

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018082305

孙军亚, 金星龙, 杨瑞强 等. 森林土壤中持久性有机污染物环境行为及其影响研究进展 [J]. 环境化学, 2019, 38(6): 1223-1231.

SUN Junya, JIN Xinglong, YANG Ruiqiang, et al. Advances in research on environmental behaviors and effects of persistent organic pollutants in forest soil [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(6): 1223-1231.

森林土壤中持久性有机污染物环境行为及其影响研究进展*

孙军亚¹ 金星龙¹ 杨瑞强^{2**} 罗雅丹³

(1. 天津理工大学环境科学与安全工程学院, 天津, 300384; 2. 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085; 3. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京, 100083)

摘要 持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 因其高毒、持久、生物积累、远距离迁移的特性而广受关注。森林土壤含有丰富的有机质, 是 POPs 天然的储存库, 对 POPs 的全球迁移与分配产生重要影响。森林土壤中 POPs 来源途径不仅包括 POPs 的干湿沉降, 还存在着 POPs 随落叶迁移至森林土壤的特征途径。森林土壤富集大量 POPs, 有必要对其在土壤中的环境行为及其环境影响进行总结, 因此本文从土-气交换、储存和迁移、降解转化等方面对 POPs 在森林土壤中的典型环境行为进行综述, 分析其对森林土壤根际环境、微生物和微型动物以及食物链传递的环境影响, 最后对森林土壤中 POPs 未来研究方向提出几点建议。

关键词 持久性有机污染物 (POPs), 森林土壤, 环境行为, 环境影响。

Advances in research on environmental behaviors and effects of persistent organic pollutants in forest soil

SUN Junya¹ JIN Xinlong¹ YANG Ruiqiang^{2**} LUO Yadan³

(1. School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin, 300384, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 3. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100083, China)

Abstract: Much attention has been paid to persistent organic pollutants (POPs) due to their characteristics of high toxicity, persistence, bioaccumulation and long-distance migration. The forest soils are a natural reservoir for POPs, which have an important impact on the global migration and distribution of POPs. The source of POPs in forest soils include not only the dry and wet deposition, but also the migration along with defoliation. It is necessary to summarize the environmental behaviors of POPs in forest soil and their environmental impact due to a large amount of POPs enriched in forest soil. Therefore, this work summarizes the typical environmental behaviors of POPs in forest soil, including the soil-air exchange, storage and migration, degradation and transformation. And the environmental impacts of POPs behaviors were also analyzed on the rhizosphere environment, microbes, micro-animals and food chain transfer in forest soils. Finally, several suggestions are proposed for the future research of POPs in forest soils.

Keywords: persistent organic pollutants (POPs), forest soil, environmental behavior,

2018 年 8 月 23 日收稿 (Received: August 23, 2018).

* 国家自然科学基金 (21577164, 21777184) 资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21577164, 21777154).

** 通讯联系人, Tel: 010-62849870, E-mail: rqyang@rcees.ac.cn

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
Corresponding author, Tel: 010-62849870, E-mail: rqyang@rcees.ac.cn

environmental impact.

持久性有机污染物(POPs) 具有环境持久性、半挥发性、大气长距离传输的特性, 可从中低纬度源区排放挥发至大气中, 然后因季风等气候条件随大气进行迁移, 表现出特定的“全球蒸馏效应”^[1]; 在迁移过程中, 又因季节变化、纬度和复杂的地形地貌等各种因素, POPs 不断经历“挥发-沉降”循环, 因此也被称为“蚱蜢跳效应”^[2].

在陆地生态系统中, 地形、土壤物化性质、土壤表层覆盖物等因素影响 POPs 的土-气交换, 进而影响 POPs 的“挥发-沉降”过程. 森林系统因其植被覆盖程度高、有机碳含量高等特点, 极易将大气中亲脂性有机污染物吸附截留, 并通过大气干湿沉降和植被凋落等途径将 POPs 迁移至森林土壤, 并在土壤中富集固定下来, 使得森林系统像“泵”一样不断吸附截留大气中的 POPs, 因此被称为 POPs 的“森林过滤效应”^[3-4]. Wegmann 等^[5]研究发现在大气气团中的 POPs 在经过森林系统后浓度至少减少了 80%; Nizzetto 等^[6]研究进一步发现, 在意大利阿尔卑斯山区森林内多氯联苯(PCBs) 的沉降通量相较于林区外可高出 1—3 倍; 中国北方通过种植人工林去除大气中 29% 多环芳烃类化合物菲(PHE) 和 53% 苯并[*a*]芘(BaP)^[7]. 这些均证实了“森林过滤效应”对 POPs 全球循环迁移中的重要影响.

在森林系统中, 植被凋落会将植被体内和表面吸附的 POPs 迁移至森林土壤, 雨水冲刷大气和植被表面吸附的 POPs 到森林土壤的湿沉降, 大气中气态和颗粒态 POPs 的干沉降^[8], 这些都加剧了 POPs 从其它环境介质向森林土壤的迁移^[9]. 研究森林土壤中 POPs 的环境行为及其环境影响, 对于深入理解 POPs 在整个森林系统中的归趋及其全球分配有着重要意义.

本文对 POPs 在森林土壤中的典型环境行为及其造成的环境影响展开综述, 分析其对森林土壤环境、微生物和微型动物以及食物链传递的环境影响, 以期完善森林土壤中 POPs 的研究提供有用信息.

1 森林土壤 POPs 的来源与途径(Sources and pathways of POPs in forest soil)

POPs 向森林土壤的迁移途径为: (1) 大气中气态和颗粒态 POPs 随干、湿沉降迁移; (2) 植被表面吸附的 POPs 和植被组织内的 POPs 随植被凋落迁移. 经上述途径进入森林土壤后被土壤内的有机质强烈吸附固定^[10].

