

古水稻土中多环芳烃的分布特征及其来源判定

李久海,董元华*,曹志洪,王辉,安琼,胡正义,杨林章,林先贵,尹睿

(中国科学院南京土壤研究所,南京土壤研究所-香港浸会大学土壤与环境联合开放实验室,南京 210008)

摘要:测定了马家浜文化(距今约 6 000a)遗址 2 个剖面表层土壤、古代水稻土和古代旱地土壤、以及底层土壤中 15 种多环芳烃的含量,并对其可能来源进行了判定.结果表明,表层土壤中 PAHs 的含量分别为 $202.9\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $207.7\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,主要来源于大气沉降;古水稻土中 PAHs 含量明显降低,仅为 $56.0\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,但高于古旱地土壤及底层土壤.古旱地土壤及底层土壤 PAHs 含量在 $32.0\sim 36.9\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.古水稻土中,2 环和 3 环所占比例较大,达 63%,萘和菲含量最高,而 4 环以上的多环芳烃含量较低.Phe/Ant 和 BaA/Chr 比值和有机质 ^{13}C -NMR 图谱显示,古水稻土中的多环芳烃主要来源于水稻秸秆的焚烧,同时还还原条件下的生物合成可能是其另一个重要来源.

关键词:古水稻土;多环芳烃;来源;稻草焚烧;生物合成

中图分类号:X531 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2006)06-1235-05

Distribution Characteristics and Sources Identification of PAHs in Ancient Paddy Soil

LI Jiu-hai, DONG Yuan-hua, CAO Zhi-hong, WANG Hui, AN Qiong, HU Zheng-yi, YANG Lin-zhang, LIN Xian-gui, YIN Rui

(ISSAS-HKBU Joint Laboratory on Soil and Environment, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Soil samples of current paddy soils, ancient paddy soil/ancient dry land soil, and bottom soils were collected from two sites in Chuodunshan Site of Majiabang Culture (about 6 000a). 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were analyzed with HPLC, and their possible sources were identified. The sum of 15 PAHs was $202.9\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $207.7\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ in the surface soils from Site A and Site B respectively, which were mainly deposited from atmosphere. In ancient paddy soil from Site A, the total PAHs concentration sharply decreased to $56.0\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, but was still higher than those in ancient dry land soil and bottom soils with the sum of $32.0\sim 36.9\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. In ancient paddy soil, the concentrations of 2-ring and 3-ring PAHs took a larger portion of 63 percents to the total PAHs, and naphthalene and phenanthrene were the most abundant compounds, while PAHs of more than 4 rings took a small part. The ratios of phenanthrene anthracene and benzo(a)anthracene chrysene and ^{13}C -NMR spectrum of soil organic matter showed that PAHs in ancient paddy soil mainly originated from rice straw burning, biogenesis under reducing conditions may be another source.

Key words: ancient paddy soil; PAHs; sources; rice straw burning; biogenesis

多环芳烃(PAHs)作为一种具有“三致”作用的持久性有机污染物,已引起极大的关注^[1].人为燃烧化石燃料是环境中 PAHs 最主要的来源,但 PAHs 也可自然产生.土壤中由自然产生的单个 PAH 的浓度大致在 $1\sim 10\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 间,但自工业化以来,即使含量最低的 PAH 其浓度也增加了 10 倍,总量大致在 $50\sim 500\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间^[2].PAHs 在土壤中的含量和分布特征可提供环境中污染物状况的重要信息^[3].目前的研究多集中于表层土壤^[3~6],深层研究较少^[7~9],对古代土壤的研究更为鲜见^[8],对古代陆地土壤中多环芳烃情况也了解甚少.

苏州是我国历史文化名城之一,其境内分布着较多的马家浜文化(距今约 6 000a)遗存.2003-12,在绰墩山马家浜文化遗址第 6 次发掘现场,采集了部

分古水稻土土样.本研究主要是了解古水稻土中多环芳烃的含量及分布特征,并对其可能的来源进行分析判定.

