

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.11.008

典型土壤持久性有机污染物空间分布特征及 环境行为研究进展*

王春辉 吴绍华** 周生路 虞燕娜

(南京大学地理与海洋科学学院, 南京, 210046)

摘 要 持久性有机污染物 (POPs) 由于具有致癌性、致畸性和致突变效应的“三致性”, 近年来已经越来越受到人们的关注. 本文综合分析了有机氯农药 (OCPs)、多氯联苯 (PCBs)、二噁英类 (PCDD/Fs)、多环芳烃 (PAHs) 及多溴联苯醚 (PBDEs) 等几种典型土壤持久性有机污染物的空间分布特征. 同时, 对土壤 POPs 的挥发作用、吸附/解吸、迁移、生物降解、化学降解等环境行为进行了深入分析, 并指出了这些环境行为的影响因素, 包括 POPs 的物质属性、土壤理化性质及周围环境等共性影响因素及其它因素. 此外, 针对国内外研究现状中存在的问题, 提出了相关建议, 指出控制土壤 POPs 污染的根本手段在于管理措施的完善.

关键词 持久性有机污染物 (POPs), 空间分布, 环境行为, 土壤污染.

A review on spatial distribution and environmental behavior of typical persistent organic pollutants in soil

WANG Chunhui WU Shaohua** ZHOU Shenglu YU Yanna

(School of Geographic and Oceanographic Science, Nanjing University, Nanjing, 210046, China)

Abstract: Persistent organic pollutants (POPs) have attracted a great deal of attention due to their severe toxicities (carcinogenicity, teratogenicity, mutagenicity). This paper reviews the spatial distribution of several typical soil POPs including organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxins (PCDD/Fs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs). This paper also analyses the typical environmental behaviors of soil POPs such as remobilized volatilization, adsorption/desorption, migration, biodegradation and chemical degradation. The environmental behaviors are controlled by POPs chemical properties, soil physicochemical properties, surrounding environment and so on. Finally, according to the current state of research on soil POPs, some suggestions are provided. The main emphasis is placed on the improvement of management measures which is the fundamental means for soil POPs control.

Keywords: soil POPs, spatial distribution, environmental behavior, soil pollution.

土壤是农业生产的基础, 是人类赖以生存的基石, 也是人类食物与生态环境安全的保障^[1]. 近 30 年以来, 随着我国经济的快速发展, 城市化、工业化和农业高度集约化对土壤环境造成了深刻的影响, 使得土壤环境污染程度不断加深, 农田、居住区、矿区、菜地等土壤污染日益加剧, 已对食品安全、生态安全、人居健康环境、地下水源安全、土地资源利用、气候变化、自然灾害的变化及其区域经济发展的稳定性都构成了严重威胁^[2]. 其中, 持久性有机污染物 (POPs) 由于危害巨大, 具有“三致性”, 即致癌、致畸、致突变效应, 已经越来越受到人们的重视. 2001 年 5 月包括中国在内的多个国家共同签署了《关于持久性有

2014 年 1 月 11 日收稿.

* 国家自然科学基金 (41001047), 江苏省国土资源厅科技计划项目资助.

** 通讯联系人, E-mail: wsh@nju.edu.cn

机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称《斯德哥尔摩公约》),标志着全球合作全面削减和淘汰 POPs 已经进入实质性的开展阶段^[3].关于土壤 POPs 在土壤中的环境行为,主要指的是 POPs 在土壤环境中的挥发、迁移、转化、降解等行为,了解和探明 POPs 在土壤中的环境行为有利于提高对土壤 POPs 的科学认识.相对于欧美、日本等发达国家,我国对土壤 POPs 研究起步较晚,并且近几十年来由于过分追求经济效益而忽视了环境问题.近几年因土壤污染对人们日常生活造成严重影响的报道日趋增多,土壤环境问题已经越来越受到人们的关注.

本文针对以上现状,结合近几年国内外对土壤 POPs 在土壤环境中行为的深入研究,系统性地介绍几种典型土壤 POPs 的空间分布特征及环境行为,以期为我国发展和完善土壤 POPs 修复技术及土地资源管理提供参考.

1 土壤 POPs 的来源及分类

持久性有机污染物(persistent organic pollutants),简称 POPs,指具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,能够在大气环境中长距离迁移并能沉积回地球,对人类健康和环境具有严重危害的天然或人工合成的有机污染物质^[4].表 1 列举了几种典型土壤 POPs 的分子结构、化学(物理)性质及对人体的主要危害.根据《斯德哥尔摩公约》所列需控 POPs 和我国土壤 POPs 污染现状,本文选择了几种比较典型的土壤 POPs,所选土壤 POPs 可以分为以下几类,第一类主要为有机氯农药,如滴滴涕、氯丹、七氯等;第二类为工业化学品,包括多氯联苯(PCBs)和六氯苯(HCB);第三类为废物燃烧、工业生产过程中产生的副产品二噁英.此外为目前我国土壤污染比较普遍的 POPs,如多环芳烃(PAHs)等.2009 年 5 月在瑞士召开的斯德哥尔摩公约缔约方大会第四届会议又将另外 9 种 POPs 新增加至受控名单,包括多溴联苯醚、全氟辛烷磺酸及其盐类、 α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷等,这些新增加的受控 POPs 逐渐成为了近年来研究的热点^[5].

表 1 几种典型土壤 POPs 分子结构图及化学性质
Table 1 Molecular structure and chemical property of some typical soil POPs'

POPs 名称	分子结构图	主要化学(或物理)性质	对人体主要危害
滴滴涕 (DDT)		化学性质稳定,在常温下不分解,对酸稳定,强碱及含铁溶液可促进其分解	“三致”,中毒,损害人体肝脏功能等
六六六 (HCH)		白色结晶,不溶于水,在高温和日光下不易分解,对酸稳定而极易被碱破坏	“三致”,中毒,损害人体肝、肾及神经系统,对内分泌及生殖系统也有一定损害
多氯联苯 (PCBs)		形态从油状的液态到蜡状的固态,无味、不可燃,化学性质稳定,具有高沸点和电绝缘性	“三致”,损害人体脑部、皮肤及内脏,也可影响神经、生殖及免疫系统
二噁英(PCDD)		无色无味,化学性质稳定,高熔点,难溶于水,可溶于大部分有机溶液	“三致”,损害人体免疫及生殖系统等
多溴联苯醚 (PBDEs)		在平常环境中非常稳定,难以降解并具有高亲脂性,水溶性低,易于在沉积物中累积	“三致”,损害人体脑部、生殖系统及影响神经行为发育等

2 土壤 POPs 的空间分布特征

2.1 有机氯农药的空间分布特征

有机氯农药种类繁多,而影响人类生活的除了上文提到的几种物质以外,还包括六氯苯、五氯硝基苯等等.其中,DDT 和 HCH 是我国土壤有机氯农药污染最普遍的污染物,且大部分关于土壤有机氯农药污染的研究文献都集中在这两种物质上^[6],其主要原因是我国生产的 DDT 和 HCH 产量巨大,使用范围广,从而导致全国大部分地区尤其在农村地区普遍存在 DDT 和 HCH 残留.据统计^[7],在我国生产的 DDT 和 HCH 分别占据了全球产量的 20%和 33%,由于危害巨大,我国在 20 世纪 80 年代开始全面禁止使用.但是,由于其本身具有长期性、高残留性等特性,这些物质在个别地区仍然影响着人类的正常生活.因此,研究人员往往把这两种物质作为研究有机氯农药的代表性有机污染物^[8],而对其它种类的有机氯农药研究较少,有的也是一些附带性的检测.