1.1 大气中气态和颗粒态 POPs 的干湿沉降

1.1.1 干沉降

大气中气态和颗粒态 POPs 在重力作用下, 沉降到地表后被森林土壤中丰富的有机质吸附固定的过程称为大气 POPs 的干沉降^[11-12]. 因森林过滤效应的影响, 森林系统中 POPs 干沉降通量均高于裸露空地, 表明大气 POPs 随干沉降迁移至森林土壤的输入量大于裸露空地, 且通过森林系统后大气中 POPs 的浓度呈现季节性变化^[13]. 也有研究表明, 森林系统大气中气态 POPs 比颗粒态 POPs 的干沉降速率高约 1 个数量级. 在北半球森林系统中, 气态 POPs 的沉降速率, 是控制 POPs 森林过滤效应最有影响力的参数之一^[14].

1.1.2 湿沉降

针叶林、混合林中 PCBs 的大气沉降研究结论表明, PCBs 会与大气气溶胶形成混合沉降物然后随雨水迁移至森林土壤^[11]. Brorström 等^[13]在研究瑞典西海岸针叶林中 POPs 的沉降通量时, 比较了 PCBs 的针叶凋落量和随雨水冲刷导致的湿沉降通量, 发现与裸露土壤相比, 森林土壤通过雨水湿沉降富集 POPs 的能力更强. 并通过比较 1991—1994 年冬季不同采样地点湿沉降数据, 分析结果表明 PCBs 的湿沉降通量与降水量呈正相关.

但实际研究中, 因气候、采样方法和器材等原因, 很难区分干湿沉降, 因此目前的研究大多关注于 POPs 的总沉降^[15-17]. Nizzetto 等^[6]在意大利阿尔卑斯山区比较森林土壤和裸露空地土壤中的总沉降通量, 得出森林土壤总沉降量高于裸露土壤, 同时也发现森林中的总沉降量呈季节性变化趋势, 且高氯代 PCBs 在针叶林比阔叶林表现出更高的沉降通量.

1.2 植被凋落加快 POPs 向森林土壤的迁移

植被凋落包括树叶凋落以及枝干和树皮等其它组织的凋落, 但相较于枝干等其它组织, 落叶发生较

频繁,因此多数研究关注于 POPs 随树叶凋落到森林土壤的迁移。

Zheng 等^[18] 研究发现, 树冠层可有效清除空气中的疏水性污染物, 并通过树冠层树叶凋落向森林土壤输送有机污染物。这和 Mclachlan 等^[3] 利用凋落通量公式预测的树叶凋落通量对森林土壤中 POPs 含量影响的结论相符。Wania 等^[19] 的研究结论中也强调了树冠层植被凋落在森林土壤 POPs 来源途径上的重要作用。森林系统中树叶凋落通量从春季到秋季不断增加, 并在秋季达到最大值, 可通过与附近裸露空地土壤中 POPs 的含量相比较, 突出树冠层树叶凋落在 POPs 向森林土壤迁移的作用。例如, Cousins 等^[11] 通过比较森林区土壤落叶层和草地表层土壤中 POPs 的浓度差异时, 发现森林土壤中 POPs 浓度比草地土壤中高一个数量级。

不同森林类型、树叶形状和植物生长状况等因素都影响着 POPs 随植被凋落迁移至土壤的过程^[16, 20-21]。通过研究阔叶林和针叶林的落叶凋落通量, 可探索存在于树冠层树叶上的 POPs 向森林土壤迁移的情况^[22]。相较阔叶林而言, 针叶林因其特殊的叶片类型导致固定 POPs 的能力较弱^[15]。此外, 云杉叶富集的 POPs 还可随周期性老化脱落的叶蜡进入森林土壤, 此特性可使云杉林不断吸附大气中的 POPs 并将其迁移至森林土壤^[23]。

POPs 随植被凋落、大气干湿沉降的差别和各自所占的比重可运用模型和预测公式进行研究。例如, Mclachlan 等^[3] 定义了森林过滤系数, 并运用模型证实森林系统对 POPs 的过滤效应。Unsworth 等^[24] 则给出了树冠对大气中 POPs 的吸附通量及其在树冠中的储量变化率的预测公式, 并对 POPs 向森林土壤迁移量进行估算。Meneses 等^[25] 建立了土壤植被模型研究 POPs 的迁移过程, 得出植被表层附着的 POPs 为气相吸附所致, 并会随植被凋落迁移至森林土壤。

2 POPs 在森林土壤中的环境行为 (Environmental behavior of POPs in forest soil)

2.1 POPs 在森林土壤表层的土-气交换

森林土壤相较于裸土的特点是土壤表层覆盖着苔藓、地衣等地表植被和有机碳含量较高的腐殖质层。苔藓和地衣等地表植被在森林系统中大量存在, 且常被用来作为空气被动采样器, 在森林系统中可通过干湿沉降等作用有效吸附富集空气中的 POPs 到森林地表, 此时 POPs 在土壤表层的土-气交换表现为吸附大于挥发; 当周围温度变化和地表植被发生腐烂使有机碳含量减少等情况发生时, POPs 的土-气交换则表现为挥发大于吸附。因此森林土壤表层地表植被的存在影响着 POPs 的土-气交换^[26]。森林腐殖质层是森林土壤的呼吸层, 同时还影响土壤表层附近空气浓度的能力, 是土壤/空气界面进行 POPs 交换的缓冲区^[27]。腐殖质层具有高容量、高表面积、多层多孔状结构以及富集有机质等特点, 可大量吸附来自森林土壤上空的 POPs, 同时腐殖质层的存在也减少或缓冲来自下层土壤的再挥发, 此时 POPs 的土-气交换表现为吸附强于挥发, 森林土壤表层表现为 POPs 的“汇”; 而随着季节气候的变暖和全球温度的上升等因素影响, 使得储存在森林土壤表层的 POPs 会大量挥发至森林空气中形成二次排放, 森林土壤表层又变成 POPs 的“源”。因此森林土壤表层作为 POPs “源”与“汇”的角色不断转换^[28-29]。

