云, 游镇烽, 汤静, 刘厚均, 黄颖, 贺海波 (53)
重庆市铁山坪 2001 ~ 2010 年酸沉降变化	余德祥, 马萧萧, 谭炳全, 赵大为, 张冬保, 段雷 (60)
汉江上游金水河流域氮湿沉降	王金杰, 张克荣, 吴川, 张全发 (66)
麦秸及其烟尘中正构脂肪酸的组成	刘刚, 李久海, 吴丹, 徐慧 (73)
兰州市室内大气降尘环境磁学特征及其随高度变化研究	吴铎, 魏海涛, 赵瑞瑞, 张蕊, 刘建宝 (79)
中亚热带针阔混交林土壤-大气界面释汞通量研究	马明, 王定勇, 申源源, 孙荣国, 黄礼昕 (85)
水稻秸秆生物炭对耕地土壤有机碳及其 CO ₂ 释放的影响	柯跃进, 胡学玉, 易卿, 余忠 (93)
黄海和东海海域溶解铋地球化学分布特征	吴晓丹, 宋金明, 吴斌, 李学刚 (100)
浑河上游(清原段)水环境中重金属时空分布及污染评价	马迎群, 时瑶, 秦延文, 郑丙辉, 赵艳民, 张雷 (108)
POCIS 采样技术应用于九龙江流域水环境中雌激素的检测	张利鹏, 王新红, 李永玉, 吴玉玲, 张祖麟 (117)
降雨条件下岩溶地下水微量元素变化特征及其环境意义	陈雪彬, 杨平恒, 蓝家程, 莫雪, 师麟 (123)
锡林河流域地表水水化学主离子特征及控制因素	唐玺雯, 吴锦奎, 薛丽洋, 张明泉, Frauke Barthold, Lutz Breuer, Hans-Georg Frede (131)
子牙河水系河流氮素组成及空间分布特征	赵钰, 单保庆, 张文强, 王超 (143)
水稻种植对中亚热带红壤丘陵区小流域氮磷养分输出的影响	宋立芳, 王毅, 吴金水, 李勇, 李裕元, 孟岑, 李航, 张满意 (150)
黄东海表层沉积物中磷的分布特征	宋国栋, 刘素美, 张国玲 (157)
河流沉积物中有机磷提取剂 (NaOH-EDTA) 提取比例与机制研究	张文强, 单保庆, 张洪, 唐文忠 (163)
沉积物短期扰动下 BAPP 再生和转化机制	武晓飞, 李大鹏, 汪明 (171)
三峡库区典型农村型消落带沉积物风险评价与重金属来源解析	敖亮, 雷波, 王业春, 周谐, 张晟 (179)
太湖东部不同类型湖区疏浚后沉积物重金属污染及潜在生态风险评价	毛志刚, 谷孝鸿, 陆小明, 曾庆飞, 谷先坤, 李旭光 (186)
滇池沉积物中主要污染物含量时间分异特征研究	王心宇, 周丰, 伊旋, 郭怀成 (194)
浓度层析荧光光谱局部匹配溢油鉴别技术	王春艳, 史晓凤, 李文东, 张金亮 (202)
光电 Fenton 技术处理污泥深度脱水液研究	王现丽, 王世峰, 吴俊峰, 濮文虹, 杨昌柱, 张敬东, 杨家宽 (208)
同步脱氮除磷颗粒污泥硝化反硝化特性试验研究	刘小英, 林慧, 马兆瑞, 王磊, 刘静伟, 郭超, 姜应和 (214)
垃圾填埋场渗滤液短程生物脱氮的长期稳定性实验研究	孙洪伟, 郭英, 彭永臻 (221)
油田区土壤石油烃组分残留特性研究	胡迪, 李川, 董倩倩, 李立明, 李广贺 (227)
水稻光合同化碳在土壤中的矿化和转化动态	谭立敏, 彭佩钦, 李科林, 李宝珍, 聂三安, 葛体达, 童成立, 吴金水 (233)
土地利用及退耕对喀斯特山区土壤活性有机碳的影响	廖洪凯, 李娟, 龙健, 张文娟, 刘云飞 (240)
水稻土团聚体 Cu ²⁺ 吸附过程中铝的溶出及土壤溶液 pH 变化	许海波, 赵道远, 秦超, 李玉姣, 董长勋 (248)
Cr(VI) 对两种黏土矿物在单一及复合溶液中 Cu(II) 吸附的影响	刘娟娟, 梁东丽, 吴小龙, 屈广周, 钱勋 (254)
淹水时长对 3 种丛枝菌根 (AM) 真菌感染 2 种湿地植物的影响	马雷猛, 王鹏腾, 王曙光 (263)
太湖水质与水生生物健康的关联性初探	周笑白, 张宁红, 张咏, 牛志春, 刘雷, 于红霞 (271)
3 种典型污染物对水生生物的急性毒性效应及其水质基准比较	姜东生, 石小荣, 崔益斌, 李梅 (279)
某制药废水对发光细菌急性毒性的评价研究	杜丽娜, 杨帆, 穆玉峰, 余若祯, 左剑恶, 高俊发, 余忻, 滕丽君, 汤薪瑶 (286)
异丙甲草胺与锌共存对斜生栅藻毒性手性差异影响	胡晓娜, 张淑娟, 陈彩东, 刘惠君 (292)
Biotic Ligand Model 的简化模型及预测性能评价	王万宾, 陈莎, 吴敏, 苏德丽, 赵婧 (299)
基于 USEtox 的焦化行业优先污染物筛选排序研究	郝天, 杜鹏飞, 杜斌, 曾思育 (304)
微囊藻毒素降解菌 <i>Paucibacter</i> sp. CH 菌的分离鉴定及其降解特性	游狄杰, 陈晓国, 向荟圻, 欧阳溱, 杨冰 (313)
硝酸盐抑制油田采出水中硫酸盐还原菌活性研究	杨德玉, 张颖, 史荣久, 韩斯琴, 李光哲, 李国桥, 赵劲毅 (319)
降解纤维素产甲烷的四菌复合系	吴俊妹, 马安周, 崔萌萌, 于清, 齐鸿雁, 庄绪亮, 庄国强 (327)
中国陆地生态系统土壤异养呼吸变异的影响因素	谢薇, 陈书涛, 胡正华 (334)
内蒙古羊草草原根呼吸和土壤微生物呼吸区分的研究	史晶晶, 耿元波 (341)
南京河流夏季水-气界面 N ₂ O 排放通量	韩洋, 郑有飞, 吴荣军, 尹继福, 孙霞 (348)
杀菌剂对湖泊水体温室气体浓度分析的影响	肖启涛, 胡正华, James Deng, 肖薇, 刘寿东, 李旭辉 (356)
生物表面活性剂强化剩余污泥微生物燃料电池产电特性研究	彭海利, 张植平, 李小明, 杨麒, 罗琨, 易欣 (365)
不同硅铝比 Fe-ZSM-5 催化剂对氧化亚氮催化分解性能的研究	卢仁杰, 张新艳, 郝郑平 (371)
硫酸铵和尿素对废物焚烧过程中多种途径生成氯苯类的抑制作用	严密, 祁志福, 李晓东, 胡艳军, 陈彤 (380)
县域尺度的京津冀都市圈 CO ₂ 排放时空演变特征	汪浩, 陈操操, 潘涛, 刘春兰, 陈龙, 孙莉 (385)
保水剂性能及其农用安全性评价研究进展	李希, 刘玉荣, 郑袁明, 贺纪正 (394)