从其来源途径看,土壤有机氯农药污染直接产生于制农药工厂,厂区的储存点一般就是有机氯农药的最大污染区^[9],而具体的使用地点则成了土壤有机氯农药污染的二次污染源,如农田中大量使用企业生产的有机氯农药来防治土壤害虫,使农田土壤有机氯农药严重超标,对当地的生态环境造成威胁,农田成了有机氯农药的二次污染源,不过随着降解时间的延长,近年来我国很多地区这种趋势有所缓解^[10].有机氯农药作为毒性较强的杀虫剂,农田是土壤有机氯农药污染应该关注的重点区域^[11].在不同农田类型中,有机氯农药残留量一般存在差异,有研究表明,在不同农用地的土壤中,总有机氯农药含量排序依次为水田、蔬菜地、林地^[8].而在不同地形中,山区地带的有机氯农药残留量一般要高于平原地区^[12].

近年来,研究人员对我国的南京^[13]、上海^[14]、北京^[15]、湛江^[6]、香港^[16]以及西藏等地区^[17]都有针对性地进行过对土壤有机氯农药(主要为 DDT 和 HCH)分布的研究,发现有机氯农药在土壤中的残留非常普遍,但总体上而言,随着降解时间的延长,很多地区的有机氯农药的残留量都已在国家土壤质量标准范围之内,未达到污染水平或属于低污染水平^[18-20],并且有逐步减轻和降解消除的趋势,但不排除一些地区由于新的有机氯污染物排入而依然处于污染状态^[6,20],因此,这些地区是应该重点关注的对象.目前国外有许多国家和地区也对土壤有机氯农药的残留进行了检测与研究,但大部分都集中在发展中国家^[21-25],同时,探讨了有机氯农药在土壤中空间分布的影响因素,除了上文提及的一些宏观因素(人为、环境)以及有机氯农药自身理化性质外,与土壤质地、有机质含量、总有机碳含量、pH 值、水分含量、温度、土壤微生物群落、耕作制度和作物类型等因素也密切相关^[26-30].而近几年来欧美等发达国家对有机氯农药研究有减少的趋势,说明这些国家的土壤有机氯农药污染正在减轻或基本得到控制.

部分学者对于普遍性相对较小的有机氯农药种类在土壤中的空间分布特征也进行了专门研究,如李军等^[31]对珠江三角洲土壤中氯丹的残留特征进行了研究,指出珠江三角洲土壤中的氯丹残留量检出率达到 100%,推测原因主要是污染源迁移、扩散和土-气交换的结果,并且发现氯丹在土壤中的浓度值与土壤中的有机碳含量无相关性.而七氯的空间分布特征则与土壤有机质含量相关,影响其含量的主要因素跟一些农作物的种植面积有关^[32],七氯在土壤剖面中的分布随着土层深度的增加而降低,后期的人为扰动也会对其分布产生影响^[33].总体而言,除 DDT 和 HCH 这两种有机氯农药外,我国对其它种类有机氯农药在土壤中分布特征的研究有限,应该引起相关部门的重视.

2.2 多氯联苯和六氯苯的空间分布特征

多氯联苯(PCBs)为人工合成有机物,是联苯苯环上的氢原子为氯所取代而形成的一类氯化物,由一氯联苯、二氯联苯、三氯联苯、四氯联苯等组成的混合物,其形态为流动的油性液体或白色结晶固体或非结晶性树脂.我国从 1965 年开始生产,到 20 世纪 80 年代初停产,并在 50 年代至 70 年代先后从比利时、法国等进口装有 PCBs 的电容器,而这些成为了我国土壤 PCBs 污染的重要来源之一^[34].另外汽车尾气的排放、农用化学品使用也会产生 PCBs.通过对我国长三角某典型地区农田土壤多氯联苯的空间分布研究发现,农田土壤中 PCBs 总量及其各同系物在所研究的范围内存在较强的空间自相关格局,PCBs 的空间分布受到一些较为分散的人为因素影响^[35].还有研究指出,我国表层土壤中 PCBs 组成与生产及使用的 PCBs 特征接近,说明生产和使用含有 PCBs 的产品是我国土壤 PCBs 最主要的污染源^[36].我国大部分农村地区土壤 PCBs 主要来源为中国 PCBs 产品,而一些城市如重庆、上海、昆明土壤 PCBs

污染源可能包括进口 PCBs 产品,以上说明了我国土壤 PCBs 的空间分布或残留浓度跟使用 PCBs 产品密切相关。

PCBs 的种类达 209 种,目前许多研究往往把 PCBs 分为低氯代 PCBs(四氯或四氯以下)和高氯代 PCBs(五氯或五氯以上)来进行讨论,因为分在一组的低氯代 PCBs 或高氯代 PCBs 具有聚集性且性质相似,有些则对不同的 PCBs 进行编号,以区分其不同分子量或分子结构^[37]。在城市土壤中,Wu 等^[38]对城市不同土地类型土壤中 PCBs 浓度进行研究,发现 PCBs 在不同土地类型土壤中浓度高低依次为古园林、文教区、商业区、公路边、居民区、公共绿地,指出一些低氯代 PCBs(二氯联苯、三氯联苯、四氯联苯)由于在 PCBs 总量中占有比重较大,应该重点关注,并且发现其空间分布跟城市发展历史相关,即随着时间的增长浓度越大,说明 PCBs 分布或残留浓度具有一定的时间累积性。Salihoglu 等^[39]通过对土耳其一工业化城市的 PCBs 分布研究指出,低氯代 PCBs(低于五氯)在总 PCBs 量中占据了主要成分,而低于四氯的 PCBs 空间分布与土壤 TOC 相关性较差,大于或等于四氯的 PCBs 与 TOC 相关性较好。在农业土壤中,有研究发现不同农业土地类型对 PCBs 的分布具有一定的影响,总 PCBs 残留量从大到小依次为水稻田、蔬菜基地、大棚、传统菜地,同时指出水稻土中 PCBs 来源于灌溉水,蔬菜地 PCBs 来源于大气降尘,而大棚土壤中 PCBs 来源于农用化学品^[40]。农田土壤中低氯代的 PCBs 含量与土壤理化性质具有一定的相关性,高氯代 PCBs 则呈现典型点位污染且在点位土壤中含量显著高于低氯代同系物^[41]。从土壤剖面看,崔嵩等^[42]发现低氯代的 PCBs 同系物由于水溶解度高,更容易向深层土壤迁移,其在土壤纵向分布随时间变化较快,而高氯代 PCBs 同系物向深层土壤的扩散能力较弱,因此在土壤纵向分布较为稳定。

从更大的范围来看,Meijie 等^[43]通过对全球范围的 PCBs 分布数据分析发现,全球约 86%的 PCBs 使用量分布在北纬 30°—60°大片地区,大多数 PCBs 残留集中在这些地区及其以北的高有机质土壤中,这表明有机质含量对局部、区域及全球范围 PCBs 空间分布都有影响。另外通过对挪威和英国一些树林和草地土壤 PCBs 测定发现,欧洲区域内的低氯代 PCBs(三氯联苯和四氯联苯)的浓度随着纬度的增高而升高,但高氯代 PCBs(七氯联苯和八氯联苯)的情况则刚好相反,导致后者的主要原因是它们在污染源附近会首先沉降,这些说明了 PCBs 本身性质也会对其空间分布产生影响。另外,土壤类型、结构、当地植被覆盖情况,污染源等因素对 PCBs 空间分布的影响也应该考虑^[44]。

