

【编者按】中国矿物岩石地球化学学会自 1978 年成立的 30 多年来,有一个很好的对学科发展“十年一回顾”的传统。进入 21 世纪的十年来,我国在矿物学、岩石学、地球化学、沉积学及其相关学科的研究都有了长足的进展,在一些领域还有某些重大的突破;及时系统地进行综合总结和展望,对促进学科发展无疑有着十分重要的意义。本届理事会拟继续这一工作,组织编纂《21 世纪前十年学科进展的回顾与展望》的文集,所有稿件将先在《矿物岩石地球化学通报》上陆续刊出,待后辑成册出版。本刊从 2012 年第 3 期起将陆续刊登该文集的系列文章,以飨读者。

环境地球化学研究进展(2000~2010 年)简述

洪业汤¹,曾永平²,冯新斌¹,肖化云¹,刘再华¹,陈玖斌¹,洪冰¹,
仇广乐¹,赵志琦¹,张凯²,李晓东¹,商立海¹,尹润生¹

1. 环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550002; 2. 有机地球化学国家重点实验室,广州 510640

摘要:在过去十来年中,环境地球化学学科获得了很大发展,研究内容十分丰富。本文以 2011 年 4 月在广州举行的环境地球化学学术讨论会的内容为线索,简要介绍了中国环境地球化学研究方面的一些进展和存在的问题以及发展方向,包括氮、喀斯特、汞、非传统稳定同位素、有机物以及气候变化等环境地球化学。

关键词:环境地球化学;研究进展

中图分类号:P59;X142 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2012)04-0291-21

Outline of the Research Progress in Environmental Geochemistry during the Period of 2000 to 2010

HONG Ye-tang¹, ZENG Yong-ping², FENG Xin-bin¹, XIAO Hua-yun¹, LIU Zai-hua¹,
CHEN Jiu-bin¹, HONG Bing¹, QIU Guang-le¹, ZHAO Zhi-qi¹, ZHANG Kai², LI Xiao-dong¹,
SHANG Li-hai¹, YIN Run-sheng¹

1. *The State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Guiyang 550002, China;*

2. *The State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou 510640, China*

Abstract: A great research progress of environmental geochemistry had been achieved during the past decade. Based on the contents of the Symposium on Environmental Geochemistry held in April 2011 in Guangzhou, some of research progresses, problems, and directions of development on several fields of environmental geochemistry, including environmental geochemistry of nitrogen, mercury, non-traditional stable isotopes, organic matter, karst environment, and climate change, are outlined in this paper.

Key words: environmental geochemistry; research progress

21 世纪初的前十年中,我国科学工作者在环境地球化学领域的研究活动空前活跃,研究活动更广泛、更深入地扩展到以往较少触及的若干分支学科领域,例如喀斯特环境的地球化学问题,环境中微量有机物的地球化学,与全球气候变化相关的地球化

学研究等;对 Hg、Tl、V、Sb 等重金属的研究取得若干重要新发现,把传统的重金属环境地球化学研究推向了一个新的高度;C、H、O、S、N 稳定同位素以及 Fe、Cu、Zn、Tl、B、Sn、Hg、Se、Cl、Li、Ca、Mg、Cr、Cd 等非传统稳定同位素已日益广泛用于示踪大气

收稿日期:2011-12-05 收到,2012-03-16 改回

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40973089; 41173127)

第一作者简介:洪业汤(1941—),男,研究员,研究方向:全球环境变化的同位素标记。E-mail: ythong@public.gz.cn.

圈、水圈、土壤圈、生物圈、岩石圈中的地球化学过程,揭示了若干新现象和新规律。本文拟就上述有关方面作一简要介绍。

1 氮的环境地球化学研究进展

中国以煤为主要能源,围绕燃煤排放的含硫酸性物及其大气酸沉降问题已开展了大量研究^[1]。近十年来,对与另一类致酸物质氮氧化物密切相关的氮的地球化学研究,围绕大气氮的来源、转输、转化及沉降等也取得突出进展^[2]。

据肖化云等^[3]报道,中国煤与世界其它地区煤的氮同位素组成近似,前者变化较小($-6\% \sim +4\%$)(图1)。尽管中国东部地区煤的氮同位素组成较西部地区煤偏正,但总体上未见地区差异。因此,与不同地区变化较大的煤硫同位素不同,在利用氮同位素组成识别中国不同地区大气氮源时,可以将煤看成是一个氮同位素值相对稳定的端员。

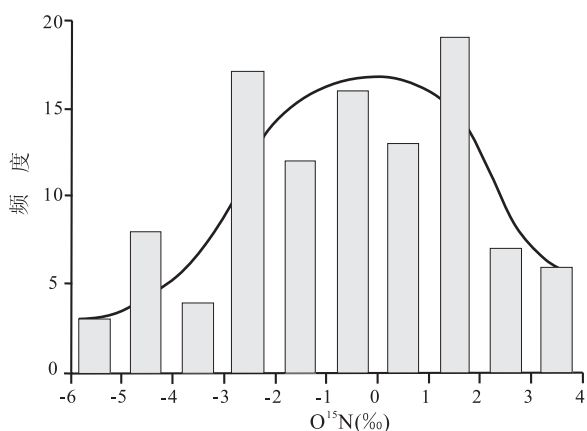


图1 中国煤的氮同位素组成频度图

Fig. 1 Frequency of nitrogen isotopic composition in Chinese coals

Xiao等^[3]研究表明,贵阳市雨水中硝酸盐氮和铵态氮的氮同位素组成明显不同:前者偏正,来源于汽车尾气和煤的燃烧;而后者偏负,来源于城市废水和人兽排泄物的铵释放。此外, NH_x 在气态-酸雨转化中氮同位素符合瑞利分馏原理,且分馏系数为正, $^{15}\text{NH}_3$ 优先进入酸雨。酸雨对大气 NH_3 吸收越多,酸雨 NH_4^+ 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值越高,这种关系可作为定量估算雨水中硝酸盐氮和铵态氮的依据。

苔藓植物示踪大气氮和硫污染来源的理论和研究方法研究,为监测大气酸沉降提供了新的手段,从空间和时间上改善了传统监测方法的不足^[4]。国际上已有少量文章报道利用苔藓进行大气硫、氮污染的研究^[5,6],但尚未建立一种统一的苔藓研究方法,因此不能对不同地区采集的苔藓(土生、树生、石生苔藓)

同位素数据进行有效的对比。Liu等^[7]在同一株树下,采集了不同树冠厚度下的苔藓样品并测定其氮同位素组成。结果表明,随树冠厚度增加,苔藓氮含量降低而苔藓氮同位素组成升高,说明树冠能吸收大气氮沉降,而且优先吸收质量轻的氮同位素。对土生、树生和石生以及开阔地区和树冠下等不同生境苔藓氮同位素组成的研究结果显示,开阔地区石生苔藓较其它生境苔藓的氮同位素组成明显偏正,反映其它生境对苔藓氮同位素组成的改变^[7]。因此,开阔地区石生苔藓较适合大气氮污染研究。

大气氮输入是地表氮生物地球化学循环的重要一环,因而大气氮沉降通量的估算越来越得到重视。传统的方法是进行大气雨水、气溶胶和大气态氮含量的长期测定,这种方法费时费力,而且需要一定的仪器。建立利用苔藓估算大气氮沉降通量的方法,能够事半功倍。通过将不同地区苔藓组织的氮含量和苔藓产地大气氮沉降量进行统计分析,发现它们之间存在很好的定量关系^[4]。这种定量关系可以用来估算大气氮沉降通量。该方法的建立可望提高大气氮沉降量估算的空间分辨率,尤其是适用于偏远及无大气监测记录地区。Liu等^[8]利用这种方法估算的贵阳市区大气氮沉降通量与实测的大气氮沉降通量非常吻合,说明这种方法是可靠的。

人们对长江水系中水体氮含量进行了较长时间的监测,但在计算长江水体氮收支平衡时基本没有考虑大气氮沉降通量。目前还没有比较系统的长江流域大气氮沉降量的数据发表,这主要是由于流域面积大,难以系统监测;在一些森林等偏远地区,实测监控点不足。利用苔藓手段估算长江流域大气氮沉降量是一个新的尝试,将为长江流域氮收支平衡计算提供定量数据。

肖化云等^[4]通过对长江流域主要城市和森林进行苔藓采集和分析,发现流域中东部地区城市有比较高的大气氮沉降通量(图2),而且一些过去被认为是洁净地区的森林,其大气氮沉降量也比较高。用苔藓方法估算结果得到了长江及其支流水体氮浓度的有力佐证。

苔藓在识别大气氮源和氮传输机理方面也很有效。对贵阳市雨水不同形态氮的氮同位素组成分析发现, $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$ 值比 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-}$ 值偏负;人兽排泄物和城市废水源的 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$ 值比自然土壤源偏负^[2]。这些结论可以用来识别不同形态氮的大气氮源。例如,对中国南方主要城市和森林地区苔藓的系统采集和分析结果表明,城市苔藓的 $\delta^{15}\text{N}$ 值要比森林明

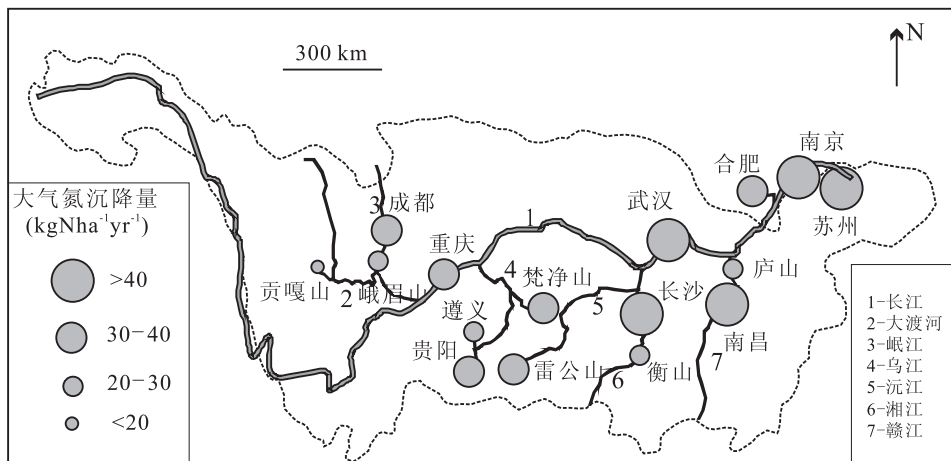


图2 长江流域大气氮沉降量估算值分布图

Fig. 2 Distribution of estimated atmospheric N deposition in the Yangtze River catchment

显偏负^[4]。这与欧美国家的研究结果^[9]相反：中国城市大气氮以城市废水和人兽排泄物释放为主，欧美国家城市大气氮则以机动车尾气为主；中国森林地区大气氮以自然土壤释放的重 NH_x 为主要来源。该结果还揭示出中国南方城市和森林地区大气中的主要氮形态均为铵态氮，这与部分地区在雨水和气溶胶中测定的化学含量数据一致。

定量估算城市大气氮等重要元素的扩散通量是一个重要的科学命题，国内外学者用各种方法进行探索。Liu 等^[10]发现，苔藓组织氮含量（反映大气氮沉降量）与距离呈对数降低关系，而苔藓氮同位素与距离呈对数升高关系，可据以定量估算不同形态和来源大气氮的沉降量，进而估算出城市源大气氮的向外扩散量。他们的研究还显示，贵阳市城市源 NH_x 向外传输的最大距离为 41 km。在 17.2 km 处，贵阳市城市源 NH_x 的沉降量与自然土壤源 NH_x 的沉降量相当。该研究结果对更好地了解城市周边水体、森林植被等生态系统的富营养化具有重要意义。

2 喀斯特环境的地球化学研究进展

中国西南部的贵州、广西、云南、西藏等省区有大面积的碳酸盐岩出露，形成面积约 32 万 km^2 的喀斯特山区环境，是全球三大连片喀斯特环境之一的东亚片区的中心。在过去十年中，对喀斯特环境的研究在学术思想上有新发展，注意力明确集中在两个目标上：一是着力开展喀斯特环境的地球化学生态学研究，通过较系统的探索喀斯特环境中多种元素的释放、迁移、转化和循环过程，力图揭示喀斯特生态系统的地球化学特征及石漠化发育机理，从而为引导喀斯特生态系统往良性方向发展以及为石

漠化环境的修复提供理论基础。其二是抓住碳酸盐岩沉积是重要碳库的特点，力图阐明喀斯特环境中碳的地球化学过程对全球碳平衡的影响。

构成喀斯特环境的特征岩石是碳酸盐岩，其化学风化要消耗大气温室气体 CO_2 ，因而与区域和全球碳循环紧密相关，同时也为区域生态系统的运行提供了必要的养分^[11,12]。因此，喀斯特环境中岩石风化速率的研究有助于对区域和全球碳循环、区域养分循环规律，以及对区域侵蚀和成土速率过程的理解。韩贵林等^[13~15]通过对中国西南乌江以及西江上游南、北盘江流域及长江流域地表水化学和 Sr 同位素 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) 组成分析，结合质量平衡和化学计量学原理，定量地计算了这些流域的化学风化速率，发现与北方黄土高原等干旱-半干旱地区不同，喀斯特流域化学侵蚀强烈，物理侵蚀往往较弱，土壤的侵蚀模数一般小于 $100 \text{ t}/\text{km}^2 \cdot \text{a}$ 。乌江以及西江上游南、北盘江流域的碳酸盐岩风化速率为 $73 \sim 114 \text{ t}/\text{km}^2 \cdot \text{a}$ 或 $36 \sim 57 \text{ mm}/\text{ka}$ ，硅酸盐岩为 $4.3 \sim 7.1 \text{ t}/\text{km}^2 \cdot \text{a}$ ，碳酸盐岩风化消耗 CO_2 的速率为 $(530 \sim 677) \times 10^3 \text{ mol}/\text{km}^2 \cdot \text{a}$ ^[13,14]。长江流域碳酸盐岩的风化速率为 $17 \sim 56 \text{ t}/\text{km}^2 \cdot \text{a}$ ，硅酸盐岩为 $0.7 \sim 7.1 \text{ t}/\text{km}^2 \cdot \text{a}$ ，总风化速率为 $40 \text{ t}/\text{km}^2 \cdot \text{a}$ 或 $19 \text{ mm}/\text{ka}$ ^[15]。上述计算得到中国西南地区碳酸盐岩的风化过程消耗 CO_2 的量约为 $16.3 \times 10^6 \text{ t}/\text{a}$ ，而长江流域为 $31.0 \times 10^6 \text{ t}/\text{a}$ 。上述结果表明，中国西南喀斯特流域具有较高的化学侵蚀速率，比世界其它流域的化学侵蚀速率大（如 Seine 河盆地约为 $25 \text{ mm}/\text{ka}$ ）^[16]。

