DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2014.11.018

# 偏远高山湖泊沉积物中持久性有机污染物的沉积记录研究\*

谢 婷 张淑娟 杨瑞强\*\*

(中国科学院生态环境研究中心,环境化学与生态毒理学国家重点实验室,北京,100085)

**摘 要** 持久性有机污染物(POPs)因具有半挥发性,可随大气长距离传输迁移到偏远的高山地区,对当地生态环境造成潜在威胁,因而 POPs 在这些地区的归趋及行为受到广泛关注.偏远高山地区环境中的 POPs 主要来源于大气沉降过程,湖芯能较好地保存大气污染物的沉降信息以及年代信息,被称为"天然档案室",常被用于研究污染物的沉降历史和演变规律.本文首先介绍了几种常用于湖芯定年的放射性核素定年方法,然后综述了不同区域高山湖芯中 POPs 的时空变化趋势以及影响因素,最后针对偏远高山沉积物研究存在的不足对未来研究提出了几点建议.

关键词 持久性有机污染物(POPs),高山,湖泊,沉积物.

## **Research progress on the sedimentary records of persistent** organic pollutants (POPs) in remote high mountain lakes

XIE Ting ZHANG Shujuan YANG Ruiqiang \*\* (State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for

Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: Persistent organic pollutants (POPs), which are semi-volatile, can be transported to high-altitude mountains through long-range atmospheric transport and have attracted great attentions due to their potential risks to the fragile ecosystems in remote areas. Atmospheric deposition is the main source of pollutants accumulated in remote mountain lakes. And sediment cores, known as "natural archives", can well preserve the deposition information and thus are widely applied to reconstruct the input history of pollutants. This paper introduced several radionuclide geochronology methods commonly used to date sediment cores. Then, the spatial-temporal records of POPs in sediments from different mountains and the possible influential factors were reviewed. In the end, suggestions were discussed based on the knowledge gaps that existed in sedimentary research of POPs in remote mountains.

Keywords: persistent organic pollutants (POPs), alpine areas/ high mountains, lake, sediment.

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)具有大气长距离传输的特性,能够通过"全球 分馏效应"以及"山地冷凝结效应"富集到偏远地区<sup>[1-6]</sup>,对生态系统较脆弱的高山与极地地区带来威胁.尤其是高山地区相对于两极地区距离污染源较近,且温度垂直变化显著,因此无法迁移至两极地区的污染物也能够在高海拔区域富集,从而抑制其向两极地区迁移.通过研究高山地区环境介质中 POPs 的浓度水平、空间分布以及时间变化等规律,可以了解 POPs 在全球和区域尺度的迁移转化行为,为生态系统的风险评价提供数据支持.

湖泊沉积物是常用来研究偏远地区污染物沉降历史的重要环境介质.通常情况下,偏远高山湖泊受

<sup>2014</sup>年3月3日收稿.

<sup>\*</sup>国家自然科学基金项目(41073093,21277167)资助.

<sup>\* \*</sup> 通讯联系人,Tel:010-62849358;E-mail:rqyang@rcees.ac.cn

到人为干扰相对较小,其湖芯能很好地记录大气污染物的沉降信息,结合现代先进的样品定年技术,已 被成功应用于研究污染物的沉降历史和演变规律<sup>[7-10]</sup>.

本文拟通过综述全球各区域高山湖芯中 POPs 的沉积记录,获得不同地区污染物历史使用、迁移行 为等信息,并探讨可能影响高山湖泊 POPs 沉降的因素,最后提出研究展望.

#### 1 沉积物定年

重现百年尺度上湖芯沉积物中污染物的污染历史必须以精确的年代学研究为基础,在所有地质沉积定年技术中适用于短时间尺度(约100年)、最为常用的是放射性核素定年法.最常用于放射性核素定年技术的放射性元素是<sup>210</sup>Pb、<sup>137</sup>Cs、<sup>239+240</sup>Pu等核素,另外还可配合使用沉积纹理以及球状碳颗粒(SCP)等纪年方法相互佐证.

1.1 <sup>210</sup>Pb 定年法

<sup>210</sup>Pb 是一种广泛存在的自然核素,是铀系的衰变子体,半衰期为 22.3 a,其衰变系列如下:<sup>238</sup>U→ …<sup>226</sup>Ra→<sup>222</sup>Rn→…<sup>210</sup>Pb.由此系列原地衰变产生的<sup>210</sup>Pb 称为基础<sup>210</sup>Pb(即<sup>210</sup>Pb<sub>supported</sub>),与<sup>226</sup>Ra 平衡,因此可以通过测定<sup>226</sup>Ra的量来获得.沉积物中另有一种外源性<sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub>(即过剩<sup>210</sup>Pb),它产生于挥发至大气中的<sup>222</sup>Rn 的衰变过程,之后通过干、湿沉降进入湖泊并迅速与沉积物颗粒紧密结合,这种沉降速率在年纪尺度上可以认为是恒定的.<sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub>与<sup>226</sup>Ra 不形成平衡关系,而且与稳定含量的基础<sup>210</sup>Pb 不同的是, <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub>会随着时间呈指数关系进行衰变,通过测定不同深度沉积物中<sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub>的放射性强度即可推测相应深度样品的"年龄",这就是<sup>210</sup>Pb 计年的基本原理<sup>[11-12]</sup>.

常用的<sup>210</sup>Pb 计年模式有 3 种<sup>[11, 13-14]</sup>,不同模式的适用条件有所差异:

(1) CIC 模式 即常量初始浓度模式,也称常量比活度模式(CA),主要适用于有侵蚀来源的水环境 系统,即<sup>210</sup> Pb<sub>ex</sub>的输入通量  $F(Bq\cdot cm^{-2}\cdot a^{-1})$  随着沉积物堆积速率  $S(g\cdot cm^{-2}\cdot a^{-1})$ 的变化而变化,因此水 体-沉积物界面处的放射性比活度(A=F/S,  $Bq\cdot g^{-1}$ )恒定.假设沉积物表层<sup>210</sup> Pb<sub>ex</sub>的比活度  $A_0$ 恒定,根据 放射性核素衰变规律,随着质量深度  $Z(g\cdot cm^{-2})$ 变化, $A_z$ 将呈指数关系衰减,即 $A_z = A_0e^{-\lambda Z/S}$ ,由此规律可 计算沉积物的年龄: $t = \lambda^{-1} \ln(A_0/A_z) = Z/S$ .

(2) CFS 模式 即稳定输入通量—稳定沉积物堆积速率模式,主要适用于<sup>210</sup> Pb<sub>ex</sub>输入通量 F 和沉积 物堆积速率 S 都稳定的条件,则沉积物不同层中<sup>210</sup> Pb<sub>ex</sub>的比活度 A<sub>z</sub>将随该层的质量深度 Z 呈指数衰减 关系: $A_z = (F/S)e^{-\lambda z/s}$ ,对应深度的沉积物年龄为 $t = \lambda^{-1} \ln(F/S/A_z) = Z/S$ .

(3) CRS 模式 即恒定补给速率模式,也称恒定通量模式(CF),适用于<sup>210</sup> Pb<sub>ex</sub>输入通量 *F* 恒定,但 沉积物的堆积速率 *S* 随时间而变化的环境,可以通过将沉积柱中<sup>210</sup> Pb<sub>ex</sub>的活度进行积分推算沉积物的 年龄,即  $\sum A_z = (\sum A_0) e^{-\lambda z's}$ ,  $t = \lambda^{-1} \ln(\sum A_0 / \sum A_z) = Z/S$ .

