

王晓艳,王小萍,王传飞,等. 利用树木研究持久性有机污染物时空分布特征及其来源综述[J]. 地球科学与环境学报, 2018, 40(6): 794-805.

WANG Xiao-yan, WANG Xiao-ping, WANG Chuan-fei, et al. Review on Trees for Monitoring the Spatio-temporal Distribution and Sources of Persistent Organic Pollutants[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2018, 40(6): 794-805.

利用树木研究持久性有机污染物 时空分布特征及其来源综述

王晓艳^{1,2}, 王小萍^{1,2*}, 王传飞¹, 龚平¹

(1. 中国科学院青藏高原研究所 中国科学院青藏高原环境变化与地表过程重点实验室,
北京 100101; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:持久性有机污染物(POPs)是一类具有半挥发性、持久性和高毒性的化合物,因其对生态系统和人类健康的危害而受到极大关注。树木已被证实是 POPs 的主要储库之一,树叶、树皮和树轮等是 POPs 良好的被动采样器,能够较精确地反映出 POPs 大范围、长时间的污染状况。简要概述了近 40 年来利用树木研究 POPs 时空分布特征及其来源的最新进展,指出了树木在偏远及污染水平极低地区进行 POPs 时空分布监测上的优势;就树叶、树皮以及树轮对 POPs 的吸附过程和机理进行了讨论,树木对 POPs 的吸附主要依赖于脂质以及表面气孔,并受树木特性及气候条件的影响,但目前这种影响机制并不明确;针对树木在 POPs 时空分布监测中的应用进行了总结,可通过树皮-大气分配系数来反演大气中 POPs 污染水平,同时通过对比发现,相较于湖芯记录,树木样品具有更准确的历史记录特征;最后,分析了目前研究存在的不足,并对未来可能的发展趋势进行了展望。

关键词:持久性有机污染物;树叶;树皮;树轮;吸附过程;影响机制;时空分布;树皮-大气分配系数
中图分类号:X831;X5 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-6561(2018)06-0794-12

Review on Trees for Monitoring the Spatio-temporal Distribution and Sources of Persistent Organic Pollutants

WANG Xiao-yan^{1,2}, WANG Xiao-ping^{1,2*}, WANG Chuan-fei¹, GONG Ping¹

(1. Key Laboratory of Tibetan Environment Changes and Land Surface Processes, Institute of
Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Persistent organic pollutants (POPs) are a class of persistent, semi-volatile compounds. Their toxic and bioaccumulative properties can severely impair human health and ecosystem. Trees have been proved to be one of the main reservoirs of POPs and have advantages in POPs monitoring in remote and extremely polluted areas. Tree leaves, barks and rings are good passive sampler of POPs, which can well reflect the spatio-temporal distribution of POPs. The study on trees for monitoring the spatio-temporal distribution and sources of POPs in the

收稿日期:2018-06-25;修回日期:2018-08-27 投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目:国家自然科学基金项目(41671480,41701083)

作者简介:王晓艳(1991-),女,山东青岛人,理学博士研究生,E-mail:wangxiaoyan@itpcas.ac.cn.

* 通讯作者:王小萍(1976-),女,山西忻州人,研究员,博士研究生导师,理学博士,E-mail:wangxp@itpcas.ac.cn.

past 40 years was briefly reviewed; the adsorption process and mechanism of POPs by tree leaves, barks and rings were discussed; and the application of trees in POPs spatio-temporal monitoring was summarized. The advantage of tree is to monitor the spatio-temporal distribution of POPs in remote area or lowest pollution level. The adsorption of POPs by trees mainly depends on lipids and surface stomata, and is affected by tree characteristics and climatic conditions. However, the mechanism is not clear at present. The pollution level of POPs in the atmosphere can be retrieved by bark-air partitioning coefficient. Compared with lake core records, the tree samples have more accurate historical records. Finally, the shortcomings of current research were analyzed, and the possible future trend was put forward to.

Key words: persistent organic pollutant; tree leaves; tree bark; tree ring; adsorption process; influencing mechanism; spatio-temporal distribution; bark-air partitioning coefficient

0 引言

持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs)是一类具有持久性、半挥发性和生物富集性的化合物,因其在环境中难以降解,对生物有着高毒性而受到广泛关注。半挥发性使 POPs 能够以气态和颗粒态的形式进入大气环境,通过大气环流进行远距离传输到达偏远的高纬度及高海拔地区^[1-5]。由于具有亲脂性,POPs 能够在动植物体内富集,最终通过食物链进入人体,严重威胁生态系统安全及人类身体健康^[6-7]。

植被能够有效截留大气中的 POPs^[8-9],在 POPs 全球循环和分布中发挥着重要作用^[10-11]。POPs 可以通过多种途径进入植物体各个部分,植物根部主要吸收土壤中的污染物,根上部分则富集大气中的 POPs^[12]。由于采样简便、省时省力,地衣、苔藓、树叶和树皮等被作为大气 POPs 被动采样器。在监测大气 POPs 含量(质量分数,下同)水平及空间分布等方面,前人已取得了突出成果^[13-16]。

目前,POPs 植物被动监测研究主要集中于地衣和苔藓。由于生理结构简单,地衣和苔藓能够直接从大气中吸收水分和营养物质,其对大气 POPs 含量变化的响应更加灵敏^[17-18],所以地衣、苔藓等被广泛用来进行 POPs 空间分布对比研究^[19-20],但由于生长特性,其无法提供 POPs 长时间历史记录。针对这一问题,研究人员不断寻找合适的解决方案,并发现通过树木样品可以较为完整地刻画 POPs 时空分布特征。

Holoubek 等分别综述了树叶、树皮对 POPs 的富集作用以及单一化合物在其中的残留机制,对树木各部分在监测 POPs 时空分布的应用上进行了简要总结^[13,21-22],但其并未将树木作为一整体,就树

叶、树皮以及树轮对 POPs 的吸附过程和机理进行探讨,或就树皮监测环境污染物空间分布特征、树轮记录环境污染历史水平的方向展开综合分析。基于此,本文通过关键词在 Web of Science 和中国知网数据库进行检索,系统收集了 40 年来国内外相关研究成果,着重探讨树木作为大气 POPs 被动采样器的优势,从树叶、树皮和树轮 3 个部分综合讨论了树木在大气 POPs 时空分布监测中的应用前景,简要论述了树轮作为 POPs 污染物历史变化档案的可行性,总结了目前研究的不足,并对未来的发展方向进行展望。