近年来越来越多的学者发现，除大气 CO_2 溶于水形成碳酸风化岩石或矿物外，硫酸也参与了化学

风化,但尚缺少系统研究。刘丛强等^[17,18]的研究发现,西南喀斯特流域地表河水含有较多的 SO_4^{2-} ,依据化学计量学原理,由 SO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ 和溶解无机碳(DIC)的 $\delta^{13}\text{C}$ 分析发现硫循环中形成的硫酸广泛参与了流域碳酸盐矿物的溶解和流域侵蚀。参与流域侵蚀的硫酸主要来自煤系地层硫化物和矿床硫化物的氧化及大气酸沉降,煤中黄铁矿的风化是丰水期河水 SO_4^{2-} 最主要的来源。贵州境内丰水期乌江河水中的 SO_4^{2-} 有 55 万吨来自煤中黄铁矿的风化,33 万吨来自矿床硫化物的风化,29 万吨来自雨水,5 万吨来自蒸发岩溶解,分别占丰水期乌江河水 SO_4^{2-} 总量的 45%、27%、24% 和 4%^[17]。对长江河水溶解物质来源的研究结果进一步证实,人为输入对流域下游溶解质的贡献为 15%~20%,利用 $\delta^{11}\text{B}$ 研究河水硼的来源也得到相似的结论,说明人类活动强烈影响不同尺度流域物质的自然循环^[19]。

由于海洋中硫酸盐比碳酸盐的滞留时间长很多,因此硫酸风化碳酸盐岩导致海洋碳酸盐的沉淀而向大气净释放 CO_2 。据刘丛强等^[17]报告,中国西南喀斯特区域因硫酸侵蚀碳酸盐岩而向大气释放 CO_2 的通量可达 $4.4 \times 10^6 \text{ t/a}$,相当于每年西南碳酸盐岩风化消耗 CO_2 总通量的 33%。除硫酸外,有时硝酸也参与流域侵蚀。农业上氮肥的施用可导致流域内硝酸盐含量的增加,硝酸盐和硫酸盐在厌氧或缺氧环境中在微生物的作用下可大量氧化有机质。对比研究喀斯特流域和非喀斯特流域,以及不同石漠化阶段喀斯特流域发现,石漠化喀斯特流域有机碳降解以无机碳的形式流失的速率较其它生态环境流域大^[12]。以上事实表明,流域硫和氮的循环与碳循环耦合,并改变区域碳循环,人为过程可通过释放酸沉降、矿业活动和土地利用等形式加速流域侵蚀和影响流域元素的生物地球化学循环。这提示在全球碳循环研究中,应重新考虑流域溶解无机碳作为大气温室气体汇的问题^[17]。

根据西南地区碳酸盐岩的化学风化速率(平均 45 mm/ka),假定其含有 10%(约为上限值)的硅酸盐岩碎屑物,并假定风化过程中碎屑残留物不流失,碳酸盐岩地区最大成土速率为 4.5 mm/ka,最大土壤可允许侵蚀量则为 $11.2 \text{ t/km}^2 \cdot \text{a}$,说明碳酸盐岩地区成土速率慢,允许侵蚀量低,土地流失的预防和治理极为重要。

目前全球大气 CO_2 汇的研究主要集中在海洋碳汇及陆地土壤和植被碳汇。刘再华等^[20]在理论计算和野外观测数据证明的基础上发现:存在一种

由全球水循环产生的、重要的但先前被低估了的大气 CO_2 汇,它是由碳酸盐溶解、全球水循环和海洋及陆地上的水生植物的光合作用共同(碳酸盐风化)产生的。这个碳汇达到 7 亿 t/a 左右,约占全球遗失碳汇的 25%、人类活动排放碳总量的 9%。且随着全球变暖引起的全球水循环的增强、人类活动排放 CO_2 和大气圈中碳酸盐粉尘的增加,以及增造林地区的增多(会引起土壤 CO_2 的增加进而导致碳酸盐的溶解增加),这部分碳汇也将增加。预测到 2100 年全球变暖将会导致全球碳酸盐风化碳汇增加 21% 或 1.8 亿 t/a。当然,碳汇强度的估计仍需做进一步的研究。

基于这些结果,并与国内外硅酸盐风化碳汇研究的最新结果对比,刘再华等^[21]发现:由碳酸盐风化形成的大气 CO_2 汇以往被严重低估,只有实际值的 1/3 左右,为 4.77 亿 t C/a,使得碳酸盐风化碳汇占整个岩石风化碳汇的 94%,而硅酸盐风化碳汇仅占 6%左右,因此可以认为碳酸盐风化碳汇不仅控制了人类社会目前关注的短时间尺度的气候变化,也是自水生光合生物出现以来的地质长时间尺度气候变化的主要控制。这对“只有硅酸盐风化才能形成长久的碳汇并控制地质长时间尺度的气候变化”^[22]提出了质疑。这些成果提出了有效估算大气 CO_2 源汇的新方向和新方法,是对大气 CO_2 浓度变化科学争论的重要贡献。

3 汞的环境地球化学研究进展

日本“水俣病”事件的发生,使人们充分认识到:汞尤其是甲基汞(MMHg)对人体和动物的毒害。随着对 Hg 毒害性认识的不断深入,人们开始控制 Hg 的使用量和排放量。总体来看,在 Hg 污染排放量降低后,多数严重工业污染区水体中鱼类或其它生物体内 Hg 含量水平明显下降^[23],汞污染问题似乎得到了有效控制,或者说找到了解决办法。然而,20 世纪 80 年代末和 90 年代,科学家却在没有人为和自然汞污染来源的北欧和北美偏远地区的大片湖泊中发现鱼体高 MMHg 负荷^[24, 25],并证实人为排放的 Hg 通过大气长距离迁移后的沉降是产生这一污染的主要原因。由此,在西方发达国家兴起了新一轮环境 Hg 污染的研究热潮,并在 1991 年瑞典召开的第一届全球汞污染物国际会议上正式将 Hg 定义为全球性污染物。

在水生生态系统方面,国际公认的是进食鱼类等水产品是非职业人群体内 Hg 暴露的主要途径,水生生态系统 Hg 的生物地球化学循环因此受

到了长期的重视和研究。近 20 年来,包括污染和未被污染的水体中总汞 (THg) 的含量都得到广泛的调查研究。一般天然水体中 THg 浓度低于 5 ng/L^[26, 27], 表层水中 MMHg 浓度一般为 0.02~0.3 ng/L,但在分层水体的缺氧层中 MMHg 浓度可达 1 ng/L 以上^[28, 29];沉积物中的 THg 含量主要与其母岩 Hg 含量及其污染情况有关,在未受污染的沉积物中 THg 含量约为 0.002~0.3 mg/kg,其在垂直剖面上有表层富集的趋势^[29~31];在严重污染的沉积物中,THg 在垂直剖面上的分布特征可以反映出 Hg 污染的历史^[32]。很多研究表明,在湖泊、水库以及海湾系统中,水体 Hg 源主要来自河流输入^[33~37]或大气 Hg 沉降^[33, 37, 38];但在沉积物遭受严重污染的水体中,沉积物的重新悬浮却是水体 Hg 最主要的输入源^[26]。水体 Hg 最主要的汇是颗粒态 Hg 的沉降,绝大部分的 Hg 会滞留在沉积物中^[33~37]。

甲基汞 (MMHg) 是一种在水生生物体中有很强的富集放大效应的有机汞形态,其富集因子能达到 $10^4 \sim 10^7$ ^[39],即使在 MMHg 含量很低的水环境中也可在生物体中观察到高浓度的 MMHg,而且其在 THg 中所占的比例可达 85%~90%^[40, 41]。在受到汞污染的水生环境中,生物体中的高浓度 Hg 通常要在 Hg 污染源停止或受污染物的沉积物被移除很多年后才能恢复^[42, 43]。鱼类是目前发现的能高度富集 MMHg 的一类水生生物,主要是通过食物摄取,而从水中直接吸收的 Hg 是很少的^[44, 45]。同一湖泊中鱼体 Hg 含量的变化与其摄食习惯和生理特征有很大关系,通常,鱼在水生食物链中营养级别越高,其体内 Hg 含量也越高,即肉食性 > 杂食性 > 草食性鱼类^[46]。此外,鱼体中 Hg 的含量还受到其他因素的控制,如:鱼的年龄、尺寸、水体中的 pH、有机物质含量、水体 Hg 浓度等^[47~49]。

水生生态系统中 Hg 的甲基化无疑是水体中 Hg 循环研究中的最重要内容。汞的甲基化主要是一个微生物参与的过程^[50],在这个过程中甲基钴胺素是主要的环境甲基供给者,但有时非生物的甲基化过程也能被观察到,尤其是富含腐殖质的环境^[51, 52]。甲基化主要是在厌氧条件下进行,而在好氧环境中更有利于去甲基化的进行,但在海洋生态系统中,甲基化过程在表层好氧区也能观察到^[53, 54]。大量的研究表明硫酸盐还原细菌是主要的汞甲基化细菌^[55, 56]。水系沉积物中最大的甲基化率通常位于氧化还原界面以下,也是硫酸盐还原的主要区域^[57]。在一些分层湖泊的下层缺氧带,也存在相似的氧化还原界面,界面下也可观察到硫酸

盐还原细菌甲基化汞的现象^[58~61]。最新的研究表明,除硫酸盐还原细菌外,铁还原细菌也可进行 Hg 的甲基化^[62, 63]。除了微生物和氧化还原两个关键因子的影响外,汞的甲基化还受到温度、pH、可利用活性 Hg 浓度、硫循环、有机质等其他环境因子的影响。

在汞矿山表生生态系统方面,Wang 等^[64, 65]指出,全球范围的大规模 Hg 冶炼活动均已停止,但仍然持续产生局部的严重 Hg 污染,生产过程产生的大量“三废”——废渣、废水、废气依然导致大量的金属 Hg、可溶态 Hg 和气态 Hg 进入环境。监测数据显示,世界不同地区废弃冶炼厂附近大气 Hg 浓度高达 1000~3000 ng/m³,成为大气 Hg 的一个重要释放源,而矿区 Hg 污染土壤的去气作用也是另一个重要来源^[60, 66]。表层土壤 Hg 的释放来源于土壤中活性 Hg²⁺ 的光致还原作用和 Hg⁰ 的再释放,土壤中 Hg 的释放作用随着光照强度增强而加强,两者表现出显著的正相关关系^[64, 66, 67]。矿山废水是矿区 Hg 元素迁移扩散的重要载体,有大量 Hg 随其流入地表河流而导致矿区水生系统 Hg 污染。美国加利福尼亚 Coast Range 汞矿区,废水中的 THg 含量达 450 $\mu\text{g/L}$ ^[68],我国贵州 Hg 矿区的地表河流受炉渣废水的影响,其 THg 含量也高达 10 $\mu\text{g/L}$ ^[69]。这些高含量 Hg 的矿山废水不断汇入矿区地表河流,造成 Hg 污染物向矿区周围及下游地区迁移,使污染范围扩大,成为“二次”Hg 污染源。受矿山活动影响,矿区土壤 Hg 污染具有含量高、范围广及表层污染重等特点。西班牙 Almadén 汞矿区污染土壤 THg 含量达 8889 mg/kg^[70],美国 Alaska 和斯洛文尼亚 Idrija 汞矿区土壤 Hg 含量亦非常高,分别达 5326 mg/kg 和 2759 mg/kg^[71, 72]。矿区这些严重 Hg 污染的土壤通常受炉渣影响,其 Hg 主要存在形态是 HgS。通常,吸附于粘土矿物和铁氧化物的 Hg 占 12%~14%,HgS 态 Hg 占 80%~90%,其它 Hg 形态所占 THg 量很低 (< 1%)^[73]。汞矿区炉渣含有的易溶富 Hg 矿物,会导致炉渣及周围环境成为 Hg 甲基化的有利场所。西班牙 Almadén 和美国 Terlinggua 矿区炉渣 MMHg 含量分别高达 3100 $\mu\text{g/kg}$ 和 1500 $\mu\text{g/kg}$ ^[74~78],对矿区土壤的调查发现,稻田土壤 MMHg 含量明显高于旱土土壤,是因稻田厌氧环境中丰富可溶性碳和腐殖酸导致了较强的甲基化作用。Meng 等^[79]研究表明,高大气 Hg 背景条件下新沉降大气汞易于发生甲基化。

汞矿区高 Hg 环境背景下生活的百姓食用的谷

类和蔬菜等亦遭受了严重的 Hg 污染。初步调查显示,贵州汞矿区蔬菜和稻米 THg 含量分别高达 18 mg/kg 和 1.1 mg/kg,超出我国食品卫生标准规定的 0.01~0.02 mg/kg。更令人关注的是,稻米含有很高的 MMHg,高达 174 $\mu\text{g}/\text{kg}$,超出稻田土壤 MMHg 几十倍甚至近百倍^[80]。有研究显示,稻米对 MMHg 的生物富集能力远高于无机 Hg^[81, 82],说明汞矿区稻米具有很强的 MMHg 富集能力。研究证实贵州汞矿区稻米已成为当地居民暴露甲基汞的最主要途径,对人体造成了一定的健康风险^[80, 82, 83]。

4 非传统稳定同位素环境地球化学研究进展

人为活动和自然过程引起的环境变化,往往伴随着环境同位素组成的改变。因此,环境同位素组成的改变指示着相关的人为和自然活动过程。为深入了解这一相关性,联合国国际原子能机构(IAEA)在过去二十来年中曾召开一系列专题研讨,大力推动环境同位素技术研究。利用同位素研究环境变化的长处在于:在确定研究对象或污染物数量变化的同时,能反映其质量的变化;能示踪不同来源及其相对贡献,包括人为和自然来源的相对贡献;可能确定其空间分布特征和时间上的变化;能示踪研究对象在大气圈、水圈、土壤圈、生物圈、人类圈中迁移、转化、归宿的物理、化学和生物学过程。因此,同位素技术已成为研究环境质量变化的先进手段。当今世界面临的一系列重大环境问题,已深刻地改变了全球环境的同位素组成,为运用同位素技术研究这些环境变化提供了广阔的空间。

在过去的十年中,相对于 C、H、O、S、N 等研究较多的所谓传统环境稳定同位素,Fe、Cu、Zn、Tl、B、Sn、Hg、Se、Cl、Li、Ca、Mg、Cr、Cd 等稳定同位素在环境科学中的应用,不论是在基础理论还是分析测试技术方面,都还处于开创阶段,并被称为非传统稳定同位素。近几年,Zn、Cu、Fe、Cr、Cd、Hg 等非传统稳定同位素检测技术的建立,为研究大气、土壤和水体中重金属的环境污染问题提供了全新的方法,开拓了新的视野^[84~90]。已有的研究展示了非传统稳定同位素在示踪生物地球化学循环中重金属来源、存在形态分析、生物吸收过程及环境演化预测等方面具有重要意义^[86, 91~97]。

