

西安城郊土壤中正构烷烃的分布、来源及其影响因素

王文岩^{1,2}, 张娟², 王林权¹, 侯红^{2*}, 李发生², 李雪芳¹

(1.西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100; 2.中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估重点实验室, 北京 100012)

摘要: 为了加强西安石油污染防控, 并为石油污染物在土壤中的行为研究提供基础数据, 利用气相色谱-质谱法对西安市城郊典型蔬菜基地 37 个表层土壤和 37 个地下水样品中的正构烷烃进行测定, 并对其分布特征、来源及影响因素进行了研究。结果表明: 西安城郊土壤中正构烷烃含量在 1.06~4.01 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间, 以高碳奇数烷烃为主, 不同地理区域之间在统计学上无显著差异, 地下水中正构烷烃含量在 9.2~99.35 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 与国内外其他地区相比, 土壤和地下水存在一定的污染; 基于正构烷烃的分子指标的推断表明, 土壤中正构烷烃为混合来源, 具有较强的高等植物输入优势, 显示出草本植物特征和一定程度的石油污染特征; 土壤理化性质与正构烷烃含量的相关性分析表明, 土壤中正构烷烃含量与有机质、含水量、碳氮比(C/N)和碳磷比(C/P)呈显著正相关, 多元回归分析表明有机质和含水量是主要的影响因子。

关键词: 表层土壤; 地下水; 正构烷烃; 土壤理化性质; 来源

中图分类号: X74 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2014)04-0695-07 **doi:**10.11654/jaes.2014.04.011

Distribution, Sources and Affecting Factors of Normal Alkanes in Soils of Xi'an Outskirts

WANG Wen-yan^{1,2}, ZHANG Juan², WANG Lin-quan¹, HOU Hong^{2*}, LI Fa-sheng², LI Xue-fang¹

(1.College of Resources and Environmental Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2.Chinese Research Academy of Environmental Sciences, State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Beijing 100012, China)

Abstract: Normal(n)-alkanes in the environment may come from uses of petroleum and natural gas. In this study, contents of n-alkanes in thirty-seven topsoil and thirty-seven groundwater samples, collected from typical vegetable fields in the outskirts of Xi'an city, were analyzed using gas chromatograph with mass selective detection (GC/MS). Total n-alkane concentrations in the soils varied from 1.06 to 4.01 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. N-alkanes with odd C number were predominant in most soil samples. No significant differences were found between different areas. Total n-alkane concentrations in the groundwater samples ranged from 9.2 to 99.35 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Compared to other regions, n-alkane concentrations in soil and groundwater were higher in the outskirts of Xi'an city. Sources of n-alkanes in soils of this region were mainly terrestrial higher plants, especially herbaceous plants. There was positive correlation between the concentrations of n-alkanes and soil properties such as organic matter, moisture content, C/N and C/P. Organic matter and moisture content determined the distribution of n-alkanes in soil.

Keywords: topsoil; groundwater; n-alkanes; soil properties; source

正构烷烃本身具有毒性, $\text{nC}_8\sim\text{nC}_{16}$ 可引起神经系统的障碍, 并强烈地刺激呼吸器官, 当碳数 > 16 时, 虽然刺激性有降低的趋势, 但却会损伤皮肤, 甚至有产生皮肤癌(石蜡癌)的风险^[1]。正构烷烃在石油及其产物中所占比重较大, 可以指示石油的成因及石油污染的程度和来源, 一直是地球化学和环境科学研究所关

注的对象。近年来, 随着矿物油、化石燃料的大量使用、天然有机质的不完全燃烧, 通过水体渗流、地表径流、污水灌溉、大气降尘等方式输入土壤中的正构烷烃增多, 土壤中烃类有机物会通过食物链在人体中积累, 对人体健康产生潜在的威胁^[2]。土壤中正构烷烃的污染水平、分布特征逐步引起了人们的重视^[3-6], 利用其特征参数 CPI、OEP、Pr/Ph、Cn(wax) 等识别石油污染来源也得到了广泛应用^[7-10]。

西安市历史悠久, 随着经济的发展和人口的增长, 西安郊区的土壤受到剧烈的人为活动影响, 土壤污染程度加剧。周变红等^[11]研究表明, 西安市土壤中

收稿日期: 2013-10-11

基金项目: 国家自然科学基金(41271388, 151233); 国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ14014908)

作者简介: 王文岩(1987—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为农田污染物循环与调控。E-mail: xnwyy1@163.com

* 通信作者: 侯红 E-mail: houhong@craes.prg.cn

多环芳烃(PAHs)处于重度污染水平,并利用比值判断法得出土壤中PAHs主要来源于化石燃料的不完全燃烧,但是关于西安市土壤和地下水中正构烷烃的研究还未见报道。因此,本研究以西安市城郊蔬菜基地为对象,研究土壤和地下水中正构烷烃的分布特征和污染水平,利用地球化学参数对土壤中的来源进行初步分析,并探讨土壤理化性质对其分布的影响,为西安市郊土壤中石油烃的污染防控和在土壤中的行为提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