六氯苯(HCB)的来源与多氯联苯类似,都为人工合成有机物,一般产生于工业生产,其最初被用作杀菌剂,一些农药如毒莠定、阿特拉津、林丹等农药也含有杂质的 HCB,此外,烟火、木材防腐剂以及合成橡胶等生产过程,废物燃烧等过程均可产生 HCB^[45]。目前国内外对土壤六氯苯研究大都集中在对六氯苯的环境行为及修复技术方面,而对其空间分布特征的研究较少,郭强等^[46]对甘肃省及其周边地区的土壤六氯苯分布特征进行了研究,发现研究区域的土壤六氯苯空间污染特征为城区>农村>背景,并解析了研究区土壤 HCB 的来源。由于此类 POPs 为工业化学品,包括有机氯农药等,都是具有点源性污染特点的有机污染物,即生产厂区及其附近地区为污染源,而使用地点成为了二次污染源,因此这些 POPs 的土壤空间分布一般为点源性污染,而在自然因素和人为因素的影响下,又加大了这些有机污染物的污染面积。

2.3 二噁英的空间分布特征

二噁英主要是废物燃烧或者含氯化工处理过程中产生的一种副产品,因此,二噁英在土壤中的分布极易受到污染地区盛行风向的影响。Vikelsøe^[47]通过对哥本哈根地区土壤中的二噁英研究发现,分布浓度为自西向东升高,而哥本哈根地区常年盛行西风,另外在靠近二噁英污染的区域,其分布浓度一般也较高,因为丹麦地区北部位于人烟稀少的北欧,南部靠近欧洲工业国家,土壤二噁英分布为自北向南增加,说明二噁英的区域分布易受人为活动的影响。Muller 等^[48]也发现,澳大利亚的东南沿海地区较之于人口稀疏的西部与内陆地区,其土壤二噁英浓度要更高,也表明了人为活动对二噁英分布的重要影响。基于此,寻找二噁英生成和排放的人为因素是治理这一问题的有效途径,任玥等^[49]利用层次分析法发现,烟气的冷却方式及冷却水平、烟气净化处理措施以及人员的管理及技术培训是影响生活垃圾焚烧设施二噁英类生成及最终排放的主要因素,并提出了相关的措施和建议。

在一些城市土壤中,往往是历史最悠久的城区土壤二噁英浓度最高^[50],说明土壤二噁英分布也具

有一定的时间累积性,这些二噁英的来源一般为废物燃烧和木材燃烧以及一些金属冶炼厂生产过程排放的废气等.此外,有研究表明^[51],城市土壤二噁英浓度一般要高于农村或城市化水平较低的区域.在不同农用地类型中,土壤二噁英的浓度大小依次为粮食地、蔬菜地和果园地^[52],而在土壤垂直分布上,二噁英主要集中于土层 0—10 cm^[47],同时,人为扰动会对其分布产生重要影响^[53-54].目前我国对土壤二噁英类有机污染物空间分布特征的研究报道较少,仅对个别地区进行过探索性研究^[55-56],而且较多的文献主要集中于对土壤二噁英污染场地空间分布特征的研究^[55,57],如垃圾焚烧炉附近或者医疗废物焚烧点附近等,缺乏面源性二噁英调查.

2.4 多环芳烃的空间分布特征

近几年来,随着工业企业的不断发展,土壤多环芳烃(PAHs)污染越来越普遍,已经成为我国最广泛的土壤有机污染物之一,并且已经呈现出从城市工业带到农村土壤环境扩散的态势^[58],这种趋势在我国一些经济较发达的地区更为显著,如长江三角洲地区,其主要来源为森林草原自然燃烧以及因人类活动如化石燃料的不完全燃烧或工业生产过程中的副产品等^[59],迄今为止已发现的 PAHs 达 200 多种,而对人体健康产生危害被美国环境保护署列入监控清单的有 16 种,这 16 种 PAHs 是应该重点关注的对象.

近年来我国对土壤多环芳烃的空间分布研究不断增加^[60-64],说明这种有机污染物在我国土壤中的分布越来越广泛.多环芳烃在不同土壤类型及不同区域土壤中含量及分布存在显著性差异,Wang 等^[65]通过比较大连市的城区、郊区及农村土壤多环芳烃的含量发现城区土壤中多环芳烃浓度最高,由大到小依次为城区、郊区、农村.Peng 等^[60]通过北京城区土壤 PAHs 空间分布特征的研究发现,土壤 PAHs 高浓度区域主要位于北京老居民区(胡同)、高教园区(老)和工业区这 3 个地带,这些说明时间累积和人类活动对多环芳烃的分布有较大影响.值得注意的是,不同分子量的 PAHs 其来源也不尽相同,从而导致不同分子量的 PAHs 在土壤中的分布不一,这与上述多氯联苯的空间分布特征类似,在大部分农业土壤中,高分子量的 PAHs 要多余低分子量的 PAHs^[66-67].此外,土壤 TOC 对于 PAHs 在土壤中的分布具有重要影响^[68].在土壤剖面中,多环芳烃主要分布在 0—30 cm 土层,30 cm 以下土层含量较少甚至检测不到,而且多环芳烃在农田土壤剖面中的纵向分布与土壤有机碳含量、多环芳烃的理化性质有很大的关系^[69].

2.5 多溴联苯醚的空间分布特征

多溴联苯醚(PBDEs)是世界产量最大的溴系阻燃剂,被广泛应用在电子、化工、纺织、石油、采矿等领域,日常家用电器、计算机等产品也含有多溴联苯醚,因此,这是一种分布非常广泛的 POPs.随着 PBDEs 被列入《公约》名单,近年来我国对土壤 PBDEs 的研究日趋增多^[70-72].由于多溴联苯醚作为一种阻燃剂附加于一些电子产品上,因此其土壤 PBDEs 污染最严重的地带往往位于一些电子废品垃圾场及附近区域^[73].

对于土壤 PBDEs 的空间分布,有学者进行了相关统计^[74],发现 BDE-47、BDE-99、BDE-153、BDE-183 和 BDE-209 是土壤中 PBDEs 污染浓度较高的单体.邹梦遥等^[75]通过对珠江三角洲流域土壤 PBDEs 分布特征的研究发现,珠江三角洲土壤中 PBDEs 的污染源主要为五溴、八溴及十溴产品的使用,土壤中总 PBDEs(9 种)和各同系物的含量与土壤 TOC 含量呈显著的正相关,且土壤有机质的吸附决定了 PBDEs 在环境中(包括土壤)的分布和迁移,这说明土壤 PBDEs 的空间分布很大程度上取决于土壤有机质的吸附作用.另外海拔高度对土壤 PBDEs 浓度的大小也有一定的影响,有研究发现^[76],土壤 PBDEs 的含量随着海拔的升高而逐渐升高,其主要原因是海拔越高温度越低,使得 PBDEs 受到凝滞作用而在土壤中不断富集.在城市土壤中,人为活动对土壤 PBDEs 浓度的影响比较大,Li 等^[77]通过对太原市土壤 PBDEs 分布特征发现,太原市北边地区土壤 PBDEs 污染不断加深,其原因是该区城市化水平不断提高以及工业区分布的影响.

2.6 全氟化合物的空间分布特征

全氟化合物(主要为 PFOS 和 PFOA)生产使用始于 20 世纪 40 年代,该类化合物具有疏油、疏水性,因此广泛应用于纺织、造纸、食品包装、地毯、皮革、洗发香波和灭火泡沫等工业和民用行业.多种 PFCs 可以在环境中最终转化为全氟辛基磺酸盐(PFOS)及其盐类和全氟辛酸(PFOA)^[78].目前对 PFCs

(包括 PFOA 和 PFOC)空间分布研究也多是集中于水域生态系统,这可能与有机污染物的排放过程密切相关.对于土壤 PFCs 的空间分布特征研究,胡国成等^[79]研究了珠江三角洲土壤中 PFCs 的分布特征,发现某些城市土壤 PFOS 和 PFOA 浓度要更高一点,推测原因跟城市经济活动、产业结构组成等相关,同时还发现城市污水及大气传输等是 PFCs 进入环境介质(土壤)的主要途径.孟晶等^[80]通过对淮河流域土壤全氟化合物空间分布研究发现,PFOA、PFNA 和 PFOS 是主要的 PFCs,在所研究土壤中 PFCs 含量相差不大,但组成不一,主要来源于周边小型化工厂的排放以及大气的干湿沉降.总之,目前国内外对 PFOA 和 PFOS 的土壤空间分布特征还很有限,需要加大这些有机污染物的研究.