森林土壤中 POPs 的土-气交换可依靠逸度来预测交换方向以及平衡状态。例如, Liu 等^[30] 通过逸度模型评估土-气交换平衡, 通过分析人工林中的交换结果, 得出 POPs 在人工林中发生浸出向下运移的趋势较高, 导致 POPs 垂向流动性的增强。这和 Harner 等^[31] 利用逸度分数 (fugacity fraction, FF) 来判断 POPs 的土-气交换方向的研究结论一致。Terzaghi 等^[32] 开发了新的动态逸度森林模型, 利用该逸度模型可以分析由于挥发、扩散和渗透等过程腐殖质层 POPs 的浓度变化情况, 可作为预测和理解森林土壤中 POPs 的归趋和再循环的有力工具。

McLachlan 等^[33] 发现, 森林空气中辛醇/空气分配系数 ($\lg K_{oa}$) 介于 8.5 和 11 之间的的气态 POPs 更易于迁移至森林土壤, 而对超出此范围的有机污染物的影响较小。Terzaghi 等^[32] 研究发现腐殖质层减少的 PCB28 和 PCB180 分别以约 70% 和 30% 的交换通量在空气中再挥发或迁移到下层土壤。Huang 等^[7] 发现与受颗粒束缚的化合物 BaP 相比, 气相 PHE 主要随土-气交换在森林土壤表层富集, 表明在森林土-气交换过程中不同化合物之间存在差异。POPs 的土-气交换差异不仅与化合物本身的物化性质有关, 还受森林落叶层有机碳、土壤温度和空气温度等的影响^[34-35]。热带雨林、常绿阔叶林、落叶阔叶林及寒温带针叶林等不同森林系统类型, 因森林落叶层有机碳含量不同, 致使受“碳控”影响的 POPs 在森林土-气

交换过程中存在较大差异.而与裸土相比,森林土壤更能突出有机碳在土壤富集 POPs 的“碳控效应”,土壤中的有机碳对 POPs 的吸附是土壤中 POPs 的主要分配机制.另外,研究表明土壤温度对 POPs 在森林土壤表层的土-气交换也有显著影响^[36].

不同森林系统类型土壤中脂质含量、空气稀薄程度以及地表水等其它因素,也会影响 POPs 的土-气交换^[37-38].地表水下渗可将地表的溶解性有机质和 POPs 携带到深层土壤中,这种传输形式将化合物从土壤表层移除,限制了土壤中的 POPs 与空气发生交换^[39].

2.2 POPs 在森林土壤中的储存和迁移

POPs 在森林土壤的储存和迁移是森林过滤效应的主要过程.腐殖质层有较高的有机碳含量,随着腐殖质层土壤深度的加深,有机碳含量也会发生变化,而受“碳控效应”影响的 POPs,其环境行为也将随之变化,因此通过细分森林土壤层可更好地研究 POPs 在森林土壤的储存和迁移情况^[9,11,40].

森林土壤分为腐殖质层和矿物质层,腐殖质层又根据落叶等植物组织的腐烂程度所占百分比细分为 Oi 层(90%未腐烂)、Oe 层(10%—90%已经腐烂)、Oa 层(10%未腐烂)^[38].按照此分类标准,Oi 由快速腐烂的落叶组成,具有高容量和高孔隙度等特点,存在着土-气交换,因此在 Oi 层 POPs 储存和迁移较复杂^[41].Oe 层是土壤腐殖质层中有机质分解腐化发生层,在森林土壤中较为多见,因其含有较高的有机质,可以大量吸附固定 POPs,使其在 Oe 层富集储存,同时影响绝大多数有机污染物的迁移.Oa 层因其处于腐殖质层与矿物质层的交界面,研究在此层 POPs 的含量,可以很好的解释有机污染物在腐殖质层和矿物质层的储存和迁移差异情况.矿物质层虽然有机碳含量较少,但可以从对照角度来突出森林土壤腐殖质层 POPs 沿深度的迁移变化,因此矿物质层也可分层进行研究 POPs 的储存和迁移行为,但森林土壤矿物质层分类没有统一标准以及采样方法.尽管 Aichner 等^[42]给出了分层采样较为严谨的标准化操作程序,但也仅限于将腐殖质层与矿物质层分开.另外,POPs 从土壤腐殖质层到矿物质层的垂向迁移十分有限,因此关于森林土壤矿物质层仅按垂直空间分为上层矿质土壤和下层矿质土壤来区别研究.

Xue 等^[37]研究了藏东南森林土壤腐殖质层中的 POPs 含量,发现在高海拔处土壤腐殖质层含量比低海拔处高很多,腐殖质层中的 Oe 层存在 POPs 含量峰值;林内土壤中 POPs 的浓度显著高于林外草地土壤.Aichner 等^[42]观察到在针叶林中多氯二苯并-对-二噁英(PCDDs)、多氯二苯并呋喃(PCDFs)和 PCBs 浓度在腐殖质层与矿物质层之间显著下降;对于腐殖质层,POPs 浓度受森林类型和腐殖质层中有机质含量影响;腐殖质最底层土壤中的 POPs 浓度受生物扰动和从上层腐殖质土壤迁移等混合影响;而更深层的矿物土壤与腐殖质层土壤相比,有机碳含量变少,受碳控影响的 POPs 浓度较低,所以在矿物土壤的 POPs 可以认定是从腐殖质层土壤扩散或生物活动附带引入.Aichner 等^[42]还考虑了矿物质土壤的结果可能受到历史富集残留量以及矿物质层位厚度和密度的影响,由于矿物层的密度比腐殖质层的密度要高大约 1 个数量级,而许多研究没有考虑土壤密度等因素的影响,其结果可能存在偏差.

