

梁庆霞,王加宁,周方园,等.土壤中石油烃检测方法比较及降解动力学分析 [J]. 中国环境科学, 2023,43(8):4194-4201.

Liang Q X, W J N, Zhou F Y, et al. Comparison of methods for the detection of petroleum hydrocarbon fractions and analysis of degradation kinetics [J]. China Environmental Science, 2023,43(8):4194-4201.

土壤中石油烃检测方法比较及降解动力学分析

梁庆霞,王加宁,周方园,黄玉杰,霍乾伟,陈贯虹* (齐鲁工业大学(山东省科学院)生态研究所,山东省应用微生物重点实验室,山东 济南 250103)

摘要: 通过比较重量法、紫外分光光度法及气相色谱法对石油烃污染土壤原样及石油烃高效降解菌生物修复土壤中石油烃含量进行检测,气相色谱法灵敏度高、准确度高,作为测定污染土壤石油烃含量的方法更为稳定而准确;能定量分析不同碳数石油烃含量,有效地反映不同降解阶段土壤微生物修复过程中石油烃的降解情况.对微生物修复污染土壤时的石油烃降解动力学进行研究,结果表明:污染土壤中石油烃的降解率与时间的变化趋势符合二级动力学模型,动力学方程式的相关系数达到 0.942,该菌剂的半衰期为 29d,符合实验观察到的降解趋势.

关键词: 石油烃; 检测方法; 生物降解; 降解动力学分析

中图分类号: X53 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)08-4194-08

Comparison of methods for the detection of petroleum hydrocarbon fractions and analysis of degradation kinetics. LIANG Qing-xia, WANG Jia-ning, ZHOU Fang-yuan, HUANG Yu-jie, HUO Qian-wei, CHEN Guan-hong* (Ecology Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Shandong Provincial Key Laboratory of Applied Microbiology, Jinan 250103, China). *China Environmental Science*, 2023,43(8): 4194-4201

Abstract: Gravimetry, ultraviolet spectrophotometry and gas chromatography were used to detect and analyze the components of the original soil contaminated by petroleum hydrocarbons and the soil bioremediated by petroleum hydrocarbon degrading bacteria. By comparison, it is found that gas chromatography has high sensitivity and accuracy, and is more stable as a method to determine petroleum hydrocarbon content in contaminated soil. By combining the utilization of each component of petroleum hydrocarbon pollutants by microorganisms, it showed that this method could effectively reflect the microbial decline. The degradation kinetics of petroleum hydrocarbons in the contaminated soil was studied. The results showed that the degradation rate of petroleum hydrocarbons in the contaminated soil was consistent with the second-order kinetic model. The correlation coefficient of the kinetic equation reached about 0.942, and the half-life of the bactericide was 29d, which was consistent with the degradation trend observed in the experiment.

Key words: petroleum hydrocarbons; detection methods; biodegradation; degradation kinetics analysis

石油是重要的能源,也是许多化学工业产品的原料^[1],其主要组成元素是碳和氢.石油碳氢化合物(石油烃)污染通常源于石油的开采、运输及使用过程中的泄露^[2-3].石油烃主要是由烷烃和芳香烃组成的混合物,会破坏或抑制许多土壤功能甚至具有致癌、致畸和致突变的特性,对人体健康构成威胁^[4-6].由于其难以处理与降解,因此被列为优先污染物^[7].土壤中石油烃总量或碳氢化合物指数的测定是评估环境污染程度的重要分析任务之一^[8].

对污染土壤介质进行修复之前,石油烃的检测是评估土壤品质和风险的重要前提^[9-10].并且石油烃组分复杂,检测方法尚未形成统一标准,因此选用合适的方法测定土壤中石油烃总量和组分,是评价

土壤污染程度及其生物毒性的前提^[11].目前国内外对土壤中石油烃前处理提取(表 1)和定量检测的方法较多,如重量法^[2,17]、紫外分光光度法^[18-19]、气相色谱法^[20]等.姜岩等^[21]通过重量法发现土壤中存在植物油等非石油烃成分干扰,采取了在氯仿提取物中加入 KOH-C₂H₆O 溶液皂化去除植物油的改进措施消除干扰其成分影响.杨金强等^[22]基于紫外诱导荧光的石油烃原位检测技术对不同土壤类型中各类机油进行定量检测,在样本检测的准确性和可靠性得到提高的基础上检出限大幅度降低.石油烃生

收稿日期: 2023-04-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1804100)

* 责任作者, 研究员, cgh@qlu.edu.cn

物降解动力学可以探究微生物降解污染物规律,更好的研究高效石油烃降解菌剂对石油烃污染物的降解机理^[23].使微生物更加科学、合理的应用在石油烃污染处理中,改善长期以来多依据实践经验和数据进行微生物处理设计和应用的局限。