1 树木作为大气 POPs 被动采样器优势

相对于其他被动采样器来说,树木在监测大气 POPs 上优势比较突出。表 1 对比了几种常规大气 POPs 采样方法的优缺点。首先,传统采样方法大多借助电力,耗时耗力且费用贵,不适于大范围、长时间对污染物进行监测。对于树皮,由于其采集经济廉价,方便省时且易于操作,能够实现对缺少电力的偏远地区进行大气 POPs 监测^[23];其次,树皮脂肪含量高,比表面积大且生命周期长,能够持久地吸收大气中的污染物,反映相当时段内研究区域大气 POPs 平均污染水平,这对于污染水平极低地区(例如高海拔山区)的大气污染物监测尤其重要^[21];再次,树皮分布广泛,其数据尤其适用于对污染物进行全球尺度的对比。尽管树木作为大气 POPs 被动采样器在监测上具有明显优势,但其缺点也不容忽视,如脂肪含量及生长环境的不同导致不同地点、不同种类的树木对 POPs 的吸附效率不同。因此,在使用树木监测 POPs 时,可通过同时报道其干重和使用多种环境与树木指标校正 POPs 含量的方式^[21,24-25]来减少不同树木吸附效率的差异。

表 1 大气 POPs 采样方法对比

Tab. 1 Comparison of Sampling Methods of Atmospheric POPs

| 名称 | 类型 | 优点 | 缺点 | 参考文献 |
|--|-----------|--------------------------------------|----------------------------|----------------|
| 大/小流量采样器 | 主动采样方法 | 收集大气,能够直接得到 POPs 含量水平 | 耗时长,费用贵,只适用于对单个污染点的监测 | [26]~[28] |
| 聚氨酯泡沫被动采样器 (PUF-PAS) | 被动采样器采样方法 | 无需动力,成本低廉,操作简便,能够在偏远地区使用 | 不适用于长期采样;所反映的 POPs 污染水平不全面 | [29]、[30] |
| 苯乙烯-二乙烯基苯共聚物被动采样器(XAD-PAS) | 被动采样器采样方法 | | | [27] |
| 有机聚合物涂层玻璃(Polymer-coated Glass, POGs)采样器 | 被动采样器采样方法 | | | [31] |
| 固相微萃取(Semipermeable Membrane Extraction, SPME)被动采样 | 被动采样器采样方法 | | | [32]、[33] |
| 地衣和苔藓 | 植物被动采样方法 | 灵敏捕捉大气中气态和颗粒态 POPs,低含量 POPs 也可被检测出 | 不能够反映 POPs 排放历史 | [34]、[35] |
| 树叶 | 植物被动采样方法 | 分布广泛,采集方便,省时省力;富含叶蜡,可以高效地吸收大气中的 POPs | 叶蜡的损失会对 POPs 的分析结果产生影响 | [11]、[36] |
| 树皮 | 植物被动采样方法 | 脂肪含量高,比表面积大;长久吸附大气中的 POPs;分布广泛,采集方便 | 树皮的不合理采集会对树木造成损害 | [15]、[37]、[38] |
| 树轮 | 植物被动采样方法 | 记录污染物的历史水平 | 由于细胞活性及物质传输,不同年代污染物可能互相迁移 | [39] |

2 POPs 在树木中的富集

2.1 树 叶

树叶是植被富集 POPs 的主要部分,树叶中的污染物主要通过树叶对大气 POPs 直接吸收^[40-41]。由于 POPs 水溶性较低,树根吸收的污染物很难通过水分或营养物质运输作用往树干迁移,所以树叶富集的 POPs 主要来自于大气^[12]。

叶蜡是大气和树叶实现 POPs 交换的主要成分,对大气 POPs 具有强烈的吸附能力^[42]。POPs 在树叶中的富集过程主要包括两个阶段:第一阶段是大气-叶蜡的富集过程,树叶中的叶蜡组分能够快速有效地富集大气 POPs 且比较容易到达平衡状态^[43];第二阶段是叶蜡-叶肉的再迁移过程^[8,44-45],但是由于叶蜡对叶肉的屏障作用,这一再迁移过程十分缓慢,仅有很少一部分 POPs 可以被富集到叶肉中。因此,树叶中富集的 POPs 主要集中分布于叶蜡中。安海龙等对北京市 6 种不同植物树叶中 POPs 含量进行对比,发现其富集能力由强至弱依次为圆柏、碧桃、油松、毛白杨、榆树、紫叶李,这与不

同植物种类具有不同的叶蜡含量有关^[46]。同时,不同种类树叶上污染物的滞留能力不同。叶表面沟槽、叶脉、小室、条状凸起等是影响滞留能力的主要因素^[47]。除此之外,叶面的细纹、绒毛等也能够对大气污染物的吸附产生影响^[48]。相同生存环境下不同种属的植物以及不同生存环境下同种属的植物,其树叶富集大气 POPs 的能力也不尽相同^[22]。Tallis 等研究表明,粗糙叶面比光滑叶面能够滞留更多的污染物^[49]。因此,在使用树叶监测 POPs 时优先考虑针叶树种,且在采样时尽量做到树种统一,以减少不同树种采样所带来的差异性。

树叶富集大气 POPs 的能力通常用树冠对大气 POPs 的吸附通量 F 来表示。其表达式为^[50]

$$F = \frac{dU}{dt}$$

(1)

式中: U 为化合物在树冠中的储量; t 为时间。

2.2 树 皮

树皮是树干的保护结构,与大气直接接触。大气中颗粒态 POPs 易被树皮气孔捕获存留在树皮中,同时气态 POPs 可通过气体扩散经树皮气孔进入树皮内部;另一方面,树皮的硬皮细胞内充满的木栓质是一种

脂质,因此,具有亲脂性的 POPs 能够被树皮吸附^[9]。

树皮-大气分配系数是研究树皮中 POPs 环境分布与行为的主要因素之一。由于大气 POPs 主要是通过气体扩散和颗粒截留两种途径累积在树皮中^[15,24,51-52],因此,树皮-大气分配系数应分为气态及颗粒态污染物分配系数。其表达式为

$$K_{BA}^G = C_B^G / C_G \quad (2)$$

$$K_{BA}^P = C_B^P / C_P \quad (3)$$

式中: K_{BA}^G 、 K_{BA}^P 分别为气态和颗粒态污染物树皮-大气分配系数; C_B^G 及 C_B^P 分别为树皮中气态及颗粒态污染物含量; C_G 和 C_P 分别为大气中气态和颗粒态污染物含量。

综合考虑上述两种状态以及 Finizio 等提出的转化关系^[53],树皮-大气分配系数应表示为

$$K_{BA} = (C_B^G + C_B^P) / (C_G + C_P) = (K_{BA}^G + BT_{TSP} \cdot K_{OA} K_{BA}^P) / (1 + BT_{TSP} K_{OA}) \quad (4)$$

式中: K_{BA} 为树皮-大气分配系数; B 为定值,不同化合物的 B 值可在文献^[53]中查到; T_{TSP} 为总悬浮颗粒物; K_{OA} 为污染物正辛醇-大气分配系数。

