

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.11.009

中国淡水环境中典型持久性有机污染物 (POPs) 的污染现状与分布特征^{*}

员晓燕^{1,2} 杨玉义¹ 李庆孝³ 王 俊^{1**}

(1. 中国科学院武汉植物园水生植物与流域生态重点实验室, 武汉, 430074;
2. 中国科学院大学, 北京, 100049; 3. 美国夏威夷大学分子生物与工程学系, 美国夏威夷 檀香山, 96822)

摘 要 持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs) 因其对环境和人类健康的严重危害而成为倍受关注的全球性环境问题. 水环境是 POPs 的主要环境归宿之一, 研究淡水环境中 POPs 污染对于了解 POPs 的环境生物地球化学过程及其生态风险具有重要意义. 本文从水体、沉积物及水生生物 3 种介质, 系统总结了 POPs 在中国部分淡水环境中的污染水平及其可能的来源, 提出了研究存在的问题和进一步研究的重点.

关键词 持久性有机污染物, 淡水环境, 水污染, 生物积累.

持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, 简称 POPs) 由于其长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性, 对人类健康和生态环境具有严重危害而受到人们的重视^[1-3]. 近年来, POPs 对淡水环境的污染日益严重, 使其成为各国科学界和政府广泛关注的热点.

本文从水体、沉积物及水生生物 3 种不同的环境介质综述了淡水环境中持久性有机污染物的污染现状与分布特征, 以期为淡水环境中持久性有机污染物的研究提供参考.

1 水体中持久性有机污染物的含量与分布

我国虽然淡水资源总量丰富, 但人均占有量不到世界人均占有量的 1/3, 许多水体受到不同程度的污染, 且污染程度不断加剧^[4-5]. 在我国七大水系的 398 个水质监测断面中, 劣 V 类水质断面占 15.3%^[6]. 七大河中均检出多种 POPs, 其中松花江、淮河、海河和珠江流域较为严重^[9-21].

1.1 水体中多环芳烃 (PAHs) 的分布

目前已检测的水体中 PAHs 的浓度均在 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级以下 (表 1). 水体中 PAHs 浓度 $>10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时表明水体受到严重污染, 而在 $10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 以内则表明水体受到工业源、船运、大气沉降和城市径流 PAHs 的影响^[8]. 中国大部分水体直接含有 PAHs 的量符合相关的环境质量标准, 在部分工业发达地区河段水体中 PAHs 含量偏高, 应引起高度重视.

由于 PAHs 疏水性强, 在水中溶解度小, 因此水中 PAHs 的分布呈现出以小分子量的单体为主, 分子量较高、环数较大 PAH 单体含量相对较少的特征. 陈宇云等^[16] 发现钱塘江水体中低分子量的 PAHs 含量高达 79.5%. 采样位置的不同对水体中 PAHs 的分布也会带来差异, 杨清书等^[19] 发现珠江广州段水柱中 PAHs 垂向分布具有环数越高, 在下层水体中含量越高的特征.

湖泊及水库因其自身流动性较差, 水交换周期比江河长, 对污染物稀释能力差, 一旦受到 PAHs 污染更不容易恢复, 污染程度较重. 郑曦^[14] 等发现微山湖养殖湖区水体中 PAHs 处于中等偏高污染水平, 部分区域甚至到达严重污染水平, 其污染源来自于养殖船只的石油泄漏以及煤炭、木材与石油的不完全燃烧.

2012 年 12 月 11 日收稿.

^{*} 中国科学院百人计划启动基金 (54Y254411K01041); 国家自然科学基金面上项目 (31270380); 湖北省自然科学基金 (2012FFB07301) 资助.

^{**} 通讯联系人, Tel:027-87510722; E-mail:wangjun@wbgeas.cn

表 1 各地水体中 PAHs 浓度水平
Table 1 PAH levels in water of different rivers

采样地点	采样时间	浓度范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	检测 PAHs 种类	参考文献
松花江流域	2010. 12	0. 02—0. 08	15	[9]
黄河兰州段	2003. 11	3. 39—13. 88	14	[10]
黄河中下游	2004. 06	0. 18—0. 37	15	[11]
小白洋淀	2007. 10	0. 04—0. 07	15	[12]
天津地区河流	2004. 07	0. 04—1. 27	16	[13]
微山湖养殖湖区	2009. 07	5. 35—12. 97	16	[14]
巢湖	2009. 08	0. 09—0. 37	16	[15]
钱塘江	2006. 07	0. 07—1. 84	15	[16]
长江武汉段	2005. 12	0. 24—6. 23	16	[17]
西江	2003. 11	0. 04—0. 14	15	[18]
珠江广州段	2001. 10	0. 98—2. 88	16	[19]
贵州百花湖	2009. 09	0. 42—0. 76	16	[20]
贵州红枫湖	2005. 05	0. 17—0. 34	16	[21]

1.2 水体中多氯联苯(PCBs)的分布

中国在 2002 年正式执行的地表水环境质量标准(GB3838—2002)中将多氯联苯类列为特定项目. 目前已检测的水体中 PCBs 的浓度均在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级以下(表 2). 一般认为,未受污染淡水中 PCBs 含量应低于 $0.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,中等污染河流与港湾的 PCBs 含量为 $50\text{—}500\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,重度污染河流中 PCBs 的含量高于 $500\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [22]. 从表 2 可以看出,除了淮河、福建九龙江口(部分地区出现重度污染)出现中等污染的情况外,其余河流均呈现出轻度污染状况.

多氯联苯在水体中一般是以低氯取代的单体为主. Li 等[28]对长江中游重庆至宜昌段表层水样分析发现支流中 PCB8、PCB28、PCB52 和 PCB118 是优势单体,而干流中 PCB2 和 PCB28 是优势单体. 这是因为低氯取代的 PCBs 溶解度高于高氯取代的 PCBs. 但张祖麟等[27]对九龙江口水体中的 12 种 PCBs 分析则发现含 6—7 氯的高氯联苯 PCB194、PCB180 和 PCB153 在表层水和间隙水中,含量都在 60% 以上,而低氯联苯的含量相对较低. 这可能与高氯联苯不易挥发,化学性质稳定,在水体中有相对较长保留时间有关,也可能与当地污染源中高氯 PCB 单体含量偏高有关.

