

森林地区持久性有机污染物的沉降和释放

郭莉平^{1,2}, 龚平^{1*}, 王小萍^{1,2}

1. 中国科学院青藏高原研究所 青藏高原地球系统与资源环境全国重点实验室, 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)是一类具有毒性、难降解性和生物富集性的污染物。由于具有半挥发性, POPs可以随大气进行长距离传输并富集到极地等寒冷的偏远地区。大气沉降和挥发是POPs全球传输的关键过程。森林是POPs的重要储库, 其POPs的强吸收能力加速了POPs的沉降, 使得森林成为POPs大气沉降研究的重要介质。本文综述了当前森林POPs沉降研究的主要成果, 重点阐述了大气POPs向植被(树冠)沉降和植被POPs向林下土壤迁移沉降这两大关键过程的特征和机制, 并简要总结了林下POPs的后沉降过程(循环及再释放)和机制。最后, 提出森林POPs沉降研究应着眼于观测技术开发、微观机制解析、关键规律总结、释放特征观测和多污染物耦合等方向, 进而拓展大气污染物干湿沉降研究范围、丰富大气污染物干湿沉降研究的理论和方法, 力争为气候变化背景下污染防治提供科学依据和理论支撑。

关键词: 持久性有机污染物; 森林-大气界面过程; 干湿沉降; 机制; 森林火灾

Deposition and release of persistent organic pollutants in forests

GUO Liping^{1,2}, GONG Ping^{1*}, WANG Xiaoping^{1,2}

1. State Key Laboratory of Tibetan Plateau Earth System, Resources and Environment (TPESRE), Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: *Background, aim, and scope* Persistent organic pollutants (POPs) are a class of pollutants with high toxicity, low degradation, and bioaccumulation. Due to their semi-volatilities and persistence, POPs can undergo long-range atmospheric transport to cold/remote areas (e.g., the Polar regions). Atmospheric deposition and volatilization are the key processes during the global transport of POPs. Forests have high uptake capacity of atmospheric POPs, thus is the important reservoir of POPs. As the key medium for atmospheric deposition of POPs, the forests can accelerate the deposition of POPs from air to ground. The aim of this review is to report the recent advances in the deposition and release of POPs in forests. *Materials and methods* Previous studies on the deposition of POPs in forests were collected and reviewed, focusing on the patterns and mechanisms of deposition both from air to foliage and from foliage to the ground under canopy. The post-deposition processes of POPs were

收稿日期: 2022-08-15; 录用日期: 2022-09-22; 网络出版: 2022-10-08

Received Date: 2022-08-15; Accepted Date: 2022-09-22; Online first: 2022-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41925032, 41877490); 中国科学院青年创新促进会(CAS2017098)

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China (41925032, 41877490); Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences (CAS2017098)

通信作者: 龚平, E-mail: gongping@itpcas.ac.cn

Corresponding Author: GONG Ping, E-mail: gongping@itpcas.ac.cn

引用格式: 郭莉平, 龚平, 王小萍. 2023. 森林地区持久性有机污染物的沉降和释放 [J]. 地球环境学报, 14(2): 121–135.

Citation: Guo L P, Gong P, Wang X P. 2023. Deposition and release of persistent organic pollutants in forests [J]. Journal of Earth Environment, 14(2): 121–135.

also summarized briefly. **Result** (1) Leaves absorb gas-phase POPs via waxes and stomata, while barks absorb both gas-phase and particle-phase POPs via lenticels. Besides, mosses and lichens under canopy can uptake the POPs in wet deposition. (2) POPs in leaves, barks and understory vegetation can be further deposited to the ground surface via litterfall and throughfall. While, the soil under canopy can also absorb gaseous POPs directly. (3) The losses of POPs occur in post-deposition processes. Low molecular-weight (or high water-solubility) POPs can release from soil through infiltration and leaching. Moreover, in the context of climate change, forest fires could be a new and important pathway to release POPs stored in forests. **Discussion** (1) Foliage mainly uptakes POPs from atmospheric dry deposition. The influencing factors include physicochemical properties, and atmospheric concentrations of POPs, as well as traits of leaf/bark/moss/lichen, and environmental/climatic conditions. However, there are some shortcomings in previous studies. For example, the mechanism of deposition of POPs from organ-/molecular-scales to plants is not clear. In addition, there is a lack of high-precision online observations of cycling process of POPs in forests. The summary of the distribution pattern of POPs in different environmental media of forests is missing. (2) Compared to the strong deposition and storage of POPs in forests, the losses of POPs from forests in three ways were relatively small, including the release/re-evaporation from vegetation, degradation, and leaching from soil. Considering the climate change, it is worth pointing out that the release of POPs from forest fires is likely to become a “secondary source”. **Conclusions** Although the processes of atmospheric POPs deposition to plants were studied thoroughly, the mechanisms of the deposition on organ-/molecular-scales are uncertain. **Recommendations and perspectives** Future researches on POPs deposition in forests should focus on the development of observation technologies, and deposition mechanisms on fine scales. The observations of POPs release from forests, and the co-occurrences of pollutants will expand the research field and theories of dry/wet deposition of atmospheric pollutants.

Key words: persistent organic pollutants, air-forest exchange; dry/wet deposition; mechanism; forest fire

由于具有毒性、难降解性和生物富集性等特性（Nizzetto et al., 2008；Kim et al., 2013），持久性有机污染物（persistent organic pollutants, POPs）已成为近年来最受关注的环境污染物之一。POPs 大多为人工合成化学品，包括滴滴涕（DDTs）、六六六（HCHs）、多氯联苯（PCBs）和全氟辛烷磺酸类化合物（PFCs）等。这些化合物曾作为农药、阻燃剂或防水涂层的主要成分而广泛应用于人类生产生活。此外，燃料不完全燃烧产生的多环芳烃类污染物（polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs）具有与 POPs 类似的理化性质（Lohmann et al., 2000；Lee et al., 2005；Nadal et al., 2015），因此在研究中也常被归为 POPs 类物质。

难降解性和半挥发性使 POPs 可以在大气中进行区域或全球尺度的迁移，并最终沉积在寒冷的偏远地区。在这一过程中，挥发性强的 POPs 迁移的距离更远，在寒冷地区环境中的比重更大，这一现象被命名为“全球蒸馏效应”（global distillation）（Wania and Mackay, 1993, 1996；

Jurado and Dachs, 2008；Cabrerizo et al., 2018）。行星风带（如西风带、季风系统）和区域尺度的大气环流（如海陆风、山谷风）驱动了排放源区 POPs 的扩散（Liu et al., 2005；Gioia et al., 2007；Sheng et al., 2013），助推了全球蒸馏效应的发生。同时，环境中的 POPs 还可以在食物链中传递和放大，对生物体（尤其是高营养级生物及人类）的健康产生潜在危害（薛建芳等, 2018；Wang et al., 2021）。正因如此，在北极的熊类和爱斯基摩人体内均检测出高浓度的 POPs 类污染物（Cabrerizo et al., 2018）。为减缓 POPs 的全球污染态势，联合国环境规划署联合世界各国签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》，该公约已于 2004 年正式生效。

在全球蒸馏效应假说的理论体系中，挥发和大气沉降是 POPs 全球迁移的关键过程。降水的冲刷或捕集驱使 POPs 沉降到地表（湿沉降），同时气态 POPs 或吸附到大气颗粒物上的 POPs 也会直接沉降到地表（干沉降）。而温度的季节性变化或昼夜变化导致的升温会引起地表富集 POPs 的再

挥发, 进而形成“沉降—挥发—再沉降”的循环链。这一循环链在 POPs 全球迁移的过程中反复出现, 被形象地称为“蚱蜢跳效应”(grasshopper effect) (Jurado and Dachs, 2008)。蚱蜢跳效应主要受到温度、污染物理化性质和地表覆被的控制, 其中地表植被易富集大气 POPs, 从而影响蚱蜢跳循环链中各子过程的强度。

森林是地表最为重要的植被生态系统之一, 扮演着动植物及有机碳汇集地的角色。大气颗粒物、重金属、有机物、臭氧等多种大气污染物均可被森林树冠吸收和拦截。尤其是叶片表面的蜡质主要由高分子的烃类和脂类构成, 与 POPs 具有天然的化学亲和性。因此, 大气中气态 POPs 易被树木叶片直接吸附, 这起到了拦截大气 POPs 的作用, 进而加强了大气 POPs 的沉降。同时, 林下土壤含有大量有机质, 有助于削弱 POPs 的再挥发, 森林因此成为 POPs 的重要“汇”区 (Yang et al., 2013; Syed et al., 2017)。有研究显示, 仅北方针叶林的储存量就可以达到全球 PCBs 排放量的 2%—21% (Moeckel et al., 2009)。森林已经是削弱 POPs 全球迁移传输的重要地表覆被。