在利用<sup>210</sup>Pb 进行计年时,由于沉积条件的不确定性,应该先利用多种模式分别进行计算模拟,对比 各种模式的计算结果与实际数据的拟合程度,及与其他定年方法得出的定年结果的吻合程度来确定最 适的计年模式<sup>[15]</sup>.

1.2 <sup>137</sup>Cs 定年法

<sup>137</sup>Cs 是一种非天然、人工合成的放射性核素,是在高热原子核武器试验过程中产生的,半衰期为 30.2 a,它的产生与人类核试验历史密切相关.一般认为沉积层中<sup>137</sup>Cs 恰能检出对应的是1954 年核试验 的起步,第一个峰值对应于 1963±2 年核试验的高峰期,部分地区沉积物中可能会出现第二个峰值,可认 为是 1986 年切尔诺贝利核泄漏事故的影响.<sup>137</sup>Cs 定年法提供了较精确的事件时标,对于佐证其他定年 方法的准确性有重要意义,但它的使用也存在一定的缺点以及局限:(1)<sup>137</sup>Cs 在环境中的输入量较低, 特别是南半球,仅为北半球的 1/3,因此为了保证精确度,样品常需要较长的检测时间;(2)由于<sup>137</sup>Cs 的 半衰期较短,随着全球核试验的减少以及<sup>137</sup>Cs 的衰变导致<sup>137</sup>Cs 总量已衰变为初始值的 40% 左右, 1954 年这个时标层已难于辨识,因此<sup>137</sup>Cs 初始输入年代的时标可能会失去意义,同时 1963 年的峰值已 衰变为原来的 1/3,也对检测的准确性提出更高的要求;(3)另外,由于生物扰动、<sup>137</sup>Cs 随孔隙水下渗等 作用,以及<sup>137</sup>Cs 蓄积峰时标的确定具有较强的主观性,单纯依靠<sup>137</sup>Cs 沉积剖面确定年代序列是不够的, 需要其它定年手段的辅助,如 Pu 及其同位素<sup>[16]</sup>.

1.3 Pu同位素定年法

Pu 同位素与<sup>137</sup>Cs 的来源相同,主要来源于核试验、核事故以及核燃料后处理等人类核活动,其半衰 期较<sup>137</sup>Cs 长(<sup>239</sup>Pu 为 24110 a,<sup>240</sup>Pu 为 6573 a),由于两种 Pu 同位素的 α 能量十分相近,难以在 α 谱图 中区分,因此实际应用时常采用两者的总量<sup>239+240</sup>Pu.<sup>239+240</sup>Pu 计年的主时标与<sup>137</sup>Cs 相似,即北半球可探 测到<sup>239+240</sup>Pu 的起始年代为 1948 年,比南半球早 1—2 年,而沉积物中<sup>239+240</sup>Pu 值最大层对应于 1963 年.

相对于<sup>137</sup>Cs,<sup>239+240</sup>Pu 时标定年具有显著优势<sup>[16]</sup>:(1) Pu 同位素比<sup>137</sup>Cs 更容易从水中转移至沉积物中,且容易被沉积物中细颗粒物质强烈吸附,不容易发生迁移,因此其垂直剖面规律更具准确性;(2) Pu 同位素可检测的起始年代比<sup>137</sup>Cs 早,而且由于 Pu 的半衰期远远大于<sup>137</sup>Cs,自核试验散落后的衰变可忽略不计,因此其起始年代以及峰值年标在南北半球仍较为清晰;(3) Pu 同位素还可利用比值进行定年.这是因为不同来源的 Pu 具有不同的<sup>240</sup> Pu/<sup>239</sup> Pu 值,如大气层核试验沉降产生的 Pu 同位素<sup>240</sup> Pu/<sup>239</sup> Pu比值为0.18,而反应堆燃烧后的核燃料中该比值约为0.23—0.67.同样可以根据<sup>238</sup> Pu/<sup>239+240</sup> Pu 在 1968年左右的峰值(由 SNAP-9A 人造卫星事故产生)作为一个新的时标.通过这些 Pu 同位素比值与<sup>239+240</sup> Pu 的时标相互验证,可得到更精确可靠的沉积年代信息.

#### 1.4 其他定年方法

除了放射性核素计年外,还有研究采用沉积纹理计年<sup>[17-18]</sup>以及球状碳颗粒事件计年<sup>[19]</sup>等方法.沉 积纹理计年是根据近代沉积物中发育的规则韵律纹理进行计数和测量,简单来说,即沉积层中的浅色软 泥层一般产生于湿润气候带硬水湖泊中春季及夏初沉降过程,两个浅色层之间的间隔代表1年,通过在 显微镜下对沉积柱的照片进行逐年层理计数和测量获得沉积物的纹理年代.但是,由于各种自然或人为 因素,有些湖泊沉积物不具有良好的纹理记录,因此沉积纹理计年方法的应用受到一定的局限.球状碳 颗粒(SCP)是工业高温燃烧化石燃料过程中产生的,它在沉积物中的出现以及累积量与发电等工业发 展密切相关,因此具有区域时标的意义,它的区域性同时决定了利用它作为时标进行全球对比存在一定 的困难,但在火力发电产业显著的区域 SCP 可以对放射性核素定年的结果起到很好的补充和检验作用.

总体来说,为得到沉积物样品精准的年代信息,采用单一的计年方法往往是不可靠的,一般需要通 过多种计年结果的相互验证才能保证沉积物样品年代信息的正确性,进而为利用沉积物重现污染物的 沉积历史作好铺垫.

#### 2 沉积物指示 POPs 的时空演变趋势

沉积物定年是研究沉积物中 POPs 浓度随时间变化规律的前提工作,通过进一步分析沉积柱不同 深度的沉积物样品中 POPs 的含量即可获得 POPs 随时间的演变趋势.目前有关偏远高山湖泊沉积物中 POPs 的研究工作已广泛展开,且主要集中在阿尔卑斯山脉、落基山、安第斯山脉以及喜马拉雅地区,研究的目标化合物包括多环芳烃、有机氯农药、多氯联苯以及多溴联苯醚等多种典型 POPs.湖泊沉积物不 仅能记录 POPs 在不同区域的空间分布差异,还能重现污染物的年代历史,并反映污染物单体组成特征 及变化,从而揭示污染物在环境中的转化行为以及来源归趋.

### 2.1 沉积物在指示 POPs 空间分布的应用

偏远高山地区由于远离污染源,POPs 主要通过山谷风、季风等大气传输途径从污染源迁移至高山, 并通过大气沉降进入水体,进而富集在富含有机质的沉积物中,因此高山湖泊沉积物中 POPs 的浓度间 接反映了相应区域的大气污染水平.通过分析比较全球不同区域高山湖泊沉积物中 POPs 的研究结果, 有助于我们了解全球各大区域 POPs 的整体污染水平,并进一步理解人类活动对高山生态系统的影响 范围及强度,进而加深对 POPs 在全球和区域尺度环境行为的认识.

POPs 的空间分布特征因不同 POPs 类型而异,取决于相应区域大气中相应 POPs 的浓度,主要受与污染源的距离、污染源 POPs 排放强度及特征以及污染物再分配等因素的影响.表1给出了世界偏远高山地区湖泊沉积物中几种典型 POPs 的污染水平,并与两极地区的相关研究进行了对比.

