

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022051902

丁洋, 黄焕芳, 张原, 等. 气候变化下土壤中持久性有机污染物的二次挥发、降解及毒性效应研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(12): 4338-4353.

DING Yang, HUANG Huanfang, ZHANG Yuan, et al. Re-volatilization, degradation, and toxicological effects of persistent organic pollutants (POPs) in soil under climate change: A review [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (12): 4338-4353.

## 气候变化下土壤中持久性有机污染物的二次挥发、降解及毒性效应研究进展\*

丁 洋<sup>1,2</sup>\*\* 黄焕芳<sup>3</sup> 张 原<sup>4</sup> 祁士华<sup>4</sup>

(1. 四川师范大学西南土地资源评价与监测教育部重点实验室, 成都, 610066; 2. 农田生态服务能力建设四川省高校工程中心, 成都, 610066; 3. 生态环境部华南环境科学研究所, 广州, 510530; 4. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉, 430078)

**摘 要** 全球气候变化是 21 世纪人类社会面临的巨大挑战, 其中, 气候变暖下的环境污染问题受到国际广泛关注. 持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 是一类具有半挥发性、难降解性、高毒性和高生物累积性的高关注度化学物质, 土壤是其主要储存库. 气候变暖直接或间接影响土壤中 POPs 的迁移转化及毒性效应, 可能放大 POPs 对区域乃至全球的生态与健康风险. 本文综述了土壤中 POPs 二次挥发和降解过程的国内外研究进展, 分别讨论了气候变化情景下土壤中 POPs 二次挥发、生物降解、光降解和毒性效应的动态变化趋势, 并归纳分析了土壤中 POPs 环境行为及毒性效应研究中尚待解决的问题, 以期气候变化与 POPs 全球循环及其环境风险相关研究提供参考.

**关键词** 新污染物, 土-气交换, 降解产物, 环境风险, 全球变暖.

## Re-volatilization, degradation, and toxicological effects of persistent organic pollutants (POPs) in soil under climate change: A review

DING Yang<sup>1,2</sup>\*\* HUANG Huanfang<sup>3</sup> ZHANG Yuan<sup>4</sup> QI Shihua<sup>4</sup>

(1. Key Laboratory of Land Resources Evaluation and Monitoring in Southwest, Ministry of Education, Sichuan Normal University, Chengdu, 610066, China; 2. Engineering Research Center for the Development of Farmland Ecosystem Service Functions, Sichuan Province, Chengdu, 610066, China; 3. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou, 510530, China; 4. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan, 430078, China)

**Abstract** Global climate change is a huge challenge facing the world in the 21st century, and environmental pollution under climate warming has received extensive international attention. Persistent organic pollutants (POPs) are substances of very high concern which are usually semi-volatile, highly resistant to degradation, highly toxic, and highly bioaccumulative. Soil is the main reservoir of POPs. Climate warming directly or indirectly affects the transportation, transformation, and toxic effects of POPs in soil, which may amplify the ecological and health risks of POPs to the regional and global environment. Here we review the research progress of re-volatilization and

2022 年 5 月 19 日收稿 (Received: May 19, 2022).

\* 国家自然科学基金 (42207476, 42007310, 41473095) 和四川师范大学 2021 年科研启动费 (kyqd20210727) 资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (42207476, 42007310, 41473095) and Research Start-Up Fund of Sichuan Normal University (kyqd20210727).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: dingyang@sicnu.edu.cn, cugdingyang@163.com

degradation of POPs in soil; discuss the dynamic trends of re-volatilization, biodegradation, photodegradation, and toxic effects of POPs in soil under climate change scenarios; and summarize some unresolved problems in the domain of environmental behavior and toxic effects of POPs in soil. This article could provide references for future studies on global cycling and environmental risks of POPs under climate change.

**Keywords** emerging contaminants, soil-air exchange, degradation products, environmental risks, global warming.

持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)通常具有半挥发性、难降解性、高毒性和高生物蓄积性, 可长距离迁移至远离污染源的偏远地区, 并在各环境介质中广泛分布, 威胁全球生态安全和人类健康<sup>[1]</sup>. 土壤因其较高的吸附容量, 成为 POPs 最重要的储存库之一<sup>[2]</sup>. 《关于 POPs 的斯德哥尔摩公约》和《远距离越境空气污染公约》等一系列区域或国际公约的生效, 使得有机氯农药(OCPs)、多氯联苯(PCBs)和多环芳烃(PAHs)等故意或非故意排放的 POPs 逐步得到控制<sup>[3]</sup>. 对于这些纳入公约管控的污染物, 人为产生的“一次排放源”逐渐减少, 土壤等环境介质中 POPs 的“二次释放”成为愈加重要的环境过程<sup>[3-5]</sup>. 此外, 尽管 POPs 具有持久性, 其仍能在特定环境下发生降解转化<sup>[6]</sup>. POPs 的部分降解转化产物可能有着比母体化合物更高的毒性<sup>[7]</sup>和/或更高的亲水性<sup>[8]</sup>, 给土壤-地下水系统带来未知风险, 并通过各种暴露途径威胁人体健康. 对土壤中 POPs 的二次释放和降解过程及其降解转化产物的研究有助于准确评估 POPs 的生态效应与健康风险<sup>[6,9]</sup>.

气候变暖是 21 世纪全球生态系统和人类社会面临的重大挑战. 政府间气候变化专门委员会(IPCC)第六次报告<sup>[10]</sup>指出, 全球平均气温将在本世纪中叶至少升高 1—1.8 °C, 升温幅度最高可达 5.7°C. IPCC 报告和联合国环境署(UNEP)<sup>[11]</sup>均强调应重视气候变暖下的环境污染问题. 气候变暖通过改变气象与大气化学条件、土壤理化性质和微生物活性等<sup>[12]</sup>, 直接或间接影响土壤中 POPs 的迁移转化(图 1)及毒性效应.

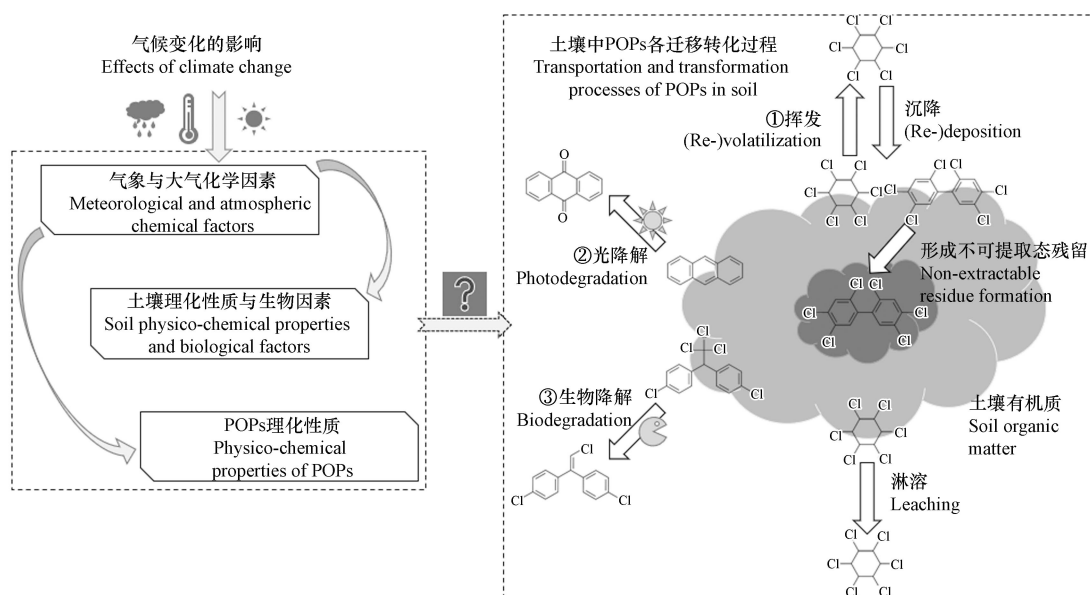


图 1 气候变化下土壤中 POPs 的迁移转化及影响因素(据文献 [6-7, 13] 绘制)

注: ①②③为本文主要讨论的 3 个过程.

Fig.1 Transportation and transformation of POPs in soil and their affecting factors under climate change (drawn according to Ref. [6-7, 13])

气候变暖会加剧土壤中 POPs 向大气的二次释放, 可能弱化甚至抵消 POPs 的减排效果<sup>[14]</sup>; 气候变暖也可能加速土壤中 POPs 的降解(包括生物降解和光降解)<sup>[3]</sup>, 有利于 POPs 的消除抑或提升其环境风险(根据降解转化产物毒性差异). 鉴于气候变化给全球 POPs 控制和削减引入了较大不确定性<sup>[12, 15]</sup>, 气

候变化对 POPs 环境行为的影响受到格外关注<sup>[3,16]</sup>. 另一方面, 对于尚未纳入公约管控的新污染物<sup>[17]</sup>, 其中一部分也具有与 POPs 类似的理化性质, 其二次挥发和降解过程同样受气候变化干扰, 相关研究日益增多.

本文聚焦全球气候变暖情景下土壤中 POPs 各迁移转化过程的动态变化, 总结了气候变化对土壤中 POPs 的二次挥发、降解以及毒性效应的影响, 并对今后开展相关研究提出建议和展望.