目前大量学者对土壤石油烃含量的检测大部分采用单一方法测定或对单一组分进行测定,同时由于对石油烃的检测尚未形成一个统一标准,缺乏

对检测方法的综合比较分析.本研究采用重量法、紫外分光光度法、气相色谱法 3 种石油烃测定方法,对微生物修复石油烃污染土壤进行石油烃 4 组分的分离测定实验,以确定一种可以稳定准确应用在微生物修复污染土壤中石油烃含量的检测方法.并通过将受污染土壤中石油烃的生物降解特征进行动力学模拟,研究其去除特性,以期能为土壤中石油烃的高效降解过程提供理论支撑。

表 1 石油烃前处理提取方法比较

Table 1 Comparison of petroleum hydrocarbon pretreatment extraction methods

方法	条件	优点	缺点	参考文献
振荡萃取	有机溶剂	操作方式简单	提取时间较长,样品数量、灵敏度有一定限制	[12]
超声萃取	超声波	较短的时间内获得良好的提取效果,不需要使用化学试剂或大量的有机溶剂	操作要求高,而且受温度影响较大	[13]
Soxhlet 法	对石油烃高亲和性的有机溶剂	耗时较长	全面收集不同极性范围内的石油烃	[14]
热解法	高温	大量提高提取效率	难以恢复渗漏在深层土壤中的石油组分	[15]
索氏萃取	有机溶剂	提取稳定可靠、精准准确	消耗有机溶剂	[16]

1 材料与方法

1.1 石油烃污染土壤的制备

供试土壤取自山东省东营市孤岛采油场,采用五点采样法,挖取距离土壤表层 5~20cm 深度,质量分数分别为 5%、0.5%左右的高、低浓度的石油烃污染土壤.样品设立 3 个取样点去除砾石、植物等杂质后自然风干,粉碎后过 20 目筛并混匀.土壤的基本理化性质及测定方法如表 2 所示。

表 2 石油污染土壤的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of petroleum-contaminated soil

理化性质	数值	测定方法
含水率(%)	8.19±1.5	烘干法
pH 值	8.23±0.9	pH 值电极法
含盐量(us/cm)	3054±95	浸提法-电导法
有机质(%)	2.48±0.5	重铬酸钾容量法-稀释热法
总氮(mg/kg)	812±20	紫外分光光度法
碱解氮(mg/kg)	67.2±5	碱性扩散法
总磷(mg/kg)	745±13	分光光度法
速效磷(mg/kg)	30.2±4	钼砷抗比色法
土壤质地	粘壤土	沉降分析法

1.2 试验方案

石油烃高效降解菌剂购自百科利生态科技公司,主要由枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*),铜绿假单

胞菌(*Pseudomonas aeruginosa*)组成.在 1kg 供试污染土壤中加入 2%的高效石油烃降解菌,每组实验设 3 组平行,实验周期为 28d.

1.3 石油烃测定的前处理方法

称取 5g 供试污染土壤及经石油烃高效降解菌剂处理 28d 后的石油土壤,加入等体积无水硫酸钠研磨至流沙状态,用 70mL 二氯甲烷,根据表 1 比较选择索氏萃取 12h,将萃取后有机溶剂旋转蒸发浓缩^[24].

1.4 重量法测定石油烃含量

土壤按照 1.1 进行筛分和干燥,取每种样品 5g 置于 200mL 的圆烧瓶中称重,按照 1.3 索氏提取待蛇形冷凝管表面无二氯甲烷液体滴落,称重圆底烧瓶质量.土壤中含油率计算公式如下:

$$w_1 = \frac{(m_2 - m_1)}{M(1 - w)} \times 100\%$$

(1)

式中: w_1 为供试污染土壤含油率,%; M 为供试污染土壤样品质量,g; m_1 为 200mL 圆底烧瓶质量,g; m_2 为石油烃和圆底烧瓶质量,g; w 为供试污染土壤中含水率,%.

1.5 紫外分光光度法测定石油烃含量

1.5.1 波长的确定 将标准油使用液加入 2cm 的石英比色皿中,紫外分光光度计在 200~300nm 范围内进行全波段扫描^[25].经检测该油品的最大吸收波

长约为 225nm.

1.5.2 绘制标准曲线 以标准油为标样,二氯甲烷为溶剂,配制质量浓度为 0,1.0,2.0,4.0,8.0 和 16.0mg/L 的系列溶液,在波长 225nm 处读取吸光值,绘制标准曲线如图 1 所示,以浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线方程为:

$$y=0.03035x+0.004, R^2=0.999$$

(2)

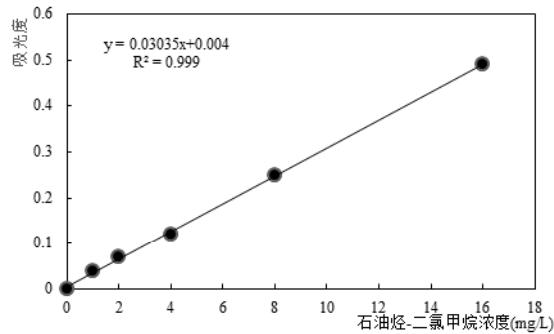


图 1 紫外分光光度法标准曲线

Fig.1 Ultraviolet spectrophotometric standard curve

土壤中含油率:

$$w_2 = \frac{c \times v}{M(1 - w)} \times 100\%$$

(3)

式中: w_2 为紫外法测定供试污染土壤含油率,%; M 为供试污染土壤样品质量,g; c 为标准曲线方程计算得到的石油烃含量,mg/L; v 为稀释体积,mL; w 为供试污染土壤中含水率,%.