气态 POPs 主要是通过与脂质相互作用富集在树皮中,并且 K_{BA}^G 与污染物的 K_{OA} 有关^[15,53-55]。两者的关系为

$$K_{BA}^G = mK_{OA}^n \quad (5)$$

式中: m 和 n 分别为树皮单位脂肪含量和脂肪化学组成。

颗粒态 POPs 主要是通过气孔截留的方式积累在树皮中,因此, K_{BA}^P 与树皮的表面积有关^[24]。其表达式为

$$K_{BA}^P = b \quad (6)$$

式中: b 为单位树皮面积与体积的比值。

式(5)、(6)可以代入式(4),得到树皮-大气分配系数为

$$K_{BA} = (mK_{OA}^n + bBT_{TSP}K_{OA}) / (1 + BT_{TSP}K_{OA}) \quad (7)$$

经过多次验证,Komp 等将式(7)简化为^[54]

$$K_{BA} = \{ \omega_{LipCont}^{1.67} K_{OA}^{0.542} \exp[(-0.964H_{vap} + 3.130)(\frac{1}{T} - \frac{1}{302.05})\frac{10^3}{R}] 10^{-9} + 210BS_{SSA}^{0.706} (P_{ptn}/154)^{-0.766} T_{TSP}K_{OA} \} / (1 + BT_{TSP}K_{OA}) \quad (8)$$

式中: $\omega_{LipCont}$ 为样品中脂肪含量; H_{vap} 为亨利定律常数; T 为温度; R 为大气常数,为一定值 $8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; S_{SSA} 为树皮的比表面积; P_{ptn} 为降水量。

树皮-大气分配系数反映出树皮的脂肪含量、比表面积以及自然环境中的温度和降水量等均会对树皮吸收 POPs 的效率产生影响。Zhao 等以多环芳烃(PAHs)为目标污染物,系统地研究了影响树皮富集 POPs 的因素^[24]。结果表明:脂肪-正辛醇分配系数影响着树皮中小分子量多环芳烃的吸收,而表面积随蒸汽压的变化可影响树皮中大分子量多环芳烃的吸收;在树皮厚度上,随着样品深度从 3 mm 增加到 22 mm,树皮中多环芳烃呈现明显下降趋势,最外层 4 mm 树皮对大气多环芳烃的富集能力最强;同时,树皮中的多环芳烃并未随着树木年龄的增长而增长^[24]。

Simonich 等研究了多环芳烃的树皮-大气分配行为,发现环境温度是影响该分配过程的主要因素^[9]。Zhao 等在厦门大学校园内的同一棵芒果树上分季度采集了 5 块树皮,发现冬季树皮中多环芳烃含量明显高于夏季,且以大分子多环芳烃为主,主要是因为冬季温度明显降低,更多的多环芳烃以颗粒态的形式累积在树皮中,而夏季由于降水增多,可以冲刷附着在树皮表面的污染物^[55]。目前对影响树皮 POPs 富集程度的研究还十分缺乏,需要深度研究以弥补这方面的不足。

2.3 树 轮

树轮形成之后,其主要组成为不参与树木生长活动的死细胞,大气 POPs 能够存留在特定年份中。通过分析树轮,可以重现大气 POPs 污染水平的历史变化^[15]。从另一方面来说,树干也是大气 POPs 的长效储库^[12]。

Rauert 等通过室内实验,模拟了云杉树轮对多环芳香化合物(PACs)的吸附特征,确立了 43 种多环芳香化合物在树轮中的吸附平衡时间,表明云杉树干能够作为多环芳香化合物的大型储库,并对加拿大西部的北方森林树干中多环芳香化合物的储量进行了估算,发现森林中多环芳香化合物含量要高于上空边界层 20 000 倍^[56]。受限于分析技术与测试仪器,目前对树轮吸附和累积 POPs 的研究也十分有限。

3 树木在 POPs 时空分布监测中的应用

污染排放历史以及社会经济发展水平的差异导致全球不同地区大气 POPs 时空分布各有不同^[57]。研究 POPs 在全球不同地区的时空分布有助于深化对 POPs 全球归趋的理解,也可以反演各地大气 POPs 的变化趋势,为全球 POPs 污染控制提供参考。

3.1 监测 POPs 空间分布

树叶因其分布广泛且采样简便,被作为大气 POPs 被动采样器来反映环境中 POPs 的污染水平^[45]。德国东部地区森林针叶中滴滴涕(DDT)含量要远高于其他地区,并且整个森林各区域的针叶中均有监测到。这一结果与该地区实施的喷雾防虫项目有关^[10]。Alfani 等对意大利西南部那不勒斯地区冬青栎(*Quercus Ilex L.*)树叶中多环芳烃的污染水平进行研究,发现位于城区交通道路旁的树叶中多环芳烃的污染水平要明显高于农村地区^[58]。

与树叶相似,树皮也可以作为大气 POPs 被动采样器,用来对不同地区的大气污染水平进行全球对比^[59]。图 1 为利用树皮监测大气 POPs 采样点的全球分布。采样点主要集中在欧洲和南美洲且起步较早,而中国和中亚等地的研究则相对落后^[23,38,59-67]。表 2 为不同地区树皮中部分 POPs 平均含量。一些发展中国家(如非洲地区的多哥、南非等)树皮中有机氯农药(OCPs)含量低($(4\sim 140)\times 10^{-9}$,干重),而西欧、加拿大等发达地区的含量则比

较高($(8\sim 580)\times 10^{-9}$)。这种现象同各地区有机氯农药的生产和使用情况相符,说明社会经济发展水平与大气 POPs 污染水平具有很好的相关性^[23,37,60-61]。除此之外,从表 2 还可以看出,树皮中 POPs 含量与人口数量有一定的相关性^[23]。例如,世界人口数量排名前列的中国、印度、巴西等国家树皮中 POPs 含量要显著高于人口数量排名靠后的澳大利亚、多哥等^[23,37,62-65]。另外,社会生产方式也影响着树皮中 POPs 含量。印度等以落后的传统农业生产方式为主的发展中国家,树皮样品中的污染物含量很高($2\ 300\times 10^{-9}$),相对而言在以现代集约化生产为主的中国等国家树皮中大气 POPs 含量要低于印度等。Zhao 等利用树皮-大气分配系数公式,通过树皮中 POPs 含量反推了中国大气 POPs 含量,发现中国大气多环芳烃含量的最高值在以煤矿开采为主的山西地区,而有机氯农药则主要集中在农业生产历史悠久的华北平原,大气中较高含量的溴代阻燃剂(BFRs)集中在小工业基地集中的温州等地区^[55]。



图 1 树皮采样点全球分布

Fig. 1 Global Distribution of Tree Bark Sampling Points

树木除了能够监测传统 POPs,也能够应用于对新型污染物空间分布的监控,如全氟化合物(Perfluorochemicals, PFCs)等。表 3 展示了部分针叶及树皮中全氟辛酸((Perfluorooctanoic Acid, PFOA)、全氟辛烷磺酰基化合物(Perfluorooctane Sulfonate, PFOS)以及全氟和多氟烷基化合物(Perfluorinated Alkylated Substances, PFASs)含