油田区土壤石油烃组分残留特性研究

胡迪^{1,2}, 李川^{1,2}, 董倩倩^{1,3}, 李立明^{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联合实验室, 北京 100084; 3. 中国市政工程中南设计研究总院有限公司, 武汉 430015)

摘要: 为了揭示石油开采区土壤石油烃组成及残留特性, 探讨石油污染物的来源与风化程度, 采集了胜利油田孤岛和河口采油区共5口油井周边土壤样品及原油样品, 利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析原油及土壤样品中的链烷烃(正烷烃+姥鲛烷+植烷)及多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)共51种石油烃单体的含量。结果表明, 与原油相比, 油田区土壤总提取物中链烷烃与PAHs所占的比例明显偏低; 土壤石油烃的组分构成与原油相比, 链烷烃中碳数小于12的正烷烃比例明显降低, 而高碳数正烷烃比例增加。选择正十八烷/植烷作为指示土壤风化程度的标志, 利用主成分分析(principal component analysis, PCA)法分析其与土壤中各石油烃组分的关系, 结果显示碳数大于33的正烷烃与中环芳香烃具有高残留性。利用主成分分析综合分析用于土壤石油烃来源识别的4个指标, 结果表明, 土壤中的石油烃具有明显的原油“指纹”。研究结果为油田土壤污染特性的认识提供了依据与基础。

关键词: 土壤; 石油烃; 组分构成; 残留特性; 源识别

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)01-0227-06

Compositions and Residual Properties of Petroleum Hydrocarbon in Contaminated Soil of the Oilfields

HU Di^{1,2}, LI Chuan^{1,2}, DONG Qian-qian^{1,3}, LI Li-ming^{1,2}, LI Guang-he^{1,2}

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 3. Central and Southern China Municipal Engineering Design and Research Institute Co., Ltd., Wuhan 430015, China)

Abstract: The aims of this study were to determine the compositions and residual properties of petroleum hydrocarbon in soil, as well as to identify the source and weathering degree of the pollution. A total of 5 producing wells in Gudao and Hekou oil producing region of Shengli oilfields were analyzed. More than 50 individual target compounds including straight-and branched-chain alkanes (*n*-alkanes, pristane and phytane) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil samples and crude oil were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The percentages of chain alkanes and PAHs in total solvent extractable matters (TSEM) of soil samples were both much lower than those in the crude oil samples. The compositions of petroleum hydrocarbon in soil samples differed from those in crude oil, which indicated the *n*-alkanes with carbon numbers < 12 were much easier to lose in contrast to the *n*-alkanes with high carbon numbers. With *n*-octadecane/phytane as index for the weathering rate of oil contaminated soils, the relationship between the index and petroleum hydrocarbon compounds was analyzed using principal component analysis (PCA). The results showed that the *n*-alkanes with carbon numbers > 33 and the PAHs with rings between 3 and 5 were much harder to degrade. PCA of 4 indexes for source identification revealed more than 50% of the soil samples were polluted by crude oil, which needs more attention during remediation.

Key words: soil; petroleum hydrocarbon; composition; residual property; source identification

石油开采、输送过程中的溢油和散落油, 造成油田区土壤污染。已有调查结果表明, 油田重污染区土壤中残油含量可达5%~10%, 超过环境背景值500~1 000倍, 导致土壤环境质量的降低和生态系统的破坏^[1,2]。

石油是一种含有多种烃类(正烷烃、支链烷烃、芳烃、脂环烃)及少量其他有机物(硫化物、氮化物、环烷酸类等)的复杂混合物^[3], 其中有2 000多种毒性大的有机物质, 如苯系化合物、多环芳烃中菲、蒽、芘及酚类等^[4]。土壤中的石油烃组分由于

淋滤、挥发和生物降解等风化过程, 组分构成发生显著变化^[5]。研究表明, 油田区土壤中残油组分与原油相比, 烷烃和芳烃相对含量降低, 其中烷烃相对含量降低了10%~20%^[6]。模拟降解实验表明, 各石油组分中, 正烷烃(*n*-alkanes, alk)最易损失, 其次是支链烷烃和多环芳烃(polycyclic aromatic

收稿日期: 2013-04-21; 修订日期: 2013-05-29

基金项目: 环境保护公益性行业科研专项(201009016)

