

多环芳烃在岩溶区上覆土壤中的垂直迁移及控制因素*

孙玉川^{1,2} 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, 国土资源部岩溶动力学重点实验室, 广西桂林 541004)

摘要 选取典型表层岩溶泉域内的土壤剖面为研究对象, 分析土壤样品的主要理化指标, 并采用气相色谱-质谱联用仪对土壤中的多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 进行定量分析, 研究 16 种 PAHs 在土壤剖面中的垂直迁移规律及控制因素。结果表明, 所研究的 5 个土壤剖面中, 16 种 PAHs 均被检测出, 其多环芳烃含量范围为 161 ~ 3 285 ng g⁻¹, 平均值为 987 ng g⁻¹。兰花沟泉域水稻田和水房泉泉域土壤剖面中, PAHs 的组成均以低环 PAHs 为主, 后沟泉泉域土壤剖面中以高环 PAHs 为主, 柏树湾泉域马尾松林地和兰花沟泉域马尾松林地土壤剖面中, 0 ~ 2 cm 表层土壤中以高环 PAHs 为主, 2 cm 以下土层中以低环 PAHs 为主。从剖面 PAHs 含量和组成变化可以判断, 低环 PAHs 较易迁移, 但在土层较薄的后沟泉泉域土壤剖面中, 由于翻耕等人造的扰动, 高环 PAHs 也较易迁移。5 个剖面中, PAHs 在水房泉泉域土壤剖面的迁移能力最强。由于岩溶区较薄的土壤层, 使得 PAHs 较易迁移并污染表层岩溶泉水。对土壤理化性质和 PAHs 总量进行多元回归分析, 表明土壤总有机碳 (TOC) 是控制后沟泉、兰花沟泉和柏树湾泉泉域土壤中 PAHs 迁移的主要因子, 而在水房泉泉域土壤中, 无主要影响因子。

关键词 表层岩溶带; 土壤剖面; 多环芳烃; 垂向分布**中图分类号** X142 **文献标识码** A

多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 广泛分布在各个环境介质中, 比如水、空气、土壤、沉积物等, 由于具有高稳定性以及强烈的致癌、致畸、致突变作用, 在奥尔胡斯协议 (Aarhus Protocol) 中被认定为持久性有机污染物^[1]。美国环保署和欧盟已将 16 种 PAHs 列入优先控制的有毒有机污染物黑名单中^[2]。环境中的 PAHs 主要来源于人为的排放, 如煤、石油等化石燃料以及木材等生物质燃料。由于近年来我国经济和社会的快速发展, 能源消耗的增加和大量机动车辆的使用, 使得我国正面临着非常严重的 PAHs 污染。全国 PAHs 的排放量占到世界总释放量的 20%^[3], PAHs 的污染问题已经引起了很大关注。目前, 我国已对东北^[4]、京津地区^[5]、长江三角洲地区^[6]、珠江三角洲地区^[7] 的 PAH 污染问题进行了大量研究, 在西南岩溶地区也有了一些研究^[8-10]。研究 1 m 深土壤剖面中的多环芳烃, 可以揭示非常有用的信息, 比如影

响多环芳烃在土壤中的滞留、分配、传输以及归趋等的因素。然而现有的研究主要集中在非岩溶区^[6, 11-12], 关于岩溶区中的这方面研究还较少。岩溶地区由于其双层空间介质结构, 以及土层较薄, 厚度不均一, 且覆盖不连续^[13-14], 降低了土层对污染物的缓冲、净化作用, 致使土壤中的污染物极易进入地下水中, 直接威胁到岩溶地区饮水安全。因此, 本文以岩溶泉域为研究区, 研究多环芳烃在表层岩溶带土壤中的垂直迁移规律及控制因素, 以更好地评估土壤的生态风险, 了解表层岩溶泉水的污染机制, 为合理开发、利用与保护岩溶地下水提供科学支撑。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于重庆市南川区, 地处大娄山脉西

* 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (XDJK2013B021)、西南大学博士基金项目 (SWU110258)、重庆市科学技术委员会院士专项 (cstc2013jcyjys20001)、应对全球气候变化地质调查综合研究 (12120113006700) 资助

作者简介: 孙玉川 (1978—), 男, 河南唐河人, 博士, 主要研究方向为岩溶环境学、有机地球化学。E-mail: sunyc@swu.edu.cn

收稿日期: 2013-05-25; 收到修改稿日期: 2013-10-08

北侧($N28^{\circ}46' \sim 29^{\circ}30'$ 和 $E106^{\circ}54' \sim 107^{\circ}27'$), 气候属亚热带季风气候, 年均温度 16°C , 年均降雨量 $1\ 185\ \text{mm}$ 。选取该区的柏树湾泉、兰花沟泉、后沟泉和水房泉等 4 个典型表层岩溶泉域为研究区(图 1)。其中, 后沟泉海拔约 $563\ \text{m}$, 泉域内农业活动强烈, 主要农作物为红薯和玉米, 土壤类型为黄壤, 成土母质为来自石灰岩的化学风化物; 柏树湾泉海拔约 $783\ \text{m}$, 泉域内植被主要是马尾松,

土壤为黄壤, 土层薄, 成土母质为来自石灰岩的化学风化物; 兰花沟泉海拔约 $736\ \text{m}$, 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, 土壤为黄壤, 成土母质为来自石灰岩的化学风化物; 水房泉位于金佛山国家自然保护区, 海拔约 $2\ 090\ \text{m}$, 属亚高山草甸, 土壤为黄棕壤, 成土母质可能为来源于页岩的化学风化物。