Zn 同位素 $\delta^{66}\text{Zn}$ 在生物、环境及地质样品中的变化范围可达 3‰,矿物吸附、生物吸收和化学扩散等都会使 Zn 同位素发生分馏^[84, 89, 91, 98]。分馏受氧

化还原环境影响不大。微生物吸附及植物吸收使 Zn 同位素分馏的范围缩小,一般小于 0.5‰,陈玖斌等^[92~94, 99]指出,在污染源和背景值具有明显不同 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的前提下,Zn 同位素可用来对环境中的污染源进行有效的示踪。

Cu 同位素 $\delta^{65}\text{Cu}$ 在火成岩中的变化范围在 $\pm 0.5\text{‰}$,但在沉积物、生物样品及次生矿物中总的变化范围可达 9‰($-3.0\text{‰}\sim 5.7\text{‰}$)^[89, 100~102]。所有生物地球化学过程,氧化还原反应都会引起明显 Cu 同位素分馏,可达 3‰,且较重 Cu 同位素会在氧化态相中富集^[84, 89, 101, 103, 104, 105]。Cu 矿物浸洗、含铜矿物沉降、生物吸收甚至在水流运移等过程中都会发生 Cu 同位素分馏^[100, 101, 104, 105]。

作为地球中丰度较高的 Fe,其同位素分馏的研究在地球化学中有着重要的意义。据报道总的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化范围约为 6‰。除高温固液气态间扩散、蒸发和冷凝以及相间转化会使 Fe 同位素发生分馏外,Fe 价位的改变、与有机物的结合、生物吸收、矿物吸附、含 Fe 矿物沉降以及化学键断裂等低温过程也会使 Fe 同位素发生分馏^[95, 96, 98, 99, 105~112]。Fe 同位素也被证明可用来示踪河流、湖泊及土壤中 Fe 的来源及形态间的变化机理^[96, 99, 112]。

重金属 Cr 在自然环境中可从可溶的高毒性的 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ,由于 Cr^{3+} 的溶解度较小,会从整个系统中分离出来。这个不可逆过程中,较轻的 Cr 同位素会优先从溶液中分离出来,使系统 Cr 同位素($\delta^{53}\text{Cr}$)发生较大分馏(-3.4‰)^[86, 89, 98, 113, 114]。据报道,美国不同地区地下水中 Cr 同位素组成的变化可达 6‰^[86]。除氧化还原反应外,矿物吸附及电镀过程等也会使 Cr 同位素发生不同程度的分馏^[86, 89, 104]。

Cd 同位素组成($\delta^{114}\text{Cd}$)在火成岩、沉积物及低温矿物中的变化范围为 $-0.5\text{‰}\sim 0.5\text{‰}$,相对较小^[94, 97]。总体上普通无机地球化学过程不会使 Cd 同位素发生明显分馏,但据陨石样品、与人类活动有关样品及实验结果推测,蒸馏过程以及蒸发和冷凝过程可能会使 Cd 同位素发生较大的分馏^[94, 97, 115~118]。值得提出的是,Cd 在生物吸收过程会发生明显的同位素分馏,甚至可达 1.4‰^[115~118]。

自 2000 年以来相继建立了测定地质样品中 B、Li、Cl 等同位素的 MC-ICPMS 和 TIMS 分析方法^[119],利用 Li、B 同位素与其他地球化学指标对中国主要江河流域侵蚀过程中的物质循环特征进行了研究^[120, 121],运用 B、Cl 等同位素对地下水污染物来源及其迁移、转化特征进行了研究^[122]。

Hg 同位素研究也是国际地球科学和环境科学领域一个重要方向。近年来,实验地球化学和应用地球化学针对自然界 Hg 同位素研究均取得了令人瞩目的成就。在实验地球化学研究方面,一系列涉及汞地球化学循环的重要过程,如挥发过程、蒸发过程、氧化/还原、甲基化/去甲基化过程等都可导致显著的汞同位素质量分馏(MDF)。而最值得一提的是,一些特殊的生物化学过程如 Hg^{2+} 光致还原、甲基汞光降解和单质汞的蒸发还能引起奇数汞同位素的非质量分馏(MIF),主要表现为 ^{199}Hg 和 ^{201}Hg 非质量分馏。这使得汞成为迄今为止自然界唯一存在同位素非质量分馏的重金属,展示了 Hg 二维同位素体系(MDF-MIF)在示踪方面的广阔应用前景。研究发现,自然界汞同位素质量分馏($\delta^{202}\text{Hg}$)和非质量分馏($\Delta^{199}\text{Hg}$)差异分别可达 10‰和 7‰。更出乎意料的是,2010 年美国科学家 Gratz 等在美国五大湖地区的大气降水中检测到偶数汞同位素(^{200}Hg)的非质量分馏($\Delta^{200}\text{Hg}$),这一发现再次被陈玖斌的最新研究验证,而同时发现的 ^{200}Hg 的季节性变化也展示了汞同位素“MDF-MIF”三维体系在汞的源解析方面应用的巨大潜力。在应用地球化学研究方面,近年来研发出的高精度的连续流氢化物发生多接受电感耦合等离子体质谱方法,为 Hg 同位素的示踪研究奠定了基础^[123,124]。冯新斌等^[125,126]发现,贵州省两个邻近湖泊(红枫湖和百花湖)中沉积物的汞同位素显示出不同的汞同位素特征:百花湖沉积物中汞的主要来源工业用汞,而红枫湖沉积物则主要是河流搬运或土壤侵蚀。侍文芳等^[127]对红原一个约 150 a 时间跨度的泥炭剖面的汞同位素研究表明,工业革命不仅使研究区大气受到明显汞的污染,也使汞同位素组成呈现出变轻的趋势,说明人类活动排放的汞同位素与自然排放的存在差异。对中国主要人为汞污染源(煤、铅锌矿、汞矿)汞的同位素特征进行深入研究,识别不同污染源的汞同位素“指纹”效应,区分自然和人为活动排放汞的相对贡献,将可能对我国的环境外交谈判提供科学依据。

总之,地表低温环境中不同生物地球化学过程会使重金属同位素发生不同程度的同位素分馏。总体上氧化还原反应会引起较大的同位素分馏,因此同位素可用于有价态变化的金属 Cr、Cu、Fe 等在生物地球化学循环中的氧化还原反应过程的检测、监控甚至定量研究。生物吸收过程可引起明显的 Zn、Fe、Cd 等的同位素分馏,为应用稳定同位素来定性、定量研究重金属被有机物吸收及在有机体内的运移

转化提供了新的方法和可能性。吸附、溶解、沉淀、扩散、络合等无机地球化学过程会使重金属发生不同程度的同位素分馏,对研究重金属在环境中的存在形态、运移转化及长期演变都有着非常重要的意义。如同 Pb 同位素体系一样,Zn、Cd、Cu 等同位素还可以用来示踪污染源。应特别重视的是, Hg 可能的“三维”同位素体系在环境地球化学研究中的应用还有待进一步开发。

5 有机物的环境地球化学研究进展

近十多年来,随着产业结构逐步转型,化学化工产品被大量用于制造业,形成了新的污染势态。国外一些公司利用中国在执法方面的漏洞,把巨量的电子废弃物运到中国处理^[128,129],而国内所采用的粗放式回收/处理技术使电子废弃物中的各种化学污染物直接排放到环境中^[130]。多种污染叠加所形成的复合污染使环境问题更加复杂。

环境有机地球化学是环境地球化学研究的一个重要分支,所关注的污染物以持久性有机污染物(POPs)为典型代表。POPs 是一类具有环境持久性、生物累积性、长距离迁移能力和高生物毒性的特殊污染物。美国环保总局和欧盟环境委员会都曾给出过定义,虽有差异,但对这类物质的鉴定都包含了以上四个方面的特征。为推动 POPs 的淘汰和排放削减、保护人类健康和环境免受 POPs 的危害,国际社会在联合国环境规划署(UNEP)的支持下,于 2001 年 5 月 23 日在瑞典共同缔结了专门的环境公约,即《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》^[131]。中国于 2004 年 6 月 25 日正式成为该公约的缔约国。该公约将以下十二类物质列入了 POPs 名单:滴滴涕(DDT)、艾氏剂(aldrin)、狄氏剂(dieldrin)、异狄氏剂(endrin)、氯丹(chlordane)、七氯(heptachlor)、六氯苯(HCB)、灭蚁灵(mirex)、毒杀芬(toxaphene)等有机氯农药类(OCPs);在电力工业、塑料加工业、化工和印刷等领域都有广泛应用的多氯联苯(PCBs);工业副产物二恶英(dioxins)和呋喃(furans)。通常把这十二种 POPs 称为“Dirty Dozen”(“肮脏的一打”)。2009 年 5 月 9 日,以下 9 种化合物又被纳入 POPs 的名单:六六六(HCHs)中的 α -HCH 和 β -HCH,多溴联苯醚(PBDEs)中的六溴联苯醚(hexa-BDE)、七溴联苯醚(hepta-BDE)、四溴联苯醚(tetra-BDE)和五溴联苯醚(penta-BDE),十氯酮(chlordecone),六溴联苯(HBB),林丹(lindane),五氯苯(penta-CB),全氟辛烷磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟(PFOS)。因此,严格意义

上 POPs 包括上述 21 种有机污染物。另外,多环芳烃(PAHs)由于与典型的 POPs 具有相似的物理化学和毒理性质,且在环境中浓度水平较高,因此也常被作为 POPs 的成员来研究。为应对国际履约的需求,我国污染物环境有机地球化学的研究大多集中在探讨 POPs 的环境行为,包括环境界面过程、长距离(跨区域)迁移、生物积累/放大等方面,同时还结合电子废弃物粗放式处理所带来的环境问题,对污染场地 POPs 的排放、迁移转化等也作了较多的研究。限于篇幅,本文仅以 POPs 为主要对象,以区域环境问题为例案,通过剖析 POPs 的迁移、分配、归趋、生物富集等区域环境过程,简述我国近十年来在环境有机地球化学方面的研究成果。

关于 POPs 的跨区域迁移。由于 POPs 具有较强的环境持久性和一定的挥发性,因此在适当的条件下,可以通过蒸发进入大气,再通过气流团运动输运到偏远地区。如以 DDT 为代表的半挥发性有机污染物已经在远离人类活动区的两极地区检出^[132]。POPs 还可能通过地表径流进入河流系统,进而进入海洋循环系统,也可通过各类生物(比如候鸟、三文鱼等)进行长距离的迁移。近来人们也逐步意识到国际间的商贸活动也是 POPs 跨境迁移的重要途径^[133]。正因为 POPs 具有跨境迁移的可能性,削减乃至消除 POPs 的排放才是减低 POPs 对生态环境及人类健康的负面影响的根本出路,这也是《斯德哥尔摩条约》特别强调的在全球范围内对 POPs 进行有效管制的关键措施。要实现上述目标,一个很重要的工作是估算 POPs 的排放清单。目前,中国在这方面的工作还处于起步阶段。但随着我国深入实施污染物总量控制策略,污染物跨境管理的重要性日益突出。掌握 POPs 跨境通量的时空分布,是落实 POPs 总量控制策略、减少环境污染边界纠纷的重要前提,也可以为污染治理决策提供依据。

从全球范围来看,虽然已经开始对部分污染物采取集体性的削减行动,而且发达国家在这方面效果明显,但全球 70% 以上的尚未解决基本生存问题的人口脱困中新增污染量远大于被削减的污染^[134]。以 PAHs 为例,上世纪 90 年代以来,发达国家 PAHs 的排放量得到了大量削减^[135,136],然而格陵兰岛的冰芯记录显示工业革命以来 PAHs 的沉降速率并没有下降^[137],因而发展中国家的工业化被认为是全球 PAHs 增加的主要原因。鉴于中国是全球化石能源消耗量最大的发展中国家之一,PAHs 的排放也受到学术界的关注。陶澍及合作者^[138,139]最新的计算表明,中国境内 PAHs 的年排

放量在 2003 年达到 116000 t^[139],而且从中国境内排到大气中的 PAHs 能通过长距离迁移对周边国家产生一定的影响^[140~141]。这些研究较为客观地给出了中国 PAHs 的污染程度,并为管理部门制定合理的控制措施提供了科学依据。

目前传统的 POPs(如 OCPs 和 PCBs 等)基本全球禁用,但其历史残留以及目前仍在部分地区使用所造成的区域影响依然不可忽略。为有效确定区域有机污染物的来源和迁移途径,《斯德哥尔摩公约》制定了有关 POPs 的全球监测计划,以期实现控制和削减 POPs 的排放。目前,我国研究有机污染物长距离迁移的手段主要为大气和河流监测。对于挥发性较高的 POPs,大气由于其良好的流动性以及高度的敏感性,且能提供高时间分辨率的采样,因此能有效地指示 POPs 的迁移过程。拉格朗日气团轨道模型和欧拉弥散模型被广泛应用于研究空气中污染物的宏观区域扩散^[142,143]。同时,由于稳定同位素在特定污染源中组成确定,且分析精确可靠、在污染物迁移与转化过程中不发生显著变化,已被广泛应用于环境污染物的来源分析与示踪研究^[144]。研究人员通过大气监测、气团模拟和铅同位素示踪发现,我国珠江三角地区大气中 DDT 及其降解产物(DDTs)和硫丹浓度受季节性使用和大气迁移双重影响,其中季风作用尤为关键^[145,146];而珠三角及周边地区较强的气流作用是造成香港和广州之间大气中多溴联苯醚组成差异的主要因素^[147]。研究还发现,中亚地区环境中的 DDTs 通过大气长距离迁移作用,可能会影响我国西北地区^[148],而西南季风则会携带南亚地区 POPs 影响我国西南地区^[149]。

河流入海输运是 POPs 跨境迁移的另一重要途径。目前对 POPs 入海通量的研究比较系统的区域当属珠江三角地区。珠江三角地区是我国河网分布最为密集的区域,人口密度大,工业发达,河流 POPs 输出通量是环境研究的焦点之一。笔者课题组从 2005 年 3 月至 2006 年 2 月在珠三角八大主要入海口进行了每月一次、为期一年的监测,分析了多种有机污染物的浓度并估算其入海通量。结果表明,DDTs、HCHs 和 PCBs(20 种单体之和)从珠三角河网排入海洋的年通量分别为 1020、1110 和 220 kg/a,在全球范围处于中上水平^[150];17 种 PBDEs 的入海年通量为 2140 kg/a^[151];PAHs(17 种单体之和)的入海年通量估算为 34000 kg/a,从已有的全球数据来看,仅次于长江和黄河^[152]。这些陆源排放的 POPs 直接进到海洋循环系统,可能是驱动 POPs 跨境迁移的一个重要机制。

