中国科学: 地球科学 2010 年 第 40 卷 第 10 期: 1399 ~ 1409
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

青藏高原冰川雪冰中多环芳烃的分布特征及其来源研究

李全莲*, 王宁练, 武小波, 蒲健辰, 贺建桥, 张春文

中国科学院寒区旱区环境与工程研究所, 冰冻圈科学国家重点实验室, 兰州 730000
* E-mail: liql@lzb.ac.cn

收稿日期: 2009-01-14; 接受日期: 2010-04-13
国家自然科学基金(批准号: 40801023, 40930526, 40871038)和西部博士资助项目(编号: 290928601)资助

摘要 在青藏高原的祁连山七一冰川、东昆仑山玉珠峰冰川、唐古拉山小冬克玛底冰川和念青唐古拉山羊八井地区古仁河口冰川总共收集了 20 个雪冰样品, 利用 GC-MS 分析了 16 个优控多环芳烃的含量和分布特征, 并探讨了它们的来源. 结果表明, 这 4 条冰川雪冰中多环芳烃的含量范围在 20.45~60.57 ng/L 之间, 玉珠峰冰川中最高, 小冬克玛底冰川中最低, 没有表现出明显的区域规律. 雪冰中的多环芳烃主要以 2~4 环低分子量的化合物为主, 以菲的含量最高. 结合因子分析和多环芳烃的相关参数分析结果, 说明青藏高原地区冰川中的多环芳烃主要来自煤和生物质的低温燃烧, 机车尾气也贡献了一部分多环芳烃. 通过气团轨迹示意图发现, 这四条冰川雪坑所代表时段内雪冰中的有机污染物主要源自西风环流途径的中亚及中国西北干旱区.

关键词
青藏高原
雪冰
多环芳烃
物质来源

多环芳烃(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs)是指两个或两个以上的苯环以稠环形式相连的化合物, 是一类广泛存在于环境中的持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs), 具有较强的致癌、致畸和致突变性[1]. 美国环保局已将 16 种多环芳烃列入优先控制的有毒有机污染物黑名单中[2,3]. 多环芳烃主要有两个来源[4,5]: 天然源和人为源. 天然源主要包括森林植被和灌木丛的天然火灾以及火山喷发、高等植物和微生物的合成以及有机质成岩过程中产生的多环芳烃. 人为源主要包括化石燃料(煤和石油)、生物燃料等的不完全燃烧和机动车尾气的排放, 以及石油开发、运输和石油化工过程的泄露与排放. 与自然源相比, 人为源是多环芳烃的主要产生源[6]. 多苯环共轭体系使该类化合物具有高度的稳定性, 难以降解, 因此多环芳烃被认为是人类活动的良好指示剂[7], 其含量与区域能源消耗、工业化水平以及城市化进程有着很好的相关性[8]. 由于其具有很强的迁移能力和持久性, 此类污染物可以通过不同的作用方式在不同的介质间转化, 并通过大气传输和运移在区域内甚至全球范围内分布[9].

国内外已经研究了气溶胶[10]、河流、湖泊沉积物[11,12]、植被[13]、土壤[14]等介质中多环芳烃的组成和分布特征、污染来源以及沉积机理等, 这些介质都可以反映大气中多环芳烃的变化. 研究表明, 降雪能有效地从空气中清除气态和颗粒负载的多环芳烃[15], 因此, 冰川是记录大气中多环芳烃的重要载体. 冰川

引用格式: Li Q L, Wang N L, Wu X B, et al. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons of different glaciers over the Tibetan Plateau. Sci China Earth Sci, 2010, doi: 10.1007/s11430-010-4047-3

中的有机污染物随冰川融水直接汇入江、河、湖泊等地表水体中, 对人类的饮用水源和农田供给水资源造成潜在的影响. 因此, 研究冰川中有机污染物的含量水平对于评价该类污染物对人类和动物健康以及其他生态系统的危害具有重要意义[16]. 目前对于冰川中多环芳烃的研究主要集中在阿尔卑斯山[17]和两极地区[18,19], 青藏高原地区的冰川少有研究, 而且对雪冰中多环芳烃仅有的研究也主要是针对季节性变化, 缺乏区域之间的对比. 为了充分认识高原不同地区雪冰中有机物组成和含量的区域特征, 我们在祁连山七一冰川、东昆仑山玉珠峰冰川、唐古拉山小冬克玛底冰川以及念青唐古拉山羊八井地区古仁河口冰川采集雪坑样品, 对这几条冰川中的多环芳烃进行了定量分析, 研究了它们的组成以及空间分布规律, 并根据多环芳烃的组成和参数特征对青藏高原冰川中多环芳烃的来源进行了初步探讨.

1 实验

1.1 采样位置

在青藏高原从南向北选择古仁河口冰川(GRHK), 小冬克玛底冰川(XDKMD), 玉珠峰冰川(YZF)和七一冰川(QY)采集雪样进行多环芳烃研究, 这4条冰川所在的地区覆盖了不同的气候和植被区域, 气候表现出从南部地区相对温暖湿润的状态, 向北部地区寒冷半干旱、干旱的气候状态过渡; 植被分布也基本呈现南部地区植被覆盖好, 逐渐向北部地区减少的特征. 七一冰川(39°14′19″N, 97°45′43″E)位于青藏高原东北边缘的祁连山中部, 祁连山中东段都有森林、草原、灌丛、草甸发育, 具有干旱荒漠区边缘“湿岛”的特征. 玉珠峰冰川(35°39′37″N, 94°14′28″E)位于高原北部的东昆仑山地区, 海拔高, 气候寒冷、干旱、森林覆盖率低, 该区监测到的厥类植物都是陆生类型, 缺乏附生类型和水生类型. 小冬克玛底冰川(33°4′18″N, 94°14′01″E)位于青藏高原腹地唐古拉山脉北坡, 植被以高寒草原为主. 古仁河口冰川(30°03′54″N, 90°29′34″E)位于羊八井附近, 降水量比高原北部地区多.