尽管地表大量的有机碳有利于 POPs 的富集, 但腐殖质降解、降水淋溶冲刷等过程都可以使部分 POPs 挥发、流失或降解。此外, 在全球变化的背景下, 区域森林火灾愈发频繁。这些火灾会将土壤和植被中储存的 POPs 重新释放到大气中 (Primbs et al., 2008), 从而使森林成为重要的排放源 (Lammel et al., 2013)。

本文尝试从沉降和释放两个角度综述 POPs 在森林中的循环过程, 着眼沉降和释放过程的微观机制, 尝试为全球 POPs 干湿沉降及循环归趋研究提出新问题、带来新思路。

1 森林过滤效应及森林大气 POPs 沉降概述

叶片表面的蜡质直接吸附大气中 POPs (Hauk et al., 1994), 而叶片凋落可以不断将 POPs 携带到地表 (干沉降), 这一过程链使森林像“泵”一样从大气“抽取” POPs。同时, 降水可以冲刷叶表面蜡质及其所吸附的 POPs (湿沉降, 也称为“穿透雨”), 这使得叶片成为 POPs 的“集散地”和“中转站”。上述过程增加了林区干湿沉降的大气 POPs 的清除率, 降低了大气 POPs 浓度, 因此被统称为 POPs 的森林过滤效应 (图 1) (McLachlan and Horstmann, 1998; Moeckel et al.,

2009; Terzaghi et al., 2013; Gong et al., 2021)。

观测显示, 由于森林过滤效应的存在, 林内大气 PCBs 的浓度约为林外浓度的 1/3 (Jaward et al., 2005); 模型模拟也显示, 生长季森林能够移除 44%±18% 的大气 PAHs (Simonich and Hites, 1994a)。由于森林过滤效应的贡献, 林下土壤 POPs 的浓度可以比同一区域非林区土壤中浓度高约 3 倍 (Meng et al., 2018)。

树叶起到了大气 POPs “中转站”的作用, 是森林过滤效应的关键过程。那么, 以此为界限, 森林过滤效应可以被粗略地分解为大气 POPs 向植物体沉降和 POPs 从植物体向林下土壤沉降两个过程。而叶片 (以及其他植物组织) 对 POPs 的吸收则是串联这两个过程的核心步骤。下文将主要介绍大气 POPs 向植物体沉降的过程及机制, 并着重阐述 POPs 经干湿沉降到达林下土壤的过程。

2 大气 POPs 向植被的沉降

大气 POPs 不仅会沉降到叶片表面 (Wild et al., 2006), 也沉降到树皮和林下植被 (如草本和苔藓) 上 (Salamova and Hites, 2010)。以下分别介绍大气 POPs 向叶片、树皮和苔藓 / 地衣沉降的特征和机制, 并将这三类介质吸收大气 POPs 的特点进行比较。

2.1 大气 POPs 向叶片的沉降

2.1.1 叶片对大气 POPs 的吸收特征

整体而言, 植物可通过根系吸收和叶片吸附两种途径吸收环境中的污染物 (Olatunji, 2019), 但对于包括 POPs 在内的相对大分子有机污染物, 根系从土壤中的吸收量微乎其微, 可以忽略 (Franzaring and van der Eerden, 2000)。例如: Mattina et al. (2000) 发现植物叶片中的氯丹浓度远高于根系、树皮等组织, 证实叶片吸收是树木摄入 POPs 的主要途径。

干湿沉降都可以成为大气 POPs 到达叶片表面的动力 (王传飞等, 2013), 但是, 考虑到水体可能阻隔污染物与叶片表面蜡质的接触, 通常认为干沉降是大气 POPs 到达叶片表面的主要过程 (Simonich and Hites, 1995a; Wild et al., 2006; Zhang et al., 2017)。大气 POPs 向叶片沉降的干沉降速率随时间发生显著变化: 在吸收的初始阶段 (即展叶初期), 叶片的吸收量快速增加, 此阶段沉降速率较高; 之后沉降速率逐渐下降并最终趋于稳定 (Barber et al., 2002a)。

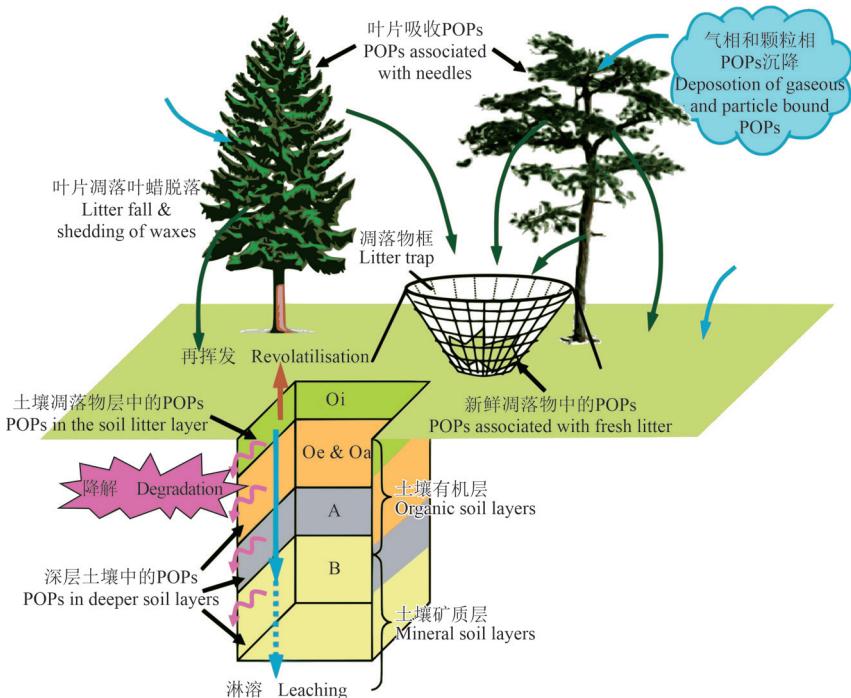


图 1 森林过滤效应的主要过程 (Moeckel et al., 2009)
Fig. 1 The main processes of forest filter effect (Moeckel et al., 2009)

叶片特征是影响大气 POPs 沉降到叶片的重要因素。通常认为, 尽管阔叶面积大于针叶, 但针叶表面较厚的蜡质层更有利于接收大气沉降的 POPs (Moeckel et al., 2009)。此外, 相较常绿阔叶, 针叶的叶寿命更长 (可达数年), 增加了叶片暴露时间, 有助于叶片吸收 POPs。例如: DDTs、HCHs 等有机氯类 POPs 在 3—5 a 的云杉、冷杉、高山松针叶内的浓度均随年龄增加而富集, 但是相对易降解的 PAHs 浓度则没有随叶龄增大而增加的趋势, 表明化合物性质等因素也会影响大气 POPs 向叶片的沉降 (Luo et al., 2020a)。

2.1.2 叶片接收 POPs 沉降的机制

在研究叶片接收 POPs 沉降的过程中, 通常把植物叶片结构抽象为外表皮和内部库两部分。相应地, 其动态机制也被划分为表面吸附 (surface adsorption) 和向内部库渗透 (penetration) 两个过程 (Wild et al., 2006; Nizzetto and Perlinger, 2012)。气态 POPs 直接被外表皮的角质层吸附或通过气孔扩散进入植物体内 (图 2)。该吸收过程通常具有较高的速率, 且主要与温度和 POPs 的理化性质 (如辛醇 - 水分配系数 K_{OA}) 呈显著相关趋势。通常认为, 大分子的气态 POPs 更易被角质层吸收并进一步向叶片内部扩散。而吸附到大气颗

粒物上的 POPs 或随颗粒物直接进入气孔、或被截留在叶片表面, 叶片表面绒毛或凝结在叶片表面的水分在一定程度上可以增强大气颗粒物与叶片的“黏性” (Gong et al., 2021)。

被吸附在叶片表面的 POPs 可进一步经质外体或共质体向叶片内部组织迁移, 到达叶肉细胞的细胞壁和细胞质, 并分布在液泡、叶绿体等细胞器表面 (Wild et al., 2006)。最终, 约 1/4 的 POPs 进入叶片内部并储存在聚合脂质中 (Barber et al., 2003; Li and Chen, 2014), 只有很少部分 POPs 可以进一步经韧皮部运输到其他植物组织中。目前对于叶片吸收 POPs 的微观机制依然有待深入研究, POPs 在叶片内的迁移转化以及分解的途径、关键过程、速率等科学问题尚未得到明确的解答。此外, 叶表面气孔和绒毛等因素对大气 POPs 向叶片沉降的影响也不是十分明晰, 需要更多研究。