表层土壤样品(0~20 cm)于2012年7月采自西安市未央区、灞桥区、临潼区城郊蔬菜基地,共选取14个采样单元即村庄(图1),采集土壤样品37个。每个采样单元的土壤样品数量依据蔬菜种植种类、种植面积而定(样品编号采用采样单元名称加罗马数字的形式,如采样单元LZ的两个样品名称分别为LZ1和LZ2)。土壤样品按梅花点法采集,用四分法将5个点的土壤混合为1个土壤样品,装于铝盒内,冷藏运回实验室-20℃保存。在采集土壤样品的同时,采集了同一地点的地下水。

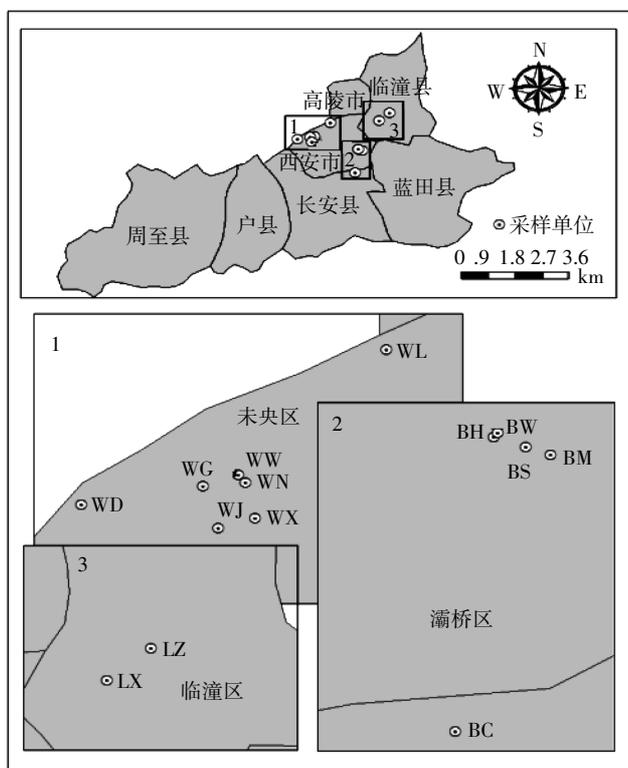


图1 西安市城郊采样单元分布

Figure 1 Map for sampling sites of Xi'an Outskirt

1.2 正构烷烃的提取及分析

称取32 g冷冻干燥、过筛后的土壤样品和16 g活化无水硫酸钠混匀置于萃取池中,利用加速溶剂萃取仪(ASE-200型,美国DIONEX公司)进行萃取(溶剂二氯甲烷,萃取压力10.34 MPa(1500 psi),温度100℃,加热5 min,静态提取5 min,萃取循环3次)。浓缩萃取液至1~2 mL,转移至硅胶/氧化铝层析柱,地下水样品中正构烷烃的提取采用固相萃取法,量取1000 mL地下水以5 mL·min⁻¹的速度通过C18柱。层析柱和C18柱均用20 mL正己烷淋洗出其中饱和烃组分,浓缩至1 mL,待测。

利用气相色谱(Agilent7890A)-质谱(5975C)联用仪进行测定,测定条件:色谱柱为DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度320℃;程序升温:初始温度60℃,保持2 min,以8℃·min⁻¹升至180℃,再以2℃·min⁻¹升至220℃,再以8℃·min⁻¹升至320℃;载气为高纯He。质谱条件:EI电离源70eV,离子源温度300℃,四级杆温度180℃,扫描范围35~600 amu。采用外标(美国Accustandard公司)法进行定性定量。标准曲线每2 d校正1次,校正曲线相关系数在0.999以上。根据Zhang等^[12]的方法进行回收率实验,回收率在70%~120%之间,平行样品之间的相对标准偏差小于15%。

1.3 土壤理化性质分析

土壤有机质、pH、阳离子交换量(CEC)采用土壤农化常规分析方法检测^[13],土壤粒径、全氮、全磷参照农业行业标准测定(NY/T 88—1988、NY/T 53—1987、NY/T 1121.3—2006)。土壤含水量使用红外水分测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 土壤和地下水中正构烷烃的分布

西安市城郊蔬菜基地14个土壤单元的37个土壤样品中检测到的正构烷烃碳数范围为C₁₀~C₃₆,色谱图大多呈单峰态后峰型,少数呈双峰态后峰型^[14-15],主峰碳为C₃₁,峰型分布总体上呈高碳奇数烷烃(C₂₅~C₃₅)占优势。正构烷烃含量在1.06~4.01 μg·g⁻¹之间,均值为2.30 μg·g⁻¹(n=37),采样单元中含量最高的为WJ,最低的为BS,平均含量分别为2.98、1.54 μg·g⁻¹(图2)。临潼区、未央区和灞桥区土壤样品中正构烷烃含量分别为(2.35±0.53)、(2.34±0.16)、(2.18±0.25) μg·g⁻¹。与国内外其他地区相比,低于我国成都市(7.54~40.37 μg·g⁻¹)^[16]和沙特阿拉伯石油资源丰富