1.6 气相色谱法测定石油烃

1.6.1 净化 根据《土壤和沉积物 石油烃(C10~C40)的测定 气相色谱法》(HJ 1021—2019)^[26]测定标准,将弗罗里硅土填充于层析柱,使用正己烷和二氯甲烷活化.将浓缩液(1.3)全部转移至层析柱中,开始收集流出液,用约 2mL 正己烷洗涤浓缩液收集装置,转移至凝胶离子色谱,再用 12mL 正己烷淋洗净化柱,收集淋洗液,使其与流出液合并,然后在平行浓缩仪中浓缩至 1mL,即得到待测液^[27].

1.6.2 仪器条件 使用 Agilent 7890A 型气相色谱仪测定石油烃含量,进样方式采用不分流进样.进样温度为 320℃,进样量为 1.0μL,柱箱温度以 50℃保持 2min,以 40℃/min 的速率升至 230℃,再以 20℃/min 的速率升至 320℃并保持 20min.载气为高纯氮气,柱流速为 1.5mL/min,氢气流速为 30mL/min,空气流速为 300mL/min,最后通过外标法确定总石油烃

含量.

1.6.3 绘制标准曲线 用微量注射器分别移取适量的石油烃(C10~C40)标准溶液,用正己烷色谱纯稀释,将其配制为质量浓度依次为 248,775,1550,3100 和 6400mg/L 的标准溶液.吸取 1μL 标准样品溶液进样并分析,通过峰面积对其进行定量(表 3),获得气相色谱法的校准曲线为 $y=24.13x+234.7$,相关系数为 0.999.

表 3 气相色谱法标准曲线测定数据

Table 3 Data measured by gas chromatography standard curve

项目	1	2	3	4	5
浓度(mg/L)	248	775	1550	3100	6400
峰面积(pA)	5.99×10^3	1.82×10^4	3.75×10^4	7.36×10^4	1.54×10^5

土壤中含油率:

$$w_3 = \frac{\rho \times v}{M(1 - w)} \times 100\%$$

(4)

式中: w_3 为气相色谱法测定供试污染土壤含油率,%; M 为供试污染土壤样品质量,g; ρ 为校准曲线方程计算得到的石油烃含量,mg/L; v 为稀释体积,mL; w 为供试污染土壤中含水率,%.

1.7 石油烃四组分的分离与含量测定

石油烃组分的分离及含量测定参照 EPA3611 方法^[23]石油沥青四组分测定法进行.先用二氯甲烷沉淀法分离出沥青质,再将可溶组分吸附于氧化铝色谱柱上,依次用正己烷、正己烷—二氯甲烷、二氯甲烷—无水乙醇洗出,得到饱和分、芳香分和胶质.由各组分质量计算得到燃料油四组分的含量.

1.8 微生物降解石油烃实验

向供试土壤中添加 5%的石油烃高效降解菌与 5%的玉米秸秆,在修复实验初期保持土壤含水率为 15%、修复实验中后期为 20%,同时保持土壤内温度为 25℃.实验周期为 70d,前 28d 每周取样 1 次,后 42d 每两周取样 1 次.

1.9 数据分析与处理

标准曲线及数理统计分析应用统计软件 Microsoft Excel 2016 进行,石油烃降解动力学运用 Origin 2023 进行数据拟合.

2 结果分析与讨论

2.1 不同测定方法比较

重量法、紫外分光光度法、气相法 3 种测定方法对高、低浓度污染土壤原样及添加石油烃高效降解菌剂 28d 生物修复土壤测定结果如图 2 所示。3 种测定方法对污染土壤中石油烃的测定结果存在较大差别,其中重量法测定污染土壤中石油烃的含量最大,紫外分光光度法的测定结果小于重量法,约为重量法的 1/3,气相色谱法测定的石油烃含量最低。

重量法对污染土壤中石油烃含量进行测定所得出的数据更全面,但是提取过程中有微量污染土壤粉末会进入圆底烧瓶内导致一定误差;污染土壤中的非石油烃类有机物会被有机溶剂一同萃取出来,导致重量法对石油烃的测定结果存在一些偏差^[24]。对比测定高浓度石油烃污染土壤时,重量法在测定低浓度污染土壤石油烃时容易丢失低分子量化合物,从而给测量带来误差^[30],因此重量法不适合石油烃含量低样本的测定。

紫外分光光度法利用石油烃中的 C=C 结构对紫外光的特征吸收来测定石油烃含量,主要检测石油烃中的芳香分与部分带有芳环的胶质。由于其特殊的检测机理,不能检测饱和烃和环烃类物质^[25],因此使用该方法测定污染土壤中石油烃含量的数据结果无法准确反映微生物对石油烃的降解效果。