2.2 大气 POPs 向树皮的沉降

2.2.1 树皮吸收大气 POPs 的特征

叶片吸收是森林植被接收大气 POPs 沉降的主要途径, 树皮也同样可以接收大气 POPs 沉降。树皮上的皮孔是植物茎与外界进行气体交换的通道, 也是树皮吸收大气 POPs 的通道。

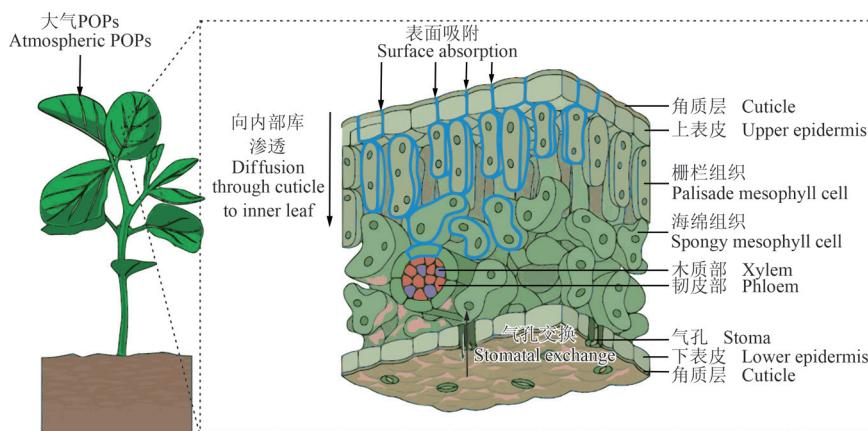


图2 叶片吸收大气 POPs 沉降的主要途径 (Gong et al., 2021)

Fig. 2 The pathways of POP uptake by leaves (Gong et al., 2021)

大气 POPs 进入树皮的方式有两种: 气相扩散和颗粒截留。气态 POPs 可以经扩散作用进入皮孔, 并积累到树皮脂质中; 吸附到大气颗粒物上的 POPs 则主要在干湿沉降的作用下积累在皮孔中 (Zhao et al., 2008)。树皮的脂质含量、比表面积、大气 POPs 浓度、温度等气象条件以及暴露时间等因素都会影响树皮对 POPs 的吸收 (Simonich and Hites, 1995a)。

距离污染源越近时, 大气环境中的 POPs 浓度越高, 树皮内的 POPs 浓度也越高 (Hermanson and Hites, 1990; 罗东霞和杨瑞强, 2016)。鉴于此, 树皮已经被用作反演大气 POPs 浓度的工具 (Simonich and Hites, 1995b; McDonald and Hites, 2003; Salamova and Hites, 2010; Peverly et al., 2015)。例如: Peverly et al. (2015) 使用树皮反演了全球大气 DDTs 浓度, 抓取到南亚、东南非洲、东欧、美国西南沿海等主要的 DDTs (历史) 使用 / 排放重点区域树皮中的高浓度 DDTs。

树皮中的 POPs 难于降解, 特定年份树干中的 POPs 随形成层的分裂保存在新的次生结构 (如木栓质和年轮) 中, 因此, 树木年轮也可用于记录大气 POPs 的年代变化趋势。例如: Wang et al. (2021) 使用树木年轮反演了过去一个世纪中 (1916—2018 年) 青藏高原东南部的大气 PAHs 年代序列, 发现其波动趋势与重要历史事件 (如第二次世界大战、西藏和平解放等) 存在对应关系。

2.2.2 树皮接收大气 POPs 沉降的微观机制

大气 POPs 经树皮皮孔扩散、渗透并直接沉积到树皮形成层中。形成层在树木生长过程中分裂

为新的次生结构 (如木栓质和树木年轮), 这些次生结构中含有软木脂, 可能是 POPs 的主要储存介质。

树皮皮孔吸收气态 PAHs 的过程可以划分为三个阶段: 线性吸收阶段、曲线吸收阶段和平衡阶段 (Rauert et al., 2017)。相较树叶吸收, 树皮对 POPs 的吸收速率往往较慢, 其达到大气 - 树皮界面平衡的时间也更长, 可能需要数年。PAHs 的树皮 - 大气分配系数 (K_{BA}) 与污染物的 K_{OA} 值正相关, 且当 $K_{BA} > 6$ 时, 云杉树皮的吸收量随时间呈线性变化趋势。进一步的估算表明, 单棵云杉树皮的 PAHs 年吸收量可达 306 ng (Rauert et al., 2017)。

对于树皮吸收的大气 POPs 是否进入树干这一问题, 不同研究的结论存在较大差异。Rauert et al. (2017) 认为不考虑风速和温度的影响下, 树皮每年积累的 POPs 质量可达树干积累量的 50 倍; 而 Odabasi et al. (2015) 的则发现树干中 POPs 的积累量显著高于树皮的积累量。树皮及树干吸收大气 POPs 的研究还很稀少, 相关问题需要进一步探讨。

2.3 大气 POPs 向林下苔藓 / 地衣的沉降

2.3.1 苔藓 / 地衣对大气 POPs 的吸收特征

林下苔藓和地衣也可以接收大气 POPs 沉降, 但这一过程通常会被忽视。苔藓没有根, 由单层或几层细胞组成, 表面角质层不发达, 植物体接近地面的部分腐烂, 不与地表接触; 地衣由真菌和藻类组成, 没有表皮蜡质和复杂的维管组织 (Augusto et al., 2013)。鉴于苔藓和地衣不存在

根吸收途径，叶片吸收成为 POPs 进入苔藓 / 地衣的唯一途径 (Kylin and Bouwman, 2012)。

对苔藓 / 地衣和树木叶片的 POPs 组成进行对比可以发现，苔藓和地衣中易吸附到大气颗粒物上的 POPs 种类所占比例通常较高 (Liu et al., 2005)，这与叶片 POPs 组成截然不同 (Thomas, 1986; Muir et al., 1993; Ockenden et al., 1998)。Schrlau et al. (2011) 进一步发现降雪和苔藓 / 地衣中 POPs 组成谱十分相似，证实苔藓 / 地衣吸收的 POPs 主要来自湿沉降。此外，苔藓和地衣中还可以测得相对较高含量的 HCHs (Kylin and Bouwman, 2012)。HCHs 是 POPs 中亲水性相对最强的物质，其在苔藓 / 地衣中的相对高含量进一步证实苔藓 / 地衣主要接收湿沉降中的 POPs。

气象条件是控制苔藓 / 地衣吸收 POPs 湿沉降的关键因素 (Liu et al., 2005; Yogui et al., 2011)；同时，苔藓 / 地衣的比表面积、寿命和脂质含量、POP 理化性质 (Ockenden et al., 1998) 等也会影响苔藓 / 地衣对 POPs 的吸收。

2.3.2 苔藓 / 地衣吸收 POPs 的机制

苔藓 / 地衣的叶片为单细胞结构，具有叶片比表面积大、没有角质层和气孔以及没有根部和维管组织等特点 (张淑娟和杨瑞强, 2014)。不同于树木叶片表面蜡质对 POPs 向植物体内运输的限制，苔藓 / 地衣简单的叶片结构更有利于 POPs 进入有机组织内 (Augusto et al., 2013)。研究表明小分子 POPs 在地衣表面扩散很快，而大分子 POPs 则可能因为更易与大气颗粒物结合而降低了向苔藓 / 地衣有机组织扩散的速率 (Baur et al., 1997)。

苔藓 / 地衣接收 POPs 大气沉降的能力与 POPs 的 $\log K_{\text{OA}}$ 有关：Ockenden et al. (1998) 在挪威的研究发现 PCBs 的地衣 - 大气分配系数大小为 $10^{1.5}—10^4$ ，均与 $\log K_{\text{OA}}$ 呈正相关；在加拿大测得的六种 PCBs 的植物 - 大气富集因子 (f_{BCF} ，即地衣中 POPs 浓度 / 大气中 POPs 浓度) 大小范围是 $8.8 \times 10^6—2.3 \times 10^7$ ，且 $\log f_{\text{BCF}}$ 也与 $\log K_{\text{OA}}$ 显著正相关 (Muir et al., 1993)。因此，尽管扩散速度偏慢， $\log K_{\text{OA}}$ 大的 POPs (即大分子 POPs) 在苔藓 / 地衣体内的富集总量 (容量) 往往比小分子 POPs 更高。