1.2 样品采集

2008年5月18日、5月26日、6月2日分别在东昆仑山的玉珠峰冰川(海拔5610 m)、唐古拉山小冬克玛底冰川(海拔5670 m)、念青唐古拉山羊八井地区古仁河口冰川(海拔4520 m)挖取40 cm深的雪坑. 从上往下每隔8 cm采集1个样品, 每个雪坑总共采集5个样品用于有机物分析. 2008年6月21日, 在祁连山七一冰川挖取17.5 cm深的雪坑(海拔4800 m), 根据自然层理取样4个, 并在海拔4473 m处采集表层雪样1个. 各冰川的雪样都采于积累区, 每个点的样品都是一次性取完, 样品的融水体积在7.6~17.9 L之间. 雪坑样品的取样位置见图1.

1.3 试剂和材料

选用不锈钢铲采集雪样, 每个样品分4份分装在容积为12 L的搪瓷水桶或不锈钢水桶中. 试验中所用到的玻璃仪器、采样工具以及盛装雪样的搪瓷水桶和不锈钢水桶在使用前都用洗液反复浸泡并用超纯水清洗多遍. 大孔吸附树脂(G.D.X-102和G.D.X-105的1∶1均匀混合物)在索氏抽提器中用甲醇和二氯甲烷分别抽提96 h, 最后保存在甲醇中备用. 滤纸和脱脂棉也经甲醇和二氯甲烷分别抽提48 h后真空抽干保存. 硅胶和三氧化二铝使用前分别在180和250℃活化5 h, 无水硫酸钠使用前在马弗炉中450℃活化24 h. 本实验所用到的溶剂(甲醇、二氯甲烷和正己烷)均为从德国Merck公司购买的农残级试剂. 多环芳烃标样包括萘(Nap)、苊(Any)、二氢苊(Ane)、芴(Fle)、菲(Phe)、蒽(Ant)、荧蒽(Fla)、芘(Pyr)、苯并[a]蒽(B(a)A)、屈(Chry)、苯并[b]荧蒽(B(b)F)、苯并[k]荧蒽(B(k)F)、苯并[a]芘(B(a)P)、二苯并[a,h]蒽(DaA)、茚并[1,2, 3-cd]芘(INP)、苯并[ghi]苝(B(ghi)P)共16种化合物购自美国Supelco公司.

1.4 样品前处理过程

所有雪冰样品在密封的搪瓷水桶或不锈钢水桶中自然融化(需1~2天不等), 用优级纯浓盐酸调整pH值至2左右, 在野外富集. 采用湿法装柱, 将甲醇-树脂浆状转移到层析柱中, 上样前依次用二氯甲烷和甲醇洗涤树脂柱, 然后用超纯水分几次冲洗, 最后让冰雪融水缓慢通过吸附柱, 树脂吸附柱床高约8~9 cm, 上下两端塞有脱脂棉. 待吸附完毕后, 用洗耳球将树脂中残留的水压出, 用已经高温烘烤过的锡箔纸包好吸附柱, 低温保存, 带回中国科学院寒区旱区环境与工程研究所实验室.

在超净化室内用30 mL二氯甲烷分三次洗脱树

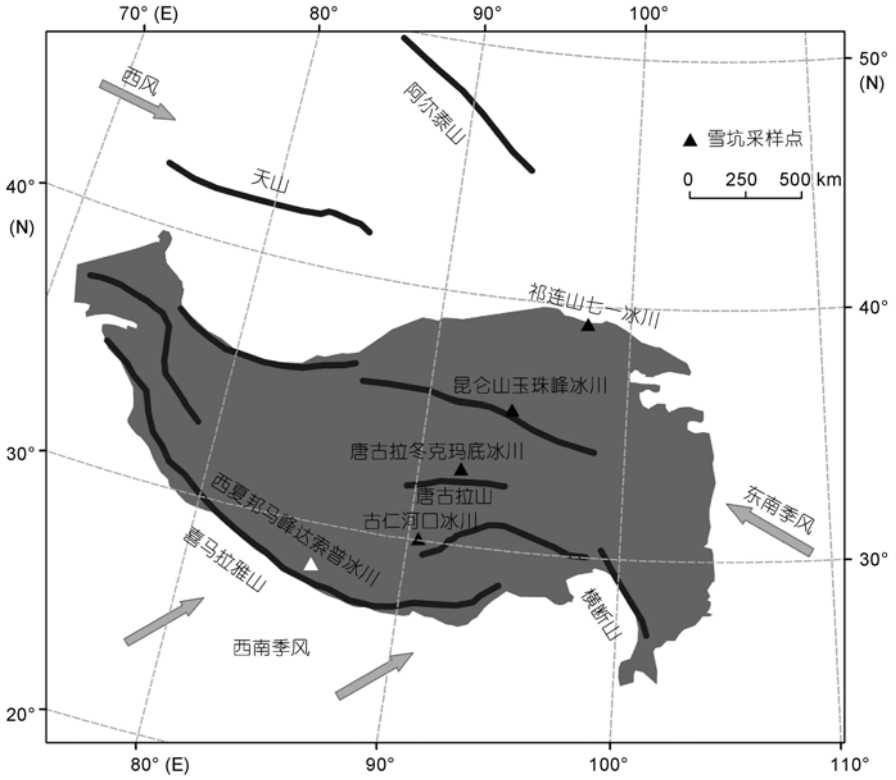


图 1　雪坑采样点的位置图

脂柱, 每次洗脱时让溶剂在柱中平衡 5 h, 洗脱完毕后, 自然挥发溶剂至干, 衡重, 然后过无水硫酸钠、硅胶和氧化铝的层析柱进行干燥和族组份分离. 用正己烷与二氯甲烷的混合物(1∶3)洗脱出多环芳烃, 挥发至干, 然后定容至 2 mL, 上气相色谱-质谱联用仪. 空白样品是将超纯水用不锈钢桶带到野外, 处理程序与样品相同, 每个冰川做一个空白. 野外空白实验表明, 主要的污染物是邻苯二甲酸酯类物质, 不影响待测化合物的定性和定量.

