

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

京津冀与长三角区域大气 NO₂ 污染特征 王英, 李令军, 刘阳 (3685)

2008~2011年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析 杨俊益, 辛金元, 吉东生, 朱彬 (3693)

沧州市大气污染特征观测研究 王永宏, 胡波, 王跃思, 刘伟, 张武 (3705)

华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源 李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 王英锋, 李杏茹 (3712)

广州市交通主干道空气中苯系物的测量 叶丛雷, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 郑尼娜, 刘文彬, 黄祖照 (3718)

基于实时交通信息的道路机动车动态排放清单模拟研究 黄成, 刘娟, 陈长虹, 张健, 刘登国, 朱景瑜, 黄伟明, 巢渊 (3725)

柴油轿车燃用煤基 F-T 合成油的排放特性 胡志远, 程亮, 谭丕强, 楼狄明 (3733)

九龙江口滨海湿地生源要素空间分布特征 余小青, 杨军, 刘乐冕, 田原, 余正, 王昌付 (3739)

南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价 舒凤月, 刘玉配, 赵颖, 吴艳鹏, 李爱华 (3748)

天目湖流域湿地对氮磷输出影响研究 李兆富, 刘红玉, 李恒鹏 (3753)

北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究 李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 刘泽权, 单保庆 (3760)

云阳宗海湖的分布与来源 张玉玺, 向小平, 张英, 陈玺, 刘景涛, 王金翠, 张媛静, 孙继朝 (3768)

南方某城市地表水体中粪源性污染指示微生物的分布特征研究 孙傅, 沙婧, 刘彦华 (3778)

三峡库区大宁河藻细胞昼夜垂直迁移研究 张永生, 郑丙辉, 姜霞, 郑浩, 钟娜, 陈春宵 (3787)

江淮农村生态型排水系统构建及截污作用研究 单保庆, 李楠, 唐文忠 (3797)

人工湿地植物床-沟壕系统水质净化效果 汪仲琼, 张荣斌, 陈庆华, 魏宏斌, 王为东 (3804)

潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响 魏泽军, 谢建平, 黄玉明 (3812)

人工湿地处理含盐生活污水的特性研究 高峰, 杨朝晖, 李晨, 金卫红, 邓一兵 (3820)

催化湿式氧化法降解水中的 β -萘酚 刘杰, 于超英, 赵培庆, 陈革新 (3826)

ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究 孙倩, 周海燕, 曹梦华, 吴琳娜, 王琳玲, 陈静, 陆晓华 (3833)

微波改性 MWNTs/TiO₂ 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究 施周, 张茜, 张伟, 徐舜开, 张骅 (3840)

腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究 丁文川, 田秀美, 王定勇, 曾晓岚, 徐茜, 陈健康, 艾小雨 (3847)

臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究 邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢 (3854)

复合底物对颗粒化 EBPR 系统除磷特性的影响及优化试验研究 徐少娟, 孙培德, 郑雄柳, 董毅 (3859)

进水比例对水解反应器出水水质的影响研究 梁康强, 熊娅, 戚茂荣, 林秀军, 朱民, 宋英豪 (3868)

厌氧-准好氧联合型生物反应器填埋场渗滤液水质水量变化规律的研究 韩智勇, 刘丹, 李启彬, 陈馨 (3873)

我国城市污水处理回用调查研究 郭宇杰, 王学超, 周振民 (3881)

快雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征 姜鲁, 王继华, 李建忠, 辛佳, 李森, 刘翔 (3885)

黄土丘陵区刺槐林深层土壤有机碳矿化特征初探 马昕昕, 许明祥, 杨凯 (3893)

半干旱黄土丘陵区土壤结皮的地表水文效应 卫伟, 温智, 陈利顶, 陈瑾, 吴东平 (3901)

广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素 孔祥胜, 祁士华, 蒋忠诚, 黄保健 (3905)

酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究 王楠, 易筱筠, 党志, 刘云 (3916)

淋洗条件下砂土和粉土水盐运移过程的监测研究 付腾飞, 贾永刚, 郭磊, 刘晓磊 (3922)

空气注射修复苯污染地下水模拟研究 樊艳玲, 姜林, 张丹, 钟茂生, 贾晓洋 (3927)

不同终点检测 5 种双酚 A 类化合物对 MCF-7 的细胞毒性 张帅帅, 刘堰, 刘树深, 朱祥伟 (3935)

上海世博园后滩湿地糙足类群落特征及其对环境因子的响应 陈立婧, 吴艳芳, 景钰湘, 王聪, 张饮江 (3941)

耐盐石油烃降解菌的筛选鉴定及其特性研究 吴涛, 谢文军, 依艳丽, 李小彬, 王君, 胡相明 (3949)

高效降酚菌株 *Ochrobactrum* sp. CH10 生长动力学和苯酚降解特性的研究 陈晓华, 魏刚, 刘思远, 孙江曼, 王芳芳, 李昊源, 刘宇军 (3956)

四溴双酚 A 好氧降解菌的筛选及其降解特性研究 钱艳园, 刘莉莉, 于晓娟, 丁丛, 王志平, 施玉衡, 李晨君 (3962)

长期施用有机和无机肥对黑土 *nirS* 型反硝化菌种群结构和丰度的影响 尹昌, 范分良, 李兆君, 宋阿琳, 朱平, 彭畅, 梁永超 (3967)

三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究 何龙, 邱兆富, 吕树光, 逯志昌, 王治立, 隋倩, 林匡飞, 刘勇弟 (3976)

多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因子研究 肖文丹, 杨肖娥, 李廷强 (3983)

硫化物对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响 刘敬勇, 孙水裕 (3990)

关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究 纪莎莎, 李晓东, 徐旭, 陈彤 (3999)

第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文

稻田气溶胶 NH₃ 和气体 NO_x 排放在线测定研究 龚巍巍, 栾胜基 (4006)

一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制 文晓刚, 刘锐, 蔡强, 万梅, 汤灵容, 陈吕军 (4012)

基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究 孙少艾, 李洋, 周轶, 王海蛟, 孙英 (4018)

涪江流域农业非点源污染空间分布及污染源识别 丁晓雯, 沈珍瑶 (4025)

人工湿地不同区域基质磷含量的差异分析 曹雪莹, 种云霄, 余光伟, 仲海涛 (4033)

基于 RT-qPCR 选择性检测水中活性病原菌 林怡雯, 李丹, 吴舒旭, 何苗, 杨天 (4040)

消毒副产物生成的温度影响和动力学模型 张小璐, 杨宏伟, 王小任, 付静, 解跃峰 (4046)

一种厌氧微定量研究新方法 张仲良, 吴静, 蒋剑凯, 姜洁, 李怀志 (4052)

梧桐树叶作为反硝化碳源的研究 熊剑锋, 徐华, 阎宁, 张永明 (4057)

降解嗜盐菌 AD-3 的筛选、降解特性及加氧酶基因的研究 崔长征, 冯天才, 于亚琦, 董斐, 杨昕梅, 冯耀宇, 刘勇弟, 林汉平 (4062)

《环境科学》征订启事 (3711) 《环境科学》征稿简则 (3767) 信息 (3998, 4039, 4045, 4056) 专辑征稿通知 (4051)

广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素

孔祥胜^{1,2,3}, 祁士华², 蒋忠诚^{1,3}, 黄保健¹

(1. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 桂林 541004; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 武汉 430074; 3. 中国地质科学院岩溶生态系统与石漠化治理重点开放实验室, 桂林 541004)

摘要: 选择典型的广西乐业大石围巨型岩溶漏斗(天坑)为研究对象, 采集大石围漏斗不同部位的表层土壤, 采用气象仪器观测大石围漏斗的环境因子, 利用气相色谱-质谱仪(GC-MS)测定 16 种多环芳烃(PAHs)优先控制污染物。结果表明, 大石围天坑群地表(正地形)土壤中 \sum PAHs 浓度范围为 75.20 ~ 373.79 ng·g⁻¹, 平均值 120.70 ng·g⁻¹; 地下(负地形)土壤, 绝壁中 \sum PAHs 浓度范围为 19.88 ~ 330.79 ng·g⁻¹, 平均值 131.86 ng·g⁻¹; 底部中 \sum PAHs 浓度范围为 127.48 ~ 661.62 ng·g⁻¹, 平均值 395.22 ng·g⁻¹; 地下河(洞穴)中 \sum PAHs 浓度范围为 1132.11 ~ 1749.95 ng·g⁻¹, 平均值为 1412.39 ng·g⁻¹; 土壤中 PAHs 以 4~6 环为主。比值法推断大石围漏斗土壤 PAHs 的来源主要为化石燃料燃烧源, 主要污染途径为大气传输沉降。总体上, 大石围漏斗土壤中 PAHs 浓度的空间分布随温差和相对湿度的升高呈现地面-绝壁-底部-地下河(洞穴)逐渐增加, PAHs 显示“冷陷阱效应”的垂直富集与分异作用。影响 PAHs 分布的主要环境因素是温度, 其次是湿度、风向和风速, 在漏斗局部显示多环境因子共同作用。环境因子夏季影响大于冬季。监测发现, 2007 年比 2006 年大石围漏斗底部土壤中 PAHs 的浓度增加了 3.5 倍。因此, 本研究提出巨型岩溶漏斗 PAHs 的富集和分异作用与环境因素密切相关。