表 2 各地水体中 PCBs 浓度水平
Table 2 PCB levels in water of different rivers

采样地点	采样时间	平均浓度/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	浓度范围/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	同系物数量	参考文献
淮河	2005. 01 *	—	46. 80—194. 60	57	[24]
海河	2004. 08	0. 76	0. 31—3. 11	12	[25]
东湖	1994. 06	2. 74	—	23	[26]
福建九龙江口	1999. 06	355. 00	0. 36—1505. 00	12	[27]
长江重庆至宜昌段	2010. 11	13. 25	3. 81—46. 69	28	[28]
长江南京段	1998. 05	—	1. 22—2. 32	6	[29]
珠江广州段	2000. 05	2. 30	0. 70—3. 96	—	[30]

注: * 表示发表时间;—表示缺数据.

多氯联苯在水体中的分布,还与水文条件、污染源排放点、河床特征等多方面条件相关. 蒋新等[29]对长江南京段水及悬浮物中多氯有毒有机污染物分析发现水及悬浮物中 PCBs 总量呈现出随着离南京越远,下游含量逐渐减少的特点. 聂湘平等[30]对珠江广州段的研究发现,珠江广州段水体中多氯联苯类有机污染物含量与水流方向无关,这可能与珠江受南海潮汐运动影响有关.

1.3 水体中有机氯农药(OCPs)的分布

有机氯农药由于难降解和高生态毒性而受到广泛重视[31]. 目前已检测的有机氯农药,多以六六六

(HCHs)和滴滴涕(DDTs)为代表. 根据国标《生活饮用水水源水质标准》(CJ3020-93)的规定,六六六(HCHs)质量浓度 $\leq 1000\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,滴滴涕(DDTs)质量浓度 $\leq 5000\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[32]. 目前已检测的水体中OCPs的浓度均在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 级以下(表3). 根据已有数据,除白洋淀水体中HCHs超过标准外,其余均未超标.

表3 各地水体中HCHs、DDTs和OCPs浓度水平
Table 3 HCHs, DDTs and OCPs levels in water of different rivers

采样地点	采样时间	HCHs 浓度/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	DDTs 浓度/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	OCPs 浓度/ ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	检测 OCPs 种类	参考文献
白洋淀	1995.06	300—2000	ND—900	—	—	[33]
官厅永定河	2000.11	0.09—53.50	ND—46.80	4.20—96.90	18	[34]
洪湖	2005.01	0.97—9.78	0.42—1.60	—	—	[35]
淮河水苏段	2003.02	1.11—7.55	4.45—78.87	26.27—124.39	16	[36]
黄浦江	2004.01	42.13—75.47	3.83—20.90	87.28—148.97	20	[37]
苏州河	2004.02	17—90	17.00—99.00	158—527	20	[38]
钱塘江	2005.10	0.74—202.80	0.40—97.54	7.68—269.40	13	[39]
兴化湾	2006.07	0.82—22.94	1.08—15.72	20.22—56.31	19	[40]
西江	2006.06	—	—	3.77—15.57	17	[41]

注:ND表示低于检测限;—表示缺数据.

有机氯农药在我国河流中多呈现出枯水期含量高于丰水期的特征. 例如张菲娜等^[40]对福建兴化湾河水的检测结果发现枯水期OCPs的质量浓度明显高于丰水期,其主要原因是丰水期河水水量较大,起到了稀释作用. 但夏凡等^[37]通过对黄浦江表层水体中的OCPs分析,发现黄浦江表层水体中有机氯农药呈现较明显的季节性变化,依次为:丰水期>平水期>枯水期,这是因为丰水期农田径流和土壤剥蚀作用加强.

在我国河流湖泊中,除HCHs和DDTs之外,其他种类的OCPs检测相对较少. 康跃惠等^[34]对官厅水库—永定河水系中有机氯农药的测定发现除HCHs、DDTs外,七氯、艾氏剂、异狄氏剂、甲氧-DDT也普遍存在,这与本地区曾大量使用该类农药有关. 田耘等^[42]对湘江长沙段水源保护区7种POP_s进行调查,除六氯苯和 $o',p',\text{-DDT}$ 在个别断面未能检出外,其他断面所测POP_s均有检出,浓度在 $0.27\text{--}2.27\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,但均远低于已有的国家或国际标准,尚未对饮用水安全构成明显威胁.

2 沉积物中持久性有机污染物的含量与分布

沉积物被认为是持久性有机污染物在水体中的主要归宿,其可以反映出该处水源较长时期内受污染的状况. 在一定条件下,蓄积在沉积物中的污染物又能通过再悬浮作用再次进入水体,造成水体的二次污染和对水生生物的毒害,因而对沉积物中POP_s的监测更为关键.

2.1 沉积物中多环芳烃(PAHs)的分布

多环芳烃在水相中含量一般很低,但其易与颗粒物结合而沉降于水底,因此沉积物是多环芳烃的主要环境归宿之一. 从全球范围来看,沉积物中多环芳烃的含量范围为 $1\text{--}760000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中等污染程度范围在 $1000\text{--}10000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间^[43]. 如表4数据所示,除骆马湖、天目湖、太湖及长江南京段浓度较低外,其余多数均处于中等污染水平.

多环芳烃在沉积物中的分布表现出环数较大的PAHs占优势的特点. 许士奋等^[50]报道了长江南京段和辽河新民段沉积物中多环芳烃含量呈现以五环>四环>三环>六环顺序递减的现象. 这是因为环数较大的PAHs更容易沉降和被沉积物吸附,而环数较少的PAHs更容易挥发和随水相迁移,不容易沉到底部. 但这一特点并不具有普遍性,袁旭音等^[49]分析了太湖沉积物中15种多环芳烃,发现大于或等于四环的PAHs约占总量的52.8%,仅略高于低分子量PAHs.