1.5　样品质量控制与质量保证和分析条件

样品分析在中国科学院青藏高原研究所完成. 所用仪器为美国 Thermo Finnigan 公司离子阱气质联用仪 GC-MS (Finnigan Trace GC/PolarisQ), 配有 Triplus 自动进样器, DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm). 气相色谱的升温程序为: 在 50℃保持 2 min, 以 20℃/min 升温到 180℃; 再以 4℃/min 的速度升至 250℃; 2℃/min 升温到 280℃; 最后以 10℃/min 升温到 310℃, 保持 5 min. 使用 16 种优控多环芳烃的混合溶液作为标准参考物质定量.

2　结果与讨论

2.1　不同冰川雪冰中 PAHs 的含量和分布特征

图 2 显示了七一冰川、玉珠峰冰川、小冬克玛底冰川和古仁河口冰川雪冰中 16 种优控多环芳烃总含量的平均值. 其中玉珠峰冰川含量最高, 平均值是 60.57 ng/L; 七一冰川次之, 平均值是 31.19 ng/L; 然后是古仁河口冰川, 平均值是 24.59 ng/L; 小冬克玛底冰川含量最低, 平均值是 20.45 ng/L. 已有的研究表明, 欧洲高山地区雪中 3~7 环多环芳烃的浓度之和是 5.6~81 ng/L[17], 与我们研究的 4 条冰川接近, 而高于东南极冰盖中痕量多环芳烃的浓度(10 ng/L)[18], 这可能是因为高山地区相比极地离多环芳烃源区更近的缘故[20]. 青藏高原达索普冰川冰芯中多环芳烃(二氢苊、蒽、菲、荧蒽和芘)的浓度之和是 8.9~97 ng/L, 平均值为 26 ng/L[21], 东绒布冰川冰芯中多环芳烃的平均浓度都低于 100 ng/L[22], 这两条冰川都处于高原南部, 根据气团示踪发现, 这里的多环芳烃可能来自印度. 青藏高原地区几条冰川中的多环芳烃含量没有表现出明显的区域规律, 可能是由于时空差别所

致, 反映了全球多环芳烃排放随时间变化和在不同区域的使用模式. 但是总体而言, 青藏高原冰川雪冰中多环芳烃的含量要远低于珠穆朗玛峰地区[23]土壤(168~595 ng/g)和柔籽草(12.8~92.5 ng/g)以及棘豆(49.4~14.6 ng/g)几个数量级, 这与多环芳烃易被植被中的脂类和土壤中的有机质吸附有关.

如图 3 可知, 4 条冰川雪冰样品中都未检测到二苯并蒽, 而且单个多环芳烃的组份有所不同, 但都以菲的含量最高. 古仁河口冰川和小冬克玛底冰川以二氢苊为次主要化合物, 玉珠峰冰川和七一冰川以荧蒽为次主要化合物, 玉珠峰冰川中芴的含量比其他三条冰川都高. 如图 4 所示, 七一冰川、玉珠峰冰川、小冬克玛底冰川和古仁河口冰川中 2~4 环多环芳烃的平均含量占总多环芳烃的百份含量分别是 88%, 98.75%, 94.34% 和 95.95%. 结合达索普冰川与东绒布冰川也以 2~4 环多环芳烃为主的分布特征, 说明在青藏高原冰川雪冰中检测到的多环芳烃都以低分子量化合物为主. 这种分布特征与加拿大北极的褐色雪事件[24]和格陵兰冰盖类似[25-26], 但是与气溶胶[27]和沉积物[28]相反, 后者主要以荧蒽和芘为主, 高分子量的多环芳烃占了较大比例.

大量事实证明, 长距离大气传输和干湿沉降是高海拔地区输入POPs的主要途径[29]. 多环芳烃是半挥发性有机污染物, 以气态和颗粒态两种形式存在于大气中. 其中, 分子量较小的多环芳烃(<202)主要以气态形式存在, 而分子量较大(>202)的多环芳烃则倾向于以颗粒态形式出现[30]. Daly和Wania[31]研究证明, 半挥发性有机化合物的分布特征主要取决于它们的物理化学性质以及这些地区的环境和气候