## 1 气候变化下土壤中 POPs 的二次挥发(Re-volatilization of POPs from soil under climate change)

### 1.1 土壤中 POPs 二次挥发的研究方法

土壤中 POPs 的挥发与气态沉降过程同时发生且难以区分, 基于逸度理论的土-气交换(soil-air exchange)研究是探讨 POPs 二次挥发的常用手段<sup>[18-19]</sup>. 土-气交换的优势方向(净挥发或净沉降)可由土壤和大气间的逸度比率指示(公式 1—4). 式中,  $f_S$  和  $f_A$  分别代表土壤和大气中 POPs 逸度(Pa),  $C_S$  和  $C_A$  分别代表土壤和大气中 POPs 浓度( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $R$  为理想气体常数( $8.314\text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  为环境温度(K),  $\varphi_{\text{OC}}$  为土壤有机碳比例,  $K_{\text{OA}}$  为辛醇-气分配系数;  $ff$  为逸度比率(理论上, 当  $ff=0.5$  时, 代表土-气交换达到平衡, 小于和大于该值分别代表 POPs 具有净沉降和净挥发趋势);  $N$  为 POPs 的挥发净通量( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ),  $D_{\text{SA}}$  是土-气转移系数( $\text{mol}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )<sup>[18]</sup>.

$$f_S = C_S RT / (0.411 \varphi_{\text{OC}} K_{\text{OA}}) \quad (1)$$

$$f_A = C_A RT \quad (2)$$

$$ff = f_S / (f_S + f_A) \quad (3)$$

$$N = D_{\text{SA}} (f_S - f_A) \quad (4)$$

由公式 3—4 可知, 当  $f_A$  减小或  $f_S$  增大时, 土壤 POPs 的净挥发量增加. 比如, Lammel 等<sup>[20]</sup> 发现, 来自印度洋的干净季风会降低印度西南部山区空气中多种 POPs 浓度, 改变了该区域 POPs 的土-气逸度差( $f_A$  减小), 进而增强了 POPs 的二次挥发. 对于纳入管控的传统 POPs, 近 20—30 年来, 一次排放源减少, 且经历长时间的土-气交换, 部分类型 POPs 已接近土-气交换平衡(即  $ff \approx 0.5$ ). 比如, 中南欧地区土壤中的双对氯苯基二氯乙烯(DDE)<sup>[21]</sup> 以及世界上大部分地区的低分子量 PCBs<sup>[22]</sup> 已达到土-气交换平衡. 对于未纳入管控的新型 POPs, 仍有较高频次和较大量的人为排放, 且土-气交换时间相对较短. 远离排放的背景地区通常是这些污染物的净沉降区或汇区. 比如, 北极地区有机磷酸酯(OPEs)的  $ff \approx 0$ <sup>[23]</sup>, 具有高净沉降潜力.

土-气分配系数( $K_{\text{SA}}$ )描述了 POPs 在土壤和大气间分配的平衡状态, 反映了土壤对 POPs 的滞留能力或 POPs 的挥发性<sup>[22]</sup>. 较低的  $K_{\text{SA}}$  值代表了较高的 POPs 挥发潜力, 反之亦然. 一般可通过测量土壤和土壤表层气体中 POPs 浓度得到  $K_{\text{SA-实测}}$ , 见公式(5)<sup>[24]</sup>; 在缺乏实测数据时, 可通过各类经验公式得到  $K_{\text{SA-预测}}$ , 比如由 Hippelein 和 McLachlan<sup>[25]</sup> 推导的预测模型, 见公式(6). 式中,  $C_S^*/C_A^*$  为已达平衡的土壤与表层气体 POPs 浓度之比( $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ),  $\rho_S$  为土壤密度( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  或  $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 0.411 为常数( $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). 由公式(6)可知, 当  $K_{\text{OA}}$  和/或  $\varphi_{\text{OC}}$  减小时, 土壤 POPs 的挥发性增加(详细讨论见 1.3 小节).

$$K_{\text{SA-实测}} = \rho_S C_S^* / C_A^* \quad (5)$$

$$K_{\text{SA-预测}} = 0.411 \rho_S \varphi_{\text{OC}} K_{\text{OA}} \quad (6)$$

季节变化会导致地表温度波动, 进而影响 POPs 的挥发<sup>[26]</sup>; 大气环流周期性变化会影响 POPs 大气浓度<sup>[20]</sup>; 人为排放源也可能具有季节性(比如农药施放季节由农作物生长周期决定); 不同类型 POPs 具有不同的土-气交换行为. 这些因素都会导致不同区域、不同季节的不同 POPs 具有不同的土-气交换状态, 但在气候变暖影响下, 各类 POPs 的二次挥发过程均会增强<sup>[5]</sup>.

### 1.2 典型气候敏感区土壤中 POPs 的二次挥发

以高纬度和高海拔地区为代表的气候敏感区<sup>[10]</sup>, 升温迅速, 有着极端脆弱的生态环境和较高的 POPs 二次挥发潜力. 在全球蒸馏效应(蚱蜢跳效应)<sup>[1]</sup> 和 高山冷凝效应<sup>[27]</sup> 的作用下, 这些地区长期被视为全球或区域环境中 POPs 的归宿地<sup>[28]</sup>. 极地与高山地区土壤中 POPs 的二次挥发带给区域乃至全球

的生态及健康风险不容小觑。

北极是近百年全球升温最显著地区,其升温速率是其他地区的 2 倍以上;南极和青藏高原也是受气候变化影响显著的地区<sup>[10,29]</sup>。目前已有部分研究报道了气候变化对这些区域 POPs 二次挥发的影响。Ma 等<sup>[16]</sup> 基于斯瓦尔巴站点的长期监测与模型研究表明,北极地区土壤等介质中的各类 POPs 已通过二次挥发重新进入北极大气。Yu 等<sup>[14]</sup> 对北极地区 3 个站点大气 PAHs 的研究发现,受气候变暖影响,全球 PAHs 排放下降所带来的浓度下降被 PAHs 二次挥发量增加所抵消。Ren 等<sup>[30]</sup> 在青藏高原不同温度带的 POPs 土-气交换研究中发现,部分 OCPs 和 PCBs 的  $C_A^*$  与地表温度显著正相关,表明升温提升了土壤中 POPs 的挥发性;并计算出在升温 1℃ 的情景下,部分 OCPs 的二次挥发量将增加 60%—400%。尽管青藏高原升温显著,但由于携带大量污染物的印度季风会在夏季进入青藏高原南部<sup>[30]</sup>,导致该区域  $f_A$  增加而使得土-气逸度差减小,该时段的净挥发可能被削弱。Cabrerizo 等<sup>[31]</sup> 对南极南设得兰群岛 PCBs 的土-气交换研究表明,虽然升温会增加土壤中 PCBs 的挥发性,但同时升温也会促进植被生长而使  $\varphi_{OC}$  增加,进而使  $f_S$  减小并中和掉增加的 PCBs 挥发量。该研究表明土壤中 POPs 的二次挥发过程由多因素共同影响,部分地区升温对二次挥发的促进作用可能被其他因素抵消,从而缓解 POPs 环境风险升高的威胁。

### 1.3 气候变化下土壤中 POPs 二次挥发的影响因素

升温和降水模式改变等气象因素变化会作用于土壤理化性质和/或 POPs 理化性质,直接或间接影响 POPs 的二次挥发。

#### 1.3.1 地表温度

地表温度上升是加剧土壤中 POPs 二次挥发的最直接因素。升温会导致  $K_{SA}$  下降,即土壤中 POPs 的挥发性随升温而增强。多个野外监测和室内研究均显示  $K_{SA}$  与环境温度有较好相关性。比如,青藏高原土壤中 OCPs 和 PCBs<sup>[30]</sup>、南极地区土壤中 PCBs<sup>[31]</sup>、西班牙和英国土壤中 PAHs<sup>[32]</sup> 的  $K_{SA}$ -实测,以及人工加标土壤中 OCPs<sup>[33]</sup> 的  $K_{SA}$ -实测,均与  $1/T$ (温度倒数)显著正相关。

$K_{OA}$  常用于预测  $K_{SA}$ (公式(6))。 $K_{OA}$  等描述 POPs 相分配的理化性质是温度的函数<sup>[34]</sup>,见公式(7)。式中, $K_{OA}^*$  为 298.15 K 下的  $K_{OA}$ ,  $\Delta U_{OA}$  为辛醇-气的相转移内能( $J \cdot mol^{-1}$ )。升温会导致 POPs 的  $K_{OA}$ (表 1)和  $K_{SA}$ -预测减小,即挥发性升高。

$$\lg K_{OA}(T) = \lg K_{OA}^* - \Delta U_{OA}/(\ln(10)R)(1/T - 1/298.15) \quad (7)$$

表 1 不同环境温度下四种 PAHs 的部分理化性质

Table 1 Selected physico-chemical properties of four PAHs under different environmental temperature

温度/℃ Temperature	菲 Phenanthrene			芘 Pyrene			苯并[a]芘 Benzo(a)pyrene			苯并[ghi]芘 Benzo(ghi)perylene		
	辛醇-气分 配系数 <sup>a</sup>	辛醇-水分 配系数 <sup>a</sup>	饱和蒸 气压/Pa <sup>a</sup>	辛醇-气分 配系数	辛醇-水分 配系数	饱和蒸 气压/Pa	辛醇-气分 配系数	辛醇-水分 配系数	饱和蒸 气压/Pa	辛醇-气分 配系数	辛醇-水分 配系数	饱和蒸 气压/Pa
	$\lg K_{OA}$	$\lg K_{OW}$	$\lg P_L$	$\lg K_{OA}$	$\lg K_{OW}$	$\lg P_L$	$\lg K_{OA}$	$\lg K_{OW}$	$\lg P_L$	$\lg K_{OA}$	$\lg K_{OW}$	$\lg P_L$
25.0	7.6	4.9	-1.0	8.9	5.6	-2.4	11.5	7.0	-5.1	12.6	7.7	-6.3
15.5	8.1	5.0	-1.4	9.3	5.7	-2.9	12.1	7.1	-5.8	13.2	7.9	-7.0
11.4	8.3	5.1	-1.6	9.5	5.7	-3.1	12.4	7.2	-6.0	13.5	7.9	-7.4
4.0	8.7	5.2	-2.0	9.9	5.8	-3.6	12.9	7.3	-6.6	14.1	8.1	-8.0
-3.3	9.0	5.3	-2.3	10.4	5.9	-4.0	13.5	7.4	-7.2	14.7	8.2	-8.6

<sup>a</sup> 此处PAHs理化性质( $K_{OA}$ 、 $K_{OW}$ 和 $P_L$ )的相转移内能取值见文献[13]。

#### 1.3.2 土壤理化性质

POPs 的二次挥发速率受 POPs 与土壤基质的相互作用强度控制<sup>[35]</sup>,土壤不同组分对 POPs 的吸附是影响 POPs 二次挥发的关键因素。对于绝大多数中性 POPs(包括 OCPs、PCBs 和 PAHs 等),土壤有机质(SOM)或土壤有机碳(SOC)对 POPs 的吸附(absorption)占主导地位<sup>[36]</sup>,因此多数情况下会采用公式(6)对土壤中 POPs 的挥发性进行预测。但对于极性和离子型 POPs(比如全氟烷基化合物(PFASs)<sup>[4]</sup>,土壤矿物对 POPs 的吸附(adsorption)较为重要<sup>[37]</sup>,土壤相对湿度可能显著影响 POPs 的挥发性,可采用

公式(8)<sup>[33]</sup>进行预测. 式中, RH 为相对湿度(%).

$$\lg K_{SA-预测} = -26.2 + 0.714 \lg K_{OA}^* + 8291/T - 0.0128RH + 0.121 \lg \varphi_{OC} \quad (8)$$

气候变暖会改变 SOC 含量或类型, 进而影响 POPs 二次挥发. 以捷克为例<sup>[38]</sup>, 由于耕地土壤中 SOC 比例相对较低且污染负荷相对较高, 该国 45% 的耕地土壤贡献了 98% 的 OCPs 挥发量, 其余 55% 的森林或草原土壤仅贡献了 2% 的 OCPs 挥发量. 升温会降低农业土壤中 SOC 含量<sup>[12]</sup>, 因此气候变暖会进一步增加捷克农业土壤中的 POPs 净挥发量. Davidson 和 Janssens<sup>[39]</sup>对不同地区土壤中 SOC 的温度敏感性进行了评估, 结果显示富含矿物的热带森林土壤中 SOC 的分解对温度不敏感(存在矿物化学保护), 而新近耕作的温带草原土壤中 SOC 显示出较高温度敏感性, 表明后者赋存 POPs 的二次挥发可能更易受气候变暖影响. 总体而言, 气候变暖可促进 SOC 的分解, 使结合在 SOC 中的 POPs 解吸或再活化<sup>[12]</sup>, 大量 POPs 分子重新具备挥发潜力.