沉积物中PAHs的含量多与其总有机碳(TOC)含量呈显著正相关关系. 赵健等^[44]对保定市唐县的西大洋水库分析,发现西大洋水库表层沉积物和剖面沉积物中低环和高环PAHs的含量均与有机碳有较好的正相关关系,且高环PAHs组分与有机碳百分含量的相关性更强. 除此之外,沉积物中PAHs含量

还受到水力、污染源等条件的影响.

表 4 各地沉积物中 PAHs 浓度水平

Table 4 PAH levels in sediment of different rivers (dry weight)				
采样地点	采样时间	浓度范围/(ng·g ⁻¹)	同系物数量	参考文献
黄河兰州段	2003.11	1813.01—3130.00	14	[10]
小白洋淀	2007.10	466.91—1366.40	15	[12]
西大洋水库	2007.11	422.36—1052.90	16	[44]
微山湖	2009.07	324.93—1576.65	16	[45]
南四湖	2007.04	163.00—2983.79	15	[46]
骆马湖	2009.07	189.13—725.94	16	[47]
江苏天目湖	2006.05	287.50—713.93	16	[48]
太湖	2004.11	253.59—643.61	15	[49]
长江武汉段	2005.12	31.11—4813.20	16	[17]
长江南京段	2000.02 *	213.80—550.32	17	[50]

注: * 表示发表时间.

我国河流中 PAHs 在水相、沉积相和悬浮颗粒相中的浓度分布不均匀,小白洋淀^[12]、黄河兰州段^[10]和长江武汉段^[17]都表现出悬浮颗粒相 > 沉积相 > 水相的特征. 并且水相中 PAHs 主要是 2—4 环,悬浮颗粒相中从低环到高环均有检出,而沉积相中 3 环以上的 PAHs 检出率较高.

2.2 沉积物中多氯联苯(PCBs)的分布

我国水体沉积物中 PCBs 的含量相比 PAHs 较低(表 5). 一般而言,沉积物中 PCBs 总量大于 10 ng·g⁻¹就被认为有污染,在 50 ng·g⁻¹以上为中度到重度污染^[51]. 从表 5 可以看出,松花江、海河和珠江广州段沉积物中 PCBs 达到中度污染水平,在松花江的部分监测点,甚至达到重度污染水平.

表 5 各地沉积物中 PCBs 浓度水平

Table 5 PCB levels in sediment of different rivers (dry weight)				
采样地点	采样时间	浓度范围/(ng·g ⁻¹)	同系物数量	参考文献
松花江	2008.07	0.83—125.53	137	[52]
海河	2006.10	1.90—81.00	12	[53]
官厅永定河	1997.07	0.81—9.72	26	[54]
黄河中下游	2005.09 *	ND—5.98	—	[55]
长江南京段	1998.05	0.14—4.00	6	[29]
淮河信阳段和淮南段	2001.03 *	6.34—8.24	57	[57]
太湖	2000.08	0.37—4.00	6	[58]
钱塘江富阳—杭州段	2005.09	2.78—16.54	7	[59]
珠江广州段	2000.05	12.88—65.31	—	[30]

注: * 表示发表时间;ND 表示低于检测限.

我国水体沉积物中 PCBs 多是低氯取代物. 王子健等^[57]发现淮河信阳和淮南段沉积物中 PCBs 大多是 2—5 氯取代物. 孙艳等^[56]发现黄河中下游沉积物中 PCBs 的组成都是以含 3—5 个氯原子的取代物为主,占 PCBs 总量的 94.68% 以上. 而马梅等^[54]发现官厅水库—永定河流域沉积物中 PCBs 以 5—6 个氯原子数取代的 PCBs 含量为多. 这是因为该流域 PCBs 主要来源于官厅上游张家口宣化工业区和北京市石景山工业区,此外 5—6 氯取代 PCBs 在环境中的残留时间较长,也是其含量较高的一个重要原因.

剖面分析发现沉积物中 PCBs 表现出表层含量高的特征. 如袁旭音等^[58]发现太湖沉积物中 PCBs 主要存在于沉积物表层. 储少岗等^[60]分别采集了我国某典型污染区附近河道的表层、0.5 m 深处和 1 m 深处的沉积物,其含量分别为 430.00 ng·g⁻¹、25.80 ng·g⁻¹和 17.50 ng·g⁻¹,也表现出 PCBs 含量表层远大于深层的特征.

沉积物中 PCBs 的含量受到沉积物物理化学性质的显著影响. 袁旭音等^[58]发现在太湖沉积物中,PCBs 含量和有机碳、营养元素几乎不相关. 黄河中下游^[56]表层沉积物中 PCBs 的含量与 TOC 和沉积物

的机械组成相关性也很低,这是因为该河段支流众多,水动力条件复杂,同时还受来自于各类污染源输入的影响,有机污染物在沉积物上很难达到吸附平衡状态.

2.3 沉积物中有机氯农药(OCPs)的分布

我国大部分地区沉积物中 OCPs 含量不高(表 6),但分布广泛,且以 HCHs 和 DDTs 为主. 在全国范围内,沉积物总 OCPs 的污染水平没有表现出明显的南北地域差异. 目前 Long 等^[61]研究确定的沉积物中污染物的风险评价标准值常被用来作为评价标准,如沉积物中 DDTs 风险评价标准效应区间低值(ERL)为 1.58 ng·g⁻¹,效应区间中值(ERM)为 46.1 ng·g⁻¹. 据此标准,我国几乎各地区沉积物中 DDTs 都存在潜在的生态风险,海河和钱塘江部分区域生态风险较高.