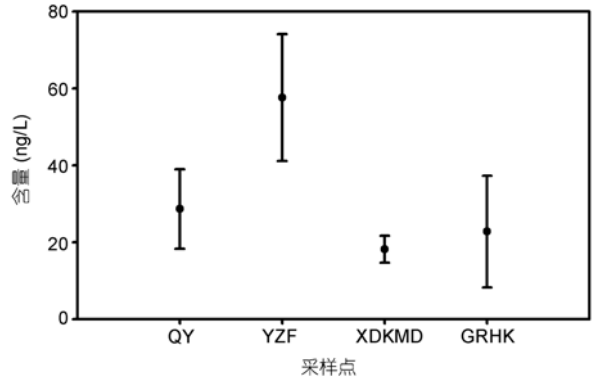


图 2　不同采样点 PAHs 的总含量

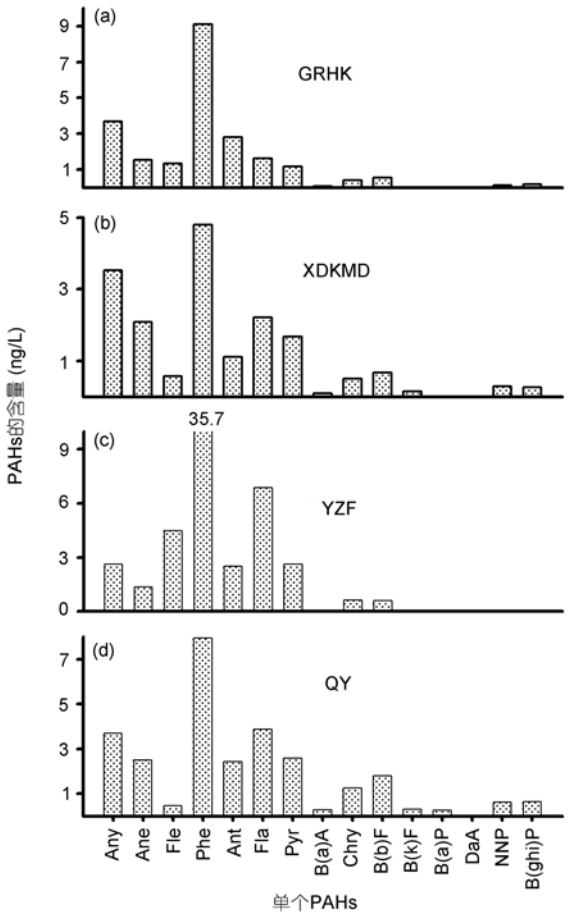


图 3　不同冰川中单个多环芳烃的平均含量

条件. 青藏高原冰川雪冰中多环芳烃的组成与偏远地区类似, 以低分子量化合物为主, 主要原因是由于它们离源区较远. 而与气溶胶、沉积物的差别则主要是由于不同分子量的多环芳烃在物理化学性质和传输机制上(即大气蒸汽压)有很大的差异, 引起轻重多环芳烃组分在传输过程中分馏. 排放到大气中的多环芳烃, 由于它们在大气迁移过程中发生组成分异, 分子量较低的多环芳烃因为挥发性较好, 迁移距离更远, 更趋向于向高海拔或高纬度地区富集, 温度降低后, 它们迅速冷凝或被具有高度吸附性能的细小尘埃所吸附, 然后被降雪捕获进入冰川. 高分子量的多环芳烃, 如5环和6环的苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、二苯并[a, h]蒽、苯并[ghi]苝和茚并[1,2,3-cd]芘, 它们则更倾向于吸附在大气颗粒物上进行迁移, 在到达高海拔地区之前会优先沉积[32,33], 一旦从大气中沉积, 它们往往储存在土壤-水-植物系

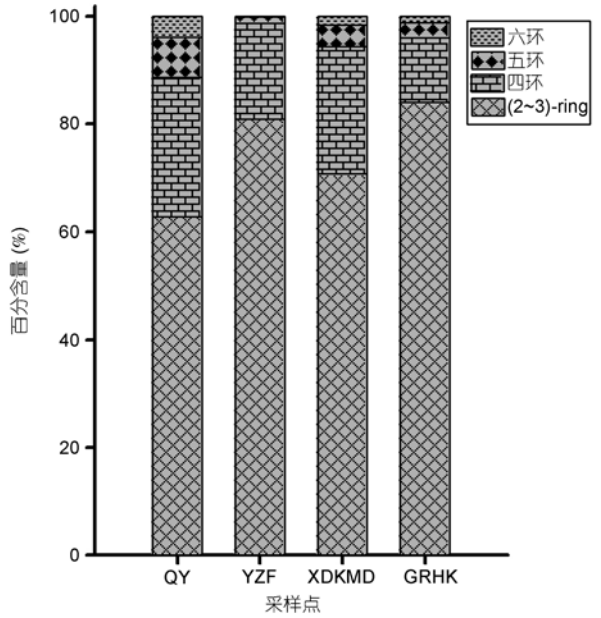


图 4　不同冰川中不同环数多环芳烃的百分含量

三环多环芳烃包括二氢苊、苊、芴、菲和蒽, 四环包括荧蒽、芘、苯并[a]蒽和屈, 五环包括苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘和二苯并[a,h]蒽, 六环包括茚并芘和苯并(ghi)苝

统[34], 而不是迁移到高海拔地区. 另外, 轻重组分的相对百分含量可能也与采样地点的气候、环流特征、海拔高度以及粉尘的含量和来源等诸多因素有关.

2.2　PAHs 的来源

2.2.1　比值法

人为源中, 多环芳烃及其衍生物主要是由化石燃料(煤和石油)、机动车辆尾气排放以及木材、塑料经不完全燃烧或在还原性气氛中热分解形成的. 许多学者利用相同分子量和相似结构多环芳烃之间的比值来识别污染源. Guinan等[35]用菲/蒽(Phe/Ant)和荧蒽/芘(Fla/Pyr)的比值来判定多环芳烃的来源, 用以区分原油污染和不完全燃烧热解源的多环芳烃. 认为燃烧产生的多环芳烃Phe/Ant小于 10, 而Fla/Pyr大于 1, 而且Fla/Pyr比值接近于 1.4 为煤燃烧源, Fla/Pyr比值接近于 1, 来自木材的燃烧[36]; 油成因来源的多环芳烃Phe/Ant大于 10, 而Fla/Pyr小于 1. 根据Yunker等[37]归纳的结果, Fla/(Pyr+Fla)比值小于 0.4 则意味着石油污染来源, 大于 0.5 则主要是木材、煤燃烧来源, 位于 0.4~0.5 之间则意味着石油及其精炼产品的燃烧来源; Ant/(Phe+Ant)比值小于 0.1 时, 主要是石油类污染, 大于 0.1 时以不完全燃烧产物为主. 由图 5 可见, 玉珠峰冰川大部分雪样以及小冬克玛底冰川个别雪样中Phe/Ant大于 10, Ant/(Phe+Ant)比值小于 0.1 时, 说明玉珠峰冰川可能受到了石油污染(玉珠峰冰川雪样中正构烷烃的CPI值接近于 1 也证实了这一点[38]). 其他雪样中, Phe/Ant范围在 0.73~12.87, 平均值小于 10, Fla/Pyr范围在 0.87~1.75, 平均值大于 1, Ant/(Phe+Ant)范围在 0.07~0.58, 比值大于 0.1, Fla/(Pyr+Fla)范围在 0.47~0.64, 平均值大于 0.4, 通过以上比值可初步判断除玉珠峰冰川受到了石油污染, 其他 3 条冰川中的多环芳烃主要来自化石燃料的不完全燃烧.