中国电子废弃物进口也许是造成 POPs 跨境迁移的最主要商贸活动。据估计,全球每年产生的电子废弃物有 70% 进入中国境内 (<http://www.vitalgraphics.net/waste/>)。这些电子废弃物在偏远地区一些简陋的回收场地被简单拆卸,回收其中的贵金属,余下的零部件常就地焚烧。这种粗放式处理,使电子废弃物中含有的一些化学物质如卤代阻燃剂会被释放到周边环境;另一些有毒物质如氯代 PAHs 和二恶英会在电子废弃物焚烧过程产生。据最近估计,每年从中国进口的电子废弃物中产生的 PBDEs、氯代 PAHs 和二恶英的总量分别为 76200~182000、900~2000 和 3~8 kg/a^[130]。已有数据表明,进口电子废弃物产生的 PBDEs 总量大大超过中国境内其他输入源的贡献,值得关注。曾永平等^[128,133] 提出加强执法力度与国际合作、呼吁美国国会拓展环保总署权限等措施,以有效控制电子废弃物粗放式处理带来的不良影响。

关于区域尺度下 POPs 的环境过程。POPs 区域环境地球化学主要是研究指定区域内 POPs 的化学组成、来源以及在区域环境介质中再分配的规律。区域 POPs 来源的识别有助于制定合理的 POPs 宏观治理和控制措施,而探讨区域环境介质间的过程规律有利于发挥有限资源的环境治理作用。

由于中国经济在过去 20 多年的快速发展,城市化和工业化可能是人为因素威胁环境最为突出的行为方式,因而所引发的有机污染也多具相似性。为跟踪有机污染的演变态势,我国以城市为主要监测点,首次建立了亚洲 POPs 大气监测网络,对区域大气 POPs 的时空变化进行监测,获得了不同空间尺度上大气中典型 POPs 的时空分布特征。例如,相对其他监测点,我国沿海地区大气中 DDTs 浓度明显偏高^[153],通过研究港口沉积物初步证实了渔船防污漆是当前我国环境中 DDTs 的重要来源^[154]。又如,通过对全国主要城市大气中 PAHs 和 HCB 的浓度分布进行检测,论证了这两类污染物的燃烧来源^[155,156]。这些研究结果为 POPs 的区域来源识别提供了重要参考。

由于 POPs 具有较强的环境稳定性,因此它们大多能在不同环境介质间迁移;这种迁移涵盖多个环境界面过程。例如,POPs 可以直接排放到环境中(如大气、水体或土壤),也可通过大气沉降或土-气交换等过程循环到土壤中。其次,大气中的 POPs 可由人为或自然过程产生,也可源于土壤和水体的挥发。再次,POPs 可通过大气沉降、水气交换、废水排放以及土壤侵蚀等诸多过程进入地表水

体,水体中 POPs 也可能源于沉积物再悬浮或者沉积物孔隙水的扩散。最后,水体中 POPs 又可以通过扩散、交换和沉积等过程进入沉积物。土壤、大气、水以及沉积物对于传输、转移和储存 POPs 起到关键作用,也从各个途径直接威胁到生态安全和人体健康。各个环境介质都既可能成为 POPs 的受体,也可能演变为二次污染源。因此,区域环境 POPs 地球化学研究的重点在于寻找 POPs 的来源和评估 POPs 的综合环境影响。

POPs 只有在环境中积累到一定程度时,才能对生物体以及生态环境造成负面影响。POPs 一旦进入环境,就会随着时间的推移散布于各个环境介质,进而造成综合环境效应。然而,不同环境介质中污染物的负面生态效应阈值不同,因此对 POPs 多介质迁移的研究不仅可以了解当前已经存在的 POPs 局部环境中的综合环境效应,还可以预测潜在的综合环境效应。在这方面,POPs 在各界面之间的迁移量及其形态是确定其生态暴露的决定因素。例如,POPs 在沉积物孔隙水与沉积物表面的扩散过程及其形态是影响生物可利用性的重要因素,这些信息对于客观、准确评价 POPs 环境暴露水平有重要意义。此外,其它界面迁移通量及其与气候、水文条件、季节转换之间的相关性也是最终确定 POPs 多界面过程对于生态环境污染暴露的关键因子。从历史人为活动来看,华北平原和珠江三角地区都属于农业发达地区,OCPs 使用量较大,环境残留量较高;而从现今状况来看,它们都属于我国工业和汽车尾气污染较为严重的区域,因此有关这两个地区 POPs 的多介质迁移研究较多^[157]。其中,从多介质演化态势来看,两个地区土壤已经发展成为 OCPs 的二次污染源^[158,159],即目前土壤中历史残留下来的 OCPs 正逐渐被释放出来,再次威胁生态安全和人类健康。

在较大尺度的流域环境研究方面,目前我国学者在不同流域(珠江流域^[150~152,160]、长江流域^[161~165]、黄河流域^[166~169]和松花江流域^[170~172]等)和区域开展了污染物的含量水平和分布状况研究,部分区域还开展了生态和健康风险评估研究^[160~162]。总体来说,有关污染物在环境中的迁移转化规律和生态效应研究尚不足,需要加强对污染物在环境界面间的迁移行为与通量的研究。

关于 POPs 的食物链迁移与营养级放大作用。由于 POPs 的高脂溶性,极易通过周围媒介富集到生物体内。POPs 被生物体摄入后不易分解,易于在脂肪组织中蓄积。这种生物蓄积性的基本机制是

POPs 在脂肪/水体系中的分配过程,并经食物链而逐渐累积放大。多数 POPs 不仅具有致癌、致畸、致突变性,而且能导致生物体内分泌紊乱,生殖及免疫机能失调。人类处于生态系统食物链顶端,由于生物放大作用的存在,即便环境中仅存微量毒害物质,也会通过生物的富集作用在各营养级中不断积累,最终作用于人本身。因此,从生物放大性来看,POPs 的排放不仅要规定总量限制,也必须严格控制排放浓度。深入研究 POPs 的生物放大作用,特别是明确食物链对每种具体 POPs 的生物放大潜力,对于确定 POPs 环境安全质量标准具有重要的现实意义。

对于有机污染物的生物积累效应,目前已有较多研究。据 Wan 等^[173]研究,PBDEs 在渤海湾地区食物网(涉及浮游植物、5 种无脊椎动物、6 种鱼类和 1 种海鸟)的营养级放大因子值都大于 1,说明 PBDEs 在食物网上有显著放大效应。Lam 等^[174]研究了福建沿海地区水鸟对 PCBs 和 OCPs 的富集状况,并评估了当地鸟类的生态风险。Luo 等^[175]研究了广东清远地区的各种食性的鸟类,发现食性对鸟类的生物富集状况有较大的影响,并发现和证实了新型污染物十溴二苯乙烷(DBDPE)在鸟体内的生物富集。Gao 等^[176]分析了我国黄河流域水鸟鸟蛋中各类有机污染物的富集状况,包括 OCPs、DBDPE、PBDEs 等。

稳定性同位素(如 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$)对生物链中各营养级关系的判断,可以对 POPs 在各种环境介质中进行污染源分析、生态风险评估以及生物可利用性的研究^[144]。各种生物间均存在营养级关系,食物链的存在使各种营养元素以及 POPs 在各营养级之间单向流动,从而可利用对各生物体内的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 以及 POPs 的测定值来判断生物体的营养级关系和污染源。研究发现,PBDEs、PCBs 以及 PAHs 在生物组织中的浓度与通过稳定氮同位素构建的生物营养级之间存在显著正相关,进一步表明污染物存在着明显的生物放大现象^[177,178]。

关于典型污染场地 POPs 的环境行为。污染场地是指在区域环境污染演变势态中起主导作用的污染点源。如农业种植区由于大量使用农药而成为农药污染场地;工业区由于广泛使用人工合成化学品,加之各种能源消耗具有连续性和规模性,因而成为各种有机化合物(如阻燃剂、各种高分子材料添加剂、PAHs 等)污染场地;而城市地区则具有有机污染综合效应,生产生活、交通运输、制造产业等均会产生大量有机污染物质,也可成为污染场地。典型

污染场地的环境污染状况受到人们的广泛关注,其根本原因在于污染物的高排放水平,因而存在较高的环境和健康风险。实际上,不同产业区具有不同的污染特性,因而分属于不同的 POPs 典型污染场地。以电子废弃物垃圾污染为例,我国是世界上最大的电子废弃物进口国与处理国,广东和浙江是电子废弃物的主要集散地,其中广东省贵屿、清远和浙江省台州拥有我国最大的电子废弃物回收点。电子废弃物中的铅、金、铜等重金属的回收对于资源再利用和增加国家战略资源储备具有重要意义。贵屿每年从电子废弃物中回收的铜、铁、铝和锡等金属达 20 万 t,清远每年回收得到的铜达全国铜产量的十分之一。然而,电子废弃物同时富含大量有机阻燃剂,此类物质内分泌时大多有干扰作用,不当处置(原始堆放、掩埋和回收)会加剧重金属和有机阻燃剂向环境的排放。此外,焚烧过程还会产生二恶英等剧毒有机污染物,给电子废弃物处理点周边环境造成非常严重的破坏。因而,电子废弃物回收地的环境状况及健康风险是环境有机地球化学的研究热点。这些典型地区电子废弃物衍生污染物的污染特征、生物富集特性以及人体暴露效应受到广泛关注。

广东地区电子废弃物拆解和回收所产生的主要污染物为 PBDEs、PCBs、和二恶英类等化合物^[130],从污染水平来看,这些地区大气中 PBDEs 的浓度比世界其他地区高数倍甚至若干数量级。对电子废弃物处理地的各类生物的研究,首次证明了溴代阻燃剂中十溴联苯醚(deca-BDE)和十溴联苯乙烷可以在生物体内富集^[179],从事电子废弃物回收工作的工人血液中 PBDEs 的含量远远高于其他地区^[180,181]。电子废弃物处理地存在的高浓度污染物也给研究其污染物的环境归宿提供了契机。研究人员首次发现三种九溴联苯醚(nona-BDE)和八溴联苯醚(octa-BDE)的羟基取代物存在于电子废弃物拆解工人的血液中,这一发现给研究 deca-BDE 在生物体内的代谢机理及其环境归宿提供了重要信息^[182]。上述结果充分证明,电子废弃物如处置不当,会对人体健康和环境产生严重威胁,已引起国家电子废弃物进口和回收管理部门的高度关注。

目前我国环境有机地球化学研究与国际先进水平相比尚有较大差距,主要表现为:①追踪研究较多:一般以外文文献报道为先导,在国际上已报道的信息基础上开展中国环境有机地球化学相关研究,如新兴污染物的研究,原因是我国缺乏专门从事化学品生物毒理研究的专门机构,研究人员又没有足够的经济能力独立开展这方面的基础工作;②新技

术的简单移植:对国际环境有机地球化学领域的新方法、新成果移植至国内,没有进行二次开发。比如对 POPs 人体暴露的分析,往往将国外研发的模型参数直接用于国内而忽略了客观环境的差异;③以偏概全:我国国土广阔,区域地理特征差异较大,因此,已有的区域性研究结果直接套用到别的区域并不合适。例如,对于半挥发性有机污染物质,由于南北温差的原因,南方亚热带地区通过呼吸的人体暴露理论应该比北方突出;而作为污染物暴露主要途径的膳食摄入,由于区域饮食习惯有巨大差异,也应有不同。鉴于此,应该针对不同地区做区域性的调查工作,而且结论应有严格的区域限制;④研究强度与水平不均匀:地区经济水平差异导致人才分配严重不均,导致对不同地区研究的不均。

此外,尚有许多具体的现实环境问题缺乏有效解决途径。对于 POPs 全球化问题,目前的研究基本属于描述性调研,未有真正可以确切解释 POPs 全球化过程(如大气迁移、海洋循环等)的实质性进展。关于环境污染的成因,基本上以社会经济副产品的副产品为最后解释,没有更清晰的认识。

针对上述问题,我们建议环境有机地球化学的研究应该从三个方面布局。第一,由政府部门牵头或主导,在全国范围建立系统的监测网络,获取 POPs 的长期监测数据,为定量 POPs 宏观的时空演变规律提供可靠信息。第二,通过立法和行政手段,建立 POPs 排放的常年监控机制,构建 POPs 排放量的数据库。第三,以高校和研究所为主体的基础研究队伍应集中于 POPs 环境行为的机理性研究,在继续加强区域污染过程研究的同时,力争开拓新的研究领域。

6 气候变化的环境地球化学研究进展

气候变化是个重大的环境问题,环境地球化学科学工作者长期以来一直开展着多方面的研究,涉及领域不仅包括 CO_2 、 CH_4 、 NO_x 、水汽等多种温室气体的地球化学,大气颗粒物的地球化学及其对气候的影响,还努力研发多种气候代用指标,力图揭示地质历史上气候变化,以便更全面地认识气候变化的性质和机制。在过去的十年中,洞穴石笋同位素、泥炭纤维素同位素、生物标志物同位素等一批新的气候代用指标快速发展起来。限于篇幅,在此仅简述前两种气候代用指标的地球化学研究进展。

1974 年加拿大的 Thompson、Schwarcz 和 Ford^[183]在 *Science* 上发表了“基于石笋测年和同位素资料的更新世以来的陆地气候变化”论文,代表了

从洞穴石笋沉积档案中提取气候变化信息的早期研究状况。石笋清晰的纹层及其变化虽然暗示其中可能蕴藏着有价值的环境变化信息,但当时还较粗糙的测定纹层年龄的技术和同位素资料的解释,限制了从石笋中提取出较精细较准确的环境变化信息。上世纪 80 年代末随着 TIMS、MC-ICPMS 等对石笋²³⁰Th 高精度定年技术的出现,以及对微克级 CaCO_3 样¹⁸O、¹³C 的连续流质谱测试技术的相继出现,使得达年甚至季的高分辨率古气候重建成为可能。近十年来,随着葫芦洞、董哥洞和三宝洞石笋¹⁸O 时间序列的发表^[184~186],石笋同位素气候代用指标引起了愈来愈大的关注,推动了研究工作的深入开展,其重点在于影响石笋同位素组成的物理化学因素及气候指标意义的解释方面^[187]。