2.4 不同植物组织接收大气 POPs 沉降的特征比较

综合上述信息，整理了植物不同组织接收大气 POPs 沉降的特点和机制 (表 1)。其中叶片主

要吸收气态 POPs，树皮则以接收大气颗粒物上的 POPs 为主；而苔藓和地衣接收的 POPs 主要来自于湿沉降。

2.5 影响森林植被接收 POPs 沉降的因素

综合前述讨论，可以把影响森林植被接收 POPs 沉降的因素归纳为：POP 理化性质及其环境浓度、植物特征和环境条件。

2.5.1 POPs 理化性质及其环境浓度

辛醇 - 水分配系数 (K_{OW})、 K_{OA} 以及亨利定律常数 (H) 通常用于描述 POPs 类污染物的理化性质。这三个参数分别表征平衡状态下 POPs 在有机质 - 水、有机质 - 空气和水 - 空气界面的分配状况，三个参数的基本关系为： $K_{\text{OA}} = K_{\text{OW}} \times R \times T / H$ ，式中 R 为理想气体常数， T 为绝对温度。通常认为分子量与 POPs 的理化性质存在显著的联系：大分子的污染物 K_{OA} 和 K_{OW} 值偏高、而 H 值偏低，即大分子污染物具有较高的亲脂性、较低的亲水性和挥发性；小分子化合物与之相反。

对于叶片吸收， K_{OA} 控制着 POPs 在大气 - 叶片界面的分配行为。现有观测发现大分子的 POPs 更易于吸附在叶片的角质层中 (Lichiheb et al., 2016)。但也有研究发现尽管植物 - 大气分配系数的对数 ($\log K_{\text{PA}}$) 与 $\log K_{\text{OA}}$ 存在正相关关系 (Simonich and Hites, 1995a; Ockenden et al., 1998; Thomas et al., 1998)，但斜率仅为 0.35—0.53，表明大分子 POPs 在向叶片内部渗透的过程中可能会遇到更多的阻力。

大气 POPs 浓度也是影响植物吸收的重要因素。植物体中 POPs 的浓度随大气 POPs 浓度的变化而变化 (Hermanson and Hites, 1990)。例如：树叶中 POPs 的空间分布显示大气 POPs 源区树叶中 POPs 浓度也更高 (Salamova and Hites, 2010; Peverly et al., 2015; Syed et al., 2017)。Nizzetto et al. (2008) 专门探讨了大气 PCBs 浓度对叶片浓度的影响，发现相对易于波动的大气浓度和叶片浓度， $\log K_{\text{PA}}$ 大体可以稳定在一个数量级 (0.78—1.96)，进而提出应该用大气浓度校正的叶片浓度去表征叶片吸收大气 POPs 的能力。

2.5.2 植物特征

叶片的种类、比叶面积 (specific leaf area, SLA)、气孔密度、寿命以及叶片和树皮的脂质含量等特征都会影响植物对 POPs 的吸收 (孙海峰等, 2013)。其中蜡质含量是主要影响因素 (Franzaring and van der Eerden, 2000)。

表1 不同植物介质接收大气 POPs 沉降的特点
Tab. 1 Differences in the uptake of POPs by different plant media

介质种类 Media type	生命周期 Life cycle	脂质含量 Lipid content	主要吸收对象 Main absorption target	吸收机制 Uptake mechanism	应用价值 Application
树叶 Foliage	相对较短(数月至几年)。 Relatively short (months to years).	阔叶含角质层和聚合脂质, 针叶表面具有较厚的蜡质层。 Broad leaves with cuticle and polymeric lipids, while needles with thick wax on surface.	POPs 气态干沉降及少量大气颗粒物上的 POPs。 Dry deposition of gas-phase POPs and a small amount of particulate POPs.	叶表面蜡质吸收气态 POPs; 气孔少量吸收气态和颗粒物上的 POPs。 Leaf surface waxes absorb gas-phase POPs; stomata absorb small amounts of gaseous and particulate POPs.	可作为大气被动采样器, 反演气态 POPs 的空间变化趋势。 Used as passive air sampler to describe spatial distributions of gaseous and particulate POPs.
树皮 Bark	生命周期长, 通常与树木年龄相同。 Long life cycle, usually the same age as the tree.	含软木脂, 单位面积蜡质含量高。 Contains cork fat, high lipid content per unit area.	同时吸收气态和大气颗粒物上的 POPs。 Simultaneous absorption of gas-phase and particulate POPs.	皮孔吸收气态和大气颗粒物上的 POPs。 Uptake of gas- and particle-phase POPs by lenticule.	可作为大气被动采样器, 反演气态和大气颗粒物上的 POPs 的空间变化趋势。 Used as passive air sampler to describe spatial distributions of atmospheric POPs.
树干 Tree wheel	生命周期长, 通常与树木年龄相同。 Long life cycle, usually the same age as the tree.	含软木脂。 Contains cork fat.	同时吸收气态和大气颗粒物上的 POPs。 Simultaneous absorption of gas-phase and particulate POPs.	树皮吸收的 POPs 随形成层细胞分化而沉积在软木脂中。 Bark-uptake POPs accumulate in cork resin with the differentiation of formation layer cells.	可用于反演大气 POPs 的时间变化趋势。 Used to reconstruct history of atmospheric POPs.
苔藓/地衣 Moss/lichen	生命周期长, 但不确定具体年龄。 Long life cycle, but uncertain age.	表面角质层不发达。 Undeveloped surface cuticle.	以湿沉降颗粒物上的 POPs 和高水溶性的 POPs 为主。 Dominated by particulate POPs and strongly water-soluble gas-phase POPs in wet deposition.	湿沉降冲刷的 POPs 直接经叶片吸收进入到苔藓/地衣组织内部。 POPs in wet deposition are directly absorbed by the spatial trends of wet leaves and then migrate into the moss/lichen tissue.	可用于监测湿沉降 POPs 的空间变化趋势。 Used to monitor the spatial trends of wet deposition POPs.

树叶特征影响 POPs 向植物体沉降的研究较为丰富。例如: Tian et al. (2019) 选取上海四个树种(常绿树种、落叶树种以及针叶树、阔叶树)对影响叶片吸收 PAHs 的主要因子进行研究, 发现叶片 PAHs 浓度与蜡质含量呈正相关, 与 SLA、气孔密度呈负相关, 相关系数分别为 3.31、-2.55 和 -3.29, 通过典型相关分析发现叶片中高分子量的 PAHs 主要受蜡质和大气颗粒物的影响。Luo et al. (2020a) 通过多元线性回归的方法得出蜡质含量和年龄是影响针叶吸收 POPs 的主要因素。另外, 针对同一植物不同组织的研究也发现, 树皮、叶片、种子的蜡质含量不同(树皮>针叶>阔叶>种子), PAHs 浓度也不同(Simonich and Hites, 1994a)。气孔也会影响吸收, 如光照处理下(气孔打开)植物对 PCBs 的吸收速率显著高于黑暗处理(气孔关闭)(Barber et al., 2002b)。

2.5.3 环境(气象)条件

环境条件变化影响 POPs 的理化性质和植物的生理特征, 进而影响叶片-大气间 POPs 交换方向及通量。

温度是控制 POPs 环境行为的关键因素: 温度较高时, POPs 倾向于向大气扩散, 叶片吸收能力降低; 而低温则有利于大气 POPs 向植物叶片的沉降。例如: Simonich and Hites (1994b) 发现 PAHs 在夏季呈现从叶片向大气挥发的趋势, 而春秋季节存在大气向叶片沉降的趋势。此外, 高温时植物叶片气孔倾向于关闭状态, 会降低 POPs 在大气-叶片界面的交换速率(Barber et al., 2002b)。有研究显示, 若全球平均气温升高 2℃, 树冠的 POPs 储量则会减少 15%—25% (Nizzetto and Perlinger, 2012)。

降水或降雪可以冲刷大气中的 POPs, 增

加 POPs 与植被的接触机会，进而增大植被对 POPs 的吸收。例如：南极地衣多溴联苯醚（polybrominated diphenyl ethers, PBDEs）浓度与当地降水呈正相关（Yogui et al., 2011）；年降水量增加 3 倍可使森林 POPs 储量增加 2%—7%（Nizzetto and Perlinder, 2012）。

综合而言，季节变化会引起温度、降水和植物生长特性变化，从而改变植物体积累 POPs 沉降的速率。例如：Ray et al. (2021) 发现植物叶片中 PAHs 的积累速率随季节变化，其中冬季（12 月一次年 2 月）最高，而秋季最低。

3 植被 POPs 向林下土壤沉降的过程

被叶片、树皮和林下植被吸收的 POPs，可以进一步向地表沉降。其沉降方式主要包括叶片凋落（litterfall）和穿透雨（throughfall）两种形式。此外，林下土壤的有机质含量上限可达 40%，森林土壤亦可以通过气 - 土交换直接接收气态 POPs。