3 POPs 在土壤中的环境行为

POPs 进入土壤后,其在土壤中的环境行为大致可分成以下几种类型(图 1):挥发作用或随土壤微粒进入大气;被土壤颗粒吸附而存在土壤中;随地表径流迁移至地表水或随土壤水渗滤到地下水中;生物降解作用;化学降解作用等.

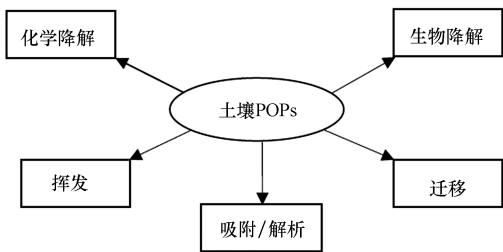


图 1 土壤 POPs 的典型环境行为示意图
Fig.1 The typical environmental behavior of soil POPs

3.1 POPs 在土壤中的挥发

土壤 POPs 的挥发作用受多种环境因素的影响.POPs 挥发过程首先是土壤内部 POPs 迁移至土壤表层,其主要是伴随土壤水分蒸发作用进行,而在没有水分蒸发作用的情况下,POP s 的迁移扩散则主要受逸度梯度的驱动^[81].POP s 从土壤表面向大气的挥发则主要是通过分子扩散穿过数毫米的层流边界层来实现,而这一过程又受到层流边界层厚度、扩散系数及挥发速率等因素的影响^[82].土壤 POPs 的挥发速率则取决于 POPs 在土壤中的浓度、POP s 物质属性(蒸汽压、水溶解度和辛醇-水分配系数)、土壤理化性质(土壤类型、团粒结构、孔隙度、含水量、土壤 pH 以及有机质含量)以及周围环境条件(温度、空气湿度、空气湍流和地形特征)等因素的影响^[83].有研究表明^[84-85],土壤有机质吸附降低了 POPs 的再挥发能力,说明土壤有机质对土壤 POPs 的挥发作用具有重要影响.

对一些土壤 POPs 污染浓度高的地区来说,特别是一些化学性质较稳定的 POPs,如 DDTs 和 HCHs,挥发作用对于降解其残留浓度的贡献率是及其有限的.在土壤 POPs 典型污染场地,汪光等^[86]通过对北京原东南化工区表层土壤的测定发现,经过 10 年左右时间的挥发降解,原化工区土壤有机氯浓度依然较高,DDTs 和 HCHs 浓度依然高于一般农业和城市土壤,有些点位甚至超过国家三级标准,而这些点位主要集中于原农药厂生产车间或存储点.同时,应当注意到,人为扰动对土壤 POPs 的挥发作用有较大的影响,有研究指出^[23],在有使用过 HCH 历史的农用地上测得 β -HCH 残留浓度在 Σ HCH 浓度组成比例中相对较高,而农用地附近的荒地 β -HCH 残留浓度较低,其原因可能是由于农用地附近荒地缺乏土壤翻耕及土壤生物量少,导致 HCH 降解和挥发能力较低.Bohlin 等^[87]研究了墨西哥城区空气中的 PBDEs 的含量和组分,发现 BDE47 和 BDE99 占有比重最高,分别占到总浓度的 47% 和 27%,而在气溶胶颗粒物上和靠近点源污染的空气中以较难挥发的高溴代 PBDEs 为主,BDE209 在其中所占比例很大^[88-90],这些说明在总 PBDEs 中分子量较低的低溴代 PBDEs 更容易挥发.这与 PCBs 在土壤中的挥发情况相似,张志^[36]研究了中国大气和土壤中 PCBs 的浓度,发现大气和土壤总 PCBs 浓度含量呈极显著相关关系,表明大气和土壤频繁进行着 PCBs 交换与迁移转化,空气中的 60 种 PCBs 以低氯代 PCBs 为主,其中以三氯 PCBs 的比例最高,PAHs 的挥发特征也同样如此^[91].这些说明即使是同类 POPs 但分子量不同对其挥发也具有不同影响.

3.2 土壤对 POPs 的吸附/解吸

土壤对 POPs 的吸附作用主要通过土壤有机质和矿物质来实现,可分为物理吸收、化学吸附、氢键结合以及配价结合等方式^[83].由于 POPs 分子大部分属于非极性分子,因此与土壤有机质相比,土壤中的矿物质对 POPs 的吸附作用是次要的,并且这种吸附作用以物理吸附为主,在动力学上符合线性等温吸附模式^[92-93],另外水是极性分子,在土壤中的吸附位上与 POPs 存在竞争性关系,因此土壤对 POPs 的吸附作用随着有机质含量的增加和含水量的减少而增加.Zhang 等^[94]通过对农田土壤的 DDTs 含量与土壤总有机碳含量相关性的研究发现,土壤 DDTs 与 TOC 存在显著正相关,即土壤 TOC 含量增加可增强对 DDTs 的吸附.Yang 等^[95]也发现土壤有机质的增加可提高 PAHs 在土壤中的累积.PCBs 的吸附同样受到土壤有机碳含量及土壤颗粒大小的影响^[96].Haque 等^[97]通过不同类型土壤对 PCBs 的吸附实验发现,德尔蒙脱砂和硅胶不吸附任何 PCBs,PCBs 的吸附量按草木灰土、伊黎石、蒙脱石、Kadinit 土依次减少,可见不同土壤类型对 PCBs 具有不同的吸附能力.Weissenfels 等^[98]分别用沙子和土壤对 PAHs 进行吸附实验,发现有机质含量小的沙子对 PAHs 的吸附量和吸附强度均要小于土壤,而降解速率和降解量则相对高于土壤,导致后者的原因可能跟沙子中的矿物质含量高相关.除此之外,土壤团聚结构,温度和湿度及土壤 pH 等均会对 POPs 的吸附作用产生影响.这里需要强调的一点是,土壤对 POPs 的吸附作用是在理化性质达到一定条件后才可实现,而条件一旦“破坏”,则发生解吸.

近年来,国内外对 POPs 在土壤中的“老化”现象开展较多的研究,“老化”指的是随着有机化合物进入土壤时间的延长,有机化合物与土壤有机质吸附或土壤有机矿质复合键合并固定,很难发生迁移,生物有效性和毒性逐渐下降的过程^[99].老化对有机污染物的有效性和行为归趋有着重要的影响^[100-101],特别是其毒性的降低有效提高了土壤的质量,Robertson 等^[102]通过老化对 DDT 和狄氏剂对昆虫毒性影响的研究表明,老化 30 d 后,DDT 和狄氏剂的致死性显著下降,老化 120 d 时,对果蝇和蟑螂已无毒害作用,270 d 以后,对家蝇存活均无影响.因此,老化也可看作是一种对土壤污染的自然修复过程.