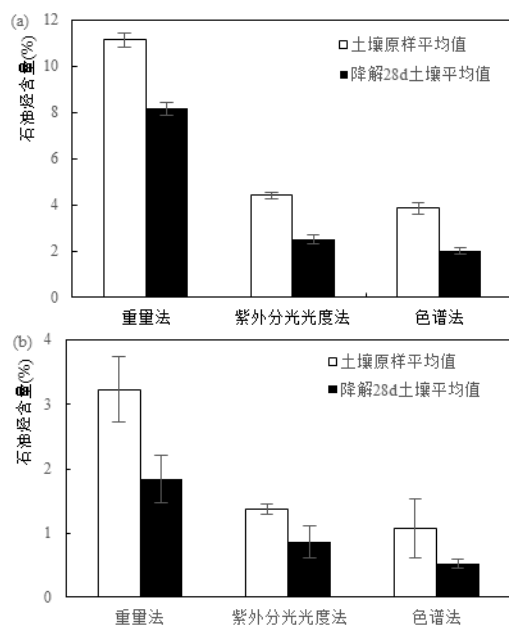


图2 高(a)、低(b)浓度污染土壤中石油烃含量
Fig.2 Petroleum hydrocarbon content in highly(a) and lowly(b) concentrated polluted soil

气相色谱法测定污染土壤中石油烃含量最低。

该方法主要应用于检测石油烃中 C10~C40 的烃类物质^[8],在进样口将试样气化,试样中各组分在色谱柱中重复数次的分配后,将各组分根据其吸附能力由弱到强的顺序依次排出,进而将各组分进行分离^[31]。

2.2 石油烃组分检测

由图 3 所示微生物对石油烃污染土壤的修复,主要降解石油烃中的饱和分、芳香分以及部分胶质^[32],因此在对石油烃的测定过程中,可将饱和分、芳香分以及胶质的总量作为计算微生物降解效率的数据^[33]。对石油烃进行四组分的分离测定^[34],可以确定一种稳定准确应用在微生物修复污染土壤中石油烃含量的检测方法。

重量法测定包含污染土壤中全部石油烃含量,其结果更为全面。但部分土壤杂质以及非石油烃类有机物质会影响重量法测定结果,导致测定数据存在一些偏差,在测定低含量样本时较为明显^[35],微生物修复污染土壤中后期,污染土壤中石油烃含量较低,因此重量法不适用于实验中后期。

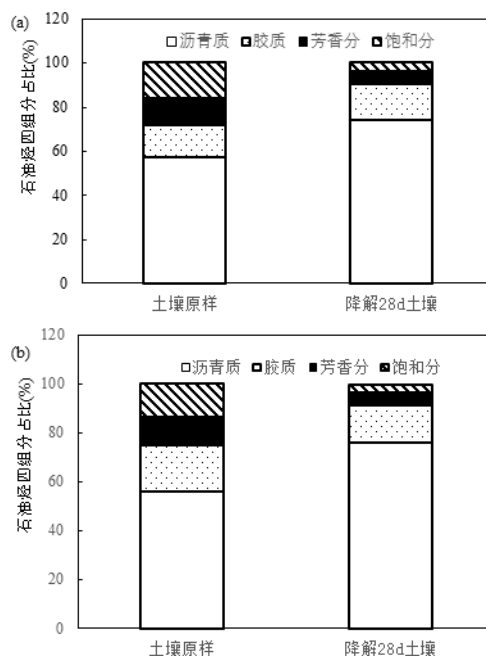


图3 高(a)、低(b)浓度污染土壤中石油烃四组分随降解时间变化

Fig.3 Changes of four components of petroleum hydrocarbons in highly(a) and lowly(b) concentrated polluted soil with degradation time

紫外分光光度法检测石油烃中的芳香分与部

分带有芳环的胶质.但紫外分光光度法所测定数据高于石油烃中芳香分和胶质的总量.由于紫外分光光度法在检测过程中容易受到其他环境因素的影响,例如当土壤中存在非石油烃类有机物,这类物质会严重干扰紫外分光光度法测定结果,而在对供试污染土壤有机质含量测定时,发现土壤中的有机质含量在 2.4%左右.余振容等^[36]的研究结果可知,添加不同量的食用油于待测样品中,分别测定原样和用硅酸镁吸附后的样品,对比结果后发现,添加与石油类物质同量的动植物油会使测定结果发生 20% 左右的偏差.推测这是造成上述现象发生的原因.而且紫外分光光度法由于其特殊的检测机理,不能检测饱和烃和环烃类物质,因此使用该方法测定污染土壤中石油烃含量的数据结果无法准确反映微生物对石油烃的降解效果.

石油烃中的沥青质和少量胶质被吸附在净化柱中,但石油中的沥青质组分的经验分子式为 $C_{74}H_{87}NS_2O$,其气化温度在 300~400℃ 之间,气相色谱仪无法将其有效气化,故沥青质的去除对测定结果无显著影响.图 3 表明,孤岛采油场污染土壤中沥青质占比较高,可达总石油烃的 55% 以上.因此,采用该方法测定石油烃含量的数据远低于重量法.另外,气相色谱法所得误差小,可以准确测定各浓度下石油烃的含量,灵敏性高且能定量分析不同碳数石油烃含量的变化情况.气相色谱法可对照石油烃参考色谱图来确定不同碳数的降解情况,结合图 4 可以直观看出,经过一段时间的修复,污染土壤中石油烃含量有较为明显的下降.