洞穴动力学过程对石笋同位素组成有重大影响。一般来说,如果一个洞穴是有盖层的封闭系统,无蒸发和 CO_2 脱气过程,其中的石笋同位素与洞穴环境处于平衡状态,它可能适宜用于古气候重建,反之,则可能不适宜^[188]。这就需要逐点进行现代沉积过程与气候环境变化关系的仔细观测。通过对珠江流域安顺将军洞、都匀七星洞、镇宁犀牛洞、荔波凉风洞等 4 个不同植被覆盖洞穴系统的土壤水和洞穴滴水的碳、氧同位素,溶解有机碳及水化学的实测研究,证明洞穴系统中稳定同位素的演化是一个相当复杂的过程^[189,190]。而且发现洞穴滴水的溶解有机碳和荧光强度有季节性变化,以每年 4~6 月为最强,并与洞穴上覆植被条件呈正相关;降雨对滴水的氧同位素组成存在明显的控制作用和一致的季节变化特征;蒸发作用对氧同位素信号的传递存在着不大于 2% 的影响作用;植被条件对洞穴滴水的碳同位素信号起主导控制作用, $\delta^{13}\text{C}$ 值明显受降雨稀释效应、水动力过程、方解石溶解/沉积作用及 CO_2 逃逸等因素的影响。因此,在利用洞穴石笋的氧、碳同位素组成来恢复和重建高分辨率的古气候和古生态环境时,需注意各影响因素对其信号传递的影响。

由于洞穴系统是否处于同位素平衡状态,对石笋同位素用作气候代用指标的可靠性起着至关重要的作用,因此,有必要监测研究碳酸盐次生化学沉积物气候代用指标形成的动力学过程。研究表明,1971 年, Hendy^[191]提出的判别石笋是否适宜用作古气候指标的准则可能有局限性, Dorale 和刘再华^[188]提出了用重现性检验,即洞穴中两个或更多石笋是否具有相同的同位素记录,来作为评估石笋是否是在同位素平衡条件下沉积的准则。这些成果有助于从石笋中提取更可靠的气候变化信息。

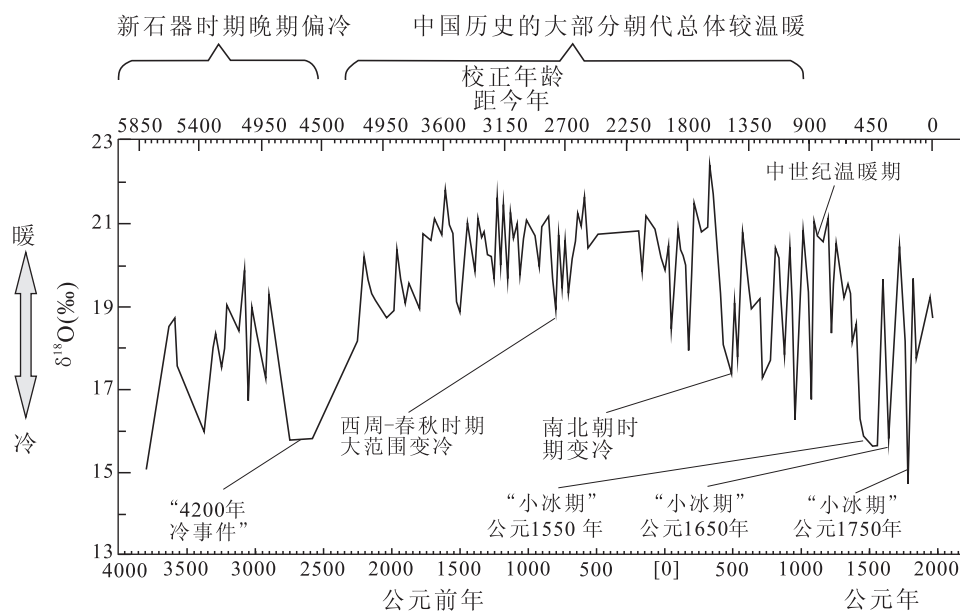


图3 吉林金川泥炭纤维素 $\delta^{18}\text{O}$ 指示的近五千年温度变化

Fig. 3 The surface air temperature variation during the last 5 ka inferred from $\delta^{18}\text{O}$ of peat cellulose of Jinchuan, China.

与坚硬的石笋不同,泥炭是一种松软的富含有机质的堆积物,且在全球有广泛分布,其中的孢粉、大植物化石、有壳变形虫、同位素、微量元素、矿物、有机质等都可能携带古气候环境变化的信息,易于获得连续的、距今1万年左右的泥炭剖面和较高的时间分辨率,因而自19世纪下半叶以来就开始通过其中的孢粉组成等来了解古气候变化。20世纪80年代开始注意泥炭中植物残体纤维素的同位素组成与气候变化的可能关系^[192],但当时国际学术界认为“目前不可能从中分离出气候信号”^[193]。

洪业汤等^[194,195]通过对中国泥炭沉积环境特点的系统调查,阐明了植物纤维素 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 ^{14}C 指示地表温度、大气降雨量及时间变化的原理,在2000年和2001年先后发表了时间跨度为6000 a的吉林金川泥炭纤维素氧同位素时间序列和碳同位素时间序列,突破了国际上长期以来认为从泥炭氧同位素组成中不可能提取出气候变化信号的认识,标志着从泥炭沉积中提取气候变化信号的研究进入了一个新阶段。泥炭纤维素同位素以其对气候在时间和空间上变化的敏感响应,证明是研究末次冰消期及全新世气候变化的有效代用指标,揭示出若干新的气候变化现象和规律。例如,泥炭纤维素氧同位素指标揭示,全新世大暖期、中全新世变冷、中世纪温暖期、小冰期、近代升温期等重要气候阶段或现象,在中国大陆上都有出现(图3),进一步证明了全新世

气候的自然波动现象,近代气温升高在历史上并不是唯一的,提示气候的自然波动背景对研究现代气候变化的重要性^[194,196~198];6000 a高分辨率的泥炭 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 气候代用记录与6000 a高分辨率的 $\Delta^{14}\text{C}$ 太阳变化代用记录的对比发现,两者密切相关,显示太阳活动对全新世气候变化可能有重要影响^[194,199];泥炭纤维素碳同位素指标揭示出亚洲夏季季风系统的一个重要动力学特性,即在末次冰消期及全新世,当北半球发生百年/千年尺度突然变冷事件时,东亚季风与印度洋夏季季风强度发生反相变化(图4):东亚季风突然增强而印度季风突然减弱^[200,201];此时中国大陆降雨的模式表现为:沿淮河-秦岭一线以北降雨偏多,而西南、华南降雨偏少^[202,203];根据数值模拟和古气候记录研究,逐步形成赤道太平洋热状态影响亚洲季风的模型或假说^[197,202,203]。这些成果为研究现代气候变化的性质、原因以及气候变化对古代文明发展的影响,提供了历史场景和背景。

回顾过去的十年,我国的环境地球化学工作者针对国家和人民关心的重大环境问题,立足于国际科学发展的前沿,为改善人类生存环境的质量付出了辛勤的劳动,有力地推动了环境地球化学学科的发展。我们相信,随着“十二五”国家科技计划的实施,环境地球化学学科必将获得进一步的发展。

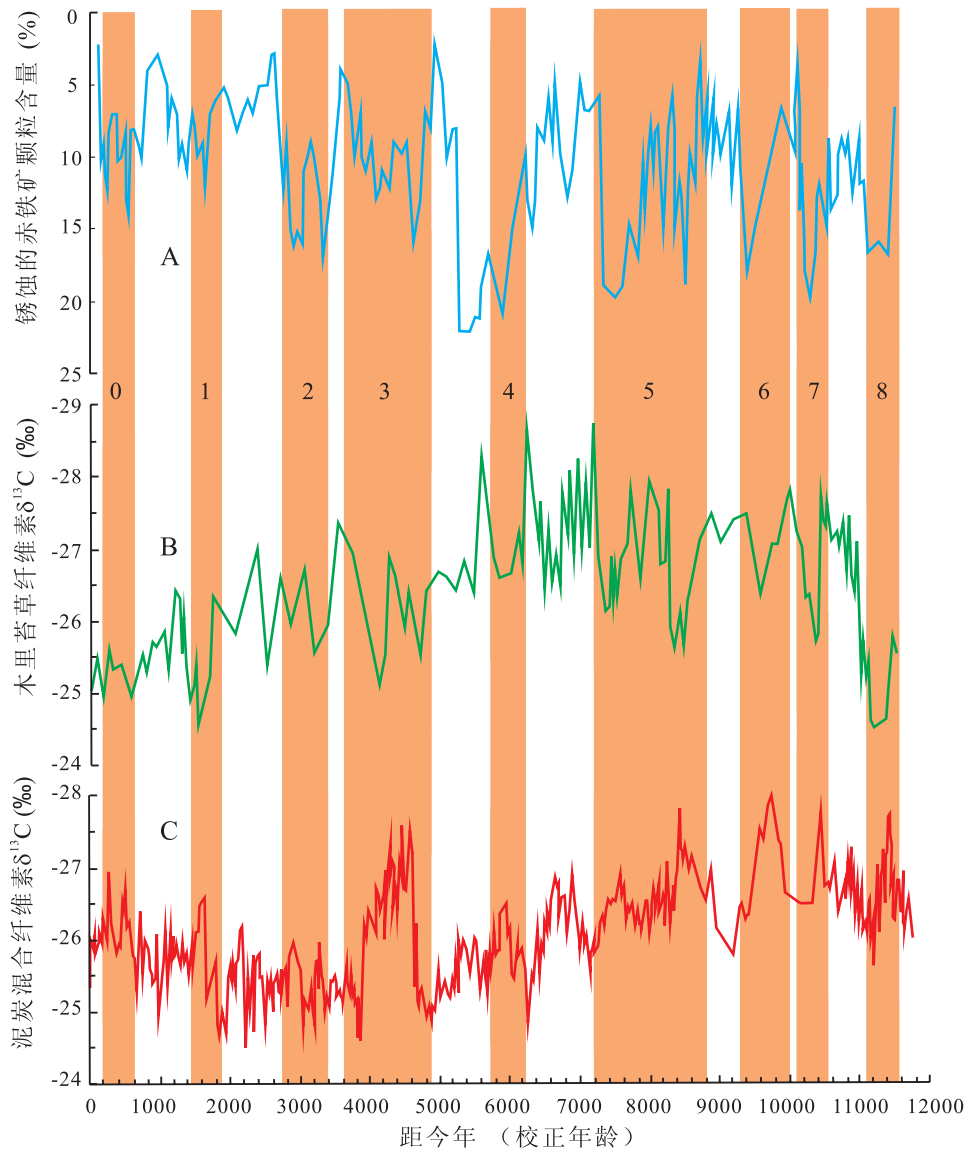


图4 相应于北大西洋出现9次冷事件(曲线A及数字0~8),印度洋夏季风(B)与东亚夏季风(C)之间呈现千年尺度的反相变化

Fig. 4 The anti-phase variations between the East Asian summer monsoon(C) and the Indian Ocean summer monsoon(B) corresponding to nine cold events in the North Atlantic (curve A and the number of 0~8) on the millennial timescales

致谢:感谢中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室和中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室在本文写作过程中提供帮助。

参考文献 (References):

- [1] 洪业汤,张鸿斌,朱泳焯,朴河春,姜洪波,曾毅强,刘广深. 中国煤的硫同位素组成特征及燃煤过程硫同位素分馏[J]. 中国科学(B辑),1992,(8): 868-873.
Hong Yetang, Zhang Hongbing, Zhu Yongxuan, Piao Hechun, Jiang Hongbo, Zeng Yiqiang, Liu Guangshen. Characteristic of the sulfur isotopic composition in Chinese coal and

its fractionation during the combustion process [J]. Science in China (B), 1992, (8): 868-873. (in Chinese)

- [2] Xiao H Y, Liu C Q. Sources of nitrogen and sulfur in wet deposition at Guiyang, southwest China[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(33): 5121-5130.
[3] Xiao H Y, Liu C Q. The elemental and isotopic composition of sulfur and nitrogen in Chinese coals[J]. Organic Geochemistry, 2011, 42(1): 84-93.
[4] Xiao H Y, Tang C G, Xiao H W, Liu X Y, Liu C Q. Mosses indicating atmospheric nitrogen deposition and sources in the Yangtze River drainage basin, China[J]. J. Geophys. Res. Atmosp., 2010, 115, D14301, doi: 10.1029/2009JD012900.
[5] Nriagu J O, Glooschenko W A. Isotopic composition of sulfur in mosses across Canada[J]. Environ. Sci. Tech., 1992, 26:

- 85—89.
- [6] Bragazza L, Limpens J, Gerdol R, Grosvernier P, Hájek M, Hájek T, Hajkova P, Hansen I, Iacumin P, Kutnar L, Rydin H, Tahvanainen T. Nitrogen concentration and $\delta^{15}\text{N}$ signature of ombrotrophic Sphagnum mosses at different N deposition levels in Europe[J]. *Glob. Chan. Bio.*, 2005, 11: 106—114.
- [7] Liu X Y, Xiao H Y, Liu C Q, Li Y Y. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of moss *Haplocladium microphyllum* (Hedw.) Broth. for indicating growing environment variation and canopy retention on atmospheric nitrogen deposition [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(23): 4897—4907.
- [8] Liu X Y, Xiao H Y, Liu C Q, Li Y Y, Xiao H W. Tissue nitrogen and ^{15}N natural abundance in epilithic mosses for indicating atmospheric N deposition at Guiyang area, SW China[J]. *App. Geochem.*, 2008, 23: 2708—2715.
- [9] Pearson J, Wells D, Sellar K J, Bennett A, Soares A, Woodall J, Ingrouille J. Traffic exposure increases natural ^{15}N and heavy metal concentrations in mosses[J]. *New Phytologist*, 2000, 147: 317—326.
- [10] Liu X Y, Xiao H Y, Liu C Q, Li Y Y, Xiao H W. Atmospheric transport of urban-derived NH_x : Evidences from nitrogen concentration and $\delta^{15}\text{N}$ in epilithic mosses at Guiyang, SW China[J]. *Environ. Poll.*, 2008, 156: 715—722.
- [11] 刘丛强,等. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特流域侵蚀与生源要素循环[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
Liu Congqiang, *et al.* Biogeochemical progress and cycling of nutrients in the Earth's surface: Erosion of karstic catchment and nutrients cycling in southwest China [M]. Beijing: Science Press, 2007. (in Chinese)
- [12] 刘丛强,等. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南喀斯特土壤-植被系统生源要素循环[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
Liu Congqiang, *et al.* Biogeochemical progress and Cycling of nutrients in the Earth's surface; cycling of nutrients in soil-plant systems of karstic environments, southwest China [M]. Beijing: Science Press, 2009. (in Chinese)
- [13] Han G L, Liu C Q. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chem. Geol.*, 2004, 204: 1—21.
- [14] Xu Z F, Liu C Q. Chemical weathering in the upper reaches of Xijiang River draining the Yunnan-Guizhou Plateau, southwest China[J]. *Chem. Geol.*, 2007, 239: 83—95.
- [15] Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, Wang Q L, Li S L, Li J, Wang B L. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2008, 72: 4254—4277.
- [16] Roy S, Gaillardet J, Allègre C J. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 1277—1292.
- [17] 刘丛强, 蒋颖魁, 陶发祥, 郎赞超, 李思亮. 西南喀斯特流域碳酸盐岩的硫酸侵蚀与碳循环[J]. *地球化学*, 2008, 37(4): 404—414.
Liu Congqiang, Jiang Yingkui, Tao Faxiang, Lang Yunchao, Li Siliang. Chemical weathering of carbonate rocks by sulfuric acid and the carbon cycling in southwest China [J]. *Geochimica*, 2008, 37(4): 404—414. (in Chinese with English abstract)
- [18] Li S L, Calmels D, Han G L, Gaillardet J, Liu C Q. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: Examples from Southwest China[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2008, 270: 180—199.
- [19] Chetelat B, Liu C Q, Gaillardet J, Wang Q L, Zhao Z Q, Liang C S, Xiao Y K. Boron isotopes geochemistry of the Changjiang basin rivers[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73: 6084—6097.
- [20] Liu Z H, Dreybrodt W, Wang H J. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO_2 budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms[J]. *Earth Sci. Rev.*, 2010, 99:162—172.
- [21] Liu Z H, Dreybrodt W, Liu H. Atmospheric CO_2 sink: Silicate weathering or carbonate weathering? [J]. *App. Geochem.*, 2011, 26: 292—294.
- [22] Berner R A, Lasaga A C, Garrels R M. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon-dioxide over the past 100 million years[J]. *Am. J. Sci.*, 1983, 283: 641—683.
- [23] Wiener J, Krabbenhoft D, Heinz G. Ecotoxicology of mercury. *Handbook of Ecotoxicology*[M]. CRC Press, 2003: 439—440.
- [24] Meili M. The coupling of mercury and organic-matter in the biogeochemical cycle Towards a mechanistic model for the boreal forest zone[J]. *Wat. Air Soil Poll.*, 1991, 56: 333—347.
- [25] Lindqvist O, Johansson K, Aastrup M, Andersson A, Bringmark L, Hovsenius G, Hakanson L, Iverfeldt A, Meili M, Tim B. Mercury in the Swedish environment—Recent research on causes, consequences and corrective methods[J]. *Wat. Air Soil Poll.*, 1991, 55(1-2): 1—126.
- [26] Bloom N S, Moretto L M, Scopece P, Ugo P. Seasonal cycling of mercury and monomethyl mercury in the Venice Lagoon (Italy) [J]. *Mar. Chem.*, 2004, 91(1-4): 85—99.
- [27] Sullivan K A, Mason R P. The concentration and distribution of mercury in Lake Michigan[J]. *Sci. Total Environ.*, 1998, 213(1-3): 213—228.
- [28] Canavan C M, Caldwell C A, Bloom N S. Discharge of methylmercury-enriched hypolimnetic water from a stratified reservoir[J]. *Sci. Total Environ.*, 2000, 260(1-3): 159—170.
- [29] He T R, Lu J, Yang F, Feng X B. Horizontal and vertical variability of mercury species in pore water and sediments in small lakes in Ontario[J]. *Sci. Total Environ.*, 2007, 386(1-3): 53—64.

- [30] Engstrom D R, Swain E B. Recent declines in atmospheric mercury deposition in the upper Midwest[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(4): 960—967.
- [31] Lockhart W L, Wilkinson P, Billeck B N, Danell R A, Hunt R V, Brunskill G J, Delaronde J, St Louis V. Fluxes of mercury to lake sediments in central and northern Canada inferred from dated sediment cores[J]. *Biogeochemistry*, 1998, 40(2-3): 163—173.
- [32] Yan H Y, Feng X B, Shang L H, Qiu G L, Dai Q J, Wang S F, Hou Y M. The variations of mercury in sediment profiles from a historically mercury-contaminated reservoir, Guizhou Province, China[J]. *Sci. Total Environ.*, 2008, 407(1): 497—506.
- [33] Mason R P, Lawson N M, Lawrence A L, Leaner J J, Lee J G, Sheu G R. Mercury in the Chesapeake Bay[J]. *Mar. Chem.*, 1999, 65(1-2): 77—96.
- [34] Kim D, Wang Q R, Sorial G A, Dionysiou D D, Timberlake D. A model approach for evaluating effects of remedial actions on mercury speciation and transport in a lake system [J]. *Sci. Total Environ.*, 2004, 327(1-3): 1—15.
- [35] Cossa D, Gobeil C. Mercury speciation in the Lower St. Lawrence Estuary[J]. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 2000, 57: 138—147.
- [36] Balcom P H, Hammerschmidt C R, Fitzgerald W F, Lamberg C H, O'Connor J S. Seasonal distributions and cycling of mercury and methylmercury in the waters of New York/New Jersey Harbor Estuary[J]. *Mar. Chem.*, 2008, 109(1-2): 1—17.
- [37] Rolfhus K R, Sakamoto H E, Cleckner L B, Stoor R W, Babiarz C L, Back R C, Manolopoulos H, Hurley J P. Distribution and fluxes of total and methylmercury in Lake Superior[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37(5): 865—872.
- [38] Tsiros I X, Ambrose R B. An environmental simulation model for transport and fate of mercury in small rural catchments [J]. *Chemosphere*, 1999, 39(3): 477—492.
- [39] Stein E D, Cohen Y, Winer A M. Environmental distribution and transformation of mercury compounds[J]. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 1996, 26(1): 1—43.
- [40] Bloom N S. On the chemical form of mercury in edible fish and marine invertebrate tissue[J]. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1992, 49(5): 1010—1017.
- [41] Campbell L, Verburg P, Dixon D G, Hecky R E. Mercury biomagnification in the food web of Lake Tanganyika (Tanzania, East Africa) [J]. *Sci. Total Environ.*, 2008, 402(2-3): 184—191.
- [42] Francesconi K A, Lenanton R C J, Caputi N, Jones S. Long-term study of mercury concentrations in fish following cessation of a mercury-containing discharge[J]. *Mar. Environ. Res.*, 1997, 43(1-2): 27—40.
- [43] Kudo A. Natural and artificial mercury decontamination-Ottawa river and Minamata bay (Yatsushiro sea) [J]. *Water Sci. Technol.*, 1992, 26(1-2): 217—226.
- [44] Bodaly R A, StLouis V L, Paterson M J, Fudge R J, Hall B D, Rosenberg D M, Rudd J W. Bioaccumulation of mercury in the aquatic food chain in newly flooded areas[A]. New York: Marcel Dekker, 1997: 259—287.
- [45] Meili M. Mercury in lakes and rivers[M]. New York: Marcel Dekker, 1997: 21—51.
- [46] Sharma C M, Borgström R, Huitfeldt J S, Rosseland B O. Selective exploitation of large pike *Esox lucius*-effects on mercury concentrations in fish populations[J]. *Sci. Total Environ.*, 2008, 399(1-3): 33—40.
- [47] Gammons C H, Slotton D G, Gerbrandt B, Weight W, Young C A, McNearny R L, Cámac E, Calderón R, Tapia H. Mercury concentrations of fish, river water, and sediment in the Rio Ramis-Lake Titicaca watershed, Peru[J]. *Sci. Total Environ.*, 2006, 368(2-3): 637—648.
- [48] Kinghorn A, Solomon P, Chan H M. Temporal and spatial trends of mercury in fish collected in the English-Wabigoon river system in Ontario, Canada[J]. *Sci. Total Environ.*, 2007, 372(2-3): 615—623.
- [49] Simonin H A, Loukmas J J, Skinner L C, Roy K M. Lake variability: Key factors controlling mercury concentrations in New York State Fish[J]. *Environ. Poll.*, 2008, 154(1): 107—115.
- [50] Raposo J C, Ozamiz G, Etxebarria N, Tueros I, Muñoz C, Muela A, Arana I, Barcina I. Mercury biomethylation assessment in the estuary of Bilbao (North of Spain) [J]. *Environ. Poll.*, 2008, 156(2): 482—488.
- [51] Weber J H. Review of possible paths for abiotic methylation of mercury(II) in the aquatic environment[J]. *Chemosphere*, 1993, 26(11): 2063—2077.
- [52] Celo V, Lean D R S, Scott S L. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment[J]. *Sci. Total Environ.*, 2006, 368(1): 126—137.
- [53] Ullrich S M, Tanton T W, Abdrashitova S A. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation[J]. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2001, 31(3): 241—293.
- [54] Monperrus M, Tessier E, Amouroux D, Leynaert A, Huonnic P, Donard O F X. Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea[J]. *Mar. Chem.*, 2007, 107(1): 49—63.
- [55] Gilmour C C, Henry E A. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition [J]. *Environ. Poll.*, 1991, 71(2-4): 131—169.
- [56] Benoit J M, Gilmour C C, Mason R P, Heyes A. Sulfide controls on mercury speciation and bioavailability to methylating bacteria in sediment pore waters [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 1999, 33(6): 951—957.
- [57] Korthals E T, Winfrey M R. Seasonal and spatial variations in mercury methylation and demethylation in an oligotrophic lake[J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1987, 53(10): 2397—2404.
- [58] Watras C J, Bloom N S, Claas S A, Morrison K A, Gilmour C C, Craig S R. Methylmercury production in the anoxic hy-

- polimnion of a dimictic seepage lake [J]. *Water Air Soil Poll.*, 1995, 80(1-4): 735-745.
- [59] Mauro J B N, Guimaraes J R D, Hintelmann H, Watras C J, Haack E A, Coelho-Souza S A. Mercury methylation in macrophytes, periphyton, and water-comparative studies with stable and radio-mercury additions [J]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, 374(6): 983-989.
- [60] Ferrara R, Maserti B E, Breder R. Mercury in abiotic and biotic compartments of an area affected by a geochemical anomaly (Mt Amiata, Italy) [J]. *Water Air Soil Pollut.*, 1991, 56: 219-233.
- [61] Eckley C S, Hintelmann H. Determination of mercury methylation potentials in the water column of lakes across Canada [J]. *Sci. Total Environ.*, 2006, 368(1): 111-125.
- [62] Kerin E J, Gilmour C C, Roden E, Suzuki M T, Coastes J D, Mason R P. Mercury methylation by dissimilatory iron-reducing bacteria [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2006, 72(12): 7919-7921.
- [63] Fleming E J, Mack E E, Green P G, Nelson D C. Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium [J]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2006, 72(1): 457-464.
- [64] Wang S F, Feng X B, Qiu G G, Shang L H, Li P, Wei Z Q. Mercury concentrations and air/soil fluxes in Wuchuan mercury mining district, Guizhou province, China [J]. *Atmos. Environ.*, 2007, 41(28): 5984-5993.
- [65] Kotnik J, Horvat M, Dizdarevic T. Current and past mercury distribution in air over the Idrija Hg mine region, Slovenia [J]. *Atmos. Environ.*, 2005, 39(39): 7570-7579.
- [66] Wang S F, Feng X B, Qiu G L, Wei Z Q, Xiao T F. Mercury emission to atmosphere from Lanmuchang Hg-Tl mining area, southwestern Guizhou, China [J]. *Atmos. Environ.*, 2005, 39(39): 7459-7473.
- [67] Wang S F, Feng X B, Qiu G L, Fu X W, Wei Z Q. Characteristics of mercury exchange flux between soil and air in the heavily air-polluted area, eastern Guizhou, China [J]. *Atmos. Environ.*, 2007, 41(27): 5584-5594.
- [68] Rytuba, J J. Mercury mine drainage and processes that control its environmental impact [J]. *Sci. Total Environ.*, 2000, 260(1-3): 57-71.
- [69] Horvat M, Nolde N, Fajon V, Jereb V, Logar M, Lojen S, Jacimovic R, Falnoga I, Qu L Y, Faganeli J, Drobne D. Total mercury, methylmercury and selenium in mercury polluted areas in the province Guizhou, China [J]. *Sci. Total Environ.*, 2003, 304(1-3): 231-256.
- [70] Higuera P, Oyarzun R, Biester H, Lillo J, Lorenzo S. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almaden mining district, Spain [J]. *J. Geochem. Explor.*, 2003, 80(1): 95-104.
- [71] Gnamuš A, Byrne A R, Horvat M. Mercury in the soil-plant-deer-predator food chain of a temperate forest in Slovenia [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2000, 34(16): 3337-3345.
- [72] Bailey E A, Gray J E, Theodorakos P M. Mercury in vegetation and soils at abandoned mercury mines in southwestern Alaska, USA [J]. *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, 2002, 2(3): 275-285.
- [73] Hojdová M, Navrátil T, Rohovec J. Distribution and speciation of mercury in mine waste dumps [J]. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2008, 80(3): 237-241.
- [74] Qiu G L, Feng X B, Wang S F, Shang L H. Environmental contamination of mercury from Hg-mining areas in Wuchuan, northeastern Guizhou, China [J]. *Environ. Pollut.*, 2006, 142(3): 549-558.
- [75] Qiu G L, Feng X B, Wang S F, Shang L H. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in east Guizhou province, southwestern China [J]. *Appl. Geochem.*, 2005, 20(3): 627-638.
- [76] Qiu G L, Feng X B, Wang S F, Mao T F. Mercury contaminations from historic mining to water, soil and vegetation in Lanmuchang, Guizhou, southwestern China [J]. *Sci. Total Environ.*, 2006, 368(1): 56-68.
- [77] Gray J E, Hines M E, Higuera P L, Adatto I, Lasorsa B K. Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the Almaden Mining District, Spain [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38(16): 4285-4292.
- [78] Gray J E, Hines M E, Biester H. Mercury methylation influenced by areas of past mercury mining in the Terlingua district, Southwest Texas, USA [J]. *Appl. Geochem.*, 2006, 21(11): 1940-1954.
- [79] Meng B, Feng X B, Qiu G L, Liang P, Li P, Chen C X, Shang L H. The Process of Methylmercury Accumulation in Rice (*Oryza sativa* L.) [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45(7): 2711-2717.
- [80] Qiu G L, Feng X B, Li P, Wang S F, Li G H, Fu X W. Methylmercury accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) grown at abandoned mercury mines in Guizhou, China [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2008, 56(7): 2465-2468.
- [81] Zhang H, Feng X B, Larssen T, Shang L H, Li P. Bioaccumulation of Methylmercury versus Inorganic Mercury in Rice (*Oryza sativa* L.) Grain [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(12): 4499-4504.
- [82] Zhang H, Feng X B, Larssen T, Qiu G L, Vogt R D. In Inland China, Rice, Rather than Fish, Is the Major Pathway for Methylmercury Exposure [J]. *Environ. Health Perspect.*, 2010, 118(9): 1183-1188.
- [83] Feng X B, Li P, Qiu G L, Wang S F, Li G H, Shang L H, Meng B, Jiang H M, Bei W Y, Li Z G, Fu X W. Human exposure to methylmercury through rice intake in mercury mining areas, Guizhou province, China [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42(1): 326-332.
- [84] Albarede F. The stable isotope geochemistry of copper and zinc [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2004, 55(1): 409-427.
- [85] Bullen T D, Eisenhauer A. Metal stable isotopes in low-tem-