2.2.2　因子分析法

由于多环芳烃种类繁多, 且不同化合物在形态、物理化学性质上均存在较大的差异. 本研究也对除

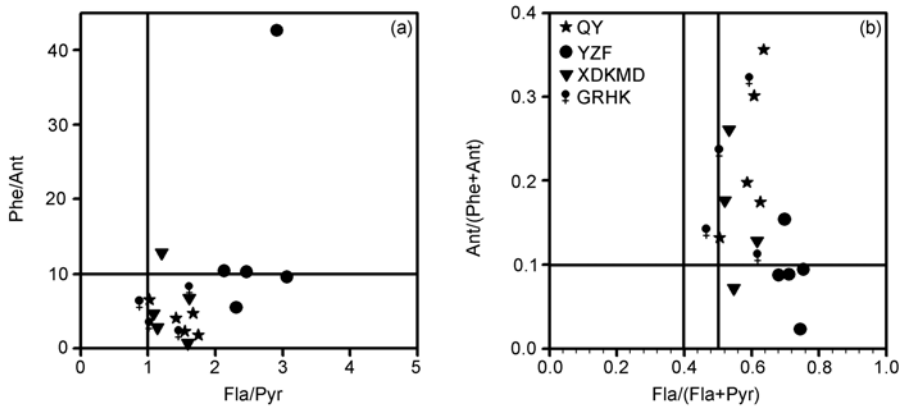


图 5　Phe/Ant 与 Fla/Pyr 和 Ant/(Ant+Phe)与 Fla/(Fla+Pyr)的交叉图

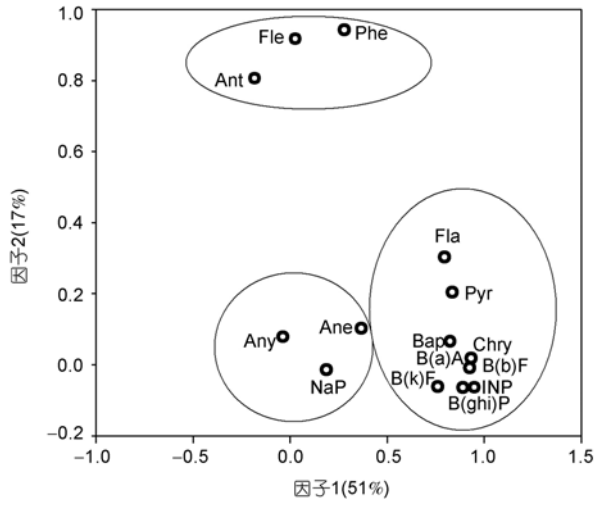


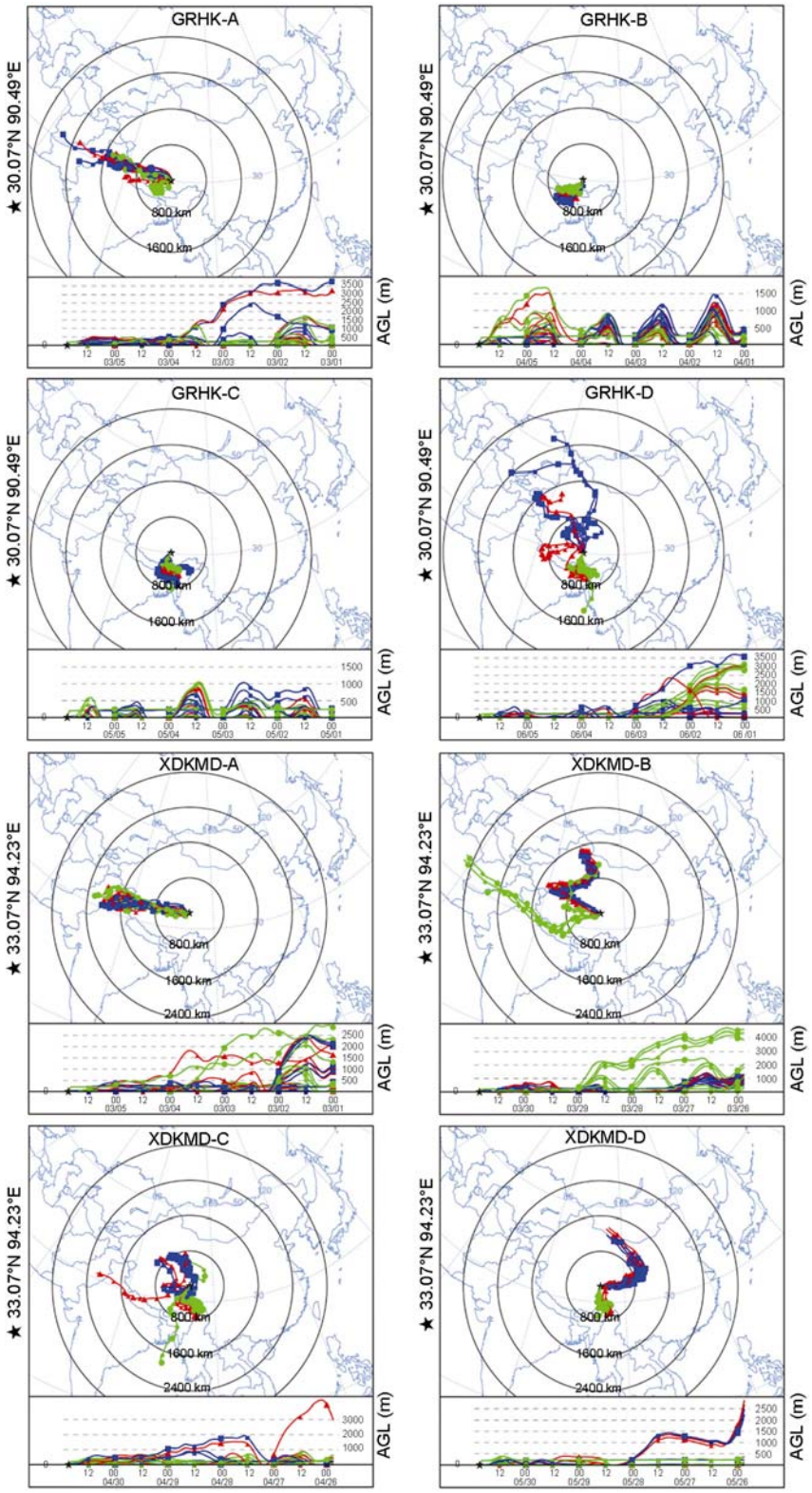
图 6　青藏高原冰川中 PAHs 的因子载荷

玉珠峰冰川以外的三条冰川进行了主成分分析(Principal Component Analysis, PCA). 因为二苯并[a]蒽的含量低于仪器的检测限, 故只对这三条冰川中的 15 个多环芳烃进行了因子分析. 根据特征值大于 1 的提取原则, 得出 2 个主因子, 分别解释了总变量的 50.82%和 17.25%, 并利用方差最大Varimax正交因子旋转法进行了因子旋转, 结果如图 6. 由图 6 可见, 15 个变量可分为 3 组, 右下角一组在变量荧蒽、芘、苯并[a]蒽、屈、苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[ghi]苝等化合物上有很高的载荷系数, 它们均是高分子量和高环数的多环芳烃. 其中, 苯并[k]荧蒽、茚并[1,2,3-cd]芘和苯并[ghi]苝等是作为机动车尾气排放的特征标志物, 已被众多的研究所证实[39]. 荧蒽和芘主要来自于煤和石油的燃烧产生[40]. 因此, 我们认为因子 1 代表了煤和石油的燃烧以及机动车尾气排放的混合源. 上面一组包括菲、芴和蒽, 它们都是三环的多环芳烃. 其中菲的载荷系数最高, 其次为芴和蒽. 菲和芴被认为主要是来自生物质和煤的低温燃烧产生[41]. Mastral[42]研究表明, 芴是不同条件下煤燃烧时排放出多环芳烃中含量最高的化合物. Khalili等[43]也通过实验证实, 芝加哥炼焦炉排放的多环芳烃中芴和其他轻组分化合物占优势. Simcik等[44]也将芴和蒽视为焦炉燃烧源的因子特征. 由此可见, 因子 2 主要体现了生物质和煤的低温燃烧产生多环芳烃的排放特征. 左下角一组二氢苊、萘和苊的载荷系数都很高, 这三种低环数化合物有很高的蒸汽压, 在大气中呈气态形式存在, 主要以气-雪界面交换的方式大量进入冰川, 并主要以溶解相形式存在, 因此, 气-雪界面交换作用可能是导致冰川中二氢苊、萘和苊含量较高的主要原因. 二氢苊和苊也被认为是指示机动车排放的特征化合物之一[43].