作者简介: 胡迪(1987~), 女, 硕士, 主要研究方向为土壤石油污染,
E-mail: hud10@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: ligh@tsinghua.edu.cn

hydrocarbons, PAHs), PAHs 的损失率随环数增多而下降^[7]。但目前对于复杂环境条件下,油田区土壤石油烃组分的残留特性研究较少。

在土壤石油烃的源识别方面,目前常用的方法有化学指纹法、稳定同位素法和多元统计学分析法^[8-10]。Scholz-Böttcher 等^[11]利用化学指纹法识别沉积物中脂肪烃的来源。Mansuy 等^[12]利用单体碳稳定同位素技术成功区分了不同来源的石油样品。但由于稳定同位素法的测定和分析较为复杂,应用有一定局限性。同时,土壤中的石油烃来源复杂,且化学组分会随环境变化,基于单一参数的化学指纹法难以准确判断其来源。Maioli 等^[13]和冯乔等^[14]利用化学指纹结合多元统计学方法对水中颗粒物和原油中的烃类物质进行了源识别。

本研究选择胜利油田作为典型油田区,采集油田附近不同深度受污染土壤,利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)测定原油及土壤样品中的链烷烃与 PAHs 的含量,通过与原油样品的对比,对石油烃的组成特征和各组分的残留特性进行分析。并综合运用比值法和主成分分析法(principal component analysis, PCA),对石油烃的来源进行了识别,以期认识石油烃在土壤中的归趋和污染土壤监管提供理论与方法基础。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

为了研究油田区土壤石油烃组分残留特性,选择胜利油田,采集了 4 种原油样品,置于棕色磨口瓶中低温保存。同时分别在孤岛采油区(采样点 1~6)和河口采油区(采样点 7~10)油井附近共设 10 个采样点,每个采样点均分别采集 5~10 cm(表层土)、10~30 cm(中层土)及 30~50 cm(深层土)处的 3 个土壤样品,研究不同采油区土壤残油特性。采好的样品迅速装入封口聚乙烯袋中,排出空气,低温运输、4℃ 保存。使用冷干法对土壤样品进行干燥,研磨过 20 目筛备用。

1.2 石油组分分析

利用索式萃取法提取土壤石油组分,使用氯仿作为溶剂,溶剂挥干后以重量法测定土壤总提取物(total solvent extractable matters, TSEM)含量。

土壤总提取物经正己烷溶解后过无水硫酸钠柱脱水并去除不溶解杂质,使用柱层析法进行净化与分离,分别得到饱和烃及芳香烃组分,利用安捷伦 7890A/5975C 气相色谱-质谱联用仪(Gas Chromatog-

raphy-Mass Spectrometer, GC-MS)进行样品分析,色谱柱型号为 HP-5ms(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。进样口温度为 300℃,采用不分流进样,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℃,载气为高纯氮气,流速为 1 mL·min⁻¹。

正烷烃组分使用 7 个浓度的混合标准物(正壬烷~正四十烷)进行定量,内标物为 5α-雄甾烷。GC 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。

芳香烃组分使用 7 个浓度的混合标准物(EPA 优先控制的 16 种 PAHs 及苯并[e]芘)进行定量,内标物为 5α-雄甾烷。GC 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。

各组分的定性、定量方法见文献[15]。

2 结果与讨论

2.1 土壤石油含量与烃类组成特征分析

胜利油田土壤样品的含油量,以及原油和土壤样品中正烷烃及多环芳烃占总提取物的比例如图 1 所示。结果显示,10 个表层土样品中土壤含油量平均为 7.47%,中层与深层土的含油量均约为 1%。表明不同采样点之间土壤含油量差别明显,同时土壤中石油烃含量分布存在明显的分层现象。

原油中正烷烃占总提取物的 1.4%~3.7%, PAHs 约占 0.31‰~0.49‰。土壤样品中正烷烃与 PAHs 所占的比例分别为 0.008%~0.50% 和 0.006‰~0.20‰,与原油相比其构成比例明显降低。深层土壤中正烷烃与 PAHs 占总提取物的比例略高于表层土与中层土,表明土壤中的石油烃受到了不同程度风化,且表层土和中层土的风化程度略高于深层土。

为进一步定量研究不同深度土壤中石油风化程度,利用 GC-MS 分析原油与土壤中链烷烃及 PAHs 的组成结构,如图 2 所示。其中表明,尽管不同原油中链烷烃及 PAHs 的绝对含量有所差别,但各组分所占的比例基本稳定。胜利油田原油中的链烷烃呈“双峰”分布,前主峰为 *n*C17,后主峰为 *n*C22~*n*C23, *n*C23 之后组分随 C 数的增加,占总正烃的比例逐渐减小。土壤中的链烷烃组成变化较大,多呈双峰或三峰,且多以 *n*C16、*n*C25 或 *n*C34 为主峰。与原油相比,土壤中碳数 <12 的正烷烃组分所占的

