

偏远地区大气中持久性有机污染物研究进展

王小萍, 龚平, 姚檀栋

(中国科学院青藏高原研究所, 北京 100085)

摘要:持久性有机污染物(POPs)在偏远地区大气中的分布与迁移已经成为大气 POPs 研究的热点. 基于被动采样技术的大尺度 POPs 监测网络已经应用于偏远地区大气 POPs 的研究之中. 其研究成果显示, 最近 50 ~ 60 年以来, 大气中 POPs 浓度的最大峰值出现在 80 年代左右, 而 80 年代之后大气中 POPs 的浓度日趋减小. 这说明各国陆续禁用 POPs 之后, 大气中 POPs 的浓度有显著降低的趋势. 受温度和季节性使用的影响, 大气 POPs 的浓度呈现明显的季节性变化特点: 有机氯农药的浓度主要表现为夏季高而冬季低; 多环芳烃的浓度则主要表现为冬季高而夏季低. 基于 POPs 高挥发性和长距离大气传输的特点, POPs 可以在全球范围内广泛分布, 而高海拔地区由于气温较低, 使其相对于低海拔地区成为了 POPs 的“接收器”. 大气 POPs 分布和迁移受温度、降水、气候事件的影响. 而且 POPs 在大气与不同下垫面之间的界面交换的方向、速度和通量也主要受环境温度和 POPs 的挥发能力的制约. 综合大气 POPs 迁移与气候因素、界面特点之间的关系建立了多介质、大尺度的大气 POPs 归趋模型. 模型的建立和 POPs 来源的明确使大气 POPs 传输机制的研究逐渐深入. 此外还讨论了目前大气 POPs 研究中存在着的一些亟待解决的问题, 并提出该领域未来可能的发展趋势.

关键词:持久性有机污染物(POPs); 大气; 偏远地区; 传输机制; 归趋模型

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0273-10

Progress about the Research of Atmospheric Persistent Organic Pollutants in Remote Areas

WANG Xiao-ping, GONG Ping, YAO Tan-dong

(Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: Recently, atmospheric distribution, transport, and reaction of persistent organic pollutants (POPs) in remote areas are getting more attention. Based on the passive air sampler, the networks are established for studying the temporal and spatial distribution of atmospheric POPs in remote areas. The results suggest that the atmospheric concentrations of POPs display a peak value in the 1980s. As the use of POPs has been forbidden after 1980s, concentrations of POPs in air are generally reduced. Concentration of POPs in atmosphere is influenced by temperature and seasonal usage. High concentration of organochlorine pesticides is observed in summer and the comparatively low level is detected in winter. For PAHs, the trend is contrary. High volatility and long-range transport of POPs lead to the global distribution of POPs and accumulation of POPs in remote areas. High mountain is the “acceptor” of atmospheric POPs and cold condensation plays the main role in capturing POPs in high elevation areas. Distribution, transport, exchange direction and exchange flux of POPs among air/water, air/soil, air/snow and air/vegetation interfaces are mainly controlled by temperature, precipitation and characteristics of POPs. Models were developed on the basis of the effect of these factors. Taken together the transport model and source analysis of POPs, transport mechanism of POPs seems to be clearer. This paper reviewed the progress about the above-mentioned scientific topics and discussed the deficiencies of current researches. Furthermore, it pointed out the further work needed for the study of atmospheric POPs in remote areas.

Key words: persistent organic pollutants (POPs); atmosphere; remote areas; distribution; transport mechanism; fate model

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)是一类具有环境持久性、半挥发性、高脂溶性和毒性等特点的有机化合物^[1]. 该类化合物由于不易分解、易溶于生物体、可引起“三致”效应而受到广泛的关注.《斯德哥尔摩公约》中提出首批 12 种受控制的 POPs 包括艾氏剂、氯丹、滴滴涕(DDTs)、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵和毒杀芬等 8 种杀虫剂, 以及多氯联苯(PCBs)、六氯苯(HCB)、二噁英(PCDDs)和呋喃(PCDFs)^[1]. 此后, 在欧洲经济委员会(UNECE)的大气长距离迁移草案(LRTAP)中又将多溴联苯醚(PBDEs)、林丹/六六六(HCHs)、多环芳烃(PAHs)和

五氯酚列入受控制的 POPs 名单^[2].

POPs 在全球范围内分布广泛, 在距离人类活动较远的南北极地区^[3]和青藏高原地区^[4]已经检测到其分布. 在南极, 20 世纪 60 年代首次在野生动物体内检测到有机氯农药^[5]; 在北极地区, 海豹、北极熊和因纽特人等母乳内的 PCB 浓度为水体中浓度的千万倍以上^[6]; 在青藏高原的定日县和绒布河谷, 大

收稿日期: 2007-03-13; 修订日期: 2007-06-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(40501018); 国家自然科学基金创新群体项目(40121101); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB422004)

作者简介: 王小萍(1976 ~), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为青藏高原环境污染, E-mail: wangxp@itpcas.ac.cn

气中含有多种有机氯农药^[7]. POPs 在偏远地区的分布和积累引起了科学界的关注. 为了掌握 POPs 的分布规律, 联合国环境规划署 (UNEP)、加拿大、美国、欧洲陆续开展了全球监测网络 (global monitoring network, GMN)^[8]、“北方污染物”计划 (northern contaminants program, NCP)^[9]、“大气监测与评价”项目 (atmospheric monitoring and assessment program, AMAP)^[10] 和“大气沉降综合监测网络” (integrated atmospheric deposition network, IADN)^[11] 等大型 POPs 监测项目. 这些大型项目不但为明确 POPs 的传输机制提供了依据, 为考察 POPs 的生态效应提供了条件, 同时, 也起到了监督世界各国执行《斯德哥尔摩公约》的作用.

本文重点考察了目前偏远地区大气 POPs 的研究进展, 综述了主要应用于偏远地区的大气 POPs 采样技术以及采样过程中的质量控制与质量保证措施; 对大气 POPs 远距离传输的机制及传输与气象气候等因素之间的关系等研究成果进行了归纳, 并指出其中的不足和研究的发展趋势.

1 大气 POPs 的野外采样技术、质量保证与质量控制

大气样品的采集一直是大气 POPs 研究的难点之一. 大流量采样器是常用的 POPs 采样装置. 该采样器的流量一般为每分钟数百升, 因此在很短的时间内就能获得数千立方米的大气样品. 大流量采样器主要使用聚氨酯泡沫 (PUF) 吸附气态 POPs, 使用石英滤膜拦截大气颗粒物 (图 1)^[12~14], 这样不仅可以分别收集大气颗粒物 (固相) 和大气气相样品, 而且使样品更便于运输和保存. 但是, 大流量采样器的弊端是显而易见的. 它费用较高, 电力需求大, 需要熟练的技术工人^[15]. 这些缺点导致大流量采样器无法满足在偏远地区采样的需要. 此外, Wania 等^[16]认为大流量采样器会改变采样点附近的气流, 干扰污染物的分布, 从而不能很客观地反映大气污染的实际状况.

