

广西岩溶洞穴土壤中多环芳烃污染特征与解析

王英辉^{1,2}, 祁士华^{2*}, 袁道先², 李杰², 邢新丽²

(1. 广西大学环境学院, 南宁 530004; 2. 中国地质大学生物地质与环境地质教育部重点实验室, 武汉 430075)

摘要:首次研究相对封闭稳定环境条件下的岩溶洞穴土壤中 PAHs 的污染特征及其影响因素. 以广西桂林大岩洞穴为例, 结果表明, 在洞穴内部 PAHs 总量为 $7.22 \sim 117.29 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 远低于洞外土壤中的含量 ($51.35 \sim 235.73 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 与其他地区相比, 表明桂林近郊土壤 PAHs 污染较轻. 大岩土壤中 PAHs 总量呈现出洞外和洞口附近明显高于洞内而洞内变化不大; 洞外和洞口附近土壤中重环组芳烃含量高于轻环组 (平均值 $69.25 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} > 38.81 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 但在洞内土壤中则相反 (平均值 $3.93 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} < 7.41 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 说明洞内 PAHs 不仅来自于大气迁移过程, 而且也来自于洞顶雨水淋滤作用. 土壤中 PAHs 浓度分布表明在洞口附近存在陷阱效应、在洞穴最里端有裂隙存在. 陷阱效应使洞口附近重环芳烃浓度显著高于洞外 ($88.19 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} > 31.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 而且 PAH 分子量与“易陷落性”呈线性相关 ($R^2 = 0.49$); 通过实测值推测从洞口输入的 PAHs 浓度约为裂隙输入的 17 倍. 温度和分子量差异是影响 PAHs 在土壤中浓度分布模式的重要因素.

关键词:岩溶洞穴; 多环芳烃; 土壤; 陷阱效应

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1255-05

Distribution Character of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from the Karst Cavity, Guilin City, South China

WANG Ying-hui^{1,2}, QI Shi-hua², YUAN Dao-xian², LI Jie², XING Xin-li²

(1. School of Environment Studies, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: We investigated the distribution characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) of soils from Dayan cave, a karst cavity in Guilin City, South China. The total PAHs concentrations from the inner cave ranged from 7.22 to $117.29 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ were much lower than those of outside cave (range of 51.35 – $235.73 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). PAHs in studied area polluted slightly compared with other area. PAHs contents outside the cave and near cave gate were much higher than those within the cave with a little concentration change. In outside cave soils, the heavy molecular weight PAH(HMW) concentrations were higher than those of the light molecular weight PAH(LMW) (mean value $69.25 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} > 38.81 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) while it was reverse inside cave (mean value $3.93 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} < 7.41 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), which indicated the inner PAHs might come from atmosphere introduction and rainwater filtering from the top of the cave too. PAHs concentration distribution in the soils presented “trap effect” near the cave gate and a concentration superposition from the slope in the north cave wicket. HMW concentration near the cave gate was even larger by three times than that outside cave gate and a positive relation was found between PAH molecular weight and its falling tendency ($R^2 = 0.49$). Deducing from the analysed data, PAHs concentration contributed by the cave gate was about 17 times of that of the slope. Temperature and molecular weight diversity were important factors influencing PAH concentration distribution.

Key words: karst cavity; polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); soil; trap effect

多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)是一类广泛存在于环境中的毒害持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs), 主要来源于人类活动的产生^[1]. 近年来国内外关于土壤中多环芳烃的研究很多, 主要集中于以下几个方面: 土壤中 PAHs 的含量、来源、分布特征、迁移转化规律、PAHs 的物理化学性质与其在土壤中行为的关系、环境因子与 PAHs 行为的相互关系、风险评价和修复治理等^[2~4]. 从 20 世纪 80 年代以来, 国内也陆续开展了一些关于土壤中 PAHs 污染的研究, 但这些以小块样地或实验室模拟的研究和区域性的研究多集中于东部地区^[5], 对于具有环境脆弱性的西南岩溶地区, 环境中 PAHs 研究未见报道. 本项目组近年来已率