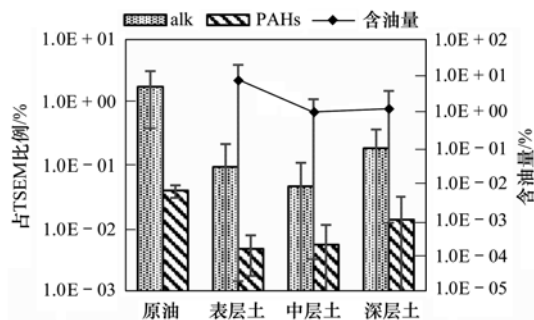


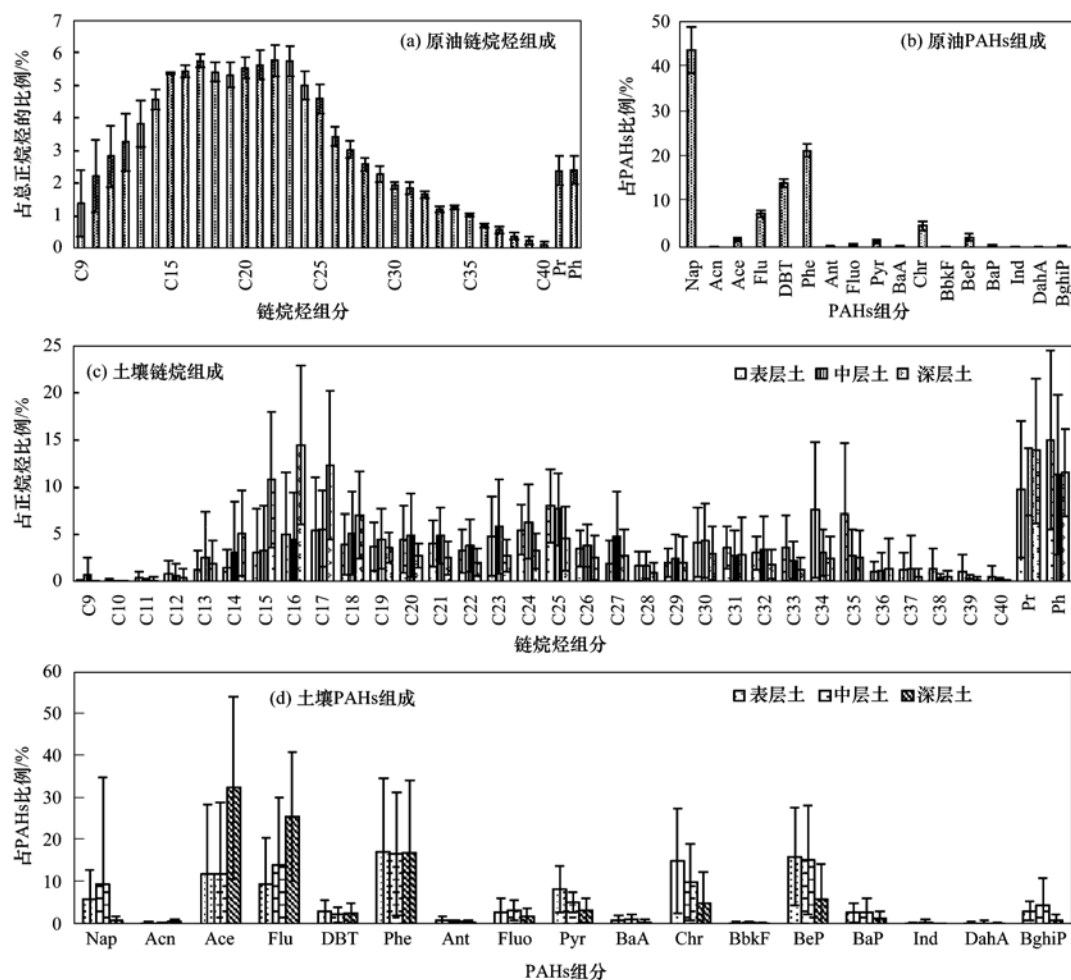
图1 原油及土壤样品的含油量、链烷烃及 PAHs 含量

Fig. 1 Abundances of TSEM, alkanes and PAHs in crude oil and contaminated soil

比例明显降低,高碳数组分比例明显升高,姥鲛烷 (Pristane, Pr) 和植烷 (Phytane, Ph) 与总正烷烃的比值也明显高于原油. 说明土壤中的正烷烃已经受到风化,且低碳数的正烷烃较高碳数的正烷烃更易发

生损失. 对比不同深度土壤中正烷烃组成的差异,可以看出表层与中层土的组分构成较为相似,高碳数正烷烃占较大比例, $L/H (nC_{21}^-/nC_{22}^+)$ 分别为 0.52 和 0.68,均小于 1. 深层土中链烷烃分布存在以 nC_{16} 为主碳的前峰,其 $L/H = 1.60 > 1$,显示淋滤作用特征,造成表层与中层土中易迁移的小分子物质在深层发生积累深层土样;同时较之深层土壤,表层土壤低碳数正烷烃易受生物降解,造成低碳物质比例降低.

多环芳烃 (PAHs) 是石油的主要构成成分,对于土壤石油残留具有十分重要的指示意义. 原油中的 PAHs 组分以 2、3 环为主,约占总 PAHs 的 85% ~ 93%,3 环 PAHs 中占比例最高组分的为菲 (Phe),4 环、5 环 PAHs 中比例较高组分的分别为 Chr 与 BeP. 多数土壤样品中 PAHs 优势组分仍为 Phe、Chr 与 BeP,部分样品中含较多的 Nap、Ace 及 Fluo.



nCx : 正 x 烷, Pr: 姥鲛烷, Ph: 植烷, Nap: 萘, Acn: 苊烯, Ace: 二氢苊, Fluo: 苊, DBT: 二苯并噻吩, Phe: 菲, Flu: 芴, DBT: 二苯并噻吩, Phe: 菲, Ant: 蒽, Fluo: 苊, Pyr: 芘, BaA: 苯并[a]蒽, Chr: 䓛, BbkF: 苯并[b,k]苊, BeP: 苯并[e]苊, BaP: 苯并[a]苊, Ind: 茚, DahA: 二苯并[a,h]苊, BghiP: 苯并[g,h,i]苊

图2 原油与土壤中链烷烃及 PAHs 的组成

Fig. 2 Composition of chain alkanes and PAHs in crude oil and soil

与原油相比,土壤中萘占的比例明显下降,而高环 PAHs 组分比例显著升高,尤以四环以上的多环芳烃表现明显,表现出高环芳香烃的积累性与高残留性. 对比不同深度的土壤样品,可以看出深层土中以低环 PAHs 为主,2、3 环 PAHs 约占总 PAHs 的 79.9%,而表层土和深层土中该比例分别为 49.16% 和 56.04%. 表明深层土的风化程度低于表层土和深层土. 其原因可能是由于表层土中氧气充足,光照充足,温度较高,更容易发生石油烃的生物降解、光解及挥发等行为.

2.2 土壤石油烃组分的稳定性分析

由于土壤石油烃中正构烷烃的稳定性低于异戊二烯烃,因此利用正烷烃与异戊二烯烃的比值 C17/Pr 和 C18/Ph 来表征和评价土壤的风化程度,该值越小,代表土壤风化程度越高^[16]. 原油与土壤中 C17/Pr 和 C18/Ph 的关系分析如图 3 所示. 从中可知,这两个指标在原油和土壤样品中的变化趋势具有较好的一致性,且原油中该比值明显大于在土壤样品中. 对比不同深度的土壤,可以看出表层土中该比值普遍较小,与之前的结论一致. 说明该指标可以较好地代表石油烃在环境中的风化程度. 由于 Ph 较 Pr 更为稳定^[17],且已有实验证明 C18/Ph 在原油和土壤样品中具有更显著的差异,因此本研究选择 C18/Ph 作为评价土壤风化程度的指标.

