第32卷 第1期

2013 年 3 月

Vol. 32 No. 1 Mar. 2013

**文章编号:**1001-4810(2013)01-0079-09

# 表层岩溶带土壤中多环芳烃分布特征及来源解析

孙玉川1,沈立成1,袁道先1.2

(1.西南大学地理科学学院/三峡库区生态环境教育部重点实验室,重庆 400715;
 2.中国地质科学院岩溶地质研究所/国土资源部、广西壮族自治区岩溶动力学重点实验室,广西 桂林 541004)

摘 要:利用气相色谱一质谱联用仪(GC-MS)对表层岩溶泉域土壤中的 16 种优 控的多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)含量进行了分析,并对 其组成、污染水平和来源进行了探讨。结果表明,16 种优控 PAHs 在表层岩溶泉 域土壤中的检出率为 100 %,其含量介于 439.19~3 329.72 ng/g之间,平均值为 1 392.44 ng/g,7 种致癌性 PAHs 占总量的 26 %。PAHs 的组成特征受地形的控 制,随着海拔升高,低环 PAHs 所占比例升高,高环 PAHs 比例降低。同分异构体 比值分析表明,研究区土壤中的 PAHs 主要来自于煤、生物质和石油的燃烧排放。 研究区土壤中 16 种 PAHs 的 TEQeare 值介于 18.65~501.13 ng/g,平均值为 140.57 ng/g。7 种致癌性 PAHs 占总 TEQeare 的比例达到 96.8 %。研究区表土 中,后沟泉域的污染程度最大,次之是兰花沟泉域和柏树湾泉域,水房泉泉域的污 染程度最小,但由于柏树湾泉域松针落叶中 BaP、PAHs 含量较高,松针落叶中 PAHs 含量分别高达 36.36 ng/g和 2 370.1 ng/g,土壤生态风险评价中应考虑松 针落叶层的潜在影响。 关键词:表层岩溶泉;土壤;多环芳烃;来源

# 0 引 言

多环芳烃是由 2 个或 2 个以上苯环以稠环或非 稠环形式连接在一起的有机化合物,通常具有强烈的 致癌、致畸、致突变作用,属一类在环境中广泛分布的 持久性有机污染物。美国环保署已将 16 种 PAHs 列入优先控制的有毒有机污染物黑名单中。环境中 PAHs 的来源包括天然源和人为源<sup>11</sup>,且以人为源为 主,天然源主要是森林植被和灌木丛的天然火灾、火 山喷发和有机质成岩作用以及一些高等植物和微生 物的合成等,人为源主要是生物和化石燃料的不完全 燃烧,机动车尾气的排放以及石油开发、运输和石油 化工过程的泄漏与排放。土壤是一非常重要的环境 介质,是半挥发性有机污染物如 PAHs 在陆地环境的主要贮存库,也是这些化合物迁移、转化的中转站。由于土壤中的 PAHs 很容易通过食物、呼吸或皮肤接触而进入人体,因此受 PAHs 污染的土壤能直接影响到人类的健康<sup>[2]</sup>。

由于生物和化石燃料的燃烧,我国正面临着非常 严重的 PAHs 污染,全国 PAHs 的释放量占到世界 总释放量的 20 %<sup>[3]</sup>,PAHs 的污染问题已经引起了 很大关注。目前,我国已对东北<sup>[4]</sup>、京津地区<sup>[5]</sup>、长三 角地区<sup>[6]</sup>、珠三角地区<sup>[7]</sup>的 PAHs 污染问题进行了 大量研究,而对西南岩溶地区的研究却较少<sup>[8-9]</sup>。岩 溶地区具有独特的生态环境特征,主要表现为岩溶土 层较薄,厚度不均一,且覆盖不连续<sup>[10-11]</sup>,降低了土

基金项目:重庆市科委院士专项(CSTS, 2010BC7004)、国家自然科学基金项目(41072192)、西南大学博士基金项目(SWU110258) 第一作者简介:孙玉川(1978-),男,博士,主要研究方向为岩溶环境学、有机地球化学。E-mail:sunyc88@126.con。 收稿日期:2012-09-29

层对污染物的缓冲、净化作用。另外,由于岩溶区"二 元"结构的存在,含水层渗透性强,使得雨水、地表水 与地下水转换迅速,致使土壤中的 PAHs 极易进入 地下水中,直接威胁到岩溶区饮用水安全。因此,本 文以重庆市南川区典型表层岩溶泉域为例,研究表层 岩溶带土壤中 PAHs 的分布和来源,并对其污染水 平进行评估。

1 研究区概况与研究方法

#### 1.1 研究区概况

选取重庆市南川区的柏树湾泉、兰花沟泉、后沟 泉和水房泉4个典型表层岩溶泉域为研究对象(图 1)。该区地处大娄山脉西北侧,地理位置为28°46′~ 29°30′N和106°54′~107°27′E,气候属亚热带季风气 候,年均温度16℃,年降雨量1185 mm。其中,后沟 泉海拔约563 m,泉域内农业活动强烈,主要农作物 为红薯和玉米;柏树湾泉海拔约783 m,泉域内植被 主要是马尾松树林;兰花沟泉海拔约736 m,泉域内 分布有稀疏的马尾松林以及种植红薯、玉米、水稻和 蔬菜等农作物的农田;水房泉位于金佛山国家自然保 护区内,海拔约2090 m,属亚高山草甸。