关键词: 多环芳烃; 巨型岩溶漏斗(天坑); 乐业大石围; 双层空间结构; 分布; 环境因素

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)11-3905-11

Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China

KONG Xiang-sheng^{1,2,3}, QI Shi-hua², JIANG Zhong-cheng^{1,3}, HUANG Bao-jian¹

(1. Institute of Karst Geology, Chinese Academy of Geological Science, Guilin 541004, China; 2. School of Environmental Studies, China University of Geoscience, Wuhan 430074, China; 3. Key Open Laboratory of Karst Ecosystem and Rocky Desertification Control, Chinese Academy of Geological Science, Guilin 541004, China)

Abstract: With typical Dashiwei karst great doline (Tiankeng) located in Leye county, Guangxi in China as study area, the soil samples of different karst topography were collected and analyzed utilizing GC-MS for the 16 PAHs. Environmental factors were observed by weather instrument. The results showed that the total PAHs concentration in soils of the ground (the positive landform) of Dashiwei great doline ranged from 75.20 ng·g⁻¹ to 373.79 ng·g⁻¹, with an average of 120.70 ng·g⁻¹. In Dashiwei great doline (the negative landform), the total PAHs concentration in soils of cliff ranged from 19.88 ng·g⁻¹ to 330.79 ng·g⁻¹, with an average of 131.86 ng·g⁻¹; the concentration of the bottom section ranged from 127.48 ng·g⁻¹ to 661.62 ng·g⁻¹, with an average of 395.22 ng·g⁻¹; and the concentration of the underground river ranged from 1132.11 ng·g⁻¹ to 1749.95 ng·g⁻¹, with an average of 1412.39 ng·g⁻¹. The PAHs compounds were mainly 4-6 rings PAH. The primary sources of PAHs were pyrogenic sources. The pollution approaches were mainly atmospheric transportation and deposition. As a whole, the spatial distribution of PAHs in soils in Dashiwei doline gradually increased from the surface-the cliff-the bottom-the underground river with the increase of temperature and relative humidity. Accumulation and differentiation of PAHs in a vertical way were showed by “coal trap effect”. Environmental factors influencing the distribution of PAHs in soils were majorly temperature, followed by humidity, wind direction and wind speed, and in some parts multi environmental factors worked together. The effect of the environmental factors was bigger in summer than in winter. Monitoring of PAHs discovered that the total PAHs concentration in soils of the bottom was 3.5 times higher in 2007 than in 2006. As a consequence, this study suggested that the accumulation and differentiation of karst doline was related with these important environmental factors.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons; karst giant doline (Tiankeng); Dashiwei Leye; double-layers space structure; distribution; environmental factor

多环芳烃(PAHs)是具有较强的致癌、致畸和致突变的物质, 美国环境保护署已经确定 16 种 PAHs 为优先污染物^[1], 其主要来源于人类的能源燃烧过程^[2]。多环芳烃可以在全球或区域范围内进

收稿日期: 2012-01-16; 修订日期: 2012-03-26

基金项目: 中国地质科学院岩溶地质研究所所控项目(200720); 国家自然科学基金项目(40473043)

作者简介: 孔祥胜(1965~), 男, 博士研究生, 高级工程师, 主要研究方向环境有机污染化学, E-mail: karstkxs@126.com

行大气远距离传输,随着温度和纬度(或高度)进行“全球蒸馏”和“蚱蜢跳效应”,并在传输过程中发生化合物组分的分异作用^[3,4].与平原地区相比,高山地区具有温度低、气压低、大气干湿沉降率高、山谷风及太阳光辐射量高等气候特征,对有机污染物远距离迁移具有冷凝沉降作用^[5].与非岩溶地区相比,岩溶石山地区独特的地表和地下组成的双层结构空间的地下河(洞穴)^[6].随着经济的快速发展,更多的 PAHs 进入环境中,岩溶(洞穴)生态系统可能成为持久性有机污染物(POPs)最终残留或归宿地,大石围漏斗群可能成为 PAHs 大气远距离传输的“汇”区,洞穴生物多样性^[7]将受到威胁.许多研究者对世界上的南极^[8]、北极^[9]、高山^[10]和冰川^[11]特色区域(POPs 的“冷陷阱区”)进行了研究,但是把岩溶地区作为 POPs 的特色区域研究很少.关于广西大石围巨型岩溶漏斗土壤中 PAHs 分布特征,前期作了初步研究^[12],研究结果表明漏斗底部土壤中 PAHs 浓度高于坑口.本研究以大石围巨型漏斗口部-绝壁-底部-地下河为主线,进一步探索 PAHs 在大石围岩溶漏斗特殊环境土壤中迁移、富集、分异过程及其与环境因素的关系,揭示自然作用力形成的岩溶漏斗与人类为主要排放污染源的多环芳烃的相互作用规律.因此本研究对岩溶地区的生态系统安全具有重要的科学意义.

1 研究区域概况

如图 1(a)所示,广西乐业县大石围漏斗群地处我国三大地形阶梯中第二阶梯的贵州高原向广西盆地倾降过渡的斜坡地带,海拔高程在 800 ~ 1 500 m 之间,属于高峰丛深洼地岩溶地貌.研究区距离北回归线(23°26'21.45")北侧约 160 km,位于乐业县城北西面 11.7 km,距离广西首府南宁 456 km,距离百色市 192 km.研究区域发育有广西四大地下河之一的百朗地下河,强烈的地下河与碳酸盐岩的溶蚀作用发育了大石围塌陷型漏斗 28 个.研究选择的大石围大型漏斗^[13]是最大的,其西峰脚与百朗地下河相连通.大石围漏斗呈梨状,四周直立封闭,最大深度 613 m,东西长 600 m,南北宽 420 m,底部面积 $1.05 \times 10^5 \text{ m}^2$,容积 $7.475 \times 10^7 \text{ m}^3$.大石围漏斗的土壤地面为粉状棕色石灰土,绝壁为风化细粉状白色或灰白色土,底部为含腐殖质较高的粉状棕色石灰土,地下河细粉状棕色土.

2 样品采集与测试

2.1 样品采集

于 2007 年 11 月采集大石围漏斗及周边区域表层土壤样品,采集深度为 0 ~ 15 cm.根据当地春、夏季以东南风为主导风向,冬季以北、西北风为主导风向的气象条件,以大石围漏斗底部为中心点,沿地表东南-西北方向两端各 10 km 的剖面,每间隔 1 ~ 2 km 采集土壤样品 1 个,共 15 个样;沿大石围漏斗东峰、西峰两绝壁每隔 80 m 采集土壤样品 1 个,各 560 m 共 14 个;底部东峰脚至西峰脚“天窗”(与百朗地下河连通的洞口)每间隔 100 m 采集 1 个样,600 m 共 6 个样;沿地下河(洞穴)纵深每 250 m 采集岸边土壤样品 1 个,500 m 共 3 个样;总计 38 个样品.采用不锈钢铲采集,样品在野外包装于聚乙烯袋中密封,迅速带回实验室于 -20℃ 冷冻保存至分析.采样高程范围 873 ~ 1 480 m,采样点布设见图 1(c).

2.2 气象参数观测

为了了解大石围巨型漏斗内外气象温度、湿度、风速、风向的变化情况,选择具有代表性的夏季、冬季的晴天进行观测.于 2010 年 7 月 5 ~ 7 日和 12 月 20 ~ 22 日,采用 PH 野外自动气象站、ST-302 型温湿度自动监测仪(台湾产)和 PH 便携式风速风向仪. PH 野外自动气象站安放于东峰顶以观测区域范围的风速风向作为参照点;在大石围南垭口、东垭口、北垭口分别布设温湿度自动监测仪和 PH 便携式风速风向仪,连续 3 d 观测进出大石围漏斗的风向风速,每天观测时段为 08:00 ~ 19:00;天坑绝壁、底部和地下河(洞穴)内的观测由专业探险人员采用 SRT 单绳攀岩设备并携带温湿度自动监测仪和 PH 便携式风速风向仪,沿东峰绝壁(Eb1 ~ Eb7)、天坑底部(D1 ~ D6)、地下河(DXH1 ~ DXH3)采样线路进行.由于探险人员和设备的原因,西、东峰绝壁不能同时进行,西峰绝壁(Wb1 ~ Wb7)只能单独进行观测.由于进入大石围巨型漏斗具有风险,因此大石围漏斗内的环境因子观测只进行 1 d,且地面与地下的观测同时进行.

2.3 材料与仪器

2.3.1 主要试剂与仪器

所有样品分析在中国地质大学(武汉)生物地质和环境地质国家重点实验室完成.