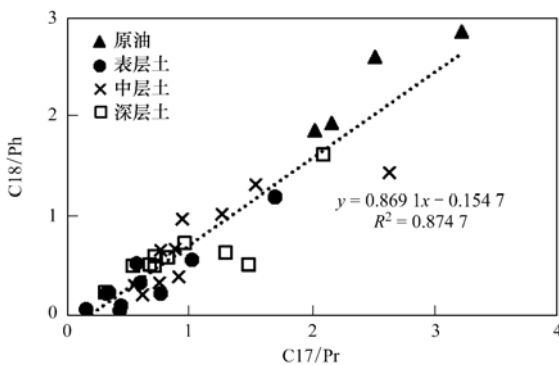


图 3 原油及土壤样品中的 C17/Pr 与 C18/Ph 的关系

Fig. 3 Relationship of C17/Pr and C18/Ph in crude oil and soil

为判断土壤中各石油烃组分在风化过程中的稳定性,应用主成分分析 (PCA) 对各组分的相对含量及 C18/Ph 进行分析,提取主元向量,并取特征值贡献最大的两个主元 (第一排序轴解释的方差为 82.3%,被前二个排序轴解释的方差为 8.3%,两轴解释的累积方差为 90.6%) 作为反映土壤样品中正烷烃各组分所占比例间相互关系的变量,进行排序作图,如图 4 所示.

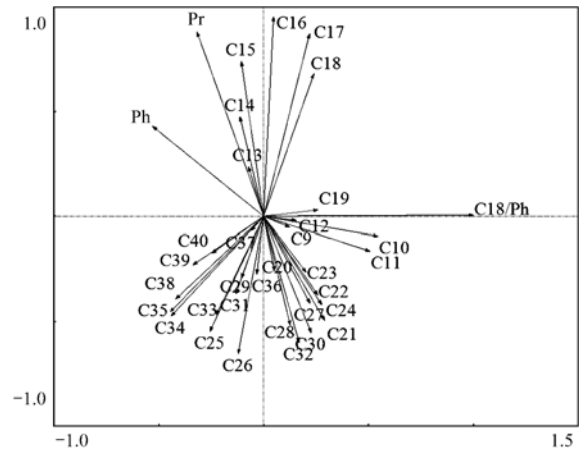


图 4 土壤样品正烷烃各组分所占比例的 PCA 分析

Fig. 4 PCA of chain alkanes and C18/Ph in soil

结果表明,低碳数正烷烃的相对含量,包括 $nC9 \sim nC12$ 与 C18/Ph 呈较好的正相关性,即随土壤风化程度的加深,低 C 数正烷烃的降解速度较其它组分更快. 而高碳数的正烷烃,如 $nC33 \sim nC40$ 则正相反. 这说明在土壤风化的过程中,高碳数的正烷烃较低碳数的相比更加稳定,更容易在土壤中积累富集,该现象与 Chandru 等^[18]观察到的一致. 这可能是由于低碳数的正烷烃较高碳数的正烷烃更易挥发,也更易被土壤中的生物和酶降解利用.

同样,使用 PCA 分析 PAHs 中各组分和相对含量与 C18/Ph 的关系,如图 5 所示. 所有指标被第一排序轴解释的方差为 72.2%,被前二个排序轴解释的累积方差为 90.4%,说明该图可以较好地反映出土壤样品中 PAHs 各组分所占比例间的相互关系.

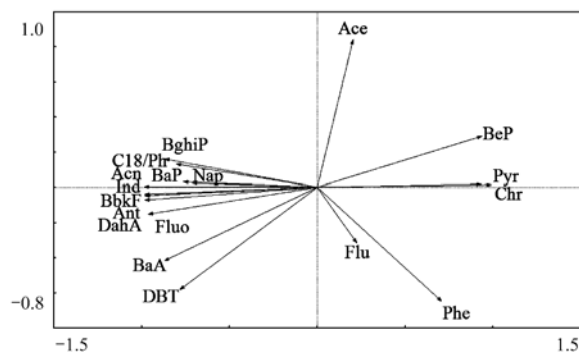


图 5 土壤样品 PAHs 各组分所占比例的 PCA 分析

Fig. 5 PCA of PAHs and C18/Ph in soil

可以看出多数组分与 C18/Ph 呈较好的正相关性,包括低环的 Nap、Acn 与 Ant,高环的 BghiP、DahA、Ind、BaP 与 Bbkt 以及中环的 Fluo. 只有少数中低环的 PAHs,包括 Pyr、Chr 及 BeP 等的相对含量与 C18/Ph 呈负相关. 这可能是由于低环数的

PAHs 相对其它组分更易被降解,而高环数的 PAHs 在降解的过程中可能生成中低环数的 PAHs,使部分中低环数的 PAHs 所占的比例随风化程度的加深呈现上升的趋势.

2.3 土壤烃类组成与输入源关系分析

土壤石油烃组分构成与污染特征受到烃类物质的来源和自然衰减的共同影响. 在相同的微生物环

境条件下,源识别与分析对于认识土壤石油烃的分布与构成显得尤为重要. 基于已有的研究结果,烃类污染物源主要由石油源和燃烧源,不同来源的烃类其组成和结构存在一定的差别. 通常来源于石油污染的多环芳烃多数为 PAHs 母体,菲为优势组分,其次为萘、芴及蒽等^[19]. 常用的化学指标如表 1 所示^[20~25].

表 1 土壤烃类污染源判别指标

Table 1 Indexes for source identification of petroleum hydrocarbon in soil				
项目	Fluo/Pyr	Ant/(Ant + Phe)	BaA/(BaA + Chr)	Ind/(Ind + BghiP)
石油源	<2/3	<1/16	<0.2	<0.2
燃烧源	>1	>0.1	>0.35	>0.2

由于土壤石油污染源具有明显的不确定性,不同指标识别的污染源差异明显. 因此,为了克服单一指标识别的不确定性,通过对 4 个指标进行标准化,并进行 PCA 分析,如图 6 所示.