的利雅得市($9.16\sim 26.3\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[5] 土壤中正构烷烃含量,略高于北京城郊农田($0.25\sim 2.5\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[17]和尼日利亚尼日尔三角洲一些污染场地土壤中的含量($0.58\sim 1.20\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[18]。3个区域存在一定污染可能与其交通、企业以及灌溉情况等有关:临潼区是西安市重要的旅游地,区内有多家造纸厂,其中秦兴造纸厂在2011年被列入陕西省重点监控企业名单;未央区污水灌溉时间长,灌溉面积大,区内有从事石油炼制、道路沥青生产的石化公司,燃煤及其他污染物的排放量较高;灞桥区区内公路、铁路纵横交错,是陕西省“米”字形高速公路交通网的中心。

37个地下水样品中正构烷烃的碳数范围 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{36}$,浓度变化范围 $9.2\sim 99.35\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值 $23.08\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\Sigma(\text{C}_{15}\sim\text{C}_{34})$ 浓度($7.35\sim 86.68\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)高于广州市及周边中小型水库和湖泊水体中 $\Sigma(\text{C}_{15}\sim\text{C}_{34})$ 浓度($0.12\sim 3.55\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[19],低于浑蒲灌区地下水中浓度($88.5\sim 855.3\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)^[20],存在一定程度的正构烷烃污染。14个采样单元中正构烷烃含量最高的为WL单元(平均值 $56.15\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),最低为BW单元(平均值 $12.28\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。这与土壤中正构烷烃的分布有一定差异,地下水与土壤样品中正构烷烃含量之间的相关性分析也表明二者之间相关性不显著,其相关系数为 -0.248 ($P>0.05$)。地下水可能是影响土壤中正构烷烃分布的一个因素,土壤中正构烷烃的输入还会受大气降尘等其他来源的影响,另外,土壤理化性质也会影响正构烷烃在土壤中的分布及迁移^[12]。

2.2 土壤中正构烷烃的来源解析

由于不同污染源产生的正构烷烃具有某些特定的化学组成,可以根据这些化学特征判断污染源。一般可用碳优势指数(Carbon Preference Index, CPI)、姥

鲛烷/植烷比值(Pr/Ph)等指标来判断正构烷烃的污染来源。

2.2.1 碳优势指数 CPI

CPI可以用来判断正构烷烃污染物是来源于人为源还是生物源。当CPI接近于1时,污染物主要来源于原油及人为活动如汽车尾气排放、化石燃料燃烧产物;CPI较高时,则主要来源于高等植物、细菌等现代生物有机质,当 $\text{CPI}>4$ 时,代表陆源高等植物输入,根据其分子量的高低可以计算反映高、低碳数正构烷烃污染源构成的CPI1值和CPI2值^[5]。土壤样品中正构烷烃CPI1变化较小,变化范围 $0.71\sim 2.24$,大部分在 $0.8\sim 1.5$ 之间,平均值1.10(表1),表明低碳数的正构烷烃主要与石油烃或化石燃料的不完全燃烧有关;CPI2在 $1.73\sim 8.62$ 范围内,平均值4.59,除了未央区WN2样品土壤CPI2为1.73外,大部分样品CPI2大于3.0,说明高碳数的正构烷烃主要来源于生物质降解。这与天津地区表层土壤的CPI1($0.8\sim 1.2$)、CPI2($1.2\sim 8.0$)^[3]十分接近。

2.2.2 植物蜡碳数 $\text{C}_n(\text{wax})$

来源于化石燃料的正构烷烃 $\text{C}_n(\text{wax})$ 分布曲线比较平滑,当 $\text{C}_n(\text{wax})$ 分布明显呈锯齿状时,表示以生物来源为主,且锯齿型分布越明显,生物源贡献越大^[7]。由图3D可以看出,未央区WD4和临潼区LZ1等的 $\text{C}_n(\text{wax})$ 分布曲线高、低碳数部分变化幅度较大,反映当地以生物来源为主;其余土壤样品 $\text{C}_n(\text{wax})$ 分布情况为低碳数部分变化幅度不明显,高碳数部分 $\text{C}_n(\text{wax})$ 有明显的锯齿状分布,低碳数部分主要来源于化石燃料,高碳数部分主要来源于高等植物蜡质降解产物。西安市城郊土壤中 $\% \text{C}_n(\text{wax})$ 变化范围 $35.74\sim 72.86$,平均值54.09(表1),未央区(52.97)<