先对岩溶地区持久性有机污染物展开研究, 研究区域涉及西南岩溶 5 省, 研究对象包括地下(表)河、天坑、洞穴等, 取得的成果正在陆续发表^[6,7]. 岩溶洞穴是岩溶地区特有的地貌特征之一, 具有重要的科学研究价值. 早在 20 世纪 80 年代末期, 中外学者们便开始尝试使用钟乳石等洞穴沉积物的自然档案中保存的记录来重建地球晚第四纪气候、环境和生态历

收稿日期: 2008-05-06; 修订日期: 2008-11-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(40473043); 广西青年科学基金项目(桂青科[02228098]); 中国地质调查局计划项目(水[2008]02-30-06)

作者简介: 王英辉(1970~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境有机污染, E-mail: wangyinghui@glite.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: shihuaqi@cug.edu.cn

史,如今已取得了丰富成果^[8,9].岩溶洞穴多为小型半封闭性的,环境自我更新能力差,受大气污染影响大,极易产生毒害性有机污染物的积累,引起整个洞穴和地下水生态系统的退化.同时,洞穴的半封闭结构和环境稳定的特点使其成为研究 POPs 多介质环境行为的理想试验场.本研究对洞穴土壤和大气同时进行了调查,着重对洞穴土壤中 PAHs 分布特征进行探讨,以期对岩溶洞穴环境保护提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 研究洞穴和样品采集

选取桂林市西北方向光明山大岩洞为研究对象.大岩洞位于山体中部,洞道长 975 m,宽 15 ~ 20 m,高 15 ~ 20 m.洞穴大致由东向北西横穿山体腹部,洞内碎屑堆积物为黄色黏土,厚度 > 3 m,是在包气带条件下由暂时性的流水或其他渗流水携入的,洞内无积水.大岩内部保持着相对恒定的原始环境,与外界交换弱且缓慢,反映出大型横向洞穴的环境变化特征.随着洞外季节暖冷交替的变化,洞穴主要空气环境因子(温度、湿度、CO₂)随时间变化不显著^[10].地面有东口及北口,海拔标高分别为 208.9 m 和 202.2 m,东口宽敞开阔,北口低矮,较隐蔽,现已被人工堵填.

2006 年 9 月从大岩东口到北口沿水平剖面依次设置 10 个采样点(图 1),编号为 1 ~ 10 号样品,1 号点设在东口外侧,在东口外山间小路采集土壤样品 3 件(编号为 1'、2'、3').每件样品采集完成后迅速带回实验室 - 20℃ 温度下保存.

