长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究

Ⅳ. 多环芳烃在土壤不同有机质组分中分配特征的研究*

倪进治[1,2]　骆永明[1†]　魏　然[2]　李秀华[1]　钱　薇[1]
(1 中国科学院南京土壤研究所土壤与环境生物修复研究中心, 南京　210008)
(2 福建师范大学地理科学学院亚热带资源与环境省重点实验室, 福州　350007)

摘　要　多环芳烃(PAHs)在土壤不同活性有机质库中的分配会影响它们在土壤中的迁移和生物有效性。本研究采用土壤有机无机复合体的分组方法, 分离出以游离态有机物质存在的轻组和以有机无机复合体存在的重组, 研究了 15 种美国环境保护署(USEPA)优控的 PAHs 在土壤轻组和重组以及重组结合态腐殖质不同组分中的分配特征。结果表明, 轻组中 PAHs 总量的含量范围为 1.30×10^4~ 1.07×10^5 μg kg^{-1}, 远远高于 PAHs 总量的含量为 221.7~ 297.8 μg kg^{-1}的重组。土壤中轻组的含量虽然只有 0.4% ~ 2.3%, 但它结合的 PAHs 量却占土壤中 PAHs 总量的 31.5% ~ 69.5%。重组中 PAHs 含量主要分布在紧结态腐殖质中, 占重组 PAHs 总量 71.2% ~ 87.2%。结合态腐殖质不同组分中 PAHs 的含量与它们有机碳的含量呈显著性正相关($p < 0.01$), 紧结态腐殖质对 PAHs 的富集能力显著高于稳结态和松结态腐殖质。PAHs 污染土壤的环境风险可能主要在于轻组结合的 PAHs。

关键词　多环芳烃; 土壤; 轻组; 结合态腐殖质; 分配特征
中图分类号　X53　　文献标识码　A

有机污染物如多环芳烃(PAHs)在土壤环境中的迁移及其生物有效性通常取决于它们与土壤不同组分的相互作用, 土壤有机质和黏土矿物通常被认为是影响有机污染物在土壤环境中行为的两个最重要因素[1]。土壤有机质通常以两种形态存在, 一种是游离态, 包括不分解或部分分解的动植物残体和微生物生物量; 另一种是结合态, 以有机矿质复合体形式存在, 有机质主要吸附在矿物表面或锁定在土壤微团聚体内部[2]。Greenland 和 Ford[3] 首先将土壤中相对密度小于 2.0 g cm^{-3}的组分, 即游离态组分定义为轻组(Light fraction, LF), 有机矿质复合体组分为重组(Heavy fraction, HF)。轻组有机质生物活性较高, 易被土壤微生物利用[4~6]; 重组有机质一般以有机矿质复合体的形态存在, 生物活性相对较低[5, 6]。根据腐殖质与矿物结合的松紧程度, 又可将重组有机质分为松结态、稳结态和紧结态三种形态[7]。徐建民和袁可能[8] 研究表明, 松结态主要是铁、铝键结合的腐殖质, 同时包含少量钙键结合的腐殖质, 稳结态主要是钙键结合的腐殖质。不同结合态腐殖质的结构组成不同[9, 10], 与之结合的污染物生物有效性也会不同。Laor 等[11] 研究表明, 吸附在矿物 – 胡敏酸复合体上的有机污染物是生物有效的, 并且当微生物和 PAHs 同时吸附在腐殖物质胶体表面会促进 PAHs 的生物降解。疏水性有机污染物通常与土壤有机质紧密结合在一起, 当 PAHs 及其代谢物与大分子土壤有机质以共价键结合后[12], 只有通过土壤有机质的周转才能使 PAHs 矿化。因此, 土壤中生物活性较高的有机质组分结合的污染物生物有效性通常较高, 环境风险也相对较大。

本文采用高效液相色谱荧光检测法, 研究了 PAHs 在土壤不同形态有机质组分中的分配特征和影响因素, 为 PAHs 污染土壤的修复和环境风险评估提供理论数据。

* 国家自然科学基金重点项目(40432005)、国家重点基础研究发展规划项目(2002CB410801 0)、中国科学院知识创新工程项目(CXTD-Z2005-4, KZCX2-YW-404)、中国科学院王宽诚博士后工作奖励基金和江苏省博士后科研资助计划项目资助
† 通讯作者, E-mail: ymluo@issas.ac.cn
作者简介: 倪进治(1971~), 男, 安徽无为人, 博士, 主要从事土壤有机污染化学方面的研究
收稿日期: 2006-06-20; 收到修改稿日期: 2007-01-12