品(13.3%)属于燃烧源污染,30% 的样品属于混合源污染.

3 结论

(1)与原油相比,土壤中链烷烃与 PAHs 的含量明显减少,碳数 <12 的正烷烃与低环 PAHs 所占的比例也明显下降,异戊二烯烃、高碳数的链烷烃与高环 PAHs 所占的比例较原油明显上升. 表层土受到石油烃污染最为严重,且表层土风化程度最高,深层土风化程度最低.

(2)C18/Ph 可较好地表征土壤的风化程度. 随土壤风化程度的加深,土壤中碳数 <12 的正烷烃容易损失,而碳数 >33 的正烷烃容易在土壤中积累富集. 多环芳烃中,Pyr、Chr 及 BeP 最为稳定.

(3)通过化学指纹结合多元分析的方法对土壤样品进行了污染源识别. 结果显示,57% 的样品污染来自于石油源,只有少数样品污染来自于燃烧源. 由于石油烃污染主要发生在表层土,因此石油是油田土壤污染最重要的来源.

参考文献:

[1] 王坚. 污染土壤残油成分特征与臭氧氧化效应研究[D]. 北京:清华大学,2011.

[2] 王传远,贺世杰,李延太,等. 中国海洋溢油污染现状及其生态影响研究[J]. 海洋科学,2009, 33(6): 57-60.

[3] 张从,夏立江. 污染土壤生物修复技术[M]. 北京:中国环境科学出版社,2000.246-273.

[4] 李丽和. 石油烃污染场地风险评价及案例研究[D]. 北京:北京化工大学,2007.

[5] D'Auria M, Emanuele L, Racioppi R, et al. Photochemical degradation of crude oil: Comparison between direct irradiation, photocatalysis, and photocatalysis on zeolite [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 164(1): 32-38.

[6] 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-

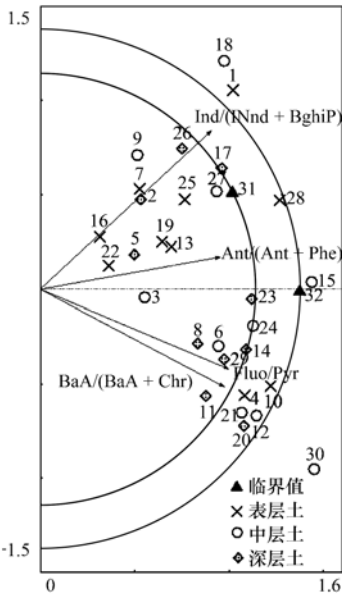


图 6 土壤样品源识别指标 PCA 分析

Fig. 6 PCA of indexes for source identification of the soil samples

结果显示 4 个指标被第一排序轴解释的方差为 84.5%,被前二个排序轴解释的累积方差为 93.2%,说明该图可以较好地反映 5 个指标的综合评价结果. 以 4 个识别指标的临界值做临界点,图 6 中点 31 为石油源识别临界值,点 32 为燃烧源识别临界值,分别以原点到两点的距离作圆. 根据识别范围可知,到原点的距离小于点 31 的样品点均为石油源污染,大于点 32 的均为燃烧源污染,介于两圆之间的点为混合源污染.

土壤样品的源识别结果显示,大多数样品属于石油源污染,约占总样品数的 56.7%,仅有 4 个样

- 342.
- [7] Wang C Y, Gao X L, Sun Z G, *et al.* Evaluation of the diagnostic ratios for the identification of spilled oils after biodegradation[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2013, **68** (4): 917-926.
- [8] 彭旭阳, 高丹丹, 张枝焕, 等. 北京地区表层土壤中饱和烃类化合物分布特征及污染源分析[J]. *土壤通报*, 2008, **39** (1): 150-157.
- [9] 张娟. 污灌区土壤、大气和水中石油烃的分布特征、来源及迁移机制的研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [10] Wang Z D, Yang C, Yang Z, *et al.* Fingerprinting of petroleum hydrocarbons (PHC) and other biogenic organic compounds (BOC) in oil-contaminated and background soil samples[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, **14** (9): 2367-2381.
- [11] Scholz-Böttcher B M, Ahlf S, Vázquez-Gutiérrez F, *et al.* Natural vs. anthropogenic sources of hydrocarbons as revealed through biomarker analysis: A case study in the southern Gulf of Mexico[J]. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 2009, **61** (1): 47-56.
- [12] Mansuy L, Philip R P, Allen J. Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, **31** (12): 3417-3425.
- [13] Maioli O L G, Rodrigues K C, Knoppers B A, *et al.* Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems[J]. *Continental Shelf Research*, 2011, **31** (10): 1116-1127.
- [14] 冯乔, 张小莉, 柳益群, 等. 聚类分析在油源对比研究中的应用[J]. *西安石油大学学报: 自然科学版*, 2010, **25** (5): 28-32.
- [15] 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.
- [16] Douglas G S, Bence A E, Prince R C, *et al.* Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios[J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30** (7): 2332-2339.
- [17] 王坚, 张旭, 李广贺. 油田污染土壤残油组成与特征参数分析[J]. *环境科学*, 2012, **33** (4): 1352-1360.
- [18] Chandru K, Zakaria M P, Anita S, *et al.* Characterization of alkanes, hopanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in tar-balls collected from the East Coast of Peninsular Malaysia[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, **56** (5): 950-962.
- [19] 张枝焕, 陶澍, 叶必雄, 等. 土壤和沉积物中烃类污染物的主要来源与识别标志[J]. *土壤通报*, 2004, **35** (6): 793-798.
- [20] 刘敏, 侯立军, 邹惠仙, 等. 长江口潮滩表层沉积物中多环芳烃分布特征[J]. *中国环境科学*, 2001, **21** (4): 343-346.
- [21] 薛荔栋, 郎印海, 刘爱霞, 等. 黄海近岸表层沉积物中多环芳烃来源解析[J]. *生态环境*, 2008, **17** (4): 1369-1375.
- [22] 麦碧娴, 林峥, 张干, 等. 珠江三角洲河流和珠江口表层沉积物中有机污染物研究——多环芳烃和有机氯农药的分布及特征[J]. *环境科学学报*, 2000, **20** (2): 192-197.
- [23] 张娇, 张龙军, 宫敏娜. 黄河口及近海表层沉积物中烃类化合物的组成和分布[J]. *海洋学报*, 2010, **32** (3): 23-30.
- [24] 卜庆伟, 张枝焕, 夏星辉. 分子标志物参数在识别土壤多环芳烃(PAHs)来源中的应用[J]. *土壤通报*, 2008, **39** (5): 1204-1209.
- [25] 刘宗峰, 郎印海, 曹正梅, 等. 黄河口表层沉积物多环芳烃污染源解析研究[J]. *环境科学研究*, 2008, **21** (5): 79-84.