虽然有报道称在土壤中 POPs 通过淋溶作用的迁移存在两种形式:1)以水溶态的形式迁移;2)随附着在溶解性有机质(DOM)形式的迁移^[39,43].但 Wang 等^[44]研究结果表明,有机氯农药(OCPs)和 PCBs 的年均淋溶率仅在 0.03%—3.2% 范围内,淋溶率较低导致森林腐殖质层土壤中 POPs 较少流失,造成在腐殖质层富集,这和 Komprdová 等^[45]研究结论相一致.因此淋溶在 POPs 沿森林土壤垂直空间迁移的影响较小.除淋溶作用外,还存在其它因素影响 POPs 在森林土壤中的储存和迁移.如不同森林系统类型中,阔叶林对 POPs 在土壤中储存和迁移的影响最大,由于其凋落物和有机质更新速度快于混交林和针叶林,从凋落物到腐殖质层以及腐殖质层间的 POPs 迁移更为迅速^[42,46-47].另外,森林土壤温度、pH 值、含水量、有机质、细菌群落以及其它微小动物的生物扰动等因素都影响着 POPs 在森林土壤中的储存与迁移^[30,48-49].

2.3 POPs 在森林土壤中的降解转化

POPs 在土壤中的降解除了光解和水解等化学类降解外,还存在植物降解、动物降解和微生物降解等生物降解^[50].森林土壤受光照、含水量以及实际采样困难等影响,有关 POPs 的植物、动物以及化学降解信息较少,因此本文仅对森林土壤中 POPs 微生物降解展开论述.

Chen 等^[51]研究发现,种植树木可显著提高根瘤土壤中微生物活性和细菌总量,从而促进多溴联苯醚(PBDEs)降解,微生物活性和总量的增加可能源于森林土壤中有机碳和有机质的显著增加.Slater

等^[52]报道了柳杉和青皮云杉通过改变土壤中的细菌群落,营造有利于 PCBs 降解细菌生长的环境,从而促进其微生物降解。Okere 等^[53]通过使用¹⁴C 标记的非研究背景土壤中 POPs 的微生物降解情况,运用一级动力学模型估算出样品中菲的微生物降解速率和半衰期,并通过比较得到森林土壤中菲生物降解的半衰期和 TOC 之间存在显著相关性。另外,增加微生物活性、增加细菌总数和改变细菌群落组成等都显著促进土壤 POPs 的降解^[54-55]。

此外,微生物群落和土壤温度、pH、有机碳/氮含量、土壤湿度等因素,都影响着土壤中 POPs 的降解转化^[56-58]。有关 POPs 的降解速率的研究,经生态归趋的模拟预测表明,POPs 降解速率取决于土壤微生物数量和 POPs 浓度^[59-60],也有研究通过比较森林根际和非根际土壤环境中微生物的生物量对 POPs 的降解速率的影响。

3 POPs 对森林土壤的环境影响(Environmental effects of POPs on forest soils)

森林系统提高了污染物在陆地环境中的沉降速率,减少了在大气中的含量,同时也影响着在其它地区的沉降^[19]。森林土壤有机碳含量相比于裸土要高很多,因此受“碳控效应”作用的 POPs 会在森林土壤中大量富集,随着 POPs 在土壤中的浓度不断升高,会对森林土壤环境造成不同程度的影响^[61]。

3.1 POPs 对森林土壤根际环境造成的影响

森林土壤中因植物根系存在,在植物生长期,根系会向根际环境释放有机分泌物,而 POPs 在根际环境中的富集会对植物分泌物造成影响,从而间接影响植物的生长发育,不同树种的根系分泌物种类不同,POPs 对其影响也不同,所以有必要进行根际环境中 POPs 对根系分泌物影响的研究,但因采样等问题的存在,在天然林中的相关研究难以开展,因此大多研究是向受 POPs 污染的土壤中加入天然根系分泌物或人工制备的分泌类似物^[62-65],进而探索 POPs 对根系分泌物的影响,然而这些实验室模拟结果与天然森林土壤中 POPs 的环境影响存在较大差异。

3.2 POPs 对森林土壤中微生物、微型动物的影响

Salonius^[66]发现用大剂量滴滴涕和杀螟松处理森林土壤时,并没有改变土壤微生物群落的数量,但这仅是实验室结论,并不能概括天然林土壤中 POPs 对微生物的影响。与之对应,Varrel 等^[67]研究了在软木栎林土壤中 POPs 对微生物功能的影响,指出对那些可以降低森林土壤污染的真菌影响最大; POPs 可能对软木栎林土壤中的无脊椎动物(如蚯蚓)造成潜在影响,蚯蚓的发育周期、伤口愈合等组织病理变化、体内基因转录变化、游离糖和氨基酸的组成与含量变化等可作为评价土壤污染的生物标志物。大量研究成果表明蚯蚓可被用作观测森林土壤污染暴露的早期预警^[68-69]。