表 1	全球各高山以及两极地区沉积物中 POPs 的浓度(ng·	$g^{-1}$	)
-----	------------------------------	----------	---

bla 1	Concentration	of DODa in	andimente	from high	mountaina a	f the world	as well as	the polar region	$(na a^{-1})$
idie i	Concentration	of PUPs in	sediments	from high	mountains o	t the world	as well as	the polar region	(ng•g )

	采样时间	PAHs	PCBs	ΣDDTs	ΣHCHs	HCB	参考文献
<u></u> <u> </u>		11110	1 020	20010	2110110	11012	27700
欧洲 Pyrenees	1003—1004	980	_	_	_	_	[23]
欧洲 High Tatras	1775 1774	12000	_	_	_	_	[23]
欧洲 High Tatras	2001	1800-30000	_	_	_	_	[23]
欧洲山郭及西郭高山	1000	150-010			_		[24]
欧洲车部高山	1999	11000-16000			_		[61]
欧洲Crosser Arbersee	1003		27.5	_	_	_	[34]
欧洲 Bedo	2004	_	27.5	3 3	_	0.18	[33]
欧洲 Ladove	2004	_	15	12	_	1.3	[33]
欧洲 Lauove		_	15	28	_	1.5	[33]
欧洲 Ducli Staw			15	20	_	4.2	[33]
欧洲 High Tatrag	2001		1 0-38		_	1.0	[31]
太州 High Tattas	1006		1.9-30		_		[31]
が相三 併留斯 Palleal	1990	~700—1719	0.08 6.1	0.014 2.7		_	[32]
牧夕別 Dalkal	1992	—	0.08-0.1	0.014—2.7	0.019—0.12	_	[43]
波其山	2002	300 4000					[ <b>9</b> ]
浴埜山 北美 Creat Slava	2005	300—4000	1 5 22	_		_	[0]
加会士 Vulcan 和	1907	_	1.3—22	_	_	_	[ 33 ]
加季八 Tukon 和 British Columbia	1992—1995	—	16.1—93.6	0.08—114	0.13-1.37	—	[46]
亚洲							
尼泊尔	2007	67.86	1.00	0.19	N.D.	0.08	[25]
中国青海湖	2006	325	_	_	_	_	[21]
青藏高原	2001-2005	_	_	0.67—6.3	0.3—9.0		[10]
南美洲							
安第斯山脉 Laja	2005	398	_	_	_	_	[26]
安第斯山脉 Galletue		862	_	_	_	_	[26]
安第斯山脉 Icalma		343	_	_	_	_	[26]
智利 Chungara	2001	_	0.15-2.45	_	_	_	[36]
智利 Laja	2001-2002	_	1.9—14	_	_	_	[37]
智利 Chungara		_	0.16-2.45	_	_	_	[37]
智利 Castor		_	1-11	_	_	_	[37]
智利 Venus		_	26—115	_	_	_	[37]
安第斯山脉	1999	_	_	0.019—4.1	0.005-0.23	0.011-0.20	[38]
两极地区							
加拿大北极	1995	_	2.4—39	0.1—9.7	< 2.9	0.2-2.3	[7]
北极 Ny-Alesund	2005	1.4-205	3.3	2.2	4.1	_	[28]
北极 Ellasioen	2001	_	46.4	1.6	_	_	[39]
北极 DV09	1999	_	< 2.68	< 0.2	< 0.33	_	[47]
北极 Ovangen	1999—2001	_	_	0.8	< 0.4	_	[40]
南极	1997—2000	9-270	_	_	_	_	[ 27 ]
南极 Signy	1992	14—280	_	_	_	_	[29]
南极 Potter Cove	2004—2005	29—1908	_	_	_	_	[62]
南极	2001		1.1-59	_	_	_	[42]
南极	2005		_	0 19-1 15	0 14-0 76	0.95-4	[/3]

注:"一"表示文中无可用数据,"N.D."表示未检出.

对于多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons—PAHs),由于其与人类社会工业化及城市化的进程 密切相关,因此人类经济发展阶段以及能源结构的变化能被相应区域的沉积物较好地记录下来<sup>[20-22]</sup>.对

1795

于工业起步早、经济发达的欧洲及北美区域,高山湖泊沉积物中 PAHs 的浓度水平相对于亚洲喜马拉雅山脉、南美洲安第斯山脉以及南极洲高出 1—2 个数量级.例如 Grimalt 等人<sup>[23]</sup>测得欧洲 Pyrenees 高山湖 泊沉积物中 18 种 PAHs 的浓度为 980 ng·g<sup>-1</sup>, van Drooge 等人<sup>[24]</sup>测得 High Tatras 高山沉积物中 PAHs 的浓度甚至高达 1800—30000 ng·g<sup>-1</sup>,高于北美洲落基山的浓度水平(300—4000 ng·g<sup>-1</sup>)<sup>[8]</sup>.而在喜马拉 雅南坡偏远湖泊沉积物中 PAHs 仅为 67.9 ng·g<sup>-1[25]</sup>,低于我国青海湖表层沉积物中 PAHs 的浓度 (325 ng·g<sup>-1</sup>)<sup>[21]</sup>.安第斯山脉<sup>[26]</sup>高山沉积物中 PAHs 浓度与青海湖相似,Laja 湖和 Icalma 湖中 PAHs 浓 度分别为 398 ng·g<sup>-1</sup>和 343 ng·g<sup>-1</sup>.南北极由于人类活动少,沉积物中 PAHs 浓度水平基本代表环境背景 水平,Martins 等人<sup>[27]</sup>测得南极 King George Island 表层沉积物中 PAHs 的浓度范围为 9—270 ng·g<sup>-1</sup>,与 Jiao<sup>[28]</sup>和 Cripps<sup>[29]</sup>等人研究结果相似.

对于多氯联苯(polychlorinated biphenyls—PCBs)而言,其化学性质稳定、导热性好、不易燃且电导率低,因此在 20 世纪 70 年代之前被广泛应用于工业生产中<sup>[30]</sup>.PCBs 在全球范围内的普遍应用在高山沉积物中也有所体现,即全球范围内高山沉积物中 PCBs 的总体浓度水平较一致.例如 van Drooge 等人<sup>[31]</sup> 对欧洲 High Tatras 高山 20 个湖泊的表层沉积物进行分析,得出 PCBs 浓度范围为 1.9—38 ng·g<sup>-1</sup>,与苏格兰<sup>[32]</sup>以及欧洲其他湖泊<sup>[9, 33-34]</sup>结果相似(1.0—27.5 ng·g<sup>-1</sup>).与欧洲地区的发现相似,北美 Great Slave 湖沉积物中 PCBs 浓度为 1.55—22 ng·g<sup>-1[35]</sup>,南美洲安第斯山脉诸多湖泊沉积物中总体浓度在 0.2—64 ng·g<sup>-1</sup>间变化<sup>[36-38]</sup>.综合部分北极沉积物中 PCBs 的研究发现,北极地区浓度与欧洲高山呈现相近水平,范围为 3.3—46.4 ng·g<sup>-1[7, 28, 39-40]</sup>.在南极远离人类活动的区域(例如远离科学研究站及港湾),沉积物中 PCBs 的浓度水平为 0.12—5.9 ng·g<sup>-1[41-44]</sup>,低于全球其他地区,代表着全球沉积物中的背景水平.