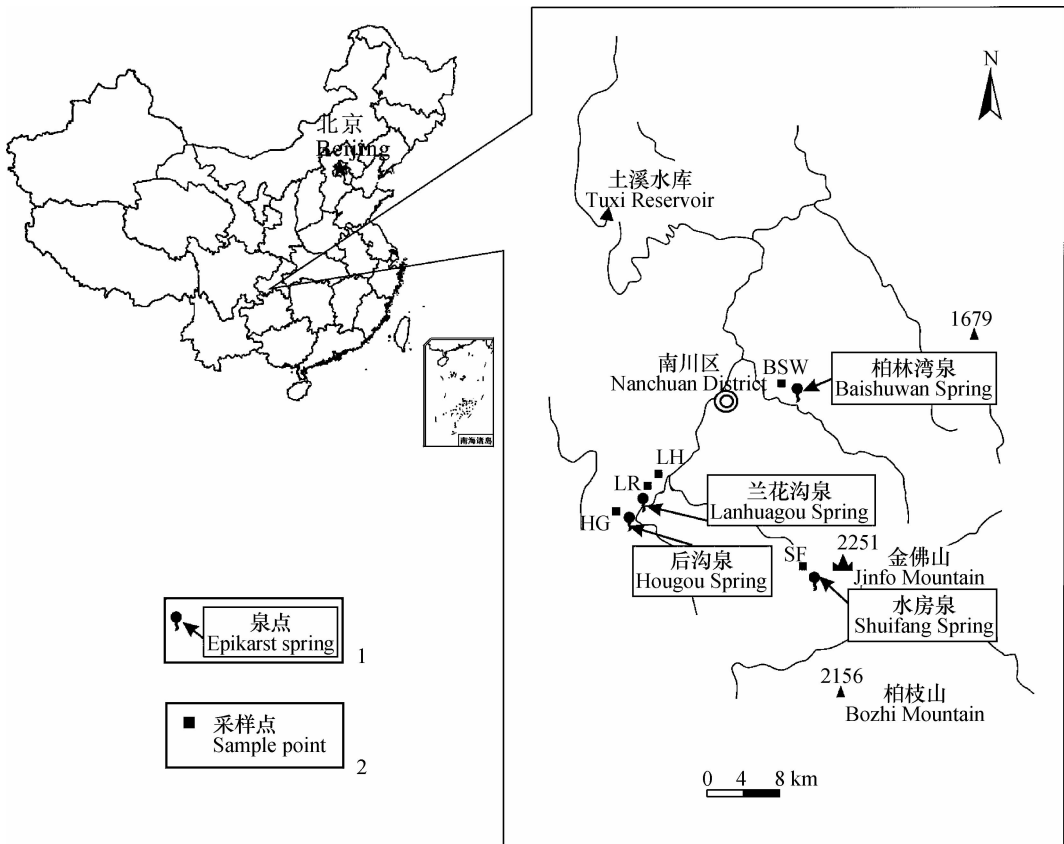


图 1 研究区及取样位置图

Fig. 1 Location of the study area and sampling sites

1.2 样品采集与保存

于 2010 年 10 月根据泉域内的土地利用类型, 在 4 个表层岩溶泉域内选取了 5 个典型土壤剖面, 其中后沟泉域、水房泉泉域和柏树湾泉域各一个土壤剖面, 剖面编号分别为 HG、SF 和 BSW; 兰花沟泉域两个剖面分别在马尾松林地和水稻田, 剖面编号分别为 LH 和 LR。表层取 $2\ \text{cm}$ 厚的土壤($0 \sim 2\ \text{cm}$ 土壤), 表层以下按 $10\ \text{cm}$ 间隔采集土壤样品, 取 $1\ \text{cm}$ 厚土壤(如 $10\ \text{cm}$ 深土壤, 取土样的位置为 $9.5 \sim 10.5\ \text{cm}$, $20\ \text{cm}$ 深土壤, 取土样的位置为 $19.5 \sim 20.5\ \text{cm}$, 依次类推)。样品的采集深度根据泉域土壤厚度而定, 后沟泉域和柏树湾泉域内土壤

较薄, 分别在 $60\ \text{cm}$ (取 $59 \sim 60\ \text{cm}$ 土壤)和 $80\ \text{cm}$ (取 $79 \sim 80\ \text{cm}$ 土壤)挖到基岩, 而水房泉泉域和兰花沟泉域内马尾松林地和水稻田土层较厚, 这 3 个土壤剖面取至 $100\ \text{cm}$ 深。采集的新鲜土样置于聚乙烯封口袋内, 尽快带回实验室, 储存在 -26°C 冰箱内直至分析。各采样点位置见图 1。

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°C 马弗炉中灼烧 $8\ \text{h}$, 置于干燥器中冷却备用; 硅胶和氧化铝经二氯甲烷抽提 $72\ \text{h}$ 后, 硅胶于 130°C 、氧化铝于 250°C 分别活化 $24\ \text{h}$, 待冷却至

60 °C 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:萘(Nap)、蒽(Acy)、二氢蒽(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒎(Ant)、荧蒎(Fla)、芘(Pyr)、屈(Chry)、苯并[a]蒎(BaA)、苯并[b]荧蒎(BbF)、苯并[k]荧蒎(BkF)、苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒎(DaA)、苯并[g,h,i]芘(BgP),购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;5 种回收率指示物:氘代萘(Nap-D₈)、氘代二氢蒽(Ace-D₁₀)、氘代菲(Phe-D₁₀)、氘代屈(Chr-D₁₂)、氘代芘(Per-D₁₂),内标物六甲基苯(HMB),均购自美国 Supelco 公司。

1.4 样品处理与分析

土壤理化指标分析参考文献[15]:土壤含水量采用质量法,土壤 pH 采用电位法,总有机碳(TOC)含量采用重铬酸钾氧化外加加热法,土壤黏粒含量采用比重计法。

PAHs 样品处理: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。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 μl 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 μm)。载气为高纯氦气,流速为 1 ml min⁻¹,进样口温度 280 °C,升温程序为初始温度 50 °C,保持 1 min 后以 20 °C min⁻¹升温至 200 °C,然后再以 10 °C min⁻¹的速度升温至 290 °C,保持 15 min。无分流进样,进样量 1 μl。EI 电离源 70 eV,离子源温度 300 °C。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。

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 0.5~3.1 ng g⁻¹。

1.5 数据处理

实验数据由 Microsoft Excel 2010 和 Origin-Pro 8.1 统计软件进行数据处理及作图,多元回归分析采用 SPSS Statistics 16.0。

2 结果与讨论

2.1 土壤理化参数垂直变化

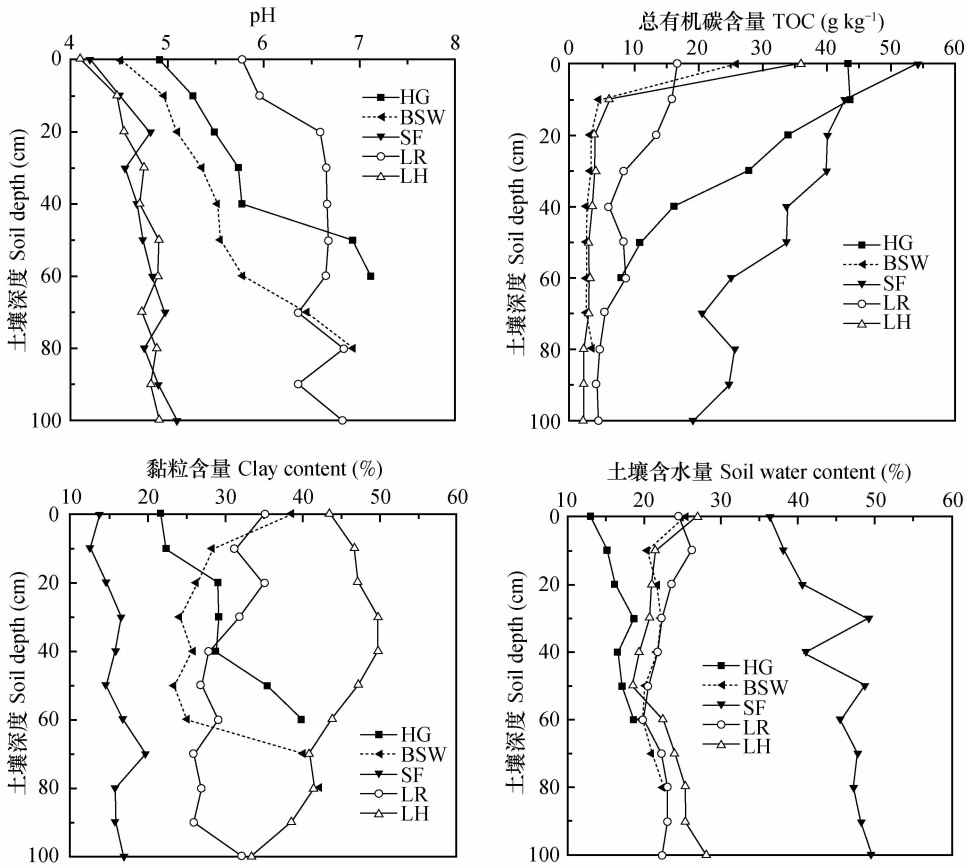
分别对土壤理化参数 pH、TOC 含量、黏粒含量、土壤含水量绘制剖面图,见图 2。由图 2 可知,研究区 0~2 cm 土层中的 pH 均较低。LR、LH 和 SF 剖面 0~20 cm 土层中,pH 随采样深度加深呈上升趋势,而 20 cm 以下的土层中,pH 变化较小,LH 和 SF 剖面中的 pH 维持在 4.5 左右,LR 剖面 pH 维持在 6.5 左右。在 HG 和 BSW 剖面中,pH 随采样深度增加呈上升趋势,尤其是在接近基岩的土层中 pH 均迅速增加。