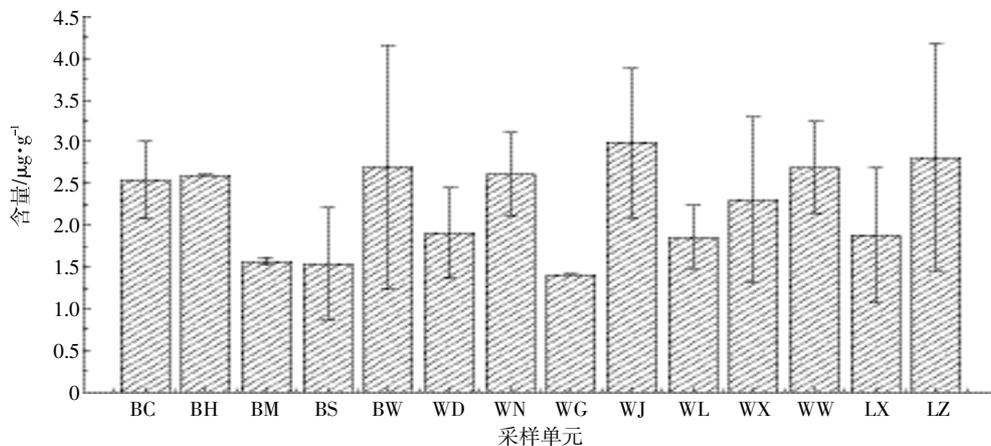
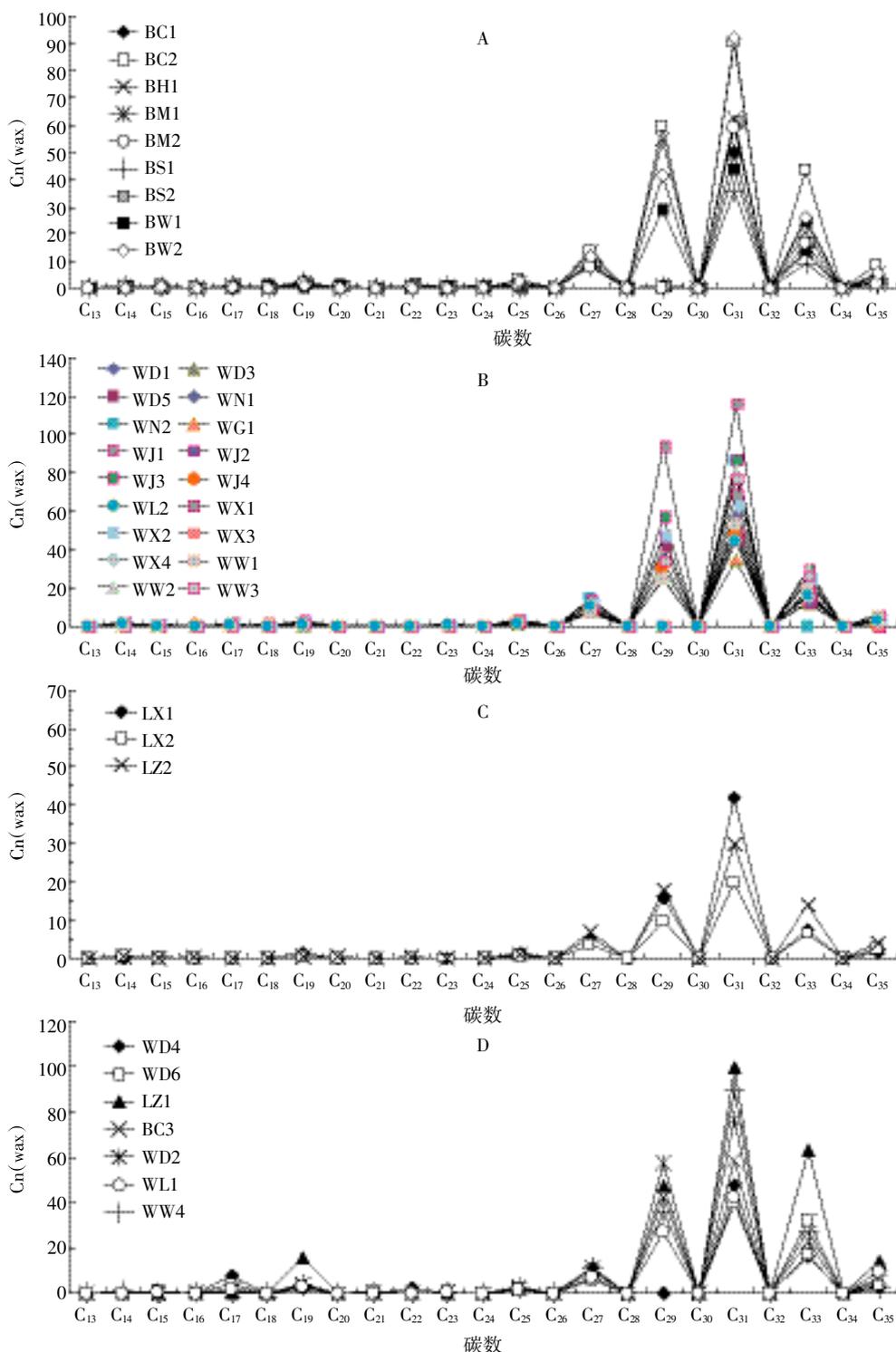