1 材料与方法

1.1 样品的采集与制备

2003-12 在江苏省昆山市绰墩山马家浜文化遗址发掘现场($31^{\circ}24'07''\text{N}$, $120^{\circ}50'41''\text{E}$)选取 2 个土壤剖面,由底层向上分别采取底层土壤(母质层)、古代土壤(古水稻土或古旱地土壤)和表层土壤(现代

收稿日期:2005-07-13;修订日期:2005-09-09

基金项目:国家自然科学基金重点项目(DO115-40335047)

作者简介:李久海(1971~),男,博士后,主要研究方向为土壤环境学.

* 通讯联系人

水稻土). 其中剖面 A(Profile A)所含的古代土壤(100~116cm)中植硅体含量高达 $105\,159\text{ 个}\cdot\text{g}^{-1}$, 远远高于水稻土的判定标准($>5\,000\text{ 个}\cdot\text{g}^{-1}$), 另对其中的碳化稻粒进行 ^{14}C 测定年龄为 $5\,903\text{a}$, 因此确认此层土壤为 $6\,000\text{a}$ 前马家浜文化时期的农业遗迹^[10]. 剖面 B(Profile B)的古代土壤(88~103cm)为同一时期的旱地土壤. 该地区地下水位在 1m 左右. 为避免人为污染, 采样时剥去每层的外表面土壤, 采取里面部分装于具有磨口塞的玻璃瓶中带回实验室. 样品覆以硫酸纸在黑暗中风干后, 磨碎过 1mm 筛, 冰柜中 -18°C 保存备用. 土壤有机碳及 pH 值按照有关的土壤农业化学分析方法测定^[11], 土壤有机质特性用固体 ^{13}C -NMR(Bruker DSX 200)在德国测定. 采样点位置如图 1 所示, 供试土壤的有关特性见表 1.

1.2 PAHs 的提取及测定

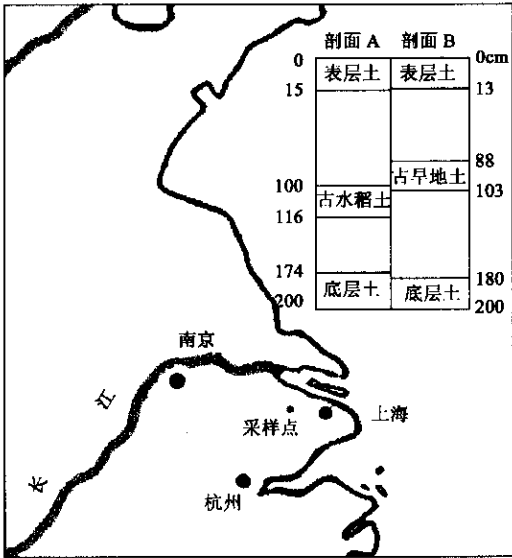


图 1 采样点位置及采样剖面示意图
Fig. 1 Sketch map of sampling site and soil profiles

表 1 供试土壤的某些理化性质
Table 1 Some selected properties of soil samples

指标	剖面 A			剖面 B		
	表层土	古水稻土	底层土	表层土	古旱地土	底层土
深度/cm	0~15	100~116	174~200	0~13	88~103	180~200
植硅体/个·g ⁻¹	19 476	105 159	0	15 425	0	0
有机碳/g·kg ⁻¹	20.52	22.31	4.00	23.53	13.98	4.17
pH	5.24	5.85	5.35	4.94	5.97	5.93

准确称取 10g 土壤, 以 60mL 二氯甲烷索氏提取 18h (回流速率 $6\sim 8\text{ 次}\cdot\text{h}^{-1}$); 提取液旋转蒸发浓缩, 并将溶剂逐渐替换为环己烷 $1\sim 2\text{mL}$, 过硅胶柱纯化; 用正己烷: 二氯甲烷(1:1)混合液淋洗, 弃去部分滤液后, 收集剩余部分, 旋转蒸发浓缩后, 缓和 N_2 气流吹至近干, 用乙腈定容 1mL , HPLC 待测. 每样 2 次重复.