3.1 叶片凋落

季节性阔叶林的叶片通常在生长季末期即开始死亡和凋落，常绿针阔叶树种尽管叶寿命较长（超过 1 a），也存在叶片更新的现象。被叶片吸收的 POPs 可以通过叶片凋落到达林下土壤，这是大气 POPs 向森林土壤输送的主要途径（Moeckel et al., 2009; Bandowe et al., 2018）。模型模拟显示，当 $\log K_{OA}$ 在 7—11 时，污染物最易通过叶片凋落的方式进入土壤（Mclachlan and Horstmann, 1998）。在意大利 Lys 山谷，生长季末期森林中 PCBs 的沉降主要与凋落物总量有关（Nizzetto et al., 2006）。Moeckel et al. (2009) 则估算了北方森林生态系统 PCBs 的沉降通量，计算出叶片凋落的 PCBs 沉降通量为 $330 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

3.2 穿透雨导致的 POPs 沉降

降水穿过树冠后沉降到林下土壤，这一过程称为穿透雨。降水发生时，水滴会在叶片上短暂停留。这一过程会促使叶片上的 POPs 再次从叶片上溶出，并随降水到达地表（Chen et al., 2008; Feng et al., 2017）。此外，尽管常绿针叶树种的叶寿命较长，但其表面的蜡质会在穿透雨的作用下脱落，将吸附在蜡质上的 POPs 携带到地表（薛永刚等, 2013）。这一过程引起的 POPs 沉降通常也被归入穿透雨的范畴。在瑞典西海岸森林中的观测发现，针叶林中穿透雨导致 PCBs 沉降通量是

叶片凋落通量的 2 倍，而 PAHs 的穿透雨沉降通量可以达叶片凋落通量的 5 倍（Brorström-Lundén and Löfgren, 1998）。

综合主要的沉降方式，Moeckel et al. (2009) 估算出亚寒带北方森林 PCBs 从林冠向林下沉降的总通量为 $1.4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ 。从全球角度看，由于热带的叶寿命更短、降水更频繁，热带雨林单位面积上的 POPs 沉降量高于温带森林和北方森林（Gong et al., 2021）。

4 森林 POPs 的后沉积过程

一般而言，在沉降到森林土壤后，大部分 POPs 都将脱离 POPs 的全球大循环，因而森林土壤被认为是 POPs 的“最终汇”（final sink）。但是，POPs 在林内依然会经历微弱的迁移转化过程，包括植被 POPs 的释放和损失、林下土壤 POPs 的迁移转化、POPs 在森林食物网中的传递以及森林火灾等过程导致的 POPs 再释放。

4.1 植被的 POPs 释放及损失

理论上，污染物的界面交换过程都是双向的（李彤彤等, 2020）。本文着重强调 POPs 向植被的沉降过程，但植被（尤其是叶片）中 POPs 的释放同样不容忽视。此外，植被中 POPs 的损失还包括 POPs 的降解（光解）、稀释等过程。

在叶片吸收 POPs 的研究早期，已在实验室开展了叶片 POPs 释放动力学的模拟研究（Schreiber and Schoenherr, 1992; Hauk et al., 1994），结果普遍认为叶片吸收 POPs 的效率同时受到吸收和释放两个过程的影响，但吸收速率常数往往比释放速率常数高 1—2 个数量级（Schreiber and Schoenherr, 1992; Di Guardo et al., 2008），表明释放过程往往更为缓慢，其所需要的时间也更长（Goss, 1997）。例如：Barber et al. (2003) 发现即便将大气中的污染物浓度降为 0，经过 52 d 的释放之后，仍会有超过 25% 的 PCBs 残留在叶片中。

对于叶片 POPs 的降解、稀释等过程，当前的研究还十分有限。即便已有研究发现邻位取代和三个氯原子相邻的 PCBs 可能通过光解去除，其效率也被认为远低于生长稀释导致的浓度降低（Zhang et al., 2017），但生长稀释的重要性还没有得到实验数据的直接证实。

4.2 土壤 POPs 的迁移和损失

当植被吸收的 POPs 进入林下土壤后, 其在林内的循环过程则变得复杂多样 (Horstmann and McLachlan, 1996; Wania and McLachlan, 2001)。一方面, 林下土壤是 POPs 的重要储库, 尤其是表层土壤含有高浓度的有机质, 有利于 POPs 积累 (Moeckel et al., 2008; Nam et al., 2008; Gong et al., 2010; Aichner et al., 2013; De Nicola et al., 2014; Camenzuli et al., 2016; Syed et al., 2017)。另一方面, 表层土壤逐渐被微生物降解, 导致其储存 POPs 的能力下降。在这种情况下, 部分小分子 (或水溶性相对强的) POPs 通过下渗、淋溶等作用流向深层土壤或水体环境 (如壤中流、地表径流或下游河流等); 部分大分子 POPs 则固定在原土层 (Krauss et al., 2000; Moeckel et al., 2008; Komprdová et al., 2016); 也有部分 POPs 通过向大气挥发 (郑丽荣等, 2017; Cabrerizo et al., 2018)、微生物降解 (Borja et al., 2005; Pieper, 2005) 或食物链传递的形式离开森林土壤。

在森林土壤垂直剖面上, POPs 的浓度峰值通常出现在表层。例如: 西藏森林土壤腐殖质中 POPs 的含量普遍高于深层土壤 (Wang et al., 2014; Xue et al., 2018), 且 POPs 向深层土壤的年均淋溶率仅为 0.03%—3.2% (Wang et al., 2014)。Moeckel et al. (2008) 的研究也表明 POPs 在北方森林土壤中的淋溶较少, 土壤中 PCBs 浓度的峰值在 O_{e3} 层。但是, 在温带森林和热带森林, 降水过程会影响林下表层土壤中 POPs 的分布 (Zheng et al., 2015; Wang et al., 2018a)。

森林土壤中 POPs 的淋溶迁移受土壤有机质、森林类型和土壤理化性质的影响。阔叶林土壤中 POPs 的迁移速率高于针叶林 (Komprdová et al., 2016; Wang et al., 2018b), 主要是由于阔叶林中的凋落物和有机质更新速度更快 (孙军亚等, 2019)。有研究发现, 在北方森林的土壤剖面中, 小分子 PCBs 易于向下层土壤淋溶, 而大分子 PCBs 在土壤剖面中非常稳定, 很少发生转移 (Moeckel et al., 2008)。在青藏高原土壤中也发现小分子 PCBs 易于发生垂直易位, 最终储存于土壤深部 (Wang et al., 2014)。相反, 酸性土壤中 POPs 淋溶较多, 使得土壤深层的 POPs 浓度升高 (Moeckel et al., 2008)。

4.3 POPs 在森林食物链中的生物富集与放大

进入林下土壤的 POPs 也可能被蚯蚓等地下动物摄入, 从而进入食物链, 最终对高营养级动物甚至当地居民的健康产生风险。由于森林食物网较为复杂, 且采样难度大, 目前关于森林生态系统食物链 / 网中 POPs 富集的系统性研究十分罕见。仅有的研究发现, 林地土壤 - 蚯蚓 - 刺猬食物链中的 PCBs 生物 - 土壤富集因子为 1.09—2.76, 略有放大作用。其中, PCBs 主要富集在刺猬的血液和毛发中 (Vermeulen et al., 2010)。总之, 目前缺乏森林动物对沉降 POPs 吸收能力的系统评估, 这是目前森林 POPs 沉降研究尚未填补的空白。

4.4 森林火灾导致的 POPs 释放

森林过滤效应导致森林和林下土壤成为全球 POPs 的汇。如前所述, 仅有淋溶、降解等少数过程可以导致森林中的 POPs 发生损失, 但这些过程的作用相对于森林中强势的 POPs 沉降过程和储存能力几乎可以忽略。但近年来随着气候变化和人类活动的加剧, 区域性大规模森林火灾的发生频率越来越高、发生范围也越扩越大 (Kong et al., 2003; Wang et al., 2017a)。

森林火灾释放 POPs 的途径有两种。首先, 木材等生物质在燃烧过程中发生不完全裂解, 可以产生 PAHs、多氯萘、二噁英等 POPs (Primbs et al., 2008; Chi et al., 2016; Wang et al., 2017b)。据估算, 非洲森林火灾每年释放的二噁英为 (180 ± 25) kg, 对当地二噁英的排放贡献达 10% (Lammel et al., 2013)。其次, 森林火灾能够迫使原本储存在树叶、树干和土壤中的 POPs 重新释放到大气中 (García-Falcón et al., 2006; Choi, 2014)。尤其是 DDTs、HCHs 等人工合成的 POPs 不会在木材燃烧过程中生成, 但其对当地大气的贡献率仍不可忽视 (Genualdi et al., 2009; Wang et al., 2018a; Gong and Wang, 2021)。