图2 西安城郊土壤单元中正构烷烃含量分布图

Figure 2 Distribution of n-alkane concentrations in soils of Xi'an Outskirt

图3 西安城郊土壤样品中 $C_n(\text{wax})$ 分布图Figure 3 Distribution of $C_n(\text{wax})$ in soils of Xi'an Outskirt

临潼区(54.22)<灞桥区(56.63),表明西安城郊土壤中
正构烷烃以高等植物蜡质的降解产物输入为主。

2.2.3 姥鲛烷/植烷比值 Pr/Ph

姥鲛烷和植烷是煤和原油中丰度较高的类异戊
间二烯烷烃,Pr/Ph 及 Pr/nC₁₇、Ph/nC₁₈ 的比值可作为

样品是否受原油污染的指标及化合物的微生物降解
标志。Pr/Ph 接近或小于 1 表明存在石油污染,Pr/Ph
的比值在 1~3 范围内,在一定程度上反映了石油及其
产品的人为污染,而煤燃烧产物中 Pr/Ph 的比值一般
大于 4^[21-22]。原油中 Pr/nC₁₇ 比值为 0.30~0.43,柴油中

Ph/nC₁₈ 为 0.33~0.48^[17]。西安城郊土壤样品中 Pr/Ph 平均值 1.28,除未央区 WD4 的 Pr/Ph 值 7.71 外,其余土壤样品 Pr/Ph 值均小于 3(图 4),表明西安城郊土壤已经在一定程度上受到了石油及其产品的污染。另外,大部分土壤样品中 Pr/nC₁₇、Ph/nC₁₈ 比值(表 1)明显高于原油和柴油,这可能与微生物降解有关。

2.2.4 分子指标 AI

鉴于陆地木本植物来源的正构烷烃以 C₂₇ 和 C₂₉ 为主,草本植物来源的正构烷烃大多以 C₃₁ 为主,因此可以用烷烃指数 AI 表示土壤中木本植物和草本植物来源的相对比例。AI>1 表示以草本植物来源为主, AI<1 表示以木本植物来源为主^[23]。从表 1 中可以看出,西安城郊蔬菜基地土壤样品中 AI 值均大于 1,反映该地区是以草本植物种植为主,植被类型稳定,这与该地区以粮食、蔬菜等草本植物为主的种植现状吻合。未央区和灞桥区种植作物以小青菜、芹菜等叶菜类蔬菜为主,是西安市重要的蔬菜基地,临潼区种植作物为小麦、玉米、蔬菜等,是陕西重点粮食生产基地。

非参数多样本 Kruskal-Wallis 检验结果表明,未央区、灞桥区和临潼区土壤样品之间的正构烷烃来源判断指标均不存在显著差异,土壤中正构烷烃的来源为高等植物输入的生物源和石油烃类不完全燃烧及汽车尾气排放的人为源的混合源,且以前者为主。

2.3 土壤理化性质对土壤中正构烷烃含量的影响

土壤中正构烷烃的浓度会受到土壤理化性质(如土壤有机质含量、土壤含水量和土壤质地等)的影响,西安城郊土壤理化性质及与土壤中正构烷烃的相关性分析(表 2)表明,土壤中正构烷烃浓度与粘粒、粉砂粒和砂粒含量相关性不显著($P>0.05$),与 Commendatore 等^[24]和 Zhu 等^[25]的研究结果一致。但是,Readman 等^[26]

研究认为正构烷烃,尤其是陆源烃与较粗的土壤颗粒相关。付登强等^[27]研究表明,土壤 pH 通过影响有机质的存在状况从而影响土壤中非极性有机物苯并[a]芘的存在,因为腐殖质胶体一般带负电,pH 升高,腐殖物质解离的 H⁺增多,极性增强,对非极性有机物的亲和力减弱;反之,降低 pH 有助于非极性有机物在腐殖物质胶体上的吸附。而本研究得到的结果是土壤 pH 与非极性有机物正构烷烃的浓度之间不存在相关性,可能是因为土壤样品均为石灰性土壤,pH 变异系数为 2.34%,变化范围较小,对腐殖质吸附非极性有机物正构烷烃的影响不明显。