有机质是土壤吸附疏水性有机化合物起决定作用的主要物质,土壤中 TOC 含量的多少对其吸附疏水性有机化合物有较大的影响。已有研究表明,TOC 含量高的土壤对有机污染物的吸附能力强^[16]。LH 和 BSW 剖面中,TOC 的分布规律基本一致,均呈现 0~2 cm 表层土壤中含量最高,10 cm 及以下土层中的 TOC 含量变化很小,LH、BSW 和 LR 剖面 TOC 含量的变化范围分别为 2.0~36 g kg⁻¹、2.4~26 g kg⁻¹ 和 4.3~16.6 g kg⁻¹。其中 LR 剖面中,TOC 含量呈双峰分布,最大含量出现在 0~2 cm 表层土壤中,第二个峰值出现在 50~60 cm 土层中。HG 剖面中,TOC 含量的波动范围为 8~43.7 g kg⁻¹,随采样深度增加,TOC 含量迅速降低,剖面中的有机质主要集中在 0~20 cm 的土层中。SF 剖面中,TOC 含量的变化范围为 19.1~54.3 g kg⁻¹,其含量要大于其他 4 个土壤剖面,随采样深度增加,TOC 含量呈下降趋势。

5 个土壤剖面中,SF、LH、LR、HG 和 BSW 剖面中黏粒含量变化分别为 12.5%~19.7%、33.5%~49.7%、26%~35.2%、21.7%~39.9% 和 23.3%~42.2%。其中 SF 剖面中黏粒含量最低,最大值出现在 70 cm 的层位。LH 剖面中黏粒含量最高,黏粒含量在整个剖面中随采样深度增加,有先增大后减小的趋势,最大含量出现在 40 cm 层位。LR 剖面上的最大值则出现在 0~2 cm 层位。在 HG 和 BSW 剖面,接近基岩的土层中,黏粒含量急剧增大,剖面上的最大含量均出现在最底层。

SF 剖面土壤水分含量要远高于其他 4 个土壤剖面, HG 剖面水分含量最低, BSW、LH 和 LR 剖面土壤含水量相近, LR 剖面采样时, 水稻已经收割完毕, 土壤较干燥。SF 和 HG 剖面中, 土壤含水量随采样深度的增加有增加的趋势, 其他 3 个土壤剖面含水量变化不大。在 SF 剖面中, 30 cm 土层中的含

水量要远大于 40 cm 土层的含水量, 这可能是由于水房泉泉域内草甸土壤的根系主要位于 40 cm, 由于植被的吸收水分蒸腾, 大量水分被消耗掉, 致使该层土壤含水量较小, 这一结果与李林立^[17]在水房泉泉域的研究结果一致。



注: HG, 后沟泉域土壤剖面; BSW, 柏树湾泉域土壤剖面; SF, 水房泉泉域土壤剖面; LR, 兰花沟泉域水稻田土壤剖面; LH, 兰花沟泉域马尾松林地土壤剖面。下同 Note: HG, Soil profile in Hougou spring catchment; BSW, Soil profile in Baishuwan spring catchment; SF, Soil profile in Shuifang spring catchment; LR, Soil profile in Lanhuagou spring catchment paddy land; LH, Soil profile in Lanhuagou spring catchmen Pinus massoniana forest land. The same below

图 2 土壤理化指标垂向变化规律

Fig. 2 Vertical distribution of soil physical-chemical indexes in the soil profiles

2.2 PAHs 的垂直分布特征

图 3 为研究区土壤剖面中 PAHs 含量的垂直分布特征。由图 3 可知, 5 个土壤剖面中, 16 种 PAHs 均全部检出, 剖面中多环芳烃含量范围为 $161 \sim 3285 \text{ ng g}^{-1}$, 平均值为 987 ng g^{-1} 。研究区不同土地利用方式土壤剖面中的 PAHs 含量垂直分布轮廓差异较大, 而在土地利用方式相同的马尾松林地剖面中, PAHs 含量的垂直分布轮廓相似。HG 土壤剖面中, PAHs 含量峰值出现在 10 cm 土层中, 10 cm 以下土层中, PAHs 含量开始急剧降低, 并在 40 cm

土层中达到最低值, 然后随着土壤剖面加深, PAHs 含量又呈增加趋势, PAHs 主要集中在 20 cm 以上的土层中。HG 剖面 40 cm 以下的土层中, 出现有煤灰和含有铁屑的矿渣混合物, 这可能是 40 cm 以下土层中 PAHs 含量增加的主要原因。由图 3 可知, 在兰花沟水稻田土壤剖面中, PAHs 含量分布轮廓与 TOC 的分布轮廓相似, 也呈现双峰分布, 峰值分别出现在 10 cm 土层中 (890 ng g^{-1}) 和 50 cm 的土层中 (687 ng g^{-1}), 这可能是由于翻耕等行为频繁, 土壤发生了强烈的扰动, PAHs 借助土壤的扰动以

及生物扰动而在土壤中发生迁移而引起的。70 cm 以下的土层中 PAHs 含量变化平缓。柏树湾泉域和兰花沟马尾松林地由于土地利用方式相同,PAHs 的垂直分布轮廓图相似,均是在 0 ~ 2 cm 的土层中达到最大值,其含量分别为 905 ng g⁻¹ 和 2 015 ng g⁻¹。而在 10 cm 土层中的 PAHs 含量分别为兰花沟马尾松林地 448 ng g⁻¹,柏树湾 340 ng g⁻¹,下降幅度分别达 77.7% 和 64.4%。在 10 cm 以下,PAHs 含量变化很小,由于取样点附近没有翻犁等人为扰动,与经常受人为扰动的耕作土壤后沟泉域和兰花沟泉域水稻田相比,PAHs 向下迁移能力要弱,因此 PAHs 主要集中在表层土壤中,次表层以下 PAHs 含量变化很小。水房泉泉域土壤剖面中,0 ~ 20 cm 的 3 个土层中 PAHs 含量变化不大,随着采样深度增加,PAHs 迅速增加,并在 40 cm 的土层中达到最大值,之后随着采样深度的增加 PAHs 含量急剧降低,60 cm 以下的土层中 PAHs 含量变化较小。