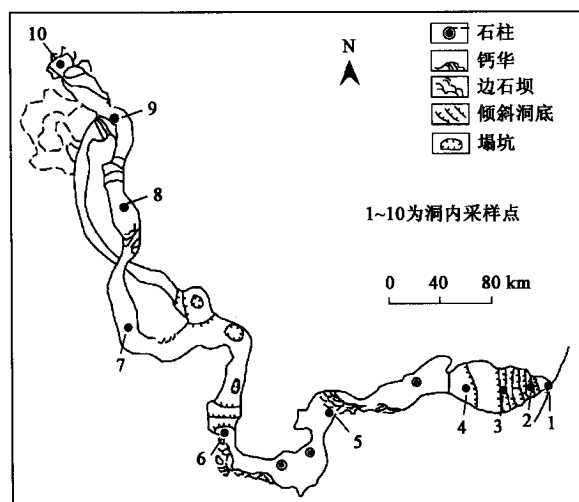


图 1 大岩洞内采样位置示意

Fig.1 Sampling position

1.2 有机分析

土壤样品用二氯甲烷索氏萃取 48 h,浓缩,将溶剂换为正己烷,经硅胶-氧化铝层析柱分离净化,16 种美国 EPA 优控多环芳烃以 GC-MSD (Agilent5975) 分析.分离用毛细管柱为 HP-5 (25 mm × 0.25 mm i. d. × 0.25 μm 涂层) 型.分析条件:检测器 290℃,进样口 290℃,60℃ 起始(保持 2 min),3℃/min 升到 290℃(保持 25 min).试验过程中的质量控制/质量保证(QA/QC)措施参见文献[11].在 16 种多环芳烃中,2 个苯环的有萘(Naphthalene, Nap)、蒽(Acenaphthylene, Ace)、二氢蒽(Acenaphthene, Dih)和芴(Fluorene, Flu);3 个苯环的有菲(Phenanthrene, Phe)、蒹(Anthracene, Ant)和茚(Fluoranthene, Flua);4 个苯环的有芘(Pyrene, Pyr)、苯并[a]蒹(Benzo [a] anthracene, BaA)、蒽(Chrysene, Chr)、苯并[b]茚(Benzo [b] Fluoranthene, BbF)和苯并[k]茚(Benzo [k] Fluoranthene, BkF);5 个苯环的有苯并[a]芘(Benzo [a] pyrene, BaP)、茚并[1,2,3-cd]芘(Indeno [1,2,3-cd] Pyrene, Ind)和二苯并[a,h]蒹(Dibenzo [a,h] Anthracene, Dib)以及 6 个苯环的苯并[ghi]芘(Benzo [ghi] Perylene, BghiP).多环芳烃的回收率指示物为 5 种氘代多环芳烃:萘-d8、二氢蒽-d10、菲-d10、蒽-d12 和芘-d12 (US-108N) 混合标样,内标为六甲基苯.测试结果,5 种氘代多环芳烃回收率分别为:54.1% ± 4%、76.8% ± 6%、88.6% ± 9%、99.0% ± 11% 和 86.7% ± 5%,所得数据均经回收率校正.

1.3 总有机碳分析

有机碳测定方法采用常见的酸洗去除碳酸盐再上元素分析仪的方法.具体步骤如下:称取样品约 1 g 左右,用 10% 的盐酸 10 mL 浸泡 3 次,每次约 8 h,离心弃去酸液,水洗至中性,然后 60℃ 下烘干,放入干燥器中平衡至恒重.取 1 ~ 10 mg 样品用元素分析仪 CHNS Vario E1 III 测定碳的质量分数,用测得碳的质量分数计算出有机碳的含量.

2 结果与讨论

2.1 土壤中多环芳烃的地球化学分布

总多环芳烃的含量分析结果如图 2 所示.

从图 2 看出,在洞外土壤中总 PAHs 含量范围为 51.35 ~ 235.73 ng·g⁻¹,平均值 105.77 ng·g⁻¹;洞内土壤中总 PAHs 含量范围为 7.22 ~ 117.29 ng·g⁻¹,平均值为 23.13 ng·g⁻¹,远低于洞外土壤含量,表明尽管洞穴环境系统相对封闭,很少人为干扰,由于大气传输、雨水淋滤等作用也仍然受到了多环芳烃的

