

# 广西大石围天坑群地下河水中多环芳烃的污染特征

孔祥胜<sup>1,2,3</sup>, 祁士华<sup>1\*</sup>, Oramah I T<sup>1</sup>, 张原<sup>1</sup>, 何师意<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学(武汉)教育部生物地质和环境地质重点实验室, 武汉 430074; 2. 中国地质科学院岩溶地质研究所, 桂林 541004; 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:** 为了确定典型喀斯特区广西大石围天坑群地下河多环芳烃的组成、来源及污染特征, 沿途采集了 8 个断面的表层水样品, 利用 GC-MS 仪测试了 16 种优控多环芳烃(PAHs)。结果表明, 地下河水中  $\sum$  PAHs(总量 PAHs) 浓度为 54.7 ~ 192.0 ng/L, 平均值为 102.3 ng/L, PAHs 组成以 2 ~ 3 环为主, 占 65.1%。地下河沿程水中的 PAHs 浓度变化表明, 上游高于下游, 是因为城镇污水的排放, 同时地下河对 4 ~ 6 环 PAHs 具有吸附作用; 大石围天坑断面的  $\sum$  PAHs 浓度显著增高 93.8%, 是由于地下河系统中环境介质的释放和大气传输; 大石围支流汇合处的  $\sum$  PAHs 浓度被稀释降低了 47.3%; 百朗出口断面的  $\sum$  PAHs 浓度分别高于进口和大石围断面 128.3% 和 17.8%。PAHs 来源分析表明, 城镇和大石围天坑区域显示以石油类及其燃烧源为主。然而, 城镇的石油类源主要是人为输入, 大石围天坑的则主要是天然输入; 其余乡村地区显示以草木、煤燃烧源为主。与其他地区比较, 大石围天坑群地下河水中 PAHs 污染处于较低的水平, 但苯并[a]芘浓度 6 个断面超过国家地表水环境质量标准。

**关键词:** 多环芳烃; 大石围天坑群; 地下河; 表层水; 喀斯特; 广西

**中图分类号:** X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2011)04-1081-07

## Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Water in Underground River of Dashiwei Tiankeng Group in Karst Area, Guangxi

KONG Xiang-sheng<sup>1,2,3</sup>, QI Shi-hua<sup>1</sup>, Oramah I T<sup>1</sup>, ZHANG Yuan<sup>1</sup>, HE Shi-yi<sup>2</sup>

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

**Abstract:** In order to understand the composition, sources and contamination characteristics of PAHs in water from underground river of Dashiwei Tiankeng group in typical karst area located in Leye County, Guangxi. The water samples were collected from different sections to analyze 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons using GC-MS. The results showed that concentration of  $\sum$  PAHs (the total PAHs) in water ranges from 54.7 ng/L to 192.0 ng/L, with an average concentration of 102.3 ng/L. The predominant PAHs in water are 2-3 ring PAHs, accounting for 65.1% of  $\sum$  PAHs. The distribution of PAHs in water sampled along the underground river indicates that the mean concentration of  $\sum$  PAHs in upstream area is higher than that of downstream because of wastewater discharge. Meanwhile, the underground river has some adsorption effect to 4-6 ring PAHs. The concentration of  $\sum$  PAHs at Dashiwei Tiankeng section increases 93.8% attribute to the release of PAHs coming from karst environmental medium and/or atmospheric transmission in underground river system. However, the concentration of  $\sum$  PAHs at the confluence section of the tributary of Dashiwei Tiankeng is 47.3% less than that of the first upstream section duo to dilution. The concentration of  $\sum$  PAHs at Bailang outlet section is 128.3% and 17.8% higher than that of flow-in section and Dashiwei Tiankeng section respectively. The ratios of specific PAHs indicate that the PAH sources in Leye County and Dashiwei Tiankeng areas mainly come from both petroleum and its combustion. However, the petroleum origin comes from anthropogenic inputs in town and the natural inputs in Dashiwei Tiankeng. The PAH sources in rural areas are mainly originating from the combustion of grass, wood and coal. Comparison to other areas in the world, the  $\sum$  PAHs residual levels in underground river water in Dashiwei Tiankeng group is at the low level. In six sections, concentrations of benzo[a]pyrene(BaP) in surface water exceed the state quality standards.