各采样点的环境特点见表1。

### 1.2 样品采集与保存

于 2009 年 9 月按不同土地利用类型,在 4 个泉 域内共采集 9 个表层土壤样品。采样时,在直径 20 m 的范围内,用洁净的不锈钢铲采集 4~5 个 0~10 cm 层土壤,混匀后采用四分法取 1 kg 土样,样品置 于洁净的聚乙烯封口袋内。另外在柏树湾泉域内还 采集了松针落叶和一年生松针,在直径 50 m 的范围 内,采集 10 个松针落叶样品,用铝箔包裹,置于封口 袋中;一年生松针样品采自 5 棵以上松树,且高于地 面 2~3 m 的松针,用铝箔包裹,置于封口袋中。所 有样品都贮存在-26 ℃冰箱内直至分析。



#### 图 1 研究区及取样位置图

Fig. 1 Locations of the study area and sampling sites

	Tab. 1 Main environmental conditions of sampling sites										
取样点	样品编号	海拔/m	年均温度/℃	岩石裸露率	土地利用类型						
水房泉泉域	SF1 SF2	2 090 2 090	8.2 8.2	0.16	草地 杜鹃林地						
后沟泉泉域	HG1 HG2	563 563	16.5 16.5	35.3	早地 早地						
柏树湾泉泉域	BSW1 BSW2 SZ SL	783 765 783 783	16 16 16 16	0.67	马尾松林 马尾松林 一年生松针 松针落叶						
兰花沟泉泉域	LH LR LG	736 736 736	16 16 16	18.13	马尾松林 水稻田 旱地						

表1 采样点主要环境条件 Tab 1 Main environmental conditions of sampling site

#### 1.3 试剂与材料

样品分析所用的正己烷、二氯甲烷试剂均为农残 级,购自美国 Fisher 公司。无水硫酸钠(分析纯)于 550 ℃马弗炉中灼烧 8 h,置于干燥器中冷却备用;硅 胶和氧化铝经二氯甲烷抽提 72 h后,硅胶于 180 ℃、 氧化铝于 250 ℃分别活化 24 h,待冷却至 60 ℃时再 加入其质量 3 %的超纯水降活,平衡后,加入正己烷 储于干燥器中备用;滤纸和脱脂棉经二氯甲烷抽提 72 h后风干,密封干燥备用。

16 种多环芳烃混标分别为:萘(Nap)、苊(Acy)、 二氢苊(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蔥(Ant)、荧蔥 (Fla)、芘(Pyr)、屈(Chry)、苯并[a]蔥(BaA)、苯并 [b]荧蔥(BbF)、苯并[k]荧蔥(BkF)、苯并[a]芘 (BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蔥 (DaA)、苯并[g,h,i]苝(BgP),购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;5 种回收率指示物分别为:氘代萘(Nap-D<sub>8</sub>)、氘代二氢苊(Ace-D<sub>10</sub>)、氘代菲(Phe-D<sub>10</sub>)、氘代 屈(Chr-D<sub>12</sub>)、氘代苝(Per-D<sub>12</sub>),内标物六甲基苯 (HMB),购自美国 Supelco 公司。

# 1.4 样品处理与分析

土样风干后,磨碎过 60 目筛。准确称取 10 g已 研磨土壤样品,加 10 g焙烧过的无水硫酸钠,混匀后 用滤纸包样,活化铜片脱硫,用二氯甲烷连续提取 24 h。松针和松针落叶用洁静的剪刀剪成 0.5 cm 的小 段,同样用滤纸包样,活化铜片脱硫,用二氯甲烷和丙 酮 1:1(v/v)混合物连续提取 48 h。提取液在旋转 蒸发仪上浓缩至约 2 mL,加 5 mL 的正己烷置换溶 剂,然后转入硅胶/氧化铝层析柱分离净化。净化后 的液体用柔和的高纯氮气吹至 0.2 mL,加入 4  $\mu$ L 内 标物放入冰箱中待测。

PAHs 检测采用 GC-MS 分析 (Agilent, 7890A/

5975C),色谱柱为 HP-5MS 毛细管柱(30.0 m× 0.32 mm×0.25  $\mu$ m)。载气为高纯氦气,流速为 1 mL/min,进样口温度 280 ℃,升温程序为初始温度 50 ℃,保持1 min后以 20 ℃/min 升温至 200 ℃,然 后再以 10 ℃/min 的速度升温至 290 ℃,保持 15 min。测试采用无分流进样,进样量 1  $\mu$ L。EI 电 离源 70 eV,离子源温度 300 ℃,同时采集全扫描数 据和选择离子扫描数据,以全扫描数据定性,选择离 子扫描数据定量。使用内标法和多点校正曲线对多 环芳烃进行定量分析。

# 1.5 质量控制与质量保证

每分析 10 个样品同时做空白样品、加标样品、加 标平行样品和样品平行样。每个样品在抽提前加入 回收率指示物,用于检测实验过程中的损失情况,空 白样用于确认实验结果的再现性。该方法除 Nap 回 收率较低外,平均值为 62 %,其他 PAHs 的回收率 介于 76 %~115 %之间。以 10 g 土壤样品计算的方 法检出下限范围为 0.5~2.1 ng/g。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 研究区土壤中 PAHs 的含量与分布