由图 3 可知,后沟泉域、兰花沟泉域水稻田以及水房泉泉域土壤剖面中,PAHs 含量的峰值均不在 0 ~ 2 cm 土层中,这可能是由于表层土壤更容易受到光解、降解、挥发和淋溶作用的缘故^[18]。而柏树湾泉域和兰花沟马尾松林地土壤剖面中,PAHs 含量均是在 0 ~ 2 cm 的表层土壤中达到最大值,这可能是由于柏树湾泉域和兰花沟泉域马尾松林地表层土壤均上覆有较厚的松针落叶层,有效地阻止了 PAHs 的光解和挥发所致。由图 3 可知,在后沟泉域、兰花沟泉域和柏树湾泉域,表层土壤(0 ~ 10 cm)中的 PAHs 含量要大于深部土壤中的 PAHs 含量,表明在这 3 个泉域中,PAHs 进入表层土壤中的

速率要大于 PAHs 向土壤深部的垂直移动和传输的速率,而在水房泉泉域内,表层土壤(0 ~ 10 cm)中的 PAHs 含量要小于 30 ~ 50 cm 土层中的 PAHs 含量,与 50 cm 以下的土层中的 PAHs 含量相近,表明 PAHs 进入表层土壤中的输入速率要小于 PAHs 向土壤深部垂直移动和传输的速率。

2.3 土壤剖面中 PAHs 组成特征

图 4 为研究区土壤剖面中 PAHs 组成垂直分布。由图 4 可知,HG 土壤剖面中,2 + 3 环 PAHs 所占总 PAHs 的比例随采样深度增加而增加,并在 40 cm 土层中达到最大值,达 55.4%,之后随剖面加深,比例降低。HG 土壤剖面中 4 环和 5 + 6 环 PAHs 所占比例是 5 个土壤剖面中最大的,平均值为 61.9%。在 LH 和 BSW 剖面中,0 ~ 2 cm 土层内 2 + 3 环 PAHs 的比例较低,均小于 40%,2 cm 以下的土层,2 + 3 环 PAHs 的比例明显上升,并占绝对优势分布。LR 土壤剖面中,2 + 3 环 PAHs 占有最大比例,平均值为 81.1%,由于水稻田人为翻耕的扰动,50 cm 层位以上的剖面中,2 + 3 环 PAHs 所占的比例起伏较大,50 cm 以下的土层,2 + 3 环 PAHs 的比例呈上升趋势,但在 100 cm 层位稍有下降。SF 土壤剖面中,2 + 3 环 PAHs 所占的比例是 5 个土壤剖面中最高的,平均值为 95.1%,除 0 ~ 2 cm 表土中比例稍低为 87.3%,其余的土层中 2 + 3 环 PAHs 的比例变化不大,均值为 96%。

不同组分 PAHs 随土壤深度变化的这种特点与 PAHs 的物理化学性质有关^[19]。有机污染物的物理化学性质会影响其迁移能力,与低环 PAHs 相比,高环 PAHs 的迁移能力较弱。多环芳烃随着环数的增大,其辛醇 - 水分配系数和有机碳分配系数越大,溶解度越小,从而越容易分配到土壤中,越难随水发生淋溶作用,越难迁移。土壤与高环 PAHs 的相互作用力更强,土壤对其富集能力更强,吸附容量更大^[20-21]。已有研究^[12]表明高环 PAHs 主要是以与土壤有机质胶体结合的形式发生迁移,不易迁移至深部,而低环多环芳烃则主要是以溶解态形式发生迁移,相对较易发生迁移,这就解释了无人活动干扰的 SF、LH 和 BSW 剖面 0 ~ 2 cm 表层土壤中高环 PAHs 比例较高,表层以下的土壤中高环 PAHs 比例较低的原因。由于土壤有机质在低 pH 下,其疏水性增强^[22],对 PAHs 的吸附能力增强,尤其是对高环 PAHs,由图 2 可知,研究区表层土壤的 pH 均较低,造成表层土壤的有机质的吸附能力要大于底部土壤,这也是研究区土壤剖面中表层土壤中高

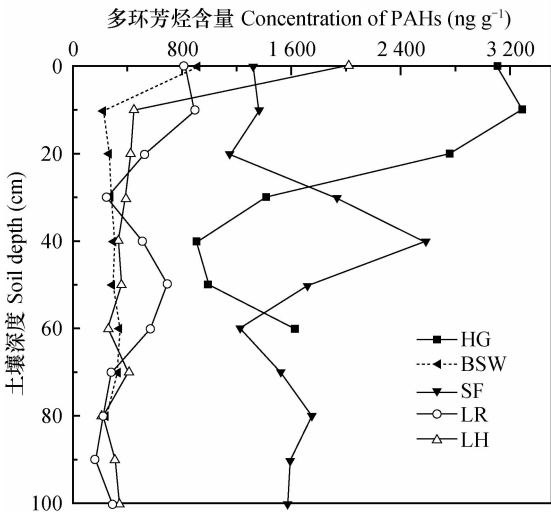


图 3 多环芳烃含量垂直变化特征

Fig. 3 Vertical distribution of PAHs concentration in the soil profile

环 PAHs 比例较高一个原因。SF 剖面中, PAHs 以低环 PAHs 为主, 易于以溶解态迁移, 在迁移至 40 cm 土层时, 由于该土层土壤中的水分被植物根系大量吸收走^[17], 导致 40 cm 土层中的含水量要小于

30 cm 和 50 cm 土层中的含水量(见图 2), 致使 PAHs 积累在这一土层中, 这可能是 SF 剖面中, 40 cm 土层中 PAHs 含量最高的原因。