对高浓度石油烃污染的土壤样本,碳原子数较低的波谱所在峰面积变化较大,而碳原子数偏高的波谱所在区域的峰面积变化较小^[37];而在低浓度样本中,碳原子数多的波谱所在区域的峰面积降低较为明显,而碳数较低的部分变化较少.通过对比低浓度和高浓度土壤中石油烃的变化情况并参考微生物对石油烃各组分的降解规律推测^[38],在高浓度样本中,由于碳原子数低的烷烃较多,石油烃降解菌会率先利用该部分作为自身生长增殖的营养物质;而在低浓度样本中,碳原子数较低的烷烃总量较少,在利用完易降解的烷烃后,石油烃降解菌开始将碳数较高的烷烃类物质作为自身生长所需营养物质.

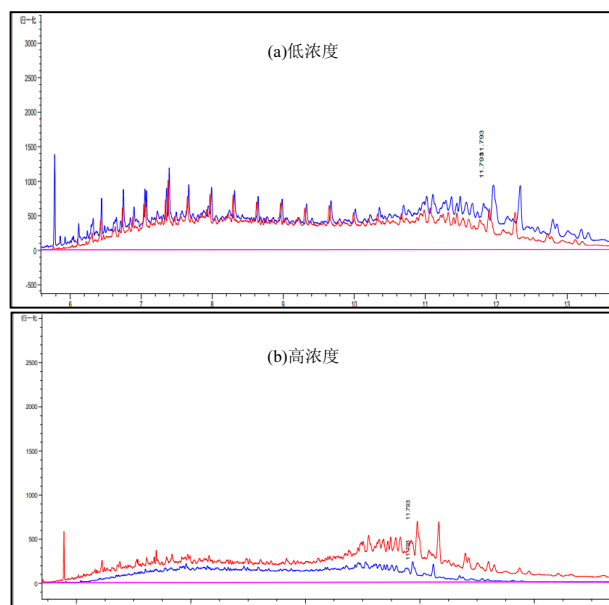


图 4 气相色谱法测定微生物修复前后低浓度、高浓度石油烃含量变化

Fig.4 Determination of changes in petroleum hydrocarbon content at low concentration and high concentration before and after microbial remediation by gas chromatography

气相色谱图由安捷伦气相色谱仪(Agilent 7890A)导出,蓝色为未修复前污染土样中石油烃色谱曲线,红色为修复后污染土样中石油烃色谱曲线

2.3 动力学分析

采用生物刺激-强化法修复石油烃污染土壤过程中,图 5 可以看出石油烃类污染物的降解主要发生在微生物修复污染过程的前期和中期,在修复后期石油烃类污染物的降解趋于平缓^[39].

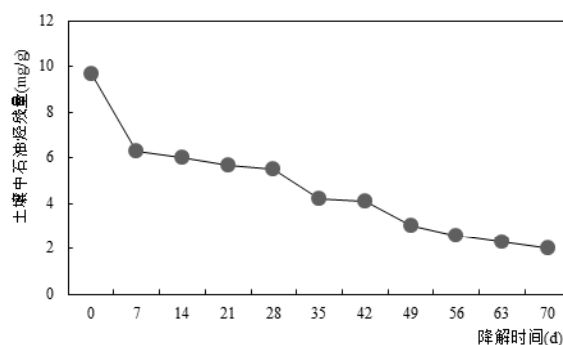


图 5 污染土壤中石油烃残留量与时间关系

Fig.5 Relationship between petroleum hydrocarbon residues in polluted soil and time

造成这一现象主要有以下原因:一、在微生物修复石油烃前期,分子结构不稳定、易被微生物吸收利用的饱和分与部分分子量较小的芳香分逐渐

被氧化还原为水和二氧化碳;到修复后期石油烃中的大分子物质(分子质量大的芳香分、胶质与沥青质等)的生物利用性小,因而导致微生物修复后期土壤中石油烃残余量趋于稳定值.二、向土壤中添加石油烃高效降解菌后,污染土壤中的微生物群落

对石油烃的利用率增强,加快了石油烃降解率;随着修复过程的推移,土壤中微生物群落数大幅度增加,对空间、氧气和营养物质的竞争达到顶峰,石油烃降解菌的生长繁殖受到抑制,因此影响了石油烃的生物降解.