由表 2 可知,研究区表土和柏树湾泉域松针落叶 中 16 种 USEPA 优控多环芳烃的检出率均为 100 %,柏树湾泉域一年生松针中除了 BaA 含量低于检 测限外,其余全部检出。PAHs 高的检出率表明研究 区土壤中的 PAHs 污染是普遍存在的。研究区土壤 中的 PAHs 浓度范围为 439.19~3 329.72 ng/g,平 均值为 1 392.44 ng/g。后沟泉泉域土壤中 PAHs 含 量最大,其次是水房泉,然后是兰花沟,柏树湾泉域表 土中含量最低。

表 2 土壤和松针中 PAHs 组分浓度和毒性当量浓度(单位:ng/g)

Tab. 2	Concentrations,	toxic	equivalent	concentrations of	of P.	AHs	components	in	soils and	l pine	needles	Ū	nit:ng/	′g)
--------	-----------------	-------	------------	-------------------	-------	-----	------------	----	-----------	--------	---------	---	---------	-----

(1. A ###	采样点											
化合物	LG	SF2	LR	LH	BSW1	BSW2	HG2	HG1	SF1	SZ	SL	IEF"
Nap	156.59	493.85	130.25	91.45	72,74	24.32	163.21	156.65	58.31	143.5	373.87	0.001
Acy	31.77	66.37	17.95	64.79	45.26	55.48	58.84	29.01	71.03	62.55	77.05	0.001
Ace	87.68	160.59	52.00	22.76	26.28	46.26	26.00	42.92	98.07	40,77	232, 49	0.001
Flu	172.59	309.11	184.17	107.37	101.00	173,94	83.49	85.02	518.51	116.0	263.38	0.001
Phe	127.20	188.60	192.98	89.64	43.06	77,42	670.74	743.30	103.89	140.1	207,10	0.001
Ant	2.44	4.71	2.21	3.09	1.80	1.96	10,74	16.73	5.85	10.29	9.01	0.010
Fla	22.03	17.27	24,79	27.93	14,20	21.56	103.78	122.37	27.50	92.34	197.35	0.001
Pyr	14.03	10.43	13.94	18.00	7.41	10,57	75.23	89.48	14.48	88.98	108.67	0.001

续表 2

	采样点											
化合物	LG	SF2	LR	LH	BSW1	BSW2	HG2	HG1	SF1	SZ	SL	TEF*
BaA *	10.07	3.27	7.52	10.22	3.39	4,49	102.34	82.26	5.70	N. D	39.83	0.100
Chry*	61.70	11.88	40.47	94.07	18.18	32.71	680.60	376.03	28.95	12.50	270.23	0.010
BbF*	53.00	18.08	42.64	100.79	20.81	34.58	411.11	233.50	28.43	62.93	217.96	0.100
BkF *	5.70	3.41	4.75	9.57	3,83	5.81	36.54	25.90	4.21	22.58	38.08	0.100
BaP*	4.58	7.80	5.91	9.03	2.95	3.67	60.79	43.52	6.61	17.91	36.36	1.000
InP*	133.66	19.75	47.53	43.68	32.50	54.10	168.32	249.38	16.12	18.81	120.65	0.100
DaA*	100.23	4.82	28.44	31.33	16.48	22.61	357.21	315.16	8.21	13.48	52.72	1.000
$\operatorname{BgP}$	167.90	16.46	52.63	64.72	29.30	56.57	320.81	394.25	11.45	17.37	134.35	0.010
$\Sigma$ PAHs	1 151.18	1 336.39	848.18	788.43	439.19	782.56	3 329.72	3 005.48	1 007.34	860.33	2 379.10	
$\Sigma$ PAHscarc	368.94	69.02	177.26	298.69	98.13	157.97	1 816.89	1 325.74	98.24	148.23	775.83	
$TEQ^{carc}$	127.99	18.66	46.16	58.82	26.29	37.49	501.13	426.92	21.63	42.92	136.33	
$7TEQ^{chrc}$	125.68	45.00	57.72	421.54	25.67	<b>3</b> 6.50	496.63	20.56	17.20	41.96	133.43	
Total index	4.63	5.61	4.87	4.36	5.46	4.97	3.98	4.50	5.92	4.56	5.04	

注:a 毒性当量因子,引自文献(Tsai et al,2004);\* 致癌性 PAHs; N. D: 低于检测限。

本研究所采集的一年生松针中的 PAHs 含量为 860.33 ng/g(干重), 而松针落叶中 PAHs 含量高达 2 370.1 ng/g, 这一浓度远高于柏树湾表土中的 PAHs 含量, 这可能是由于柏树湾泉域内表土上覆有 较厚的松针落叶层, 阻碍了大气中的 PAHs 直接沉 降到表土上。