为了克服大流量采样器的弊端, 近年来被动采样器 (passive air sampler, PAS) 得到了很大的发展. 被动采样器具有造价低、不需要动力、操作简便、不改变采样器周围污染物空间分布等优点, 因而被广泛使用在野外 (尤其是偏远地区) 采样中. PAS 在设计中一般遵循的原则为使用金属外壳 (主要起避雨、防日晒和颗粒物沉降的作用) 且金属外壳的形状要保证采样效率不受风速的影响.

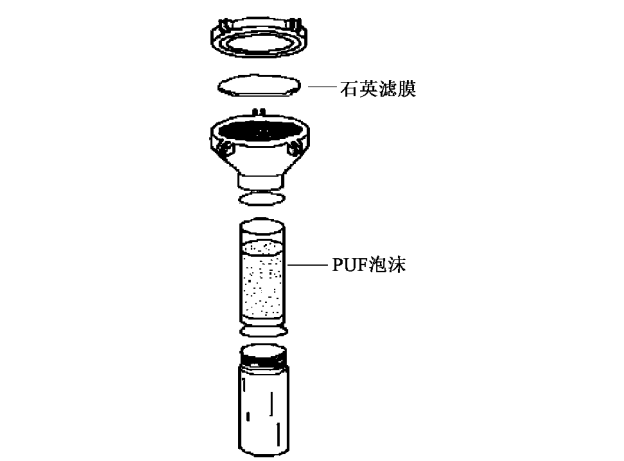


图 1 大流量采样器^[17]
Fig.1 High-volume air sampler

目前国际上通用的被动采样器主要有 2 种: ①聚氨酯泡沫采样器 [polyurethane foam disk, PUF, 图 2 (a)]. 大型的监测项目如 NCP^[9]、AMAP^[10]、IADN^[11] 都采用了这种采样器. ②苯乙烯-二乙烯基苯树脂采样器 [XAD-2, 图 2 (b)]. 由 Wania 的研究小组发明, 可以用于采集大气中有机氯农药、PCBs 和 PBDEs 样品^[18], 并且已经成功应用于长时间、大尺度的 POPs 监测^[18~20]. XAD 采样器对多种有机氯农药的吸附在较长时间 (12 个月) 内均为线性变化, 有很大的吸附潜力^[16]. 此外, 一些研究工作还使用半透膜采样器 (semipermeable membrane devices, SPMDs)^[21] 和有机聚合物涂层玻璃采样器 (polymer-coated glass, POGs)^[22] 进行采样. 上述几种被动采样器的实验数据都与大流量采样器的数据进行了比较^[16,21~24], 所得到的数据在统计上没有显著差异. 表 1 比较了 4 种被动采样器的吸附效率, 从表 1 可以看出, POGs 采样器的平衡时间明显小于其他类型的采样器, 可以用于短期采样. XAD-2 采样器的采样率明显小于其他 3 种采样器, 更适合长时间尺度样品的采集 (≥ 1 a). 所以, 采集长时间尺度样品宜选用 XAD 采样器, 采集中等时间尺度样品应选用 SPMDs 或 PUF 采样器, 采集短时间尺度样品可以采用 POGs 采样器.

使用被动采样器建立长时间、大尺度的大气 POPs 监测网络已经成为大气 POPs 研究的发展趋势之一. 但是, 在实际应用过程中被动采样器仍然存在着不足.

①被动采样器对于流量的测定没有大流量采样器准确. 目前对于被动采样器的流量普遍采用大流量采样器校正的方法^[16,21], 这种方法准确性较差; 或者直接用每个采样器吸附污染物的质量进行比

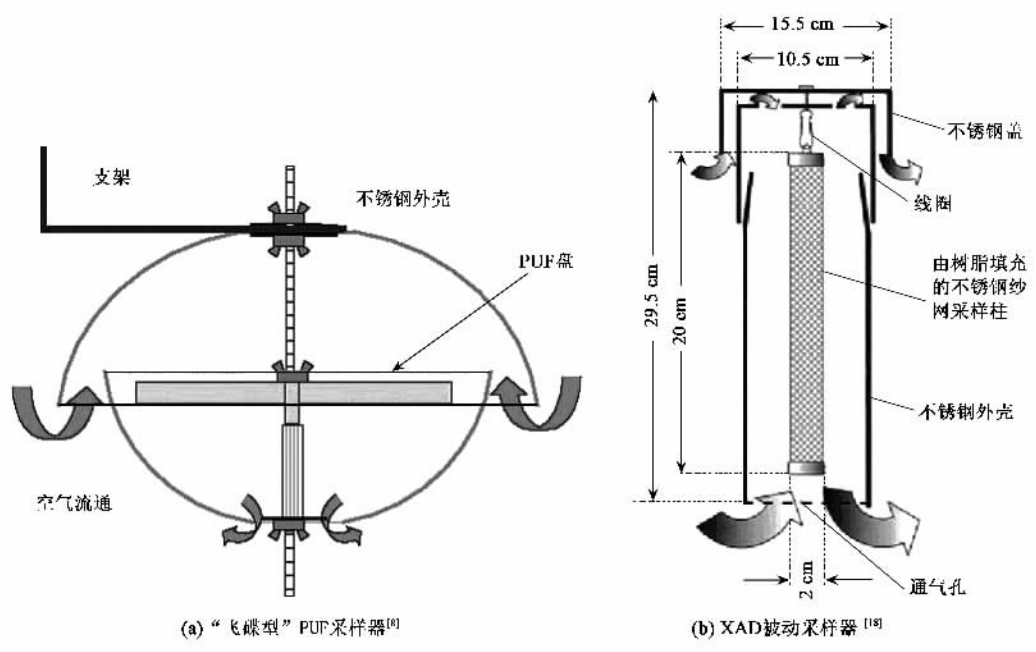


图 2 常用大气被动采样器结构示意图
Fig.2 Schematic structure of passive air sampler

表 1 被动采样器吸附特征比较
Table 1 Comparison among the different passive air samplers

采样器类型	测试地点	被吸附物质	平衡时间/d	平均采样率 /m ³ ·d ⁻¹	文献
SPMDs	英国莱切斯特大学环境科学系实验室	PCBs	≈200	3.6~11	[21]
PUF	加拿大气象服务处实验室	PCBs	≈100	2.0~8.3	[23]
XAD-2	Point Petre(Lake Ontario, 43°50'N, 77°09'W); Burnt Island(Lake Huron, 45°48'N, 82°57'W); Alert(Ellesmere Island, 82°31'N, 62°17'W)	HCH HCB	≥365	0.52	[16]
POGs	英国莱切斯特大学环境科学系实验室	PCBs	7~15	2.46~7.23	[22]

较^[19,20],但这样不便于不同研究项目之间数据的比对.所以,相关的校正方法还需要进一步改进.