本试验主要检测了 16 种 EPA 优控 PAHs, 即萘(Nap)、蒽(Anth)、芘(Py)、苊(Flu)、菲(Phe)、蒽(Anth)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并(a)蒽(BaA)、蒽(Chr)、苯并(b)荧蒽(BbF)、苯并(k)荧蒽(BkF)、苯并(a)芘(BaP)、二苯并(a,h)蒽(DaA)、苯并(g,h,i)芘(BghiP)、茚并(1,2,3-c,d)芘(IcdP). HPLC 分析条件: Waters 2695 配备荧光检测器, 激发和发射波长程序变化, 以获得待测组分的最大响应值; 分析柱为 Waters PAH 分析专用柱(Waters PAH C_{18} , $5\mu\text{m}$, $4.6\times 250\text{mm}$); 流动相为乙腈和水, 梯度洗脱; 外标法定量. 各化合物的最低检测限在 $0.04\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (BaA 和 BaP)到 $1.15\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Nap)之间. 由于 Anth 无荧光特性, 故只获得 15 种 PAH 测定值, 结果以土

壤干重计算. 另对部分样品进行了 GC-MS-MS (Varian, USA)检测, 验证了检出组分的可靠性.

2 结果与讨论

2.1 各层土壤中 PAH 总量

各层土壤中 15 种 PAHs 在总量如图 2 所示. 剖面 A 和剖面 B 的表层土壤 PAH 的总量分别为 $202.9\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $207.7\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 这一结果与有关长江三角洲地区的报道具有较强的可比性, 但远远低于天津地区土壤中的含量. Chen 等^[12]对杭州地区土壤的检测发现, 其 PAHs 的含量在 $59.7\sim 615.8\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间; 而根据 Tao 等^[4]的报道, 天津地区土壤中的 PAHs 含量高达 $1.08\sim 6.25\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 这可能除了大气沉降外, 还与该地区长期利用污水灌溉和施用污泥有关. 古水稻土及古旱地土壤中的含量则显著减少, 分别为 $56.0\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $36.9\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 接近工业化前土壤中的水平^[2]; 2 个采样点底层土壤的含量又趋于一致, 分别为 $35.5\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $32.0\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. 而古水稻土中 PAH 的含量也明显高于其同一时期的旱地土壤及底层土壤,

表明人类的农业生产活动也会增加土壤中的有机污染物的含量.

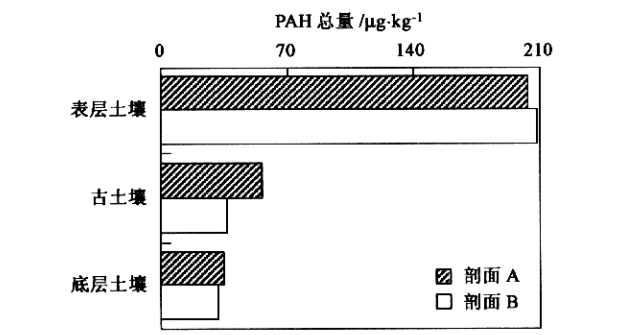


图 2 各层土壤中 15 种 PAHs 的含量
Fig.2 Total concentrations of 15 PAHs in soil samples

2.2 古水稻土中 PAH 的分布特征及其可能来源

表 2 单个 PAH 在各层土壤中的含量及分布/μg·kg⁻¹

Table 2 Concentrations and distribution of 15 individual PAHs in soil samples/μg·kg ⁻¹																
剖面	土壤	Nap	Ace	Flu	Phe	Ant	Fla	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DaA	BgP	IcP
A	表层土	61.00	nd	4.59	30.82	1.46	20.36	17.10	8.12	12.28	7.15	5.97	9.29	2.14	13.27	9.34
	古水稻土	22.67	nd	0.25	10.60	1.78	nd	5.60	1.49	1.53	1.83	1.26	0.99	nd	6.11	1.89
	底层土	10.85	nd	7.37	16.73	nd	nd	nd	0.26	0.28	nd	nd	nd	nd	nd	nd
B	表层土	72.71	nd	6.31	32.69	1.24	21.42	19.66	6.61	11.53	7.81	4.79	6.05	1.59	8.15	7.14
	古旱地土	13.69	nd	11.03	8.57	nd	nd	nd	0.16	1.11	0.42	0.23	0.13	nd	1.55	nd
	底层土	11.48	nd	3.46	16.16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.38	0.56	nd	nd	nd