7种致癌性 PAHs 的含量在 69.02~1 816.89 ng/g之间,平均值为 418.17 ng/g。最大值出现在后 沟泉泉域表土中,同样其含量远大于其他 3 个泉域, 占 16 种 PAHs 总量的 54.6 %,次之为兰花沟泉域, 占 PAHs 总量的 30.3 %,再次是柏树湾泉域,占 PAHs 总量的 22.3 %,水房泉泉域表土中含量最小, 只占 PAHs 总量的 7.4 %,这一现象和 PAHs 总量 的分布格局不一致。已有研究表明,松针能够富集大 气中的持久性有机污染物<sup>[12-13]</sup>,而富集了持久性有 机污染物的松针落叶腐烂后,会重新释放出持久性有 机污染物,成为松树林地表层土壤中持久性有机污染 物的主要来源<sup>[14-15]</sup>。考虑到柏树湾泉域内松针落叶 的 16 种 PAHs 和 7 种致癌性 PAHs 含量较高,因此 柏树湾泉域表土中的 PAHs 浓度均有潜在增加的趋 势。

低分子量的 Nap、Acy、Ace 和 Flu 在环境中一般 较易于降解和挥发,但在研究区土壤中,其平均相对 含量却达到 39 %,这可能是由于附近燃烧等人为活 动不断排放出 PAHs,使得土壤中低分子量 PAHs 的 挥发量和降解量小于大气沉降量所致。

#### 2.2 研究区土壤中 PAHs 的组成特征

根据 PAHs 分子的环数,可以将 16 种 PAHs 分为 2+3 环 PAHs、4 环 PAHs 和 5+6 环 PAHs 3 组。 图 2 为各采样点 PAHs 的组成特征三角图(图 2)。



图 2 土壤中 PAHs 的组成 (LHGa 为兰花沟泉泉域各点的平均值) Fig. 2 Percentage composition of PAHs in soils (LHGa be the average value of all the samples from the Lanhuagou spring basin)

由图 2 可知,研究区表土中 2+3 环 PAHs 占总量的 30.4 %~91.5 %,平均值为 62.8 %,4 环 PAHs 占总量的 3.2 %~28.9 %,平均值为 12.6 %,5+6 环 PAHs 占总量的 5.3 %~40.7 %,平均 值为 24.6 %。各采样点 PAHs 的组成特征差别很 大,水房泉泉域表土中 2+3 环 PAHs 占总量的比例 最高,均值达88.2%,后沟泉泉域表土中2+3环 PAHs的比例最低,均值为 33.07 %。4 环 PAHs 以 及 5+6 环 PAHs 占总量的比例最大值均出现在后 沟泉泉域表土中,柏树湾泉泉域和兰花沟泉泉域中4 环 PAHs 以及 5+6 环 PAHs 占总量的比例相近,水 房泉泉域表土中所占比例最低。出现这种情况的原 因可能与采样点的地理位置特征有关,由表1可知, 后沟泉泉域采样点海拔最低,柏树湾泉泉域和兰花沟 泉泉域采样点海拔接近,水房泉泉域采样点海拔最 高,年平均温度最低。已有研究表明,半挥发性有机 化合物的分布特征主要取决于它们的物理化学性质 以及这些地区的环境和气候条件[16]。排放到大气中 的多环芳烃,低环 PAHs 由于具有高挥发性,通常以 气态存在,易于扩散,迁移距离更远,且趋向于向更高 的海拔富集,温度降低后,迅速冷凝或被具有高度吸 附性能的细小尘埃所吸附,然后通过干湿沉降进入土 壤中;而高分子量的多环芳烃,如4环、5环、6环 PAHs,更倾向于吸附在大气颗粒物上进行迁移,在 到达更高海拔地区之前会优先沉积[17-19],这是海拔 较高的水房泉泉域表土相对富集低环 PAHs 的主要 原因。水房泉表土中 PAHs 的组成特征与青藏高原 冰川雪冰的类似<sup>[20]</sup>,以低环 PAHs 为主。图 2 清楚 地显示出,从海拔较高的水房泉泉域到海拔较低的后 沟泉,表土中的低环(2+3环)PAHs所占比例逐渐 减小,高环(4环和5+6环)PAHs所占总量的比例 逐渐升高,海拔接近的兰花沟泉泉域和柏树湾泉泉域 土壤 PAHs 组成相似。在本研究中海拔高度的差异 导致了轻重 PAHs 组分在传输过程中分馏,这一结 果与 Liu 等人<sup>[21]</sup>对南岭苔藓中 PAHs 的研究结果相 似。

#### 2.3 研究区土壤中 PAHs 来源解析

土壤中典型的内源性 PAHs 浓度在 1~10 ng/g 之间,主要来自于植物的分解和自然火灾<sup>[22]</sup>,由表 2 可知,研究区土壤中的 PAHs 含量都远大于内源性 PAHs 浓度,表明本研究区土壤中的 PAHs 主要来 自于人为源。