实验所用试剂:二氯甲烷和正己烷(农残级)、丙酮(色谱级);无水硫酸钠(分析纯),在 450℃ 的马弗炉中焙烧 4 h,干燥备用;硅胶、氧化铝(100 ~ 200 目,层析用),用二氯甲烷经索氏提取器抽提 72 h 后,于 60℃ 下烘干,硅胶在 180℃、氧化铝在

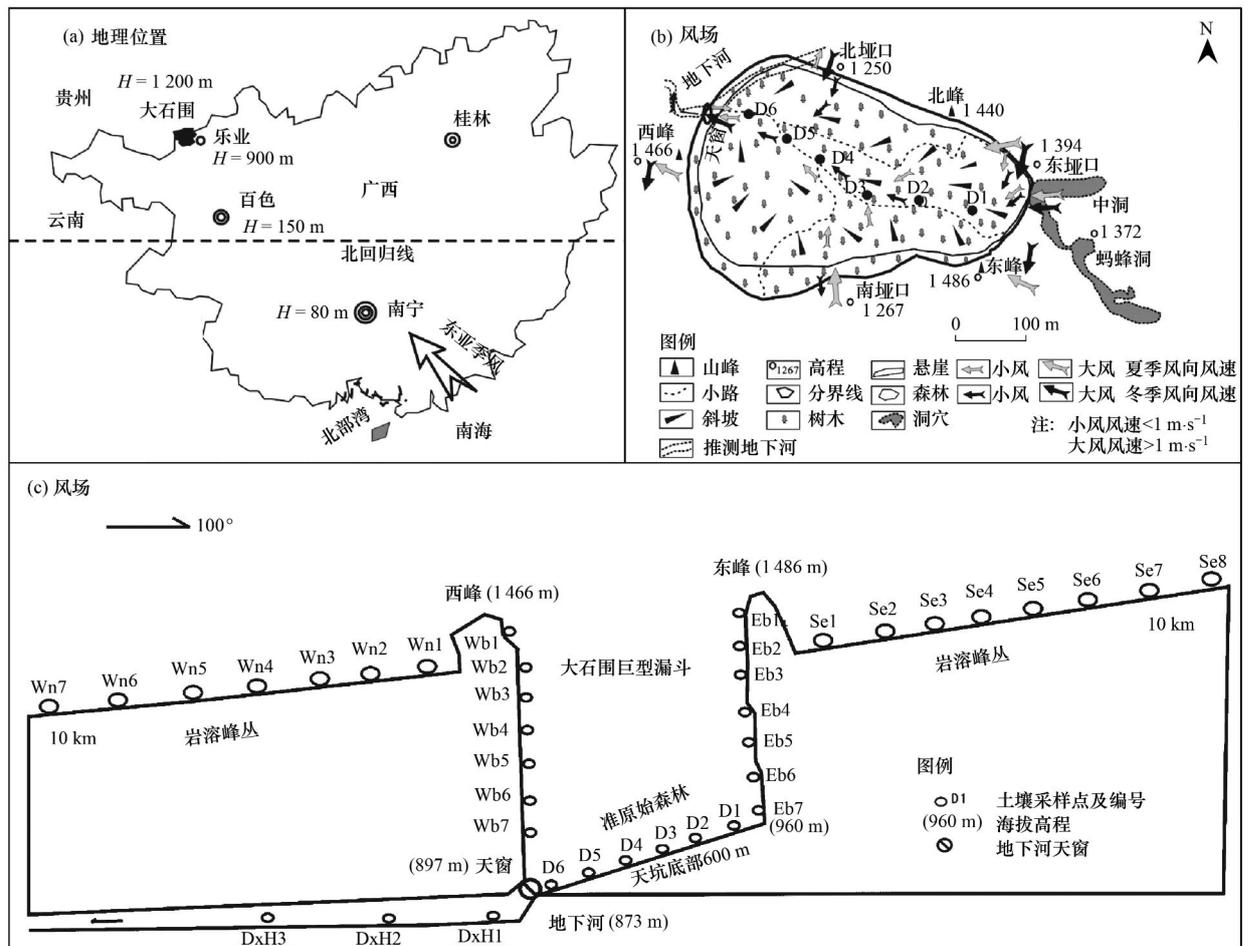


图1 研究区地理位置、大石围漏斗采样点和风场示意

Fig. 1 Location of study area and sampling stations and wind field in Dashiwei giant doline

240℃分别活化 12 h,待冷至室温时再加入其质量 3% 的去离子水降活性,平衡后储于干燥器中备用. 美国 EPA 规定的 16 种 PAHs 优先污染物混合标准溶液(美国 Supesco);回收率替代标样为:二氢萘-d₁₀,萘-d₈,菲-d₁₀,蒽-d₁₂,菲-d₁₂和苯并[g,h,i]菲-d₁₂;内标物质为六甲基苯.

2.3.2 样品的提取和净化

土壤样品经冷冻干燥机干燥后粉碎通过 100 目不锈钢筛子,PAHs 的回收率替代标样混合物在萃取之前加入到每一个样品中,称取 20.0 g 样品采用索氏萃取法用 120 mL 二氯甲烷循环蒸馏 24 h,萃取物被浓缩至 2 mL,加入 10 mL 正己烷后浓缩到约 1~2 mL(3 次替换).用二氧化硅与氧化铝层析柱(采用 1 cm 内径玻璃柱管,自下至上以 2:1 体积比填入硅胶、氧化铝,共 9 mL,柱顶加 1 mL 无水硫酸钠)分离净化,用 25 mL 的二氯甲烷/正己烷(2:3, 体积比)混合液淋洗柱体,过柱后的液体再继续浓缩至 0.5 mL,然后转移至 2 mL 的细胞瓶中,用氮气

吹至 0.2 mL,加入 4 μL 内标物(六甲基苯)放入冰箱中待测. 16 种多环芳烃目标分析物为: 2~3 环包括萘(Nap)、萘烯(Acy)、萘(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(FLA) 7 种,4 环包括芘(Pyr)、苯并[a]蒽(BaA)、蒽(Chr)、苯并[b]荧蒽(BbF)、苯并[k]荧蒽(BkF) 5 种,5 环包括苯并[a]芘(BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒽(DaA) 3 种,六环为苯并[g,h,i]菲(BgP).

2.3.3 仪器分析条件

气相色谱-质谱联用仪(安捷伦 6890N/5975MSD GC/MS),配 Agilent 7683B 自动进样器. GC/MS 条件:使用 Agilent DB-5 气相毛细管柱(5% 苯基甲基聚硅氧烷),规格为 30 m×0.25 mm×0.25 μm;载气为高纯 He 气(99.999%),柱流速 1.5 mL·min⁻¹,进样口温度为 260℃,采用不分流进样方式进样. 检测器温度为 180℃,炉温程序在 60℃ 时保持 5 min,并以 3℃·min⁻¹ 的速率增加至 290℃,在 290℃ 保持 40 min,同时进样器和检测器温度分别维

持在 270℃ 和 280℃. 质谱的 EI 电离源为 70 eV, 离子源温度 280℃.

2.3.4 质量控制/质量保证(QA/QC)

每 18 个样品为 1 批, 每批样品包含平行样、方法空白和加标空白. 平行样不少于采样总数的 10%, 平行样的相对误差 < 20%; 每批 1 个空白样, 无目标化合物检出; 回收率指示物的回收率范围为

72% ~ 103%, 最终结果经回收率校正. 分析方法检出限为 0.8 ~ 1.4 ng·g⁻¹.

3 结果与讨论

3.1 漏斗土壤中 PAHs 的浓度、来源和污染水平
大石围漏斗区域土壤中多环芳烃的浓度详见表 1.

表 1 大石围巨型漏斗群区土壤中多环芳烃的浓度(干重)/ng·g⁻¹

Table 1 Residual levels of selected PAHs in soils from Dashiwei giant doline area (DW)/ng·g⁻¹

PAHs	地面东南剖面			地面西北剖面			大石围东峰剖面		
	范围	均值	标准差	范围	均值	标准差	范围	均值	标准差
Nap	5.43 ~ 9.05	8.85	2.62	5.87 ~ 9.28	7.67	1.31	ND ¹⁾ ~ 36.28	11.55	11.55
Acy	0.80 ~ 10.54	3.18	3.33	0.65 ~ 1.55	1.04	0.28	ND ~ 1.99	0.28	0.75
Ace	0.35 ~ 1.98	0.79	0.53	ND ~ 0.47	0.14	0.18	ND	0	0.00
Flu	0.69 ~ 3.36	2	1.06	1.44 ~ 2.15	1.74	0.23	ND ~ 6.46	0.92	2.44
Phe	2.20 ~ 10.95	8.25	3.75	5.27 ~ 7.41	6.09	0.75	8.97 ~ 22.80	12.45	4.67
Ant	6.20 ~ 12.72	9.81	2.94	5.59 ~ 7.14	6.53	0.57	ND ~ 21.92	10.76	6.35
FlA	1.40 ~ 6.43	5.6	3.83	2.33 ~ 6.35	3.52	1.34	ND ~ 10.63	4.39	3.26
Pyr	1.72 ~ 11.92	4.35	3.20	1.69 ~ 4.77	2.68	1.03	ND ~ 8.23	2.41	2.94
BaA	3.40 ~ 8.88	4.85	1.74	3.50 ~ 5.68	4.44	0.79	ND ~ 22.53	6.57	8.21
Chr	4.26 ~ 18.44	12.77	5.12	8.12 ~ 15.88	11.72	2.78	ND ~ 31.45	10.93	12.15
BbF	7.13 ~ 25.57	22.72	16.78	11.64 ~ 24.88	16.1	4.79	ND ~ 62.54	8.93	23.64
BkF	9.66 ~ 82.71	21.98	24.23	7.59 ~ 17.72	10.85	3.60	ND ~ 35.25	6.98	12.78
BaP	5.76 ~ 42.05	14.09	11.65	5.15 ~ 8.88	6.49	1.18	ND ~ 17.93	2.56	6.78
InP	1.76 ~ 45.43	13.22	14.17	1.96 ~ 6.25	4.29	2.30	ND ~ 9.01	2.79	3.88
DaA	1.46 ~ 58.11	9.68	19.59	ND ~ 2.91	1.17	0.75	ND ~ 13.30	1.90	5.03
BgP	3.84 ~ 12.40	8.33	2.83	2.65 ~ 11.17	6.45	2.59	ND ~ 19.47	2.78	7.36
∑ PAHs	78.26 ~ 373.79	150.47	94.43	96.05 ~ 186.89	90.92	15.50	19.88 ~ 308.79	86.20	99.89
2~3 环 ∑ PAHs	26.41 ~ 48.67	38.48	8.91	23.74 ~ 30.63	26.73	2.72	19.88 ~ 98.09	40.35	26.19
4 环 ∑ PAHs	33.26 ~ 169.51	66.67	43.02	34.25 ~ 68.49	45.79	12.07	ND ~ 160.00	35.83	56.16
5~6 环 ∑ PAHs	15.5 ~ 156.52	45.32	46.07	13.31 ~ 21.12	18.40	4.42	ND ~ 50.70	10.03	18.31