②在较长的采集时间中,POPs 可能发生解吸,影响测定的结果.尽管使用 13C 标记的标准物质可以估算损失率^[21],但是,解吸量与两相中物质的量有关,且并非线性变化关系.所以,简单的线性估算可能造成一定误差.

③被动采样器适合于长时间的采样,所得数据也只能表征一段时间内污染物的平均浓度,对于污染物的瞬时浓度则无能为力.将固相微萃取技术(SPME)直接用于环境样品的采集是比较理想的采样方法.这样需要的样品量很小(采集的空气体积仅为 0.1~50 mL),采集时间也比较短(10 s~16 min)^[25].

采样过程的质量保证与质量控制(QA/QC)是关系到实验数据是否可靠的重要步骤.尤其是在偏远地区大气 POPs 含量较低的前提条件下,QA/QC 是保

证获得准确结果的基础.

采样过程的质量保证包括 4 个部分:首先,对采样工具进行预处理,尽可能去除空白污染^[17].然后,设置野外空白(field blank).野外空白用来表征采样器从运出实验室到采样结束运回实验室的过程中样品可能受到的污染.第三,设置平行样,同一采样点要设置多个平行样.最后,制定统一的采样规则并严格执行.

采样过程质量控制一般采用加入标准物质的方法.在采样前,要将标准物质添加到采样器的吸附剂中,这样可以监测污染物解吸带来的损失.质量控制所使用的标准物质一般是与被测物质性质相同或相近的物质.例如由同位素(如²H、¹³C)取代的污染物质、被测物质的同分异构体或与被测物质分子量及分子结构相似的物质^[12].总之,选择的标准物质必须与被测物质有相同或相似的环境行为,同时又能

在色谱柱上与被测物质分开。

2 偏远地区大气中 POPs 的研究现状

2.1 时间变化趋势

目前的大气 POPs 监测网络已经积累了 10 ~ 30 a 的实测数据,这些数据揭示了大气 POPs 的年际变化趋势。例如,在北极地区,从 20 世纪 80 年代至今,大气中 HCB^[26]、 α -HCH 和 β -HCH^[27] 呈现下降趋势,而 γ -HCH、狄氏剂和硫丹等依然在使用的农药在 1993 ~ 1998 年间大气中浓度保持平稳^[27]。此外,北美五大湖的数据也显示 20 世纪 70 年代末至今, HCB^[28]、 α -HCH^[29] 等已经禁用的 POPs 在大气中的浓度都呈现了下降的趋势,而还在使用的 γ -HCH 浓度则几乎没有变化^[29]。利用其它环境信息的载体(如偏远地区的植被^[30]、冰芯^[31]、湖泊沉积物^[32]等),研究者反演了更长时间的大气 POPs 变化信息。尽管环境历史记录只能间接表征大气 POPs 的变化规律,但它弥补了缺乏早期实测资料的不足,将大气 POPs 浓度的时间序列向前追溯了几十甚至上百年。Villa 等^[31]利用取自阿尔卑斯山里斯冰川的冰芯恢复了自 1955 ~ 1996 年大气有机氯农药和 PCBs 浓度的时间序列。HCHs 和 p, p' -DDT 的最大值出现在 20 世纪 70 年代初^[31], PCBs 的最大值出现在 80 年代早期, HCB 的最大值出现在 80 年代中期^[33]。在很少有人为活动干扰的情况下,湖泊沉积物中 POPs 的浓度可以表征大气 POPs 浓度变化趋势,因为大气 POPs 会发生沉降进入径流或直接进入湖水中并与底泥结合。Malmquist 等^[32]研究了格陵兰湖泊的沉积物历史记录(1950 ~ 2000 年),发现 5 个湖泊沉积物中 PCBs、PBDE-47 和六氯苯均在 70 年代出现最大值。Wang 等^[30]通过研究山毛榉茎木栓层对大气 PAHs 吸附行为,恢复了 1873 年以来中国东南山区的大气 PAHs 浓度时间序列,其趋势为:1900 年以前大气 PAHs 浓度无明显时间变化,之后浓度逐渐增大并于 1970 年前后达到最大值,此后的浓度略有减小并基本保持平稳。

综合实测数据和历史记录数据,可以看出,随着上世纪早期 POPs 的大量使用,大气 POPs 浓度不断增大,并于 19 世纪 80 年代或其之前达到最大值,之后由于世界各国相继禁止 POPs 的使用和排放,全球大气中的 POPs 浓度总体呈现下降趋势。

此外,大气中 POPs 的浓度还随着季节变化发生周期性变化^[12~14]。有机氯农药基本遵循夏半年高而冬半年低的规律。例如阿尔卑斯山区的大气 DDTs

浓度^[34]和南极地区大气七氯的浓度^[12]就符合这个规律。这说明温度可能是影响 POPs 季节变化的一个因素。由于 POPs 的半挥发性,夏季温度高时土壤或其它介质中残留的 POPs 更容易挥发到空气中,导致大气中 POPs 含量增加^[35]。而对于多环芳烃和多溴联苯醚等基于燃烧排放的污染物则呈现冬高夏低的趋势^[36]。在冬季,燃烧活动加剧了此类污染物的排放,使得其在大气中的浓度有所升高。这说明季节性使用也是影响大气中 POPs 季节变化的一个因素。