3.3 POPs 在土壤中的迁移

POPs 在土壤中的迁移可分为横向迁移和纵向迁移,其中又以纵向迁移为主.前者受 POPs 物质属性、地表径流、风向及土壤性质等因素的影响.有研究指出,受某化工厂 DDTs 污染影响,该区污染范围与当地的盛行风向存在一定的相关性^[9].从全球尺度看,Wania 等^[103]提出了全球蒸馏模型,其基本内容是 POPs 可在大气环流的作用下进行远距离传播,在较冷地方沉降,而当温度升高,则又再次挥发进入大气,这个过程循环进行,使得 POPs 可传播至偏远地区,而这个过程也受 POPs 物质属性制约,一些挥发能力弱的 POPs 则只能传播至污染源附近地区,而某些挥发性强的 POPs 横向迁移距离可以跨越全球.有研究发现^[104],多溴联苯醚(PBDEs)在向高纬度迁移的过程中会有一系列相对短的跳跃过程,在中纬度地区季节变化明显,在温度较高的夏季多溴联苯醚易于挥发和迁移,而在温度较低的冬季,多溴联苯醚易于吸附沉降,总体表现出跨跃式跳跃,称之为“蚱蜢跳效应”.而其迁移一般以低溴代 PBDEs 为主,因为高溴代 PBDEs 更容易沉降^[105],从这方面看 PAHs 和 PCBs 的迁移特征跟 PBDEs 相似,表明同种 POPs 而分子量不同它们的迁移规律也不同.

对于 POPs 在土壤中的纵向迁移,同样受到土壤理化性质(有机质含量、矿物组成、土壤水分和温度等)和 POPs 自身性质及其它环境因素的影响,马运等^[106]对多年六氯苯和六六六生产车间及周围的土壤分析表明,六氯苯和六六六在垂直方向上的迁移和浓度与土壤有机质含量相关.POPs 在土壤中的纵向迁移与地势及地下水也有密切的关系,5 m 地下水上层横向移动影响了 HCB 在地下的横向扩散,而地下 3 m 处 HCB 污染中心与地表保持一致,地势低的地方则成了 HCB 的汇聚区,地下水流和地势显著影响了 POPs 物质在土壤中的纵向迁移.除此之外,土壤中的黏土含量也能影响 POPs 在土层中的纵向迁移,有研究发现,PCBs 在土壤中渗滤从易到难依次为砂壤土>粉砂壤土>粉砂黏壤土^[107].

3.4 土壤 POPs 的生物降解

POPs 的生物降解是指 POPs 物质在生物所分泌的各种酶的催化作用下,通过氧化、还原、水解、脱氢、脱卤、芳烃基化和异构化等一系列生物化学反应,使复杂的有机化合物转化为简单的有机物质或无机物质的过程^[83].生物降解作用又可分为植物降解、动物降解和微生物降解,其中,微生物降解作用占主导地位.植物降解是通过植物根系的分泌物中的一些物质直接或间接地在其根部将 POPs 降解,

Yoshitomi 等^[108]通过同位素示踪技术证实,玉米根系分泌物对 PAHs 具有显著的降解作用.很多植物也可通过直接吸收而达到降解 POPs 的目的,有研究指出,西红柿、胡萝卜、卷心菜和莴苣等对土壤中的有机氯农药均有较强的吸收能力^[109],可降低土壤有机氯农药的浓度.动物降解是利用土壤动物及其肠道内微生物对土壤 POPs 进行破碎、分解、消化和富集的作用,从而使得 POPs 浓度下降或消除的过程.土壤动物在土壤中的活动、生长和繁殖都会直接或间接影响土壤物质组成与分布,从而影响土壤 POPs 的其他环境行为.Li 等^[110]通过对北京郊区的空暇区域的土壤及蚯蚓代谢物的 DDTs 和 HCHs 检测发现,蚯蚓代谢物 DDTs 和 HCHs 含量与土壤含量呈现很高的相关性,皮尔逊相关系数达到 0.7140,并且认为是土壤中的 DDTs 和 HCHs 转移到了蚯蚓体内.而微生物降解其实包括了植物降解和动物降解中间的一些过程,如动物降解过程中,其体内的微生物实际上也参与了对 POPs 的降解,目前研究表明,对 POPs 具有代谢作用的微生物主要有假单胞菌属、诺卡式菌属和曲霉菌属等^[83,111].

近几年对于利用微生物来实现 POPs 降解的相关报道较多^[112-115],由于高分子量 POPs 具有较大的降解空间,降解过程的研究对同种 POPs 来说具有完整性,因此在同一种 POPs 中对高分子量的物质研究相对较多.Gerecke 等^[116]利用厌氧污泥作微生物载体,分别在加基质和无外加基质条件下进行厌氧降解静态实验,结果发现,十溴联苯醚(BDE209)在外加基质条件下脱溴降解为低溴代联苯醚,而无外加基质条件下虽然也能降解但其降解速率只是外加基质条件下的一半,说明微生物的数量对降解高溴代 PBDEs 起到了重要作用.Zhou 等^[117]发现白腐菌对十溴联苯醚 BDE209 具有一定的降解作用.这些研究为利用微生物修复土壤 POPs 的污染提供了理论基础,而近几年关于这方面的研究也逐渐增多.

3.5 土壤 POPs 的化学降解

土壤表面的光解作用是土壤 POPs 化学降解的一个重要途径.POPs 在土壤中的光降解受到光照强度、土壤理化性质、POPs 本身物质属性及周围环境的影响.即使是同一种 POPs,若分子量或分子结构不同,他们的光降解效果也不一样,Watanabe 等^[118]采用正己烷、苯和丙酮为 8:1:1(体积比)的混合溶剂体系,研究了在汞灯(波长 254 nm)和太阳光下十溴联苯醚工业品的光解,发现两种光源下光解产物主要都是低溴代 PBDEs,另外还有少量 PBDFs 生成.而 Thomas 等^[119]考察了甲苯中 13 种 PBDEs 混合物在日光下的降解作用,光照 14 d 之后,发现 BDE209 几乎完全降解,但五溴以下的低溴代联苯醚几乎不降解,六至七溴的同类物发生一定程度的降解,剩余浓度为初始的 80%—90%.此外,土壤质地的影响也不容忽视,Elbeit 等^[120]对实验土壤用紫外线照射 168 h 后,砂质黏土和黏土中狄氏剂降解率分别为 9.6%和 1.2%.在砂质和黏质土壤中农药在 0.5—1.0 mm 粒径范围的土壤中光解速率最快,在 0.1—0.25 mm 粒径范围土壤中光解速率最慢^[121].但是光解作用一般只发生在土壤表层,由于光照只能照射到土层的表面,土壤内层的光解作用几乎没有影响.有实验表明,氙弧灯可穿过的土壤厚度仅为 0.17 mm,并且有超过 90%的紫外光被削减掉^[122].因此,光化学降解土壤 POPs 的贡献率非常有限.总体上说,近几年对土壤 POPs 光降解研究的报道较少,因此需要加强这方面的研究.

水解作用是土壤 POPs 化学降解的另一个重要途径,其主要受到土壤 pH,土壤有机质含量及土壤温度的影响^[123],不同土壤 pH 条件下,POPs 的水解作用可分为酸性催化、碱性催化和中性催化,水解作用可由生物酶引起,也可以是纯化学水解^[83].对 POPs 的水解作用研究主要集中在水体环境中,专门对在土壤环境中研究 POPs 水解作用的研究有限,在这里不作深入讨论.

4 总结与建议

土壤 POPs 的空间分布特征和环境行为是研究土壤 POPs 的两个重要方面,两者存在着一定的相关性,分别从宏观和微观的角度探讨了土壤 POPs 的环境过程.由上文分析可知,土壤 POPs 的空间分布人为因素是决定因素,自 20 世纪 80 年代禁止使用有机氯农药以来,我国一些地区依然能检测出其残留量,这对于当代人来说是一个警示.一些易挥发 POPs 已经呈现出由城市向农村,由人口密集地区向偏远地带迁移的趋势.对于一些水溶性的 POPs 来说,极易受降水或者农业灌水影响而向土壤深层迁移,成为深层土壤和地下水源的潜在污染源.土壤 POPs 的环境行为包括挥发、吸附、迁移、降解等方面,除了自身行为机制外,它们一般都受到土壤理化性质(包括有机质、矿物质、水分、温度、pH 等)、POPs 物质自身属性及周边环境等方面的影响,这些环境行为的深入研究,可为土壤 POPs 的修复技术的研究提供理论

依据.从总体上来说,我国土壤 POPs 污染程度正在不断降低,并伴有消减的趋势,这种前景是令人向往的,但能不能从根本上解除土壤 POPs 对人类的危害还取决于管理制度的完善和环境修复技术的不断提高.此外,目前对于土壤 POPs 的研究依然存在不足,笔者针对以上情况,建议如下:

(1) 目前对 POPs 空间分布的研究还仅限于“扫描式”的监测,对空间分布的影响因素分析也只是粗略的定性化描述,因此亟需构建土壤 POPs 的空间分布模型,转向量化研究.