尽管已有大量研究论证了 POPs 对微生物群落以及微生物功能的影响,但大多数研究都通过人为添加 POPs,研究其对微生物的影响,在自然状态下对天然林土壤中微生物的影响研究较少。另外,有关 POPs 在森林土壤根系微观环境的研究存在空白,因此可通过大量研究 POPs 对森林土壤中微生物群落以及根系微观环境介质的影响,为 POPs 在森林土壤中的生态风险评估提供理论支持,POPs 的生物效应(包括在食物链中的生物放大和生物累积等)等研究成果也可作为补充^[70-72]。

3.3 POPs 对森林土壤中食物链传递的影响

POPs 可吸附在与土壤紧密接触的物体表层,也会在食物链间通过能量传递在较高等级的生物体内富集^[73-75]。土壤到生物群积累因子(Biota-soil accumulation factors,BSAFs)被广泛用于定量估算生物群落从土壤中吸收 POPs 的量^[63,76]。生物浓缩系数(Bio-concentration factor,BCF)常被用于定量估算 POPs 在食物链中两个相邻营养级之间的传递^[72]。基于此,Vermeulen 等^[76]研究了开阔林地土壤-蚯蚓-刺猬食物链中 POPs 的生物蓄积性,蚯蚓累积 POPs 中滴滴涕(DDT)的 BSAFs 为 0.48—1.70,PCBs 的 BSAFs 为 1.09—2.76,PBDEs 的 BSAFs 为 1.99—5.67。估算了 PCBs 在蚯蚓-刺猬两个营养级之间的 BCF 值,认为在刺猬组织中有有机卤代化合物的富集主要是通过捕食蚯蚓并沿食物链而传递积累的,通过研究刺猬血液和毛发中 *p,p'*-DDE 和 *p,p'*-DDT 以及 DDT 总量的比较,发现刺猬血液中的 *p,p'*-DDE 和 *p,p'*-DDT 比例要高于毛发中的比值。推测出 *p,p'*-DDT 在蚯蚓体内会部分代谢为 *p,p'*-DDE,这说明相比较刺猬血液中 POPs 是完全通过食物链积累,刺猬毛发中除了食物链积累外还存在一部分 POPs 是直接来自林地土壤环境中吸附的。

此外, POPs 对森林土壤系统中的地表水和地下水以及土壤物化性质等都会造成重要影响, 研究这些环境影响对理解 POPs 在森林土壤中的归趋具有重要意义^[28]. 最后还可通过模型模拟研究 POPs 对森林土壤的污染水平和环境影响^[71].

4 总结与展望(Summary and outlook)

森林地区普遍远离城市等人类聚集地, 这避免了人为因素对于研究 POPs 环境行为的重要干扰. 而森林土壤作为森林系统中 POPs 的主要“汇”, 研究森林土壤中 POPs 的浓度和分布, 可以将其视为背景环境污染的参照指标, 还可以预测反映 POPs 不同环境行为的主要驱动因素, 并进一步探索出解决 POPs 在环境介质中的污染问题, 维持生态系统平衡. 本文针对目前研究中出现的问题以及未来发展方向提出几点建议:

(1) 对于 POPs 在森林土壤中尤其是根际环境下微观环境行为的研究十分有限. 对此我们提出几个研究方向, 如 POPs 对森林土壤中不同根系分泌物和植物细胞等根系微界面的影响, 通过研究可以加深 POPs 在森林土壤中的归趋以及对土壤环境的生态风险进行预测评估; 另外还可研究 POPs 在根际土壤环境中对微生物群落的影响, 以更深入揭示 POPs 在森林土壤介质中的环境行为和环境影响.

(2) 近年来随着人工植树造林的不断发展, 人工林富集沉降 POPs 的作用也逐渐增大, 然而人工林存在树种单一, 空间分布均衡, 土壤物化性质易变等有别于自然林的特征, 造成 POPs 的环境行为在人工林和自然林特别是在森林土壤中存在很大的差异. 因此通过研究人工林和自然林系统森林土壤中 POPs 的空间分布和迁移, 对理解 POPs 在森林土壤中的归趋和影响有着重要意义. 另外还可以通过比较不同林树种对 POPs 降解作用的大小, 为选择种植优势树种来处理污染源区较严重的 POPs 的污染问题提供科学理论支持.

(3) 目前传统 POPs 生产受到限制, 而新型 POPs 替代物则大量投入使用. 比如在纺织行业, 全氟己烷磺酸盐或磺酰化物(PFHs) 和全氟丁烷磺酸盐或磺酰化物(PFBs) 等的替代使用; 氨基甲酸酯类和硅烷类药剂替代氯丹和灭蚊灵, 应用于住宅等处白蚁的防治; 新型溴代阻燃剂在防火的替代使用等等. 新型 POPs 替代物的大量使用会引起环境的不断污染, 而作为 POPs 重要“汇”之一的森林土壤, 将会大量富集新型 POPs, 进而影响其在全球的分布和迁移. 然而在森林土壤中对于新型 POPs 分布和归趋的认识还远远不够, 未来可加强相关研究.