这些林火释放的 POPs 再次进入大气中, 不仅对消防员和当地居民的生命健康造成威胁 (Navarro et al., 2017), 还会通过大气远距离传输向偏远地区迁移 (Crutzen and Andreae, 1990), 抵消森林长期以来通过吸收大气 POPs 而对偏远地区产生的保护作用。例如: Luo et al. (2020b) 通过卫星遥感和模拟发现, 俄罗斯北方森林火灾是北极大气 PAHs 的主要排放源。同样, 在青藏高原喜马拉雅山脉地区的研究也发现, 喜

马拉雅南坡的林火对青藏高原非季风期大气 POPs 和 PAHs 浓度的贡献达到 25% (Gong and Wang, 2021)。从全球尺度看, 火灾导致的森林 POPs 释放通量已经超过森林地区 POPs 沉降通量的 15% (Gong and Wang, 2021)。在未来气候变化的背景下, 森林火灾释放将成为 POPs 的“二次排放源”, 甚至可能成为削弱《斯德哥尔摩公约》执行效果的关键因素 (Gong and Wang, 2022)。因此, 理应对森林火灾排放进行更进一步的研究。

5 研究展望

本文综述了森林地区 POPs 沉降的基本过程和机制, 并进一步探讨了沉降到林下土壤的 POPs 的循环和释放过程。在此基础上, 提出如下亟需研究的重要方向:

(1) 大气 POPs 向植物沉降的过程基本清晰, 但器官及分子尺度的机制尚不明确。

界面交换是大气 POPs 向森林植被沉降的关键过程。当前对于大气 - 植物的界面交换的研究, 多着眼于区域等宏 / 中观尺度, 很少涉及从器官到分子的微观尺度。荧光显微电镜为研究树叶吸收 POPs 的微观机制提供了可能, 但当前的研究以静态观测为主, 无法探测 POPs 进入植物体的路径、方式和驱动力。此外, 当前对于吸收机制的分析大多基于野外实测资料, 这些数据无法准确排除环境因素的影响, 使结论的可靠性降低。

(2) 林下沉降及循环过程的观测尚显不足, 尤其缺乏高精度的在线观测。

POPs 在环境中的含量通常呈现为痕量水平, 尤其是在偏远地区, 其浓度水平更低。因此, 测定偏远地区森林环境中的 POPs 需要大量的样品。这就限制了林下 POPs 沉降和循环过程的观测。即便当前已经进行了尝试, 大多也只能用牺牲时间分辨率的方式增加样品量, 导致无法进行高精度的观测, 更遑论建立在线观测方法。因此, 很难从细节上探讨降水、蜡质脱落、地表及地下径流等过程对林下 POPs 沉降和循环的影响。

(3) 缺少对 POPs 在森林各介质中分布规律的总结。

森林生态系统结构复杂多样, 不同生境类型、不同植被物种、不同营养器官对大气 POPs 沉降的吸收规律往往具有很大的差异, 缺少理论层面的规律总结和提炼。尤其是森林食物网中 POPs 富集和传递的研究更是微乎其微。一方面, 这不利于

全球森林 POPs 数据的比较; 另一方面, 也无法通过构建模型等手段加深对森林 POPs 循环及其对全球 POPs 循环影响的认识。因此, 应当进一步开展全球不同区域森林 POPs 的观测, 为提炼规律积累数据, 进而建立全球统一的森林 POPs 观测体系。

(4) 当前研究对气候变化背景下森林火灾 POPs 释放机制的重视不够。

森林火灾是当前气候学、生态学和大气环境科学的研究热点, 但森林火灾研究涉及的污染物往往是二氧化碳、大气颗粒物、氮氧化物等常量污染物。对于 POPs 等具有较高毒性的全球性污染物的林火释放研究十分有限。考虑到 POPs 自身的持久性以及林火释放 POPs 进一步向极地地区传输的可能性, 林火排放 POPs 的时空特征、未来趋势及其对全球环境的影响都理应成为未来研究的重点。

(5) 森林区常规污染物干湿沉降的研究较为全面, 但 POPs 沉降与其他污染物沉降的耦合关系研究依然薄弱。

作为有机污染物, POPs 与环境有机碳具有天然的亲和性; 诸多研究证实黑碳类物质也对 POPs 有强烈的吸附能力。同时, 大气中的氮氧化物、云凝结核、臭氧、挥发性有机物等物质或会影响 POPs 的环境归趋, 或与 POPs 具有同源性。此外, 水汽等无机成分也可能在 POPs 沉降过程中起到关键作用。因此, 应当从更大视角去看待 POPs 在森林生态系统的沉降过程, 建立森林多污染物干湿沉降耦合模式, 揭示复杂体系下痕量污染物的相互作用机制。

参考文献

- 李彤彤, 谢淑雅, 刘颖. 2020. 植物影响空气中持久性有机污染物的研究进展 [J]. 环境化学, 39(4): 891–899. [Li T T, Xie S Y, Liu Y. 2020. Research progress on effects of vegetation on persistent organic pollutants (POPs) in the air [J]. Environmental Chemistry, 39(4): 891–899.]
- 罗东霞, 杨瑞强. 2016. 云南省树皮样品中多环芳烃和有机氯农药的浓度分布及来源解析 [J]. 环境化学, 35(8): 1601–1610. [Luo D X, Yang R Q. 2016. Distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the tree bark from Yunnan Province [J]. Environmental Chemistry, 35(8): 1601–1610.]

- 孙海峰, 朱亚先, 张 勇. 2013. 持久性有机污染物在大气与植物间交换过程研究进展 [J]. 环境化学, 32(5): 734–741. [Sun H F, Zhu Y X, Zhang Y. 2013. Research progress in the process of air-vegetation transfer of persistent organic pollutants (POPs) [J]. *Environmental Chemistry*, 32(5): 734–741.]
- 孙军亚, 金星龙, 杨瑞强, 等. 2019. 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, 38(6): 1223–1231. [Sun J Y, Jin X L, Yang R Q, et al. 2019. Advances in research on environmental behaviors and effects of persistent organic pollutants in forest soil [J]. *Environmental Chemistry*, 38(6): 1223–1231.]
- 王传飞, 王小萍, 龚 平, 等. 2013. 植被富集持久性有机污染物研究进展 [J]. 地理科学进展, 32(10): 1555–1566. [Wang C F, Wang X P, Gong P, et al. 2013. Research progress in uptake of persistent organic pollutants by plants [J]. *Progress in Geography*, 32(10): 1555–1566.]
- 薛建芳, 史雅娟, 王尘辰, 等. 2018. 持久性有机污染物的作物吸收及迁移模型研究进展 [J]. 生态毒理学报, 13(1): 75–88. [Xue J F, Shi Y J, Wang C C, et al. 2018. Assessment of POPs absorption in agriculture crops using migration models: a review [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 13(1): 75–88.]
- 薛永刚, 龚 平, 王小萍, 等. 2013. 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, 32(2): 278–287. [Xue Y G, Gong P, Wang X P, et al. 2013. Environmental behaviors of the persistent organic pollutants in forest ecosystem [J]. *Progress in Geography*, 32(2): 278–287.]
- 张淑娟, 杨瑞强. 2014. 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, 33(1): 37–45. [Zhang S J, Yang R Q. 2014. Application of lichens and mosses as biomonitor of atmospheric POPs pollution in remote areas: a review [J]. *Environmental Chemistry*, 33(1): 37–45.]
- 郑丽荣, 韩 昊, Prantar Kumar Mondal, 等. 2017. 持久性有机污染物土气交换过程及采样技术的研究进展 [J]. 四川环境, 36(4): 154–157. [Zheng L R, Han H, Mondal P K, et al. 2017. A review of research on processes and techniques of air-soil exchange of persistent organic pollutants (POPs) [J]. *Sichuan Environment*, 36(4): 154–157.]
- Aichner B, Bussian B, Lehnik-Habrink P, et al. 2013. Levels and spatial distribution of persistent organic pollutants in the environment: a case study of German forest soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(22): 12703–12714.
- Augusto S, Mágua C, Branquinho C. 2013. Guidelines for biomonitoring persistent organic pollutants (POPs), using lichens and aquatic mosses—a review [J]. *Environmental Pollution*, 180: 330–338.
- Bandowe B A M, Bigalke M, Kobza J, et al. 2018. Sources and fate of polycyclic aromatic compounds (PAHs, oxygenated PAHs and azaarenes) in forest soil profiles opposite of an aluminium plant [J]. *Science of the Total Environment*, 630: 83–95.
- Barber J L, Kurt P B, Thomas G O, et al. 2002b. Investigation into the importance of the stomatal pathway in the exchange of PCBs between air and plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 36(20): 4282–4287.
- Barber J L, Thomas G O, Kerstiens G, et al. 2002a. Air-side and plant-side resistances influence the uptake of airborne PCBs by evergreen plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 36(15): 3224–3229.
- Barber J L, Thomas G O, Kerstiens G, et al. 2003. Study of plant-air transfer of PCBs from an evergreen shrub: implications for mechanisms and modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 37(17): 3838–3844.
- Baur P, Buchholz A, Schönherr J. 1997. Diffusion in plant cuticles as affected by temperature and size of organic solutes: similarity and diversity among species [J]. *Plant, Cell & Environment*, 20(8): 982–994.
- Borja J, Taleon D M, Auresenia J, et al. 2005. Polychlorinated biphenyls and their biodegradation [J]. *Process Biochemistry*, 40(6): 1999–2013.
- Brorström-Lundén E, Löfgren C. 1998. 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*, 102(1): 139–149.
- Cabrerizo A, Muir D C G, De Silva A O, et al. 2018. Legacy and emerging persistent organic pollutants (POPs) in terrestrial compartments in the high Arctic: sorption and secondary sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(24): 14187–14197.
- Camenzuli L, Scheringer M, Hungerbühler K. 2016. Local organochlorine pesticide concentrations in soil put into a global perspective [J]. *Environmental Pollution*, 217: 11–18.