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试 5 个土样采自浙江台州地区农业土壤表层土(0~ 20 cm), 新鲜土样拣去石子和植物残体, 过 2 mm 筛, 冷冻干燥后保存。土壤的利用方式和一些基本性质见表 1。

表 1 供试土壤性质

Table 1 Selected properties of the tested soils (0~ 20cm)

土样号 Soil No.	利用方式 Land use	pH (H_2O)	总有机碳 TOC (g kg^{-1})	全氮 TN (g kg^{-1})	PAHs 总量 Total PAHs (μg kg^{-1})
LQS-076	水稻 Rice	5.0	22.95	2.57	242.1
LQS-162	水稻 Rice	5.2	37.18	4.24	314.8
LQS-177	水稻 Rice	6.1	34.98	3.35	410.7
LQS-210	甘蔗 Sugarcane	4.6	23.31	2.46	603.9
LQS-267	菜地 Vegetable	4.6	27.01	3.07	406.6

1.2 研究方法

1.2.1 土壤理化性质的测定 土壤总碳和全氮含量采用元素分析仪测定(德国 ELEMENTAR 公司), 土壤 pH 值用玻璃电极测定, 土水比为 1∶2.5, 土壤不同组分有机质的测定采用高温外热重铬酸钾氧化- 容量法, 详见文献[13]。由于土壤 pH 值均在酸性范围内, 因而将土壤总碳的含量近似看作总有机碳含量。

1.2.2 土壤分组 供试土样均用比重为 1.8 g cm^{-3}的 $ZnBr_2$溶液分成轻组和重组两个组分, 重组再用 0.1 mol L^{-1} NaOH 以及 0.1 mol L^{-1} NaOH+ 0.1 mol L^{-1} $Na_4P_2O_7$混合溶液连续提取分别得到松结态腐殖质(Loosely combined humus) 和稳结态腐殖质(Stably combined humus), 剩余的土壤为紧结态腐殖质(Tightly combined humus), 详细方法见文献[7]。

1.2.3 多环芳烃的提取和测定 供试土壤、轻组和重组以及紧结态土样中 PAHs 的提取采用二氯甲烷索氏抽提 24 h, 松结态和稳结态中 PAHs 的提取采用二氯甲烷液- 液萃取, 提取液和萃取液于旋转蒸发仪上浓缩至干, 用环己烷定容至 2 ml, 取 0.5 ml 转移至装有 1.0 g 硅胶的预处理柱中, 再用正己烷/二氯甲烷(1∶1) 混合液洗脱, 弃去第一组分 1 ml 洗脱液, 收集 2 ml 第二组分的洗脱液, 氮气吹干, 乙腈定容至 1 ml, 待高效液相色谱(HPLC) 分析[14]。液相色谱为日本岛津 Class-vp 高效液相色谱分析系统, 配荧光检测器 RF-10AXL, 柱温箱 OTO-10ASVP, 二元梯度泵 LC-10AT, 色谱分离柱为美国 Varian 公司的 ChromSpher 5 PAH。由于二氢苊荧光反应较弱, 本实验中测定了 15 种美国环境保护署(USEPA) 优控的 PAHs, 文中 PAHs 总量是指 15 种 PAHs 含量的总和。

1.3 统计分析

数据制图和统计分析均采用软件 Origin 7.5 进行。

2 结果与讨论

2.1 土壤分组的质量回收率和 PAHs 回收率

土壤进行轻组和重组分离之后, 质量回收率为 100.2% ~ 100.4%, 表明分组过程中土壤没有损失。PAHs 总量回收率(按轻组和重组中 PAHs 含量以及它们质量比计算得出原土中 PAHs 总量与原土中实测的 PAHs 总量百分比) 范围为 91.5% ~ 184.3%, 平均回收率为 132.9% (n = 5)。重组在进行松结态、稳结态和紧结态分组之后, PAHs 总量回收率(按松结态、稳结态和紧结态中 PAHs 含量以及它们质量比计算得出重组中 PAHs 总量与重组中实测的 PAHs 总量百分比) 范围为 115.2% ~ 162.5%, 平均回收率为 135.2% (n = 5)。土壤进行分组之后, 绝大部分土样 PAHs 的回收率都高于 100%, 这可能是分组之后增加了土壤颗粒与提取溶剂的接触面积[15], 很多锁定在土壤中的 PAHs 在原土中未被提取出, 而在分组之后被提取出。其他研究也表明, 一些土样在粒径分组之后各粒径组分中 PAHs 的含量总和也高于原土中 PAHs 的含量[16]。