综合比值法和因子分析法判断青藏高原冰川中的多环芳烃主要来自煤和化石燃料的低温燃烧. 青藏高原地处中低纬度高海拔地区, 平均海拔超过 4000 m, 是全球最高最大的高原, 受季风、地中海、印度洋、孟加拉湾工业区长途传输气团的影响. 加之我国是一个以煤炭资源为主要能源的国家, 尤其在我国北方, 燃煤是空气中多环芳烃的重要污染源. 另外, 人口的剧烈增长, 机动车使用的增加都会导致多环芳烃增加, 这些排放到空气中的多环芳烃都会随着季风的传输而到达青藏高原.

3　气团轨迹示踪

为了追踪这 4 条冰川雪坑样品代表时段内的水汽来源, 利用美国NOAA气象资料提供的HYSLPIT4气团轨迹模型结合FNL气象数据库(http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html), 通过反向轨迹模式计算到达这 4 条冰川的气团运动轨迹. 图 7 显示的是古仁河口冰川、小冬克玛底冰川、玉珠峰冰川和七一冰川雪坑代表时段内不同气团的运动轨迹. 如图 7 中GRHK-A~D所示, 古仁河口冰川 6 月和 3 月主要受西风环流所携带的中亚及我国西北干旱区粉尘的影响, 而 4~5 月主要受南亚季风环流携带的印度次大陆的大气污染物的影响. 田立德等[45]研究指出, 唐古拉山南北不同性质气团的差异造成该区南北两侧水汽来源不同. 唐古拉山以北水汽主要源自内陆, 而以南则源自海洋. 由于古仁河口冰川位于高原中南部, 而且其雪冰样品采集于 2008 年 6 月初, 因此可以推断该冰川中检测到的有机污染物来自中亚及我国西北干旱区. 图 7 中XDKMD-A~D显示唐古拉小冬克玛底冰川既受到了内陆局地水汽的影响, 也受到了少量西南季风带来的海洋性气团的影响. 因此在雪坑样品所代表的时段内, 小冬克玛底冰川中检测到的有机污染物源自西风环流途径的中亚及我国西北干旱区. 玉珠峰冰川和七一冰川都处于高原东北部, 而且玉珠峰冰川周围海拔高, 冬春季环境温度很低, 不利于污染物的扩散, 使污染物在原地积累. 七一


GRHK-A
GRHK-B
GRHK-C
GRHK-D
XDKMD-A
XDKMD-B
XDKMD-C
XDKMD-D
★ 30.07°N 90.49°E
★ 33.07°N 94.23°E
800 km
1600 km
2400 km
AGL (m)