- Chen D Z, Liu W J, Liu X D, et al. 2008. Cold-trapping of persistent organic pollutants in the mountain soils of western Sichuan, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(24): 9086–9091.
- Chi K H, Hung N T, Lin C Y, et al. 2016. Evaluation of atmospheric PCDD/Fs at two high-altitude stations in Vietnam and Taiwan during Southeast Asia biomass burning [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 16(11): 2706–2715.
- Choi S D. 2014. Time trends in the levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pine bark, litter, and soil after a forest fire [J]. *Science of the Total Environment*, 470/471: 1441–1449.
- Crutzen P J, Andreae M O. 1990. Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles [J]. *Science*, 250(4988): 1669–1678.
- De Nicola F, Baldantoni D, Alfani A. 2014. PAHs in decaying *Quercus ilex* leaf litter: mutual effects on litter decomposition and PAH dynamics [J]. *Chemosphere*, 114: 35–39.
- Di Guardo A, Nizzetto L, Infantino A, et al. 2008. Field derived accumulation and release kinetics of DDTs in plants [J]. *Chemosphere*, 72(10): 1497–1503.
- Feng D L, Liu Y, Gao Y, et al. 2017. Atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Shanghai: temporal and spatial variation, and global comparison [J]. *Environmental Pollution*, 230: 639–647.
- Franzaring J, van der Eerden L J M. 2000. Accumulation of airborne persistent organic pollutants (POPs) in plants [J]. *Basic and Applied Ecology*, 1(1): 25–30.
- García-Falcón M S, Soto-González B, Simal-Gándara J. 2006. Evolution of the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in burnt woodland soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(3): 759–763.
- Genualdi S A, Killin R K, Woods J, et al. 2009. Trans-Pacific and regional atmospheric transport of polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in biomass burning emissions to western North America [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(4): 1061–1066.
- Gioia R, Sweetman A J, Jones K C. 2007. Coupling passive air sampling with emission estimates and chemical fate modeling for persistent organic pollutants (POPs): a feasibility study for northern Europe [J]. *Environmental Science & Technology*, 41(7): 2165–2171.
- Gong P, Wang X P, Sheng J J, et al. 2010. Variations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in atmosphere of the Tibetan Plateau: role of the monsoon system [J]. *Atmospheric Environment*, 44(21/22): 2518–2523.
- Gong P, Wang X P. 2021. Forest fires enhance the emission and transport of persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons from the central Himalaya to the Tibetan Plateau [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 8(7): 498–503.
- Gong P, Wang X P. 2022. Critical roles of secondary sources in global cycling of persistent organic pollutants under climate change [J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 6: 100064. DOI: 10.1016/j.hazadv.2022.100064.
- Gong P, Xu H, Wang C F, et al. 2021. Persistent organic pollutant cycling in forests [J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2(3): 182–197.
- Goss K U. 1997. Conceptual model for the adsorption of organic compounds from the gas phase to liquid and solid surfaces [J]. *Environmental Science & Technology*, 31(12): 3600–3605.
- Hauk H, Umlauf G, McLachlan M S. 1994. Uptake of gaseous DDE in spruce needles [J]. *Environmental Science & Technology*, 28(13): 2372–2379.
- Hermanson M H, Hites R A. 1990. Polychlorinated biphenyls in tree bark [J]. *Environmental Science & Technology*, 24(5): 666–671.
- Horstmann M, McLachlan M S. 1996. Evidence of a novel mechanism of semivolatile organic compound deposition in coniferous forests [J]. *Environmental Science & Technology*, 30(5): 1794–1796.
- Jaward F M, Di Guardo A, Nizzetto L, et al. 2005. PCBs and selected organochlorine compounds in Italian Mountain air: the influence of altitude and forest ecosystem type [J]. *Environmental Science & Technology*, 39(10): 3455–3463.
- Jurado E, Dachs J. 2008. Seasonality in the “grasshopping” and atmospheric residence times of persistent organic pollutants over the oceans [J]. *Geophysical Research Letters*, 35(17): L17805. DOI: 10.1029/2008GL034698.
- Kim S, Park J, Kim H J, et al. 2013. Association between several persistent organic pollutants and thyroid hormone levels in serum among the pregnant women of Korea [J]. *Environment International*, 59: 442–448.
- Komprdová K, Komprda J, Menšík L, et al. 2016. The

- influence of tree species composition on the storage and mobility of semivolatile organic compounds in forest soils [J]. *Science of the Total Environment*, 553: 532–540.
- Kong F H, Li X Z, Zhao S L, et al. 2003. Research advance in forest restoration on the burned blanks [J]. *Journal of Forestry Research*, 14(2): 180–184.
- Krauss M, Wilcke W, Zech W. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate [J]. *Environmental Pollution*, 110(1): 79–88.
- Kylin H, Bouwman H. 2012. Hydration state of the moss *Hylocomium splendens* and the lichen *Cladina stellaris* governs uptake and revolatilization of airborne α - and γ -hexachlorocyclohexane [J]. *Environmental Science & Technology*, 46(20): 10982–10989.
- Lammel G, Heil A, Stemmler I, et al. 2013. On the contribution of biomass burning to POPs (PAHs and PCDDs) in air in Africa [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(20): 11616–11624.
- Lee R G M, Coleman P, Jones J L, et al. 2005. 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]. *Environmental Science & Technology*, 39(6): 1436–1447.
- Li Q Q, Chen B L. 2014. Organic pollutant clustered in the plant cuticular membranes: visualizing the distribution of phenanthrene in leaf cuticle using two-photon confocal scanning laser microscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 48(9): 4774–4781.
- Lichiheb N, Personne E, Bedos C, et al. 2016. Implementation of the effects of physicochemical properties on the foliar penetration of pesticides and its potential for estimating pesticide volatilization from plants [J]. *Science of the Total Environment*, 550: 1022–1031.
- Liu X, Zhang G, Jones K C, et al. 2005. Compositional fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum plumaeformae* WILS.) from the northern slope of Nanling Mountains, South China [J]. *Atmospheric Environment*, 39(30): 5490–5499.
- Lohmann R, Northcott G L, Jones K C. 2000. Assessing the contribution of diffuse domestic burning as a source of PCDD/Fs, PCBs, and PAHs to the U. K. atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 34(14): 2892–2899.
- Luo J M, Han Y M, Zhao Y, et al. 2020b. Effect of northern boreal forest fires on PAH fluctuations across the Arctic [J]. *Environmental Pollution*, 261: 114186. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114186.
- Luo Y D, Sun J Y, Wang P, et al. 2020a. Age dependence accumulation of organochlorine pesticides and PAHs in needles with different forest types, southeast Tibetan Plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 716: 137176. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137176.
- Mattina M J, Iannucci-Berger W, Dykas L. 2000. Chlordane uptake and its translocation in food crops [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(5): 1909–1915.
- McDonald J G, Hites R A. 2003. 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 & Technology*, 37(3): 475–481.
- McLachlan M S, Horstmann M. 1998. Forests as filters of airborne organic pollutants: a model [J]. *Environmental Science & Technology*, 32(3): 413–420.
- Meng W Y, Wang P, Yang R Q, et al. 2018. Altitudinal dependence of PCBs and PBDEs in soil along the two sides of Mt. Sygera, southeastern Tibetan Plateau [J]. *Scientific Reports*, 8(1): 14037. DOI: 10.1038/s41598-018-32093-y.
- Moeckel C, Nizzetto L, Di Guardo A, et al. 2008. Persistent organic pollutants in boreal and montane soil profiles: distribution, evidence of processes and implications for global cycling [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(22): 8374–8380.
- Moeckel C, Nizzetto L, Strandberg B, et al. 2009. Air-boreal forest transfer and processing of polychlorinated biphenyls [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(14): 5282–5289.
- Muir D C G, Segstro M D, Welbourn P M, et al. 1993. Patterns of accumulation of airborne organochlorine contaminants in lichens from the Upper Great Lakes Region of Ontario [J]. *Environmental Science & Technology*, 27(6): 1201–1210.
- Nadal M, Marquès M, Mari M, et al. 2015. Climate change and environmental concentrations of POPs: a review [J]. *Environmental Research*, 143: 177–185.
- Nam J J, Gustafsson O, Kurt-Karakus P, et al. 2008. Relationships between organic matter, black carbon and persistent organic pollutants in European background soils: implications for sources and environmental fate [J]. *Environmental Pollution*, 156(3): 809–817.
- Navarro K M, Cisneros R, Noth E M, et al. 2017. Occupational