2.2 PAHs 在土壤轻组和重组中的分配

由表 2 知, 轻组中 PAHs 总量的含量范围为

1.30×10^4~ 1.07×10^5 μg kg^{-1}, 平均含量为 3.64×10^4 μg kg^{-1} (n= 5), 重组中PAHs 总量的含量范围为 221.7~ 297.8 μg kg^{-1}, 平均含量为 257.4 μg kg^{-1} (n= 5)。轻组中 PAHs 的含量远远超过重组中 PAHs 的含量, 这是因为有机质是 PAHs 的主要吸附剂, 而轻组主要是由不同分解程度的植物残体和一些微生物结构体组成的有机质组分[4], 有机质的含量远远高于重组, 因而对 PAHs 的吸附量也高于重组。我们对农业土壤不同粒径组分中 PAHs 的分配特征研究表明, 菲和苯并[a]芘在粗砂粒和细砂粒中含量较高, 也是因为这两个组分中轻组有机质含量较高的原因[17]。Müller 等[18] 的研究也表明, PAHs 在比重< 1.6 g cm^{-3}和 1.6~ 2.0 g cm^{-3}的组分中含量显著高于比重为 2.2~ 2.4 g cm^{-3}和> 2.4 g cm^{-3}的组分。

表 2 供试土样轻组(LF)和重组(HF)中 PAHs 总量

Table 2 Contents of total PAHs in light (LF) and heavy fractions (HF) of tested soil samples

多环芳烃PAHs (μg kg^{-1})	LQS-076		LQS-162		LQS-177		LQS-210		LQS-267	
	LF	HF	LF	HF	LF	HF	LF	HF	LF	HF
萘 Nap	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
苊 Ace	ND	1.5	ND	0.9	ND	0.6	ND	ND	ND	ND
芴 Flu	83.2	17.3	160.6	12.6	65.2	11.6	274.2	3.3	123.7	8.2
菲 Phe	1 616	152.5	2 225	98.8	1 483	100.4	6 736	58.9	2 333	86.7
蒽 An	142.6	2.8	252.8	5.4	188.9	6.4	576.0	3.0	236.7	5.1
荧蒽 FluA	2 292	46.3	3 924	35.8	2 299	32.5	18 480	40.0	3 424	43.2
芘 Pyr	2 425	32.4	4 085	28.5	2 552	29.0	18 218	30.1	3 840	26.5
苯并[a]蒽 BaA	849.4	3.1	1 836	6.7	1 042	4.5	8 347	9.4	1 449	4.3
屈 Chry	884.5	8.9	2 316	26.8	1 237	17.4	9 617	16.5	1 401	14.3
苯并[b]荧蒽 BbF	1 156	11.1	2 960	27.1	1 459	13.3	11 049	18.6	1 844	14.4
苯并[k]荧蒽 BkF	479.7	3.5	1 295	9.6	574.3	4.0	4 863	6.0	760.6	3.6
苯并[a]芘 Bap	1 108	3.5	2 723	11.8	1 393	6.2	10 893	10.4	1 890	5.2
二苯并[a, h]蒽 DBA	124.4	1.3	265.3	2.7	123.7	1.3	1 010	2.0	181.0	1.4
苯并[g, h, i]苝 BghiP	1 075	8.2	2 476	15.4	1 283	10.5	9 750	14.4	1 696	8.9
茚并[1,2,3-cd]芘 IP	800.4	5.7	1 875	12.8	1 008	7.2	7 487	9.2	1 199	6.3
PAHs 总量 Total PAHs	13 037	297.8	26 395	294.8	14 709	244.8	107 299	221.7	20 379	228.1