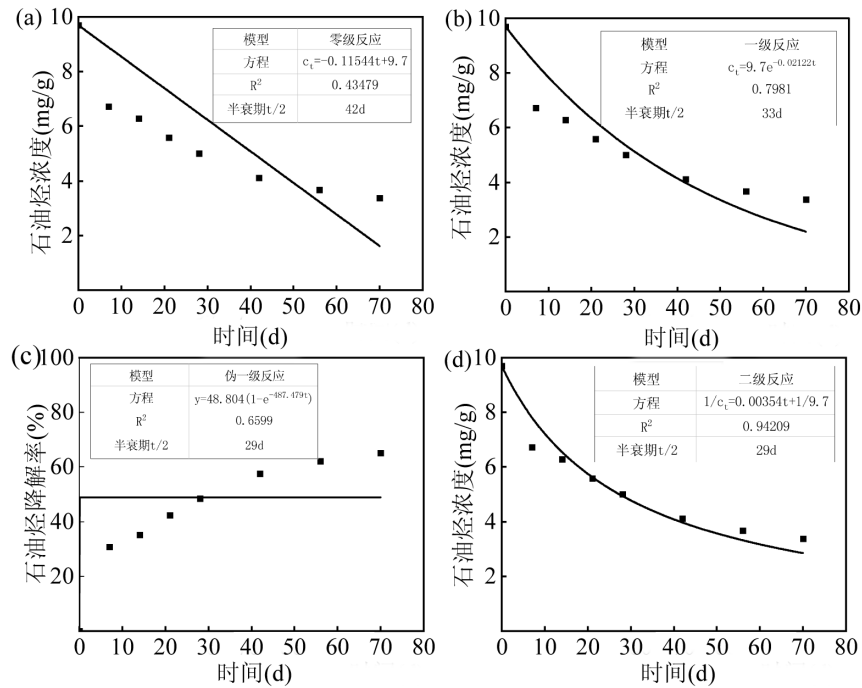


图 6 石油烃生物降解动力学拟合曲线

Fig.6 Kinetic fitting curve of petroleum hydrocarbon biodegradation

表 4 污染土壤中石油烃降解的各级动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of all levels of petroleum hydrocarbon degradation in polluted

反应	动力学方程	K	R ²	半衰期(d)
零级反应	$c_t=-0.11544t+9.7$	0.11544 ± 0.0145	0.43479	42
一级反应	$c_t=9.7e^{-0.02122t}$	0.02122 ± 0.0025	0.7981	33
伪一级反应	$y=48.804(1-e^{-487.479t})$	487.4790	0.6599	33
二级反应	$1/c_t=0.00354t+1/9.7$	0.00354 ± 0.0003	0.94209	29

采用不同模型对污染土壤中石油烃生物降解动力学进行拟合(图 6、表 4),零级反应方程式的半衰期为 42d,其相关系数为 0.43479;伪一级反应方程式与一级反应方程式中,石油烃生物降解的半衰期均为 33d,但一级反应方程式的相关系数为 0.7981,而伪一级反应方程式的相关系数为 0.6599;二级反应方程式对污染土壤中石油烃降解动力拟合最好,其相关系数为 0.94209,数值最接近 1,在该降解动力学模型下,石油烃生物降解的半衰期为 29d.

石油烃生物降解半衰期在 25~30d 之间,从侧面

印证了二级反应方程式可以更好地拟合石油烃的生物降解过程.在表 3 中,零级反应方程式相关系数最低,这是由于零级反应方程式与土壤中石油烃浓度无关,只受其他因素影响,如:反应物溶解度、温度等.一级与伪一级反应的相关系数较低,推测是由于该类模型多趋近于吸附模型,反映的多为基元反应,而生物降解石油烃的过程包含众多复合反应,因此二级反应方程式可以更好地模拟微生物降解土壤中石油烃污染物的过程.

3 结论

3.1 生物修复土壤中石油烃定量方法中,重量法测定过程中受杂质等非石油烃组分影响,易受到外界干扰丢失低分子量化合物,测定结果存在误差.样品的颜色、杂质等会对紫外光谱的测定造成干扰,紫外分光光度法受到一定的限制.气相色谱法灵敏度高、准确度高,作为测定污染土壤石油烃定量方法更为

稳定且准确.而如果对生物修复过程中的修复机制进行研究,重量法只能测定总石油烃含量不能测定不同种类的石油烃,微生物修复后期低含量受外界干扰误差更大,有局限性.紫外分光光度法主要用于测定有机化合物中含有炔烃或取代炔烃等具有共轭双键的化学成分,由于其在紫外区域的吸收能力较弱不能直接测定饱和分.气相色谱法能定量分析不同碳数石油烃含量的变化情况,更好地反映不同降解阶段土壤微生物修复过程中石油烃的变化情况.综上,气相色谱法不仅可以用于土壤石油烃的定量研究,也可以有效反映微生物在降解过程中对石油烃污染物的降解情况.

3.2 添加石油烃高效降解菌剂采用生物刺激-强化法修复石油烃污染土壤中石油烃的降解与时间的变化趋势符合二级动力学模型,动力学方程式为: $1/c_t=0.00354t+1/9.7$,其相关系数达到 0.942,明确了该石油烃降解菌剂在修复过程中的半衰期为 29d.