2.2 空间分布特点

表 2 列出了偏远地区大气中 5 种 POPs 的浓度。从表 2 可以看出,虽然偏远地区大气中 POPs 的浓度较低,但是仍然可以在这些偏远地区检测到多种 POPs 物质。由此说明 POPs 可以通过大气长距离传输而到达地球的偏远地区。在研究污染物长距离传输的过程中研究者发现污染物的空间分布受采样点的纬度和海拔的影响很大。例如, Jaward 等^[37]发现从英国经挪威到达北极点的路径上,大气 PCBs 的分布呈现出明显的分馏,较重的 PCBs 浓度随纬度增加而减少,较轻的 PCBs 分布均匀,更小分子量的六氯苯在大气中的浓度随纬度升高而增加。Wang 等^[38]的研究表明,中国渤海到白令海峡的航线上,大气 PBDE 的浓度随着纬度升高而下降。Pozo 等^[39]建立的拥有 41 个监测点的全球大气 POPs 监测网络研究也显示,在从南非到南极的大气中 HCHs 的浓度呈现逐渐减小的趋势。这种污染物随纬度变化而发生分馏的现象称为纬度效应。此外, Jaward 等^[40]在意大利的阿尔卑斯山区观测到了部分 PCBs 和有机氯农药(OCPs)的随海拔升高而浓度升高的现象。Shen 等^[20]发现大气中 HCHs 的浓度不但随海拔升高,而且与海拔呈线性关系。这种在高山环境中挥发能力强的 POPs 在温度梯度下浓度随着海拔的升高而升高的现象称为“冷凝效应”。冷凝效应的发生可能和挥发性有机化合物具有较强的随气团垂直上升能力^[41],以及挥发性化合物的重蒸发作用有关^[19]。Wania^[42]等在纬度效应和冷凝效应的基础上提出了旨在描述 POPs 全球传输机制的假说——全球蒸馏(global distillation)模型,即 POPs 具有半挥发性,能够从水体或土壤中以蒸气形式进入大气环境,通过大气环流远距离迁移。在较冷的地方 POPs 会重新沉降到地表,而后在温度升高时,它们会再次挥发进入大气,进行迁移。这种过程可以不断发生,使得 POPs 物质可沉积到地球偏远高寒地区,导致全球范围的污染传播。挥发能力强的物质可以输送到距离污染源

较远的地区,挥发能力弱的物质不能进行长距离传输而只能聚集在污染源附近.

我国关于偏远地区大气 POPs 的研究只有零星的报道,目前的研究仅仅局限在中国西部(青海省瓦里关^[43]及珠穆朗玛峰地区^[4,7])和西南部(贡嘎山和腾冲^[44]),研究方向也局限于 POPs 的空间分布研究.从已有的实验结果看,瓦里关和珠峰都可以检测

出有机氯农药.腾冲、贡嘎山、瓦里关及珠峰等地的大气 POPs 含量明显小于我国都市地区的大气 POPs 含量^[44].此外,Wang 等^[4]通过分析喜马拉雅山中段南北坡松针样品中 POPs 的含量,研究了 POPs 的海拔梯度分布状况,发现 HCH、硫丹等农药在从喜马拉雅山南坡(气候温暖)向北坡(气候寒冷)传输的过程中其浓度呈现出与海拔的正相关关系.

表 2 偏远地区大气 POPs 浓度/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$
Table 2 Atmospheric concentration of POPs in remote areas/ $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$

采样地点	采样时间	$\sum\text{PCBs}$	$\sum\text{HCH}$	$\sum\text{DDT}$	氯丹	HCB	参考文献
瓦里关(中国)	2005-04-02 ~ 2005-05-23		198	13.9	41	38	[43]
珠穆朗玛峰(中国)	2002-05-31 ~ 2002-06-11		21.6	4.6		8.7	[7]
利斯塔(挪威)	1992 ~ 1994	114					[13]
南极半岛	2001-09-07 ~ 2001-10-26 2002-01-07 ~ 2002-03-14		1.65			19.4	[12]
苏必利尔湖(美国)	布鲁尔河	1996 ~ 1998	76	90.2	3.3	9.1	[14]
	依格湾	1996 ~ 1998	63	96.9	7.7	9.4	

3 大气中 POPs 的长距离大气传输与气象气候因素之间的关系

偏远地区远离人类活动的影响,大气中 POPs 的分布则主要受气候气象因素的影响.

温度可以通过影响化合物的分配系数、空气混合系数来影响大气 POPs 浓度^[45].Wania 等^[46]根据 Clausius-Clapeyron 方程提出用公式 $\ln P_A = \frac{m}{T} + b$ 表示浓度与温度的关系.式中的常数 m 可以用来表征大气中的 POPs 是来自于地表蒸发还是来自于大气长距离传输.Shen 等^[19]用该公式计算出加拿大东部海岸大气中的 α -HCH 主要来自于水体蒸发,而 γ -HCH 则主要来自于大气的长距离传输.此外,该公式还可以计算不同农药的半衰期,并对大气中农药的浓度进行预测^[28].

大气中 POPs 的清除,可以分为干沉降和湿沉降 2 大类.干沉降是吸附在颗粒物上的 POPs 在重力的作用下降落到地面并被地表物质所吸附;湿沉降是雨水或雪直接吸附或冲刷大气中的 POPs,使其沉降地面.在大西洋海域,PCBs 和 PCDD/Fs 的湿沉降量是干沉降量的 2 ~ 5 倍^[47,48],这说明湿沉降可能是 POPs 沉降的重要机制.气态 POPs 的清除主要受到 POPs 与雨滴间分配作用的控制^[49].通常,颗粒物中 PCBs 比气态 PCBs 更容易被雨水清除,其清除效率与颗粒物的粒径大小有关^[49].由于受到分配作用和颗粒物性质 2 方面的控制,POPs 的湿沉降在不同地区具有极大的变异性^[48].例如,在欧洲偏远地区,降

水是清除低挥发性 PAHs 的主要因素之一^[50],而在加拿大东海岸,降水中的 PAHs 主要是高挥发性 PAHs^[51].降雪过程也是大气 POPs 湿沉降的方式之一^[52].降雪主要清除吸附在颗粒物上的大分子化合物^[53]而降雨对小分子的气态化合物清除能力则更强.雪在降落过程中通过碰撞而捕获大气中的颗粒物,捕获量同雪花的形状、密度和颗粒物的大小有关^[50],同时降雪也可以将部分高蒸气压的气态 POPs 清除^[52].

气候变化除了可以影响温度、风速、降水、积雪和冰盖面积以外还可以影响 POPs 的降解速率、蒸发速度以及 POPs 在颗粒物上的吸附等过程.此外,一些气候变化事件也能影响 POPs 的分布^[54].Ma 等^[55]通过 10 a 的观测发现,在北大西洋涛动(north atlantic oscillation, NAO)和厄尔尼诺/南方涛动(El Niño-southern oscillation, ENSO)发生积极影响的春天,北美五大湖区大气中 HCHs、HCB 和轻质 PCBs 的含量都明显增高.这可能是由于异常偏高的温度增强了 POPs 蒸发的结果.不过,由于监测时间短,气候变化所涉及到的复杂界面过程,以及气候波动事件的低频性,关于气候变化与大气中 POPs 浓度关系的研究目前还不够系统.