(2) 加强对土壤 POPs 同系物及立体异构体的分析方法研究,特别应对一些未知的 POPs 的代谢物引起关注,这些潜在的而未被人们发现的 POPs 对环境的危害可能更大,所以应该逐步从研究传统的 POPs 转移到 POPs 的代谢物及未知 POPs.

(3) POPs 的归趋研究,通过对 POPs 在各种环境介质中的分布及迁移转化规律研究,建立适合不同环境介质的数学模型,计算 POPs 在不同环境介质中的残留量及衰减趋势,尤其是在土壤环境中,由于气-水-生等介质综合作用的结果,其分布情况复杂,注意多因素考虑,以提高精确性.

(4) 对于土壤 POPs 的挥发作用,利用微量气体/颗粒等土-气层界面方面的专业技术,来量化研究 POPs 在土-气交换过程中流量及构建流通模型,并采用量子化学理论等来提高流通模型的精确性和实用性.

(5) 生物降解行为着重加强对微生物降解 POPs 的研究,探明降解菌与土壤理化性质之间的相互关系,研究提高降解菌活性的手段,并协调好土著微生物与外源降解菌的关系,为土壤 POPs 的微生物修复技术提供理论基础.

(6) 关于光降解土壤 POPs 的研究,应该加强对土壤 POPs 光解过程中产生的中间产物的研究,从而探明其分解过程,而土壤 POPs 光降解的过程非常复杂,目前的研究过多地用测定光降解的最终产物来认识降解机理,含有推测和设想的成分.

目前我国土壤 POPs 污染具有减轻的趋势,但同时必须认清的一个事实是,即使对土壤 POPs 的研究更全面更深入,若没有控制其在环境中的排放量,则污染的趋势将会不减反增,因此,对于土壤 POPs 的治理从本质上来说是一个管理问题,只有控制其排污源,才能从根本上解决问题.

参 考 文 献

- [1] 赵其国. 土壤科学发展的战略思考[J]. 土壤, 2009, 41(5): 681-688
- [2] 中国土壤学会. 土壤学学科发展报告[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2011
- [3] 蒋煜峰. 上海地区土壤中持久性有机污染物污染特征、分布及来源初步研究[D]. 上海: 上海大学博士学位论文, 2009
- [4] 盛鹏涛, 李伟利, 童希, 等. 持久性有机污染物的分析检测研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2013, 43(3): 351-362
- [5] 王亚韩, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(2): 99-123
- [6] 马瑾, 邱兴华, 周永章, 等. 湛江市土壤 OCPs 残留状况及空间分布特征[J]. 地理学报, 2010, 65(1): 103-112
- [7] 丛鑫, 朱书全, 薛南冬, 等. 有机氯农药企业搬迁遗留场地土壤中污染物的垂向分布特征[J]. 环境科学研究, 2009, 22(3): 351-355
- [8] 张家泉, 祁士华, 谭凌智, 等. 福建武夷山北段土壤中 OCPs 的残留及空间分布[J]. 中国环境科学, 2011, 31(4): 662-667
- [9] Hou H, Zhao L, Zhang J, et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soils surrounding the Tanggu Chemical Industrial District[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2013, 20(5): 3366-3380
- [10] 毛潇萱, 丁中原, 马子龙, 等. 兰州周边地区土壤典型有机氯农药残留及生态风险[J]. 环境化学, 2013, 32(3): 466-474
- [11] 朱文转, 李传红, 谭镇, 等. 惠州市农业土壤中有有机氯农药的残留[J]. 环境化学, 2007, 26(3): 407-408
- [12] Zhang A, Fang L, Wang J, et al. Residues of currently and never used organochlorine pesticides in agricultural soils from Zhejiang province, China[J]. Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(12): 2982-2988
- [13] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 南京地区土壤中 OCPs 残留及其分布特征[J]. 环境科学学报, 2005, 25(4): 470-474
- [14] Jiang Y, Wang X, Jia Y, et al. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2): 989-997
- [15] Hu W, Lu Y, Wang T, et al. Spatial variability and temporal trends of HCH and DDT in soils around Beijing Guanting Reservoir, China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2010, 32(5): 441-449
- [16] Zhang H B, Luo Y M, Zhao Q G, et al. Residues of organochlorine pesticides in Hong Kong soils[J]. Chemosphere, 2006, 63(4): 633-641
- [17] Xing X L, Qi S H, Zhang Y, et al. Organochlorine pesticide (OCPs) in soils along the eastern slope of the Tibetan Plateau [J]. Pedosphere, 2010, 20(5): 607-615