有机氯农药(organochlorine pesticides—OCPs)是一类含有氯原子的杀虫剂,由于其广谱性及有效性 在 20 世纪 50 年代到 80 年代中期在全球范围内被广泛应用于农业以及公共疾病的控制.环境介质中 OCPs 的污染水平与相应区域该类 POPs 的使用强度有关,例如印度和中国是全球 OCPs 使用量最大的 国家,因此可能导致青藏高原环境介质中较高的 OCPs 浓度水平.例如在 Cheng 等人<sup>[10]</sup>有关青藏高原湖 泊沉积物的研究中 3 个偏远湖泊沉积物中  $\Sigma$  HCHs 的浓度范围为 0.3—9.0 ng·g<sup>-1</sup>,高于俄罗斯 Balkal 湖 (0.019—0.12 ng·g<sup>-1</sup>)<sup>[45]</sup>,以及加拿大的 Yukon 湖和 British Columbia 湖(0.13—1.37 ng·g<sup>-1</sup>)<sup>[46]</sup>,同样显 著高于安第斯山脉<sup>[38]</sup>、南极<sup>[43]</sup>和北极<sup>[40,47]</sup>.同时,Cheng 等人的研究中  $\Sigma$  DDTs 的浓度范围为 0.67— 6.3 ng·g<sup>-1[10]</sup>,低于欧洲 Pyreness 和 High Tatras 高山湖泊沉积物中浓度(3.3—28 ng·g<sup>-1</sup>)<sup>[33]</sup>,高于南极 的污染水平(0.14—0.76 ng·g<sup>-1</sup>)<sup>[43]</sup>,但与安第斯山脉(0.019—4.1 ng·g<sup>-1</sup>)<sup>[38]</sup>以及部分北极沉积物样品 浓度水平(0.1—9.7 ng·g<sup>-1</sup>)相当<sup>[7, 28, 39-40, 47-48]</sup>.

综上所述,高山区域沉积物中 POPs 的浓度水平总体上与不同区域不同类型 POPs 的使用强度特征 相符,间接反映了相应区域 POPs 的整体浓度水平,较好地指示了 POPs 在全球高山区域的空间分布. 2.2 沉积物重现 POPs 沉降历史

利用高山湖泊沉积柱重现 POPs 的大气沉降历史,首先是基于对沉积柱的准确定年的可行性,其次 是因为高山湖泊沉积物中的 POPs 主要来自大气沉降过程.POPs 的排放和使用历史决定了沉积物中 POPs 随年代的主要变化规律,这种规律对于不同区域以及不同类型 POPs 有一定的差异.

PAHs由于与人类燃料燃烧活动密切相关,因此在沉积物中所呈现的年代变化规律往往与相应区域的人类经济社会发展相关.欧洲由于较早的工业起步,PAHs在沉积柱中的峰值时间也相对较早.Rose 等<sup>[32]</sup>对苏格兰西北部一个偏远湖泊中的沉积物研究时发现16种PAHs总量在1920—1934年间出现一个宽的峰值,之后便一直呈下降趋势.Fernández等<sup>[49]</sup>也发现欧洲部分区域(Gredos, Sierra Estrella, middle-Norway)高山湖泊中PAHs的峰值时间在1919—1932年之间,这与相应国家(如英国、西班牙、葡萄牙)20世纪初相对较发达的工业水平有关.然而,Fernández等人也发现 Alps 和 Pyrenees高山湖泊沉积柱中PAHs的峰值时间出现在1965—1993年间,与欧洲其他研究结果一致<sup>[23]</sup>,反映了该时期欧洲总体增长的能源消耗.但是,随着欧洲提高燃料燃烧效率的技术的发展,PAHs的排放量有所下降.例如Bogdal等<sup>[50]</sup>发现瑞士偏远湖泊中PAHs在20世纪60年代—90年代间浓度下降到初始的1/3,该下降规律与燃烧过程黑炭(BC)的减少一致,反映了提高燃料燃烧效率对减少PAHs排放的有效性.相对而言,南美洲以及亚洲由于工业发展起步较晚,沉积物中PAHs的峰值时间出现得相对较晚.例如在南美

洲安第斯山脉的研究中<sup>[26,51]</sup>,多环芳烃的浓度在1960年之前浓度低,之后持续增加,在1999s年出现峰 值.而 Wang 等人<sup>[21]</sup>通过研究青藏高原北部的青海湖得出沉积物中 PAHs 自 1970s 中后期开始至采样年 (2006年)出现显著的增加,与中国"改革开放"政策实施后迅速增长的经济发展同步,很好地反映了中 国能源消耗以及能源结构的变化.

PCBs的商业性生产始于1929年,之后被广泛应用于电器绝缘和塑料增塑.1968年日本发生的米糠 油中毒事件引起对 PCBs 安全使用的广泛关注, PCBs 在 20 世纪 70 年代末在全球被禁止开放使用, 沉积 物中 PCBs 呈现的时间趋势很好地反映了这一规律.在瑞士<sup>[9,52]</sup>和意大利<sup>[53]</sup>高山湖泊研究中均发现 PCBs 的峰值出现在 1970 年—1980 年之间,与欧洲禁用 PCBs 的时间段符合.在北美落基山的 Mill 湖中 也得到 PCBs 自 1938 年至 1974 年快速增加,之后增长缓慢的规律<sup>[8]</sup>,与美国 1929 年引入使用 PCBs, 1977年限制其使用的历史一致.我国 PCBs 的生产开始于 1965年,到 20 世纪 80 年代初基本全部停产.我 国偏远高山湖泊沉积物中 PCBs 的相关研究还很匮乏, Chi 等人<sup>[54]</sup> 对台湾一个偏远水库沉积物研究得出 PCBs 峰值出现在 1985 年左右,从 1989 年开始出现下降趋势,与台湾省对 PCBs 的限制使用历史一致.

同样,对于具有明显使用及禁用历史的 OCPs,不少研究结果也很好地与该类化合物的使用历史吻 合.OCPs由于被发现对生态系统以及人类健康具有长期的危害,从 20世纪 70年代初开始在全球范围 内陆续被禁用.Grimalt 等人<sup>[33]</sup>研究了欧洲高山湖泊中 DDTs 的污染历史,结果表明 DDTs 主要从二战后 开始增长,反映了 DDTs 在战后疾病控制的广泛使用,而峰值出现在 1976 年,对应着欧洲农业上的大量 应用.Usenko 等人<sup>[8]</sup>分析北美落基山现在使用的农药(CUPs,如硫丹,敌草索)以及历史使用农药 (HUPs,如氯丹,DDTs,狄氏剂)时发现两类物质的历史趋势截然不同.CUPs一般持续增加,与该类农药 的持续使用相符合:而 HUPs 出现先增加后下降的趋势.