4 大气-地表界面交换过程

水气交换是 POPs 进入水体的重要过程^[56].在南极海域,水体中的 PCBs 主要来自于水气交换^[12].水气交换受到气温^[57]、风速^[58]、水中有机碳含量^[59]和沉积速度^[60]等环境因素的影响.PCBs 在五大湖区

的交换是净蒸发过程^[61],而有机氯农药和小分子量 PAHs 则在水气两相保持平衡状态^[62],这说明 POPs 在水体-大气界面的行为还与污染物的性质有关;在热带的马拉维湖,其有机氯农药的水气交换速度大于温带和寒带的湖泊,这被认为是农药降解速率提高的结果^[63].此外,海盐气溶胶沉降的增多可以增大 POPs 的水气交换量^[64];在大西洋地区,PCBs 和 PCDD/Fs 的水-气净交换量远远大于颗粒物沉降和降水的量^[47,48].

土壤-大气界面交换是 POPs 全球循环的动力之一^[65].残留在耕作土壤中的氯丹可以蒸发到大气中^[66],而森林土壤^[67]和富含碳的土壤^[68]中的 POPs 则不容易释放到大气中.美国南部农田中,土壤始终向大气挥发毒杀芬、DDT 和 γ -HCH,而氯丹、林丹和狄氏剂的土气交换则接近于平衡^[69,70].这些都说明了 POPs 土壤-大气界面交换的复杂性. POPs 土气交换的关键是土壤颗粒吸附的 POPs 在土壤中的垂直传输过程^[71].这个过程要受到土壤温度、有机碳容量、土壤含水率^[72]和化合物性质^[73]的控制.

POPs 在植物-大气界面间交换的机理主要有 2 种^[74]:一是气相 POPs 在大气和植物中的分配作用;二是大气气溶胶吸附的 POPs 直接沉降到植物体上.其中分配作用是 POPs 进入植物体的主要机理^[75].叶片^[76]和树皮^[30]都可以吸附大气中的 POPs,且浓度梯度总是指向植物^[76].表皮细胞的渗透性^[77]、气孔^[78]、叶面面积^[40]和污染物性质^[77]都是吸附过程的控制因素.此外,在植物叶面上发生的光解反应也会改变 POPs 的分配行为^[79].

从宏观来看,森林可以增大 POPs 在陆地上的净沉降从而净化空气^[67],这种作用称之为“森林过滤效应”(forest filter effect, FFE)^[80].一般来说春季和夏季的森林过滤能力高于冬季^[67].研究认为“森林过滤效应”的可能机制在于森林在 POPs 从大气到森林土壤传输的过程中起到了“泵”的作用^[68].

在高寒地区,降雪覆盖了地表的大部分地方,有些地方的积雪长年不化. POPs 可以储存在积雪中,降水量(积雪深度)、积雪的表面积、密度和 POPs 在积雪-大气界面上的分配系数都是影响 POPs 在雪中储存的因素^[81].同时,积雪通过界面交换和融化释放 POPs,使其重新回到大气中. HCHs 从积雪到大气的交换通量在 5 月和 8 月达到最大值,而在冬天最低^[81].比表面积减小是积雪融化过程中 POPs 释放主要机理^[82],积雪中颗粒物则对 POPs 的释放起到了阻抗作用^[83].

目前,POPs 的大气-地表界面交换通量还无法直接通过观测得出.研究界面过程主要使用模型评估的方法. 1979 年, Mackay^[84]率先将逸度模型引入到环境界面过程的研究中,并提出了相关的计算公式.逸度作为一个热力学量,可以表征物质脱离某一相的倾向性.目前,逸度模型已经发展为研究界面交换方向和通量的最为常用的模型,而非平衡、稳态、流动系统的 Level III 逸度模型的发展^[85],也成为了研究半挥发性有机物界面交换过程的有力工具.

5 POPs 的来源解析和迁移

偏远地区大气 POPs 研究的科学问题除了“大气 POPs 是什么,有多少,如何分布?”还包括 POPs 来自何方?是如何到达偏远地区?是如何进行全球迁移的?因此 POPs 的来源解析和迁移模式的研究就是偏远地区大气 POPs 研究的重点. Bidleman 等^[86]提出用旋光异构体的比例确定距离污染源的远近,并结合风向、气团轨迹等因素确定污染源的位置. Shen 等^[18,19]就利用该技术分析了北美大陆大气中 HCHs、氯丹、七氯和 *o*, *p*'-DDT 的来源.分子标志物也可以用于污染源解析, Lee 等^[87]将分子标志物比例定义为扩散系数(EFs 值), DDT/(DDE + DDD)和 α/γ -HCH^[20]等都可以表示扩散系数.通过实际测定大气中 HCHs 或 DDT 的 EFs 值就可以初步断定工业 HCHs 或 DDT 的使用状况.然而主要通过分析污染物组成特征、分子标志物的比率及其有机地球化学参数来跟踪有机污染物来源的方法并不是绝对可靠.因为化合物在地表、地质等各种作用下会被风化、降解而造成“源”信息的损失或失真.此外,气团轨迹的模拟也只能初步推测污染物的可能来源.因此,近年来稳定碳同位素组成分析在有机污染物示踪中显露出明显的优越性.由于有机化合物的稳定碳同位素在地表地质作用过程中没有明显的分馏,不同来源物质的同位素组成特征可以被原始地继承下来,这就为污染物的来源分析提供了可靠的依据.例如,芳烃化合物稳定碳同位素组成与其生源、形成的方式有密切关系.目前的工作已经对 C3 植物、C4 植物、化石燃料来源(包括燃烧产物和直接输入)的 PAHs 以及油田原油馏分的 PAHs 的 ¹³C 同位素特征范围进行了研究^[88]. Dickhut 等^[89]研究了氘代和 ¹³C 标记的菲在水气界面的分馏效应,认为稳定同位素示踪可以用来考察 POPs 在大气中的长距离传输和气-地交换等界面过程.