参考文献:

- [1] Varjani S J, Upasani V N. Carbon spectrum utilization by an indigenous strain of *Pseudomonas aeruginosa* NCIM 5514: Production, characterization and surface active properties of biosurfactant [J]. *Bioresource Technology*, 2016,221:510-516.
- [2] Villalobos M, Avila-Forcada A P, Gutierrez-Ruiz M E. An improved gravimetric method to determine total petroleum hydrocarbons in contaminated soils [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2008,194(1-4): 151-161.
- [3] 杨茜,吴蔓莉,聂麦茜,等.石油污染土壤的生物修复技术及微生物生态效应 [J]. *环境科学*, 2015,36(5):1856-1863.
Yang Q, Wu M L, Nie M Q, et al. Effects and biological response on bioremediation of petroleum contaminated soil [J]. *Environmental Science*, 2015,36(5):1856-1863.
- [4] Dindar E, Topaç Şağban F O, Başkaya H S. Variations of soil enzyme activities in petroleum-hydrocarbon contaminated soil [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2015,105:268-275.
- [5] Włóka D, Kacprzak M, Grobelak A, et al. The impact of PAHs contamination on the physicochemical properties and microbiological activity of industrial soils [J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2014, 35(5):372-386.
- [6] Souza E C, Vessoni-Penna T C, de Souza Oliveira R P. Biosurfactant-enhanced hydrocarbon bioremediation: An overview [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014,89:88-94.
- [7] Costa A S, Romao L P, Araujo B R, et al. Environmental strategies to remove volatile aromatic fractions (BTEX) from petroleum industry wastewater using biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2012,105:31-39.
- [8] Drozdova S, Ritter W, Lendl B, et al. Challenges in the determination of petroleum hydrocarbons in water by gas chromatography (hydrocarbon index) [J]. *Fuel*, 2013,113:527-536.
- [9] Truskewycz A, Gundry T D, Khudur L S, et al. Petroleum hydrocarbon contamination in terrestrial ecosystems-fate and microbial responses [J]. *Molecules*, 2019,24(18).
- [10] Adeniji A O, Okoh O O, Okoh A I. Analytical methods for the determination of the distribution of total petroleum hydrocarbons in the water and sediment of aquatic systems: A review [J]. *Journal of Chemistry*, 2017,2017:1-13.
- [11] 杨慧娟,刘五星,骆永明,等.气相色谱-质谱法分段测定土壤中的可提取总石油烃 [J]. *土壤*, 2014,46(1):134-138.
Yang H J, Liu W X, Luo Y M, et al. The sectional determination of extractable total petroleum hydrocarbons in soil by Gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Soils*, 2014,46(1):134-138.
- [12] Liu Y, Hu X, Lu L, et al. Rapid determination of sixteen polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by oscillating extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Environmental Sciences*, 2019,86:93-100.
- [13] Li X, Liu J, Zhao Y, et al. Optimization of ultrasonic extraction for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples with response surface methodology. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020,27(35):45191-45200.
- [14] Murillo J H, Villalobos M C, Rojas Marín J F, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM₁₀ atmospheric particles in the Metropolitan Area of Costa Rica: Sources, temporal and spatial variations [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2017,8(2):320-327.
- [15] Alves J P, Vila Real M S G, Oliveira M B P P, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples using Soxhlet extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2019,54(2): 132-141.
- [16] Duan R, Yin T, Li X, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by using simultaneous distillation and extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry. *Chemosphere*, 2016,146:546-552.
- [17] Whittaker M, Pollard S J T, Fallick T E. Characterisation of refractory wastes at heavy oil-contaminated Sites: A review of conventional and novel analytical methods [J]. *Environmental Technology*, 1995, 16(11):1009-1033.
- [18] Greason S. Field screening petroleum hydrocarbons using ultraviolet fluorescence technology [J]. *Apresentação no LSPA Course*, 2009, 1203.
- [19] Okparanma R N, Mouazen A M. Determination of total petroleum hydrocarbon (TPH) and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in soils: a review of spectroscopic and nonspectroscopic techniques [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2013,48(6):458-486.
- [20] Okparanma R N, Coulon F, Mouazen A M. Analysis of petroleum-contaminated soils by diffuse reflectance spectroscopy and sequential ultrasonic solvent extraction-gas chromatography [J]. *Environmental Pollution*, 2014,184:298-305.
- [21] 姜岩,伍涛,张贤明.土壤中石油烃预处理及含量分析方法研究进展 [J]. *土壤*, 2015,47(3):461-465.
Jiang Y, Wu T, Zhang X M. Research progresses of pretreatment and determination methods for petroleum hydrocarbons in soils [J]. *Soils*,