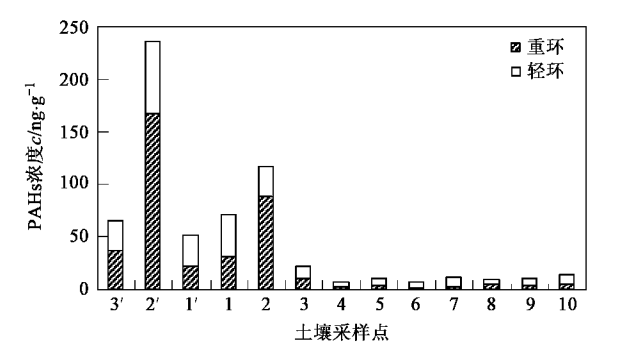


图2 大岩土壤中总 PAHs 浓度分布

Fig.2 PAHs concentration in the soils from Dayan cave

污染,但污染程度不高.总体来说,洞内距离洞口较近的土壤中(1、2号)PAHs总量较高,距洞口较远处PAHs浓度较低.值得注意的是,PAHs含量在洞口附近(2号点)异常高(117.29 ng·g⁻¹),并已超过洞口值(1号点, 71.07 ng·g⁻¹),且发现在洞穴最里端靠近北口土壤(10号点)的PAHs含量并非表现出最低值,而是略高于洞穴中部(4~9号),其原因将在下面进行探讨.洞外和洞口附近土壤中(3'~2号)重环组芳烃(≥4环)含量高于轻环组芳烃(2~3个苯环)含量,但在洞内土壤中(3~10号)则相反,这一方面是由于轻环芳烃更易于随大气迁移进入洞内,另一方面,轻环芳烃更易溶于水,洞顶降水的淋滤作用对洞内轻环芳烃的贡献可能会更大,因此造成洞内轻环含量高于重环.

土壤有机碳含量通常被认为与多环芳烃含量之间具有正相关性^[12].利用SPSS软件对本研究土壤中有机碳(TOC)与PAHs进行相关分析.结果显示,TOC(3.06%~5.26%)与PAHs浓度值,甚至浓度的对数都没有呈现出显著性相关.有人认为这是由于有机化合物在土-气之间没有达到平衡状态所致,土壤中的大多数化合物还处于过饱和状态而引起化合物向大气净挥发所致^[13].这样的解释显然不能适用于本研究的结果,因为研究区域的PAHs含量已经比较低,这表明PAHs的残留量可能主要取决于环境条件和化合物性质等因素.

大岩洞穴位于桂林市近郊区,是非游览洞穴,附近为小村庄,有零星的农田,来往车辆少.将大岩洞外土壤PAHs污染水平与其他地区的郊区或乡村的土壤样品进行比较见表1.从中可见,桂林近郊土壤PAHs含量与世界其它地区基本属同一个数量级,但明显低于美国 and 西班牙等发达国家.荷兰政府规定无污染土壤的总PAHs值为20~50 ng·g⁻¹^[14],大岩

洞外土壤中的多环芳烃的浓度水平(105.77 ng·g⁻¹)高于荷兰政府规定的无污染土壤中的多环芳烃的浓度水平,而洞内土壤中总PAHs(23.13 ng·g⁻¹)则在荷兰标准的低限值.如参照欧洲国家的评价标准^[15],本研究土壤可以认为未受PAHs污染或受轻度污染.

表1 本研究同其他结果的比较

Table 1 Comparison of the research result with other researches		∑PAHs	
国家	地点	郊区/ng·g ⁻¹	文献
中国	大岩洞外(桂林近郊)	106	本研究
	拉鲁湿地、青藏高原东部	82.45, 0.83~14.41	[3, 16]
	天津	160~548	[5]
	北京	388	[17]
英国	乡村	187	[18]
西班牙	塔拉戈纳	736	[19]
美国	新奥尔良	731	[20]
瑞士	国家土壤监控网点	164	[21]

16种优控多环芳烃中,二氢苊检出率最低(76.9%),其次是二苯并[a,h]蒽(84.6%),然后是苊和茚并[1,2,3-cd]芘(92.3%),其他PAHs物质检出率均为100%,反映了多环芳烃在研究区的普遍存在.洞外土壤中菲含量最高(14.19 ng·g⁻¹),其他含量较高的茚并[1,2,3-cd]芘(平均值12.13 ng·g⁻¹)、苯并[ghi]芘(平均值8.45 ng·g⁻¹)和荧蒽(平均值10.19 ng·g⁻¹),后3种物质在土壤中的的最高检测值(分别为37.94、25.28和24.93 ng·g⁻¹)都略高于荷兰的评价标准(25、20和15 ng·g⁻¹).从平均值来看,洞内土壤中含量最高的也是菲(平均值3.60 ng·g⁻¹),其次是苯并[ghi]芘(平均值3.56 ng·g⁻¹)和萘(平均值3.05 ng·g⁻¹).