量^[68-70]。沿中国南方(江苏)某氟化物工业区周边采集树叶及树皮样品进行分析,结果表明这些树叶和树皮中的全氟辛酸含量均值分别为 22.20×10^{-9} 和 15.40×10^{-9} ,且随着与工业区之间距离的增加,树叶和树皮中全氟和多氟烷基化合物含量呈现逐渐降低的趋势^[68]。挪威及斯洛伐克滑雪道周边针叶中全氟和多氟烷基化合物含量随海拔的上升而降低,

表 2 不同地区树皮中部分 POPs 平均含量

Tab. 2 Average Contents of Part POPs from Tree Barks in Different Areas

| 采样点 | α-六六六 (α-HCH) 含量/ 10^{-9} | γ-六六六 (γ-HCH) 含量/ 10^{-9} | 滴滴涕(DDT) 含量/ 10^{-9} | 多溴联苯 (PBDE) 含量/ 10^{-9} | 得克隆(DP) 含量/ 10^{-9} | 六溴苯(HBB) 含量/ 10^{-9} | 多环芳烃 (PAHs)含量/ 10^{-9} | 文献来源 |
|--------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------------|-----------|
| 多哥 | 4.00 | 38.00 | | | | | | [37] |
| 南非 | 77.00 | 140.00 | 120.0 | 6.02 ± 1.95 | 3.13 ± 0.70 | 0.05 ± 0.02 | | [23] |
| 西欧 | 8.00~120.00 | | 19.0~304.0 | | | | | [60] |
| 罗马尼亚 | 20.30 | 25.70 | 442.6 | | | | | [61] |
| 加拿大 | 580.00 | 160.00 | | 190.00 ± 46.00 | 48.4 ± 24.9 | 0.72 ± 0.04 | | [23] |
| 澳大利亚 | 25.00 | 27.00 | 940.0 | | | | | [37] |
| 美国 | 240.00 | 97.00 | 380.0 | 3.72 ± 1.49 | 2.00 ± 0.82 | 0.12 ± 0.02 | | [23] |
| 巴西 | 660.00 | 880.00 | 300.0 | | | | | [37] |
| 印度 | 2 300.00 | 740.00 | 1 300.0 | | | | | [37] |
| 尼泊尔 | | | | 8.16 ± 1.16 | 1.37 ± 0.36 | 0.11 ± 0.02 | | [23] |
| 中国江苏 | | | | 74.70 | | | 407.0 | [64]、[65] |
| 中国厦门 | | | | | | | 4.1~399.0 | [55] |
| 中国农田树皮 | 16.60 | 20.20 | | | | | | [63] |
| 中国黄河上游 | 1.20 | 1.20 | 37.0 | | | | | [66]、[67] |
| 中国藏东南 | 5.41 | 1.09 | 40.9 | | | | 260.0 ± 118.0 | [62] |

表 3 部分针叶及树皮中全氟辛酸、全氟辛烷磺酰基化合物及全氟和多氟烷基化合物含量

Tab. 3 Contents of PFOA, PFOS and PFASs from Part Needles and Tree Barks

| 地区 | 样品类型 | 全氟辛酸含量/ 10^{-9} | 全氟辛烷磺酰基化合物含量/ 10^{-9} | 全氟和多氟烷基化合物总含量/ 10^{-9} | 文献来源 |
|----------|------|-------------------|-------------------------|--------------------------|------|
| 斯洛伐克 | 针叶 | 0.73~9.80 | 0.001~0.730 | | [70] |
| 捷克 | 针叶 | 0.16~0.54 | 0.048~0.230 | | [70] |
| 中国南方(江苏) | 树叶 | 22.20 | | 4.90~185.00 | [68] |
| 中国南方(江苏) | 树皮 | 15.40 | | 0.24~95.40 | [68] |
| 中国江苏 | 树皮 | 0.07~61.30 | 0.070~0.410 | 6.76~120.00 | [69] |

离污染排放点越近,含量越高。虽然目前使用植被监测氟化物的研究较少,但已有结果均表明树叶及树皮可以用来监测大气中的全氟和多氟烷基化合物^[70]。而对于其他新型污染物如氯化石蜡(Chlorination Paraffin)等鲜有研究,未来可增加这方面内容。

3.2 模拟 POPs 来源

树皮揭示的污染物空间分布特征还能用来进行污染源分析。Clarkson 等发现采于城市焚烧炉、火葬场、医院、化学药品处理厂等附近的树皮中二噁英或呋喃含量均高,并根据二噁英的分布特征进行了污染源的追踪^[14]。Qiu 等在北美洲五大湖区的树皮中检测到有机氯农药和阻燃剂的存在,位于美国纽约的一家农药生产工厂旁样品中有机氯农药含量最高,且随着距离的扩大,污染物含量越来越低,判断出该农药生产工厂是北美洲五大湖区有机氯农药

的污染排放源^[71]。McDonald 等检测了美国及加拿大部分地区树皮中毒杀芬含量,并基于毒杀芬含量建立径向稀释模型,发现美国南部密西西比河附近是毒杀芬高含量地区,这一地区有悠久的农业种植历史,尽管目前已经禁止了毒杀芬的使用,并且环境中毒杀芬含量在不断下降,但树皮中毒杀芬的存在能够证明这一地区过去毒杀芬滥用的历史^[52]。Peverly 等又改进发展了径向稀释模型,使其能够应用于更多污染物来源的确定(如毒杀芬、多溴联苯醚、得克隆、多氯联苯)^[72]。径向稀释模型是基于采样点树皮中污染物含量所建立的一个球面距离模型,根据不同采样点之间经纬度和污染物含量,通过在球面距离上的差值反推得到污染点的经纬度。该模型假定潜在污染源的存在,污染物经过定量稀释后扩散到已知采样点。

除了径向稀释模型以外,气团轨迹模型(HYSPLIT)^[73]和潜在源贡献函数模型(PSCF)^[74]也是常用的污染物溯源模型。上述模型为典型的大气传输模型,是根据气流轨迹分析辨别源区的一种方法。确切来说,气团轨迹模型和潜在源贡献函数模型是一种条件概率模型,因此,计算结果的不确定性较大;而径向稀释模型是一种球面距离模型,不受不稳定的大气条件影响,但其基于已知一定范围内的污染源,一定程度上结果缺乏客观性。综上所述,需将多种污染物溯源模型相结合,互相验证,减少结果的不确定性。