表 6 各地沉积物中 HCHs、DDTs 和 OCPs 浓度水平

Table 6 HCHs,DDTs and OCPs levels in sediment of different rivers (dry weight)

采样地点	采样时间	HCHs 浓度/ (ng·g ⁻¹)	DDTs 浓度/ (ng·g ⁻¹)	OCPs 浓度/ (ng·g ⁻¹)	检测 OCPs 种类	参考文献
白洋淀	1995.06	0.69—2.26	0.56—2.61	—	—	[33]
官厅永定河	1999.07	0.15—4.50	2.50—26.70	3.17—31.2	13	[54]
海河	2003.11	1.88—18.76	0.32—80.18	—	—	[55]
洪湖	2005.01	0.54—16.36	0.89—7.91	—	—	[35]
淮河江苏段	2003.03	0.88—1.86	1.30—5.01	8.88—16.22	16	[62]
太湖	2000.08	1.83—16.05	0.76—13.82	9.22—27.35	14	[63]
苏州河	2004.02	ND—13.38	8.47—28.46	27.27—82.06	20	[38]
钱塘江	2005.10	8.22—152.10	1.14—100.20	23.11—316.50	13	[39]
长江武汉段	2001.10	0.30—1.94	0.34—4.35	—	—	[64]

注:ND,表示低于检测限;—,表示缺数据.

OCPs 在沉积物中的分布与总有机碳含量呈现相关性,如淮河沉积物^[62]和苏州河沉积物^[38]与 TOC 含量在 $P=0.01$ 的置信水平上都表现出相关性显著. 从已检测的数据中可以发现,DDTs 残留总量普遍高于 HCHs 残留总量,这是因为在环境中滴滴涕类有机氯农药降解速度要比六六六慢,如官厅水库—永定河^[54]、淮河江苏段^[62]、苏州河^[38]和长江武汉段^[64],都表现出这样的特征. 但一些地区 HCHs 残留量较 DDTs 大,和当地六六六类农药的大量使用有关.

沉积物和水体中 OCPs 各组分呈现出明显的一致性. 如白洋淀^[33]水体及沉积物中 HCHs 的 4 种异构体含量顺序都为 $\alpha>\gamma>\delta>\beta$,DDT 所引起的污染在水体及沉积物中主要形式都是 p,p' -DDE. 洪湖^[35]湖水和表层沉积物中六六六的各异构体都以 δ -HCH 为主.

2.4 沉积物中多溴联苯醚(PBDEs)的分布

沉积物是亲脂性有机污染物的蓄积库,高亲脂性的 PBDEs,特别是高溴代 PBDEs 极易在沉积物中累计并长期存在^[65-68]. 沉积物中 PBDEs 的来源较复杂,受纺织厂、PBDEs 制造厂、污水处理厂、电子电器废弃地等影响较大^[69-70]. 此外,通过大气长距离迁移后的干湿沉降也是沉积物中 PBDEs 的重要来源^[71]. 目前国际上还没有沉积物中 PBDEs 的标准限值,但国际上报道较清洁的淡水沉积物中 PBDEs 的含量为 0.06—3.97 ng·g⁻¹,可作为参考值^[69]. 根据已有数据,各河流都有存在着不同程度的污染(表 7).

表 7 各地沉积物中 PBDEs 浓度水平

Table 7 PBDEs level in sediment of different rivers (dry weight)

采样地点	采样时间	Σ PBDEs 浓度范围/ (ng·g ⁻¹)	同系物数量	BDE-209 浓度/ (ng·g ⁻¹)	参考文献
海河	2006.11	0.41—5.53	15	—	[73]
成渝经济区河流	2009.10	0.20—6.45	18	0.44—6.29	[74]
贵州红枫湖	2009.11	ND—9.0	9	—	[75]
西安市水体	2008.04	ND—219.46	8	ND—2.43	[76]

注:ND 表示低于检测限;—表示缺数据.

我国不同流域沉积物中 PBDEs 的污染水平和状况不一样,这主要与当地商品 PBDEs 使用的类型和周围具体环境有关.海河流域是我国受人类活动扰动强度最大的地区,Zhao 等^[72]对海河流域表层沉积物样品分析发现徒骇河沉积物以高溴代同系物为主,占 PBDEs 总量的 40% 以上,而其他河流沉积物主要以低溴代同系物污染为主.张亮等^[74]对成渝经济区内河流表层沉积物样品的检测发现成渝经济区河流沉积物中的 PBDEs 主要来自十溴联苯醚,其平均相对含量达 58%.而周玮等^[75]对没有明显污染源的贵州红枫湖沉积物中 PBDEs 的研究发现,低溴代的 PBDEs 是主要成分,不同水文期 PBDEs 含量变化明显,且同系物组成单一,所以可推测大气沉降是红枫湖中 PBDEs 的主要来源.

3 水生生物中持久性有机污染物的分布

3.1 水生生物中持久性有机污染物 (POPs) 的污染状况

POPs 在水生生物中的存在具有广泛性. PAHs、PCBs、OCPs 及 PBDEs 无论是在水生植物如浮游植物、挺水植物,还是在水生动物如无脊椎动物、鱼类、哺乳动物中均有检出^[77-79].例如,Karena A K 等人对 Lake Malawi 污染进行检测,结果在藻类、无脊椎动物和鱼类中都检测到了 DDT 的存在^[80].

我国水生生物中 PCBs 浓度比日本、意大利等发达国家要低,绝大多数地区鱼类 PCBs 含量不会对食用造成健康风险^[81].白洋淀、北京高碑店湖中鱼类 PCBs 含量相当,低于美国密歇根湖及我国电子废弃物附近水体中鱼类 PCBs 含量;高于我国东南沿海及北京怀柔水库鱼类 PCBs 的含量^[82-85].不同地区鱼类中占主导地位的 PCBs 同系物也不相同,白洋淀^[82]所测 8 种鱼类体内均以四氯联苯和五氯联苯为主要的同系物,而北京怀柔水库和高碑店湖鱼类体内都以六氯联苯为主要的同系物^[83].