- perature systems[J]. *Elements*, 2009, 5(6): 349–352.
- [86] Johnson T M, Bullen T D. Mass-dependent fractionation of selenium and chromium isotopes in low-temperature environments[J]. *Rev. Mineral. Geochem.*, 2004, 55(1): 289–317.
- [87] Maréchal C N, Tèlouk P, AlbarÈde F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chem. Geol.*, 1999, 156(1-4): 251–273.
- [88] Vance D, Archer C, Berman J, Perkins J, Statham P J, Lohan M C, Ellwood M J, Mills R A. The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans[J]. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 2008, 274(1-2): 204–213.
- [89] Weiss D J, Rehkamper M, Schoenberg R, McLaughlin M, Kirby J, Arnold T, Campbell J, Peel K, Gioia S. Application of nontraditional stable-isotope systems to the study of sources and fate of metals in the environment[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2008, 42(3): 655–664.
- [90] Zhu X K, Guo Y, Williams R P, O’Nions P K, Matthews A, Belshaw N S, Canters G W, de Waal E C, Weser U, Burgess B K, Salvato B. Mass fractionation processes of transition metal isotopes [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2002, 200(1-2): 47–62.
- [91] Borrok D M, Nimick D A, Wanty R B, Ridley W I. Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72(2): 329–344.
- [92] Chen J, Gaillardet J, Louvat P, Huon S. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73(14): 4060–4076.
- [93] Chen J, Gaillardet J M, Louvat P. Zinc isotopes in the seine river waters, France: A probe of anthropogenic contamination[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2008, 42(17): 6494–6501.
- [94] Cloquet C, Carignan J, Libourel G, Sterckeman T, Perdrix E. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2006, 40(8): 2525–2530.
- [95] Fantle M S, Bullen T D. Essentials of iron, chromium, and calcium isotope analysis of natural materials by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Chem. Geol.*, 2009, 258(1-2): 50–64.
- [96] Fantle M S, DePaolo D J. Iron isotopic fractionation during continental weathering[J]. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 2004, 228(3-4): 547–562.
- [97] Wombacher F, Rehkamper M, Mezger K, Munker C. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, 67(23): 4639–4654.
- [98] Richter F M, Dauphas N, Teng F Z. Non-traditional fractionation of non-traditional isotopes: Evaporation, chemical diffusion and Soret diffusion[J]. *Chem. Geol.*, 2009, 258(1-2): 92–103.
- [99] Borrok D M, Wanty R B, Ian Ridley W, Lamothe P J, Kimball B A, Verplanck P L, Runkel R L. Application of iron and zinc isotopes to track the sources and mechanisms of metal loading in a mountain watershed[J]. *Appl. Geochem.*, 2009, 24(7): 1270–1277.
- [100] Mathur R, Schlitt W J. Identification of the dominant Cu ore minerals providing soluble copper at Cañariaco, Peru through Cu isotope analyses of batch leach experiments[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 101(1-2): 15–19.
- [101] Navarrete J U, Borrok D M, Viveros M, Ellzey J T. Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(3): 784–799.
- [102] Navarrete J U, Viveros M, Ellzey J T, Borrok D M. Copper isotope fractionation by desert shrubs [J]. *Appl. Geochem.*, 2011, 26(supp. 1): S319–S321.
- [103] Bigalke M, Weyer S, Wilcke W. Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2011, 75(11): 3119–3134.
- [104] Ehrlich S, Butler I, Halicz L, Rickard D, Oldroyd A, Matthews A. Experimental study of the copper isotope fractionation between aqueous Cu (II) and covellite, CuS [J]. *Chem. Geol.*, 2004, 209(3-4): 259–269.
- [105] Fernandez A, Borrok D M. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks [J]. *Chem. Geol.*, 2009, 264(1-4): 1–12.
- [106] Anbar A D. Iron stable isotopes: Beyond biosignatures[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2004, 217(3-4): 223–236.
- [107] Bergquist B A, Boyle E A. Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2006, 248(1-2): 54–68.
- [108] Chapman J B, Weiss D J, Shan Y, Lemburger M. Iron isotope fractionation during leaching of granite and basalt by hydrochloric and oxalic acids [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73(5): 1312–1324.
- [109] Escoube R, Rouxel O J, Sholkovitz E, Donard O F X. Iron isotope systematics in estuaries: The case of North River, Massachusetts (USA) [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73(14): 4045–4059.
- [110] Graham S, Pearson N, Jackson S, Griffin W, O’Reilly S Y. Tracing Cu and Fe from source to porphyry: In situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit [J]. *Chem. Geol.*, 2004, 207(3-4): 147–169.
- [111] Ridley W I, Stetson S J. A review of isotopic composition as an indicator of the natural and anthropogenic behavior of mercury [J]. *Appl. Geochem.*, 2006, 21(11): 1889–1899.
- [112] Song L, Liu C, Wang Z, Zhu X, Teng Y, Tang S, Li J. Iron isotope fractionation during biogeochemical cycle: Information from suspended particulate matter (SPM) in Aha Lake and its tributaries, Guizhou, China [J]. *Chem. Geol.*, 2011, 280(1-2): 170–179.

- [113] Ellis A S, Johnson T M, Bullen T D. Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment[J]. *Science*, 2002, 295(5562): 2060—2062.
- [114] Ellis A S, Johnson T M, Bullen T D. Using Chromium stable isotope ratios to quantify Cr(VI) reduction: Lack of sorption effects[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2004, 38(13): 3604—3607.
- [115] Abouchami W, Galer S J G, de Baar H J W, Alderkamp A C, Middag R, Laan P, Feldmann H, Andreae M O. Modulation of the southern ocean cadmium isotope signature by ocean circulation and primary productivity[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, 305(1-2): 83—91.
- [116] Lacan F, Francois R, Ji Y, Sherrell R M. Cadmium isotopic composition in the ocean[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70(20): 5104—5118.
- [117] Ripperger S, Rehkemper M. Precise determination of cadmium isotope fractionation in seawater by double spike MC-ICPMS[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71(3): 631—642.
- [118] Ripperger S, Rehkemper M, Porcelli D, Halliday A N. Cadmium isotope fractionation in seawater: A signature of biological activity[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2007, 261(3-4): 670—684.
- [119] Aggarwal J, Böhm F, Foster G, Halas S, Hönisch B, Jiang S Y, Kosler J, Liba A, Rodushkin I, Sheehan T, Shen J J S, Tonarini S, Xie Q, You C F, Zhao Z Q, Zuleger E. How well do non-traditional stable isotope results compare between different laboratories: results from the interlaboratory comparison of boron isotope measurements[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2009, 24: 825—831.
- [120] Chetelat B, Liu C Q, Zhao Z Q, Wang Q L, Li S L, Li J, Wang B L. Geochemistry of the dissolved load of the Changjiang Basin rivers: Anthropogenic impacts and chemical weathering[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72: 4254—4277.
- [121] Chetelat B, Gaillardet J, Freydisier R. Use of B isotopes as a tracer of anthropogenic emissions in the atmosphere of Paris, France[J]. *Appl. Geochem.*, 2009, 24: 810—820.
- [122] Chetelat B, Liu C Q, Gaillardet J, Wang Q L, Zhao Z Q, Liang C S, Xiao Y K. Boron isotopes geochemistry of the Changjiang basin rivers[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73: 6084—6097.
- [123] Yin R S, Feng X B, Shi W F. Application of the stable-isotope system to the study of sources and fate of Hg in the environment: A review[J]. *Appl. Geochem.*, 2010, 25: 1467—1477.
- [124] Yin R S, Feng X B, Foucher D, Shi W F, Zhao Z Q, Wang J. High precision determination of mercury isotope ratios using online mercury vapor generation system coupled with multicollector inductively coupled Plasma-Mass Spectrometer[J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2010, 38(7), 929—934.
- [125] Feng X B, Foucher D, Hintelmann H, Yan H Y, He T R, Qiu G L. Tracing mercury contamination sources in sediments using mercury isotope compositions[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2010, 44(9), 3363—3368.
- [126] Feng X B, Foucher D, Hintelmann H, Qiu G L, Li G H, Yan H Y, He T R. Mercury isotopic ratios of soil and sediment samples collected from contaminated areas in China[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72(12): A263—A263.
- [127] Shi W F, Feng X B, Zhang G, Ming L L, Yin R S, Zhao Z Q, Wang J. High precision measurement of mercury isotopes deposit record over the past 150 years in a peat core from HongYuan[J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2011, 56(9): 877—882.
- [128] Ni H G, Zeng E Y. Law enforcement and global collaboration are the keys to containing e-waste tsunami in China[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2009, 43, 3991—3994.
- [129] Stone R. Confronting a toxic blowback from the electronics trade[J]. *Science*, 2009, 325, 1055—1055.
- [130] Ni H G, Zeng H, Tao S, Zeng E Y. Environmental and human exposure to persistent halogenated compounds derived from e-waste in China [J]. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2010, 29: 1237—1247.
- [131] United Nations Environment Programme. Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs)[OL]. <http://chm.pops.int/default.aspx> (accessed May 2011).
- [132] National Oceanic and Atmospheric Administration. http://www.arctic.noaa.gov/essay_calder.html.
- [133] Guo L C, Zeng E Y. Broadening the global reach of the United States Environmental Protection Agency (USEPA) is vital to combating globalized environmental problems[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2010, 44: 6911—6913.
- [134] Bergmann F, Scholz F. In genetic aspects of air pollution, population and ecological genetics, biochemical genetics [M]. Springer Berlin (Germany F R), 1987, 1988: 141—160.
- [135] U. S. Environmental Protection Agency. 1990 emissions inventory of section 112(c)(6) pollutants: Polycyclic organic matter (POM), TCDD, TCDF, PCBs, hexachlorobenzene, mercury, and alkylated lead[R]. 1998.
- [136] U. S. Environmental Protection Agency. Technology transfer network national air toxics assessment[R]. Washington D C, 2001.
- [137] Masclet P, Hoyau V, Jaffrezo J L, Legrand M. Evidence for the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar atmosphere and in the polar ice of Greenland[J]. *Analisis*, 1995, 23: 250—252.
- [138] Xu S, Liu W, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2006, 40, 702—708.
- [139] Zhang Y, Dou H, Chang B, Wei Z, Qiu W, Liu S, Liu W, Tao S. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from indoor straw burning and emission inventory updating in China[Z]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2008, 1140: 218—227.
- [140] Lang C, Tao S, Liu W X, Zhang Y X, Simonich S. Atmos-

- pheric transport and outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons from China[J]. *Environ. Sci. and Tech.*, 2008, 42: 5196—5201.
- [141] Lang C, Tao S, Zhang G, Fu J, Simonich S. Outflow of polycyclic aromatic hydrocarbons from Guangdong, Southern China[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2007, 41: 8370—8375.
- [142] Ma J, Daggupaty S, Harner T, Li Y. Impacts of lindane usage in the Canadian prairies on the Great Lakes ecosystem. 1. Coupled atmospheric transport model and modeled concentrations in air and soil[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2003, 37: 3774—3781.
- [143] Ma J, Daggupaty S, Harner T, Blanchard P, Waite D. Impacts of lindane usage in the Canadian prairies on the Great Lakes ecosystem. 2. modeled fluxes and loadings to the Great Lakes[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2004, 38: 984—990.
- [144] 孙玮玮, 毕春娟, 陈振楼, 胡蓓蓓, 王东启, 刘耀龙, 沈军. 稳定性同位素示踪技术在环境领域的应用初探[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32: 88—92.
Sun Weiwei, Bi Chunjuan, Chen Zhenlou, Hu Beibei, Wang Dongqi, Liu Yaolong, Shen Jun. A preliminary study on application of stable isotope tracer technique in environmental field[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2009, 32: 88—92. (in Chinese with English abstract)
- [145] Lee C S L, Li X D, Zhang G, Li J, Ding A J, Wang T. Heavy metals and Pb isotopic composition of aerosols in urban and suburban areas of Hong Kong and Guangzhou, South China evidence of the long-range transport of air contaminants[J]. *Atmosph. Environ.*, 2007, 41: 432—447.
- [146] Wang J, Guo L, Li J, Zhang G, Lee C S L, Li X, Jones K C, Xiang Y, Zhong L. Passive air sampling of DDT, chlordane and HCB in the Pearl River Delta, South China: Implications to regional sources[J]. *J. Environ. Monit.*, 2007, 9: 582—588.
- [147] Li J, Liu X, Yu L L, Zhang G, Li X D, Lee C S L, Lin H T. Comparing polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in airborne particles in Guangzhou and Hong Kong: Sources, seasonal variations and inland outflow [J]. *J. Environ. Monit.*, 2009, 11: 1185—1191.
- [148] Cheng H R, Zhang G, Jiang J X, Li X D, Liu X, Li J, Zhao Y C. Organochlorine pesticides, polybrominated biphenyl ethers and lead isotopes during the spring time at the Waliguan Baseline Observatory, northwest China: Implication for long-range atmospheric transport[J]. *Atmos. Environ.*, 2007, 41: 4734—4747.
- [149] Zhang G, Chakraborty P, Li J, Sampathkumar P, Balasubramanian T, Kathiresan K, Takahashi S, Subramanian A, Tanabe S, Jones K C. Passive atmospheric sampling of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, and polybrominated diphenyl ethers in urban, rural, and wetland sites along the coastal length of India[J]. *Environ. Sci. and Tech.*, 2008, 42: 8218—8223.
- [150] Guan Y F, Wang J Z, Ni H G, Zeng E Y. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta, China: Assessment of mass loading, input source and environmental fate[J]. *Environ. Pollut.*, 2009, 157: 618—624.
- [151] Guan Y F, Wang J Z, Ni H G, Zeng E Y. Riverine inputs of polybrominated diphenyl ethers from the Pearl River Delta (China) to the coastal ocean[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2007, 41: 6007—6013.
- [152] Wang J Z, Guan Y F, Ni H G, Luo X L, Zeng E Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine runoff of the Pearl River Delta (China): Concentrations, fluxes and fate[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2007, 41: 5614—5619.
- [153] Jaward T M, Zhang G, Nam J J, Sweetman A J, Obbard J P, Kobara Y, Jones K C. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2005, 39: 8638—8645.
- [154] Lin T, Hu Z H, Zhang G, Li X D, Xu W H, Tang J H, Li J. Levels and mass burden of DDTs in sediments from fishing harbors: The importance of DDT-containing antifouling paint to the coastal environment of China[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2009, 43: 8033—8038.
- [155] Liu X, Zhang G, Li J, Cheng H R, Qi S H, Li X D, Jones K C. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the air of Chinese cities[J]. *J. Environ. Monit.*, 2007, 9: 1092—1098.
- [156] Liu X, Zhang G, Li J, Yu L L, Xu Y, Li X D, Kobara Y, Jones K C. Seasonal patterns and current sources of DDTs, chlordanes, hexachlorobenzene, and endosulfan in the atmosphere of 37 Chinese cities[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2009, 43: 1316—1321.
- [157] 陶澍, 骆永明, 朱利中, 王学军, 曹军, 李本纲, 徐福留, 张枝焕. 典型微量有机污染物的区域环境过程[J]. *环境科学学报*, 2006, 26: 168—171.
Tao Shu, Luo Yongming, Zhu Lizhong, Wang Xuejun, Cao Jun, Li Bengang, Xu Fuli, Zhang Zihuan. Process of the typical trace organic pollutants in the regional environment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26: 168—171. (in Chinese with English abstract)
- [158] Tao S, Liu W, Li Y, Yang Y, Zuo Q, Li B, Cao J. Organochlorine pesticides contaminated surface soil as reemission source in the Haihe Plain, China[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2008, 42: 8395—8400.
- [159] Zhang K, Zhang B Z, Li S M, Zeng E Y. Regional dynamics of persistent organic pollutants (POPs) in the Pearl River Delta, China: implications and perspectives[J]. *Environ. Pollution* (in press).
- [160] 罗孝俊, 陈社军, 麦碧娴, 曾永平. 珠江三角洲地区水体表层沉积物中多环芳烃的来源、迁移及生态风险评价[J]. *生态毒理学报*, 2006, 1: 17—24.
Luo Xiaojun, Chen Shejun, Mai Bixian, Zeng Eddy Y. Source, Transport and risk assessment of PAHs in surface