3.3 反演 POPs 污染历史水平

使用树木反演 POPs 污染历史主要是通过树皮口袋以及树轮样品实现的。由于树干损伤的自愈合等因素,包裹在树干中的一类特殊树皮被称为树皮口袋。这类树皮能够用于分析污染物水平的变化,被称为树皮“时间隧道”。1996 年,Satake 等首次利用树皮“时间隧道”样品对大气铅污染水平的历史变化进行了研究^[75]。然而,受限干实验分析技术和仪器测试水平,初期的研究工作主要侧重在无机污染物上,关于大气 POPs 历史监测的工作尚未开展^[76-78]。表 4 列出了目前利用树木反演 POPs 污染历史水平的相关资料。2003 年,王秋泉等首次提出利用树木“时间隧道”研究大气有机污染物的历史变化,并分析了厦门大学校园内芒果树“时间隧道”样品中多环芳烃含量,反演了该地区 1993~2001 年间大气多环芳烃污染历史水平,并讨论了多环芳烃分布模式,分析了其污染来源^[76]。此后,Wang 等又在福建天宝岩自然保护区采集到一个形成于 1873 年的树木“时间隧道”样品,对 1873~2003 年福建地区

大气多环芳烃污染变化状况进行了反演,实现对这一地区历史经济发展状况的重建^[15]。

由于树皮“时间隧道”样品获取困难,所以在反演大气污染水平上,不管是无机污染物还是有机污染物,使用树皮样品进行污染水平历史监测的研究均较少。为弥补这种不足,研究人员对本身具有时间记录属性的树轮进行研究。树轮是形成于木质部中的层层同心轮状结构,是树木年龄的记录者。研究人员为追溯环境信息的历史变迁,建立了树轮化学。树轮化学是一门基于对树轮(木质部)的化学分析,追踪环境污染水平历史变化的学科。

Meredith 等于 1987 年在树轮中检测到了多氯联苯,首次提出使用树轮来反演 POPs 污染历史的观点^[12]。虽其经过验证发现多氯联苯在树轮中并无明显的年代变化,但也为追溯 POPs 污染历史提供了新的思路。Simonich 等基于樟树树干组织的生理特征、多环芳烃理化性质、树干各组织中多环芳烃含量等,对多环芳烃在阔叶树种木质部中的积累、分配以及迁移等进行了相关研究,为使用树轮进行 POPs 污染历史水平的反演奠定了基础^[9]。其后,Odabasi 等在土耳其阿里亚加地区的松树树轮中检测到了多环芳烃、多氯联苯、多氯代萘(PCNs)和多溴联苯醚(PBDEs)等多种 POPs 的存在,POPs 随时间的推移反映了阿利亚加地区人为排放的增加,进一步证实了树轮可以用来研究一个地区大气 POPs 污染历史趋势^[79]。Rauert 等对加拿大多伦多地区红松树轮进行了多环芳烃、多溴联苯醚和新型溴系阻燃剂(Novel BFRs)的测试,发现在 1964~2015 年间,上述化合物具有相同的变化趋势,均在 1981~1991 年间污染含量达到最高之后持续下降^[80]。

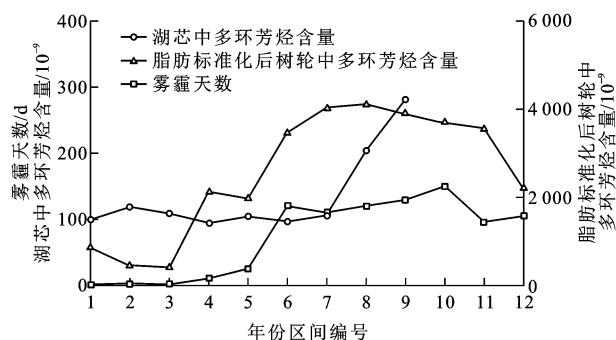
表 4 利用树木反演 POPs 污染历史水平的相关资料

Tab. 4 Corresponding Informations on Historical Pollution Records of POPs Inversed by Trees

| 地区 | 树种 | 树木组织 | 污染物名称 | 检测年代 | 参考文献 |
|---------|------------|------|----------------------|-----------|------|
| 美国布卢明顿 | 黑胡桃、鹅掌楸、白栎 | 树轮 | 多氯联苯 | 1925~1985 | [12] |
| 土耳其阿里亚加 | | 树轮 | 多环芳烃、多氯联苯、多氯代萘、多溴联苯醚 | 1941~2011 | [79] |
| 加拿大多伦多 | 红松 | 树轮 | 多环芳烃、多溴联苯醚、新型溴系阻燃剂 | 1964~2015 | [80] |
| 中国福建 | 樟树 | 树皮口袋 | 多环芳烃 | 1987~2003 | [9] |
| 中国厦门 | 芒果树 | 树皮口袋 | 多环芳烃 | 1993~2001 | [77] |
| 中国广州 | 马尾松 | 树轮 | 多环芳烃 | 1951~2010 | [81] |
| 中国广州 | 马尾松 | 树轮 | 多环芳烃 | 1946~2005 | [82] |
| 中国成都 | 银杏 | 树轮 | 多环芳烃 | 2003~2009 | [83] |

树轮可以反演 POPs 污染历史记录,将其反演的趋势与其他记录进行对比可以反映树轮 POPs 记录的准确性。图 2 为珠江三角洲树轮、湖芯中多环

芳烃含量和雾霾天数的对比。结果表明:三者具有同步性,均在 20 世纪七八十年代呈现上升趋势。同时,相较于湖芯,脂肪标准化后树轮中多环芳烃含量



年份区间编号 1 表示 1951~1955 年,编号 2 表示 1956~1960 年,依次类推

图 2 珠江三角洲树轮、湖芯中多环芳烃含量和雾霾天数的对比

Fig. 2 Comparison of PAHs Contents from Tree Rings and Lake Core, and Haze Days in Pearl River Delta

与雾霾天数的同步性更加一致^[81,84-85]。虽然目前部分研究取得较好成果,但由于树轮细胞具有生物活性,营养物质能够在各层中传输,所以树轮在反演 POPs 污染历史应用的准确性上仍旧存在质疑,需要大量研究进行补充验证。

4 结 语

(1)不论是树叶还是树皮、树轮,目前研究仅集中于单纯利用其进行大气 POPs 监测,而树木各部分对大气 POPs 富集机制的讨论较少,今后可针对不同种属、不同地区的树木对大气 POPs 的吸附差异进行更加细致的研究。

(2)由于目前对树轮记录 POPs 污染历史含量的准确性存在质疑,可将长时间大气 POPs 主动监测记录与对应年份树轮中 POPs 含量进行对比,通过矫正对比建立基于树轮反演 POPs 污染历史的准确方法。

(3)径向稀释模型、气团轨迹模型和潜在源贡献函数模型等多种溯源模型各有缺点,在讨论中可综合多种模型,进行相互论证以降低结果的不确定性。

(4)高纬度林区(如中国长白山地区)以及高海拔的“第三极”青藏高原等是公认的全球 POPs 传输“汇”,但这些地区条件恶劣且缺乏电力,研究十分受限,因此,可利用树木样品获取便利以及持久富集大气 POPs 的优点展开研究。