注: ND 指低于检出限 Note: ND indicates below detection limit

图 1 是轻组和重组中 PAHs 总量占原土中 PAHs 总量的相对百分比, 轻组中 PAHs 总量占原土中 PAHs 总量百分比的范围为 31.5%~ 69.5%, 平均百分比为 45.0% (n= 5)。然而, 轻组重量只占原土重量的 0.4%~ 2.3%。因此, 在进行 PAHs 污染土壤修复时, 如果先分离出土壤的轻组部分, 也就去除了土壤中相当一部分 PAHs, 并且这种方法对不同环数的 PAHs 没有选择性, 只与轻组结合 PAHs 量的多少有关, 这可以从轻组、重组和原土中 PAHs 的组成可以看出(图 2)。由图 2 知, 原土中不同环数 PAHs 百分含量大小为 4 环> 3 环> 5 环> 6 环> 2 环, 而轻组和重组 2 环 PAHs 萘都未检出, 轻组中不同环数 PAHs 百分含量大小为 4 环> 5 环> 6 环> 3 环, 重组中不同环数 PAHs 百分含量大小为 3 环> 4 环> 5 环> 6 环。

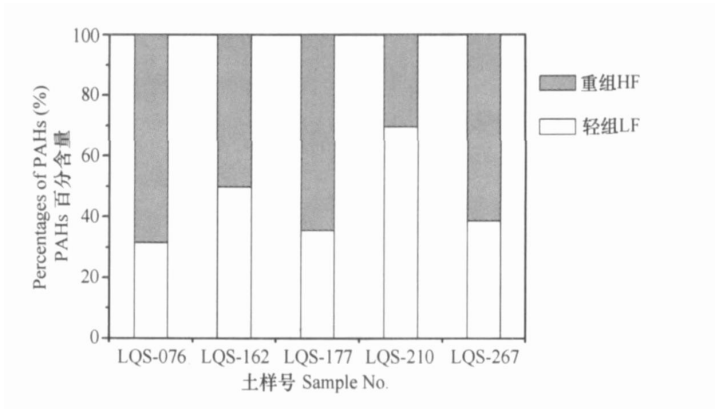
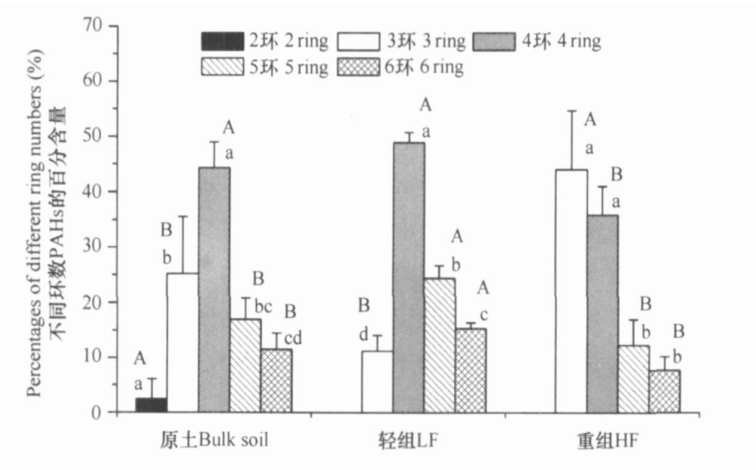


图 1 轻组和重组 PAHs 含量占原土 PAHs 总量的百分比

Fig. 1 Percentages of PAHs in light (LF) and heavy fractions (HF) to total PAHs in soil



注: 不同小写字母表示同一组分中不同环数 PAHs 的显著性差异($p < 0.05$), 不同大写字母表示不同组分中相同环数 PAHs 的显著性差异($p < 0.05$)

Note: Different lowercase letters indicate significant differences between PAHs of different ring number in the same fraction at $p < 0.05$, different capital letters indicate significant differences between PAHs of the same ring number in different fractions at $p < 0.05$

图 2 原土、轻组和重组中不同环数 PAHs 的百分含量

Fig. 2 Percentages of different ring number PAHs to the total PAHs in the bulk soil, and light and heavy fractions