PAHs	大石围西峰剖面			大石围底部剖面			百朗地下河剖面		
	范围	均值	标准差	范围	均值	标准差	范围	均值	标准差
Nap	16.86 ~ 86.90	39.27	23.34	8.78 ~ 34.55	23.48	8.71	3.93 ~ 4.77	4.26	0.45
Acy	ND ~ 6.62	1.81	2.59	1.05 ~ 4.22	2.70	1.20	0.04 ~ 0.44	0.23	0.20
Ace	ND ~ 2.76	0.56	1.06	0.51 ~ 1.96	1.16	0.63	0.06 ~ 0.08	0.07	0.01
Flu	ND ~ 7.92	3.27	3.56	0.33 ~ 7.89	4.20	2.71	0.15 ~ 1.09	0.65	0.47
Phe	ND ~ 22.15	11.96	8.41	10.55 ~ 28.77	18.23	9.04	5.69 ~ 14.72	9.23	4.82
Ant	ND ~ 21.45	11.7	7.89	10.13 ~ 30.95	19.58	9.66	4.21 ~ 11.07	6.89	3.67
FlA	ND ~ 13.23	8.20	4.72	4.60 ~ 18.83	10.86	5.40	2.62 ~ 7.92	5.60	2.71
Pyr	ND ~ 11.90	5.01	4.19	3.21 ~ 13.25	8.31	3.92	2.00 ~ 5.81	4.36	2.06
BaA	ND ~ 19.19	8.51	7.60	ND ~ 36.35	11.74	13.72	4.51 ~ 16.07	10.45	5.79
Chr	ND ~ 29.46	14.00	12.14	11.88 ~ 83.72	39.49	25.79	651.95 ~ 1 312.47	959.97	332.50
BbF	ND ~ 70.89	32.38	27.72	18.11 ~ 130.25	61.40	40.37	99.74 ~ 131.93	104.87	24.89
BkF	ND ~ 64.21	22.16	22.94	15.27 ~ 162.47	71.41	56.44	91.72 ~ 159.69	120.33	35.24
BaP	ND ~ 38.98	8.05	14.34	ND ~ 106.98	52.79	70.77	130.47 ~ 215.04	185.2	39.16
InP	ND ~ 16.46	6.82	4.69	ND ~ 107.40	22.86	20.32	37.09 ~ 152.90	69.69	3.25
DaA	ND ~ 8.74	1.25	3.30	3.58 ~ 18.29	10.58	5.76	4.94 ~ 39.80	19.45	18.15
BgP	ND ~ 17.86	2.55	6.75	10.12 ~ 74.70	36.41	27.59	0.55 ~ 20.62	8.41	10.72
∑ PAHs	63.07 ~ 330.79	177.50	90.85	127.48 ~ 661.62	395.22	211.05	1 132.11 ~ 1 749.95	1 412.39	312.88
2~3 环 ∑ PAHs	48.58 ~ 102.99	76.76	20.91	40.93 ~ 120.16	80.21	32.79	16.70 ~ 39.16	26.93	11.36
4 环 ∑ PAHs	ND ~ 195.65	82.06	70.93	72.5 ~ 375.55	192.36	121.68	883.15 ~ 1 610.60	1 200.22	372.59
5~6 环 ∑ PAHs	ND ~ 81.69	18.67	28.60	32.93 ~ 215.05	122.64	73.34	122.65 ~ 224.02	185.48	54.87

1) ND 代表未检出

地面东南-西北剖面土壤中 \sum PAHs 平均浓度为 $120.70 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中 2~3 环的占 27.01%, 4~6 环的占 72.98%.

东峰绝壁土壤中 \sum PAHs 平均浓度为 $86.21 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中 2~3 环的占 46.81%、4~6 环的占 53.20%; 西峰绝壁土壤中 \sum PAHs 平均浓度为 $177.50 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中 2~3 环的占 43.25%、4~6 环的占 56.75%; 漏斗底部土壤中 \sum PAHs 平均浓度为 $395.22 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中 2~3 环的占 19.31%、4~6 环的占 80.69%; 地下河(洞穴)土壤中 \sum PAHs 平均浓度为 $1412.39 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中 2~3 环的占 1.91%、4~6 环 98.14%. 总体上, 土壤中以中、高环 PAHs 为主, 但各岩溶地形有差异; PAHs 检出率漏斗地面、底部和地下河较高, 绝壁检出率较低.

有关 PAHs 来源和解析, 研究表明^[14], 当 $\text{ANT}/(\text{ANT} + \text{PHE})$ 比值 < 0.1 时, 为石油源; 当 $\text{ANT}/(\text{ANT} + \text{PHE}) > 0.1$ 时, 为燃烧源. $\text{FIA}/(\text{FIA} + \text{Pyr}) < 0.40$, 表征以石油源为主; $0.40 < \text{FIA}/(\text{FIA} + \text{Pyr}) < 0.50$, 表征石油类物质燃烧源; $\text{FIA}/(\text{FIA} + \text{Pyr}) > 0.50$, 表征以草、木、煤燃烧源为主. 大石围漏斗地面、东峰绝壁、西峰绝壁、天坑底部、地下河的 $\text{ANT}/(\text{ANT} + \text{PHE})$ 比值分别为 0.52、0.46、0.49、0.51、0.42, 均大于 0.10; $\text{FIA}/(\text{FIA} + \text{Pyr})$ 比值分别为 0.56、0.62、0.65、0.57、0.56, 均大于 0.50; 表征 PAHs 主要来源于化石燃料燃烧, 即煤燃烧和汽车尾气. 因为大石围漏斗位于偏远山区, 所以 PAHs 的来源方式主要为大气远距离传输沉降.

为了便于对比大石围天坑 PAHs 的污染水平, 研究选择了全球较偏远的特色地区进行. 大石围天坑研究区正地形土壤的污染水平 ($122.68 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 远低于西藏高原东部^[15] ($0.83 \sim 14.41 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 与西藏拉萨市拉鲁湿地^[16] ($85.45 \sim 195.07 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、南极詹姆斯罗丝岛^[17] ($34.9 \sim 171 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 相当; 低于欧洲高山湖^[18] 比利牛斯山脉鲁东湖附近表层土壤 ($770 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、塔特拉山脉拉多夫湖附近表层土壤 ($1900 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$); 比同是偏远喀斯特地区的且位于大石围天坑北面约 100 km 的贵州省黔南州^[19] 罗甸县土壤含量(平均值 $43.7 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 高. 与经济较发达的喀斯特地区桂林大岩洞穴^[20] 比较, 也高于其洞外的污染水平(平均值 $105.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 大石围天坑负地形天坑底部和地下河土壤中 PAHs 含量(平均值分别为 $395.22 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1412.39 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$),

除与欧洲高山湖^[18] 相当外, 均高于上述偏远地区的污染水平. 尤其值得注意的是, 其污染水平已接近中国经济较发达地区杭州^[21] ($59.71 \sim 615.8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$)、珠江三角洲^[22] ($31.5 \sim 791.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). 根据荷兰将 \sum PAHs 含量低于 $50 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的土壤视为无污染这一治理标准^[23], 可知大石围漏斗地面(正地形)已经受到 PAHs 微轻度污染, 但是由于岩溶漏斗的双层空间结构, 导致的“冷陷阱效应”使底部和地下河受到中度污染.

3.2 岩溶漏斗土壤中 PAHs 的分布与环境因素

研究表明温度、湿度、风速和风向是影响持久性有机污染物迁移、沉降的重要环境因子. 叶兆贤等^[24] 报道了 PAHs 干湿沉降与湿热因子和干冷因子有关, 风速风向是控制 PAHs 大气干湿沉降的一个重要因子. 张树才等^[25] 报道不同风向与 PAHs 干湿沉降的相关性, 且较低风速有利于降尘的沉降, 当风速逐渐增加, 沉降速率逐渐减少. 李军等^[26] 报道气态和颗粒物中 PAHs 的浓度值与温度、湿度和风向有关. 由于 PAHs 在土壤中的残留浓度与环境因素密切相关外, 还受其化合物本身的物理化学性质以及土壤有机碳、黏土矿物组成和土壤级配等物理化学性质控制, 因此本研究主要讨论环境因素温度、相对湿度、风速和风向与土壤中 PAHs 的关系.