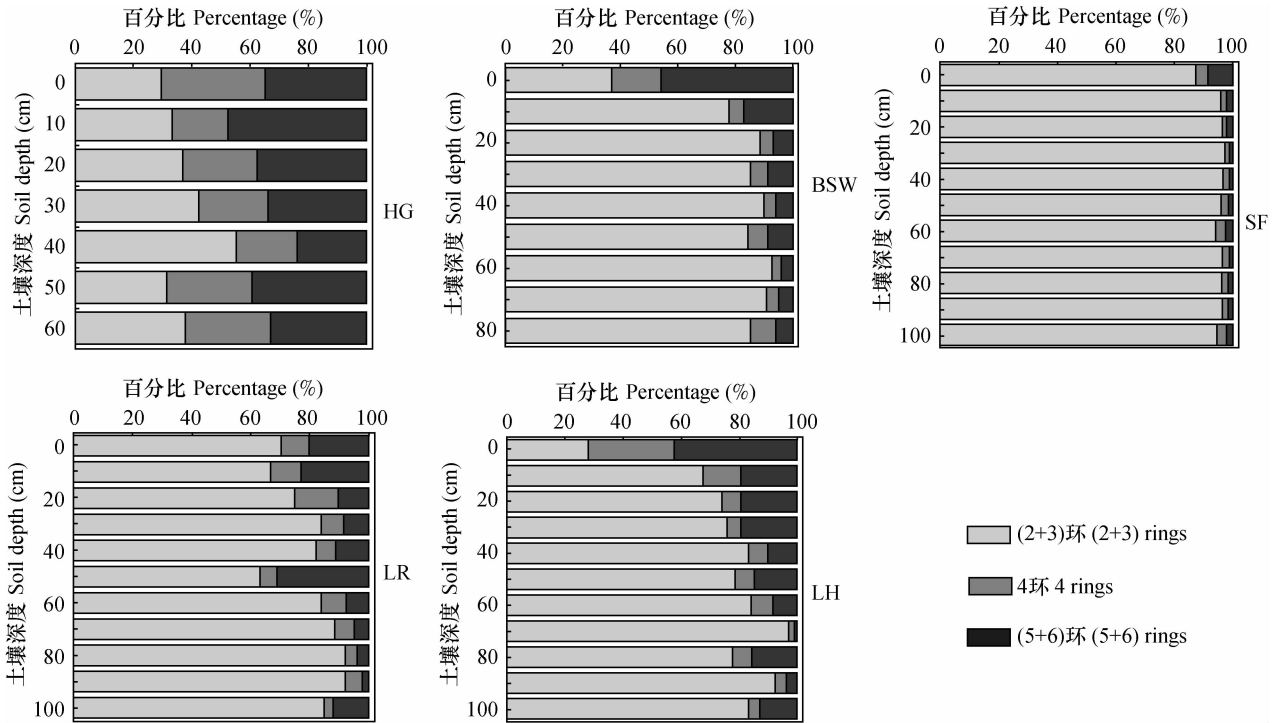


图 4 多环芳烃组成垂直变化特征

Fig. 4 Vertical distribution of PAHs percentage composition in the soil profiles

2.4 PAHs 在研究区土壤中的迁移能力

由于 PAHs 为难降解的持久性有机污染物, 并且根据前期的研究工作可知, 研究区表层岩溶泉水中的 PAHs 来源具有明显的季节变化特征, 与当地的能源利用变化情况一致^[23], 表明 PAHs 在表层岩溶泉域土壤中具有较快的迁移速率, 相对于其较长的半衰期(少则 2 个月、多则几年^[24])而言, PAHs 在表层岩溶泉域土壤中的降解可以暂不予以考虑。因此在研究 PAHs 在表层岩溶泉域土壤剖面中的迁移能力时, 假设 PAHs 在迁移的过程中只有吸附作用, 不存在降解作用, 是比较合理的, 同时假设固相中的 PAHs 含量是与液相中的 PAHs 含量吸附平衡时的数值^[15, 25], 这样就可以分别采用某一层位的含量占 0~2 cm 表层含量的百分数(相对丰度)进行对比, 相对丰度随深度降低越快, 说明该化合物越容易被吸附至土壤中, 其迁移性能就越差, 由此可以判断 PAHs 的迁移性。

对研究区中的 5 个剖面数据处理绘图(图 5), 由图可知, BSW 剖面中, 10 cm 以下的土层中, Phe、

Fla、BaP、BgP 的相对丰度分布比较均匀, 表明这几种化合物相对易于迁移。BSW 剖面中 PAHs 的迁移能力由弱到强依次为: Nap > Phe > Fla > BaP > BgP, 并且 Nap 的迁移能力要远大于其他 5 种 PAHs。HG 剖面中, 多环芳烃的迁移能力可明显分为两个部分, 第一部分 0~30 cm 土壤剖面中, Nap 和 BgP 的迁移能力较强, 明显大于 Fla、Phe 和 BaP, 其中 Phe 和 BaP 的迁移能力接近, Fla 的迁移能力最低; 第二部分 30~60 cm 土层中, Phe、Fla 和 BaP 的相对丰度呈现上升的趋势, 这一段土层中 PAHs 迁移能力由强到弱依次为 Nap > Phe ≈ Fla ≈ BaP > BgP, PAHs 在 HG 土壤剖面 0~30 cm 土层中的迁移能力明显大于 30~60 cm 土层的迁移能力, 这可能是人为翻耕扰动造成的。SF 剖面中, 多环芳烃的迁移能力也可以明显分为两部分, 第一部分 0~20 cm 土层中, PAHs 的迁移能力由强到弱依次是 Nap > Phe > Fla > BaP > BgP, 第二部分 20~100 cm 土层中, Phe 的迁移能力最强, Fla 次之, 并远大于 BaP、BgP 和 Nap, 其中 BaP 与 BgP 的迁移能力接近, 并大于 Nap 的迁移能

力。由于低分子量的 Nap 具有较小的 K_{ow} 值,水溶性较大,并且 20 cm 以下土层中的有机质含量要低于 0~20 cm 土层中的有机质含量,土壤含水量高于 0~20 cm 土层中的土壤含水量,这可能会导致 Nap 在 20 cm 以下的土层中的吸附能力减小,大部分 Nap 溶于土壤水中向下迁移,仅有少部分被吸附至土壤中,这可能是 Nap 在 20 cm 以下土层中出现迁移能力最低的主要原因;此外在 SF 剖面中,随采样深度增加,土壤含水量呈增加趋势,下层土壤处于还原缺氧环境,这有利于某些细菌的生长,从而促

进了微生物对 Nap 的降解,导致 Nap 在 20 cm 以下土层中迁移能力最低的假象。LR 剖面中,PAHs 的迁移能力由强到弱依次为 Nap > Phe > Fla > BgP > BaP。LH 剖面中,PAHs 的迁移能力由强到弱依次为 Nap > Fla > Phe > BaP \approx BgP。由上述分析可知不同的土壤剖面中,PAHs 的迁移能力并不相同,其中,PAHs 在 SF 剖面中的迁移能力最强。对比土地利用方式相同的 LH 和 BSW 剖面,由于 BSW 剖面土层较薄,易于 PAHs 迁移。