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs); Dashiwei Tiankeng group; underground river; surface water; karst; Guangxi

收稿日期: 2010-05-04; 修订日期: 2010-08-25

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

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化学, E-mail: karstxks@126.com

\* 通讯联系人 E-mail: shihuaji@cug.edu.cn

多环芳烃(PAHs)是具有较强的致癌、致畸和致突变的物质,美国环境保护局已经确定16种PAHs为优先污染物<sup>[1]</sup>,其主要来源于人类的化石燃料燃烧过程<sup>[2]</sup>.河流水体中的PAHs主要通过地表径流、大气干湿沉降、土(沉积物)-水、气-水界面交换等方式输入,水体是PAHs迁移传输的重要介质,最终可以通过食物链对生态系统和人类健康造成潜在的威胁<sup>[3,4]</sup>.

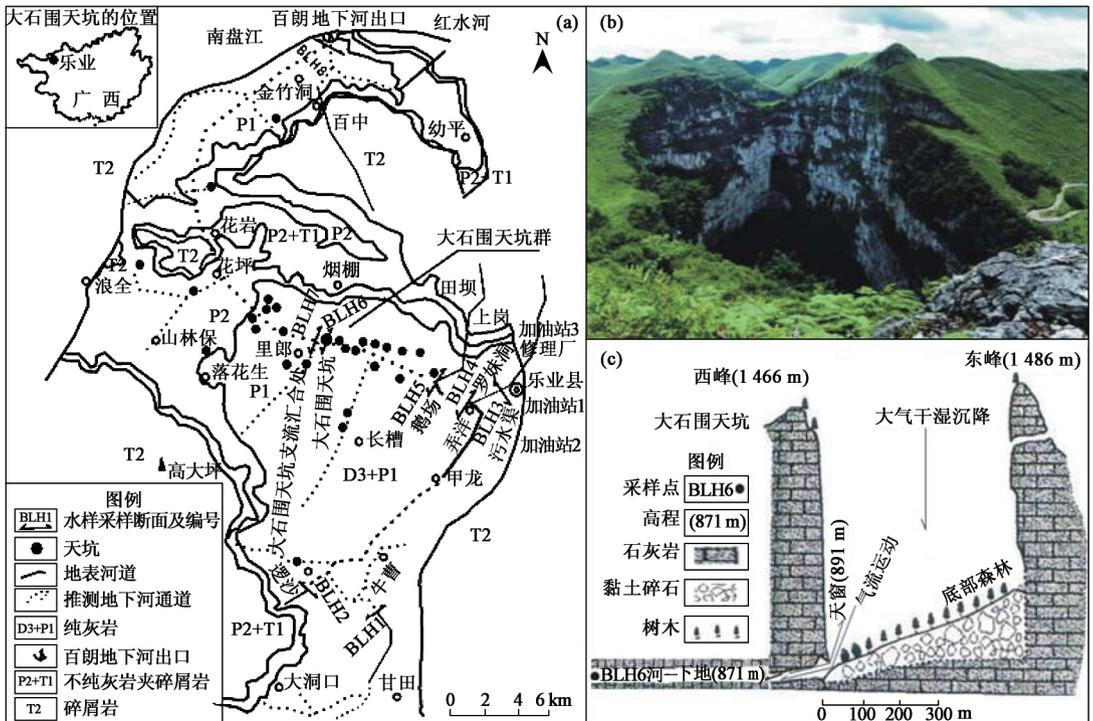
袁道先等<sup>[5]</sup>7位院士提出“我国西南岩溶地区总面积约100万km<sup>2</sup>,13919km地下河面临变成“下水道”的实际威胁,地下河对环境污染特别敏感”,由此可见岩溶生态环境极其脆弱.广西乐业大石围天坑群-世界地质公园是地球上最典型、最独特、最壮丽的喀斯特地貌景观,具有重大的科学研究和旅游经济价值<sup>[6]</sup>,百朗地下河穿越其中,是其重要有机组成部分.随着经济的快速发展,更多的PAHs进入地下河(洞穴)系统,将加重其污染程度,地下空间环境<sup>[7]</sup>可能成为持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)最终残留或归宿地,洞穴生物多样性<sup>[8]</sup>将受到危害.目前,地表水中的PAHs研究已较多<sup>[9-18]</sup>,喀斯特地下河水中多环芳烃的研究未见报道.与非岩溶地区相比,喀斯特天

坑和地下河有其特殊的结构和空间环境,其PAHs的环境行为存在差异.研究者前期已对大石围天坑群土壤中PAHs的分布特征进行了研究<sup>[19,20]</sup>,研究结果表明天坑底部土壤中PAHs明显高于顶部,证实了天坑由于温差的作用,对PAHs具有“冷陷阱效应”.因此本研究以广西大石围天坑群地下河为对象,探讨PAHs在地下河水中的组成、来源及污染特征,以为保护大石围天坑群地下生态系统提供科学依据和基础资料.