- 2015,47(3):461-465.
- [22] 杨金强,杨瑞芳,赵南京,等.紫外诱导荧光的土壤石油烃类污染物原位检测技术 [J]. 光学学报, 2023,43(6):288-296.
- Yang J Q, Yang R J, Zhao N J, et al. In-situ detection of petroleum hydrocarbon pollutants in soil by ultraviolet-induced fluorescence [J]. Acta Optica Sinica, 2023,43(6):288-296.
- [23] 甄丽莎,谷洁,胡婷,等.石油烃类污染物降解动力学和微生物群落多样性分析 [J]. 农业工程学报, 2015,31(15):231-238.
- Zhen L S, Gu J, Hu T, et al. Kinetics of petroleum hydrocarbon degradation in soil and diversity of microbial community during composting [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015,31(15):231-238.
- [24] Saari E, Perämäki P, Jalonen J. A comparative study of solvent extraction of total petroleum hydrocarbons in soil [J]. Microchimica Acta, 2007,158(3/4):261-268.
- [25] 蒋瑞萍,孙丽丽,解开治,等.采用紫外分光光度法评价石油烃降解菌的降解能力 [J]. 石化技术与应用, 2015,33(1):70-74.
- Jiang R P, Sun L L, Xie K Z, et al. Evaluation of degrading ability of petroleum hydrocarbon degrading bacteria by ultraviolet spectrophotometry [J]. Petrochemical Technology & Application, 2015,33(1):70-74.
- [26] HJ 1021-2019 土壤和沉积物 石油烃(C_{10} - C_{40})的测定 气相色谱法 [S].
- HJ 1021-2019 Soil and sediment-Determination of petroleum hydrocarbons (C_{10} - C_{40})-Gas Chromatography [S].
- [27] 邓海君,边忠鹏,王春涛,等.气相色谱法测定沉积物中石油烃(C_{10} - C_{40})的方法验证 [J]. 河南科技, 2021,40(9):122-124.
- Deng H J, Bian Z P, Wang C J, et al. Method verification for the determination of petroleum hydrocarbons (C_{10} - C_{40}) in sediments by gas chromatography [J]. Henan Science and Technology, 2021, 40(9):122-124.
- [28] 余卫娟,殷月芬,王磊磊,等.原油族组分的分离及检测方法 [J]. 石油化工, 2010,39(2):209-214.
- Yu W J, Yin Y F, Wang L L, et al. Separation and detection of compound grouped fractions in crude oil [J]. petrochemical technology, 2010,39(2):209-214.
- [29] Chen J, Zhang W, Wan Z, et al. Oil spills from global tankers: Status review and future governance [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 227:20-32.
- [30] 唐景春,吕宏虹,刘庆龙,等.石油烃污染及修复过程中的微生物分子生态学研究进展 [J]. 微生物学通报, 2015,42(5):944-955.
- Tang J C, L H H, Liu Q L, et al. Recent review on the microbial molecular ecology during contamination and remediation of petroleum hydrocarbons [J]. Microbiology China, 2015,42(5):944-955.
- [31] Cortes J E, Suspes A, Roa S, et al. Total petroleum hydrocarbons by gas chromatography in colombian waters and soils [J]. American Journal of Environmental Sciences, 2012,8(4):396-402.
- [32] 吴慧君,宋权威,郑瑾,等.微生物降解石油烃的功能基因研究进展 [J]. 微生物学通报, 2020,47(10):3355-3368.
- Wu H J, Song Q Y, Zheng J, et al. Function genes in microorganisms capable of degrading petroleum hydrocarbon [J]. Microbiology China, 2020,47(10):3355-3368.
- [33] 杨明星,杨悦锁,杜新强,等.石油污染地下水有机污染组分特征及其环境指示效应 [J]. 中国环境科学, 2013,33(6):1025-1032.
- Yang M X, Yang Y S, Du X Q, et al. Organic fractions and their environmental implications of petroleum contaminated groundwater. [J]. China Environmental Science, 2013,33(6):1025-1032.
- [34] Varjani S J. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons [J]. Bioresource Technology, 2017,223:277-286.
- [35] 温晓露,黄凌军,周文凯.重量法测定污泥中的矿物油含量 [J]. 中国给水排水, 2003,(7):100-101.
- Wen X L, Huang L J, Zhou W K. Determination of mineral oil in sludge by gravimetric method [J]. China Water & Wastewater, 2003, (7):100-101.
- [36] 余振荣,谈晓东.紫外光度法测定水中石油类物质的方法改进 [J]. 苏州科技学院学报(工程技术版), 2010,23(1):13-15,29.
- Yu Z R, Tan X D. The improvement of petroleum oil determination in water by ultraviolet spectrophotometry [J]. Journal of Suzhou University of Science and Technology (Engineering and Technology), 2010,23(1):13-15,29.
- [37] Douglas R K, Nawar S, Alamar M C, et al. Rapid prediction of total petroleum hydrocarbons concentration in contaminated soil using vis-NIR spectroscopy and regression techniques [J]. Science of the Total Environment, 2018,616-617:147-155.
- [38] 李恒昌,丁明珠.石油烃生物降解过程的研究进展 [J]. 生物工程学报, 2021,37(8):2765-2778.
- Li H C, Ding M Z. Advances in biodegradation of petroleum hydrocarbons [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2021,37(8): 2765-2778.
- [39] 屠明明,王秋玉.石油污染土壤的生物刺激和生物强化修复 [J]. 中国生物工程杂志, 2009,29(8):129-134.
- Tu M M, Wang Q Y. Biostimulation and bioaugmentation repair of oil contaminated Soil [J]. China Biotechnology, 2009,29(8):129-134.

作者简介: 梁庆霞(1998-),女,山东日照人,硕士,主要从事固体废弃物资源化研究.liangqingxia1998@163.com.