土壤湿度增加可能会使水分子竞争性地替代污染物分子与土壤矿物表面以氢键形式结合, 从而减弱 POPs 与土壤的吸附、增强 POPs 的二次挥发. 比如, Hippelein 和 McLachlan<sup>[40]</sup>系统考察了土壤相对湿度变化对 PCBs 土-气交换的影响. 结果显示, 土壤相对湿度从 29% 升高到 93% 时, PCBs 的  $K_{SA}$  下降了 90%—97%. 然而, 湿度增加对于不同土壤和不同 POPs 的影响程度差异较大. Davie-Martin 等<sup>[33]</sup>发现, 土壤相对湿度从 60% 增加到 90% 时, OCPs 的  $K_{SA}$  下降了 86%—98% (半干旱土壤; SOC 含量 0.9%) 或 50%—75% (火山土壤; SOC 含量 7.5%). 而 Deng 等<sup>[41]</sup>研究表明, 土壤相对湿度从 3% 增加到 100% 时, 多溴二苯醚 (PBDEs) 和有机磷酸阻燃剂 (OPFRs) 的  $K_{SA}$  分别减少了 52%—78% 和 13%—65%. 总体而言, 土壤湿度增加对 SOC 含量较低的土壤(矿物质吸附占主导)、芳烃型结构 POPs 的二次挥发有更强的促进作用.

然而, 气候变暖下由土壤湿度改变引起的 POPs 二次挥发变化因地区而异. 升温会增强土壤的蒸散作用, 从而降低土壤湿度; 而降水增加会提升土壤湿度<sup>[42]</sup>. 若仅考虑土壤湿度的贡献, 在暖干化地区, 土壤湿度会降低, 可能削弱 POPs 的二次挥发; 在暖湿化地区, 土壤湿度的变化趋势难以一概而论. 若同时考虑 SOM/SOC 和人为活动的贡献, 则情况更为复杂. 暖干化地区会加速 SOC 的分解, 促进 POPs 的二次挥发; 暖湿化地区有利于植被生长, 可促进 SOC 的形成, 从而增加土壤对 POPs 的吸附、减少 POPs 的二次挥发. 比如, 尽管升温 1℃ 会导致南极大气中 PCBs 浓度增加 21%—45%, 但同步升高 0.5% 的 SOM (南极半岛植被扩张所致) 会抵消这部分挥发量<sup>[31]</sup>. 土地利用方式的改变也会影响 SOC 的含量, 并干扰 POPs 的二次挥发. Komprda 等<sup>[38]</sup>在研究捷克土地利用方式对 POPs 挥发的影响时发现, 升温 1℃ 平均会增加 8% 的 OCPs 挥发通量, 但若将该国 10% 的耕地转变为森林或草原则可以中和增加的挥发量.

值得注意的是, 作为 SOC 的组成部分, 黑碳 (black carbon) 对 POPs 的吸附能力被认为是无定形有机质 (AOM) 的 10—100 倍<sup>[43]</sup>, 部分学者<sup>[44-45]</sup>关注了土壤中黑碳含量对 POPs 土-气交换的影响. 但黑碳是自然或人为源下的不完全燃烧产物, 形态稳定, 不太容易受气候变化的影响. 此外, POPs 在土壤中存在老化现象, 会生成不可提取态残留 (non-extractable residue, NER; 又称结合态残留) (图 1), 而老化或 NER 的形成并不完全等同于 SOC/SOM 的吸附<sup>[46-47]</sup>, 且该过程同样会影响 POPs 的土-气交换过程<sup>[24]</sup>. 但当前关于 NER 形成过程对 POPs 二次挥发的影响极少见报道, 有待进一步研究.

### 1.3.3 POPs 理化性质

不同理化性质 POPs 的挥发性以及与土壤的吸附机制均不同, 因此, 不同 POPs 的二次挥发对于气候变暖的响应有较大差异. 对于挥发性较强 ( $K_{OA}$  较低) 的 POPs, 其二次挥发更易受气候变暖影响. Ma 和 Cao<sup>[48]</sup>模拟了气候变暖下 5 种 POPs 的土-气交换, 结果显示 HCB 受升温影响最大; 在给定气候变化情景 (升温速率  $0.1 \text{ K} \cdot \text{a}^{-1}$ ) 下, HCB 和  $\alpha$ -HCH 大气浓度分别可在一年内升高 12% 和 10%. 对于挥发性较低 ( $K_{OA}$  较高) 的 POPs, 其二次挥发受气候变暖影响较小. Hansen 等<sup>[49]</sup>模拟了土壤等环境介质中 PCBs 对气候变暖的响应, 结果显示气候变暖对高氯代 PCBs (PCB 138—PCB 194) 二次挥发的影响较小. 对于难挥发甚至无挥发性的新型 POPs (比如离子型 PFASs), 土-气交换过程难以发生, 故不受气候变暖影响<sup>[17]</sup>.

Wania<sup>[50]</sup> 评估了各类 POPs 的北极污染潜力, 并按照  $K_{OA}$  和  $K_{AW}$  将 POPs 分为“飞行者”(flyer)、“游泳者”(swimmer)、“单次跳跃者”(single-hopper)和“多次跳跃者”(multi-hopper)四类. Lohmann 等<sup>[17]</sup> 认为, 对于划为飞行者(比如 HCB)和多次跳跃者(多数传统 POPs)的 POPs, 其大气浓度受二次挥发影响较大, 气候变暖对其影响更为显著; 对于划为单次跳跃者的 POPs(比如重环 PAHs), 具有被颗粒物吸附的极高倾向, 其二次挥发对大气浓度的贡献相对较低, 因此受气候变化影响较小(与 Hansen 等<sup>[49]</sup> 的结论相符). 以表 1 中 PAHs 为例, 在升高 4 °C (11.4→15.5 °C)的情况下,  $\lg K_{OA}$  仅下降 2.1%—2.4%; 对于受气候变化影响较大的 HCB 和  $\alpha$ -HCH<sup>[48]</sup>, 在升温条件(11.4→15.5 °C)下,  $\lg K_{OA}$  下降幅度均不超过 2%<sup>[51-52]</sup>. 由此可知, POPs 的挥发性主要由化合物本身所决定, 其挥发潜力分类<sup>[50]</sup> 不大可能受气候变暖情景所改变.

## 2 气候变化下土壤中 POPs 的生物降解与光降解(Biodegradation and photodegradation of POPs in soil under climate change)

### 2.1 土壤中 POPs 的降解类型与产物

POPs 一般具有较长半衰期(数月至数年), 但仍能发生不同程度的降解. POPs 的降解类型可分为生物降解和非生物降解(包含光降解、水解和氧化降解等)<sup>[53]</sup>. 自然条件下, 水体和土壤中 POPs 以生物降解为主, 大气、表层水体和表层土壤中 POPs 可发生光降解<sup>[54]</sup>.

POPs 的生物降解潜力取决于其结构, 比如官能团性质和数量. 传统 POPs 多为氯代和/或芳烃类化合物, 具有氯取代基和/或苯环结构; 氯代和芳烃类化合物降解的重要环节分别是脱氯和开环<sup>[55]</sup>. 比如, 土壤中  $\gamma$ -HCH 可被好氧降解菌 *Sphingobium japonicum* UT26 在脱氯化氢酶 *linA* 的作用下, 脱氯生成五氯环己烯<sup>[56]</sup>(图 2 途径①). PAHs 可在细菌或真菌加氧酶作用下, 形成 C—O 键, 并经加氢等过程使 C—C 键断裂, 从而减少苯环数<sup>[57]</sup>. DDT 同时具有含氯链烃和含氯芳烃, 但在其生物降解过程中, 一般先发生链烃的脱氯作用, 生成一系列具含氯芳烃结构的 DDX 产物<sup>[58]</sup>(图 2 途径②), 之后再进行开环过程. 对于新型 POPs, 结构往往不同于传统 POPs, 因而具有不同的降解路径. 比如, PFASs 具有氟化碳链和位于链端的取代基, 具有脱氟和非脱氟(非氟取代基的降解)两种生物降解途径<sup>[59]</sup>.