### 1 材料与方法

#### 1.1 样品采集

采样点布设如图1所示,2007年11月沿地下河上游至下游进行样品采集,水样采集深度为表层0~20cm.上游为BLH1(甘田)、BLH2(逻沙)、BLH3(乐业县污水渠)、BLH4(罗妹洞)4个断面,下游为BLH5(鹅场)、BLH6(大石围天坑)、BLH7(大石围天坑支流汇合处)、BLH8(百朗地下河出口)4个断面,共采集8个水样.河流中大石围天坑的BLH6、BLH7这2个采样断面处于地下暗河内,其余均位于地下河进口或出口断面.样品采集后迅速用纯聚乙烯(LDPE)瓶包装,尽快运回实验室,在-20℃条件下冷藏保存至分析.



(a) 地下河采样布点示意; (b) 大石围天坑照片; (c) 大石围天坑剖面示意

图1 采样点示意(根据文献[6]修改)

Fig. 1 Sampling station

## 1.2 分析步骤

水样预处理前静置 24 h,量取上层清液 1 L 于分液漏斗中,加入 20 mL 二氯甲烷及 PAH 回收率指示物(二氢茈-d<sub>10</sub>,萘-d<sub>8</sub>,菲-d<sub>10</sub>,蒾-d<sub>12</sub>和芘-d<sub>12</sub>),充分混合摇匀后静置分层,用无水硫酸钠漏斗将二氯甲烷相分离到平底烧瓶中,重复萃取 3 次.最后用二氯甲烷淋洗无水硫酸钠,淋洗液也一并收集于平底烧瓶中.将收集到的液体旋转浓缩至约 2 mL,加入 1 mL 的正己烷后,用硅胶/氧化铝层析柱(1 cm 内径)净化(层析柱为干法装柱,由下至上装入 6 cm 的硅胶及 3 cm 的氧化铝).浓缩液过柱分离后,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,氮吹至 0.2 mL,加入 4 μL 内标物(六甲基苯)放入冰箱中待测.采用气相色谱-质谱联用仪(Agilent, 6890N GC/5975MSD)定量分析.16 种 PAHs 测试指标为:2~3 环为萘(Nap)、茈烯(Acy)、茈(Ace)、芴(Flu)、菲(Phe)、蒾(Ant)、蒾蒾(FlA)7 种,4 环为芘(Pyr)、苯并[a]蒾(BaA)、蒾(Chr)、苯并[b]蒾(BbF)、苯并[k]蒾(BkF)5 种,5 环为苯并[a]芘(BaP)、茈并[1,2,3-cd]芘(InP)、二苯并[a,h]蒾(DaA)3 种,6 环为苯并[ghi]芘(BgP)1 种.

## 1.3 质量控制与质量保证

实验过程中的质量控制/质量保证(QA/QC)措施参见文献[21].整个分析过程按方法空白、加标空白、基质加标、样品平行样进行质量保证和质量控制,并用回收率指示物监测样品制备和基质影响.本研究水样中回收率指示物的回收率为 72%~102%,回收率平均值为 82%,方法检出限为 0.1~1.0 ng/L.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水中 PAHs 的含量和组成

大石围天坑群地下河 8 个断面水中 PAHs 的浓度及组成见表 1.检出率除茈并[1,2,3-cd]芘为 62.5%、二苯并[a,h]蒾和苯并[a]芘为 87.5% 外,其余 13 种 PAHs 检出率均为 100%,水中 PAHs 检出率较高,低环 PAHs 检出率大于中、高环的.水中的  $\sum$  PAHs 浓度范围为 54.7~192.0 ng/L,平均值为 102.3 ng/L,其中 2~3 环、4 环、5~6 环的 PAHs 浓度分别为 66.6、26.9 和 8.8 ng/L,PAHs 以 2~3 环低分子量的为主.水中  $\sum$  PAHs 浓度最高值为乐业县污水渠 BLH3 断面,最低值为鹅场 BLH5 进口断面;上游河段平均  $\sum$  PAHs 浓度为 119.2 ng/L,下游河段 85.4 ng/L.从表 1 看出,BLH3 断面为乐业县污水渠相当于地下河进口的污染源,BLH4 代表 PAHs

表 1 地下河表层水中 PAHs 的质量浓度<sup>1)</sup>/ng·L<sup>-1</sup>

Table 1 Concentrations of PAHs in surface water from the underground river /ng·L<sup>-1</sup>