3.2.1 PAHs 分布与温度和湿度的关系

(1) 地面东南-西北剖面

如图 2(a) 所示, 大石围漏斗区东南-西北土壤剖面 PAHs 的分布呈向西北倾斜的锯齿状曲线, 中间出现两个浓度高峰值, 分别为大石围天坑和吕荣屯村 (Se6 采样点). 采样点 Se6 土壤中 PAHs 浓度值高主要来源于山民的生活燃烧草、木排放 PAHs 所致; 而大石围天坑底部土壤中 PAHs 浓度明显高于周边土壤, 说明天坑的地面与地下双层结构构成的特殊环境有利于 PAHs 的沉降和滞留. 从大尺度的远距离传输分析, 乐业县属广西桂西北高寒山区, 年平均气温 (16.6°C) 比东南面的南宁和百色盆地 (22°C) 低 5°C ^[27], 温度梯度为 $0.5^\circ\text{C}/100 \text{ m}$; 年平均相对湿度 (83%) 比南宁市 (79%) 和百色 (76.7%) 高; 降雨量 (1400 mm) 比南宁 (1304 mm) 和百色 (1070 mm) 盆地大; 海拔(高程 1200~1480 m) 比南宁(高程 80 m)、百色(高程 150 m) 盆地高 1000 m 以上. 另外, 大石围漏斗区位于北回归线北侧 100 km, 是热带与温带的分界线, 也是 POPs 从易挥发区(温度高)向沉降区(温度低)降落的分

界线^[3]. Daly 等^[28]建立的山地土-气交换模式进一步指出气流的上升运动增加了降雨量,从而增加了 PAHs 的湿沉降;低气温有利于 POPs 分配到微粒子上的干沉降,同时也有利于 POPs 气溶胶的沉降.因此,大石围漏斗群区具有与世界上其他偏远高山 POPs 汇集区一样的有利条件.总体上,大石围漏斗地面土壤中 PAHs 的浓度与研究区较高纬度(低温区)和高湿度(降雨量)密切相关.

(2) 东西峰绝壁垂直剖面

如图 2(b) 所示,在大石围漏斗绝壁,夏季和冬季温差从上至下呈增加趋势,温度梯度分别为 0.6 和 0.38℃/100 m;夏季相对湿度从上至下呈逐渐增加,而冬季变化不大,但冬季相对湿度(88.5%)高于夏季 18%.总体上,西峰绝壁土壤中 PAHs 的浓度高于东峰,从地形和太阳辐射时间分析,这主要是随着地球的转动,东峰受到较强的太阳西照时间较长,而西峰则反之,且西峰脚下有天窗与百朗地下河相连,由此推测西峰一侧温度比东峰低,湿度比东峰要高(因人员关系未能同时观察东西峰的温度、湿度).东西峰绝壁上土壤中 PAHs 的分布基本与上述所观测或观察到的现象是相符的,与 Martí 等^[29]报道的紫外线辐射和温度对 PAHs 具有光降解作用的机制是一致的.

图 2(b) 显示,两绝壁土壤中 PAHs 含量上部高于下部,且 PAHs 的组成差异较大.东峰绝壁 Eb2、Eb4、Eb5、Eb6、Eb7 和西峰绝壁 Wb1、Wb4、Wb6、Wb7 采样点土壤中 PAHs 的 LMW/HMW 比值 > 1,即以 2~3 环为主,浓度较低.许多研究^[30]表明,大气气溶胶中 PAHs 的组成主要以 2~3 环为主.这些采样点大多数位于绝壁的下部,垂直角度 < 90°或被其上部岩石遮挡,受大气湿沉降影响较小,因此土壤中 PAHs 的来源主要依靠土-气交换或淋滤作用.而采样点土壤中 Eb1、Eb3、Wb2、Wb3、Wb5 的 LMW/HMW 比值 < 1,即 4~6 环 PAHs 为主,且浓度值较高,这些采样点位于漏斗的上部(Eb1)或突出部位(Wb2、Wb3),因此土壤中 PAHs 来源直接受大气干湿沉降的影响,其 PAHs 的组成与地面东南-西北剖面的一致,也与笔者研究^[31]的大石围漏斗的春夏季干湿沉降中 PAHs 的组成相吻合.尽管绝壁中土壤 PAHs 组成存在较大差异,但是从以下 3 方面分析均可看出环境因素对绝壁土壤中 PAHs 的分布影响较大:首先,从大石围漏斗口部看,除 Se6 采样点位于村庄附近受人为污染外,同是受大气干湿沉降直接影响的 Eb1、Wb2、Wb3 采样点土壤 PAHs

浓度(分别为 308.79、193.86 和 330.79 ng·g⁻¹)明显高出地面东南-西北剖面的采样点[见图 2(a)和图 2(b)],这是由于漏斗口部的温度发生突然的降低,使口部土壤中的 PAHs 比口部外的区域不易于挥发或易于“陷落”造成.其次,东西峰绝壁从上至下随温差和湿度增加,4~6 环的 PAHs 比例逐渐减少,低环 PAHs 与高环发生了分异现象,说明温度对中、高环 PAHs 产生优先沉降作用.再次,在绝壁东西峰高程 1 220~980 m 范围出现一个峰值,基本上在相同的高程 1 140~980 m,这与夏季和冬季分别出现较高的温差和湿度相对应.东峰绝壁中部 Eb4(高程 1 220 m)出现 PAHs 最低浓度值可能与有机质含量特别低有关.总的来说,绝壁土壤中 PAHs 的分布主要受到温差和相对湿度的控制.

(3) 漏斗底部-地下河剖面

如图 2(c) 所示,在漏斗底部至地下河剖面,夏季温差由东峰脚的 D1 至地下河 D6 采样点呈直线上升趋势,当到达地下河(洞穴)天窗内侧,温差达到最大值 15.8℃,温度梯度为 2.6℃/100 m.冬季漏斗的气温随深度逐渐降低,但在地下河的 DXH1 采样点时,温度基本上与地面相当,在进入地下河 250 m 后温度有所上升,随后在 DXH3 处基本稳定在 16.2℃;与坑外温度比较,底部温度差 3.5℃(温度梯度为 0.58℃/100 m),地下河温差 -3.2℃(即地下河温度高于地面温度,温度梯度为 -0.64℃/100 m).大石围漏斗内相对湿度总体上随深度逐渐增大,底部、地下河平均湿度夏季分别为 75% 和 91%,冬季分别为 90% 和 96.0%.总的来说,无论夏季还是冬季,大石围漏斗内的温度均低于坑外,并且夏季温差大于冬季.夏季地下河的温差最大,冬季地面与地下河温差呈负值;夏季地面与地下的相对湿度均小于冬季.

从图 2(c) 可以看出,漏斗底部-地下河曲线呈现 3 个峰值,底部由东至西在 D1 和 D6 采样点出现 2 个峰值,地下河随纵深 DXH1~DXH3 逐渐产生 1 个峰值. D3 采样点较高的相对湿度和温差,但出现较低的浓度值; D3 采样点向东至 D1 PAHs 浓度随温差降低呈梯级增高,得到一个相反的结果; D3 采样点向西至 D5 PAHs 浓度随温差升高呈梯级增高,之后在天窗外侧附近 D6 采样点则突然降至最低值;这些异常现象与温度、湿度有关外,可能与风速风向多因子作用有关.地下河(洞穴)土壤中 PAHs 浓度沿纵深随夏季温度逐渐降低、相对湿度增大呈现增高的趋势,冬季温差呈负值、高相对湿

度对土壤中 PAHs 浓度影响不大. 但是地下河岸边土壤 PAHs 的升高, 是否与上游来水的贡献有关呢? 根据笔者曾经对穿过大石围漏斗底部地下河断面的沉积物进行了研究^[32], 结果显示 0~5 cm 深度的表层沉积物中 PAHs 浓度为 115.42 ng·g⁻¹, 比河岸边土壤的 PAHs 平均浓度 1 412.39 ng·g⁻¹ 低 12 倍, 显然上游河水携带的 PAHs 对地下河岸边土壤 PAHs 升高的贡献较小, 其主要来源于长期大气气溶胶和颗粒物在传输过程中 PAHs 的沉降. 总体上, 底部和地下河的温差和相对湿度均高于地面和绝壁, 土壤中 PAHs 的平均浓度要比地面和绝壁高, 因此底部和地下河土壤中 PAHs 的分布也主要受到温差和相对湿度的控制.