西安城郊土壤中正构烷烃含量与含水量呈显著正相关关系($P=0.04$),与有机质含量呈极显著正相关关系($P=0$),相关系数分别为 0.333 和 0.604。有机污染物在干态和亚饱和态土壤上发生吸附时,土壤湿度会影响平衡吸附量,湿度越大有机污染物越倾向于吸附在土壤有机质上^[28-30]。土壤中正构烷烃浓度与 C/P 呈显著正相关关系($P=0.04$),与 C/N 呈极显著正相关关系($P=0.001$),相关系数分别为 0.512 和 0.339,土壤石油烃增加能引起土壤有机质的 C/N 和 C/P 的变化,而这些影响机制是通过石油烃改变土壤有机质矿化从而影响土壤营养盐的再矿化速率实现的^[31]。采用逐步回归法评价了土壤有机质含量、含水量、C/N 和 C/P 对正构烷烃含量的影响,结果表明:影响西安市土壤中正构烷烃含量最重要的因子为土壤有机质含量,其次为含水量。模型的复相关系数为 0.681, T 检验表明常数项不具备显著性($P=0.668$),标准化的回归方程为:

$$y=0.594x_1+0.324x_2$$

式中: y 为正构烷烃总量, x_1 为有机质含量, x_2 为含水量。

表 1 土壤中正构烷烃分子指标描述性分析结果

Table 1 Descriptive results of molecular index of n-alkanes in soils

参数	最小值			最大值			平均值			
	灞桥	未央	临潼	灞桥	未央	临潼	灞桥	未央	临潼	西安市
CPI1	0.71	0.80	0.78	1.25	1.78	2.25	0.99	1.13	1.22	1.10
CPI2	2.46	1.73	3.02	8.62	6.76	7.48	5.10	4.32	4.85	4.59
Pr/Ph	0.40	0.30	0.47	2.12	7.71	2.28	0.96	1.44	1.16	1.28
Pr/nC ₁₇	0.28	0.15	0.32	0.93	1.03	2.18	0.54	0.57	1.07	0.62
Ph/nC ₁₈	0.44	0.32	0.48	1.18	1.64	0.88	0.68	0.59	0.69	0.63
AI	1.73	1.60	2.38	11.39	7.34	3.09	5.06	3.92	2.64	4.09
%Cn(wax)	42.01	35.74	43.85	72.86	69.35	67.19	56.63	52.97	54.22	54.09

注: CPI1=1/2×(∑C₁₁₋₂₃(奇数)/∑C₁₀₋₂₂(偶数)+∑C₁₁₋₂₃(奇数)/∑C₁₂₋₂₄(偶数)); CPI2=1/2×(∑(C₂₅₋₃₅(奇数)/∑(C₂₄₋₃₄(偶数))+∑(C₂₅₋₃₅(奇数)/∑(C₂₆₋₃₆(偶数))); AI=2C₃₁/(C₂₇+C₂₉); Cn(wax)=|C_n-0.5|C_{n+1}+C_{n-1}|, %Cn(wax)表示来自高等植物蜡的正构烷烃在土壤总正构烷烃含量中占的比例; Pr/Ph 为姥鲛烷与植烷的比值。

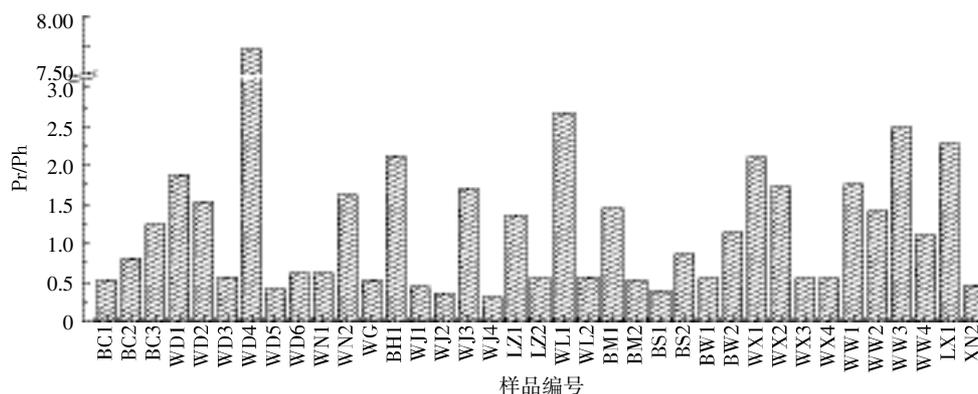


图4 西安城郊土壤样品 Pr/Ph 分布图

Figure 4 Distribution of Pr/Ph in soils of Xi'an Outskirt

表2 土壤样品理化性质及与正构烷烃含量的相关性分析

Table 2 Soil properties and their correlation with concentrations of n-alkanes

项目	粘粒	粉砂粒	砂粒	含水量	有机质	pH	C/N	C/P
最小值	16.7%	25.4%	17.5%	13.17%	0.23%	7.38	1.32	0.63
最大值	42.7%	51.3%	54.7%	22.66%	3.14%	8.03	11.36	147.07
平均值	25.29%	40.86%	33.85%	17.03%	1.19%	7.68	6.12	8.22
T-ALK	-0.119	0.170	-0.045	0.333*	0.604**	-0.075	0.512**	0.339*
C ₁₀ ~C ₂₀	0.088	-0.146	0.137	0.203	0.595**	-0.297	0.500**	0.578**
C ₂₁ ~C ₃₆	-0.113	0.206	-0.071	0.328*	0.572**	-0.050	0.485**	0.283