我国水生生物中 PBDEs 通常以低溴的同系物如 BDE47、BDE100 和 BDE99 等为主,而环境介质以高溴特别是 BDE209 为主,这可能是因为低溴同系物具有更高的生物可利用性或者是因为水生生物有选择性地富集低溴同系物,而倾向于快速排泄或者代谢高溴同系物^[84-89].

我国水生动物体内 OCPs 主要是 DDTs 和 HCHs,且在各地的水生动物中普遍检出.如太湖、洞庭湖的野生青虾,鄱阳湖的鱼类、贝类,洪湖特色水产品,且这 4 个淡水湖中水生生物体内 OCPs 浓度依次为洞庭湖 > 太湖 > 洪湖 > 鄱阳湖,太湖和洞庭湖还都表现出枯水期浓度高于丰水期的特征^[90-93].各水生动物体内检测出的 OCPs 浓度和一些发达国家相当,但是比越南、土耳其及印度等一些快速发展的发展中国家和农业国要低^[4].

3.2 水生生物中持久性有机污染物 (POPs) 的分布特征

对于水生生物,不同组织或器官中 POPs 的分布具有明显差别.秦宁等^[77]对小白洋淀 3 种主要挺水植物(荷花、蒲草和芦苇)不同组织中 16 种优控 PAHs 的含量进行测定,发现同种植物的叶中 PAHs 含量最高、茎中次之、根中最低;吕杨等^[73]对海河鲤鱼肌肉组织及内脏组织中的 PBDEs 分析发现内脏组织中 PBDEs 的检出水平较肌肉组织中的 PBDEs 要高,表明其更容易富集在内脏等含脂量较高的组织中.

含脂率对水生生物组织中 PAHs 含量影响显著.通过对不同品种水稻根中 PAHs 含量的测定发现含脂率高的侧根中 PAHs 含量显著高于含脂率低的节根^[93].在小白洋淀^[77]7 种挺水植物组织中,PAHs 的含量与植物含脂率具有显著的正相关关系,且均以低环 PAHs 为主,中环次之,高环最低,同时与 PAHs 组分的辛醇-水分配系数(K_{ow})以及辛醇-大气分配系数(K_{oa})具有显著的负相关关系.

通过食物链是水生生物暴露在有机污染物中的一条重要途径,因此不同营养级是生物体累积 POPs 差异的主要原因,一般为哺乳动物 > 鱼类 > 无脊椎动物 > 浮游植物,并且在水生食物链上表现出较明显的生物积累放大效应^[78-79,94].窦薇等^[95]发现白洋淀水域生态系统水生生物(当年生鲫鱼例外)对 HCHs、DDTs 的富集沿食物链生物营养级升高而逐级浓缩的规律性较强且水生生物对 DDTs 的积累系数明显高于 HCHs,说明 DDTs 比 HCHs 更易在生物体内富集.

POPs 在淡水环境中的分布表现出在水体、沉积物和水生生物中逐级增大的现象.水生生物累积 POPs 的机制是极其复杂的,生物种的特性、污染物的性质和浓度、生物体的代谢能力等均是主要的影响因素.苏秋克等^[35]发现洪湖各类特色水产品中 OCPs 含量的大小依次为:鲫鱼 > 鳊鱼 > 螃蟹 > 莲藕 > 菱角,即动物体内 OCPs 含量要比植物中的高,生活在湖水底层的鲫鱼要比生活在湖水表层的鳊鱼 OCPs 含量高,生长在沉积物中的莲藕比生活在水中的菱角的 OCPs 含量高.Auli 等^[96]对俄罗斯 Ladoga 湖水

生动物 POPs 浓度的检测也说明了 POPs 浓度从被捕食者到捕食者逐渐升高,如环斑海豹体内 PCBs 和 DDT 含量分别是其食物胡瓜鱼和欧白鲑的 12 和 29 倍。

4 结论与展望

综上所述,目前中国的淡水环境普遍受到不同程度的 POPs 污染.淡水环境质量与人类的生产和生活息息相关,但人们对淡水环境中 POPs 污染的认识还十分有限,对很多地区特别是中西部地区淡水环境中 POPs 污染水平和生态风险还不清楚,对 POPs 在水生生物中的富集机制、生物放大规律及其生物代谢仍知之甚少。

我国是 POPs 的生产和使用大国,如 PBDEs 工业品产量仍逐年增长.近年来,我国对淡水环境中 POPs 污染的研究取得了一些重要的进展,但是与发达国家相比,无论从深度还是广度方面都存在着差距.我国现有检测数据主要集中在东部河流、湖泊的某些区段及某几种 POPs,对整个流域和多种 POPs 在水体、沉积物及各种水生生物中的检测数据还很缺乏.多数研究只是在一个较短的时间段内取样测定,缺乏对整个淡水环境介质的连续检测,但这对研究 POPs 的环境迁移、代谢行为等却是至关重要的。

为了准确了解我国淡水环境中 POPs 污染及其生态风险,今后,以下几个方面的工作还需要进一步加强:(1)全面分析淡水环境中 POPs 的赋存特征,如考察多介质分配机制及其影响因素;(2)研究淡水环境中 POPs 的迁移及降解规律,探讨 POPs 降解次生物质对水生生物的毒理效应;(3)分析不同营养级水生生物中 POPs 污染水平,揭示 POPs 的生物积累和放大及生物代谢规律,评价污染的生态风险;(4)对水体、沉积物及水生生物中 POPs 进行长期的检测,研究其污染的变化趋势;(5)通过物理、化学修复,微生物修复及多种联合修复等途径,建立治理 POPs 的有效体系,为生态环境及人类健康做出贡献。