PAHs	BLH1	BLH2	BLH3	BLH4	BLH5	BLH6	BLH7	BLH8
Nap	28.9	27.3	38.3	24.29	19.7	22.7	24.7	27.4
Acy	1.5	0.3	4.6	0.70	1.5	1.2	1.3	0.8
Ace	1.7	2.3	3.0	1.86	3.5	3.4	2.5	2.7
Flu	0.9	0.6	9.4	0.60	1.5	5.4	0.6	1.3
Phe	16.0	12.3	24.4	6.66	7.4	18.1	6.1	18.0
Ant	20.1	15.1	26.0	6.90	8.0	24.6	6.3	20.3
FlA	5.1	3.4	7.8	0.73	0.9	3.7	1.4	7.0
Pyr	2.8	2.2	10.5	1.14	0.6	3.7	1.2	5.2
BaA	2.6	1.5	3.7	0.86	0.8	1.6	0.9	5.8
Chr	7.4	8.3	14.6	3.72	2.6	6.8	2.8	15.4
BbF	13.5	9.2	18.1	5.65	4.3	5.3	2.5	9.8
BkF	8.6	5.7	10.3	3.38	2.8	4.1	1.9	3.4
BaP	15.6	4.5	16.1	5.74	ND	4.3	2.7	6.3
InP	ND	0.2	1.7	0.65	ND	0.3	0.7	ND
DaA	ND	0.8	2.2	0.56	0.3	0.5	0.2	0.8
BgP	1.62	0.6	1.3	0.81	0.8	0.3	0.1	0.6
$\sum$ PAHs	126.3	94.3	192.0	64.3	54.7	106.0	55.9	124.9
2~3 环	74.2	61.3	113.5	41.7	42.5	79.1	42.9	77.5
4 环	34.9	26.9	57.2	14.8	11.1	21.6	9.3	39.6
5~6 环	17.2	6.1	21.2	7.8	1.1	5.3	3.7	7.7

1) ND 表示未检出

污染的控制断面, BLH5 (既是 BLH4 的出口又是 BLH6 的进口) 代表 PAHs 经短距离地下暗河后的消减断面, BLH6、BLH7 代表 PAHs 在地下暗河中部环境的迁移变化, BLH8 代表 PAHs 流经地下河后的最终残留水平。

各种苯环数 PAHs 组成的百分比为: 2~3 环 PAHs 占 65.1%, 以萘、菲、蒽为主; 4 环 PAHs 占 26.3%, 以蒾、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽为主; 5~6 环 PAHs 占 8.6%, 以苯并[a]芘为主; 地下河表层水中 16 种 PAHs 的平均特征成分谱如图 2 所示。

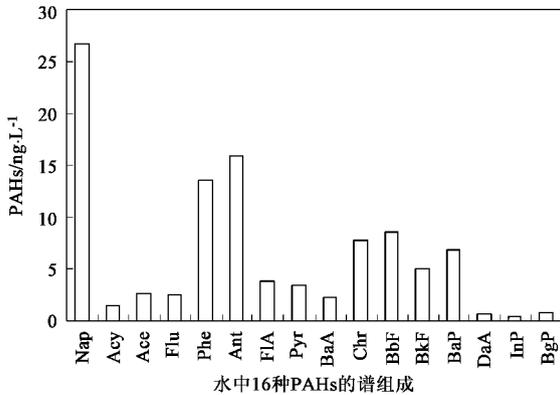


图 2 地下河表层水中的 PAHs 成分谱

Fig. 2 16 PAH components in surface water from the underground river

## 2.2 水中 PAHs 的分布特征

如图 3 所示, 大石围天坑群地下河水中 PAHs 的分布为: 上游污染高于下游; 上游河段显示进口断面高于出口断面; 下游河段显示出口断面高于进口和中部 (大石围天坑) 暗河断面, 中部暗河断面又高于进口断面; 当较低 PAHs 浓度的支流汇入时, 地下河水中  $\sum$  PAHs 浓度被稀释降低。