注:*为 $P < 0.05$, **为 $P < 0.01$ 。

3 结论

(1)西安市城郊土壤样品中正构烷烃浓度 $1.06 \sim 4.01 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 与国内外其他地区相比受到一定程度的污染, 色谱图以单峰态后峰型为主, 主峰碳为 C₃₁。

(2)地下水中正构烷烃浓度变化范围 $9.2 \sim 99.35 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 地下水灌溉可能是影响土壤中正构烷烃分布的一个因素。

(3)西安市城郊土壤中的正构烷烃为混合源, 包括化石燃料不完全燃烧、汽车尾气排放、灌溉和较强的陆源高等植物输入, 呈现草本植物和石油特征。

(4)土壤有机质含量、含水量、碳氮比和碳磷比会对土壤中正构烷烃的分布产生影响, 有机质含量是最重要的影响因子。

参考文献:

- [1] 堀口博, 刘文宗, 张凤臣, 等译. 公害与毒物, 危险物(有机篇)[M]. 北京:石油化学工业出版社, 1978:1.
KU Kou-bo, LIU Wen-zong, ZHANG Feng-chen, et al. translation. Pollution with toxic, hazardous materials(organic articles)[M]. Beijing: Petroleum Chemical Industry Press, 1978:1.
- [2] Marta G C, Marina L N, Oscar A, et al. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay(Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina)[J]. *Marine Environmental Research*, 2012, 74(3):20-31.
- [3] 张枝焕, 陶 澍, 吴水平, 等. 天津地区表层土壤和河流沉积物中正构烷烃化合物的成因分析[J]. 地球与环境, 2005, 33(1):15-22.
ZHANG Zhi-huan, TAO Shu, WU Shui-ping, et al. Genetic analysis of normal alkane contaminants in the surface soils and fluvial sediments from Tianjin redion[J]. *Earth and Environment*, 2005, 33(1):15-22.
- [4] 韩 雪, 马启敏, 周 华, 等. 渤海典型海域表层沉积物正构烷烃特征比较[J]. 环境化学, 2012, 31(9):1315-1320.
HAN Xue, MA Qi-min, ZHOU Hua, et al. Normal alkanes charateristics in the surface sediments from typical Bohai Sea areas[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(9):1315-1320.
- [5] Ahmed I R, Khalid A M, Aarif H E, et al. Occurrence and sources of aliphatic hydrocarbons in surface soils from Riyadh city, Saudi Arabia [J]. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 2013, 12(1):9-18.
- [6] Tomiyuki H, Naoya S, Takashi A, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in surface sediments from Shinano River, Japan[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2009, 83(3):455-461.
- [7] 朱 纯, 潘建明, 卢 冰, 等. 长江口及邻近海域现代沉积物中正构烷烃分子组合特征及其对有机碳运移分布的指示[J]. 海洋学报, 2005, 27(4):59-67.
ZHU Chun, PAN Jian-ming, LU Bing, et al. Compositional feature of n-alkanes in modern sediment from the Changjiang Estuary and adjacent area and its implication to transport and distribution of organic carbon [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2005, 27(4):59-67.