人类社会能源结构变化或者 POPs 的替代使用过程也会在沉积物有所体现.如 Grimalt 等[23] 发现欧 洲大陆两个湖芯中热解产生的 PAHs 在 1988 年之后出现剧烈的下降,这种下降趋势与欧洲提高燃料燃 烧效率的技术发展相符合.Gevao 等人<sup>[55]</sup>在英国一湖芯中发现多氯萘(polychlorinated naphthalenes, PCNs)从1970年开始显著降低,峰值比 PCBs 早约 20年.这是因为 PCNs 比 PCBs 更早被生产及应用, PCBs 在其后作为其替代物出现,且欧洲与北美在 1970s 即禁止了 PCNs 的生产与使用,湖芯沉积物很好 地反映了两类化合物的使用历史. Iozza 等人<sup>[52]</sup>分析了瑞士的一个高山湖泊氯化石蜡 (chlorinated paraffin)的污染历史,发现近表层样品中污染物浓度呈上升趋势,且短链高氯化石蜡所占比重增加,说 明作为 PCBs 替代物的短链氯化石蜡的生产及应用的增加.

然而,不少研究也发现了湖泊沉积物中污染物的浓度峰值以及近年来的变化趋势与污染物实际排 放历史不相符的情况,这可能是由污染物的传输延迟性以及全球气候变化所引起的一系列环境过程造 成.Grimalt 等<sup>[33]</sup>在研究 Pyrenees 和 High Tatras 高山湖泊中 PCBs 沉降历史时得出 PCBs 的峰值在 1976—1997年之间,1997年之后才开始下降,显然与欧洲于20世纪70年代即禁用了PCBs的生产及使 用历史不符,推测可能特定区域具有一定的传输延迟性.同样加拿大的研究<sup>[56]</sup>也发现 PCBs 和 OCPs 的 峰值时间滞后于生产及使用时间,也存在一定的延迟沉降性.传输延迟性往往适用于"脉冲式"排放的污 染物(如季节性使用的有机氯农药等),这些污染物在热带地区大量使用,而大气扩散以及传输至高纬 度和高海拔地区需要一定的时间,因此峰值的出现相对于污染源地区会呈现延迟现象,有研究表明这种 延迟时间可达 20 年[6].

除了传输延迟,部分研究中近表层沉积物中污染物沉积规律的异常也反映了气候变化的影响,其中 较为典型的是由于全球变暖导致冰川退化,从而使冰川成为高山区域 POPs 的二次污染源.例如 Schmid 等人<sup>[9]</sup>发现对于有冰川补给水的 Stein 湖, PCBs 自 1970s 中期下降后, 1990 年开始又出现了显著的上 升,与冰川的消退趋势一致,而另一个无冰川补给湖泊则未出现这种情况,证明了冰川的二次污染源作 用.Bettinetti 等人<sup>[53]</sup>也发现冰川的二次污染导致意大利高山湖泊沉积物中 DDTs 从 1990s 出现急剧的升 高.Grimalt 等人[33]分析欧洲湖泊沉积物中 DDT 时发现在 1997 年—1999 年之间出现第二个峰值,反映 出已沉降 DDT 的再挥发再分配过程,这种过程也使表层沉积物中浓度呈增加趋势.

2.3 沉积物中 POPs 的单体特征

Frank 等人<sup>[6,57]</sup>提出,物质的饱和蒸汽压( $P_1$ /Pa)决定了 POPs 的环境行为.当物质的 lg $P_1$ >0 时,极

易蒸发,基本不会发生沉降;当-2<lgP<sub>L</sub><0时,可在-30℃左右发生沉降,即易在两极发生沉降;而当-4<lgP<sub>L</sub><-2时,可在0℃左右发生沉降,表明可在中纬度高山区域发生沉降;而当 lgP<sub>L</sub><-4时,物质难挥发,一般在靠近源的区域沉降.同样,只有正辛醇-水分配系数(K<sub>oA</sub>)和水-空气分配系数(K<sub>WA</sub>)为中等值时,才能随大气进行长距离迁移,并能在温度降低时有效冷凝.Frank 等人还提出能在中纬度高山区域有效冷凝的污染物的挥发性比两极地区约低两个数量级,因此中纬度高山与两极地区冷凝物质的组成会有一定的差异.这种规律在相关区域湖泊沉积物中有很好的体现.

研究发现高山湖泊沉积物中 PAHs 以小分子量的 2—4 环单体为主<sup>[21, 25, 58]</sup>,这与"全球分馏效应" 中提出挥发性较强的 POPs 可以迁移到更远的偏远地区的规律相吻合.但也有研究发现大分子量的 PAHs 所占比重较大<sup>[23, 24]</sup>,这种现象的原因可能是这些高山区域距离源更近,而与污染源的温度差异又 不如两极地区明显,因此难以到达南北极的大分子量的 PAHs 能传输到高海拔的高山区域而冷凝下来, 但低分子量 PAHs 仍存在于大气中并没有有效冷凝.另外,随着能源结构的改变以及燃料燃烧效率的提 高,沉积物中大分子量 PAHs 所占比例日渐增加<sup>[21]</sup>.对于 PCBs 而言,则主要以中氯代单体为主(4-,5-, 6-氯代)<sup>[25, 37, 39]</sup>,且总体上不同单体所占百分比随深度未出现明显变化<sup>[8, 37, 39]</sup>.对于有机氯农药而言, 沉积物中不同单体的相对丰度反映了农药的替代使用过程以及环境转化行为.如 DDT,随着工业品 DDT 的禁用以及三氯杀螨醇的使用,环境介质中*p*,*p*'-DDT 与*o*,*p*'-DDT 的比值也发生变化<sup>[59]</sup>.对于 HCHs,由 于先后经历了工业品 HCHs 和林丹的使用,沉积物中 γ-HCH 所占比重近年来有增加的趋势<sup>[10]</sup>.

POPs 在传输过程以及环境介质中的混合、转化、降解作用也会影响沉积物中单体的分布特征.van Drooge 等人<sup>[24]</sup>发现研究区域多环芳烃的单体分布随湖芯深度无明显变化,推测是污染物在大气长距离 传输过程中发生了显著的混合作用.同时,他们还发现对于部分单体,如花、苯并[α]葱和苯并[ghi] 花在 底层沉积物中所占比重比表层低,然而它们的同分异构体在不同深度分布均一,表明这 3 种单体比其同 分异构体更容易发生降解.Evenset 等人<sup>[39]</sup>和 Li 等<sup>[60]</sup>均发现高氯代的 PCBs 随着沉积物深度增加有轻 微的下降趋势,推测是在缺氧还原环境中 PCBs 发生了较弱的脱氯还原降解过程,机理可能是较高含量 的卤代化合物会刺激微生物进行脱卤呼吸,从而与其他厌氧电子受体竞争沉积物中丰富的电子供体,而 这个过程会在减少高卤代单体的同时增加低至中卤代单体的量.

#### 3 影响高山湖泊沉积物中 POPs 分布的因素

不同高山区域湖泊间得到的 POPs 的浓度水平及沉积记录相差很大.影响湖泊沉积物中 POPs 分布的因素包括湖泊所处高山的大环境条件(如气流来源、温度范围、干湿沉降量及形式等)、湖泊自身的特定参数以及水体—沉积物界面沉降过程的控制因素等.