参 考 文 献

- [1] Rainer L, Knut B, Jordi D, et al. Global fate of POPs: Current and future research directions [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 150 (1): 150-165
- [2] Zhang K, Zhang B Z, Li S M, et al. Regional dynamics of persistent organic pollutants (POPs) in the Pearl River Delta, China: Implications and perspectives [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(10): 2301-2309
- [3] 余刚,周隆超,黄俊,等.关注 POPs 关注生命安全——持久性有机污染物和《斯德哥尔摩公约》履约[J]. *环境保护*, 2010, 23: 12-15
- [4] Bao L J, Keith A M, Shane A S, et al. China's water pollution by persistent organic pollutants [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163: 100-108
- [5] Wang H, Wang C X, Wu W Z, et al. Persistent organic pollutants in water and surface sediments of Taihu Lake, China and Risk Assessment [J]. *Chemosphere*, 2003, 50(4): 557-562
- [6] Wei C H, Zhang X X, Ren Y, et al. Pollution control of persistent organic pollutants in water system: adsorption/enrichment, biodegradation and process analysis [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(1): 300-309
- [7] Fu J M, Mai B X, Sheng G Y, et al. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: An overview [J]. *Chemosphere*, 2003, 52(9): 1411-1422
- [8] Tolosa I, Mora D, Sheikholeslami M R, et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48(1): 44-60
- [9] 马万里,刘丽艳,齐虹,等.松花江流域冰封期水体中多环芳烃的污染特征研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(12): 4420-4425
- [10] 杨玉霞,徐晓琳.黄河兰州段水环境中多环芳烃来源解析[J]. *地下水*, 2007, 29(1): 20-23
- [11] Li G C, Xia X H, Wang R, et al. Pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in middle and lower reaches of the Yellow River [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(9): 1738-1743
- [12] 朱樱,吴文婧,王军军,等.小白洋淀水-沉积物系统多环芳烃的分布、来源与生态风险[J]. *湖泊科学*, 2009, 21(5): 637-646
- [13] Shi Z, Tao S, Pan B, et al. Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Environmental Pollution*, 2005, 134(1): 97-111
- [14] 郑曦,韩宝平,蒋欢,等.微山湖养殖湖区水体中多环芳烃的分布及来源[J]. *四川环境*, 2010, 29(6): 21-24
- [15] Qin N, He W, Kong X Z, et al. Ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water from a large Chinese lake based on multiple indicators [J]. *Ecological Indicators*, 2013, 24: 599-608
- [16] 陈宇云,朱利中.钱塘江地表水多环芳烃的时空分布特征研究[J]. *广东农业科学*, 2011(3): 148-150
- [17] 冯承莲,夏星辉,周追,等.长江武汉段水体中多环芳烃的分布及来源分析[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(11): 1900-1908
- [18] 邓红梅,陈永亨.西江水体中多环芳烃的分布特征及来源[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(2): 435-440