由上面的研究可知,PAHs 在本研究区迁移、传输过程中存在分馏作用,因此已不能用三角图来判别 PAHs 的来源。由于非取代的 PAHs 的同分异构体 具有相似的分子结果和理化性质,使其在环境中表现 出相似的环境行为,如气/固分配等,也即 PAHs 的 同分异构体在传输过程中不会发生分馏作用,可用来 指示源的信息<sup>[19,21]</sup>,因此 PAHs 的同分异构体比值 法能用于本研究区中 PAHs 来源识别。根据 Yunk-

er 等<sup>[23]</sup>归纳的结果,Ant/(Ant+Phe)比值小于1,指 示 PAHs 来自于石油源,大于 0.1 指示 PAHs 来自 于燃烧源; Fla/(Fla + Pyr)比值小于 0.40,表明 PAHs 主要来自石油源,大于 0.50 表明 PAHs 主要 是煤和生物质的燃烧源,介于 0.40~0.50 之间则是 石油燃烧源;当 BaA/(BaA+Chry)比值小于 0.20 为 石油源,大于 0.35 为燃烧源,而介于 0.20~0.35 之 间则为混合源;InP/(InP+BaP)比值小于 0.20 为石 油源,大于 0.50 为煤和生物质燃烧源,介于 0.20~ 0.50 之间为石油燃烧源。此外, PAHs 环数的相对 丰度可以反映污染来源是燃烧源或石油源,环境中的 PAHs来源大致分为燃烧源和石油源,4环及以上的 高环 PAHs(HMW)主要来源于煤等化石燃料的高 温燃烧(燃烧源),低分子量2环和3环的低环 PAHs (LMW)主要来源于有机物的低温转化和石油产品的 泄露 (石油源)<sup>[24]</sup>。Soclo 等<sup>[24]</sup> 指出,当 LMW/ HMW<1时,表明多环芳烃主要源于燃烧源,而当 LMW/HMW>1时,则表明多环芳烃主要源于石油 类污染。

为了调查 4 个泉域中 PAHs 的来源特征,利用 LMW/HMW、Ant/(Ant + Phe)、BaA/(BaA + Chry)、InP/(InP+BaP)分别对 Fla/(Fla+Pyr)作图 (图 3)。

由图 3 可知,所有采样点土壤以及松针和松针落 叶中 Fla/(Fla+Pyr)比值均大于 0.5,表明上述 4 个 泉域表土中 PAHs 主要来自于煤和生物质的高温燃 烧。后沟泉泉域表土的 LMW/HMW 比值均小于 1, 指示后沟泉泉域表土中的 PAHs 主要来自于燃烧 源。兰花沟泉泉域的 LG 和 LH 点以及柏树湾松针 中的 LMW/HMW 比值均接近于 1, 兰花沟 LR 点、 柏树湾泉泉域表土、水房泉泉域表土以及柏树湾松针 中的 LMW/HMW 均大于 1,但是由于研究区内 PAHs 在迁移过程中存在分馏作用,而且由于松针表 面具有蜡质层,易于富集低环 PAHs,因此该比值只 能准确指示海拔较低的后沟泉泉域土壤中的 PAHs 来源,而不能准确的指示兰花沟泉泉域、柏树湾泉泉 域以及水房泉泉域表土中 PAHs 的来源特征。研究 区表土中的 Ant/(Ant+Phe)比值均小于 0.1,BaA/ (BaA+Chry)的比值除了水房泉 SA 点大于 0.2 外, 其余各采样点比值均小于 0.2,研究区表土中的 PAHs 有可能来自石油泄漏带来的污染。后沟泉泉 域和兰花沟泉泉域表土中的 InP/(InP+BaP)比值均 介于 0.2~0.5 之间,表明这两个区域有石油燃烧产 生的PAHs,这与该区域交通相对发达,人口密度相





对较大有关;水房泉和柏树湾泉泉域表土中 InP/ (InP+BaP)比值均大于 0.5,指示该区 PAHs 主要来 自煤和生物质的燃烧。

在利用 PAHs 同分异构体比值判断 PAHs 来源 时需注意到,一些多环芳烃在大气化学过程中的反应 速度要比其他的 PAHs 要快,这就导致大气中 PAHs 的比值和释放源发生了偏离。已有研究表明,BaP、 BaA、Ant 在大气中的光降解要比其异构体以及其他 母体 PAHs 快得多,与此相对应地是 Flu 与 Pyr 以及 InP 与 BgP 在大气中的光降解速率相近,因此它们的 原始组成信息在大气传输过程中可以很好的保存下 来<sup>[23]</sup>。由上面的分析可知,由于 Ant 相对于 Phe, BaA 相对于 Chry 更易于光解,导致 Ant/(Ant + Phe)和 BaA/(BaA + Chry)比值降低,因此 Ant/ (Ant+Phe)小于 0.1,BaA/(BaA+Chry)小于 0.2, 指示 的更可能是来自于化石燃料的燃烧。Orecchio<sup>[26]</sup>根据上面 4 个指数有时不一致的情况,提出用 总指数(Total index)来指示 PAHs 的来源,总指数 指的是用异构体比值和区分石油源和燃烧源的限值 进行归一化后的比值的加和,其计算公式为:Total index = [Fla/(Fla + Pyr)]/0.4 + [Ant/(Ant + Phe)]/0.1 + [BaA/(BaA + Chry)]/0.2+ [InP/ (InP + BgP)]/0.2。根据总指数的计算公式可知, 总指数大于4,表示 PAHs 来自于燃烧源。由表2可 知,后沟泉泉域总指数均值为4.24,兰花沟泉泉域总 指数均值为4.62,柏树湾泉泉域总指数均值为5.22, 水房泉泉域总指数均值为5.76,均大于4,表明研究 区土壤中的 PAHs 主要来自于燃烧源。综上可知,4 个泉域中的 PAHs 主要来自煤、生物质和石油的燃 烧排放,这也与当地的能源结构相符合。