2.2 洞穴土壤中多环芳烃分布特征及原因解析

研究发现,洞穴内土壤中PAHs浓度在2号点(距东洞口最近,为13 m)出现最大峰值117.29 ng·g⁻¹,且重环芳烃浓度增加更为显著;到3号点PAHs浓度骤然降低(21.77 ng·g⁻¹);在洞穴中部4~9号点PAHs浓度值较稳定(浓度范围为7.47~10.33 ng·g⁻¹,平均值为9.23 ng·g⁻¹),而到了最里端靠近北口处PAHs浓度值反而有所抬升(10号点为13.70 ng·g⁻¹).

2.2.1 洞口附近陷阱效应

土壤中的PAHs主要来自大气沉降、地表水淋滤以及污泥等废弃物堆积.研究指出,土壤中90%

以上的 PAHs 均来自大气沉降^[12]. 另一方面, 由于 PAHs 的半挥发性, 当环境温度升高或大气中 PAHs 浓度降低时, 土壤中的部分 PAHs 又可能重新释放进入大气中. 影响 PAHs 物质在区域乃至全球领域存在极大的时空分布差异的主要因素是温度和土壤的特性 (如土壤有机碳含量、湿度、土壤质地等)^[22, 23].

在裸露型岩溶地区, 洞穴、天坑、洼地 (谷地) 等都具有较大的温度条件差异, 如夏季洞穴内部温度低于外部, 天坑底部温度低于顶部, 而对于采集于同一天坑或洞穴的土壤样品来说, 其土壤性质大部分情况下是近似的, 因此岩溶地区 PAHs 趋向于在洞穴内部或天坑底部土壤 (沉积物) 中富集, 洞穴和天坑对环境中的有机污染物起到了被动采样器的作用, 即类似于“陷阱”. 这已经在笔者对天坑的研究中得到了验证^[7]. 值得注意的是, 在本研究中, 除了个别点 (2' 号) 以外, 洞内 2 号点的 PAHs 含量比所有洞外样品和洞口 1 号点的值都高, 即 2 号点类似于天坑的底部, 也起到了“陷阱”的作用. 再者, 2 号点的重环芳烃浓度甚至比 1 号点增加了近 3 倍 ($c_2/c_1 = 88.19 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1} / 31.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). 土壤中所有轻环芳烃的最高浓度值都在 1 号点发现, 然而所有重环芳烃的最高浓度值均在 2 号点发现, 而且化合物分子量越大, 其在两点的浓度比值越大 (图 3), 犹如 PAH 化合物一进入洞内就掉进了一个“陷阱”, 而且越重的物质越容易陷落, 越轻的物质越容易逃逸出来. 研究发现, 重环 PAH 化合物在 2 号点“陷阱”的陷落程度与其分子量有较好的相关性 ($R^2 = 0.49$, 图 4), 显示了分子量对 PAH 陷落的影响, 这一点与笔者在天坑的研究中得到的结论也是一致的 (另文发表).

如上所述, 排除了土壤性质的影响, 本研究中陷

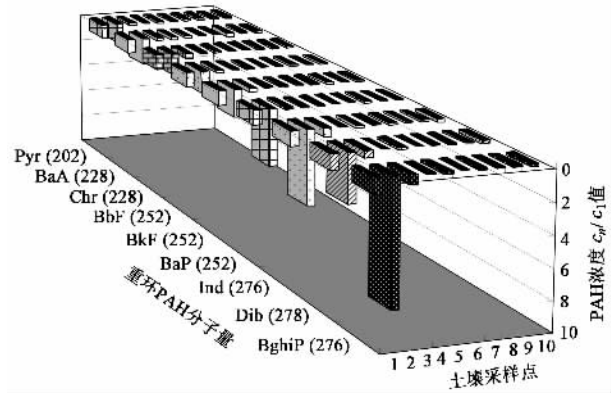


图 3 洞口附近重环 PAH 陷阱效应

Fig. 3 Trap effect of the high molecular weight PAH in the soils near the cave gate