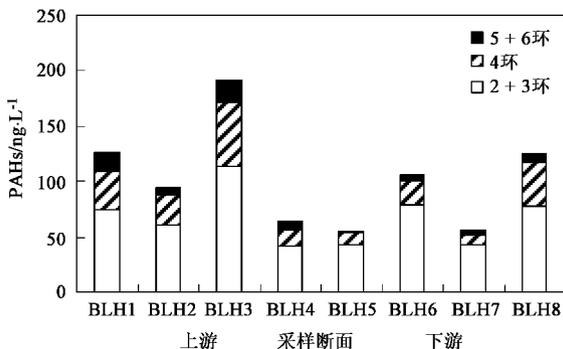


图 3 地下河表层水中 PAHs 的分布

Fig. 3 Distribution of PAHs in surface water from the underground river

由图 3、图 4 可见, 上游 BLH1、BLH2、BLH4 地下河进口断面以及乐业县污水渠 BLH3 断面的 2~3 环的 PAHs 百分比占总 PAH 的 58.7%~65.0%, 经进口 BLH4~BLH5 断面近 2km 短距离的地下暗河出露地表后水中  $\sum$  PAHs 浓度降低 17%, 但 2~3 环 PAHs 百分比升高至 77.7%, 说明地下河的环境及其介质对水中 4~6 环中、高分子量的 PAHs 产生了吸附, 即正辛醇-水分配系数 ( $\lg K_{ow}$  为 5.18~6.75) 大的 PAHs 倾向于沉积物等固相介质的吸附作用, 而正辛醇-水分配系数 ( $\lg K_{ow}$  为 3.37~4.57) 小的 PAHs, 则主要存在于水相中。经由 BLH5 进口断面至大石围天坑 BLH6 断面近 8 km 长的地下暗河, 2~3 环 PAHs 的百分比降低至 74.6%, 并且水中  $\sum$  PAHs 浓度增高了 93.8%, 分析有两方面原因: 一方面, 推断与地下河环境介质 (包括碳酸盐岩、土壤和沉积物) 中的多环芳烃发生了释放有关, 同时地下河 (洞穴) 环境温度基本恒定在当地的多年平均气温 16.6°C<sup>[7,22]</sup>, 温度较低, 河道封闭, 无光照不利于 PAHs 的挥发和降解, 致使水中 PAHs 浓度升高。另一方面, BLH6 断面位于大石围天坑暗河内, 上游分布有大石围、罗家、白洞等 14 个天坑, 天坑是地下河与碳酸盐岩作用发育的产物, 绝大部分天坑均有“天窗”与地下河相连通, 这为大气中的 PAHs 输入地下河 (洞穴) 提供了通道 [图 1(c)]。随着地下河“天窗”内外温度的变化, 产生洞内空气向不同方向运动<sup>[7]</sup>。根据笔者对大石围天坑的观测发现, 采样时为秋、冬季节, 天坑内温度基本上低于地下河内温度, 气流大部分时间是通过“天窗”从天坑向地下河方向运动, 风速范围在 0~5 m/s 之间, 并随洞深逐渐减弱。由于地下河可提供充足的水分, 与空气结合后天坑内时常白雾缭绕, 雾滴携带的 PAHs 随

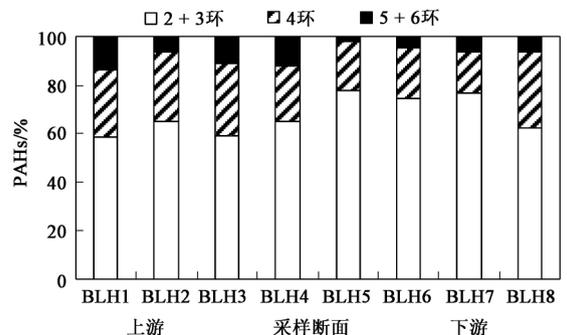


图 4 水中不同环数 PAHs 组分的百分比

Fig. 4 Percentage of different rings PAH components in water from the underground river

气流传输、沉降到水中,同时进行了气-水界面交换.上游多个天坑同时作用,致使水中 PAHs 浓度升高,这一过程相当于 PAHs 的湿沉降作用. Simcik<sup>[23]</sup> 研究指出,湿沉降作用对于去除大气中的 POPs 具有重要作用,通常一次湿沉降作用后大气中的 POPs 的浓度减少为原先的 25% ~ 75%.

BLH7 断面受到左侧含相对低 PAHs 浓度的支流汇入,使主河道水中  $\sum$  PAHs 浓度被稀释降低了 47.3%. 百朗出口 BLH8 断面水中 2 ~ 3 环低分子量 PAHs 百分比降低至 62.0%, 并且水中  $\sum$  PAHs 浓度增高 123.6%, 这可能与上述影响因素和下游村庄的 PAHs 污染源汇入有关. 据文献[24] 报道,地表河流 PAHs 分布为靠近工业区水中浓度高于城市,城市高于非工业区,从上游至下游逐渐减少的趋势,遇污水的排入水中 PAHs 浓度又回升;另外文献[25] 报道了地表水支流水中 PAHs 浓度高于干流的结果. 本研究上游河段人类活动相对频繁与上述文献报道的分布特征相一致,但是下游暗河段,则是完全相反的结果,地下河从进口断面至中部暗河断面水中  $\sum$  PAHs 则升高,遇含相对低 PAHs 浓度的支流汇入后干流水中  $\sum$  PAHs 浓度被稀释,至地下河出口断面主干道则升高,说明具有双层结构空间的喀斯特地下水中的 PAHs 分布、迁移、沉降与地表河流是有差异的.