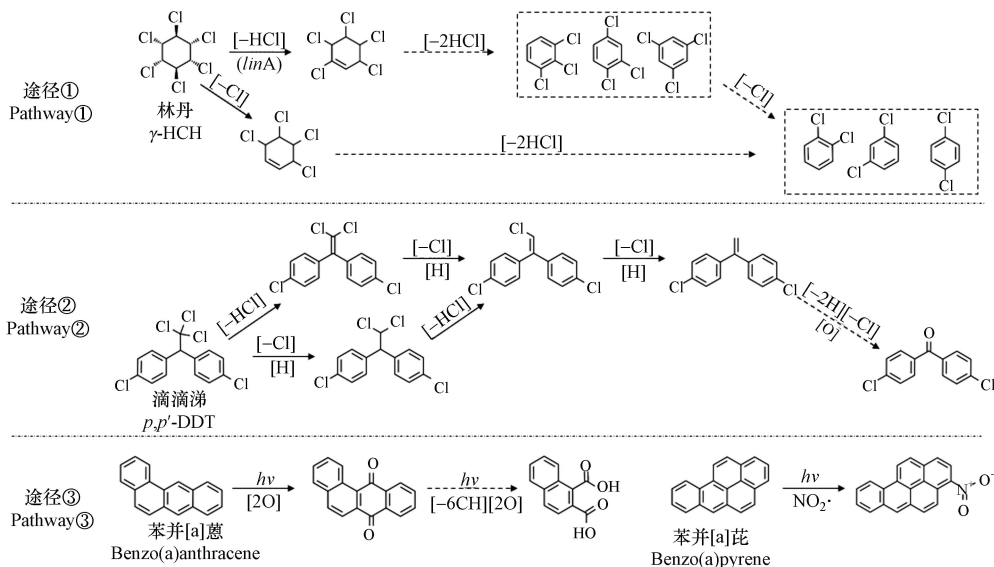


图 2 土壤中几种 POPs 的降解转化途径及产物

注: 途径①为生物降解<sup>[6,56]</sup>; 途径②为生物降解或光降解<sup>[6]</sup>; 途径③为光降解<sup>[7,9]</sup>; 虚线箭头表示该途径可能由多个步骤组成

Fig.2 Degradation or transformation pathways and products of selected POPs in soil

POPs 的光降解主要通过吸收太阳辐射能、与 OH 自由基等氧化性物质反应来实现. 据估算<sup>[60]</sup>, PAHs 在白天与 OH 自由基的反应主导了大气 PAHs 的消除. 在多介质归趋模型领域<sup>[61]</sup>, 一般认为光降解仅发生在土壤表层 1 mm 内的土-气界面上, 因而该过程可以忽略. 但多个研究表明<sup>[7,9]</sup>, 在强太阳辐射下, 表层土壤会发生明显的光降解过程. 比如, 在天然光下, 土壤中 PAHs 可与臭氧或 OH 自由基反

应生成酮类、醌类、醛类、酚类和羧酸类产物;与  $\text{NO}_x$  自由基反应生成硝基 PAHs<sup>[9]</sup>(图 2 途径③). 降水、土壤动物活动和人为翻耕等各种土壤扰动事件均会使表层 1 mm 以下土壤暴露在表层,使光降解影响范围超过土壤透光厚度.

## 2.2 气候变化下土壤中 POPs 生物降解的影响因素

升温、降水模式改变、大气  $\text{CO}_2$  浓度升高以及伴随的土壤理化性质(包括土壤湿度、矿物质与 SOM 组成以及根际分泌物含量等)的改变,会直接或间接影响微生物群落结构和酶活性,进而影响 POPs 的生物降解.

### 2.2.1 地表温度

理论上,在达到微生物的最适温度(通常  $>25\text{ }^\circ\text{C}$ )之前,升温会增强微生物代谢活动,进而提高 POPs 的生物降解速率. 比如,由基于活化能理论的阿伦尼乌斯方程<sup>[62]</sup>(公式(9))可知,在给定升温情景下( $11.4\rightarrow 15.5\text{ }^\circ\text{C}$ ),4 种 PAHs 的生物降解速率可平均提升 48%(表 2). 式中,HL 为生物降解半衰期(d), $\text{HL}^*$ 为 298.15 K 下的生物降解半衰期, $E_a$  为反应活化能( $65.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [13]).

$$\text{HL}(T) = \text{HL}^* \exp(E_a/R(1/T - 1/298.15)) \quad (9)$$

表 2 不同地表温度下土壤中 PAHs 生物降解半衰期的统计数据<sup>[13,54]</sup>

Table 2 Statistical data of biodegradation half-lives of PAHs in soil under different surface temperature

温度/ $^\circ\text{C}$ Temperature	菲 Phenanthrene			芘 Pyrene			苯并[a]芘 Benzo(a)pyrene			苯并[ghi]芘 Benzo(ghi)perylene		
	中值/d Median value	$P_5^a$ /d	$P_{95}^b$ /d	中值/d Median value	$P_5$ /d	$P_{95}$ /d	中值/d Median value	$P_5$ /d	$P_{95}$ /d	中值/d Median value	$P_5$ /d	$P_{95}$ /d
	25.0	21	6	155	246	52	635	261	220	600	635	539
15.5	50	14	369	586	123	1513	622	524	1430	1513	1284	6977
11.4	74	20	547	868	182	2241	921	776	2117	2241	1902	10333
4.0	155	42	1144	1816	380	4688	1927	1624	4430	4688	3979	21616
-3.3	334	91	2466	3914	819	10103	4152	3500	9546	10103	8575	46583

<sup>a</sup> 第5百分位数统计值 5<sup>th</sup> percentile values; <sup>b</sup> 第95百分位数统计值 95<sup>th</sup> percentile values.

然而,生物降解过程与挥发等物理过程不同,降解速率受到微生物生长情况的限制,而微生物及酶活性可能不遵循沿温度单调变化的规律. 比如,升温会增强脲酶和反硝化酶活性,但会降低土壤蛋白酶和精氨酸转氨酶活性<sup>[63]</sup>. Ding 等<sup>[6]</sup>在青藏高原东缘不同海拔梯度土壤 OCPs 的原位降解试验中发现,在排除土壤理化性质干扰的前提下,年均温分别为  $4\text{ }^\circ\text{C}$  和  $11.4\text{ }^\circ\text{C}$  的试验条件下具有几乎相同的降解速率和降解途径<sup>[54]</sup>. 部分学者发现升温对微生物活性的刺激是暂时性的,长时间尺度上微生物会适应新的环境条件<sup>[64]</sup>. 但毋庸置疑的是,在温度低于  $0\text{ }^\circ\text{C}$  的高山和极地土壤中,微生物活动受到极大限制(嗜冷菌除外),且相对湿度较低,微生物和污染物可能均无法充分移动和有效接触而使得 POPs 难以被降解<sup>[65]</sup>. 作为气候敏感区,升温以及冻土/冰雪融化预计会显著提升该区域土壤中 POPs 的生物降解速率.

### 2.2.2 土壤理化性质与生物因素

如前所述,气候变暖下不同区域土壤有向暖干化或暖湿化发展的趋势. 在暖干化地区,土壤湿度降低可能会限制微生物活动并削弱 POPs 的生物降解<sup>[66]</sup>;但较高的土壤湿度可能抑制好氧降解. 土壤中好氧微生物最大活性所需持水度一般为  $50\%—60\%$ <sup>[46]</sup> 或  $50\%—70\%$ <sup>[64]</sup>,若超过此范围,好氧降解受到抑制、厌氧降解逐渐增强. 值得注意的是,土壤微生物活性的最优湿度范围随温度上升而降低<sup>[64]</sup>,因此,适度暖干化可能不会带来明显的生物降解速率变化. 气候变暖下降水模式发生改变,可能有更长期的干旱和更频繁的暴雨事件发生,而土壤的干-湿循环可能不利于污染物的生物降解. 比如,White 等<sup>[67]</sup>发现干-湿循环会增强土壤对 PAHs 的锁定(包含表面吸附或微孔束缚等作用)、降低 PAHs 生物有效性,从而阻碍微生物对污染物的降解.

气候变暖引起的矿物质和 SOM 组成变化也会影响 POPs 的生物降解. 近来研究表明<sup>[12,68]</sup>,微生物与粘土矿物间可能存在协同作用,粘土矿物的存在可增强微生物对 PAHs 的降解. 气候变暖下暴雨事

件的增多会加剧土壤侵蚀, 表层土壤中粘土矿物含量减少<sup>[12]</sup>, 对生物降解的协同作用可能被削弱. 前已提及, 升温总体上会促进 SOM 分解; 但在植被生长良好的暖湿化地区, 较多的凋落物可能会弥补分解掉的 SOM. 然而, Yang 等<sup>[69]</sup> 研究发现, 过低和过高含量的 SOM 均会抑制 PAHs 的生物降解. 在总有机碳(TOC)含量为 0.23% 的土壤中, 微生物由于营养限制(SOM 作为碳源供给不足)而导致活性较低; 在 TOC 为 7.1% 的土壤中, 高含量 SOM 对 PAHs 的锁定导致其生物有效性降低而难以被微生物利用<sup>[69]</sup>. 因此, 在分析 SOM 的增加或减少是否对 POPs 生物降解产生促进或抑制作用时, 须判断目标土壤中 SOM 含量是否处于微生物活性和 POPs 生物有效性的最适区间.

植物根系分泌物会影响根际微生物和土壤酶活性, 升温和大气 CO<sub>2</sub> 浓度升高可促进植物生长以及根系分泌糖类、有机酸和氨基酸等有利于微生物生长的营养物质, 进而促进 POPs 降解<sup>[64, 70]</sup>. 然而, Ai 等<sup>[71]</sup> 在开顶箱研究中发现, 尽管升高的大气 CO<sub>2</sub> 浓度会增加土壤微生物总量和活性, 但会降低与 PAHs 降解密切相关的革兰氏阳性菌丰度, 从而削弱了 PAHs 降解. 此外, Cébron 等<sup>[72]</sup> 发现根系分泌物会改变非-降解菌的细菌群落结构, 但不会改变非的生物降解速率, 表明该降解过程的主导因素可能是由传质限制的非晶体溶解速率而不是非-降解菌的矿化潜力; SOM 对非的锁定及 NER 的生成降低了非生物有效性, 削弱了根系分泌物的影响.

### 2.2.3 POPs 理化性质

不同 POPs 的生物降解潜力有较大差异, 通常高氯代、高溴代、稠环和/或高分子量 POPs 难以被微生物降解, 半衰期长达数年至数十年或更长时间. 理论上(基于 OPERA 模型预测<sup>[73]</sup>)低分子量  $\gamma$ -HCH 和菲的生物降解半衰期分别为 18.6 d 和 42 d, 高分子量 BDE 209 和苯并 [ghi] 芘的生物降解半衰期分别为 514 d 和 562 d. 然而, 土壤与纯培养体系不同, 土壤中 POPs 的降解速率不仅与微生物的降解能力有关, 还与 POPs 的生物有效性有关<sup>[69, 72]</sup>. 一部分 POPs 与土壤基质结合形成稳定吸附组分或 NER, 导致微生物无法利用, 因而几乎所有 POPs 在土壤中的生物降解半衰期均高于其理论值. 对于同一类型 POPs, 高分子量化合物可能同时具有较长的生物降解半衰期和较强的 NER 形成潜力. 比如, Ding 等<sup>[13]</sup> 发现苯并 [ghi] 芘相较于菲有更快的 NER 形成速率. 但对于不同类型 POPs, 该规律可能不再适用; 且多数 POPs(尤其新型 POPs)的 NER 形成潜力尚未被报道<sup>[47]</sup>, 导致对于 POPs 生物降解速率或半衰期的准确预测极为困难.