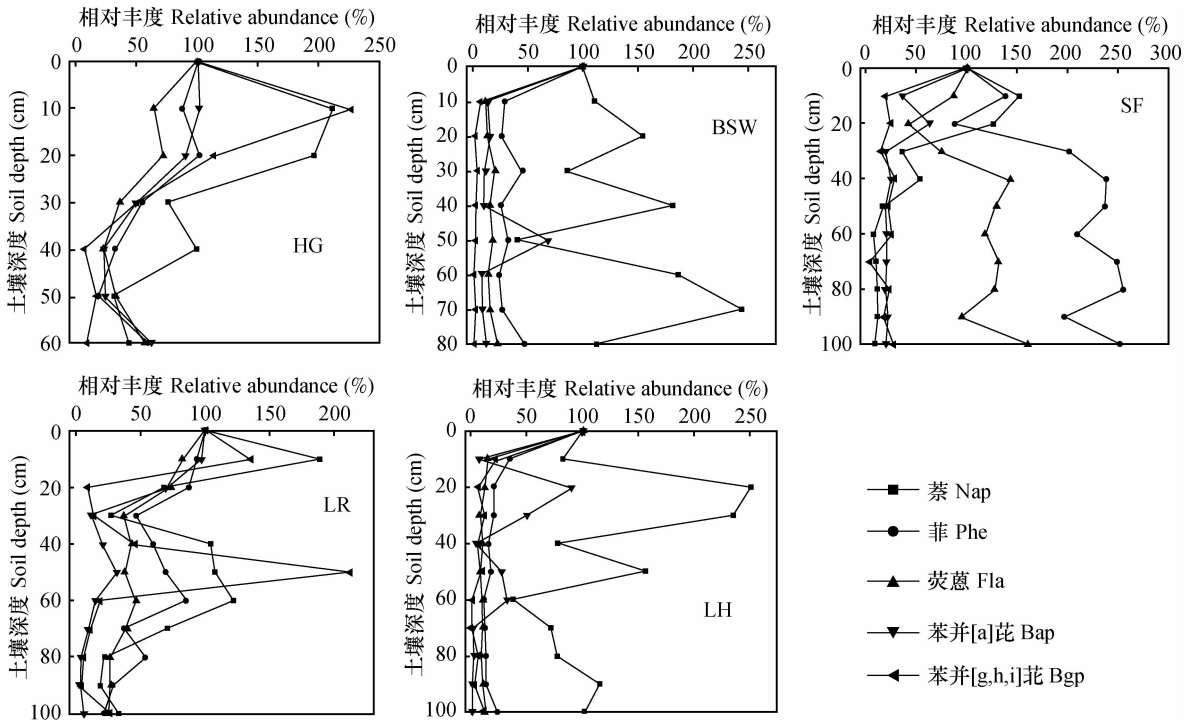


图 5 不同深度 PAHs 含量占 0~2 cm 表层土壤中 PAHs 百分比含量对比

Fig. 5 Percentage of PAHs content at different depths against the PAHs content in the 0~2 cm surface soil layer

2.5 PAHs 同分异构比值在土壤剖面中的分布特征及源解析

利用 PAHs 同分异构体比值对表层土壤和深部土壤中 PAHs 来源进行解析,可以解释 PAHs 在土壤剖面的垂直迁移特征^[12]。Yunker 等^[26]已对多环芳烃异构体比值对源的指示做了归纳总结。

图 6 显示了 PAHs 异构体比值在土壤剖面中垂直变化特征。由图可知,LR、BSW、LH 和 HG 剖面中, $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BgP})$ 比值变化幅度较大,且均大于 0.2, SF 剖面, $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BgP})$ 比值分布比较均匀,其值均大于 0.5,而在 HG 剖面中,40 cm 以下的土层中的比值明显大于 40 cm 以上的土层,这可能与 40 cm 以下土层中有煤灰等物质存在有关。由 $\text{InP}/$

($\text{InP} + \text{BgP}$) 比值可以判断出 LR、LH 和 HG 剖面中, PAHs 主要来自于石油燃烧源,这与这两个泉域附近机动车流量较大相符;BSW 剖面中 PAHs 来自于混合燃烧源,而 SF 剖面中 PAHs 则主要来自于煤、生物质的燃烧。5 个土壤剖面中 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 比值均大于 0.5 (图 6),指示这 5 个剖面土壤中的 PAHs 有来自于煤和生物质燃烧的贡献。 $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 比值在 5 个土壤剖面的垂直变化存在较大区别,在 SF 和 HG 剖面中, $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 比值在整个剖面变化较小。在 LR 和 LH 剖面中, $\text{Fla}/(\text{Fla} + \text{Pyr})$ 比值随土壤深度增加呈增加趋势,指示这两个剖面下部土壤的 PAHs 来源于煤燃烧的比例逐渐增大。 $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Chry})$ 比值在 SF、LH、BSW

和 LR 剖面中随采样深度的增加,均有增大趋势,而在 HG 剖面中, $BaA/(BaA + Chry)$ 比值分布比较均匀。LH 和 BSW 剖面中,表层土壤中的 $BaA/(BaA + Chry)$ 比值均小于 0.2,而表层以下的均大于 0.2; LR 剖面中 80 cm 以上的土层和 HG 剖面,其 $BaA/(BaA + Chry)$ 比值均小于 0.2; SF 剖面, 0 ~ 30 cm 土层中 $BaA/(BaA + Chry)$ 比值均大于 0.2、小于

0.35, 30 cm 以下的土层中,其比值大部分大于 0.35。对比兰花沟泉域的两个土壤剖面可知, BaA 和 $Chry$ 在受翻耕作用影响的水稻田土壤的传输能力要大于没有任何人为干扰的马尾松林地土壤。在研究区的 5 个土壤剖面中, $Ant/(Ant + Phe)$ 比值均小于 0.1, 指示本研究土壤中的 PAHs 可能来源于石油源。

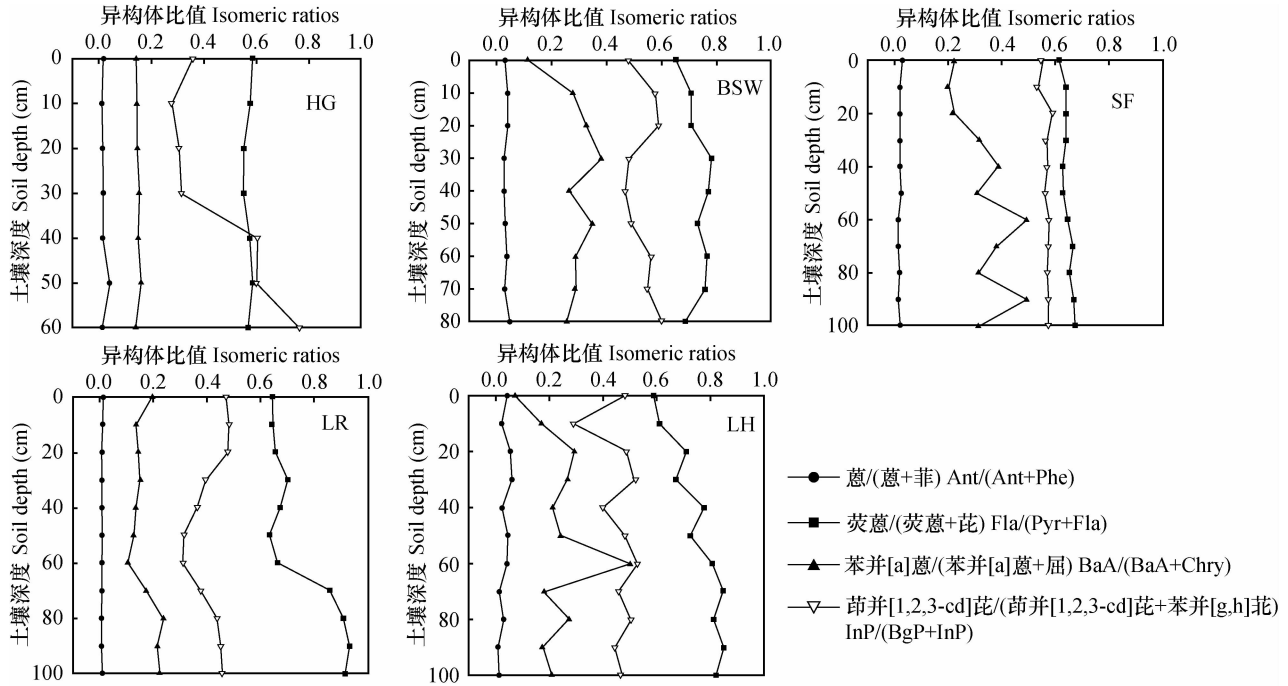


图 6 不同土壤剖面中 PAHs 同分异构比值的垂直变化特征

Fig. 6 Vertical distribution of PAHs isomeric ratios in different soil profiles

由于 BaA 和 Ant 相对于 $Chry$ 和 Phe 而言易于光化学反应,而 Fla 和 Pyr 、 InP 和 BgP 均比较稳定,而且具有相近的降解速率^[26],因此 $Fla/(Fla + Pyr)$ 和 $InP/(InP + BgP)$ 比值能更真实地反映出源信息。因此对比这 4 类异构体比值可知, HG、LH、LR 和 BSW 剖面中, PAHs 主要来自于煤、生物质和石油的燃烧,而 SF 剖面中的 PAHs 则主要来自于煤、生物质的燃烧。