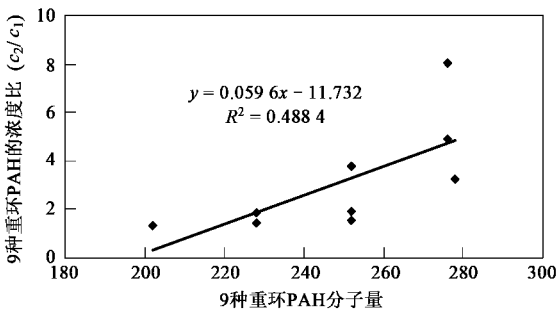


图 4 PAH 分子量与“易陷落性”的线性关系

Fig. 4 Linear relation between PAH molecular weight and its falling tendency

阱效应的产生主要是由于温度的变化造成的. 本研究采样时间是在夏季, 洞穴外部气温 (27.8°C) 明显高于洞内 (2 号点 20.3°C), 2 号点是距离洞口最近的采样点, 与外界环境相互作用最为强烈, 温度改变最大, 温度的变化对物质的饱和蒸汽压和亨利常数都产生很大影响, 因此半挥发性有机物在该处的大气沉降作用也最为强烈, 并且随着芳烃分子量的增加而沉降越显著. 这种变化与大气中 PAHs 尤其是重环组在 2 号点迅速增加的现象相对应^[24]. 陷阱效应揭示出洞穴内靠近洞口处的土壤受毒性较强的重环多环芳烃污染最为严重 (重环 PAHs 为 $88.19 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 污染程度甚至已远超过洞外 (重环 PAHs 为 $31.28 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$). 由于环数越高, 化合物越难降解, 随着时间的延长, 其富集程度会越来越高, 因此, 这种现象对岩溶地区的洞穴 (天坑) 环境尤其是与之相互连通的地下水系统产生的影响值得引起重视.

2.2.2 北口裂隙叠加作用

如图 2 所示, PAHs 浓度值经过了洞穴中部的平稳过渡后, 到了 10 号点反而浓度抬升, 且轻环组浓度高于重环组, 这与土壤样品中有机氯农药 (OCPs) 的分布趋势是相似的^[6], 进一步证明了北口裂隙的存在. 因为土壤中很多 PAHs 的半衰期都在 50d 以上, 多则几年^[25, 26], 北洞口在 80 年代就已被人工堵塞, 经过约 20 年的降解后, 填堵前进入洞内的外源 PAHs 基本上已完全降解, 现在采集的土壤样品中的 PAHs 含量代表的主要是大气由裂隙携入的含量, 同时不排除有少量外源土也由裂隙进入的可能.

北口裂隙的污染物输入贡献值可通过洞内土壤 PAHs 浓度实测值来推论. 选取洞穴中部 5、6 和 7 号 3 个采样点的平均浓度作为洞内 PAHs 含量基准值 (c_s), 计算结果见表 2. 结果说明东口 PAHs 输入量为北口裂隙的 17.08 倍.

表 2 裂隙输入 PAHs 值计算/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$
Table 2 Calculation of PAHs concentration from the cranny/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$

项目	样点 1	样点 5	样点 6	样点 7	样点 10	计算参数		
						c_s	$\Delta c = (c_{10} - c_s)$	$c_1/\Delta c/\%$
PAHs 浓度	71.07	9.96	7.30	11.36	13.70	9.54	4.16	17.08

3 结论

(1)以桂林大岩为例首次研究了岩溶洞穴土壤中 PAHs 的污染特征.结果显示相对封闭、人为干扰少的洞穴内部由于大气传输、雨水淋滤等作用仍受到了多环芳烃的污染.土壤总有机碳与 PAHs 含量之间没有表现出相关性.

(2)研究表明洞内靠近洞口的土壤对 PAHs 表现出陷阱效应,并且分子量越大的 PAH 化合物陷落越显著,这与笔者在对天坑的研究中得到的结论近似.陷阱效应揭示出洞口内附近的土壤受毒性较强的重环芳烃污染最为严重,污染程度甚至已远超过洞外.温度和分子量差异是影响 PAHs 在洞穴土壤中浓度分布模式的主要因素.鉴于洞穴或天坑等岩溶地貌与地下水联系的密切性,岩溶区的环境陷阱效应对地下水污染风险值得进一步研究.