- [19] 杨清书,雷亚平,欧素英,等. 珠江广州河段水环境中多环芳烃的组成及其垂直分布特征[J]. 海洋通报, 2008,27(6): 34-43
- [20] 余洪,常缨,叶晓云,等. 贵州百花湖水体中多环芳烃的环境演化[J]. 贵州科学, 2010, 28(3): 85-89
- [21] 罗世霞,朱淮武,张笑一,等. 红枫湖地表水中多环芳烃的分布及来源[J]. 长江流域资源与环境, 2009,18(5): 466-470
- [22] Du R X, Fan Z X, Guo D F, et al. Analysis on the existence level of polychlorinated biphenyl in water environment in China [J]. China Safety Science Journal, 2008,18(9): 16-21
- [23] Xing Y, Lu Y L, Richard W D, et al. A spatial temporal assessment of pollution from PCBs in China [J]. Chemosphere, 2005,60(6): 731-739
- [24] 王子健,黄圣彪,马梅,等. 水体中溶解有机物对多氯联苯在淮河水体沉积物上的吸附和生物富集作用的影响[J]. 环境科学学报, 2005,25(1): 39-44
- [25] 王泰,张祖麟,黄俊,等. 海河与渤海湾水体中溶解态多氯联苯和有机氯农药污染状况调查[J]. 环境科学, 2007,28(4): 730-735
- [26] 习志群,储少岗,徐晓白,等. 东湖水体中多氯联苯的研究[J]. 海洋与湖沼, 1998,29(4): 436-440
- [27] 张祖麟,陈伟琪,哈里德,等. 九龙江口水体中多氯联苯的研究[J]. 云南环境科学, 2000, 19: 124-129
- [28] Li K, Zhao G F, Zhou H D, et al. Distribution characteristics and potential risk of PCBs in surface water from 22 tributaries and mainstream in middle reaches of Yangtze River [J]. Environmental Science, 2012, 33(5): 1676-1681
- [29] 蒋新,许士奋,Martens D,等. 长江南京段水、悬浮物及沉积物中多氯有毒有机污染物[J]. 中国环境科学, 2000,20(3): 193-197
- [30] 聂湘平,蓝崇钰,栾天罡. 珠江广州段水体、沉积物及底栖生物中的多氯联苯[J]. 中国环境科学, 2001,21(5): 417-421
- [31] Wei D B, Kameya T, Urano K. Environmental management of pesticidal POPs in China: Past, present and future [J]. Environment International, 2007, 33(7):894-902
- [32] 乔梦,安太成,曾祥英,等. 广东西江流域饮用水源中典型持久性有机污染物的含量与来源[J]. 生态环境学报, 2010,19(3): 556-561
- [33] 窦薇,赵忠宪. 白洋淀水体、底泥及鲫鱼体内 DDT,BHC 污染状况研究[J]. 环境科学学报, 1998,18(3): 308-312
- [34] 康跃惠,刘培斌,王子健,等. 北京官厅水库—永定河水系水体中持久性有机氯农药污染[J]. 湖泊科学, 2003,15(2): 125-132
- [35] 苏秋克,祁士华,吴辰熙,等. 洪湖特色水产品对湖水及沉积物中有机氯农药的积累模式[J]. 地质科技情报, 2007, 26(4):85-90
- [36] 郁亚娟,黄宏,王斌,等. 淮河(江苏段)水体有机氯农药的污染水平[J]. 环境化学, 2004,23(5): 568-572
- [37] 夏凡,胡雄星,韩中豪,等. 黄浦江表层水体中有机氯农药的分布特征[J]. 环境科学研究, 2006,19(2): 11-15
- [38] 胡雄星,夏德祥,王文华,等. 苏州河水及沉积物中有机氯农药的分布与归宿[J]. 中国环境科学, 2005,25(1): 124-128
- [39] Zhou R B, Zhu L Z, Yang K, et al. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1):68-75
- [40] 张菲娜,祁士华,苏秋克,等. 福建兴化湾水体有机氯农药污染状况[J]. 地质科技情报, 2006,25(4): 86-91
- [41] 刘艳霖. 西江流域有机氯农药含量组成特征及年通量[J]. 深圳信息职业技术学院学报, 2008,6(4): 76-80
- [42] 田耘,陈一清,万小卓,等. 湘江长沙段饮用水水源保护区持久性有机污染物调查及防治对策[J]. 中国环境监测, 2010,26(1): 58-62
- [43] Zakaria M P, Takada H, Tsutsumi S, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(9): 1907-1918
- [44] 赵健,周怀东,富国,等. 河北西大洋水库沉积物中多环芳烃的分布、来源及生态风险评价[J]. 湖泊科学, 2011,23(5): 701-707
- [45] 郑曦,韩宝平. 微山湖表层沉积物中多环芳烃的分布及风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2010,29(11): 2185-2191
- [46] 朱晨,李红莉,高虹,等. 南四湖上级湖表层沉积物中多环芳烃的含量及分布特征[J]. 中国环境监测, 2009, 25(2): 75-78
- [47] 郑曦,姚俊华,蒋欢,等. 骆马湖表层沉积物中多环芳烃的分布及风险评价[J]. 安徽农业科学, 2010,38(20): 10858-10861
- [48] 舒卫先,李世杰. 太湖流域典型湖泊表层沉积物中多环芳烃污染特征[J]. 农业环境科学学报, 2008,27(4): 1409-1414
- [49] 袁旭音,李阿梅,王禹,等. 太湖表层沉积物中的多环芳烃及其毒性评估[J]. 河海大学学报, 2004, 36(6): 607-610
- [50] 许士奋,蒋新,王连生,等. 长江和辽河沉积物中的多环芳烃类污染物[J]. 中国环境科学, 2000,20(2): 128-131
- [51] Long E R, MacDonald D D, Smith S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments [J]. Environmental Management, 1995, 19(1): 81-97
- [52] 聂海峰,赵传冬,刘应汉,等. 松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布来源及风险评价[J]. 环境科学, 2012,33(10): 3434-3442
- [53] 王泰,黄俊,余刚. 海河与渤海湾沉积物中 PCBs 和 OCPs 的分布特征[J]. 清华大学学报(自然科学版)2008,48(9): 1462-1471
- [54] 马梅,王子健. 官厅水库和永定河沉积物中多氯联苯和有机氯农药的污染[J]. 环境化学, 2001,20(3): 238-243
- [55] Yang R Q, Aihua L, Shi J B, et al. The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China [J]. Chemosphere, 2005, 61(3):347-354
- [56] 孙艳,何孟常,杨志峰,等. 黄河中下游表层沉积物中多氯联苯的污染特征[J]. 环境化学, 2005, 24(5): 590-594
- [57] 王子健,王毅,马梅. 淮河信阳和淮南段沉积物中 PCBs 的生态风险评估[J]. 中国环境科学, 2001, 21(3): 262-265
- [58] 袁旭音,王禹,孙成,等. 太湖底泥中多氯联苯的特征与环境效应[J]. 长江流域资源与环境, 2004, 13(3): 272-276
- [59] 王桂浩,马嵩,虞坚,等. 钱塘江富阳—杭州段表层沉积物中 7 种指示性多氯联苯的污染状况调查[J]. 科技通报,2011,27(3): 441—446