研究区的 5 个土壤剖面中, $Ant/(Ant + Phe)$ 比值在整个土壤剖面中变化很小,表明 Ant 和 Phe 在土壤内的迁移过程中并未发生降解,同时指示低环 PAHs 在土壤剖面中相对更容易传输。Binet 等^[27]的研究表明 Phe 和 Ant 在根围中的降解速率要高于其他高环 PAHs,因此可以大致判断出 PAHs 在本研究区土壤中迁移时并未发生降解。

2.6 PAHs 在表层岩溶带土壤中垂直迁移的控制因素

通常 PAHs 进入土壤表面后,其在土壤剖面上的纵向迁移行为常受到光解、挥发、分配、降解等过程的影响。土壤 TOC 含量、土壤结构、土壤质地等对 PAHs 的迁移影响很大,土壤中非极性的 PAHs 主要通过与有机碳或腐殖质胶体结合的形式吸附在土壤中^[28-30],当 PAHs 吸附至这些可溶的有机物或有机胶体上时,这部分 PAHs 会与可溶性有机物一起发生迁移,大大提高了 PAHs 向下迁移的能力。有少部分疏水性较差的组分会随着土壤中水流发生迁移或扩散。粒级越细的土壤颗粒比表面积越大,其提供的可供吸附的点位更多^[31],吸附其上的 PAHs 也会因颗粒随土壤扰动或水流迁移而迁移。耕作土壤中人为扰动引起的生物扰动和土壤颗粒随水向下迁移促进了 PAHs 的向下迁移活动。已有研究表明,通过生物扰动和有机层淋滤 PAHs 会传

输至土壤深部^[32]。土壤 pH 对有机化合物在土壤有机-无机复合体中的吸附有重要影响,并影响着有机化合物在土壤中的垂直迁移,是研究有机污染物在土壤中垂直迁移的一个重要指标。已有研究表明^[33],pH 升高,土壤中的腐殖质极性增强,对疏水性有机污染物的亲和力减弱,因此 pH 降低有助于土壤中的腐殖质吸附有机污染物;同时 pH 降低会改变腐殖质的结构,从而增强腐殖质吸附至其他介质上的能力。土壤含水量是影响有机化合物垂直迁移的一个重要的土壤理化指标。土壤含水量越大,在水中溶解度大的有机化合物溶解的就越多,随土壤水的迁移能力就越强。水分对有机化合物的影响主要因为水是极性分子,与有机化合物竞争吸附位置,易被土壤胶体强烈吸附,土壤胶体表面多被水分子包围,吸附位较少,因此土壤截留有机化合物较少,而在较干燥的土壤中,与有机化合

物竞争吸附位置的水分子较少,吸附位较多,阻碍了有机化合物向下迁移。

为了定量说明 TOC 含量、土壤含水量、pH 以及黏粒含量对 PAHs 含量的影响,对这几项土壤理化指标和 PAHs 总量进行了多元回归分析。多元回归分析结果见表 1。

经过逐步筛选, HG、LR、LH 和 BSW 剖面的最终模型均只有自变量 TOC,显著性概率 $p < 0.05$ (95% 置信区间),回归方程线性关系显著,同样 t 检验表明土壤中多环芳烃总量与土壤中 TOC 含量线性关系显著。表明在 HG、LR、LH 和 BSW 剖面中, TOC 含量是控制 PAHs 垂直迁移的主要因素。而在 SF 剖面中,经过逐步筛选,并没有筛选出影响 PAHs 含量的主要因素,表明土壤 TOC 含量、土壤含水量、pH 和黏粒含量均不是控制 PAHs 垂直迁移的主要因素。

表 1 PAHs 与土壤理化指标多元回归分析结果

Table 1 Multiple regression analysis of PAHs and soil physicochemical indices in the soil profiles

土壤剖面 Soil profile	自变量 Independent variable	复相关系数 Multiple correlation coefficient	判定系数 R square	F 值 F change	回归方程 Regression equation
HG	TOC	0.880	0.774	17.082	$y = 0.783x + 0.217$
LR	TOC	0.843	0.711	22.155	$y = 0.856x + 0.144$
LH	TOC	0.995	0.989	814.947	$y = 0.635x + 0.365$
BSW	TOC	0.965	0.932	96.193	$y = 0.426x + 0.574$
SF	—	—	—	—	—

注: y 为土壤 PAHs 含量, x 为土壤 TOC 含量 Note: y stands for PAHs concentration, x for TOC

3 结 论

研究区不同土地利用方式土壤剖面中的 PAHs 含量垂直分布轮廓差异较大,而在土地利用方式相同的马尾松林地土壤剖面中,PAHs 含量的垂直分布轮廓相似。在后沟泉域、兰花沟泉域和柏树湾泉域,PAHs 进入表层土壤中的速率要大于 PAHs 向土壤深部的垂直移动和传输的速率;而在水房泉泉域内,PAHs 进入表层土壤中的输入速率要小于 PAHs 向土壤深部垂直移动和传输的速率。研究区低环 PAHs 的迁移能力要大于高环的迁移能力,然而由于岩溶区土壤层较薄,高环 PAHs 也较易迁移。5 个土壤剖面中,PAHs 在水房泉泉域土壤剖面中的迁移能力最强。后沟泉、兰花沟泉和柏树湾泉泉域土壤剖面中的 PAHs 主要来自于煤、生物质和石油的

燃烧,而水房泉泉域土壤剖面中的 PAHs 则主要来自于煤、生物质的燃烧。TOC 是控制后沟泉、兰花沟泉和柏树湾泉泉域土壤剖面中 PAHs 垂直迁移的主要因子,表明增加土壤中 TOC 含量可以有效阻止 PAHs 向地下水迁移;而水房泉泉域土壤剖面中, TOC、土壤含水量、pH 和黏粒含量均不是其主要控制因子。

参 考 文 献

- [1] Lohmann R, Gioia R, Jones K C, et al. Organochlorine pesticides and PAHs in the surface water and atmosphere of the North Atlantic and Arctic Ocean. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(15): 5633—5639
- [2] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environmental Science & Technology*, 1992, 26(7): 1278—1284
- [3] Xu S S, Liu W X, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydro-