### 2.3 水中 PAHs 的来源

据 Yunker 等<sup>[26]</sup> 的报道,由于苯并[a] 蒽(BaA)/(苯并[a] 蒽 + 蒎)(BaA + Chr)、荧蒽(FIA)/(荧蒽 + 芘)(FIA + Pyr) 2 种比值稳定性好,能较好地保存原始信息,通常用来区分并确证 PAHs 的石油源和燃烧源. 在环境介质中,  $BaA/(BaA + Chr) < 0.20$ , 表征以石油源为主;  $0.20 < BaA/(BaA + Chr) < 0.35$ , 表征石油源和燃

烧源的混合源;  $BaA/(BaA + Chr) > 0.35$ , 则表征以燃烧源为主.  $FIA/(FIA + Pyr) < 0.40$ , 表征以石油源为主;  $0.40 < FIA/(FIA + Pyr) < 0.50$ , 表征石油类物质燃烧源;  $FIA/(FIA + Pyr) > 0.50$ , 表征以草、木、煤燃烧源为主.

各采样断面水中的  $BaA/(BaA + Chr)$ 、 $FIA/(FIA + Pyr)$  比值见表 2. 下面根据偏远山区的能源结构结合区域多介质环境背景分析各断面 PAHs 的来源. 从表 2 可以看出,  $BaA/(BaA + Chr)$  比值范围为 0.15 ~ 0.27, BLH2、BLH3、BLH4、BLH6 4 个断面显示石油类源,其余断面均表征石油源和燃烧源的混合源. BLH2、BLH3、BLH4 断面与逻沙镇、乐业县城的污水排放口密切相关, BLH2 为逻沙镇污水排入地下河的入口处; BLH3 为乐业县城污水断面, BLH4 为污水与地下河的混合断面,乐业县城中汽车修理厂以及县郊 3 个加油站[图 1(a)] 汽油、柴油的洒、漏以及场地冲洗和洗车过程产生的含油废水排放是造成 BLH3、BLH4 断面显示石油源的主要原因,与文献[27,28] 报道的石油泄漏、城镇污水排放以及地面冲刷是水体中石油类来源的结果相一致的. 值得注意的是, BLH6 断面的  $BaA/(BaA + Chr)$  的比值为 0.19, 显示石油类源为主. 据调查,大石围天坑周边方圆 10 km 范围内没有大的村镇分布,只散居少数村民,无大量含油废水汇入地下河,不会出现上述城镇采样断面的类似情况. 因此大石围天坑 BLH6 断面的 PAHs 来源以自然源为主,可能为地下河深部碳酸盐岩含油岩或含煤岩层中 PAHs 的释放. 碳酸盐岩地层是油气和煤炭矿藏成矿的有利地质条件,乐业县位于百色油田的边缘,另外乐业县域内煤炭储量达 1.3 亿 t, 这些区域的环境有机地球化学背景均可成为 PAHs 的自然来源. 同时这一结果证实了大石围天坑 BHL6 断面暗河水中的 PAHs 浓度大幅升高的原因.

表 2 地下河表层水中 PAHs 的比值

Table 2 Relative ratios of PAHs in surface water from the underground river

PAHs 的比值	BLH1	BLH2	BLH3	BLH4	BLH5	BLH6	BLH7	BLH8
$BaA/(BaA + Chr)$	0.26	0.15	0.20	0.19	0.23	0.19	0.23	0.27
$FIA/(FIA + Pyr)$	0.66	0.60	0.40	0.42	0.61	0.49	0.55	0.84

水中  $FIA/(FIA + Pyr)$  比值范围为 0.40 ~ 0.84, BLH3 断面的  $FIA/(FIA + Pyr)$  比值为 0.40, 介于石油源与石油类物质燃烧源之间,这与汽车修理厂和加油站排放含油废水也是一致的. BLH4、BLH6 断面均显示了石油类物质的燃烧排放源.

BLH4 断面的判定结果与乐业县城居民 90% 普遍使用液化石油气作为家庭加热能源为主相一致,也与县城密集的车辆使用的汽油、柴油不完全燃烧排放是相符的. BLH6 断面的  $FIA/(FIA + Pyr)$  比值为 0.49, 显示了石油类物质的燃烧源,出现与大石围天

坑附近村民家庭实际使用的草、木柴为燃烧源不一致的结果,推断其石油类物质的燃烧源主要通过大气远距离传输的方式进入地下河的. 其余断面的 FIA/(FIA + Pyr) 比值范围为 0.53 ~ 0.60, 表征 PAHs 的来源以草、木、煤燃烧源为主, 研究区地处偏远的山区除县城居住约 4 万人外, 其余约 12 万人均分散居住在各县(镇)、村庄, 农业人口占绝大多数, 村民家庭使用的燃料 95% 以上是草、木和煤炭, 这种能源结构与上述比值推断的结果是相符的.