前已提及, 气候变暖下, POPs 降解菌的活性可能增强或被抑制, SOM 的分解速率可能增强或变化不明显, POPs-NER 形成潜力也随 SOM 赋存特征而变化. 基于全球尺度的研究一般认为<sup>[15]</sup>, 气候变暖会导致微生物活性增强, 因而 POPs 的生物降解速率会增强. 然而, 除少部分 POPs 可被微生物作为唯一碳源外, 多数 POPs 的生物降解途径是共代谢降解, 且气候变暖导致的整体微生物活性增强并不意味着特定 POPs 降解菌的活性增强<sup>[71]</sup>, 导致前述观点(气候变暖会增强土壤中 POPs 的生物降解)可能在许多条件下不适用. 当前有关气候变化下 POPs 降解和环境归趋的模型研究<sup>[48]</sup> 通常仅考虑 POPs 理化性质相关的微生物降解潜力贡献, 而未考虑土壤基质对 POPs 生物有效性的影响, 相关模型预测结果可能有较大的不确定性.

## 2.3 气候变化下表层土壤中 POPs 光降解的影响因素

升温、辐射强度变化、光氧化剂(臭氧和 OH 自由基等)浓度变化以及土壤理化性质(土壤湿度、粒度、矿物质和腐殖质组成等)的改变, 均会影响表层土壤中 POPs 的光降解速率.

### 2.3.1 地表温度、辐射强度与光氧化剂浓度

高地表温度、高辐射强度和高光氧化剂浓度均可促进土壤中 POPs 的光降解. 比如, 刘尘等<sup>[74]</sup> 系统研究了温度、辐射强度和臭氧浓度等大气环境因素对土壤中 PBDEs 光降解的影响. 结果显示, 夏季地面高温(40℃)下 PBDEs 的光降解速率远高于常温(25℃); 紫外光下的光降解速率高于太阳光; 高臭氧浓度(10 mg·L<sup>-1</sup>)下的光降解速率高于低臭氧浓度(0.3 mg·L<sup>-1</sup>). 此外, 高温和高辐射强度可提升土壤中 PAHs 的光降解速率<sup>[7, 75]</sup>、增加 PAHs 的光降解产物类型<sup>[7]</sup>.

然而, 紫外辐射、臭氧等与气候变化间的关系较为复杂. 过去由于氟氯烃等化学品的使用, 平流层臭氧的消耗问题越来越严重, 未被臭氧层吸收的过量紫外辐射可到达地表土壤;《蒙特利尔议定书》的生效淘汰了臭氧消耗物质, 且气候变化预计将降低平流层温度和水汽丰度<sup>[76]</sup>, 两者均会促进平流层臭氧的恢复, 从而削弱紫外辐射. 但北半球空气质量的提升和气溶胶的减少预计将增加紫外辐射<sup>[77]</sup>. 人为



活动排放产生的  $\text{NO}_x$  和挥发性有机污染物 (VOCs) 是对流层臭氧的前体物, 强紫外辐射会促进对流层臭氧和 OH 自由基的形成<sup>[78]</sup>, 从而提升表层土壤中 POPs 的光降解速率. 近地表紫外辐射和对流层臭氧浓度的变化随地区和季节波动, 但根据模型预测结果, 到 2050 年对流层臭氧浓度将持续上升, 因而 POPs 的光降解程度会更加剧烈<sup>[3]</sup>.

### 2.3.2 土壤理化性质

土壤湿度会显著影响 POPs 的光降解速率<sup>[79-80]</sup>. 一方面, 土壤水分子占据了土壤矿物表面的吸附位点, 减弱了 POPs 与矿物的吸附, 使得参与光降解的 POPs 分子增多; 另一方面, 水分子可在光照条件下产生 OH 自由基等光氧化剂, 促进 POPs 的光降解. 不同粒径土壤中 POPs 的光降解速率差异较大, 一般粗颗粒、高孔隙度土壤的透光率较高, 因而有更快的光降解速率<sup>[79]</sup>. 比如, 王依雪等<sup>[81]</sup>发现 2-氯萘的光降解率随土壤粒径的增加而增大. 土壤中的矿物组分可能有催化作用<sup>[79, 82]</sup>, 富含特定矿物组分的细粒土壤也可能有较高的 POPs 光降解速率. Marquès 等<sup>[9]</sup>研究显示, 细粒风积土中有更多铁锰矿物, 在低光强时起光催化作用, 轻中环 PAHs 的光降解速率高于粗粒红砂土; 但高光强下, 高透光率的红砂土中有更高的 PAHs 光降解率. 牛军峰等<sup>[83]</sup>报道表层土壤中  $\gamma$ -HCH 光降解速率随  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量的增加而增大.

作为土壤中 SOM 的重要组成部分 (70%—80%), 腐殖质 (尤其是胡敏酸) 是影响 POPs 光降解速率的重要因素. 腐殖质可作为光敏剂, 在光照条件下产生大量的 OH 自由基等活性物质, 促进 POPs 的光敏化降解<sup>[82]</sup>. 相反, 腐殖质也可能是光稳定剂<sup>[79]</sup>, 腐殖质会与 POPs 竞争吸收光子而产生光屏蔽效应, 或通过对 POPs 的锁定及形成 NER 而抑制其光降解. 张利红等<sup>[75]</sup>研究表明, 胡敏酸可促进土壤中 PAHs 的光降解; 但部分报道显示, 腐殖质或胡敏酸对土壤中 2-氯萘<sup>[81]</sup>、PBDEs<sup>[80]</sup> 和全氟辛酸 (PFOA)<sup>[84]</sup> 光降解的抑制作用大于促进作用, 且随腐殖质含量的增加, 抑制作用增强.

如前所述, 气候变化下不同区域土壤有朝着暖湿化或暖干化发展的趋势; 升温总体上会加速 SOM 的分解, 但在植被生长良好地区, 分解的 SOM 会被新增的凋落物弥补. 因此土壤湿度和腐殖质对 POPs 光降解的促进或抑制效应具有不确定性. 但气候变化下极端降水事件更加频繁, 与之相关的水土流失会导致表层土壤损失更多细粒组分<sup>[85]</sup>、增加透光率, 可能会使更深土层中的 POPs 发生光降解.

### 2.3.3 POPs 理化性质

与挥发和生物降解过程类似, POPs 的光降解潜力 (或光化学反应活性) 也与目标污染物的理化性质密切相关. 当前有关 POPs 理化性质对于光降解潜力的影响研究多集中在传统 POPs. 对于 PAHs, 潘相敏等<sup>[86]</sup>发现, 高环 PAHs 的光降解速率通常高于中低环 PAHs, 相同环数 PAHs 的结构越紧密其光降解速率越低; Marquès 等<sup>[9]</sup>报道, 蒽和苯并 [a] 芘是中重环 PAHs 中光降解半衰期最短的化合物. 对于 PCBs, 蔡啸宇<sup>[87]</sup>研究表明, 对称结构 PCBs 的光化学反应活性低于非对称结构 PCBs, 不同位置 C-Cl 键反应活性为邻位>间位>对位, 且 C-Cl 键个数不影响反应活性. 对于 OCPs, Zaleska 等<sup>[88]</sup>报道, 在不同的催化剂作用下, 总体上甲氧氯的光降解速率最高、*p,p'*-DDT 次之、 $\gamma$ -HCH 的光降解速率最慢; 丁洋<sup>[54]</sup>研究表明, 青藏高原东缘高辐射地区 (海拔>4000 m) 表层土壤中  $\gamma$ -HCH 的光降解程度弱于 *p,p'*-DDT. 对于多氯二苯并对二噁英/呋喃 (PCDD/Fs), 其光降解速率随氯代水平增加而降低<sup>[89]</sup>.

总体而言, 不同类型 POPs 间的光降解潜力差异较大. 但当前光降解实验研究多集中在大气、水体或纯溶剂中的部分传统 POPs, 表层土壤以及新型 POPs 的相关报道相对较少. 大气中 POPs 的光降解过程主要为 POPs 与大气 OH 自由基间的反应, 目前已有多个模型 (比如 EPISuite 模型中的 AOPWIN 模块、OPERA 模型<sup>[54, 73]</sup> 等) 可对 POPs 在大气中的 OH 自由基反应速率常数进行预测; 部分学者尝试利用定量结构-性质关系 (QSPR) 对水体中 PCDD/Fs 的光降解行为进行模拟<sup>[82]</sup>; 土壤中 POPs 光降解过程的模型研究极少见报道.

值得注意的是, 土壤中 POPs 的挥发与降解过程同步发生. 研究表明<sup>[6, 9, 54]</sup>, 对于挥发性较强的 POPs, 挥发是其在土壤中最重要环境过程 (其光降解可能主要发生在大气中). 土壤中腐殖质的存在可能会使 POPs 在土壤中的光降解行为不遵从其理化性质驱动的反应活性. 腐殖质作为部分 POPs 的光敏剂可促进其光降解; 对于 NER 形成潜力较高的 POPs, 腐殖质含量越高, 其光降解潜力越低.

### 3 气候变化下土壤中 POPs 的毒性效应(Toxicological effects of POPs in soil under climate change)

在不考虑 POPs 排放源变化的前提下, 气候变化对土壤中 POPs 毒性效应的影响主要包括 3 个方面: ①气候变化作用于土壤中 POPs 的迁移转化, 改变了 POPs 浓度和形态, 进而影响土壤中 POPs 的毒性效应; ②气候变化可能促进更高毒性的降解转化产物生成, 放大毒性效应; ③气候变化带来的环境胁迫改变了土壤生物的耐受性或免疫能力, 进而影响其毒性效应<sup>[3]</sup>. 本节主要讨论第①、②部分的影响.

#### 3.1 气候变化下土壤中 POPs 的自由溶解态浓度与生物有效性

POPs 进入土壤后, 直接危害土壤生态系统(包括微生物、植物和动物), 并可通过各种暴露途径间接威胁人体健康. POPs 可能会减少生物多样性、破坏微生物群落结构<sup>[90]</sup>; 抑制植物光合作用和/或具有遗传毒性<sup>[91]</sup>; 对动物和人体具有“三致”效应, 具有细胞毒性、基因毒性、肝脏毒性和雌激素效应等<sup>[92]</sup>. 土壤中 POPs 的毒性效应主要取决于其生物有效性, 一般认为能被土壤生物直接接触到的自由溶解态 POPs 才具有毒性<sup>[93]</sup>, 结合态 POPs(POP<sub>s</sub>-NER<sup>[47]</sup>)的环境风险较低.