- carbons in China. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 702—708
- [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. *Chemosphere*, 2006, 65(10): 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. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1245—1251
- [6] Ping L F, Luo Y M, Zhang H B, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China. *Environmental Pollution*, 2007, 147(2): 358—365
- [7] Cai Q Y, Mo C H, Wu Q T, et al. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review. *Science of the Total Environment*, 2008, 389(2/3): 209—224
- [8] 胡健, 张国平, 刘岷, 等. 贵阳市表层土壤中多环芳烃的分布特征及来源解析. *生态学杂志*, 2011, 30(9): 1982—1987. Hu J, Zhang G P, Liu D, et al. Distribution characteristics and source analysis of PAHs in topsoil of Guiyang City, Southwest China (In Chinese). *Chinese Journal of Ecology*, 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. *环境科学*, 2009, 30(5): 1255—1259. Wang Y H, Qi S H, Yuan D X, et al. Distribution character of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil from the Karst cavity, Guilin City, South China (In Chinese). *Environmental Science*, 2009, 30(5): 1255—1259
- [10] 孙玉川, 沈立成, 袁道先. 表层岩溶带土壤中多环芳烃分布特征及来源解析. *中国岩溶*, 2013, 32(1): 64—72. Sun Y C, Shen L C, Yuan D X. Distributing features and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in epikarst soils (In Chinese). *Carsologica Sinica*, 2013, 32(1): 64—72
- [11] Ma LL, Chu S G, Cheng H X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in subsoil from outskirts of Beijing, People's Republic of China. *Geoderma*, 2005, 129(3/4): 200—210
- [12] He F P, Zhang Z H, Wan YY, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of Beijing and Tianjin region: Vertical distribution, correlation with TOC and transport mechanism. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(5): 675—685
- [13] 袁道先, 朱德浩, 翁金桃, 等. *中国岩溶学*. 北京: 地质出版社, 1994: 207. Yuan D X, Zhu D H, Weng J T, et al. Karst of China (In Chinese). Beijing: Geological Publishing House, 1994: 207
- [14] 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. *中国岩溶*, 2000, 19(2): 103—108. Yuan D X. Aspects on the new round land and resources survey in karst rock desertification areas of South China (In Chinese). *Carsologica Sinica*, 2000, 19(2): 103—108
- [15] 何江涛, 金爱芳, 陈素暖, 等. 北京东南郊污灌区 PAHs 垂直分布规律. *环境科学*, 2009, 30(5): 1260—1266. He J T, Jin A F, Chen S N, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil profiles in southeast suburb of Beijing wastewater irrigation area (In Chinese). *Environmental Science*, 2009, 30(5): 1260—1266
- [16] Beate M B, Denise M S, Irene S, et al. Mobility of the organochlorine compound dicofol in soil promoted by pseudomonas fluorescens. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1999, 44(2): 154—159
- [17] 李林立. 西南典型岩溶区生态环境对表层岩溶水调蓄功能的影响研究. 重庆: 西南大学地理科学学院, 2009. Li L L. Study of effects of ecological environment on regulated function of epikarst water in typical karst area of southwest, China (In Chinese). Chongqing: School of Geographical Sciences, Southwest University, 2009
- [18] 肖汝, 汪群慧, 杜晓明, 等. 典型污灌区土壤中多环芳烃的垂直分布特征. *环境科学研究*, 2006, 19(6): 49—53. Xiao R, Wang Q H, Du X M, et al. Vertical distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbon in typical wastewater irrigated soils (In Chinese). *Research of Environmental Sciences*, 2006, 19(6): 49—53
- [19] Xing B, Pignatello J J. Dual-model sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(3): 792—799
- [20] Maxin C R, Kögel-Knabner I. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to water-soluble soil organic matter. *European Journal of Soil Science*, 1995, 46(2): 193—204
- [21] Marschner B. Sorption von polycyclic aromatic Kohlenwasserstoffen (PAK) und polychlorierten Biphenylen (PCB) in Boden. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 1999, 162(1): 1—14
- [22] Bucheli T D, Blum F, Desaulles A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*, 2004, 56(11): 1061—1076
- [23] 孙玉川. 有机氯农药和多环芳烃在表层岩溶系统中的迁移、转化特征研究. 重庆: 西南大学地理科学学院, 2012. Sun Y C. Study on migration and transformation characteristics of OCPs and PAHs in epikarst system (In Chinese). Chongqing: School of Geographical sciences, Southwest University, 2012
- [24] Miton L L. Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds. London: Academic Press, INC, 1981: 17—40
- [25] Ian T C, Bondi G, Kwin C J. Measuring and modeling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soil. I: PCB and PAH soil core data. *Chemosphere*, 1999, 39(14): 2507—2518
- [26] 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. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(4): 489—515
- [27] Binet P, Portal J M, Leyval C. Dissipation of 3-6-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass. *Soil Biology & Biochemistry*, 2000, 32(14): 2011—2017

- [28] Weigand H, Totsche K U, Knahner I K. Effect of fluctuating input of dissolved organic matter on long-term mobility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1998, 23(2): 211—214
- [29] Chefetz B, Deshmukh A P, Hatcher P G. Pyrene sorption by natural organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(14): 2925—2930
- [30] Bogan B W, Sullivan W R. Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere*, 2003, 52(10): 1717—1726
- [31] Soren T, Gerhard W B. Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions. *Soil Biology & Biochemistry*, 2002, 34(5): 733—735
- [32] Krauss M, Wileke W, Zech W. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: Depth distribution as indicator of different fate. *Environmental Pollution*, 2000, 110(1): 79—88
- [33] 平立凤, 骆永明. 有机质对多环芳烃环境行为影响的研究进展. *土壤*, 2005, 37(4): 362—369. Ping L F, Luo Y M. Effects of organic matter on environmental behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons (In Chinese). *Soils*, 2005, 37(4): 362—369

RULES AND CONTROLLING FACTORS OF VERTICAL MIGRATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE OVERLYING SOIL IN KARST TERRANES

Sun Yuchuan^{1,2} Shen Licheng¹ Yuan Daoxian^{1,2}

(1 Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education; School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(2 Karst Dynamics Laboratory, Ministry of Land and Resources, Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract Five soil profiles were selected in typical epikarst spring catchments in Nanchuan District, Chongqing Municipality as objects of the study on rules and controlling factors of the vertical migration of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soils. Soil samples were collected from every soil layers, 10 cm thick each, of the soil profiles for quantitative analysis of the PAHs with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Results show that all the 16 PAHs were detected in all the 5 soil profiles, varying in the range of 161 ~ 3 285 ng g⁻¹, and averaging 987 ng g⁻¹ in concentration. In the soil profile at the Hougou epikarst catchment, high-ring PAHs were in dominancy, while in the soil profile at the paddy field of the Lanhuagou spring catchment and at the Shuifang spring catchment, low-ring PAHs were. However, in the soil profiles in pine forests at the Baishuwan and Lanhuagou spring catchments, high-ring PAHs dominated the 0 ~ 2 cm soil layers, but low-ring PAHs did the soil layers below 2 cm. From the contents of PAHs and changes in composition along the profiles, it could be inferred that low-ring PAHs migrate easily. But in soil profiles with a thin surface soil layer, artificial disturbance, like plowing, make it easy for high-ring PAHs to migrate. Among the five soil profiles, only the one in the Shuifang spring catchment witnesses the highest mobility of PAHs. As in karst areas, the surface soil layers are generally thin, PAHs migrate easily, thus polluting epikarst spring water. Multiple regression analysis between the total PAHs and physicochemical properties of the soils shows that total organic carbon (TOC) is the main factor controlling the migration of PAHs in the Hougou, Lanhuagou and Baishuwan spring catchments, while in the Shuifang spring catchment, there is no main factor impacting migration of PAHs.

Key words Epikarst; Soil profile; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Vertical distribution

(责任编辑:卢萍)