- [18] Zhou Q, Wang J, Meng B, et al. Distribution and sources of organochlorine pesticides in agricultural soils from central China[J]. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 2013, 93: 163-170
- [19] Yang L, Xia X, Liu S, et al. Distribution and sources of DDTs in urban soils with six types of land use in Beijing, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1): 100-107
- [20] Zhang J, Qi S, Xing X, et al. Organochlorine pesticides (OCPs) in soils and sediments, southeast China: A case study in Xinghua Bay [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(6): 1270-1275
- [21] Syed J H, Malik R N, Liu D, et al. Organochlorine pesticides in air and soil and estimated air-soil exchange in Punjab, Pakistan[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 444: 491-497
- [22] Aliyeva G, Kurkova R, Hovorkova I, et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in air and soil across Azerbaijan[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(6): 1953-1962
- [23] Ahad K, Mohammad A, Hizbullah H. Monitoring results for organochlorine pesticides in soil and water from selected obsolete pesticides stores in Pakistan[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2010, 166(1/4): 191-199
- [24] Mishra K, Sharma R C, Kumar S. Contamination levels and spatial distribution of organochlorine pesticides in soils from India[J]. *Ecotoxicology and Environment Safety*, 2012, 76: 212-225
- [25] Ssebugere P, Wasswa J, Mbabazi J, et al. Organochlorine pesticides in soils from south-western Uganda[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(10): 1250-1255
- [26] Devi N L, Chakraborty P, Qi S, et al. Selected organochlorine pesticides (OCPs) in surface soils from three major states from the northeastern part of India[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(8): 6667-6676
- [27] Levillain J, Cattan P, Colin F, et al. Analysis of environmental and farming factors of soil contamination by a persistent organic pollutant, chlordecone, in a banana production area of French West Indies[J]. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 2012, 159: 123-132
- [28] Baczynski T P, Pleissner D, Grotenhuis T. Anaerobic biodegradation of organochlorine pesticides in contaminated soil- Significance of temperature and availability[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(1): 22-28
- [29] Redon P O, Jolivet C, Saby N P A, et al. Occurrence of natural organic chlorine in soils for different land uses[J]. *Biogeochemistry*, 2013, 114(1/3): 413-419
- [30] Montes A M, Gonzalez-Farias F A, Botello A V. Pollution by organochlorine pesticides in Navachiste-Macapule, Sinaloa, Mexico[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(3): 1359-1369
- [31] 李军, 张干, 祁士华, 等. 珠江三角洲土壤中氯丹的残留特征[J]. *土壤学报*, 2007, 44(6): 1058-1062
- [32] 李尧, 左谦, 刘文新, 等. 河北表层土壤中七氯残留污染现状及其空间分异特征[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(1): 230-234
- [33] 马瑾, 周永章, 万洪富. 广东惠州市土壤七氯残留状况及空间分布特征[J]. *生态与农村环境学报*, 2008, 24(4): 87-89
- [34] 任朝辉. 多氯联苯的测定方法研究及应用[D]. 成都: 四川大学硕士学位论文, 2004
- [35] 滕应, 郑茂坤, 骆永明, 等. 长江三角洲典型地区农田土壤多氯联苯空间分布特征[J]. *环境科学*, 2008, 29(12): 3477-3482
- [36] 张志. 中国大气和土壤中多氯联苯空间分布特征及规律研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2010
- [37] Jiang Y F, Wang X T, Zhu K, et al. Polychlorinated biphenyls contamination in urban soil of Shanghai: Level, compositional profiles and source identification[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(6): 767-773
- [38] Wu S, Xia X, Yang L, et al. Distribution, source and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soils of Beijing, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(5): 732-738
- [39] Salihoglu G, Salihoglu N K, Aksoy E, et al. Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey[J]. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92(3): 724-732
- [40] 安琼, 董元华, 王辉, 等. 长江三角洲地区农田土壤中多氯联苯残留状况[J]. *环境科学*, 2006, 27(3): 528-532
- [41] 江萍, 赵平, 万洪富, 等. 珠江三角洲典型地区表层农田土壤中多氯联苯残留状况[J]. *土壤*, 2011, 43(6): 948-953
- [42] 崔嵩, 杨萌, 李一凡. 不同土壤类型多氯联苯土壤残留特征变化分析[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2012, 42(6): 1880-1888
- [43] Meijer S N, Ockenden W A, Sweetman A, et al. Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(4): 667-672
- [44] Meijer S N, Steinnes E, Ockenden W A, et al. Influence of environment variables on the spatial distribution of PCBs in Norwegian and UK soils: implications for global cycling[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(10): 2146-2153
- [45] Gao H J, Jiang X. Effect of initial concentration on adsorption-desorption characteristics and desorption hysteresis of hexachlorobenzene in soils[J]. *Pedosphere*, 2010, 20(1): 104-110
- [46] 郭强, 田慧, 吴有方, 等. 甘肃省及其周边地区土壤六氯苯污染特征[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(3): 455-460
- [47] Vikelsoe J. Dioxin in Danish Soil: A field study of selected urban and rural locations; the danish dioxin monitoring programme I [M]. Copenhagen: National Environmental Research Institute, 2004
- [48] Muller J, Muller R, Goudkamp K, et al. Dioxins in soil in Australia: national dioxins program technical report No. 5[R]. Canberra: Australian Government Department of the Environment and Heritage, 2004: 15-41
- [49] 任玥, 田洪海, 李楠, 等. 利用层次分析法探讨生活垃圾焚烧设施二噁英类排放的影响因素[J]. *环境化学*, 2011, 30(1): 391-398

- [50] Andersson M, Ottesen R T. Levels of dioxins and furans in urban surface soil in Trondheim, Norway[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 152(3): 553-558
- [51] Gevao B, Ghadban A N, Uddin S, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soils along a rural-urban-rural transect: Sources, concentration gradients, and profiles[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3666-3672
- [52] 周志广, 田洪海, 刘爱民, 等. 北京市农业区不同使用类型土壤中二噁英类分析[J]. *环境化学*, 2010, 29(1): 18-24
- [53] Balser A, Knetsch G, Rappolder M, Fiedler H. Dioxins data from Germany: data on environmental pollution by dioxins 3rd, report of the government/ laender working group on dioxins (Germany) [R]. Bonn: Federal Ministry for the Environment, Nature Conservation and Nuclear Safety (Germany), 2002: 5-28
- [54] Wu W Z, Schramm K W, Xu Y, et al. Contamination and distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in agriculture fields in Ya-Er Lake area, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2002, 53(1): 141-147
- [55] Xu P, Tao B, Li N, et al. Levels, profiles and source identification of PCDD/Fs in farmland soils of Guiyu, China[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(6): 824-831
- [56] Hu X, Xu Z, Peng X, et al. Pollution characteristics and potential health risk of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in soil/sediment from Baiyin City, North West, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 35(5): 593-604
- [57] Liu H M, Lu S Y, Buekens A G, et al. Baseline soil levels of PCDD/Fs established prior to the construction of municipal solid waste incinerators in China[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(3): 300-307
- [58] 刘增俊, 滕应, 黄标, 等. 长江三角洲典型地区农田土壤多环芳烃分布特征与源解析[J]. *土壤学报*, 2010, 47(6): 1110-1117
- [59] Pazos M, Rosales E, Alcantara T, et al. Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1): 1-11
- [60] Peng C, Chen W P, Liao X L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: status, sources, distribution and potential risk[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(3): 802-808
- [61] Yin C Q, Jiang X, Yang X L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in the vicinity of Nanjing, China[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(3): 389-394
- [62] Wang X T, Miao Y, Zhang Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 447: 80-89
- [63] Wang W, Simonich S L M, Xue M, et al. Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1245-1251
- [64] Wang W, Huang M J, Kang Y, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: Status, sources and human health risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(21): 4519-4527
- [65] Wang D G, Yang M, Jia H L, et al. Levels, distributions and profiles of polychlorinated biphenyls in surface soils of Dalian, China[J]. *Chemosphere*, 2008, 73(1): 38-42
- [66] 葛成军, 安琼, 董元华, 等. 南京某地农业土壤中有机污染分布状况研究[J]. *长江流域资源与环境*, 2006, 15(3): 361-365
- [67] 王学军, 任丽然, 戴永宁, 等. 天津市不同土地利用类型土壤中多环芳烃的含量特征[J]. *地理研究*, 2003, 22(3): 360-366
- [68] Liu S D, Xia X H, Zhai Y W, et al. Black carbon (BC) in urban and surrounding rural soils of Beijing, China: Spatial distribution and relationship with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(2): 223-228
- [69] 丁爱芳, 潘根兴, 李恋卿. 南京和宜兴市土壤中多环芳烃(PAHs)的纵向分布[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(6): 115-118
- [70] Wang P, Zhang Q H, Wang Y W, et al. Altitude dependence of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface soil from Tibetan Plateau, China[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(11): 1498-1504
- [71] Wang Y, Luo C L, Li J, et al. Characterization of PBDEs in soils and vegetations near an e-waste recycling site in South China[J]. *Chemosphere*, 2011, 159(10): 2443-2448
- [72] Wang S, Zhang S Z, Huang H L, et al. Characterization of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hydroxylated and methoxylated PBDEs in soil and plants from an e-waste area, China[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 405-413
- [73] Chan J K Y, Man Y B, Wu S C, et al. Dietary intake of PBDEs of residents at two major electronic waste recycling sites in China[J]. *Science of The Total Environment*, 2013, 463: 1138-1146
- [74] 张利飞, 黄业茹, 董亮, 等. 多溴联苯醚在中国的污染现状研究进展[J]. *环境化学*, 2010, 29(5): 787-795
- [75] 邹梦遥, 龚剑, 冉勇. 珠江三角洲流域土壤多溴联苯醚(PBDEs)的分布及环境行为[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(1): 122-127
- [76] 谢薇. 青藏高原中部地区表层土壤中多溴联苯醚分布特征及影响因素[D]. 北京: 中国地质大学硕士学位论文, 2012
- [77] Li K, Fu S, Yang Z Z, et al. Composition, distribution and characterization of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the soil in Taiyuan, China[J]. *Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 81(6): 588-593
- [78] Olsen G W, Burris J M, Mandel J H, et al. Serum perfluorooctane sulfonate and hepatic and lipid clinical chemistry tests in fluorochemical production employees[J]. *Journal of Occupational & Environmental Medicine*, 1999, 41(9): 799-806
- [79] 胡国成, 郑海, 张丽娟, 等. 珠江三角洲土壤中全氟化合物污染特征研究[J]. *中国环境科学*, 2013, 33(S1): 37-42
- [80] 孟晶, 王铁宇, 王佩, 等. 环河流域土壤中全氟化合物的空间分布及组成特征[J]. *环境科学*, 2013, 34(8): 3188-3194
- [81] Cousins I T, Beck A J, Jones K C. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across