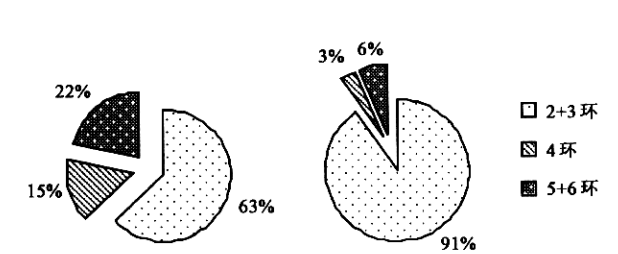


图 3 古水稻土(左)及古旱地土壤(右)中
2+3 环、4 环和 5+6 环 PAHs 所占比例
Fig.3 Portions of 2+3 rings, 4 rings, and 5+6 rings PAHs
in the ancient paddy soil (left) and ancient dry land soil (right)

多环芳烃化合物的比例常被用来帮助判定其来源,其中 Phe/Ant、Fla/Pyr 和 BaA/Chr 的比值在许多文献中采用^[14~17].但本文中由于 Fla 在 2 种土壤中均未检出,因此本研究选用了 Phe/Ant 和 BaA/Chr 并将其同有关文献^[18~22]中的相比较(图 4).结果显示古水稻土中这 2 组化合物的比例为 6.0 和 1.0,与水稻秸秆焚烧释放的 PAHs 组成相同^[21,22],同来源于汽油、煤和农业废弃混合物燃烧排放的 PAHs 组成相差较大^[18~20],这说明古水稻土中的 PAHs 可能与水稻秸秆焚烧有关.露天焚烧

表 2 给出了 15 种 PAHs 在古水稻土和古旱地土壤中的分布情况.在古水稻土中检测出 12 种 PAHs,而古旱地土壤仅检测出 9 种. Ace、Fla、DaA 在 2 种土壤中均未检出,古旱地土壤中 Ant、Pyr 和 IcP 的含量也低于最低检出限.在所检测出的 PAHs 中,2 环和 3 环 PAHs 占了很大的比重,在 2 种土壤中分别为 63% 和 91% (图 3),而 4 环以上的 PAHs 所占比例较小,尤其在古旱地土壤中,仅为 9% 左右. Wilcke^[1] 总结前人的研究发现,在温带土壤中含量较高的 PAH 主要是 4 环以上的化合物,而本研究中无论是古水稻土还是现代水稻土, Nap 和 Phe 含量均最高,这一结果与有关水稻土及热带土壤中 PAHs 组成的报道类似^[3~5].这可能意味着水稻土和热带土壤与温带土壤有某些不同的产生或保持多环芳烃的机制,但需要深入研究.

是一种较为常用的处理作物秸秆和农田耕作的手段,并可带来包括 PAHs 在内的数量较为可观的污染物^[21,22],我国古代先民很早就利用这种方法进行农事操作,并有“刀耕火耨”的记载^[23].由此推断,古水稻土中 PAHs 可能来源于水稻秸秆的焚烧.对土壤有机质进行的固体核磁共振(¹³C-NMR)测定可为这种推测提供佐证.从图 5 可以看出,有机质在 129δ 化学位移处有很强的吸收峰.根据已有的图谱^[24]解析,化学位移在 110~160δ 范围主要是芳香碳或烯烃类不饱和碳的信号峰. Knicker^[25]等研究发现植物燃烧时,其中的碳水化和物和蛋白质类物质由于脱水和环化作用可形成芳香性碳.因此,古水稻土中的有机质主要来源于水稻秸秆的燃烧剩余物,后来由于洪水或海平面上升^[26],这些燃烧产生的 PAHs 则随燃烧灰烬被保留在土壤中.