参考文献(References)

- [1] GOUIN T, MACKAY D, JONES K C, et al. Evidence for the “grasshopper” effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 128 (1-2): 139-148.
- [2] SCHERINGER M, SALZMANN M, STROEBE M, et al. Long-range transport and global fractionation of POPs: insights from multimedia modeling studies[J]. *Environmental Pollution*, 2004, 128 (1-2): 177-188.
- [3] MCLACHLAN M S, HORSTMANN M. Forests as filters of airborne organic pollutants: A model[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32 (3): 413-420.
- [4] LIU X, LI J, ZHENG Q, et al. Forest filter effect versus cold trapping effect on the altitudinal distribution of PCBs: A case study of Mt. Gongga, eastern Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(24): 14377-14385.
- [5] WEGMANN F, SCHERINGER M, MÖLLER A, et al. Influence of vegetation on the environmental partitioning of DDT in two global multimedia models[J]. *Environmental Science & Technology* 2004, 38 (5): 1505-1512.
- [6] NIZZETTO L, CASSANI C, GUARDO A D. Deposition of PCBs in mountains: The forest filter effect of different forest ecosystem types[J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2006, 63 (1): 75-83.
- [7] HUANG T, ZHANG X, LING Z, et al. Impacts of large-scale land-use change on the uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons in the artificial three northern regions shelter forest across Northern China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (23): 12885-12893.
- [8] SU Y, WANIA F, HARNER T, et al. Deposition of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons to a boreal deciduous forest[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(2): 534-540.
- [9] PICHLER M, GUGGENBERGER G, HARTMANN R, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in different forest humus types[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 1996, 3(1): 24-31.
- [10] HOLOUBEK J, DUŠEK J, SÁNKÁ M, et al. Soil burdens of persistent organic pollutants: their levels, fate and risk. Part. I. Variation of concentration ranges according to different soil uses and locations[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(12): 3207-3217.

- [11] COUSINS I T , GEVAO B , JONES K C. Measuring and modelling the vertical distribution of semi-volatile organic compounds in soils. I : PCB and PAH soil core data[J]. *Chemosphere* , 1999 , 39(14) : 2507-2518.
- [12] SIMONICH S L , HITES R A. Organic pollutant accumulation in vegetation [J]. *Environmental Science & Technology* , 1995 , 29(12) : 2905-2914.
- [13] BRORSTRÖM-LUNDÉN E , LÖFGREN C. Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles[J]. *Environmental Pollution* , 1998 , 102(1) : 139-149.
- [14] SU Y , WANIA F. Does the forest filter effect prevent semivolatile organic compounds from reaching the Arctic? [J]. *Environmental Science & Technology* , 2005 , 39(18) : 7185-7193.
- [15] HORSTMANN M , MCLACHLAN M S. Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies [J]. *Atmospheric Environment* , 1998 , 32(10) : 1799-1809.
- [16] AND M H , MCLACHLAN M S. Evidence of a novel mechanism of semivolatile organic compound deposition in coniferous forests [J]. *Environmental Science & Technology* , 1996 , 30(5) : 1794-1796.
- [17] BESSAGNET B , SEIGNEUR C , MENUT L. Impact of dry deposition of semi-volatile organic compounds on secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment* , 2010 , 44(14) : 1781-1787.
- [18] ZHENG Q , NIZZETTO L , LIU X , et al. Elevated mobility of persistent organic pollutants in the soil of a tropical rainforest [J]. *Environmental Science & Technology* , 2015 , 49(7) : 4302-4309.
- [19] WANIA F , MCLACHLAN M S. Estimating the influence of forests on the over all fate of semivolatile organic compounds using a multimedia fate model [J]. *Environmental Science & Technology* , 2001 , 35(3) : 582-590.
- [20] AND M H , MCLACHLAN M S. Evidence of a novel mechanism of semivolatile organic compound deposition in coniferous forests [J]. *Environmental Science & Technology* , 1996 , 30(5) : 1794-1796.
- [21] BESSAGNET B , SEIGNEUR C , MENUT L. Impact of dry deposition of semi-volatile organic compounds on secondary organic aerosols [J]. *Atmospheric Environment* , 2010 , 44(14) : 1781-1787.
- [22] ISHIHARA M I , HIURA T. Modeling leaf area index from litter collection and tree data in a deciduous broadleaf forest [J]. *Agricultural & Forest Meteorology* , 2011 , 151(7) : 1016-1022.
- [23] MOECKEL C , NIZZETTO L , STRANDBERG B , et al. Air-boreal forest transfer and processing of polychlorinated biphenyls [J]. *Environmental Science & Technology* , 2009 , 43(14) : 5282-5289.
- [24] UNSWORTH M H. Principles of environmental physics [J]. *Plant Growth Regulation* , 1991 , 10(2) : 177-178.
- [25] MENESES M , SCHUHMACHER M , DOMINGO J L. A design of two simple models to predict PCDD/F concentrations in vegetation and soil [J]. *Chemosphere* , 2002 , 46(9-10) : 1393-1402.
- [26] 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 S J , YANG R Q. Application of lichens and mosses as biomonitors of atmospheric POPs pollution in remote areas: A review [J]. *Environmental Chemistry* , 2014 , 33(1) : 37-45(in Chinese) .
- [27] NIZZETTO L , STROPPIANA D , BRIVIO P A , et al. Tracing the fate of PCBs in forest ecosystems [J]. *Journal of Environmental Monitoring* , 2007 , 9(6) : 542.
- [28] WENZEL K D , MANZ M , HUBERT A , et al. Fate of POPs (DDX , HCHs , PCBs) in upper soil layers of pine forests [J]. *Science of the Total Environment* , 2002 , 286(1-3) : 143-154.
- [29] HARNER T , MACKAY D , JONES K C. Model of the long-term exchange of PCBs between soil and the atmosphere in the southern U.K. [J]. *Environmental Science & Technology* , 1995 , 29(5) : 1200-1209.
- [30] LIU X , WANG S , JIANG Y , et al. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenylethers in soils from planted forests and adjacent natural forests on a tropical island [J]. *Environmental Pollution* , 2017 , 227: 57-63.
- [31] HARNER T , BIDLAMAN T F , JANTUNEN L M M , et al. Soil-air exchange model of persistent pesticides in the United States cotton belt [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry* , 2001 , 20(7) : 1612-1621.
- [32] TERZAGHI E , MORSELLI M , SEMPLICE M , et al. SoilPlusVeg: An integrated air-plant-litter-soil model to predict organic chemical fate and recycling in forests [J]. *Science of the Total Environment* , 2017 , 595: 169-177.
- [33] MCLACHLAN M S. Framework for the interpretation of measurements of SOCs in plants [J]. *Environmental Science & Technology* , 1999 , 33(11) : 1799-1804.
- [34] SYED J H , IQBAL M , ZHONG G , et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese forest soils: Profile composition , spatial variations and source apportionment [J]. *Sci Rep* , 2017 , 7(1) : 2692.
- [35] LEVY W , HENKELMANN B , BERNHÖFT S , et al. Persistent aryl hydrocarbon receptor inducers increase with altitude , and estrogen-like disrupters are low in soils of the Alps [J]. *Environmental Science & Pollution Research International* , 2011 , 18(1) : 99-110.
- [36] NIZZETTO L , LIU X , ZHANG G , et al. Accumulation kinetics and equilibrium partitioning coefficients for semivolatile organic pollutants in forest litter [J]. *Environmental Science & Technology* , 2014 , 48(1) : 420-428.
- [37] XUE Y , WANG X , PING G , et al. Distribution and vertical migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in forest soil pits of southeastern Tibet [J]. *Environmental Geochemistry & Health* , 2017(12) : 1-13.