对于已纳入公约管控的传统 POPs, 一次排放源不断减少, 土壤中 POPs“总浓度”(所有形态 POPs 浓度之和)逐渐降低. 然而, “总浓度”和“自由溶解态浓度”不同, 前者下降并不意味着后者同步下降. 气候变暖总体上可促进 SOM 的分解, 经过数十年累积的、锁定在 SOM 中的 POPs(尤其是 NER)可能被再活化为自由溶解态 POPs. 由于土壤有机质的强大吸附能力和多孔结构, 结合态 POPs 的浓度占比可能超过 POPs 总浓度的 50%<sup>[47]</sup>. 因此, 土壤中传统 POPs 总浓度的下降不代表其毒性效应同步降低; 在短时间尺度上, 如果 SOM 分解导致的自由溶解态 POPs 增加速率快于 POPs 的生物降解及挥发速率, 其毒性效应和风险可能反而升高. 对于尚未纳入管控的新型 POPs, 人为排放源的广泛存在使得这些污染物不断通过大气沉降等途径进入土壤. 在其排放源减少前, 其总浓度和自由溶解态浓度可能均表现为不断增加的趋势, 毒性效应不断升高.

值得注意的是, 土壤 POPs 生态与健康风险评价模型通常依赖于土壤 POPs 浓度<sup>[94]</sup>, 但当前研究默认采用总浓度而不是自由溶解态浓度计算, 极大可能高估土壤中 POPs 的生态与健康风险<sup>[93, 95]</sup>.

#### 3.2 气候变化下土壤中 POPs 降解转化产物的毒性及风险

当前有关土壤中 POPs 二次挥发、降解和毒性效应的研究较多关注母体化合物, POPs 降解转化产物的生态与健康风险常被忽视<sup>[96]</sup>. POPs 次级降解转化产物的毒性通常更低, 但初级降解转化产物的毒性可能与母体化合物相近甚至更高. Wetterauer 等<sup>[97]</sup>研究了 DDT 四种次级降解转化产物(DDMS、DDMU、DDCN 和 DDA)的毒性, 结果显示在细胞毒性测试中所有降解转化产物均存在正向剂量-反应关系, 部分降解转化产物具有雌激素活性, 并揭示了 DDT 次级降解转化产物的细胞毒性和雌激素活性低于 DDT 母体化合物. 然而, PCBs 的羟基化代谢产物可能有着比母体化合物更高的毒性效应. 比如, PCB 180 对大鼠肝脏的 DNA 损伤是其代谢产物 3'-OH-CB 180 导致<sup>[98]</sup>. 此外, NO<sub>x</sub> 自由基等光氧化剂的存在, 使得 POPs 的光降解(副)产物可能比母体化合物毒性更高. Marquès 等<sup>[9]</sup>研究表明, 土壤中 PAHs 会在太阳光照射下生成硝基 PAHs, 硝基 PAHs 对微生物和人体均具有比 PAHs 本身更高的致突变性<sup>[99]</sup>.

然而, 除少部分 POPs 初级降解转化产物(比如 DDD 和 DDE)外, 大部分 POPs 降解转化产物均未被纳入管控和常规环境监测中. Wetterauer 等建议<sup>[97]</sup>, 在 DDT 次级降解转化产物浓度达到 DDT 母体浓度的 100 倍时, 应将其纳入风险评估中. 气候变化下, 土壤中母体 POPs 的环境风险可能更低(当浓度降低时), 但土壤生物和人体对 POPs 降解转化产物的暴露可能增加<sup>[7]</sup>. 全球气候变暖下土壤中 POPs 降解转化产物浓度及其毒性效应的变化亟待深入研究.

### 4 结论与展望(Conclusion and perspective)

本文从地表温度与大气化学因素、土壤理化性质与生物因素以及 POPs 理化性质 3 个方面, 总结了全球气候变暖对土壤中 POPs 环境行为(二次挥发、生物降解和光降解)及毒性效应的影响. 总体而言, 土壤中 POPs 的挥发、生物降解和光降解均对气候变化有不同程度的响应(表 3). 土壤中 POPs 的挥发为物理过程, 对升温、土壤湿度增加和 SOM 分解加快的响应均为单调递增变化; 挥发性强的低 K<sub>OA</sub> 值 POPs 的二次挥发受气候变暖影响更大. 表层土壤中 POPs 的光降解为化学过程, 对升温、辐射

强度增强和光氧化剂浓度升高的响应为单调递增变化,对土壤理化性质改变的响应为非单调变化;不同类型 POPs 间的光降解潜力及其对气候变化的响应差异较大.土壤中 POPs 的生物降解为生物过程,对升温 and 土壤理化性质改变的响应均为非单调变化;不同类型 POPs 间的生物降解潜力及其对气候变化的响应差异较大.

表 3 气候变化对土壤中 POPs 二次挥发、生物降解和光降解的影响

Table 3 Effects of climate change on re-volatilization, biodegradation, and photodegradation of POPs in soil

气候变化情景 Climate change scenarios	二次挥发 Re-volatilization	生物降解 Biodegradation	光降解 Photodegradation
气象与大气化学因素	升温	↑ <sup>a</sup>	↑ <sup>?</sup> <sup>b</sup>
	辐射增强		↑
	光氧化剂浓度升高		↑
土壤理化性质与生物因素	土壤湿度增加	↑	↑↓ <sup>c</sup>
	细粒组分减少		↑
	矿物质增加		↑?
	SOM分解加快	↑	↑↓
	根际分泌物增加		↑?

<sup>a</sup> 增强Increased rates; <sup>b</sup> 增强或不确定变化Increased rates or uncertain trend; <sup>c</sup> 增强或减弱Increased or decreased rates.

气候变化下土壤中 POPs 的毒性效应变化趋势与污染物类型有关.对于已纳入公约管控的传统 POPs,其自由溶解态浓度可能不随总浓度同步下降,基于自由溶解态浓度的污染物毒性可能下降或升高;对于尚未纳入公约管控的新型 POPs,受人为排放影响,其浓度和毒性效应可能不断增加;对于 POPs 降解转化产物,其浓度和毒性效应变化尚待进一步研究.

为全面评估气候变化对土壤中 POPs 环境行为及毒性效应的影响,尚待解决的问题有:

(1) 土壤中 POPs 的二次挥发、生物降解与光降解均受污染物-基质间相互作用的竞争影响,当前部分研究关注了吸附对生物降解和光降解速率的制约,但关于气候变化下 POPs-NER 的形成/释放及其对各环境过程和毒性效应的影响尚未见报道.

(2) 目前已有大量研究关注了土壤中 POPs 的生物有效性及自由溶解态浓度测定方法,但当前土壤 POPs 毒性效应及风险评估研究一般仍基于 POPs 总浓度,极大可能高估其环境风险.气候变化对土壤中 POPs 生物有效性的影响亟待进一步研究.

(3) 当前,全球尺度的气候变化对 POPs 归趋影响模型研究常假定升温能促进 POPs 的生物降解,相关结果可能具有较高不确定性.相较于挥发和光降解,微生物参与的生物降解过程更为复杂,有待开展考虑更多参数的气候变化下 POPs 生物降解预测研究.

(4) POPs 降解转化产物可能比母体化合物有更高的毒性.当前已有研究关注了部分 POPs 降解转化产物的浓度及毒性效应,但仍有大量 POPs 降解转化产物的环境行为及毒性效应尚未被报道.此外,针对毒性更高的降解转化产物,其持久性和二次挥发问题也有待深入研究.

(5) POPs 及其降解转化产物均具有跨介质迁移能力,气候变化下土壤中部分 POPs 毒性效应降低的同时,其他介质中的风险可能增加.比如,土壤中 POPs 二次挥发增强使得大气 POPs 浓度升高,进而使陆生动物和人体的呼吸暴露增加;土壤中 POPs 降解转化产物可能具有亲水性,在淋溶或土壤侵蚀作用下进入地下水和地表水体,进而威胁水生生态系统.此外,人类活动导致 POPs 排放源变化对 POPs 归趋的影响可能大于气候变化本身对 POPs 归趋的影响.因此,综合考虑气候变化下土壤-大气-水体-生物等不同介质中 POPs 的环境行为与毒性效应以及人类活动的影响,将有助于系统认识 POPs 的环境风险.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] WANIA F, MACKAY D. Peer reviewed: Tracking the distribution of persistent organic pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(9): 390A-396A.
- [ 2 ] COUSINS I T, BECK A J, JONES K C. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic

- compounds (SVOC) across the air-soil interface [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 228(1): 5-24.
- [ 3 ] 王小萍, 孙殿超, 姚檀栋. 气候变化与持久性有机污染物全球循环 [J]. 中国科学(地球科学), 2016, 46(10): 1301-1316.  
WANG X P, SUN D C, YAO T D. Climate change and global cycling of persistent organic pollutants: A critical review [J]. *Scientia Sinica (Terrae)*, 2016, 46(10): 1301-1316 (in Chinese).
- [ 4 ] CABRERIZO A, MUIR D, de SILVA A O, et al. Legacy and emerging persistent organic pollutants (POPs) in terrestrial compartments in the high Arctic: Sorption and secondary sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14187-14197.
- [ 5 ] GONG P, WANG X P. Critical roles of secondary sources in global cycling of persistent organic pollutants under climate change [J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2022, 6: 100064.
- [ 6 ] DING Y, LI L, WANIA F, et al. Do dissipation and transformation of  $\gamma$ -HCH and p, p'-DDT in soil respond to a proxy for climate change? Insights from a field study on the eastern Tibetan Plateau [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 278: 116824.
- [ 7 ] MARQUÈS M, MARI M, AUDÍ-MIRÓ C, et al. Climate change impact on the PAH photodegradation in soils: Characterization and metabolites identification [J]. *Environment International*, 2016, 89/90: 155-165.
- [ 8 ] HEBERER T, DÜNNBIER U. DDT metabolite bis(chlorophenyl)acetic acid: The neglected environmental contaminant [J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(14): 2346-2351.
- [ 9 ] MARQUÈS M, MARI M, SIERRA J, et al. Solar radiation as a swift pathway for PAH photodegradation: A field study [J]. *The Science of the Total Environment*, 2017, 581/582: 530-540.
- [ 10 ] IPCC. AR6 Climate Change 2021: The Physical Science Basis [EB/OL]. 2021. [2022-05-01]. <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>.
- [ 11 ] UNEP. Climate Change and POPs: Predicting the Impacts. Report of the UNEP/AMAP Expert Group [EB/OL]. 2011. [2022-05-01]. <https://www.amap.no/documents/download/3237/inline>.
- [ 12 ] BISWAS B, QI F J, BISWAS J K, et al. The fate of chemical pollutants with soil properties and processes in the climate change paradigm—A review [J]. *Soil Systems*, 2018, 2(3): 51.
- [ 13 ] DING Y, LI L, WANIA F, et al. Formation of non-extractable residues as a potentially dominant process in the fate of PAHs in soil: Insights from a combined field and modeling study on the eastern Tibetan Plateau [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115383.
- [ 14 ] YU Y, KATSOYIANNIS A, BOHLIN-NIZZETTO P, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons not declining in Arctic air despite global emission reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5): 2375-2382.
- [ 15 ] NOYES P D, MCELWEE M K, MILLER H D, et al. The toxicology of climate change: Environmental contaminants in a warming world [J]. *Environment International*, 2009, 35(6): 971-986.
- [ 16 ] MA J M, HUNG H, TIAN C G, et al. Revolatilization of persistent organic pollutants in the Arctic induced by climate change [J]. *Nature Climate Change*, 2011, 1(5): 255-260.
- [ 17 ] LOHMANN R, BREIVIK K, DACHS J, et al. Global fate of POPs: Current and future research directions [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150(1): 150-165.
- [ 18 ] KOBLÍŽKOVÁ M, RŮŽIČKOVÁ P, ČUPR P, et al. Soil burdens of persistent organic pollutants: Their levels, fate, and risks. part IV. quantification of volatilization fluxes of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls from contaminated soil surfaces [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3588-3595.
- [ 19 ] 任娇, 王小萍, 龚平, 等. 持久性有机污染物气-土界面交换研究进展 [J]. *地理科学进展*, 2013, 32(2): 288-10,15.  
REN J, WANG X P, GONG P, et al. Research progress on exchange of persistent organic pollutants at the air-soil interface [J]. *Progress in Geography*, 2013, 32(2): 288-10,15 (in Chinese).
- [ 20 ] LAMMEL G, DEGRENDELE C, GUNTHER S S, et al. Revolatilisation of soil-accumulated pollutants triggered by the summer monsoon in India [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(15): 11031-11040.
- [ 21 ] RUŽIČKOVÁ P, KLÁNOVÁ J, ČUPR P, et al. An assessment of air-soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across central and southern Europe [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(1): 179-185.
- [ 22 ] LI Y F, HARNER T, LIU L Y, et al. Polychlorinated biphenyls in global air and surface soil: Distributions, air-soil exchange, and fractionation effect [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(8): 2784-2790.
- [ 23 ] ZHANG Q Y, WANG Y, ZHANG C, et al. A review of organophosphate esters in soil: Implications for the potential source, transfer, and transformation mechanism [J]. *Environmental Research*, 2022, 204(Pt B): 112122.
- [ 24 ] WONG F, BIDDLEMAN T F. Aging of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in muck soil: Volatilization, bioaccessibility, and degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(3): 958-963.
- [ 25 ] HIPPELEIN M, MCLACHLAN M S. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. method development and influence of physical-chemical properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(2): 310-316.
- [ 26 ] WONG F, HUNG H, DRYFOUR-HOUT-CLARK H, et al. Time trends of persistent organic pollutants (POPs) and Chemicals of Emerging Arctic Concern (CEAC) in Arctic air from 25 years of monitoring [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145109.
- [ 27 ] WANIA F, WESTGATE J N. On the mechanism of mountain cold-trapping of organic chemicals [J]. *Environmental Science &*

- Technology, 2008, 42(24): 9092-9098.
- [28] WANG X P, WANG C F, ZHU T T, et al. Persistent organic pollutants in the polar regions and the Tibetan Plateau: A review of current knowledge and future prospects [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 191-208.
- [29] 柴磊, 王小萍. 青藏高原持久性有机污染物研究现状与展望 [J]. *地球科学进展*, 2022, 37(2): 187-201.  
CHAI L, WANG X P. Current knowledge and future prospects regarding persistent organic pollutants over the Tibetan Plateau [J]. *Advances in Earth Science*, 2022, 37(2): 187-201 (in Chinese).
- [30] REN J, WANG X P, GONG P, et al. Characterization of Tibetan soil as a source or sink of atmospheric persistent organic pollutants: Seasonal shift and impact of global warming [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3589-3598.
- [31] CABRERIZO A, DACHS J, BARCELÓ D, et al. Climatic and biogeochemical controls on the remobilization and reservoirs of persistent organic pollutants in Antarctica [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4299-4306.
- [32] CABRERIZO A, DACHS J, MOECKEL C, et al. Ubiquitous net volatilization of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and parameters influencing their soil-air partitioning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(11): 4740-4747.
- [33] DAVIE-MARTIN C L, HAGEMAN K J, CHIN Y P, et al. Influence of temperature, relative humidity, and soil properties on the soil-air partitioning of semivolatile pesticides: Laboratory measurements and predictive models [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(17): 10431-10439.
- [34] LI N Q, WANIA F, LEI Y D, et al. A comprehensive and critical compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for selected polychlorinated biphenyls [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2003, 32(4): 1545-1590.
- [35] DAS S, HAGEMAN K J. Influence of adjuvants on pesticide soil-air partition coefficients: Laboratory measurements and predicted effects on volatilization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(12): 7302-7308.
- [36] DEGRENDELE C, AUDY O, HOFMAN J, et al. Diurnal variations of air-soil exchange of semivolatile organic compounds (PAHs, PCBs, OCPs, and PBDEs) in a central European receptor area [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(8): 4278-4288.
- [37] HELLSING M S, JOSEFSSON S, HUGHES A V, et al. Sorption of perfluoroalkyl substances to two types of minerals [J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 385-391.
- [38] KOMPRDA J, KOMPRDOVÁ K, SÁŇKA M, et al. Influence of climate and land use change on spatially resolved volatilization of persistent organic pollutants (POPs) from background soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(13): 7052-7059.
- [39] DAVIDSON E A, JANSSENS I A. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change [J]. *Nature*, 2006, 440(7081): 165-173.
- [40] HIPPELEIN M, MCLACHLAN M S. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 2. influence of temperature and relative humidity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(16): 3521-3526.
- [41] DENG Y, XU W, ZENG Q H, et al. Effects of temperature and relative humidity on soil-air partition coefficients of organophosphate flame retardants and polybrominated diphenyl ethers [J]. *Chemosphere*, 2022, 291(Pt 1): 132716.
- [42] SENEVIRATNE S I, CORTI T, DAVIN E L, et al. Investigating soil moisture-climate interactions in a changing climate: A review [J]. *Earth-Science Reviews*, 2010, 99(3/4): 125-161.
- [43] CORNELISSEN G, GUSTAFSSON Ö, BUCHELI T D, et al. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 6881-6895.
- [44] ALI U, SWEETMAN A J, RIAZ R, et al. Organohalogenated contaminants (OHCs) in high-altitude environments: A review and implication for a black carbon relationship [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(13): 1143-1190.
- [45] 黄焕芳. 青藏高原有机氯农药的大气长距离迁移转化研究 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2018.  
HUANG H F. Long-range atmospheric transport and transformations of organochlorine pesticides (OCPs) in the Qinghai-Tibet plateau [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2018 (in Chinese).
- [46] KÄSTNER M, NOWAK K M, MILTNER A, et al. Classification and modelling of nonextractable residue (NER) formation of xenobiotics in soil-A synthesis [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 44(19): 2107-2171.
- [47] 丁洋, 张原, 黄焕芳, 等. 土壤中持久性有机污染物不可提取态残留的测试方法、生成特征与环境风险研究进展 [J]. *环境化学*, 2023, 42(1): 199-212.  
DING Y, ZHANG Y, HUANG H F, et al. Determination, formation, and environmental risk of non-extractable residue (NER) of persistent organic pollutants (POPs) in soil: A review [J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(1): 199-212 (in Chinese).
- [48] MA J M, CAO Z H. Quantifying the perturbations of persistent organic pollutants induced by climate change [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(22): 8567-8573.
- [49] HANSEN K M, CHRISTENSEN J H, GEELS C, et al. Modelling the impact of climate change on the atmospheric transport and the fate of persistent organic pollutants in the Arctic [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(11): 6549-6559.