- [60] 储少岗,徐晓白,童逸平.多氯联苯在典型污染地区环境中的分布及其环境行为[J].环境科学学报,1995,(4):423-432
- [61] Long E R, Field L J, MacDonald D D. Predicting toxicity in marine sediments with numerical sediment quality guidelines [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2009,17(4):714-727
- [62] 黄宏,肖乾芬,王连生.淮河沉积物中有机氯农药的残留与风险评价[J].环境科学研究,2008,21(1):41-45
- [63] 袁旭音,王禹,陈骏,等.太湖沉积物中有机氯农药的残留特征及风险评估[J].环境科学,2003,24(1):121-125
- [64] 杨嘉漠,王赞,苏青青.有机氯农药在长江武汉段的残留状况调查[J].武汉化工学院学报,2004,26(4):38-41
- [65] Moon H B, Kannan K, Choi M, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine sediments from industrialized bays of Korea [J]. Marine Pollution Bulletin, 2007, 54(9):1402-1412
- [66] Jin J, Liu W Z, Wang Y, et al. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in plant, shellfish and sediment samples from Laizhou Bay in China [J]. Chemosphere, 2008,71(6):1043-1050
- [67] Hale R C, Alaei M, Manchester J B, et al. Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the North American environment [J]. Environment International, 2003, 29(6):771-779
- [68] 刘汉霞,张庆华,江桂斌,等.多溴联苯醚及其环境问题[J].化学进展,2005,17(3):554-562
- [69] Luo X J, Mai B X, Chen S J. Advances on study of polybrominated diphenyl ethers [J]. Progress in Chemistry, 2009,21(2/3):359-368
- [70] Ma J, Qiu X H, Zhang J L, et al. State of polybrominated diphenyl ethers in China: An overview [J]. Chemosphere, 2012, 88(7):769-778
- [71] 王亚韡,蔡亚岐,江桂斌.斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J].中国科学:化学,2010,40(2):99-123
- [72] Zhao G F, Zhou H D, Du M, et al. PBDEs in sediments from 14 principal tributaries of Haihe River and their potential risk [J]. Environmental Science, 2011,32(7):2069-2073
- [73] 吕杨,王立宁,黄俊,等.海河渤海湾地区沉积物、鱼体样品中多溴联苯醚的水平与分布[J].环境污染与防治,2007,29(9):652-655
- [74] 张亮,廖海清,郭建阳,等.成渝经济区河流表层沉积物中多溴联苯醚的分布特征[J].环境科学研究,2011,24(8):842-849
- [75] 周玮,朱淮武.贵州红枫湖表层沉积物中多溴联苯醚的分布研究[J].贵州大学学报,2010,27(2):29-32
- [76] 张向荣,薛科社.西安市水体沉积物中多溴联苯醚的水平与分布[J].环境科学与技术,2009,32(6C):239-241
- [77] 秦宁,朱樱,吴文婧,等.多环芳烃在小白洋淀挺水植物中的分布、组成及其影响因素[J].湖泊科学,2010,22(1):49-56
- [78] Johnson-Restrepo B, Kannan K, Addink R, et al. Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in a marine foodweb of coastal Florida [J]. Environmental Science & Technology, 2005,39(21):8243-8250
- [79] Wolkers H, Van B B, Derocher A E, et al. Congener-specific accumulation and food chain transfer of polybrominated diphenyl ethers in two Arctic food chains [J]. Environmental Science & Technology, 2004,38(6):1667-1674
- [80] Karen A K, Harvey A B, Raymond H H. Biomagnification of DDT through the benthic and pelagic food webs of Lake Malawi, East Africa: importance of trophic level and carbon source[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(1):14-20
- [81] Yang N Q, Muneaki M, Masahide K, et al. PCBs and organochlorine pesticides (OCPs) in edible fish and shellfish from China [J]. Chemosphere, 2006, 63(8):1342-1352
- [82] 胡国成,李雪梅,彭晓武,等.白洋淀鱼类体内多氯联苯积累特征及其毒性评价[J].农业环境科学学报,2012,31(4):667-672
- [83] Li X M, Gan Y P, Yang X P, et al. Human health risk of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in edible fish from Huairou Reservoir and Gaobeidian Lake in Beijing, China [J]. Food chemistry, 2008,109(2):348-354
- [84] Manchester J B, Valters K, Sonzogni W C, et al. Comparison of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Lake Michigan salmonids [J]. Environmental Science & Technology, 2001,35(6):1072-1077
- [85] Wu J P, Luo X J, Zhang Y, et al. 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]. Environment international, 2008,35(6):1109-1113
- [86] Gao Z S, Xu J, Xian Q M, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in aquatic biota from the lower reach of the Yangtze River, East China [J]. Chemosphere, 2009, 75(9):1273-1279
- [87] Jiang J H, Shi S D, Chen T. Occurrence of polybrominated diphenyl ethers in fish and shellfish downstream from electronic-waste recycling plants [J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22(5):723-730
- [88] Luo Q, Cai W Z, Wong M H. Polybrominated diphenyl ethers in fish and sediment from river polluted by electronic waste [J]. Science of the Total Environment, 2007,383(1):115-127
- [89] Wu J P, Luo X J, Zhang Y, et al. Biomagnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls in a highly contaminated freshwater food web from South China [J]. Environmental Pollution, 2009,157(3):904-909
- [90] 史双昕,卢婉云,邵丁丁.太湖、洞庭湖野生青虾肌肉中有机氯农药的气相色谱-质谱法测定[J].湖泊科学,2009,21(5):631-639
- [91] 孙芳,黄云,刘志刚,等.鄱阳湖康山和湖口水域鱼、贝类体内有机氯农药残留现状[J].环境科学研究,2010,23(4):467-472
- [92] 边学森,刘洪波,甘居利,等.太湖五里湖背角无齿蚌体内滴滴涕和六六六的残留[J].生态与农村环境学报,2007,23(2):52-56
- [93] 焦杏春,陈素华,沈伟然,等.水稻根系对多环芳烃的吸着与吸收[J].环境科学,2006,27(4):760-764
- [94] Boon J P, Lewis W E, Tjoen-A-Choy M R, et al. Levels of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants in animals representing

different trophic levels of the North Sea food web [J]. Environmental Science & Technology, 2002,36(19): 4025-4032

[95] 窦薇,赵忠宪. 白洋淀水生食物链 BHC,DDT 生物浓缩分析[J]. 环境科学, 1997,18(5): 41-43

[96] Auli K, Markku V, Jukka P, et al. EOX and organochlorine compounds in fish and ringed seal samples from Lake Ladoga, Russia [J]. Chemosphere,2000,41(11):1733-1740

Present situation and distribution characteristics of persistent organic pollutants in freshwater in China

YUN Xiaoyan^{1,2} YANG Yuyi¹ LI Qingxiao³ WANG Jun^{1}*

(1. Key Laboratory of Aquatic Botany and Watershed Ecology, Wuhan Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Wuhan, 430074, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 3. Department of Molecular Biosciences and Bioengineering, University of Hawaii of Manoa, Honolulu, Hawaii, 96822, USA)

ABSTRACT

Persistent organic pollutants (POPs) have been a worldwide environmental problem for their adverse effects on the environment and human health. POPs can enter into aquatic environments by a variety of means. Research concerned on their pollution in freshwater environments is of great significance to understand the biogeochemical processes and ecological risks. This review systematically analyzed the pollution levels of POPs in freshwater environments in China and potential causes at three environment medium of water, sediments and aquatic organisms. At the same time, the sources and trends of POPs research regarding freshwaters are discussed in order to provide a valuable reference for future research and POPs pollution management.

Keywords: persistent organic pollutants, freshwater, water pollution, bioaccumulation.