- [38] GHIRARDELLO D , MORSELLI M , SEMPLICE M , et al. A dynamic model of the fate of organic chemicals in a multilayered air/soil system: Development and illustrative application [J]. *Environmental Science & Technology* , 2010 , 44(23) : 9010-9017.
- [39] MOECKEL C , NIZZETTO L , DI G A , et al. Persistent organic pollutants in boreal and montane soil profiles: Distribution , evidence of processes and implications for global cycling [J]. *Environmental Science & Technology* , 2015 , 42(22) : 8374-8380.
- [40] ZHENG Q , NIZZETTO L , LI J , et al. Spatial distribution of old and emerging flame retardants in Chinese forest soils: Sources , trends and processes [J]. *Environmental Science & Technology* , 2015 , 49(5) : 2904-2911.
- [41] JACOB M , WELAND N , PLATNER C , et al. Nutrient release from decomposing leaf litter of temperate deciduous forest trees along a gradient of increasing tree species diversity [J]. *Soil Biology & Biochemistry* , 2009 , 41(10) : 2122-2130.
- [42] AICHNER B , BUSSIAN B M , LEHNIK-HABRINK P , et al. Regionalized concentrations and fingerprints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in German forest soils [J]. *Environmental Pollution* , 2015 , 203(5620) : 31-39.
- [43] MCLACHLAN M S , CZUB G , WANIA F. The influence of vertical sorbed phase transport on the fate of organic chemicals in surface soils [J]. *Environmental Science & Technology* , 2002 , 36(22) : 4860-4867.
- [44] WANG X , XUE Y , GONG P , et al. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Tibetan forest soil: Profile distribution and processes [J]. *Environmental Science & Pollution Research International* 2013; 21: 1897-1904.
- [45] KOMPRDOVÁ K , KOMPRDA J , MENŠÍK L , et al. The influence of tree species composition on the storage and mobility of semivolatile organic compounds in forest soils [J]. *Science of the Total Environment* 2016 , 553: 532-540.
- [46] MATOS D C L , FERREIRA L V , SALOMÃO R D P. Influence of geographical distance in richness and composition of tree species in a tropical rain forest in eastern Amazonia [J]. *Rodriguésia* , 2013 , 64(2) : 357-367.
- [47] KRAUSS M , WILCKE W , ZECH W. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: Depth distribution as indicator of different fate [J]. *Environmental Pollution* , 2000 , 110(1) : 79-88.
- [48] ZHANG X , HUANG T , ZHANG L , et al. Three northern regions shelter forest contributed to long-term increasing trend of biogenic isoprene emissions in Northern China [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics* , 2016 , 12(4) : 1-35.
- [49] MEIJER S N , STEINNES E , OCKENDEN W A , et al. Influence of environmental variables on the spatial distribution of PCBs in norwegian and U.K. soils: Implications for global cycling [J]. *Environmental Science & Technology* , 2002 , 36(10) : 2146-2153.
- [50] 王春辉, 吴绍华, 周生路, 等. 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 [J]. *环境化学* , 2014 , 33(11) : 1828-1840.
WANG C H , WU S H , ZHOU S L , et al. A review on spatial distribution and environmental behavior of typical persistent organic pollutants in soil [J]. *Environmental Chemistry* , 2014 , 33(11) : 1828-1840(in Chinese) .
- [51] CHEN J , ZHOU H C , WANG C , et al. Short-term enhancement effect of nitrogen addition on microbial degradation and plant uptake of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in contaminated mangrove soil [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2015 , 300: 84-92.
- [52] SLATER H , GOUIN T , LEIGH M B. Assessing the potential for rhizoremediation of PCB contaminated soils in northern regions using native tree species [J]. *Chemosphere* , 2011 , 84(2) : 199-206.
- [53] OKERE U V , SCHUSTER J K , OGBONNAYA U O , et al. Indigenous ¹⁴C-phenanthrene biodegradation in "pristine" woodland and grassland soils from Norway and the United Kingdom [J]. *Environmental Science Processes & Impacts* , 2017 , 19(11) : 1437-1444.
- [54] DONNELLY P K , HEGDE R S , FLETCHER J S. Growth of PCB-degrading bacteria on compounds from photosynthetic plants [J]. *Chemosphere* , 1994 , 28(5) : 981-988.
- [55] SATO Y. Degradation of fenitrothion by bacteria isolated from forest soil [J]. *Journal of the Japanese Forestry Society* , 1992 , 74: 482-487.
- [56] LEIGH M B , PROUZOVÁ P , MACKOVÁ M , et al. Polychlorinated biphenyl (PCB) -degrading bacteria associated with trees in a PCB-contaminated site [J]. *Appl Environ Microbiol* , 2006 , 72(4) : 2331-2342.
- [57] 宋孟珂. 土壤 POPs 的生物降解及功能微生物研究 [D]. 北京: 中国科学院大学硕士学位论文, 2014.
SONG M K. Biodegradation and functional microbial study of soil POPs [D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences 2014(in Chinese) .
- [58] YU H Y , WANG Y K , CHEN P C , et al. The effect of ammonium chloride and urea application on soil bacterial communities closely related to the reductive transformation of pentachlorophenol [J]. *Journal of Hazardous Materials* , 2014 , 272(4) : 10-19.
- [59] HUANG W , PENG P , YU Z , et al. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments [J]. *Applied Geochemistry* , 2003 , 18(7) : 955-972.
- [60] 高慧鹏. 土壤中持久性有机污染物生物可利用性的预测及其生物降解的促进方法 [D]. 大连: 大连理工大学博士学位论文, 2014.
GAO H P. Prediction of bioavailability of persistent organic pollutants in soil and method for promoting biodegradation [D]. Dalian: University of Technology 2014(in Chinese) .
- [61] 罗东霞, 张淑娟, 杨瑞强. 藏东南色季拉山土壤中有机氯农药和多环芳烃的浓度分布及来源解析 [J]. *环境科学* , 2016 , 37(7) : 2745-2755.
LUO D X , ZHANG S J , YANG R Q. distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in soils from Shergyla Mountain , Southeast Tibetan Plateau [J]. *Environmental Chemistry* , 2016 , 37(7) : 2745-2755(in Chinese) .
- [62] JONER E J , CORGIE S C , AMELLAL N , et al. Nutritional constraints to degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in a simulated