2.3 重组 PAHs 在结合态腐殖质中的分配

由图 3 可以看出, 重组中 PAHs 主要分布在紧结态腐殖质组分中, 占重组中 PAHs 总量的71.2%～87.2%, 稳结态腐殖质结合的 PAHs 占重组中 PAHs 总量的百分比最小, 为 4.5%～7.6%, 松结态腐殖质结合的 PAHs 占重组 PAHs 总量的 8.3%～21.5%。不同结合态腐殖质的生物有效性大小目前还未见报道, 但根据不同结合态腐殖质与矿物结合的松紧程度, 可以推断不同结合态腐殖质的生物有效性程度大小顺序为松结态> 稳结态> 紧结态, 那么不同结合态腐殖质结合的 PAHs 生物有效性程度的大小也应为松结态- PAHs> 稳结态- PAHs> 紧结态- PAHs。从这种角度来看, PAHs 污染土壤的环境风险主要在于轻组结合的 PAHs, 如果分离出轻组, 那么剩余重组结合的 PAHs 绝大部分生物有效性较低, 环境风险也就相对较小。

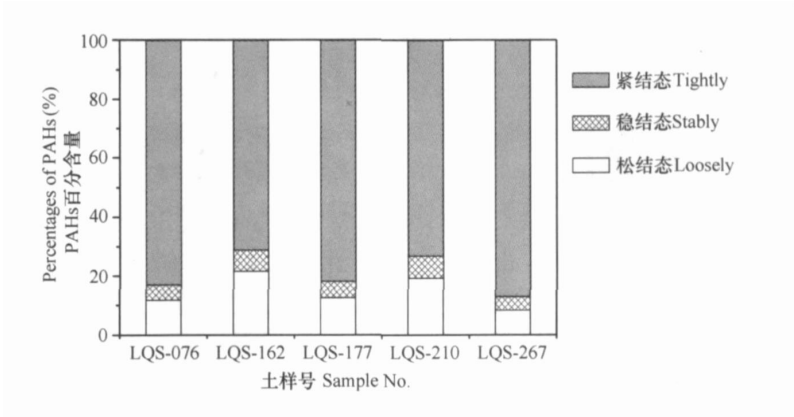


图 3 松结态、稳结态和紧结态 PAHs 总量占重组 PAHs 总量的百分比

Fig. 3 Percentages of total PAHs in loosely, stably and tightly combined humus to total PAHs in heavy fractions

2.4 结合态腐殖质中 PAHs 含量与有机碳的关系

很多研究都表明, 土壤有机质是 PAHs 的一个主要吸附剂[19, 20], 将结合态腐殖质结合的 PAHs 量与它们的有机碳含量进行了相关性分析, 结果表明, 结合态腐殖质不同组分结合的 PAHs 量与有机碳的含量呈显著性正相关(图 4)。其他研究还表明, 多环芳烃在土壤中的含量和分配不仅与土壤有机质的总量有关, 而且还与有机质的质量有很大关系[21]。

用每克有机碳(OC)中 PAHs 的含量来讨论结合态腐殖质不同组分对 PAHs 的富集能力, 它能在一定程度上反映有机质的结构组成对 PAHs 吸附的影响。由图 5 知, 紧结态腐殖质对 PAHs 的富集能力显著高于松结态和稳结态腐殖质, 而松结态和稳结态腐殖质对 PAHs 的富集能力没有显著性差异, 这可能是由于紧结态腐殖质的腐殖化程度比松结态和稳结态腐殖质高, 芳环结构含量也较高的原因。Schnitzer 和 Schuppli[9] 研究表明, 用 0.1 mol L^{-1} $Na_4P_2O_7$溶液提取的腐殖酸芳环结构要高于 0.5 mol L^{-1} NaOH 提取的腐殖酸。

3 小 结

土壤中轻组含量虽然只有 0.4% ~ 2.3%, 但它结合的 PAHs 量占土壤中 PAHs 总量的 31.5% ~ 69.5%。重组中 PAHs 的含量主要分布在紧结态腐殖质中, 占重组 PAHs 总量的 71.2% ~ 87.2%。土壤不同有机质组分的生物活性不同, 轻组有机质生物活性较高, 重组紧结态腐殖质生物活性最低。从土壤中 PAHs 在不同有机质组分中的分配来看, PAHs 污染土壤的环境风险可能主要在于轻组有机质结合的 PAHs。