# 2.4 研究区土壤中 PAHs的污染水平与生态风险 评价

2.4.1 PAHs 污染水平

目前,我国还没有制订有关 PAHs 的农业土壤 质量标准, Maliszewska-Kordybach<sup>[26]</sup>曾针对 16 种 优控 PAHs 制定了土壤有机污染的标准:小于 200 ng/g为无污染土壤,200~600 ng/g为轻污染土壤, 600~1 000 ng/g为污染土壤,大于 1 000 为重污染 土壤。根据这一标准,后沟表层泉土壤、水房泉土壤、 兰花沟旱地属于重度污染土壤,兰花沟水田和兰花沟 马尾松林地属于污染土壤,而柏树湾表层泉土壤属于 轻度污染土壤,但是考虑到其上覆的松针落叶中 PAHs含量高达2 370.1 ng/g这一实际情况,柏树湾 表层泉土壤的污染程度有潜在增加的趋势。结合表 2 和表 3 可知,本研究土壤中 16 种 PAHs含量和广 州蔬菜的相当<sup>[7]</sup>,高于广东顺德耕地<sup>[27]</sup>、长江三角洲 耕地和草地<sup>[6]</sup>、新奥尔良乡村<sup>[28]</sup>以及韩国<sup>[29]</sup>和波兰 的耕地<sup>[30]</sup>,而远低于北京<sup>[31]</sup>和上海城市用地<sup>[32]</sup>中的 PAHs含量,表明本研究区土壤存在较严重的 PAHs 污染。

致癌能力最强的 BaP 在研究区土壤中均有检出,其浓度范围是 2.95~60.79 ng/g,平均值为 13.95 ng/g,最大值出现在后沟表层泉泉域内,水房 泉泉域和兰花沟泉泉域含量相当,柏树湾泉泉域表土 中含量最低,但是柏树湾泉泉域松针落叶中 BaP 浓 度为 36.36 ng/g,含量较高,考虑到这一因素,柏树 湾泉泉域表土中 BaP 有潜在增加的危险。荷兰的土 壤保护条例对土壤中的 BaP 的含量有一定的要求, 将其修复目标值设定为 20 ng/g<sup>[30]</sup>,根据这一标准, 只有后沟泉泉域表土中的 BaP 超过该标准,表明后 沟泉泉域土壤存在有生态风险。本研究区表土中 BaP 平均含量和深圳表层土中 BaP 含量(13.0 ng/g) 相近<sup>[30]</sup>,高于北京和天津表土中 BaP 含量(6.4 ng/ g)<sup>[5]</sup>,低于长三角土壤中 BaP 含量(36.2 ng/g)<sup>[6]</sup>。 2.4.2 PAHs 的生态风险评价

当前,国内外学者常用基于 BaP 的毒性当量浓度进行 PAHs 的风险评价<sup>[34-35]</sup>,毒性当量浓度(*TEQ*<sup>carc</sup>)计算公式如下:

$$TEQ^{carc} = \sum_{i} C_{i} \times TEF_{i}^{carc}$$

式中:*C*<sub>i</sub>是 PAHs 中第 *i* 组分的实测浓度值,*TEF*<sup>are</sup> 是第 *i* 组分的毒性当量因子。

由表 2 可知,本研究中 16 种 PAHs 的毒性当量 浓度范围是 18.66~501.13 ng/g,平均值为 140.57 ng/g,最大值出现在后沟泉泉域表土中,接下来依次 是兰花沟泉泉域、柏树湾泉泉域,水房泉泉域的毒性 当量浓度最低。7 种致癌性 PAHs 的  $TEQ^{carc}$ 范围 是:17.20~496.63 ng/g,平均值为 138.50 ng/g,占 16 种 PAHs 的  $TEQ^{carc}$ 总量的 96.8%,是总  $TEQ^{carc}$ 的主要贡献者,与 16 种 PAHs 的  $TEQ^{carc}$ 变化趋势一 致。在本研究区表土中,DaA、BaP 和 BbF 对总  $TEQ^{carc}$ 的贡献最大,分别占总  $TEQ^{carc}$ 的 55.86%、 18.21%和 9.92%。

地理位置	土地利用类型	含量 /ng/g	PAHs(种类)	参考文献
广州	蔬菜地	160~3 700(1 503)	16	[7]
顺德	耕地	34~350(144)	16	[27]
长江三角洲	耕地和草地	8.6~3 881(397)	15	[6]
新奥尔良	乡村	162~6 490(679)	16	[28]
韩国	耕地	23~2 834(236)	16	[29]
波兰	耕地	73~1 800(252)	16	[30]
北京	城市	219~27 825(3 917)	16	[31]
上海	城市	442~17 900(3 290)	16	[32]
本文岩溶区	耕地、草地、林地	439.19~3 329.72(1 271.49)	16	本研究