3.2.2 PAHs 分布与风向和风速的关系

(1) 地面东南-西北剖面

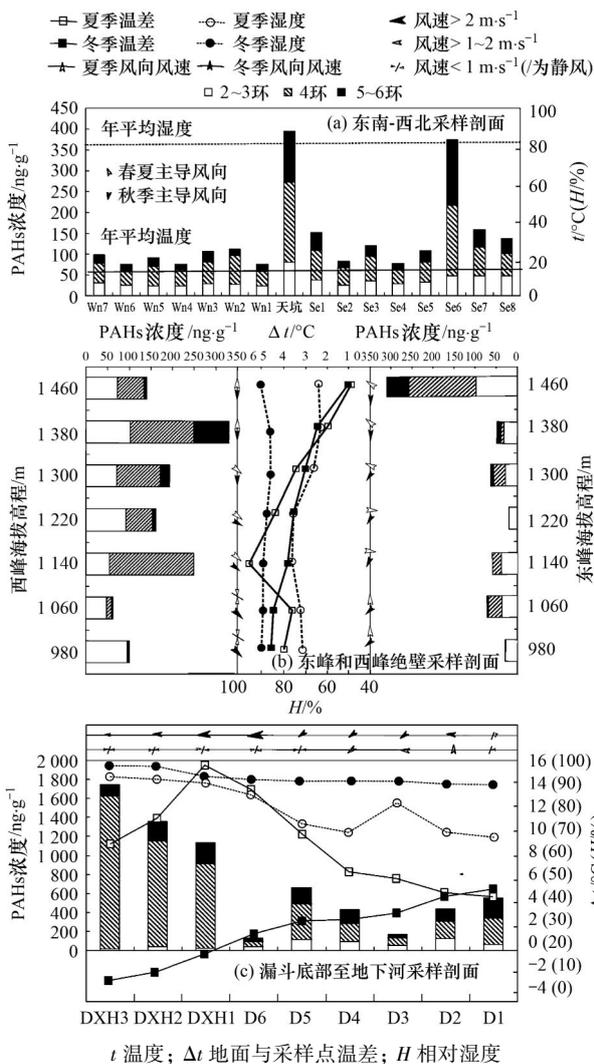


图 2 大石围漏斗土壤剖面 PAHs 分布与环境因素

Fig. 2 Relationship between distribution of PAHs and environmental factors in soils in Dashiwei doline

如图 1(a) 所示, 研究区的东南方为北部湾经济区、南宁和百色市, 是广西重要的工业区 (污染源区). 图 2(a) 所示, 受东亚季风气候的影响^[27], 当地气候特征春、夏季主导风向为东南风, 平均风速为 1.6 m·s⁻¹; 秋、冬季主导风向为北、西北风, 平均风速为 1.8 m·s⁻¹. 研究区土壤中 PAHs 的来源主要为东南方经济发达地区大气远距离传输, 而西北面 40 km 处 (红水河对岸), 属经济欠发达地区的贵州省, 地面东南-西北剖面曲线向西北倾斜, 并且 2~3 环、4 环、5~6 环的平均 \sum PAHs 浓度值均分别高于西北剖面 30.54%、31.32%、59.40%, 这种土壤的分布特征与季风环流和风向是一致的. 与文献^[32]中报道的城市、郊区、乡村剖面土壤中 PAHs 浓度随距离增加而逐渐降低的结果是一致的, 也与笔者报道的大石围天坑群大气干湿沉降中 PAHs 的沉降通量春、夏季明显高于秋、冬季是一致的^[31]. 因此东南-西北剖面土壤中 PAHs 分布与大区域范围的季风环流和风向有关.

(2) 东西峰绝壁垂直剖面

如图 1(b) 所示, 在夏季, 大石围漏斗周边地面风场整体表现为: 风主要从南垭口、东垭口两个方向通过大石围漏斗, 当东垭口的风在风速较大时, 在南垭口可测到来自东垭口方向减弱的风; 当南垭口风速较大时, 受西峰绝壁的阻拦后, 一部分风由北垭口流出, 一部分风顺天坑绝壁弧面吹至东垭口, 一部分风沿绝壁下沉至漏斗底部. 在冬季, 漏斗地面的风场整体呈现为: 风主要从东垭口、北垭口越过 大石围天坑一部分风由南垭口流出, 另一部分风下沉至漏斗底部. 如图 2(b) 所示, 在夏季, 东峰绝壁上 部 Eb1~Eb3 采样点主要观测到从东垭口进入大石围漏斗下沉的东南风, Eb4~Eb5 观测到南风从南垭口进入大石围漏斗受西峰阻挡后, 沿漏斗壁弧形吹至东峰一侧的下沉的西风, Eb6~Eb7 观测到由南垭口下沉后吹至东峰脚的南风; 西峰绝壁上 Wb1、Wb2 观测到由南垭口吹过漏斗后减弱的南风, Wb3 位置观测到东南风, Wb4、Wb5 采样点出现西北、北风, 可能是东南风受西峰阻挡向下反转所致, 但是 Wb6、Wb7 位置为静风. 在冬季, 东峰绝壁上 Eb1、Eb2 观测到由东垭口进入大石围漏斗后下沉的北风, Eb3~Eb7 观测到东北风; 西峰绝壁上 Wb1~Wb3 位置观测到由北垭口进入大石围漏斗后下沉的北风, Wb4~Wb7 观测到西北风. 总体上, 大石围漏斗地面的风向在东、西峰绝壁均有向口部下 沉的趋势.

从 PAHs 浓度的分布看,西峰绝壁土壤中 PAHs 浓度高于东峰,这与其为春夏季东南和南风的迎风面有直接影响. 漏斗两绝壁口部的土壤中 PAHs 出现较高浓度值,除了与前面所讨论的温度和相对湿度有关外,与向漏斗下沉的风向有关. 在夏季,西峰的 Wb5 采样点 PAHs 有较高的浓度值,且 PAHs 主要以 4 环的为主,与 Wb6 位置附近观测到的静风比较吻合. 针对此现象作如下分析:从 Wb5、Wb6 和 Wb7 采样点的浓度分别为 250.01、63.07 和 101.05 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 它们的 4~6 环 PAHs 组成分别占总量的 78.3%、23.0% 和 6.0%,可以推测 4~6 环 PAHs 在有静风的 Wb6 位置前的 Wb5 位置优先大量沉降,而 Wb6 和 Wb7 位置只有少量的 2~3 环 PAHs 沉降,同时 Wb5 位置夏季有较大的温差和相对湿度;此种现象在东峰绝壁下部 Eb5~Eb7 采样点也可以看出,但不明显,因此,造成上述结果是多环境因子共同作用的结果.

(3) 漏斗底部和地下河剖面

如图 2(c) 所示,夏季在漏斗底部 D1、D3、D4 采样点观测到东、东北风, D2 采样点可观测到南风,证明东垭口、南垭口分别有东风、南风沿东峰绝壁、南垭口峭壁下沉至漏斗底部,与上述在东、西峰绝壁上部的风向基本吻合. 但在 D5、D6 至 DXH1、DXH2、DXH3 采样点地下河纵深(即地下河天窗附近至地下河 1000 m 以上)为静风,并观察到洞口顶部和洞壁有大量凝结水下滴,这是洞外热空气与洞内冷空气能量交换的结果. 冬季漏斗底部 D1、D2、D3、D4 采样点观测到东、东北风,这些风向同样证实了部分风下沉到漏斗底部,与夏季不同的是,在天坑与地下河相连处天窗附近的 D6 采样点风速加大,在天窗处的风速最高达 $5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 进入地下河后沿采样点 DXH1、DXH2、DXH3 逐渐减弱. 按岩溶环境学分类^[6],与大石围漏斗相连接的百朗地下河(洞穴)属于多洞口洞穴,这种洞穴的气流方向可以随着洞内外温度在不同季节的不同性质的差别,而产生洞内空气不同方向的运动(即称为“烟囱效应”). 因此,大石围天坑的空气运动遵循洞穴“烟囱效应”原理:即引起空气流动的主要原因是洞内、洞外空气的密度 $d_{\text{外}}$ 和 $d_{\text{内}}$ 差. 当冬季时, $d_{\text{外}} > d_{\text{内}}$, 漏斗空气向地下河(洞穴)内流动;当夏季时, $d_{\text{外}} < d_{\text{内}}$, 地下河(洞穴)空气向漏斗内流动. 因此夏季、冬季的大石围漏斗内至地下河(洞穴)的空气运动与理论是相符的.

李军等^[26] 研究显示随着风速的加大,大气颗粒态多环芳烃的浓度也随之降低;另一方面风速小或静风有利于气相中 PAHs 的快速沉降以及与土壤颗粒物的接触时间延长. 东峰脚底 D1、距离天窗 200 m 的 D5 位置土壤出现 PAHs 浓度峰值分别与夏季在 D1 和 D5 位置观测到的小风或静风是相吻合的. 而天窗外内两侧的 D6 和内 DXH1 采样点含量相对较低,与夏、冬季现场观测到的洞穴空气在天窗处传输的过程大风或静风(使 PAHs 大量富集于 D5 位置)也是相吻合的;地下河岸边土壤中 PAHs 浓度自天窗随洞穴纵深显示急剧增高的趋势,也与地下河(洞穴)管道内风速逐渐减缓过程相符. 因此,在漏斗底部和地下河土壤中 PAHs 的分布是多环境因子共同作用的结果,且风速风向的作用比地面、绝壁更为明显.

3.3.3 岩溶地形土壤中 PAHs 的富集与分异过程

如图 3(a) 所示,从大石围漏斗的整体看,夏季温度随海拔高程逐渐降低至地下河(洞穴)DXH3 位置的 19°C ,相对湿度则呈逐渐升高的趋势;冬季温度随海拔高程逐渐降低至底部的 11.7°C 后,从天窗处随地下河(洞穴)纵深逐渐升高至 DXH3 位置的 16.2°C . 地面东南-西北剖面、东西峰绝壁、天坑底部、地下河(洞穴)平均值分别为 122.68、131.85、395.22、1412.39 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 4~6 环的 PAHs 分别占总量的 72.98%、54.98%、79.71% 和 98.14% 因此大石围天坑群土壤中 PAHs 的富集过程是由正地形向负地形垂向富集, PAHs 浓度随温度降低和相对湿度升高逐渐增加,并产生分异现象. 因此,岩溶地区的地下空间已经成为 PAHs 污染大气远距离传输的“汇”.