迁移与归趋模型是在不断了解污染物的性质、

扩散过程和分布机理的基础上不断发展起来的。早期的“黑箱”归趋模型大都从实际监测数据出发,并不考虑大气 POPs 的传输机理,如温度模型^[28]、质量平衡模型^[90]等。之后,随着对 POPs 的性质以及其传输机理的了解,灰箱甚至是白箱模型逐渐发展起来。Wania 将 POPs 按降解能力^[91]和长距离传输潜力^[92]进行了归类,并开发了 TaPL3-2.10、ELPOS-1.1.0 和 Chemrange 等^[93,94]模型。Halsall 等^[95]将 POPs 的大气长距离传输分解为 3 个过程:气-固分配、光化学降解、沉降。这些都为建立更为复杂的全球传输模型打下了基础。一维的非稳态多介质质量平衡模型 POPCYCLING-Baltic^[96]、二维 Berkeley-Trent 全球模型 (BETR-Global)^[97]、三维的 Globo-POP 模型^[98]等复杂的归趋模型近年来不断被开发出来。它们不但考虑了地理条件、污染物的环境行为、人为影响等因素,而且还应用了 GIS 等新技术的概念和方法,提高了模型的精度。但是,由于数据量偏少、传输机理研究不够深入,大气 POPs 归趋模型还存在很多缺陷。所以最好选择多种模型进行模拟和预测,通过比较和筛选以得出满意的结果^[99]。

6 偏远地区大气中 POPs 研究存在的问题及研究展望

(1) 采样依然是偏远地区大气 POPs 研究工作的难点之一。大气 POPs 自动采样和在线监测技术应该被提上议事日程。

(2) POPs 的源解析技术还是难点,不论是气团轨迹分析还是异构体比例分析都只能大致估算。随着持久性有机污染物在全世界范围内普遍受到重视,点源排放的现象已经越来越少见。面源污染的增多更加大了判断和分析 POPs 分布规律的难度。

(3) 目前的大气 POPs 模型已经综合了多种因素,并且对已有数据进行了很好地拟合。但由于研究时间尺度较短,模型对于大气 POPs 未来浓度变化的预测效果还有待时间检验。一方面,这要求对没有监测资料的早期时间序列进行恢复;另一方面,增加监测点的数量,加强对气候变化敏感区域的监测,坚持进行长期的监测分析,只有这样才能为建立模型积累足够多的数据。

(4) 目前偏远地区大气 POPs 的研究仅仅集中在北极、北美和大西洋等少数地区,而其它针对具有鲜明地域特色的地区的研究则相对较少。例如被称为“地球第三极”的青藏高原地区的研究就几乎是空白。青藏高原地处中纬度地区,平均海拔超过

4 000 m, 具有独特的地理、生态环境。虽然西藏直到 20 世纪 70 年代中期才有零星且短暂的 DDT 和六六六的使用史,但是青藏高原的周边是人口急剧膨胀、能源消耗增加以及农药使用量大和使用时间长的国家和地区。因此,POPs 物质很有可能随着大气环流过程被输送到青藏高原地区。再加上冷凝效应的作用,青藏高原较低的气温和较高的海拔将加速 POPs 物质在高原上的凝结和聚集。青藏高原远离人类活动,该地区可以作为北半球乃至全球的大气环境本底。青藏高原的大气 POPs 研究可以了解北半球人类生存环境的变化,为考察青藏高原周边地区经济发展对青藏高原环境的影响提供依据。另一方面,青藏高原气候类型多样、湖泊星罗棋布、植被丰富、冰雪皑皑,这就决定了青藏高原是研究大气 POPs 长距离传输与气候之间的关系以及研究长距离传输与各种下垫面之间界面交换的理想场所。因此,无论从研究大气 POPs 传输机制的角度还是评估青藏高原生态环境演变的角度青藏高原的大气 POPs 研究工作都具有重要的意义。

参考文献:

- [1] UNEP. Stockholm convention on persistent organic pollutants[EB/OL]. http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf, 1997-02-07.
- [2] Environment Canada. http://www.ec.gc.ca/international/multilat/l-pop_e.htm, 2004-06-01.
- [3] Kallenborn R, Oehme M, Wynn-Williams D, *et al.* Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica[J]. *Sci Total Environ*, 1998, **220**(2-3): 167-180.
- [4] Wang X P, Yao T D, Cong Z Y, *et al.* Gradient distribution of persistent organic contaminants along northern slope of Central-Himalayas, China[J]. *Sci Total Environ*, 2006, **372**(1): 193-202.
- [5] Sladen W, Menzie C, Reichel W. DDT residues in adie penguins and crabeater seal from Antarctica[J]. *Nature*, 1966, **210**(5037): 670-673.
- [6] Dewailly E, Nantel J, Weber J, *et al.* High levels of PCBs in breast milk of Inuit women from Arctic Quebec[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 1989, **43**(5): 641-646.
- [7] Li J, Zhu T, Wang F, *et al.* Observation of organochlorine pesticides in the air of the Mt. Everest region[J]. *Ecotox Environ Safety*, 2006, **63**(1): 33-41.
- [8] Harner T, Pozo K, Gouin T, *et al.* Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air sampler[J]. *Environ Pollut*, 2006, **144**(2): 445-452.
- [9] Hung H, Lee S C, Wania F, *et al.* Measuring and simulating atmospheric concentration trends of polychlorinated biphenyls in the Northern Hemisphere[J]. *Atmos Environ*, 2005, **39**(35): 6502-6512.