(5)目前,关于 POPs 污染历史记录的研究仅有短时间的零星报道,且是通过湖芯等样品得到的。相较于湖芯样品获取的高难度,树芯样品的采集更加经济实惠且省时省力。因此,可使用树芯样品在中国开展大范围、长时间的历史记录研究,以完善中

国大气污染历史变化信息。

参考文献:

References:

- [1] HUNG H, KALLENBORN R, BREIVIK K, et al. Atmospheric Monitoring of Organic Pollutants in the Arctic Under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP): 1993-2006 [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(15): 2854-2873.
- [2] WANG X P, GONG P, YAO T D, et al. Passive Air Sampling of Organochlorine Pesticides, Polychlorinated Biphenyls, and Polybrominated Diphenyl Ethers Across the Tibetan Plateau [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(8): 2988-2993.
- [3] WANG X P, GONG P, ZHANG Q G, et al. Impact of Climate Fluctuations on Deposition of DDT and Hexachlorocyclohexane in Mountain Glaciers: Evidence from Ice Core Records [J]. Environmental Pollution, 2010, 158(2): 375-380.
- [4] WANG X P, SHENG J J, GONG P, et al. Persistent Organic Pollutants in the Tibetan Surface Soil: Spatial Distribution, Air-soil Exchange and Implications for Global Cycling [J]. Environmental Pollution, 2012, 170: 145-151.
- [5] WOHRNSCHIMMEL H, MACLEOD M, HUNGERBUHLER K. Emissions, Fate and Transport of Persistent Organic Pollutants to the Arctic in a Changing Global Climate [J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(5): 2323-2330.
- [6] GUIMARAES R, ASMUS C, BRAGA I, et al. Changes in Immune and Endocrine Effect Markers in Adolescents Exposed to Residues of Organochlorine Pesticides in Brazil [J]. Epidemiology, 2011, 22(1): 245.
- [7] SU P H, HUANG P C, LIN C Y, et al. The Effect of in Utero Exposure to Dioxins and Polychlorinated Biphenyls on Reproductive Development in Eight Year-old Children [J]. Environment International, 2012, 39(1): 181-187.
- [8] HAUKE H, UMLAUF G, MCLACHLAN M S. Uptake of Gaseous DDE in Spruce Needles [J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28(13): 2372-2379.
- [9] SIMONICH S L, HITES R A. Vegetation-atmosphere Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [J]. Environmental Science and Technology, 1994, 28(5): 939-943.
- [10] MCLACHLAN M S, HORSTMANN M. Forests as Filters of Airborne Organic Pollutants: A Model [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(3): 145-151.

- 413-420.
- [11] WANIA F, MCLACHLAN M S. Estimating the Influence of Forests on the Overall Fate of Semivolatile Organic Compounds Using a Multimedia Fate Model [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(3): 582-590.
- [12] MEREDITH M L, HITES R A. Polychlorinated Biphenyl Accumulation in Tree Bark and Wood Growth Rings [J]. *Environmental Science and Technology*, 1987, 21(7): 709-712.
- [13] HOLOUBEK I, KORINEK P, SEDA Z, et al. The Use of Mosses and Pine Needles to Detect Persistent Organic Pollutants at Local and Regional Scales [J]. *Environmental Pollution*, 2000, 109(2): 283-292.
- [14] CLARKSON P J, LARRAZABAL-MOYA D, STANTON I, et al. The Use of Tree Bark as a Passive Sampler for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Furans [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2002, 82(11/12): 843-850.
- [15] WANG Q Q, ZHAO Y L, YAN D, et al. Historical Records of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Analyzing Dated Corks of the Bark Pocket in a Longpetiole Beech Tree [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(18): 4739-4744.
- [16] 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.
- ZHAO Yu-li, YANG Li-min, WANG Qiu-quan. Vegetation as a Passive Sampler for Air Pollution Monitoring of Persistent Organic Pollutants [J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(3): 233-240.
- [17] AUGUSTO S, CATARINO F, BRANQUINHO C. Interpreting the Dioxin and Furan Profiles in the Lichen *Ramalina Canariensis* Steiner for Monitoring Air Pollution [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 377(1): 114-123.
- [18] 张淑娟, 杨瑞强. 苔藓和地衣在指示偏远地区大气持久性有机污染物中的应用 [J]. *环境化学*, 2014, 33(1): 37-45.
- ZHANG Shu-juan, YANG Rui-qiang. Application of Lichens and Mosses as Biomonitors of Atmospheric POPs Pollution in Remote Areas: A Review [J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(1): 37-45.
- [19] GUIDOTTI M, STELLA D, OWCZAREK M, et al. Lichens as Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bioaccumulators Used in Atmospheric Pollution Studies [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 985(1/2): 185-190.
- [20] ARES A, ABOAL J R, FERNANDEZ J A, et al. Use of the Terrestrial Moss *Pseudoscleropodium Purum* to Detect Sources of Small Scale Contamination by PAHs [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(34): 5501-5509.
- [21] 牛丽丽, 徐超, 刘维屏. 树皮在大气有机氯农药监测中应用的研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(1): 73-81.
- NIU Li-li, XU Chao, LIU Wei-ping. Research Progress in the Application of Tree Bark for Monitoring Atmospheric Organochlorine Pesticides (OCPs) [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(1): 73-81.
- [22] 王传飞, 王小萍, 龚平, 等. 植被富集持久性有机污染物研究进展 [J]. *地理科学进展*, 2013, 32(10): 1555-1566.
- WANG Chuan-fei, WANG Xiao-ping, GONG Ping, et al. Research Progress in Uptake of Persistent Organic Pollutants by Plants [J]. *Progress in Geography*, 2013, 32(10): 1555-1566.
- [23] SALAMOVA A, HITES R A. Brominated and Chlorinated Flame Retardants in Tree Bark from Around the Globe [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(1): 349-354.
- [24] ZHAO Y L, WANG Q Q, YANG L M, et al. Alternative Normalization Method of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution Level Recorded by Tree Bark [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(19): 5853-5859.
- [25] 赵玉丽. 大气持久性有机污染物在树木表皮中的富集机制初探及其在大气污染时空分辨监测中的应用 [D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
- ZHAO Yu-li. Fundamentals for the Accumulation of Atmospheric POPs into Tree Barks and Its Application to the Spatiotemporal Monitoring of Atmospheric POPs in Mainland China [D]. Xiamen: Xiamen University, 2008.
- [26] 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 and Technology*, 2001, 35(6): 1078-1083.
- [27] WANIA F, SHEN L, LEI Y D, et al. Development and Calibration of a Resin-based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(7): 1352-1359.
- [28] GOUIN T, WANIA F, RUEPERT C, et al. Field Testing Passive Air Samplers for Current Use Pesticides