#### 2.4 地下水水质污染评价

现行的国家标准 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》中仅规定苯并[a]芘的浓度应低于 2.8 ng/L. 据此, 除 BLH5、BLH7 外, BLH1、BLH2、BLH3、BLH4、BLH6、BLH8 这 6 个断面分别为 15.6、4.5、16.1、5.7、4.3 和 6.3 ng/L 均超过此标准, 超标倍数分别为 4.6、0.6、4.8、1.0、0.5 和 1.3 倍, 但低于世界卫生组织制定的标准 200 ng/L. 因此, 大石围天坑群地下水水体已受到苯并[a]芘的污染.

与其他地区对比, 本研究水中  $\sum$  PAHs 的污染水平与海河<sup>[9]</sup> (115 ng/L) 相当, 高于美国密西西比河<sup>[10]</sup> (5.6 ~ 68.9 ng/L, 平均值 40.8 ng/L); 但比闽江口<sup>[11]</sup> (9 900 ~ 474 000 ng/L)、珠江广州段<sup>[12]</sup> (987.1 ~ 2 878.5 ng/L)、九龙河口<sup>[13]</sup> (6 960 ~ 26 900 ng/L)、长江武汉段<sup>[14]</sup> (321.8 ~ 6 234.9 ng/L, 平均值 2 095.2 ng/L)、太湖平原浅层地下水<sup>[15]</sup> (4 ~ 32 449 ng/L, 平均值 22 810 ng/L) 及国外的北希腊<sup>[16]</sup> (184 ~ 856 ng/L) 低. 可见大石围天坑群地下水 PAHs 还处于较低的污染水平, 但是不同类型河流周边环境地球化学特征及人类活动方式等存在巨大差别, 尤其是喀斯特地下河与非喀斯特区河流存在着诸多的不同之处, 生态环境极其脆弱. 喀斯特区显示的是富钙的环境地球化学特征. 地下河呈多层结构空间, 河道复杂多样, 相对封闭, 黑暗无光, 温度恒定且低, PAHs 既易于沉降又难于发生光降解反应; 地下河环境介质对 PAHs 具有吸附作用; 这些均是 PAHs 残留地下河的有利条件. 根据文献[29]报道水中对生物有机体有危害的 PAHs 浓度 (LC<sub>50</sub>) 为 10  $\mu$ g/L, 虽然本研究水中 PAHs 远低于上述超过此浓度的大江大河和地下水, 但不可忽视的是, 城镇排放的 PAHs 以水和大气为载体进行迁移沉降、吸附残留于地下河介质中, 经长期累积增高并由上游扩散至下游, 必然会影响到大石围天坑群地下水(洞穴)的生态环境.

### 3 结论

(1) 大石围天坑群地下河 8 个断面水中  $\sum$  PAHs 浓度范围为 54.7 ~ 192.0 ng/L, 平均值为 102.3 ng/L, PAHs 的组成以 2 ~ 3 环的为主. 与其他地区对比, 地下河水中 PAHs 含量尚处于较低的污染水平.

(2) 大石围天坑群地下河水中 PAHs 的空间分布为: 上游高于下游; 上游河段进口断面高于出口; 下游河段出口断面高于进口和大石围天坑暗河, 而大石围天坑暗河断面又高于进口; 当受到较低 PAHs 浓度的支流汇入时, 地下河水体中  $\sum$  PAHs 浓度被稀释. 水中 PAHs 的分布与城镇污水排放、天坑和地下河的特殊环境及其气象因素(如气流运动、湿度、温度)和吸附作用有关.

(3) 上游城镇和大石围天坑区域水中 PAHs 来源以石油类及其燃烧源为主, 但其中石油类源, 城镇主要是人为输入, 而大石围天坑主要是自然释放; 其他乡村区域的 PAHs 来源主要以草、木、燃煤燃烧为主.

(4) 水质污染评价表明, 地下河水中苯并[a]芘浓度 6 个断面超过国家地表水质量标准, 长期累积将对地下河(洞穴)生态系统造成危害. 建议当地人民政府尽快建设污水净化厂, 专门设置处理有机污染物的工艺流程, 保护国家地质公园的地下生态环境.

致谢: 感谢中国地质大学(武汉)环境学院研究生邢新丽、杨丹、张俊鹏、许峰、高媛等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禰琼飞、黄元星等队员野外工作的支持.