- rhizosphere[J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 2002, 34(6) : 859-864.
- [63] LOCK K, JANSSEN C R. Zinc and cadmium body burdens in terrestrial oligochaetes: use and significance in environmental risk assessment [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2001, 20(9) : 2067-2072.
- [64] YONG B K, PARK K Y, YONG C, et al. Phytoremediation of anthracene contaminated soils by different plant species [J]. *Journal of Plant Biology*, 2004, 47(3) : 174-178.
- [65] MIYA R K, Firestone M K. Enhanced phenanthrene biodegradation in soil by slender oat root exudates and root debris [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(6) : 1911-1918.
- [66] SALONIUS P O. Effect of DDT and fenitrothion on forest-soil microflora [J]. *Journal of Economic Entomology*, 1972, 65(4) : 1089-1090.
- [67] VARELA A, MARTINS C, SILVA P C. A three-act play: Pentachlorophenol threats to the cork oak forest soils mycobiome [J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2017, 37: 142-149.
- [68] 颜增光, 何巧力, 李发生. 蚯蚓生态毒理试验在土壤污染风险评估中的应用 [J]. *环境科学研究*, 2007, 20(1) : 134-142.
YAN Z G, HE Q L, LI F S. The use of earthworm ecotoxicological test in risk assessment of soil contamination [J]. *Environmental Science Research*, 2007, 20(1) : 134-142(in Chinese) .
- [69] 史志明, 徐莉, 胡锋. 蚯蚓生物标记物在土壤生态风险评估中的应用 [J]. *生态学报*, 2014, 34(19) : 5369-5379.
SHI Z M, XU L, HU F. Progress in earthworm biomarker studies and theirs applications in soil pollution risk assessment [J]. *Journal of Ecology*, 2014, 34(19) : 5369-5379(in Chinese) .
- [70] ZHANG B, LI H, WEI Y, et al. Bioaccumulation kinetics of polybrominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane from field-collected sediment in the oligochaete, *Lumbriculus variegatus* [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2013, 32(12) : 2711-2718.
- [71] ČUPR P, BARTOŠ T, SÁŇKA M, et al. Soil burdens of persistent organic pollutants — Their levels, fate and risks: Part III. Quantification of the soil burdens and related health risks in the Czech Republic [J]. *Science of the Total Environment* 2010; 408(3) : 486-494.
- [72] 薛永刚, 龚平, 王小萍, 等. 持久性有机污染物在森林生态系统中的环境行为研究 [J]. *地理科学进展*, 2013, 32(2) : 278-287.
XUE Y G, GONG P, WANG X P, et al. Environmental behavior of persistent organic pollutants in forest ecosystems [J]. *Advances in Geographical Science*, 2013, 32(2) : 278-287(in Chinese) .
- [73] KELSEY J W, COLINO A, WHITE J C. Effect of species differences, pollutant concentration, and residence time in soil on the bioaccumulation of 2,2-bis (p-chlorophenyl) -1,1-dichloroethylene by three earthworm species [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry* 2010; 24(3) : 703-708.
- [74] LAW R J, ALAEE M, ALLCHIN C R, et al. Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife [J]. *Environment International*, 2003, 29(6) : 757-770.
- [75] YU L H, LUO X J, WU J P, et al. Biomagnification of higher brominated PBDE congeners in an urban terrestrial food Web in North China based on field observation of prey deliveries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(12) : 5125-5131.
- [76] VERMEULEN F, COVACI A, D'HAVÉ H, et al. Accumulation of background levels of persistent organochlorine and organobromine pollutants through the soil-earthworm-hedgehog food chain [J]. *Environment International*, 2010, 36(7) : 721-727.