- exposure to polycyclic aromatic hydrocarbon of wildland firefighters at prescribed and wildland fires [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(11): 6461–6469.
- Nizzetto L, Cassani C, Di Guardo A. 2006. Deposition of PCBs in mountains: the forest filter effect of different forest ecosystem types [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(1): 75–83.
- Nizzetto L, Pastore C, Liu X, et al. 2008. Accumulation parameters and seasonal trends for PCBs in temperate and boreal forest plant species [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(16): 5911–5916.
- Nizzetto L, Perlinger J A. 2012. Climatic, biological, and land cover controls on the exchange of gas-phase semivolatile chemical pollutants between forest canopies and the atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 46(5): 2699–2707.
- Ockenden W A, Steinnes E, Parker C, et al. 1998. Observations on persistent organic pollutants in plants: implications for their use as passive air samplers and for POP cycling [J]. *Environmental Science & Technology*, 32(18): 2721–2726.
- Odabasi M, Falay E O, Tuna G, et al. 2015. Biomonitoring the spatial and historical variations of persistent organic pollutants (POPs) in an industrial region [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(4): 2105–2114.
- Olatunji O S. 2019. Evaluation of selected polychlorinated biphenyls (PCBs) congeners and dichlorodiphenyl-trichloroethane (DDT) in fresh root and leafy vegetables using GC-MS [J]. *Scientific Reports*, 9(1): 538. DOI: 10.1038/s41598-018-36996-8.
- Peverly A A, Salamova A, Hites R A. 2015. Locating POPs sources with tree bark [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(23): 13743–13748.
- Pieper D H. 2005. Aerobic degradation of polychlorinated biphenyls [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 67(2): 170–191.
- Primbs T, Piekarz A, Wilson G, et al. 2008. Influence of Asian and western United States urban areas and fires on the atmospheric transport of polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, and fluorotelomer alcohols in the western United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(17): 6385–6391.
- Rauert C, Kananathalingam A, Harner T. 2017. Characterization and modeling of polycyclic aromatic compound uptake into spruce tree wood [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(9): 5287–5295.
- Ray D, Ghosh S K, Raha S. 2021. Seasonal foliar uptake of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons by some local plants in a tropical metropolis in India [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 12(2): 104–112.
- Salamova A, Hites R A. 2010. Evaluation of tree bark as a passive atmospheric sampler for flame retardants, PCBs, and organochlorine pesticides [J]. *Environmental Science & Technology*, 44(16): 6196–6201.
- Schreiber L, Schoenherr J. 1992. Uptake of organic chemicals in conifer needles: surface adsorption and permeability of cuticles [J]. *Environmental Science & Technology*, 26(1): 153–159.]
- Schrilau J E, Geiser L, Hageman K J, et al. 2011. Comparison of lichen, conifer needles, passive air sampling devices, and snowpack as passive sampling media to measure semi-volatile organic compounds in remote atmospheres [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(24): 10354–10361.
- Sheng J J, Wang X P, Gong P, et al. 2013. Monsoon-driven transport of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls to the Tibetan Plateau: three year atmospheric monitoring study [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(7): 3199–3208.
- Simonich S L, Hites R A. 1994a. Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere [J]. *Nature*, 370(6484): 49–51.
- Simonich S L, Hites R A. 1994b. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Science & Technology*, 28(5): 939–943.
- Simonich S L, Hites R A. 1995a. Organic pollutant accumulation in vegetation [J]. *Environmental Science & Technology*, 29(12): 2905–2914.
- Simonich S L, Hites R A. 1995b. Global distribution of persistent organochlorine compounds [J]. *Science*, 269(5232): 1851–1854.
- Syed J H, Iqbal M, Zhong G C, et al. 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chinese forest soils: profile composition, spatial variations and source apportionment [J]. *Scientific Reports*, 7(1): 2692. DOI: 10.1038/s41598-017-02999-0.
- Terzaghi E, Wild E, Zacchello G, et al. 2013. Forest Filter Effect: role of leaves in capturing/releasing air particulate matter and its associated PAHs [J]. *Atmospheric Environment*, 74: 378–384.
- Thomas G O, Smith K E C, Sweetman A J, et al. 1998. Further studies of the air-pasture transfer of polychlorinated

- biphenyls [J]. *Environmental Pollution*, 102(1): 119–128.
- Thomas W. 1986. Representativity of mosses as biomonitor organisms for the accumulation of environmental chemicals in plants and soils [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 11(3): 339–346.
- Tian L, Yin S, Ma Y G, et al. 2019. Impact factor assessment of the uptake and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by plant leaves: morphological characteristics have the greatest impact [J]. *Science of the Total Environment*, 652: 1149–1155.
- Vermeulen F, Covaci A, D'Havé H, et al. 2010. Accumulation of background levels of persistent organochlorine and organobromine pollutants through the soil-earthworm-hedgehog food chain [J]. *Environment International*, 36(7): 721–727.
- Wang C F, Wang X P, Gong P, et al. 2018a. Long-term trends of atmospheric organochlorine pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons over the southeastern Tibetan Plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 624: 241–249.
- Wang Q, Zhao Z, Ruan Y F, et al. 2018b. Occurrence and distribution of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in natural forest soils: a nationwide study in China [J]. *Science of the Total Environment*, 645: 596–602.
- Wang X P, Xue Y G, Gong P, et al. 2014. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Tibetan forest soil: profile distribution and processes [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(3): 1897–1904.
- Wang X Y, Meyer C P, Reisen F, et al. 2017b. Emission factors for selected semivolatile organic chemicals from burning of tropical biomass fuels and estimation of annual Australian emissions [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(17): 9644–9652.
- Wang X Y, Thai P K, Mallet M, et al. 2017a. Emissions of selected semivolatile organic chemicals from forest and savannah fires [J]. *Environmental Science & Technology*, 51(3): 1293–1302.
- Wang X Y, Wang C F, Gong P, et al. 2021. Century-long record of polycyclic aromatic hydrocarbons from tree rings in the southeastern Tibetan Plateau [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 412: 125152. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125152.
- Wania F, Mackay D. 1993. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions [J]. *Ambio*, 22(1): 10–18.
- Wania F, Mackay D. 1996. Peer reviewed: tracking the distribution of persistent organic pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 30(9): 390A–396A.
- Wania F, McLachlan M S. 2001. Estimating the influence of forests on the overall fate of semivolatile organic compounds using a multimedia fate model [J]. *Environmental Science & Technology*, 35(3): 582–590.
- Wild E, Dent J, Thomas G O, et al. 2006. Visualizing the air-to-leaf transfer and within-leaf movement and distribution of phenanthrene: further studies utilizing two-photon excitation microscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 40(3): 907–916.
- Xue Y G, Wang X P, Gong P, et al. 2018. Distribution and vertical migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in forest soil pits of southeastern Tibet [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 40(5): 1941–1953.
- Yang R Q, Zhang S J, Li A, et al. 2013. Altitudinal and spatial signature of persistent organic pollutants in soil, lichen, conifer needles, and bark of the southeast Tibetan Plateau: implications for sources and environmental cycling [J]. *Environmental Science & Technology*, 47(22): 12736–12743.
- Yogui G T, Sericano J L, Montone R C. 2011. Accumulation of semivolatile organic compounds in Antarctic vegetation: a case study of polybrominated diphenyl ethers [J]. *Science of the Total Environment*, 409(19): 3902–3908.
- Zhang S C, Yao H, Lu Y T, et al. 2017. Uptake and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals by maize from soil irrigated with wastewater [J]. *Scientific Reports*, 7(1): 12165. DOI: 10.1038/s41598-017-12437-w.
- Zhao Y L, Yang L M, Wang Q Q. 2008. 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 & Technology*, 42(16): 6046–6051.
- Zheng Q, Nizzetto L, Liu X, et al. 2015. Elevated mobility of persistent organic pollutants in the soil of a tropical rainforest [J]. *Environmental Science & Technology*, 49(7): 4302–4309.