#### 参考文献:

- [1] Menzie C A, Potocki B P, Santodonato J. Ambient concentration and exposure to carcinogenic PAHs in the environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 1992, **26** (7): 1278-1284.
- [2] Xu S, Liu W, Tao S. Emission of Polycyclic aromatic hydrocarbons in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40** (3): 702-708.
- [3] Stout S A, Uhler A D, EmsboMattingly S D. Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterways [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**: 2987-2994.
- [4] 李新荣, 李本纲, 陶澍, 等. 天津地区人群对多环芳烃的暴露 [J]. *环境科学学报*, 2005, **25** (7): 137-141.
- [5] 袁道先, 薛禹群, 傅家谟, 等. 防治我国西南岩溶地区地下河变成“下水道”的对策与建议 [J]. 中国科学院院士建议,

- 2007, **164**(4):1.
- [ 6 ] 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.
- [ 7 ] 袁道先,蔡桂鸿. 岩溶环境学[M]. 重庆:重庆出版社,1988. 33-45.
- [ 8 ] 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选集[C]. 北京: 地质出版社,2008. 378-385.
- [ 9 ] Shi Z, Tao S, Pan B, *et al.* Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Pollution*, 2005, **134** (1): 97-111.
- [ 10 ] Mitra S, Bianchi T S. A Preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico [J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**:273-288.
- [ 11 ] Zhang Z L, Hong H S, Zhou J L, *et al.* Phase association of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Minjiang River Estuary, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2004, **323** (1-3): 71-86.
- [ 12 ] Mai B X, Luo X J, Yang Q S, *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, **48** (11-12):1102-1115.
- [ 13 ] Maskaouiia K, Zhou J L, Hong H S, *et al.* Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong River Estuary and Western Xiamen Sea, China [J]. *Environmental Pollution*, 2002, **118** (1):109-122.
- [ 14 ] 冯承莲,夏星辉,周追,等. 长江武汉段水体中多环芳烃的分布及来源分析[J]. *环境科学学报*, 2007, **27** (11): 1900-1908.
- [ 15 ] 崔学慧,李炳华,陈鸿汉. 太湖平原城近郊区浅层地下水多环芳烃污染特征及污染源分析[J]. *环境科学*, 2008, **29** (7): 1806-1810.
- [ 16 ] Manoli E, Samara C, Konstantinou A T. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece [J]. *Chemosphere*, 2000, **41** (12): 1845-1855.
- [ 17 ] 摆亚军,刘文新,陶澍,等. 河北省地表水中多环芳烃的分布特征[J]. *环境科学学报*, 2007, **27** (8): 134-139.
- [ 18 ] 邓红梅,陈永亨. 西江水体中多环芳烃的分布特征及来源[J]. *生态环境学报*, 2009, **18** (2): 435-440.
- [ 19 ] Theodore O I, Qi S H, Kong X S, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Datuo karst Tiankeng of South China[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2008, **30**:423-429.
- [ 20 ] Theodore O I. Polynuclear aromatic hydrocarbons in Dashiwei karst tiankeng ( sinkholes ), south China [ J ]. *Environmental Geosciences*, 2008, **15** (2): 75-83.
- [ 21 ] 林峥,张碧娟,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** (2): 115-121.
- [ 22 ] 何才华,王宗艳. 洞穴环境与洞穴旅游[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选集[C]. 北京:地质出版社,2008. 320-322.
- [ 23 ] Simcik M F. Atmospheric fate and behaviour[A]. In: Harrad S (ed). *Persistent organic pollutants: environmental behavior and pathways for human exposure*[M]. Kluwer Academic Publishers, 2001. 29-49.
- [ 24 ] 郭伟,何孟常,杨志峰,等. 大辽河水系表层水中多环芳烃的污染特征[J]. *应用生态学报*, 2007, **18** (7): 1534-1538.
- [ 25 ] 李恭臣,夏星辉,王然,等. 黄河中下游水体中多环芳烃的分布及来源[J]. *环境科学*, 2006, **27** (9): 1738-1743.
- [ 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[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, **33** (4): 489 -515.
- [ 27 ] 田蕴,郑天凌,王新红. 厦门西港表层海水中多环芳烃 (PAHs) 的含量、组成及来源[J]. *环境科学学报*, 2004, **24** (1): 50-55.
- [ 28 ] Mohamad P Z, Hideshige T, Shinobu T, *et al.* Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36** (9): 1907-1918.
- [ 29 ] Barron M G, Podrabsky T, Ogle S, *et al.* Are aromatic hydrocarbons the primary determinant of petroleum toxicity to aquatic organisms [J]. *Aquatic Toxicology*, 1999, **46**: 253-268.