致谢:衷心感谢中国地质科学院岩溶地质研究所林玉石、张远海和房工保高工在洞穴调查和采样过程中给予的大力指导和帮助!在样品分析中得到舒菲菲博士、王君、穆倩硕士的帮助,在此表示感谢!

参考文献:

[1] 王连生. 有机污染物化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004. 138-170.

[2] Zhang Y X, Tao S, Cao J, *et al.* Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in China by Country[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**: 683-687.

[3] 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.

[4] 王静,朱利中,沈学优. 某焦化厂空气中 PAHs 的污染现状及健康风险评价[J]. *环境科学*, 2003, **24**(1): 135-138.

[5] 刘瑞民,王学军,郑一,等. 天津地区表层土壤多环芳烃的分区特征研究[J]. *农业环境科学学报*, 2005, **24**(4): 630-633.

[6] 王英辉,祁士华,李杰,等. 广西桂林地区岩溶洞穴土壤中有机氯农药地球化学分布特征[J]. *地质通报*, 2007, **12**(6): 15-20.

[7] Theodore O I, Qi S H, Kong X S, *et al.* Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Datou Karst Tiankeng of South China[J]. *Environ Geochem Health*, 2008, **30**: 423-429.

[8] 袁道先. 现代岩溶学在中国的发展[J]. *地质评论*, 2006, **52**(6): 733-736.

[9] 袁道先,刘再华,蒋忠诚,等. 碳循环与岩溶地质环境[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 1-240.

[10] 陈伟海,邓亚东,韩道山,等. 桂林市芦笛岩、大岩洞穴环境特征[J]. *中国岩溶*, 2004, **3**(2): 113-119.

[11] 林峥,麦碧娴,张干,等. 沉积物中多环芳烃和有机氯农药定量分析的质量保证和质量控制[J]. *环境化学*, 1999, **18**: 115-121.

[12] Jones K C, Stratford J A, Waterhouse K S. Organic contaminants in Welsh soils: polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environ Sci Technol*, 1989, **23**: 540-550.

[13] Meijers N, Ockendenw A, Sweetman A, *et al.* Global Distribution and Budget of PCBs and HCB in Background Surface Soils: Implications for Sources and Environmental Processes[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**: 667-672.

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

[15] Maliszewska-Kordybach B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination[J]. *Geochem*, 1996, **11**: 121-127.

[16] 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): 664-668.

[17] Ma L L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soils from outskirts of Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2005, **58**: 1355-1363.

[18] Jaward F M, Meijer S N, Steinnes E, *et al.* Further studies on the latitudinal and temporal trends of persistent organic pollutants in Norwegian and UK background air[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(9): 2523-2530.

[19] Nadal M, Schuhmacher J L, Domingo. Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain[J]. *Environ Pollu*, 2004, **132**: 1-11.

[20] Mielke H W. PAHs and metals in the soils of inner-city and suburban New Orleans, Louisiana, USA[J]. *Environ Toxi Pharm*, 2004, **18**: 243-247.

[21] Thomas D B, Franziska B, Andre D. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and molecular markers in soils of Switzerland[J]. *Chemosphere*, 2004, **56**: 1061-1076.

[22] Wang X P, Yao T D, Cong Z Y, *et al.* Gradient distribution of persistent organic contaminants along northern slope of central-Himalayas, China[J]. *Sci Tot Environ*, 2006c, **372**: 193-202.

[23] Gouina T, Mackaya D, Jones K C, *et al.* Evidence for the “grasshopper” effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants[J]. *Environ Pollu*, 2004, **128**: 139-148.

[24] 王英辉. 喀斯特洞穴持久性有机污染物分布特征与动力学传输[D]. 武汉: 中国地质大学, 2007. 71-74.

[25] Mackay D, Shiu W Y, Ma K C. Physical-Chemical Properities and Environmental Fate Handbook [M]. Chapman Hall/CRC net Base: Boca Raton, FL, 2000.

[26] Beyer A, Wania F, Guoin T, *et al.* Selecting internally consistent physicochemical properties of organic compounds[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2002, **21**: 941-953.