表 3 不同国家或地区土壤中 PAHs 的比较 Tab. 3 Comparisons of PAHs concentrations in soils among different countries or regions

注:表中含量一栏中括弧数据为均值。

综上可知,在 Maliszewska-Kordybach 的土壤 PAHs 污染分类标准中,水房泉泉域表土应属重度污染土壤,但水房泉泉域表土中 7 种致癌性 PAHs 总 量、16 种 PAHs 的 TEQ<sup>carc</sup> 以及 7 种致癌性 PAHs 的 TEQ<sup>carc</sup> 在研究区表土中均是最低的,也即水房泉表 土在研究区表土中生态风险最小。而后沟泉泉域表 土在 Maliszewska-Kordybach 的土壤 PAHs 污染分 类标准中属重度污染,而且后沟泉泉域表土中 7 种致 癌性 PAHs 总量、16 种 PAHs 的 TEQ<sup>carc</sup>以及 7 种致 癌性 PAHs 的 TEQ<sup>carc</sup>在研究区土壤中是最高的,表 明后沟泉泉域表土在研究区表土中生态风险最大。 因此在评价 PAHs 的污染程度时不能仅考虑 Maliszewska-Kordybach 的土壤 PAHs 污染分类标准,还 要考虑其他几个指标,需特别指出的是在柏树湾泉泉 域应充分考虑松针落叶对表层土的影响。

# 3 结 论

(1)本研究区表土中 16 种 PAHs 均有检出,含 量范围是 439.19 ~ 3 329.72 ng/g,平均值为 1 392.44 ng/g,后沟泉泉域表土含量最高,柏树湾泉 域表土中含量最低。海拔高度对研究区表土中 PAHs 的组成起到分馏作用。研究区 PAHs 主要来 自于煤、生物质、石油的高温燃烧。

(2)研究区中 16 种 PAHsTEQ<sup>carc</sup> 为 18.65~ 501.13 ng/g,平均值为 140.57 ng/g。7 种致癌性 PAHs占总 TEQ<sup>carc</sup> 的比例达到 96.8 %。16 种 PAHs中, DaA、BaP和 BbF 对总 TEQ<sup>carc</sup> 的贡献最大。

(3)研究区表土中,后沟泉泉域的生态风险最大, 次之是兰花沟泉域和柏树湾泉域,水房泉泉域的生态 风险最小。但由于柏树湾泉域松针落叶中 BaP、 PAHs含量较高,松针落叶中 PAHs含量分别高达 36.36 ng/g和2370.1 ng/g,因此生态风险评价中对 柏树湾泉域应考虑松针落叶的潜在影响。

**致 谢:**扈志勇、付允、毛海红等同学在样品采集、实 验室分析过程中给予了大力帮助,在此表示感谢。

#### 参考文献

- Wilcke W, Amelung W, Krauss M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34:1405-1417.
- [2] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment[J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26: 1278-1284.
- [3] Zhang X L, Tao S, Liu W X, et al. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39, 9109-9114.
- [4] Song Y F, Wilke B M, Song X Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and heavy metals (HMs) as well as their genotoxicity in soil after long term waste water irrigation[J]. Chemosphere, 2006, 65: 1859-1868.
- [5] Wang W T, Massey Simonich S L, Xue M, et al. Concentration, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas,

North China[J]. Environmental Pollution, 2010, 158: 1245-1251.

- [6] Ping L F, Luo Y M, Zhang H B, et al. Distribution of polycyclicaromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Deltaregion, east China[J]. Environmental Pollution, 2007,147: 358-365.
- [7] Cai Q Y, Mo C H, Li Y H, et al. Occurrence and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils fromvegetable fields of the Pearl River Delta, South China[J]. Chemosphere, 2007, 68:159-168.
- [8] 胡健,张国平,刘頔,等.贵阳市表层土壤中多环芳烃的分布特 征及来源解析[J].生态学杂志,2011,30(9):1982-1987.
- [9] 王英辉,祁士华,袁道先,等.广西岩溶洞穴土壤中多环芳烃污 染特征与解析[J].环境科学,2009,30(5):1255-1259.
- [10] 袁道先,朱德浩,翁金桃,等.中国岩溶学[M].北京:地质出版 社,1994:207.
- [11] 袁道先.对南方岩溶石山地区地下水资源生态环境地质调查的 一些意见[J].中国岩溶,2000,19(2):103-108.
- [12] Lehndorff E, Schwark L. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler-Part II : polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAH ) [J]. Atmos. Environ, 2004, 38 (23): 3793-3808.
- [13] Hwang H M, Wade T L, Sericano J L. Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States [J]. Atmos Environ, 2003, 37(16); 2259-2267.
- [14] Krauss M, Wilcke W, Zech W. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils. depth distribution as indicator of different fate[J]. Environmental Pollution, 2000, 110: 79-88.
- [15] Wenzel K D, Manz M. Hubert A, et al. Fate of POPs(DDX, HCHs, PCBs) in upper soil layers of pine forests[J]. The Science of the Total Environment, 2002, 286: 143-154.
- [16] Daly G L, Wania F. Organic contaminants in mountains[J].
  Environ. Sci. Technol. , 2005, 39: 385-398.
- [17] 李志刚,周志华,李少艾,等. 深圳市大气中多环芳烃的污染 特征与来源识别[J]. 中国环境科学,2011,31(9):1409-1415.
- [18] Su Y S, Wania F, Harner T, et al. Deposition of polybrominateddiphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and polycyclicaromatic hydrocarbons to a Boreal Deciduous Forest [J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41(2): 534-540.
- [19] Wang X P, Yao T D, Cong Z Y, et al. Gradient distribution of persistent organic contaminants along northern slope of central-Himalayas, China[J]. Sci. Total. Environ., 2006, 372: 193-202.
- [20] 李全莲,王宁练,武小波,等. 青藏高原冰川雪冰中多环芳烃的分布特征及其来源研究[J]. 中国科学:地球科学,2010,40 (10):1399-1409.
- [21] Liu X, Zhang G, Jones K C, et al. Compositional fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses(Hypnum plumaeformae WILS.) from the northern slope of Nanling Mountains, South China[J]. Atmos Environ., 2005, 39