- in a Tropical Environment[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(17): 6625-6630.
- [29] HARNER T, SHOEIB M, GOUIN T, et al. Polychlorinated Naphthalenes in Great Lakes Air: Assessing Spatial Trends and Combustion Inputs Using PUF Disk Passive Air Samplers[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(17): 5333-5339.
- [30] GIOIA R, JONES K C, HARNER T. The Use of Different Designs of Passive Samplers for Air Monitoring of Persistent Organic Pollutants[J]. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2007, 48(6): 33-56.
- [31] HARNER T, FARRAR N J, SHOEIB M, et al. Characterization of Polymer-coated Glass as a Passive Air Sampler for Persistent Organic Pollutants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37(11): 2486-2493.
- [32] OCKENDEN W A, CORRIGAN B P, HOWSAM M, et al. Further Developments in the Use of Semipermeable Membrane Devices as Passive Air Samplers: Application to PCBs [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(22): 4536-4543.
- [33] KOZIEL J A, ODZIEMKOWSKI M, PAWLISZYN J. Sampling and Analysis of Airborne Particulate Matter and Aerosols Using In-needle Trap and SPME Fiber Devices[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(1): 47-54.
- [34] ERIKSSON G, JENSEN S, KYLIN H, et al. The Pine Needle as a Monitor of Atmospheric Pollution[J]. *Nature*, 1989, 341: 42-44.
- [35] CABRERIZO A, DACHS J, BARCELO D, et al. Influence of Organic Matter Content and Human Activities on the Occurrence of Organic Pollutants in Antarctic Soils, Lichens, Grass, and Mosses[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(3): 1396-1405.
- [36] HARMENS H, FOAN L, SIMON V, et al. Terrestrial Mosses as Biomonitors of Atmospheric POPs Pollution: A Review[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 173: 245-254.
- [37] SIMONICH S L, HITES R A. Relationships Between Socioeconomic Indicators and Concentrations of Organochlorine Pesticides in Tree Bark[J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(4): 999-1003.
- [38] SALAMOVA A, HITES R A. Evaluation of Tree Bark as a Passive Atmospheric Sampler for Flame Retardants, PCBs, and Organochlorine Pesticides[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(16): 6196-6201.
- [39] BELLIS D J, SATAKE K, NODA M, et al. Evaluation of the Historical Records of Lead Pollution in the Annual Growth Rings and Bark Pockets of a 250-year-old *Quercus Crispula* in Nikko, Japan[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 295(1/2/3): 91-100.
- [40] DESALME D, BINET P, BERNARD N, et al. Atmospheric Phenanthrene Transfer and Effects on Two Grassland Species and Their Root Symbionts: A Microcosm Study[J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2011, 71(2): 146-151.
- [41] DESALME D, BINET P, CHIAPUSIO G. Challenges in Tracing the Fate and Effects of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Deposition in Vascular Plants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(9): 3967-3981.
- [42] FRANZARING J, VAN DER EERDEN L J M. Accumulation of Airborne Persistent Organic Pollutants (POPs) in Plants[J]. *Basic and Applied Ecology*, 2000, 1(1): 25-30.
- [43] BARBER J L, THOMAS G O, KERSTIENS G, et al. Air-side and Plant-side Resistances Influence the Uptake of Airborne PCBs by Evergreen Plants[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(15): 3224-3229.
- [44] MOECKEL C, NIZZETTO L, GUARDO A D, et al. Persistent Organic Pollutants in Boreal and Montane Soil Profiles: Distribution, Evidence of Processes and Implications for Global Cycling[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(22): 8374-8380.
- [45] MOECKEL C, THOMAS G O, BARBER J L, et al. Uptake and Storage of PCBs by Plant Cuticles[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(1): 100-105.
- [46] 安海龙, 刘庆倩, 曹学慧, 等. 不同 $PM_{2.5}$ 污染区常见树种叶片对 PAHs 的吸收特征分析[J]. *北京林业大学学报*, 2016, 38(1): 59-66.
AN Hai-long, LIU Qing-qian, CAO Xue-hui, et al. Absorption Features of PAHs in Leaves of Common Tree Species at Different $PM_{2.5}$ Polluted Places[J]. *Journal of Beijing Forestry University*, 2016, 38(1): 59-66.
- [47] 王蕾, 高尚玉, 刘连友, 等. 北京市 11 种园林植物滞留大气颗粒物能力研究[J]. *应用生态学报*, 2006, 17(4): 597-601.
WANG Lei, GAO Shang-yu, LIU Lian-you, et al. Atmospheric Particle-retaining Capability of Eleven Garden Plant Species in Beijing[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2006, 17(4): 597-601.
- [48] 史军娜, 张罡, 安海龙, 等. 北京市 16 种树木吸附大

- 气颗粒物的差异及颗粒物研究[J]. 北京林业大学学报, 2016, 38(12): 84-91.
- SHI Jun-na, ZHANG Gang, AN Hai-long, et al. Differences in Atmospheric Particle Accumulation on Leaf Surface in Sixteen Tree Species in Beijing and Characteristics of Particles[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2016, 38(12): 84-91.
- [49] TALLIS M, TAYLOR G, SINNETT D, et al. Estimating the Removal of Atmospheric Particulate Pollution by the Urban Tree Canopy of London, Under Current and Future Environments[J]. Landscape and Urban Planning, 2011, 103(2): 129-138.
- [50] NIZZETTO L, JARVIS A, BRIVIO P A, et al. Seasonality of the Air-forest Canopy Exchange of Persistent Organic Pollutants[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(23): 8778-8783.
- [51] SMITH K E C, JONES K C. Particles and Vegetation: Implications for the Transfer of Particle-bound Organic Contaminants to Vegetation[J]. Science of the Total Environment, 2000, 246(2/3): 207-236.
- [52] MCDONALD J G, HITES R A. Radial Dilution Model for the Distribution of Toxaphene in the United States and Canada on the Basis of Measured Concentrations in Tree Bark[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(3): 475-481.
- [53] FINIZIO A, MACKAY D, BIDDLEMAN T, et al. Octanol-air Partition Coefficient as a Predictor of Partitioning of Semi-volatile Organic Chemicals to Aerosols[J]. Atmospheric Environment, 1997, 31(15): 2289-2296.
- [54] KOMP P, MCLACHLAN M S. Interspecies Variability of the Plant/Air Partitioning of Polychlorinated Biphenyls[J]. Environmental Science and Technology, 1997, 31(10): 2944-2948.
- [55] ZHAO Y L, YANG L M, WANG Q Q. Modeling Persistent Organic Pollutant (POP) Partitioning Between Tree Bark and Air and Its Application to Spatial Monitoring of Atmospheric POPs in Mainland China[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(16): 6046-6051.
- [56] RAUERT C, KANANATHALINGAM A, HARNER T. Characterization and Modeling of Polycyclic Aromatic Compound Uptake into Spruce Tree Wood[J]. Environmental Science and Technology, 2017, 51(9): 5287-5295.
- [57] 张静星, 布多, 王璞, 等. 大气中持久性有机污染物被动采样技术及其在偏远区域的应用研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2018, 48(10): 1171-1184.
- ZHANG Jing-xing, BU Duo, WANG Pu, et al. Progress on the Passive Air Sampling Techniques and Occurrence of Persistent Organic Pollutants in Remote Areas[J]. Science China: Chemistry, 2018, 48(10): 1171-1184.
- [58] ALFANI A, MAISTO G, PATI M V, et al. Leaves of *Quercus Ilex L.* as Biomonitoring of PAHs in the Air of Naples (Italy)[J]. Atmospheric Environment, 2008, 35(21): 3553-3559.
- [59] SIMONICH S L, HITES R A. Importance of Vegetation in Removing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Atmosphere[J]. Nature, 1994, 370: 49-51.
- [60] SCHULZ H, POPP P, HUHNS G, et al. Biomonitoring of Airborne Inorganic and Organic Pollutants by Means of Pine Tree Barks: I. Temporal and Spatial Variations[J]. Science of the Total Environment, 1999, 232(1/2): 49-58.
- [61] TARCAU D, CUCU-MAN S, BORUVKOVA J, et al. Organochlorine Pesticides in Soil, Moss and Tree-bark from North-eastern Romania[J]. Science of the Total Environment, 2013, 456/457: 317-324.
- [62] 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 South-east Tibetan Plateau: Implications for Sources and Environmental Cycling[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(22): 12736-12743.
- [63] NIU L L, XU C, XU Y, et al. Hexachlorocyclohexanes in Tree Bark Across Chinese Agricultural Regions: Spatial Distribution and Enantiomeric Signatures[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48(20): 12031-12038.
- [64] ZHOU L, DONG L, HUANG Y R, et al. Spatial Distribution and Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Camphor (*Cinnamomum Camphora*) Tree Bark from Southern Jiangsu, China[J]. Chemosphere, 2014, 107: 297-303.
- [65] ZHOU L, DONG L, HUANG Y R, et al. Tree Bark as a Biomonitor for the Determination of Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Diphenyl Ethers from Southern Jiangsu, China: Levels, Distribution, and Possible Sources[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2015, 187(9): 603.
- [66] HE C, JIN J, XIANG B L, et al. Upper Yellow River Air Concentrations of Organochlorine Pesticides Estimated from Tree Bark, and Their Relationship with Socioeconomic Indices[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(3): 593-600.
- [67] HE C, JIN J, LI G Y, et al. Exchange of Organohalo-