首先,不同区域湖泊中 POPs 的分布受到相应高山区域整体气候的影响,如气流运动方式、温度范 围、湿沉降量及形式等<sup>[57]</sup>.气流运动决定了污染物的来源以及传输路径,因此决定了沉积物中 POPs 的 浓度水平与垂直变化的大趋势.值得注意的是,对处在同一高山区域的不同湖泊来说,地形学屏障对其 沉积物中 POPs 分布规律的影响不容忽视,这主要是因为地形学屏障两侧的气流来源及受影响范围可 能存在差异.例如 Usenko 等<sup>[8]</sup>发现落基山山坡两侧的两个湖泊沉积物中 PAHs 的分布规律差异很大,西 坡的 Lone Pine 湖在 20 世纪 50 年代出现峰值,之后下降,而东坡的 Mill 湖则呈持续升高的趋势.这种截 然相反的规律说明对于处在地形学屏障两侧的湖泊来说,其主导风向以及两侧经济发展水平、人口密度 等特征决定了 湖芯中污染物的分布 趋势<sup>[63]</sup>.而对于 PCBs 和多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers—PBDEs),同样出现 Mill 湖中检出率以及检出浓度均高于西坡的 Lone Pine 湖的现象,进一步说 明了地形学屏障的显著影响.对于气流方向总体稳定的区域,地形学屏障还会显著影响气流在两侧的归 趋行为,从而使迎风坡和背风坡两侧的降水量以及气候条件产生明显差异(如图 1),进一步影响两侧环 境介质中污染物的沉降量以及单体特征<sup>[64-65]</sup>.

而不同高山所处区域的气候及气象特征的差异,如温度、降雨/雪量等,将直接影响有效沉降的 POPs 类型<sup>[66]</sup>.Wania 等人<sup>[57]</sup>发现在温度较高的热带高山(9℃—26℃),分子量较大、相对难挥发的 PCBs 能发生有效富集,但在温带高山,则主要是中等质量的 PCBs 易于富集.同时,随着温带地区季节转 换,高山区域的温度区间会发生明显变化,从而影响湿沉降的量及形式,导致不同季节通过大气湿沉降 有效捕集的污染物类型不同.例如芴,在温带高山的冬季时段可通过湿沉降富集,但夏季由于温度相对 较高则无法有效沉降.同样,干、湿沉降作为偏远高山污染物的主要来源方式,其沉降量及形式对高山环 境介质中 POPs 的分布有着举足轻重的作用.不同气候特征的高山区域降水特征差异很大,例如对于亚 热带高山地区,雨季的降水量远大于干季,而部分温带高山,夏季湿沉降主要是降雨,而冬季由于温度较 低则主要是降雪.湿沉降作为水体环境的主导沉降方式,它对水溶性大(如 HCHs)和挥发性低(如高氯 代的 PCBs 和大分子量的 PAHs)的 POPs 的捕集效率远高于干沉降.同时已有不少研究表明,降雪对 POPs 的捕集效率比降雨高<sup>[67]</sup>.因此不同高山湿沉降量及形式(雨或雪)的差异对于沉积物中 POPs 的浓 度水平及单体特征的差别有重要贡献.



图1 地形抬升影响山体两侧湿沉降及气候条件[68]

Fig.1 Orographic lifting affecting wet deposition and climate conditions of different aspects of mountains<sup>[68]</sup>

除了受高山区域整体气候条件影响,每个湖泊各自的特点也会影响沉积物中 POPs 的分布,如上文 所述有冰川供给的 Stein 湖沉积物中的 POPs 即显著受到冰川二次污染的影响<sup>[9]</sup>.除了大气沉降,污染物 还可以通过径流进入湖泊.有研究学者考察湖泊沉积物中污染物来源时认为径流的影响可以忽略不 计<sup>[69]</sup>,但是 Blais 等人对 Bow 湖进行质量平衡计算时发现支流的影响不可忽略<sup>[70-71]</sup>,特别是对于有冰雪 融水供给的高山及两极湖泊,冰雪可能是湖泊中污染物的重要来源<sup>[72]</sup>.对于有输入及输出支流的湖泊, 水体中污染物的来源及归趋更加复杂,例如加拿大的研究表明,流出河流所引起的湖泊污染物损失量比 再挥发作用的影响更大<sup>[73]</sup>.除此之外,湖泊所处区域气候带、湖泊面积、水深等参数还会影响水面风速 以及降水<sup>[74-75]</sup>,从而影响污染物以及大气颗粒物的沉降速率.

污染物进入水体后,从水体转移至沉积物的过程还受水文条件、沉积速率以及生物扰动等因素的影响<sup>[39,60]</sup>.如湖泊水体不稳定(如风浪大),则不利于颗粒物的重力沉降,同时也会使已沉降的表层沉积物 重新悬浮进入水体,扰乱污染物沉降时的年代特征,还会使已沉降的污染物重新进入水体,造成对水体 的二次污染.同时,若湖泊的沉积速率过慢,则沉积物的年代信息分辨率会显著下降,从而影响沉积柱定 年的准确性.污染物因沉积速率慢在水体中停留的时间长,造成不同时期沉降的污染物发生高度混合, 也会导致沉积物对污染物的沉积记录失去准确性.另外,沉积物中微生物的垂直活动或污染物随沉积物 中孔隙水、毛细管的扩散作用也会使污染物在垂直方向发生迁移,影响污染物所呈现的年代特征<sup>[76]</sup>.

影响不同区域高山及湖泊中污染物沉降的因素错综复杂,为了能很好地解释特定湖泊中污染物的 分布特征及与其他研究的异同,需要充分了解研究区域的气象条件等环境参数对污染物环境行为的 影响.

#### 4 总结及研究展望

通过湖芯可以重现各类 POPs 的大气沉降历史,有助于了解不同类型 POPs 的历史排放及区域差 异.总体来说,全球范围内偏远地区 POPs 物质的普遍存在证实了 POPs 在全球尺度范围内的长距离传 输,湖芯中 POPs 随时间变化的差异反映了不同区域污染物生产或使用历史的差别,同时也表明两极或 高山地区湖芯中 POPs 的来源与沉降受邻近潜在源、气团轨迹、地形学屏障、采样湖泊水文动力学等各 种复杂因素的影响.然而在目前已有研究中,仍然有许多不完善之处.首先,对采样湖泊的地形特征、气 象条件、沉积物粒度分布以及有机质组成等影响因素的调查不够,给数据的解释带来一定的困难;同时, 偏远地区湖芯 POPs 研究主要集中在欧洲与两极地区,而对于南半球其他区域以及近几十年工农业高 速发展的亚洲区域研究甚少;最后,偏远地区湖芯中新型化合物的研究比较匮乏.针对已有研究中存在 的问题和未来的研究重点提出了以下几点展望:

(1)为了很好地重现特定区域或全球范围 POPs 的污染历史,采样点的选择至关重要.应当充分考 察待采样点的气象条件、气团轨迹、以及水文参数等因素,以判断待采样点是否能比较准确地反映污染 物的沉降历史,并能在一定程度上准确估计污染物的主要来源.

(2)POPs 沉降进入水体后的分子水平的转化方式及垂直迁移直接影响着 POPs 在湖芯中的浓度分 布特征及时间变化规律<sup>[60,77]</sup>,研究该方面的机理将有助于我们了解污染物在环境中的变化过程,对污 染物的垂直分布作出合理解释,因此应当加强深化该类型环境过程的机理研究,并通过收集大量已有数 据,加快大气沉降、大气-水体-沉积物界面等模型的建立与完善.

(3)应当加强新型化合物的相关研究.随着工业的发展,不少新型化合物被生产来替代一些控制性 POPs.对于这些尚未广泛使用或关注的新型 POPs,可以通过研究偏远地区湖泊沉积物中这些新型 POPs 的浓度水平及变化趋势,验证它们的理化性质、探讨其环境行为、并根据其生产使用在环境中的响应,为 新型 POPs 的污染控制政策的制定提供参考.