- [8] 李泽利, 马启敏, 程海鸥. 锦州湾表层沉积物正构烷烃特征参数研究[J]. 环境科学, 2011, 32(11):3300-3304.
LI Ze-li, MA Qi-min, CHENG Hai-ou. Normal alkanes characteristic parameters of Jinzhou Bay surface sediments [J]. *Environment Science*, 2011, 32(11):3300-3304.
- [9] Marta G C, Marina L N, Oscar A, et al. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina)[J]. *Marine Environmental Research*, 2012, 74:20-31.
- [10] Guo W, He M C, Yang Z F, et al. The distribution, sources and toxicity risks of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in riverine and estuarine core sediments from the Daliao River watershed[J]. *Environ Earth Sci*, 2013, 68(7):2015-2024.
- [11] 周变红, 章程中, 蒋君丽, 等. 西安表土中多环芳烃的污染特征及其来源解析[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(8):97-99.
ZHOU Bian-hong, ZHANG Cheng-zhong, JIANG Jun-li, et al. Characteristics and Sources of PAHs in Top-soil of Xi'an City[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 35(8):97-99.
- [12] Zhang J, Dai J L, Du X M, et al. Distribution and sources of petroleum-hydrocarbon in soil profiles of the Hunpu wastewater-irrigated area, China's northeast[J]. *Geoderma*, 2012, 173(174):215-223.
- [13] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 1981: 170-172.
BAO Shi-dan. Agricultural soil analysis[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1981:170-172.
- [14] 张枝焕, 陶澍, 彭正琼, 等. 天津表层土中饱和烃污染物的组成及分布特征[J]. 中国环境科学, 2003, 23(6):602-605.
ZHANG Zhi-huan, TAO Shu, PENG Zheng-qiong, et al. Composition and distribution characterization of saturated hydrocarbon pollutant in Tianjin surface soil[J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(6):602-605.
- [15] 卜庆伟, 张枝焕, 王亮, 等. 天津地区典型土壤剖面饱和烃分布特征及环境意义[J]. 地理科学进展, 2007, 26(6):21-32.
BU Qing-wei, ZHANG Zhi-huan, WANG Liang, et al. Vertical distribution and environmental significance of saturated hydrocarbons in soil samples collected from Tianjin[J]. *Progress in Geograph*, 2007, 26(6):21-32.
- [16] 印红玲, 邱长燕, 叶芝翔, 等. 成都市春季土壤和扬尘中饱和烃的污染特征与来源分析[J]. 土壤通报, 2011, 42(5):1236-1241.
YIN Hong-ling, QIU Chang-yan, YE Zhi-xiang, et al. Pollution characteristic and sources of saturated hydrocarbon in soil and dust of Chengdu City in spring[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42(5):1236-1241.
- [17] 张枝焕, 卢另, 彭旭阳, 等. 北京地区表层土中饱和烃组成特征及成因分析[J]. 生态环境学报, 2010, 19(10):2398-2407.
ZHANG Zhi-huan, LU Ling, PENG Xu-yang, et al. Component characteristics and origin of saturated hydrocarbon compounds of topsoil in Beijing, China[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(10):2398-2407.
- [18] Adedosu T A, Adedosu H O, Sojinu O S, et al. N-Alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) profile of soil from some polluted sites in Niger Delta, Nigeria[J]. *Environ Earth Sci*, 2013, 68:2139-2144.
- [19] 徐超. 广州市及其周边城市中小型水库和湖泊正构烷烃监测[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(31):19372-19374.
XU Chao. Monitoring on n-alkanes in small and medium-sized reservoirs and lakes in Guangzhou City and its surrounding[J]. *Journal of Anhui Agri Sci*, 2011, 39(31):19372-19374.
- [20] Zhang J, Dai J L, Chen H R. Petroleum contamination in groundwater/air and its effects on farmland soil in the outskirts of an industrial city in China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, 118:19-29.
- [21] Medeiros P M, Bicego M C, Castela R M, et al. Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary[J]. *Brazil Environ Int*, 2005, 31(1):77-87.
- [22] 刘建华, 祁士华, 张干, 等. 湖北梁子湖沉积物正构烷烃与多环芳烃对环境变迁的记录[J]. 地球化学, 2004, 33(5):501-506.
LIU Jian-hua, QI Shi-hua, ZHANG Gan, et al. Response of the n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons records in sediments from Lake Liangzi to the environmental change[J]. *Geochimica*, 2004, 33(5):501-506.
- [23] Zakaria M P, Horinouchi A, Tsutsumi S, et al. Oil pollution in the straits of Malacca, Malaysia: Application of molecular markers for source identification[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(7):1189-1196.
- [24] Commendatore M G, Esteves J L. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia Argentina)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48(9):910-918.
- [25] Zhu Y F, Liu H, Cheng H X, et al. The distribution and source apportionment of aliphatic hydrocarbons in soils from the outskirts of Beijing [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(3):475-483.
- [26] Readman J W, Fillmann G, Tolosa I, et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea[J]. *Mar Pollut Bull*, 2002, 44(1):48-62.
- [27] 付登强, 滕应, 骆永明. 土壤pH、水分及温度对长期污染土壤中苯并[a]芘动态变化的影响初探[J]. 土壤, 2012, 44(3):444-449.
FU Deng-qiang, TENG Ying, LUO Yong-ming, et al. An approach to effects of soil pH, moisture and temperature on dynamics of benzo[a]pyrene in long-term contaminated soil[J]. *Soils*, 2012, 44(3):444-449.
- [28] Ni J Z, Luo Y M, Wei R, et al. Distribution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons among different organic carbon fractions of polluted agricultural soils[J]. *Geoderma*, 2008, 146(1/2):277-282.
- [29] Aochi Y O, Farmer W J. In situ investigation of 1, 2-Dibromoethane sorption/desorption processes on clay mineral surfaces by diffuse reflectance infrared spectroscopy[J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26(2):329-335.
- [30] 王连生. 有机污染化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004:785.
WANG Lian-sheng. Chemistry of organic pollution[M]. Beijing: Higher Education Press. 2004:785.
- [31] Nyman J A. Effect of crude oil and chemical additives on metabolic activity of mixed microbial populations in fresh marsh soils[J]. *Microb Ecol*, 1999, 37(2):152-162.