- [10] Jaward F, Farrar N, Hamer T, *et al.* Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(1): 34-41.
- [11] Environment Canada. http://www.msc.ec.gc.ca/iadn/overview/index_e.html, 2003-01-02.
- [12] Dickhut R, Cincinelli A, Cochran M, *et al.* Atmospheric concentrations and air-water flux of organochlorine pesticides along the Western Antarctic Peninsula[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(2): 465-470.
- [13] Haugen J, Wania F, Lei Y D. Polychlorinated biphenyls in the atmosphere of Southern Norway[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(14): 2340-2345.
- [14] Buehler S, Basu I, Hites R. A comparison of PAH, PCB, and pesticide concentrations in air at two rural sites on Lake Superior[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(12): 2417-2422.
- [15] Hamer T, Bartkow M, Holoubek I, *et al.* Passive air sampling for persistent organic pollutants: introductory remarks to the special issue[J]. *Environ Pollut*, 2006, **144**(2): 361-364.
- [16] 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]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(7): 1352-1359.
- [17] 李靖. 珠峰地区大气和慕士塔格冰芯中有机氯农药观测研究[D]. 北京: 北京大学, 2005. 46-47.
- [18] Shen L, Wania F, Lei Y D, *et al.* Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere[J]. *Environ Pollut*, 2006, **144**(2): 434-444.
- [19] Shen L, Wania F, Lei Y D, *et al.* Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(2): 409-420.
- [20] Shen L, Wania F, Lei Y D, *et al.* Hexachlorocyclohexanes in the North American atmosphere[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(4): 965-975.
- [21] Ockenden W, Corrigan B, Howsam M, *et al.* Further developments in the use of semipermeable membrane devices as passive air samplers: application to PCBs[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(22): 4536-4543.
- [22] Farrar N, Hamer T, Sweetman A, *et al.* Field calibration of rapidly equilibrating thin-film passive air samplers and their potential application for low-volume air sampling studies[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(1): 261-267.
- [23] Shoeib M, Hamer T. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(19): 4142-4151.
- [24] Hamer T, Shoeib M, Diamond M, *et al.* Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants. 1. polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(17): 4474-4483.
- [25] Koziel J, Odziemkowski M, Pawliszyn J. Sampling and analysis of airborne particulate matter and aerosols using in-needle trap and SPME fiber devices[J]. *Anal Chem*, 2001, **73**(1): 47-54.
- [26] Barber J, Sweetman A, Van Wijk D, *et al.* Hexachlorobenzene in the global environment: emissions, levels, distribution, trends and processes[J]. *Sci Total Environ*, 2005, **349**(1): 1-44.
- [27] Hung H, Blanchard P, Halsall C, *et al.* Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: results from a decade of monitoring[J]. *Sci Total Environ*, 2005, **342**(1-3): 119-144.
- [28] Cortes D, Basu I, Sweet C, *et al.* Temporal trends in gas-phase concentrations of chlorinated pesticides measured at the shores of the Great Lakes[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(13): 1920-1927.
- [29] Buehler S, Basu I, Hites R. gas-phase polychlorinated biphenyl and hexachlorocyclohexane concentrations near the Great Lakes: a historical perspective[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(23): 5051-5056.
- [30] 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]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(18): 4739-4744.
- [31] Villa S, Vighi M, Maggi V, *et al.* Historical trends of organochlorine pesticides in an Alpine glacier[J]. *J Atmos Chem*, 2003, **46**(3): 295-311.
- [32] Malmquist C, Bindler R, Renberg I. Time trends of selected persistent organic pollutants in lake sediments from Greenland[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(19): 4319-4324.
- [33] Villa S, Maggi V, Negrelli C, *et al.* Historical profile of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an Alpine glacier[J]. *Fresen Environ Bull*, 2001, **10**(9): 711-716.
- [34] Villa S, Negrelli C, Maggi V, *et al.* Analysis of a firm core for assessing POP seasonal accumulation on an Alpine glacier[J]. *Ecotox Environ Safety*, 2006, **63**(1): 17-24.
- [35] Murayama H, Takase Y, Mitobe H, *et al.* Seasonal change of persistent organic pollutant concentrations in air at Niigata Area, Japan[J]. *Chemosphere*, 2003, **52**(4): 683-694.
- [36] Prevedouros K, Brorström-Lundén E, Halsall C J, *et al.* Seasonal and long-term trends in atmospheric PAHs concentrations: evidence and implications[J]. *Environ Pollut*, 2004, **128**(1-2): 17-27.
- [37] Jaward F, Meijer S, Steinnes E, *et al.* Further studies on the latitudinal and temporal trends of persistent organic pollutants in Norwegian and U. K. background air[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(9): 2523-2530.
- [38] Wang X M, Ding X, Mai B, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in airborne particulates collected during a research expedition from the Bohai Sea to the Arctic[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(20): 7803-7809.
- [39] Pozo K, Hamer T, Wania F, *et al.* Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(16): 4867-4873.
- [40] Jaward F, Di Guardo A, Nizzetto L, *et al.* PCBs and selected organochlorine compounds in Italian Mountain air: the influence of altitude and forest ecosystem type[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(10): 3455-3463.

- [41] Datta S, McConnell L, Baker J, *et al.* Evidence for atmospheric transport and deposition of polychlorinated biphenyls to the Lake Tahoe Basin, California-Nevada[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(10): 1378-1385.
- [42] Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**(9): 390A-396A.
- [43] Cheng H R, Zhang G, Jiang J X, *et al.* Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan Baseline Observatory, northwest China: implication for long-range atmospheric transport[J]. *Atmos Environ*, 2007, **41**: 4734-4747.
- [44] Jaward F, Zhang G, Nam J, *et al.* Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(22): 8638-8645.
- [45] Wania F. Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in Polar regions[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(7): 1344-1351.
- [46] Wania F, Haugen J, Lei Y D, *et al.* Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(8): 1013-1021.
- [47] Jurado E, Jaward F, Lohmann R, *et al.* Atmospheric dry deposition of persistent organic pollutants to the Atlantic and inferences for the global oceans[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(21): 5505-5513.
- [48] Jurado E, Jaward F, Lohmann R, *et al.* Wet deposition of persistent organic pollutants to the global oceans[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(8): 2426-2435.
- [49] Offenberg J, Baker J. Precipitation scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons along an urban to over-water transect[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(17): 3763-3771.
- [50] Fernández P, Carrera G, Grimalt J. Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(15): 3261-3267.
- [51] Brun G, Vaidya O, Léger M. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Atlantic Canada: geographic and temporal distributions and trends 1980-2001[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(7): 1941-1948.
- [52] Wania F, Mackay D, Hoff J. The importance of snow scavenging of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon vapors [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(1): 195-197.
- [53] Franz T, Eisenreich S. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(12): 1771-1778.
- [54] Dalla Valle M, Codato E, Marcomini A. Climate change influence on POPs distribution and fate: a case study[J]. *Chemosphere*, 2007, **67**: 1287-1295.
- [55] Ma J M, Hung H, Blanchard P. How do climate fluctuations affect persistent organic pollutant distribution in North America? Evidence from a decade of air monitoring[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(9): 2538-2543.
- [56] Totten L, Gigliotti C, Offenberg J, *et al.* Reevaluation of air-water exchange fluxes of PCBs in Green Bay and Southern Lake Michigan [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(9): 1739-1743.
- [57] Ridal J, Kerman B, Durham L, *et al.* Seasonality of air-water fluxes of hexachlorocyclohexanes in Lake Ontario[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**(3): 852-858.
- [58] Bamford H, Offenberg J, Larsen R, *et al.* Diffusive exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons across the air-water interface of the Patapsco River, an Urbanized Subestuary of the Chesapeake Bay [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(13): 2138-2144.
- [59] Rowe A, Totten L, Xie M G, *et al.* Air-water exchange of polychlorinated biphenyls in the Delaware River[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **41**(4): 1152-1158.
- [60] Swackhamer D, Schottler S, Pearson R. Air-water exchange and mass balance of toxaphene in the Great Lakes[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(21): 3864-3872.
- [61] Mackay D, Paterson S. Calculating fugacity [J]. *Environ Sci Technol*, 1981, **15**(9): 1006-1014.
- [62] Hillery B, Simcik M, Basu I, *et al.* Atmospheric deposition of toxic pollutants to the Great Lakes as measured by the integrated atmospheric deposition network[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(15): 2216-2221.
- [63] Karlsson H, Muir D, Teixeira C, *et al.* Persistent chlorinated pesticides in air, water, and precipitation from the Lake Malawi area, Southern Africa[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(21): 4490-4495.
- [64] Dachs J, Lohmann R, Ockenden W, *et al.* Oceanic biogeochemical controls on global dynamics of persistent organic pollutants[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(20): 4229-4237.
- [65] Valle M D, Jurado E, Dachs J, *et al.* The maximum reservoir capacity of soils for persistent organic pollutants: implications for global cycling[J]. *Environ Pollut*, 2005, **134**(1): 153-164.
- [66] Eitzer B, Iannucci-Berger W, Mattina M. Volatilization of weathered chiral and achiral chlordane residues from soil [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(21): 4887-4893.
- [67] Wania F, McLachlan M. Estimating the influence of forests on the overall fate of semivolatile organic compounds using a multimedia fate model[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(3): 582-590.
- [68] Ockenden W, Breivik K, Meijer S, *et al.* The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils[J]. *Environ Pollut*, 2003, **121**(1): 75-80.
- [69] Scholtz M, Bidleman T. Modelling of the long term fate of pesticide residues in agricultural soils and their surface exchange with the atmosphere: part I. model description and evaluation[J]. *Sci Total Environ*, 2006, **368**(2-3): 823-838.
- [70] Bidleman T, Leone A. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States[J]. *Environ Pollut*, 2004, **128**(1-2): 49-57.
- [71] McLachlan M, Czub G, Wania F. The influence of vertical sorbed phase transport on the fate of organic chemicals in surface soils[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(22): 4860-4867.