文献[4]报道 PAHs 的分异现象与其物理化学性质密切相关. 2~3 环低分子量 PAHs 有较低的正辛醇-水分配系数(K_{ow} 3.37~5.22)和较高的蒸气压(P_{L} $1.0 \times 10^{-1} \sim 1.2 \times 10^{-3}$)很容易通过生物降解、挥发和渗漏损失;而 4~6 苯环高分子量 PAHs 有较高正辛醇-水分配系数(K_{ow} 5.18~6.75)和较低的蒸气压($P_{\text{L}}/P_{\text{a}}$ $6.0 \times 10^{-4} \sim 5.2 \times 10^{-10}$),在环境中难以生物降解、挥发性低、易被土壤(沉积物)有机质强烈吸附^[34]. 如图 3(b) 所示,大石围漏斗在富集 PAHs 的同时,不同地形的土壤中 2~3 环的萘、菲、蒽 3 种在两绝壁、地下河发生明显的分异现象,而漏斗地面和底部的未发生明显分异现象;4~6 环的苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、苯并[g,h,i]芘 3 种 PAHs 在漏斗地面、绝壁和底部发生明显的垂向分

异,尤其是地下河中蒽和苯并[b]荧蒹2种化合物与其他地形发生较大的分异,这种现象有待进一步研究. 上述结果与文献[26]报道颗粒态中温度对低分子量PAHs化合物影响不是主要气象因子,而温度对于相对分子质量高的PAHs影响是主要因子的结果有一致性.

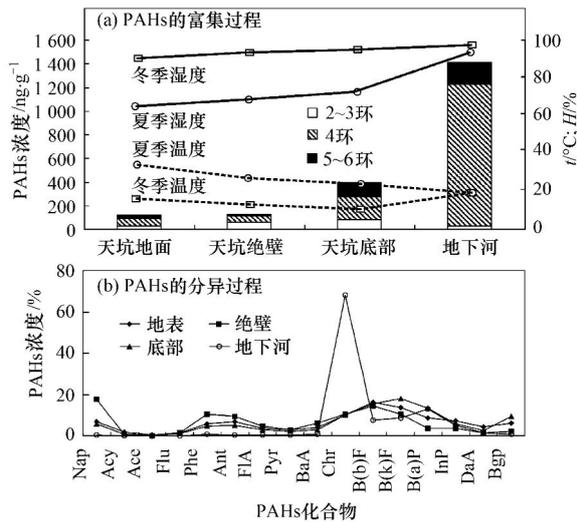


图3 大石围漏斗双层空间结构土壤中PAHs的富集与分异过程
Fig. 3 Accumulation and differentiation process of PAHs in soils with different karst space in Dashiwei giant doline

3.3.4 2006年与2007年漏斗土壤中PAHs的变化
利用2006年11月和2007年11月在大石围漏斗顶部和底部采集的表层土壤样品进行比较,两次采集土壤厚度一致为0~15 cm. 如图4所示,2006年和2007年在大石围土壤中PAHs均显示底部比顶部高的现象,进一步证明了巨型岩溶漏斗这种天然塌陷的空间结构具有聚集PAHs的特殊功能. 2006年大石围漏斗坑口周围土壤中PAHs组成为2~3环PAHs占优势^[12](71.52%),坑底2~3环与4~6环PAHs各占50%. 然而2007年情况发生了显著的变化,大石围漏斗地面土壤中PAHs的组成转变为4~6环PAHs占72.98%,尤其是坑底的比例已增至80.69%. 漏斗底部与地面土壤中 \sum PAHs平均浓度比值由2006年的0.52倍上升至2007年的2.39倍. 本次研究所采土壤样品中4~6环的PAHs比例与笔者于2007年3月~2008年3月同时进行的大石围漏斗大气干湿沉降研究采集的春、夏季沉降物的67.21%相近,而且春夏季的沉降通量是秋冬季的4.6倍. 由图5可以看出,土壤与夏季大气干湿沉降物中PAHs的成分谱基本一致的^[31],说明两者为同一来源. 经调查2006~2008年

间在大石围漏斗周边的乐业县和凌云县没有新的大气污染源,因此研究区土壤中PAHs突然增加和组分改变,预示着周边地区存在明显的大气污染源. 根据前述对大石围漏斗所处的地理位置、大气环流、北回归线附近、高寒山区和气象条件分析,推测土壤中PAHs可能来源于其东南方低纬度(热带)经济发达地区向高纬度(亚热带或温带)的大气远距离传输^[4,28],这一问题值得进一步深入研究.

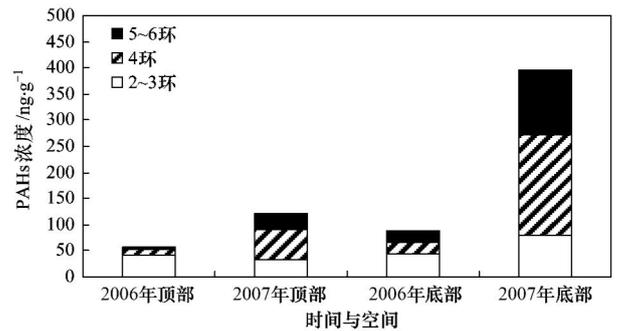


图4 大石围漏斗土壤中PAHs的时间与空间富集过程
Fig. 4 Accumulation process of PAHs in soils with time and space

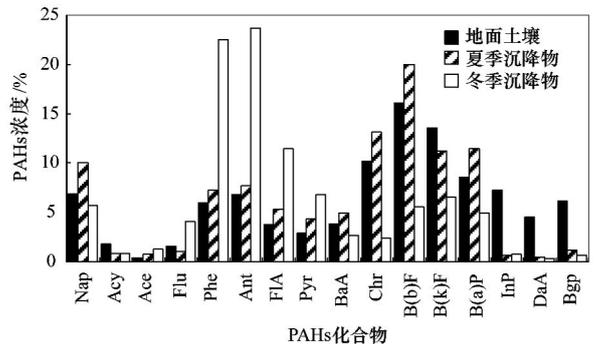


图5 大石围漏斗土壤和大气干湿沉降物中PAHs的成分谱对比
Fig. 5 Comparison of 16 PAH component profiles in the soil with the dry and wet deposition from Dashiwei giant doline

4 结论

(1) 大石围漏斗群地面(正地形)土壤中 \sum PAHs浓度为75.20~373.79 ng·g⁻¹范围,平均值120.70 ng·g⁻¹;大石围漏斗(负地形)土壤,东西峰绝壁中 \sum PAHs浓度为19.88~330.79 ng·g⁻¹,平均值131.86 ng·g⁻¹;底部中 \sum PAHs浓度为127.48~661.62 ng·g⁻¹,平均值395.22 ng·g⁻¹;地下河(洞穴)中 \sum PAHs浓度为1132.11~1749.95 ng·g⁻¹,平均值为1412.39 ng·g⁻¹;土壤中以4~6环的PAHs为主. 本研究区域土壤PAHs来源于化石燃料燃烧,主要污染途径为大气传输沉降.

(2)总体上,影响岩溶巨型漏斗土壤中 PAHs 分布的主要环境因素是温度,其次为湿度、风向和风速。在西峰剖面、漏斗口部和底部局部范围风向起协同作用使土壤中 PAHs 增高;在地下河天窗附近、地下河纵深风速减慢可使土壤中 PAHs 增高,天窗两侧风速升高 PAHs 降低;夏季的环境因素影响比冬季大。

(3)大石围漏斗土壤中 PAHs 的空间富集过程为:正地形向负地形垂向富集,PAHs 浓度随温差逐渐升高而增加;在 PAHs 的迁移和富集过程中 2~3 的萘、菲、蒽,4~6 环的蒾、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、苯并[g,h,i]芘从地面至地下河呈垂向优先沉降而发生分异。

(4)监测发现,2007 年大石围漏斗土壤中 PAHs 的组成由 2006 年的以 2~3 环 PAHs 为主转变为以 4~6 环 PAHs 为主;土壤中坑底与坑口平均 \sum PAHs 浓度比值由 2006 年的 0.52 倍上升至 2007 年的 2.39 倍,土壤中 PAHs 组成与同期采集的大气干湿沉降物的基本一致,推测与周边经济迅速发展大量排放 PAHs 有关。

致谢:感谢中国地质大学(武汉)环境学院杨丹、张俊鹏、许峰、高媛博士在实验室有机污染物分析工作中的帮助。同时,感谢乐业县旅游局飞猫探险队队长冼琼飞及成员黄元星、黄光南和李祥瑞在野外调查工作中的大力支持。

参考文献:

- [1] Menzie C A, Potocki B B, Santodonato J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, **26**(7): 1278-1284.
- [2] Xu S S, Liu W X, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(3): 702-708.
- [3] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants-control strategies for these contaminants will require a better understanding of how they move around the globe [J]. *Environmental Science and Technology*, 1996, **30**(9): 390A-396A.
- [4] Gouin T, Mackay D, Jones K C, *et al.* Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **128**(1-2): 139-148.
- [5] 叶常明. 多介质环境污染研究 [M]. 北京: 北京出版社, 1997. 34.
- [6] 袁道先, 蔡桂鸿. 岩溶环境学 [M]. 重庆: 重庆出版社, 1988. 33-45.
- [7] 李学珍, 焦忠久, 牛长缨, 等. 广西乐业县洞穴动物物种多样性调查初报 [A]. 见: 陈伟海, 朱德浩, 朱学稳. 洞穴探险、研究、开发与保护——全国洞穴学术会议论文集 [C]. 北京: 地质出版社, 2008. 378-385.
- [8] Hung H, Blanchard P, Halsall C J, *et al.* Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring [J]. *Science of the Total Environment*, 2005, **342**(1-3): 119-144.
- [9] Martins C C, Bicego M C, Rose N L, *et al.* Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and spheroidal carbonaceous particles (SCPs) in marine sediment cores from Admiralty Bay, King George Island, Antarctica [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(1): 192-200.
- [10] 祁士华, 张干, 刘建华, 等. 拉萨市城区大气和拉鲁湿地土壤中的多环芳烃 [J]. *中国环境科学*, 2003, **23**(4): 349-352.
- [11] Wang X P, Xu B Q, Kang S C, *et al.* The historical residue trends of DDT, hexachlorocyclohexanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in an ice core from Mt. Everest, central Himalayas, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(27): 6669-6709.
- [12] Oramah I T. Polynuclear aromatic hydrocarbons in Dashiwei karst tiankeng (sinkholes), south China [J]. *Environmental Geosciences*, 2008, **15**(2): 75-83.
- [13] 朱学稳, 黄保健, 朱德浩, 等. 广西乐业大石围天坑群发现探测定义与研究 [M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2003. 1-17.
- [14] 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**(4): 489-515.
- [15] 孙娜, 陆晨刚, 高翔, 等. 青藏高原东部土壤中多环芳烃的污染特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(3): 565-568.
- [16] 刘建华, 祁士华, 张干, 等. 拉萨市拉鲁湿地多环芳烃污染及其来源 [J]. *物探与化探*, 2003, **27**(6): 490-492.
- [17] Klánová J, Matykiewiczová N, Máčka Z, *et al.* Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica [J]. *Environmental Pollution*, 2008, **152**(2): 416-423.
- [18] Grimalt J O, Van Drooge B L, Ribes A, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon composition in soils and sediments of high altitude lakes [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **131**(1): 13-24.
- [19] 陈椽, 张明时, 杨加文, 等. 黔南州土壤中多环芳烃的污染现状及来源分析 [J]. *生态环境学报*, 2009, **18**(3): 929-933.
- [20] 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.
- [21] Chen B L, Xuan X D, Zhu L Z, *et al.* Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China [J]. *Water Research*, 2004, **38**(16):

- 3558-3568.
- [22] 余莉莉, 李军, 刘国卿, 等. 珠江三角洲表层土壤中的多环芳烃[J]. 生态环境, 2007, **16**(6): 1683-1687.
- [23] Trapido M. Polycyclic Aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profiles[J]. Environmental Pollution, 1999, **105**(1): 67-74.
- [24] 叶兆贤, 张干, 邹世春, 等. 珠三角大气多环芳烃(PAHs)的干湿沉降[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2005, **44**(1): 4-7.
- [25] 张树才, 王开颜, 沈亚婷, 等. 北京东南郊大气降尘中的多环芳烃[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(4): 1568-1574.
- [26] 李军, 张干, 祁士华. 广州市大气中多环芳烃分布特征、季节变化及其影响因素[J]. 环境科学, 2004, **25**(3): 7-13.
- [27] 蒙远文, 蒋伯仁, 韦相轩, 等. 广西天气及其预报[M]. 北京: 气象出版社, 1989.
- [28] Daly G L, Wania F. Organic contaminants in mountains[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(2): 385-398.
- [29] Martí M, Wargent N J, Jones K C, et al. Domingo. Influence of UV-B Radiation and Temperature on Photodegradation of PAHs: Preliminary Results [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2006, **55**(3): 241-252.
- [30] 毕新慧, 盛国英, 谭吉华, 等. 多环芳烃(PAHs)在大气中的相分布[J]. 环境科学学报, 2004, **24**(1): 200-206.
- [31] 孔祥胜, 祁士华, 黄保健, 等. 广西乐业大石围天坑群多环芳烃的干湿沉降[J]. 环境科学, 2012, **33**(3): 746-753.
- [32] 孔祥胜, 祁士华, Oramah I T, 等. 大石围天坑群地下河沉积物中PAHs的污染特征[J]. 环境科学与技术, 2011, **34**(8): 42-48.
- [33] Wong F, Harner T, Liu Q T, et al. Using experimental and forest soils to investigate the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) along an urban-rural gradient [J]. Environmental Pollution, 2004, **129**(3): 387-398.
- [34] Ma L L, Chu S G, Wang X T, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soils from outskirts of Beijing, China [J]. Chemosphere, 2005, **58**(10): 1355-1363.

CONTENTS

Characteristics of Atmospheric NO ₂ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Ground Observations	WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	YANG Jun-yi, XIN Jin-yuan, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3693)
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	WANG Yong-hong, HU Bo, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3705)
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	LI Yue-mei, PAN Yue-peng, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3712)
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	YE Cong-lei, XIE Pin-hua, QIN Min, <i>et al.</i> (3718)
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	HUANG Cheng, LIU Juan, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (3725)
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	HU Zhi-yuan, CHENG Liang, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (3733)
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	YU Xiao-qing, YANG Jun, LIU Le-mian, <i>et al.</i> (3739)
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	SHU Feng-yue, LIU Yu-pei, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (3748)
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Heng-peng (3753)
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	LI Li-qing, LÜ Shu-cong, ZHU Ren-xiao, <i>et al.</i> (3760)
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China	ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3768)
Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water: A Case Study in Southern China	SUN Fu, SHA Jing, LIU Yan-hua (3778)
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3787)
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	SHAN Bao-qing, LI Nan, TANG Wen-zhong (3797)
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems	WANG Zhong-qiong, ZHANG Rong-bin, CHEN Qing-hua, <i>et al.</i> (3804)
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Phosphorus in Wastewater	WEI Ze-jun, XIE Jian-ping, HUANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	GAO Feng, YANG Zhao-hui, LI Chen, <i>et al.</i> (3820)
Degradation of β -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	LIU Jie, YU Chao-ying, ZHAO Pei-qing, <i>et al.</i> (3826)
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, <i>et al.</i> (3833)
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO ₂ Composite	SHI Zhou, ZHANG Qian, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3840)
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3847)
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, <i>et al.</i> (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	XU Shao-juan, SUN Pei-de, ZHENG Xiong-liu, <i>et al.</i> (3859)
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	LIANG Kang-qiang, XIONG Ya, QI Mao-rong, <i>et al.</i> (3868)
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin, <i>et al.</i> (3873)
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	GUO Yu-jie, WANG Xue-chao, ZHOU Zhen-min (3881)
Sorption and Desorption of 17 α -Ethinyl Estradiol and 4-n-Nonylphenol in Soil	JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, <i>et al.</i> (3885)
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	WEI Wei, WEN Zhi, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3901)
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China	KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, JIANG Zhong-cheng, <i>et al.</i> (3905)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	WANG Nan, YI Xiao-yun, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3916)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	FU Teng-fei, JIA Yong-gang, GUO Lei, <i>et al.</i> (3922)
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	FAN Yan-ling, JIANG Lin, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3927)
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different Endpoints	ZHANG Shuai-shuai, LIU Yan, LIU Shu-shen, <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	CHEN Li-jing, WU Yan-fang, JING Yu-xiang, <i>et al.</i> (3941)
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	WU Tao, XIE Wen-jun, YI Yan-li, <i>et al.</i> (3949)
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10	CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	QIAN Yan-yuan, LIU Li-li, YU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3962)
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of <i>nirS</i> -type Denitrifiers in Black Soil	YIN Chang, FAN Fen-liang, LI Zhao-jun, <i>et al.</i> (3967)
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, <i>et al.</i> (3976)
Degradation of Carbandazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	XIAO Wen-dan, YANG Xiao-e, LI Ting-qiang (3983)
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature	LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3990)
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Inert Atmosphere	JI Sha-sha, LI Xiao-dong, XU Xu, <i>et al.</i> (3999)
Hourly Measurement on Aerosol NH ₃ and Gas NO _x Emission in the Rice Field	GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (4006)
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloroalkane and Chloroalkene	WEN Xiao-gang, LIU Rui, CAI Qiang, <i>et al.</i> (4012)
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	SUN Shao-ai, LI Yang, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (4018)
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujiang Watershed	DING Xiao-wen, SHEN Zhen-yao (4025)
Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	CAO Xue-ying, CHONG Yun-xiao, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (4033)
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	LIN Yi-wen, LI Dan, WU Shu-xu, <i>et al.</i> (4040)
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (4046)
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	ZHANG Zhong-liang, WU Jing, JIANG Jian-kai, <i>et al.</i> (4052)
Leaves of <i>Platanus orientalis</i> as the Carbon Source for Denitrification	XIONG Jian-feng, XU Hua, YAN Ning, <i>et al.</i> (4057)
Isolation, Characterization of an Anthracene Degrading Bacterium <i>Marteella</i> sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	CUI Chang-zheng, FENG Tian-cai, YU Ya-qi, <i>et al.</i> (4062)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年11月15日 33卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印刷装订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@mail. sciencecp. com
订 购 处	全国各地邮局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人