CONTENTS

An Assessment of PM _{2.5} Related Health Risks and Impaired Values of Beijing Residents in a Consecutive High-Level Exposure During Heavy Haze Days	XIE Yuan-bo, CHEN Juan, LI Wei (1)
Seasonal Variation of Water-Soluble Ions in PM _{2.5} at Changbai Mountain	ZHAO Ya-nan, WANG Yue-si, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (9)
Variation of Atmospheric Particle Number Concentrations in Qingdao and Its Impact on Visibility	KE Xin-shu, SHENG Li-fang, KONG Jun, <i>et al.</i> (15)
Concentrations of PCDD/Fs in the Atmosphere of Chongqing City and Its Seasonal Variation	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, ZHU Ming-ji, <i>et al.</i> (22)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Secondary Aluminum Metallurgy Industry in the Southwest Area, China	LU Yi, ZHANG Xiao-ling, GUO Zhi-shun, <i>et al.</i> (30)
Atmospheric Emission of PCDD/Fs from Modern Dry Processing Cement Kilns with Preheating in the Southwest Area, China	ZHANG Xiao-ling, LU Yi, JIAN Chuan, <i>et al.</i> (35)
Pollution Status and Characteristics of PBDEs in Indoor Air of Hangzhou	JIANG Xin-wei, SUN Xin, PEI Xiao-qiang, <i>et al.</i> (41)
Size Distribution of Particle and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particle Emissions from Simulated Emission Sources	FU Hai-huan, TIAN Na, SHANG Hui-bin, <i>et al.</i> (46)
Atmospheric Deposition Fluxes and Seasonal Variations of Elements in Northeast of Sichuan, Central China	TONG Xiao-ning, ZHOU Hou-yun, YOU Chen-feng, <i>et al.</i> (53)
Trend in Acid Deposition at Tieshanping, Chongqing During 2001-2010	YU De-xiang, MA Xiao-xiao, TAN Bing-quan, <i>et al.</i> (60)
Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen of the Jinshui Watershed in the Upper Hanjiang River	WANG Jin-jie, ZHANG Ke-rong, WU Chuan, <i>et al.</i> (66)
Chemical Compositions of <i>n</i> -Alkanoic Acids in Wheat Straw and Its Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, WU Dan, <i>et al.</i> (73)
Magnetic Properties of Indoor Dustfall at Different Heights in Lanzhou	WU Duo, WEI Hai-tao, ZHAO Rui-rui, <i>et al.</i> (79)
Mercury Fluxes from Conifer-Broadleaf Forested Field in Central Subtropical Forest Zone	MA Ming, WANG Ding-yong, SHEN Yuan-yuan, <i>et al.</i> (85)
Impacts of Rice Straw Biochar on Organic Carbon and CO ₂ Release in Arable Soil	KE Yue-jin, HU Xue-yu, YI Qing, <i>et al.</i> (93)
Geochemical Distribution of Dissolved Bismuth in the Yellow Sea and East China Sea	WU Xiao-dan, SONG Jin-ming, WU Bin, <i>et al.</i> (100)
Temporal-spatial Distribution and Pollution Assessment of Heavy Metals in the Upper Reaches of Hunhe River (Qingyuan Section), Northeast China	MA Ying-qun, SHI Yao, QIN Yan-wen, <i>et al.</i> (108)
Determination of Estrogenic Compounds in Water of Jiulong River Using Polar Organic Chemical Integrative Sampler	ZHANG Li-peng, WANG Xin-hong, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (117)
Variation Characteristics and Environmental Significant of Trace Elements Under Rainfall Condition in Karst Groundwater	CHEN Xue-bin, YANG Ping-heng, LAN Jia-cheng, <i>et al.</i> (123)
Major Ion Chemistry of Surface Water in the Xilin River Basin and the Possible Controls	TANG Xi-wen, WU Jin-kui, XUE Li-yang, <i>et al.</i> (131)
Forms and Spatial Distribution Characteristics of Nitrogen in Ziya River Basin	ZHAO Yu, SHAN Bao-qing, ZHANG Wen-qiang, <i>et al.</i> (143)
Impact of Rice Agriculture on Nitrogen and Phosphorus Exports in Streams in Hilly Red Soil Earth Region of Central Subtropics	SONG Li-fang, WANG Yi, WU Jin-shui, <i>et al.</i> (150)
Study on Distribution of Phosphorus in Surface Sediments of the Yellow Sea and the East China Sea	SONG Guo-dong, LIU Su-mei, ZHANG Guo-ling (157)
Characterization and Optimization of the NaOH-EDTA Extracts for Solution ³¹ P-NMR Analysis of Organic Phosphorus in River Sediments	ZHANG Wen-qiang, SHAN Bao-qing, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (163)
Regeneration and Transformation of BAPP in Suspended Solids Under Short-term Sediment Disturbance	WU Xiao-fei, LI Da-peng, WANG Ming (171)
Sediment Risk Assessment and Heavy Metal Source Analysis in Typical Country Water Level Fluctuated Zone (WLFZ) of the Three Gorges	AO Liang, LEI Bo, WANG Ye-chun, <i>et al.</i> (179)
Pollution Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments from the Different Eastern Dredging Regions of Lake Taihu	MAO Zhi-gang, GU Xiao-hong, LU Xiao-ming, <i>et al.</i> (186)
Study on the Stages of Major Sediments in Dianchi Lake	WANG Xin-yu, ZHOU Feng, YI Xuan, <i>et al.</i> (194)
Oil Spill Identification Using Partial Surface Fitting Method Based on Concentration-Synchronous-Matrix-Fluorescence Spectra	WANG Chun-yan, SHI Xiao-feng, LI Wen-dong, <i>et al.</i> (202)