- [72] Sweetman A, Valle M, Prevedouros K, *et al.* The role of soil organic carbon in the global cycling of persistent organic pollutants (POPs): interpreting and modeling field data[J]. *Chemosphere*, 2005, **60**(7): 959-972.
- [73] Woodrow J, Seiber J, Baker L. Correlation techniques for estimating pesticide volatilization flux and downwind concentrations [J]. *Environ Sci Technol*, 1997, **31**(2): 523-529.
- [74] Kelly B, Gobas F. An arctic terrestrial food-chain bioaccumulation model for persistent organic pollutants[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(13): 2966-2974.
- [75] Böhme F, Welsch-Pausch K, McLachlan M. Uptake of airborne semivolatile organic compounds in agricultural plants: field measurements of interspecies variability[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(11): 1805-1813.
- [76] Barber J, Thomas G, Kerstiens G, *et al.* Study of plant-air transfer of PCBs from an evergreen shrub: implications for mechanisms and modeling[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(17): 3838-3844.
- [77] Barber J, Thomas G, Kerstiens G, *et al.* Air-side and plant-side resistances influence the uptake of airborne PCBs by evergreen plants [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(15): 3224-3229.
- [78] Barber J, Kurt P, Thomas G, *et al.* Investigation into the importance of the stomatal pathway in the exchange of PCBs between air and plants[J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(16): 4282-4287.
- [79] Wild E, Dent J, Thomas G, *et al.* Real-time visualization and quantification of PAH photodegradation on and within plant leaves [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(1): 268-273.
- [80] McLachlan M, Horstmann M. Forest as filters of airborne organic pollutants: a model[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(3): 413-420.
- [81] Hansen K, Halsall C, Christensen J. A dynamic model to study the exchange of gas-phase persistent organic pollutants between air and a seasonal snowpack[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(8): 2644-2652.
- [82] Wania F. Modelling the fate of non-polar organic chemicals in an ageing snow pack[J]. *Chemosphere*, 1997, **35**(10): 2345-2363.
- [83] Meyer T, Lei Y D, Wania F. Measuring the release of organic contaminants from melting snow under controlled conditions[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(10): 3320-3326.
- [84] Mackay D. Finding fugacity feasible[J]. *Environ Sci Technol*, 1979, **13**(10): 1218-1223.
- [85] Mackay D, Paterson S. Evaluating the multimedia fate of organic chemicals: a level III fugacity model[J]. *Environ Sci Technol*, 1991, **25**(3): 427-436.
- [86] Bidleman T, Falconer R. Using enantiomers to trace pesticide emissions[J]. *Environ Sci Technol*, 1999, **33**(1): 206A-209A.
- [87] Lee R, Coleman P, Jones J, *et al.* Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the domestic burning of coal and wood in the U. K. [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(6): 1436-1447.
- [88] Wilcke W, Krauss M, Amelung W. Carbon isotope signature of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): evidence for different sources in tropical and temperate environments? [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(16): 3530-3535.
- [89] Dickhut R, Padma T, Cincinelli A. Fractionation of stable isotope-labeled organic pollutants as a potential tracer of atmospheric transport processes[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**(14): 3871-3876.
- [90] Alcock R, Sweetman A, Prevedouros K, *et al.* Understanding levels and trends of BDE-47 in the UK and North America: an assessment of principal reservoirs and source inputs[J]. *Environ Int*, 2003, **29**(6): 691-698.
- [91] Wania F. Potential of degradable organic chemicals for absolute and relative enrichment in the Arctic[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(2): 569-577.
- [92] Wania F. Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in Polar regions[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, **37**(7): 1344-1351.
- [93] Beyer A, Mackay D, Matthies M, *et al.* Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, **34**(4): 699-703.
- [94] Scheringer M. Persistence and spatial range as endpoints of an exposure-based assessment of organic chemicals[J]. *Environ Sci Technol*, 1996, **30**(5): 1652-1659.
- [95] Halsall C, Sweetman A, Barrie L, *et al.* Modelling the behavior of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic[J]. *Atmos Environ*, 2001, **35**(2): 255-267.
- [96] Breivik K, Wania F. Evaluating a model of the historical behavior of two hexachlorocyclohexanes in the Baltic Sea environment [J]. *Environ Sci Technol*, 2002, **36**(5): 1014-1023.
- [97] MacLeod M, Riley W, McKone T. Assessing the influence of climate variability on atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls using a global-scale mass balance model (BETR-Global) [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(17): 6749-6756.
- [98] Wania F, Daly G. Estimating the contribution of various processes to the global loss of PCBs[J]. *Atmos Environ*, 2002, **36**(36-37): 5581-5593.
- [99] Bennett D, Scheringer M, McKone T, *et al.* Predicting long-range transport: a systematic evaluation of two multimedia transport models [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**(6): 1181-1189.