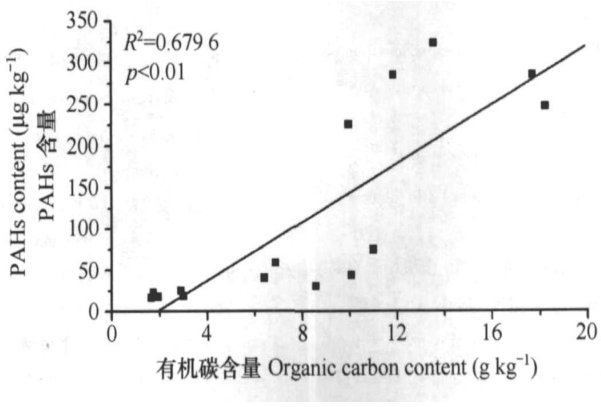
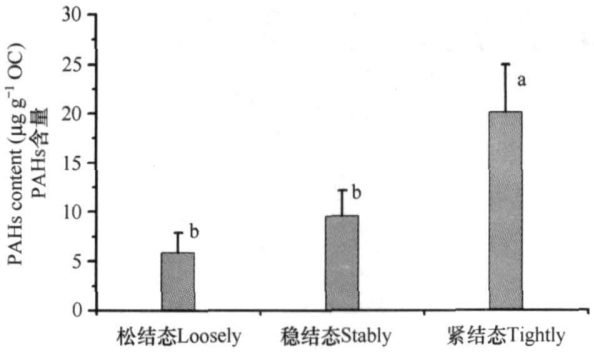


图 4 结合态腐殖质中 PAHs 含量与有机碳含量的相关性(n= 15)

Fig. 4 Correlation between the contents of total PAHs and organic C in combined humus (n= 15)



注: 相同字母表示没有显著性差异($p < 0.05$) Note: Same letters indicate no significant differences at $p < 0.05$

图5 结合态腐殖质不同组分对PAHs的平均富集能力($n = 5$)

Fig. 5 Average PAHs enrichment ability of different fractions of combined humus ($n = 5$)

参 考 文 献

[1] Hwang S, Cutright T J. Statistical implications of pyrene and phenanthrene sorptive phenomena: Effects of sorbent and solute properties. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 2003, 44: 152~159

[2] Sollins P, Spycher G, Topik C. Processes of soil organic-matter accretion at a mudflow chronosequence, Mt. Shast, California. Ecology, 1983, 64: 1 273~1 282

[3] Greenland D J, Ford G W. Separation of partially humified organic materials from soils by ultrasonic dispersion. Transactions 8th International Congress of Soil Science, Bucharest, 1964, 3: 137~148

[4] 倪进治, 徐建民, 谢正苗. 土壤轻组有机质. 环境污染治理技术与设备, 2001, 1(2): 58~64. Ni J Z, Xu J M, Xie Z M. Soil light fraction organic matter (In Chinese). Techniques and Equipments for Environmental Pollution Control, 2001, 1(2): 58~64

[5] Whalena J K, Bottomley P J, Myrold D D. Carbon and nitrogen mineralization from light- and heavy-fraction additions to soil. Soil Biology & Biochemistry, 2000, 32: 1 345~1 352

[6] Poirier N, Sohi S P, Gaunt J L, *et al*. The chemical composition of measurable soil organic matter pools. Organic Geochemistry, 2005, 36: 1 174~1 189

[7] 熊毅, 等. 土壤胶体(第二册). 北京: 科学出版社, 1985. 40~67. Xiong Y, *et al*. Soil Colloids (2nd book) (In Chinese). Beijing: Science Press, 1985. 40~67

[8] 徐建民, 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究 Ⅶ 土壤结合态腐殖质的形成特点及其结合特征. 土壤学报, 1995, 32(2): 151~158. Xu J M, Yuan K N. Studies on organo-mineral complexes in soil Ⅶ. Formation and binding characteristics of soil combined humus (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1995, 32(2): 151~158

[9] Schnitzer M, Schuppli P. The extraction of organic matter from selected soils and particle size fractions with 0.5 M NaOH and 0.1 M $Na_4P_4O_7$ solutions. Can. J. Soil Sci., 1988, 69: 253~262

[10] 徐建民, 赛夫, 袁可能. 土壤有机矿质复合体研究 Ⅸ. 钙键复合体和铁铝键复合体中腐殖质的性状特征. 土壤学报, 1999, 36(2): 168~178. Studies on organo-mineral complexes in soil Ⅸ. Characteristics of humus in Calcium-bound and iron/aluminum-bound organo-mineral complexes in soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 1999, 36(2): 168~178