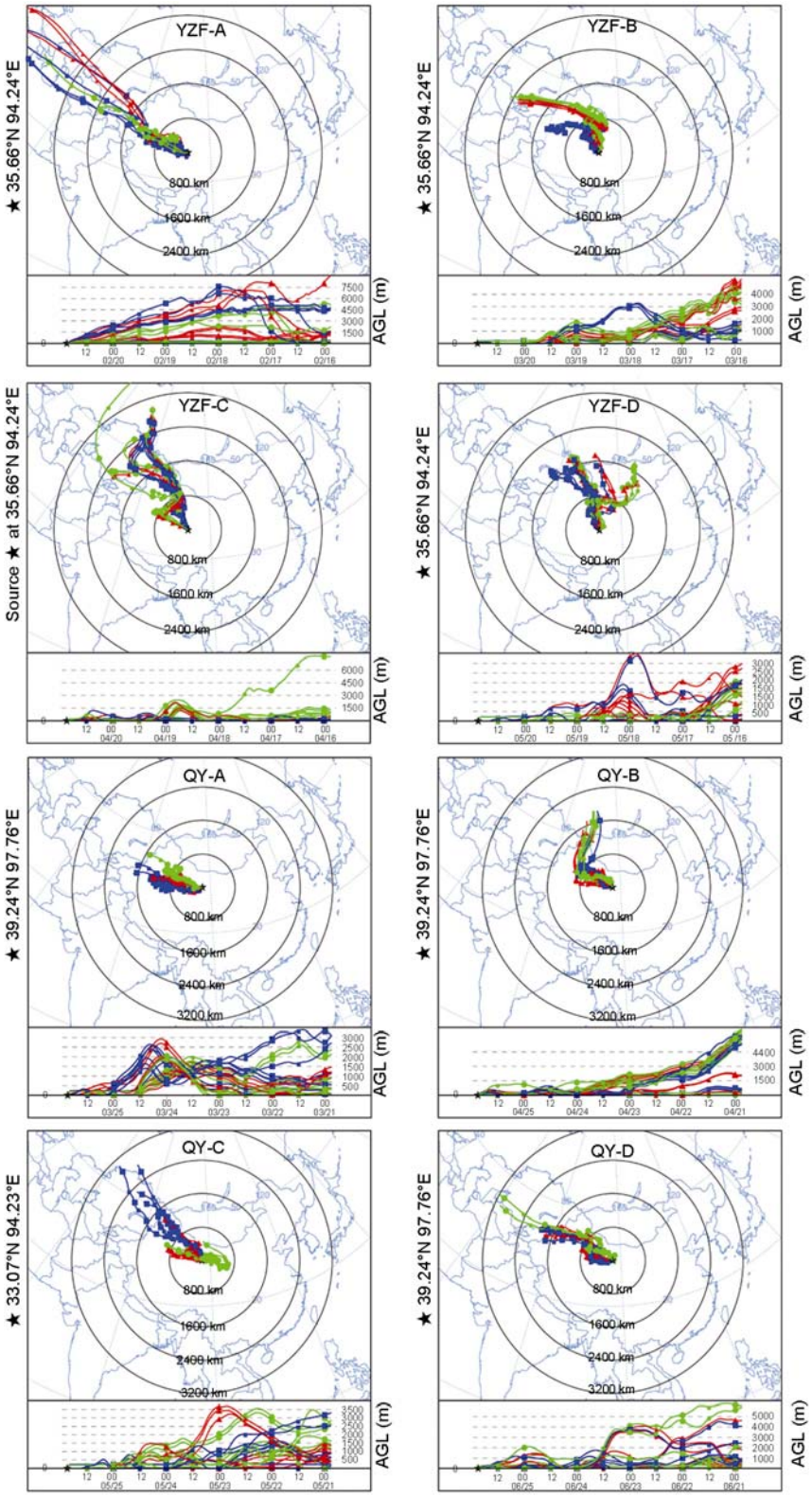


图 7　气团反向轨迹示意图

GRHK-A~D 依次为: 古仁河口冰川 2008 年 3 月 1~5 日, 4 月 1~5 日, 5 月 1~5 日, 6 月 1~5 日; XDKMD-A~D 依次为: 小冬克玛底冰川 2008 年 3 月 1~5 日, 3 月 26~30 日, 4 月 26~30 日, 5 月 26~30 日; YZF-A~D 依次为: 玉珠峰冰川 2008 年 2 月 16~20 日, 3 月 16~20 日, 4 月 16~20 日, 5 月 16~20 日; QY-A~D 依次为: 七一冰川 2008 年 3 月 21~25 日, 4 月 21~25 日, 5 月 21~25 日, 6 月 21~25 日

冰川的水汽主要来自西北方向, 可能来源于附近的内陆蒸发或干燥的西风气流在经过相对温暖水体时的快速蒸发, 由季风带来的水汽较少. 图 7 中 YZF-A~D 和 QY-A~D 表明玉珠峰冰川和七一冰川的气团在雪坑样品所代表的时段内也来自中亚及西北干旱区. 总之, 虽然古仁河口冰川和小冬克玛底冰川都受到了海洋性水汽来源的影响, 但这两条冰川和玉珠峰冰川以及七一冰川一样, 雪坑代表时段内冰雪中的有机污染物主要源自西风环流途径的中亚及我国西北干旱区.

4 结论

本研究在青藏高原 4 条典型冰川雪冰中检测了美国环保署规定的 16 种优控多环芳烃. 结果表明, 多环芳烃的含量在玉珠峰冰川中最高, 小冬克玛底冰川中最低, 七一冰川高于古仁河口冰川. 4 条冰川雪冰中的多环芳烃主要以 2~4 环低分子量的化合物为主, 而且都以菲的含量最高, 再结合多环芳烃的特征比值和因子分析, 说明青藏高原地区冰川中的多环芳烃主要来自煤和生物质的低温燃烧, 机车尾气也贡献了部分多环芳烃. 气团轨迹示意图表明, 这 4 条冰川雪坑代表时段内雪冰中的有机污染物主要源自西风环流途径的中亚及我国西北干旱区. 通过对青藏高原不同区域冰川雪冰中多环芳烃的含量研究, 我们可以及时地对其已经或将要带来的环境污染做出相应的防止措施. 同时还可以认识到人类活动在雪冰中所留下的污染痕迹, 从而探讨雪冰中的有机污染物与环境生态、气候变化和人类活动的关系.

致谢 感谢 2008 年青藏线冰川科学考察队全体队员的热心帮助. 审稿专家提出了建设性的意见, 在此表示衷心的感谢.

参考文献

1 Olivella M A, Ribalta T G, de Febrer A R, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine waters after Mediterranean forest fires. Sci Total Environ, 2006, 355: 156—166
2 Ribes A, Grimalt J O, Garcia C J T, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in mountain soils of the subtropical Atlantic. J Environ Qual, 2003, 32: 977—987
3 Wilson S C, Jones K C. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. Environ Pollut, 1993, 81: 229—249
4 Bake S O, Field R A, Goldstone M E, et al. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. Water Air Soil Pollut, 1991, 60: 279—300
5 Simoneit B R T. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution. Environ Sci Pollut Res, 1999, 6: 159—169
6 Garban B, Blanchoud H, Motelay-Massei A, et al. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: Trends from urban to remote sites. Atmos Environ, 2002, 36: 5395—5403
7 Vehviläinen J, Isaksson E, Moore J C, et al. A 20th-century record of naphthalene in an ice core from Svalbard. Ann Glaciol, 2002, 35: 257—260
8 Van Meter P C, Mahler B J, Furlong E T. Urban sprawl leaves its PAH signature. Environ Sci Technol, 2000, 34: 4064—4070
9 Chen B, Xuan X, Zhu L, et al. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou city, China. Water Res, 2004, 38: 3558—3568
10 Yang X Y, Okada Y, Tang N, et al. Long range transport of polycyclic aromatic hydrocarbons from China to Japan. Atmos Environ, 2007, 41: 2701—2718
11 Sanders M, Sivertsen S, Scott G. Origin and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments from the Savannah River. Arch Environ Contam Toxicol, 2002, 43: 438—448
12 Savinov V M, Savinova T N, Matishov G G, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia. Sci Total Environ, 2003, 306: 39—56
13 Tao S, Cui Y H, Xu F L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin. Sci Total Environ,