- sediments from Pearl River Delta[J]. *Asian J. Ecotoxicology*, 2006, 1: 17-24. (in Chinese with English abstract)
- [161] 欧冬妮, 刘敏, 许世远, 程书波, 侯立军, 王丽丽. 多环芳烃在长江口滨岸颗粒物-水相间的分配[J]. *环境科学*, 2009, 30(4): 1126-1132.
- Ou D N, Liu M, Xu S Y, Cheng S B, Hou L J, Wang L L. Polycyclic aromatic hydrocarbons partition in particle-water interface in the Yangtze Estuarine and nearby coastal areas [J]. *Environ. Sci.*, 2009, 30(4): 1126-1132.
- [162] 欧冬妮, 刘敏, 许世远, 程书波, 侯立军, 王丽丽. 长江口滨岸水和沉积物中多环芳烃分布特征与生态风险评价[J]. *环境科学*, 2009, 30(10): 3043-3049.
- Ou D N, Liu M, Xu S Y, Cheng S B, Hou L J, Wang L L. Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in overlying waters and surface sediments from the Yangtze Estuarine and coastal [J]. *Environ. Sci.*, 2009, 30(10): 3043-3049.
- [163] Wang L L, Shen Z Y, Wang H Y, Niu J F, Lian G X, Yang Z F. Distribution characteristics of phenanthrene in the water, suspended particles and sediments from Yangtze River under hydrodynamic conditions[J]. *J. Hazardous Materials*, 2009, 165: 441-446.
- [164] Wu B, Zhao D Y, Zhang Y, Zhang X X, Cheng S P. Multivariate statistical study of organic pollutants in Nanjing reach of Yangtze River[J]. *J. Hazardous Materials*, 2009, 169: 1093-1098.
- [165] Yang Z F, Shen Z Y, Gao F, Tang Z W, Niu J F. Occurrence and possible sources of polychlorinated biphenyls in surface sediments from the Wuhan reach of the Yangtze River, China[J]. *Chemosphere*, 2009, 74: 1522-1530.
- [166] 周艳丽, 吴青, 穆伊舟. 黄河流域有毒有机物污染分析及其对策[J]. *水文*, 2004, 6: 44-46.
- Zhou Yanli, Wu Qing, Mu Yizhou. Analysis of the toxic organic matters in the Yellow River Basin and the concerned countermeasures [J]. *Hydrology*, 2004, 6: 44-46. (in Chinese with English abstract)
- [167] Ao J T, Chen J W, Tian F L, Cai X Y. Application of a level IV fugacity model to simulate the long-term fate of hexachlorocyclohexane isomers in the lower reach of Yellow Riverbasin, China[J]. *Chemosphere*, 2009, 74: 370-376.
- [168] He M C, Sun Y, Li X R, Yang Z F. Distribution patterns of nitrobenzenes and polychlorinated biphenyls in water, suspended particulate matter and sediment from mid-and down-stream of the Yellow River (China) [J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 365-374.
- [169] Wang G L, Ma L M, Sun J H, Zhang G. Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (DDT and HCH) in sediments from the middle and lower reaches of the Yellow River, China[J]. *Environ. Monit. Assess.*, 2010, 168: 511-521.
- [170] Feng Y J, Sun Q F, Gao P, Ren N Q, Zhang Z H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from the Songhua river of China[J]. *Fresenius Environ. Bull.*, 2009, 18: 2388-2395.
- [171] Gao Y N, Li W G, Zhang D Y, Wang G Z. Bio-enhanced activated carbon filter with immobilized microorganisms for removing organic pollutants in the Songhua River[J]. *Water Sci. Tech.*, 2010, 62: 2819-2828.
- [172] Qi H, Liu L Y, Jia H L, Li Y F, Ren N Q, You H, Shi X Y, Fan L L, Ding Y S. Dechlorane plus in surficial water and sediment in a northeastern Chinese river[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2010, 44: 2305-2308.
- [173] Wan Y, Hu J, Zhang K, An L. Trophodynamics of polybrominated diphenyl ethers in the marine food web of Bohai Bay, North China[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2008, 42: 1078-1083.
- [174] Lam J C W, Kajiwara N, Ramu K, Tanabe S, Lam P K S. Assessment of polybrominated diphenyl ethers in eggs of waterbirds from South China[J]. *Environ. Poll.*, 2007, 148: 258-267.
- [175] Luo X J, Zhang X L, Liu J, Wu J P, Luo Y, Chen S J, Mai B X, Yang Z Y. Persistent halogenated compounds in waterbirds from an e-waste recycling region in South China [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2008, 43: 306-311.
- [176] Gao F, Luo X J, Yang Z F, Wang X M, Mai B X. Brominated flame retardants, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticides in bird eggs from the yellow river delta, north China[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2009, 43: 6956-6962.
- [177] He M J, Luo X J, Yu L H, Liu J A, Zhang X L, Chen S J, Chen D, Mai B X. Tetrabromobisphenol-A and hexabromocyclododecane in birds from an e-waste region in south China: influence of diet on diastereoisomer and enantiomer-specific distribution and trophodynamics [J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2010, 44: 5748-5754.
- [178] Wu J P, Guan Y T, Zhang Y, Luo X J, Zhi H, Chen S J, Mai B X. Trophodynamics of hexabromocyclododecanes and several other non-PBDE brominated flame retardants in a freshwater food web[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2010, 44: 5490-5495.
- [179] Wu J P, Luo X J, Zhang Y, Luo Y, Chen S J, Mai B X, Yang Z Y. Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in wild aquatic species from an electronic waste (e-waste) recycling site in South China[J]. *Environ. International*, 2008, 34: 1109-1113.
- [180] Bi X H, Thomas G O, Jones K C, Qu W Y, Sheng G Y, Martin F L, Fu J M. Exposure of electronics dismantling workers to polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticides in South China[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2007, 41: 5647-5653.
- [181] Yuan J, Chen L, Chen D H, Guo H, Bi X H, Ju Y, Jiang P, Shi J B, Yu Z Q, Yang J, Li L P, Jiang Q, Sheng G Y, Fu J M, Wu T C, Chen X M. Elevated serum polybrominated diphenyl ethers and thyroid-stimulating hormone associated with lymphocytic micronuclei in Chinese workers from

- an e-waste dismantling site[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2008, 42: 2195–2200.
- [182] Yu Z Q, Zheng K W, Ren G F, Zheng Y Y, Ma S T, Peng P G, Wu M H, Sheng G Y, Fu J M. Identification of hydroxylated octa-and bona-bromodiphenyl ethers in human serum from electronic waste dismantling workers[J]. *Environ. Sci. Tech.*, 2010, 44: 3979–3985.
- [183] Thompson P, Schwarcz H P, Ford D C. Continental Pleistocene climatic variations from speleothem age and isotopic data[J]. *Science*, 1974, 184: 893–895.
- [184] Yuan D X, Cheng H, Edwards R L, Dykoski C A, Kelly M J, Zhang M, Qing J M, Lin Y S, Wang Y J, Wu J Y, Dorale J, An Z S, Cai Y J. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon[J]. *Science*, 2004, 304: 575–578.
- [185] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, An Z S, Wu J Y, Chen C C, Dorale J A. A high-resolution absolute-dated late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China[J]. *Science*, 2001, 294: 2345–2348.
- [186] Wang Y J, Cheng H, Edwards R L, Kong X G, Shao X H, Chen S T, Wu J Y, Jiang X Y, Wang X F, An Z S. Millennial-and orbital-scale changes in the East Asian monsoon over the past 224,000 years[J]. *Nature*, 2008, 451: 1090–1093.
- [187] Fairchild I J, Smith C L, Baker A, Fuller L, Spotl C, Matthey D, McDermott F, EIMF. Modification and preservation of environmental signals in speleothems[J]. *Earth Sci. Rev.*, 2006, 75: 105–153.
- [188] Dorale J A, Liu Z H. Limitations of Hendy Test criteria in judging the paleoclimatic suitability of speleothems and the need for replication[J]. *J. Cave and Karst Studies*, 2009, 71: 73–80.
- [189] Zhou Y C, Wang S J, Xie X N, Luo W J, Li T Y. Significance and dynamics of drip water responding to rainfall in four caves of Guizhou, China[J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2005, 50: 154–161.
- [190] Xie X N, Wang S J, Zhou Y C, Luo W J. Three-dimensional fluorescence spectral characteristics of dissolved organic carbon in cave drip waters and their responses to environment changes: Four cave systems as an example in Guizhou Province, China[J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2008, 53: 884–889.
- [191] Hendy C H. The isotopic geochemistry of speleothems-I: The calculations of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimate indicators[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1971, 35: 801–824.
- [192] Brenninkmeijer C A M, Van Geel B, Mook W G. Variations in the D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in cellulose extracted from a peat bog cove[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1982, 61: 283–290.
- [193] Blackford J J. Palaeoclimatic records from peat bogs[J]. *Trends in Ecology & Evolution*, 2000, 15(5): 193–197.
- [194] Hong Y T, Jiang H B, Li T S, Zhou L P, Beer J, Li H D, Leng X T, Hong B, Qin X G. Response of climate to solar forcing recorded in a 6000-year $\delta^{18}\text{O}$ time-series of Chinese peat cellulose[J]. *The Holocene*, 2000, 10: 1–7.
- [195] Hong Y T, Wang Z G, Jiang H B, Lin Q H, Hong B, Zhu Y X, Wang Y, Xu L S, Leng X T, Li H D. A 6000-year record of changes in aridity and precipitation in northeastern China based on a $\delta^{13}\text{C}$ time-series from peat cellulose[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2001, 185: 111–119.
- [196] 洪业汤, 姜洪波, 陶发祥, 洪冰, 曾毅强, 李汉鼎, 冷雪天. 近 5ka 年温度的金川泥炭 $\delta^{18}\text{O}$ 记录[J]. *中国科学(D辑)*, 1997, 27(6): 525–530.
- Hong Yetang, Jiang Hongbo, Tao Faxiang, Hong Bing, Li Handing, Leng Xuettian. Temperature of the past 5ka BP inferred from ^{18}O record of Jinchuan peat bog, northeast China[J]. *Science in China(D)*, 1997, 27(6): 525–530. (in Chinese with English abstract)
- [197] Hong Y T, Hong B, Lin Q H, Shibata Y, Zhu Y X, Leng X T, Wang Y. Synchronous climate anomalies in the western North Pacific and North Atlantic regions during the last 14000 years[J]. *Quater. Sci. Rev.*, 2009, 28: 840–849.
- [198] Hong B, Liu C Q, Lin Q H, Shibata Y, Leng X T, Wang Y, Zhu Y X, Hong Y T. Temperature evolution from the $\delta^{18}\text{O}$ record of Hani peat, Northeast China, in the last 14000 years[J]. *Sci. China (D)*, 2009, 52(7): 952–964.
- [199] 洪业汤, 姜洪波, 洪冰, 朱泳焯, 林庆华, 曾毅强, 王羽. 近 5000 a 的气候波动与太阳变化[J]. *中国科学(D辑)*, 1998, 28(6): 491–497.
- Hong Yetang, Jiang Hongbo, Hong Bing, Zhu Yongxuan, Lin Qinghua, Zeng Yiqiang, Wang Yu. Variation of solar activity and the oscillation of climate in the past 5ka[J]. *Sci. China (D)*, 1998, 28(6): 491–497. (in Chinese with English abstract)
- [200] Hong Y T, Hong B, Lin Q H, Zhu Y X, Shibata Y, Hirota M, Uchida M, Leng X T, Jiang H B, Xu H, Wang H, Yi L. Correlation between Indian Ocean summer monsoon and North Atlantic climate during the Holocene[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003, 211: 369–378.
- [201] Hong Y T, Hong B, Lin Q H, Shibata Y, Hirota M, Zhu Y X, Leng X T, Wang Y, Wang H, Yi L. Inverse phase oscillations between the East Asian and Indian Ocean summer monsoons during the last 12000 years and paleo-El Niño[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2005, 231(3-4): 337–346.
- [202] Hong B, Lin Q H, Hong Y T. Interconnections between the Asian monsoon, ENSO, and high northern latitude climate during the Holocene[J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2006, 51(18): 2169–2177.
- [203] Hong B, Hong Y T, Lin Q H, Shibata Y, Uchida M, Zhu Y X, Leng X T, Wang Y, Cai C C. Anti-phase oscillation of Asian monsoons during the Younger Dryas period: Evidence from peat cellulose $\delta^{13}\text{C}$ of Hani, Northeast China[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2010, 297: 214–222.