(30):5490-5499.

- [22] Edwards N T J. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in the Terrestrial Environment a Review[J]. J. Environ, Qual., 1983,12:127-141.
- [23] Yunker M B. Macdonald R W. Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River Basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition [J]. Organic Geochemistry. 2002. 33:189-515.
- [21] Soelo H H, Garrigues P H, Ewald M, Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou(Benin) and Aquitaine(France)Areas
   [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(5) ;387-396.
- [25] OrecchioS. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil of a Natural Reserve (Isoladelle Femmine) (Italy) located in front of a plant for the production of cement
   [J]. Journal of Hazardous Materials.2010. 173:358-368.
- [26] Maliszewska-Kordybach B, Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: Preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination[J]. Applied Geochemistry, 1996, 11,121-127.
- [27] Li Y T, Li F B, Chen J J, et al. The concentrations. distribution and sources of PAHs in agricultural soils andvegetables from Shunde, Guangdong, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008,139; 61-76.
- [28] Mielke H W, Wang G, Gonzales C R, et al. PAH and mentalmixtures in New Orleans soils and sediments[J]. The Sci-

ence of the Total Environment, 2001, 280; 217-227.

- [29] Nam J J, Song B H, Eom KC, et al. Distribution of polycyclicaromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea
   [J]. Chemosphere, 2003, 50; 1281-1289.
- [30] Maliszewska-Kordybach B. Smreczak B. Klimkowicz-Pawlas A. Effects of anthropo pressure and soil properties on the accumulation of polycyclicaromatic hydrocarbons in the upper layer of soils in selected regions of Poland[J]. Applied Geochemistry, 2009b. 21: 1918-1926.
- [31] Tang L, Tang X Y, Zhu Y G, et al. Contamination of polycyelic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils in Beijing, China[J]. Environmental International, 2005.31;822-828.
- [32] Jiang Y F, Wang T, Wang F, et al. Levels, composition profiles and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urbansoil of Shanghai, China[J], Chemosphere, 2009, 75,1112-1118.
- [33] 张天彬,万洪富,周健民,等,深圳表层土壤中多环芳烃的污染特征及来源[J]. 生态环境,2008,17(3):1032-1036.
- [34] Agarwal T, Khillare P S, Shridhar V, et al. Pattern, sources and toxicpotential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India[J], Journal of HazardousMaterials, 2009, 163, 1033-1039.
- [35] Qiao M. Wang C X. Huang S B. et al. Composition. sources. and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay. Taihu Lake. China [J]. Environment International. 2006. 32: 28-33.

# Distributing features and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in epikarst soils

SUN Yu-chuan<sup>1</sup>, SHEN Li-cheng<sup>1</sup>, YUAN Dao-xian<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region. Ministry of Education / School of Geographical sciences. Southwest University. Chongqing 400715. China; 2. Institute of Karst Geology. CAGS Karst Dynamics Laboratory. MLR & GZAR. Guilin. Guangxi 541004. China)

Abstract: The concentration of 16 prior polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are measured by gas chromatography equipped with a mass spectrometry detector for samples collected from the overlaying soils of four typical epikarst springs that located in Nanchuan District, Chongqing City. The distribution, possible sources and contaminated level of the 16 PAHs are investigated. The detection ratios of the 16 PAHs are 100 % in all of the soil samples. The total concentration of the 16 PAHs in the soils range from 439, 19 to 3 329, 72 ng/gwith the mean value being 1 392, 44 ng/g. The PAH constituents are affected by altitude. With the increase of altitude, the percent of low molecular weight PAHs increase, but the percent of high molecular weight PAHs decrease. The isomer ratios reveal that PAHs in soils mainly come from the combustion of coal, biomass and petroleum. The  $TEQ^{ourc}$  of the 16 PAHs range from 18, 65 to 501, 13 ng/g, the mean value is 140, 57 ng/g, and 96, 8 % of which is contributed by 7 carcinogenic PAHs. Among the soils of the four epikarst spring, the level of PAHs contamination in HG epikarst spring soils is highest, and the contamination level of SF epikarst spring soils are lowest, but in BSW soils, the effect of pine needle litter fall should be taken into account.

Key words: epikarst spring; soil; polycyclic aromatic hydrocarbons; sources