(4)研究区域应当扩大化,尤其是被称为"世界屋脊"以及"世界第三极"的青藏高原,其周边国家人 口密集,工农业发达,因此很有可能成为一些 POPs 的"汇".同时它为世界近半数人口提供珍贵水源,并 具有各种珍稀的生态资源,因此考察该地区 POPs 的污染水平不论是在加深对 POPs 全球迁移机制的理 解方面还是评估青藏高原生态风险水平方面都具有重要意义.

#### 参考文献

- [1] Daly G L, Wania F. Organic contaminants in mountains[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(2): 385-398
- [2] Datta S, McConnell L L, Baker J E, et al. Evidence for atmospheric transport and deposition of polychlorinated biphenyls to the Lake Tahoe basin, California-Nevada [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(10): 1378-1385
- [3] Hung H, Lee S C, Wania F, et al. Measuring and simulating atmospheric concentration trends of polychlorinated biphenyls in the Northern Hemisphere [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(35): 6502-6512
- [4] Simonich S L, Hites R A. Global distribution of persistent organochlorine compounds [J]. Science-AAAS-Weekly Paper Edition, 1995, 269(5232): 1851-1854
- [5] Wania F, Mackay D. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions [J]. Ambio, 1993, 22(1): 10-18
- [6] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(9): 390A-396A
- [7] Muir D C G, Omelchenko A, Grift N P, et al. Spatial trends and historical deposition of polychlorinated biphenyls in Canadian midlatitude and Arctic lake sediments [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(12): 3609-3617
- [8] Usenko S, Landers D H, Appleby P G, et al. Current and historical deposition of PBDEs, pesticides, PCBs, and PAHs to rocky mountain national park [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(21): 7235-7241
- [9] Schmid P, Bogdal C, Blüthgen N, et al. The missing piece: Sediment records in remote mountain lakes confirm glaciers being secondary sources of persistent organic pollutants[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 45(1): 203-208
- [10] Cheng H R, Lin T, Zhang G, et al. DDTs and HCHs in sediment cores from the Tibetan Plateau [J]. Chemosphere, 2014, 94: 183-189
- [11] 王晓燕,田均良.环境演变研究时间序列的建立方法评述[J].海洋地质动态,2002,18(12):22-27
- [12] 王苏民, 张振克. 中国湖泊沉积与环境演变研究的新进展[J]. 科学通报, 1999, 44(6): 579-587
- [13] 陈文,万渝生,李华芹,等.同位素地质年龄测定技术及应用[J].地质学报,2011,85(11):1917-1947
- [14] 张敬, 牟德海, 杜金洲, 等. 过剩<sup>210</sup>Pb 年代学的多种计算模式的比较研究[J]. 海洋环境科学, 2008, 27(4): 370-374+382
- [15] Mabit L, Benmansour M, Walling D E. Comparative advantages and limitations of the fallout radionuclides <sup>137</sup>Cs, <sup>210</sup>Pb<sub>ev</sub> and <sup>7</sup>Be for assessing soil erosion and sedimentation [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2008, 99(12): 1799-1807
- [16] 杨旭, 潘少明, 徐仪红, 等. Pu 同位素比值在沉积物测年中的应用[J]. 海洋通报, 2013, 32 (2): 227-234
- [17] Tylmann W, Enters D, Kinder M, et al. Multiple dating of varved sediments from Lake Lazduny, northern Poland: Toward an improved chronology for the last 150 years [J]. Quaternary Geochronology, 2013, 15: 98-107
- 万国江, Santschi P H, Sturm M, 等. 放射性核素和纹理计年对比研究瑞士格莱芬湖近代沉积速率[J]. 地球化学, 1986, (3): [18] 259-270
- [19] 吴艳宏,王苏民,夏威岚,等.近代湖泊沉积物球状碳颗粒(SCP)定年[J].科学通报,2005,50(7):703-707
- [20] Liu Y, Chen L, Zhao J F, et al. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of rivers and an estuary in Shanghai, China[J]. Environmental Pollution, 2008, 154(2): 298-305

- [22] Walker S E, Dickhut R M, Chisholm-Brause C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a highly industrialized urban estuary: Inventories and trends[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, 23(11): 2655-2664
- [23] 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
- [24] van Drooge B L, López J, Fernández P, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in lake sediments from the High Tatras[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(5): 1234-1240
- [25] Guzzella L, Poma G, De Paolis A, et al. Organic persistent toxic substances in soils, waters and sediments along an altitudinal gradient at Mt. Sagarmatha, Himalayas, Nepal[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(10): 2552-2564
- [26] Barra R, Popp P, Quiroz R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons fluxes during the past 50 years observed in dated sediment cores from Andean mountain lakes in central south Chile[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2006, 63(1): 52-60
- [27] Martins C C, Bícego M C, Taniguchi S, et al. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica[J]. Antarctic Science, 2004, 16(2): 117-122
- [28] Jiao L P, Zheng G J, Minh T B, et al. Persistent toxic substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard, Norwegian Arctic: Levels, sources and fluxes[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(4): 1342-1351
- [29] Cripps G C. The extent of hydrocarbon contamination in the marine environment from a research station in the Antarctic [J]. Marine Pollution Bulletin, 1992, 25(9); 288-292
- [30] 邢颖, 吕永龙, 刘文彬, 等. 中国部分水域沉积物中多氯联苯污染物的空间分布、污染评价及影响因素分析[J]. 环境科学, 2006, 27(2): 228-234
- [31] van Drooge B L, Grimalt J O, Stuchlik E. Spatial distribution of polychlorinated biphenyls in High Tatras lake sediments [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(9): 6594-6600
- [32] Rose N L, Rippey B. The historical record of PAH, PCB, trace metal and fly-ash particle deposition at a remote lake in north-west Scotland [J]. Environmental Pollution, 2002, 117(1): 121-132
- [33] Grimalt J O, van Drooge B L, Ribes A, et al. Persistent organochlorine compounds in soils and sediments of European high altitude mountain lakes[J]. Chemosphere, 2004, 54(10): 1549-1561
- [34] Bruckmeier B F A, Jüttner I, Schramm K W, et al. PCBs and PCDD/Fs in lake sediments of Grosser Arbersee, Bavarian forest, south Germany[J]. Environmental Pollution, 1997, 95(1): 19-25
- [35] Mudroch A, Allan R J, Joshi S R. Geochemistry and organic contaminants in the sediments of Great Slave Lake, Northwest Territories, Canada[J]. Arctic, 1992, 45(1): 10-19
- [36] Barra R, Cisternas M, Suarez C, et al. PCBs and HCHs in a salt-marsh sediment record from South-Central Chile: Use of tsunami signatures and <sup>137</sup>Cs fallout as temporal markers[J]. Chemosphere, 2004, 55(7): 965-972
- [37] Pozo K, Urrutia R, Barra R, et al. Records of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments of four remote Chilean Andean Lakes[J]. Chemosphere, 2007, 66(10): 1911-1921
- [38] Borghini F, Grimalt J O, Sanchez-Hernandez J C, et al. Organochlorine compounds in soils and sediments of the mountain Andean Lakes [J]. Environmental Pollution, 2005, 136(2): 253-266
- [39] Evenset A, Christensen G N, Carroll J, et al. Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjøen, Bjørnøya, Norwegian Arctic[J]. Environmental Pollution, 2007, 146(1): 196-205
- [40] Evenset A, Christensen G N, Kallenborn R. Selected chlorobornanes, polychlorinated naphthalenes and brominated flame retardants in Bjørnøya (Bear Island) freshwater biota[J]. Environmental Pollution, 2005, 136(3): 419-430
- [41] Zhang L, Dickhut R, DeMaster D, et al. Organochlorine pollutants in western Antarctic peninsula sediments and benthic deposit feeders [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(11): 5643-5651
- [42] Montone R C, Taniguchi S, Weber R R. Polychlorinated biphenyls in marine sediments of Admiralty bay, King George Island, Antarctica [J]. Marine Pollution Bulletin, 2001, 42(7): 611-614
- [43] 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
- [44] Kennicutt M C, McDonald S J, Sericano J L, et al. Human contamination of the marine-environment-Arthur Harbor and Mcmurdo Sound, Antarctica[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(5): 1279-1287
- [45] Iwata H, Tanabe S, Ueda K, et al. Persistent organochlorine residues in air, water, sediments, and soils from the Lake Baikal region, Russia[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(3): 792-801
- [46] Rawn D F K, Lockhart W L, Wilkinson P, et al. Historical contamination of Yukon Lake sediments by PCBs and organochlorine pesticides: Influence of local sources and watershed characteristics [J]. Science of the Total Environment, 2001, 280(1): 17-37
- [47] Stern G A, Braekevelt E, Helm P A, et al. Modern and historical fluxes of halogenated organic contaminants to a lake in the Canadian arctic, as determined from annually laminated sediment cores[J]. Science of the Total Environment, 2005, 342(1): 223-243
- [48] Muir D C G, Grift N P, Lockhart W L, et al. Spatial trends and historical profiles of organochlorine pesticides in Arctic lake sediments [J]. Science of the Total Environment, 1995, 160: 447-457