除人为因素外,生物合成^[27,28]以及土壤中有机化合物在腐殖质化过程中快速芳香化也可形成多环芳烃^[29].据 Thiele 和 Brümmer 报道^[30],在缺氧的条件下植物中的芳香碳和腐殖质前体可形成 3 环以上的高环芳烃;而 Nap、Phe 和芘(perlyene)更容易在厌氧条件下由生物合成^[5,27].古水稻土中含有有较

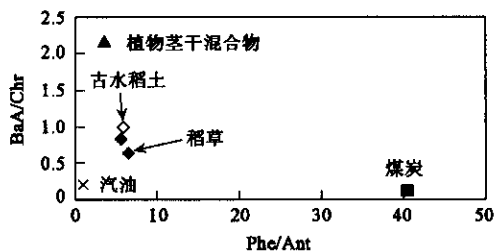


图4 不同来源的 Phe/Ant 和 BaA/Chr 值比较^[18~22]

Fig. 4 Ratios of Phe/Ant and BaA/Chr originating from different sources^[18~22]

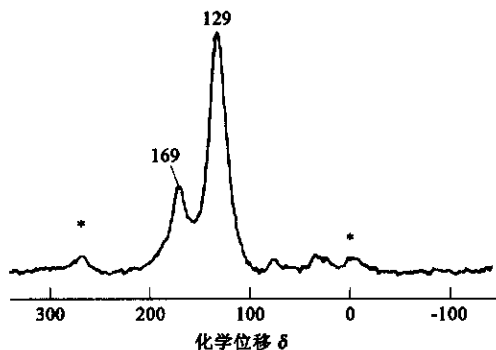


图5 古水稻土有机质固体¹³C-NMR图谱(图中星号表示旋转边带)

Fig. 5 Solid-state ¹³C-NMR spectra of soil organic matter derived from the ancient paddy soil (the asterisks indicate the spinning side bands)

高的有机质,而且在地下水位以下,长期的缺氧还原环境,有利于部分多环芳烃的合成,这可能也是古水稻土层 Nap 和 Phe 含量高的原因。

3 结论

PAHs 主要富集在表层水稻土中,其含量明显高于古代土壤和底层土壤;古水稻土中 PAHs 的含量高于同一时期的旱地土壤和底层土壤,人类从事农业生产活动亦可增加土壤中的有机污染物的含量。在古水稻土中,PAHs 含量接近工业化前土壤中的水平,主要以低环化合物为主,萘和菲含量最为丰富,而高环的 PAHs 含量较低。化合物间的分子比例及¹³C-NMR图谱显示,它们极可能来源于古代水稻秸秆的焚烧和有机物质在厌氧条件下的转化合成。

致谢:感谢浙江省文物考古研究所郑云飞博士对土壤中水稻植硅体的测定。

参考文献:

[1] Wilcke W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil—a review [J]. J. Plant Nutr. Soil Sci., 2000, **163**: 229~248.

[2] Edwards E T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the terrestrial environment—a review [J]. J. Environ. Qual., 1983, **12**(4): 427~441.

[3] Nam J J, Song B H, Eom K C, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in South Korea[J]. Chemosphere, 2003, **50**: 1281~1289.

[4] Tao S, Cui Y H, Xu B G, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin [J]. Sci. Total Environ., 2004, **320**: 11~24.

[5] Wilcke W, Müller S, Kanchanakool N, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in hydromorphic soils of the tropical metropolis Bangkok[J]. Geoderma, 1999, **91**: 297~309.

[6] Trapido M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profiles [J]. Environ. Pollut., 1999, **105**: 67~74.