- the air-soil interface[J]. Science of the Total Environment, 1999, 228(1): 5-24
- [82] Jury W A, Spencer W F, Farmer W J. Behavior assessment model for trace organics in soil. 1. Model description[J]. Journal of Environmental Quality, 1983, 12(4): 558-564
- [83] 薛南冬, 李发生等. 持久性有机污染物(POPs)污染场地风险控制与环境修复[M]. 北京: 科学出版社, 2011
- [84] Dalla Valle M, Jurado E, Dachs J, et al. The maximum reservoir capacity of soils for persistent organic pollutants: Implications for global cycling[J]. Environmental Pollution, 2005, 134(1): 153-164
- [85] Ockenden W A, Breivik K, Meijer S N, et al. The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils[J]. Environmental Pollution, 2003, 121(1): 75-80
- [86] 汪光, 李永龙, 史雅娟, 等. 北京东南化工区土壤 OCPs 污染特征和分布规律[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(9): 91-96
- [87] Bohlin P, Jones K C, Tovalin H, et al. Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(31): 7234-7241
- [88] Strandberg B, Dodder N G, Basu I, et al. Concentrations and spatial variations of polybrominated diphenyl ethers and other organohalogen compounds in Great Lakes air[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(6): 1078-1083
- [89] Butt C M, Diamond M L, Truong J, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers in southern Ontario as measured in indoor and outdoor window organic films[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(3): 724-731
- [90] Ter Schure A F H, Larsson P, Agrell C, et al. Atmospheric transport of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls to the Baltic Sea[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(5): 1282-1287
- [91] 董继元. 兰州地区多环芳烃环境归趋模拟和风险评价[D]. 上海: 兰州大学博士学位论文, 2010
- [92] Huang W, Schlautman M A, Weber W J Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(10): 2993-3000
- [93] Moder B T, Uwe-Gos K, Eisenreich S J. Sorption of non-ionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces[J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31(4): 1079-1086
- [94] Zhang A, Chen Z, Ahrens L, et al. Concentrations of DDTs and enantiomeric fractions of chiral DDTs in agricultural soils from Zhejiang province, China, and correlations with total organic carbon and pH[J]. Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(34): 8294-8301
- [95] Yang Y, Zhang N, Xue M, et al. Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(6): 2170-2174
- [96] 孟庆昱, 储少岗, 徐晓白. 多氯联苯的环境吸附行为研究进展[J]. 科学通报, 2000, 45(15): 1572-1583
- [97] Haque R, Schmedding D W, Freed V H. Aqueous solubility, adsorption, and vapor behavior of polychlorinated biphenyl Aroclor 1254[J]. Environmental Science & Technology, 1974, 8(2): 139-142
- [98] Weissenfels W D, Klewer H J, Langhoff J. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: Influence on biodegradability and biotoxicity[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1992, 36(5): 689-696
- [99] 李久海, 潘根兴. 土壤中有机的老化及其环境意义[J]. 土壤通报, 2006, 37(2): 378-382
- [100] Vlckova K, Hofman J. A comparison of POPs bioaccumulation in Eisenia fetida in natural and artificial soils and the effects of aging[J]. Environmental Pollution, 2012, 160: 49-56
- [101] Wong F, Bidleman T F. Aging of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in muck soil: Volatilization, bioaccessibility, and degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(3): 958-963
- [102] Robertson B K, Alexander M. Sequestration of DDT and Dieldrin in soil disappearance of acute toxicity but not the compounds[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1998, 17(6): 1034-1038
- [103] Wania F, Mackay D. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in Polar Regions[J]. Ambio, 1993, 22: 10-18
- [104] 任金亮, 王平. 多溴联苯醚环境行为的特征与研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(10): 1152-1157
- [105] 张炯, 高亚杰, 颜昌宇. 多溴联苯醚环境中迁移转化的研究进展[J]. 生态环境学报, 2009, 18(2): 761-770
- [106] 马运, 黄启飞, 赵秀兰, 等. 六氯苯在中国典型持久性有机污染物场地中空间分布研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(3): 32-35
- [107] 毕新慧, 徐晓白. 多氯联苯的环境行为[J]. 化学进展, 2000, 12(2): 152-160
- [108] Yoshitomi K J, Shann J R. Corn (*Zea mays* L.) root exudates and their impact on ¹⁴C-pyrene mineralization[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2001, 33(12): 1769-1776
- [109] Bempah C K, Buah-Kwofie A, Enimil E, et al. Residues of organochlorine pesticides in vegetables marketed in Greater Accra Region of Ghana[J]. Food Control, 2012, 25(2): 537-542
- [110] Li X H, Wang X Z, Wang W, et al. Profiles of organochlorine pesticides in earthworms from urban leisure areas of Beijing, China[J]. Environmental Contamination and Toxicology, 2010, 84(4): 473-476
- [111] Parellada E A, Ramos A N, Ferrero M, et al. Squamocin mode of action to stimulate biofilm formation of *Pseudomonas plecoglossicida* J26, a PAHs degrading bacterium[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2011, 65(7): 1066-1072
- [112] Ding J, Chen B, Zhu L. Biosorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by phanerochaete chrysosporium in aqueous

- solution[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(6): 613-621
- [113] Xiao P. Biodegradation and biotransformation of lindane by DDT-Degrading White Rot Fungi[J]. Materials Science and Engineering, 2013, 726: 39-42
- [114] Xiao P, Mori T, Kamei L, et al. A novel metabolic pathway for biodegradation of DDT by the white rot fungi, *phlebia lindtneri* and *phlebia brevispora*[J]. Biodegradation, 2011, 22(5): 859-867
- [115] Cuozzo S A, Fuentes M S, Bourguignon N, et al. Chlordane biodegradation under aerobic conditions by indigenous *Streptomyces* strains [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2012, 66(1): 19-24
- [116] Grebecke A C, Hartman P C, Heeb N V, et al. Anaerobic degradation of decabromodiphenyl ether [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(4): 1078-1083
- [117] Zhou J, Jiang W, Ding J, et al. Effect of Tween 80 and beta-cyclodextrin on degradation of decabromodiphenyl ether (BDE-209) by white rot fungi[J]. Chemosphere, 2007, 70(2): 172-177
- [118] Watanabe I, Tatsukawa R. Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromobiphenyl ether in hexane solution by UV and sun light[J]. Environmental Contamination and Toxicology, 1983, 39(6): 953-959
- [119] Thomas H, Bernd S, Olaf P. Photolysis of PBDEs in solvents by exposure to daylight in routine laboratory procedure[J]. Organohalogen, 2003, 63: 361-364
- [120] Elbeit I O D, Cotton D E, Wheeluck J V. Persistence of pesticides in soil leachates; effects of pH, ultraviolet irradiation, and temperature [J]. International Journal of Environmental Studies, 1983, 21(3/4): 251-259
- [121] 岳永德, 花日茂, 汤峰, 等. 土壤粒径对农药在土壤中分布和光解的影响[J]. 安徽农业大学学报, 1993, 20(4): 309-314
- [122] Herbert V R, Miller G C. Depth dependence of direct and indirect photolysis on soil surfaces[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(3): 913-918
- [123] 张晓明, 周志强, 徐彦军, 等. 甲萘威在水环境中的水解及其影响因素[J]. 环境化学, 2006, 25(5): 580-583