- gen Compounds Between Air and Tree Bark in the Yellow River Region[J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 478-484.
- [68] 魏明翠,钟文珏,赵丽霞,等. 南方某氟化学工业园周围环境中全氟化合物的分布研究[J]. *环境科学学报*, 2013, 33(7): 1989-1995.
- WEI Ming-cui, ZHONG Wen-yu, ZHAO Li-xia, et al. Distribution and Profile of Perfluorinated Compounds in the Environment Around a Fluorine Chemistry Industrial Park in South China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(7): 1989-1995.
- [69] SHAN G Q, WEI M C, ZHU L Y, et al. Concentration Profiles and Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Substances in an Industrial Center with Condensed Fluorochemical Facilities[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 490: 351-359.
- [70] CHROPENOVA M, KARASKOVA P, KALLENBORN R, et al. Pine Needles for Screening of Perfluorinated Alkylated Substances (PFASs) Along Ski Tracks[J]. *Environmental Science and Technology*, 2016, 50(17): 9487-9496.
- [71] QIU X H, HITES R A. Dechlorane Plus and Other Flame Retardants in Tree Bark from the Northeastern United States[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(1): 31-36.
- [72] PEVERLY A A, SALAMOVA A, HITES R A. Locating POPs Sources with Tree Bark[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(23): 13743-13748.
- [73] DRAXLERR R, STUNDER B, ROLPH G, et al. HYSPLIT4 User's Guide [R/OL]. (2015-05-06) [2018-06-01]. <http://niwc.noaa.inel.gov/EOCFSV/hysplit/hysplituserguide.pdf>.
- [74] BEGUM B A, KIM E, JEONG C H, et al. Evaluation of the Potential Source Contribution Function Using the 2002 Quebec Forest Fire Episode[J]. *Atmospheric Environment*, 2005, 39(20): 3719-3724.
- [75] SATAKE K, TANAKA A, KIMURA K. Accumulation of Lead in Tree Trunk Bark Pockets as Pollution Time Capsules[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 181(1): 25-30.
- [76] 王秋泉,朱晨,王宇,等. 利用“树皮”进行大气污染历史监测的新采样方法[J]. *环境化学*, 2003, 22(3): 250-254.
- WANG Qiu-quan, ZHU Chen, WANG Yu, et al. A Novel Sampling Method for Present and Historical Monitoring of Air Pollution by Using Tree Bark[J]. *Environmental Chemistry*, 2003, 22(3): 250-254.
- [77] BELLIS D J, SATAKE K, MCLEOD C W. A Comparison of Lead Isotope Ratios in the Bark Pockets and Annual Rings of Two Beech Trees Collected in Derbyshire and South Yorkshire, UK[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 321(1/2/3): 105-113.
- [78] CONKOVA M, KUBIZNAKOVA J. Lead Isotope Ratios in Tree Bark Pockets: An Indicator of Past Air Pollution in the Czech Republic[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 404(2/3): 440-445.
- [79] ODABASI M, FALAY E O, TUNA G, et al. Biomonitoring the Spatial and Historical Variations of Persistent Organic Pollutants (POPs) in an Industrial Region[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(4): 2105-2114.
- [80] RAUERT C, HARNER T. A Preliminary Investigation into the Use of Red Pine (*Pinus Resinosa*) Tree Cores as Historic Passive Samplers of POPs in Outdoor Air[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 140: 514-518.
- [81] KUANG Y W, LI J, HOU E Q. Lipid-content-normalized Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Xylem of Conifers Can Indicate Historical Changes in Regional Airborne PAHs[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 196: 53-59.
- [82] KUANG Y W, ZHOU G Y, WEN D Z, et al. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Tree-rings of Masson Pine (*Pinus Massoniana* L.) from Two Industrial Sites in the Pearl River Delta, South China[J]. *Journal of Environment Monitoring*, 2011, 13(9): 2630-2637.
- [83] YIN H, TAN Q, CHEN Y, et al. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Pollution Recorded in Annual Rings of Gingko (*Gingko Biloba* L.): Determination of PAHs by GC/MS After Accelerated Solvent Extraction[J]. *Microchemical Journal*, 2011, 97(2): 138-143.
- [84] LIU G Q, ZHANG G, LI X D, et al. Sedimentary Record of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Sediment Core from the Pearl River Estuary, South China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 51(8/9/10/11/12): 912-921.
- [85] 吴兑,廖碧婷,吴晟,等. 2010年广州亚运会期间灰霾天气分析[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(3): 521-527.
- WU Dui, LIAO Bi-ting, WU Sheng, et al. Investigation on Hazy Weather During the Guangzhou 2010 Asian Games[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(3): 521-527.