[7] Krauss M, Wilcke W, Zech W. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate [J]. Environ. Pollut., 2000, **110**: 79~88.

[8] Atanassova I, Brümmer G W. Polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic and biopedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of Western Europe [J]. Geoderma, 2004, **120**: 27~34.

[9] 陈静,王学军,陶澍,等.天津地区土壤多环芳烃在剖面中的纵向分布特征[J].环境科学学报,2004, **24**(2):286~290.

[10] 丁金龙.长江下游新石器时代水稻田与稻作农业的起源[J].东南文化,2004, (2):19~23.

[11] 鲁如坤 主编.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,1999. 13~14, 107~108.

[12] Chen B, Xuan X, Zhu L, *et al.* Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China [J]. Water Res., 2004, **38**: 3558~3568.

[13] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S, *et al.* Organic contaminants in Welsh soils: polynuclear aromatic hydrocarbons [J]. Environ. Sci. Technol., 1989, **23**: 540~550.

[14] Vogt N B, Brakstad F, Thrane K, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and air: Statistical analysis and classification by SIMCA method [J]. Environ. Sci. Technol., 1987, **21**: 35~44.

[15] Colombo J C, Pelletier E, Brochu C, *et al.* Determination of hydrocarbon sources using *n*-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de La Plata Estuary, Argentina [J]. Environ. Sci. Technol., 1989, **23**: 888~894.

[16] Yang S Y N, Connell D W, Hawker D W, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in air, soil, and vegetation in the vicinity of an urban roadway [J]. Sci. Total Environ., 1991, **102**: 229~240.

[17] Pereira W E, Hostettler F D, Luoma S N, *et al.* Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California [J]. Mar. Chem., 1999, **64**: 99~113.

- [18] Kakareka S, Kukharchyk T I. PAH emission from the open burning of agricultural debris [J]. *Sci. Total Environ.*, 2003, **308**: 257~261.
- [19] Yan R, Zhu H, Zheng C, *et al.* Emission of organic hazardous air pollutants during Chinese coal combustion [J]. *Energy*, 2002, **27**: 485~503.
- [20] Khalili N R, Schwff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions [J]. *Atmos Environ.*, 1995, **29**: 533~542.
- [21] Jenkins B M, Jones A D, Turn S Q, *et al.* Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, **30**: 2462~2469.
- [22] Korenaga T, Liu X, Huang Z. The influence of moisture content on polycyclic aromatic hydrocarbons emission during rice straw burning [J]. *Chemosphere-Global Change Science*, 2001, **3**: 117~122.
- [23] 刘响. 旧唐书[M]. 北京: 中华书局, 1975. 747.
- [24] Hatcher P G, Rowman R, Mattingly M A. ^1H and ^{13}C NMR of marine humic acids [J]. *Org. Geochem.*, 1980, **2**: 77~85.
- [25] Knicker H, Almendros G, González-Vila, *et al.* ^{13}C - and ^{15}N -NMR spectroscopic examination of the transformation of organic nitrogen in plant biomass during thermal treatment [J]. *Soil Biol. Biochem.*, 1996, **28**: 1053~1060.
- [26] 张强, 朱诚, 刘春玲, 等. 长江三角洲 7000 年来的环境变迁 [J]. *地理学报*, 2004, **59**(4): 534~542.
- [27] Venkatesan M I. Occurrence and possible sources of perlyene in marine sediments—a review [J]. *Mar. Chem.*, 1988, **25**: 1~27.
- [28] Wileke W, Amelung W, Martius C, *et al.* Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest [J]. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2000, **163**: 27~30.
- [29] Lichtfouse É, Budzinski H, Garrigues P, *et al.* Ancient polycyclic aromatic hydrocarbons in modern soils: ^{13}C , ^{14}C and biomarker evidence [J]. *Org. Geochem.*, 1997, **26**: 353~359.
- [30] Thiele S, Brümmer G W. Bioformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil under oxygen deficient conditions [J]. *Soil Biol. Biochem.*, 2002, **34**: 733~735.