[11] Laor Y, Strom P F, Farmer W J. Bioavailability of phenanthrene sorbed to mineral-associated humic acid. Water Res., 1999, 33: 1 719~1 729

[12] Käcker T, Haupt E T K, Garms C, *et al*. Structural characterisation of humic acid-bound PAH residues in soil by ^{13}C-CPMAS-NMR-spectroscopy: Evidence of covalent bonds. Chemosphere, 2002, 48: 117~131

[13] 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999. 12~19. Lu R K. ed. Analytical Methods of Soil and Agricultural Chemistry (In Chinese). Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 1999. 12~19

[14] 丁克强, 骆永明, 刘世亮, 等. 黑麦草对土壤中苯并[a]芘动态变化的影响. 土壤学报, 2004, 41(3): 348~353. Ding K Q, Luo Y M, Liu S L, *et al*. Dynamics in benzo[a]pyrene concentrations in soil as influenced by ryegrass plants (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(3): 348~353

[15] Guggenberger G, Pichler M, Hartmann R, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest soils. Mineral Horizons. Z. Pflanzerernaehr. Bodenk., 1996, 159: 565~573

[16] Müller S, Wilcke W, Kanchanakool N, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in particle size separates of urban soils in Bangkok, Thailand. Soil Sci., 2000, 165: 412~419

[17] 倪进治, 骆永明, 张长波. 长江三角洲地区土壤环境质量与修复研究Ⅲ. 农业土壤不同粒径组分中菲和苯并[a]芘的分配特征. 土壤学报, 2006, 43(5): 717~722. Ni J Z, Luo Y M, Zhang C B. Soil environmental quality and remediation in Yangtze River Delta Region Ⅲ. Distribution characteristics of phenanthrene and benzo[a]pyrene in particle-size separates of agricultural soils (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(5): 717~722

[18] Müller S, Wickle W, Kanchanakool N, *et al*. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in density fractions of urban soils in Bangkok, Thailand. Soil Sci., 2001, 166: 672~ 680

[19] Means J C, Wood S G, Hassett J J, *et al*. Sorption of polynuclear hydrocarbons by sediments and soils. Environ. Sci. Technol., 1980, 14: 1 524~ 1 528

[20] Chiou C T, McGroddy S E, Kile D E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. Environ. Sci. Technol., 1998, 32: 264~ 269

[21] Xing B. The effect of the quality of soil organic matter on sorption of Naphthalene. Chemosphere, 1997, 35: 633~ 642

SOIL ENVIRONMENTAL QUALITY AND REMEDIATION IN YANGTZE RIVER DELTA REGION

Ⅳ. DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN DIFFERENT SOIL ORGANIC CARBON FRACTIONS

Ni Jinzhi[1,2] Luo Yongming[1†] Wei Ran[2] Li Xiuhua[1] Qian Wei[1]

(1 Soil and Environment Bioremediation Research Centre, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Key Laboratory of Subtropical Resources and Environments of Fujian Province, School of Geography Sciences, ujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) among soil organic matter pools different in activity may influence their mobility and bioavailability in the soil. In this research, the distribution characteristics of 15 kinds of USEPA priority PAHs in soil light fractions, heavy fractions and different fractions of combined humus of soil heavy fractions were studied by the fractionation method for soil organo-mineral complexes. The results showed that the contents of total PAHs in light fractions ranged from 1.30×10^4 to 1.07×10^5 μg kg^{-1}, far greater than in heavy fractions, ranging from 221.7 to 297.8 μg kg^{-1}. Although the light fractions accounted for only 0.4% to 2.3% of the soil, they got associated with 31.5% to 69.5% of the PAHs in soils. The PAHs in heavy fractions were mainly associated with tightly combined humus, accounting for 71.2% to 87.2% of total PAHs in heavy fraction. The contents of PAHs in different fractions of combined humus of heavy fractions had significantly positive correlation with their organic carbon contents ($p < 0.01$). The enrichment ability of tightly combined humus was significantly greater than that of stably combined and loosely combined humus. Environmental risk of PAHs polluted soils probably comes mainly from the PAHs combined with soil light fractions.

Key words Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); Soil; Light fraction; Combined humus; Distribution characteristics