- [50] WANIA F. Assessing the potential of persistent organic chemicals for long-range transport and accumulation in polar regions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(7): 1344-1351.
- [51] SHEN L, WANIA F. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for organochlorine pesticides [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2005, 50(3): 742-768.
- [52] XIAO H, LI N Q, WANIA F. Compilation, evaluation, and selection of physical-chemical property data for  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -hexachlorocyclohexane [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2004, 49(2): 173-185.
- [53] 廖洋, 梁海鹏, 黄春萍, 等. 土壤持久性有机污染物控制与修复研究进展 [J]. *四川师范大学学报:自然科学版*, 2013, 36(5): 777-786.
- LIAO Y, LIANG H P, HUANG C P, et al. Recent Development in Control and Remediation of Persistent Organic Pollutants in Soil Environment [J]. *Journal of Sichuan Normal University (Natural Science)*, 2013, 36(5): 777-786 (in Chinese).
- [54] 丁洋. 青藏高原东缘土壤中典型持久性有机污染物的来源与迁移转化机制 [D]. 武汉: 中国地质大学, 2021.
- DING Y. Source Identification and Mechanisms of Transportation and Transformation of Typical Persistent Organic Pollutants in the Soil from the Eastern Tibetan Plateau [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2021 (in Chinese).
- [55] 阮哲璞, 徐希辉, 陈凯, 等. 微生物降解持久性有机污染物的研究进展与展望 [J]. *微生物学报*, 2020, 60(12): 2763-2784.
- RUAN Z P, XU X H, CHEN K, et al. Recent advances in microbial catabolism of persistent organic pollutants [J]. *Acta Microbiologica Sinica*, 2020, 60(12): 2763-2784 (in Chinese).
- [56] LAL R, PANDEY G, SHARMA P, et al. Biochemistry of microbial degradation of hexachlorocyclohexane and prospects for bioremediation [J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2010, 74(1): 58-80.
- [57] 陶雪琴, 党志, 卢桂宁, 等. 污染土壤中多环芳烃的微生物降解及其机理研究进展 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(4): 356-360.
- TAO X Q, DANG Z, LU G N, et al. Biodegradation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil: A review [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2003, 22(4): 356-360 (in Chinese).
- [58] ZHU X J, DSIKOWITZKY L, KUCHER S, et al. Formation and fate of point-source nonextractable DDT-related compounds on their environmental aquatic-terrestrial pathway [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(3): 1305-1314.
- [59] ZHANG Z M, SARKAR D, BISWAS J K, et al. Biodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 344(Pt B): 126223.
- [60] AREY J, ATKINSON R. Photochemical reactions of PAHs in the atmosphere [M]//PAHs: An Ecotoxicological Perspective. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.: 47-63.
- [61] SINKKONEN S, PAASIVIRTA J. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling [J]. *Chemosphere*, 2000, 40(9/10/11): 943-949.
- [62] SCHWARZENBACH R P, GSCHWEND P M, IMBODEN D M. *Environmental Organic Chemistry* [M]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [63] 张乃莉, 郭继勋, 王晓宇, 等. 土壤微生物对气候变暖和大气N沉降的响应 [J]. *植物生态学报*, 2007, 31(2): 252-261.
- ZHANG N L, GUO J X, WANG X Y, et al. Soil microbial feedbacks to climate warming and atmospheric n deposition [J]. *Chinese Journal of Plant Ecology*, 2007, 31(2): 252-261 (in Chinese).
- [64] ALKORTA I, EPELDE L, GARBISU C. Environmental parameters altered by climate change affect the activity of soil microorganisms involved in bioremediation [J]. *FEMS Microbiology Letters*, 2017, 364(19): fnx200.
- [65] OKERE U V, SEMPLE K T. Biodegradation of PAHs in 'pristine' soils from different climatic regions [J]. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, 2012, S1: 006.
- [66] BARRIOS R E, AKBARIYEH S, LIU C Y, et al. Climate change impacts the subsurface transport of atrazine and estrone originating from agricultural production activities [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 115024.
- [67] WHITE J C, KELSEY J W, HATZINGER P B, et al. Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1997, 16(10): 2040-2045.
- [68] BISWAS B, SARKAR B, RUSMIN R, et al. Bioremediation of PAHs and VOCs: Advances in clay mineral-microbial interaction [J]. *Environment International*, 2015, 85: 168-181.
- [69] YANG Y, ZHANG N, XUE M, et al. Effects of soil organic matter on the development of the microbial polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) degradation potentials [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2): 591-595.
- [70] 邢维芹, 骆永明, 李立平, 等. 持久性有机污染物的根际修复及其研究方法 [J]. *土壤*, 2004, 36(3): 258-263.
- XING W Q, LUO Y M, LI L P, et al. Rhizosphere remediation from persistent organic pollutants and research approaches [J]. *Soils*, 2004, 36(3): 258-263 (in Chinese).
- [71] AI F X, EISENHAEUER N, JOUSSET A, et al. Elevated tropospheric CO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> concentrations impair organic pollutant removal from grassland soil [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 5519.
- [72] CÉBRON A, LOUVEL B, FAURE P, et al. Root exudates modify bacterial diversity of phenanthrene degraders in PAH-polluted soil

- but not phenanthrene degradation rates [J]. *Environmental Microbiology*, 2011, 13(3): 722-736.
- [73] USEPA. Chemistry Dashboard[EB/OL]. [2022-05-01]. <https://comptox.epa.gov/dashboard>.
- [74] 刘尘, 牛晓君, 谢贵婷. 大气环境变化对污染土壤中PBDEs自然降解过程的影响研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(10): 3242-3251.  
LIU C, NIU X J, XIE G T. Natural degradation process of PBDEs in polluted soil under the changes of atmospheric environment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(10): 3242-3251 (in Chinese).
- [75] 张利红, 陈忠林, 徐成斌, 等. 表层土壤中菲的紫外光降解研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(6): 1115-1119.  
ZHANG L H, CHEN Z L, XU C B, et al. The photodegradation of phenanthrene on soil surface under UV light [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6): 1115-1119 (in Chinese).
- [76] UNEP. Environmental effects of ozone depletion and its interactions with climate change: 2010 Assessment[EB/OL]. 2010. [2022-05-01]. <https://www.unep.org/resources/report/environmental-effects-ozone-depletion-and-its-interactions-climate-change-2010>.
- [77] BAIS A F, MCKENZIE R L, BERNHARD G, et al. Ozone depletion and climate change: Impacts on UV radiation [J]. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2015, 14: 19-52.
- [78] 贾龙, 葛茂发, 徐永福, 等. 大气臭氧化学研究进展 [J]. *化学进展*, 2006, 18(11): 1565-1574.  
JIA L, GE M F, XU Y F, et al. Advances in atmospheric ozone chemistry [J]. *Progress in Chemistry*, 2006, 18(11): 1565-1574 (in Chinese).
- [79] 张利红, 李培军, 李雪梅, 等. 有机污染物在表层土壤中光降解的研究进展 [J]. *生态学杂志*, 2006, 25(3): 318-322.  
ZHANG L H, LI P J, LI X M, et al. Research advance in photodegradation of organic pollutants in surface soil [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2006, 25(3): 318-322 (in Chinese).
- [80] PAN Y H, TSANG D C W, WANG Y Y, et al. The photodegradation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in various environmental matrices: Kinetics and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 297: 74-96.
- [81] 王依雪, 康春莉, 刘汉飞, 等. 模拟太阳光作用下2-氯萘在土壤中的光降解 [J]. *科学技术与工程*, 2015, 15(15): 222-224.  
WANG Y X, KANG C L, LIU H F, et al. Photodegradation of 2-chloronaphthalene in soil under the simulated solar light [J]. *Science Technology and Engineering*, 2015, 15(15): 222-224 (in Chinese).
- [82] 牛军峰, 余刚, 刘希涛. 水相中POPs光化学降解研究进展 [J]. *化学进展*, 2005, 17(5): 938-948.  
NIU J F, YU G, LIU X T. Advances in photolysis of persistent organic pollutants in water [J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17(5): 938-948 (in Chinese).
- [83] 牛军峰, 全燮, 陈景文, 等. 低有机碳含量表层土中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对γ-666光解的催化作用 [J]. *环境科学*, 2002, 23(2): 92-95.  
NIU J F, QUAN X, CHEN J W, et al. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on photodegradation of γ-666 in surface soils with low amount of organic substance [J]. *Environmental Science*, 2002, 23(2): 92-95 (in Chinese).
- [84] LIU J Q, XIANG W R, LI C G, et al. Kinetics and mechanism analysis for the photodegradation of PFOA on different solid particles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123115.
- [85] 阎百兴, 汤洁. 黑土侵蚀速率及其对土壤质量的影响 [J]. *地理研究*, 2005, 24(4): 499-506.  
YAN B X, TANG J. Study on black soil erosion rate and the transformation of soil quality influenced by erosion [J]. *Geographical Research*, 2005, 24(4): 499-506 (in Chinese).
- [86] 潘相敏, 陈立民, 成玉, 等. 气溶胶中多环芳烃光降解的初步研究 [J]. *环境化学*, 1999, 18(4): 327-332.  
PAN X M, CHEN L M, CHENG Y, et al. A preliminary research on photodegradation of pahs in aerosols [J]. *Environmental Chemistry*, 1999, 18(4): 327-332 (in Chinese).
- [87] 蔡啸宇. 多氯联苯的光敏化降解机理研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2016.  
CAI X Y. Research on the photo and photosensitive degradation of PCBs[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2016 (in Chinese).
- [88] ZALESKA A, HUPKA J, WIERGOWSKI M, et al. Photocatalytic degradation of lindane, p, p'-DDT and methoxychlor in an aqueous environment [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000, 135(2/3): 213-220.
- [89] NGUYEN V H, SMITH S M, WANTALA K, et al. Photocatalytic remediation of persistent organic pollutants (POPs): A review [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(11): 8309-8337.
- [90] 张红, 吕永龙, 辛晓云, 等. 杀虫剂类POPs对土壤中微生物群落多样性的影响 [J]. *生态学报*, 2005, 25(4): 937-942.  
ZHANG H, LÜ Y L, XIN X Y, et al. Effects of organochlorine pesticides on soil microbial community functional diversity [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2005, 25(4): 937-942 (in Chinese).
- [91] 武彤, 田柳, 崔建升, 等. 六溴环十二烷对映体对玉米的生理和基因损伤研究 [J]. *环境科学学报*, 2018, 38(12): 4864-4872.  
WU T, TIAN L, CUI J S, et al. Physiological and genetic damage effects of hexabromocyclododecane enantiomers on maize [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(12): 4864-4872 (in Chinese).
- [92] 罗云, 张保琴, 任晓倩, 等. 氯代多环芳烃的污染现状及毒性研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(3): 120-134.  
LUO Y, ZHANG B Q, REN X Q, et al. Advances in the researches on the occurrence and toxicity of chlorinated polycyclic aromatic

- hydrocarbons [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3): 120-134 (in Chinese).
- [93] 胡霞林, 刘景富, 卢士燕, 等. 环境污染物的自由溶解态浓度与生物有效性 [J]. *化学进展*, 2009, 21(2/3): 514-523.  
HU X L, LIU J F, LU S Y, et al. Freely dissolved concentration and bioavailability of environmental pollutants [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2/3): 514-523 (in Chinese).
- [94] QU C, QI S, YANG D, et al. Risk assessment and influence factors of organochlorine pesticides (OCPs) in agricultural soils of the hill region: A case study from Ningde, southeast China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 149: 43-51.
- [95] ORTEGA-CALVO J J, HARMSSEN J, PARSONS J R, et al. From bioavailability science to regulation of organic chemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(17): 10255-10264.
- [96] NADAL M, MARQUÈS M, MARI M, et al. Climate change and environmental concentrations of POPs: A review [J]. *Environmental Research*, 2015, 143(Pt A): 177-185.
- [97] WETTERAUER B, RICKING M, OTTE J C, et al. Toxicity, dioxin-like activities, and endocrine effects of DDT metabolites: DDA, DDMU, DDMS, and DDCN [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(2): 403-415.
- [98] 黄苑, 苏晓鸥, 王瑞国, 等. 多氯联苯羟基化代谢物及其雌激素效应研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2018, 13(5): 58-68.  
HUANG Y, SU X O, WANG R G, et al. Advances on hydroxylated polychlorinated biphenyls metabolites and the estrogenic effects [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2018, 13(5): 58-68 (in Chinese).
- [99] 马涛, 孔继婕, 韩孟书, 等. 环境中硝基多环芳烃的污染现状及其毒性效应研究进展 [J]. *环境化学*, 2020, 39(9): 2430-2440.  
MA T, KONG J J, HAN M S, et al. Review on the pollution status and toxicity effects of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(9): 2430-2440 (in Chinese).