2004, 320: 11—24
14 Honda K, Mizukami M, Ueda Y, et al. Residue level of polycyclic aromatic hydrocarbons in Japanese paddy soils from 1959 to 2002. Chemosphere, 2007, 68: 1763—1771
15 Wania F, Hoff J T, Jia C Q, et al. The effects of snow and ice on the environmental behavior of hydrophobic organic chemicals. Environ Pollut, 1998, 102: 25—41
16 Meyer T, Wania F. Organic contaminant amplification during snowmelt. Water Res, 2008, 42: 1847—1865
17 Carrera G, Fernandez P, Vilanova R M, et al. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. Atmos Environ, 2001, 35: 245—254
18 Nemirovskaya I A, Organic compounds in the snow-ice cover of eastern Antarctica. Geochem Int, 2006, 44: 825—834
19 Jaffrezo J L, Masclet P, Clain M P, et al. Transfer function of polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere to the polar ice. I: Determination of atmospheric concentrations at dye 3, Greenland. Atmos Environ, 1993, 27A: 2781—2785
20 Loewen M D, Sharma S, Tomy G, et al. Long range atmospheric transport and deposition of persistent organic pollutants and mercury in the Himalaya. Aquat Eco Heal Mana, 2005, 8: 223—233
21 Wang X P, Yao T D, WangP L, et al. The recent deposition of persistent organic pollutants and mercury to the Dasuopu glaciers, Mt. Xixiabangma, central Himalayas. Sci Total Environ, 2008, 394: 134—143
22 Wang X P, Xu B Q, Kang S C, et al. The historical residue trends of DDT, hexachlorocyclohexanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in an ice core from Mt. Everest, central Himalayas, China. Atmos Environ, 2008, 42: 6699—6709
23 王小萍, 姚檀栋, 丛志远, 等. 珠穆朗玛峰地区土壤和植被中多环芳烃的含量及海拔梯度分布. 科学通报, 2006, 51: 2517—2525
24 Welch H E, Muir D C G, Billeck B N, et al. Brown snow: A long-range transport event in the Canadian Arctic. Environ Sci Technol, 1991, 25: 280—286
25 Jaffrezo J L, Clain M P, Masclet P, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of Greenland, geochemical use of these atmospheric tracers. Atmos Environ, 1994, 28: 1139—1145
26 Kawamura K, Suzuki I, Fuji Y, et al. Ice core record of polycyclic aromatic hydrocarbons over the past 400 years. Naturwissenschaften, 1994, 81: 502—505
27 Bodnár E, Hlavay J. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on the Lake Balaton, Hungary. Microchem J, 2005, 79: 213—220
28 Mille G, Asia L, Guiliano M, et al. Hydrocarbons in coastal sediments from the mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). Mar Pollut Bull, 2007, 54: 566—575
29 Franz T P, Eisenreich S J. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota. Environ Sci Technol, 1998, 32: 1771—1778
30 Su Y, Lei Y D, Wania F, et al. Regressing gas/particle partitioning data for polycyclic aromatic hydrocarbons. Environ Sci Technol, 2006, 40: 3558—3564
31 Daly G L, Wania F. Organic contaminants in mountains. Environ Sci Technol, 2005, 39: 385—398
32 Peters A J, Gregor D J, Teixeira C, et al. The recent depositional trend of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon to the Agassiz Ice Cap, Ellesmere Island, Canada. Sci Total Environ, 1995, 160/161: 167—179
33 Wang X P, Yao T D, Cong Z Y. Gradient distribution of persistent organic contaminants along northern slope of central-Himalayas, China. Sci Total Environ, 2006, 372: 193—202
34 Liu X, Zhang G, Jones K C, et al. Compositional fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum plumaeformae* WILS.) from the northern slope of Nanling Mountains, South China. Atmos Environ, 2005, 39: 5490—5499
35 Guinan J, Charlesworth M, Service M, et al. Sources and geochemical constraints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments and mussels of two Northern Irish Sea-loughs. Mar Pollut Bull, 2001, 42: 1073—1081
36 Lee M L, Prado G P, Howard J B, et al. Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by chromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. Biomed Mass Spectrom, 1977, 4: 182—185
37 Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Org Geochem, 2002, 32: 489—515
38 李全莲, 王宁练, 武小波, 等. 青藏高原雪冰中正构烷烃的组成特征及其环境意义. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2009, 39: 1279—1287
39 Grimmer G, Jacob J, Naujack K W, et al. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils-inventory by GC, GC -MS. PAH in environmental Materials: Part 3, Fresenius. Analyt Chem, 1983, 316: 29—36

40 Masclet P, Hoyau V, Jaffrezo J L, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition on the ice sheet of Greenland. Part I: Superficial snow. Atmos Environ, 2000, 34: 3195—3207

41 Mai B X, Qi S H, Zeng E Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis. Environ Sci Technol, 2003, 37: 4855—4863

42 Mastral A M, Callén M, Murillo R. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables. Fuel, 1996, 75: 1533—1536

43 Khalili N R, Scheff P A, Holsen T M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. Atmos Environ, 1995, 29: 533—542

44 Simcik M F, Eisenreich S J, Lioy P J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. Atmos Environ, 1999, 33: 5071—5079

45 田立德, 姚檀栋, 孙维贞, 等. 青藏高原南北降水中δD和δ^{18}O关系及水汽循环. 中国科学D辑: 地球科学, 2001, 31: 214—220