- [49] Fernández P, Vilanova R M, Martínez C, et al. The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(10): 1906-1913
- [50] Bogdal C, Bucheli T D, Agarwal T, et al. Contrasting temporal trends and relationships of total organic carbon, black carbon, and polycyclic aromatic hydrocarbons in rural low-altitude and remote high-altitude lakes[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13 (5): 1316-1326
- [51] Quiroz R, Popp P, Urrutia R, et al. PAH fluxes in the Laja Lake of south central Chile Andes over the last 50 years: Evidence from a dated sediment core[J]. Science of the Total Environment, 2005, 349(1): 150-160
- [52] Iozza S, Müller C E, Schmid P, et al. Historical profiles of chlorinated paraffins and polychlorinated biphenyls in a dated sediment core from Lake Thun (Switzerland) [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(4): 1045-1050
- [53] Bettinetti R, Galassi S, Guilizzoni P, et al. Sediment analysis to support the recent glacial origin of DDT pollution in Lake Iseo (Northern Italy)[J]. Chemosphere, 2011, 85(2): 163-169
- [54] Chi K H, Luo S D, Hsu S C, et al. Historical trends of dioxin-like compounds and heavy metals in sediments buried in a reservoir in central Taiwan[J]. Chemosphere, 2009, 76(2): 286-292
- [55] Gevao B, Harner T, Jones K C. Sedimentary record of polychlorinated naphthalene concentrations and deposition fluxes in a dated lake core [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(1): 33-38
- [56] Lebeuf M, Nunes T. PCBs and OCPs in sediment cores from the lower St. Lawrence Estuary, Canada: Evidence of fluvial inputs and time lag in delivery to coring sites[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(6): 1470-1478
- [57] Wania F, Westgate J N. On the mechanism of mountain cold-trapping of organic chemicals [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(24): 9092-9098
- [58] Pécseli M, Pritzl G, Thomsen M, et al. Polycyclic aromatic compounds in the Greenland marine environment [J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2002, 22(3): 689-702
- [59] Qiu X H, Zhu T, Yao B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(12): 4385-4390
- [60] Li A, Rockne K J, Sturchio N, et al. PCBs in sediments of the Great Lakes-distribution and trends, homolog and chlorine patterns, and in situ degradation [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(1): 141-147
- [61] Fernandez P, Vilanova R M, Grimalt J O. Sediment fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high altitude mountain lakes [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(21): 3716-3722
- [62] Curtosi A, Pelletier E, Vodopivez C L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and surface marine sediment near Jubany Station (Antarctica). Role of permafrost as a low-permeability barrier[J]. Science of the Total Environment, 2007, 383(1): 193-204
- [63] Usenko S, Simonich S L M, Hageman K J, et al. Sources and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to western US national parks [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(12): 4512-4518
- [64] Tremolada P, Parolini M, Binelli A, et al. Preferential retention of POPs on the northern aspect of mountains [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(12): 3298-3307
- [65] Yang R Q, Zhang S J, Li A, et al. Altitudinal and spatial signature of persistent organic pollutants in soil, lichen, conifer needles and bark of the southeast Tibetan Plateau; Implications for sources and environmental cycling[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (22): 12736-12743
- [66] 赵玉丽,杨利民,王秋泉.植物-实时富集大气持久性有机污染物的被动采样平台[J].环境化学,2005,24(3):233-240
- [67] Lei Y D, Wania F. Is rain or snow a more efficient scavenger of organic chemicals? [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(22): 3557-3571
- [68] 中国数字科技馆 地理博览.主要天气和气候现象[EB/OL].[2014-10-07].http://amuseum.cdstm.cn/AMuseum/geography/02\_zrys/ 22\_02\_a.html
- [69] Carrera G, Fernandez P, Grimalt J O, et al. Atmospheric deposition of organochlorine compounds to remote high mountain lakes of Europe [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(12): 2581-2588
- [70] Blais J M, Schindler D W, Muir D C G, et al. Melting glaciers: A major source of persistent organochlorines to subalpine Bow Lake in Banff National Park, Canada[J]. Ambio, 2001, 30(7): 410-415
- [71] Blais J M, Schindler D W, Sharp M, et al. Fluxes of semivolatile organochlorine compounds in Bow Lake, a high-altitude, glacier-fed, subalpine lake in the Canadian Rocky Mountains[J]. Limnology and Oceanography, 2001, 46(8): 2019-2031
- [72] Freitas H, Diamond M, Semkin R, et al. Contaminant fate in high Arctic lakes: Development and application of a mass balance model[J]. Science of the Total Environment, 1997, 201(3): 171-187
- [73] Wilkinson A C, Kimpe L E, Blais J M. Air-water gas exchange of chlorinated pesticides in four lakes spanning a 1205 meter elevation range in the Canadian Rocky Mountains[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2005, 24(1): 61-69
- [74] 傅抱璞. 我国不同自然条件下的水域气候效应[J]. 地理学报, 1997, 52(3): 56-63
- [75] 刘熙明,傅敏宁,邹海波.湖泊对降水的影响研究回顾[J]. 气象与减灾研究, 2012, 35(1): 1-6
- [76] 戴国华,刘新会.影响沉积物-水界面持久性有机污染物迁移行为的因素研究[J].环境化学,2011,30(1):224-230
- [77] Davis J W, Gonsior S, Marty G, et al. The transformation of hexabromocyclododecane in aerobic and anaerobic soils and aquatic sediments[J]. Water Research, 2005, 39(6): 1075-1084