Treatment of Sludge Liquor Produced in Deep Dehydration by Photoelectro-Fenton Process	WANG Xian-li, WANG Shi-feng, WU Jun-feng, <i>et al.</i> (208)
Characteristics of Nitrification and Denitrification for Simultaneous Nitrogen and Phosphorus Removal by Granular Sludge	LIU Xiao-ying, LIN Hui, MA Zhao-rui, <i>et al.</i> (214)
Study on Long-Term Stability of Biological Nitrogen Removal via Nitrite from Real Landfill Leachate	SUN Hong-wei, GUO Ying, PENG Yong-zhen (221)
Compositions and Residual Properties of Petroleum Hydrocarbon in Contaminated Soil of the Oilfields	HU Di, LI Chuan, DONG Qian-qian, <i>et al.</i> (227)
Dynamics of the Mineralization and Transformation of Rice Photosynthesized Carbon in Paddy Soils - a Batch Incubation Experiment	TAN Li-min, PENG Pei-qin, LI Ke-lin, <i>et al.</i> (233)
Effects of Land Use and Abandonment on Soil Labile Organic Carbon in the Karst Region of Southwest China	LIAO Hong-kai, LI Juan, LONG Jian, <i>et al.</i> (240)
Aluminum Dissolution and Changes of pH in Soil Solution During Sorption of Copper by Aggregates of Paddy Soil	XU Hai-bo, ZHAO Dao-yuan, QIN Chao, <i>et al.</i> (248)
Effect of Cr(VI) Anions on the Cu(II) Adsorption Behavior of Two Kinds of Clay Minerals in Single and Binary Solution	LIU Juan-juan, LIANG Dong-li, WU Xiao-long, <i>et al.</i> (254)
Effect of Flooding Time Length on Mycorrhizal Colonization of Three AM Fungi in Two Wetland Plants	MA Lei-meng, WANG Peng-teng, WANG Shu-guang (263)
Preliminary Study on the Relationship Between the Water Quality and the Aquatic Biological Health Status of Taihu Lake	ZHOU Xiao-bai, ZHANG Ning-hong, ZHANG Yong, <i>et al.</i> (271)
Acute Toxicity of Three Typical Pollutants to Aquatic Organisms and Their Water Quality Criteria	JIANG Dong-sheng, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (279)
Evaluation of the Acute Toxicity of Pharmaceutical Wastewater to Luminescent Bacteria	DU Li-na, YANG Fan, MU Yu-feng, <i>et al.</i> (286)
Influence of the Coexistence of Zn ²⁺ on the Enantioselective Toxicity of Metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	HU Xiao-na, ZHANG Shu-xian, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (292)
Simplification of Biotic Ligand Model and Evaluation of Predicted Results	WANG Wan-bin, CHEN Sha, WU Min, <i>et al.</i> (299)
Priority Pollutants Ranking and Screening of Coke Industry based on USEtox Model	HAO Tian, DU Peng-fei, DU Bin, <i>et al.</i> (304)
Isolation, Identification and Characterization of a Microcystin-degrading Bacterium <i>Paucibacter</i> sp. Strain CH	YOU Di-jie, CHEN Xiao-guo, XIANG Hui-yi, <i>et al.</i> (313)
Inhibition of the Activity of Sulfate-reducing Bacteria in Produced Water from Oil Reservoir by Nitrate	YANG De-yu, ZHANG Ying, SHI Rong-jiu, <i>et al.</i> (319)
Bioconversion of Cellulose to Methane by a Consortium Consisting of Four Microbial Strains	WU Jun-mei, MA An-zhou, CUI Meng-meng, <i>et al.</i> (327)
Factors Influencing the Variability in Soil Heterotrophic Respiration from Terrestrial Ecosystem in China	XIE Wei, CHEN Shu-tao, HU Zheng-hua (334)
Study on the Distinguishing of Root Respiration from Soil Microbial Respiration in a <i>Leymus chinensis</i> Steppe in Inner Mongolia, China	SHI Jing-jing, GENG Yuan-bo (341)
Nitrous Oxide Flux at the Water-Air Interface of the Rivers in Nanjing During Summer	HAN Yang, ZHENG You-fei, WU Rong-jun, <i>et al.</i> (348)
Effects of Antiseptic on the Analysis of Greenhouse Gases Concentrations in Lake Water	XIAO Qi-tao, HU Zheng-hua, James Deng, <i>et al.</i> (356)
Electricity Generation of Surplus Sludge Microbial Fuel Cell Enhanced by Biosurfactant	PENG Hai-li, ZHANG Zhi-ping, LI Xiao-ming, <i>et al.</i> (365)
Fe-ZSM-5 Catalysts with Different Silica-Alumina Ratios for N ₂ O Catalytic Decomposition	LU Ren-jie, ZHANG Xin-yan, HAO Zheng-ping (371)
Inhibition of Chlorobenzene Formation via Various Routes During Waste Incineration by Ammonium Sulfate and Urea	YAN Mi, QI Zhi-fu, LI Xiao-dong, <i>et al.</i> (380)
County Scale Characteristics of CO ₂ Emission's Spatial-Temporal Evolution in the Beijing-Tianjin-Hebei Metropolitan Region	WANG Hao, CHEN Cao-cao, PAN Tao, <i>et al.</i> (385)
Characterization and Soil Environmental Safety Assessment of Super Absorbent Polymers in Agricultural Application	LI Xi, LIU Yu-rong, ZHENG Yuan-ming, <i>et al.</i> (394)

《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)

2014年1月15日 35卷 第1期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 1 Jan. 15, 2014

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: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行